



*Р. Ф. Стрикленд - Констэбл*

---

**КИНЕТИКА  
И МЕХАНИЗМ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Р. Ф. СТРИКЛЕНД-КОНСТЭБЛ

548.  
С 85

КИНЕТИКА  
И МЕХАНИЗМ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Перевод с английского канд.  
геол.-минер. наук Ю. О. Пунина  
Под редакцией канд. геол.-минер. наук  
Т. Г. Петрова



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ЛЕНИНГРАД · 1971



57

# KINETICS AND MECHANISM OF CRYSTALLIZATION

from the fluid phase and of the  
condensation and evaporation of liquids

*R. F. Strickland-Constable*

Department of Chemical engineering and  
chemical technology Imperial college of science  
and technology, London, England

ACADEMIC PRESS

London and New York · 1968

---

УДК 548.5

**Кинетика и механизм кристаллизации.** Стрикленд-Констэбл Р. Ф. Пер. с англ. Л., «Недра», 1974. 412 стр.

В книге представлен теоретический и экспериментальный материал по зародышеобразованию и росту кристаллов из паров, расплавов и растворов. Особое внимание обращается на явления тепло- и массопереноса и их влияние на кинетику зародышеобразования и роста кристаллов. Рассматриваются также испарение твердых и жидких фаз, размножение зародышей и вторичное зародышеобразование, принципы работы кристаллизаторов разного назначения и другие смежные вопросы.

Книга может быть полезна кристаллографам различных профилей, химикам, геологам и другим специалистам, занимающимся или интересующимся процессами роста кристаллов, а также студентам соответствующих специальностей.

Таблиц 24, иллюстраций 55, библиография — 278 названий.

## ОТ РЕДАКТОРА И ПЕРЕВОДЧИКА

В отечественной и зарубежной литературе мало книг, подобных предлагаемой читателю. Ближайшим по содержанию является обзор Хирса и Паунда «Испарение и конденсация». Но от последнего книга Р. Ф. Стрикленд-Констэбл отличается доступностью изложения.

Книга написана с общих позиций, и в этом ее основные достоинства и недостатки. Как заметил Боулдинг, мы всегда жертвуем содержанием в пользу всеобщности. Поэтому некоторые даже часто встречающиеся особенности роста кристаллов здесь только упомянуты, а некоторые вообще не затронуты. В книге нет рецептов, как вырастить хороший кристалл, и критериев образования кристалла в природе (они, во всяком случае, не лежат на поверхности), но, освоив изложенный материал, читатель получает возможность плодотворно размышлять над очень широким кругом интересующих его проблем.

Книга хороша тем, что автор останавливается на обсуждении достоверности экспериментальных результатов и на слабых местах теории, тем самым вводя читателя в логику исследования процесса кристаллизации и давая направление для новых работ.

Особо следует отметить применяемый автором прием, заключающийся в рассмотрении трудных вопросов теории при последовательно нарастающем усложнении. Для лучшего усвоения материала очень удобна система использования резюме после глав или даже отдельных групп параграфов.

Отметим некоторые особенности книги, могущие вызвать затруднения у не вполне искушенного читателя. В некоторых случаях терминология автора не совсем совпадает с принятой в отечественной литературе. Автор книги в общем не знаком с литературой по этому вопросу на русском языке. В связи с этим отдельные вопросы, которые разрабатывались советскими учеными, представлены автором как еще

не затронутые исследованием. Наиболее существенные упущения автора отмечены нами в примечаниях.

Для изучения книги необходимо знание курса кристаллографии, а также общих курсов физики и математики в объеме читаемых в геологических, химических и физических вузах. Книга может быть использована для самостоятельного изучения теории специалистами во всех областях искусственного получения кристаллического материала и природного кристаллообразования, а также в качестве учебного пособия по курсу кристаллогенезиса, читаемого в ряде вузов. Полезна она будет и представителям смежных областей знания.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая работа задумана как простое введение в кинетику и механизм кристаллизации и предназначена для тех, кто занимается исследованиями в этой области или промышленным получением кристаллов.

Важной вехой в области теории роста кристаллов было появление в 1939 г. работы М. Фольмера «Кинетика фазообразования». В этой работе рассматриваются преимущественно теория зародышеобразования Беккера — Дёринга и рост кристаллов по механизму двумерного зародышеобразования, основанный на модели Косселя — Странского. Наиболее важным достижением теории роста кристаллов с 1939 г., несомненно, следует считать обнаружение зависимости скорости роста от несовершенств кристаллической решетки. Этим открытием мы обязаны главным образом Ф. Франку, который выдвинул концепцию роста кристаллов по дислокационному механизму. Интерес к росту кристаллов в последнее время значительно возрос благодаря увеличению потребности в промышленном получении монокристаллов для электроники и оптики.

Настоящая работа охватывает явления зародышеобразования жидких капель из пара и кристаллов из пара и жидкой фазы, рост кристаллов из пара, раствора и расплава, а также родственные вопросы, касающиеся конденсации и испарения жидкостей. Кроме того, в ней дан краткий обзор установок, необходимых для промышленного получения кристаллов, и принципов их действия. Работа не ставит целью обсуждение тех вопросов, которые спорны или не подкреплены экспериментальным материалом.

В конце каждой главы даны краткие резюме, цель которых — облегчить понимание материала.

Я хочу поблагодарить за помощь моих коллег по Империял колледжу, особенно доктора Г. Дж. Пэрри за общие консультации по кристаллографии и доктора Е. Р. Бакла за советы по теории зародышеобразования, а также проф. К. Г. Денбига за постоянную поддержку и поощрение.

*Р. Ф. Стрикленд-Констэбл*

Лондон, ноябрь 1967 г.

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- $a$  — межмолекулярное расстояние  
 $A$  — свободная энергия  
 $A$  — полная свободная энергия  
 $\bar{A}_d, \bar{A}_\infty$  — парциальная молярная свободная энергия изолированной капли и объемной жидкости соответственно  
 $A_v$  — число Авогадро  
 $\Delta A_i$  — полная свободная энергия образования капли или  $i$ -кластера из объемной жидкости  
 $\mathcal{Q}$  — коэффициент конденсации для макроскопической поверхности  
 $b$  — множитель в уравнении (III.64)  
 $B$  — вероятностный, или энтропийный, множитель  
 $B$  — множитель в уравнении (III.51)  
 $B_{\text{het}}$  — множитель в уравнении (III.64)  
 $B_s$  — предэкспоненциальный множитель в уравнении (VII.37)  
 $\bar{c}$  — средняя скорость молекул в газе  
 $C$  — множитель в уравнении (III.51)  
 $C_i$  — химический символ кластера из  $i$ -молекул  
 $C_1$  — химический символ единичной молекулы  
 $D, D_{AB}, D_{BA}$  — коэффициенты диффузии  
 $D_c$  — константа, определяемая в уравнении (II.56)  
 $E$  — внутренняя энергия  
 $E$  — энергия активации на моль  
 $E_c$  — постоянный член в уравнении (II.66)  
 $E_I, E_R, E_S$  — энергия падающей, отраженной и поверхностной молекулы соответственно  
 $E$  — поверхностная энергия на единицу площади  
 $E_m$  — грамм-атомная поверхностная энергия  
 $f$  — геометрический множитель, или фактор формы

- $f$  — функция распределения по размерам  
 $f_0$  — значение  $f$ , функции распределения по размерам, для  $r = r_0$   
 $f(\ )$  — произвольная функция роста (раздел I.17)  
 $f^{(s)}$  — поверхностная свободная энергия по Гибсу (раздел II.3) на единицу площади  
 $f_i$  — число  $i$ -кластеров на единицу объема в конденсирующемся паре  
 $g_i$  — число молекул на 1 см, адсорбированных на ряду решетки  
 $G$  — свободная энтальпия на молекулу  
 $G_D$  — свободная энтальпия активации диффузии  
 $G$  — полная свободная энтальпия фазы  
 $\Delta G_i$  — полная свободная энтальпия образования  $i$ -кластера или капли из объемной жидкости или малого кристалла из очень большого кристалла  
 $\Delta G(a)$  — изменение полной свободной энтальпии на единичный  $i$ -кластер на стадии (а) (раздел II.6)  
 $\Delta G_i$  — изменение свободной энтальпии, определяемое в уравнении (II.39) для жидкой капли  
 $\Delta G_i^*$  — изменение свободной энтальпии, определяемое в уравнении (II.41) для жидких капель и в уравнении (III.46) для кристаллов  
 $\Delta G_s$  — свободная энтальпия образования двумерных зародышей (разделы VI.15 и VII.73)  
 $h$  — коэффициент теплопереноса  
 $h$  — постоянная Планка  
 $h$  — подстрочный индекс, используемый в разделе II.3  
 $h_j$  — вектор, определяющий положение  $j$ -й грани кристалла (раздел III.3)  
 $i$  — число молекул в кластере, в жидкой капле или в кристалле (раздел II.2) (часто используется также как подстрочный индекс)  
 $i^+$  — размер кластера, определяемый в разделе II.7  
 $I$  — стационарный поток кластеров (раздел II.7)  
 $I_{\text{het}}$  — стационарный поток кластеров при гетерогенном зародышеобразовании  
 $I_i$  — поток  $i$ -кластеров на единицу объема  
 $I_m$  — момент инерции  
 $I_s$  — скорость двумерного зародышеобразования

- $\mathfrak{S}_i$  — интегрирующий множитель  
 $j$  — символ, определяющий грань кристалла; обычно подстрочный индекс (раздел III.3)  
 $j_c, j_e$  — поток конденсирующихся, испаряющихся молекул  
 $J$  — результирующий поток молекул,  $\text{мол} \times \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  (раздел I.14)  
 $J_A, J_B$  — результирующие потоки молекул  $A$  и  $B$   
 $J_s$  — поток молекул, диффундирующих по поверхности к ступени  
 $J_M$  — мольный поток,  $\text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$   
 $J_A$  — полное число молекул  $A$ , испаряющихся или конденсирующихся на капле или кристалле в секунду  
 $k$  — газовая постоянная на молекулу  
 $k$  — константа скорости роста (уравнение I.10)  
 $k_1, k_2, k_3, k_4$  — константы, определяемые в приложении I.4  
 $K_m$  — коэффициент массопереноса  
 $l_0$  — энергия сублимации на молекулу при  $0^\circ \text{K}$   
 $m$  — масса молекулы  
 $M$  — молекулярный вес  
 $n$  — полное число молекул в кластере критического размера  
 $n_r$  — число молекул на расстоянии  $r$  от данной молекулы  
 $N$  — полное число молекул на единицу объема  
 $N_A, N_B$  — число молекул  $A, B$  на единицу объема  
 $\left. \begin{array}{l} N_A^{(0)} \\ N_A^{(s)} \\ N_A^{(\infty)} \end{array} \right\}$  — число молекул компонента  $A$  на единицу объема в объемной жидкости, на поверхности кристалла, в насыщенном растворе  
 $N_A^*, N_B^*$  — число молекул  $A$  или  $B$  на единицу объема при  $y = y^*$   
 $N_{A(1)}, N_{A(2)}, N_{A(\infty)}$  — число молекул компонента  $A$  на единицу объема при  $r = r_1, r = r_2$  и в насыщенном паре  
 $N_1$  — число единичных молекул на единицу объема  
 $N^G$  — полное число молекул на единицу объема в газовой фазе  
 $N_i, N_n$  — число  $i$ -,  $n$ -кластеров на единицу объема  
 $N_0$  — полное число кристаллов на единицу объема  
 $N$  — полное число молекул в паровой фазе  
 $N_i$  — полное число  $i$ -кластеров в паровой фазе  
 $N_1$  — число единичных молекул в паровой фазе  
 $N_0$  — полное число молекул в эксперименте по диффузии

- $\mathcal{N}$  — полное число адсорбированных молекул на единицу площади  
 $\mathcal{N}_\infty$  — полное число адсорбированных молекул на единицу площади при насыщении  
 $\mathcal{N}_0$  — число молекул на  $1 \text{ см}^2$  на заполненной поверхности кристалла  
 $O_i, O_n$  — площадь поверхности  $i$ -,  $n$ -кластера или капли  
 $O_j$  — площадь поверхности  $j$ -границ кристалла  
 $p$  — полное давление  
 $p$  — давление паров малой капли жидкости (раздел II.2) или малого кристалла (раздел III.2)  
 $p_i$  — давление паров  $i$ -кластера  
 $p_\infty$  — давление насыщенных паров жидкости с плоской поверхностью  
 $\Delta p = p - p_\infty$   
 $r$  — расстояние от центра ячейки  
 $r$  — полярная координата  
 $r$  — расстояние от центра капли (рис. I.10)  
 $r_0$  — значение  $r$ , при котором сила падает до нуля  
 $r, r_0$  — линейный размер кристалла, зародыша (раздел VII.124)  
 $r_1$  — радиус капли  
 $r_i, r_n$  — радиус капли или кластера из  $i$ -,  $n$ -молекул  
 $\Delta_r$  — расстояние между витками спирали  
 $R$  — газовая постоянная  
 $R$  — линейная скорость роста кристалла,  $\text{см/сек}$   
 $s$  — площадь, занимаемая молекулой на поверхности  
 $s$  — площадь поперечного сечения цилиндра (приложение I.3)  
 $s$  — полное число шагов при случайных перемещениях  
 $s_+, s_-$  — число шагов вперед и назад  
 $t$  — время  
 $t_s$  — среднее время пребывания молекулы на поверхности  
 $T$  — температура,  $^\circ\text{К}$  или  $^\circ\text{С}$   
 $T_c$  — температура зародышеобразования в жидкой капле  
 $T_D$  — температура максимума скорости зародышеобразования  
 $T_M$  — температура плавления

- $T_0, T_s$  — температура в объемной жидкости, на поверхности кристалла (раздел I.20)  
 $T_s$  — температура на поверхности твердой или жидкой фазы (раздел VII.13)  
 $T_\infty$  — температура насыщения раствора  
 $\Delta T = T_M - T_{\text{распл}} = T_\infty - T_{p-p}$   
 $\Delta T_c = T_M - T_c$  — переохлаждение, необходимое для зародышеобразования в жидкой капле  
 $\Delta T^* = T_s - T^*$ ; см. раздел VII.13  
 $u$  — линейная скорость движения контрольной плоскости, а также скорость движения ступени  
 $u'$  — скорость звука в жидкости  
 $\bar{u}$  — средняя скорость молекул в одном направлении  
 $U$  — внутренняя энергия  
 $v$  — объем, приходящийся на одну молекулу в жидкой или твердой фазе  
 $V$  — объем, приходящийся на молекулу в газовой фазе  
 $V_c$  — полный объем кристалла  
 $V_d$  — полный объем жидкой капли  
 $\bar{V}_A, \bar{V}_B$  — парциальные молярные объемы компонентов  $A, B$   
 $V_R$  — полный объем кристаллизатора  
 $w$  — энергия связи, равная  $-\varepsilon$   
 $w$  — объемная скорость течения  
 $w_{ad}, w_{sad}$  — энергия связи адсорбированной молекулы, молекулы на вершине потенциального барьера  
 $x_s$  — среднее перемещение молекулы в положении адсорбции  
 $x = i - n$   
 $x, y$  — координаты  
 $y$  — вероятность  
 $y^*$  — длина свободного пробега  
 $y_0$  — расстояние между ступенями  
 $X, Y$  — см. раздел I.24  
 $z$  — линейная координата  
 $Z_B$  — координационное число в объеме кристалла или жидкости  
 $Z_s$  — координационное число на поверхности  
 $Z$  — сумма состояний в расчете на единицу объема  
 $Z_{tr} = (2\pi mkT/h^2)^{3/2}$  — поступательная сумма состояний  
 $Z_{tri} = (2\pi mikT/h^2)^{3/2}$  — поступательная сумма состояний для  $i$ -кластера

- $Z_{\text{rot}}$  — вращательная сумма состояний  
 $Z_i$  — сумма состояний для внутренних степеней свободы  
 $Z_{\text{conf}}$  — конфигурационная сумма состояний, равная  $\int_0^{\infty} \exp(-\varepsilon/kT) dV$   
 $\alpha$  — полный коэффициент роста или испарения (или растворения) (раздел I.15)  
 $\alpha_c$  — то же, для полной конденсации  
 $\alpha_e$  — то же, для свободного испарения  
 $\beta$  — коэффициент отражения (раздел I.14)  
 $\gamma$  —  $C_p/C_V$  для газов  
 $\gamma$  — поверхностная свободная энтальпия на единицу площади твердой фазы (раздел III.2)  
 $\gamma_j$  — поверхностная свободная энтальпия на единицу площади  $j$ -й грани кристалла  
 $\Gamma$  — грамм-атомная поверхностная свободная энтальпия  
 $\Gamma_h$  — поверхностная концентрация компонента  $h$  (раздел II.3)  
 $\delta$  — отношение свободных углов  $Z_{\text{rot}}$  (конденс. фаза)/ $Z_{\text{rot}}$  (газовая фаза) (раздел VII.2)  
 $\Delta$  — расстояние, определяемое в разделе I.24  
 $\Delta$  — приращение (давления, температуры и т. д.)  
 $\varepsilon$  — потенциальная энергия  
 $\zeta$  — постоянная интегрирования (раздел II.6)  
 $\eta$  — краевая свободная энтальпия на единицу длины  
 $\theta$  — полярная координата  
 $\kappa$  — теплопроводность  
 $\lambda$  — средняя длина свободного пробега в газе  
 $\lambda$  — константа пропорциональности в уравнении (III.11)  
 $\lambda$  — скрытая теплота фазового перехода на молекулу  
 $\lambda_F$  — скрытая теплота плавления на молекулу  
 $\mu_c$  — химический потенциал малого кристалла на молекулу  
 $\mu_d$  — химический потенциал изолированной жидкой капли на молекулу  
 $\mu_h$  — химический потенциал компонента  $h$  на молекулу (раздел II.3)  
 $\mu_1$  — химический потенциал единичных молекул на молекулу  
 $\mu_n$  — химический потенциал  $n$ -кластеров на молекулу

- $\mu_{\infty}$  — химический потенциал жидкости с плоской поверхностью или большого кристалла на молекулу  
 $\nu$  — частота  
 $\nu_0$  — частота решеточных колебаний  
 $\nu_a$  — частота скачков при поверхностной диффузии  
 $\nu_s$  — частота десорбции  
 $\xi_i$  — определяется в разделе II.6  
 $\Pi$  — полное давление (раздел II.2)  
 $\rho$  — плотность  
 $\sigma$  — поверхностное натяжение  
 $\tau$  — период вращения спирали  
 $\varphi$  — потенциальная энергия I связи  
 $\varphi_i$  — химический потенциал  $i$ -кластера в паре  
 $\omega$  — телесный угол вращения (раздел VI.60)  
 $\chi = (2\pi mkT)^{-1/2}$  (уравнение I.2)

### И н д е к с ы

- $G$  — газовая фаза  
 $L$  — жидкая фаза  
 $C$  — кристалл  
 $A, B$  обычно относится к компонентам  
 $i$  обычно означает число молекул в капле, кластере или кристалле  
 $\infty$  относится к насыщенному пару или раствору, когда две фазы находятся в равновесии  
 $s$  обычно относится к поверхности конденсированной фазы

**I. 1. Общий принцип послойного роста.** Одной из наиболее характерных особенностей кристаллов является их способность расти в определенных геометрических формах, ограниченных плоскими гранями. Поскольку скорости роста кристаллических граней есть функции пересыщения жидкой фазы, из которой они растут, то возникает вопрос, каким образом грань кристалла может расти совершенно плоской, если во многих случаях пересыщение меняется от одной точки грани к другой. Например, кристалл, который растет из неперемешиваемого раствора на дне сосуда, образует, по существу, плоские грани, даже несмотря на значительные изменения при этих условиях пересыщения над любой гранью. Более того, обычно принимают, что любое возмущение молекулы в решетке не оказывает заметного воздействия на любую другую молекулу, отделенную от первой более чем несколькими межмолекулярными расстояниями; поэтому тот факт, что две части кристалла, разделенные, скажем,  $10^7$  межмолекулярными расстояниями (величина порядка нескольких миллиметров), могут продвигаться с одинаковой скоростью, требует для своего объяснения специального механизма.

Для того чтобы кристаллическая грань могла расти плоской, необходимо принять следующие предположения о механизме роста:

- а) кристалл растет путем распространения по грани слоев постоянной толщины;

- б) высота слоев должна быть очень малой по сравнению с расстоянием между продвигающимися фронтами слоев.

Такой механизм обеспечивает рост плоской грани, причем не нужно вводить никаких предположений о взаимодействии на расстоянии. Трудно придумать какой-либо другой механизм, который обеспечивал бы плоскогранный рост и в то же время был бы совместим с основными физическими законами. Этот вывод является очень общим и не зависит от предположений о детальном механизме, посредством которого молекулы встраиваются в кристалл. Этот механизм имеет фундаментальное значение в теории роста кристаллов, и в дальнейшем мы будем говорить о нем как о «принципе послойного роста». Конечно, и раньше предполагали, что кристаллы растут путем распространения мономолекулярных слоев по поверхности. Но в отличие от сформулированного принципа это предположение основывалось на конкретном (частном) молекулярном

механизме, а именно: механизме «повторимого шага» (детально описан в разделах VI.1—VI.6).

Другой механизм может также логически привести к образованию плоских граней, причем не требуется делать предположений о взаимодействии на расстоянии. Плоские грани будут возникать, если молекулы, попадающие на кристаллическую грань, будут адсорбироваться и затем равномерно распределяться по поверхности, как газ равномерно распределяется в заданном объеме. При добавлении следующих молекул поверхностная плотность будет увеличиваться, оставаясь однородной. В конце концов грань будет заполнена полностью, и только затем сможет начаться образование следующего слоя. Этот механизм должен обеспечить рост плоскими гранями. Однако он основывается на предположении, которое, по-видимому, противоречит обычно принимаемым физическим принципам. Для адсорбированных молекул естественно предполагать притяжение друг к другу и объединение в группы, а не распределение по поверхности с однородной плотностью. Однако идея, довольно близкая к этой, была высказана Чалмерсом [Chalmers, 1958, стр. 293]. Так как мы вообще игнорируем то, что на самом деле происходит на грани кристалла, этот механизм, по крайней мере, стоит упомянуть.

**1.2. Кристаллография.** Для тех, кто хочет изучить кинетику роста кристалла, необходимо знание элементарной кристаллографии и кристаллических структур. Краткие сведения по этому вопросу приводятся в большинстве учебников физической химии, например, в учебнике Глестона [Glasstone, 1940]. Особо надо упомянуть «Введение в химическую физику» Слетера [Slater, 1939], где рассмотрены структуры многих распространенных типов кристаллов. Отметим также I главу «Физики твердого тела» Киттеля [Kittel, 1962], где дается введение в кристаллографию на примере двумерных кристаллов.

**1.3. Габитус.** Если провести нормали из точки внутри кристалла в каждой грани, то направления полученных векторов будут характерными для данного кристалла и будут одними и теми же для всех образцов этого кристалла. Однако длины этих векторов, а следовательно, и форма кристалла будут определяться реальными скоростями роста каждой грани: эти скорости будут зависеть как от природы самой грани, так и от внешних условий (температуры, давления, концентрации). Форма кристалла, определяемая длиной этих векторов, называется *габитусом*. Габитус, следовательно, зависит как от свойств кристаллов, так и от внешних условий. В качестве примера на рис. I.1 представлены три формы габитуса двумерного кристалла, у которого все четыре грани кристаллографически идентичны (это соответствует кубическому кристаллу в трехмерном случае). Поскольку все грани одинаковы, можно ожидать, что при полностью однородных внешних условиях (давление, температура, концентрация) кристалл будет расти в форме квадрата (рис. I.1, *a*). Габитусы, показанные на рис. I.1, *b* и *в*, будут возникать, когда внешние условия благоприятствуют росту в вертикальном или горизонтальном направлениях соответственно.

Если не все грани кристаллографически идентичны, грани каждой кристаллографической формы должны иметь собственную характерную скорость роста при данных внешних условиях, и эти скорости роста будут определять идеальную форму кристалла. Если внешние

условия неоднородны, габитус будет отличаться от идеального.

Скорость роста грани (измеряется в сантиметрах в секунду) может быть определена как скорость продвижения ее в направлении нормали. Ясно, что быстрорастущие грани будут иметь наименьшие

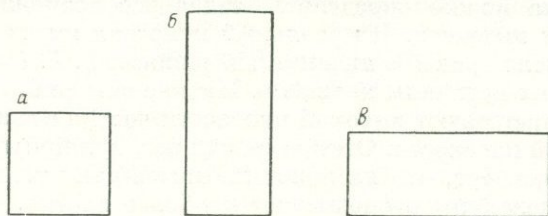


Рис. 1.1. Габитус кристалла.

размеры, а медленно растущие — наибольшие. Если грани кристалла растут с постоянными скоростями (или постоянными относительными скоростями), то форма кристалла будет оставаться геометрически подобной.

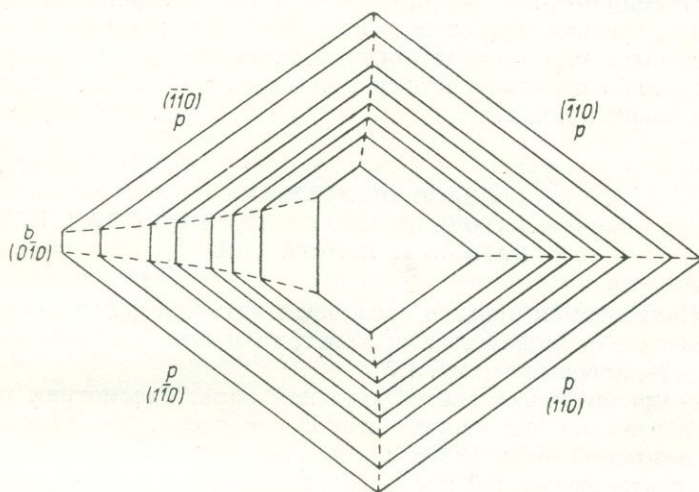


Рис. 1.2. Рост кристалла аммоний-магний-сульфата в последовательные интервалы времени [Bentivoglio, 1927]

Показано зарастание быстрорастущей грани  $b$ , искусственно созданной на кристалле.

Когда грань кристалла растет очень быстро, она может исчезнуть совсем — это проиллюстрировано рис. 1.2, где показаны контуры кристалла в последовательные интервалы времени. Быстрорастущая грань в конце концов перекрывается, поглощается своими медленно растущими соседями и исчезает. На самом деле, если кристалл растет все время при одних и тех же условиях, грань не появляется совсем. Ее присутствие можно вызвать лишь искусственно. Реальный пример этого явления приведен в работе Бентиволио [Bentivoglio, 1927, рис. 13], откуда и взята диаграмма, показанная на рис. 1.2. Валетон

[Valeton, 1923] рассмотрел условия, управляющие относительными скоростями роста граней, которые определяют присутствие или отсутствие данной грани.

**1.4. Закон «ретикулярных плотностей».** Бесконечное число граней кристалла можно определить, задав все возможные значения миллеровских индексов. Но реальный кристалл имеет обычно лишь небольшое число граней с низкими значениями  $h$ ,  $k$ ,  $l$  — в большинстве случаев их величины меньше 4. Низкие значения миллеровских индексов соответствуют высокой плотности частиц в данной кристаллографической плоскости. Отсюда «закон ретикулярных плотностей», который утверждает, что на кристалле возникают только те грани, на которых молекулы расположены наиболее плотно.

Отсутствие граней может вызываться либо термодинамическими, либо кинетическими причинами:

- а) термодинамической неустойчивостью, т. е. повышенным давлением паров или растворимостью;
- б) слишком высокой скоростью роста, как это было показано в предыдущем разделе.

Естественно предположить, что «закон ретикулярных плотностей» может быть связан с обоими этими факторами: грани с низкими ретикулярными плотностями могут отсутствовать либо по термодинамическим, либо по кинетическим причинам, либо из-за совместного действия обеих причин.

#### ВВОДНОЕ ОБСУЖДЕНИЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ЖИДКИХ КАПЕЛЬ И КРИСТАЛЛОВ

**1.5. Конденсация пара в жидкость: фазовая диаграмма.** Конденсацию пара в жидкость или кристалл можно рассмотреть с помощью  $p$ - $T$ -диаграммы (рис. 1.3).

$AB$  — кривая равновесного давления пара. Рассмотрим точку  $c$ . Термодинамически она соответствует жидкости, но расположена близко к кривой равновесия жидкость — пар. Если исходить из точки  $a$ , соответствующей пару, и понижать температуру при постоянном давлении, то по достижении точки  $c$  мы можем не получить жидкости. Пар в точке  $c$  пересыщен, но он не будет конденсироваться, пока в систему не будет введена жидкая фаза. Самопроизвольная конденсация будет наступать только в том случае, если охлаждение продолжить до точки, лежащей левее кривой  $CD$ . Область между линиями  $AB$  и  $CD$ , где не происходит самопроизвольного образования жидкости, называется *метастабильной областью*. Однако кривая  $CD$  не является резкой границей. Вблизи  $AB$  самопроизвольная конденсация протекает бесконечно медленно. При удалении от  $AB$  скорость конденсации увеличивается, а у линии  $CD$  она протекает с практически измеримой скоростью. Положение кривой  $CD$  зависит от физических условий эксперимента, и в частности от присутствия или отсутствия пыли и других посторонних частиц.

Точка *c* может быть достигнута и из точки *e* путем увеличения давления при постоянной температуре.

Если температура пара ниже точки плавления твердой фазы и давление повышается сверх давления насыщенных паров твердой фазы, последняя может конденсироваться непосредственно из пара. Впрочем, часто происходит сначала отделение жидкой метастабильной фазы, которая затем затвердевает.

**1.6. Зародышеобразование и процессы роста жидкости из пара.** Конденсация пересыщенного пара в отсутствие жидкой фазы происходит в две стадии. Первая стадия — зародышеобразование — заключается в формировании очень маленьких капель, которые имеют определенный критический размер и называются зародышами. Во вторую стадию уже сформировавшийся зародыш продолжает

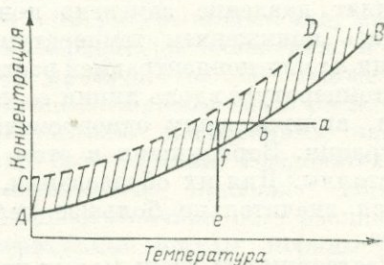
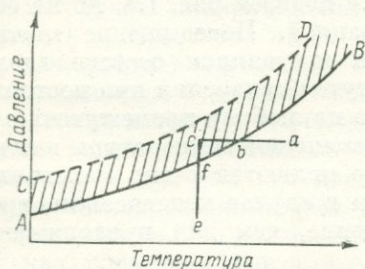


Рис. 1.3. Диаграмма «давление — температура», иллюстрирующая конденсацию пара в жидкость [Coulson, Richardson, 1955]. Заштрихована метастабильная область.

Рис. 1.4. Диаграмма «концентрация — температура», иллюстрирующая кристаллизацию из раствора [Coulson, Richardson, 1955]. Заштрихована метастабильная область.

расти. Зародышеобразование требует относительно высокого пересыщения, при котором система находится за пределами метастабильной области. Рост уже сформировавшегося зародыша может происходить при гораздо меньших пересыщениях, в пределах метастабильной области. Если жидкость присутствует уже в начале эксперимента, рост этой жидкости может происходить при низких пересыщениях, т. е. нет необходимости переходить границу метастабильной области и вызывать процесс зародышеобразования.

Возникновение зародышей из пересыщенного пара может быть:

- а) гомогенным, когда зародыш образуется непосредственно в объеме паровой фазы;

- б) гетерогенным, когда зародыш образуется на стенках сосуда или на взвешенных посторонних частицах. Гетерогенное зародышеобразование требует гораздо меньших пересыщений, чем гомогенное. Благодаря тому что пыль удаляется из системы с трудом, большинство процессов зародышеобразования являются гетерогенными. Это объясняет очень большой разброс в ширине метастабильной зоны. Ионы являются особенно сильными катализаторами образования зародышей, что используется в экспериментах с камерой Вильсона.

Очень малые капли имеют избыточное давление пара по сравнению с большими каплями. Следовательно, пар определенной степени

пересыщения будет находиться в равновесии с каплями определенных размеров. Любая капля меньших размеров будет иметь большее давление паров и, следовательно, будет испаряться. Отсюда напрашивается вывод, что зародыши имеют именно такой критический размер и, действительно, с такой точки зрения они обычно и растворяются.

**1.7. Кристаллизация из раствора: фазовая диаграмма.** Если растворимость кристалла в данном растворителе увеличивается с повышением температуры, кристаллизацию можно вызвать, подвергнув охлаждению горячий насыщенный раствор. Это один из наиболее распространенных способов промышленного получения кристаллов. Растворимость таких кристаллов как функция температуры показана на рис. 1.4, кривая *AB*. Метастабильная область лежит между кривыми *AB* и *CD*. Рис. 1.4 подобен рис. 1.3, но на оси ординат давление заменено концентрацией. Пересыщение можно создать понижением температуры при постоянном составе вдоль линии *ac* или концентрацией раствора путем испарения при постоянной температуре вдоль линии *ec*, или же по любому промежуточному пути, включающему одновременное изменение температуры и концентрации. Зародышами в этом случае являются очень маленькие кристаллы. Для их образования, как и в случае конденсации, требуется значительно большее пересыщение, чем для продолжения роста.

Растворимость очень малых кристаллов превышает растворимость больших кристаллов, так что в этом случае зародыш можно рассматривать как кристалл такого размера, который находится в равновесии с пересыщенным раствором.

**1.8. Зародышеобразование в расплаве.** Расплав чистого вещества будет стремиться закристаллизоваться, если его охладить ниже точки плавления. Пересыщение в этом случае очень слабо зависит от давления. Тем самым расплавы отличаются от растворов и паров, где пересыщение зависит от давления или от концентрации так же, как и от температуры. В остальном основные особенности образования зародышей и роста кристаллов очень сходны для всех трех случаев.

Очень интересные работы по изучению зародышеобразования в расплавах сложных органических веществ были проведены Тамманом [Tammann, 1925]. Представление о результатах его исследований дает рис. 1.5, где показана зависимость скорости зародышеобразования от температуры (кривая *ABDE*).

Чтобы получить одну точку кривой зародышеобразования, эксперимент проводили следующим образом. Расплав предварительно выдерживали некоторое время при температуре, примерно на  $30^\circ\text{C}$  превышающей температуру плавления. Это было необходимо для того, чтобы разрушить все зародыши твердой фазы, которые, по видимому, способны выдерживать короткие периоды нагрева при температурах, несомненно превышающих точку плавления (см. в этой связи раздел III.19). Затем расплав охлаждался так быстро, как только возможно, до некоторой температуры  $T < T_M$  и выдерживался

при этой температуре до тех пор, пока по прошествии времени  $t$  при наблюдении в микроскоп не обнаруживали возникновение кристаллов. За скорость зародышеобразования принималась величина, обратная  $t$  (иногда использовались другие, более совершенные методы определения скорости зародышеобразования).

При понижении температуры от точки плавления скорость образования зародышей сначала остается практически равной нулю. Это соответствует метастабильной области, которая может покрывать интервал температур до  $50^\circ \text{C}$  и более, в зависимости от температуры плавления и молекулярного строения вещества. При дальнейшем охлаждении скорость зародышеобразования возрастает, достигает максимума при температуре  $T = T_D$ , а затем при еще большем снижении температуры вновь падает до нуля.

В случае пиперина, изучавшегося Тамманом, метастабильная область простирается на  $50^\circ \text{C}$  ниже температуры плавления, максимум скорости лежит на  $90^\circ \text{C}$  ниже температуры плавления, и скорость падает до нуля при температуре примерно на  $160^\circ \text{C}$  ниже  $T_M$ .

Теперь известно, что скорость зародышеобразования в расплавах даже более чувствительна к присутствию посторонних частиц (пыли и т. д.), чем это представлял себе Тамман. Следовательно, скорости зародышеобразования, которые он приводит, гораздо более высокие, чем должны быть в полностью очищенных расплавах. И как следствие этого, все температурные шкалы должны быть гораздо более протяженными. Это положение иллюстрирует тот факт, что абсолютной чистой вода не замерзает вплоть до переохлаждения в  $30^\circ \text{C}$  [Langham, Mason, 1958], тогда как обычная вода замерзает при переохлаждении в  $2^\circ \text{C}$  или меньше. Заметим также, что сложные вещества типа пиперина образуют зародыши гораздо менее охотно, чем простые вещества типа воды.

Форма кривой объясняется следующим образом: когда температура падает ниже точки плавления от  $T_M$  до  $T_D$ , пересыщение, которое является термодинамической движущей силой, возрастает, а следовательно, увеличивается и скорость зародышеобразования. Последующее падение скорости между точками  $D$  и  $E$  при еще более низких температурах связано с кинетическим эффектом — скорость почти всех процессов падает с понижением температуры, и при достаточно низких температурах этот эффект более чем компенсирует возрастание движущей силы. Падение кинетического коэффициента частично связано с возрастанием вязкости расплава.

Когда температура падает до точки  $E$ , дальнейшее зародышеобразование происходить не может, и если расплав был охлажден от  $T_M$  до  $E$  достаточно быстро, чтобы избежать образования зародышей во время охлаждения, расплав в точке  $E$  застеклется и будет оставаться в этом состоянии практически бесконечно долго, если температура будет поддерживаться не выше  $T_E$ . Стекло хотя и является твердым телом, по существу, представляет собой очень вязкую жидкость и не обладает некоторыми характерными чертами кристаллического твердого вещества. Например, стекло течет при приложении достаточной силы, хотя скорость течения чрезвычайно

мала. Если вязкость превышает  $10^{13}$  пз, вещество является практически твердым.

Согласно Тамману, почти все органические соединения могут образовывать стекла. Многие неорганические вещества также образуют стекла, особенно сложные силикаты, бораты и фосфаты. Все эти вещества имеют большие сложные молекулы. Сложность молекул ведет к понижению скорости зародышеобразования, и согласно данному выше объяснению это увеличивает вероятность образования стекла. Обычное стекло является лучшим примером стеклообразного состояния, хотя оно и не является определенным соединением. Оно может иметь очень разнообразный состав. Так, коммерческие стекла содержат бораты и силикаты различных оснований в сильно меняющихся пропорциях.

Силикаты могут образовывать линейные, слоистые и трехмерные постройки атомов, связанные ковалентными связями. Такая сложность строения и объясняет тенденцию этих соединений к образованию стекол. С кристаллизацией стекла приходится постоянно сталкиваться в лаборатории при стеклодувных работах: если стеклянную деталь нагревать какое-то время при температуре выше точки размягчения, стекло стремится перейти в кристаллическое состояние; при охлаждении появляются трещины, и деталь выходит из строя. Согласно Тамману, металлы никогда не образуют стекол. Это заключение сделано, возможно, потому, что не удастся избавиться от гетерогенных примесей (раздел III.11), которые стимулируют зародышеобразование и, следовательно, предотвращают образование стекла. Очень возможно, что быстро охлаждаемые капли расплавленного металла могут образовывать стекло. Кроме расплавов стекла могут давать и растворы. Так, сахарный сироп легко можно охладить до температуры, ниже которой он не будет кристаллизоваться.

Кривая зародышеобразования такого типа, как изображенная на рис. I.5, видимо, может быть получена только для вещества с достаточно сложными молекулами, когда скорость зародышеобразования мала. Для веществ с более простыми молекулами скорость зародышеобразования, вероятно, настолько велика, что чрезвычайно трудно получить полную кривую такого типа.

Нами рассмотрено зародышеобразование в объеме расплава, свободного от других кристаллов. Если, однако, присутствуют другие кристаллы того же вещества, они обычно катализируют образование новых зародышей. Это явление, известное как размножение зародышей, пока еще мало изучено в случае расплавов, хотя оно установлено для растворов (см. раздел III.24 и др.).

**I.9. Рост из расплава.** На рис. I.5 кривой  $AF$  показана скорость роста определенной грани кристалла в условных единицах.

На рисунке видно, что эта кривая поднимается более круто, чем кривая зародышеобразования. Как результат этого, ниже температуры плавления имеется небольшой интервал температур, в котором кристалл может расти с заметной скоростью без образования новых зародышей. Очевидно, что от существования такого интервала зависит возможность выращивания больших кристаллов. На рис. I.5

показано асимптотическое приближение кривой скорости роста к оси температур. Возможно, так оно и есть на самом деле, но доказательства такого поведения кривой очень немногочисленны. Что касается остальной части кривой, то скорость роста повышается при понижении температуры от  $T_M$ , но при значительно более низких температурах скорость вновь падает до нуля, как это наблюдается и при зародышеобразовании [Tamman, 1925]. При промежуточных температурах обычно невозможно измерить истинную скорость роста грани, так как начинается поликристаллический рост.

**1.10. Зародышеобразование и рост из раствора.** Поведение растворов очень похоже на поведение расплавов. Здесь обычно существует интервал пересыщений, в котором возможен рост кристалла при нулевой скорости зародышеобразования, и это дает возможность выращивать хорошие кристаллы. При возрастании пересыщения увеличивается и скорость зародышеобразования. Как и в случае расплавов, скорость образования зародышей часто возрастает настолько быстро, что невозможно получить кривую, подобную кривой  $ABDE$  на рис. 1.5. В частности, это характерно для растворов веществ с простыми молекулами и растворителей с низкой вязкостью. Однако часто возможно при быстром охлаждении получить стеклообразное состояние растворов.

**1.11. Размножение зародышей в растворе.** В пересыщенных растворах зародышеобразование, как и в случае расплавов, может сильно облегчиться присутствием других кристаллов того же вещества. По-видимому, может существовать несколько механизмов этого явления. Иногда на введенных кристаллах растут иглы или усы, которые затем обламываются и образуют новые зародыши. Иногда новый самостоятельный кристалл растет просто на поверхности имеющегося кристалла, а затем отделяется от последнего. Но с практической точки зрения наиболее важным механизмом является размножение при столкновении — когда кристалл соприкасается с другим кристаллом или любым твердым предметом, легко образуются новые зародыши даже при очень низких пересыщениях. Это явление определенно имеет очень большое значение в промышленности, где кристаллы обычно растут в условиях интенсивного перемешивания.

**1.12. Рост из пара.** Далее обсудим поверхностные процессы роста и испарения, которые рассматриваются как функция температуры и концентрации непосредственно на поверхности. Влияние тепло- и массопереноса на величину поверхностной концентрации и температуры будут рассматриваться начиная с раздела 1.17.

**1.13. Прямая и двухстадийная конденсация.** Когда кристалл растет из пара, часто предполагают, что процесс происходит в две

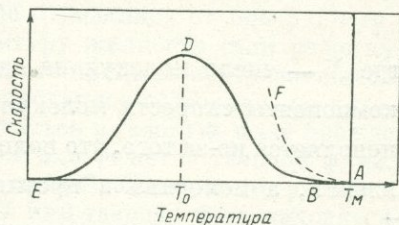


Рис. 1.5. Кристаллизация из расплава: зависимость скорости зародышеобразования (сплошная кривая) и скорости роста (пунктирная кривая) от температуры.

стадии: в первую стадию молекулы, поступающие из пара, конденсируются в подвижный адсорбционный слой; эти адсорбированные молекулы встраиваются затем в решетку во вторую стадию. В дальнейшем такой механизм будет именоваться двухстадийным.

В случае жидкостей (а иногда и в случае кристаллов) молекулы из газовой фазы непосредственно встраиваются в структуру конденсированной фазы. Этот механизм будет называться механизмом прямой конденсации.

**1.14. Коэффициент отражения  $\beta$ ; прямая конденсация.** В этом разделе обсуждение будет ограничено прямой конденсацией или процессами испарения. Рассмотрим воображаемую плоскость в пространстве, занятом идеальным газом, который находится в термическом и механическом равновесии. Тогда число молекул, пересекающих единицу площади этой плоскости в одном направлении в единицу времени, равно

$$\frac{1}{2} N \bar{u}, \quad (I.1)$$

где  $N$  — число молекул на единицу объема;  $\bar{u}$  — среднее значение компоненты скорости молекул в данном направлении. Множитель  $\frac{1}{2}$  появляется из-за того, что половина молекул движется в одном направлении, а половина в противоположном. Поскольку  $\bar{u} = \frac{1}{2} \bar{c}$ , где  $\bar{c}$  — средняя скорость молекул безотносительно к направлению, уравнение (I.1) можно записать в виде

$$\frac{1}{4} N \bar{c}.$$

Уравнение (I.1) дает также число молекул, сталкивающихся в единицу времени с единицей площади граничной стенки, с которой газ находится в контакте. Согласно кинетической теории идеальных газов, уравнение (I.1) можно записать в виде

$$\text{Число молекул, сталкивающихся в единицу времени с единицей площади стенки} = (2\pi m k T)^{-1/2} p = \chi p, \quad (I.2)$$

где  $\chi$  — сокращенное обозначение величины  $(2\pi m k T)^{-1/2}$ ;  $m$  — масса одной молекулы;  $k$  — газовая постоянная (в расчете на молекулу);  $T$  — абсолютная температура;  $p$  — давление.

Эта формула имеет настолько общее применение, что в приложении I.1 даны различные формы ее записи.

Количество вещества, проходящее в единицу времени через единицу площади поверхности, есть поток вещества. Выражение (I.2) представляет собой поток молекул, сталкивающихся со стенкой.

Чтобы рассмотреть вопрос о конденсации\*, положим, что жидкая или твердая фаза находится в контакте с собственным паром при давлении  $p$ . Пусть давление насыщенных паров  $p_\infty$  пренебрежимо

\* Все последующие рассуждения справедливы лишь в рамках определенных ограничений, которые обсуждаются на стр. 24. — Прим. автора.

мало по сравнению с  $p$ , т. е.  $p_\infty \ll p$ . Тогда, если конденсируются все молекулы пара, которые сталкиваются с поверхностью, суммарный поток конденсирующихся молекул дается выражением

$$J = \chi p \quad (I.3)$$

Если же доля  $(1-\beta)$  сталкивающихся с поверхностью молекул не конденсируется, а отражается в газовую фазу, суммарный поток

$$J = \beta \chi p, \quad (I.4)$$

где  $\beta$  — коэффициент отражения.

Обычно полагают, что  $\beta$  не зависит от  $p$ . Хотя  $\beta$  называется коэффициентом отражения, на самом деле это доля молекул, которые не отражаются.

На этой стадии обсуждения необходимо вспомнить, что мы рассматриваем прямой, а не двухстадийный процесс конденсации. Это означает, что те молекулы, которые не отразились от поверхности, непосредственно встраиваются в структуру жидкости (или решетку твердой фазы). В случае же двухстадийного процесса неотразившиеся молекулы сначала переходят в адсорбированное состояние, из которого отдельные молекулы могут возвратиться в газовую фазу прежде чем успеют присоединиться к жидкости или решетке твердой фазы.

Чтобы обсудить случай, когда  $p$  не пренебрежимо мало, рассмотрим сначала ситуацию, когда жидкость или твердая фаза находятся в равновесии со своим насыщенным паром, т. е.  $p = p_\infty$ . Тогда поток конденсирующихся частиц можно записать как  $\beta \chi p_\infty$ . Но поскольку система находится в стационарном состоянии, это же выражение описывает и скорость испарения. Таким образом, при насыщении

$$\text{Скорость конденсации} = \text{скорости испарения} = \beta \chi p_\infty.$$

Посмотрим теперь, что произойдет, если  $p > p_\infty$ , т. е. когда результирующая скорость конденсации не равна нулю. Тогда

$$\text{Результирующая скорость конденсации} = \text{скорости конденсации} - \text{скорость испарения.}$$

Предположим теперь, что:

а) скорость испарения не зависит от скорости конденсации, так что при любой результирующей скорости конденсации скорость испарения остается постоянной;

б)  $\beta$  не зависит от  $p$  (а следовательно, и от скорости конденсации).

Тогда результирующую скорость конденсации можно записать:

$$J = \beta \chi p - \beta \chi p_\infty = \beta \chi (p - p_\infty), \quad (I.5)$$

где скорость испарения полагается имеющей то же значение, что и при насыщении. Если  $p < p_\infty$ , будет происходить испарение и суммарный поток испарения будет равен  $\beta \chi (p_\infty - p)$ . Нужно четко представить, что выражение (I.5) не дает скорости испарения или конденсации, если не выполнены сформулированные выше условия.

Уравнение (I.5) иллюстрируется рис. I.6. Наклоны кривой скорости конденсации (рис. I.6, а) и кривой результирующей скорости роста (рис. I.6, б) равны  $\chi r$ .

Надо отметить, что даже если  $\beta$  считается постоянным, уравнение (I.5) может рассматриваться лишь как приближение, поскольку игнорируется объемное движение газа \*. В случае роста, например, будет иметь место движение газа к поверхности, а это движение не учитывается уравнением (I.5). Скорости роста и испарения будут, следовательно, больше, чем даваемые этим уравнением. Чтобы правильно рассчитать поток сталкивающихся с поверхностью молекул, необходимо знать плотность газа на поверхности и объемную скорость течения газа. Пока не найдено точных методов расчета этих величин по отдельности. Решение задачи еще более усложняется из-за того,

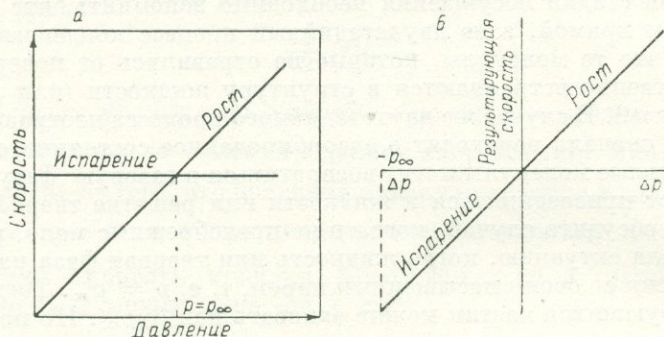


Рис. I.6. Зависимость скоростей испарения и конденсации от давления  $p$  (а) и результирующих скоростей испарения и конденсации от  $\Delta p$  (б).

что распределение скоростей молекул в газе в непосредственном контакте с поверхностью может отличаться от Максвелловского распределения.

Причины, по которым распределение скоростей у поверхности не подчиняется закону Максвелла, можно уяснить из следующих рассуждений. Скорости молекул, испаряющихся с плоской поверхности, распределяются по полусфере. Если давление паров равномерно, скорости конденсирующихся молекул распределяются по равной, но противоположной полусфере, и общее распределение будет максвелловским. Но если результирующая скорость конденсации не равна нулю, полусферы не будут равны, и максвелловское распределение нарушится.

Поэтому очевидно, что число столкновений не будет даваться точно выражением  $\chi r$  и уравнение (I.5) станет приблизительным. Ошибка будет возрастать с увеличением скорости роста или испарения.

Здесь мы очень кратко рассмотрели этот вопрос. Подробно он разбирается в монографии Шраге [Schrage, 1953], к которой мы

\* Так называемый стефановский поток. — Прим. ред.

и отсылаем читателя. Автор показал трудности проблемы и развил два метода ее решения, один более простой, второй более точный. Первый дает большее отклонение от уравнения (I.5), чем второй. Из-за трудностей, упоминавшихся выше, ни один метод не дает совершенно строгого решения.

Оказывается, существуют такие условия эксперимента, при которых уравнение (I.5) дает правильный результат: в случае конденсации на поверхности, расположенной настолько близко к испаряющейся, что все испаряющиеся молекулы будут конденсироваться прежде, чем смогут столкнуться друг с другом. В этом случае уравнение (I.5) дает правильный результат, если  $p$  положить равным нулю, так что

$$J = \beta \chi p_{\infty}. \quad (I.6)$$

В последующем изложении мы не будем делать попыток вводить соответствующие поправки в любые расчеты, основанные на уравнении (I.5). Причины этого следующие: а) есть основание считать, что эти поправки будут значительно меньше, чем ошибки экспериментального определения скоростей; б) многие экспериментальные работы проводятся для таких систем, когда плотность пара низка, \* и следовательно, поправки будут чрезвычайно малы; в) не существует строгого метода расчета истинных скоростей даже в случае прямой конденсации; г) в большинстве систем, как полагают, конденсация и испарение протекают по двухстадийному механизму, где любой метод расчета будет еще более трудным. Однако все же можно надеяться, что в большинстве случаев поправки не будут настолько большими, чтобы серьезно повлиять на наши выводы.

В приведенном выше обсуждении нами было принято, что процесс испарения не зависит от процесса конденсации и что скорость испарения является постоянной величиной, не зависящей от скорости конденсации. Можно указать два случая, когда одно из этих условий не выполняется и когда, следовательно, результирующая скорость конденсации не будет определяться точно выражением (I.5), даже если ее исправить, введя истинное число столкновений.

1. В процессе прямой конденсации молекулы могут поступать из газовой фазы настолько часто и попадать на поверхность настолько близко друг от друга, что возможно столкновение их друг с другом в процессе конденсации. Это может вызвать уменьшение ожидаемой скорости конденсации, которая должна была бы быть тем больше, чем больше давление. Результирующая скорость конденсации в этом случае не будет больше пропорциональной давлению. По-видимому, этот эффект будет существенным при очень большом давлении паров или, возможно, при росте кристаллов из жидкой фазы. Однако мы не знаем работ, где бы это подтвердилось.

2. В случае двухстадийной конденсации, где молекулы пара сначала адсорбируются, а затем либо вновь испаряются, либо встраиваются в конденсированную фазу, процессы испарения

---

\* Г. е. средняя длина свободного пробега молекул сравнима с размерами сосуда. — Прим. автора.

и конденсации, очевидно, не являются больше независимыми. Детально двухстадийный процесс будет рассмотрен в следующем разделе.

**I.15. Двухстадийный процесс; полный коэффициент конденсации  $\alpha$ .** В процессе двухстадийной конденсации доля  $\beta$  молекул, сталкивающихся с поверхностью, остается в адсорбированном слое, остальные молекулы отражаются обратно в газовую фазу. Из  $\beta$  адсорбированных молекул часть вновь испаряется и только часть встраивается в кристаллическую решетку. Следовательно, в этом случае удобно определить полный коэффициент конденсации  $\alpha$  при помощи уравнения

$$J = \alpha \chi (p - p_{\infty}), \quad (I.7)$$

где  $J$  — поток молекул, конденсирующихся в кристаллическую решетку.

Коэффициент  $\alpha$  не должен быть и обычно не бывает постоянным по отношению к давлению. Фактически  $\alpha$  является просто удобной величиной, определяемой уравнением (I.7), для выражения скорости роста. Очень часто значения скоростей дают именно в виде величины  $\alpha$ , а не в виде действительного потока  $J$ . Уравнение (I.7) можно, конечно, использовать и для описания процесса испарения при  $p_{\infty} > p$ .

Если в каком-то частном случае  $\alpha$  постоянна, то говорят, что процесс следует линейному закону, поскольку поток  $J$  будет линейной функцией давления. Но при двухстадийном механизме обычно реализуется нелинейный закон, с переменной величиной  $\alpha$ . Рост кристаллов из пара в настоящее время принято рассматривать как двухстадийный процесс. Такая точка зрения используется в теории Бартона с соавторами [Burton, Cabrera, Frank, 1951] для роста из паровой фазы кристалла, содержащего винтовую дислокацию. Закон роста в этом случае нелинейный.

**I.16.** Выше были определены два коэффициента  $\alpha$  и  $\beta$ , хотя обычно используют лишь коэффициент  $\alpha$ . При этом  $\alpha$  часто определяют так же, как мы определили  $\beta$ , а именно: как коэффициент отражения. Зачастую молчаливо, если не явно, полагают  $\alpha$  не зависящим от  $p$ . Такое рассмотрение во многих случаях прилагают к экспериментальным данным по свободному испарению, причем делается и дальнейшее предположение, что процесс следует прямому механизму.

## МАССО- И ТЕПЛОПЕРЕНОС

**I.17. Рост из раствора; массоперенос.** Пусть кристалл вещества  $A$  растет из раствора  $A$  в растворителе  $B$ . Пусть  $N_{A(0)}$  — молекулярная концентрация вещества  $A$  в объеме раствора;  $N_{A(0)}$  больше, чем  $N_{A(\infty)}$  — концентрация насыщения при той же температуре. По мере приближения к поверхности кристалла концентрация падает, и на самой поверхности она имеет величину  $N_{A(s)}$ , промежуточную между  $N_{A(0)}$  и  $N_{A(\infty)}$ . Ситуация иллюстрируется рис. I.7:  $N_{A(0)} - N_{A(s)}$  — перепад концентраций, создающий движущую силу массопереноса;  $N_{A(s)} - N_{A(\infty)}$  — истинное пересыщение на по-

верхности кристалла, которое создает движущую силу процесса роста на поверхности.

Скорость массопереноса к поверхности обычно равна  $K_m (N_{A(0)} - N_{A(s)})$ , где  $K_m$  — коэффициент массопереноса в соответствующих единицах. Обычно полагают, что коэффициент массопереноса постоянен относительно движущей силы  $N_{A(0)} - N_{A(s)}$ , но, конечно, зависит от степени турбулизации жидкой фазы. Скорость присоединения молекул к поверхности является некоторой функцией от  $N_{A(s)} - N_{A(\infty)}$ . Вид этой функции обычно неизвестен — ее можно записать как  $f(N_{A(s)} - N_{A(\infty)})$ . Таким образом, для процесса массопереноса

$$J_A = K_m (N_{A(0)} - N_{A(s)}); \quad (I.8)$$

для процесса роста на поверхности

$$J_A = f(N_{A(s)} - N_{A(\infty)}), \quad (I.9)$$

где  $J_A$  — результирующая скорость роста, выраженная через поток на грань и равная скорости массопереноса.

Если  $K_m$  и  $f(\ )$  известны, то из этих двух уравнений можно определить как  $N_{A(s)}$ , так и  $J_A$ .

I.18. Если уравнение (I.9) можно записать в виде

$$J_A = k (N_{A(s)} - N_{A(\infty)}) \quad (I.10)$$

(где  $k$  — константа относительно пересыщения), то говорят, что процесс на поверхности следует линейному закону роста. Как будет показано позднее, этот закон обычно не осуществляется в реальных системах, но тем не менее его обсуждение может быть полезно. Решение уравнений (I.8) и (I.10) в этом случае дает

$$N_{A(s)} = \frac{K_m N_{A(0)} + k N_{A(\infty)}}{K_m + k}; \quad (I.11)$$

$$J_A = \frac{1}{\frac{1}{K_m} + \frac{1}{k}} (N_{A(0)} - N_{A(\infty)}). \quad (I.12)$$

Таким образом, если процессы массопереноса и присоединения частиц к поверхности линейны, то скорость роста также линейна относительно полного пересыщения.

Если электрический ток течет через два последовательно включенных сопротивления и если одно сопротивление много больше другого, то величина тока определяется большим сопротивлением. Подобным же образом в настоящем случае, если  $K_m \ll k$ , то уравнение (I.11) дает

$$N_{A(s)} \rightarrow N_{A(\infty)}; \quad (I.13)$$

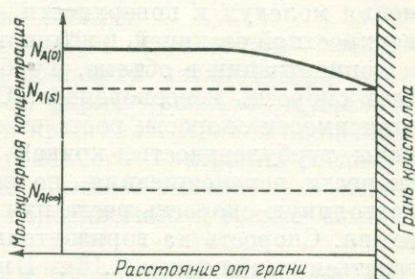


Рис. I.7. Концентрация раствора как функция расстояния от грани кристалла.

уравнение (I.12) дает

$$J_A \rightarrow K_m (N_{A(0)} - N_{A(\infty)}). \quad (I.14)$$

Медленным процессом в этом случае является процесс массопереноса, и он контролирует скорость роста. При такой ситуации часто говорят, что процесс идет при диффузионном контроле. Концентрация на поверхности приближается в этом случае к концентрации насыщения.

Но если  $k \ll K_m$ , то

$$N_{A(s)} \rightarrow N_{A(0)} \quad (I.15)$$

и

$$J_A \rightarrow k (N_{A(0)} - N_{A(\infty)}). \quad (I.16)$$

В этом случае скорость роста определяется скоростью присоединения молекул к поверхности, т. е. процесс идет при контроле поверхностной реакцией, и концентрация на поверхности приближается к концентрации в объеме. Турбулентный режим, конечно, увеличивает скорость массопереноса. Следовательно, если строить график зависимости скорости роста от скорости перемешивания или другой меры турбулентности, кривая обычно идет вверх с возрастанием скорости перемешивания, но затем может вышлоаживаться, давая постоянную скорость роста при очень высоких скоростях перемешивания. Скорость на горизонтальном участке кривой будет при этом даваться выражением (I.16). При этих экспериментальных условиях становится возможным непосредственное определение вида и величины функции  $f()$ .

I.19. В описываемой ситуации аналогия с электрической цепью очень близкая. Так, если  $J_A$  рассматривать как ток,  $\frac{1}{K_m}$  и  $\frac{1}{k}$  — как сопротивления,  $N_{A(0)}$ ,  $N_{A(s)}$  и  $N_{A(\infty)}$  — как напряжения, тогда уравнения (I.8) и (I.10) выражают закон Ома для двух отдельных сопротивлений и уравнение (I.12) может быть записано сразу же как закон Ома для двух сопротивлений, включенных последовательно.

В случае реальных систем имеющиеся данные заставляют предполагать, что зависимость скорости роста от пересыщения на поверхности имеет порядок выше первого, что может быть приблизительно выражено эмпирической формулой

$$J_A = k (N_{A(s)} - N_{A(\infty)})^n, \quad (I.17)$$

где  $n$  имеет величину, большую 1.

Отметим важный вывод. Если закон роста линейный и если  $K_m$  постоянно, то отношение  $(N_{A(0)} - N_{A(s)}) / (N_{A(s)} - N_{A(\infty)})$  постоянно относительно полного пересыщения и пропорциональные части, соответствующие массопереносу и поверхностной реакции, не зависят от полного пересыщения. Но если скорость поверхностной реакции имеет порядок выше первого, то чем больше пересыщение

тем больше относительное сопротивление процесса массопереноса и тем меньше величина  $N_{A(s)}$ , так что при очень высоких пересыщениях система стремится перейти в режим полного диффузионного контроля. Справедливо и обратное: чем меньше пересыщение, тем больше контроль поверхностной реакцией. Турбулентность, естественно, увеличивает скорость массопереноса, так что высокая степень турбулентности и низкие пересыщения благоприятствуют контролю поверхностной реакцией.

Надо отметить, что нарисованная выше картина в одном отношении значительно упрощена. Дело в том, что при сколько-нибудь существенном диффузионном контроле величина  $N_{A(s)}$  станет постоянной вдоль поверхности кристалла: она будет самой высокой на углах и ребрах кристалла, более низкой — в центрах медленно растущих граней и самой низкой — в центрах быстрорастущих граней. При таких условиях встает вопрос, что понимать под скоростью роста грани, пересыщение над которой неоднородно. Однако об этом вопросе известно мало или неизвестно ничего.

Информация о величине  $K_m$  обычно также недостаточна — коэффициент массопереноса должен быть функцией числа Рейнольдса, числа Шмидта и точной геометрической формы кристалла и должен меняться от точки к точке поверхности кристалла. Анализ процессов роста, протекающих в режиме диффузионного контроля, следовательно, очень сложен. Использование обычных методов, основывающихся на безразмерных критериях подобия, имеет весьма сомнительную ценность\*.

В приведенном выше рассмотрении температура считалась постоянной. Реально же благодаря выделению скрытой теплоты кристаллизации температура будет повышаться по мере приближения к поверхности:  $T_s$  будет выше, чем  $T_0$ . Следовательно, величина  $N_{A(\infty)}$ , которая показана прямой горизонтальной линией на рис. 1.7, должна несколько повышаться по мере приближения к поверхности кристалла.

Заметим, что приведенные в этом разделе рассуждения изложены в предположении, что функция  $f(\ )$  из уравнения (1.7) не зависит от степени турбулизации раствора. Иначе говоря, предполагалось, что турбулентность не изменяет ни вида, ни величины  $f(\ )$ , за исключением влияния на поверхностную концентрацию  $N_{A(s)}$ . Такое предположение обычно делают, но вовсе не самоочевидно, что турбулизация раствора не может воздействовать на процесс присоединения молекул к растущей поверхности.

Наконец, нужно иметь в виду, что скорость роста кристалла очень сильно зависит от его структуры. Некоторые структурные дефекты могут иметь очень сильное влияние на скорость роста. Скорость роста не только меняется от кристалла к кристаллу данного вещества, но часто наблюдаются резкие изменения скорости роста во времени

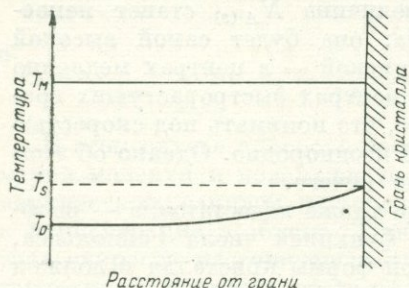
---

\* Скепсис автора не очень обоснован, поскольку эти методы с успехом применяются (см., например, A. Carlson. Growth and perfection of crystals, N. Y., 1959; E. B. Трейбус. Кристаллография, т. 16, вып. 5, 1970). — Прим. ред.

при росте одной и той же грани. Этот эффект имеет важное значение для всей теории роста и практики выращивания кристаллов.

**I.20. Рост из расплава; теплоперенос.** Рассмотрим кристалл, растущий из расплава, который поддерживается при температуре  $T_0$  с помощью термостата. Тогда температура  $T_s$  поверхности кристалла будет всегда выше, чем  $T_0$ , благодаря выделению скрытой теплоты кристаллизации. Эта ситуация показана на рис. I.8, где  $T_M$  — температура плавления.

Рассуждения, приведенные выше для случая массопереноса в растворе, могут быть с соответствующими изменениями распространены и на случай теплопереноса в расплаве. Скорости роста даются уравнениями:



$$J = \frac{h}{\lambda_F} (T_s - T_0); \quad (I.18)$$

$$J = f(T_M - T_s),$$

где  $h$  — коэффициент теплопереноса,  $\text{кал} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{°K}^{-1}$ ;  $\lambda_F$  — скрытая теплота плавления на молекулу;  $f(\ )$  — функция, выражающая зависимость скорости присоединения молекул к поверх-

Рис. I.8. Распределение температур вблизи поверхности кристалла, растущего из расплава.

ности от температуры;  $T_s$  может быть исключена из уравнений, при этом получим скорость роста  $J$  как функцию от  $T_0$ .

В принципе можно ожидать два предельных случая: 1) теплоперенос относительно медленный,  $T_s$  приближается к  $T_M$ , и скорость процесса контролируется главным образом теплопереносом; 2) скорость присоединения молекул мала, весь перепад температуры локализуется у поверхности кристалла, и процесс контролируется поверхностной реакцией. На практике первый случай является более общим, так что скорость роста обычно почти целиком контролируется теплопереносом. Только для исключительно медленно растущих кристаллов скорость роста будет заметно зависеть от поверхностных процессов.

### МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИФФУЗИЯ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

**I.21. Выбор контрольной плоскости.** Когда при росте или растворении твердой фазы массоперенос в жидкой фазе происходит только путем молекулярной диффузии (без участия конвективной диффузии), скорости переноса в некоторых случаях поддаются расчету. Наиболее важные случаи будут здесь разобраны. \* Диффузия в газовой фазе, когда парциальные мольные объемы обоих компонентов равны и постоянны, обсуждается в литературе часто. Диффузия в жидкой фазе,

\* Подробнее этот вопрос обсуждался в работе Бэнкофа [Bankoff, 1964]. — Прим. автора.

где парциальные мольные объемы можно считать постоянными, но не равными, разбирается редко; поэтому она и будет главным предметом последующего обсуждения.

Для того чтобы определить коэффициент диффузии, необходимо выбрать контрольную плоскость, через которую измеряется диффузионный поток. В нашем случае мы выберем в качестве контрольной плоскости такую, через которую не проходит результирующий поток объема жидкости (см., например, обсуждение этого вопроса в работе Хартли и Кранка [Hartley, Crank, 1949]).

**1.22. Одномерная взаимная диффузия в жидкой фазе.** Пусть  $A$  и  $B$  — две полностью смешивающиеся жидкости, имеющие постоянные парциальные мольные объемы  $\bar{V}_A$  и  $\bar{V}_B$ , диффундирующие друг в друга. Тогда

$$J_A = -D_{AB} \frac{dN_A}{dx}; \quad (I.19)$$

$$J_B = -D_{BA} \frac{dN_B}{dx}, \quad (I.20)$$

где  $J_A$ ,  $J_B$  — потоки компонентов  $A$  и  $B$  через контрольную плоскость, определенную выше;  $D_{AB}$ ,  $D_{BA}$  — коэффициенты диффузии компонентов  $A$  и  $B$  относительно той же плоскости (ниже будет показано, что при таком выборе контрольной плоскости  $D_{AB} = D_{BA}$ );  $N_A$ ,  $N_B$  — молекулярные концентрации;  $x$  — расстояние в направлении диффузии.

В соответствии с определением контрольной плоскости, потоки через которую измеряются,

$$J_A \bar{V}_A + J_B \bar{V}_B = 0. \quad (I.21)$$

Равенство

$$N_A \bar{V}_A + N_B \bar{V}_B = 1 \quad (I.22)$$

также справедливо. Поскольку  $\bar{V}_A$  и  $\bar{V}_B$  полагаются постоянными относительно состава, то

$$\bar{V}_A dN_A + \bar{V}_B dN_B = 0. \quad (I.23)$$

Уравнения (I.19—I.21 и I.23) дают

$$D_{AB} = D_{BA} = D, \quad (I.24)$$

где  $D$  является общим коэффициентом диффузии для  $A$  и  $B$  относительно определенной выше контрольной плоскости. Этот результат будет справедлив для систем, в которых  $\bar{V}_A$  и  $\bar{V}_B$  не меняются с изменением состава. Следовательно, он приложим не только к идеальным газовым смесям, где  $\bar{V}_A = \bar{V}_B = V$ , но приблизительно верен и для многих жидких растворов, где, согласно Куперу [Cooper, 1962],  $\bar{V}_A$  и  $\bar{V}_B$  часто довольно постоянны. Когда  $\bar{V}_A$  и  $\bar{V}_B$  постоянны, изменение объема при смешении не происходит. Следовательно, если происходит диффузия двух таких жидкостей в неподвижном

вмещающем сосуде, то положение определенной выше контрольной плоскости будет стационарным относительно контейнера. Это, конечно, приложимо и к хорошо известному случаю взаимной диффузии двух идеальных газов в неподвижном сосуде, поскольку для идеальных газов  $\bar{V}_A$  и  $\bar{V}_B$  равны друг другу и общему молекулярному объему и, следовательно, постоянны.

**1.23. Диффузия  $A$  через неподвижный компонент  $B$ .** Пусть кристалл вещества  $A$  находится в контакте с раствором  $A$  в растворителе  $B$  (рис. 1.9). Обозначим через  $y$  координату, отсчитываемую по нормали к грани, и пусть  $y = 0$  на грани. На расстоянии  $y = y^*$  концентрация поддерживается постоянной —  $N_A = N_A^*$ . Концентрация на грани в стационарном состоянии имеет постоянное значение  $N_{A(s)}$ . Предположим, что стационарное состояние одномерной диффузии устанавливается между гранью кристалла и плоскостью

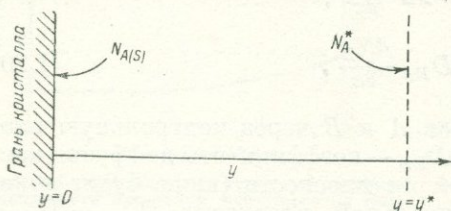


Рис. 1.9. Стационарная одномерная диффузия растворенного вещества через неподвижный растворитель в слое между поверхностью кристалла при  $y = 0$  и плоскостью  $y = y^*$ , на которой концентрация поддерживается постоянной.

$y = y^*$ . Если  $N_A^*$  меньше  $N_{A(s)}$ , будет происходить процесс растворения, и нам удобнее будет рассмотреть именно этот случай.

Пусть теперь  $u$  — скорость движения контрольной плоскости, через которую отсутствует поток объема. Величина  $u$  измеряется в координате  $y$  и положительна в направлении увеличения  $y$ . Диффузия  $A$  через

эту плоскость равна  $-\frac{DdN_A}{dy}$ .

Пусть  $J_A$  — поток вещества  $A$  через плоскость, которая неподвижна в  $y$ -системе координат\*;  $J_A$  положителен в направлении увеличения  $y$ . Очевидно, что поток  $J_A$  равен скорости растворения. Он складывается из диффузионного потока через движущуюся контрольную плоскость и потока массы, возникающего из-за движения плоскости, т. е.

$$J_A = -\frac{DdN_A}{dy} + uN_A. \quad (1.25)$$

В этом уравнении  $J_A$  — поток вещества  $A$  через плоскость, которая неподвижна в  $y$ -системе координат, тогда как  $D$  — коэффициент диффузии, определенный, как и в разделе 1.21, по отношению к контрольной плоскости, через которую отсутствует результирующий поток объема.

Поток растворителя  $B$  в стационарном состоянии должен быть равен нулю, т. е.

$$-\frac{DdN_B}{dy} + uN_B = 0. \quad (1.26)$$

\* Эту плоскость нельзя путать с контрольной плоскостью предыдущего раздела. — Прим. автора.

Из уравнений (I.25) — (I.26) с использованием уравнений (I.22) — (I.23) получаем

$$J_A = - \frac{D}{1 - N_A \bar{V}_A} \cdot \frac{dN_A}{dy}. \quad (I.27)$$

Предположим, что  $D$  постоянно по отношению к составу, тогда уравнение (I.27) можно проинтегрировать от  $y = 0$  до  $y = y^*$ , что даст

$$J_A = \frac{D}{y^* \bar{V}_A} \ln \left\{ \frac{1 - N_A^* \bar{V}_A}{1 - N_{A(s)} \bar{V}_A} \right\}. \quad (I.28)$$

Это можно также записать в виде

$$J_A = \frac{D}{y^* \bar{V}_A} \ln \left\{ \frac{N_B^*}{N_{B(s)}} \right\}, \quad (I.29)$$

где  $N_B^*$  и  $N_{B(s)}$  — молекулярные концентрации  $B$  при  $y = y^*$  и  $y = 0$  соответственно.

В случае, когда  $A$  и  $B$  — смесь идеальных газов с  $\bar{V}_A = \bar{V}_B = 1/N$ , а не жидкий раствор, уравнение (I.29) переходит в уравнение Стефана

$$J_A = \frac{DN}{y^*} \ln \frac{N_B^*}{N_{B(s)}}, \quad (I.30)$$

где  $N$  — общее число молекул на единицу объема.

Если  $N_A^* > N_{A(s)}$ , уравнение будет описывать процесс роста, а не растворений.

Величину  $N_{A(s)}$  можно определить из уравнений (I.8) и (I.28), во многих случаях  $N_{A(s)}$  имеет величину, близкую к концентрации насыщения.

Для того чтобы система могла оставаться в стационарном состоянии, т. е. чтобы можно было использовать уравнение (I.28), плоскость  $y = y^*$  должна сохранять фиксированное расстояние  $y^*$  от грани кристалла. Это условие часто не соблюдается на практике, поскольку обычно закреплен сам кристалл, а грань кристалла движется по отношению к плоскости  $y = y^*$ . Однако в ряде случаев возможно корректное применение теории. При турбулентном переносе часто полагают, что имеет место молекулярная диффузия через ламинарный слой постоянной толщины. Уравнения (I.28) — (I.29), следовательно, в этом случае могут применяться. Рассмотрим другой случай, для которого справедлива эта теория, — когда расстояние, которое проходят диффундирующие молекулы, достаточно велико. При этом движением грани кристалла можно пренебречь. Этот случай положен в основу хорошо известного метода определения коэффициентов диффузии паров в воздухе. Небольшое количество жидкости помещают на дно длинной узкой трубки, открытой в верхней части. Концентрацию паров у открытого конца полагают

равной нулю, т. е.  $N_B^* = N$ . Затем измеряют  $J_A$  и рассчитывают  $D$  из уравнения (I.30), причем обычно полагают, что  $N_{B(s)}$  равно \*  $N - N_{A(\infty)}$ , т. е. пар на поверхности насыщен и, следовательно, скорость испарения полностью контролируется диффузией. Тот же метод можно применить для измерения диффузии вещества в жидкой фазе к поверхности кристалла или от нее, при условии, что расстояние, на которое диффундируют молекулы, достаточно велико, чтобы по сравнению с ним можно было пренебречь движением поверхности кристалла.

Интегрирование уравнения (I.26) было проведено здесь для случая стационарного состояния, когда поток  $J_A$  постоянен. Купер [Cooper, 1962] рассмотрел более сложный случай нестационарной одномерной диффузии в полубесконечный раствор первоначально однородного состава и с учетом перемещения границы.

**I.24. Скорость испарения или конденсации жидкой капли.** До сих пор рассматривалась только диффузия в одном измерении. Теперь мы распространим обсуждение на трехмерный случай роста или испарения сферической жидкой капли, находящейся в газовой фазе. Рассмотрим случай испарения сферической капли радиуса  $r_1$ , состоящей из жидкости  $A$ , пары которой должны диффундировать через атмосферу, содержащую инертный газ  $B$  (см. рис. I.10). Молекулярные концентрации  $A$  и  $B$  будут соответственно  $N_A$  и  $N_B$ .

Рис. I.10. Испарение сферической жидкой капли радиуса  $r_1$ . Концентрации компонентов  $A$  и  $B$  на поверхности радиуса  $r_2$  соответственно равны  $N_{A(2)}$  и  $N_{B(2)}$ .

Молекулярные концентрации  $A$  и  $B$  будут соответственно  $N_A$  и  $N_B$ .

Предположим, что концентрация  $A$  поддерживается при постоянном значении  $N_{A(2)}$  на поверхности сферы радиуса  $r_2$ , концентрации которой со сферой капли, и что испарение протекает стационарно. Это требует пренебрежимо малой величины скорости изменения радиуса капли  $r_1$ . Пусть  $J_A$  общее число молекул, которые диффундируют через любую концентрическую шаровую поверхность радиуса  $r$ . Эта величина постоянна в  $r$ -системе координат. Тогда, применив те же рассуждения, что и при выводе уравнения (I.27), получим величину  $J_A$ :

$$J_A = 4\pi r^2 D \frac{N}{N_B} \cdot \frac{dN_B}{dr}, \quad (I.31)$$

\*  $N_{A(\infty)}$  — концентрация вещества  $A$  в насыщенном паре, в молекулах на  $1 \text{ см}^3$ . — Прим. автора.

где  $D$  — коэффициент диффузии относительно поверхности, через которую нет потока объема и которая движется в  $r$ -системе координат со скоростью  $u = \frac{dr}{dt} = \frac{D}{N_B} \cdot \frac{dN_B}{dr}$ .

Интегрируя выражение (I.31) при постоянном  $D$  в интервале от  $r = r_1$  до  $r = r_2$ , получаем

$$J_A = \frac{4\pi DN \ln \frac{N_{B(2)}}{N_{B(1)}}}{1/r_1 - 1/r_2}. \quad (I.32)$$

Если  $r_2 \rightarrow \infty$ , то, учитывая, что  $N_B = N - N_A$ , получаем

$$J_A = 4\pi DN r_1 \ln \frac{N - N_{A(2)}}{N - N_{A(1)}}. \quad (I.33)$$

Это выражение описывает стационарное испарение с поверхности сферы, где концентрация вещества  $A$  в паре равна  $N_{A(1)}$ , в атмосферу, где концентрация  $A$  на бесконечности равна  $N_{A(2)}$ . Общая концентрация в любой точке равна  $N$ . Газовая фаза полагается идеальной, так что  $N$  постоянно относительно состава (это условие не выполняется в случае жидкой фазы). Определить  $N_{A(1)}$ , а следовательно, и  $J_A$  можно из выражения (I.33) и уравнения

$$J_A = 4\pi r_1^2 f (N_{A(\infty)} - N_{A(1)}), \quad (I.34)$$

которое является общей формой зависимости скорости испарения от поверхностной концентрации  $N_{A(1)}$  и которое представляет собой вариант уравнения (I.8).

Это общее решение в некоторых случаях может быть упрощено. Так, если  $N_{B(2)} \rightarrow N_{B(1)}$ , уравнение (I.33) переходит в выражение

$$J_A = \frac{(4\pi r_1^2) DN (N_{A(1)} - N_{A(2)})}{r_1 N_{B(1)}}. \quad (I.35)$$

В соответствии с уравнением (I.7), полагая  $\alpha$  постоянной величиной, можем записать уравнение (I.34) в виде

$$J_A = 4\pi r_1^2 \alpha \chi k T (N_{A(\infty)} - N_{A(1)}). \quad (I.36)$$

Исключение  $N_{A(1)}$  из уравнений (I.35 и I.36) дает величину  $J_A$ :

$$J_A = 4\pi r_1^2 \left\{ \frac{1}{1/X + 1/Y} \right\} (N_{A(\infty)} - N_{A(2)}), \quad (I.37)$$

$$\text{где } X = \alpha \chi k T; Y = \frac{DN}{r_1 N_{B(1)}}.$$

Как и в случае уравнения (I.12), уравнение (I.37) можно проще всего вывести по аналогии с законом Ома.

Уравнение (I.37) было использовано Брэдли с сотрудниками [Bradley, 1951a; Bradley, Evans, Whytlaw-Gray, 1946] в измененной форме. Вслед за Фучсом [Fuchs, 1934], они предположили, что система ведет себя таким образом,

как если бы диффузионный процесс начинался не от сферической поверхности  $r = r_1$ , а от сферической поверхности  $r = r_1 + \Delta$ , где  $\Delta$  — длина, определяемая различными авторами по-разному, но имеющая величину порядка средней длины свободного пробега. Основные положения этой теории обсуждались Райтом [Wright, 1960], к работе которого мы и отсылаем читателя. Грубо говоря, это изменение теории необходимо потому, что вблизи поверхности капли концентрация  $A$  в газовой фазе не может быть непрерывной функцией расстояния, а должна иметь конечный скачок на расстоянии, примерно равном длине свободного пробега. Если в уравнении (I.35) заменить  $r_1$  на  $r_1 + \Delta$  и рассмотреть случай, обсуждавшийся Брэдли [Bradley, 1951a], когда  $N_{B(1)} \approx N$ , то получим

$$J_A = 4\pi D (r_1 + \Delta) (N_{A(1)} - N_{A(2)}). \quad (I.38)$$

Если теперь исключить  $N_{A(1)}$  из уравнений (I.36 и I.38), получим

$$J_A = 4\pi r_1^2 \left\{ \frac{1}{1/X + 1/Y'} \right\} (N_{A(\infty)} - N_{A(2)}), \quad (I.39)$$

$$\text{где } X = \alpha \chi k T; \quad Y' = \frac{D(r_1 + \Delta)}{r_1^2}.$$

Это и есть уравнение Брэдли. Такой же способ можно применить в случае диффузии от плоской поверхности. Для любой плоской или неплоской поверхности эффект имеет заметную величину только в том случае, если относительное изменение концентрации на расстоянии средней длины свободного пробега существенно. Обычно это справедливо только при низких давлениях. Имеются некоторые экспериментальные данные, подтверждающие правильность уравнения (I.39).

## РЕЗЮМЕ

1. Кристаллы часто растут с идеально плоскими гранями, даже когда пересыщение окружающей жидкой фазы существенно неоднородно вдоль грани.

Оказывается, что единственный удовлетворительный механизм, который может объяснить этот факт без предположения о взаимодействии на расстоянии — это механизм распространения слоев однородной толщины по всей грани, причем расстояние между слоями очень велико по сравнению с высотой ступеней. Это предположение не связано ни с каким конкретным молекулярным механизмом, вызывающим послойный рост. Оно включает как прямые, так и спиральные ступени. В последнем случае расстояния между витками спирали должны быть существенно больше высоты ступеней.

2. Невозможно предсказать теоретически, какие именно из всех возможных для данной кристаллической решетки граней будут в действительности устойчивыми равновесными гранями данного кристалла. Однако опыт показывает, что обычно кристалл покрывается гранями с низкими значениями индексов Миллера. Грани с высокими индексами отсутствуют либо потому, что они термодинамически нестабильны и принципиально не могут существовать; либо, хотя они и могут существовать, если созданы на кристалле искусственно, скорости роста их настолько велики, что эти грани исчезают.

3. Когда пар сжимают или охлаждают, так что его фигуративная точка на фазовой диаграмме пересекает линию равновесного давления пара, он может сразу сконденсироваться в жидкость, если уже присутствует какое-то количество жидкой фазы. Если же жидкая фаза в системе отсутствует, фигуративная точка может проникнуть в область жидкости на значительное расстояние, прежде чем наступит спонтанная конденсация. Область, в которой не происходит спонтанной конденсации, называется метастабильной областью. Если в начале процесса жидкость отсутствует, то конденсация протекает в две стадии: стадию зародышеобразования, когда образуются маленькие капли жидкости, и стадию роста, когда капельки (или зародыши) растут, превращаясь в большие капли и в конце концов — в объемную жидкость. Зародышеобразование требует относительно высокой степени пересыщения (за границей метастабильной области). Рост легко происходит при гораздо меньших пересыщениях. Зародышеобразование, как правило, происходит на пылинках или других посторонних твердых частичках, которые обычно присутствуют. Гомогенное зародышеобразование при полном отсутствии таких частичек происходит лишь при очень высоких пересыщениях.

4. Образование кристаллов из жидкой или газовой фазы во многом напоминает конденсацию пара в жидкость. Здесь также имеется метастабильная область, примыкающая к кривой равновесия, где не происходит спонтанного зародышеобразования, но где уже имеющиеся кристаллы могут расти. При более высоких пересыщениях может происходить спонтанное зародышеобразование, но и здесь более легко оно протекает в присутствии посторонних твердых частиц, например пылинок. В отсутствие пылинок для зародышеобразования требуются гораздо более высокие пересыщения.

В случае расплавов при уменьшении температуры ниже границы метастабильности скорость зародышеобразования сначала очень мала, затем она возрастает, достигает максимума и вновь падает почти до нуля при очень низких температурах. Если расплав охлаждать очень быстро, можно вообще избежать зародышеобразования. В этом случае расплав превращается в стекло. Стекло фактически представляет собой жидкость, которая охлаждена до такой температуры, когда отсутствует заметная тенденция к кристаллизации. Растворы также могут переходить в стеклообразное состояние.

5. Помимо спонтанного зародышеобразования, зародыши могут возникать при добавлении в пересыщенный раствор или расплав уже выросших кристаллов. Этот процесс размножения происходит особенно легко, если добавленные кристаллы могут сталкиваться друг с другом или со стенками сосуда.

6. Рост и испарение жидкостей и кристаллов часто рассматривают как процесс, способный протекать либо в одну, либо в две стадии. На самом деле прямой процесс имеет место, по-видимому, только в случае жидкостей. При прямой конденсации молекулы, поступающие из газовой фазы, сталкиваются с поверхностью жидкости и либо сразу встраиваются в объем жидкости, либо отражаются обратно в пар. Если процессы присоединения и испарения частиц

независимы друг от друга, то для результирующей скорости конденсации  $J$  получается выражение (I.5), а именно:

$$J = \beta (2\pi mkT)^{-\frac{1}{2}} (p - p_{\infty}),$$

где  $\beta$  — доля молекул, не отразившихся от поверхности ( $\beta$  обычно полагают константой относительно давления). Та же формула, конечно, справедлива и для испарения, если поток берется со знаком минус. Формула в любом случае лишь приближительная. Получение точной формулы затруднено тем, что распределение скоростей молекул в газовой фазе на контакте с поверхностью отличается от Максвелловского.

7. Обычно считают, что кристаллы растут по двухстадийному механизму: молекулы, поступающие из газовой фазы, сначала конденсируются в подвижный адсорбированный слой и могут либо перейти из него в газовую фазу, либо присоединиться к решетке кристалла. Если процесс формально описывать уравнением (I.7)

$$J = \alpha (2\pi mkT)^{-\frac{1}{2}} (p - p_{\infty}),$$

то величина  $\alpha$ , которую мы будем называть полным коэффициентом конденсации, будет, как правило, зависеть от давления  $p$ . Уравнение служит просто для определения коэффициента  $\alpha$ , который затем можно использовать как характеристику скорости конденсации.

8. Рост кристалла из раствора включает два последовательных процесса: растворенное вещество должно быть перенесено путем диффузии или конвекции к поверхности кристалла; достигнув поверхности, оно должно затем путем поверхностной реакции встроиться в кристалл. Концентрация на поверхности, следовательно, лежит где-то между концентрацией в объеме и концентрацией насыщения. Если поверхностная реакция протекает быстро по сравнению с процессом массопереноса, общая скорость роста будет определяться массопереносом, в этом случае говорят, что процесс контролируется диффузией. Если же скорость массопереноса относительно больше, то скорость роста определяется скоростью присоединения молекул к поверхности и процесс контролируется поверхностной реакцией. Обычно оказывается, что скорость роста кристаллов из раствора зависит от скорости перемешивания, т. е. в большинстве случаев процесс полностью или частично контролируется диффузией. В случае диффузионного контроля концентрация меняется вдоль граней кристалла, причем самая высокая концентрация — на ребрах, наиболее открытых доступу вещества, а самая низкая — в центре грани. Общая кинетика роста будет, следовательно, очень сложной.

9. Когда кристалл растет из расплава, снова можно выделить два последовательных процесса. При росте на поверхности выделяется тепло (скрытая теплота кристаллизации), которое должно отводиться путем теплопроводности или конвекции в объем расплава. Если коэффициент теплопереноса высок, скорость роста определяется поверхностной реакцией, и наоборот, если поверхностная реакция

протекает быстро, скорость роста контролируется теплоотводом. Многие случаи, конечно, имеют промежуточный характер.

10. Если массоперенос происходит путем молекулярной диффузии, скорость в определенных случаях поддается точному расчету. В таких расчетах важно определить контрольную плоскость. Для простых задач удобно в качестве контрольной плоскости принять такую, через которую отсутствует поток объема. Для такой плоскости можно показать, что  $D_{BA} = D_{AB}$  при условии, когда парциальные мольные объемы компонентов  $A$  и  $B$  постоянны. Здесь  $D_{BA}$  и  $D_{AB}$  — коэффициенты диффузии  $B$  в  $A$  и  $A$  в  $B$  соответственно. Когда идеальные газы диффундируют друг в друга в неподвижном вмещающем сосуде, контрольная плоскость стационарна относительно сосуда, и скорость диффузии относительно сосуда дается формулами

$$J_A = -\frac{D dN_A}{dx}; \quad J_B = -\frac{D dN_B}{dx},$$

где  $D_{AB} = D_{BA} = D$ .

Для идеальных газов парциальные мольные объемы не только постоянны, но и равны.

11. Если кристалл растет из неперемешиваемого раствора в стационарных условиях равномерной диффузии, растворитель  $B$  неподвижен относительно грани кристалла, и движется только растворенное вещество. Если парциальные мольные объемы  $A$  и  $B$  постоянны, то можно показать, что поток  $A$  дается уравнением (I.29)

$$J_A = \frac{D}{y^* \bar{V}_A} \ln \left\{ \frac{N_B^*}{N_{B(s)}} \right\},$$

причем концентрация растворителя  $B$  поддерживается постоянной ( $N_B^*$ ) на расстоянии  $y$  от поверхности кристалла.  $N_{B(s)}$  — концентрация  $B$  на поверхности;  $\bar{V}_A$  — парциальный мольный объем  $A$ . В случае идеальных газов парциальные мольные объемы обоих компонентов равны общему мольному объему и приведенное выше уравнение переходит в выражение

$$J_A = \frac{DN}{y^*} \ln \left\{ \frac{N_B^*}{N_{B(s)}} \right\},$$

которое известно как уравнение Стефана.  $N$  — общая концентрация.

12. Подобные же методы дают следующее выражение (уравнение I.33) для скорости испарения сферической капли жидкости  $A$ , когда пар диффундирует через неподвижный инертный газ  $B$ :

$$J_A = 4\pi DN r_1 \ln \left\{ \frac{N - N_{A(2)}}{N - N_{A(1)}} \right\},$$

где  $N_{A(1)}$  и  $N_{A(2)}$  — концентрации  $A$  на поверхности капли и при  $r \rightarrow \infty$  соответственно.

Если  $N_{B(1)}$  слабо отличается от  $N_{B(2)}$ , как это имеет место, если, например,  $N_A$  везде очень мало по сравнению с  $N_B$ , то уравнение (I.33) переходит в уравнение (I.35):

$$J_A = \frac{(4\pi r_1^2) DN}{r_1 N_{B(1)}} (N_{A(1)} - N_{A(2)}).$$

Чтобы определить величину  $N_{A(1)}$ , необходимо знать скорость процесса испарения на поверхности. Если предположить, что этот процесс описывается уравнением типа (I.36):

$$J_A = 4\pi r_1^2 \alpha \chi k T (N_{A(\infty)} - N_{A(1)})$$

с постоянным  $\alpha$ , то можно исключить  $N_{A(1)}$  из уравнений (I.35) и (I.36) и получить  $J_A$  в виде

$$J_A = 4\pi r_1^2 \left\{ \frac{1}{1/X + 1/Y} \right\} (N_{A(\infty)} - N_{A(2)}),$$

$$\text{где } X = \alpha \chi k T; \quad Y = \frac{DN}{r_1 N_{B(1)}}.$$

Это уравнение было видоизменено Фуксом и другими, предполагавшими, что выражение для потока будет более корректным, если допустить, что диффузии начинается не на поверхности капли, а на определенном расстоянии от нее  $\Delta$ . Результат выражен уравнением (I.39).

### ПРИЛОЖЕНИЕ I.1. ЧИСЛО СТОЛКНОВЕНИЙ В ГАЗЕ

Здесь мы даем количество идеального газа (выраженное в разных единицах), которое сталкивается с  $1 \text{ см}^2$  поверхности в  $1 \text{ сек}$  при постоянных условиях.

Единицы измерения

Масса молекулы $m$ . . . . .	$g$
Молекулярный вес $M$	
Число Авогадро $A_0$	
Температура $T$ . . . . .	$^{\circ}K$
Давление $p$ . . . . .	указано ниже
Газовая постоянная	
в расчете на моль $R$ . . . . .	$\text{эрг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot ^{\circ}K^{-1}$
в расчете на молекулу $k$ . . . . .	$\text{эрг} \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot ^{\circ}K^{-1}$

В секунду на квадратный сантиметр

$$\text{Число молекул} = (2\pi m k T)^{-1/2} p (\text{дин} \cdot \text{см}^{-2}) = 3,53 \cdot 10^{22} p (\text{мм рт. ст.}) / (M T)^{1/2}$$

$$\text{Объем (см}^3\text{)} = 3640 (T/M)^{1/2}$$

$$\text{Число грамм-молей} = (2\pi M R T)^{-1/2} p (\text{дин} \cdot \text{см}^{-2}) = 44,4 (M T)^{-1/2} p (\text{атм})$$

$$\begin{aligned} \text{Масса (граммы)} &= (M/2\pi R T)^{1/2} p (\text{дин} \cdot \text{см}^{-2}) = 44,4 (M/T)^{1/2} p (\text{атм}) = \\ &= 58,3 \cdot 10^{-3} (M/T)^{1/2} p (\text{мм рт. ст.}) \end{aligned}$$

$$\text{Заметим, что } (2\pi m k T)^{-1/2} = 2,635 \cdot 10^{19} (M T)^{-1/2}$$

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1.2. ТЕРМИЧЕСКАЯ АККОМОДАЦИЯ

Рассмотрим молекулу, имеющую температуру  $T_1$ , энергию  $E$ , которая сталкивается с поверхностью (твердой или жидкой), имеющей температуру  $T_s$ , энергию  $E_s$ . Удобно принять  $T_1 > T_s$ . Тогда при отражении сталкивающаяся с поверхностью молекула может принять температуру поверхности или же только частично уравнивать свою температуру с температурой поверхности. В последнем случае коэффициент термической аккомодации равен

$$(E_1 - E_R)/(E_1 - E_s), \quad (I.40)$$

где  $E_R$  — энергия отраженной молекулы.

Коэффициент аккомодации будет равен единице, если отраженная молекула примет ту же температуру, что и температура поверхности. Вопрос, который мы должны сейчас рассмотреть, — каким образом термическая аккомодация связана с вероятностью адсорбции в случае конденсации или испарения. По-видимому, мы не ошибемся, если скажем, что в теории этого вопроса известно очень мало. Мы можем сделать лишь немногим больше, чем просто констатировать следующие возможности:

- а) молекула отражается без термической аккомодации;
- б) молекула отражается после термической аккомодации;
- в) молекула адсорбируется без термической аккомодации;
- г) молекула адсорбируется с термической аккомодацией.

Когда кристалл растет из пара, многие из его молекул удовлетворяют случаю «г» — они принимают температуру поверхности и адсорбируются. Случай «в», т. е. ситуация, когда молекула может адсорбироваться на поверхности, сохраняя при этом свою собственную температуру, кажется невероятным. Такая ситуация иногда постулировалась, но даже если она и осуществляется в действительности, то крайне редко и поэтому не имеет значения для нашего обсуждения.

Случаи «а» и «б» нужно учитывать при обсуждении коэффициента отражения  $\beta$ , т. е. коэффициента, определяющего долю сталкивающихся с поверхностью молекул, которые отражаются не конденсируясь (раздел I.14). В любом частном случае интересно знать, будет ли происходить термическая аккомодация отраженных поверхностью молекул или нет.

Имеются определенные экспериментальные данные по этому поводу. Например, Олти и Маккей [Alt, Maskey, 1935] измерили коэффициент термической аккомодации и коэффициент конденсации на жидкой  $H_2O$  в эксперименте, краткая характеристика которого приведена на табл. VII.3\*. Они нашли, что при величине  $\beta = 0,026$  коэффициент термической аккомодации равен 0,96. Другими словами, хотя почти все сталкивающиеся с поверхностью молекулы отражались, они тем не менее, как правило, приобретали температуру поверхности. Большинство других работ относится к взаимодействию водорода и инертных газов с металлами, т. е. к системам, где не происходит ни испарения, ни конденсации. В некоторых из этих экспериментов были найдены величины коэффициента аккомодации, существенно меньшие единицы.

По этому вопросу имеется также некоторое количество теоретических работ. Лангмюр [Langmuir, 1916], которому принадлежит одно из самых ранних обсуждений, полагал, что обычно происходит полная термическая аккомодация. Хирс и Паунд [Hirth, Pound, 1963, p. 2] опубликовали обзор последних теоретических работ по этому вопросу. Из этого обзора с определенностью следует, что в настоящее время совершенно неясно, будет ли любой конкретный механизм отражения сопровождаться термической аккомодацией или нет. И поэтому никаких дальнейших ссылок на вопрос о термической аккомодации мы при последующем обсуждении теорий коэффициента отражения делать не будем.

\* В этих хорошо известных экспериментах температура поверхности испаряющейся капли воды определялась путем непрерывного измерения поверхностного натяжения. — *Прим. автора.*

### ПРИЛОЖЕНИЕ I.3. ЗАКОН КОСИНУСА

Рассмотрим молекулярно плоскую поверхность жидкости или кристалла. Если жидкость или кристалл испаряются, то важно знать распределение в пространстве траекторий испаряющихся молекул. Если молекулы из газовой фазы сталкиваются с поверхностью, то интересно знать, как соотносятся траектории падающих и отраженных молекул. Оказывается, что при определенных, очень специальных условиях молекулы могут отражаться зеркально. При зеркальном отражении угол падения равен углу отражения, и падающий и отражающийся лучи лежат в плоскости, проходящей через нормаль к поверхности. Зеркальное отражение молекул — довольно редкое явление. Оно может быть исследовано экспериментально только при использовании очень совершенной поверхности.

Обычно отражение, а также испарение, следуют закону косинуса, который мы теперь и рассмотрим. Пусть очень узкий воображаемый цилиндр  $PQ$  помещен в пар. Пусть размеры цилиндра малы по сравнению со средней длиной свободного пробега молекул. Очевидно, что поток молекул, проходящих через цилиндр, будет один и тот же, независимо от ориентации цилиндра.

Теперь пусть один конец цилиндра касается поверхности кристалла, который находится в равновесии с паром, в точке  $P$  (рис. I.11). Пусть  $\theta$  — угол между осью цилиндра и нормалью к поверхности в точке  $P$ . Тогда, согласно закону косинуса, поток молекул, проходящих от поверхности вверх по цилиндру, не зависит от угла  $\theta$ , т. е. не зависит от направления цилиндра в пространстве. Если это условие не выполняется, то функция распределения молекул в паре не будет одной и той же на поверхности и в объеме пара. Следовательно, по крайней мере к насыщенному пару закон косинуса приложим.

Здесь естественно возникает вопрос, почему этот закон называется законом косинуса. Обычно величину потока испаряющихся молекул относят к единице площади

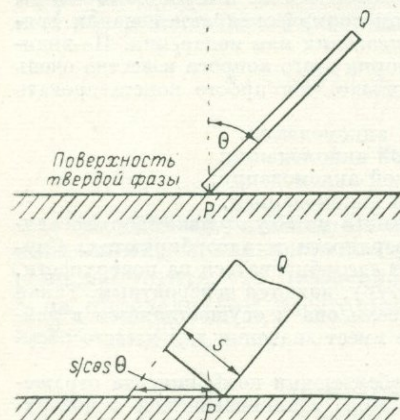


Рис. I.11. Иллюстрация закона косинуса.

испаряющейся поверхности. Поскольку цилиндр поворачивается, он «видит» увеличивающуюся с увеличением угла  $\theta$  площадь поверхности, которая равна  $S/\cos \theta$ , где  $S$  — площадь поперечного сечения цилиндра. Поток испаряющихся молекул на единицу площади кристалла будет, следовательно, равен постоянному потоку молекул по цилиндру, деленному на  $S/\cos \theta$ . Таким образом, он пропорционален  $\cos \theta$ . Закон косинуса выполняется и в случае излучения света твердой поверхностью.

Возможно, самым простым подтверждением закона косинуса является тот факт, что направления отраженных или испаряющихся молекул случайно распределены в свободной полусфере. Вероятность того, что направление молекулы будет лежать в телесном углу  $d\omega$ , пропорциональна только  $d\omega$  и не зависит от направления.

Закон косинуса справедлив также и для отражения молекул газа от твердой поверхности (что отличается от случая пара, который может конденсироваться в кристалл). Интересно отметить, что в этом случае закон косинуса можно вывести либо из случайного, либо из зеркального отражения. В последнем случае из-за случайной ориентации траекторий падающих молекул зеркальное отражение также приведет к случайному распределению направлений отраженных молекул.

Хирс и Паунд [Hirth, Pound, 1963, p. 9] указывали, что в случае кристалла, находящегося в равновесии со своим паром, закон косинуса следует из второго закона термодинамики.

## ПРИЛОЖЕНИЕ I.4. ПРОСТАЯ ДВУХСТАДИЙНАЯ КИНЕТИКА

Рассмотрим приложение простой модели гетерогенных химических реакций Хиншельвуда — Ленгмюра к росту и испарению кристаллов или жидкости в паровой фазе.

Поток адсорбирующихся молекул можно выразить в виде

$$\text{Поток адсорбции} = \beta \chi p = k_1 p, \quad (\text{I.41})$$

где  $\beta$  (коэффициент отражения), а следовательно, и  $k_1$  полагаются постоянными.

Можно также предположить, что доля поверхности, покрытой адсорбированными молекулами, очень мала, так что нет необходимости вводить множитель, характеризующий долю свободной поверхности.

Поток вновь испаряющихся из адсорбированного слоя молекул дается выражением

$$\text{Поток реиспарения} = k_2 N_{ad}, \quad (\text{I.42})$$

где  $N_{ad}$  — число адсорбированных молекул на единицу площади поверхности в стационарном состоянии;  $k_2$  — константа.

В общем закон, управляющий переходом молекул из адсорбированного слоя в решетку, может иметь очень сложную форму. Мы однако будем здесь обсуждать очень простой случай, когда скорость встраивания молекул в решетку прямо пропорциональна  $N_{ad}$ , т. е.

$$\text{Поток адсорбированных молекул в решетку} = k_3 N_{ad}, \quad (\text{I.43})$$

где  $k_3$  — тоже константа.

Мы предположим также, что скорость обратного процесса постоянна, т. е.

$$\text{Поток из решетки в адсорбционный слой} = k_4. \quad (\text{I.44})$$

Для стационарного состояния адсорбционного слоя необходимо, чтобы

$$k_1 p + k_4 = (k_2 + k_3) N_{ad} \quad (\text{I.45})$$

или

$$N_{ad} = \frac{k_4 + k_1 p}{k_2 + k_3}. \quad (\text{I.46})$$

Тогда полная результирующая скорость роста дается выражением

$$J = k_3 N_{ad} - k_4 = \frac{k_1 k_3 p - k_2 k_4}{k_2 + k_3}. \quad (\text{I.47})$$

Когда  $p = p_\infty$ ,  $J = 0$  или

$$k_2 k_4 = k_1 k_3 p_\infty. \quad (\text{I.48})$$

Уравнения (I.47) и (I.48) дают

$$J = \frac{k_1 k_3 (p - p_\infty)}{k_2 + k_3},$$

и поскольку  $k_1 = \beta \chi$ , имеем

$$J = \frac{k_3 \beta \chi}{k_2 + k_3} (p - p_\infty). \quad (\text{I.49})$$

Отсюда получаем

$$\alpha = \frac{k_3 \beta}{k_2 + k_3},$$

т. е. коэффициент  $\alpha$  постоянен. Не нужно думать, что рост кристаллов следует такому простому механизму, хотя заключение, что  $\alpha = \text{const}$ , как будет показано ниже, близко к действительности в случае роста многих реальных кристаллов. Однако полезно сравнить описанный механизм с более сложными процессами роста, обсуждаемыми в гл. VI. Заметим, что Уайли [Wyllie, 1949] использовал эту модель при обсуждении своих экспериментов по испарению жидкостей.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ДАВЛЕНИЕ  
ПАРА МАЛЫХ КАПЕЛЬ

**II.1. Поверхностное натяжение.** Это хорошо известное свойство жидкостей. Оно имеет размерность силы на единицу длины. Если жидкость находится в прямоугольном сосуде шириной  $x$  (см), то поверхностное натяжение  $\sigma$  вызывает силу  $x\sigma$  (дин), действующую на противоположные стенки сосуда. Поверхностное натяжение, умноженное на площадь, имеет размерность энергии и равно изотермической работе, которая необходима, чтобы создать в объемной жидкости поверхность данной площади при постоянной температуре. Поскольку изотермическая работа равна изменению свободной энергии системы, величина  $\sigma$  равна поверхностной свободной энергии на единицу площади образуемой поверхности. С другой стороны, поверхностная свободная энергия равна разности между общей свободной энергией системы, включающей поверхность, и общей свободной энергией того же объема жидкости, не имеющего поверхности.

Физический механизм, посредством которого можно создать поверхность в объемной жидкости, лучше всего можно уяснить для случая сферической поверхности. Ниже будет детально рассмотрено соотношение между работой образования, поверхностным натяжением, свободной энергией и свободной энтальпией.\*

**II.2. Сферическая капля жидкости. Уравнение Томсона.** Благодаря существованию поверхностного натяжения давление внутри капли жидкости больше внешнего. Химический потенциал и давление пара капли будут, следовательно, больше, чем для той же жидкости, имеющей плоскую поверхность, поскольку в общем

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v, \quad (\text{II.1})$$

где  $\mu$  — химический потенциал;  $v$  — объем в расчете на молекулу в жидкости;  $p$  — общее давление.

\* Для изохорно-изотермического и изобарно-изотермического потенциалов автор использует названия «силовая функция» и «функция Гиббса». Мы заменили их более употребительными в современной литературе названиями «свободная энергия» и «свободная энтальпия». — *Прим. перев.*

Рассмотрим разность химических потенциалов между каплей и объемной жидкостью, имеющей плоскую поверхность, в атмосфере инертного газа под общим давлением  $\Pi$ . Чтобы определить эту разность, перенесем обратимо бесконечно малое количество жидкости из объемной фазы в каплю. Этот перенос включает обратимое сжатие переносимой жидкости от давления  $\Pi$  до давления  $\Pi + \Delta\Pi$ , где  $\Delta\Pi$  — избыточное давление внутри капли, связанное с поверхностным натяжением  $\sigma$ . Результирующее изменение химического потенциала согласно уравнению (II.1) получим интегрированием  $v dp$  от  $\Pi$  до  $\Pi + \Delta\Pi$ , т. е. разность химических потенциалов между каплей и жидкостью

$$\mu_d - \mu_\infty = \int_{\Pi}^{\Pi + \Delta\Pi} v dp, \quad (\text{II.2})$$

где  $\mu_d, \mu_\infty$  — химические потенциалы в капле и объемной жидкости соответственно.

Согласно элементарным механическим соображениям, избыточное давление внутри капли  $\Delta\Pi$ , возникающее из-за поверхностного натяжения, равно  $2\sigma/r_i$ \*, где  $r_i$  — радиус капли, содержащей  $i$  молекул.

Следовательно, если жидкость полагать несжимаемой, т. е. если  $v$  постоянно, интегрирование правой части уравнения (II.2) даст

$$\mu_d - \mu_\infty = 2\sigma v/r_i. \quad (\text{II.3})$$

Разность химических потенциалов капли и объемной жидкости должна быть равна разности химических потенциалов паров, с которыми они находятся в равновесии, а последняя в свою очередь равна  $kT \ln(p/p_\infty)$ , где  $k$  — газовая постоянная в расчете на молекулу;  $p$  и  $p_\infty$  — давление паров капли и объемной жидкости соответственно.

Тогда

$$\mu_d - \mu_\infty = kT \ln \frac{p}{p_\infty} \quad (\text{II.4})$$

и

$$kT \ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{2\sigma v}{r_i}. \quad (\text{II.5})$$

\* Рассмотрим, например, жидкость, которая накачивается внутрь сферического баллона, имеющего натяжение  $\sigma$  в своей оболочке. Работа, производимая насосом, равна  $\Delta\Pi v di$ , где  $di$  — число перенесенных молекул, а работа, производимая жидкостью, растягивающей стенки баллона, равна  $\frac{\sigma dO_i}{di} di$ . Но по уравнению (14, стр. 51)

$$\sigma \frac{dO_i}{di} = \frac{2\sigma v}{r_i}.$$

Приравняв обе работы, получаем

$$\Delta\Pi = \frac{2\sigma}{r_i}.$$

Прим. автора.

Этот важный результат и известен под названием уравнения Томсона.

Другой вывод этого уравнения иллюстрируется рис. II.1. В сосуде *A* находится капля жидкости. Газовая фаза состоит из пара при равновесном парциальном давлении капли  $p$  и инертного газа; общее давление газовой фазы  $\Pi$ . Сосуд *B* содержит объемную жидкость, имеющую плоскую поверхность. Газовая фаза состоит из пара с равновесным парциальным давлением  $p_\infty$  и инертного газа; общее давление также равно  $\Pi$ . Насос *II* забирает объемную жидкость из сосуда *B* и накачивает ее через тонкую трубку внутрь капли из сосуда *A*.

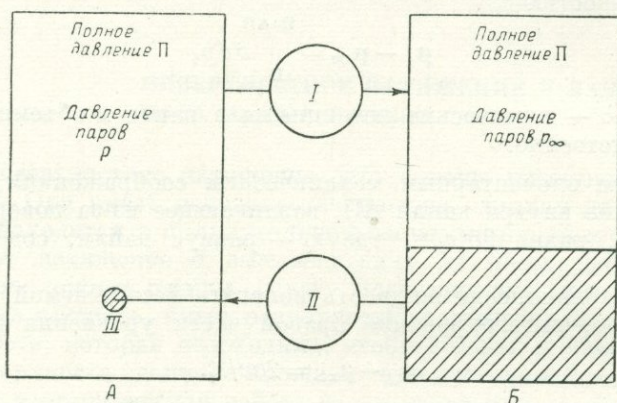


Рис. II.1. Вывод уравнения Томсона.

*I* — устройство с полупроницаемыми мембранами; *II* — насос; *III* — капля.

в сосуде *A*. Полагая жидкость совершенно несжимаемой, обратимую работу этого процесса в расчете на молекулу можем записать в виде

$$v \left\{ \left( \Pi + \frac{2\sigma}{r_i} \right) - \Pi \right\} = \frac{2\sigma v}{r_i}. \quad (\text{II.6})$$

Устройство *I* через полупроницаемую мембрану отбирает пар при парциальном давлении  $p$  из сосуда *A* и перемещает его в сосуд *B* при парциальном давлении  $p_\infty$ . Обратимая работа в расчете на молекулу, высвобождаемая устройством в этом процессе, равна

$$kT \ln(p/p_\infty). \quad (\text{II.7})$$

Насос работает с такой скоростью, что поддерживает в обоих сосудах постоянные условия. Весь процесс представляет собой изотермический обратимый цикл, результирующая работа равна нулю и, следовательно,

$$kT \ln(p/p_\infty) = \frac{2\sigma v}{r_i},$$

т. е. мы получили снова уравнение Томсона — уравнение (II.5).

Используя выражение (II.4), мы можем записать уравнение Томсона в виде

$$\mu_d - \mu_\infty = \frac{2\sigma v}{r_i}. \quad (\text{II.8})$$

Уравнение (II.8) термодинамически точно, если жидкость несжимаема; уравнение Томсона точно, если предположить, что пар ведет себя как идеальный газ. Этот способ вывода уравнения Томсона имеет преимущества перед большинством других способов, так как объемы и поверхности капли и объемной жидкости остаются постоянными.

Химические потенциалы  $\mu_\infty$ ,  $\mu_d$ , определенные выше, соответствовали одному и тому же общему давлению  $\Pi$  над каплей и над объемной жидкостью. Если провести то же доказательство для случая, когда сосуды  $A$  и  $B$  содержат только чистый пар при давлении  $p$  и  $p_\infty$  соответственно, без добавок инертного газа, то получим

$$\mu_d - \mu_\infty = \frac{2\sigma v}{r_i} + (p_\infty - p)v \quad (\text{II.9})$$

или

$$\bar{A}_d - \bar{A}_\infty = \frac{2\sigma v}{r_i}, \quad (\text{II.10})$$

где  $\bar{A}_d$ ,  $\bar{A}_\infty$  — парциальные молярные свободные энергии вещества в капле и в объемной жидкости соответственно в присутствии их чистых паров.

Поскольку членом уравнения (II.9)  $(p_\infty - p)v$  обычно можно пренебречь, различие между  $\mu_d - \mu_\infty$  и  $\bar{A}_d - \bar{A}_\infty$  не имеет практического значения.

**II.3. Полная свободная энтальпия образования капли из объемной жидкости.** Если  $di$  молекул перенести из объемной жидкости в каплю, причем и капля и объемная жидкость находятся при одинаковом общем давлении (большем, чем давление паров), то получим суммарное изменение свободной энтальпии

$$(\mu_d - \mu_\infty) di = \frac{2\sigma v di}{r_i}. \quad (\text{II.11})$$

Следовательно, образование всей капли из объемной жидкости сопровождается изменением полной свободной энтальпии

$$\Delta G_i = \int_0^i (\mu_d - \mu_\infty) di = \int_0^i \frac{2\sigma v di}{r_i}, \quad (\text{II.12})$$

где  $i$  — общее число молекул в капле.

Используя уравнение (14) со стр. 51, получаем

$$\Delta G_i = \sigma O_i, \quad (\text{II.13})$$

где  $O_i$  — площадь поверхности капли;  $\Delta G_i$  — полная или суммарная свободная энтальпия образования капли. В дальнейшем мы будем ее называть «полной свободной энтальпией образования». Часто эту величину называют также «свободной энергией образования».

В приведенном выше доказательстве мы полагали, что поверхностное натяжение  $\sigma$  постоянно независимо от размера капли. Если же, что очень вероятно, поверхностное натяжение непостоянно для очень малых капель, то свободная энтальпия образования

больших каплей будет иметь вид  $\sigma O_i + \text{const}$ , причем  $\mu_d - \mu_\infty = \sigma \frac{dO_i}{di}$ .

Если капля образуется из объемной жидкости при условиях, когда каждая из них находится при своем собственном давлении насыщенных паров, то, использовав уравнение (II.10), мы придем к результату

$$\sigma O_i = \Delta A_i, \quad (\text{II.14})$$

где  $\Delta A_i$  — полная свободная энергия образования капли из объемной жидкости при таких условиях давления.

Фактически, какими бы ни были давления над каплей и объемной жидкостью (которую полагаем несжимаемой),  $\sigma O_i$  всегда равно  $\Delta A_i$ . Только когда капля и объемная жидкость находятся при одном и том же общем давлении,  $\sigma O_i = \Delta A_i = \Delta G_i$ . При условиях, обычно встречающихся на практике, численная разница между  $\Delta A_i$  и  $\Delta G_i$  пренебрежимо мала, и обычно полагают, что  $\sigma O_i = \Delta G_i$  при любых условиях.

Рассмотрим теперь поверхностную энергию образования капли. Поскольку в общем

$$A = E + T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_v \quad (\text{II.15})$$

(где  $E$  — внутренняя энергия;  $A$  — свободная энергия), то поверхностная энергия образования капли на единицу площади  $E$  может быть получена из уравнения

$$\sigma = E + T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_v. \quad (\text{II.16})$$

Таким образом,  $E$  можно определить, зная  $\sigma$  и его температурный коэффициент.

Величина  $\Delta A_i$  была определена выше как полное изменение свободной энергии при образовании капли из объемной жидкости. Эту величину нужно отличать от величины  $f^{(S)}$ , которая обсуждалась Херрингом [Herring, 1953] и Толменом [Tolmen, 1948] вслед за Гиббсом [Gibbs, 1928] и названа ими свободной поверхностной энергией на единицу площади. Из их определения  $f^{(S)}$  следует, что

$$f^{(S)} = \sigma + \sum_h \Gamma_h \mu_h, \quad (\text{II.17})$$

где  $\Gamma_h$  — поверхностная концентрация компонента  $h$ , определенная особым образом;  $\mu_h$  — химический потенциал компонента как в объемной, так и в поверхностной фазах.

При образовании капли из жидкости полное изменение свободной энергии складывается из двух частей: выигрыша в энергии  $f^{(S)}$ , связанного с образованием поверхности, и понижения энергии объемной фазы  $\sum_h \Gamma_h \mu_h$  (которое связано со способом определения  $\Gamma_h$ ). Общее изменение свободной энергии равно, следовательно,  $f^{(S)} - \sum_h \Gamma_h \mu_h$ , и по уравнению (II.17) это равно  $\sigma$ . Это согласуется

с полученным нами выше уравнением (II.14). В случае однокомпонентной системы  $\Gamma$  фактически равно нулю, поскольку представляет собой разность плотности между поверхностной и объемной фазами. Поэтому различие между  $f^{(S)}$  и полным изменением свободной энергии по меньшей мере несущественно для нашего обсуждения.

## ТЕОРИЯ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКИХ КАПЕЛЬ ИЗ ПАРА

В этом разделе мы рассмотрим классическую теорию зародышеобразования жидких капель из пара. В общем рассмотрение будет проведено по методу Френкеля [1946]. Однако величина функции распределения равновесных кластеров\* будет получена как термодинамическим, так и кинетическим способом (раздел II.6). Равновесная функция распределения  $N_i$  вводится в основное дифференциальное уравнение (II.47) как интегрирующий множитель, а не тем способом, который использовал Френкель. В конце раздела мы обсудим методы Курта (Kuhrt), Лоте и Паунда (Lothe, Pound) для расчета важных членов в выражении для свободной энтальпии образования критического кластера, не учтенных Френкелем (раздел II.10). Развиваемые в последнее время Каном и Хиллардом (Cahn, Hilliard, 1958, 1959) методы расчета поверхностной свободной энтальпии мы обсуждать не будем.

**II.4. Теория конденсации Беккера — Дёринга.** Повышенное давление паров над малыми каплями тесно связано с трудностью образования зародышей жидкой фазы в пересыщенном паре. Капли, давление паров которых равно давлению пересыщенного пара, находящегося в контакте с ними, могут быть названы «зародышами», имеющими «критические» размеры. Любая капля большего размера будет, как правило, расти путем присоединения молекул. Любая капля меньшего размера будет стремиться испаряться и в конце концов вообще исчезнет.

Чтобы объяснить, каким образом в присутствии пересыщенного пара капля может дорастать до критического размера и перерастать его, обычно постулируют следующий механизм. Очень маленькая капля, размером ниже критического, имеет большую тенденцию терять молекулы путем испарения, чем присоединять их путем конденсации, поскольку ее давление насыщенных паров слишком высоко. Иногда, однако, совершенно случайно, капля может присоединить больше молекул, чем потерять. Это, конечно, очень маловероятно, однако можно предполагать, что последовательность таких маловероятных событий приведет к увеличению размеров капли до критического и выше него. Вся операция крайне маловероятна, но если пересыщение достаточно велико, такие события могут происходить достаточно часто, чтобы вызвать заметную скорость образования критических зародышей и, следовательно, заметную скорость конденсации.

Это довольно грубое описание механизма, который был развит в количественную теорию и обсуждается ниже. Главная заслуга в развитии этой теории принадлежит Беккеру и Дёрингу (Becker, Döring, 1935), хотя частично их концепция основана на более ранних работах Фольмера (Volmer, 1926) и других исследователей.

Теория Беккера — Дёринга была пересмотрена Зельдовичем [1942] и Френкелем [1945, гл. VII]. Полученное уравнение лишь

\* Определение Кластера см. на стр. 50. — *Прим. автора.*

немногим отличается от уравнения Беккера — Дёринга, хотя метод вывода совершенно иной. Беккер [Becker, 1949] обратил внимание на существенные дефекты теории, которые были затем исправлены Куртом [Kuhrt, 1952], Лоте и Паундом [Lothe, Pound, 1962].

Даннинг также способствовал выяснению этого вопроса. В своей работе [Dunning, 1955, стр. 155 и др.] он изложил метод Курта в более простой форме.

В последующем обсуждении мы будем использовать название «кластер» для обозначения агрегатов молекул, которые в приведенном выше грубом описании процесса конденсации именовались каплями. Пусть зародыш или критический кластер содержит  $n$  молекул. Тогда по уравнению Томсона (II.5)

$$kT \ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{2\sigma v}{r_n}, \quad (\text{II.18})$$

где  $p$  — общее давление пара;  $r_n$  — радиус критического кластера.

**II.5. Некоторые предварительные расчеты.** Ниже сведены уравнения, необходимые для дальнейшего рассмотрения теории. Уравнения (1—4) — простые геометрические соотношения для кластеров, которые полагаются сферическими. Уравнение (5) — уравнение Томсона, а уравнения (6—15) основываются на уравнении Томсона.

#### I. Математические соотношения для сферического кластера:

1.  $i = (4\pi/3v) r_i^3;$
2.  $r_i = (3v/4\pi)^{1/3} i^{1/3};$
3.  $O_i = 4\pi r_i^2 = (4\pi)^{1/3} (3v)^{2/3} i^{2/3};$
4.  $i = (4\pi)^{-1/2} (3v)^{-1} O_i^{3/2}.$

#### II. Уравнения, основанные на уравнении Томсона:

5.  $\mu_i - \mu_\infty = kT \ln (p_i/p_\infty) = 2\sigma v/r_i =$   
 $= 2\sigma v (4\pi/3v)^{1/3} i^{-1/3},$

где  $p_i$  — давление паров  $i$ -кластера.

6.  $\mu_i - \mu_n = kT \ln \frac{p_i}{p} = 2\sigma v \left\{ \frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_n} \right\};$
7.  $\mu_n - \mu_\infty = kT \ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{2\sigma v}{r_n} = 2\sigma v \left( \frac{4\pi}{3v} \right)^{1/3} n^{-1/3};$
8.  $O_n = \frac{16\pi\sigma^2 v^2}{[kT \ln (p/p_\infty)]^2}$  (из уравнений 3 и 7);
9.  $ikT \ln (p_i/p_\infty) = 2\sigma O_i/3i$  (исключаем  $v$  из уравнений 5 и 3);
10.  $nkT \ln (p/p_\infty) = 2\sigma O_n/3n$  (см. уравнение 9);
11.  $\Delta G_i^* = \sigma O_i - ikT \ln (p/p_\infty);$
12.  $\Delta G_n^* = \sigma O_n/3$  (используем уравнения 10 и 11 и заменяем  $i$  на  $n$ , где это необходимо);

$$13. \Delta G'_n = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3 [kT \ln(p/p_\infty)]^2} \text{ (используем уравнения 8 и 12);}$$

$$14. \frac{dO_i}{di} = \frac{2v}{r_i} \text{ (используем уравнения 1 и 3);}$$

$$15. \frac{d^2O_i}{di^2} = -\frac{2}{3} v \left(\frac{4\pi}{3v}\right)^{1/3} i^{-4/3} \text{ (используем уравнения 14 и 2).}$$

В табл. II.1 дано сопоставление обозначений, используемых нами, с обозначениями, которыми пользовались Беккер, Дёринг и Френкель (полный список наших обозначений дан в начале книги).

ТАБЛИЦА II.1. СОПОСТАВЛЕНИЕ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Понятия	Беккер и Дёринг	Френкель	Наши обозначения
Число $i$ -кластеров в единице объема (в неравновесном состоянии) . . . . .	$Z_i$	$f_g$	$f_i$
То же, в равновесном состоянии . . . . .	—	$N_g$	$N_i$
Суммарная поверхность всех $i$ -кластеров на единицу объема . . . . .	$Z'_i$	—	$f_i O_i$
Поверхность одного $i$ -кластера . . . . .	—	$s_g$	$O_i$
Число молекул в кластере . . . . .	$v$	$g$	$i$
Число молекул в кластере критического размера . . . . .	—	$g^*$	$n$
Поток конденсации . . . . .	$a_0$	$\beta$	$j_c$
Поток испарения . . . . .	$q_0$	$\alpha_g$	$j_e$
Отношение $j_c/j_e$ . . . . .	$\beta_0$	—	$j_c/j_e$
Поток кластеров . . . . .	—	$I_g$	$I_i$
Стационарный поток кластеров . . . . .	$J$	$I$	$I$
Объем на молекулу в жидкости . . . . .	—	$v_B$	$v$
Химические потенциалы:			
объемной жидкости . . . . .	—	$\Phi_B$	$\mu_\infty$
одиночных молекул газовой фазы . . . . .	—	$\Phi_A$	$\mu_1$
$i$ -кластера в газовой фазе . . . . .	—	—	$\Phi_i$
$\sigma O_n/3$ . . . . .	—	$\Delta \Phi (g)$	$\Delta G'_n$

**II.6. Распределение кластеров в пересыщенном паре.** В этом разделе мы выведем функцию распределения, дающую концентрацию  $N_i$  кластеров в зависимости от  $i$  — числа молекул в кластере, для пара, который не пересыщен и находится в полном термическом и механическом равновесии. Будут использованы два различных метода вывода: термодинамический и второй, который в основном является кинетическим. Оба дают функции сходного вида.

*Термодинамический метод.* Пар в полном механическом и термическом равновесии состоит главным образом из отдельных молекул. Но в равновесии с ними будет присутствовать очень небольшое количество двойных молекул, еще меньшее тройных и прогрессивно уменьшающееся количество кластеров из 4, 5, 6 молекул и т. д. Пусть  $N_i$  — концентрация (число кластеров на единицу объема)

кластеров, содержащих  $i$  молекул ( $i$ -кластеры). Величины  $N_i$  должны быть такими, чтобы  $i$ -кластеры находились в равновесии с единичными молекулами и со всеми другими кластерами, имеющими различные значения  $i$ . Равновесие между  $i$ -кластерами и единичными молекулами можно представить уравнением

$$iC_1 \rightleftharpoons C_i, \quad (\text{II.19})$$

где  $C_1, C_i$  — химические символы единичных молекул и  $i$ -кластеров соответственно.

Исходя из этого уравнения, Френкель исследовал методом статистической механики концентрации  $N_i$   $i$ -кластеров в паровой фазе при равновесии. Ту же проблему мы рассмотрим ниже с термодинамической точки зрения.

Для химического равновесия между единичными молекулами и  $i$ -кластерами необходимо, чтобы

$$\varphi_i = i\mu_1, \quad (\text{II.20})$$

где  $\varphi_i$  — химический потенциал  $i$ -кластеров при их равновесной концентрации  $N_i$  в паровой фазе, т. е.

$$\varphi_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p}; \quad (\text{II.21})$$

$G$  — полная свободная энтальпия паровой фазы;  $N_i$  — полное число  $i$ -кластеров (нужно различать  $\varphi_i$  и  $\mu_i$  раздела II.2 — химический потенциал единичных молекул пара, находящегося в равновесии с одним неизменным  $i$ -кластером или каплей);  $\mu_1$  — химический потенциал единичных молекул при равновесной концентрации  $N_1$  в газовой фазе, т. е.

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial G}{\partial N_1} \right)_{T, p}. \quad (\text{II.22})$$

Чтобы определить величину  $\varphi_i$ , мы выполним следующий цикл обратимых операций, исходя из пара при давлении  $p$  и концентрации  $N$  молекул (включая кластеры) на  $1 \text{ см}^3$ :

а) извлечем небольшое число  $i$ -кластеров при их парциальной концентрации  $N_i$  в паровой фазе, причем полное давление паровой фазы на этой и всех последующих стадиях поддерживается постоянным. При этом полная свободная энтальпия не изменится. Затем разъединим кластеры на отдельные молекулы при концентрации в паровой фазе  $N_1$ . Из уравнения (II.20) следует, что при этом полная свободная энтальпия снова не изменится. Если  $\Delta G(a)$  — изменение полной свободной энтальпии на стадии (а), то

$$\Delta G(a) = 0;$$

б) изменим концентрацию единичных молекул от  $N_1$  до  $N_\infty$  ( $N_\infty$  — концентрация насыщенного пара, который равновесен с объемной жидкостью при той же температуре). Изменение полной свободной энтальпии на один  $i$ -кластер равно

$$\Delta G(b) = ikT \ln(N_\infty/N_1); \quad (\text{II.23})$$

в) переведем пар в жидкость при давлении  $p_{\infty}$

$$\Delta G(\varrho) = 0;$$

г) разделим объемную жидкость на сферические изолированные  $i$ -кластеры. По уравнению (II.13) получим

$$\Delta G(\varrho) = \sigma O_i;$$

д) переведем  $i$ -кластеры в газовую фазу, состоящую из  $i$ -кластеров при концентрации  $N$  (это полностью воображаемое состояние). Пусть  $\Delta G(\vartheta) = \xi_i$ . Величину  $\xi_i$  обсудим позже;

е) изменим концентрацию от  $N$  до  $N_i$  ( $N_i$  — парциальная концентрация  $i$ -кластеров в первоначальной газовой фазе) и возвратим кластеры в первоначальную фазу. Изменение полной свободной энтальпии равно

$$\Delta G(e) = kT \ln(N_i/N).$$

Описанные выше операции составляют обратимый цикл, для которого суммарное изменение свободной энтальпии должно быть равно нулю. Следовательно,

$$ikT \ln(N_{\infty}/N_1) + \sigma O_i + \xi_i + kT \ln(N_i/N) = 0. \quad (\text{II.24})$$

Это выражение можно переписать в виде

$$N_i = \exp \left[ -\frac{1}{kT} \left\{ \sigma O_i - ikT \ln \frac{N_1}{N_{\infty}} + \xi_i - kT \ln N \right\} \right] \quad (\text{II.25})$$

или

$$N_i = N \exp \left[ -\frac{1}{kT} \left\{ \sigma O_i - ikT \ln \frac{N_1}{N_{\infty}} + \xi_i \right\} \right]. \quad (\text{II.26})$$

В уравнениях (II.25—II.26)  $N_i$  получено как функция  $i$  с помощью термодинамических рассуждений. Можно показать, что та же форма функции распределения может быть получена из более прямых кинетических соображений, причем из термодинамики используется только уравнение Томсона.

*Кинетический метод.* При равновесии скорость превращения  $(i-1)$ -кластера в  $i$ -кластер путем конденсации единичной молекулы равна скорости превращения  $i$ -кластера в  $(i-1)$ -кластер путем испарения, т. е.

$$j_c N_{i-1} O_i = j_e N_i O_i, \quad (\text{II.27})$$

где  $j_c$ ,  $j_e$  — потоки конденсации и испарения соответственно. \* Это дает

$$N_{i-1}/N_i = j_e/j_c. \quad (\text{II.28})$$

\* Может показаться, что  $O_i$  в левой части уравнения более правильно было бы записать в виде  $O_{i-1}$ , как в уравнении (II.62), приведенном ниже. Однако Фольмер [Volmer, 1939, стр. 122] указывал, что можно выделить поверхность, расположенную вблизи и снаружи от реальной поверхности сферической капли, которая является границей силового поля. Эта критическая граница как для конденсации, так и для испарения. Конденсирующиеся молекулы находятся внутри капли, если их центры тяжести лежат внутри этой границы. Обратное справедливо для испарения.  $O_i$  является границей, общей для обоих процессов. — Прим. автора.

Рассмотрим теперь такие величины  $i$ , близкие к  $n$ , для которых можно записать

$$N_{i-1}/N_i \rightarrow 1$$

Тогда

$$\frac{N_{i-1}}{N_i} \approx 1 - \frac{d \ln N_i}{di} \quad (\text{II.29})$$

и

$$\frac{j_e}{j_c} \approx 1 + \ln \frac{j_e}{j_c}, \quad (\text{II.30})$$

так что

$$\frac{d \ln N_i}{di} = - \ln \frac{j_e}{j_c}. \quad (\text{II.31})$$

Полагая, что конденсация и испарение происходят по прямому механизму (раздел I.13), получаем

$$j_e/j_c = p_i/p. * \quad (\text{II.32})$$

Но по уравнению Томсона (II.5)

$$kT \ln (p_i/p_\infty) = 2\sigma v/r_i. \quad (\text{II.33})$$

Тогда уравнения (II.31—II.33) дают

$$\frac{d \ln N_i}{di} = - \frac{1}{kT} \left\{ \frac{2\sigma v}{r_i} + kT \ln \frac{p}{p_\infty} \right\}. \quad (\text{II.34})$$

Используя уравнение (14) со стр. 51, проинтегрируем уравнение (II.34) и получим

$$N_i = \exp \left[ - \frac{1}{kT} \left\{ \sigma O_i - ikT \ln \frac{p}{p_\infty} + \text{const} \right\} \right], \quad (\text{II.35})$$

где const — постоянная интегрирования.

Уравнение (II.35) будет тем же, что и (II.25), если

$$\text{const} = \xi_i - kT \ln N.$$

Следовательно, константу в уравнении (II.35) можно записать как

$$\text{const} = \zeta - kT \ln N. \quad (\text{II.36})$$

Величина  $\zeta$  постоянна, тогда как  $\xi_i$ , возможно, меняется с изменением  $i$ . Удобно сохранить разные символы для  $\zeta$  и  $\xi_i$  для разных, независимых друг от друга методов вывода уравнений (II.26) и (II.38). Уравнение (II.35) можно теперь записать в виде

$$N_i = \exp \left[ - \frac{1}{kT} \left\{ \sigma O_i - ikT \ln \frac{p}{p_\infty} + \zeta - kT \ln N \right\} \right] \quad (\text{II.37})$$

и

$$N_i = N \exp \left[ - \frac{1}{kT} \left\{ \sigma O_i - ikT \ln \frac{p}{p_\infty} + \zeta \right\} \right]. \quad (\text{II.38})$$

\*  $p_i$  — давление паров  $i$ -кластера;  $p$  — общее давление паров. — Прим. автора.

Уравнения (II.26 и II.38) фактически идентичны. Они были выведены двумя независимыми методами, но оба дают величину  $N_i$  как функцию от  $i$ .

Для удобства положим

$$\sigma O_i - ikT \ln(N_i/N_\infty) + \xi_i = \Delta G_i. \quad (\text{II.39})$$

Тогда

$$N_i = N \exp(-\Delta G_i/kT). \quad (\text{II.40})$$

Отсюда следует, что  $\Delta G_i$  равно разности свободных энтальпий, соответствующих концентрациям  $N_i$  и  $N$ .

Френкель принимал, что  $\Delta G_i = \sigma O_i - ikT \ln(N_i/N_\infty)$  или, другими словами, считал  $\xi_i = 0$  или  $\zeta = 0$ . Его метод вывода  $\Delta G_i$  напоминает в принципе первый метод, описанный выше, но существенно отличается в деталях. Трудно в точности уяснить, как именно он оправдывал свои предположения. Беккер и Дёринг также принимали  $\Delta G_i = \sigma O_i - ikT \ln(N_i/N_\infty)$ .

Что  $\xi_i$  не может быть равным нулю, становится ясно сразу же, как только мы вспомним, что  $\xi_i$  — изменение свободной энтальпии при растворении  $i$ -кластеров в паровой фазе при концентрации  $N$ , равной суммарной концентрации молекул в данном эксперименте. Но разные эксперименты могут проводиться при разных, совершенно произвольных концентрациях  $N$ . Реальное изменение свободной энтальпии на этой стадии будет, следовательно, с необходимостью различаться от эксперимента к эксперименту, и не может быть равно нулю в каждом случае. Величина  $\xi_i$  должна включать выражение  $kT \ln N$ , учитывающее изменение свободной энтальпии с изменением общего давления, как это и будет показано позднее в разделе II.10. Величина  $\xi_i - kT \ln N$  равна разности свободной энтальпии стационарных кластеров и кластеров при единичной концентрации. Эта величина, очевидно, постоянная и не зависит от  $N$ . Поэтому можно написать

$$\sigma O_i - ikT \ln \frac{N_i}{N_\infty} = \Delta G'_i. \quad (\text{II.41})$$

Таким образом, уравнение (II.40) принимает вид

$$N_i = N \exp(-\Delta G'_i/kT). \quad (\text{II.42})$$

Беккер (Becker, 1949) установил, что величина  $\xi_i$  в ранних теориях не учитывалась.

Вопрос о величинах  $\xi_i$  и  $\zeta$  будет вновь рассмотрен в разделах II.9 и II.10. Но в следующих разделах теория конденсации будет излагаться на базе уравнений (II.41) и (II.42).

В случае критического кластера, согласно уравнению (12) со стр. 50,

$$\Delta G'_n = \frac{1}{3} \sigma O_n. \quad (\text{II.43})$$

Тогда

$$N_n = N \exp\left[-\frac{\sigma O_n}{3kT}\right]. \quad (\text{II.44})$$

Общая концентрация кластеров всех классов очень мала по сравнению с количеством единичных молекул. Поэтому обычно вместо  $N_1$  используют  $N$ , и мы также будем пользоваться этим приближением в следующих разделах.

**II.7. Расчет скорости конденсации.** Можно предположить, что в пересыщенном паре в процессе конденсации присутствуют кластеры всех размеров, причем они постоянно теряют или приобретают молекулы. Но при этом число  $i$ -кластеров, которые превращаются за определенное время в  $(i + 1)$ -кластеры путем конденсации, будет больше, чем число  $(i + 1)$ -кластеров, превращающихся в  $i$ -кластеры путем испарения. Следовательно, существует результирующий положительный поток кластеров в направлении  $i$ , пробегающем весь интервал размеров кластеров. Когда  $i$  превысит  $n$ , результирующий поток очень быстро возрастает.

Пусть  $I_i$  — результирующая скорость превращения (на единицу объема)  $i$ -кластеров в  $(i + 1)$ -кластеры, т. е.  $I_i$  — результирующий поток (число превращающихся кластеров в единицу времени на единицу объема). Используя уравнение (II.27), получим

$$I_i = j_c f_{i-1} O_i - j_e f_i O_i, \quad (\text{II.45})$$

где  $f_i$  — концентрация  $i$ -кластеров при неравновесном распределении, связанном с процессом конденсации.

Но  $f_i \approx f_{i-1} + \frac{df_i}{di}$ , когда  $\frac{f_{i-1}}{f_i} \rightarrow 1$ , таким образом уравнение (II.45) переходит в

$$\frac{df_i}{di} + \left( \frac{j_e}{j_c} - 1 \right) f_i = - \frac{I_i}{O_i j_c}. \quad (\text{II.46})$$

В конденсирующейся системе как  $f_i$ , так и  $I_i$  есть функции от  $i$  и от времени, и общее решение уравнения (II.46) представляет большие трудности. Некоторые соображения относительно этого общего решения будут даны позже. Беккер и Дёринг, а также Френкель упростили задачу, сведя ее к стационарной. Они предположили, что концентрация единичных молекул поддерживается постоянной путем добавления единичных молекул с нужной скоростью, а все кластеры, которые достигли определенного размера  $i^+$ , удаляются из системы. Размер  $i^+$  существенно больше критического ( $i^+ > n$ ), и соответствующая величина концентрации  $f_i^+$  стремится, следовательно, к нулю благодаря высокой скорости роста этих кластеров. При этом  $f_i$  становится функцией только  $i$  и не зависит от времени.  $I_i$  становится независимым как от  $i$ , так и от времени, и равно скорости превращения, постоянной во всем интервале значений  $i$  от  $i = 1$  до  $i = i^+$ . Обозначим этот поток как  $I$ . Уравнение (II.46) теперь переходит в

$$\frac{df_i}{di} + \left( \frac{j_e}{j_c} - 1 \right) f_i = - \frac{I}{O_i j_c}. \quad (\text{II.47})$$

Это дифференциальное уравнение первого порядка, в котором  $j_e/j_c - 1$  и  $-I/(O_i/j_c)$  зависят только от  $i$ . Тогда интегрирующий множитель  $\mathfrak{S}_i$  дается выражением

$$\mathfrak{S}_i = \exp \left[ \int (j_e/j_c - 1) di \right]. \quad (\text{II.48})$$

По уравнениям (II.30—II.31)

$$\frac{j_e}{j_c} - 1 = - \frac{d \ln N_i}{di}. \quad (\text{II.49})$$

Таким образом из уравнения (II.48) получим

$$\mathfrak{Z}_i = \exp \left[ - \int \frac{d \ln N_i}{di} di \right] = \frac{1}{N_i}. \quad (\text{II.50})$$

Нужно отметить, что  $N_i$  — функция распределения для равновесной системы, где не происходит конденсации, которая дается уравнением (II.42).

Решение уравнения (II.47) можно записать в виде

$$[\mathfrak{Z}_i f_i]_{i_1}^{i^+} = - \int_{i_1}^{i^+} \frac{\mathfrak{Z}_i I}{O_i j_c} di,$$

и если  $\mathfrak{Z}_i = \frac{1}{N_i}$ , то умножив на  $N$ , получим

$$\left[ \frac{N}{N_i} f_i \right]_{i_1}^{i^+} = - \frac{I}{j_c O_n} \int_{i_1}^{i^+} \frac{N}{N_i} di, \quad (\text{II.51})$$

причем  $O_i$  заменено на  $O_n$  — площадь критического кластера. Это возможно, так как можно показать, что подынтегральное выражение имеет непренебрежимое значение только при  $i$ , близком к  $n$ . В качестве верхнего предела мы берем  $i^+$ , для которого, как уже говорилось, соответствующая величина  $f_i$  близка к нулю. В качестве нижнего предела берется некоторая малая величина  $i$ , близкая к  $i = 1$ , для которой, следовательно,  $f_i \rightarrow N_i$ . Нижний предел левой части уравнения (II.51) дается выражением

$$\frac{N}{N_{i \rightarrow 1}} f_{i \rightarrow 1} = \frac{N}{N_{i \rightarrow 1}} N_{i \rightarrow 1} = N, \quad (\text{II.52})$$

следовательно,

$$\text{левая часть уравнения (II.51)} = -N. \quad (\text{II.53})$$

С интегралом в правой части поступим следующим образом. По уравнению (II.42)

$$\int_{i_1}^{i^+} \frac{N}{N_i} di = \int_{i_1}^{i^+} \left\{ \exp \left( \frac{\Delta G'_i}{kT} \right) \right\} di, \quad (\text{II.54})$$

причем  $\Delta G'_i$  является функцией, имеющей очень острый максимум при  $i = n$ , величине критического зародыша. Следовательно,  $\Delta G'_n$  можно заменить параболической функцией, имеющей ту же кривизну при  $i = n$ , что и реальная функция. Для этого заменим переменную  $i$  на  $x = i - n$ . Уравнение параболы можно записать в виде

$$y = y_0 + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2 y_0}{dx^2} x^2.$$

Таким образом,

$$\Delta G'_i = \Delta G'_n + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2 \Delta G'_n}{di^2} x^2, \quad (\text{II.55})$$

где  $\frac{d^2 \Delta G'_n}{di^2}$  — вторая производная в точке  $i = n$ .

Дифференцируя  $\Delta G'_n$ , заданную уравнением (II.41), и используя уравнение (15) со стр. 51, получаем

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Delta G'_n}{di^2} &= \sigma \frac{d^2 O_n}{di^2} = - \left\{ \frac{2}{3} \sigma v \left( \frac{4\pi}{3v} \right)^{1/3} \right\} n^{-4/3} = \\ &= - D_c n^{-4/3}, \end{aligned}$$

где  $D_c$  — выражение в фигурных скобках, т. е.

$$D_c = \frac{2}{3} \sigma v \left( \frac{4\pi}{3v} \right)^{1/3}. \quad (\text{II.56})$$

Тогда

$$\Delta G'_i = \Delta G'_n - \frac{1}{2} D_c n^{-4/3} x^2 \text{ и}$$

$$\begin{aligned} \int_{i_1}^{i_1+} \exp \left( \frac{\Delta G'_i}{kT} \right) di &= \exp \left( \frac{\Delta G'_n}{kT} \right) \times \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ \left( \frac{-D_c n^{-4/3}}{2kT} \right) x^2 \right\} dx = \\ &= \left\{ \exp \left( \frac{\Delta G'_n}{kT} \right) \right\} \left( \frac{2\pi kT n^{4/3}}{D_c} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (\text{II.57})$$

Пределы интегрирования можно расширить до  $-\infty$  и  $+\infty$ , поскольку подынтегральное выражение в любом случае имеет пренебрежимо малую величину, за исключением значений  $x$ , близких к 0. Если уравнения (II.53)—(II.54) и (II.57) подставить в уравнение (II.51), то получим

$$I = N O_n j_c \left( \frac{D_c}{2\pi kT n^{4/3}} \right)^{1/2} \exp \left( \frac{-\Delta G'_n}{kT} \right). \quad (\text{II.58})$$

Используя величину  $D_c$ , которая дается уравнением (II.56), и уравнение (4) со стр. 50, можно получить из (II.58)

$$I = 2N v j_c \left( \frac{\sigma}{kT} \right)^{1/2} \exp \left( \frac{-\Delta G'_n}{kT} \right), \quad (\text{II.59})$$

где  $\Delta G'_n$  дается уравнением (II.43)

$$\Delta G'_n = \sigma O_n / 3$$

или уравнением (13) со стр. 51

$$\Delta G'_n = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3 [kT \ln(p/p_\infty)]^2}$$

и где

$$j_c = \alpha (2\pi mkT)^{-1/2} p.$$

В переменных  $T$  и  $p$  уравнение может быть также записано в виде

$$I = \alpha \left( \frac{p}{kT} \right)^2 v \left( \frac{2\sigma}{\pi m} \right)^{1/2} \exp \left( \frac{-\Delta G'_n}{kT} \right). \quad (\text{II.60})$$

Это выражение идентично по смыслу уравнению (28а) из гл. VII работы Френкеля [1945]. Но величина, которую дает Френкель, в  $\pi$  раз больше. Однако, по-видимому, уравнение (II.60) правильно. Поскольку  $i^+$  имеет величину, лишь ненамного превышающую  $i = n$ , можно записать, что

$$\text{Результирующее число молекул, конденсирующихся в секунду в } 1 \text{ см}^3 = In. \quad (\text{II.61})$$

Формула, полученная Беккером и Дёрингом (Becker, Döring, 1935), дает величину  $I$  в  $O_1/O_n$  раз меньшую, чем  $I$  по уравнениям (II.59) и (II.60). Вместо нашего уравнения (II.45) они исходили из предположения, что

$$I = j_{cf_{i-1}} O_{i-1} - j_{cf_i} O_i, \quad (\text{II.62})$$

и применили математические преобразования, отличающиеся в некоторых чертах от приведенных здесь. В обоих методах используются определенные приближения, так что конечная формула может в небольших пределах меняться. Брэдли [Bradley, 1951в] получил решение Беккера и Дёринга, используя несколько другую математическую процедуру.

**II.8. Экспериментальные результаты Фольмера и Флуда.** Теория Беккера и Дёринга была использована Фольмером [Volmer, 1939] для обсуждения экспериментальных результатов Фольмера и Флуда (Volmer, Flood, 1934). Они исследовали скорость зародышеобразования из пара при помощи камеры Вильсона. Когда насыщенный водяной пар внезапно адиабатически расширяется, результирующее падение температуры соответствует падению давления насыщенного пара жидкости, которое больше реального падения давления. Поэтому пар становится пересыщенным. Для некоторых паров, например, углеводородов, это не так, и пар становится не «влажнее», а «суше».

Фольмер и Флуд провели серию экспериментов, в которых определялась степень пересыщения  $p/p_\infty$ , приводящая к видимой конденсации. Чтобы сравнить эти результаты с уравнением (II.59), необходимо знать, какая величина  $I$  соответствует началу видимой конденсации. Необходимо также принять во внимание тот факт, что уравнение пригодно к стационарному состоянию, которое введено искусственно, тогда как в экспериментах процесс конденсации проходит почти мгновенно. Однако эти затруднения на самом деле не очень существенны, поскольку скорость конденсации — чрезвычайно крутая функция насыщения, и в любом реальном эксперименте наблюдается критическое пересыщение  $p/p_\infty$  (критическое), выше которого конденсация происходит, а ниже — нет.

В табл. II.2 даны различные величины, необходимые для расчета  $I$  по уравнению (II.59) для случая водяного пара при  $261^\circ \text{K}$ . Эти величины даны для трех разных значений степени пересыщения  $p/p_\infty$ .

ТАБЛИЦА II. 2. ВЕЛИЧИНЫ  $I$ , РАССЧИТАННЫЕ ПО УРАВНЕНИЮ (II. 59) ДЛЯ  $\text{H}_2\text{O}$  ПРИ  $261^\circ \text{K}$

Рассчитываемые величины	Критическое пересыщение $p/p_\infty$		
	4	5	6
Радиус критического кластера $r_n(\text{Å})$ . . . . .	9,3	8,1	7,2
Число молекул в критическом кластере $n$ . . . . .	114	73	53
Предэкспоненциальный множитель в правой части уравнения (II.59) : $2Nvj_c (\sigma/kT)^{1/2}$ . . . . .	$10^{24,45}$	$10^{24,65}$	$10^{24,81}$
$\exp\left(\frac{-\sigma O_n}{3kT}\right)$ . . . . .	$10^{-34,4}$	$10^{-25,3}$	$10^{-20,6}$
Результирующая величина $I$ . . . . .	$10^{-10}$	$10^{-0,7}$	$10^{+4,2}$

Примечание. Давление паров воды при  $261^\circ \text{K}$  принято равным  $1,83 \text{ мм вод. ст.}$ , поверхностное натяжение  $77,3 \text{ дин/см}^2$ .

Приведенные в табл. II.2 величины  $I$  позволяют считать, что величина  $p/p_\infty$  (критическое) должна лежать между 5 и 6, вероятно ближе к 5, чем к 6. При  $p/p_\infty = 6$  образование  $10^4$  капель в секунду, конечно, будет заметно, тогда как при 5 образование менее чем одной капли в секунду можно и не заметить.

Фольмер и Флуд измерили величины  $p/p_\infty$  (критическое) для водяных паров при температурах  $261$  и  $275^\circ \text{K}$ , а также для ряда органических веществ при температурах около или ниже  $273^\circ \text{K}$ . При  $261^\circ \text{K}$   $p/p_\infty$  (критическое) для воды оказалось равным 5. Для этого значения критического пересыщения расчетная величина  $I$  приблизительно равна 1 капле в секунду, как показано в табл. II.2 ( $10^{-0,7}$  равно 0,2). Далее они приняли  $I = 1$  как критерий для критической скорости конденсации, и рассчитали величины  $p/p_\infty$  (критическое) при  $I = 1$  для других веществ. Величина  $I = 1$ , очевидно, меньше, чем можно было бы ожидать по физическим соображениям. Однако в теории использовано так много приближений, что можно рассматривать  $I$  как регулирующий критерий, величина которого выбирается так, чтобы наилучшим образом удовлетворить экспериментальным результатам. Более того, надо принять во внимание, что расчетные результаты основывались на предположении о стационарном состоянии. Поэтому надо избегать слишком буквального приложения уравнения (II.59). Экспериментальные и расчетные величины критического пересыщения даны в табл. II.3. Она показывает замечательную степень совпадения экспериментальных величин и величин, рассчитанных по уравнению (II.59) при величине критического потока  $I = 1$ .

ТАБЛИЦА II.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ  
ВЕЛИЧИНЫ  $p/p_{\infty}$  (КРИТИЧЕСКОЕ), ПО ФОЛЬМЕРУ  
[Volmer, 1939]

Вещество	Температура, °К	$p/p_{\infty}$ (критическое)	
		расчетное	экспериментальное
H <sub>2</sub> O . . . . .	261	5,0	5,0
H <sub>2</sub> O . . . . .	275	4,2	4,2
Метанол . . . . .	270	1,8	3,2
Этанол . . . . .	273	2,3	2,3
<i>n</i> -Пропанол . . . . .	270	3,2	3,0
Изопропанол . . . . .	265	2,9	2,8
<i>n</i> -Бутанол . . . . .	270	4,5	4,6
Нитрометан . . . . .	252	6,2	6,1

После Фольмера и Флуда были получены и некоторые другие экспериментальные результаты, которые будут упомянуты в разделе II.12.

Видно, что величины предэкспоненциального множителя в табл. II.2 меняются очень слабо в интервале обсуждаемых условий. Были также найдены очень близкие величины предэкспоненциального множителя для других веществ при иных условиях, и поэтому стало уже обычным принимать универсальную величину предэкспоненциального множителя —  $10^{25}$ , хотя некоторые авторы считают ее равной  $10^{20}$ .

**II.9. Справедливость теории Беккера — Дёринга.** Расчет  $\xi$ . Успехи теории Беккера — Дёринга, показанные в предыдущем разделе, требуют более подробного обсуждения ее физических основ. Вся теория воплощена в уравнении (II.59), и в его выводе можно выделить три стадии.

Во-первых, уравнение (II.45) является исходным. Оно основано на очень простых кинетических соображениях: кластер растет путем конденсации и уменьшается путем испарения.

Во-вторых, согласно уравнению (II.50) интегрирующий множитель  $Z$  равен  $N/N_i$ . Это также можно получить из подобных же кинетических соображений.

В-третьих, необходимо выразить величину  $N/N_i$  как функцию от  $i$ . Это может быть сделано двумя разными методами. Один метод, в котором используется довольно сложное термодинамическое рассмотрение, дает уравнение (II.26), содержащее неизвестную величину  $\xi_i$ .

Другой метод, использующий главным образом кинетическое рассмотрение, но тоже включающий уравнение Томсона, дает уравнение (II.38):

$$N_i = N \exp \left[ -\frac{1}{kT} \left\{ \sigma O_i - ikT \ln \frac{N_1}{N_{\infty}} + \xi \right\} \right],$$

которое идентично уравнению (II.26), за исключением того, что  $\xi_i$  заменено константой интегрирования  $\zeta$ . То, что оба уравнения имеют одну и ту же форму, говорит об их правильности. Но теперь встает вопрос, какое же значение нужно приписать величинам  $\xi_i$  и  $\zeta$ . Беккер и Дёринг и большинство их последователей полагают

$$\xi_i = \zeta = 0, \quad (\text{II.63})$$

и «согласие» с экспериментом, описанное в разделе II.8, было получено именно таким путем.

Рассмотрим сначала величину  $\zeta$ . Она является константой интегрирования, и мы знаем одно граничное условие, а именно:  $N_i = N$  (или сразу же равно  $N_1$ ) при  $i = 1$ . К сожалению, введение этого условия в уравнение (II.38) требует принятия предположения о том, что уравнение Томсона справедливо при любых размерах кластеров, вплоть до  $i = 2$ , что, конечно, крайне невероятно. И все-таки мы намерены рассчитать  $\zeta$  этим методом. Используя уравнения (3) и (5) со стр. 50, можем переписать уравнение (II.38) в виде

$$N_i = N \exp \left[ -\frac{1}{kT} \left\{ E_c \left( \frac{3}{2} i^{2/3} - i n^{-1/3} \right) + \zeta \right\} \right], \quad (\text{II.64})$$

где

$$E_c = (2/3) (4\pi)^{1/3} (3v)^{2/3} \sigma. \quad (\text{II.65})$$

Если теперь положить  $N_i = N$  при  $i = 1$ , получим

$$\zeta = E_c (3/2 - n^{-1/3}). \quad (\text{II.66})$$

Тогда для критического кластера величина  $\Delta G_n$  будет равна

$$\frac{\Delta G_n}{kT} = \frac{E_c}{kT} \left\{ \frac{n^{2/3}}{2} - \left( \frac{3}{2} - n^{-1/3} \right) \right\}. \quad (\text{II.67})$$

Численное значение  $\zeta$  можно подсчитать для частного случая  $\text{H}_2\text{O}$  при  $261^\circ \text{K}$ ,  $p/p_\infty = 4$  и  $n = 114$  (см. табл. II.2). Введя необходимые величины в уравнение (II.67), получим

$$\Delta G/(kT) = 6,7 (11,8 - 1,294) = 79 - 8,7 = 70,3.$$

Другими словами, тогда как, по Френкелю, величина  $\Delta G_n'/kT = 79$ , соответствующая величина  $\zeta/kT = -8,7$ , что дает поправку только в 11%.

Подобным же образом можно показать, что для  $p/p_\infty = 5$ ,  $\Delta G_n'/kT = 58,2$  и  $\zeta/kT = -8,45$ . Поправка в этом случае больше и равна 14,5%. Даже если этот метод расчета  $\zeta$  очень неточен, можно предполагать, что  $\zeta$  в любом случае мало, и знание ее точной величины, следовательно, не очень важно. Кроме того, этот метод поддается уточнению.

**II.10. Величина  $\xi_i$  по Лоте — Паунду и Курту.** Следуя предположению Беккера [Becker, 1949], Курт [Kuhrt, 1952] попытался подсчитать величину  $\xi_i$ , а в 1962 г. дальнейшая, совершенно независимая оценка  $\xi_i$  была сделана Лоте и Паундом [Lothe, Pound, 1962].

Лоте и Паунд предположили, что  $\xi_i$  можно задать уравнением

$$\xi_i (\text{Паунд}) = -kT \ln \left[ \frac{Z_{tr_i} Z_{rot}}{N} \right], \quad (\text{II.68})$$

где  $Z_{tr_i}$  — поступательная сумма состояний  $i$ -кластера в расчете на единицу объема, а именно:

$$Z_{tr_i} = (2\pi m_i kT / h^2)^{3/2},$$

$Z_{rot}$  — вращательная сумма состояний для трех вращательных степеней свободы, а именно:

$$Z_{rot} = \pi^{1/2} (8\pi^2 I_m kT / h^2)^{3/2},$$

$m_i$  — масса  $i$ -кластера;  $h$  — постоянная Планка;  $I_m$  — момент инерции кластера относительно диаметра.

$\xi_i$  по определению — разность свободных энтальпий стационарного кластера и кластера, растворенного в паровой фазе при концентрации  $N$ . Следовательно, разумно предположить, что  $\xi_i$  можно представить уравнением (II.68), поскольку выражение под логарифмом в правой части уравнения является произведением вращательной и поступательной сумм состояний при концентрации  $N$ . Лоте и Паунд вводят также некоторые поправочные члены, но они пренебрежимо малы и не будут здесь обсуждаться.

В табл. II.4 даны значения величин, необходимых при расчете  $\xi_n/kT$  для критического кластера  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $261^\circ \text{K}$  и двух значениях  $p/p_\infty$ .

Курт [Kuhrt, 1952] также рассмотрел эту задачу, а дальнейшее развитие работы Курта было дано Даннингом [Dunning, 1955]. Основная особенность решения Курта — введение двух новых членов в величину  $\xi_i$ , которая, по методу Паунда, дается уравнением (II.68)

Результат получился следующим:

$$\begin{aligned} \xi_n (\text{Курт}) = & -kT \ln (Z_{tr_n} Z_{rot} / N) - \\ & - 2 (Z_{tr_1} - kT \ln N_\infty), \end{aligned} \quad (\text{II.69})$$

где

$$Z_{tr_1} = (2\pi m kT / h^2)^{3/2},$$

т. е. поступательная сумма состояний (в расчете на единицу объема) для единичной молекулы. Причины введения этих членов понять нелегко. Более того, эти члены не пренебрежимо малы. Для водяных

ТАБЛИЦА II.4. ВЕЛИЧИНЫ, ВХОДЯЩИЕ В  $\xi_n/kT$  ДЛЯ  $\text{H}_2\text{O}$  ПРИ  $261^\circ \text{K}$

Рассчитываемые величины	$p/p_\infty$	
	4	5
$\ln Z_{tr_n}$ . . . . .	66,5	65,6
$\ln Z_{rot}$ . . . . .	20,9	19,8
$-\ln N$ . . . . .	-40,1	-40,4
$\xi_n/kT$ . . . . .	-47,3	-45,0

паров при 261° К численная величина —  $\frac{2}{kT} (Z_{tr1} - kT \ln N_{\infty})$  равна 41,2, независимо от пересыщения, и должна быть добавлена к  $\xi_n$  (Паунд)/ $kT$ , чтобы получить величину  $\xi_n/kT$ , по Курту.

В табл. II.5 приведены (для воды при 261° К) данные для расчета потоков  $I$  по уравнению (II.59), но с использованием  $\Delta G_n$  согласно:

ТАБЛИЦА II.5. РАСЧЕТ  $I$  ЧЕТЫРЬМЯ МЕТОДАМИ. H<sub>2</sub>O ПРИ 261° К

Рассчитываемые величины	$p/p_{\infty}$	
	4	5
Метод Френкеля		
$\Delta G'_n/kT$ . . . . .	79	58,2
$\exp[-\Delta G'_n/kT]$ . . . . .	$10^{-34}$	$10^{-25,3}$
Предэкспоненциальный член . . . . .	$10^{24,4}$	$10^{24,6}$
$I$ . . . . .	$10^{-10}$	$10^{-0,7}$
Метод Паунда		
$\xi_n$ (Паунд)/ $kT$ . . . . .	-47,3	-45,0
$(\Delta G'_n + \xi_n)/kT$ . . . . .	31,7	13,2
$\exp[-(\Delta G'_n + \xi_n)/kT]$ . . . . .	$10^{-13,8}$	$10^{-5,7}$
$I$ . . . . .	$10^{10,6}$	$10^{18,9}$
Метод постоянной интегрирования		
$\zeta/kT$ . . . . .	-8,7	-8,4
$(\Delta G'_n + \zeta)/kT$ . . . . .	70,3	49,8
$\exp[-(\Delta G'_n + \zeta)/kT]$ . . . . .	$10^{-30,6}$	$10^{-21,6}$
$I$ . . . . .	$10^{-6,2}$	$10^3$
Метод Курта		
$\xi_n$ (Курт)/ $kT$ . . . . .	-6,1	-3,8
$(\Delta G'_n + \xi_n)/kT$ . . . . .	72,9	54,4
$\exp[-(\Delta G'_n + \xi_n)/kT]$ . . . . .	$10^{-31,6}$	$10^{-23,6}$
$I$ . . . . .	$10^{-7,2}$	10

а) стандартному расчету, по Френкелю, с использованием  $\Delta G'_n$ ;  
 б) исправленному расчету, по Паунду, с использованием  $\Delta G'_n + \xi_n$  (Паунд);

в) расчету по методу раздела II.9, с использованием  $\Delta G'_n + \zeta$ , где  $\zeta_n$  дается уравнением (II.66). Этот метод мы будем называть методом постоянной интегрирования;

г) расчету, по Курту, с использованием  $\Delta G'_n + \xi_n$  (Курт). Поскольку  $\xi_i$ , задаваемое уравнениями (II.68) и (II.69), не является совершенно независимым от  $i$ , требуется введение некоторых поправок в предэкспоненциальный множитель в уравнении (II.59). Такие поправки, по-видимому, изменят результат лишь на очень небольшую величину, и один и тот же предэкспоненциальный множитель можно использовать во всех четырех случаях.

Вспомним, что экспериментальная величина критического пересыщения  $p/p_{\infty}$  составляет 5,0. Из таблицы, приведенной выше,

видно, что оценка потока по Френкелю  $I = 10^{-0,7}$  является разумной, хотя и занижена. Оценка по Паунду ( $10^{18,9}$ ), очевидно, слишком высока. Метод постоянной интегрирования, на точности которого мы не хотим настаивать из-за способа его вывода, дает величину потока  $I = 10^3$ , близкую к той, которую можно ожидать на основании эксперимента. Но главное достоинство метода в том, что он подтверждает оценку Френкеля, от которой отличается лишь не на много, и в этих пределах, следовательно, доказывает справедливость рассуждений Френкеля. Оценка  $I$ , по Курту, также близка к оценке по Френкелю.

Лоте и Паунд [Lothe, Pound, 1962], введя свой метод расчета, искали другие факторы, которые могли бы понизить их чрезмерно большую величину  $I$ . Один из таких факторов будет обсуждаться в следующем разделе.

**II. 11. Влияние скрытой теплоты конденсации.** Методы расчета, использовавшиеся до сих пор, предполагали, что температуры кластеров остаются постоянными в процессах испарения и конденсации. Но ясно, что каждый раз, когда к кластеру добавляется молекула, его температура будет повышаться из-за выделения скрытой теплоты конденсации. Давление пара кластера будет увеличиваться, а его тенденция к росту уменьшаться. Этот эффект был отмечен Фольмером [Volmer, 1939], который пытался ввести поправки на него довольно произвольным способом (мы не будем его здесь обсуждать).

Эффект тем больше, чем меньше кластер. Он наиболее велик, когда происходит столкновение двух единичных молекул, образующих 2-кластер. С трудностями последнего случая уже давно сталкивалась химическая кинетика, где экзотермическая ассоциация двух атомов или молекул рассматривается обычно как требующая тройного соударения. Другими словами, необходима третья молекула, чтобы отвести избыток экзотермической энергии.

Лоте и Паунд [Lothe, Pound, 1962] детально обсудили понижение скорости роста, которого можно ожидать в случае 18-кластера. Они пришли к выводу, что результирующее уменьшение скорости не будет очень большим «даже для весьма малых кластеров». Очевидно, они считали 18-кластер весьма малым. Но, по-видимому, для гораздо меньших кластеров, состоящих всего из двух или трех молекул, эффект может быть более значительным. Лоте и Паунд не рассматривали кластеры, состоящие менее чем из 18 молекул.

Но величина эффекта может быть, очевидно, установлена экспериментально. Эксперимент должен заключаться в сравнении скорости конденсации чистого пара и скорости конденсации того же пара при большом избытке инертного газа (например, водорода). В последнем случае разбавление необходимо для того, чтобы поддерживать температуру индивидуального кластера близкой к температуре системы и предотвращать его перегрев в процессе конденсации на нем молекул.

**II. 12. Дальнейшие работы. Обзорные статьи.** Конденсация водяного пара в жидкость интенсивно изучалась, помимо Фольмера и Флуда, многими исследователями. Исследовалось также относительно

небольшое число других соединений. Ссылки на эти исследования можно найти в работах, упомянутых ниже. Критическое обсуждение всей проблемы с теоретической и практической точек зрения можно найти в следующих обзорных работах: Хирс и Паунд [Hirth, Pound, 1963]; Мейсон [Mason, 1960]; Даннинг [Dunning, 1955]; Холломон и Торнбалл [Hollomon, Turnbull, 1953]; Торнбалл [Turnbull, 1956]; Бернард [Barnard, 1953].

Скорость конденсации жидких капель, как и любой процесс зародышеобразования, очень чувствительна к присутствию частичек пыли или ионов, на которых конденсация происходит при гораздо меньших пересыщениях, чем это требуется для гомогенного процесса. В экспериментах с камерой Вильсона обычно очищают среду от пыли при помощи повторных предварительных расширений. Для удаления или уменьшения количества ионов, которые постоянно образуются из-за космического или другого излучения, используют электрическое поле.

Истинное значение точки начала гомогенного зародышеобразования является предметом значительных расхождений во мнениях разных авторов. Фольмер и Флуд, использовавшие электрическое поле для удаления ионов, считали, что появление первых видимых признаков конденсации соответствует истинной границе гомогенного зародышеобразования. Хирс и Паунд [Hirth, Pound, 1963, стр. 32 и др.] детально обсуждают интерпретацию всех данных по воде. Они приходят к выводу, что предельное пересыщение Фольмера и Флуда соответствует конденсации на ионах, которые не полностью удаляются электрическим полем. Дальше они делают вывод, что хорошее соответствие результатов Фольмера и Флуда с расчетами, основными на уравнении (II.59), случайно. Мейсон [Mason, 1960] также приводит ряд причин, по которым надо быть осторожным при интерпретации экспериментов с камерой Вильсона. Другие авторы приходят к разным заключениям (как благоприятным, так и неблагоприятным) относительно согласия теории с экспериментом. При сравнении теории с экспериментом надо иметь в виду следующее соображение. Согласно уравнению (13) со стр. 51, для данной величины  $\Delta G'_n$  критическое пересыщение  $p/p_\infty$  пропорционально  $\exp \sigma^3$ . Изменения  $p/p_\infty$  (критическое) соответствуют, следовательно, малым изменениям  $\sigma$  для данной скорости зародышеобразования. Таким образом, если уравнение (II.59) используется для расчета величины  $\sigma$ , соответствующей наблюдаемой величине  $p/p_\infty$  (критическое), только очень близкое согласие между рассчитанной величиной и известным поверхностным натяжением может рассматриваться как значимое.

**II.13. Нестационарное решение.** Решение уравнения (II.45) обсуждалось в разделе II.7 только для идеализированного стационарного состояния. Делалось несколько попыток решить уравнение без этого искусственного приема, т. е. найти скорость конденсации пара, находящегося в замкнутой системе. Среди авторов этих попыток могут быть упомянуты Кантровиц [Kantrowitz, 1951], Пробштейн [Probstein, 1951], Коллинз [Collins, 1955] и Фриш (Frisch, 1957).

Этот вопрос обсуждался Хирсом и Паундом [Hirth, Pound, 1963, стр. 22], которые дают краткий обзор проблемы. Наиболее полное решение принадлежит Фришу. К сожалению, это решение оспаривается Картни [Courtney, 1962]. Картни сам пытался провести численное решение, которое дано в той же статье.

Вопрос этот слишком сложен для дальнейшего обсуждения, и читатель может обратиться к приведенным выше ссылкам. Во всяком случае, более строгое решение уравнения (II.45) не даст никакой пользы, пока не будут установлены более определенные величины  $\xi_i$  или  $\zeta$ .

**II.14. Кинетическая теория конденсации жидких капель из пара.**  
**Заключительные замечания.** Мы полагаем, что ключевыми пунктами теории, изложенной выше, являются следующие.

1. Главные трудности расчета кроются в определении величин  $\xi_i$  или  $\zeta$ .

2. Как говорилось в начале раздела II.9, можно считать, что остальные этапы расчета основаны на разумных, правдоподобных физических предположениях. Иногда утверждают, что некорректно использовать поверхностное натяжение объемной жидкости для очень малых кластеров, участвующих в процессе конденсации. По-видимому, это возражение касается скорее деталей, чем принципа. Если это окажется необходимым, нужные поправки могут быть введены без изменения формы основного вывода. Использование искусственного «стационарного состояния» в ходе расчета также, по-видимому, не делает результаты совершенно неприменимыми к реальным системам.

3. Расчет  $\xi_i$  по методу Лоте и Паунда ведет к результатам, которые хуже согласуются с экспериментом. Но использованный метод включает применение статистической механики к новому типу проблем; в действительности же, возможно, величину  $\xi_i$  нельзя рассчитывать этим методом.

4. Несмотря на противоположные мнения, которые мы упоминали, кажется вероятным, что исключительно хорошее согласие между расчетными и экспериментальными результатами Фольмера и Флуда не случайно, и константы  $\xi_i$  и  $\zeta$  имеют в действительности очень малую величину. Расчет  $\zeta$  методом, изложенным в разделе II.9, согласуется с такой точкой зрения, так же как и расчет  $\xi_i$ , если пользоваться методом Курта.

5. Необходимо провести гораздо большее количество экспериментальных работ, прежде чем можно будет полностью оценить теорию. Нужно исследовать целый ряд жидкостей с различными поверхностными натяжениями и летучестями.

В этой главе мы рассматривали теорию конденсации пара в жидкость. В следующей главе теория будет распространена на образование кристаллов из пара и жидкости.

#### РЕЗЮМЕ

1. Введено понятие о поверхностном натяжении. Соотношение между давлением пара и химическим потенциалом сферической капли, с одной стороны, и ее радиусом и поверхностным натяжением,

с другой — выводится при помощи обратимого цикла. Это соотношение дается выражением

$$\mu_d - \mu_\infty = kT \ln p/p_\infty = 2\sigma v/r_i.$$

2. Полная свободная энтальпия образования капли равна  $\sigma O_i$ , если  $\sigma$  постоянно независимо от размера капли, и если капля и объемная жидкость находятся при одном и том же полном давлении.

В более общем случае, когда капля и объемная жидкость находятся при разных произвольных давлениях,  $\sigma O_i$  равно свободной энергии образования капли. Фактически  $\sigma O_i = \Delta G_i$  есть частный случай соотношения  $\sigma O_i = \Delta A_i$ , справедливый только когда давления равны. При любых обычных условиях численная разница между свободной энтальпией и свободной энергией образования капли пренебрежима.

Если  $\sigma$  не постоянна при малых значениях радиуса, свободная энтальпия образования капли может быть записана в виде  $\sigma O_i + \text{const}$ . Величину, которую мы назвали поверхностной свободной энергией образования капли, нужно отличать от поверхностной свободной энергии по Гиббсу, которая определяется формулой (II.17). Для однокомпонентной системы эти величины в любом случае имеют фактически одинаковое численное значение.

3. Описаны физические предпосылки теории конденсации. Склонность пересыщенных паров к переохлаждению связана с ненормально высоким давлением паров малых агрегатов или кластеров молекул. Даже в этом случае последовательная серия случайных событий может привести к тому, что малый кластер будет увеличиваться в размерах, присоединяя молекулы, и наконец достигнет таких размеров, когда его давление пара упадет ниже давления конденсирующейся паровой фазы. После этого кластер будет продолжать расти быстро и без затруднений.

4. В насыщенном паре будут присутствовать в очень малых концентрациях кластеры различных размеров, находящиеся в равновесии с единичными молекулами. Концентрация кластеров уменьшается с увеличением их размеров. Для последующего развития теории конденсации необходимо иметь выражение для  $N_i$ , концентрации кластеров из  $i$  молекул в насыщенном паре. Можно использовать два метода для получения  $N_i$ . Первый, термодинамический метод, с использованием циклического процесса приводит к формуле (II.26):

$$N_i = N \exp \left[ -\frac{1}{kT} \left( \sigma O_i - ikT \ln \frac{p}{p_\infty} + \xi_i \right) \right],$$

где  $\xi_i$  — величина, имеющая простой физический смысл.

Другой метод, в основном кинетический, приводит к формуле (II.38), которая аналогична формуле (II.26), за исключением того, что  $\xi_i$  заменено на  $\zeta$ , где  $\zeta$  входит как постоянная интегрирования. Следовательно,  $\zeta$  — константа, тогда как  $\xi_i$  может быть функцией  $i$ .

Беккер, Дёринг и Френкель полагали  $\xi_i = 0$  или  $\zeta = 0$ , так что уравнения (II.26 и II.38) переходили в

$$N_i = N \exp \left[ -\frac{1}{kT} \left( \sigma O_i - ikT \ln \frac{p}{p_\infty} \right) \right],$$

что для критических зародышей дает

$$N_n = N \exp (-\sigma O_n / 3kT).$$

5. В конденсирующемся паре кластеры могут приобретать молекулы путем конденсации и терять их путем испарения. Результирующий поток конденсации  $I_i$  равен разности между потоками этих двух процессов и может быть записан в следующем виде:

$$I_i = j_c f_{i-1} O_i - j_e f_i O_i,$$

где  $f_i$  — молекулярная концентрация кластеров, содержащих  $i$  молекул.

Это выражение можно записать в виде дифференциального уравнения (II.46):

$$\frac{df_i}{di} + \left( \frac{j_e}{j_c} - 1 \right) f_i = -\frac{I}{O_i j_c}.$$

$I_i$  является в общем функцией как  $i$ , так и времени, но для упрощения математического решения процесс искусственно переводят в стационарный, добавляя постоянный поток единичных молекул и удаляя все кластеры, которые достигли размера  $i^+$ , несколько большего, чем критический размер.  $f_i$  тогда не зависит от времени и от  $i$  и фактически является постоянным числом или потоком кластеров, проходящих через весь интервал размеров от  $i = 1$  до  $i = i^+$ . Уравнение (II.46) становится линейным дифференциальным уравнением первого порядка, с коэффициентами, зависящими только от  $i$ . Оно может быть проинтегрировано с помощью интегрирующего множителя  $1/N_i$ . Результатом является уравнение (II.51):

$$\left[ \frac{N}{N_i} f_i \right]_{i_1}^{i^+} = -\frac{I}{j_c O_n} \int_{i_1}^{i^+} \frac{N}{N_i} di.$$

Если  $i \rightarrow 0$ , то  $f_i \rightarrow N_i$ , и если  $i \rightarrow i^+$ , то  $f_i \rightarrow 0$ . Левая часть уравнения равна, следовательно,  $N$ . Чтобы провести интегрирование в правой части уравнения, вводится величина  $N_i$  по уравнениям (II.41 и II.42). Приближенный метод интегрирования дает

$$\int_{i_1}^{i^+} \frac{N}{N_i} di = \int_{i_1}^{i^+} \left[ \exp \left( \frac{\Delta G'_n}{kT} \right) \right] di \approx \left\{ \exp \left( \frac{\Delta G_n}{kT} \right) \right\} \times \left( \frac{2\pi kT n^{4/3}}{D_c} \right)^{1/2},$$

где  $D_c = \frac{2}{3} \sigma v (4\pi/3b)^{1/3}$ .

Уравнение (II.51) переходит в уравнение (II.59), а именно:

$$I = 2Nv j_c (\sigma/kT)^{1/2} \exp (-\sigma O_n / 3kT),$$

что является окончательной величиной для потока кластеров в стационарном состоянии.

6. Фольмер и Флуд получили экспериментальные результаты по конденсации водяных паров при разных температурах, а также ряда органических жидкостей с помощью камеры Вильсона, где конденсация пара в жидкость достигается адиабатическим расширением. Определенная ими критическая степень пересыщения, необходимая для конденсации в камере Вильсона, сравнивается в табл. II.3 с величиной, рассчитанной по уравнению (II.59). В уравнение введена величина  $I = 1$ , выбранная по той причине, что она дает правильные результаты для конденсации паров воды при  $261^\circ \text{K}$ . Степень согласия расчетных и экспериментальных величин очень высокая, и требуется строгое выяснение справедливости использования уравнения (II.59), совместно с предположением  $I = 1$ , для расчета критического пересыщения.

7. Главная трудность метода расчета скорости конденсации, изложенного выше, заключается в определении истинных значений величин  $\xi_i$  или  $\zeta$ .  $\zeta$  — постоянная интегрирования, и тот факт, что  $N_i = N$  при  $i = 1$ , дает прямой метод расчета  $\zeta$ . Хотя этот метод, по-видимому, очень приблизительный, он был использован и дал относительно низкое значение  $\zeta$ , что приводит к значению  $I$ , близкому к экспериментальному.

Лоте и Паунд, однако, используя статистико-механические расчеты, получили относительно высокое значение величины  $\xi_i$ . Результирующая величина  $I$  много больше, чем можно ожидать из эксперимента. С другой стороны, Курт, также используя статистическую механику, получил относительно низкое значение  $\xi_i$ , которое дает величину  $I$ , близкую к экспериментальной.

8. В большинстве методов расчета пренебрегают величиной, которая может быть еще одним важным физическим фактором в процессе конденсации, а именно: накоплением скрытой теплоты конденсации в растущих зародышах, которое будет стремиться понизить результирующую скорость роста, увеличивая скорость испарения кластеров. Насколько важен этот факт, можно установить путем экспериментов, в которых скорость конденсации чистых паров сравнивалась бы со скоростью конденсации тех же паров в присутствии инертного газа.

9. Многие в общем развитии теории зависят от физических предпосылок, которые, по крайней мере, так же реалистичны, как и многие предпосылки, постоянно используемые в химической кинетике. Однако определение величин  $\xi_i$  и  $\zeta$  является важной ступенью во всей процедуре вывода. Хотя для этой цели были предложены три пробных метода: метод Лоте и Паунда, метод Курта и метод постоянной интегрирования, — ни один из них не может рассматриваться как дающий окончательный ответ. В этом очень важном отношении теория конденсации должна, следовательно, рассматриваться как незавершенная.

ПОВЕРХНОСТНАЯ СВОБОДНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ  
ОБРАЗОВАНИЯ И ФОРМА МАЛЫХ КРИСТАЛЛОВ

**III. 1. Давление паров малых кристаллов.** Как и для капли жидкости, давление паров малого кристалла увеличивается с уменьшением его размера. Для давления пара кристаллов можно вывести уравнение, подобное уравнению Томсона для жидкостей.

**III. 2. Поверхностный химический потенциал и свободная энтальпия образования.** Величину  $\mu_c - \mu_\infty$  можно назвать поверхностным химическим потенциалом образования данного кристалла, или, сокращенно, поверхностным химическим потенциалом;  $\mu_c$  — химический потенциал конечного кристалла в расчете на молекулу;  $\mu_\infty$  — химический потенциал бесконечно большого кристалла того же вещества при той же температуре и том же полном давлении.

Поверхностный химический потенциал связан с давлением паров уравнением

$$\mu_c - \mu_\infty = kT \ln p/p_\infty, \quad (\text{III.1})$$

где  $p$  и  $p_\infty$  — давления паров данного кристалла и бесконечно большого кристалла соответственно, причем оба кристалла находятся при одной и той же температуре [уравнение (II.4) — соответствующее уравнение для жидкой фазы].

В случае жидкости можно было также написать [см. уравнение (II.3) и уравнение (14) со стр. 51]:

$$\mu_d - \mu_\infty = (\partial(\sigma O_i)/\partial i)_{T, p}, \quad (\text{III.2})$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение и одновременно поверхностная свободная энтальпия образования капли.

В случае кристалла уравнение (III.2) можно заменить на

$$\mu_c - \mu_\infty = \left( \frac{\partial \Delta G_i}{\partial i} \right)_{T, p}, \quad (\text{III.3})$$

где  $\Delta G_i$  — полная поверхностная свободная энтальпия образования кристалла, содержащего  $i$  молекул, т. е. разница между полной свободной энтальпией кристалла и полной свободной энтальпией равной массы кристаллического вещества, не имеющего поверхности. Иначе говоря, это есть изменение полной свободной энтальпии

при образовании кристалла путем обратимого переноса молекул от бесконечно большого кристалла, т. е.

$$\Delta G_i = \int_0^i (\mu_c - \mu_\infty) di. \quad (\text{III.4})$$

Далее мы будем полную поверхностную свободную энтальпию образования сокращенно называть полной поверхностной свободной энтальпией.

Уравнение (III.3) имеет смысл лишь в том случае, если величине  $\Delta G_i$  можно приписать определенное значение. Следуя Гиббсу [Gibbs, 1928], обычно пишут

$$\Delta G_i = \sum_j \gamma_j O_j, \quad (\text{III.5})$$

где  $\gamma_j$  — поверхностная свободная энтальпия образования на единицу площади  $j$ -границ;  $O_j$  — ее площадь.

Уравнение (III.5) предполагает, что свободная энтальпия ребер будет незначительной в  $\Delta G_i$  по сравнению с поверхностной свободной энтальпией, т. е. свободная энтальпия, связанная с границами граней, пренебрежимо мала. Это, конечно, справедливо для больших кристаллов, но может быть несправедливо для малых.\*

Если считать величину  $\gamma$  постоянной, не зависящей от площади грани, то уравнения (III.3) и (III.5) дают (при постоянных  $T$  и  $p$ )

$$\mu_c - \mu_\infty = \frac{d}{di} \left( \sum_j \gamma_j O_j \right) = \sum_j \gamma_j \frac{dO_j}{di}. \quad (\text{III.6})$$

В случае жидкой капли поверхностную свободную энтальпию можно легко измерить, так как она равна поверхностному натяжению. К сожалению, в случае кристаллов ситуация менее проста. Поверхностное натяжение кристаллов требует довольно тщательного определения. Более того, его обычно невозможно измерить непосредственно, как невозможно и рассчитать, разве что очень приблизительно.\*\*

С другой стороны, согласно уравнениям (III.1) и (III.4), всегда можно написать

$$\Delta G_i = \int_0^i kT \ln(p/p_\infty) di. \quad (\text{III.7})$$

В принципе это позволяет определить  $\Delta G_i$  путем измерений давления паров при образовании кристалла от нулевого размера. Практически же такое измерение осуществить чрезвычайно трудно. Другой возможный метод определения  $\Delta G_i$  заключается в следующем.

\* Свободная энтальпия ребер в подобных расчетах учитывается в работах О. М. Полторака (ЖФХ, т. 34, вып. 1, 1960). — *Прим. перев.*

\*\* На самом деле для кристаллов нужно различать две величины — поверхностное натяжение и поверхностное напряжение (stress). Этот вопрос обсуждался Херрингом (Herring, 1953). Выяснилось, что поверхностной свободной энтальпии эквивалентна величина, определяемая как поверхностное натяжение. — *Прим. автора.*

Уравнения (III.25) и (III.26), данные ниже, можно объединить, что даст

$$kT \ln(p/p_\infty) = \text{const } V_c^{-1/3}, \quad (\text{III.8})$$

где  $V_c$  — объем кристалла.

Если возможно измерить давление паров  $p_1$  малого кристалла с известным объемом  $V_{c1}$ , то можно рассчитать и величину постоянной в уравнении (III.8). Уравнения (III.7) и (III.8) дают

$$\Delta G_i = \text{const} \int_0^i V_c^{-1/3} di. \quad (\text{III.9})$$

При этом способе  $\Delta G_i$ , можно определить путем простого интегрирования. Это, по-видимому, более реальный путь определения  $\Delta G_i$ , но при этом необходимо, чтобы оставалось справедливым уравнение Гиббса — Вульфа (разделы III.3 и III.4).

Для грубой оценки поверхностной свободной энтальпии использовались также некоторые методы, основанные на структурных соображениях. Они будут обсуждаться в разделе III.6.

### III.3. Равновесная форма кристалла. Теорема Гиббса — Вульфа.

Рассмотрим векторы, проведенные из точки внутри кристалла нормально к каждой грани, как это показано на рис. III.1. Пусть  $h_j$  — длина вектора, нормального к грани  $j$ , а  $O_j$  — площадь этой грани. Для данного сорта кристаллов направления этих векторов постоянны, но, как объяснялось в разделе I.3, длина их обычно зависит от различных внешних факторов, так что форма, или габитус, кристалла может меняться от одного образца к другому. В этом разделе предполагается обсудить равновесную форму кристалла, т. е. форму, которую кристалл принимает, если его выдерживать при постоянной температуре бесконечно долгое время в присутствии его насыщенных паров.

В 1878 г. Гиббс [Gibbs, 1928] предположил, что равновесная форма кристалла определяется минимумом полной поверхностной свободной энтальпии образования при постоянной общей массе (или объеме) кристалла. С этой целью он определил полную поверхностную свободную энтальпию как  $\sum \gamma_j O_j$ , где  $\gamma_j$  предполагалась постоянной для  $j$ -грани и величина свободной энтальпии ребер считалась пренебрежимо малой, как это уже отмечалось в связи с уравнением (III.5).

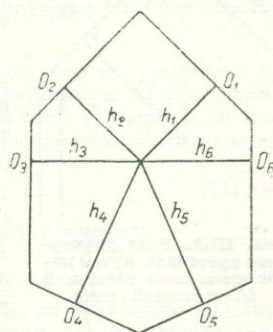


Рис. III.1. Двумерное изображение кристалла.

$h_1, h_2, \dots, h_j$  — длины нормалей, проведенных из точки внутри кристалла к каждой грани;  $O_1, O_2, \dots, O_j$  — площади граней.

Предположение, выдвинутое Гиббсом, можно записать в виде

$$\delta \sum_j \gamma_j O_j = \sum_j \gamma_j \delta O_j = 0 \quad (\text{III.10})$$

для изменения при постоянном полном объеме, причем величина  $\gamma_j$  полагается постоянной независимо от формы и размеров кристалла. Вульф [Wulff, 1901] установил, что при таком определении равновесной формы величины  $h_j$  будут пропорциональны  $\gamma_j$ , т. е.

$$h_j = \lambda \gamma_j, \quad (\text{III.11})$$

где  $\lambda$  — постоянная, зависящая от абсолютных размеров кристалла.

Таким образом, равновесные кристаллы данного вещества будут иметь геометрически подобные формы, независимо от их размера.

Как будет показано далее, это предположение, известное как теорема Гиббса — Вульфа, практически выполняется лишь для чрезвычайно маленьких кристаллов.

Теорема Гиббса — Вульфа необычна тем, что в то время, когда она была сформулирована, не было никаких удовлетворительных доказательств ее справедливости, хотя с тех пор было получено большое число строгих доказательств. Сюда относятся работы Хильтона [Hil- ton, 1903], Либмана [Liebman, 1914], Лауэ [von Lane, 1943]. Эту теорему нелегко доказать строго. Чисто геометрическое доказательство Хильтона, пожалуй, самое простое. Мы рассмотрим этот вопрос следующим образом. Если  $V_c$  — полный объем кристалла, то

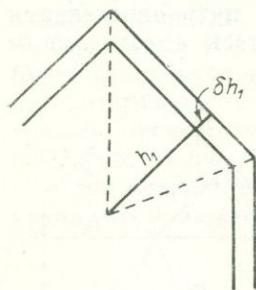


Рис. III.2. Рост двумерного кристалла путем нарастания слоев толщиной  $\delta h$  на каждой грани.

Теорема Гиббса — Вульфа необычна тем, что в то время, когда она была сформулирована, не было никаких удовлетворительных доказательств ее справедливости, хотя с тех пор было получено большое число строгих доказательств. Сюда относятся работы Хильтона [Hil- ton, 1903], Либмана [Liebman, 1914], Лауэ [von Lane, 1943]. Эту теорему нелегко доказать строго. Чисто геометрическое доказательство Хильтона, пожалуй, самое простое. Мы рассмотрим этот вопрос следующим образом. Если  $V_c$  — полный

объем кристалла, то

$$V_c = \frac{1}{3} \sum_j h_j O_j. \quad (\text{III.12})$$

Для небольших изменений формы при постоянном общем объеме

$$\delta V_c = \frac{1}{3} \delta \sum_j h_j O_j = 0$$

или

$$\sum h_j \delta O_j + \sum O_j \delta h_j = 0. \quad (\text{III.13})$$

Но геометрически очевидно (см. рис. III.2), что в общем

$$\delta V_c = \sum O_j \delta h_j, \quad (\text{III.14})$$

и следовательно, если  $\delta V_c = 0$ , то

$$\sum O_j \delta h_j = 0 \quad (\text{III.15})$$

и

$$\sum h_j \delta O_j = 0. \quad (\text{III.16})$$

Выберем теперь форму кристалла, задав величины  $h_j$  посредством уравнения

$$h_j = \lambda \gamma_j, \quad (\text{III.17})$$

где  $\lambda$  — функция только объема кристалла, одинаковая для всех  $j$ -граней.

Следовательно,  $\lambda$  будет константой при вариации (III.16). Уравнения (III.16 и III.17) дают

$$\sum \gamma_j \delta O_j = 0. \quad (\text{III.18})$$

Уравнение (III.10) — это и есть критерий равновесия Гиббса. Наше доказательство, по существу, то же, что и доказательство Варма [Verma, 1958].

Мы доказали фактически, что форма кристалла, определяемая уравнением (III.17), будет равновесной. Как уже отмечалось, это доказательство предполагает, что свободная энтальпия ребер (свободная энтальпия, связанная с ребрами граней кристалла) пренебрежимо мала по сравнению с величинами  $\gamma$  — свободными энтальпиями граней.

Недостаток приведенного выше вывода состоит в том, что мы не показали, что уравнение (III.17) дает единственную форму, удовлетворяющую уравнению (III.18). Изменить доказательство так, чтобы избежать этой трудности, можно следующим образом. При постоянном объеме  $h_j$  должно удовлетворять уравнению (III.16), т. е.

$$\sum h_j \delta O_j = 0, \quad (\text{III.19})$$

согласно критерию равновесия Гиббса (уравнение III.18), а именно:

$$\sum \gamma_j \delta O_j = 0. \quad (\text{III.20})$$

Умножив уравнение (III.20) на константу  $\lambda$  и вычтя из уравнения (III.19), получим

$$\sum (h_j - \lambda \gamma_j) \delta O_j = 0. \quad (\text{III.21})$$

Теперь мы не можем вывести выражение  $h_j = \lambda \gamma_j$  непосредственно из уравнения (III.21) для всех значений  $j$ , поскольку вариации  $\delta O_j$  не все независимы. Согласно Лауэ [von Laue, 1943], существуют три линейных соотношения между площадями граней замкнутого многогранника\*. До сих пор мы не определили положение точки внутри кристалла, из которой проводятся  $h_j$ . Предположим теперь, что эта точка выбрана таким образом, чтобы  $h_1 = \lambda \gamma_1$ ,  $h_2 = \lambda \gamma_2$ ,  $h_3 = \lambda \gamma_3$ \*\* . Первые три коэффициента в уравнении (III.21) будут тогда равны нулю, так что остальные вариации  $\delta O_4, \delta O_5, \dots$  можно теперь считать произвольными. Соответственно все коэффициенты в уравнении (III.21) должны быть равны нулю, т. е.

$$h_j - \lambda \gamma_j = 0 \quad (\text{III.22})$$

для всех значений  $j$ . Таким образом, мы снова получили уравнение (III.17)  $h_j = \lambda \gamma_j$  как условие для равновесной формы. Но на этот раз было показано, что это необходимое условие.

\* Можно спроектировать площади граней такого многогранника на три непараллельные плоскости. С учетом знаков площадей получим, что сумма проекций площадей на любую из плоскостей должна быть равна нулю. Это и дает три линейных соотношения между  $O_j$ . — *Прим. автора.*

\*\* Положение точки определяется пересечением трех непараллельных плоскостей. Поэтому величины трех  $h_j$  можно выбрать произвольно. — *Прим. автора.*

Уравнение (III.17) показывает, что равновесный кристалл остается геометрически подобным по форме самому себе, если его размеры увеличиваются. Следовательно, можно написать

$$O_j = g_j h_j^2, \quad (\text{III.23})$$

где  $g_j$  — геометрические множители для данного кристалла, они постоянны независимо от размера кристалла.

Член уравнения (III.15)  $\sum_j \gamma_j dO_j$  можно записать в виде

$$\begin{aligned} \sum_j \gamma_j dO_j &= \sum_j \gamma_j d(g_j h_j^2) = \sum_j h_j 2g_j h_j dh_j / \lambda = \\ &= 2 \sum (O_j dh_j) / \lambda = 2v di / \lambda. \end{aligned} \quad (\text{III.24})$$

Комбинируя это выражение с уравнениями (III.4 и III.6), получаем

$$\mu_c - \mu_\infty = kT \ln(p/p_\infty) = 2v/\lambda. \quad (\text{III.25})$$

Уравнение (III.25) представляет собой вариант уравнения Томсона для кристаллов. Оно показывает, как возрастают химический потенциал и давление паров кристалла при уменьшении его размеров. Величина  $\lambda$  дается в терминах объема выражением

$$\lambda = \left\{ \frac{3V_c}{\sum (g_j \gamma_j^3)} \right\}^{1/3}. \quad (\text{III.26})$$

Таким образом,  $\mu_c - \mu_\infty$  обратно пропорционально  $V_c^{1/3}$  так же, как в случае жидкой капли эта разность была обратно пропорциональна радиусу капли.

С помощью уравнения (III.17) уравнение (III.25) можно также записать в виде

$$\mu_c - \mu_\infty = kT \ln(p/p_\infty) = 2\gamma_j v / h_j, \quad (\text{III.27})$$

где  $j$  относится к любой грани.

**III.4. Приложение теоремы Гиббса — Вульфа.** Ввиду того, что  $h_j$  находится в знаменателе, правая часть уравнения (III.27) имеет заметную величину только для чрезвычайно малых кристаллов, поскольку  $\gamma$  равна нескольким десяткам или сотням эрг на  $1 \text{ см}^2$ , а  $v = 10^{-23} \text{ см}^3$ . По этой причине только для очень малых кристаллов  $p$  будет заметно отличаться от  $p_\infty$  или  $\mu_c$  от  $\mu_\infty$ , и, следовательно, только для очень малых кристаллов можно ожидать формы, предсказываемой теоремой Гиббса — Вульфа.

Для больших кристаллов разница в давлении паров граней, возникающая из-за того, что рост кристаллов происходит в форме, не соответствующей требованиям теоремы Гиббса — Вульфа, будет совершенно недостаточной, чтобы изменить форму кристалла. Например, в случае льда для поверхностной свободной энтальпии одной грани можно принять величину порядка  $100 \text{ эрг/см}^2$ , молекулярный объем равен  $3 \times 10^{-23} \text{ см}^3$ . Тогда по уравнению (III.27)

$p/p_{\infty} = 1,01$  для величины  $h_j = 2000 \text{ \AA}$ . Таким образом, только когда полуширина кристалла составляет величину порядка  $2000 \text{ \AA}$  или меньше, давление паров заметно отличается от давления паров большого кристалла. Только для малых кристаллов движущая сила будет достаточной, чтобы изменить форму кристалла в соответствии с теоремой Гиббса — Вульфа. Следовательно, экспериментальные подтверждения теории получить трудно. На некоторые попытки, однако, ссылается Херринг (Herring, 1953, гл. 1), особенно интересные результаты для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  описаны Бьенфэ и Керном [Bienfait, Kern, 1964].\*

Рассмотрим вкратце физические основы теоремы Гиббса — Вульфа. Прежде всего необходимо отметить, что поверхностная свободная энтропия  $\gamma_j$  полагается постоянной независимо от площадей граней  $O_j$ . Тогда увеличение поверхностного химического потенциала  $\mu_c - \mu_{\infty}$  и давления паров при уменьшении размеров кристаллов целиком связаны с тем фактом, что добавление данного количества молекул к малому кристаллу увеличивает площадь  $\sum O_j$  на относительно большую величину, чем то же количество молекул, добавленное к большому кристаллу.

Выше были описаны суммарная, или термодинамическая, картина образования кристалла и соотношения между давлением паров и размерами кристалла. Интересно также обсудить этот вопрос с точки зрения присоединения индивидуальных молекул к кристаллу.

Рассмотрим грань кристалла с целиком заполненным молекулами наружным слоем. Посмотрим, что будет происходить, если следующий слой образуется путем переноса молекул с грани бесконечно большого кристалла. Если рассматриваемая грань велика, то термодинамическая работа переноса для большинства молекул равна нулю, поскольку энергия связи этих молекул с гранью данного кристалла равна энергии связи на грани бесконечно большого кристалла. Но первые несколько молекул, достигших грани, будут удерживаться на грани при гораздо меньшей энергии связи, чем последующие молекулы (первые несколько молекул, достигшие грани, образуют так называемый двумерный зародыш, образование которого более подробно будет рассмотрено в разделах VI.4 и др.). Следовательно, чтобы вызвать перенос этих молекул, должна быть затрачена положительная работа. Отсюда *средняя работа* (суммарная работа переноса, деленная на общее число молекул) для переноса полного слоя будет иметь небольшую положительную величину. Поверхностный химический потенциал  $\mu_c - \mu_{\infty}$  равен этой средней работе на молекулу.

Из этой картины следуют два основных вывода.

1. Работа переноса периодична, причем она имеет наибольшую величину в начале образования каждого слоя, а затем падает до нуля для большинства молекул. Любопытно, что поверхностный

---

\* Следует также упомянуть работу М. О. Клиш. (ДАН СССР, 100, № 2, 1955). — *Прим. ред.*

химический потенциал  $\mu_c - \mu_\infty$  должен быть, как это было установлено, равен *средней работе* переноса.

2. Чем меньше грань, тем *больше* величина  $\mu_c - \mu_\infty$ , поскольку положительная работа переноса составит *большую* долю общей работы. Это и объясняет более высокое значение химического потенциала малых кристаллов, как показано уравнением (III.27).

Эта картина построения кристалла предполагает, что процесс происходит путем *двумерного зародышеобразования*. Иная картина получится, если рассматривать процесс роста на *спиральных ступенях*, когда не требуется *двумерного зародышеобразования*.

**III.5. Расширение теоремы Гиббса — Вульфа. Работы Херринга.** Теорема Гиббса — Вульфа, изложенная выше, относится к равновесной форме полиэдрического кристалла. Херринг [Herring, 1951, 1953] исследовал более общий вопрос, а именно: какова будет равновесная форма тела, если можно предположить *любую форму* (не обязательно полиэдрическую), когда  $\gamma$  *меняется непрерывно* с изменением направления в пространстве. Херринг исходил из полярной диаграммы  $\gamma$ , которая представляет собой поверхность с длинами радиусов-векторов, проведенных из центральной точки, пропорциональными величине  $\gamma$ , поверхностной свободной энтальпии кристаллической поверхности, нормальной к данному радиусу-вектору. Двумерная полярная диаграмма  $\gamma$  показана на рис. III.3. Предполагается, что  $\gamma$  — непрерывно *меняющаяся функция* направления в пространстве.

Рис. III.3. Полярная диаграмма  $\gamma$  и основанное на ней построение Вульфа [Herring, 1953].

1 — полярная диаграмма поверхностной свободной энтальпии; 2 — плоскости, нормальные к радиусам-векторам полярной диаграммы; 3 — равновесный многогранник.

Возникает вопрос, какова будет форма тела (назовем его «телом Вульфа»), для которого  $\int \gamma dO$  минимален для любой вариации формы при постоянном полном объеме, где  $O$  — площадь поверхности тела. Минимум величины  $\int \gamma dO$  соответствует, конечно, условию равновесия Гиббса в применении к данному случаю. Ответ на вопрос о форме «тела Вульфа» был дан Херрингом в следующем виде. На полярной диаграмме  $\gamma$  проводят плоскости через концы каждого радиуса-вектора поверхности  $\gamma$  перпендикулярно к нему. Тогда тело, все точки которого могут быть достигнуты из начальной точки таким образом, что не нужно пересекать ни одну из этих плоскостей, будет геометрически подобно по форме «телу Вульфа». Херринг дал доказательство, которое частично основывалось на более ранней работе Дингаса [Dinghas, 1944].

Соответствующее полярной диаграмме  $\gamma$  (рис. III.3) «тело Вульфа» показано на этом же рисунке, где оно обозначено как «равновесный многогранник». В случае этой частной полярной диаграммы «тело Вульфа» действительно является многогранником. Видно, что каждая грань соответствует острому минимуму полярной диаграммы (хотя не все острые минимумы соответствуют граням, поскольку должно выполняться правило, что все точки поверхности могут быть достигнуты из центральной точки без пересечения других плоскостей). Полярная диаграмма  $\gamma$  с острыми минимумами может давать полиэдрический кристалл, причем величина  $\gamma$  для каждой грани соответствует значению  $\gamma$  в минимуме, а остальная часть полярной диаграммы  $\gamma$ , так сказать, отброшена.

На основании структурных соображений Херринг показал также, что полярная диаграмма  $\gamma$  должна обычно иметь острые минимумы в направлениях, нормальных к граням с низкими индексами Миллера. Но теорема приводит также к выводу, что определенным формам полярных диаграмм  $\gamma$  соответствуют тела, которые не являются полиэдрами, а могут иметь кривые поверхности. Различные возможные типы «тел Вульфа», выведенные Херрингом для двумерного случая, даны на рис. III.4. Видно, что некоторым формам полярных диаграмм  $\gamma$  соответствуют «тела Вульфа» с кривыми поверхностями. Херринг привел соображения, по которым такие типы полярных диаграмм  $\gamma$  должны ожидаться для определенных довольно простых типов решеток.

Экспериментальные подтверждения существования таких округлых граней получить очень трудно. Обычно форма кристаллов определяется целиком только кинетическими причинами, и, как уже говорилось выше, имеется очень мало данных по равновесным формам кристаллов, причем достаточно малых для того, чтобы их форма действительно определялась законом Вульфа. В этой связи нужно вспомнить, что расширенная теория Вульфа определяет не только габитус, но и формы кристалла. Можно считать, поскольку это касается макроскопических кристаллов, что округлые грани не являются обычными, если кристалл выращивается тщательно.

Херрингу [Herring, 1951] принадлежит также дальнейшее расширение теоремы Гиббса — Вульфа, которое имеет и теоретический интерес и, возможно, практическое приложение. Рассмотрим любую грань кристалла и представим себе, что она состоит из чередующихся малых ступеней двух других типов граней. Например, грань (011) может быть замещена серией малых чередующихся ступеней (010) и (001). Для любой грани кристалла это может, конечно, осуществляться большим числом способов, поскольку любую грань можно представить состоящей из самых различных пар граней. Встает вопрос, есть ли какие-нибудь способы определить, какой из двух вариантов строения грани более устойчив, считая, что осуществляется локальное термодинамическое равновесие. Этот вопрос имеет, очевидно, важное значение, и Херринг дает на него точный, хотя и формальный ответ. Ответ Херринга основывается на том, что в случае установления локального термодинамического равновесия будут присутствовать лишь те грани, которые являются устойчивыми, согласно данной выше теореме Вульфа. Любая грань, которая, согласно теореме Вульфа, не является устойчивой, будет стремиться распадаться на ступени граней, устойчивых в этом смысле.

Эта теорема не является простым повторением теоремы Вульфа. Как указывает Херринг, кристалл может легко образовать набор граней, который из-за

случайностей роста даст макроскопическую форму кристалла, противоречащую теореме Вульфа. Теорема Херринга позволяет решить, будет ли любая такая грань устойчивой в микроскопическом масштабе, или же она разобьется на ступени, имеющие другие ориентации. Большие кристаллы дают обычно макроскопические формы, не соответствующие теореме Гиббса — Вульфа. Но весьма вероятно, что микроскопические составляющие этих граней подчиняются теореме Херринга — Вульфа. Однако должно быть ясно, что такая ступенчатая грань не может расти в в иде плоской грани ни при каком механизме роста и, следовательно, не может считаться кристаллографической гранью в обычном смысле. В настоящее время теорема Херринга, как правило, не может быть использована, поскольку пока не существует способов точного определения полярных диаграмм для любого данного кристалла.

Доказательство теоремы Херринга слишком длинно, чтобы приводить его здесь, и мы отсылаем читателя к оригинальной работе.

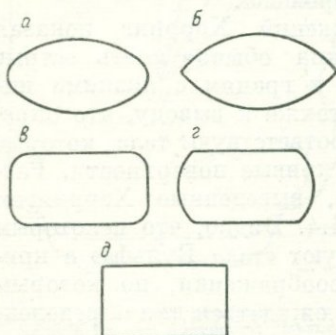


Рис. III.4. Схематические типы равновесных форм [Herring, 1953]:

*а* — соответствует полярной диаграмме  $\gamma$ , слабо отклоняющейся от шаровой поверхности; *б* — отклонения большие, присутствуют острые углы; *в*—*д* — соответствуют полярным диаграммам, имеющим острые минимумы, на равновесных формах появляются плоские участки; *в*, *г* — плоские участки разделены кривыми поверхностями; *д* — форма с плоскими гранями, между которыми нет закругленных участков; только этот тип равновесной формы соответствует нормальному кристаллу.

**III.6. Приблизительный расчет поверхностной энергии и поверхностной свободной энтальпии образования.** По аналогии с уравнением II.16

$$E = \gamma - T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p, \quad (\text{III.28})$$

где  $E$  — поверхностная энергия.

Для жидкостей измерения величин  $\sigma$  и  $\frac{d\sigma}{dT}$  показывают, что  $E$  почти не зависит от температуры. Величина  $\frac{d\sigma}{dT}$  отрицательна, и  $\sigma$ , следовательно, меньше, чем  $E$ . Это верно также и для  $\gamma$  в случае кристаллов.

Теперь рассмотрим очень простой тип кристалла, в котором молекулы, или атомы в случае одноатомного вещества, находятся в узлах простой кубической решетки. Это очень редкий случай, но он наиболее прост для обсуждения. Каждая молекула имеет шесть ближайших соседей, и, следовательно, общее число связей с ближайшими соседями равно трем, умноженному на число молекул (каждая связь принадлежит двум молекулам). Если  $\phi$  — потенциальная энергия одной связи, то полная потенциальная энергия равна  $3\phi$  на молекулу. Если  $l_0$  — энергия сублимации на молекулу при  $0^\circ \text{K}$ , тогда

$$l_0 \approx 3\phi. \quad (\text{III.29})$$

Рассмотрение проводится для  $0^\circ \text{K}$ , потому что в этом случае и в газе, и в кристалле отсутствуют вклады кинетической или колебательной энергии (пренебрегая нулевой энергией).

Теперь разделим кристалл на две части вдоль (100)-плоскости, также при  $0^\circ \text{ К}$ . Изменение энергии системы приблизительно равно суммарной потенциальной энергии разорванных связей, и в то же время оно равно поверхностной энергии вновь образованной поверхности. Пусть  $\mathcal{N}_0$  — число молекул на единицу площади поверхности. Тогда

$$E \approx \frac{\varphi \mathcal{N}_0}{2} \approx \frac{l_0 \mathcal{N}_0}{6}, \quad (\text{III.30})$$

причем множитель  $1/2$  необходим потому, что образуются две равные поверхности. Следовательно, поверхностная энергия простого кубического кристалла равна примерно  $1/6$ , умноженной на энергию сублимации молекул этой грани при  $0^\circ \text{ К}$ .

Конечно, этот расчет очень приблизителен, поскольку работа по раскалыванию кристалла не может быть точно равна  $\mathcal{N}_0 \varphi$ . Это справедливо лишь в том случае, если, помимо всего прочего, расстояние между поверхностной плоскостью и следующей плоскостью решетки остается равным нормальному межплоскостному расстоянию, когда образуется поверхность. Далее, принимались во внимание лишь ближайшие соседи, а силы связи с более далекими молекулами не учитывались. Расчеты, учитывающие взаимодействие с ближайшими соседями вплоть до четвертого порядка, даны в разделах VI.11 и др.

Обычно мы больше интересуемся величинами  $\gamma$ , чем  $E$ , а  $\gamma$  меньше  $E$  на неизвестную величину. Однако при отсутствии лучших способов расчета этот метод часто используют, чтобы получить информацию о порядке величины  $\gamma$ , причем предполагают, что  $\gamma$  имеет величину ненамного меньшую, чем  $E$ .

Подобные же расчеты можно применить к более общему типу решетки следующим образом (соответствующие величины для кубической решетки даны в скобках):

Число ближайших соседей	
внутри кристалла = $Z_B$	6
на поверхности кристалла = $Z_S$	5
Число разорванных связей на поверхности = $Z_B - Z_S$	1
Энергия сублимации $l_0 \approx Z_B \varphi / 2$	6/2φ
Поверхностная энергия на единицу площади $E \approx \left( \frac{Z_B - Z_S}{2} \right) \varphi \mathcal{N}_0$	$\left( \frac{\varphi \mathcal{N}_0}{2} \right) \approx$
	$\approx \frac{Z_B - Z_S}{Z_B} l_0 \mathcal{N}_0 \left( \frac{l_0 \mathcal{N}_0}{6} \right)$

Итак,

$$E \approx \frac{Z_B - Z_S}{Z_B} l_0 \mathcal{N}_0. \quad (\text{III.31})$$

Такой способ расчета приводят Даннинг [Dunning, 1955, стр. 169], Торнбалл [Turnbull, 1956], Херринг [Herring, 1952] и Скапский [Skapski, 1948]. Его можно применить к жидкостям или изотропным твердым телам.

Для плотно упакованной структуры (жидкости или кристалла)  $Z_B \approx 12$ . Если три из этих связей разорваны при образовании поверхности, то

$$Z_B - Z_S = 3 \text{ и } E = l_0 \mathcal{N}_0 / 4. \quad (\text{III.32})$$

**III.7. Грамм-атомная поверхностная энергия  $E_m$ .** Величина  $E_m$  — энергия образования поверхности, содержащей один грамм-атом вещества, распределенного в монослой, с расстояниями между частицами, равными соответствующим расстояниям на грани рассматриваемого кристалла. Эта величина бывает в определенных случаях полезной. Площадь одного грамм-атома вещества, распределенного в монослой при плотности  $\mathcal{N}_0$  атомов на  $1 \text{ см}^2$ , равна  $A_v / \mathcal{N}_0$ , где  $A_v$  — число Авогадро. Отсюда

$$E_m = A_v E / \mathcal{N}_0. \quad (\text{III.33})$$

Согласно оценке  $E$  по уравнению (III.31)

$$E_m \approx \frac{Z_B - Z_S}{Z_B} A_v l_0, \quad (\text{III.34})$$

а для плотно упакованной структуры по уравнению (III.32)

$$E_m \approx l_0 A_v / 4, \quad (\text{III.35})$$

т. е.  $E_m$  приблизительно равно  $1/4$  энергии испарения.

Иногда более удобно записать уравнение (III.33) в терминах атомного объема. Для кубической решетки это дает

$$E_m = A_v E / \mathcal{N}_0 = A_v v^{2/3} E, \quad (\text{III.36})$$

а для других решеток

$$E_m = f A_v^{2/3} E = f A_v^{1/3} (\text{объем грамм-атома})^{2/3} E, \quad (\text{III.37})$$

где  $f$  — геометрический множитель (близкий к единице), а  $v$  — объем на молекулу.

Скапский [SkapSKI, 1948] нашел, что для неполярных жидкостей величины  $E_m$ , полученные из измерений поверхностного натяжения, хорошо согласуются с величинами  $E_m$ , рассчитанными из уравнения (III.34), тогда как для жидких металлов величины  $E_m$  ниже расчетных.

Шатльворт [Shuttleworth, 1949] провел более точные расчеты поверхностных энергий твердых инертных газов и ионных кристаллов, в которых учитывал взаимодействие между всеми соседями.

### ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ПАРА И ИЗ РАСПЛАВА

**III.8. Зародышеобразование из пара.** Давление равновесного пара кристалла зависит от его размеров, определяемых по уравнению (III.27), которое имеет тот же вид, что и уравнение Томсона, описывающее давление паров жидких капель. Это дает основание полагать, что зародышеобразование кристаллов из пара может быть рассмотрено с помощью теории Беккера — Дёринга — Френ-

келя, описывающей конденсацию жидких капель — (см. выше уравнение II.59). Рассмотрение возможно, если предположить, что кристаллические зародыши сферичны, причем поверхностная свободная энтальпия образования  $\gamma$  усреднена соответствующим образом по всем граням. Конечно, получить величину  $\gamma$  независимым путем, из измерений поверхностного натяжения, как это делается в случае жидкостей, невозможно.

Беккер и Дёринг [Becker, Döring, 1935], в дополнение к своей теории зародышеобразования жидких капель из пара, дали полное рассмотрение зародышеобразования и роста из пара простых кубических кристаллов. В этой теории на растущий зародыш не накладывается ограничений в отношении его формы и допускается, что он может принимать все формы, совместимые с кристаллической решеткой. Весь вывод основан на очень простых кинетических предпосылках и очень изящен. Приближенный вид результирующей формулы следующий:

$$I \approx 2j_c s N_1^* \frac{\gamma O_n}{2kT} \exp \left\{ -\frac{\gamma O_n}{3kT} \right\}, \quad (\text{III.38})$$

где  $s$  — площадь, занимаемая одной молекулой на поверхности кристалла;  $\gamma$  — поверхностная свободная энтальпия кубической грани.

Формула, очевидно, аналогична по форме уравнению (II.59) для зародышеобразования жидких капель из пара.

Экспериментальных работ в этой области опубликовано немного. Сандер и Дамкелер [Sander, Damkoepler, 1943], Мадонна с соавторами [Madonna и др., 1961], Мейбенк и Мейсон [Maubank, Mason, 1959] обсуждали зародышеобразование льда из пара. Бакл и Хукер [Buckle, Hooker, 1962] также описали зародышеобразование кристаллов из пара для случая неорганических солей.

**III.9. Теория зародышеобразования кристаллов из расплава. Работы Торнбалла и Фишера.** Теория зародышеобразования капель жидкостей из пара Беккера — Дёринга — Френкеля может быть применена для описания зародышеобразования кристаллов из расплава и из раствора. Уравнение (II.59 \*) для стационарного зародышеобразования жидких капель из пара имеет вид

$$I = 2vN (\sigma/kT)^{1/2} j_c \exp \{ -\Delta G_n/kT \},$$

где  $v$  — объем, приходящийся на одну молекулу в жидкости.

Чтобы применить это уравнение для зародышеобразования кристаллов из жидкой фазы, необходимо рассмотреть величины  $j_c$  и  $\Delta G_n$ .

В случае зародышеобразования из пара можно записать поток молекул газовой фазы  $j_c$ , сталкивающихся с поверхностью, в виде

$$j_c = \alpha \chi p. \quad (\text{III.39})$$

\* Мы воспроизводим уравнение (II.59), заменив величину  $\Delta G_n^*$  на  $\Delta G_n$ , что, в общем, более правильно. — *Прим. автора.*

Это уравнение можно переписать и так:

$$j_c = \alpha \chi k T N. \quad (\text{III.40})$$

В этом уравнении  $\alpha$  — единственная величина, которая неизвестна или известна лишь приблизительно. Теперь можно предположить, что в жидкой фазе существует соответствующая величина  $j_c$ , которая определяет число молекул, сталкивающихся с граничной поверхностью в единицу времени. Расчет этой величины для жидкой фазы, однако, гораздо труднее, чем для газовой фазы. В разделах VII.49, VII.50 и VII.66 даны приблизительные методы расчета числа столкновений в расплавах и растворах, которые можно использовать и в данном обсуждении.

Торнбалл и Фишер [Turnbull, Fisher, 1949] пытались оценить величину  $j_c$  другим способом, с позиций теории переходного состояния. Если молекулу жидкости, находящейся в контакте с поверхностью зародыша, рассматривать как молекулу в переходном состоянии, то, согласно этой теории, скорость перехода молекулы в зародыш дается выражением

$$(kT/h) \exp \{ -G_D/kT \}, \quad (\text{III.41})$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $G_D$  — свободная энтальпия активации диффузии через границу раздела (на молекулу).

Член  $kT/h$  имеет размерность частоты, а все уравнение (III.41) имеет смысл частоты, с которой молекулы приобретают энергию, достаточную для перехода через активационный барьер из жидкости в кристаллическую грань. Если вспомнить, что число молекул на  $1 \text{ см}^2$  на поверхности раздела твердое — жидкость имеет величину порядка  $v^{-2/3}$ , где  $v$  — объем, приходящийся на молекулу в твердой фазе, то скорость перехода на  $1 \text{ см}^2$  определится выражением

$$j_c = v^{-2/3} (kT/h) \exp \{ -G_D/kT \}. \quad (\text{III.42})$$

Надо отметить, что величина  $j_c$  для жидкой фазы не может быть найдена с такой же определенностью, с какой она известна для газовой фазы. Уравнение (III.41) по своей природе — не что иное, как правдоподобная догадка, которую можно использовать за неимением других оценок.

Объединив уравнения (II.59) и (III.42), получим

$$I = 2v^{1/3} \left( \frac{\gamma}{kT} \right)^{1/2} N \frac{kT}{h} \exp \left\{ \frac{-\Delta G_n - G_D}{kT} \right\}, \quad (\text{III.43})$$

где  $\gamma$  — поверхностная свободная энтальпия образования кристаллического зародыша из расплава на единицу площади, усредненная соответствующим образом по всем граням зародыша.

Уравнения (III.41) и (III.43) впервые получены Торнбаллом и Фишером [Turnbull, Fisher, 1949], хотя простой вывод, данный выше, принадлежит Баклу [Buckle, 1961].

Даннинг [Dunning, 1965, стр. 169] также приводит подобный простой вывод уравнений. Брэнсом с соавторами [Bransom и др.,

1949] детально рассмотрели теорию зародышеобразования с помощью методов теории переходного состояния.

Торнбалл и Фишер ввели дальнейшие упрощения теории, учтя, что величина  $2v^{1/3}\gamma/kT)^{1/2}$  в ряде случаев оказывается приблизительно равной единице, так что уравнение (III.43) переходит в

$$I = N \frac{kT}{h} \exp \left\{ \frac{-\Delta G_n - G_D}{kT} \right\}. \quad (\text{III.44})$$

**III.10. Величина  $\Delta G_n$ .** Торнбалл, Фишер и большинство других авторов полагают, что  $\Delta G_n$  можно представить в виде

$$\Delta G_n = \Delta G_n' = \frac{16\pi\gamma^3 v^2 T_M^2}{3\lambda_F^2 (\Delta T)^2}, \quad (\text{III.45})$$

где  $\gamma$  — средняя поверхностная свободная энтальпия на единицу площади,  $T_M$  — температура плавления,  $\lambda_F$  — энтальпия плавления на молекулу,  $\Delta T = T_M - T$ .

При выводе уравнения (III.45) введено предположение, что кристаллические зародыши сферичны, и им может быть приписана средняя величина  $\gamma$  вместо истинных поверхностных свободных энтальпий каждой грани  $\gamma_i$ . Тогда можно использовать способ\*, описанный в разделе II.6, для вывода выражения

$$\Delta G_n' = \gamma O_n / 3, \quad (\text{III.46})$$

которое аналогично уравнению (II.43). \*\* При выводе величины  $\xi$  и  $\zeta$  снова полагались равными нулю, как и в случае жидких капель в разделе II.6.

Тогда по аналогии с уравнением (13) со стр. 51, уравнение (III.46) можно переписать в виде

$$\Delta G_n' = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3 [kT \ln(p/p_\infty)]^2}. \quad (\text{III.47})$$

Применяя уравнение Клаузиуса — Клапейрона к переохлажденной жидкости и твердой фазе и вычитая одно из другого, получаем

$$\frac{d \ln(p/p_\infty)}{dT} = \frac{\lambda_F}{kT^2}.$$

Это можно приблизительно записать как

$$\Delta \ln(p/p_\infty) \approx \frac{\lambda_F \Delta T}{kT^2}. \quad (\text{III.48})$$

Поскольку  $p = p_\infty$  при  $T = T_M$ , уравнение (III.48) переходит в

$$kT \ln(p/p_\infty) \approx \lambda_F \Delta T / T_M, \quad (\text{III.49})$$

где  $\Delta T = T_M - T$ . Уравнения (III.47) и (III.49) тогда дадут уравнение (III.45).

\* Вместо жидкости с плоской поверхностью, как это было в разделе II.6, рассматривают очень большой кристалл с давлением паров  $p_\infty$ . — *Прим. автора.*

\*\* См. приложение III.1. — *Прим. автора.*

Предположение  $\xi_n = \xi = 0$ ,  $\Delta G_n = \Delta G_n^*$  делается почти во всех опубликованных работах, включая работы, описанные в разделе от III.10 до III.17. Однако, следует отметить, что Лоте и Паунд [Lothe, Pound, 1962] обсуждали возможные значения  $\xi_n$  для зародышеобразования из жидкой фазы. Они нашли, что расчетные величины скоростей зародышеобразования при наличии использованных величин  $\xi_n$  необходимо увеличить в  $10^{12}$ , хотя в случае жидкостей выбор метода для расчета функций состояния значительно менее определенный, чем в случае газов.

Окончательная формула Торнбалла и Фишера получается в результате комбинирования уравнений (III.44) и (III.45), что дает

$$I = \left[ \frac{NkT}{h} \exp \left( \frac{-G_D}{kT} \right) \right] \left[ \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left( \frac{16\pi\gamma^3 v^2 T_M^2}{3\lambda_F^2 (\Delta T)^2} \right) \right\} \right] \quad (\text{III.50})$$

или

$$I = [B][C], \quad (\text{III.51})$$

что можно также записать в виде

$$\lg I = \lg \left\{ \frac{NkT}{h} \exp \left( \frac{-G_D}{kT} \right) \right\} - \left( \frac{16\pi\gamma^3 v^2 T_M^2}{2,3kT3\lambda_F^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2}, \quad (\text{III.52})$$

где  $I$  — скорость стационарного образования зародышей, *сек/см<sup>3</sup>*;  $N$  — число молекул на 1 *см<sup>3</sup>* жидкой фазы;  $G_D$  — свободная энтальпия активации диффузии;  $\gamma$  — средняя поверхностная свободная энтальпия кристалла в контакте с расплавом;  $v$  — объем, приходящийся на одну молекулу в твердой фазе;  $T_M$  — температура плавления;  $\lambda_F$  — энтальпия плавления на молекулу;  $\Delta T$  — переохлаждение.

### III.11. Зародышеобразование металлов. Влияние размера капли.

Одним из важных случаев, к которому применялась теория, изложенная в предыдущем разделе, является зародышеобразование металлов. Если расплавленный металл разделен на очень мелкие капли, затвердевание происходит при гораздо более низких температурах, чем затвердевание объемной жидкости. Например, медь и золото в объемной фазе затвердевают при  $\Delta T_c < 5^\circ \text{C}$ , а в виде очень мелких капель — при  $\Delta T_c > 200^\circ \text{C}$  (здесь  $\Delta T_c$  — переохлаждение, необходимое для того, чтобы вызвать затвердевание).

В случае олова изменение объема капли в  $10^{11}$  раз вызывает изменение  $\Delta T_c$  на  $80^\circ$  [Hollomon, Turnbull, 1953]. Обычно этому явлению дают следующее объяснение. Зародышеобразование металлов и других расплавов в объемной фазе происходит обычно на посторонних твердых частицах, присутствующих в расплаве (например, частички окислов металлов, шлака или пыли). Такое гетерогенное зародышеобразование происходит гораздо легче, чем гомогенное зародышеобразование в отсутствие твердых частиц\*. Благо-

\* Этот взгляд на механизм зародышеобразования в жидкостях был, согласно Фольмеру [Volmer, 1939], общепризнанным в течение более чем 100 лет. — *Прим. автора.*

даря высокой скорости роста кристаллов металлов, присутствие лишь нескольких таких частиц, катализирующих гетерогенное зародышеобразование, вызывает быструю кристаллизацию всего расплава. Если, однако, расплав разделен на достаточно маленькие капли, так что только малая доля капель будет содержать посторонние частички, тогда большинство капель будет затвердевать путем гомогенного зародышеобразования, которое происходит при гораздо более низких температурах.

Этот вопрос детально обсуждался Холломаном и Торнбаллом [Hollomon, Turnbull, 1953]. Оказывается еще в 1908 г. Ингерсолл и Менденхолл [Ingersoll, Mendenhall, 1908] провели систематические исследования и обнаружили, что капли золота, платины и родия часто могут быть переохлаждены более чем на  $100^{\circ}\text{C}$  ниже температуры плавления, когда размеры капель составляют 50—100  $\mu\text{ж}$  в диаметре. С другой стороны, общеизвестно, что большие объемы расплавов золота и других веществ, кристаллизующихся в плотноупакованных структурах, редко могут быть переохлаждены более чем на  $2\text{--}3^{\circ}\text{C}$  без затвердевания.

Позднее Воннегат [Vonnegut, 1948] предпринял изучение зародышеобразования в каплях олова и показал большое значение этого метода для изучения гомогенного зародышеобразования. Он нашел, что капли олова диаметром 1—10  $\mu\text{ж}$  можно переохладить на  $105\text{--}110^{\circ}\text{C}$  без затвердевания, тогда как объемное олово может быть переохлаждено максимум на  $30^{\circ}\text{C}$ . С тех пор этот метод многократно применялся для изучения зародышеобразования, особенно в случае металлов, а также для некоторых расплавов и для растворов.

Холломан и Торнбалл [Hollomon, Turnbull, 1953, стр. 349] обсуждали также вопрос, в какой мере экспериментальные результаты о влиянии размеров капли на скорость зародышеобразования можно объяснить на основе изложенных выше идей. Конечно, нет сомнения в том, что посторонние твердые частички воздействуют на скорость зародышеобразования в очень заметной степени. Но нужно обсудить вопрос о том, является ли распределение инородных частиц между каплями единственной причиной очень сильного изменения скорости зародышеобразования с изменением размеров капель.

Рассмотрим данную массу переохлажденной жидкости, разделенную на капли равных размеров, которые настолько малы, что только пренебрежимое число их может содержать частички, катализирующие зародышеобразование. Тогда скорость зародышеобразования данного числа капель (т. е. число капель, кристаллизующихся в единицу времени) должна быть пропорциональна объему капли. И было показано, что зародышеобразование в малых каплях ртути происходит в согласии с этим. Однако, когда капли настолько велики, что они все содержат много частичек, катализирующих зародышеобразование, скорость зародышеобразования снова будет пропорциональна объему капли при условии, что все частички имеют равную каталитическую активность. Это положение, конечно, маловероятно. В действительности было обнаружено, что

особенности зародышеобразования в каплях такого размера могут быть объяснены только при условии, что частицы имеют очень широкий интервал каталитической активности.

Более того, спектр активности можно оценить из измерений скорости зародышеобразования. Было обнаружено, что чем меньше каталитическая активность частиц, тем больше их число. Другими словами, большинство присутствующих в расплаве частиц относительно неактивно, и лишь малая доля их очень активна. В результате с уменьшением размера капли  $\Delta T_c$  увеличивается гораздо сильнее, чем было бы в случае равной каталитической активности частиц.

Холломан и Торнбалл пришли к заключению, что только теория изоляции эффективных каталитических частиц в малой доле капель

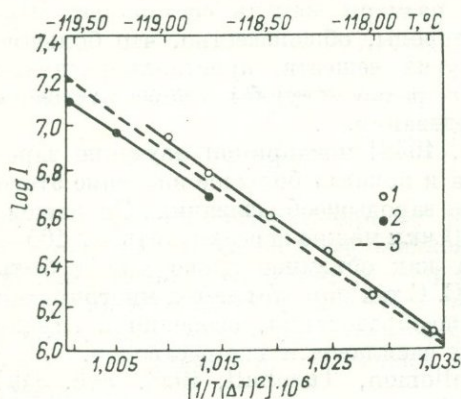


Рис. III.5. Зародышеобразование капля ртути [Turnbull, 1952].

$$I = A \exp \left[ -K / (\Delta T)^2 \right].$$

	$\log A$	$K \cdot 10^{-7}$
1 — обр. 1	44,1	8,5
2 — обр. 2	38,0	7,1
3 — среднее	42,1	8,05

при разделении жидкости на капли кажется совместимой со всеми фактами.

Обсуждение и оценка данных этих авторов не слишком просты, и мы отсылаем за дальнейшими деталями к оригинальной работе. Можно сделать следующий вывод: очень большое влияние размера жидких капель на температуру зародышеобразования может быть объяснено таким способом, но не легко показать, что разделение и изоляция каталитических частиц являются единственными факторами, ответственными за этот эффект.

Очень похожие доводы были использованы Мейсоном и Лэнггамом [Mason, Langham, 1958] при обсуждении зародышеобразования льда из жидкой воды. Особенности зародышеобразования этого вещества были изучены очень широко, особенно из-за метеорологической важности этого процесса. Мейсон экспериментально установил, что

$$\lg V_d = A - B \Delta T_c, \quad (\text{III.53})$$

где  $V_d$  — объем капли;  $A$  и  $B$  — константы.

Из этого соотношения Мейсон смог рассчитать функцию распределения каталитической активности частиц, как это объяснено

выше. Он нашел, что число частиц, которые эффективны между  $T_M$  и  $T_c$ , пропорционально

$$\exp[\text{const}\Delta T_c]. \quad (\text{III.54})$$

Таким образом, отсюда следует, что чем меньше активность, тем больше число частиц с такой активностью. Надо заметить, что экспериментальные результаты по зародышеобразованию часто представляют в виде зависимости  $\lg V_d$  от  $\Delta T_c$ , которая обычно является почти прямой линией.

**III.12. Маленькие капли жидкости. Наклон кривой зародышеобразования кристаллов и величина  $\gamma$ .** Холломан и Торнбалл [Hol-

lomon, Turnbull, 1951, 1953] описали эксперименты по зародышеобразованию в каплях ртути, эмульгированных в масле. Размер капель был достаточно мал для того, чтобы зародышеобразование было в основном гомогенным (см. раздел III.11). Скорость зародышеобразования измерялась dilatометрически — если все капли одного размера, это дает прямое измерение абсолютной скорости зародышеобразования. Поскольку на самом деле капли неодинакового размера, ситуация усложняется, но оценить скорость зародышеобразования можно. Скорость зародышеобразования  $I$  измерялась при серии темпера-

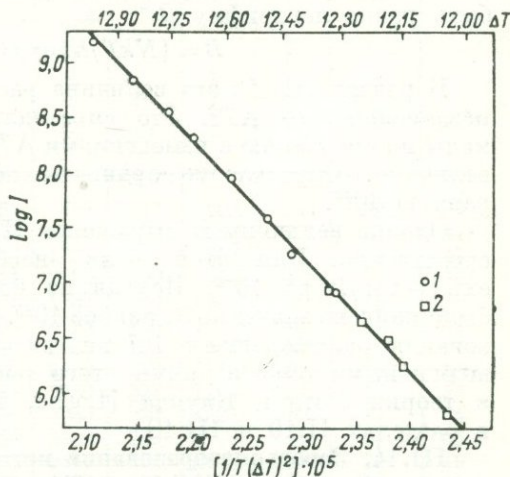


Рис. III.6. Зародышеобразование капелек *n*-гептадекана. [Turnbull, Cormia, 1961].

$C_{17}H_{36}$ : 1 — 17;  $A; \bar{D} = 1,7$  мкм; 2 — 17B;  $\bar{D} = 4,05$  мкм.

тур, результаты показаны на рис. III.5, где построена зависимость  $\lg I$  от  $1/T(\Delta T^2)$ . Две прямые линии соответствуют результатам эксперимента на двух разных образцах. Пунктирная линия — среднее из этих двух. Как видно, точки хорошо ложатся на прямую.

Еще более удивительные результаты были получены Торнбаллом и Кормиа [Turnbull, Cormia, 1961], использовавшими *n*-гептадекан. Результаты даны на рис. III.6. Приводятся также цифры для *n*-октадекана и *n*-тетракозана, и в этих случаях точки также хорошо ложатся на прямую.

Как показано в разделе III.13, член  $\lg \left[ \frac{NkT}{h} \exp \left( \frac{-GD}{kT} \right) \right]$  является практически постоянным, а член

$$-\frac{16\pi\gamma^3 v^2 T_M^2}{2,3 \cdot 3k\lambda_P^3} \quad (\text{III.55})$$

также состоит из относительно постоянных множителей, так что согласно уравнению (III.52) нужно ожидать прямолинейную зависимость  $\lg I$  от  $1/T (\Delta T^2)$ . И действительно, точки хорошо ложатся на прямые линии. Эти графики (рис. III.5 и III.6), следовательно, являются свидетельством того, что вид функции, связывающей  $I$  и  $\Delta T$ , правилен.

Наклон кривой также может быть измерен. Поскольку он равен выражению (III.55), можно рассчитать величину  $\gamma$ , так как предполагается, что остальные величины в этом выражении известны.

**III.13. Капли ртути. Предэкспоненциальный множитель  $B$ .** Согласно уравнению (III.51) ордината точки пересечения кривых на рис. III.5 и III.6 с вертикальной осью при  $1/(T \Delta T^2) = 0$  должна быть равна логарифму  $B^*$ , где

$$B = [NkT/h] \exp(-G_D/kT). \quad (\text{III.56})$$

В разделе III.12 эта величина рассматривается как постоянная, независящая от  $\Delta T^2$ . Это справедливо, поскольку изменения  $T$  малы по сравнению с изменениями  $\Delta T^2$ , а  $G_D$  имеет довольно малую величину. Определение ординаты пересечения дает величину  $B$ , равную  $10^{42}$ .

Однако величину  $B$  выражения (III.56) можно рассчитать непосредственно. Для этой цели необходимо предположить, что  $\exp(-G_D/kT) \approx 10^{-2}$ . Исходя из известных величин  $N$ ,  $k$ ,  $T$  и  $h$ , было найдено значение  $B$ , равное  $10^{35}$ . Даже в теории зародышеобразования расхождение в  $10^7$  нельзя совершенно игнорировать. За возможными объяснениями этого расхождения отсылаем читателя к теории Лоте и Паунда [Lothe, Pound, 1962], упоминавшейся в разделах II.10 и III.10.

**III.14. Зародышеобразование металлов. Расчет величин  $\gamma$ .** Холломан и Торнбалл [Hollomon, Turnbull, 1951, 1953], а также Торнбалл и Чех [Turnbull, Cech, 1950] сообщили результаты измерения температуры зародышеобразования для значительного числа металлов. Большинство этих данных было получено при наблюдении изолированных капель жидких металлов, помещенных на нагреваемую кварцевую пластинку. Капли охлаждались с постоянной скоростью, и затвердевание определялось непосредственно под микроскопом, при этом регистрировалась температура затвердевания. Измеренная величина переохлаждения варьировала от одного эксперимента к другому для любого металла. Наибольшая из этих величин и рассматривалась как  $\Delta T_c$ , соответствующая гомогенному зародышеобразованию.

Из измеренных максимальных величин  $\Delta T_c$  можно рассчитать  $\gamma$  следующим образом. Уравнение (III.51) можно записать как

$$C = I/B. \quad (\text{III.57})$$

Тогда для всех экспериментов по зародышеобразованию, при постоянной скорости охлаждения, можно считать, что  $I$  имеет при-

\* Холломан и Торнбалл обозначают множитель  $B$  через  $K_D$ . — Прим. автора.

мерно одинаковую величину в момент наблюдаемого начала зародышеобразования. Величина, принятая для  $I$  в приводимых ниже расчетах, соответствует скорости в один зародыш за каждые 10 сек в капле. Величина  $B$  рассчитана по уравнению (III.56), что, по-видимому, правильнее, чем использовать величину  $10^{42}$ , полученную, как говорилось в разделе III.13, для ртuti методом пересечения кривой с осью ординат. Величина  $B$  мало меняется от одного металла к другому, поскольку мало меняются и  $N$ , и  $T$ . Тогда, зная величины

ТАБЛИЦА III.1. ГОМОГЕННОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Вещество	$T_M$ , °K	$\lambda_F$ , кал/г-атом	$\Delta T_c$ , °K	$\gamma$ , эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma$ , кал/г-атом	$\frac{100 \Delta T_c}{T_M}$	$\frac{100 \Gamma}{\lambda_F}$
Ртуть . . . . .	234	556	77	28,1	354	32,9	64
Галлий . . . . .	303	1340	76	56,0	502	25	44
Олово . . . . .	506	1725	118	59,0	806	22	45
Висмут . . . . .	544	2560	90	54,4	841	17	34
Свинец . . . . .	601	1237	80	33,3	488	13	39
Сурьма . . . . .	903	4760	135	101,0	1460	15	31
Алюминий . . . . .	932	2550	130	93,0	950	14	37
Германий . . . . .	1232	6100	227	181,0	2160	18	35
Серебро . . . . .	1234	2700	227	126,0	1260	18	47
Золото . . . . .	1336	3030	230	132,0	1345	17	44
Медь . . . . .	1356	3100	236	177,0	1390	17	45
Марганец . . . . .	1493	3440	308	206,0	1690	21	49
Никель . . . . .	1725	4190	319	255,0	1900	18	45
Кобальт . . . . .	1763	3670	330	234,0	1840	19	50
Железо . . . . .	1803	3550	295	204,0	1615	16	45
Палладий . . . . .	1828	4110	332	209,0	1890	18	46
Платина . . . . .	2043	4700	370	240,0	2185	18	46
Вода . . . . .	273	1440	39	32,1	471	14	33
Бензен . . . . .	278	2351	48	17,2	716	17,2	30,5

$I$  и  $B$ , можно определить значение  $C$  по уравнению (III.57). Поскольку величина  $C$  дается уравнением

$$C = \exp \left[ \frac{-16\pi\gamma^3 v^2 T_M^2}{3\lambda_F^2 (\Delta T_c)^2 kT} \right], \quad (\text{III.58})$$

то можно рассчитать значение  $\gamma$ . Результаты для ряда металлов и некоторых других веществ представлены в табл. III.1. В графах этой таблицы даны следующие величины: 1)  $T_M$  — температура плавления, °K; 2)  $\lambda_F$ , скрытая теплота плавления, кал/г-атом; 3)  $\Delta T_c$  — переохлаждение, °K; 4)  $\gamma$  — поверхностная свободная энтальпия, эрг/см<sup>2</sup>; 5)  $\Gamma$  — грамм-атомная поверхностная свободная энтальпия, кал/г-атом; 6)  $\Delta T_c$  в процентах от  $T_M$ ; 7)  $\Gamma$  в процентах от  $\lambda_F$ .<sup>1</sup>

III.15. Соотношение между  $\Gamma$  и  $\lambda_F$ . Грамм-атомная поверхностная свободная энтальпия, использованная Холломаном и Торнбаллом [Hollomon, Turnbull, 1951, 1953], определяется уравнением

$$\Gamma = A_v^{1/2} (\text{объем грамм-атома})^{2/3} \gamma, \quad (\text{III.59})$$

т. е.  $\Gamma$  равно без учета геометрического множителя  $f$  поверхностной свободной энтальпии одного грамм-атома вещества, распределенного в монослой. Было обнаружено, что величина  $100\Gamma/\lambda_F$  приблизительно постоянна для многих металлов и равна примерно 45%. Это иллюстрируется в последней графе табл. III.1 и на рис. III.7, взятом из работы Холломана и Торнбалла [Hollomon, Turnbull, 1953, стр. 357]. На рис. III.7 непрерывная кривая имеет наклон около

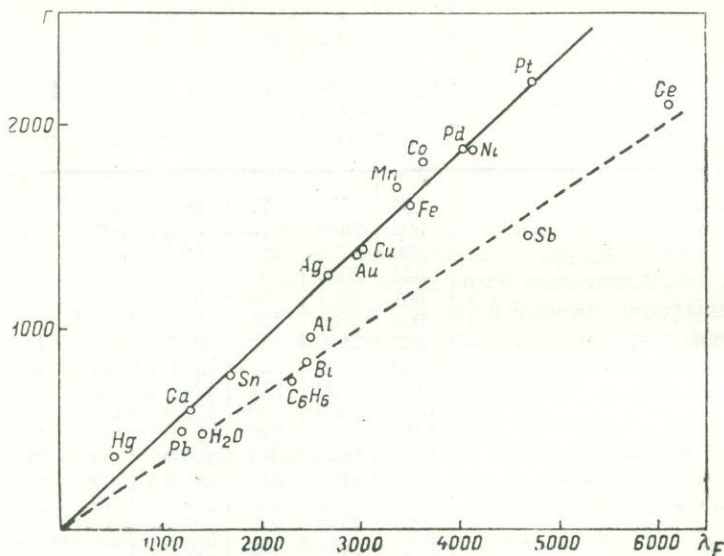


Рис. III.7. Зависимость  $\Gamma$  от  $\lambda_F$  для разных металлов, воды и  $C_6H_6$ . [Hollomon, Turnbull, 1953].

45%, что соответствует большинству исследованных тяжелых металлов. Пунктирная кривая имеет наклон около 32%, сюда попадают различные вещества, включая такой тяжелый металл, как свинец.

Томас и Стейвлей [Thomas, Staveley, 1952], Де-Нордуолл и Стейвлей [de Nordwall, Staveley, 1954] определили величины  $\Delta T_c$  для 18 других веществ. Пары этих веществ были сконденсированы в мелкие капли в камере Вильсона, и туман охлаждался, пока не обнаружилось замерзания капелек. В основном были изучены простые органические вещества и несколько простых неорганических веществ, как показано в табл. III.2.

Были рассчитаны величины  $\Gamma$ , которые сравнивались со скрытой теплотой плавления. Как видно из таблицы, величины  $\Gamma/\lambda_F$  лежат в пределах 0,23—0,48, за исключением белого фосфора, для которого эта величина составляет 0,68. В целом значения  $\Gamma/\lambda_F$  отчетливо

ТАБЛИЦА III.2. ГОМОГЕННОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛОВ  
 [Thomas, Staveley, 1952; de Nordwall, Staveley, 1954]

Вещество	$\frac{100\Gamma}{\lambda_F}$	Вещество	$\frac{100\Gamma}{\lambda_F}$
Хлористый метил . . . . .	39	Бензойная кислота . . . . .	36
Аммиак . . . . .	33	Белый фосфор . . . . .	68
Четыреххлористый угле- род . . . . .	{ 47 * 32 **	Трехфтористый бор . . . . .	23
Вода . . . . .	30	Циклопропан . . . . .	23
Бензен . . . . .	35	Бромистый метил . . . . .	25
Дифенил . . . . .	31	Метиламин . . . . .	31
Дихлорэтан . . . . .	33	Двуокись серы . . . . .	27
Нафталин . . . . .	31	Хлороформ . . . . .	32
Четырехбромистый угле- род . . . . .	{ 48 * 34 **	Тиофен . . . . .	37

\* Предположительно высокотемпературная, метастабильная модификация.

\*\* Предположительно низкотемпературная, стабильная модификация.

меньше, чем те, которые дает Торнбалл. Однако это не имеет существенного значения, так как применялась совершенно разная техника. Поэтому можно считать, что результаты Стейвля хорошо подтверждают положение, выдвинутое Торнбаллом.

Однако величины  $\Gamma/\lambda_F$  для длинноцепочечных углеводородов, приводимые Фиппсом [Phipps, 1964], Торнбаллом и Кормиа [Turnbull, Cormia, 1961], совершенно не согласуются с приведенными выше величинами.

То, что  $\Gamma/\lambda_F$  — величина, приблизительно постоянная для многих веществ, является важным выводом теории зародышеобразования. И наоборот, существование такого соотношения является одним из наиболее важных подтверждений справедливости самой теории зародышеобразования. Что подобное соотношение между поверхностной свободной энтальпией и энтальпией плавления должно существовать, понятно из физических соображений. Вспомним уравнение (III.35):

$$E_m \approx l_0 A_v / 4.$$

Это приближенное уравнение показывает соотношение между грамм-атомной поверхностной энергией кристалла, находящегося в контакте со своим паром, и энергией сублимации. Следовательно, не будет удивительным, если подобное же соотношение обнаружится между поверхностной энергией твердого тела, находящегося в контакте со своим расплавом, и энергией или энтальпией плавления. Если учесть связь между поверхностной свободной энтальпией и поверхностной энергией, то мы придем к независимому подтверждению существования такого соотношения между  $\Gamma$  и  $\lambda_F$ .

Итак, существование приблизительного соотношения между поверхностной свободной энтальпией и энтальпией плавления можно ожидать по независимым причинам. Факт, что величины  $\gamma$ , рассчитанные из значений  $\Delta T_c$  по теории зародышеобразования, подчиняются этому соотношению, подтверждает справедливость теории зародышеобразования. Если бы теория была неверна, вряд ли она дала бы величины  $\gamma$ , которые ведут себя разумным образом.

**III.16. Соотношение между  $\Delta T_c$  и  $T_M$ .** Из предпоследней графы табл. III.1 видно, что приблизительно выдерживается следующее соотношение:

$$100 \frac{\Delta T_c}{T_M} \approx \text{const}, \quad (\text{III.60})$$

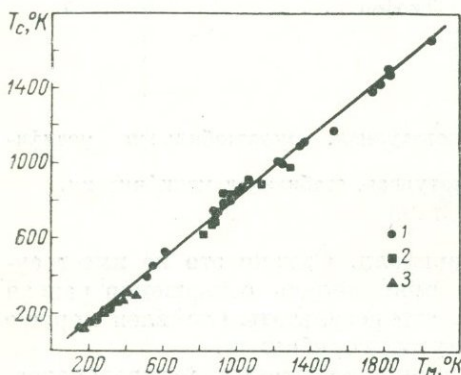


Рис. III.8. Зависимость температуры зародышеобразования  $T_c$  от температуры плавления  $T_M$  [Buckle, 1960].

1 — металлы; 2 — галогениды щелочей; 3 — молекулярные соединения.

где величина константы находится в пределах 15—20%.

Внимание к этому соотношению было привлечено Торнбаллом и Чехом [Turnbull, Cech, 1950], Холломаном и Торнбаллом [Hollomon, Turnbull, 1951].

Бакл [Buckle, 1960] также обратил внимание на эти результаты. Он построил график зависимости температуры (в градусах Кельвина) зародышеобразования (по вертикальной оси) от температуры плавления  $T_M$  (также в градусах Кельвина; по горизонтальной оси) для металлов, галогенидов щелочей и молекулярных соединений. Этот

график дан на рис. III.8. Все точки хорошо ложатся на линию с наклоном 82%, что соответствует величине  $100 \Delta T_c / T_M = 18\%$ . Результат поразительный, причем он получен на 38 веществах.

Несколько позднее Торнбалл и Кормиа [Turnbull, Cormia, 1961] сообщили результаты для высокомолекулярных *n*-алканов. Для ряда  $C_{17}$ — $C_{32}$  они получили значения  $100 \Delta T_c / T_M$  между 3,7 и 4,2. Фипс [Phipps, 1964] получил значение  $100 \Delta T_c / T_M$  между 3,0 и 6,8% для *n*-парафинов в ряду  $C_{18}H_{38}$ — $C_{34}H_{70}$ . Результаты для этих двух серий веществ ниже, чем те, о которых говорилось выше. Высокомолекулярные углеводороды ведут себя, таким образом, совершенно по-иному, чем более простые вещества.

В предыдущем разделе мы обсуждали соотношение

$$\Gamma / \lambda_F = \text{const}. \quad (\text{III.64})$$

Если это соотношение использовать для исключения  $\gamma$  из уравнения (III.58), и учесть, что  $C$  фактически почти постоянно, мы получим

функциональное соотношение между  $\Delta T_c$  и  $T_M$ . Другими словами, мы можем на этой основе рассчитать численное значение  $\Delta T_c/T_M$  для всех веществ. Холломан и Торнбалл [Hollomon, Turnbull, 1951, стр. 13] установили, что существование отношения (III.60) фактически обязано существованию отношения (III.61) совместно с уравнением (III.58). Но никаких практических расчетов они не дали. Можно полагать, однако, что результаты таких расчетов не дадут очень постоянных величин  $\Delta T_c/T_M$ . Этот вопрос также обсуждался Торнбаллом [Turnbull, 1950a].

**III.17. Обзор теории зародышеобразования из расплава.** Здесь уместно сделать обзор теории зародышеобразования кристаллов из расплава, которая воплощена в уравнении (III.50) и суммировать данные в пользу справедливости этой теории, особенно в свете описанных выше экспериментальных результатов. Эта теория сводится к следующему.

1. То, что говорилось в гл. II в поддержку теории зародышеобразования жидких капель из пара, очевидно, относится и к теории зародышеобразования кристаллов из расплавов. Обе теории в основном одинаковы, и различаются лишь постольку, поскольку это необходимо при приложении основной идеи к соответствующим системам. Следовательно, здесь нужно сослаться на доводы и заключения раздела II.14. В этой связи нужно ясно представлять, что неопределенность в значениях величин  $\xi_i$  или  $\zeta$  существует также и в данном случае.

2. Реальное экспериментальное подтверждение теории надо видеть в экспериментальных данных раздела III.12. Графики, приведенные на рис. III.5 и III.6, дают прямые свидетельства правильности функционального соотношения между  $I$  и  $\Delta T$ , даваемого уравнением (III.50). Точность, с которой экспериментальные точки ложатся на прямую линию, поразительна.

3. Однако, хотя эксперимент и подтверждает правильность функциональной зависимости, выраженной уравнением (III.50), он не дает правильных значений для множителя  $B$ . Величина  $B$ , полученная по пересечению кривой на рис. III.5 с осью ординат, не согласуется с величиной  $B$ , рассчитанной непосредственно из уравнения (III.56).

4. Соображения, приведенные в разделах III.14 и III.15, дают дальнейшие подтверждения справедливости теории — подтверждения если и не совсем прямые, зато основывающиеся на обширном материале. Уравнение (III.50) позволяет рассчитать значения  $\gamma$  (поверхностной свободной энтальпии) из измеренных скоростей кристаллизации. Хотя величины не могут быть рассчитаны или измерены каким-либо другим способом, но, будучи получены из измерений скоростей зародышеобразования, они оказываются в простом соотношении со скрытой теплотой плавления исследуемых веществ. Это соотношение, как было показано, выдерживается для значительного числа металлов и некоторых неорганических и органических соединений. Как было показано в разделе III.15, существование такого соотношения само по себе свидетельствует

в пользу теории зародышеобразования, раз она дает такие значения  $\gamma$ , для которых это соотношение выдерживается.

В общем данные в пользу теории зародышеобразования достаточно существенны, и фактически эта теория принята на вооружение многими исследователями. По крайней мере, если появляется какая-либо работа по зародышеобразованию, в ней почти неизменно данные интерпретируются в терминах уравнения (III.50). Однако в виду значительного числа оговорок, которые могут быть сделаны в отношении всей теоретической основы, стоит подчеркнуть, что даже если теория и не правильна, функциональное отношение между  $I$  и  $\Delta T$ , которое она дает, подтверждается значительным экспериментальным материалом. А это само по себе оправдывает широкое применение этой теории для интерпретации экспериментальных результатов.

**III.18. Образование стекол.** Работа Таммана по зародышеобразованию и по образованию стекол кратко рассматривалась в разделе I.8. На основе того, что было сказано в разделе III.11, можно считать, что скорости зародышеобразования, измеренные Тамманом, относились к гетерогенному процессу. Если бы его кривые, типа представленных на рис. I.5, относились к гомогенному зародышеобразованию, они были бы значительно смещены в область более низких температур, хотя, по-видимому, общая их форма сильно не изменилась бы. Несомненно, кривые и в этом случае имели бы максимум, а при очень низких температурах скорость зародышеобразования падала бы до нуля.

Такую форму кривых можно объяснить на основе уравнения (III.50), которое может быть переписано в виде

$$I = \frac{NkT}{h} \exp \left[ \frac{-\Delta G'_n - G_D}{kT} \right]. \quad (\text{III.62})$$

Тогда (см. рис. I.5) вблизи  $T_M$  член  $\Delta G'_n$  будет много больше  $G_D$  и будет контролировать скорость зародышеобразования между  $T_M$  и  $T_D$ , температурой максимальной скорости. Однако ниже  $T_D$  член  $\Delta G'_n$  станет очень малым благодаря тому, что содержит  $(\Delta T)^2$  в знаменателе, и скорость зародышеобразования будет теперь контролироваться членом  $G_D$ . Это ведет к падению скорости, поскольку величина  $G_D$  постоянна и, следовательно,  $\exp[-G_D/kT]$  падает с температурой.

Можно дать следующее физическое объяснение такого поведения. Когда температура падает ниже  $T_M$ , движущая сила зародышеобразования увеличивается и, следовательно, возрастает скорость зародышеобразования. Но при еще более низких температурах возрастает вязкость жидкости, причем в такой степени, что молекулы не могут больше проникать через поверхность раздела жидкость — твердое, и это ведет к прекращению процесса зародышеобразования. Система переходит в стеклообразное состояние. В этой связи полезно вспомнить сообщение Таммана [Tamman, 1925, стр. 249] о том, что в случае некоторых органических веществ максимум скорости зародышеобразования находится ниже температуры, при которой ве-

щество уже совершенно твердое. Отсюда следует, что данное выше объяснение, по-видимому, слишком упрощено и помимо вязкости действуют еще какие-то факторы.

**III.19. Термическая история.** Скорость зародышеобразования в расплаве часто зависит в определенной степени от его термической истории. Если расплав предварительно перегрет до температуры, лишь на несколько градусов превышающей точку плавления, он будет кристаллизоваться более легко, чем если его перегреть до более высокой температуры. Фактически необходим предварительный перегрев по крайней мере на  $30^{\circ}\text{C}$  выше точки плавления, чтобы получить воспроизводимые скорости зародышеобразования. Система ведет себя так, как будто затвердевший расплав не может полностью перейти в жидкое состояние при нагреве лишь несколько выше точки плавления, и для этого требуется гораздо более высокая температура.

Экспериментальные результаты, иллюстрирующие этот эффект, приводятся Тамманом [Tamman, 1925, стр. 244] и многими другими авторами. Этот вопрос обсуждал и Брэдли [Bradley, 1951b]. Выяснилось, что эффект проявляется, по-видимому, только тогда, когда расплав содержит твердые частицы, катализирующие зародышеобразование. Например, предполагалось, что эти частицы могут быть растворимыми или частично растворимыми при повышенных температурах. Они вновь выделяются при охлаждении объемной жидкой фазы до температуры плавления. В таком случае легко понять, что размер и химическое и физическое состояние этих частиц будут зависеть от температуры предварительного перегрева и скорости охлаждения. Это особенно справедливо в тех случаях, когда частицы имеют неоднородный состав. Такая точка зрения дает правдоподобное объяснение эффекта. Предполагалось также, что частицы могут быть коллоидными, и по этой причине их состояние также будет чувствительно к температуре.

Торнбалл [Turnbull, 1950b] развил теорию, которая постулирует существование микропор в каталитических частицах. Он высказал предположение, что если кристаллы однажды образовались в этих порах, они могут расплавиться снова лишь при температуре, более высокой чем температура плавления объемного материала.

**III.20. Гетерогенное зародышеобразование кристаллов.** Из расплава. Как уже говорилось, зародышеобразование кристаллов происходит гораздо более охотно на твердой подложке, чем гомогенно, в отсутствие такой подложки. Гомогенное зародышеобразование кристаллов из жидкой фазы описывается уравнением (III.50), которое можно переписать в виде

$$I = B [\exp(-\Delta G'_n/kT)]. \quad (\text{III.63})$$

Гетерогенное зародышеобразование из расплава обсуждалось с использованием подобного же уравнения. Поскольку зародышеобразование на твердой подложке происходит в общем легче, чем гомогенное зародышеобразование, надо ожидать, что  $\Delta G'_n$  будет

заменено соответствующей более малой величиной. Следуя Торнбаллу [Turnbull, 1952], Холломану и Торнбаллу [Hollomon, Turnbull, 1953], напишем для скорости гетерогенного зародышеобразования

$$I_{\text{het}} = B_{\text{het}} \exp \left[ -\frac{1}{kT} \left\{ \frac{16\pi\gamma^3 v^2 T_M^2}{3\lambda_F^2 (\Delta T)^2} \right\} b \right], \quad (\text{III.64})$$

где  $B_{\text{het}}$  и  $b$  — постоянные по отношению к  $\Delta T_c$ ;  $\gamma$  — поверхностная свободная энтальпия для гомогенного зародышеобразования.

Множитель  $b$ , меньший единицы, на который мы должны умножить  $\Delta G_n'$ , рассчитанную для гомогенного зародышеобразования, чтобы получить соответствующую свободную энтальпию образования критического зародыша из жидкости для гетерогенного случая. Величина  $b$  учитывает тот факт, что  $\gamma$  имеет пониженное значение на поверхности раздела твердое — жидкость, а также иную форму зародыша, который в этом случае, по-видимому, скорее дискообразный, чем сферический.

Торнбалл и Холломан обсудили зародышеобразование кристаллов ртути в жидких каплях ртути, в которые они намеренно вводили частицы, катализирующие гетерогенное зародышеобразование. Строя графики зависимости  $\lg I_{\text{het}}$  от  $1/(T\Delta T^2)$  (как описано в разделе III.12 и показано на рис. III.5 и III.6), они определили величину  $16\pi\gamma^3 v^2 T_M^2 b / (3k\lambda_F^2)$  из наклона полученных прямых линий. Поскольку они уже раньше получили величину  $\gamma$  для гомогенного зародышеобразования ртути, они смогли рассчитать  $b$  (использовалась величина  $\gamma = 31,2$ , которая несколько отличается от величины 28,1, данной в табл. III.4). Полученные значения  $b$  приведены в табл. III.3.

ТАБЛИЦА III.3. ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ РТУТИ НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЧАСТИЦАХ

Катализатор	$\Delta T_c$	$\lg B_{\text{het}}$	$b$
Ацетат ртути . . . . .	46	26,8	0,276
Стеарат ртути . . . . .	60	27,4	0,461

Таким образом, действие каталитических частиц можно трактовать через понижение величины свободной энтальпии образования в 0,276 и 0,461 раз соответственно. В то же время видно, что величины множителя  $B_{\text{het}}$ , а именно:  $10^{26,8}$  и  $10^{27,4}$ , значительно меньше, чем величина  $10^{42}$ , приведенная в разделе III.13 для случая гомогенного зародышеобразования. Этот эффект приписывают малой площади доступной каталитической поверхности. Полагают, что в случае гетерогенного зародышеобразования обычно должно наблюдаться одновременно с появлением величины  $b$ , меньшей единицы, резкое уменьшение  $B_{\text{het}}$  по сравнению с  $B_{\text{hom}}$ . Уравнение

(III.64) широко используется для описания гетерогенного зародышеобразования кристаллов.

Торнбалл [Turnbull, 1952] предположил, что  $b$  можно записать в виде

$$b = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}. \quad (\text{III.65})$$

Это выражение получено по аналогии со случаем зарождения жидких капель на твердой поверхности, причем  $\theta$  — «контактный угол». Поскольку форма кристалла в контакте с другим твердым телом обычно не определяется только поверхностным натяжением, как это имеет место в случае жидкостей, польза данного приближения может показаться сомнительной. Однако очень малые кристаллические агрегаты приобретают некоторые черты, свойственные жидкостям (в отношении подвижности молекул), что может служить в какой-то мере оправданием этого приближения. Торнбалл [Turnbull, 1952] приводит в своей работе только значения  $I$ , из которых были рассчитаны приведенные выше величины  $b$ .

*Из пара.* Общая теория зародышеобразования была также разработана для случая зародышеобразования кристаллов из пара Паундом с сотрудниками [Pound, Simnad, Yang, 1954] и другими авторами и изложена в обзоре Хирса и Паунда [Hirth, Pound, 1963, стр. 41 и др.]. Предполагается, что молекулы или атомы, поступающие из пара, прежде всего адсорбируются на подложке, а затем, мигрируя по поверхности, присоединяются к зародышу. Теория количественно рассматривает различные стадии процесса. Хирс и Паунд описывают также большое число экспериментальных результатов. Большинство из этих результатов касается взаимодействия атомных пучков различных металлов с разными подложками, включая металлы, галогениды щелочей, стекло и слюду.

Общий метод эксперимента состоит в том, что относительное пересыщение меняется путем изменения плотности атомного пучка, пока не начнется зародышеобразование на подложке. Хирс и Паунд пришли к выводу, что имеющиеся количественные экспериментальные данные находятся в согласии с их теорией. Они считают также, что подавляющее число данных свидетельствует в пользу подвижности атомов, адсорбированных на подложке, причем атомы могут либо вновь испаряться, либо мигрировать к растущему зародышу.

**III.21. Эпитаксия. Общие сведения.** Если происходит зародышеобразование одного вещества на монокристаллической подложке какого-либо другого вещества, зародыши часто осаждаются так, что все они имеют одну и ту же ориентировку решетки, находящуюся в простом отношении к ориентировке решетки подложки. Это явление называют ориентированным нарастанием, или эпитаксией. Детальные обзоры по этому вопросу сделаны Ван-дер-Мерве [van der Merwe, 1949], Зейфертом [Seifert, 1953], Пэшли [Pashley, 1956], Бассетом с соавторами [Bassett и др., 1959].

**III.22. Эпитаксия металлических пленок.** Изучение эпитаксии металлов было сильно стимулировано в последние годы тем обстоятельством, что посредством этого процесса получают тонкие монокристаллические пленки металлов, необходимые для электронно-

микроскопического изучения. Этим путем была получена обширная информация, касающаяся дислокаций и других субструктур. Кроме того, при этих работах получают особенно интересные результаты по зародышеобразованию и росту кристаллов. Общая процедура эксперимента заключается в следующем. Металл испаряется, например, с нагреваемой вольфрамовой проволоки, и испарившиеся атомы металла падают на поверхность монокристаллической подложки, которая поддерживается при температуре 200—400° С. Если условия выбраны правильно, на подложке могут образовываться зародыши металла, которые затем вырастают в крошечные кристаллиты\*, ориентированные относительно друг друга и подложки. Это значит, что главные плоскости решетки осаждаемых кристаллитов располагаются параллельно поверхности подложки, и азимутальное расположение кристаллитов одинаково относительно друг друга и относительно подложки.

Ниже определенной температуры подложки осадок обычно образуется в виде аморфной непрерывной пленки, т. е. адсорбированные атомы, вероятно, не обладают подвижностью. Только выше некоторой температуры атомы могут мигрировать друг к другу и образовывать отдельные кристаллические зародыши, и только в некоторых случаях зародыши будут ориентированными. Дальнейший рост ориентированных зародышей приведет к образованию тонкой монокристаллической пленки металла.

Температура испарения часто не сообщается, так что пересыщение на поверхности подложки неизвестно, но обычно оно очень высокое. В этом отношении эксперименты по эпитаксии отличаются, следовательно, от экспериментов, использовавшихся для проверки теории Паунда с соавторами [Pound, Simnad, Yang, 1954], которые описаны в последнем пункте раздела III.20 (в тех случаях пересыщение обязательно измерялось). Испаряющийся металл направляется обычно на поверхность подложки в виде атомного пучка, т. е. плотность пара так мала, что столкновения между атомами в паровой фазе очень редки.

Пример ранней стадии образования пленки дан в работе Бассета с соавторами [Bassett et al., 1959]. Бассет констатирует, что зародыши родия хорошо ориентированы и имеют треугольную форму, которая в действительности, видимо, пирамидальная.

То, что кристаллиты ориентированы относительно друг друга, обычно демонстрируется с помощью электронной дифракции. Дифрактограмму получают для малого участка осадка, который все же достаточно велик, чтобы содержать много кристаллитов. Степень разориентировки кристаллитов определяют по форме точек дифрактограммы, которые растягиваются в небольшие дуги окружностей, если имеется рассогласование в ориентировке. Согласно Пэшли

---

\* Часто они называются «зародышами». В этой работе название «зародыши» используется для кластеров молекул, которые имеют критический размер. Для описания агрегатов больших размеров, чем критический, мы будем использовать название «кристаллиты». — *Прим. автора.*

[Pashley, 1956], отклонение от правильной ориентировки в лучших случаях может быть  $1/5$  градуса, а в плохих — до нескольких градусов.

По-видимому, в общем случае образование пленки происходит посредством трехмерного роста кристаллов, т. е. они растут в толщину еще до того, как объединяется в непрерывную монокристаллическую пленку. Процесс роста осадка золота на плоскости спайности каменной соли описан в работах Бассета [Bassett, 1958, 1959]. По данным Бассета с соавторами [Bassett et al., 1959], отдельные стадии характеризуются разной средней толщиной пленки, т. е. объемом осадка на единицу площади, которая меняется от 10 до 500 Å. Надо заметить, что если бы вещество было равномерно распределено по поверхности, а не группировалось в трехмерные кристаллиты, поверхность была бы полностью покрыта даже в случае самой малой средней толщины (10 Å).

При средней толщине пленки 10 Å кристаллиты очень малы. Они образуются преимущественно на ступенях субстрата, даже если, как в данном случае, эти ступени имеют всего лишь мономолекулярную высоту. Такая сегрегация кристаллитов подтверждает подвижность атомов на поверхности. Это явление дает также очень полезный инструмент для исследования поверхностной структуры подложки. По мере роста одновременно уменьшается число кристаллитов и возникает значительная структурированность осадка.

Киносъемка процесса роста кристаллитов, наблюдаемого в электронный микроскоп [Basset, 1964; Pashley et al., 1964], показала чрезвычайно высокую подвижность кристаллитов, которые визуальнo ведут себя подобно жидким каплям. Можно видеть, как меньшие кристаллиты исчезают между двумя последовательными кинокадрами. Этот процесс, по-видимому, происходит путем очень быстрой диффузии атомов по поверхности субстрата от меньшего кристаллита к большему. Подобным же образом, когда два кристаллита при росте соприкасаются друг с другом, они почти мгновенно коалесцируют, образуя новый кристаллит с выпуклыми очертаниями, как это имеет место в случае коалесценции двух жидких капель. При этом, по-видимому, происходит чрезвычайно быстрая миграция атомов по поверхности кристаллитов, ведущая к перестройке объемной структуры. В определенных случаях, когда два кристаллита соприкасаются в двойниковой ориентировке, двойниковая граница проходит через один из кристаллитов и исчезает за промежуток времени между двумя кинокадрами. Эти перемещения атомов и общая подвижность кристаллитов представляют чрезвычайно интересное явление, которое нужно, конечно, иметь в виду в связи с общей проблемой зародышеобразования и проблемами, связанными с ростом очень маленьких кристаллов.

Ввиду существования значительной разориентации отдельных кристаллитов можно было бы ожидать, что пленка, образующаяся при слиянии кристаллитов, будет состоять из разориентированных участков, разделенных границами зерен. Однако оказывается, что на самом деле это не так. Бассет с соавторами [Bassett, Menter,

Pashley, 1959] утверждают, ссылаясь на эксперименты по росту пленок различных металлов на серебряной подложке, что исследование пленок при большом увеличении показало, что они чрезвычайно однородны и непрерывны, а выборочное электроннодифракционное исследование по площади показало, что они имеют весьма однородную ориентировку, причем плоскости (111) параллельны плоскости пленки. Не наблюдалось никаких субзеренных структур, связанных с небольшой разориентацией, хотя некоторые границы зерен присутствуют. Кроме того, по данным этих авторов, границы зерен разделены интервалами, большими микрона, так что в таких интервалах должно находиться очень много межкристаллитных границ. Поэтому большинство кристаллитов должно соединяться друг с другом строго ориентированно. Было показано, что такая высокая степень согласования возникает за счет переориентации кристаллитов относительно друг друга в момент коалесценции [Pashley et al., 1964].

Однако несмотря на такую высокую степень совершенства пленок, они, как показал Бассет с соавторами [Bassett, Menter, Pashley, 1959], все же содержат  $10^{10}$ — $10^{11}$  дислокаций на  $1 \text{ см}^2$ . Это, конечно, значительно выше, чем в кристалле среднего качества. Однако этот факт не вызывает особого удивления ввиду способа образования пленки.

**III. 23. Механизм эпитаксии.** Большое внимание уделялось отношению параметров решеток подложки и нарастающего материала. Одно время считали, что эпитаксия происходит лишь тогда, когда различия межатомных расстояний меньше определенной величины, однако принимались разные значения этих расстояний. Например, иногда давалась величина 5%. По-видимому, не возникает сомнений в том, что малое различие параметров решетки благоприятствует эпитаксии, и статистически было найдено, что в большинстве случаев различие действительно мало. Но равным образом оказалось справедливым и то, что иногда размеры решеток не подходят друг к другу так уж хорошо. Более того, в определенных случаях преимущественная ориентация при срастании такова, что совпадение размеров решеток хуже, чем при некоторой другой ориентации.

Как и почему происходит эпитаксия, еще не понятно. Можно представить себе, что поверхностный слой осадка деформируется таким образом, чтобы дать полное соответствие с решеткой подложки. Это может быть достигнуто двумя способами. Либо кристаллы осадка должны быть однородно напряжены, что с энергетической точки зрения маловероятно, либо деформации могут компенсироваться необходимым количеством дислокаций, располагающихся в вышележащих слоях и снимающих рассогласование решеток объемного кристаллита и напряженного поверхностного слоя. Однако может быть, еще легче предположить, что кристаллиты осадка вовсе не деформированы и имеется рассогласование между осадком и субстратом (а не в приповерхностном слое кристаллитов). При этом можно понять и существование ориентации кристаллитов в таких условиях, так как даже если ни в одном направлении нет согласования решеток

в определенных ориентациях потенциальная энергия будет минимальна.

Интересен вопрос, благоприятствует ли эпитаксия осаждению кристаллитов или нет. Другими словами, будет ли гетерогенное зародышеобразование происходить более легко на подложке, где возможна ориентация, или на подложке, где не происходит ориентированного нарастания? Данные работ по выращиванию пленок металлов показывают, что, видимо, неориентированные пленки образуются более легко, чем ориентированные. Это может рассматриваться как свидетельство того, что эпитаксия не требуется для зародышеобразования. Однако нужно также помнить, что эксперименты по осаждению металлических пленок обычно проводятся при очень больших пересыщениях, когда можно ожидать конденсации даже единичных атомов, так что эти данные могут и не иметь значения.

Данные, полученные из экспериментов по зародышеобразованию льда, приводят к противоположному заключению. Много работ было проведено по зародышеобразованию льда на неорганических пылинках, ввиду важности этого вопроса для образования облаков и атмосферных осадков. Брайент с соавторами [Bryant, Hallet, Mason, 1959] рассмотрели каталитическую активность относительно зародышеобразования льда различных неорганических веществ с точки зрения эпитаксии. Хотя непосредственно это и не утверждалось, но из работы следует, что авторы приравнивают каталитическую активность к эпитаксиальной активности. В работе приведены данные по пороговой температуре зародышеобразования льда на семи неорганических веществах, причем эта температура меняется в интервале  $4-15^{\circ}\text{C}$  (т. е. эти вещества обладают хорошей каталитической активностью). Эти температуры соответствуют образованию зародышей льда в сосуде, содержащем пересыщенный водяной пар при строго определенных условиях, в который вводится тонкая пыль исследуемого вещества. Авторы сообщают также об экспериментах, в которых изучалась эпитаксия воды на тех же веществах. В этих экспериментах в пересыщенный водяной пар вводилась монокристаллическая подложка. Когда пересыщение пара и температура подложки были выбраны правильно, можно было наблюдать эпитаксиальный рост. На поверхностях кристаллов подложки возникали гексагональные кристаллы льда, которые имели одинаковую ориентировку (в одном или двух случаях наблюдались две преимущественные ориентировки). Как и в случае металлов, ступени на поверхности подложки служили местами предпочтительного зародышеобразования. Большое значение имеет тот факт, что во всех семи исследованных случаях было получено эпитаксиальное осаждение кристаллов льда.

Эта работа по зародышеобразованию льда позволяет сделать вывод, что гетерогенное зародышеобразование и эпитаксия тесно связаны. Однако имеющихся данных по этому вопросу все же недостаточно, и природа связи между эпитаксией и гетерогенным зародышеобразованием остается пока открытой.

**III.24. Общие соображения.** До сих пор в этой главе при обсуждении зародышеобразования из расплава или раствора во всех случаях предполагалось, что в жидкой фазе отсутствуют другие кристаллы. Ситуация становится совершенно иной, когда заранее имеются другие кристаллы того же вещества. В начале века Майерс [Miers, 1911] писал: «Я много раз замечал, что если поместить кристалл в пересыщенный раствор, который недостаточно сильно пересыщен, чтобы кристаллизоваться самопроизвольно, этот кристалл вызывает рост новых кристаллов не только в непосредственном контакте со своей поверхностью, но и на некотором удалении по соседству». Действительно оказывается, что скорость образования зародышей гораздо выше скорости гомогенного зародышеобразования, если присутствуют кристаллы того же вещества. До сих пор этому факту уделялось очень мало внимания в литературе. Мы будем называть это явление «размножением» кристаллических зародышей.

Работы по изучению этого явления в последнее время проводились Стрикленд-Констэбл и Мейсоном [Strickland-Constable, Mason, 1963], Киртисингом [Kirtisinghe, 1964], Лалом [Lal, 1966] и Мейсоном и Стрикленд-Констэбл [Mason, Strickland-Constable, 1966]. Из этих работ выяснилось, что размножение происходит не по одному механизму, а несколькими различными способами, которые будут описаны ниже.

**III.25. Начальное размножение.** Если кристалл опустить в его пересыщенный раствор (Mason) или переохлажденный расплав (Kirtisinghe), то часто в течение нескольких секунд или минут появляется большое количество других кристаллов. Они возникают на дне сосуда или же плавают на поверхности жидкости. Если же жидкость перемешивается, кристаллы появляются в ее объеме. Это явление имеет место при очень низких степенях переохлаждения, например,  $\Delta T = 2^\circ \text{C}^*$  в случае раствора  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Далее образование новых кристаллов происходит только в первый момент после введения исходного кристалла в жидкость, после выпадения первой порции дальнейших кристаллов не образуется\*\*. Отсюда и название «начальное размножение».

Предполагается, что начальное размножение связано с присутствием случайных кристаллитов на поверхности кристалла, помещенного в раствор. Присутствие таких кристаллитов может быть связано с частичным растрескиванием кристаллов в процессе хранения или быстрым осушением их на воздухе. Эти кристаллиты просто падают с поверхности кристаллов, когда их опускают в жидкость. Это, очевидно, то же самое явление, которое описывали Тинг и Мак-Кейб [Ting, McCabe, 1934]. Затравочный кристалл, падающий

\*  $\Delta T = T_M - T$  (расплава) или  $\Delta T = T_\infty - T$  (раствора), где  $T_M$  — температура плавления;  $T_\infty$  — температура насыщения. — *Прим. автора.*

\*\* Если только условия не благоприятствуют другим типам размножения кристаллов, описанным в последующих разделах. — *Прим. автора.*

в сильно пересыщенном растворе, оставляет за собой хвост мелких кристалликов. Начальное размножение не является размножением в прямом смысле, поскольку зародышевые кристаллиты уже присутствуют, когда кристалл опускают в жидкость.

Чтобы поместить кристалл в жидкую фазу без образования новых кристаллов описанным способом, необходимо погружать кристалл в еще недосыщенную жидкую фазу. И при этом обычно необходимо поддерживать определенную степень недосыщения в течение некоторого (неопределенного) промежутка времени, прежде чем можно будет переходить к пересыщению без опасности вызвать зародышеобразование.

По-видимому, начальное размножение — очень общее явление, которое будет наблюдаться для большинства растворов и расплавов.

**III.26. Размножение иглами.** Если после того, как процесс начального размножения закончился или был предотвращен, кристалл выдерживать в пересыщенном растворе или расплаве таким образом, чтобы он не мог сталкиваться с другими твердыми объектами, то в определенных случаях на концах кристаллов вырастают иглы. Они могут обламываться и расти самостоятельно — в этом и заключается размножение иглами. Например, Стрикленд-Констэбл и Мейсон [Strickland-Constable, Mason, 1963] и Мейсон и Стрикленд-Констэбл [Mason, Strickland-Constable, 1966] обнаружили, что если кристалл  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , закрепленный на стеклянном кристаллоносце, вращать в пересыщенном растворе, то при  $\Delta T > 4^\circ C$  время от времени в растворе появляются новые кристаллы. Это явление вызывается неправильным ростом кристаллов. При  $\Delta T < 4^\circ C$  кристалл растет в нормальном призматическом габитусе с отношением длины к ширине, равным 4 к 1. Но при  $\Delta T > 4^\circ C$  отношение длины к ширине резко увеличивается. На концах кристаллов образуются снопы игл. Если раствор перемешивается, иглы могут обламываться, и их фрагменты растут как самостоятельные кристаллы. Формы кристаллов показаны на рис. III.9, где даны фотографии кристаллов  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , растущих из раствора при различных  $\Delta T$ . Перемешивание, видимо, не влияет на формы роста. На рис. III.9, *a* и *b* показаны кристаллы с нормальной формой роста, а на рис. 9, *e* — *e* — кристаллы неправильного роста, в виде пучков волокон, растущих на концах кристаллов. Рост кристаллов идет нормально, когда  $\Delta T < 4^\circ C$ , при более высоких переохлаждениях — ненормально (неправильно).

По-видимому, этот способ размножения кристаллов является достаточно общим, хотя детально он изучался только в случае  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ .

**III.27. Поликристаллическое размножение.** При размножении иглами отламывается часть самого кристалла. Однако Стрикленд-Констэбл и Мейсон [Strickland-Constable, Mason, 1966] изучали и несколько другой тип размножения кристаллов, которое происходит, когда кристалл  $KBr$ , закрепленный на стеклянном кристаллоносце, помещается в пересыщенный водный раствор. В этом случае кристалл иногда растет не в виде монокристалла, а в виде

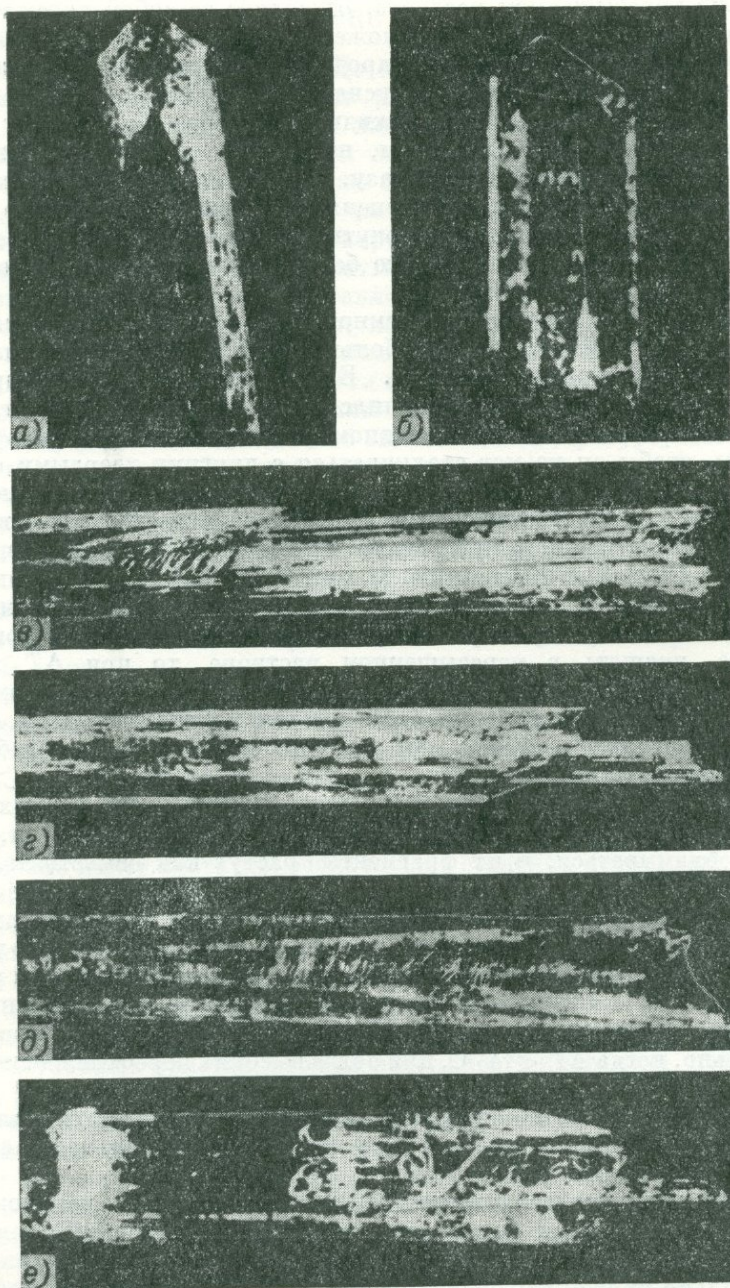


Рис. 11.9. Кристаллы  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , растущие из раствора при разных значениях  $\Delta T$  [Mason, 1962; Mason, Strickland-Constable, 1966]: а) 2,8; б) 4,7; в) 8,3; г) 10,3; д) 12,4; е) 8,4.

Во всех случаях, кроме случая «е» рост кристаллов происходил без перемешивания; в случае «е» перемешивание имело место.

поликристаллического агрегата (при  $\Delta T < 4^\circ \text{C}$ ). Кристалл, выросший при переохлаждении  $\Delta T > 4^\circ \text{C}$ , фактически является монокристаллом, несмотря на необычный вид \*. Процесс, приводящий к образованию таких кристаллов, называют иногда «параллельным ростом».

Образование обоих типов кристаллов — вещь достаточно обычная, но не всегда возможно выделить условия, способствующие росту кристаллов одного или другого типов. Когда кристаллы первого типа продолжают расти, они очень часто разламываются на отдельные фрагменты. Это происходит как в условиях перемешивания, так и без него. В результате происходит то, что мы называем поликристаллическим размножением. Поликристаллические агрегаты в общем образуются более охотно, чем монокристаллы, и если силы сцепления между отдельными частями агрегата слабы, можно ожидать, что произойдет описанный выше процесс размножения.

Очевидно, основной стадией процесса размножения в этом случае является первоначальный акт образования поликристаллического агрегата. Механизм формирования поликристалла совершенно не ясен. Можно думать, что этот процесс происходит одним из двух способов. Либо первоначальный кристалл обладает способностью вызывать образование других, совершенно самостоятельных кристаллов на контакте со своей поверхностью, либо, возможно, сначала происходит своего рода дендритный рост кристалла, во время которого усиливающиеся деформации могут привести к существенной разориентации между растущими частями кристалла.

**III.28. Размножение при столкновении.** В описанных выше экспериментах по размножению иглами и поликристаллическому размножению рассматривались кристаллы, закрепленные так, что они не могли сталкиваться с любым другим твердым телом. Если же кристалл может сталкиваться со стенками сосуда или с другими кристаллами, образование новых зародышей происходит чрезвычайно легко, и при очень низких пересыщениях. По-видимому, это явление универсально и проявляется как в расплавах, так и в растворах. Оно детально изучалось Лалом [Lal, 1966] для случая водных растворов  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Некоторые результаты по одной серии экспериментов даны в табл. III.4 (каждая строка таблицы соответствует одному опыту). Кристалл помещали на дно сосуда с раствором  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , который выдерживали в недосыщенном состоянии достаточно долго, чтобы наверняка исключить начальное размножение. Затем его охлаждали ниже точки насыщения на величину  $\Delta T$ . Раствор после охлаждения перемешивали с постоянной скоростью в течение определенного времени («время перемешивания» дано во второй колонке таблицы) с помощью пропеллерной мешалки. После этого раствор выдерживали в течение определенного времени, чтобы дать зародышам подрасти, и, наконец, производили подсчет количества зародышей. Как видно, скорости зародышеобразования очень велики. Так, при

\* Рентгеновское изучение показало, что это действительно монокристалл. — *Прим. автора.*

$\Delta T = 3^\circ \text{C}$  средняя скорость образования новых зародышей — 470 в минуту (по отношению ко времени перемешивания).

ТАБЛИЦА III.4. РАЗМНОЖЕНИЕ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ ВО ВРЕМЯ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ( $T_{\text{нас}} = 38^\circ \text{C}$ )

$\Delta T, ^\circ \text{C}$	Время перемешивания, сек	Число зародышей	$\Delta T, ^\circ \text{C}$	Время перемешивания, сек	Число зародышей
1	20	7	3	30	286
1	60	82	3	20	69
1	40	31	3	10	6
1	32	34	3	15	118
1	10	28	3	20	130
1	15	24	3	30	263
1	40	52	3	10	0
1	25	34	3	30	425
1	50	47			

Средняя скорость образования зародышей — 470 зародышей в минуту

Полученные результаты имеют определенное отношение к росту кристаллов в промышленных кристаллизаторах. Когда происходит рост кристаллов в объеме жидкости, обычно вся масса подвергается перемешиванию. Это необходимо, чтобы получить однородные кристаллы. Но если скорость зародышеобразования в действительности настолько велика, как это следует из описанных выше экспериментов, то очевидно, что таким путем можно получить кристаллы лишь очень малых размеров, если только зародыши не удалять из системы постоянно.

Это положение иллюстрируется простым лабораторным экспериментом. Около 40 кристаллов  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  выращиваются в кристаллизаторе, через дно которого постоянно поступает пересыщенный раствор, а из верхней части кристаллизатора отводится истощенный раствор. Таким образом, это — кристаллизатор непрерывного действия с перемешиванием. Поступление питающего раствора может быть обеспечено двумя разными путями. В одном случае истощенный раствор доводят до необходимой степени пересыщения путем непосредственного добавления более концентрированного раствора и охлаждения до нужной температуры, после чего раствор вновь поступает в кристаллизатор (как в кристаллизаторах типа Осло). В этом случае через довольно короткий промежуток времени в кристаллизаторе появляется большое количество мелких кристаллов вдобавок к первоначально имевшимся. В другом случае истощенный раствор сначала сильно подогревают, чтобы растворить все зародыши, затем добавляют в него концентрированный раствор, и полученную смесь охлаждают до нужной температуры. Здесь исходные кристаллы растут с большей скоростью, причем новые мелкие кристаллы не возникают. Разница в поведении обеих систем очень заметна.

Описанные выше наблюдения приводят к выводу, что в случае промышленного получения крупнокристаллического продукта в кристаллизаторах непрерывного действия (т. е. при повторном использовании отработанного раствора путем добавления горячего концентрированного раствора) температуру и количество добавляемого раствора следует выбирать таким образом, чтобы результирующая смесь была существенно недосыщенной. В этом состоянии раствор должен поддерживаться достаточно долго, чтобы все зародыши растворились, и лишь после этого раствор можно охлаждать до нужной температуры и возвращать в кристаллизатор.

Бэмфорт в своей работе [Bamforth, 1965] упоминает по крайней мере два типа промышленных кристаллизаторов, в которых циркулирующий маточный раствор сильно перегревается для удаления зародышей: вакуумный кристаллизатор «Кристалл» [Bamforth, 1965, стр. 92] и выпарной кристаллизатор с циркуляционной трубой Свенсона [Bamforth, 1965, стр. 118]. Вполне могут существовать и другие кристаллизаторы, использующие этот принцип.

В добавление к такому способу удаления паразитных кристаллов напомним, что в некоторых типах кристаллизаторов «Кристалл» предусмотрен отстойник, в котором мелкие кристаллы отделяются от циркулирующего маточного раствора.

**III.29. Механизм размножения при столкновении.** Согласно данным табл. III.4 средняя скорость размножения при столкновении — 49 зародышей в минуту при  $\Delta T = 1^\circ \text{C}$  и 470 зародышей в минуту при  $\Delta T = 3^\circ \text{C}$ . Таким образом, скорость размножения при столкновении есть функция  $\Delta T$ . При низких значениях  $\Delta T$  образуется меньше зародышей, чем при высоких. Этот результат был подтвержден Лалом [Lal, 1966] во многих других экспериментах, часть из которых подобна уже описанным, а в других использовались иные условия столкновения.

Полученные результаты особенно важны для интерпретации размножения при столкновении. Можно предположить, что размножение при столкновении связано с простым растрескиванием сталкивающихся кристаллов, в результате чего образуются новые кристаллиты, которые продолжают расти самостоятельно. Но в то же время трудно представить себе, чтобы число новых кристаллитов, образовавшихся при столкновении, зависело от пересыщения  $\Delta T$ , как это было обнаружено. Это последнее заключение, однако, теряет силу, если образовавшиеся обломки имеют размеры, сравнимые с размерами критических зародышей, т. е. зародышей, находящихся в равновесии с рассматриваемым раствором при данном пересыщении. При таком условии все обломки, меньшие критического размера, будут растворяться, и только обломки, большие критического размера, будут способны расти. В этом случае число выживающих зародышей будет зависеть от пересыщения, как это и наблюдалось на самом деле.

Установленная зависимость скорости зародышеобразования от пересыщения  $\Delta T$  приводит к двум разным точкам зрения на механизм этого явления.

1. Размножение при столкновении не связано с дроблением кристаллов. В этом случае необходимо предположить, что зародыши образуются в очень тонком слое жидкости, захваченной между сталкивающимися кристаллами. Это может произойти, например, путем образования мостиков кристаллического материала между двумя кристаллами или каким-либо другим способом, который мы пока не можем определить.

2. Размножение при столкновении связано с дроблением кристаллов, в результате чего образуются обломки с размерами как большими, так и меньшими размера критического зародыша, как это объяснялось выше. В этом случае обломки должны быть чрезвычайно малы.

В настоящее время у нас нет экспериментальных данных, которые позволили бы сделать выбор между этими двумя альтернативами.

**III.30. Размножение расщеплением.** Когда происходит размножение иглами или поликристаллическое размножение, часто образуется целый ливень крошечных новых кристаллитов вдобавок к большим обломкам исходного кристалла. Это явление названо «размножение расщеплением».

**III.31. Размножение. Обсуждение.** Начальное размножение — явление тривиальное, но важно иметь его в виду для того, чтобы избежать путаницы с другими типами размножения.

Размножение иглами и поликристаллическое размножение связаны с ростом дефектных кристаллов. Обычно оно не проявляется при тех условиях, которые необходимы для получения хороших кристаллов. Следовательно, эти типы размножения не имеют, видимо, большого практического значения. Однако размножение при столкновении универсально в своем проявлении и может иметь место при условиях, при которых возможно выращивание хороших кристаллов. В этом плане размножение при столкновении — наиболее важный тип размножения. До сих пор механизм размножения при столкновении не выяснен. Он может быть связан с реальным дроблением кристалла, или же имеют место какие-то более сложные явления в очень тонкой пленке жидкости между сталкивающимися кристаллами. Трудно придумать ключевой эксперимент, который внес бы ясность в этот вопрос.

**III.32. Другие опубликованные работы по размножению кристаллов.** Систематических работ по размножению опубликовано сравнительно мало. Пауэрс [Powers, 1956, 1963] описал эксперименты, в которых кристалл сахарозы, прикрепленный к стеклянному кристаллоносцу, вращался в пересыщенном растворе. Принимались предосторожности, дававшие уверенность, что первоначально система не содержала зародышей. Тем не менее в растворе непрерывно появлялись новые зародыши. Эффект имел место даже при очень низких пересыщениях, что исключает размножение иглами, которое, насколько известно, требует высоких пересыщений. Возможно, это еще один тип размножения. Например, всегда можно представить, что образуется поликристалл с таким слабым сцеплением между отдельными его частями, что они разделяются, как только возникают\*.

\* Аналогичные результаты получены в работе Г. В. Инюшкина и К. Н. Шабалина (Кристаллография, т. 9, вып. 2, 1964). — *Прим. перев.*

Мелиа и Моффитт [Melia, Moffitt, 1964] описали эксперименты, в которых кристаллы хлорида калия на стеклянном кристаллоносце вращались в пересыщенном растворе. В качестве результатов приводилось общее число кристаллов, образовавшихся в течение длительного времени. Так, например, согласно их данным, число кристаллов, возникших в течение первого часа равно 15 000, а в конце второго — 36 000. При такой постановке эксперимента невозможно отделить эффект действия первого кристалла от размножения при столкновении, которое неизбежно последует.

Ввиду структурного подобия хлорида калия и бромида калия можно предположить, что первые зародыши образуются по одинаковому механизму в обоих случаях. Однако из работы Мелиа и Моффита неясно, были ли приняты авторами необходимые предосторожности, чтобы избежать начального размножения, что, как говорилось в разделе III.25, требует более сильных мер, чем это можно было бы ожидать.

Среди других работ по размножению можно упомянуть работы Мак-Кейба [McCabe, 1950], Нёбла и Деврена (Neubel, Devraigne, 1961, 1963), Маллина [Mullin, 1961, стр. 108] и Ван-Хука [van Hook, 1961], которые именовали кристаллы, возникающие при размножении, паразитными кристаллами («false grain»)\*.

#### РЕЗЮМЕ

1. Полная поверхностная свободная энтальпия жидкой капли  $\Delta G_i = \sigma O_i$ , где  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $O_i$  — площадь поверхности. Поверхностный химический потенциал, следовательно, дается выражением

$$\mu_c - \mu_\infty = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial i} \right)_{T, p} = \left( \frac{\partial (\sigma O_i)}{\partial i} \right)_{T, p}.$$

В случае кристалла свободную поверхностную энтальпию можно записать в виде

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

где  $\gamma_j$  — удельная поверхностная свободная энтальпия грани  $j$ ;  $O_j$  — ее площадь.

Но в этом случае не существует простого способа, которым можно было бы определить величину  $\Delta G_i$ .

Поверхностный химический потенциал можно, следовательно, записать в виде

$$\mu_c - \mu_\infty = \left( \frac{\partial (\sum \gamma_j O_j)}{\partial i} \right)_{T, p}.$$

\* Хороший обзор по размножению кристаллов приведен в книге Л. Н. Матушевича «Кристаллизация из растворов в химической промышленности». М., Химия, 1968. — Прим. ред.

Поверхностный химический потенциал и давление паров связаны следующим соотношением:

$$\mu_c - \mu_\infty = kT \ln \frac{p}{p_\infty} = \left( \frac{\partial (\sum \gamma_j O_j)}{\partial i} \right)_{T, p}$$

2. Форма кристалла может быть задана с помощью векторов длины  $h_j$ , проведенных перпендикулярно к граням. С помощью термодинамических рассуждений можно показать, что равновесная форма кристаллов описывается выражением  $h_j = \lambda \gamma_j$ , где  $\lambda$  — функция полного объема кристалла, она имеет одинаковое значение для всех граней кристалла. Это соотношение известно как теорема Гиббса — Вульфа. Если  $\gamma_j$  считать постоянной независимо от размера кристалла, то равновесный кристалл будет при росте сохранять постоянную геометрическую форму. Далее, можно показать, что для равновесного кристалла

$$\mu_c - \mu_\infty = \frac{2v}{\lambda}$$

Поскольку  $\lambda$  пропорциональна линейным размерам кристалла, это уравнение является вариантом уравнения Гиббса — Вульфа для жидких капель.

3. Можно, однако, показать, что  $\mu_c - \mu_\infty$  заметно отличается от нуля лишь в случае чрезвычайно малых кристаллов. Для кристаллов нормальных размеров форма определяется кинетическими соотношениями, поскольку термодинамическая движущая сила, вызывающая образование равновесной формы кристалла, пренебрежимо мала.

В теореме Гиббса — Вульфа величина  $\gamma_j$  предполагается однородной вдоль  $j$ -границы и не зависящей от размера грани, причем свободная энтальпия ребер не учитывается. Тогда увеличение поверхностного химического потенциала и давления паров при уменьшении размеров кристаллов связано с тем фактом, что добавление данного количества молекул к малому кристаллу увеличивает суммарную площадь его поверхности в большей пропорции, чем то же количество молекул, добавленное к большому кристаллу. Это следует из уравнения

$$\mu_c - \mu_\infty = \sum \gamma_j \frac{dO_j}{di}$$

Если уменьшается размер жидкой капли, и увеличивается кривизна поверхности, легко понять, что поверхностные молекулы связаны менее сильно, и что, следовательно, давление паров будет увеличиваться. В случае кристалла, однако, представить себе ситуацию не так легко. Мы можем рассмотреть новый слой молекул, который строится путем последовательного добавления единичных молекул. Первые несколько добавленных молекул будут иметь относительно более низкую энергию связи с поверхностью по сравнению с последующими молекулами. Можно сделать вывод, что давление паров грани должно зависеть от средней энергии связи. Далее, чем

меньше грань, тем выше средняя энергия связи, и это объясняет более высокое давление паров малого кристалла.

4. Если поверхностную свободную энтальпию рассматривать как непрерывную функцию ориентации, то, согласно теореме Гиббса — Вульфа в приложении к этому случаю, полиэдрическая поверхность будет возникать только тогда, когда имеются острые минимумы на полярной диаграмме  $\gamma$ . Однако некоторые формы полярных диаграмм будут давать искривленные поверхности. Вопрос о том, существуют ли такие кривые поверхности в действительности на реальных равновесных кристаллах, остается открытым.

5. Поверхностная свободная энтальпия твердых тел и жидкостей не может быть вычислена точно. Однако широко используется очень грубый метод ее оценки. Рассмотрим плотно упакованную кристаллическую (или жидкую) структуру, имеющую гомополярные связи.

Пусть  $\phi$  — потенциальная энергия связи с одним ближайшим соседом. Тогда  $\phi$  равно скрытой энергии испарения при  $0^\circ \text{ K}$ , деленной на общее число связей кристалла (в пренебрежении взаимодействием со всеми соседями, кроме ближайших). Работа, требующаяся для разделения кристалла на две половины при  $0^\circ \text{ K}$ , равна энергии вновь созданной поверхности и числу разорванных связей, умноженному на  $\phi$ . (Предполагается, что межмолекулярные расстояния и общая конфигурация молекул в образованных поверхностных слоях остаются такими же, как и внутри неразделенного кристалла, что, по-видимому, далеко не соответствует действительности.) Тогда поверхностная свободная энтальпия при некоторой температуре  $T$  будет равна вычисленной таким образом поверхностной энергии минус температура, умноженная на поверхностную энтропию. Поскольку последняя величина неизвестна, поверхностную свободную энтальпию часто просто приравнивают к поверхностной энергии. Для плотно упакованной структуры поверхностная энергия дается выражением  $E \approx l_0 \mathcal{N}_0 / 4$ , а грамм-атомная поверхностная энергия  $E_m \approx l_0 A_c / 4$ .

6. Скорость зародышеобразования кристаллов из пара можно формально описать при помощи того же уравнения, что и зародышеобразование жидких капель, хотя средняя поверхностная свободная энтальпия кристалла не может быть определена из измерений поверхностного натяжения, как в случае жидкостей. В этой области опубликовано очень мало работ.

7. Теория скорости зародышеобразования кристаллов из расплава рассматривалась с помощью теории зародышеобразования жидких капель, в которой делаются следующие главные изменения:

а) число двойных столкновений молекул в газе заменяется выражением, полученным из теории переходного состояния, а именно:  $(kT/h) [\exp(-G_D/kT)]$ . Причем экспоненциальный член представляет собой небольшую величину, связанную со скоростью диффузии;

б) предполагается, что кристалл сферический и обладает поверхностной свободной энтальпией  $\gamma$ , равной средней величине из  $\gamma$ ; индивидуальных граней;

в) члены  $\xi_n$  или  $\zeta$ , введенные в гл. II, принимаются равными нулю;

г) пересыщение  $kT \ln p/p_\infty$  приравнивается к  $\lambda_F \Delta T_c / T_M$ ;  
д) член  $2v^{1/3} (\gamma/kT)^{1/2}$  приравнивается к единице. Окончательная формула дается уравнением (III.50).

8. Температура зародышеобразования в очень малых металлических каплях в большинстве случаев гораздо ниже, чем в объемном жидком металле. В случае олова, например, температура образования зародышей в очень малых каплях на  $85^\circ \text{C}$  ниже, чем в объемном металле. Это приписывается распределению между каплями твердых частиц, катализирующих гетерогенное зародышеобразование. Если капли достаточно малы, только малая их доля будет содержать хотя бы одну каталитическую частицу, а в большинстве капель процесс зародышеобразования будет протекать по гомогенному, а не каталитическому механизму, что требует значительного переохлаждения. Однако объемный жидкий металл будет содержать по крайней мере несколько каталитических частиц, и благодаря высокой скорости роста металлических кристаллов весь расплав затвердеет, как только температура упадет достаточно низко для того, чтобы произошло образование зародышей на наиболее активных частицах. А это требует сравнительно небольшого переохлаждения.

9. Экспериментальные данные распадаются на три группы, а именно:

- а) проверка формы функциональной зависимости между  $I$  и  $\Delta T$ ;
- б) сравнение экспериментальных и вычисленных значений константы  $B$ ;

в) расчет величины  $\gamma$  для значительного числа веществ из экспериментально определенной температуры зародышеобразования, и установление соотношения между величинами  $\gamma$  и теплотами плавления.

10. Отношение  $\Delta T_c$  к  $T_M$  для значительного числа веществ приблизительно постоянно, и этот факт рассматривается как подтверждение справедливости теории зародышеобразования.

11. Когда расплав охлаждается ниже температуры плавления, термодинамическая движущая сила зародышеобразования увеличивается и скорость зародышеобразования сначала тоже возрастает. Однако рано или поздно она достигает максимума и затем снова уменьшается, падая в конце концов практически до нуля. Это понижение скорости связано с кинетическим эффектом и представляет собой обычное для любых процессов падение скорости с понижением температуры, которое в данном случае перекрывает увеличение скорости за счет увеличения движущей силы. Когда расплав охлаждается быстро, он иногда достигает температуры нулевой скорости зародышеобразования за столь короткое время, что зародыши не успевают образоваться. При этом образуется стекло. Стекло является скорее очень вязкой жидкостью, чем твердым телом, и способно течь при небольших напряжениях сдвига. Многие вещества, особенно вещества со сложными молекулами, способны образовывать стекла.

12. Расплав, который предварительно перегревается лишь на несколько градусов выше точки плавления, будет кристаллизоваться

легче, чем тот, который предварительно перегрет более сильно. Создается впечатление, будто зародыши кристаллов выживают при небольшом предварительном перегреве и разрушаются лишь тогда, когда нагреваются до температуры существенно более высокой, чем точка плавления (это, однако, почти наверняка не объяснение). Эффект приписывают гетерогенному зародышеобразованию. Он вполне может быть связан с тем фактом, что частицы, катализирующие гетерогенное зародышеобразование, сами отчасти растворимы в расплаве при повышенных температурах, так что их физическое состояние, а следовательно, и каталитическая активность будут зависеть от температуры предварительного нагрева.

13. Гетерогенное зародышеобразование обсуждалось Торнбаллом с использованием видоизмененного уравнения (III.50) для гомогенного процесса. Величина  $\Delta G'_n$ , рассчитанная для гомогенного зародышеобразования, умножается на постоянную  $b$ . Эта постоянная компенсирует уменьшение  $\gamma$  под действием подложки, а также изменение формы зародыша. Кроме того, экспериментально установлено, что предэкспоненциальный множитель  $B$  в случае гетерогенного зародышеобразования имеет гораздо меньшую величину, чем в случае гомогенного зародышеобразования (например,  $10^{27}$  вместо  $10^{42}$ ). Эта разница приписывается гораздо меньшей суммарной площади растущих зародышей в гетерогенном случае, что связано с меньшим их числом.

Паунд и его соотрудники обсуждали гетерогенное зародышеобразование кристаллов из пара и исходили при этом из теории гомогенного процесса. Их трактовка допускает как изменение члена  $\Delta G'_n$ , так и оценку величины  $B$  путем рассмотрения адсорбции молекул пара на подложке и последующей их миграции по поверхности.

14. Когда кристалл зарождается и растет на поверхности монокристалла другого вещества, называемого подложкой, часто оказывается, что решетка нарастающих кристаллов ориентирована определенным образом по отношению к решетке подложки. Первоначально это явление было обнаружено для минералов, и с тех пор изучалось на неорганических солях, а позднее на многих металлах. Осаждение при этом может происходить из паров, расплава или раствора.

Для металлов эпитаксию можно наблюдать, когда пучок металлических атомов падает на поверхность монокристаллической подложки, в качестве которой могут быть, например, каменная соль, слюда или какой-либо металл. Если температура достаточно высока, попадающие на поверхность атомы подвижны и агрегируются, образуя зародыши кристаллов. При благоприятных условиях эти зародыши могут быть ориентированными по отношению друг к другу и относительно подложки. Ориентировка может быть не идеальной, и согласование может быть только в пределах градуса или около того. По мере того как продолжается осаждение, зародыши увеличиваются в размере, принимая форму отдельных трехмерных кристаллитов, которые неизбежно соединяются, образуя монокристаллическую пленку. В пленке отдельные кристаллиты, видимо,

приспособляются по ориентировке друг к другу, так что в результате возникает почти идеальное соответствие. Такое приспособление, как выяснилось, происходит в момент соприкосновения малых кристаллитов. Атомы, по-видимому, обладают чрезвычайно высокой подвижностью по поверхности подложки и кристаллитов, что и способствует очень быстрому изменению их формы.

Механизм эпитаксии пока не вполне ясен. Эпитаксия происходит более легко, когда параметры решеток осадка и подложки находятся в хорошем соответствии, хотя иногда эпитаксия наблюдается и в случае плохого соответствия. Предполагалось, что поверхностный слой осадка растягивается таким образом, чтобы соответствовать подложке, так что последующие слои осадка деформируются. Однако кажется более вероятным, что несоответствие реализуется между поверхностью осадка и субстратом.

Интересен вопрос, благоприятствует ли эпитаксия гетерогенному зародышеобразованию, или эти явления не связаны. Некоторые данные относительно зарождения кристаллов льда говорят, видимо, в пользу первой точки зрения, однако имеющихся пока данных совершенно недостаточно, чтобы сделать определенные выводы по этому поводу.

15. Присутствие кристаллов в пересыщенном растворе или расплаве может иногда катализировать образование новых кристаллов. Это может происходить различными способами. *Начальное размножение* имеет место, когда кристалл помещается в пересыщенный раствор. Предполагают, что начальное размножение связано с присутствием кристаллической пыли на поверхности вводимого в жидкость кристалла. Пыль образуется либо благодаря механическому истиранию кристаллов друг об друга во время их хранения, либо благодаря быстрому осушению кристаллов при их приготовлении. В достаточно сильно пересыщенных растворах может происходить *размножение иглами*. Этот процесс заключается в росте игл на концах кристалла, которые обламываются при перемешивании раствора и служат зародышами новых кристаллов. В пределах данной классификации к иглам относятся и всякого рода выступы, образующиеся на материнском кристалле. Некоторые кристаллы, как выяснилось, обладают свойством расти в виде поликристаллических агрегатов, а не в виде монокристаллов. Эти агрегаты могут разламываться в процессе роста, при этом происходит *поликристаллическое размножение*.

Когда кристаллы сталкиваются друг с другом или со стенками сосуда, образуются новые зародыши, часто в большом количестве и при очень низких пересыщениях. Это — *размножение при столкновении*, оно распространено очень широко. Например, в одном случае кристаллы  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , которые были взвешены в перемешиваемом пересыщенном растворе, после 30-секундного перемешивания породили 425 новых зародышей. Из этого делается вывод, что если желательно получить продукт с крупными кристаллами на промышленной установке, то имеет смысл непрерывно удалять маточный раствор из кристаллизатора, чтобы выводить из системы

новые зародыши по мере того, как они образуются. Если отработанный раствор должен вновь использоваться путем добавления в него горячего концентрированного раствора, необходимо удалить зародыши, которые содержит маточный раствор во взвешенном состоянии. Это может быть сделано, если в определенном участке цикла раствор достаточно долго поддерживается в условиях значительного недо-  
сыщения.

Оказалось, что размножение при столкновении — чувствительная функция  $\Delta T$ . Из этого с необходимостью следует вывод, что если размножение при столкновении связано с дроблением кристаллов, обломки должны иметь размеры в интервале, включающем размеры критического зародыша. В этом случае число выживающих кристаллических обломков будет зависеть от размеров критического зародыша, а следовательно, и от переохлаждения  $\Delta T$ .

### ПРИЛОЖЕНИЕ III.1. ВЕЛИЧИНА $\Delta G_n^*$ ДЛЯ КРИСТАЛЛА

В разделе III.10 полная свободная энтальпия образования кристаллического зародыша из пара давалась выражением (III.46):

$$\Delta G_n^* = \gamma O_n / 3,$$

причем предполагалось, что кристаллический зародыш сферичен, и ему приписывалось среднее значение  $\gamma$  — удельной поверхностной свободной энтальпии. Более точное значение этой величины для случая реального полиэдрического кристалла можно определить как

$$\Delta G_n^* = \sum_j \gamma_j O_j / 3. \quad (\text{III.66})$$

Доказательство основано на теореме Гиббса — Вульфа и на предположении, что  $\gamma_j$  не зависит от размера грани.

Выпишем уравнение (III.23):

$$O_j = g_j h_j^2,$$

где  $g_j$  — геометрический множитель, зависящий от геометрии данной кристаллической решетки.

Объем конуса высоты  $h_j$  с площадью основания  $O_j$  равен  $h_j O_j / 3$ . Полный объем кристалла, следовательно, равен

$$\sum \frac{h_j O_j}{3} = \sum \frac{g_j h_j^3}{3}. \quad (\text{III.67})$$

По аналогии с уравнением (II.44) величина  $\Delta G_n^*$  должна даваться выражением

$$\Delta G_n^* = \sum \gamma_j O_j - nkT \ln(p/p_\infty). \quad (\text{III.68})$$

Но

$$n = \frac{\text{объем кристалла}}{v} = \frac{\sum g_j h_j^3}{3v}. \quad (\text{III.69})$$

Согласно теореме Гиббса — Вульфа, которая выражена уравнением (III.27),

$$kT \ln(p/p_\infty) = 2v\gamma_j/h_j. \quad (\text{III.70})$$

Вводя в уравнение (III.68) величины  $n$  и  $kT \ln(p/p_\infty)$  и по уравнениям (III.69 и III.70), получим

$$\Delta G'_n = \sum \gamma_j O_j - (2/3) \sum g_j h_j^2 \gamma_j = \sum \gamma_j O_j - (2/3) \sum \gamma_j O_j \quad (\text{III.71})$$

или

$$\Delta G'_n = (1/3) \sum \gamma_j O_j, \quad (\text{III.72})$$

что и является уравнением (III.66).

Таким образом, точная средняя величина  $\gamma$ , входящая в уравнение (III.46), имеет значение

$$\gamma = \frac{\sum \gamma_j O_j}{O_n}, \quad (\text{III.73})$$

где  $O_n$  — поверхность сферы, имеющей тот же объем, что и кристалл.

### ПРИЛОЖЕНИЕ III.2. ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ ИЗ РАСТВОРА

Как известно, растворимость малых кристаллов в растворе больше, чем растворимость больших кристаллов, и описывается уравнением

$$kT \ln(N/N_\infty) = 2\gamma v/r, \quad (\text{III.74})$$

где  $N$  — концентрация;  $N_\infty$  — концентрация насыщения;  $\gamma$  — средняя удельная поверхностная свободная энтальпия;  $r$  — линейный размер (в идеале  $N$  и  $N_\infty$  должны были бы быть активностями, а не концентрациями).

Зародышеобразование из раствора в прошлом рассматривалось так же, как и зародышеобразование из расплава, но величина  $\Delta G'_n$  описывалась выражением

$$\Delta G'_n = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3 [kT \ln(N/N_\infty)]^2} \quad (\text{III.75})$$

вместо величины, даваемой уравнением (III.47).

**IV. 1. Общие положения.** Когда впервые был разработан метод рентгеновского анализа структуры кристаллов, им приписывалась идеальная структура, в которой одинаковые группы атомов занимают каждый узел решетки, и узлы решетки бесконечно повторяются в трех измерениях. Присутствие каких-либо других атомов в решетке не учитывалось. С тех пор эту картину пришлось значительно видоизменить. Сначала было введено представление о так называемой мозаичной структуре, затем вместо этого пришлось допустить существование значительного числа других типов дефектов. Теория дефектов структуры кристаллов стала важной составной частью физики твердого тела. Для нашей книги она также имеет фундаментальное значение, поскольку скорости роста кристаллов чрезвычайно чувствительны к их дефектной структуре.

В виду того что в настоящее время имеется большое количество учебников по физике твердого тела, а также специальных книг, целиком посвященных дефектам кристаллической структуры, здесь будет дано только краткое обоснование этого вопроса. Хороший обзор по дефектам, особенно в применении к кристаллам полупроводников, можно найти в гл. 8—10 в работе Лоусона и Нильсена [Lawson, Nielsen, 1958]. Дислокации более подробно описаны в монографии Рида [Read, 1953]. С точки зрения роста кристаллов полезной является книга Варма [Verma, 1958], в которой рассматривается дислокационно-спиральный рост кристаллов. Некоторые важные типы дефектов, включая точечные, линейные и двумерные дефекты, будут рассмотрены ниже.

**IV. 2. Точечные дефекты.** Они связаны с отдельными строительными единицами структуры — атомами, молекулами или ионами.

**Вакансии.** В металле, к примеру, отдельные узлы решетки, которые должны быть заняты атомами, могут оставаться вакантными, в результате в структуре образуются дырки. Атомы, окружающие дырку, не будут, конечно, оставаться в тех же положениях, которые они занимали бы, если бы в вакантном узле присутствовал атом. Они будут смещены таким образом, чтобы частично заполнить брешь. Вакансии могут быть либо равновесными, либо неравновесными. Для большинства металлов при температурах, близких к точке плавления, свободная энергия образования вакансий достаточно низка для того, чтобы равновесная концентрация вакансий была

значительной. Кроме того, достаточно велика скорость образования вакансий, так что равновесие может устанавливаться за довольно короткое время. Если кристалл, имеющий равновесную концентрацию вакансий, быстро охладить, вакансии «замораживаются» и при низких температурах в кристалле будет избыточное количество вакансий по сравнению с равновесной концентрацией при этих температурах. Вакансии можно создать и другими способами, например при облучении нейтронами. В молекулярных или ионных кристаллах вакансии образуются при удалении изолированных молекул или ионов соответственно.

**Межузельные атомы.** В этом случае лишние атомы (молекулы или ионы) внедряются между узлами, занятыми атомами (молекулами, ионами) решетки. При этом решетка несколько деформируется, чтобы вместить межузельный атом, так что соседние с внедренным атомом частицы смещаются в стороны от него. В междузелье могут внедряться как атомы того же вещества, так и посторонние атомы (примеси). Межузельные атомы могут быть равновесными и неравновесными.

**Замещающие примеси.** В этом случае атомы постороннего вещества могут замещать в узлах решетки атомы основного вещества. Таким образом построены многие типы полупроводников. Например можно вырастить кристалл германия, в котором небольшая доля атомов замещена чужеродными атомами.

Если германий замещается алюминием, получится полупроводник *p*-типа, в то время как фосфор в качестве заместителя дает полупроводник *n*-типа. Поэтому в технике получения полупроводников важную роль играют способы контроля точного состава выращиваемых кристаллов.

**IV.3. Линейные дефекты. Краевые дислокации.** Уяснение природы двух типов линейных дефектов, а именно: краевых и винтовых дислокаций — имеет особое значение в связи с ростом кристаллов. Природу краевой дислокации можно пояснить с помощью рис. IV.1. На нем показано поперечное сечение решетки кристалла. Видно, что половина одного из вертикальных рядов атомов отсутствует.

Отсутствие половины атомного ряда повторяется во всех плоскостях решетки, параллельных плоскости бумаги. Если провести линию перпендикулярно к плоскости бумаги, проходящую через точки, обозначенные  $\perp$  каждой плоскости решетки, эта линия и будет линией краевой дислокации. Очевидно, что кристаллическая решетка искажена в непосредственной близости к линии дислокации, но ясно также, что атомы рядов, соседних с отсутствующим рядом, сближены и образуют неискаженную непрерывную решетку на некотором удалении от точки  $\perp$  (в нижней части рисунка). Фактически решетка кристалла остается совершенной везде, за

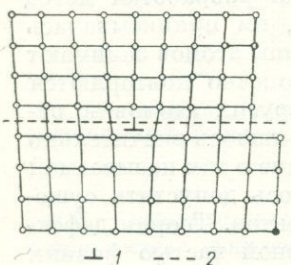


Рис. IV.1. Решетка кристалла с краевой дислокацией [Read, 1953].

1 — дислокация; 2 — плоскость скольжения

исключением области, непосредственно окружающей линию дислокации.

**IV.4. Краевые дислокации тесно связаны с процессом скольжения.** Если к кристаллу приложена внешняя сила, она будет вызывать сдвиг только вдоль определенных плоскостей, которые называются плоскостями скольжения. Данному типу решетки соответствует определенный набор плоскостей скольжения. Чем выше симметрия решетки, тем больше, в общем, число плоскостей скольжения. Обычно это плотноупакованные плоскости. Если, как это показано на рис. IV.1, сила приложена к боковой грани кристалла, выше плоскости скольжения, в направлении стрелки, то можно представить себе сдвиг части кристалла по плоскости скольжения. Этот сдвиг вызывает уплотнение атомов справа от линии дислокации над плоскостью скольжения, что ведет к образованию краевой дислокации, а также ступеньки, которая возникает на правой грани кристалла.

Процесс сдвига может завершиться путем продвижения дислокации влево, через весь кристалл, при этом возникнет нависающая ступенька на левой грани. Таким образом, прохождение краевой дислокации через кристалл вдоль плоскости скольжения вызовет сдвиг верхней части кристалла как целого относительно нижней части на одно межатомное расстояние. Отсюда следует, что сила, которая требуется, чтобы вызвать скольжение по такому механизму, должна быть гораздо меньше, чем если бы сдвиг происходил путем одновременного разрыва всех связей, пересекающих плоскость скольжения, с последующим смещением частей кристалла на одно межатомное расстояние. Это подтверждается и на практике, поскольку обнаружено, что сила, в действительности необходимая для того, чтобы вызвать сдвиг в кристалле, гораздо меньше вычисленной, необходимой для одновременного разрыва всех связей, пересекающих плоскость скольжения.

Существование краевых дислокаций достаточно хорошо объясняет малую величину силы, требующейся для образования сдвига. Но выигрыш в некотором смысле обманчивый, поскольку теперь необходимо объяснить, каким образом в кристалле могут возникнуть дислокации в количестве, достаточном, чтобы обеспечить скольжение. Определенного ответа на этот вопрос не существует, здесь, во всяком случае, мы не можем обсуждать его дальше.

**IV.5. Краевые дислокации противоположного знака.** На рис. IV.1 отсутствует половина атомной плоскости ниже плоскости скольжения. С равным успехом могла бы отсутствовать и верхняя половина плоскости, и в этом случае дислокация имела бы знак, противоположный знаку первой дислокации. Дислокации могут относительно легко двигаться вдоль плоскости скольжения — вся линия дислокации движется параллельно самой себе в направлении штриховой линии. Если сходятся две единичные дислокации противоположных знаков, ясно, что они аннигилируют. Однако, если встречаются две единичные дислокации одного знака, они образуют дислокацию с удвоенным вектором Бюргерса (см. раздел IV.7), в этом случае

на рис. IV.1 будут отсутствовать два атомных ряда вместо одного.

**IV.6. Линейные дефекты. Винтовые дислокации.** Природу винтовой дислокации можно объяснить следующим образом. Возьмем кристалл, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда, как на рис. IV.2. Разрежем его вдоль плоскости  $ABCD$ . Сдвинем часть кристалла слева от разреза вверх по отношению к правой от разреза части кристалла. При этом образуются ступенька  $AB$  на верхней грани кристалла, как показано на рис. IV.3, заимствованном из книги Рида [Read, 1953]. Высота ступеньки в простейшем случае равна одному межатомному расстоянию. Как видно из рис. IV.3, решетка кристалла по одну сторону разреза находится в правильном соответствии с решеткой по другую сторону разреза, за исключением области в непосредственной близости от линии дислокации  $AD$ , где видно несовпадение решеток вдоль разреза на коротком расстоянии от  $AD$ . Решетка непрерывна везде, кроме области вблизи линии

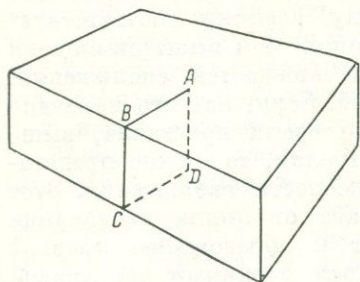


Рис. IV.2. Образование винтовой дислокации. Разрез вдоль плоскости  $ABCD$ .

соответствия с решеткой по другую сторону разреза, за исключением области в непосредственной близости от линии дислокации  $AD$ , где видно несовпадение решеток вдоль разреза на коротком расстоянии от  $AD$ . Решетка непрерывна везде, кроме области вблизи линии

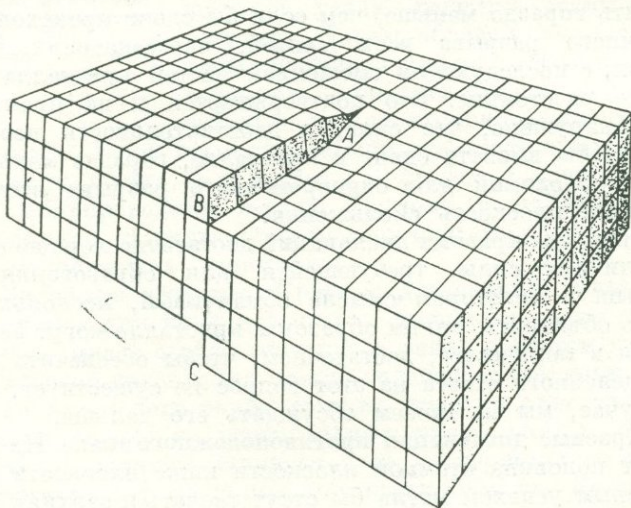


Рис. IV.3. Модель простого кубического кристалла, имеющего винтовую дислокацию  $AD$ , параллельную  $BC$  (конец дислокации невидим). [Read, 1953].

дислокации. В результате существования винтовой дислокации решетка приобретает спиральную структуру. Если бы демон Максвелла отправился в путь по одной из горизонтальных плоскостей решетки, обходя линию дислокации против часовой стрелки, он

в конце концов вышел бы на верхнюю грань кристалла на ступеньке — кристалл превратился в винтовую лестницу.

**IV.7. Вектор Бюргерса.** В случае рассмотренной выше краевой дислокации мы удаляли половину одной атомной плоскости, а в случае винтовой дислокации происходило смещение на одно межатомное расстояние. В обоих случаях, следовательно, вектор Бюргерса равен единице. Но в обоих случаях вектор Бюргерса может иметь и большую величину (кратную единице): в случае краевой дислокации можно удалить более чем одну полуплоскость, а в случае винтовой дислокации смещение может произойти на несколько межатомных расстояний.

**IV.8. Винтовые дислокации противоположного знака.** Как и в случае краевых дислокаций, винтовые дислокации могут перемещаться параллельно самим себе. По аналогии с данными раздела IV.6 можно сказать, что край разреза  $AD$  будет проникать дальше в кристалл.

Ясно также, что винтовые дислокации могут быть двух знаков. Так, на рис. IV.3 часть параллелепипеда слева от разреза можно было бы сместить на одно межатомное расстояние вниз, а не вверх. Поскольку винтовая дислокация образует спиральную структуру решетки кристалла, винтовая дислокация противоположного знака будет давать спираль, закрученную в противоположную сторону.

Если встречаются винтовые дислокации одинакового знака, они сливаются и дают дислокацию с вектором Бюргерса, равным сумме векторов Бюргерса отдельных дислокаций. Если же встречаются две винтовые дислокации противоположного знака, но с равными векторами Бюргерса, они аннигилируют.

**IV.9. Взаимоотношение краевых и винтовых дислокаций.** Дислокация вдоль своей длины может переходить из краевой в винтовую и наоборот. Пусть на рис. IV.4 линия  $FGHI$  — контур кристалла, а плоскость бумаги — плоскость кристалла, вдоль которой возможно скольжение. Допустим, что часть кристалла, расположенная над площадью  $ABCDE$ , сдвигается на одно межатомное расстояние в направлении стрелки, причем часть кристалла ниже плоскости бумаги остается неподвижной. Такой сдвиг может осуществляться, если возникнут краевые дислокации (противоположного знака) вдоль  $BC$  и  $AE$  и винтовые дислокации вдоль  $AB$  и  $CD$ .

Линия  $DE$  — линия дислокации, имеющей промежуточный характер между винтовой и краевой. Таким образом, линия  $ABCDE$  образует замкнутую дислокационную петлю. Можно показать, что линии

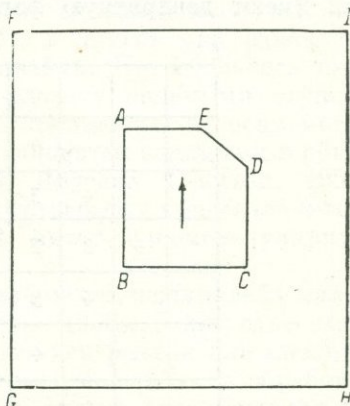


Рис. IV.4. Замкнутая дислокационная петля.

$ABCDE$  — площадь, по которой произошло скольжение в кристалле  $FGHI$ ;  $AE$  и  $BC$  — краевые дислокации;  $AB$  и  $CD$  — винтовые дислокации;  $DE$  — дислокация промежуточного типа.

дислокаций, какого бы характера они ни были, должны образовывать замкнутые петли или выходить каждым концом на поверхность кристалла.

**IV. 10. Возникновение дислокаций.** Дислокации могут образовываться различными способами. Один из наиболее очевидных — это приложение внешних сил к поверхности кристалла. Кроме того, дислокации могут возникать под действием внутренних термических напряжений. Они могут также образоваться во время роста кристалла. Например, хотя в гл. III предполагалось, что зародыши имеют сферическую форму, есть веские основания считать, что часто они имеют дендритную форму. Позднее, в процессе роста, ветви

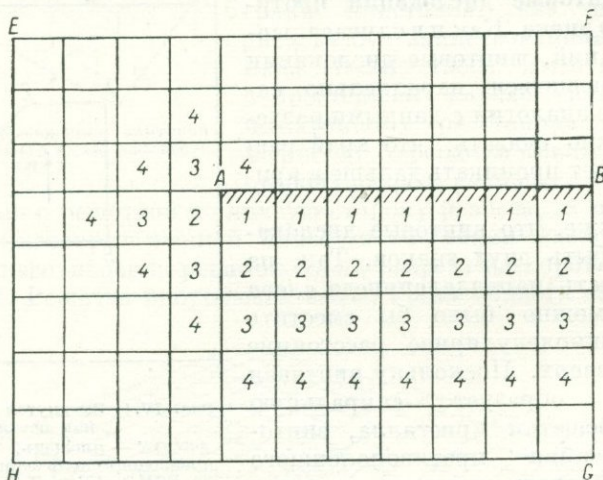


Рис. IV. 5. Винтовая дислокация.

Развитие спиральной ступени на поверхности кристалла в результате роста. Грань кристалла параллельна плоскости бумаги. Ступень на поверхности AB первоначально прямая.  
1—4 — номера рядов молекул.

дендрита утолщаются, а пространство между ними заполняется, так, чтобы образовался кристалл выпуклой формы. При срастании ветвей дендрита крайне невероятно, чтобы они соединились абсолютно точно. Ветви дендрита искривлены каждая по-своему, и, срастаясь, они дают дислокации или более грубые нарушения.

**IV. 11. Слоисто-спиральный рост.** Франк [Frank, 1949] предположил, что если винтовая дислокация выходит на поверхность растущего кристалла, то ступень на поверхности, которая показана прямой линией AB на рис. IV.3, будет закручиваться в спираль по мере роста. Это можно понять из рис. IV.5. В дальнейшем рассуждении мы будем полагать, что рост кристалла всегда происходит путем присоединения новых молекул к местам решетки, примыкающим к ступени, в соответствии с теорией, изложенной в разделах VI.1—VI.3 и VI.44. Дислокация выходит на грань в точке A, а AB — результирующая ступень на поверхности, изображенная первоначально

прямой. Дальнейший рост кристалла происходит путем добавления первого ряда молекул (обозначенных на рис. IV.5 цифрой 1) вдоль нижнего края ступени. Следующий ряд молекул, обозначенный цифрой 2, присоединяется, как показано на рисунке, — молекулы осаждаются вдоль ступени, и одна присоединяется к концу первого ряда. Третий и четвертый ряды молекул осаждаются, как показано на рисунке, причем уже можно видеть, что фронт роста закручивается в спираль.

**IV.12.** Предположение Франка вскоре было подтверждено открытием спиралей роста на гранях многих природных и искусственных кристаллов. В некоторых случаях ступени спиралей имели единичную высоту (вектор Бюргерса равен 1), в других она равнялась нескольким параметрам элементарной ячейки. Потребовалось применение специальных методов, чтобы сделать видимыми ступени единичной высоты. С другой стороны, укрупненные ступени могут иметь настолько большую высоту, что становятся видимыми в обычный оптический микроскоп. В работе Доусона [Dawson, 1952] приведена электронномикроскопическая фотография кристалла *n*-гектана, у которого спиральная ступень имеет мономолекулярную высоту.

**IV.13.** Методы, применяющиеся для наблюдения спиралей с малой высотой ступеней, описаны Варма [Varma, 1958]. К ним относятся: 1) электронная микроскопия с использованием реплик или «декорирования» ступеней на поверхности, для чего поверхность обрабатывается каким-нибудь веществом, которое сильно адсорбируется на ступенях и делает их видимыми; 2) фазово-контрастная микроскопия для отражающих поверхностей. Если неотражающие поверхности покрывать серебром или другим металлом, то они тоже становятся пригодными для фазово-контрастной методики; 3) многолучевая интерферометрия для измерения высоты ступеней.

**IV.14.** Дислокация не может оканчиваться внутри кристалла. Следовательно, если дислокация выходит на поверхность растущей грани, она будет продолжать выходить на поверхность и по мере роста грани, и может покинуть ее только в результате перемещения к боковой поверхности. Следовательно, если дислокация влияет на скорость роста кристаллической грани, это влияние будет сохраняться по мере роста кристалла. Этим линейные дефекты — дислокации — отличаются от точечных, которые если и могут воздействовать на скорость роста, то только во время нарастания одного молекулярного слоя. (Дислокации могут также исчезать путем аннигиляции с дислокациями противоположного знака.)

**IV.15.** Наблюдения дислокаций. Существуют различные методы для экспериментального обнаружения дислокаций. Мы уже упоминали различные способы, с помощью которых можно наблюдать спиральные ступени на поверхности кристалла, а эти спирали являются доказательством наличия винтовых дислокаций. Однако более широко для обнаружения дислокаций применяется метод травления. Если поверхность кристалла подвергается действию подходящего травителя, в котором кристалл растворим очень слабо,

то часто при этом поверхность покрывается крошечными ямками, т. е. действие травителя сильно локализовано. Во многих случаях эти ямки соответствуют выходам дислокаций на поверхность (краевых или винтовых). Это может быть проверено глубоким травлением кристалла. Если ямки устойчиво сохраняются во время длительного травления, то они соответствуют выходам дислокаций. В случае самых обычных кристаллов обнаруживается удивительно большое

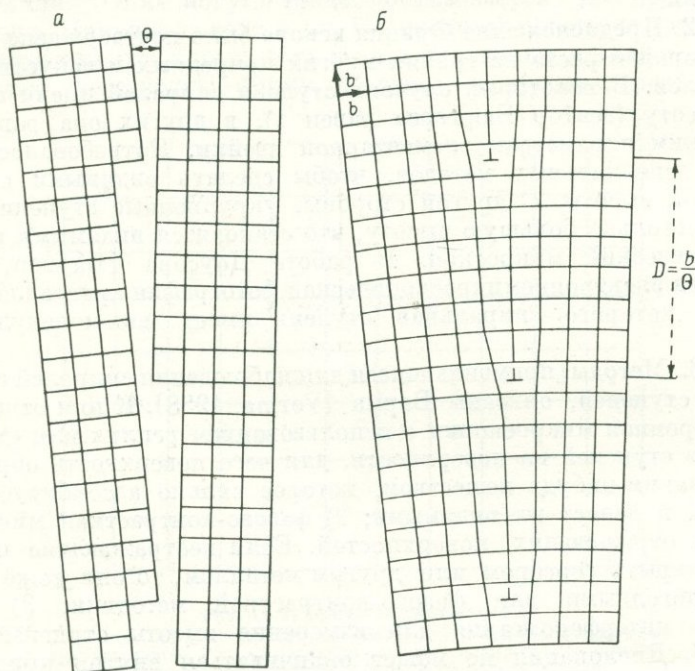


Рис. IV.6. Наклонная граница с малым углом наклона, которую можно рассматривать как ряд краевых дислокаций [Read, 1953]

*a* — наклонные, но несоединенные решетки; *b* — решетки соединены, в результате образуется ряд дислокаций.

количество дислокаций — средняя цифра  $10^4/\text{см}^2$ , а в плохих кристаллах количество дислокаций может достигать  $10^{10}/\text{см}^2$ . Чрезвычайно трудно вырастить кристалл, даже относительно свободный от дислокаций.

**IV. 16. Двумерные дефекты. Границы разориентации.** Следующими после линейных дефектов идут границы разориентации, которые называют также границами зерен, даже если они и не ограничивают «зерно». Часто внутри кристалла наблюдаются поверхности, которые представляют собой разрывы непрерывности кристаллической решетки. По обе стороны такой поверхности решетки локально разориентированы относительно друг друга. Конечно, если такая поверхность замкнута, то заключенный внутри нее участок является совершенно самостоятельным кристаллом. Так, в случае

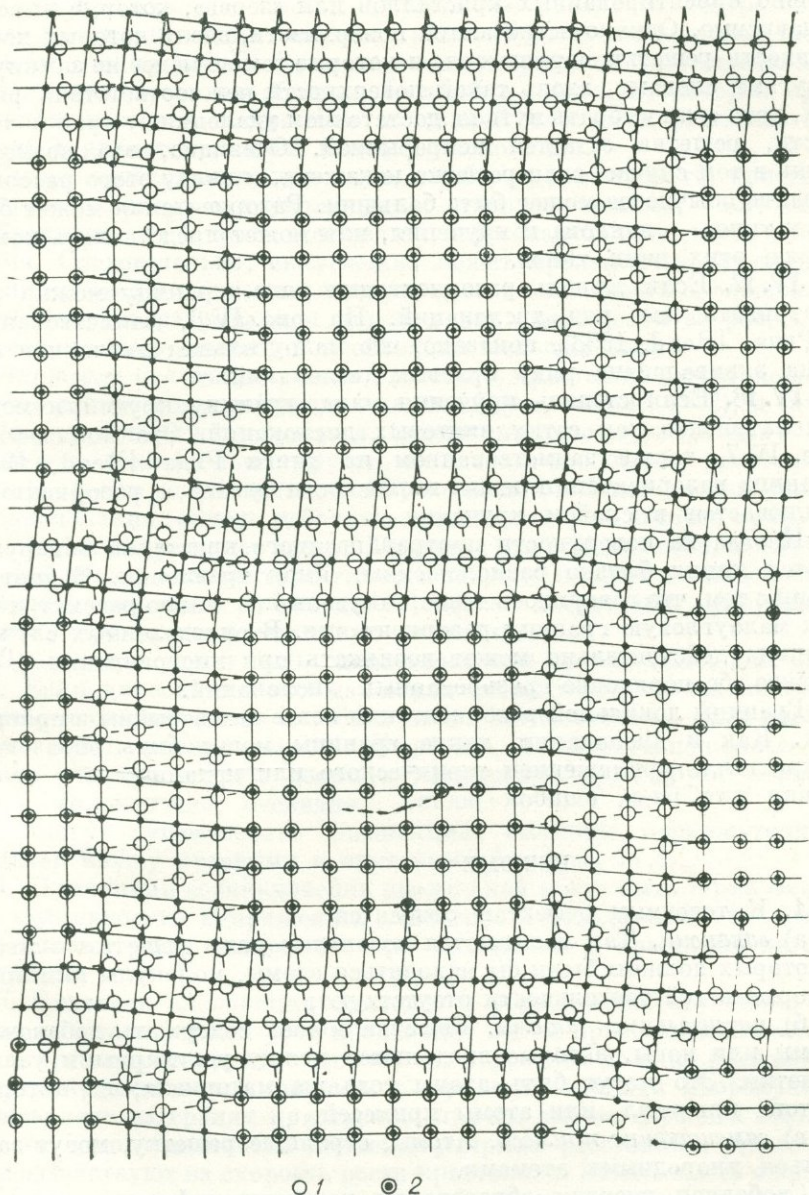


Рис. IV.7. Граница кручения [Read, 1953].

Граница лежит в плоскости бумаги.  
 1 — атомы, лежащие в плоскости над границей; 2 — атомы в плоскости под границей. Обе плоскости решетки имеют правильную ориентировку относительно друг друга, за исключением областей вдоль линий винтовых дислокаций, которые образуют сетку.

**поликристаллических** металлов твердое тело состоит из массы произвольно ориентированных кристаллов или «зерен», которые выросли независимо. Однако встречаются поверхности, вдоль которых непрерывность решетки нарушается, и которые тем не менее не замкнуты. Другими словами, вдоль такой поверхности нет соответствия решеток, хотя если выбрать путь на достаточном удалении от края поверхности, решетка остается непрерывной. Очевидно, это возможно лишь в том случае, если решетка искажена, и ввиду этого рассогласование обычно не может быть большим. Разориентация может быть двух типов — наклона и кручения, или может представлять комбинацию этих двух типов.

**IV. 17.** Если степень разориентации мала, границу можно рассматривать как ряд дислокаций. На рис. IV.6, заимствованном у Рида [Read, 1953], показано, что малоугольная наклонная граница эквивалентна ряду краевых дислокаций.

**IV. 18.** Если степень кручения мала, границу кручения можно рассматривать как сетку винтовых дислокаций. Это показано на рис. IV.7, также заимствованном из книги Рида [Read, 1953]. Граница разориентации лежит в плоскости бумаги, а разориентация заключается в слабом кручении.

Иногда на поверхности протравливаемого кристалла обнаруживается линия близко расположенных ямок травления. В соответствии с тем, что говорилось выше, такую линию можно рассматривать как малоугольную границу разориентации. В определенных случаях граница действительно может возникать при выстраивании в ряд прежде беспорядочно разбросанных дислокаций.

Границы локальной разориентации вовсе не необычны в кристаллах. Как и дислокации, такие границы могут быть образованы в кристалле приложением термического или механического напряжения или из-за ошибок роста.

## РЕЗЮМЕ

1. К точечным дефектам относятся:

а) *вакансии*. Так называются незанятые узлы решетки — места, в которых должны были бы находиться атомы, молекулы или ионы, которые в действительности отсутствуют;

б) *межузельные атомы*. Решетка может содержать добавочные атомы или ионы, которые внедряются между регулярными узлами решетки. Это могут быть атомы того же материала, из которого состоит кристалл, или атомы примесей;

в) *замещающие примеси*. Атомы, строящие решетку, могут замещаться инородными атомами.

Свободная энергия образования точечных дефектов настолько мала, что заметное количество их может присутствовать в термодинамическом равновесии во многих типах кристаллов вблизи точки плавления.

2. Существуют два типа линейных дефектов, а именно: краевые и винтовые дислокации.

*Краевая дислокация.* Если удалить половину одной плоскости решетки кристалла и затем соединить обе поверхности образовавшейся щели так, чтобы плоскости решетки по обоим сторонам щели совпали (как на рис. VI.1), то соответствие решеток будет идеальным везде, за исключением области, близкой к линии, по которой край щели смыкается с оставшейся половиной плоскости решетки. Эта линия и является линией краевой дислокации.

Сила, необходимая для того, чтобы деформировать кристалл сдвигом по плоскости скольжения, гораздо меньше, чем сила, необходимая для разрыва всех связей, пересекающих плоскость скольжения. Следовательно, скольжение может происходить путем движения краевой дислокации, которая лежит в плоскости скольжения. В этом случае разрываются только связи одного слоя за раз, а не все связи одновременно, и необходима меньшая сила.

*Винтовая дислокация.* Если сделать в кристалле разрез ножом, так что лезвие ножа дойдет до линии  $AB$  (как на рис. IV.2), и затем соединить поверхности разреза, предварительно сдвинув одну поверхность относительно другой на очень небольшое расстояние в направлении, параллельном  $AD$ , тогда  $AD$  и будет линией винтовой дислокации. «Очень небольшое расстояние», на которое производится сдвиг, определяет вектор Бюргера этой дислокации. В случае краевой дислокации вектор Бюргера отвечает количеству плоскостей решетки, удаленных из разреза. Винтовая дислокация превращает решетку кристалла в «винтовую лестницу».

Дислокации могут быть одинаковых или противоположных знаков. Если дислокации при движениях встречаются, то их векторы Бюргера складываются алгебраически. Следовательно, если дислокации имеют равные векторы Бюргера, но противоположные по знаку, они при встрече взаимно уничтожают друг друга — физически это, конечно, очевидно.

3. Могут существовать дислокации, имеющие промежуточный характер между краевыми и винтовыми (см. рис. IV.4).

4. Причинами возникновения дислокаций могут быть термические или механические напряжения, миграция и объединение вакансий или ошибок роста, например, при утолщении и срастании ветвей дендритов.

5. Винтовая дислокация приводит к образованию ступеньки на грани кристалла. Если рост происходит путем присоединения молекул к краю ступени, легко видеть, что ступенька должна в процессе роста закручиваться в спираль. Спиральные ступени многократно наблюдались на гранях кристаллов, причем высота ступеней составляла от одного до многих межмолекулярных расстояний. Дислокации воздействуют на скорость роста кристаллов. Важно иметь в виду, что поскольку дислокации не могут оканчиваться внутри кристалла, то любая дислокация, пересекающая грань кристалла, будет продолжать выходить на грань до тех пор, пока она не выйдет в процессе роста на боковую поверхность грани.

6. Обычный кристалл содержит порядка  $10^4$  дислокаций на  $1 \text{ см}^2$ , хотя вообще количество дислокаций может меняться в кристалле

в очень широких пределах. Наиболее распространенный метод наблюдения и подсчета дислокаций — это метод травления. При этом на поверхности кристалла возникают ямки травления, и если эти ямки продолжают существовать по мере стравливания поверхностных слоев, то в этом случае они соответствуют дислокациям (а не точечным дефектам).

7. Внутри кристалла часто присутствуют плоские или кривые поверхности, по которым нарушается непрерывность кристаллической решетки. Если такая поверхность замкнута, то участок внутри нее является совершенно отдельным кристаллом. Но очень часто поверхности не замкнуты, например, они могут быть плоскими. В этом случае решетка вблизи поверхности должна быть искажена. Такие поверхности часто являются причиной возникновения линий травления на гранях кристаллов. Границы разориентировки могут возникать из-за термических или механических напряжений, ошибок роста, путем объединения в ряды подвижных дислокаций и другими способами. Разориентировка может быть двух типов: а) кручения, когда один участок решетки повернут относительно другого вокруг нормали к границе; б) наклона, когда существует угол наклона между плоскостями решетки по обе стороны от границы. Слабая степень разориентировки эквивалентна ряду (сетке) близко расположенных дислокаций. Пересечение границы слабой разориентировки с поверхностью кристалла иногда вызывает появление линии дискретных ямок травления.

**V.1. Содержание V и VI глав.**

В гл. V и VI будут обсуждаться экспериментальные результаты и теории роста и испарения кристаллов. Расположение материала следующее.

Глава V начинается обсуждением поверхностной миграции и торможения роста, что включает рост пластинок и усов, а также «контактный» рост (разделы V.2—V.13). Затем следует сводка экспериментальных значений  $\alpha$  для роста из пара и испарения, начиная с экспериментов по полной конденсации и свободному испарению и до экспериментов при низких пересыщениях и недосыщениях (разделы V.14—V.24).

Затем обсуждается вопрос об активации процессов роста, а также возможность вторичной реакции в газовой среде (разделы V.25—V.33).

Наконец, рассматривается влияние на рост и испарение шероховатости поверхности (раздел V.34—V.36).

В гл. VI обсуждаются теории роста и испарения кристаллов, причем в основном обсуждаются процессы в газовой фазе, затрагивается рост из жидкой фазы и растворение, для которых не имеется сколько-нибудь строгой теории.

В разделах VI.1—VI.14 рассматриваются классические теории Фольмера и других (двумерное зародышеобразование и тангенциальное движение слоев по механизму повторимого шага).

В разделах VI.15—VI.18 разбирается предположение Франка, что двумерного зародышеобразования не требуется, если присутствуют винтовые дислокации.

Кинетическая теория роста кристаллов, основанная на дислокационно-спиральном механизме, рассматривается детально в разделах VI.19—VI.58 в соответствии с работами Бартон, Кабреры и Франка.

Упомянутые выше разделы включают также довольно общую трактовку явлений поверхностной диффузии (разделы VI.47—VI.53).

В конце главы обсуждаются теории, необходимые для объяснения коэффициента отражения, который обычно связывают с ограниченным вращением (разделы VI.59—VI.64). Даются также расчеты Пельцера (разделы VI.65—VI.68).

**ПОВЕРХНОСТНАЯ МИГРАЦИЯ  
И ТОРМОЖЕНИЕ РОСТА**

**V.2. Доказательства поверхностной миграции.** В разделе I.13 указывалось, что рост кристаллов сейчас принято рассматривать как двухстадийный процесс, при котором молекулы сначала адсорбируются в подвижный слой, а затем мигрируют по поверхности к тем точкам, где они встраиваются в решетку. Такое представление о росте кристаллов возникло главным образом под влиянием экспериментов Фольмера и Эстермана [Volmer, Estermann, 1921], которые кратко можно описать следующим образом.

Пары ртути под давлением, соответствующим давлению насыщенных паров жидкости при  $-10^{\circ}\text{C}$ , находились в контакте с горизонтальной поверхностью стекла, поддерживаемой при температуре

—63° С. В отдельных точках поверхности стекла зарождались и росли крошечные кристаллы, которые имели вид очень тонких пластинок ромбической формы. Ширина пластинок составляла примерно  $10^3$  их толщины. Следовательно, боковые грани кристаллов росли в  $10^4$  раза быстрее, чем большие грани. Более того, было подсчитано, что скорость роста боковых граней была в  $10^3$  раза больше скорости поступления атомов ртути из пара на эти грани, т. е. скорость роста этих граней составляла  $5 \times 10^{-4}$  см/сек, тогда как поток падающих на поверхность атомов, даваемый уравнением (1.2), вызывал бы скорость роста, равную всего  $5 \times 10^{-7}$  см/сек.

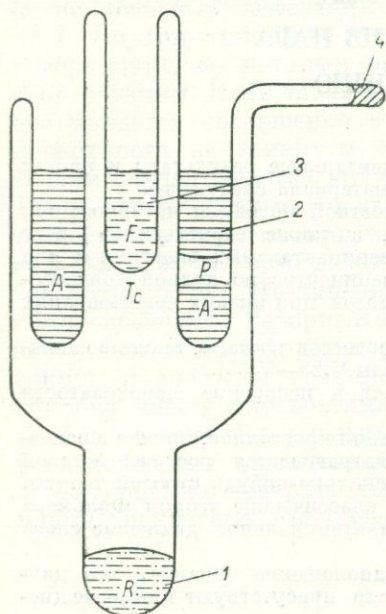


Рис. V.1. Конденсация паров ртути на охлаждаемой поверхности [Sears, 1956a]. 1 — резервуар с ртутью (температура  $T_r$ ); 2 — ацетоновая баня (температура  $T_v$ ); 3 — охлаждающая смесь твердого и жидкого  $\text{SnCl}_4$ ; 4 — запаиваемый отвод.

Образующийся в нем пар нагревался до температуры  $T_v$  прежде, чем попадал на горизонтальную поверхность стекла Пирекс, на которой он и конденсировался. Поверхность стекла поддерживалась при температуре  $T_c$ . Наряду с другими Сирсом были получены также следующие результаты:

	A	B
$T_r, ^\circ\text{C}$	-14	-30
$T_v, ^\circ\text{C}$	+25	-50
$T_c, ^\circ\text{C}$	-63,5	-63,5
Пересыщение $p/p_\infty$	1600	100
Конденсат	Пластинки	Усы

В ходе эксперимента A наблюдалось образование ромбовидных пластинок длиной 0,3 мм и толщиной 12 Å, прикрепленных одним

углом к поверхности стекла, охлажденной до  $-63,5^\circ$ , как и в экспериментах Фольмера и Эстермана. Однако при гораздо меньшем пересыщении  $p/p_\infty$  и более низкой температуре  $T_v$  образовывались усы ртути, которые имели длину 2 мм и диаметр 0,01 мкм. Рост усов будет обсуждаться в следующем разделе.

В эксперименте А скорость роста боковых граней гексагональных пластинок оказалась в 720 раз больше скорости поступления атомов ртути из пара на грань. Это явление также можно объяснить предположением, что атомы ртути, попадающие на большие грани вблизи ребер, способны мигрировать к боковым граням и принимать участие в их росте. Пластинки имели толщину около  $10^{-7}$  см, отсюда ширина поверхности больших граней, с которой атомы ртути поступают на боковые грани путем поверхностной миграции, должна быть порядка  $720 \times 10^{-7}$ , или порядка  $10^{-4}$  см.

Эти данные вместе с данными по эпитаксиальному росту, изложенными в разделе III.22, являются серьезным подтверждением существования поверхностной миграции атомов и молекул.

**V.4. Торможение роста кристаллов в одном направлении.** Помимо доказательств существования поверхностной миграции атомов, в экспериментах Фольмера, Эстермана и Сирса, описанных выше, проявляется еще один важный аспект роста кристаллов. Эти эксперименты показывают, что при определенных условиях рост кристаллов может быть почти целиком заторможен в одном направлении, тогда как в двух других направлениях продолжается быстрый рост. Действительно, по данным Фольмера, Эстермана и Сирса, величина коэффициента конденсации для больших граней пластинок равна всего  $10^{-4}$ , что соответствует почти полному прекращению роста. Образование подобных очень тонких пластинок многократно наблюдалось и для других веществ, например, при росте бромида калия и йодида калия из раствора [Newkirk, Sears, 1955], йодида кадмия [Newkirk, 1955], кристаллов льда [Mason, 1961]. Во всех этих случаях наблюдалось почти полное прекращение роста в одном направлении. Эксперименты Ньюкирка [Newkirk, 1955] и Мэйсона [Mason, 1961] описываются в разделах V.11 и V.12.

**V.5. Другой пример торможения роста в одном направлении,** но несколько иного типа, описан Киртисингом [Kirtisinghe, 1964] (см. также [Kirtisinghe, Strickland-constable, 1964; Morris, 1966]). В этих экспериментах кристаллы салола помещали в переохлажденный расплав (переохлаждение несколько градусов) и определяли скорость их роста. Когда растущая грань кристалла проникла в стеклянный капилляр, скорость роста начинала уменьшаться и в конце концов падала почти до нуля. Наблюдалось, что при выходе кристалла с противоположного конца капиллярной трубки скорость роста грани резко возрастала до первоначальной величины. Можно также временно увеличить скорость роста, касаясь поверхности кристалла в капилляре стеклянным острием. Этот эффект впоследствии отмечался для большого числа органических кристаллов, хотя и не для всех испробованных веществ. Он наблю-

дался также и в случае роста из раствора. Дальнейшие детали этой работы будут изложены в разделе VI.42.

**V.6.** Примеры торможения роста обычно связывают с совершенством рассматриваемой грани кристалла. Как будет показано позднее, в разделах VI.17, VI.24, VI.41 и VI.42, скорость роста граней кристалла зависит от присутствия дефектов решетки, таких, как дислокации и границы зерен. И наоборот, предполагается, что грань, не содержащая дефектов, не способна расти до тех пор, пока не будут достигнуты очень высокие пересыщения.

Конечно, могут быть случаи, когда кристаллы из-за особенностей своей структуры растут в виде довольно тонких пластинок, причем скорость роста в одном направлении в 5 или 10 раз меньше, чем в других направлениях. Но очевидно, что эти случаи совершенно отличны от только что обсуждающегося явления, когда кристалл, обычно растущий в определенной форме, иногда перестает расти в одном из нормальных направлений и скорость роста в этом направлении становится в тысячи раз меньше, чем скорости роста в других направлениях. Такое поведение обычно свойственно очень малым кристаллам. Когда кристаллы становятся большими, торможение роста, как правило, исчезает. Если на скорость роста влияют дефекты решетки, то отсюда следует, что лишь очень маленькие кристаллы могут быть свободными от дефектов.

**V.7. Торможение роста в двух направлениях.** В экспериментах Сирса [Sears, 1956a], описанных в разделе V.3, при одних условиях образуются пластинки, при других — усы. Усы, полученные Сирсом, представляют собой множество отдельных кристаллов, вырастающих на стеклянной поверхности, с диаметром около 0,01 мкм и длиной порядка 2 мм. Усы можно получить для большого числа веществ, но только при особых условиях, которые более или менее специфичны для каждого вещества.

Дать точное определение усов довольно трудно. Обычно усы имеют диаметр менее 100 мкм, иногда намного меньше, длина же их может достигать нескольких сантиметров. Одно из наиболее характерных свойств усов — их высокая механическая прочность, которая обычно приписывается совершенству боковых поверхностей, поскольку несовершенства на поверхности, такие как ступени роста, приводят к уменьшению механической прочности из-за концентрации напряжений. Далее само торможение роста в боковых направлениях, вероятно, непосредственно связано с совершенством граней кристалла, поскольку, как говорилось в предыдущем разделе, рост граней кристалла связывают с присутствием дефектов.

**V.8.** Усы часто вырастают в большом количестве на какой-нибудь подложке, например, на стенках сосуда или иногда на материнском кристалле. В последнем случае усы обычно являются частью решетки материнского кристалла. Немногое известно о причинах образования усов, так же как и о механизме их роста. Однако во многих случаях оказывается, что высокие скорости роста кончиков усов можно объяснить, только предположив, что усы растут за счет молекул, поступающих из адсорбционных слоев боковых граней.

Благодаря тому что сами боковые грани расти не могут, молекулы, адсорбированные на этих гранях вблизи конца уса, мигрируют через ребра и принимают участие в росте торцевой грани уса.

Кажущаяся величина  $\alpha$  для роста конца уса из пара может, следовательно, существенно превышать единицу, как и в случае боковых граней пластинок ртути (раздел V.2 и 3). В экспериментах, описанных в разделе V.3, Сирс наблюдал также рост усов ртути. Определенные им скорости роста, как оказалось, требовали  $\alpha \approx 5000$ , если считать, что рост происходит путем прямой конденсации молекул пара на конце уса. Хокк и Нейман [Hock, Neumann, 1954] в случае роста усов калия получили для кажущейся величины  $\alpha$  значение 150. Паркер и Харди [Parker, Hardy, 1964] для испарения усов того же материала получили коэффициент, равный 50.

**V.9.** Следовательно, по крайней мере одну из особенностей поведения усов мы можем определить — это торможение роста в двух направлениях и способность к быстрому росту в третьем направлении — вдоль оси уса. Это предполагает, что могут существовать очень маленькие кристаллы, не способные расти ни в одном направлении. Затем они могут приобретать способность к росту в одном направлении и давать усы, в двух направлениях — и давать пластинки, в трех направлениях — давать нормальные кристаллы. Выше предполагалось, что способность расти в данном направлении может быть связана с присутствием дефектов на соответствующей грани. В связи с этим было выполнено много работ, чтобы продемонстрировать наличие дислокаций в случае усов.

Однако формы проявления, свойства и условия образования усов чрезвычайно сложны и разнообразны. Хотя по этому вопросу было опубликовано огромное количество работ, еще далеко не ясно, каковы же причины, вызывающие рост или определяющие форму усов. Мы отсылаем читателя к работе Доремуса с соавторами [Doremus et al., 1958], где собрано большое количество статей, относящихся к усам \*. Частично материалы этого симпозиума приведены в приложении VII.1. Дальнейшее обсуждение теории роста усов дано в разделах VII.72—VII.73.

**V.10. Торможение роста в трех направлениях.** Автору не известны какие-либо наблюдения такого рода, хотя в предыдущем разделе и предполагалось существование этого явления.

**V.11. Рост, вызываемый соприкосновением кристаллов.** Иногда наблюдается, что кристаллы, рост которых в одном или более направлениях заторможен, начинают расти в этих направлениях, если они соприкасаются с другим кристаллом. Можно привести некоторые примеры этого явления.

Мэйсон [Mason, 1961] растил кристаллы льда из пара на поверхности минерала ковеллита ( $PbJ_2$ ). Вновь образованные кристаллы имели правильную шестиугольную форму, и их толщина измерялась по цветам интерференции. Шестиугольники разрастались в боковых

\* Более свежий обзор см. Г. В. Бережкова. Нитевидные кристаллы. М., Наука, 1969. — *Прим. ред.*

направлениях (в плоскости шестиугольника), но их толщина оставалась в то же время постоянной. Таким образом, они достигали значительных поперечных размеров, оставаясь чрезвычайно тонкими. Если, однако, эти кристаллиты при росте соприкасались друг с другом, они немедленно начинали утолщаться, причем последовательные слои постоянной толщины, что видно по интерференционной окраске, распространялись из точек контакта кристаллитов.

**V. 12.** Ньюкирк [Newkirk, 1955] наблюдал подобное же явление в случае кристаллов йодида кадмия, растущих из раствора. Горячий насыщенный раствор охлаждался до комнатной температуры под микроскопом, при этом в растворе появлялась масса шестиугольных пластинок, достаточно тонких, чтобы можно было наблюдать интерференционные цвета. Пластины быстро росли в направлениях, лежащих в плоскости шестиугольника, однако сохраняли ту же интерференционную окраску, и следовательно, ту же толщину. После соприкосновения с другими кристаллами они начинали утолщаться, как и в экспериментах Мэйсона со льдом на ковеллите.

Сирс и Колеман [Sears, Coleman, 1956] наблюдали образование усов цинка, которые росли либо на подложке из стекла Пирекс, либо на кристаллах цинка. Толщина усов составляла 1—3 мкм, длина — до нескольких миллиметров. Когда два уса соприкасались при росте, в острых углах между соприкасающимися усами у точки контакта вырастали перемычки цинка. Они были чрезвычайно тонкими, т. е. их рост был заторможен в одном направлении. В одном случае перемычка соприкоснулась с другим усом почти под прямым углом и немедленно начала утолщаться, очевидно, из-за того, что было устранено оставшееся торможение в одном направлении.

В экспериментах Киртисинга [Kirtisinghe, 1964] (см. раздел V.5) было обнаружено, что некоторые кристаллы, растущие из расплава, прекращают рост, когда вырастают внутрь капилляра. Но если поверхности кристалла внутри капилляра коснутся стеклянным волокном, рост на некоторое время возобновляется, хотя по истечении нескольких часов скорость роста снова падает почти до нуля.

В рассмотренных выше случаях торможение роста в одном или двух направлениях исчезало при контакте кристалла с другим твердым телом. Эти наблюдения подтверждают мысль, что торможение роста связано с совершенством структуры, которое нарушается, когда кристаллиты соприкасаются с другими либо, по крайней мере в одном известном случае, с другим твердым телом. Этот вопрос обсуждается в разделе VII.71—VII.74.

**V. 13.** «Нормальный» и «заторможенный» рост. Выше мы противопоставляли «нормальный» и «заторможенный» рост, и важно выяснить теперь, в какой степени эти типы роста соответствуют двум определенным условиям роста кристалла или же просто в какой степени кристаллам присущ широкий интервал скоростей роста с резкими верхним и нижним пределами. Как мы увидим впоследствии, есть все основания полагать, что для граней кристалла действительно характерна определенная максимальная скорость роста. Существуют и такие условия, когда грань кристалла растет несравнимо медлен-

нее, чем должна быть нормальная скорость роста, и такой рост вполне справедливо можно классифицировать как «заторможенный». Конечно, встречаются и промежуточные скорости роста, но условия для них гораздо менее определенные, чем для двух крайних случаев. Кажется вполне оправданным предположение, что «нормальный» и «заторможенный» рост являются двумя различными и совершенно определенными типами роста. По крайней мере, мы намерены принять это положение в качестве рабочей гипотезы.

#### ЧИСЛЕННЫЕ ДАННЫЕ ПО СКОРОСТЯМ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ИЗ ПАРА И ИСПАРЕНИЯ

**V.14. Коэффициент  $\alpha$ .** Скорости роста и испарения обычно удобно выражать с помощью коэффициента  $\alpha$ , который был определен в разделе I.15. В этом разделе указывалось, что исторический коэффициент  $\alpha$  рассматривался как не зависящий от пересыщения и физически эквивалентный величине, которая в разделе I.14 была названа коэффициентом отражения  $\beta$ . Здесь мы не будем делать никаких предположений о физической интерпретации  $\alpha$ , а будем просто рассматривать его как величину, определяющую скорость роста или испарения. Мы не будем также предполагать, что коэффициент  $\alpha$  не зависит от пересыщения.

**V.15. Измерение  $\alpha$ .** Чтобы определить величины  $\alpha$  для жидкостей или кристаллов, обычно необходимо знать давление паров. У веществ с низкой летучестью давление паров часто определяют методом Кнудсена. Коротко суть этого метода заключается в измерении скорости истечения пара из отверстия в стенке вмещающего сосуда, частично заполненного изучаемым веществом. Если отверстие достаточно мало, пар внутри сосуда будет поддерживаться насыщенным. И если наружное давление поддерживается практически равным нулю, давление насыщенного пара  $p_\infty$  можно рассчитать по формуле

$$p_\infty = \text{молекулярный поток} / \chi.$$

Измерение собственно величины  $\alpha$  включает дальнейшее определение скорости испарения или конденсации при условиях, когда может быть точно измерена температура поверхности  $T_s$  жидкости или кристалла и точное давление  $p$  паров, находящихся в контакте с поверхностью. Обычно очень трудно получить точные значения этих величин, поэтому измерения  $\alpha$  обычно делают для двух крайних условий\*:

1) для полной конденсации, т. е. для роста при очень высоких пересыщениях, когда  $p_\infty/p \rightarrow 0$ , так что очень точно измерять температуру поверхности не необходимо. Этот случай включает эксперименты

\* Обозначения  $\alpha_c$ ,  $\alpha_2$  используются как величины  $\alpha$  для полной конденсации и свободного испарения соответственно. — *Прим. автора.*

с атомными пучками, упоминавшиеся в разделе III.22 в связи с ростом металлических пленок;

2) для свободного испарения, когда давление паров на поверхности поддерживается практически равным нулю, т. е.  $p/p_\infty \rightarrow 0$ . Следовательно, отпадает необходимость в точном измерении  $p$ .

При промежуточных пересыщениях, когда  $p \rightarrow p_\infty$ , встречаются большие трудности. Некоторые важные принципы постановки таких экспериментов приводятся при описании работы Китченера и Стрикленд-Констэбл [Kitchener, Strickland-Constable, 1958] в разделах VII.33—VII.38.

Общее описание экспериментальных методов измерения скоростей испарения дано в работе Накке и Странского [Knacke, Stranski, 1956], к которой мы и отсылаем читателя.

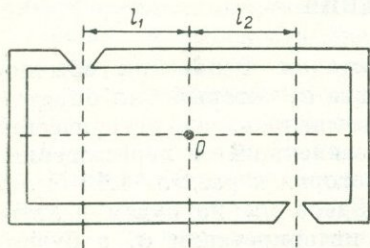


Рис. V.2. Ячейка для прямого измерения  $\alpha$  (в плане) [Wessel, 1951].

V.16. Стоит, однако, кратко рассмотреть один интересный метод, с помощью которого можно измерить коэффициент  $\alpha$  для кристаллов непосредственно, без измерения давления паров. Полый блок из исследуемого твердого вещества имеет два отверстия, просверленных, как показано на рис. V.2. Блок подвешен на нить, прикрепленную в точке  $O$ , и помещен в вакуум.

Если  $\alpha < 1$ , то пары, истекающие из отверстий, создают реактивное давление  $p_\infty/2$  на поперечное сечение отверстий, тогда как вдоль остальной поверхности реактивное давление, согласно разделу VII.34, равно  $\alpha p_\infty/2$ . Тогда возникнет вращающий момент, равный

$$\frac{1}{2} p_\infty (l_1 S_1 + l_2 S_2) (1 - \alpha),$$

где  $S$  — площадь отверстия;  $l$  — расстояние отверстия до точки подвеса.

Этот метод был предложен Весселем [Wessel, 1951].

V.17. Величины  $\alpha$  для полной конденсации и свободного испарения кристаллов. Из того, что было сказано выше, можно понять, что основное число имеющихся данных относится к полной конденсации и свободному испарению. Величины  $\alpha$  для этих двух условий сведены в табл. V.1. Эти результаты даны в одной таблице для того, чтобы можно было непосредственно сравнивать между собой скорости испарения и конденсации для тех веществ, для которых такие данные имеются. Экспериментальные данные для кристаллов при малых пересыщениях и недосыщениях представлены в табл. V.2, а величины  $\alpha$  для жидкостей — в табл. VII.1 и VII.2.

Значительная доля величин  $\alpha$  в таблице заимствована из табл. 11 и 12 работы Хирса и Паунда [Hirth, Pound, 1963], а также из работы Пауля [Paul, 1962]. Во многих статьях, ссылки на которые даны в табл. V.1, приводятся только измеренные скорости испарения

и не рассчитываются величины  $\alpha$ , особенно в тех случаях, когда измерения давления паров не делались в той же работе, в которой измерялись скорости испарения. В этих случаях Хирс и Паунд рассчитывали величины  $\alpha$ , используя независимые данные по давлению паров, и именно эти значения  $\alpha$  приведены в таблице. Автор считает своим долгом признать, что сводные данные и расчеты Хирса и Паунда, а также подборка данных Пауля, оказали ему большую помощь.

Цель данной таблицы — дать экспериментальные величины  $\alpha$  в возможно более компактной форме, чтобы сравнение различных величин могло быть проведено как можно легче. Поэтому большое число деталей, которые могли бы в ряде случаев показаться полезными, опущено. В частности, не даются ссылки на упомянутые выше независимые данные по давлению паров, которые использовались Хирсом и Паундом. Эти данные, однако, можно найти в табл. 11 и 12 работы Хирса и Паунда. Эти таблицы включают также величины абсолютных молекулярных потоков для каждого эксперимента по измерению скоростей. Это наиболее важная информация, поскольку, как показано в разделах VII.12—VII.18, надежные измерения  $\alpha$  обычно могут быть выполнены только при низких значениях потока. Величины потоков во всех экспериментах, приведенных в табл. V.1, ни в одном случае не превышали  $10^{18}$  молекул  $\cdot$  см<sup>-2</sup>  $\cdot$  сек<sup>-1</sup> (основываясь по большей части на цифрах, даваемых Хирсом и Паундом), а это величины достаточно малые, чтобы можно было считать измерения  $\alpha$  надежными.

**V.18. Некоторые замечания относительно величины  $\alpha$ .** Выдвигались определенные гипотезы, которые обсуждались с помощью подобных таблиц. Например, предполагалось, что хотя  $\alpha$  для испарения и конденсации жидкостей может считаться равной единице, скорости роста кристаллов должны быть меньше, чем жидкостей, и следовательно коэффициент  $\alpha$  для роста кристаллов должен быть меньше единицы. Иногда выдвигалось положение, что скорости испарения кристаллов должны быть или действительно являются большими, чем скорости конденсации.

Одно время была также широко распространена гипотеза, что коэффициент  $\alpha$  постоянен и имеет одно и то же значение как для роста, так и для испарения при любых величинах пересыщения и недосыщения. Уверенность в справедливости этого положения была настолько сильна, что коэффициенты, полученные из экспериментов по испарению, обычно именовали коэффициентами «конденсации».

Для случаев роста кристаллов можно сделать довольно общий вывод, а именно: для определенных граней многих кристаллов коэффициент  $\alpha$  должен быть меньше единицы. Совершенно очевидно, что величины  $h$ -векторов (раздел III.3) данного кристалла должны быть равны для всех граней, для которых  $\alpha$  равно единице, при условии, конечно, что кристалл рос в обстановке однородного пересыщения над всеми его гранями. Далее, очевидно, что не все величины  $h$ -векторов для многих кристаллов равны между собой. Например,

ТАБЛИЦА V.1. ВЕЛИЧИНЫ  $\alpha$  ДЛЯ ПОЛНОЙ КОНДЕНСАЦИИ И СВОБОДНОГО ИСПАРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ (МАЛЫЕ ПОТОКИ)

Номер ссылки	Вещество	Состояние: S—монокристалл; P—поликристалл; F—пленка	Литературный источник	Температура, °C	$\alpha_c$ ( $p_\infty \rightarrow 0$ )	$\alpha_e$ ( $p \rightarrow 0$ )
Металлы						
1	Ag	S	Chandra, Scott [1958]	-28 ÷ +171	0,89—0,98	
2	Ag	F	Yang et al. [1954]	192	1,00	
3	Ag	F	Rapp et al. [1960]	45—440	0,98—1,00	
4	Ag	P	Jones et al. [1927]	970—1030		0,2
5	Ag	S (100) (111) (110)	Hirth, Pound [1959]	744—843		0,3—0,7
		P				
6	Ag	P	Hirth, Pound [1959]	744		0,5
7	Ag	P	Wessel [1951]	961		>0,92
8	Ag	S (100)	Trulson, Schissel [1964]	752		0,66
9	Ag	S (111) (110) (100)	Winterbottom, Hirth [1964]	736—811		0,95—1,03
				902		1,01
				761—780		1,00
	Ag	P	Winterbottom, Hirth [1964]	814		1,07
	Hg	F		-180	0,92	
	Hg	F		-95	0,93	
	Hg	F	Volmer, Estermann [1921]	-60	1,00	
	Hg	F		-39		0,94
	Hg	F		-64		0,85
10	K	S	Hock, Neumann [1954] (см. примечание)	11	1,00	
	K	S		60		≈1,3
11	Cd	F	Rapp et al. [1961] (см. примечание)	20	{ 0,97 1,00 1,00	
12	Cd	P	Bennewitz [1919] (см. примечание)	200		1,0
13	Cd	P	Wessel [1951] (см. примечание)	313		1,0
14	Zn	P	Rapp et al. [1961]	68	0,96	
15	Au	F?	Chupka et al. [1963]	800	1,00	
	Rh	F?		1200	1,00	
	W	F?	Chupka et al. [1963]	600—1900	1,00	
	Pt	F?		300—1200	1,00	
	Pt	F?		600—800	0,5	
16	Be	P	Holden et al. [1948]	900—1280		1,00
17	Be	P	Schuman, Garrett [1944]	900—1060		0,3
18	Be	P	Gulbransen et al. [1950]	900—960		0,8
19	Cu	P	Jones et al [1927]	970—1030		0,4
20	Cu	P	Marshall [1937]	990—1080		1,0
21	Cu	P	Edwards et al. [1953]	870—1020		1,0
22	Cu	F	Knacke, Schmolke [1956]	775—1065		1,0
23	Fe	P	Marshall et al. [1937]	1140—1310		1,0
24	Fe	P	Буркалов [1957]	1180—1260		>0,8
25	Cr	P	Speiser et al. [1950]	1010—1290		1,0
Ионные соединения						
26	KCl	S (100) (111)	Bradley et al. [1953]	400—520		0,72
	KCl	(100) (110)				
27	HgCl <sub>2</sub> HgBr <sub>2</sub> HgJ <sub>2</sub>	P P P	Metzger, Miescher [1938]			0,76 0,64 0,53

Номер ссылки	Вещество	Состояние: S—монокристалл; P—полукристалл; F—пленка	Литературный источник	Температура, °C	$\alpha_c$ ( $p_\infty \rightarrow 0$ )	$\alpha_e$ ( $p \rightarrow 0$ )	
28	NH <sub>4</sub> Cl		Spingler [1942] (см. примечание)	120—220		$3 \times 10^{-3}$	
29	CsJ CsBr NaCl NaCl	S S S S	Kusch [1964]	657		0,36 0,27	
				601		0,23 0,16	
30	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HfO <sub>2</sub> MgO ThO <sub>2</sub>	P	Alcock [1965], Pollock [1964] (см. примечание)	2020 > 2000 2330 > 2000 > 2000 > 2000 > 2000		0,1	
Органические вещества							
31	Нафталин Дифенил Камфора Тимол Гексадеканол	P P P P P	Sherwood, Johannes [1962]	0 0 0 0 0		0,88 0,60 0,18 0,14 1,00	
32	Гексадеканол	P		Littlewood, Rideal [1956]	30		0,49
33	Миристиновая кислота Лауриновая кислота Каприновая кислота Тетрадеканол Додеканол	P P P P P		Littlewood, Rideal [1956]	40 20 20 20 20		1,00 1,00 0,49 0,68 0,22

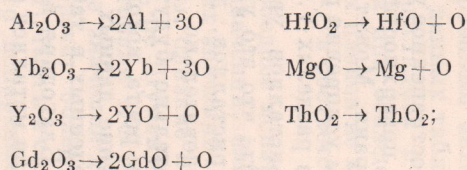
## Неорганические, ионные, неметаллические вещества

34	Ромбическая сера	S (111) (011) (001) (113)	Rideal, Wiggins [1951]	20 20 20 20		0,60 0,65 0,39 0,59	
35	Ромбическая сера	S (111)	Bradley [1951a]	17—34		0,7	
36	Красный фосфор	P	Melville, Gray [1936] (см. примечание)	250—450		$10^{-7}$	
37	As <sub>4</sub> Te <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	P P P	Metzger [1943]	260 310—330 177		0,05 0,4 1,0	
38	Si AlN	S (111) P		Trulson et al. [1964] (см. примечание)	972—1060 1240—1580		0,80 0,05
39	H <sub>2</sub> O (лед)	P			Koros et al. [1964]	—128	

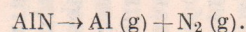
Примечания. 1. В графе «Состояние», где это возможно, даны индексы Миллера граней кристаллов.

2. Расшифровка номеров ссылок таблицы: 3—Ag,  $\alpha_c$  — серия из четырех хорошо согласующихся измерений при четырех различных температурах в указанном интервале; 10— $\alpha_c$  — для K лежит в интервале 1,27—1,70, оценка наиболее вероятной величины 1,3; 11—Cd,  $\alpha_c$  как и в работе (3), результат получен в серии хорошо согласующихся измерений; 12—Cd,  $\alpha_c = 1$  — величина, исправленная Весселем [Wessel, 1951] — см. ссылку 6 таблицы; 13—Cd,  $\alpha_c$  — Вессель использовал методику, описанную в разделе V.16; 28—NH<sub>4</sub>Cl диссоциирует на NH<sub>3</sub> и HCl при испарении; 30—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, MgO, ThO<sub>2</sub> — величины  $\alpha_c$  определялись при температурах выше 2000° C, когда трудности работы очень велики. Следовательно, большой точности для этих данных ожидать нельзя. Использовались два метода. Метод Весселя (раздел V.16) давал величины  $\alpha_c > 0,8$ . Однако сравнение измеренных давлений свободного испарения с давлениями паров, определенными другими авторами, дает значительно меньшие величины, но все же  $\geq 0,1$ . В настоящее

время более точные определения не могут быть сделаны. Окислы диссоциируют при испарении следующим образом:



36—эти авторы считали, что красный фосфор испаряется в виде P<sub>2</sub>, а в паровой фазе затем ассоциирует с образованием P<sub>4</sub>. Кейн и Рейнольдс [Kane, Reynolds, 1956] показали, что это не так и что красный фосфор испаряется в виде P<sub>4</sub> и является нормальным компонентом пара; 38—AlN диссоциирует при испарении:



кристаллы часто имеют резко выраженную игольчатую форму. Следовательно, для больших, медленно растущих граней таких кристаллов коэффициент  $\alpha$  должен быть неизбежно меньше единицы, поскольку он не может превышать единицы для быстрорастущих граней.\*

Другое распространенное убеждение заключается в том, что поликристаллические поверхности должны расти и испаряться быстрее, чем единичные грани. Может показаться, что это убеждение согласуется с явлением ускорения роста при соприкосновении кристаллов, обсуждавшемся в разделах V.11 и V.12, где было показано, что контактирование кристаллов увеличивает скорость их роста. Надо, однако, напомнить, что это увеличение скорости роста наблюдается лишь для тех кристаллов, для которых первоначально рост был заторможен. Следовательно, неправильно делать вывод, что поликристаллы обязательно будут расти быстрее, чем единичные кристаллы, скорость роста которых не заторможена.

**V. 19. Обсуждение данных по полной конденсации и свободному испарению, приведенных в табл. V. 1.** Первая группа веществ в таблице — металлы. Благодаря их высокой теплопроводности определенные величины  $\alpha$  для металлов оказываются более легким, чем в случае неметаллов, поэтому данные для металлов более обширны и, вероятно, гораздо более точны, чем для неметаллов. Особенно большое число измерений было проведено на серебре, и некоторые из них являются, по-видимому, наиболее точными из всех имеющихся результатов. Из данных, приведенных в табл. V.1, могут быть сделаны следующие заключения.

1. Результаты для  $\alpha_c$  (полная конденсация) имеются для Ag, Hg, K, Cd, Zn, Au, Rh, W, Pt. Они заключены между значениями 0,89 и 1,00, за исключением величины для Pt, которая равна 0,5. Эти величины настолько близки к единице, что, вероятно, правильно сделать вывод, что  $\alpha_c$  для металлов действительно равно единице, и приписать отклонения в меньшую сторону экспериментальным ошибкам. В этой связи достаточно вспомнить, что только в исключи-

---

\* Это доказательство можно расширить, если принять во внимание искусственно образованные грани. Во многих случаях можно вызвать появление граней высоких индексов, которые обычно не присутствуют на кристалле, искусственными способами. Например, это можно сделать, выращивая кристалл над плоской поверхностью, параллельной нужной грани.

В разделе I.3 описан эксперимент Бентиволло [Bentivoglio, 1927], в котором выращивался кристалл магний-аммоний-сульфата из жидкой фазы в такой ориентировке, что грань высокого индекса была параллельна дну сосуда. Если кристалл, имеющий такую ненормальную грань, продолжать выращивать дальше (из пара), то эта грань исчезнет из-за высокой скорости роста. Поскольку величина  $\alpha$  для грани высокого индекса не может превышать единицы, величины  $\alpha$  для нормальных граней должны быть меньше единицы. И это должно быть справедливо для всех кристаллов, на которых возможно создать быстрорастущие грани высоких индексов искусственно. Наоборот, если  $\alpha = 1$  для нормальных граней кристалла с низкими индексами, то искусственно невозможно создать грань с высокими индексами, которая росла бы как подлинная плоская грань кристалла. Это должно быть приложимо, в частности, к металлам, для которых величина  $\alpha$  (для конденсации) в общем равна единице. — *Прим. автора.*

тельных случаях абсолютная величина  $\alpha$  может быть измерена с точностью  $\pm 10\%$ , а во многих случаях ошибка гораздо больше. Эти исключительные случаи, однако, в основном относятся к металлам. Такая неопределенность в величинах  $\alpha$  подтверждается очень большим разбросом значений, даваемых разными авторами для одного и того же вещества, как это видно из данных табл. V.1. Результаты для металлов включают рост монокристаллов и поликристаллов. Многие результаты, однако, получены при осаждении на чужеродных подложках, и природа получаемых пленок не всегда определена. Такие эксперименты отмечены буквой *F* в соответствующей колонке таблицы.

2. Результаты определения  $\alpha_e$  (свободное испарение) для металлов также содержат большую долю значений, близких к единице. Более того, для всех случаев низких значений  $\alpha_e$  более поздние работы других авторов дают величины, близкие к единице. Например, низкое значение  $\alpha_e = 0,3$  для Be, по Шуману и Гаррету, опровергается данными Хольдена с соавторами (№ 17 и 16 табл. V.1)  $\alpha_e = 1$ . Точно так же довольно низкие значения для Ag, по Хирсу и Паунду (№ 5 табл. V.1), противоречат более поздним данным Винтерботтома и Хирса (№ 8 табл. V.1). Как и в случае роста, можно сделать вывод, что  $\alpha$  для свободного испарения металлов также равно единице в пределах экспериментальных ошибок. Хирс и Паунд [Hirth, Pound, 1963, стр. 141] пришли к такому же выводу; во многих случаях они также склонны приписывать отклонение величины  $\alpha$  от единицы присутствию примесей. Пауль [Paul, 1962] также соглашается с этим выводом и даже не пытается дать таблицу измеренных величин  $\alpha$ , но просто дает список металлов, для которых  $\alpha$  равно единице.

3. Тот факт, что  $\alpha_e = 1$  для металлических монокристаллов, означает, что поликристаллы не могут расти быстрее, чем монокристаллы этого класса веществ, так же, как и  $\alpha_e$  не может превышать  $\alpha_e$ .

**V. 20.  $\alpha_e$  (свободное испарение) для неметаллов, приведенное в табл. V.1.** Данные по полной конденсации для неметаллов отсутствуют, имеются данные лишь по свободному испарению. Все типы неметаллов будут обсуждаться совместно, поскольку они ведут себя сходно. Из анализа данных табл. V.1 можно сделать следующие заключения.

1. Величины  $\alpha_e$  в общем меньше единицы и, следовательно, меньше, чем для металлов. При этом они в большинстве случаев лежат в интервале 0,2—1,0, хотя в нескольких исключительных случаях найдены гораздо меньшие величины, а именно:

$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\alpha_e = 3 \cdot 10^{-3}$ (№ 28 табл. V.1)
Красный фосфор	$\alpha_e = 10^{-7}$ (№ 36 табл. V.1)
AlN	$\alpha_e = 0,05$ (№ 38 табл. V.1)

Если оставить пока в стороне эти исключительные случаи (они будут обсуждены в разделе V.32), можно попытаться выяснить, действительно ли  $\alpha_e$  (свободное испарение) равно единице, а приведенные в табл. V.1 заниженные значения связаны с ошибками

эксперимента или же низкие значения соответствуют истинному понижению  $\alpha_e$ .

В этой связи необходимо учесть, что ряд наиболее существенных ошибок в определении  $\alpha_e$  должен приводить к заниженным значениям  $\alpha$ , а не к завышенным. Так, один из наиболее трудных вопросов — определение истинной температуры поверхности твердой фазы. Если допущено незначительное охлаждение поверхности, будут получены низкие величины  $\alpha$ ; малая теплопроводность неметаллов увеличивает погрешность такого рода. Заниженные величины  $\alpha$  будут также получаться в том случае, когда молекулы, испаряющиеся с поверхности, претерпевают столкновения в паровой фазе, при этом некоторые из них возвращаются на поверхность (это явление требует довольно сложного рассмотрения, кратко упоминаемого на стр. 25). Адсорбция примесей также может тормозить испарение.

Большинство современных исследователей осознают эти трудности и принимают специальные меры, чтобы избежать их. В этой связи особо нужно упомянуть работы Шервуда и Йоганнеса (№ 31 табл. V.1), которые определяли температуру поверхности твердой фазы, измеряя излучение ее поверхности. Они определили также величину  $\alpha_e$  для камфоры, равную 0,18, и для тимола — 0,14, что, конечно, существенно меньше единицы. Низкая величина  $\alpha_e$  для додеканола — 0,22, найденная Литлвудом и Райделом (№ 33 табл. V.1), также, по-видимому, верна, ибо те же авторы и тем же методом получили  $\alpha_e = 1$  для миристиновой и лауриновой кислот.

В целом, по-видимому, правильным будет вывод, что  $\alpha_e$  может быть меньше единицы для неметаллов, хотя даже и в этом случае значения  $\alpha_e$  редко бывают меньше 0,2.

2. Данные, по которым можно было бы сравнивать скорости испарения поликристаллов и монокристаллов, отсутствуют. Единственные сведения, касающиеся относительных скоростей испарения разных граней монокристаллов, приводят Райдел и Виггинс (№ 34 табл. V.1) для ромбической серы. Величины  $\alpha_e$  для разных граней различны, и все они заметно меньше единицы.

V. 21. Численные результаты по испарению и конденсации кристаллов при низких пересыщениях и недосыщениях (табл. V. 2). В ранних работах по испарению [Hertz, 1882; Knudsen, 1909] принималось, что скорость роста или испарения можно описать уравнением (I.5):

$$J = \beta \chi \Delta p, \quad (V.4)$$

где  $\beta$  — коэффициент отражения, который полагался постоянным независимо от  $p$ .

Позднее Фольмер [Volmer, 1939] и другие выдвинули идею двухстадийного процесса (раздел I.15), а также концепцию двумерного зародышеобразования (разделы VI.4, VI.5), что означает, что величина полного коэффициента  $\alpha$  уже не является константой. Теория двумерного зародышеобразования требует, чтобы  $\alpha$  стремилось к нулю при низких значениях  $\Delta p$ .

Когда  $\alpha$  постоянно, можно говорить, что рост следует линейному закону. Если же  $\alpha$  падает при приближении  $\Delta p$  к нулю, такой закон роста удобно определить как закон роста «высшего порядка», поскольку скорость роста вблизи  $p = 0$  можно считать пропорциональной  $(\Delta p)^n$ , где  $n > 1$ . Кривые, иллюстрирующие процессы роста и испарения, которые следуют закону «высшего порядка», представлены на рис. VII.2 и VII.3, где видно, что как кривые роста, так и кривые испарения действительно не подчиняются линейному закону вблизи начала координат.

В настоящее время значительное количество данных подтверждает существование закона роста и испарения высшего порядка для ряда веществ. Некоторые значения  $\alpha$  как для испарения, так и для конденсации при низких значениях  $\Delta p$  собраны в табл. V.2. Эти данные будут использованы для иллюстраций различных положений и, в частности, для обсуждения существования или несуществования закона роста (испарения) высшего порядка. Обсуждение этого предмета с количественной точки зрения будет дано в разделах VII.39—VII.45.

В последующем изложении отношение  $p/p_\infty$  мы будем называть отношением пересыщения, а величину  $\frac{p - p_\infty}{p_\infty} \cdot 100$  — процентным пересыщением, или просто пересыщением.

V.22. Хокк и Нейман (№ 1 табл. V.2) исследовали рост и испарение монокристаллов калия при низких и при высоких пересыщениях (результаты для высоких пересыщений см. в табл. V.1, № 10). Величины  $\alpha$  как для роста, так и для испарения близки к единице (0,9) при пересыщениях, больших 25% и недосыщениях 54 и 100%. Но обнаружилось, что при пересыщении ниже 25% скорость роста резко падает (до очень низких значений), а при пересыщении 10% не было замечено никакого роста в течение трех недель, что в пределах точности эксперимента соответствует величине  $\alpha$ , меньшей 0,001. Это весьма показательный пример системы, для которой  $\alpha$  роста падает до нуля при низких значениях пересыщения.

Дитмар и Нейман (табл. V.2, № 2) также определяли скорость роста кристаллов калия из пара. Их значения  $\alpha$  роста для пересыщения 176% подтверждают соответствующую величину  $\alpha$ , полученную Хокком и Нейманом.

Паркер и Кушнер (№ 3 табл. V.2) определили величину  $\alpha = 0,08$  для роста кристаллов цинка при пересыщении между 9 и 1%. Рапи с сотрудниками [1961] (табл. V.1, № 14) нашли величину  $\alpha = 0,96$  для полной конденсации цинка (которая согласуется с обычными значениями  $\alpha$  для полной конденсации металлов). Следовательно, результаты Паркера и Кушнера могут быть другим примером падения величины  $\alpha$  вблизи точки насыщения.

В случае монокристаллов KCl и KJ при двух различных температурах Хиршвальдом и Странским (№ 4 табл. V.2) обнаружено прогрессивное падение величины  $\alpha$  (испарения) при приближении к насыщению.

ТАБЛИЦА V.2. КОНДЕНСАЦИЯ И ИСПАРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ НИЗКИХ НЕДОСЫЩЕНИЯХ И ПЕРЕСЫЩЕНИЯХ.

Номер ссылки	Вещество	Состояние	Литературный источник	Температура, °C	Пересыщение, $p/p_\infty$	$\alpha$					
						конденсация	испарение				
1	К	S (011)	Hock, Neumann [1954]	58	1,4	0,95					
				61	1,3	0,98					
				60	1,25—1,00	0,00					
2	К	S (011)	Dittmar, Neumann [1959]	62	0,44		0,93				
				59	2,76	0,95					
3	Zn	S	Parker, Kushner [1961]	390	1,01—1,09	0,08					
4	KCl	S	Hirschwald, Stranski [1964]	477	0,32		0,7				
					0,60		0,43				
					0,77		0,22				
				597	0,19		0,34				
					0,38		0,17				
					0,51		0,11				
				427	0,31		0,43				
					0,48		0,26				
				527	0,53		0,12				
					0,21		0,25				
	0,32		0,13								
	0,40		0,07								
5	Ромбическая сера	S (111)	Kitchener, Strickland-Constable [1958] (см. также № 9)	60	1,60	0,27					
				60	1,2	0,18					
				60	0,9		0,32				
6	Фосфор (белый) J <sub>2</sub>	P	Volmer, Schultze [1931] (см. примечание)	0	1,001—1,07	0,1	0,46				
				0	< 0,95	0,3					
					0,95—1,00	→ 0					
	Нафталин	P	Volmer, Schultze [1931] (см. примечание)	0		0,5					
7	Бензофенон	S (110) S (111) P	Kitchener, Strickland-Constable [1958]	20	1,1	0,063					
				20	1,1	0,36					
				20	1,1	0,37					
8	CBr <sub>4</sub>	S (110) S (111) P S (110) P S (110) S (111) P	Bradley, Drury [1959] (см. примечание)	20	1,2	0,098					
				20	1,2	0,36					
				20	1,2	0,48					
				20	0,9		0,11				
				20	0,9		0,44				
				30	0,9		0,21				
				30	0,9		0,48				
30	0,9		0,35								
			47—60		0,0075						
			25—47		0,035						
9	J <sub>2</sub>	Кубический моноклинный	Bradley, Drury [1959] (см. примечание)	25		0,29					
	Серa	S (113)	Jaesckel, Peperle [1961] (см. примечание и № 5)	89]	0		0,44				
					0,61		0,53				
					0,69		0,20				
					0,89		0,03				
				KJ			Jaesckel, Peperle [1961] (см. примечание и № 4)	492	0		0,46
									0,48		0,45
									0,83		0,19
								0,93		0,10	
								0,98		0,09	
				Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			Jaesckel, Peperle [1961] (см. примечание)	462	0		0,42
	0,5		0,275								
	1,0		0,13								
NaCl			Jaesckel, Peperle [1961]		0		0,39				
					0,49		0,29				
					0,78		0,18				
					1,00		0,075				

Примечание. Расшифровка номеров ссылок: 6—величины  $\alpha_c$  Фольмера и Шульце для P, J<sub>2</sub> и нафталина подсчитаны Бартоном и др. [Burton et al., 1951]. Для йода величина приблизительно равна 0,3, пока  $\Delta T$  не опустится до 0,3° C. Ниже этого значения  $\Delta T$  величина  $\alpha$  быстро падает до нуля. Результаты более подробно обсуждаются в разделах VII.31 и VII.32; 7—эти эксперименты Китченера и Стрикленд-Констэбл детально обсу-

ждаются в разделах VII.33—VII.42; 8—эта работа Брэдли и Драри детально обсуждается в разделе VII.43; 9—Джейкел и Пеперл использовали метод торсионных весов, подобно применяемому Китченером и Стрикленд-Констэбл для изучения скоростей испарения четырех веществ. В каждом случае величины  $\alpha$  падали, когда снижалось пересыщение ( $p/p_\infty$  приближалось к 1).

Для ромбической серы Китченер и Стрикленд-Констэбл обнаружили падение  $\alpha_c$  с уменьшением пересыщения и соответствующее падение  $\alpha_e$  при приближении к точке насыщения со стороны испарения.

Величины  $\alpha_c$  для белого фосфора, льда и нафталина были рассчитаны Бартоном с соавторами [Burton, Cabrera, Frank, 1951] по данным Фольмера и Шульце и представлены в табл. V.2 (№ 6), а также в разделах VII.31, VII.32. Для фосфора и нафталина понижения величины  $\alpha$  не наблюдается даже при самых низких пересыщениях. В случае йода  $\alpha$  приближается к нулю, когда пересыщение падает ниже  $0,3^\circ \text{C}$ .

**V. 23.** Данные по бензофенону (при очень низких пересыщениях), полученные Китченером и Стрикленд-Констэбл (№ 7 табл. V.2), мы выделяем, чтобы проиллюстрировать различные положения (эти данные детально показаны на рис. VII.2 и VII.3).

1. Все величины  $\alpha$  заметно меньше единицы.

2. Скорости испарения выше, чем скорости роста при изучавшихся пересыщениях и недосыщениях. Неясно, будет ли справедливым это положение так же при более высоких пересыщениях и недосыщениях или же эта разница обнаруживается только потому, что пересыщения и недосыщения малы.

3. Видно, что при пересыщении 10% поликристалл растет примерно с той же скоростью, что и грань (111) монокристалла, которая является более быстро растущей из двух исследованных граней. При пересыщении 20% поликристаллическая поверхность растет заметно быстрее, чем любая из двух граней. Для испарения при недосыщении 10% и при  $30^\circ \text{C}$  скорость испарения поликристалла лежит между скоростями испарения двух граней монокристалла. Хотя эти результаты несколько противоречивы, можно сделать вывод: скорости роста и испарения поликристалла не сильно отличаются от средних скоростей роста и испарения граней, которыми сложена поверхность поликристалла; по крайней мере скорости не на много выше.

4. Величины  $\alpha_c$  при пересыщении 10% несколько ниже, чем при пересыщении 20%, что предполагает закон высшего порядка. Этот результат станет более очевидным, при прочтении разделов VII.33 и др., где даны полные результаты по конденсации.

**V. 24. Общие выводы относительно скоростей роста кристаллов из пара и испарения.** Численные значения величин  $\alpha$ , представленные выше, позволяют сделать следующие общие выводы.

1. Величины  $\alpha$  для полной конденсации и свободного испарения металлов очень близки к единице.

2. Для неметаллов в общем приведенные значения  $\alpha$  для свободного испарения заметно ниже, чем для металлов. При этом отклонения от единицы, по-видимому, лежат за пределами экспериментальных ошибок.

3. Для нескольких неметаллов обнаружены гораздо более низкие значения  $\alpha$ .

4. При низких пересыщениях и недосыщениях скорости роста и испарения перестают линейно зависеть от пересыщения (недосы-

щения) и асимптотически стремятся к нулю при приближении к началу координат, как показано, например, на рис. VII.2 и VII.3. Это так называемый закон роста (испарения) высшего порядка, который будет рассмотрен в следующих главах.

### РОСТ И ИСПАРЕНИЕ КАК АКТИВИРОВАННЫЙ ИЛИ ДВУХСТАДИЙНЫЙ ПРОЦЕСС

V. 25. Активированные и неактивированные процессы. Уравнение Аррениуса в интегральной форме можно записать:

$$\text{скорость} = (\text{число столкновений}) \times B \times \exp(-E/RT), \quad (V.2)$$

где  $E$  — энергия активации на моль;  $B$  — «вероятностный» или «энтропийный» множитель, который не зависит от температуры.

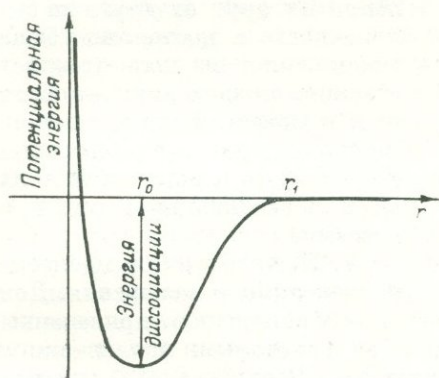


Рис. V.3. Потенциальная энергия как функция расстояния  $r$  между атомами для безактивационного процесса.

$r = r_0$  соответствует положению равновесия.

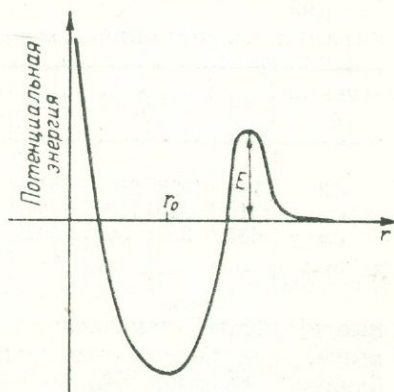


Рис. V.4. Потенциальная энергия как функция расстояния между атомами для активированного процесса.

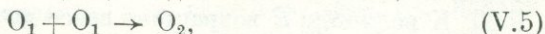
Сравнивая это выражение с уравнением (I.7) для скорости роста кристалла, а именно:

$$J = \alpha \chi \Delta p, \quad (V.3)$$

видим, что

$$\alpha = B \exp(-E/RT). \quad (V.4)$$

Большинство химических реакций — активированные процессы, т. е.  $E > 0$ . Но реакции ассоциации единичных атомов, такие как



являются исключением, так как это, по существу, безактивационные процессы, для которых  $E \approx 0$ . Кривая потенциальной энергии как функции расстояния между атомами имеет форму, изображенную на рис. V.3.

Когда атомы  $O_1$  сближаются друг с другом, они подвергаются действию постоянно возрастающей силы притяжения вплоть до

равновесных положений. Ни в одной точке на пути сближения атомы не попадают в область действия сил отталкивания, для преодоления которых требовалась бы энергия активации. Для обратного процесса диссоциации молекулам  $O_2$  нужно приобрести только такое количество энергии, которое равно термодинамической теплоте реакции, т. е. энергии диссоциации.

Кривая потенциальной энергии для активированного процесса показана на рис. V.4 [Hirth, Pound, 1963, стр. 5, рис. 2]. В этом случае реагирующая система должна приобрести энергию  $E$ , добавочную к термодинамической теплоте реакции, чтобы можно было раздвинуть атомы до бесконечности. При обратном процессе они должны преодолеть энергетический барьер  $E$ , прежде чем вновь соединиться.

**V. 26.** Имеются достаточные основания полагать, что процессы испарения рассматривать как разделение атомов \* твердого тела и удаление их друг от друга на бесконечность в постоянно убывающем силовом поле (соответственно, конденсация — обратный процесс). Если это так, то можно ожидать, что процессы конденсации и испарения являются безактивационными процессами.

ТАБЛИЦА V.3. ЗНАЧЕНИЯ  $E$ , кал/моль

Значения $\alpha$	300	600	900	1200	1500
0,2	960	1920	2880	3840	4800
0,5	410	820	1230	1640	2050
0,8	133	266	399	532	665

В. 27. Активация в процессах конденсации и испарения. Данные по полной конденсации и свободному испарению, приведенные выше, показывают, что величины  $\alpha$  за некоторыми исключениями близки к единице. Но по уравнению  $\alpha = B \exp(-E/RT)$  эти процессы, следовательно, либо полностью безактивационные, причем  $B = 1$ , либо имеют очень низкую энергию активации.

Для дальнейших рассуждений полезно знать, какими должны быть величины  $E$ , чтобы  $\alpha$  принимала те или иные значения при условии, что  $B = 1$ . В табл. V.3 даны соответствующие величины  $\alpha$  и  $E$  для различных температур, удовлетворяющие уравнению  $\alpha = \exp(-E/RT)$ .

**V. 28.** Поскольку  $\alpha$  для металлов практически равно единице как для конденсации, так и для испарения, эти процессы определенно являются безактивационными. Для многих неметаллов величина  $\alpha > 0,5$ . Из табл. V.3 видно, что при комнатной температуре и  $\alpha > 0,5$   $E \approx 400$  кал/моль, т. е. значения ее очень низки. Даже при  $1500^\circ$  К величина  $E$  возрастает всего до  $\approx 2000$  кал/моль. При обеих температурах величина  $E$  составляет лишь малую долю энергии испарения. Для небольшого числа неметаллов значение  $\alpha$  падает

\* Здесь рассматривается кристалл, испаряющийся отдельными атомами. Но такое рассмотрение приложимо и к молекулярным кристаллам, где атомы в молекулах связаны ковалентными связями, а молекулы в кристалле связаны друг с другом слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, как, например, в большинстве органических соединений. — Прим. автора.

до 0,2. Соответствующие значения энергий активаций в этом случае более существенны и составляют, возможно, 10% от энергии испарения.

В целом можно сделать вывод, что если процессы испарения и конденсации активированные, энергия активации не может быть большой даже для неметаллов. Это, однако, неверно для «специальных случаев», упоминавшихся в разделе V.20, которые мы рассмотрим позднее.

V.29. Из-за того, что значения  $E$  низкие, трудно определить (путем измерения температурного коэффициента), являются ли измеряемые значения  $\alpha$  следствием активированного процесса или нет. Это можно увидеть, если обратиться к табл. V.3. Так, для величины  $E \approx 400$  кал/моль значение  $\alpha$  меняется от 0,5 до 0,8 при температуре от 300 до 900° К. Однако редко можно определить величины  $\alpha$  в сколько-нибудь широком интервале температур, так что в этом случае почти невозможно экспериментально установить, имеем ли мы дело с активированным процессом или нет. Даже для  $E \approx 2000$  кал/моль при 600° К  $\alpha = 0,2$ , а при 1500° К  $\alpha$  достигает 0,5. Фактически очень мало случаев (если они вообще есть), когда величину  $\alpha$  можно определить с достаточной точностью в достаточно большом температурном интервале, чтобы найти значение энергии активации.

Следовательно, обычно неизвестно, относится данное  $\alpha$  к активированному или безактивационному процессу.

V.30. Хирс и Паунд [Hirth, Pound, 1963] предполагали, что если испарение — активированный процесс, температура пара свободно испаряющейся жидкости или твердого тела должна быть выше температуры конденсированной фазы, поскольку испариться могут только молекулы, имеющие избыточную энергию. Можно было бы ожидать, что это даст независимый метод определения энергии активации. Однако даже если не учитывать трудностей определения температуры потоков пара с высокой скоростью и очень низкими давлениями, имеется гораздо более серьезное затруднение.

Согласно Шраге [Schrage, раздел I.14], мы в любом случае не знаем температуру, давление или скорость молекул, испаряющихся с поверхности твердого тела или жидкости, даже если мы знаем температуру самой поверхности жидкости или кристалла. Очевидно, знания массы, энергии и баланса импульсов недостаточно для того, чтобы определить плотность, температуру и скорость истечения испаряющихся молекул, если мы не знаем распределения скоростей, которое, как говорилось в разделе I.14, не может быть максвелловским в непосредственной близости от поверхности.

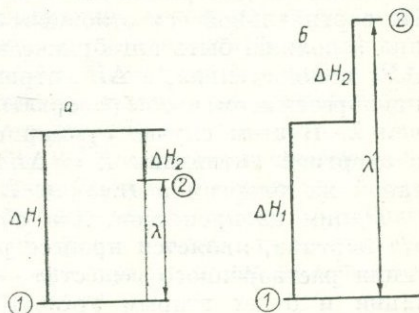


Рис. V.5. Испарение твердой фазы при экзотермической (а) и эндотермической (б) стадии.

1 — твердая фаза; 2 — пар.

**V.31. Активация, связанная с двухэтапным механизмом.** В разделе V.26 было показано, что процессы конденсации и испарения вещества вполне могут быть безактивационными. Однако полезно напомнить, при каких условиях процесс испарения мог бы быть активированным. Если, например, процесс испарения происходит в две стадии или в два этапа \*, причем второй этап — экзотермический, а первый — эндотермический — разрыв связей, удерживающих атомы в кристаллической решетке, то в целом процесс будет активированным:

I этап — разрыв связей между атомами в решетке — эндотермический процесс, с  $\Delta H_1$  положительным;

II этап — экзотермическая перестройка с  $\Delta H_2$  отрицательным. Это ведет к диаграмме известного типа, показанной на рис. V.5, а. По вертикальной оси отложены энтальпии. Скрытая теплота испарения  $\lambda$  должна быть алгебраической суммой  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$ . Поскольку  $\Delta H_1$  положительна, а  $\Delta H_2$  отрицательна, энергия, которую должен приобрести атом, чтобы разорвать связи с решеткой, численно больше, чем  $\lambda$ . В этом случае суммарный процесс будет активированным, с энергией активации  $E = \Delta H_2$  \*\*. Процесс конденсации требует такой же энергии активации  $E = \Delta H_2$ .

Одним из процессов, для объяснения которого может служить эта картина, является процесс растворения. В этом случае сольватация растворенного вещества — экзотермический процесс. Сольватация и будет вторым этапом, следующим за отрывом молекул, ионов или атомов от кристаллической решетки. В случае водных растворов величины теплоты гидратации весьма значительны, и поэтому можно ожидать, что процесс растворения активированный. Можно также представить себе, что при испарении некоторых веществ от решетки могут отрываться единичные атомы, которые затем соединяются, образуя, скажем, двухатомные молекулы, и в таком виде покидают поверхность.

Конечно, если второй этап эндотермический, суммарный процесс не будет активированным, как можно видеть из рис. V.5, б.

В разделе I.15 было показано, что процессы конденсации и испарения являются двухстадийными. Описанный в этом разделе двухэтапный процесс можно применить к той из двух стадий, которая контролирует скорость процесса. Это означает, что весь процесс в целом происходит в три этапа или стадии.

**V.32. Испарение, включающее реакцию в газовой фазе.** В разделе V.20 мы обращали внимание на некоторые вещества, имеющие исключительно низкие значения  $\alpha$ . К ним относятся хлористый аммоний, красный фосфор и нитрид алюминия. Конечно, возможно, что

\* Оба этапа нужно рассматривать как почти неразделенные во времени. Второй этап будет всегда следовать непосредственно за первым как часть единой реакции. — *Прим. автора.*

\*\* Т. е.  $E$  является энергией, избыточной против термодинамической теплоты реакции. — *Прим. автора.* В нашей литературе принято вкладывать несколько иное содержание в термин «энергия активации», о чем см. Курс физической химии (под ред. Герасимова), т. 2, стр. 43. — *Прим. перев.*

низкие значения  $\alpha$  связаны с тем, что процесс испарения активированный благодаря двухэтапному механизму, обсуждавшемуся в предыдущем разделе. Однако существует и совершенно другое объяснение, при котором также возможны низкие величины  $\alpha$ , и лучше всего это можно показать на примере красного фосфора.

Мелвил и Грей [Melville, Gray, 1936] измерили скорость испарения красного фосфора при  $400^\circ \text{C}$ . Этой температуре отвечает равновесное давление паров  $630 \text{ мм}$ , что соответствует потоку испарения приблизительно  $10\alpha \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$ . Измеренный поток равнялся всего  $10^{-7} \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$ , т. е.  $\alpha \approx 10^{-8}$ . Пары фосфора при этой температуре состоят почти целиком из молекул  $P_4$  с очень небольшой равновесной долей молекул  $P_2$ . А молекулы  $P_2$  ассоциируют в газовой фазе, давая молекулы  $P_4$  путем совершенно самостоятельной реакции. Таким образом, низкая скорость испарения соответствует низкому давлению молекул  $P_2$ , присутствующих в равновесной фазе, так что истинная величина  $\alpha$  для испарения  $P_2$  может быть близкой к единице. Это объяснение совершенно отлично от данного в разделе V.31. В разделе V.31 оба этапа реакции не разделены во времени или пространстве, тогда как в опыте Мелвила и Грея имеют место две различные реакции, разделенные и во времени, и в пространстве. Энергетика может быть очень сложной, так как одновременно протекают реакции на поверхности и в газовой фазе. Однако, по-видимому, реакция в газовой фазе имеет большую скорость и поддерживается равновесие между двумя типами молекул.

**V.33.** Такое объяснение Мелвила и Грея представляет большой интерес, хотя позднее Кейн и Рейнольдс [Kane, Reynolds, 1956] показали, что, по-видимому, оно неверно в случае красного фосфора и что это вещество испаряется в виде молекул  $P_4$ , а не  $P_2$ . Следовательно, для объяснения результатов по испарению красного фосфора приходится привлекать механизм, описанный в разделе V.31. Кажется возможным, что двухэтапный механизм в этом случае заключается в отделении единичных атомов или двухатомных молекул от решетки кристалла и последующем соединении их *на поверхности* кристалла в молекулы  $P_4$ , которые затем испаряются.

### ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ВЕЛИЧИНЫ $\alpha$

**V.34.** Этот вопрос обсуждается нечасто. При экспериментальном определении  $\alpha$  обычно относят полную скорость конденсации или испарения к площади поверхности, и для этого важно правильно определить эту площадь. Необходимо различать два сорта площадей. Если мы вырезаем блок из какого-то материала и определяем площадь путем измерения размеров блока линейкой, мы получаем так называемую макроскопическую площадь. Если же площадь определяется, скажем, методом адсорбции БЭТ, мы получаем гораздо большую величину, поскольку измеряется суммарная площадь всех выступов и впадин поверхности в атомарном масштабе. Эта площадь может быть названа микроскопической.

**V.35.** Если поверхность вещества атомарно гладкая, то двусмысленности не возникает, поскольку обе площади одинаковы. Но если поверхность шероховатая, то может возникнуть необходимость использовать микроскопическую поверхность. Надо, однако, различать два случая.

Случай *A*, когда амплитуда шероховатости велика по сравнению со средней длиной свободного пробега молекул в паре. В этом случае следует, конечно, использовать микроскопическую площадь:

$$\text{Полная скорость} = \text{микроскопическая площадь} \times \alpha \chi \Delta p. \quad (\text{V.6})$$

С такой ситуацией трудно иметь дело на практике, поскольку истинная микроскопическая площадь обычно не может быть определена сколько-нибудь точно.

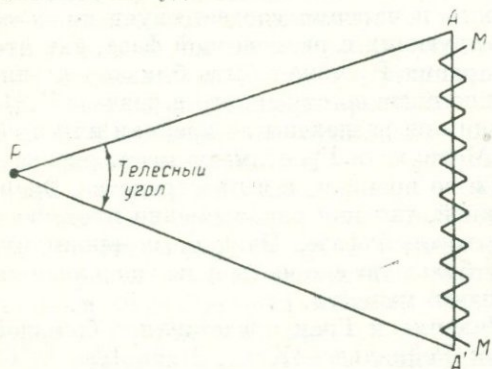


Рис. V.6. Конденсация на шероховатую поверхность.

$AA'$  — макроскопическая площадь,  $MM'$  — соответствующая ей микроскопическая площадь. Вероятность того, что молекула, претерпевшая последнее столкновение в газовой фазе в точке  $P$ , столкнется с элементом поверхности, пропорциональна телесному углу, под которым из точки  $P$  «видна» площадь  $AA'$ .

Случай *B*, когда средняя длина свободного пробега молекул в паре велика по сравнению с амплитудой поверхностной шероховатости. В этом случае необходимо рассмотреть два варианта:  $B_1$  с  $\alpha = 1$  и  $B_2$  с  $\alpha < 1$ .

**Вариант  $B_1$ .** При  $\alpha = 1$  истинная скорость определяется макроскопической поверхностью. Для доказательства возьмем случай конденсации и рассмотрим молекулу, претерпевшую столкновение в газовой фазе на расстоянии от поверхности в пределах длины свободного пробега. Вероятность попадания этой молекулы на определенный элемент площади поверхности определяется телесным углом данного элемента площади с вершиной в точке нахождения молекулы, т. е. углом зрения, под которым молекула «видит» данный элемент площади. Это показано на рис. V.6. Ясно, что телесный угол определяется величиной макроскопической площади  $AA'$  и никоим образом не зависит от микроскопической площади  $MM'$  при условии, что масштаб поверхностной шероховатости мал по сравнению с расстоянием от поверхности, на котором молекулы претерпевают последнее столкновение в паровой фазе. Если амплитуда шероховатости значительно меньше средней длины свободного пробега и  $\alpha = 1$ , тогда

$$\text{Полная скорость} = \text{макроскопическая площадь} \times \chi \Delta p. \quad (\text{V.7})$$

То же будет справедливо и для испарения, хотя на первый взгляд в это трудно поверить, поскольку чем больше микроскопическая поверхность, тем больше будет число молекул, испаряющихся в единицу времени с поверхности. Но не все испаряющиеся молекулы будут попадать в газовую фазу, поскольку часть из них вторично столкнется с поверхностью и сконденсируется, так что результирующая скорость испарения будет все же даваться уравнением (V.7).

**Вариант В<sub>2</sub>.** При  $\alpha < 1$  ситуация получается иной. Если поверхность шероховатая, то будут происходить повторные столкновения, т. е. часть молекул, испарившихся из впадин поверхности, будет претерпевать вторичные столкновения с поверхностью, прежде чем попадет в паровую фазу. Поскольку  $\alpha < 1$ , эти столкновения будут увеличивать вероятность конденсации, так что суммарная результирующая скорость будет больше, чем для плоской поверхности, т. е.

$$\text{Полная скорость} > \text{макроскопическая площадь} \times \alpha \chi \Delta p. \quad (\text{V.8})$$

Можно показать, что в этом случае скорость конденсации на единицу макроскопической поверхности  $J$  дается выражением

$$J = \frac{\alpha}{1-f(1-\alpha)} \chi \Delta p, \quad (\text{V.9})$$

где  $\alpha$  — доля молекул, попадающих на микроскопическую поверхность, которые конденсируются;  $f$  — доля реиспаряющихся молекул, которые вновь сталкиваются с поверхностью, прежде чем вернуться в паровую фазу.

Предполагается, что процесс идет при постоянстве  $\alpha$ , независимо от пересыщения пара в непосредственной близости от поверхности, которое может меняться внутри пор. Пусть  $\mathfrak{A}$  — полный коэффициент конденсации для макроскопической поверхности. Тогда

$$\mathfrak{A} = \alpha / \{1 - f(1 - \alpha)\},$$

и видно, что

$$f = 0 \quad \mathfrak{A} = \alpha$$

$$f = 1 \quad \mathfrak{A} = 1$$

$$\alpha = 1 \quad \mathfrak{A} = 1,$$

что очевидно и физически. Случай  $f = 1$ , соответствующий бесконечно шероховатой поверхности, иллюстрируется ячейкой Кнудсена. Если отверстие истечения рассматривать как бесконечно шероховатую поверхность, тогда скорость свободного испарения  $J$  дается уравнением V.9:

$$J = \chi p_{\infty} \times \text{макроскопическая площадь отверстия}. \quad (\text{V.10})$$

**V.36.** Чтобы определить точное значение  $\alpha$ , необходимо использовать атомарно-гладкую поверхность, например поверхность монокристалла. Однако, если истинная величина  $\alpha = 1$ , то коэффициент конденсации, полученный с учетом только макроскопической площади, также должен быть равен единице даже для шероховатой поверхности, при условии, что средняя длина свободного пробега молекул в паре велика по сравнению с амплитудой поверхностной шероховатости.

## РЕЗЮМЕ

1. В классическом эксперименте в 1921 г. Фольмер и Эстерман показали, что скорость роста боковых граней очень тонких пластинок ртути соответствует кажущейся величине  $\alpha = 10^3$ , а с другой стороны, большие грани пластинок растут чрезвычайно медленно. Они сделали вывод, что атомы адсорбируются на больших гранях и мигрируют к краям пластинки, где они принимают участие в росте боковых граней.

Сирс повторил их эксперимент в 1955 г. в более тщательной постановке, а именно: при точном контроле температуры попадающих на кристалл паров ртути, независимо от их давления. При определенных

условиях он наблюдал рост пластинок ртути и подтвердил результаты Фольмера и Эстермана по скоростям роста.

Сирс обнаружил также, что при несколько иных условиях образуются усы ртути.

2. При некоторых условиях рост кристаллов почти полностью заторможен в одном направлении, и в результате образуются чрезвычайно тонкие пластинки. Это явление имеет место только для очень малых кристаллов. Приведены различные примеры этого эффекта. Киртисинг описал случай торможения роста, когда растущий из расплава кристалл входит в капилляр. Сначала грань продвигается внутри капилляра почти с той же скоростью, что и свободно растущая грань, но через несколько часов скорость роста обычно падает почти до нуля. Было также обнаружено, что первоначальная скорость роста временно восстанавливается при прикосновении к грани внутри капилляра стеклянным волоском.

Торможение роста рассмотренного типа обычно связывают с совершенством растущей грани.

3. Рост может быть заторможенным в двух направлениях. В этом случае образуются усы. Усы имеют обычно диаметр порядка 100 *мкм* или много меньше, и достигают длины 1 *см* или больше. Они обладают высокой механической прочностью, которую обычно связывают с совершенством боковых граней, и в частности, с отсутствием ступеней роста, которые служат местами концентрации напряжений. Условия образования усов часто очень специфичны для каждого отдельного вещества.

Высокая скорость роста связана, по крайней мере в определенных случаях, с миграцией адсорбированных на боковой поверхности атомов или молекул к кончику уса. Усы могут расти на чужеродной подложке. Так, усы ртути и других металлов могут расти на поверхности стекла. Однако усы могут вырастать и на гранях материнского кристалла, и в этом случае они являются частью материнской решетки. Надо подчеркнуть, что специфическая форма усов связана главным образом с торможением роста боковых граней, а не с увеличением скорости роста в длину. Второй эффект может иметь место, но он имеет гораздо меньшее значение, чем первый.

Таким образом, кристаллический зародыш, будет вырастать в ус, если заторможен рост в двух направлениях; в пластинку, если рост заторможен в одном направлении; и в нормальный кристалл, если торможения роста нет.

4. Во многих случаях наблюдалось, что если кристаллические пластинки (рост которых заторможен в одном направлении) приходят в соприкосновение с другим кристаллом, торможение роста прекращается и пластинка начинает утолщаться. Таким же образом, если усы соприкасаются друг с другом, между ними нарастает перемычка кристаллического материала. Очевидно, контакт между пластинками или усами нарушает совершенство кристаллов, которое было причиной заторможенного роста. «Нормальный» и «заторможенный» рост являются совершенно определенными и различными типами роста кристаллов.

5. Скорость испарения и конденсации кристаллов удобно выражать с помощью полного коэффициента  $\alpha$ . Определение величины  $\alpha$  включает не только измерение потока вещества, но также получение точной информации о температуре поверхности и давлении. Две последние величины обычно нелегко определить точно. Поэтому многие измерения скоростей конденсации проведены при очень высоких пересыщениях, когда точное определение температуры поверхности перестает быть необходимым. Измерение скоростей испарения часто проводят в условиях так называемого свободного испарения, когда давление паров поддерживается практически равным нулю, так что его точную величину измерять не нужно. Для малых значений пересыщения и недосыщения определение величины  $\alpha$  становится гораздо более трудным, и количество приемлемых данных гораздо меньше.

Чтобы рассчитать величину  $\alpha$ , обычно необходимо знать как скорость испарения, так и давление насыщенных паров. Давление паров часто измеряется методом Кнудсена. Вессель [Wessel, 1951] предложил метод прямого измерения  $\alpha$ , при котором не нужно определять давление паров.

6. Величины  $\alpha$  для полной конденсации и свободного испарения собраны в табл. V.1. В случае металлов величины  $\alpha$  для обоих процессов практически равны единице. В случае большинства неметаллов величины  $\alpha$  для свободного испарения лежат между 0,2 и 1,0. Остается открытым вопрос, связаны ли эти отклонения только с экспериментальными ошибками, или они реальны. В целом предполагается, что во многих случаях эти отклонения значимы. Для небольшого числа веществ наблюдаются очень низкие значения  $\alpha$ , и эти случаи требуют специального объяснения. Данные табл. V.1 не дают оснований считать, что конденсация кристаллов — более медленный процесс, чем испарение. В случае металлов  $\alpha$  для обоих процессов равно единице; в случае неметаллов данные по скоростям конденсации отсутствуют.

7. В табл. V.2 собраны данные по нескольким системам, которые исследовались при низких пересыщениях и недосыщениях. Во многих случаях оказывается, что величина  $\alpha$  падает и стремится к нулю по мере приближения к точке насыщения. Мы можем описать этот эффект, говоря, что рост следует закону высшего порядка. Ряд данных дает основание полагать, что скорости роста поликристаллических образцов являются промежуточными между скоростями роста единичных граней, которые слагают поверхность поликристалла. Скорости испарения выше, чем скорости конденсации при равных пересыщениях и недосыщениях.

В разделе V.24 приведены суммарные выводы по табл. V.1 и V.2.

8. Величина коэффициента  $\alpha$  может определяться процессом, для которого требуется определенная энергия активации. Поскольку для большинства веществ  $\alpha$  имеет значение, мало отличающееся от единицы, соответствующая величина  $E$  в уравнении  $\alpha = \exp(-E/RT)$  должна быть не очень большой. Температурный коэффициент  $\alpha$

будет, следовательно, настолько мал, что его трудно определить экспериментально. Другими словами, обычно неизвестно, является ли процесс активированным или нет.

Небольшое число веществ имеет гораздо более низкие величины  $\alpha$ , и это может быть связано с активированным процессом. Что же касается механизма, который может приводить к активированному процессу, то прежде всего мы отметим, что отрыв молекул от решетки является эндотермическим процессом, который сам по себе может быть и неактивированным. Если же суммарный процесс — активированный, то за первым этапом может следовать второй, экзотермический. Результатом такого двухэтапного механизма будет активированный процесс с энергией активации, равной экзотермической энергии второй стадии.

9. В разделах V.32—V.33 было предложено и другое объяснение низких значений  $\alpha$ . Оно также рассматривает двухэтапный процесс, в котором первый этап заключается в отрыве молекул от кристаллической решетки, а за ним следует реакция в газовой фазе. В ходе этой реакции испаряющиеся молекулы быстро превращаются в какие-либо другие молекулы, которые сами по себе не могут непосредственно принимать участие в процессах конденсации и испарения. При таком механизме парциальное давление испаряющихся молекул может составлять лишь незначительную долю общего давления. Скорость испарения, следовательно, будет гораздо ниже, чем можно было бы ожидать на основании измеренной величины полного давления паров.

10. Если средняя длина свободного пробега молекул в паровой фазе велика по сравнению с амплитудой поверхностной шероховатости твердой фазы, скорость конденсации (или испарения) не будет зависеть от степени шероховатости при условии, что истинная величина коэффициента конденсации (испарения) равна единице. Полная скорость процесса дается тогда выражением

Полная скорость =  $\chi \Delta p \times$  макроскопическая площадь.

Но если величина истинного коэффициента конденсации меньше единицы, то скорость будет возрастать с увеличением шероховатости поверхности, и будет больше, чем для гладкой поверхности. Если ввести величину  $f$ , вероятность вторичных столкновений с поверхностью, то скорость можно записать в виде

$$J = \alpha \chi \Delta p / [1 - f(1 - \alpha)].$$

Если, однако, средняя длина свободного пробега молекул в паре меньше амплитуды поверхностной шероховатости, то скорость будет пропорциональна микроскопической площади и будет описываться выражением:

Полная скорость =  $\alpha \chi \Delta p \times$  микроскопическая площадь,

где  $\alpha$  — доля падающих на микроскопическую поверхность молекул, которые конденсируются.

ИСТОРИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ  
ТЕОРИЙ РОСТА КРИСТАЛЛОВ  
В СВЯЗИ СО СТРУКТУРОЙ ИХ ПОВЕРХНОСТИ

**VI. 1. Структура поверхности. Повторимый шаг.** В конце предыдущей главы обсуждались некоторые аспекты теории роста кристаллов, однако при этом не рассматривалась детально структура поверхности кристалла. К ранним работам по структуре поверхности относятся работы Косселя [Kossel, 1927] и Странского [Stranski, 1928, 1931, 1939].

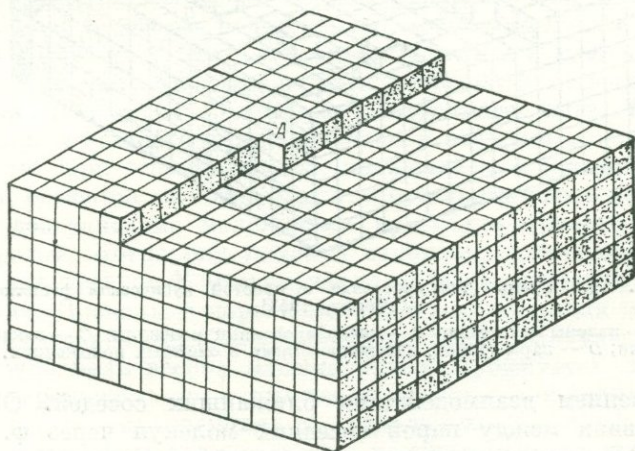


Рис. VI. 1. Грань (100) кристалла с простой кубической решеткой [Verma, 1953].  
А — положение повторимого шага.

На рис. VI.1 и VI.2 показаны характерные особенности поверхности растущего кристалла. Чтобы упростить рассуждения, предполагаем, что кристалл имеет простую кубическую решетку, связи гомеоплярные и ненаправленные (например, ван-дер-ваальсовы), и рассматривается грань (100). Каждый кубик на рисунке изображает молекулу, находящуюся в положении равновесия.

Мы будем использовать термин «энергия связи» и символ  $w$  для обозначения потенциальной энергии молекулы в кристалле, причем энергия связи в газовой фазе принимается равной нулю. Тогда энергия связи будет равна работе, которую нужно совершить против

межмолекулярных сил, чтобы оторвать молекулу от данного места решетки и удалить ее в бесконечность. Эта работа будет положительной величиной, возрастающей с увеличением прочности кристаллической решетки.

Обычно полагают, что полная энергия связи молекулы в решетке равна сумме энергий связи между данной молекулой и каждой из всех остальных молекул в решетке, взятых в отдельности и находящихся на соответствующих расстояниях. Естественно, что только молекулы, находящиеся в непосредственной близости от данной, дают существенные вклады в энергию связи. На этом этапе обсуждения мы будем пренебрегать всеми межмолекулярными взаимодействиями,

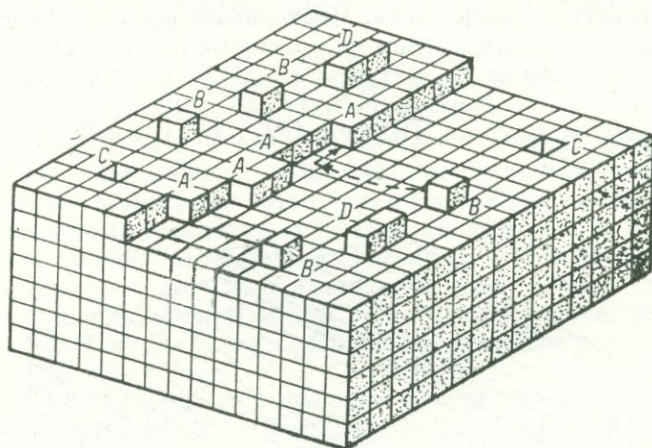


Рис. VI.2. Грань (100) кристалла с простой кубической решеткой [Verma, 1953].

A — изломы на ступени; B — адсорбированные молекулы; C — вакансии; D — пары атомов, адсорбированных в смежных положениях.

за исключением взаимодействия ближайших соседей. Обозначим энергию связи между парой соседних молекул через  $\phi$ .

VI.2. Рассмотрим энергию связи одной из молекул, отмеченных буквой B на рис. VI.2. Такую молекулу называют адсорбированной на грани. Эта молекула имеет только одного ближайшего соседа — прямо под ней, и, следовательно, ее энергия связи равна  $\phi$ . Таким же образом молекула D имеет энергию связи  $2\phi$ . Молекулы, отмеченные буквами A на рис. VI.1, имеют энергию связи  $3\phi$ . Положение, которое занимают эти молекулы, получило название «повторимого шага». Очевидно, что при добавлении молекул в места повторимого шага мы можем заполнить ряд молекул. Молекула, начинающая следующий ряд, будет иметь энергию связи  $2\phi$ , но коль скоро новый ряд начат, для всех остальных молекул этого ряда энергия связи снова будет равна  $3\phi$ . Следовательно, за исключением очень малых кристаллов, энергия полного кристалла будет практически равна энергии молекулы в положении повторимого шага, умноженной на число молекул в кристалле.

**VI.3.** Что это так, очевидно и из следующего рассуждения. Как указывалось в разделе III.6, полная энергия кристалла равна  $\Phi$ , умноженной на полное число связей с ближайшими соседями, т. е. равно  $\Phi \times 1/2 \times$  координационное число  $\times$  полное число молекул. Координационное число в простой кубической решетке равно 6, так что полная энергия равна  $3\Phi \times$  полное число молекул.

Энергия связи равна энергии испарения при  $0^\circ \text{K}$ , а поскольку энергия испарения примерно равна скрытой теплоте  $\lambda$ , то можно также написать  $\lambda \approx 3\Phi$ .

**VI.4. Двумерное зародышеобразование.** Существование различных положений молекул на поверхности с разными энергиями связи приводит к определенным выводам относительно механизма роста кристаллов. Для случая, рассматриваемого на рис. VI.1 и VI.2, энергии связи будут следующими: молекулы, адсорбированные на грани (B) —  $\Phi$ ; молекулы, отмеченные буквой D —  $2\Phi$ ; молекулы в положении повторимого шага (A) —  $3\Phi$ .

Благодаря очень низкой энергии связи в положении адсорбции на поверхности эти молекулы имеют сильную тенденцию вновь испариться. Гораздо большая энергия связи в положении повторимого шага дает основание полагать, что любая молекула в этой позиции связана сильно и будет стремиться остаться в этом положении. Следовательно, рост кристаллов следует рассматривать как процесс добавления молекул в положение повторимого шага. Молекулы, поступающие из газовой фазы, попадают в различные положения на поверхности. При этом молекулы, попавшие в положение повторимого шага, остаются на поверхности, а остальные вновь испаряются.

Затем достраивание молекулами кристалла происходит следующим образом. Когда ряд молекул заполнен, положение повторимого шага отсутствует. В этом случае следующей стадией будет начало нового ряда. Поскольку первая молекула, начинающая новый ряд, имеет энергию связи всего  $2\Phi$ , время жизни такой молекулы на поверхности должно быть весьма малым. Однако существует, хотя и небольшая, вероятность того, что две молекулы адсорбируются одновременно в соседних позициях у края заполненного ряда. В этом случае обе молекулы оказываются в положении повторимого шага, и каждая из них имеет энергию связи  $3\Phi$ . Следовательно, может начать расти новый ряд. Таким образом, после заполнения каждого ряда будет происходить задержка, прежде чем начнет расти новый ряд.

**VI.5.** Подобным же образом, когда заполнится последний ряд и образуется гладкая грань без ступеней, нужно ожидать еще большей задержки, прежде чем начнет расти новый слой. Молекулы, адсорбированные на гранях, имеют тенденцию к быстрому реиспарению. Чтобы мог начать расти новый слой, необходимо, чтобы довольно большая группа молекул адсорбировалась в соседних позициях. Только тогда молекулы будут стабилизировать друг друга в достаточной степени, чтобы стал возможен дальнейший рост слоя путем простого механизма повторимого шага.

Группу молекул, необходимую для начала роста нового слоя, называют «двумерным зародышем». Считалось, что рост грани

кристалла может происходить только путем двумерного зародышеобразования, т. е. для начала роста нового слоя требуется предварительное образование двумерного зародыша. Время, требуемое для образования двумерного зародыша, и определяет в основном скорость роста.

Приведенные выше рассуждения были основаны на модели, в которой предполагалось, что молекулы удерживаются только силами ближайших соседей. Однако мы приходим к такому же заключению, если принять во внимание и более дальних соседей, как это будет показано в разделе VI.12.

Важным следствием механизма повторимого шага является вывод, что кристалл растет путем распространения мономолекулярных слоев с прямыми краями.

**VI.6. Послойный рост и повторимый шаг.** В начале первой главы (раздел I.1) были выдвинуты аргументы в пользу того, что кристалл должен расти путем распространения последовательных слоев постоянной толщины. Эти аргументы основывались на очень общем соображении, что никакой другой механизм не смог бы обеспечить рост плоскими гранями. Мы назвали этот механизм «послойным ростом».

Как было показано в предыдущем разделе, молекулярный механизм повторимого шага ведет к заключению, что кристаллы растут за счет распространения мономолекулярных слоев.

Обе теории приводят, следовательно, к выводу, что рост кристалла происходит путем распространения слоев постоянной толщины. При этом теория повторимого шага основана на частном механизме присоединения молекул. Что же касается теории послойного роста, то она имеет более общую природу, поскольку не требуется делать никаких предположений относительно молекулярного механизма, и единственное предположение, которое здесь делается и которое реально — это то, что кристалл растет плоскими гранями.

**VI.7. Теория Беккера и Дёринга.** Механизм роста, описанный в разделах VI.4 и VI.6, который включает идеи двумерного зародышеобразования и повторимого шага, был облечен в форму количественной теории Беккером и Дёрингом [Becker, Döring, 1935]. В основе этой теории лежит положение, что скорость испарения молекулы из позиции данного типа дается следующим выражением:

$$v_0 \exp\left(-\frac{w}{kT}\right), \quad (\text{VI.1})$$

где  $v_0$  — частота колебаний молекулы;  $w$  — энергия связи молекулы в данной позиции.

Обоснование для использования этого выражения будет дано в разделе VI.10. Энергии связи, которые здесь используются, — это энергии связи с ближайшими соседями (см. предыдущий раздел), и теория разработана для простой кубической решетки. Скорость конденсации в данную позицию равна  $\chi pa^2$ , где  $a^2$  — площадь, занимаемая молекулой. С помощью этих простых предположений Беккеру и Дёрингу удалось построить полную теорию роста, окон-

чательным результатом которой явилось аналитическое выражение для скорости роста. Не делалось никаких предположений о конкретной форме, в которой должен расти кристалл, теория сама определяла характер роста и порядок присоединения молекул. Изыщное решение задачи было получено путем использования аналогии с задачей для электрической цепи.

**VI.8.** Нам нет необходимости вдаваться в детали теории, чтобы понять, что в той форме, в которой эта теория была сформулирована, она приводит к совершенно неверным результатам. Действительно, основной постулат теории требует, чтобы только те молекулы, которые сталкиваются с поверхностью в позициях повторимого шага, были способны конденсироваться и присоединяться к решетке. Молекулы, попадающие на поверхность в других точках, вновь испаряются через очень короткий промежуток времени, так как они имеют очень малую энергию связи. Поскольку суммарная площадь позиций повторимого шага составляет чрезвычайно малую долю площади грани кристалла визуальных размеров, доля сталкивающихся с поверхностью молекул, которые принимают участие в росте кристалла, ничтожна. Но мы уже видели, что  $\alpha$  для большинства веществ порядка единицы, так что теория, которую мы рассмотрели, дает результаты, полностью расходящиеся с экспериментальными наблюдениями.

Добавим, что не только присоединение молекул в положение повторимого шага будет чрезвычайно медленным, но и скорость двумерного зародышеобразования также должна быть исчезающе малой, и это будет понижать полную скорость роста грани еще больше.

**VI.9. Поверхностная миграция.** Фольмер [Volmer, 1939] указал на один очевидный дефект теорий типа только что обсуждавшейся на основании экспериментальных результатов, полученных им совместно с Эстерманом в 1921 г. В этих экспериментах, которые были описаны в разделе V.2, было с очевидностью установлено существование интенсивной поверхностной миграции. А если адсорбированные молекулы могут мигрировать по поверхности, то это приведет к гораздо большей скорости конденсации, поскольку мигрирующие молекулы смогут «питать» растущую ступень.

В поддержку этой точки зрения Фольмер [Volmer, 1939] провел расчеты, которые показали, что молекулы, адсорбированные на грани, способны свободно мигрировать по поверхности и могут менять свои позиций большое число раз, прежде чем испарятся. Справедливы эти расчеты или нет, но использовавшиеся в них методы широко применяются и будут рассмотрены ниже более подробно.

**VI.10.** В последующих расчетах мы хотим определить для адсорбированных на гранях молекул относительные вероятности их миграции и испарения. Скорость испарения данной молекулы из положения адсорбции может быть приблизительно записана в виде

$$v_0 \exp(-w_{ad}/kT), \quad (\text{VI.2})$$

где  $\nu_0$  — частота колебаний адсорбированной молекулы;  $w_{ad}$  — ее энергия связи.

Экспонента представляет собой долю молекул, приобретающих в каждый момент энергию, достаточную, чтобы оторваться от решетки. Если энергию связи рассчитывать методом, данным в следующем разделе, скорость испарения молекулы, адсорбированной на поверхности, может быть вычислена в единицах  $\nu_0$ .

Подобный же способ расчета можно использовать, чтобы получить скорость миграции адсорбированных молекул по поверхности. Как и в разделе VI.2, мы рассматриваем адсорбированную молекулу как занимающую узел решетки в вакантном слое, следующем за поверхностным слоем решетки. В этом положении энергия связи будет максимальной, а потенциальная энергия — минимальной. Чтобы перейти к следующему узлу решетки, молекула должна пройти через перевальную или седловую точку поверхности потенциальной энергии\*. Энергия связи на вершине седла  $w_{sad}$  меньше, чем в позиции адсорбции, и энергия активации миграции будет равна  $w_{ad} - w_{sad}$ .

Скорость (частота) миграции тогда дается выражением

$$\text{Скорость миграции} = \nu_0 \exp \left[ -\frac{1}{kT} \{w_{ad} - w_{sad}\} \right]. \quad (\text{VI.3})$$

Отсюда отношение частоты поверхностной миграции к частоте испарения из положения адсорбции на поверхности можно получить, разделив уравнение (VI.3) на (VI.2).

$$\frac{\text{Частота миграции}}{\text{Частота испарения}} = \exp \left[ +\frac{w_{sad}}{kT} \right]. \quad (\text{VI.4})$$

ТАБЛИЦА VI.1. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ В ПОЗИЦИИ ПОВТОРИМОГО ШАГА ДЛЯ ОБЪЕМНО-ЦЕНТРИРОВАННОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

$n_r$	$r$	$n_r/r^6$
4	1,00	4,000
3	1,154	1,263
6	1,633	0,316
12	1,915	0,243
		5,822

Это отношение равно вероятному числу скачков молекулы по поверхности, прежде чем она испарится. Предполагается, что  $\nu_0$  имеет одно и то же значение в уравнениях (VI.2) и (VI.3) и, следовательно, исключается из уравнения (VI.4).

VI.11. Фольмер провел расчеты для трех типов решетки, а именно: объемноцентрированной, гранецентрированной и гексагональной, и для двух

граней — (110) и (100). Молекулы рассматривались как твердые шары. В нескольких предварительных расчетах он предположил существование трех разных законов притяжения, для ко-

\* Если имеется больше, чем один перевал, молекула проходит через тот, который соответствует самой низкой энергии активации. — *Прим. автора.*

торых сила притяжения изменяется с расстоянием как  $1/r^5$ ,  $1/r^6$  и  $1/r^7$  соответственно, где  $r$  — расстояние между центрами молекул. Результаты различались не очень сильно, и поэтому в окончательных расчетах он использовал закон  $1/r^6$ . Энергия связи рассчитывалась как сумма энергий связи со всеми соседями вплоть до четвертого порядка. Энергии связей были вычислены для положений повторимого шага, адсорбированной молекулы на поверхности и самой низкой седловой точки, через которую молекула может перейти в соседнее положение адсорбции.

Результаты расчетов даны в табл. VI.2.

VI.12. Метод расчета мы проиллюстрируем для случая повторимого шага в объемно-центрированной кубической решетке. В табл. VI.1  $n_r$  — число молекул на расстоянии  $r$ . Цифры в последней колонке пропорциональны суммарной энергии связи с  $n_r$  молекулами при использовании закона  $1/r^6$ . В данном случае имеется 4 первых ближайших соседа, 3 вторых, 6 третьих и 12 четвертых. Суммарная энергия связи составляет 5,822, и эта цифра является первым результатом, помещенным в табл. VI.2. Энергии активации миграции в табл. VI.2 получены вычитанием седловой энергии из энергии адсорбции в данной позиции. Эти энергии активации в последующих расчетах не используются, но приводятся из-за их самостоятельного интереса.

ТАБЛИЦА VI.2. ЭНЕРГИИ СВЯЗИ И СЕДЛОВЫЕ ЭНЕРГИИ

Энергии в разных положениях	Объемно-центрированная кубическая	Градецентрированная кубическая	Гексагональная
Повторимый шаг . . . . .	5,822	6,915	6,761
Грань (110):			
энергия адсорбции . . . . .	3,302	3,756	3,650
седловая энергия . . . . .	2,844	3,101	3,007
энергия активации миграции . . .	0,458	0,655	0,643
Грань (100):			
энергия адсорбции . . . . .	4,861	4,633	
седловая энергия . . . . .	2,622	2,830	
энергия активации миграции . . .	2,239	1,803	

VI.13. Энергии в табл. VI.2 даны в произвольных единицах. Но энергия в позиции повторимого шага не сильно отличается от скрытой теплоты испарения  $\lambda$ . Согласно данным табл. VI.2 седловые энергии лежат между 0,4 и 0,5 от энергии для позиции повторимого шага. Беря среднюю величину 0,45, получим, что истинные седловые энергии имеют, следовательно, порядок  $0,45\lambda$ . Фольмер подсчитал, что скрытая теплота испарения кристаллов при низких давлениях, при которых обычно и проводятся эксперименты, имеет величину

приблизительно  $26kT$ , так что седловая энергия должна иметь значение

$$0,45 \cdot 26kT = 11,7kT.$$

Используя уравнение (VI.4), получаем

$$\frac{\text{Частота миграции}}{\text{Частота испарения}} = \exp 11,7 \approx 10^5.$$

Следовательно, хотя энергия адсорбции невелика, так что молекулы остаются на поверхности в течение короткого времени, но энергия активации миграции имеет гораздо более низкое значение. Поэтому можно ожидать, что молекула совершит в среднем  $10^5$  скачков по поверхности за короткий период своего пребывания на поверхности.

Это, согласно Фольмеру, сильно увеличивает скорость роста кристалла, так как значительно большее число молекул имеет возможность достигнуть позиций повторимого шага.

**VI.14. Скорость роста при наличии поверхностной миграции.** Совершенно ясно, однако, что такая поверхностная миграция все еще не будет давать скорость роста, соответствующую реально наблюдаемой скорости на кристаллах визуальных размеров, с величиной  $\alpha$ , близкой к единице. Если межатомное расстояние в кристалле, скажем,  $3 \text{ \AA}$ , тогда среднее расстояние, на которое молекула диффундирует по поверхности составит  $3 \times 10^5 \text{ \AA}$ . Площадь вокруг позиции повторимого шага, с которой может происходить сток молекул в эту позицию, будет иметь величину порядка  $3 \times 10^{11} \text{ \AA}^2$ . Но кристалл с размером грани  $2 \times 2 \text{ мм}$  имеет площадь  $4 \times 10^{14} \text{ \AA}^2$ . Следовательно, только  $10^{-3}$  молекул, ударяющихся о поверхность кристалла, смогут присоединиться к решетке в позиции повторимого шага. Другими словами, согласно расчетам, скорость продвижения мономолекулярного слоя могла бы соответствовать величине  $\alpha$ , не большей, чем  $10^{-3}$ . Это расхождение с экспериментом предполагает, что либо кристалл не растет по механизму повторимого шага, либо метод расчета совершенно не верен.

Несмотря на это, однако, существование подвижного адсорбционного слоя было хорошо подтверждено экспериментом. Это подтверждение обсуждалось нами в разделах III.22 и V.2. Более того, Сирс [Sears, 1956a] определил, что перемещение адсорбированного атома ртути по поверхности составляет около  $10^4 \text{ \AA}$ , как говорилось в разделе V.3. Сравним эту величину со значением  $3 \times 10^5 \text{ \AA}$  полученным выше расчетным путем. Ввиду приближенного характера расчетов и эксперимента, сходимость результатов надо считать разумной.

**VI.15. Двумерное зародышеобразование и поверхностная миграция.** Механизм повторимого шага, даже в совокупности с поверхностной миграцией, становится еще менее удовлетворительным, если принять во внимание необходимость двумерного зародышеобразования. Это будет показано ниже в расчетах, сделанных на основании работы Бартона с соавторами [Burton et al., 1951, стр. 324]. Задачей этих расчетов является определение скорости

образования двумерного зародыша, что должно происходить каждый раз после заполнения очередного слоя. Результат показывает, что при нормальных пересыщениях скорость двумерного зародышеобразования будет абсурдно малой. Метод расчета подобен тому, который использовался в гл. II и III для оценки скорости образования трехмерных зародышей.

Рассмотрим двумерный зародыш, т. е. группу расположенных друг возле друга молекул, адсорбированных на заполненном слое грани кристалла. Зародыш обладает краевой свободной энтальпией  $\eta$  на единицу длины, соответствующей поверхностной свободной энтальпии трехмерного зародыша. Если предположить, что зародыш имеет форму диска, то можно рассчитать следующие величины, которые сравниваются с соответствующими величинами для жидкой сферической капли:

Двумерный зародыш	Сферическая капля
Уравнение Томсона, определяющее радиус в зависимости от давления паров	
$kT \ln (p/p_{\infty}) = \eta s/r$	(VI.5) $kT \ln (p/p_{\infty}) = 2\sigma v/r$
Полная краевая * свободная энтальпия образования двумерного зародыша радиуса $r$	
$2\pi r\eta$	(VI.6) $\sigma O$
Полная краевая * свободная энтальпия образования критического зародыша из пара при давлении $p$	
$\pi r\eta$	(VI.7) $\frac{1}{3} \sigma O$

$s$  — площадь, занимаемая одной молекулой на поверхности  
 $r$  — радиус двумерного зародыша или сферической капли.

Исключая  $r$  из первого и третьего выражений, получаем: полная краевая свободная энтальпия образования критического зародыша из пара при давлении  $p$  равна

$$\Delta G_s = \frac{\pi \eta^2 s}{kT \ln (p/p_{\infty})} \quad (VI.8)$$

VI.16. В приближении ближайших соседей и с использованием методов расчета из раздела III.6 краевую свободную энтальпию на единицу длины  $\eta$  можно считать равной

$1/2 \times \phi \times$  общее число разорванных связей на единицу длины периметра,

где  $\phi$  — потенциальная энергия одной связи.

Если рассматривать простую кубическую решетку и двумерный зародыш высотой в одну молекулу, то

$$\eta \approx \phi/2a,$$

где  $a$  — межмолекулярное расстояние;  $a^2 = s$ .

\* В оригинале «поверхностная», что относится ко второму столбцу. — Прим. перев.

Из уравнений (VI.8) и (VI.9) следует, что краевая свободная энтальпия образования критического зародыша равна

$$\frac{\pi\varphi^2}{4kT \ln(p/p_\infty)} \quad (VI.10)$$

Скорость образования этих критических зародышей должна, следовательно, включать множитель

$$\exp \left[ -\frac{1}{kT} \left\{ \frac{\pi\varphi^2}{4kT \ln(p/p_\infty)} \right\} \right] \quad (VI.11)$$

Бартон с сотрудниками прицели «типичное значение»  $\varphi$ , равным  $6kT$ . Предполагалось также, что кристалл может расти из паровой фазы при пересыщении 1%. Подставляя в выражение (VI.11) значения  $\varphi = 6kT$  и  $\ln(p/p_\infty) \approx 0,01$ , получим величину  $\exp(-2800)$ , или  $10^{-1200}$ .

Таким образом, применяя общие теории зародышеобразования из гл. II и III, мы убеждаемся, что скорость образования двумерных зародышей должна включать в качестве множителя величину  $10^{-1200}$ . Это настолько малая величина, что расчетная скорость роста должна быть практически равна нулю при любом разумном значении предэкспоненциального множителя (даже если учесть поверхностную миграцию).

Общепринятые методы расчета приводят, следовательно, к выводу, что рост кристалла не может происходить по механизму двумерного зародышеобразования при тех небольших пересыщениях, при которых кристаллы все же растут достаточно быстро.

**VI.17. Дислокационная теория роста.** Из предыдущих рассуждений можно сделать вывод, что вся теоретическая основа для расчетов скоростей роста, разработанная Фольмером, Беккером, Дёрингом и другими, должна быть отвергнута.

Однако Франк [Frank, 1949] нашел возможность сохранить старые теории роста, но с учетом роли винтовых дислокаций, которые обеспечивают непрерывное продолжение процесса роста. В разделах IV.6 и IV.11 было показано, что винтовая дислокация образует ступеньку на грани кристалла с высотой, равной вектору Бюргерса дислокации. Эта ступенька сохраняется на грани в процессе роста кристалла. Франк предположил, что рост кристалла может происходить путем распространения этой ступеньки по поверхности грани, причем ступень «питают» молекулы, диффундирующие по поверхности. Так как ступень в процессе роста самосохраняется, то целиком отпадает необходимость в двумерном зародышеобразовании. Поскольку, как показано в разделе IV.11, ступень при росте закручивается в спираль с большой плотностью витков, то соответственно будет уменьшаться и длина пробега молекул по поверхности, и это будет благоприятствовать высоким значениям коэффициента  $\alpha$ , что и наблюдается в действительности.

**VI.18.** С тех пор, как было выдвинуто это предположение, обнаружено большое число примеров спиральной структуры на поверх-

ностях кристаллов. Было ясно, что наиболее вероятным объяснением существования этих спиралей являлось образование их в процессе роста на винтовых дислокациях. Позднее Альбону и Даннингу [Albon, Dunning, 1959] удалось наблюдать вращение спирали во время роста кристалла сахара из раствора, а другие авторы описали подобные же наблюдения на других кристаллах. В большинстве случаев высота ступеней спиралей равна многим параметрам решетки, так что спирали могли наблюдаться в оптический микроскоп. В довольно редких случаях обнаруживались также спирали с высотой ступеней в один параметр решетки. Существование спиралей роста получило множество подтверждений.

### МЕХАНИЗМ РОСТА (КАЧЕСТВЕННОЕ ОБСУЖДЕНИЕ)

**VI.19. Требования к теории роста кристаллов.** Любая теория должна принимать во внимание три следующих требования:

а) кристаллы обычно растут плоскими гранями;

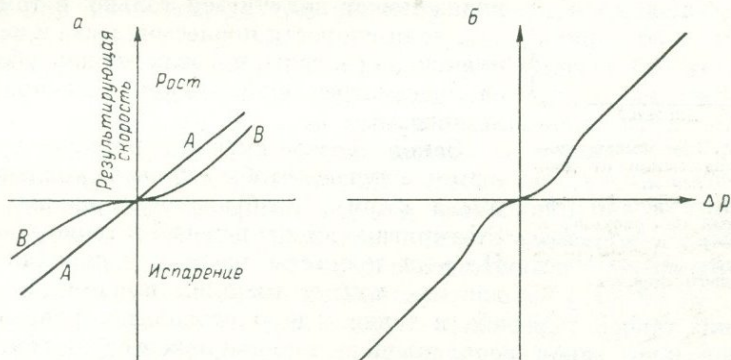


Рис. VI.3. Зависимость результирующей скорости роста из пара и испарения от  $\Delta p$ :

а — АА — линейный закон; ВВ — закон «высшего порядка»; б — кривая, удовлетворяющая теории разделов VI.22 и VI.34.

б) может иметь место закон роста высшего порядка, который обсуждается в следующем разделе;

в) величины коэффициента  $\alpha$  для роста кристаллов из пара и испарения часто близки к единице.

**VI.20. Линейный закон роста и закон роста высшего порядка.** Если построить график зависимости скорости роста от  $\Delta p$  для случая роста из пара, то можно получить два главных типа кривых, а именно: прямую АА на рис. VI.3, а или кривую ВВ, которая асимптотически стремится к нулю в начале координат.

Возможность существования кривых типа ВВ была показана в разделе V.21, где обсуждался закон роста «высшего порядка». Такого типа рост можно описать также, говоря, что  $\alpha \rightarrow 0$  при  $\Delta p \rightarrow 0$ .

В связи с этими двумя типами закона роста можно показать, что если процессы роста и испарения независимы друг от друга, то результирующий процесс должен подчиняться линейному закону. Закон роста высшего порядка может иметь место только в том случае, если процессы роста и испарения взаимосвязаны (как в случае спирального роста). Приведем доказательство этого утверждения, данное Дэвисом и Стрикленд-Констэбл [Davis, Strickland-Constable, 1964].

На рис. 1.6, а показана зависимость скорости конденсации от давления паров  $p$  для системы, в которой процессы конденсации и испарения независимы. Эта зависимость дается прямой, проходящей через начало координат с наклоном  $\beta\%$ , где  $\beta$  — постоянный коэффициент отражения. Скорость испарения представлена, как

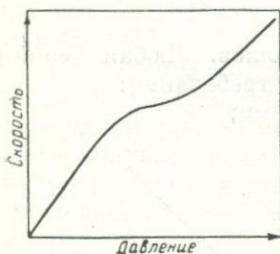


Рис. VI.4. Зависимость скорости конденсации от давления.

Кривая будет иметь перегиб, показанный на рисунке, в точке  $p = p_{\infty}$ , если суммарный процесс следует закону высшего порядка.

Закон роста высшего порядка требует в этом случае, чтобы кривая конденсации имела форму, изображенную на рис. VI.4. Эта кривая имеет перегиб в точке  $p = p_{\infty}$ . Но если процессы роста и испарения независимы, то нет никаких причин для существования такого перегиба в точке, где  $p$  становится равным  $p_{\infty}$ . Следовательно, закон роста высшего порядка может осуществляться только для систем, где процессы конденсации и испарения взаимосвязаны, как, например, в двухстадийных процессах, когда молекулы пара адсорбируются на поверхности прежде, чем встроиться в решетку.

Известно не так уж много случаев осуществления закона роста высшего порядка при конденсации из паровой фазы. Некоторые из них обсуждались в разделах V.22—24, а дальнейшее обсуждение будет дано в разделах VII.31 и сл. Для роста из жидкой фазы закон роста высшего порядка распространен очень широко, и это будет обсуждаться в разделах VII.55 и 65.

Кривая рис. VI.3, б и кривая  $BB$  рис. VI.3, а относятся к двум несколько различным формам кривых «высшего порядка». Они обе асимптотически приближаются к оси  $p$  в начале координат, и обе переходят в прямые при высоких пересыщениях. Но линейная часть кривой рис. VI.3, а при продолжении проходит через начало координат, имеется точка перегиба; тогда как линейная часть кривой  $BB$  рис. VI.3, а при продолжении не проходит через начало координат, и кривизна положительна на всем протяжении кривой. Теория,

изложенная в разделах VI.21 и VI.22, приводит к кривой первого типа (рис. VI.3, б), и такой же тип кривой следует из количественной теории Бартона с сотрудниками, которая будет дана в разделе VI.25 и др. Экспериментальных данных, подтверждающих существование кривых такого типа, немного. Кривые типа *BB* рис. VI.3, а часто встречаются при росте из жидкой фазы, и описываются обычно в терминах простого степенного закона, т. е.

$$J \sim (\Delta N)^n \text{ (раствор) или } J \sim (\Delta T)^n \text{ (расплав),}$$

где  $n > 1$  \*.

**VI.21. Качественное обсуждение теории роста из газовой фазы. Механизм распространения эшелонов параллельных слоев.** В следующих разделах теории роста кристаллов из газовой фазы будут обсуждаться качественно с целью найти механизм роста, способный удовлетворить трем требованиям, сформулированным в разделе VI.19, а именно: а) рост плоскими гранями; б) закон роста высшего порядка при низких  $\Delta p$  и в)  $\alpha \rightarrow 1$  при высоких  $\Delta p$ .

В разделе I.1 было показано, что если грань кристалла остается плоской при росте, она должна расти путем распространения слоев постоянной толщины. Далее толщина слоев должна быть малой по сравнению с расстоянием между слоями. Отсюда следует, что скорость роста кристалла должна зависеть *только от скорости зарождения новых слоев*. Она не зависит от скорости продвижения слоев при условии, что эта скорость достаточно велика, чтобы грань оставалась плоской. Тем не менее, мы начнем с обсуждения скорости распространения слоев, поскольку это необходимо для понимания скорости их образования. Мы будем, следовательно, рассматривать рост грани кристалла за счет распространения последовательных слоев мономолекулярной высоты. Молекулы адсорбируются на грани и мигрируют к краям слоев, которые продвигаются параллельно друг другу из некоторой точки на поверхности, где они образовались. Механизм образования слоев будет обсуждаться позднее.

Пусть  $\mathcal{N}$  — число адсорбированных молекул на единицу площади. Когда кристалл находится в равновесии с насыщенным паром, давление которого равно  $p_\infty$ , положим  $\mathcal{N} = \mathcal{N}_\infty$ , причем  $\mathcal{N}_\infty$  постоянно вдоль поверхности. Края слоев, которые мы будем называть ступенями, будут тогда находиться в стационарном положении (или, может быть, будут флуктуировать около средних положений). Скорость испарения молекул можно записать в виде

$$v_s \mathcal{N}_\infty, \quad (\text{VI.12})$$

где  $v_s$  — частота испарения адсорбированных молекул.

Поскольку при равновесии скорость испарения равна скорости конденсации, мы можем написать

$$v_s \mathcal{N}_\infty = \beta \chi p_\infty. \quad (\text{VI.13})$$

\* Теоретический вывод закона роста *BB* сделан А. А. Черновым (УФН, т. 73, вып. 2, 1961). — *Прим. перев.*

Если теперь увеличивать  $p$ , так что  $p > p_{\infty}$ , конденсирующихся молекул будет больше, чем испаряющихся, и возникнет результирующий диффузионный поток молекул к ступеням, где они будут встраиваться в решетку. При этом считается, что молекулы способны присоединяться к ступеням с обеих сторон. Далее предполагается, что скорость обмена молекул между ступенями и прилегающей поверхностью настолько велика по сравнению с результирующей скоростью переноса молекул по поверхности путем диффузии, что концентрация молекул на поверхности около ступени всегда поддерживается равновесной. Эта ситуация аналогична случаю диффузионного контроля при росте кристаллов из раствора, который обсуждался в разделе I.18. Когда процесс присоединения частиц к поверхности протекает очень быстро по сравнению с диффузионным процессом, концентрация на поверхности приближается к концентрации насыщения, и все сопротивление росту сосредоточено в процессе диффузии, скорость которого и контролирует рост. Благодаря диффузионному потоку на ступени они будут продвигаться по грани, и кристалл будет расти.

Рассмотрим два случая зависимости роста от расстояния между ступенями.

1. *Близко расположенные ступени.* В этом случае концентрация на поверхности почти однородна на площади между ступенями, и следовательно, везде близка к  $\mathcal{N}_{\infty}^*$ . Тогда можно написать, как обычно,

$$\text{Поток конденсации} = \beta \chi p, \quad (\text{VI.14})$$

где  $\beta$  — постоянный коэффициент отражения из гл. I.

Согласно уравнениям (VI.12) и (VI.13) скорость испарения дается выражением

$$\text{Поток испарения} = v_s \mathcal{N}_{\infty} = \beta \chi p_{\infty}. \quad (\text{VI.15})$$

Результирующий поток конденсации  $J$ , следовательно, будет равен

$$J = \beta \chi (p - p_{\infty}) = \beta \chi \Delta p. \quad (\text{VI.16})$$

Это, конечно, обычный линейный закон с  $\alpha = \beta = \text{const}$ . Если  $\beta = 1$ , то  $\alpha = 1$  и, следовательно, этот закон допускает величину  $\alpha$ , близкую или равную 1, и закон роста принимает вид

$$J = \chi \Delta p. \quad (\text{VI.17})$$

2. *Ступени расположены далеко друг от друга.* Если расстояние между ступенями велико, концентрация адсорбированных молекул будет существенно меняться вдоль поверхности, достигая максимума на середине расстояния между ступенями. Характер изменения  $\mathcal{N}$

\* Конечно, необходимо наличие достаточного градиента концентрации, чтобы вызвать поток молекул к ступени. Но коэффициент поверхностной диффузии обычно достаточно велик, чтобы вызвать большой поток при очень небольшом перепаде концентраций, так что на середине расстояния между ступенями  $\mathcal{N}$  должно быть лишь немногим выше, чем  $\mathcal{N}_{\infty}$ . — *Прим. автора.*

между ступенями представлен пунктирной кривой на рис. VI.5. В результате концентрация на поверхности в среднем будет больше, чем  $\mathfrak{N}_\infty$ , следовательно, при этих условиях результирующий поток конденсации будет меньше, чем в первом случае. Скорость роста будет меньше, чем следует из уравнения (VI.17). И если ступени расположены на очень больших расстояниях друг от друга, скорость роста кристалла будет приближаться к нулю.

Если теперь предположить, что расстояние между ступенями увеличивается с падением пересыщения, мы получим систему, следующую закону роста высшего порядка. Действительно, если пересыщение велико, ступени расположены тесно и скорость роста будет даваться линейным уравнением (VI.17). Если же пересыщение падает, расстояние между ступенями увеличивается и скорость роста будет стремиться к нулю.

Таким образом, эта теория распространения слоев по поверхности, как видно, удовлетворяет трем условиям раздела VI.19.

**VI. 22. Возникновение ступеней.** Поскольку, как показано в начале предыдущего раздела, скорость роста кристалла должна зависеть в первую очередь от скорости образования новых слоев, нам необходимо рассмотреть, как можно получить правильную скорость образования слоев. Эта скорость будет в то же время равна скорости распространения слоев, вычисленной выше. Для этого предположим, что эшелон ступеней обусловлен ростом и распространением спиральной ступени. Такая ступень образуется благодаря винтовой дислокации, как описано в разделе IV.11. При движении ступеней спираль, очевидно, будет вращаться, и это создает эшелон ступеней, исходящих из центра спирали. Ступени, конечно, будут криволинейными, но это не повлияет на качественные рассуждения предыдущего раздела, которые приложимы как к прямолинейным, так и к криволинейным ступеням. При таком спиральном механизме происходит автоматическое образование ступеней со скоростью, равной скорости их распространения.

В случае малого расстояния между ступенями ( $y_0 \rightarrow 0$ ) очевидно, что скорость роста зависит только от  $\Delta p$  и, следовательно, не зависит от кривизны спирали в центре. Это положение можно пояснить следующим рассуждением. Пусть  $u$  — линейная скорость движения ступени,  $y_0$  — расстояние между ступенями;  $\mathfrak{N}_0$  — число молекул в  $1 \text{ см}^2$  заполненного поверхностного слоя. Тогда в общем

$$J = \mathfrak{N}_0 u / y_0. \quad (\text{VI.18})$$

Для случая  $y_0 \rightarrow 0$  из уравнений (VI.17) и (VI.18) найдем, что

$$u = y_0 \chi \Delta p / \mathfrak{N}_0. \quad (\text{VI.19})$$

Таким образом, скорость движения ступеней зависит от расстояния между ними.

Сравнивая уравнения (VI.18) и (VI.19), видим, что  $y_0$  сокращается в выражении (VI.18) для  $J$ . Эшелон ступеней зарождается в центре спирали. Следовательно, скорость образования ступеней, а отсюда

и скорость роста, не зависят от кривизны спирали в центре, которая определяется величиной  $y_0$ . Какова бы ни была величина  $y_0$ , скорость образования ступеней будет поддерживаться на одном уровне.

Предположим теперь, что кривизна спирали в центре падает с уменьшением  $\Delta r$  по некоторому закону, который пока нет необходимости уточнять.\* Следовательно,  $y_0$  будет увеличиваться при уменьшении  $\Delta r$ . При низких значениях  $\Delta r$  выводы предыдущего абзаца неприменимы, и как было показано в разделе VI.21, скорость роста будет ниже, чем следует из уравнения  $J = \chi \Delta r$  и имеет место закон роста высшего порядка (при этих условиях  $u$  становится независимым от  $y_0$ , а  $J$ , наоборот, зависит от  $y_0$ ).

**VI.23. Выводы из качественной теории.** В приведенном выше обсуждении было использовано практически только одно предположение, что кривизна спирали в центре есть возрастающая функция  $\Delta r$ . Тем не менее оказалось возможным дать объяснение некоторым главным особенностям роста кристаллов из пара, в частности закону роста  $J = \chi \Delta r$  при высоких  $\Delta r$  и закону роста высшего порядка при низких  $\Delta r$ .

Те же выводы, конечно, можно сделать и из полной теории Бартона, Кабреры и Франка, на основе которой и было проведено качественное рассмотрение роста. Способность теории Бартона, Кабреры и Франка объяснить большие коэффициенты  $\alpha$  при высоких пересыщениях является, по-видимому, ее наиболее важным достижением, и представляется трудным объяснить эти высокие значения  $\alpha$  каким-либо другим путем. Это достоинство теории не подчеркивалось раньше, и обсуждение пользы теории обычно концентрировалось на пункте б). Значение пункта а) можно, однако, оценить, если попытаться рассмотреть другие возможные теории.

**VI.24. Другие теории.** Как уже было показано, кристаллы могут расти только путем послойного механизма, и скорость роста определяется только скоростью образования новых слоев. Предположим, что новые слои могут зарождаться благодаря какому-либо механизму (иному, чем механизм спирального роста) в какой-либо точке поверхности и распространяться в виде замкнутых петель из этой точки. Но если  $\alpha$  должно быть равно единице при высоких  $\Delta r$ , тогда скорость образования новых слоев должна, согласно уравнению (VI.17), равняться  $\chi \Delta r / \mathcal{R}_0$ . Очевидно, что будет нелегко предположить механизм иной, чем механизм спирального роста, который вызывал бы образование новых слоев *точно* с такой же скоростью.

#### КИНЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ БАРТОНА, КАБРЕРЫ И ФРАНКА

**VI.25.** Как уже было сказано в разделе VI.17, Франк предположил, что присутствие винтовых дислокаций дает выход из дилеммы поверхностного зародышеобразования. В то же время ожидалось,

\* Качественная теория не дает точного вывода функции, выражающей зависимость кривизны от  $\Delta r$ , и не может, следовательно, дать точной величины скорости роста при низких  $\Delta r$ . Однако эти величины даются количественной теорией Бартона, Кабреры и Франка. — *Прим. автора.*

что ступени на поверхности, связанные с винтовой дислокацией, будут закручиваться в плотную спираль (раздел IV.11) и, как было показано в разделах VI.21 и VI.22, это обеспечит образование эшелона ступеней, необходимого для роста. Сделав точные предположения о форме спирали вблизи ее центра, Бартон с сотрудниками смогли найти соотношение расстояния между последовательными витками спирали и пересыщения и получить отсюда точную скорость роста при всех пересыщениях. Ниже мы подробно остановимся на их методе расчета.

**VI.26. Обозначения и предварительные расчеты.** Обозначения, которые будут использованы нами при рассмотрении метода расчета даны в табл. VI.3, там же даны соответствующие обозначения, использовавшиеся Бартоном с соавторами [Burton, Cabrera, Frank, 1951).

ТАБЛИЦА VI. 3. ОБОЗНАЧЕНИЯ

Понятия	Бартон с соавторами	Стрикленд-Констэбл
Поверхностная концентрация молекул на заполненной грани кристалла, <i>молекула/см<sup>2</sup></i> . . . . .	$n_0$	$\mathfrak{N}_0$
Поверхностная концентрация адсорбированных молекул . . . . .	$n$	$\mathfrak{N}$
Поверхностная концентрация адсорбированных молекул при насыщении . . . . .	$n_{sat}$	$\mathfrak{N}_{\infty}$
Среднее квадратичное перемещение молекулы в адсорбированном состоянии . . . . .	$x_s$	$x_s$
Коэффициент поверхностной диффузии . . . . .	$D$	$D$
Среднее время пребывания на поверхности . . . . .	$\tau_s$	$t_s$
Период вращения спирали . . . . .		$\tau$
Расстояние между ступенями . . . . .	$y_0$	$y_0$
Расстояние от средней точки между ступенями . . . . .		$z$
Результирующий диффузионный поток по поверхности, молекула $\cdot$ см <sup>-1</sup> $\cdot$ сек <sup>-1</sup> . . . . .	$j_s$	$J_s$
Краевая свободная энтальпия, <i>эрг/см</i> . . . . .	$\gamma/a$	$\eta$
Межмолекулярное расстояние . . . . .	$a$	$a$
Площадь, занимаемая молекулой на поверхности . . . . .		$s$
Частота колебаний решетки . . . . .	$\nu$	$\nu_0$
Частота скачков . . . . .		$\nu_a$
Частота испарения . . . . .	$1/\tau_s$	$\nu_s$
Скорость движения ступени . . . . .		$u$
Постоянная спирали . . . . .		$k$

$D$  — коэффициент одномерной диффузии адсорбированных молекул по поверхности. При расчетах удобно выражать  $D$  через некоторые другие величины. Исходя из самого общего принципа, который обсуждается в разделе VI.51, можно написать

$$D = x_s^2 / 2t_s, \quad (\text{VI.20})$$

где  $t_s$  — среднее время пребывания молекулы на поверхности, в течение которого она проходит среднее расстояние  $x_s$  (точнее,  $x_s$  — среднее квадратическое смещение за время  $t_s$ ).

Если

$$t_s = 1/v_s, \quad (\text{VI.21})$$

то

$$D = x_s^2 v_s / 2, \quad (\text{VI.22})$$

где  $v_s$  — частота испарения.

Пусть  $\mathcal{N}_\infty$  — поверхностная концентрация молекул, адсорбированных на грани кристалла, который находится в равновесии с насыщенным паром, тогда

$$v_s \mathcal{N}_\infty = \beta \chi p_\infty \quad (\text{VI.23})$$

или

$$v_s = \beta \chi p_\infty / \mathcal{N}_\infty \quad (\text{VI.24})$$

и

$$D = \frac{x_s^2 \beta \chi p_\infty}{2 \mathcal{N}_\infty}. \quad (\text{VI.25})$$

**VI.27. Движение параллельных ступеней, питаемых поверхностной диффузией.** В более ранних теориях (Фольмер и др.) считалось, что мономолекулярная растущая ступень имеет единственный излом, называемый позицией повторимого шага (раздел VI.2), а на остальных участках она прямая. Молекулы, диффундирующие по прилегающей к ступени поверхности кристалла, могут присоединиться к решетке только в этом изломе. Бартон с сотрудниками приняли другую точку зрения: изломы имеются вдоль всей ступени. Они расположены так близко друг к другу, что молекулы могут присоединяться к ступени вдоль всей ее длины. Поскольку изломы могут быть с равной вероятностью положительными и отрицательными, общее направление ступени можно рассматривать как прямое. Доказательство существования большого числа изломов, данное этими авторами, мы отложим до раздела VI.44, где будет поставлен вопрос о его обоснованности. До тех пор в ходе дальнейшего изложения теории мы примем, что молекулы могут присоединяться к любой части растущей ступени и что ступень можно рассматривать как фактически прямую.

Теперь рассмотрим две параллельные прямые ступени. Молекулы, поступающие из пара, могут конденсироваться на поверхности между ступенями, и затем мигрировать по поверхности, пока они не испарятся вновь или не достигнут одной из ступеней, где они могут присоединиться к ступени и стать частью кристаллической решетки. В результате этого процесса ступень продвигается по поверхности и кристалл растет. Предполагается, что молекулы могут присоединяться к ступени одинаково легко с обеих сторон, ударяясь о ее торец или падая через край ступени.

**VI.28.** Рассмотрим рис. VI.5. Пусть  $y_0$  — расстояние между двумя ступенями, а  $z$  — расстояние, отсчитываемое от средней точки между ступенями. Рассмотрим полосу на поверхности длиной  $dz$

и единичной ширины. Тогда скорость конденсации на этой полосе будет равна  $\beta \chi p dz$ , где  $\beta$  — коэффициент отражения, а  $p$  — давление паров, причем  $p > p_\infty$  в случае роста. Полоса будет терять молекулы путем испарения со скоростью  $v_s \mathcal{N} dz$ , где, как говорилось выше,  $v_s$  — средняя частота испарения данной молекулы. Благодаря поверхностной диффузии полоса будет приобретать молекулы со скоростью

$$D \frac{d^2 \mathcal{N}}{dz^2} dz,$$

где  $\mathcal{N}$  — поверхностная плотность адсорбированных молекул. Если достигнуто стационарное состояние, поверхностная концентрация молекул в каждой точке между ступенями будет постоянной и, следовательно,

$$D \frac{d^2 \mathcal{N}}{dz^2} = v_s \mathcal{N} - \beta \chi p. \quad (\text{VI.26})$$

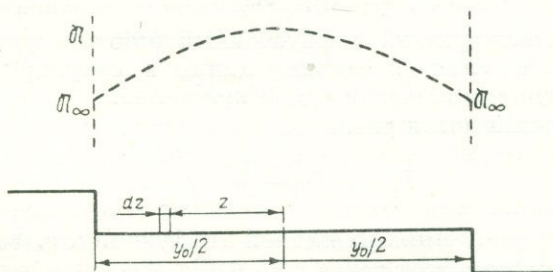


Рис. VI.5. Сечение поверхности между двумя ступенями роста.

Верхняя пунктирная кривая приблизительно отражает зависимость  $\mathcal{N}$  от  $z$ .

Это — фундаментальное дифференциальное уравнение, определяющее соотношение между  $\mathcal{N}$  и  $z$ .

На этой стадии обсуждения удобно изменить константы уравнения. Используя равенства (VI.24 и VI.25), можем записать

$$\frac{d^2 \mathcal{N}}{dz^2} = \frac{2}{x_s^2} \mathcal{N} - \frac{2 \mathcal{N}_\infty p}{x_s^2 p_\infty}, \quad (\text{VI.27})$$

т. е. дифференциальное уравнение вида

$$\frac{d^2 \mathcal{N}}{dz^2} = k_1 \mathcal{N} + k_2. \quad (\text{VI.28})$$

Решая это уравнение, получаем

$$\mathcal{N} = \mathcal{N}_\infty \left[ \frac{p}{p_\infty} - \frac{p - p_\infty}{p_\infty} \cdot \frac{\text{ch}(\sqrt{2} z/x_s)}{\text{ch}(\sqrt{2} y_0/2 x_s)} \right]. \quad (\text{VI.29})$$

Проверить правильность этого решения можем, продифференцировав его. Это решение удовлетворяет двум граничным условиям.

Во-первых, поскольку  $\operatorname{ch} z = \frac{1}{2} (e^z + e^{-z})$ , очевидно, что  $\mathfrak{N}$  симметрично относительно точки  $z = 0$ , т. е. относительно средней точки между ступенями. Ясно также, что этого требуют и физические соображения.

Во-вторых, при  $z = y_0/2$ ,  $\mathfrak{N} = \mathfrak{N}_\infty$ . Другими словами, это условие предполагает, что концентрация молекул у ступени равна концентрации насыщения. Как говорилось в разделе VI.21, это означает, что скорость обмена молекулами между ступенью и прилегающей к ней поверхностью достаточно велика, чтобы поддержать равновесную концентрацию около ступени, какой бы ни была скорость диффузии к ступени или от нее.

**VI.29. Скорость движения параллельных ступеней.** Пусть  $u$  — скорость движения параллельных мономолекулярных ступеней по поверхности. Тогда

$$u = \frac{2J_s}{\mathfrak{N}_0}, \quad (\text{VI.30})$$

где  $J_s$  — результирующий диффузионный поток к ступени с одной стороны (в молекулах на единицу длины в секунду);  $\mathfrak{N}_0$  — число молекул на единицу площади грани кристалла.

Диффузионный поток равен

$$J_s = -D \left( \frac{d\mathfrak{N}}{dz} \right)_{z=y_0/2}, \quad (\text{VI.31})$$

где  $D$  — коэффициент поверхностной диффузии, т. е. поток  $J_s$  равен диффузионному потоку в точке  $z = y_0/2$ .

Дифференцирование уравнения (VI.29) даст

$$\left( \frac{d\mathfrak{N}}{dz} \right)_{z=y_0/2} = -\mathfrak{N}_\infty \left( \frac{p-p_\infty}{p_\infty} \right) \frac{V\sqrt{2}}{x_s} \operatorname{th} \left( \frac{y_0}{V\sqrt{2}x_s} \right) \quad (\text{VI.32})$$

и, следовательно,

$$u = 2 \frac{\mathfrak{N}_\infty D}{\mathfrak{N}_0} \left( \frac{p-p_\infty}{p_\infty} \right) \frac{V\sqrt{2}}{x_s} \operatorname{th} \left( \frac{y_0}{V\sqrt{2}x_s} \right). \quad (\text{VI.33})$$

Результирующий поток молекул из пара в решетку  $J$  (молекула  $\times$   $\text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) будет

$$J = u\mathfrak{N}_0/y_0, \quad (\text{VI.34})$$

если расстояние между ступенями равно  $y_0$ . Отсюда

$$J = \frac{2}{y_0} \mathfrak{N}_\infty D \left( \frac{p-p_\infty}{p_\infty} \right) \frac{V\sqrt{2}}{x_s} \operatorname{th} \left( \frac{y_0}{V\sqrt{2}x_s} \right). \quad (\text{VI.35})$$

Используя уравнение (VI.25) для  $D$ , получаем

$$J = \frac{\operatorname{th} \left( \frac{y_0}{V\sqrt{2}x_s} \right)}{\left( \frac{y_0}{V\sqrt{2}x_s} \right)} \beta \chi \Delta p, \quad (\text{VI.36})$$

где  $\Delta p = p - p_\infty$

**VI.30.** Уравнение (VI.36) дает скорость роста кристалла (выраженную как поток) в зависимости от расстояния между параллельными ступенями, пересекающими поверхность. Можно рассмотреть два особых случая.

1. Если  $y_0 \ll x_s$ , то

$$\text{th}(y_0/\sqrt{2}x_s) \rightarrow y_0/\sqrt{2}x_s, \quad (\text{VI.37})$$

и мы получаем

$$J = \beta\chi \Delta p. \quad (\text{VI.38})$$

2. Если  $x_s \ll y_0$ , то

$$\text{th}(y_0/\sqrt{2}x_s) \rightarrow 1,$$

и мы получаем

$$J = \frac{1}{y_0/(\sqrt{2}x_s)} \beta\chi \Delta p.$$

Если предположить, что скорость зародышеобразования или скорость возникновения ступеней прямо пропорциональна  $\Delta p$ , то  $y_0$  будет обратно пропорционален  $\Delta p$  и

$$J = \text{const} (\Delta p)^2. \quad (\text{VI.39})$$

Этот закон роста иногда называют «параболическим».

Два рассмотренных нами случая соответствуют двум случаям, обсуждавшимся в разделе VI.21.

**VI.31. Образование эшелона ступеней при спиральном росте.**

В конце предыдущего раздела мы предположили, что скорость образования новых ступеней при низких пересыщениях прямо пропорциональна  $\Delta p$ . Франк [Frank, 1950] показал, что такое предположение оправдывается при дислокационно-спиральном росте. В разделах VI.11 и VI.17 было показано, что когда имеется выход винтовой дислокации на поверхность кристалла, образуется ступень, которая закручивается в спираль в процессе роста. В стационарном состоянии будет происходить кажущееся вращение спирали при сохранении ее формы, по мере того как ступени будут продвигаться по поверхности кристалла.

**VI.32.** Теперь мы обсудим, какую форму будет иметь спираль роста. Рассмотрим спираль, форма которой определяется уравнением

$$r = K\theta, \quad (\text{VI.40})$$

где  $K$  — константа;  $r$  и  $\theta$  — полярные координаты.

Тогда радиальное расстояние между ступенями  $\Delta r$  будет постоянной величиной, определяемой выражением

$$\Delta r = 2\pi K. \quad (\text{VI.41})$$

Рассмотрим теперь витки спирали при большом радиусе. Скорость роста этих витков имеет постоянное значение  $u$  в направлении, нормальном к ступени, и будет определяться выражением (VI.33). При большом радиусе направления, нормальные к ступени, будут фактически совпадать с радиусами-векторами. Если  $\tau$  — период

кажущегося вращения спирали, тогда за время  $\tau$  каждый из витков продвинется в направлении от центра и займет положение предыдущего витка. Следовательно, для этих витков

$$\Delta r = u\tau. \quad (\text{VI.42})$$

Ясно, что спираль, определяемая уравнениями (VI.40) и (VI.42), удовлетворяет требованию стационарности при больших значениях радиуса, поскольку внешние витки спирали сохраняют при росте постоянную форму.

**VI.33.** При малых значениях радиуса эта спираль становится не вполне удовлетворительной. Действительно, при этих условиях нормали к линии спирали больше не совпадают с радиусами. Если  $\psi$  — угол между нормалью и радиусом-вектором, а  $u$  — нормальная скорость движения ступени, витки спирали будут за время  $\tau$  продвигаться на расстояние  $u\tau \cos \psi$ , которое меньше, чем расстояние между витками, определяемое уравнением (VI.42). Далее, величина  $u$  и сама будет отличаться от  $u$ , даваемой уравнением (VI.33), которое относится к прямолинейным параллельным ступеням. Если решать уравнение диффузии для круговых концентрических ступеней, мы получим другое решение для  $u$ , и именно это значение  $u$  нужно использовать для внутренних витков спирали, для которых кривизной уже нельзя пренебрегать.

Следовательно, по двум причинам уравнение (VI.40) не вполне корректно при малых значениях радиуса. Однако возникающая при этом ошибка не велика, и Бартон с сотрудниками приняли спираль, определяемую уравнением (VI.40), в качестве достаточно хорошего приближения.

**VI.34.** Особо нужно рассмотреть рост спирали при  $r$ , приближающемся к нулю, и отсюда можно получить величину  $K$ . Уравнением (VI.5) было показано, что давление паров  $p_r$  дискообразного двумерного зародыша с радиусом  $r$  должно определяться выражением

$$kT \ln(p_r/p_\infty) = \eta s/r, \quad (\text{VI.43})$$

где  $\eta$  — краевая свободная энтальпия;  $s$  — площадь, занимаемая молекулой на поверхности;  $p_\infty$  — давление насыщения, т. е. в данном случае это давление пара, находящегося в равновесии с прямой ступенью.

Если кристалл растет из пара при давлении  $p$ , то радиус критического двумерного зародыша определяется выражением

$$kT \ln(p/p_\infty) = \eta s/r_c. \quad (\text{VI.44})$$

Критический зародыш находится в равновесии с паром. Следовательно, согласно данным Бартона с соавторами, радиус кривизны  $r_c$  в центре спирали не может быть меньше, чем величина, определяемая уравнением (VI.44). Далее радиус кривизны любой кривой в полярных координатах равен

$$\frac{(r^2 + r'^2)^{3/2}}{r^2 - rr'' + 2r'^2}, \quad (\text{VI.45})$$

где

$$r' = \frac{dr}{d\theta} \quad \text{и} \quad r'' = \frac{d^2r}{d\theta^2}.$$

В начале спирали  $r = \theta = 0$ , и, следовательно, кривизна ее в начале  $r_c$  дается выражением

$$r_c = K/2. \quad (\text{VI.46})$$

Комбинируя это выражение с уравнением (VI.44), получаем

$$K = \frac{2\eta s}{kT \ln(p/p_\infty)}, \quad (\text{VI.47})$$

так что уравнение спирали будет теперь иметь вид

$$r = \frac{2\eta s}{kT \ln(p/p_\infty)} \theta \quad (\text{VI.48})$$

и

$$\Delta r = y_0 = \frac{4\pi\eta s}{kT \ln(p/p_\infty)}, \quad (\text{VI.49})$$

где  $\Delta r$  отождествляется с  $y_0$  рис. VI.5.

Это уравнение описывает систему, в которой расстояние между ступенями увеличивается с уменьшением пересыщения, как того и требуют модели, описанные в разделах VI.21 и 30. Если  $p/p_\infty$  не сильно отличается от единицы, уравнение (VI.49) можно также переписать в виде

$$y_0 \approx \frac{4\pi\eta s p_\infty}{kT \Delta p}, \quad (\text{VI.50})$$

что дает обратно пропорциональную зависимость  $y_0$  от  $\Delta p$ .

Скорость роста (выраженная как поток) дается уравнением (VI.36), а именно:

$$J = \frac{\text{th}(y_0/\sqrt{2}x_s)}{y_0/\sqrt{2}x_s} \beta\chi \Delta p, \quad (\text{VI.51})$$

где  $y_0$  определяется уравнениями (VI.49) или (VI.50), выведенными выше.

**VI.35.** Приведенные в предыдущих разделах уравнения являются уравнениями теории роста, разработанной Бартоном с сотрудниками. Теперь, продолжая рассуждения раздела VI.30, мы получаем два особых случая.

1.  $y_0 \ll x_s$ . Ступени расположены тесно,  $\text{th}(y_0/\sqrt{2}x_s) \rightarrow y_0/\sqrt{2}x_s$ , так что

$$J = \beta\chi \Delta p, \quad (\text{VI.52})$$

т. е. линейный закон роста.

2.  $y_0 \gg x_s$ . Ступени находятся на большом расстоянии друг от друга.  $\text{th}(y_0/\sqrt{2}x_s) \rightarrow 1$ , так что

$$J = \frac{\sqrt{2}x_s}{y_0} \beta\chi \Delta p.$$

Но

$$y_0 = \frac{4\pi\eta sp_\infty}{kT \Delta p}, \quad \text{так что}$$

$$J = \frac{\sqrt{2} x_s kT \beta \chi (\Delta p)^2}{4\pi\eta sp_\infty} = \text{const } (\Delta p)^2. \quad (\text{VI.53})$$

Это параболический закон роста, который применим при малых пересыщениях (когда  $\Delta p \rightarrow 0$ ).

Видно, что уравнения (VI.49)—(VI.51) ведут к тому же общему выводу, который мы получили при качественном обсуждении в разделах VI.21 и VI.22, хотя в данном случае скорости роста выражены в количественной форме.

Теорию дислокационно-спирального роста можно резюмировать следующим образом. При высоких пересыщениях витки спирали расположены тесно, поверхностная концентрация молекул между ступенями почти однородна, и закон роста линеен (уравнение VI.52). Но при низких пересыщениях спираль раскручивается, так что расстояние между ступенями становится больше, чем среднее перемещение молекулы в адсорбированном состоянии. Поверхностная концентрация молекул возрастает, и скорость роста падает быстрее, чем того требует линейный закон (уравнение VI.53). Наконец, очень близко к точке насыщения спираль становится прямой линией, так что только бесконечно малая доля адсорбированных молекул может достигнуть ступени, и скорость роста падает до нуля.

### ТЕОРИИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ В СВЯЗИ С ПРИНЦИПОМ ПОСЛОЙНОГО РОСТА

#### VI.36. Изменение локальной концентрации вдоль грани кристалла.

Довольно часто делаются утверждения, что локальная скорость роста кристаллической грани есть функция локальной концентрации и что если концентрация в какой либо точке кристаллической грани изменится на небольшую величину, то произойдет и соответствующее изменение локальной скорости роста, и грань кристалла перестанет быть плоской. Однако в общем такого положения не наблюдается\*, и весьма существенные изменения концентрации вдоль грани могут иметь место без соответствующих изменений локальной скорости роста и, следовательно, без отклонения грани от плоскости.

\* Металлы, растущие из расплава, являются исключением. Они не образуют кристаллографических граней (см., например, Chalmers [1964]), причем рост контролируется теплопереносом. Это может быть связано с тем, что в случае металлов предельные градиенты концентрации, при которых грань еще может оставаться плоской, гораздо меньше, чем в случае неметаллических кристаллов. Чалмерс же утверждает, что это связано с фундаментальными различиями в структуре поверхности и что для металлических кристаллов термодинамически невозможно образование плоских граней в контакте с расплавом (см. разделы VII.68—VII.70). — *Прим. автора.*

Что это так и должно быть, почти самоочевидно, особенно если вспомнить, что в случае любого кристалла, растущего при диффузионном контроле, концентрация меняется вдоль любой грани очень сильно, причем самая высокая концентрация на углах и ребрах граней, а самая низкая — в центрах граней. И несмотря на неоднородность концентрации, грани обычно растут плоскими. Некоторые данные относительно величины изменения концентрации вдоль грани можно найти в работах Берга [Berg, 1938], Банна [Bunn, 1949] и Хэмфрис-Оуэна [Humphreys-Owen, 1949a, б], которые наблюдали концентрационные поля вокруг кристаллов, растущих из водных растворов, используя интерферометрическую технику. При этом грани кристаллов оставались плоскими, несмотря на существенные изменения концентрации вдоль граней.

Более того, можно доказать, что если локальная скорость роста есть просто функция локальной концентрации, то в хорошо перемешиваемом растворе изотропный кристалл должен был бы *расти в виде сферы*, а не в виде плоскогранного куба.

**VI.37.** Представляет интерес вопрос, какая же именно концентрация определяет скорость роста кристаллической грани — максимальная, минимальная, средняя или концентрация в какой-либо определенной точке грани, например на углу или в центре? Имеется немного экспериментальных данных, которые могли бы дать ответ на этот вопрос. Кажется наиболее вероятным, что скорость роста определяет максимальная концентрация. Но должен также существовать предельный градиент концентрации вдоль грани, который грань может выдержать, оставаясь плоской. Хотя небольшие изменения в концентрации в данной точке грани не влияют на локальную скорость роста, должно существовать тем не менее такое изменение концентрации, при котором локальная скорость роста падает, и грань перестает быть плоской. О величине этой предельной концентрации мы, к сожалению, имеем мало информации.\*

**VI.38. Теория спирального роста и рост плоских граней.** Из предыдущих разделов следует, что приемлемая теория роста должна, в общем, допускать независимость скорости роста в разных точках кристаллической грани от локального пересыщения (при условии, что изменения пересыщения вдоль грани не очень велики). Только скорость роста грани в целом может тем или иным образом зависеть от пересыщения.

В разделе VI.19 были изложены три главных требования к удовлетворительной теории роста кристаллов. Мы уже видели, что теория спирального роста Бартона, Кабреры и Франка способна объяснить высокие значения коэффициента  $\alpha$  и закон роста высшего порядка. Вопрос в том, насколько эта теория удовлетворяет росту кристалла плоскими гранями, требует дальнейшего обсуждения.

Рассмотрим грань кристалла, разделенную на две области: одна из них растет при пересыщении  $\Delta r$  (1), а другая — при несколько

---

\* Вопрос об устойчивости грани рассмотрен А. А. Черновым (Кристаллография, т. VIII, вып. 1, 1963, стр. 87). — *Прим. ред.*

ином пересыщении  $\Delta p$  (2) \*. Предположим, что эти две области растут за счет двух разных спиральных систем слоев. Скорости роста даются уравнениями (VI.49) и (VI.51) или же уравнениями (VI.52) и (VI.53). Согласно этим уравнениям скорость роста есть функция  $\Delta p$ . Следовательно, поскольку  $\Delta p$  для обеих областей различно, скорости роста также будут различными, и грань кристалла не будет плоской. Отсюда следует, что грань кристалла не может оставаться плоской, если ее рост происходит за счет более чем одной спирали, и каждая спираль обслуживает только свою территорию.

VI.39. Предположим, однако, что спиральные системы слоев не ограничены определенными участками поверхности, а могут распространяться и на территории друг друга. Тогда та система слоев, которая растет быстрее, может вторгаться в соседние, медленно растущие районы, так что рост грани переходит под контроль одной спирали. И при условии, что единичная спираль вызывает одну и ту же скорость роста в разных районах грани (при разных пересыщениях), вся грань сможет расти с одинаковой скоростью. Такой механизм, по-видимому, вполне удовлетворяет условию плоскогранного роста. Однако кажется весьма проблематичным, чтобы существующие экспериментальные данные подтвердили предположение о том, что грани больших кристаллов обычно растут посредством единичных спиральных систем слоев.\*\*

Более того, необходимо более внимательно разобраться в скоростях роста разных участков грани, обслуживаемой единичной спиралью роста. Пусть спираль зарождается в районе, где пересыщение равно  $\Delta p$  (1), и предположим, что  $y_0(1) \ll x_s$ . Пусть также спираль распространяется на другую область, где пересыщение  $\Delta p$  (2) немного меньше, чем  $\Delta p$  (1). При этих пересыщениях скорости роста обоих участков грани даются уравнением (VI.38), а именно\*\*\* :

$$J = \beta \chi \Delta p.$$

Другими словами, в противоположность тому, что было предположено в предыдущем абзаце, скорости роста не будут одинаковыми для обоих участков грани, поскольку они прямо пропорциональны пересыщениям  $\Delta p$ , которые, по предположению, не равны.

В данном частном случае, следовательно, трудно избежать заключения, что скорость роста не постоянна вдоль грани. Рассматривая, однако, противоположный случай, когда  $\Delta p$  (2) больше, чем  $\Delta p$  (1), мы с необходимостью приходим к выводу, что скорость роста будет той же самой в обоих участках грани. Действительно, ступени

\* Эта разница может быть вызвана присутствием инертного газа совместно с недостаточно хорошим перемешиванием. — Прим. автора.

\*\* Известно, что на гранях многих веществ при достаточно длительном росте при постоянных условиях остается один конус роста (на кристаллах ряда квасцов,  $\text{H}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaBrO}_3$ , цитрата Na и др.). — Прим. ред.

\*\*\* Когда  $y_0 \ll x_s$ , скорость роста не зависит от расстояния между витками спирали  $y_0$ . Это происходит потому, что согласно уравнениям (VI.34 и VI.38) скорость движения ступеней прямо пропорциональна  $y_0$ , так что большее расстояние между ступенями компенсируется более высокой скоростью движения ступеней. Следовательно, нам не нужно знать величину  $y_0$  (2). — Прим. автора.

не могут возникать на границе между участками (1) и (2), и число ступеней, проходящих через участок (2), не может, следовательно, быть больше, чем число ступеней, возникающих в участке (2)\*. В этом случае, следовательно, грань будет продолжать расти плоской.\*\*

Резюмируем сказанное выше.

1. Разные участки кристалла не могут находиться под контролем независимых спиральных систем ступеней.

2. Следовательно, необходимо предположить, что грань большого кристалла способна расти за счет единичной спирали роста, которая, в свою очередь, должна быть способна обеспечить одинаковую скорость роста вдоль всей грани. Кажется сомнительным, чтобы экспериментальные данные подтвердили идею о том, что грани больших кристаллов обычно растут посредством единичной спирали роста.

3. В противоположность требованию пункта 2 оказывается, что если единичная спиральная система слоев переходит из участка с более высоким пересыщением на участок с более низким пересыщением, скорость роста не будет той же самой на обоих участках. (Скорость роста, однако, остается постоянной, если спиральная система слоев переходит из участка с низким пересыщением на участок с более высоким пересыщением.)

Приведенные рассуждения показывают, что имеется некоторое несоответствие между кинетической теорией Бартона, Кабреры Франка и требованием, чтобы кристаллическая грань оставалась плоской при росте в условиях меняющегося вдоль нее пересыщения. В этом отношении необходимо некоторое изменение кинетической теории.

**VI.40. Два аспекта теории спирального роста.** Хотя в пользу кинетического механизма Бартона, Кабреры и Франка были выдвинуты существенные доказательства, тем не менее стоит указать, что теория спирального роста имеет два различных аспекта: 1) идея спирального роста, происходящего на выходах винтовых дислокаций; 2) детальный кинетический механизм, описываемый уравнениями (VI.49)—(VI.51), согласно которому скорость роста в существенной степени контролируется кривизной спирали в ее центре. Оба аспекта в значительной мере независимы.

Так, можно ожидать, что любой механизм, при котором рост происходит путем присоединения молекул к краям ступеней, даст спиральное расположение ступеней на поверхности при условии, что поверхность пересекает винтовая дислокация, даже если результирующая скорость роста и не определяется кривизной спирали в ее центре. Действительно, если винтовая дислокация будет пересекать грань, то на поверхности будет существовать ступень. И если молекулы могут присоединяться к решетке только на торцах ступеней, ступень будет закручиваться в спираль по механизму, описанному в разделе IV.11. В этом случае спираль может быть фактором,

\* По-видимому,  $u_0$  будет возрастать, и условие  $u_0(2) \ll x_s$  станет неприменимо. — *Прим. автора.*

\*\* Во втором случае также может возникать разница в скорости роста различных участков грани с образованием углубления на месте выхода дислокации. Об этой возможности см. Dekeyser W., Amelinck 5. Les dislocations et la croissance des cristaux. P., 1955. — *Прим. ред.* †

случайным по отношению к росту кристалла и вовсе не обязательно контролирующим рост — характер роста спирали не будет существенно отличаться от роста прямой ступени.

**VI.41. Рост ионных кристаллов из водных растворов.** Банн и Эммет [Bunn, Emmett, 1949] опубликовали результаты обширных исследований роста ионных кристаллов, таких как  $Pb(NO_3)_2$ , из водных растворов. В этих экспериментах наблюдался рост кристаллов путем распространения полимолекулярных слоев по поверхности из одной определенной точки. Часто эта точка располагалась в середине грани, хотя иногда на углах и ребрах. Но обычно имелась одна такая точка. И в некоторых случаях оказывалось, что одна точка обслуживает более чем одну грань, поскольку, как показано на рис. VI.6, ступени роста переходили с одной грани на другую. Слои

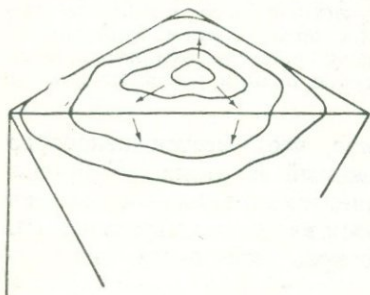


Рис. VI.6. Слои, переходящие с одной грани на другую. Октаэдрический кристалл  $Pb(NO_3)_2$ , растущий в водном растворе. [Bunn, Emmett, 1949].

имели несколько сотен ангстрем в толщину и наблюдались в оптический микроскоп с использованием темнопольного освещения. «Империял кемикл индастри» (Imperial Chemical Industries Ltd) выпустила замечательные фильмы, иллюстрирующие эти эксперименты (фильмы ADRD/2 «Рост кристаллов и некоторые родственные явления» и фильм ADRD/4 «Образование слоев при росте кристаллов»). Ступени, наблюдавшиеся в этих экспериментах, имели форму замкнутых петель, а не спиралей. Это видно на рис. VI.6.

Эти результаты отличаются от тех, которые можно было бы ожидать на основании дислокационной теории. Во-первых, ступени представляют собой замкнутые петли, а не спирали; во-вторых, они исходят из одной точки грани, тогда как дислокации обычно присутствуют на грани в большом количестве и должны бы вызвать образование множества спиралей. Что касается первого отличия, то в разделе VI.54 будет показано, что замкнутые петли ступеней могут возникать при совместном действии двух дислокаций противоположного знака, так что и в этом случае ступени в виде замкнутых петель могут в конце концов быть порождены винтовыми дислокациями.

Второе отличие (что имеется лишь одна точка зарождения слоев, тогда как их должно быть очень много) очень интересное и трудно разрешимое. Кажется очевидным, что одна точка кристалла отличается от другой лишь постольку, поскольку дело касается дефектной структуры. Возможно, следовательно, что ступени могут возникать лишь в некоторых точках кристаллической грани, где имеется высокая концентрация дислокаций, как это будет обсуждаться в следующем разделе. И существование только одной точки, ведущей рост, может быть в согласии с требованиями раздела VI.39.

**VI.42. Рост кристаллов определяется самыми большими нарушениями структуры.** В работе Киртисинга [Kirtisinghe, 1964], результаты которой обсуждались в разделе V.5, кристаллы салола свободно росли в расплаве, и затем их заставляли вращать в капиллярную трубку, где скорость их роста резко падала и составляла лишь малую долю от скорости роста в свободном состоянии. Моррис [Morris, 1966] продолжил эту работу. Он обнаружил, что если поверхность кристалла протравить спиртом и водой, возникают ямки травления, связанные с дислокациями. Было установлено, что в то время как свободно растущий кристалл имеет высокую плотность ямок травления (порядка  $10^5$  на  $1 \text{ см}^2$ ), число ямок прогрессивно падает по мере снижения скорости роста вдоль капилляра. Когда рост почти прекращается, на грани имеется всего  $2 \cdot 10^2$  ямок на  $1 \text{ см}^2$ .

Алфинцев и Овсиенко [1964] нашли, что механические деформации увеличивают скорость роста кристалла галлия.

В экспериментах Берга, Банна и Хэмфрис-Оуэна (раздел VI.36) было обнаружено, что скорости роста могут меняться чрезвычайно сильно, падая до нуля. И это настолько обычное явление, что, кажется, «нормальной» скорости роста вообще не существует. Об изменчивости скоростей роста как для пара, так и жидкой фазы сообщали и многие другие авторы.

Эти результаты совместно с рядом других данных (например, см. раздел VII.85) дают основания полагать, что скорость роста может быть пропорциональна количеству дефектов в кристалле, и что разная степень дефектности дает разные скорости роста. Если такое заключение правильно, то встает вопрос, может ли оно быть объяснено с позиций спирального механизма роста. Согласно этому механизму, большое количество дислокаций, находящихся на достаточном удалении друг от друга, дают такую же скорость роста, что и единичная дислокация. Однако Бартон с сотрудниками [Burton, Cabrera, Frank, 1951, стр. 312] доказали, что увеличение скорости роста может тем не менее иметь место, когда несколько винтовых дислокаций одного знака выходят на поверхность таким образом, что расстояние между ними меньше, чем  $2\pi r_c$ , где  $r_c$  — радиус критического зародыша при данном пересыщении (раздел VI.34). В этом случае их активность увеличивается. Это может служить объяснением наблюдаемым фактам, хотя только ограниченное число дислокаций может увеличить свою активность таким образом. Такая группа дислокаций может, видимо, образовать единственный центр на грани. Требуется большее количество данных относительно скоростей роста кристаллов разной степени совершенства.

**VI.43. Выводы относительно теории роста.** Прежде всего дадим список экспериментальных результатов, которые любая теория роста должна быть способна объяснить.

1. Грани кристаллов обычно плоские.
2. Для многих кристаллов, растущих из пара, величина  $\alpha$  приближается к единице.
3. Имеется определенное количество данных, говорящих о том, что некоторые кристаллы растут из пара в соответствии с законом

высшего порядка (разделы VI.20, VII.31 и др.). Или, говоря иначе,  $\alpha$  приближается к нулю по мере того, как пересыщение приближается к нулю.

4. Для роста из расплава и из раствора экспериментальных данных не так много, но и те, что есть, показывают, что здесь также имеет место закон роста высшего порядка, и он простирается до значительно более высоких относительных пересыщений, чем в случае роста из пара.

5. Имеются очень существенные доказательства того, что рост кристаллов из пара происходит через очень подвижный адсорбционный слой.

6. Часто наблюдается рост кристаллов за счет распространяющихся по поверхности видимых слоев, исходящих из одной точки.

7. Ряд данных позволяет полагать, что скорость роста прогрессивно увеличивается с увеличением степени несовершенства кристалла.

Одна из самых ранних теорий роста — теория двумерного зародышеобразования. Понятно, что эта теория хорошо объясняет рост плоскими гранями (пункт 1), поскольку скорость зарождения новых слоев очень мала и каждый слой успевает полностью достроиться, прежде чем образуется зародыш нового слоя. Но эта теория не может объяснить близости  $\alpha$  к единице (пункт 2) из-за малой плотности ступеней роста. Расчеты Франка, приведенные в разделе VI.16, также показывают, что теория не дает адекватной скорости двумерного зародышеобразования.

Существование больших по величине коэффициентов  $\alpha$  требует большой плотности ступеней, продвигающихся по поверхности (расстояние между ступенями, очевидно, должно быть меньше средней длины свободного пробега по поверхности, или  $y_0 < x_s$ ). Как показано в разделе VI.21, легко придумать механизм распространения ступеней, при котором будет осуществляться закон роста  $J = \chi \Delta p$  при высоких  $\Delta p$  и закон роста высшего порядка при низких  $\Delta p$ . Но поскольку скорость роста должна в первую очередь зависеть от скорости образования новых ступеней, необходимо найти механизм, который создавал бы ступени с той же скоростью.

Согласно теории спирального роста Бартона, Кабреры и Франка, образование ступеней связано с присутствием спиральной ступени. Последовательность слоев возникает при разрастании и кажущемся вращении спирали. Этот механизм автоматически создает ступени с нужной скоростью, соответствующей скорости их распространения. Трудно придумать любой другой механизм образования ступеней, который приводил бы к скорости роста, равной  $J = \chi \Delta p$  при больших значениях  $\Delta p$ . Однако возникают некоторые трудности при попытках объяснить с точки зрения теории Бартона, Кабреры и Франка или с точки зрения любой другой теории (где рассматривается последовательность слоев большой плотности), каким образом кристалл растет плоскими гранями, когда локальное пересыщение неоднородно вдоль грани кристалла. Приходится предполагать, что рост всей грани обслуживается единичной спиралью. И даже в этом

случае из теории следует, что локальная скорость роста не всегда будет независимой от локального пересыщения.

Для того чтобы быть приемлемой с точки зрения плоскогранного роста, любая теория роста должна обеспечивать выполнение следующих условий:

1) скорость распространения слоев не зависит от локального пересыщения;

2) только скорость образования новых слоев зависит от пересыщения. Очень может быть, что трудно создать теорию, одновременно удовлетворяющую этим условиям, и к тому же способную дать высокие значения  $\alpha$ .

Теория роста на винтовых дислокациях была первоначально выдвинута, чтобы устранить необходимость двумерного зародышеобразования путем создания самовозобновляющейся ступени на поверхности. Эта функция теории совершенно независима от кинетического механизма Бартона, Кабреры и Франка, который связывает скорость роста и расстояние между ступенями с кривизной спирали в центре. Другие кинетические механизмы также приведут к спиральному росту, если имеются винтовые дислокации.

Имеется много экспериментальных данных, показывающих, что рост реального кристалла происходит путем распространения слоев из одной определенной точки на поверхности. Поскольку в любом нормальном кристалле присутствует очень большое количество винтовых дислокаций, то можно ожидать, что по теории дислокационного роста будет существовать множество центров роста. Кроме того, есть данные, показывающие, что скорость роста прогрессивно возрастает с увеличением количества дефектов в кристалле или числа дислокаций. Если объяснять эти явления на базе теории дислокационно-спирального роста, то необходимо принять во внимание увеличение скорости роста за счет групп близко расположенных дислокаций, лежащих внутри круга с радиусом  $< 2\pi r_c$ .

## ИЗЛОМЫ НА СТУПЕНЯХ

**VI.44.** При обсуждении механизмов роста мы всегда предполагали, что молекулы, которые достигают ступени, встраиваются в нее (раздел VI.21). В разделе VI.4 указывалось также, что, согласно более ранним взглядам, молекулы могут встраиваться в ступень только в положение повторимого шага и что в любом другом месте силы связи слишком малы, чтобы удержать молекулу в положении адсорбции на ступени. Чтобы примирить эти две точки зрения, Бартон и Кабрера [Burton, Cabrera, 1949] попытались показать, что ступень в действительности имеет не единственное положение повторимого шага (или излом, как они его назвали), а большое количество таких изломов по всей своей длине.

Вот ход их доказательств. Рассмотрим ступень на поверхности кристалла, который, чтобы упростить рассуждения, будем полагать имеющим простую кубическую решетку. На рис. VI.7, *a* эта ступень прямая. Извлечем из этого прямого края ступени несколько соседних

молекул и поместим их на торец ступени. При этом контур ступени примет форму, показанную на рис. VI.7, б. Такая операция включает разрыв двух связей и требует энергии  $2\phi$ , если  $\phi$  — потенциальная энергия одной связи. Образуются четыре излома, и, следовательно, энергия образования их составляет  $\phi/2$  на один излом. Эта энергия столь мала, что изломы на ступени должны образовываться очень легко. Это способствует тому, что все молекулы, достигающие ступени, будут встраиваться в решетку.

**VI.45.** Хотя такое положение дел может быть верным в случае кристалла, находящегося в равновесии с паром, оно кажется неверным в приложении к растущему кристаллу. Действительно, в этом случае решающей является энергия активации  $E$ , а не термодинамическая энергия реакции. Чтобы понять это, рассмотрим энергию

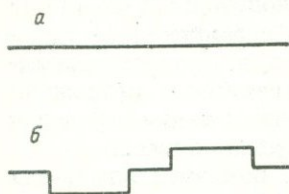


Рис. VI.7. Ступени на грани кристалла, имеющего простую кубическую решетку (вид в плане):

*a* — прямая ступень; *б* — ступень, из которой удален короткий ряд молекул, перемещенный на торец ступени.

активации, которая требуется, чтобы произошла перегруппировка молекул, описанная в разделе VI.44. Предположим, что перемещаются четыре молекулы. Чтобы вырвать четыре молекулы из их первоначальных позиций, необходимо разорвать шесть связей, даже если мы не считаем связей с нижележащим слоем молекул, т. е. полагаем, что молекулы движутся по подложке без разрыва этих связей, посредством некоего скольжения.  $6\phi$  — это большая энергия, и события, требующие такой энергии, будут происходить весьма редко.

На самом деле, если кристалл растет, то образование изломов не будет происходить путем перегруппировок такого сорта. Видимо, единичные молекулы, достигающие ступени, будут прежде всего встраиваться в любые имеющиеся изломы, которые будут заполняться до тех пор, пока ступень не станет прямой. После этого присоединение новых молекул будет происходить только путем одновременной адсорбции пары молекул в соседних положениях на торце ступени. Согласно разделу VI.4, это событие всегда рассматривалось как нечастое. По существу, это именно тот старый механизм роста ступеней, который должны были заменить расчеты Бартона и Кабреры.\*

**VI.46.** Итак, расчеты приводят к заключению, что скорость присоединения молекул к ступеням должна быть мала. Тем не менее величина  $\alpha$  для роста многих веществ из пара близка к единице. Если рост происходит путем присоединения молекул к ступеням, то в этом случае трудно объяснить столь высокие значения  $\alpha$ , если молекулы с трудом присоединяются к ступеням.

\* Подробно структура неравновесной ступени и ее движение путем образования одномерных зародышей рассматривается в работах В. В. Воронкова (Кристаллография, т. 13, вып. 1, 1968; т. 15, вып. 1, 1970) и Д. Е. Темкина (Кристаллография, т. 14, вып. 2, 1969). — *Прим. ред.*

Учитывая эти экспериментальные данные, мы должны предположить, что все молекулы, достигшие ступеней, способны присоединиться к решетке в точке подхода к ступени — независимо от того, что говорят по этому поводу теории. Это предположение применялось при всех обсуждениях начиная с раздела VI.21 и далее.

### ПОВЕРХНОСТНАЯ ДИФФУЗИЯ

**VI.47.** Поверхностная диффузия может играть очень важную роль в механизме роста кристаллов, и поэтому необходимо более детальное обсуждение этого вопроса.

**VI.48.** Одномерная поверхностная диффузия: уравнение  $D = \frac{1}{2} a^2 \nu_a$ .

Для начала мы обсудим очень упрощенную модель, предназначенную для иллюстрации процесса одномерной поверхностной диффузии. Грань (100) простого кубического кристалла показана в плане на рис. VI.8. Параллельные линии изображают ряды узлов решетки. Пусть  $a$  — расстояние между рядами. Предполагается, что одномерная диффузия происходит в направлении стрелки нормально к рядам решетки. Рассмотрим два соседних ряда,  $i$ -й и  $(i+1)$ -й. Пусть  $g_i$  и  $g_{i+1}$  — число адсорбированных молекул на единицу длины этих рядов соответственно. Пусть  $\nu_a$  — средняя частота, с которой адсорбированные молекулы перескакивают с одного ряда на другой в любом направлении, т. е.  $\nu_a/2$  молекул будут перескакивать в одном направлении и  $\nu_a/2$  — в другом. Тогда полное число молекул, перешедших с  $i$ -го ряда на  $(i+1)$ -й ряд в единицу времени, равно  $\nu_a g_i/2$ , а с  $(i+1)$ -го ряда на  $i$ -й —  $\nu_a g_{i+1}/2$ . Результирующий поток молекул в единицу времени на единицу длины ряда дается выражением

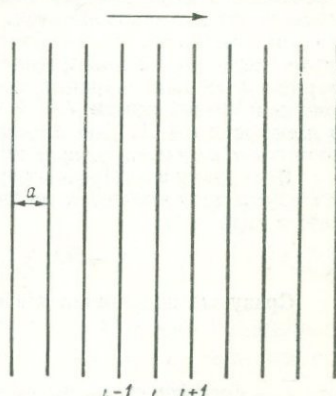


Рис. VI.8. Поверхностная диффузия на грани (100) кристалла, имеющего простую кубическую решетку. Стрелкой показано направление диффузии.

$$\text{Результирующий поток} = \frac{\nu_a (g_i - g_{i+1})}{2} = -\frac{\nu_a}{2} \cdot \frac{dg_i}{dz} a, \quad (\text{VI.54})$$

где  $z$  — координата в направлении стрелки.

Пусть  $\mathcal{N}_i$  — поверхностная концентрация адсорбированных молекул (молекула на  $1 \text{ см}^2$ ) у ряда  $i$ . Тогда, поскольку  $g_i$  — число молекул на единицу длины ряда, то

$$\mathcal{N}_i = g_i/a, \quad (\text{VI.55})$$

так что

$$\text{Результирующий поток} = -\frac{\nu_a}{2} a^2 \frac{d\mathcal{N}_i}{dz}. \quad (\text{VI.56})$$

Сравнивая это выражение с общим выражением

$$\text{Поток} = -D \frac{d\mathcal{N}_i}{dz}, \quad (\text{VI.57})$$

которое определяет коэффициент диффузии, получаем

$$D = \frac{1}{2} a^2 v_a. \quad (\text{VI.58})$$

Таким образом, мы определили величину коэффициента диффузии в терминах  $a$  и  $v_a$ .

**VI.49.** Рассмотренная выше модель иллюстрирует общепринятую модель, с помощью которой рассматривают многие диффузионные процессы. Так, в газе плоскости равных концентраций заменяют линии равных концентраций в задаче о поверхностной диффузии. Рассмотрим последовательность очень близко расположенных друг к другу плоскостей, нормальных к градиенту концентрации компонента  $A$  в газовой смеси. Соседние плоскости бесконечно мало различаются по концентрации. Тогда благодаря случайным движениям молекул, полный поток молекул  $A$ , движущихся от плоскости  $i$ , к плоскости  $i + 1$ , будет пропорционален концентрации молекул в плоскости  $i$ . Число молекул, возвращающихся от плоскости  $i + 1$  к плоскости  $i$ , пропорционально концентрации в плоскости  $i + 1$ . Поскольку концентрации в обеих плоскостях неодинаковы, возникнет *резльтирующий* поток в одном направлении.

Поскольку в задаче о поверхностной диффузии  $v_a$  равно скорости, с которой молекулы перемещаются по поверхности, уравнение VI.58 можно также записать в виде

$$D = \frac{1}{2} \times \text{скорость молекул} \times a.$$

Сразу же напрашивается сравнение с формулой для диффузии в газе

$$D = \frac{1}{3} c \bar{\lambda},$$

где  $\bar{c}$  — средняя скорость молекул, а  $\bar{\lambda}$  — средняя длина свободного пробега. Численные множители различны, поскольку в случае газа молекулы могут двигаться в любом направлении.

**VI.50. Случайные перемещения.** Теорема о случайных перемещениях также позволяет в значительной степени понять механизм диффузии. Она рассмотрена, например, в книге Леви и Рота [Levy, Roth, 1936]. Тело движется в одном направлении, на один шаг за раз, каждый шаг имеет длину  $a$ . Направление каждого шага определяют, бросая монету. Затем после некоторого числа шагов  $s$ , требуется найти вероятность того, что тело будет находиться на данном расстоянии от исходной позиции. Пусть  $s_+$ ,  $s_-$  — число шагов вперед и назад (соответственно,  $s_+ + s_- = s$ ). Расстояние от исходной позиции  $z$ , дается выражением

$$z = (s_+ - s_-) a. \quad (\text{VI.59})$$

Затем необходимо рассчитать вероятность того, что из общего числа шагов  $s$  будет  $s_+$  шагов в одном направлении и  $s_-$  — в обратном. Эта вероятность находится с помощью теоремы Бернулли в виде

$$\text{Вероятность} = \frac{s!}{s_+! s_-!} \cdot \frac{1}{2^s}. \quad (\text{VI.60})$$

Если  $s$  очень велико, то это выражение можно переписать, как

$$\text{Вероятность} = \left(\frac{2}{\pi s}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{(s_+ - s_-)^2}{2s}\right\} = \left(\frac{2}{\pi s}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{z^2}{2a^2 s}\right\}. \quad (\text{VI.61})$$

Это преобразование выполняется с помощью теоремы Стирлинга и дано в книге Леви и Рота [Levy, Rott, 1936, стр. 68].

Выражение (VI.61) дает вероятность того, что тело находится в интервале  $2a^*$  на расстоянии  $z$  от начального положения, после общего числа шагов  $s$ . Тогда вероятность  $dy$  того, что тело находится в интервале  $dz$  на расстоянии  $z$  от начального положения, можно получить, умножая выражение (VI.61) на  $dz/2a$ , что дает

$$dy = \left(\frac{1}{2\pi s a^2}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{z^2}{2s a^2}\right\} dz. \quad (\text{VI.62})$$

Это нормальное Гауссово распределение, причем  $\int_{-\infty}^{+\infty} dy = 1$ , так как вероятность найти тело между  $-\infty$  и  $+\infty$  должна быть равна единице. Если  $t$  — время, требующееся для  $s$  шагов, тогда  $t = s/v_a$ , где  $v_a$  — число шагов в единицу времени.

Согласно уравнению (VI.58) выражение (VI.62) можно теперь записать в виде

$$dy = \left(\frac{1}{4\pi Dt}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{z^2}{4Dt}\right\} dz. \quad (\text{VI.63})$$

Переходя на язык диффузии, можно сказать, что это уравнение дает вероятность найти молекулу на расстоянии  $z$  от начального положения по прошествии времени  $t$ .

**VI.51.** Рассмотрим теперь задачу о наиболее вероятном расстоянии от начального положения, на котором можно ожидать найти молекулу через время  $t$ . В качестве меры этого расстояния мы возьмем среднее квадратичное расстояние  $(\bar{z}^2)^{1/2}$ , которое прежде мы обозначали символом  $x_s$ . Для Гауссовой функции уравнения (VI.63) среднеквадратичное значение  $z$  дается выражением

$$x_s = (2Dt)^{1/2} \quad \text{или} \quad D = x_s^2/2t. \quad (\text{VI.64})$$

Но время  $t$ , которое молекула проводит на поверхности, равно  $1/v_s$ , где  $v_s$  — частота испарения. Поэтому

$$D = \frac{1}{2} x_s^2 v_s. \quad (\text{VI.65})$$

\* Причина, по которой интервал равен  $2a$ , а не  $a$ , на первый взгляд, не очевидна. Это можно показать следующим образом. Если  $s$  — четная величина, тогда результирующее число шагов от начального положения  $z/a$  может быть только четным, в чем можно убедиться, рассмотрев численный пример. Отсюда выражение (VI.61) представляет собой вероятность того, что расстояние от начального положения находится в интервале  $z$  и  $(z + 2a)$ . То же доказательство с соответствующими изменениями справедливо для нечетного  $s$ . — *Прим. автора.*

В этом уравнении коэффициент диффузии выражен через наиболее вероятное расстояние  $x_s$ , на которое продиффундирует молекула за время  $t$ .

**VI.52. Закон Фика.** Теперь мы покажем, что из уравнения (VI. 63) можно получить закон Фика, который выражается уравнением (VI.69), данным ниже. Пусть

$$dy/dz = q, \quad (VI.66)$$

где  $q$  — плотность вероятности (в молекулах на единицу длины в направлении координаты  $z$ ) для времени  $t$  и расстояния  $z$  от начального положения;  $q$ , конечно, дробь, меньшая единицы.

Уравнение (VI.63) можно теперь записать в виде

$$q = \left( \frac{1}{4\pi Dt} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{z^2}{4Dt} \right\}. \quad (VI.67)$$

Если теперь найти частные производные  $q$  по  $z$  и по  $t$ , то получим, что

$$\left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = D \left( \frac{\partial^2 q}{\partial z^2} \right)_t = \left( \frac{1}{4\pi D} \right)^{1/2} \left[ \exp \left( -\frac{z^2}{4Dt} \right) \right] \left[ \frac{z^2}{4Dt^{3/2}} - \frac{1}{2t^{3/2}} \right], \quad (VI.68)$$

откуда следует, что

$$\left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = D \left( \frac{\partial^2 q}{\partial z^2} \right)_t, \quad (VI.69)$$

а это и есть закон Фика для диффузии в одном направлении.

Это показывает, что приближение случайных перемещений дает уравнение диффузии в полном согласии с законом Фика, который рассматривает диффузию как непрерывный процесс.

В приведенном выше обсуждении мы начинали с рассмотрения одной молекулы в начальном положении, так что  $q$  — с необходимостью дробная величина. Если же, однако, мы будем исходить из большого числа молекул  $N_0$  в начальном положении ( $z = 0$ ,  $t = 0$ ), то уравнение (VI.65) перейдет в следующее выражение:

$$q = \frac{N_0}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp \left\{ -\frac{z^2}{4Dt} \right\}, \quad (VI.70)$$

которое легче воспринимается, поскольку  $q$  уже не должно быть дробным. Заметим, что  $N_0$  — это число молекул, а не линейная плотность.

**VI.53. Резюме: одномерная диффузия.** Основным дифференциальным уравнением диффузии является уравнение (VI.70) (закон Фика):

$$\left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = D \left( \frac{\partial^2 q}{\partial z^2} \right)_t,$$

где  $q$  — линейная плотность молекул.

Интегрирование этого выражения приводит к уравнению (VI.63), которое дает вероятность найти молекулу в момент  $t$  на расстоянии  $z$  от исходной точки в интервале  $dz$ :

$$dy = \left( \frac{1}{4\pi Dt} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{z^2}{4Dt} \right\} dz,$$

где

$$D = \frac{1}{2} a^2 v_a = \frac{1}{2} x_s^2 v_s \quad \text{и} \quad \frac{\partial y}{\partial z} = q.$$

### ДАЛЬНЕЙШИЕ ДЕТАЛИ ОТНОСИТЕЛЬНО ТЕОРИИ СПИРАЛЬНОГО РОСТА

**VI.54. Рост на паре дислокаций противоположного знака.** Очень часто оказывается, что кристаллы растут путем распространения последовательных замкнутых ступеней из точки, а не путем вращения спирали. Этот способ описан в работе Банна и Эммета (см. раздел VI.41). Бартон с сотрудниками [Burton et al., 1951] показали, каким образом это явление можно объяснить с позиций теории дислокационного роста. Если на поверхность выходят две винтовые дислокации противоположного знака, их спиральные ступени перекрываются таким образом, что возникает пирамида из наложенных друг на друга плоских слоев. Схематически это показано на рис. VI.9.

На фотографии, полученной Доусоном [Dawson, 1952] на электронном микроскопе, показан кристалл *n*-гектана с серией ступеней, имеющих форму замкнутых петель, которые, очевидно, образуются на паре винтовых дислокаций противоположного знака, выходящих в центре грани.

Форти [Forty, 1952] также получил фотографии граней кристаллов йодида кадмия, которые очень убедительно показывают, что замкнутые петли ступеней могут образоваться описанным выше способом на паре винтовых дислокаций противоположного знака. Слои в этом случае полимолекулярны.

**VI.55. Винтовые дислокации одного знака.** Если на поверхность выходят две винтовые дислокации одинакового знака (не очень близко друг от друга), они дадут на поверхности две пересекающиеся спирали. Если обе спирали имеют одинаковую активность, то каждая

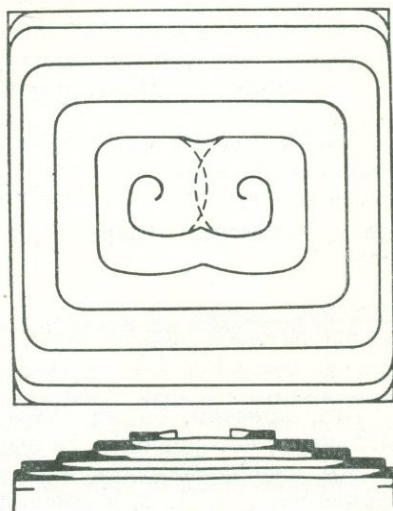


Рис. VI.9. Две винтовые дислокации противоположного знака, выходящие на грань кристалла [Burton et al., 1951].

Ступени роста от этих дислокаций, объединяясь, дают последовательность замкнутых петель, распространяющихся от дислокаций к краям грани.

из них обслуживает слоями половину поверхности. Но если активность одной спирали больше, чем другой, то она будет обслуживать большую долю всей поверхности (см. также раздел VI.42).

**VI.56. Величины  $D$  и  $x_s$ .** Бартон с сотрудниками [Burton et al., 1951] оценили значение величин  $D$  и  $x_s$ . Если  $\nu_0$  — фундаментальная частота колебаний решетки, то

$$\nu_a = \nu_0 \exp \left\{ - \frac{w_{ad} - w_{sad}}{kT} \right\}, \quad (\text{VI.71})$$

где  $\nu_a$  — частота скачков при диффузии молекулы по поверхности;  $w_{ad} - w_{sad}$  — энергия активации диффузии (см. уравнение VI.3), причем  $w_{ad}$ ,  $w_{sad}$  — энергии связи молекулы в положении адсорбции и в седловой точке соответственно.

Но по уравнению (VI.58)

$$D = a^2 \nu_a / 2,$$

так что мы получаем величину  $D$  в виде

$$D \approx \frac{a^2 \nu_0}{2} \exp \left( - \frac{w_{ad} - w_{sad}}{kT} \right). \quad (\text{VI.72})$$

**VI.57.** Подобным же образом по уравнению (VI.2)

$$\nu_s = \nu_0 \exp (-w_{ad}/kT), \quad (\text{VI.73})$$

где  $\nu_s$  — частота испарения, а по уравнению (VI.65)

$$D = x_s^2 \nu_s / 2,$$

откуда получаем величину  $x_s$ :

$$x_s \approx a \exp (w_{sad}/2kT). \quad (\text{VI.74})$$

Это, конечно, то же самое уравнение, что и уравнение (VI.4) Фольмера, которое было выведено раньше более прямым путем.

Мы уже показывали в разделе VI.13, как можно использовать уравнение (VI.74) для оценки вероятного числа перемещений по поверхности. С помощью уравнения (VI.72) также можно оценить величину коэффициента поверхностной диффузии.

Хотя при определенных условиях можно получить экспериментальное значение среднего перемещения молекулы по поверхности  $x_s^*$ , с которым затем можно сравнивать расчетные величины, но для коэффициента диффузии  $D$  этого обычно сделать не удастся. Чтобы измерить величину  $D$ , необходимо измерить как поток по поверхности, так и градиент поверхностной концентрации. Но определить поверхностную концентрацию, как правило, невозможно.

**VI.58. Рост из расплава и раствора.** До сих пор мы мало говорили о росте из расплава и раствора. В целом процессы роста из раствора, расплава и пара настолько сходны, что кажется вполне оправданным

\* Как показано в разделе V.3, Сирсу [Sears, 1956a] удалось оценить величину среднего перемещения по поверхности для ртути. — Прим. автора.

рассматривать их вместе. По-видимому, нет никаких причин, по которым не могли бы происходить подвижная адсорбция молекул на поверхности и рост за счет миграции адсорбированных молекул к ступеням.

В разделе VI.53 было показано, что в случае роста из раствора коэффициент  $\alpha$  имеет очень малую величину, порядка  $10^{-4}$  или меньше. Согласно разделам VI.21 — VI.23, наиболее неотразимым аргументом в поддержку теории спирального роста из паровой фазы является тот факт, что она может объяснить высокие значения коэффициента  $\alpha \rightarrow 1$ . Но в случае растворов этот аргумент, следовательно, становится недействительным, и доказательства справедливости кинетической теории спирального роста нужно основывать на других данных. Такие данные в поддержку теории можно, например, искать в общем сходстве процессов роста кристаллов из жидкой и газовой фаз. Надо также заметить, что в случае роста из раствора слои чаще бывают полимолекулярными, чем мономолекулярными.

#### ТЕОРИИ, РАССМАТРИВАЮЩИЕ КОЭФФИЦИЕНТ ОТРАЖЕНИЯ ДЛЯ ИСПАРЕНИЯ И РОСТА КРИСТАЛЛОВ

**VI.59. Коэффициент отражения  $\beta$ .** Согласно теориям, изложенным в разделе VI.23, скорость роста при высоких пересыщениях дается выражением

$$J = \beta \chi \Delta p.$$

При этих условиях, следовательно,  $\alpha = \beta$ , и значения  $\alpha$ , меньшие единицы, возникают из-за отражения некоторой доли молекул, сталкивающихся с поверхностью. Вспомнив, что величина  $\alpha$  при высоких пересыщениях или недосыщениях иногда значительно меньше единицы, особенно для неметаллов (раздел V.24), мы должны теперь разобраться в механизме процесса отражения.

**VI.60. Ограниченное вращение.** Многие авторы приписывают значение  $\beta$ , меньшее единицы, ограниченному вращению молекул в твердой фазе. Эта теория прилагалась к росту кристаллов из пара и испарению, а также и к росту жидкостей. Предполагается, что когда моноатомный пар конденсируется в твердую фазу (при высоких пересыщениях), все сталкивающиеся с поверхностью атомы обычно удерживаются на поверхности. Это заключение, конечно, хорошо подтверждается в случае металлов, для которых  $\alpha$  в большинстве случаев очень близко к единице.

Но если мы рассмотрим молекулы, а не атомы, они вовсе не обязательно будут обладать сферической симметрией. Следовательно, адсорбция этих молекул может и не произойти, если они не ориентированы в нужном направлении, соответствующем их положению на твердой поверхности. Если вращение молекулы в конденсированной фазе ограничено телесным углом  $\omega$ , то молекулы, поступающие из газовой фазы, смогут сконденсироваться лишь в том случае, если их ориентировка находится в пределах того же телесного угла  $\omega$ .

В соответствии с такой точкой зрения мы можем, следовательно, написать

$$\beta = \omega/4\pi. \quad (\text{VI.75})$$

**VI.61.** В ходе дальнейшего развития этой теории было высказано предположение, что  $\omega/4\pi$  можно приравнять к  $Z_{\text{rot}}^C/Z_{\text{rot}}^G$ , где  $Z_{\text{rot}}^C$ ,  $Z_{\text{rot}}^G$  — вращательные суммы состояний кристалла и пара соответственно. Величина

$$\delta = Z_{\text{rot}}^C/Z_{\text{rot}}^G \quad (\text{VI.76})$$

была названа отношением свободных углов, т. е. отношением телесных углов свободного вращения в двух фазах. Отсюда можно написать, что

$$\beta \approx \delta. \quad (\text{VI.77})$$

**VI.62.** Идея о связи между коэффициентом  $\beta$  и ограниченным вращением была впервые предложена Херцфельдом [Herzfeld, 1935] в отношении твердых фаз, а затем применялась также и к жидкостям. Он, очевидно, рассматривал прямой, а не двухстадийный процесс. Исходным пунктом является обсуждение равновесия между паром и конденсированной фазой. Используя методы статистической механики, равновесное давление пара над кристаллом можно представить в виде

$$p_{\infty} = kT \frac{Z_{\text{rot}}^G}{Z_{\text{rot}}^C} \cdot \frac{\exp [-(\epsilon^G - \epsilon^C)/kT]}{Z_{\text{conf}}}, \quad (\text{VI.78})$$

где  $Z_{\text{conf}}$  — конфигурационная сумма состояний.

Это выражение получено путем приравнивания  $\mu^C$  и  $\mu^G$ , даваемых уравнениями (VII.3) и (VII.4), и пренебрежения членом  $pV$ . Выражение (VI.78) содержит в качестве множителя отношение вращательных сумм состояний, и любое ограничение вращательных степеней свободы в конденсированной фазе будет изменять рассчитанное через этот множитель давление паров. Теперь, поскольку равновесие всегда можно рассматривать как баланс двух противоположных кинетических процессов — в данном случае испарения и конденсации, — представляется вполне разумным, что этот множитель будет влиять и на сами скорости испарения и конденсации.

Были также сделаны попытки доказать справедливость этой идеи, применяя теорию переходного состояния. Некоторые ссылки на работы такого рода будут даны в следующем разделе. Уайли [Wyllie, 1949] применил эту идею к жидкостям (см. гл. VII).

**VI.63. Теория переходного состояния.** Эта теория использовалась целым рядом авторов при обсуждении общей проблемы скоростей испарения твердых тел и жидкостей. Среди них можно упомянуть Брэдли [Bradley, 1951a], Неймана [Neumann, 1950], Пеннера [Penner, 1948], Шульца и Деккера [Shultz, Dekker, 1955]. Однако современных знаний о состоянии твердых поверхностей недостаточно, чтобы слишком полагаться на их результаты. Природа поверхностного переходного состояния не может быть определена достаточно точно. Поэтому оказывается, что в зависимости от исход-

ных предположений расчеты могут привести почти к любому желаемому результату. В связи с этим данный вопрос здесь обсуждаться не будет. Краткий обзор по этому предмету можно найти в работах Хирса и Паунда [Hirth, Pound, 1963], Накке и Странского [Knacke, Stranski, 1956].

**VI.64. Выводы относительно коэффициента  $\beta$  для процессов обмена пар — твердое.** Основное предположение, которое вводится — это приравнивание  $\beta$  к  $Z_{\text{rot}}^G/Z_{\text{rot}}^G$ . Это означает с физической точки зрения, что молекулы пара должны подходящим образом ориентироваться, прежде чем перейти в конденсированную фазу. Теория, однако, весьма спекулятивна и не имеет экспериментальных подтверждений. Возможным исключением является приложение ее к жидкостям, которое описано в разделах VII.8—VII.10.

**VI.65. Расчеты Пельцера.** Проведенные Пельцером расчеты скоростей испарения и конденсации твердых тел\*, впервые были приведены Фольмером [Volmer, 1939] и с тех пор часто цитировались, например, Нейманом [Neumann, 1950], Накке и Странским [Knacke, Stranski, 1956]. В результате этих расчетов было найдено, что вычисленная скорость свободного испарения равна скорости, с которой молекулы насыщенного пара сталкиваются с поверхностью твердого тела, и отсюда следовало, что  $\alpha$  должно быть равно единице. Вариант расчета, приведенный ниже, дается с намерением показать, что заключение  $\alpha = 1$  непосредственно связано с исходными предпосылками, и не может рассматриваться как доказанное самими расчетами.

Пельцер предположил, что в твердом теле молекулы колеблются около фиксированных нулевых положений под действием силового поля. Тип этого поля характеризуется кривой потенциальной энергии, изображенной на рис. V.3. Обратимся теперь к рис. VI.10. Здесь  $r$  — расстояние молекулы от нулевого положения. Сила считается возрастающей с увеличением  $r$  по закону, который можно не определять точно (хотя Пельцер принимал закон Гука, по которому сила увеличивается прямо пропорционально  $r$ ). На определенном расстоянии  $r = r_1$  сила предполагается резко падающей до нуля. Когда  $r < r_1$ , молекулы считают принадлежащими твердой фазе, при  $r > r_1$  — газовой фазе.

**VI.66. Рассмотрим молекулу в положении  $p$  на рис. VI.10 внутри границы силового поля, причем  $r$  для этой точки лишь немного меньше  $r_1$ , и следовательно, потенциальная энергия практически равна  $\epsilon^G$ , потенциальной энергии в газовой фазе. Поскольку согласно принципам статистической механики средняя концентрация молекул всегда должна быть пропорциональна  $\exp(-\epsilon/kT)$ , средняя концентрация в точке  $p$  будет по существу равна  $N^G$ , т. е. концентрации в равновесной газовой фазе. Подобным же образом скорости поступательного движения молекул в точке  $p$  будут иметь те же значения, что и в газовой фазе, как из-за того, что потенциальная энергия та же, что и в газовой фазе, так и из-за того, что в любом случае распределение кинетической энергии предполагается независимым от потенциальной энергии.**

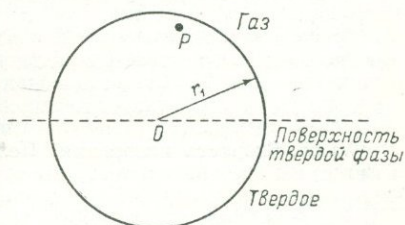


Рис. VI.10. Ячеичная модель поверхности твердого тела.

Молекула колеблется около точки  $O$ , лежащей на поверхности твердого тела. Силовое поле имеет протяженность, ограниченную сферической поверхностью радиуса  $r$ . Верхняя половина определенной таким образом сферы открыта для молекул газовой фазы.

\* Первоначально эти расчеты были проведены для твердых тел. Ясно, однако, что они относятся к прямому, а не к двухстадийному процессу (раздел I.13); следовательно, они в большей степени приложимы к испарению и конденсации жидкостей. — *Прим. автора.*

Предположим теперь, что происходит свободное испарение, но плотности и скорости движения молекул на поверхности те же, что и в контакте с насыщенным паром. Тогда молекулы в точке  $p$  будут иметь плотность  $N^G$  газовой фазы, и половина из них будет двигаться по радиусам в направлении от точки  $0$  со скоростью  $\bar{u}$ , которая является средней Максвелловской скоростью для одной степени свободы при соответствующей температуре. Скорость пересечения границы этими молекулами будет, следовательно, равна  $\frac{1}{2}N^G\bar{u}$  сек/см<sup>2</sup>. Эта величина равна, конечно, числу молекул, поступающих снаружи через границу из насыщенной газовой фазы в твердую фазу в соответствии с уравнением (1.1). Отсюда скорость испарения на единицу площади  $j_e$  дается выражением

$$j_e = \chi p_\infty. \quad (\text{VI.79})$$

Если далее предположить, что вся поверхность твердого тела состоит из таких границ ячеек, без промежутков между ними, то эта модель соответствует скорости свободного испарения с  $\alpha = 1$ .

**VI.67.** Это самая существенная часть расчета, поскольку дело касается коэффициента  $\alpha$ . Понятно, что заключение  $\alpha = 1$  зависит от предположения, что процесс неактивированный, и от дальнейшего предположения, что все сталкивающиеся с поверхностью молекулы пересекают границу (т. е. коэффициент отражения  $\beta = 1$ ). Статистическая механика здесь нужна лишь постольку, поскольку она оправдывает предположение, что в точках равной потенциальной энергии концентрация молекул одинакова.

**VI.68. Скорость испарения.** Пельцер рассчитал также скорость испарения с точки зрения свойств твердого тела, но он не смог сделать этого, пользуясь только предположениями разделов VI.65—VI.67 и результатами уравнения (VI.79). Давление насыщенного пара твердого тела в соответствии с уравнением (VI.78) можно записать в виде

$$p_\infty = kT \frac{Z_{\text{rot}}^G}{Z_{\text{rot}}^C} \cdot \frac{\exp(-\Delta\varepsilon/kT)}{Z_{\text{conf}}}, \quad (\text{VI.80})$$

где  $\Delta\varepsilon = \varepsilon^G - \varepsilon^C$  равно энергии испарения при  $0^\circ \text{K}$ .

Скорость свободного испарения на единицу площади твердой поверхности  $j_e$  в соответствии с уравнениями (VI.79) и (VI.80) дается выражением

$$j_e = \frac{Z_{\text{rot}}^G}{Z_{\text{rot}}^C} \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{\exp(-\Delta\varepsilon/kT)}{Z_{\text{conf}}}. \quad (\text{VI.81})$$

Если теперь принять модель Эйнштейна для твердого тела и закон Гука для силового поля\*, то  $Z_{\text{conf}}$  равно  $(kT/2\pi m v^2)^{3/2}$  и скорость испарения дается выражением

$$j_e = \frac{2\pi m v^3}{kT} \exp\left\{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right\}. \quad (\text{VI.82})$$

Далее  $\Delta\varepsilon = 2\pi l^2 v^2 r_1^2$  (т. е. равно потенциальной энергии при  $r = r_1$ ), и если положить, что поверхность, через которую происходит испарение, в расчете на молекулу, является полусферой площади  $2\pi r_1^2$ , то скорость испарения на молекулу будет равна

$$\frac{2v}{kT} \Delta\varepsilon \exp(-\Delta\varepsilon/kT). \quad (\text{VI.83})$$

Это и есть скорость испарения, рассчитанная Пельцером. Он использовал это выражение, чтобы доказать, что  $\alpha = 1$ . Но это выражение можно получить только с помощью предположений, выдвинутых в разделах VI.65—VI.67. Следовательно, оно не может быть использовано для независимого доказательства

\* Точнее закон Гука (сила =  $-ar$ ) приложим в интервале от  $r = 0$  до  $r = r_1$ , а в этой точке сила предполагается резко падающей до нуля.  $v$  — частота колебаний молекул. — *Прим. автора.*

того, что  $\alpha = 1$ , поскольку эти предположения фактически делаются при выборе молекулярной модели, и в частности, когда предполагается, что потенциальная энергия на границе ячейки равна потенциальной энергии в газовой фазе. Тот факт, что Пельцер проводил расчет в несколько другом порядке, чем использовавшийся здесь, не изменит, очевидно, справедливости этого вывода.

## РЕЗЮМЕ

1. Между 1920 и 1940 г. Коссель, Странский, Фольмер и другие авторы построили классическую теорию роста кристаллов. Одна из основных идей этой теории иллюстрируется рис. VI.1, на котором изображена поверхность простого кубического кристалла. Кристалл будет расти путем добавления молекул в положение А, так называемое положение повторимого шага, поскольку энергия связи в этой точке наибольшая. На рис. VI.2 показано, что молекулы, присоединяющиеся к поверхности в любом другом положении, будут удерживаться меньшим числом связей (одной или двумя), чем в положении повторимого шага, где они удерживаются тремя связями.

Можно показать, что энергия связи в положении повторимого шага равна энергии испарения кристалла в целом. Когда к мономолекулярной ступени добавляется полный ряд молекул, начало нового ряда затруднено, поскольку первая молекула, которая должна быть добавлена, удерживается всего двумя связями. Наконец, когда мономолекулярный слой заполняется целиком, следующая присоединяющаяся к поверхности молекула будет удерживаться только одной связью. Поэтому начало нового слоя происходит с еще большей задержкой, чем начало нового ряда. Процесс зарождения нового слоя называется двумерным зародышеобразованием и заключается в одновременном присоединении некоторого числа молекул к небольшой группе соседних позиций.

Механизм, описанный выше, приводит к образованию последовательности мономолекулярных слоев, что находится в соответствии с принципом послойного роста, выдвинутым в разделе I.1. Этот принцип, однако, является более общим, поскольку он не зависит ни от какого конкретного молекулярного механизма, как например, обсуждавшийся здесь механизм повторимого шага.

Механизм роста, изложенный выше, был разработан Беккером и Дерингом в количественную теорию в 1935 г. Были решены очень сложные задачи, для того чтобы дать единое аналитическое выражение для скорости роста. К сожалению, эта теория была разработана прежде, чем стало ясно, какую роль играет поверхностная диффузия. Поэтому непосредственной пользы от нее немного. Очевидно, что если рост может происходить только тогда, когда молекула непосредственно из газовой фазы точно попадает в положение повторимого шага, то только незначительная доля всех молекул, достигающих поверхности кристалла, может встраиваться в решетку. Это абсолютно противоречит тому факту, что значения коэффициента  $\alpha$  часто близки к единице.

2. В 1921 г. Фольмер и Эстерман получили результаты по росту кристаллов ртути, которые ясно указывали на существование поверх-

ностной адсорбции и диффузии. Они пришли к выводу, что молекулы, достигающие кристаллической поверхности, обычно не встраиваются в решетку кристалла сразу же. Сначала они адсорбируются, и в таком состоянии могут двигаться по поверхности и либо вновь испаряться, либо присоединяться к решетке в каких-либо подходящих точках.

Фольмер провел также довольно точные расчеты, которые показали, что молекулы в среднем успевают совершить очень большое число перемещений по поверхности, прежде чем они вновь испарятся. Физическая картина этого процесса следующая. Адсорбированная молекула рассматривается как занимающая узел решетки в вакантном слое над поверхностью. Находясь в узле решетки, молекула занимает положение с минимальной потенциальной энергией. Для того чтобы переместиться в следующий узел решетки, она должна преодолеть энергетический барьер.

Были проведены расчеты энергии в узле решетки, высоты энергетического барьера и энергии испарения с использованием закона взаимодействия  $1/r^6$  и с учетом взаимодействия с ближайшими соседями до четвертого порядка. Расчеты показали, что молекула совершает в среднем  $10^5$  скачков по поверхности, прежде чем снова испарится. Если это верно, то скорость роста кристаллов по механизму повторимого шага должна чрезвычайно сильно возрасти, поскольку адсорбированные молекулы с большой площади будут «питать» положение повторимого шага, а также способствовать образованию двумерного зародыша.

3. Однако даже если учесть вклад поверхностной диффузии, то и тогда не представляется возможным объяснить наблюдаемые скорости распространения слоев с помощью механизма повторимого шага. И еще менее можно объяснить скорость образования новых слоев механизмом двумерного зародышеобразования. Как было показано расчетами Франка, выражение для скорости роста с помощью этого механизма содержит множитель  $10^{-1200}$ .

Такие результаты, казалось бы, заставляли полностью отказаться от классической теории роста. Однако в 1949 г. Франк предложил механизм роста, который устранил трудности двумерного зародышеобразования, но сохранил многие черты старой теории. Франк показал, что если на грань кристалла выходит винтовая дислокация, то на поверхности образуется ступень. Если кристалл растет путем присоединения молекул к краю этой ступени, то пропадает надобность в двумерном зародышеобразовании, поскольку рассматриваемая ступень самосохраняется и продолжает присутствовать на грани до тех пор, пока линия дислокации пересекает поверхность. Ступень в процессе роста будет закручиваться в спираль с центром на выходе дислокации, и будет наблюдаться кажущееся вращение спирали по мере продвижения слоев.

Далее, поскольку витки спирали расположены на малом расстоянии друг от друга, то большая доля молекул, адсорбированных на поверхности, будет достигать ступени, прежде чем успеет вновь испариться. Это будет приводить к высоким значениям коэффициента  $\alpha$ .

4. Любая теория роста кристаллов должна принимать во внимание следующие факты:

- а) кристаллы имеют плоские грани;
- б) в случае роста из пара значения  $\alpha$  часто близки к единице;
- в) в определенных случаях величины  $\alpha$  падают до нуля при очень низких пересыщениях (закон роста высшего порядка).

Имея в виду, что значения  $\alpha$  близки к 1 необходимо рассмотреть поверхность кристалла, покрытую очень близко расположенными друг от друга стоками. Это можно осуществить простым способом, путем создания эшелона параллельных ступеней роста. Адсорбированные молекулы будут мигрировать с прилежащих участков поверхности к ступени, где они будут присоединяться к решетке. Это может происходить в любой точке на ступени. Молекулы будут также переходить и в обратном направлении: из ступени на поверхность. Скорость обмена молекулами между ступенью и поверхностью настолько велика, что плотность адсорбированных молекул на прилегающих к ступеням участках поверхности будет поддерживаться постоянной, имея равновесную величину  $N_{\infty}$  независимо от потока молекул в ступень.

Когда кристалл находится в равновесии со своим насыщенным паром, поверхностная плотность адсорбированных молекул везде равна  $N_{\infty}$ . Когда  $p > p_{\infty}$ , поверхностная плотность молекул между ступенями стремится увеличиться, и молекулы начинают диффундировать по поверхности к ступеням. Даже и в этом случае, если ступени расположены на малом расстоянии друг от друга, поверхностная плотность молекул не отличается заметно в любой точке от  $N_{\infty}$ . И можно показать, что скорость роста в этом случае дается выражением

$$J = \beta \chi \Delta p,$$

что является линейным законом роста.

Когда ступени отстоят далеко друг от друга, средняя поверхностная плотность молекул будет больше  $N_{\infty}$  и скорость роста будет  $< \beta \chi \Delta p$ . В конце концов, если расстояние между ступенями очень велико, скорость роста будет стремиться к нулю, поскольку адсорбированные молекулы будут испаряться вновь, прежде чем успеют достигнуть ступени. Таким образом, при этом механизме распространения слоев происходит с такими скоростями, что может удовлетворить как условию б), так и в).

Чтобы сохранялась плоская поверхность, необходимо, чтобы кристалл рос путем распространения слоев постоянной толщины, и эта толщина должна быть много меньше расстояния между ступенями. Скорость роста должна зависеть только от скорости образования новых ступеней, а не от скорости их распространения при условии, что она достаточно велика, чтобы сохранялась плоскогранность кристалла. Однако согласно теории спирального роста скорость образования ступеней сама определяется скоростью их распространения. Действительно, эшелон слоев образуется при разрастании спирали, которая автоматически образует слои со

скоростью, равной скорости распространения слоев. Теория спирального роста, следовательно, удовлетворяет условиям б) и в) лишь при том условии, что кривизна спирали в центре есть возрастающая функция  $\Delta p$ . Ни один механизм из предложенных до сих пор, кроме механизма спирального роста, не мог привести к образованию ступеней в точности со скоростью  $[\chi \Delta p / a]$ , что необходимо, чтобы получить значение  $\alpha = 1$  при высоких  $\Delta p$ .

5. Количественная кинетическая теория роста кристаллов Бартона, Кабреры и Франка состоит, по существу, из двух частей. В первой части скорость продвижения параллельных ступеней как результат адсорбции и поверхностной диффузии выражается уравнением (VI.36):

$$J = \frac{\text{th}(y_0 / \sqrt{2} x_s)}{y_0 / \sqrt{2} x_s} \beta \chi \Delta p.$$

Это уравнение выражает поток роста, связанный с движением параллельных ступеней, разделенных расстоянием  $y_0$ , которые питаются за счет поверхностной диффузии. Уравнение приводится к более простой форме для двух специальных случаев:

а) для малых  $y_0$

$$J \rightarrow \beta \chi \Delta p,$$

что является обычным линейным законом роста. Если  $y_0$  уменьшается с увеличением пересыщения, то линейный закон роста будет осуществляться при высоких пересыщениях;

б) для больших  $y_0$

$$J \rightarrow \text{const} (\Delta p)^2$$

при условии, что  $y_0$  полагается обратно пропорциональным  $\Delta p$ . Это закон роста высшего порядка, который справедлив при малых пересыщениях.

Эти результаты подобны полученным из качественной модели раздела VI.21. Теория до сих пор касается лишь параллельных ступеней, и никак не связана с механизмом спирального роста.

Вторая часть теории (разделы VI.31—VI.35) касается величины  $y_0$ , которая рассчитывается в предположении, что эшелон ступеней образуется с помощью механизма спирального роста. Частота прохождения ступеней, как показано, прямо пропорциональна  $\Delta p$  при малых пересыщениях. Уравнения (VI.38) и (VI.39) снова приложимы при больших и малых пересыщениях. Вдобавок получено значение константы в уравнении (VI.39) (см. уравнение VI.53).

6. Известно, что грани многих типов кристаллов остаются плоскими даже при значительных изменениях пересыщения вдоль грани кристалла. Следовательно, в любой теории роста локальная скорость роста должна быть независимой от локального пересыщения, и только общая скорость роста грани должна определенным образом зависеть от пересыщения. Что же касается механизма роста Бартона, Кабреры и Франка, то, по-видимому, единственным способом, при котором может сохраниться плоская поверхность, является рост

в условиях обслуживания всей грани кристалла единичной спиральной системой слоев, которые должны распространяться с такой скоростью, что скорость роста грани будет однородной, независимо от локального пересыщения. В то же время теория предполагает, что при определенных условиях рост за счет единичной спирали не может быть однородным и будет зависеть от локального пересыщения. Могут также в любом случае существовать сомнения, действительно ли грани кристаллов в обычных условиях растут за счет только одной спирали. По-видимому, необходимо как-то урегулировать теорию дислокационно-спирального роста с требованием плоскогранного роста кристаллов.

7. Многие наблюдения роста ионных кристаллов из водных растворов, а также и многие другие работы показывают, что кристаллы очень часто растут путем распространения замкнутых петель ступеней из одной точки на поверхности, причем ступени имеют высоту, кратную многим молекулам. Другие работы приводят к выводу, что скорость роста кристаллов зависит от степени их несовершенства, и тем больше, чем больше дефектность кристалла (например, количество дислокаций).

Поскольку ясно, что одна точка на кристаллической грани отличается от другой лишь дефектной структурой, то распространение слоев из одной точки на поверхности предполагает, что в этой точке концентрация дефектов должна быть особенно велика, и что степень дефектности должна определять скорость образования новых слоев, а следовательно, и скорость роста. Изменчивость скорости роста может быть получена на основе механизма спирального роста, если предположить, как это сделали Бартон с сотрудниками в 1951 г., что существуют группы дислокаций, в которых дислокации одного знака находятся друг от друга на расстоянии, меньшем  $2r_c$ , где  $r_c$  — радиус кривизны в центре спирали. Если расстояние между дислокациями больше, то их активность не увеличивается.

8. В разделе VI.43 даны выводы по теориям роста кристаллов.

9. Бартон с сотрудниками пытались показать, что мономолекулярная ступень на кристаллической грани будет содержать очень большое количество изломов. Изломы позволяют молекулам присоединяться к ступени по всей ее длине. В качестве доказательства этого устанавливается присутствие большого количества изломов на ступени при равновесии, хотя существование большого количества изломов на растущей ступени не установлено. Даже несмотря на это идея о том, что молекулы могут присоединяться к ступени в любой ее точке, должна быть принята, чтобы объяснить высокие значения коэффициента  $\alpha$ , реально наблюдаемые для многих кристаллов.

10. В разделах VI.47—VI.53 обсуждаются три аспекта поверхностной диффузии. Во-первых, приведено доказательство уравнения (VI.58)

$$D = a^2 v_a / 2,$$

основанное на рассмотрении локального молекулярного механизма диффузии. Во-вторых, обсуждается проблема нестационарной

диффузии по аналогии с задачей «случайных перемещений» — диффузия рассматривается как случайное движение индивидуальных молекул. В-третьих, показано, что уравнение, выведенное с помощью механизма случайных перемещений, приводит к уравнению диффузии в частных производных — к закону Фика. Это показывает, что рассмотрение движения молекул как случайных перемещений приводит к тому же результату, что и закон Фика, трактующий диффузию как непрерывный процесс.

11. В разделах VI.54—VI.57 рассмотрены дальнейшие детали, относящиеся к теории спирального роста. Часто сообщается, что кристаллы растут за счет распространения из одной точки ступеней, имеющих форму замкнутых петель. Бартон с сотрудниками показали, что это может быть связано с выходом на грань пары винтовых дислокаций противоположного знака. Противоположно закрученные спирали дают последовательность замкнутых петель. Обсуждаются также методы расчета  $D$  и  $x_s$ .

12. Есть основания полагать, что рост из раствора и расплава подобен росту из пара.

13. Предполагают, что если вращение молекул в конденсированной фазе ограничено телесным углом  $\omega$ , то только те молекулы пара могут конденсироваться при столкновении с поверхностью, ориентация которых лежит в пределах этого телесного угла. Остальные молекулы отражаются. Отсюда следует, что  $\beta = \omega/4\pi$ . Величину  $\omega/4\pi$  приравнивают также «отношению свободных углов»  $\delta$ , где  $\delta = Z_{rot}^c/Z_{rot}^g$ , т. е. является отношением вращательных сумм состояний твердой и газовой фаз. Возможность такой связи между  $\beta$  и  $\delta$  получает некоторое подтверждение из того факта, что статистико-механическое выражение для давления насыщенного пара содержит  $\delta$  в качестве множителя. Эта связь также была получена рядом авторов на основе теории переходного состояния. Уайли применил это соотношение к жидкостям (гл. VII).

14. В расчетах, цитируемых Фольмером, Пельцер исходил из оценки суммы состояний молекул на поверхности твердой фазы, предполагая, что потенциальная энергия на границе твердого тела (с внутренней ее стороны) равна потенциальной энергии молекул в насыщенном паре, с которым твердая фаза контактирует. Используя сумму состояний, он рассчитал среднюю скорость прохождения молекул через границу в пар и нашел, что она равна числу столкновений молекул насыщенного пара с поверхностью. Однако, чтобы прийти к этому заключению, нет необходимости вычислять сумму состояний. Действительно, если потенциальная энергия молекул внутри границы и в насыщенном паре равны, то плотности и скорости молекул в этих двух точках также равны. Отсюда скорость движения молекул через границу твердой фазы наружу будет равна числу столкновений молекул насыщенного пара с поверхностью.

Это, конечно, приводит к заключению, что  $\alpha = 1$ , хотя ясно, что это заключение вытекает из природы принятой физической модели, а не из расчетов методами статистической механики.

## ПРИЛОЖЕНИЕ VI.1. ВИЦИНАЛЬНЫЕ ГРАНИ

Этот вопрос обсуждался Майерсом [Miers, 1902]. Если измерять на гониометре углы главных граней хорошо выращенного кристалла, то оказывается, что иногда они в точности равны углам, которые определяют индексами Миллера этих граней, в пределах нескольких угловых минут. Однако это не всегда так, иногда грани отклоняются от правильного положения до  $20'$ . С точки зрения механизмов роста, рассмотренных в этой главе, такие отклонения не вызывают удивления. Насколько грань будет действительно плоской, зависит, как это было показано, от отношения высоты ступеней к интервалу между ступенями (раздел I.1). Только если это отношение очень мало, грань будет истинно плоской. С увеличением отношения положение грани будет прогрессивно отклоняться от положения, диктуемого ее индексами Миллера.

Явление вицинальных граней описывается Майерсом следующим образом: «Но многие кристаллы имеют гладкие плоские грани, которым нельзя приписать простых индексов. Они не могут быть никоим образом игнорированы или приписаны неправильному росту. Они симметричны в соответствии с симметрией кристалла и замещают простые формы, которые имели бы низкие индексы».

Майерсом же описан случай флюорита, который является кубическим кристаллом. Каждая кажущаяся грань куба замещена очень плоской четырехгранной пирамидой, основание которой — грань куба. Вершина пирамиды очень слабо выдается над основанием, так что четыре грани составляют с основанием углы около  $30'$ . Вершина пирамиды вовсе не обязательно и даже, как правило, не находится в центре грани куба. Она может лежать где угодно на грани. Как следствие этого углы, составляемые четырьмя гранями с плоскостью основания не одинаковы.

Итак, на грани куба имеются четыре вицинальные грани, это соответствует факту, что грань куба имеет ось симметрии четвертого порядка. Если, однако, рассматривать грань октаэдра кубического кристалла, на ней будут три вицинальные грани, соответствующие оси симметрии третьего порядка. Таким образом, действительно оказывается, что вицинальные грани соответствуют симметрии той грани, которую они замещают. Согласно Майерсу, это свойство имеет большое значение для определения класса, к которому принадлежит данный кристалл или минерал.

Углы вицинальных граней не постоянны, а меняются от одного кристалла данного вещества к другому. Они не постоянны даже на одном и том же кристалле, но меняются в процессе роста.

Эти свойства вицинальных граней целиком совместимы с предварительным объяснением, данным в первом абзаце настоящего приложения. Возьмем случай грани куба. Необходимо только предположить, что грань растет путем распространения слоев из какой-либо одной фиксированной точки на грани. Эта точка может располагаться где угодно, не обязательно в центре грани. Тогда ступени роста будут зародиться в этой точке и распространяться к краям грани. В результате образуется пирамида роста, грани которой будут составлять с плоскостью основания углы, зависящие от отношения высоты ступеней к интервалу между ними. Часто наблюдается, что хотя ступени роста округлые или неправильной формы, обычно они все же принимают форму, отражающую симметрию граней. Например, в случае флюорита ступени везде параллельны ребрам куба, так что любой слой имеет квадратную или прямоугольную форму. В результате этого и образуются наблюдаемые четырехгранные пирамиды.

Тот факт, что часто наблюдаются грани кристаллов, положение которых в точности соответствует их индексам Миллера, и которые, следовательно, не являются вицинальными, показывает, что интервал между ступенями часто очень велик по сравнению с высотой ступеней. Хотя выше мы говорили об углах вицинальных граней, однако имеются свидетельства того, что вицинальные грани сами не обязательно плоские и что угол между вицинальной гранью и основанием может быть различным в разных участках грани. Это также полностью совместимо с трактовкой вицинальных граней, данной выше, поскольку интервал между ступенями может меняться в разных частях грани.

Согласно Майерсу, простым способом обнаружения вицинальных граней является наблюдение точечных рефлексов от грани. Если имеются четыре вицинальные грани, будут наблюдаться четыре рефлекса.

**VII.1. Содержание.** В этой главе рассматривается целый ряд изолированных вопросов, которые по своему содержанию не могли быть включены в предыдущие главы. Однако это вовсе не подразумевает, что они имеют меньшую важность, чем предметы, обсуждавшиеся ранее. Основные вопросы, рассматриваемые в этой главе, следующие.

VII.2—VII.11. Теория скорости испарения жидкостей.

VII.12—VII.18. Определение  $\alpha$  для веществ, имеющих высокое давление паров.

VII.19—VII.24. Данные по испарению жидкостей.

VII.25—VII.29. Образование поликристаллических агрегатов.

VII.30—VII.45. Определение  $\alpha$  для процессов роста из пара и испарения при низких пересыщениях.

VII.46—VII.57. Рост кристаллов из растворов.

VII.58—VII.67. Рост из расплава.

VII.68—VII.70. Металлы.

VII.71—VII.74. Торможение роста и двумерное зародышеобразование.

VII.75—VII.77. Примеси.

VII.78—VII.90. Неправильный рост.

VII.91—VII.103. Выращивание монокристаллов.

VII.104—VII.124. Промышленная массовая кристаллизация.

VII.125—VII.126. Полимеры.

Приложение VII.1. Рост усов.

### ТЕОРИЯ СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

**VII.2. Отношение свободных углов.** Обычно принимается, что при росте кристаллов молекулы могут присоединяться к решетке в определенных точках поверхности. В случае жидкостей, однако, молекулы могут присоединяться к жидкости в любой точке. Процесс, следовательно, прямой, а не двухстадийный, и отсюда  $\alpha \equiv \beta$ .

Для твердых тел многие исследователи, работающие в этой области, предполагали, что  $\beta$  можно приравнять к  $\delta$ , отношению свободных углов, и в следующих разделах мы рассмотрим конкретный метод для определения  $\delta$ . В разделах VII.8—VII.11 мы проведем сопоставление рассчитанных значений  $\delta$  и экспериментальных величин  $\alpha$ , полученных Уайли.

**VII.3. Метод Кинкайда и Эйринга для расчета отношения свободных углов  $\delta$ .** Согласно Кинкайду и Эйрингу (Kincaid, Eyring, 1938), величину  $\delta$  можно определить по формуле

$$\delta = \frac{kT}{p} \cdot \frac{\exp(-\lambda/kT)}{Z_{\text{conf}}}, \quad (\text{VII.1})$$

которая выводится следующим образом. Химический потенциал жидкости  $\mu^L$ , согласно Фаулеру и Гуггенгейму [Fowler, Guggenheim, 1939, стр. 328, уравнение 804,4], дается выражением

$$\mu^L = -kT \ln (Z_{tr} Z_{rot}^L Z_i^L Z_{conf}) + \varepsilon^L - kT + pv. \quad (\text{VII.2})$$

Это уравнение можно сравнить с соответствующим уравнением для кристалла [Fowler, Guggenheim, 1939, стр. 181]:

$$\mu^c = -kT \ln (Z_{tr} Z_{rot}^c Z_i^c Z_{conf}) + \varepsilon^c + pv. \quad (\text{VII.3})$$

Видно, что оба выражения отличаются друг от друга членом  $-kT$ , который имеется в первом выражении и отсутствует во втором. На это уравнение мы уже ссылались в разделе VI.62.

**VII.4.** Химический потенциал пара  $\mu^G$  равен

$$\mu^G = -kT \ln (Z_{tr} Z_{rot}^G Z_i^G V^G) + \varepsilon^G, \quad (\text{VII.4})$$

где  $G$  — паровая фаза;  $L$  — жидкая фаза;  $c$  — кристалл;  $Z_{tr}$  — поступательная сумма состояний, равная  $(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$ ;  $Z_{rot}$  — вращательная сумма состояний;  $Z_i$  — сумма состояний, соответствующая внутренним степеням свободы;  $Z_{conf}$  — так называемая конфигурационная сумма состояний для жидкой фазы, равная

$$\int_0^\infty \exp(-\varepsilon/kT) dv,$$

где  $v$  — объем, а интегрирование производится по всему объему, доступному молекуле.

Если считать, что молекула находится в симметричном силовом поле, то этот интеграл можно переписать в виде

$$\int_0^\infty \exp(-\varepsilon/kT) 4\pi r^2 dr,$$

где  $r$  — расстояние от равновесного положения, для которого потенциальная энергия имеет минимум;  $\varepsilon^G$  — потенциальная энергия в паровой фазе;  $\varepsilon^L$ ,  $\varepsilon^c$  — потенциальные энергии для равновесных положений в конденсированных фазах;  $V^G$  — полный объем на молекулу в паровой фазе;  $v$  — полный объем на молекулу в конденсированной фазе;  $\lambda$  — скрытая теплота испарения.

**VII.5.** При равновесии  $\mu^L = \mu^G$ , в соответствии с уравнениями (VII.2) и (VII.4) получим

$$kT \ln \frac{Z_{conf}^L Z_{rot}^L}{Z_{rot}^G V^G} = \varepsilon^G + kT - \varepsilon^L - pv. \quad (\text{VII.5})$$

Правая часть этого уравнения приблизительно равна скрытой теплоте испарения  $\lambda$ , и уравнение (VII.5) можно переписать в виде

$$\delta = \frac{Z_{rot}^L}{Z_{rot}^G} = \frac{kT}{p} \cdot \frac{\exp(-\lambda/kT)}{Z_{conf}}. \quad (\text{VII.6})$$

Это и есть уравнение (VII.1), которое мы собирались вывести.

Эта формула была получена Кинкайдом и Эйрингом [Kincaid, Eyring, 1938], которые основывались на работе Эйринга и Хиршфельдера [Eyring, Hirschfelder, 1937]. Обсуждение последней работы было дано Глестоном [Glasston, 1944, стр. 471].

**VII.6. Величина конфигурационной суммы состояний  $Z_{\text{conf}}$ .** Кинкайд и Эйринг [Kincaid, Eyring, 1938] рассмотрели различные методы расчета этой величины. В некоторых из них просто предполагалось, что  $Z_{\text{conf}}$  равно свободному объему жидкости. Свободный объем равен полному объему жидкости минус полный объем, действительно занимаемый молекулами, деленному на общее число молекул, т. е. это незанятый объем в расчете на молекулу. Величина

$$Z_{\text{conf}} = \int_0^{\infty} \exp(-\varepsilon/kT) dV \quad (\text{VII.7})$$

имеет, очевидно, размерность объема, и поэтому иногда ее называют «свободным объемом». Некоторые авторы приравнивают эту величину к истинному свободному объему, определенному выше.

**VII.7.** Один из главных методов для измерения свободного объема, который обсуждали Кинкайд и Эйринг, связан со скоростью прохождения звука в жидкости. Прохождение звука через свободный объем жидкости происходит по тому же механизму, что и в газе, но прохождение звука через сами молекулы рассматривается как происходящее почти мгновенно. Следовательно, считается, что измерение скорости звука дает оценку относительных величин — свободного объема и объема, занятого молекулами, откуда можно рассчитать и сам свободный объем.

Эта теория дает для величины свободного объема на молекулу следующее значение:

$$\frac{v}{u'^3} \left( \frac{RT\gamma}{M} \right)^{3/2},$$

где  $u'$  — скорость звука в жидкости;  $\gamma$  — отношение теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме;  $M$  — молекулярный вес [Glasstone, 1944, стр. 469].

Зная величину свободного объема, определенную таким способом, можно рассчитать величину  $\delta$  по уравнению (VII.6), полагая при этом, что  $Z_{\text{conf}}$  равно свободному объему.

**VII.8.  $\alpha$  и  $\delta$  для жидкостей (Уайли).** Ни одна из рассмотренных выше теорий, устанавливающих связь между  $\alpha$  и  $\delta$ ,  $\delta$  и свободным объемом, свободным объемом и скоростью звука, не является достаточно убедительной. Мы бы и не приводили их здесь, если бы не опубликованные Уайли [Wyllie, 1949] замечательные экспериментальные подтверждения некоторых значений  $\alpha$ , рассчитанных этими способами.

Уайли рассчитал значения свободного объема для ряда жидкостей с помощью одного из методов Кинкайда и Эйринга. Он, очевидно,

применял метод скорости звука, хотя не сообщает ни использованных величин, ни их источников, ни каких-либо деталей метода расчета. Затем он рассчитывал величину  $\delta$  из значений свободного объема по уравнению (VII.6), а затем приравнял  $\delta$  коэффициенту испарения  $\alpha$ . Результаты представлены в табл. VII.1.

**VII.9.** Прежде всего мы рассмотрим шесть значений величины  $\delta$ , рассчитанных Уайли (колонка 5). Он сравнивал их с экспериментальными значениями  $\alpha$  (колонка 2). Совпадение, как видно, замечательное. Против этого совпадения нужно, однако, возразить, что все исследованные жидкости имели высокое давление паров при температурах опытов. Как будет показано в разделах VII.12—VII.18, определение скоростей испарения таких веществ — дело чрезвычайно трудное. В этих экспериментах давление паров меняется от 5 до 76 мм рт. ст. Экспериментальный метод Баранаева [1939], которому принадлежит большинство экспериментальных результатов, вовсе не дает оснований полагать, что эти трудности были удовлетворительно преодолены.

**VII.10.** Мортенсен и Эйринг [Mortensen, Eyring, 1960] провели дальнейшие расчеты  $\delta$  для тех же веществ, используя четыре разных метода. В табл. VII.1 значения  $\delta_1$  получены по методу Кинкайда и Эйринга \*, а  $\delta_2$ ,  $\delta_3$  и  $\delta_4$  — тремя другими методами. Согласие между величинами, полученными этими разными методами, довольно хорошее, так же как и согласие этих величин с экспериментальными результатами.

Хейдигер и Бодар [Heidiger, Boudart, 1962] измерили  $\alpha$  для испарения глицерина. Они рассчитали значение двумя разными методами, один из которых дал очень близкое согласие с экспериментом.

**VII.11.** Наконец, Баранаев рассчитал  $\alpha$  своим собственным методом, согласно которому величина  $\alpha$  зависит от энергии активации. Для жидкостей, имеющих симметричные молекулы, отношение поверхностной энергии к энергии испарения равно приблизительно 0,45. Для жидкостей с несимметричными молекулами это отношение меньше, и Баранаев утверждает, что разница связана с ограничением вращения. Из уменьшения этого отношения ему удалось рассчитать значение энергии активации, а отсюда —  $\alpha$ . Результаты расчетов Баранаева даны в последней колонке табл. VII.1. Сходимость с экспериментом почти такая же хорошая, как и для результатов Уайли.

Резюмируем: значения  $\alpha$  были рассчитаны, исходя из двух совершенно различных теорий, ни одна из которых не является сама по себе достаточно убедительной. Обе серии результатов, как оказалось, очень хорошо совпали с известными экспериментальными данными, точность которых тоже сомнительна. При таких условиях оценку значения этих совпадений приходится отложить до получения дальнейших экспериментальных данных при помощи более точной методики.

\* С использованием скорости звука. — Прим. автора.

ТАБЛИЦА VII.1. СРАВНЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ  $\alpha$  С ВЫЧИСЛЕННЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ  $\delta$ 

Вещество	$\alpha_{\text{эксп}}$	Температура во время эксперимента, °C	Наблюдатель	$\delta_{\text{вычисл}}$ (по данным Уайли)	Температура при расчетах, °C	$\delta$ , рассчитанные Мортенсеном и Эйрингом [Mortensen, Eyring, 1960] при 0° C				$\alpha_{\text{расч}}$ (по данным Баранаева)*
						$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta_4$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CCl <sub>4</sub>	1	0	Разные	1	0	1,02	1,0	1,0	1,0	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,9	6		>0,85	6	0,86	0,70	0,74	1,42	0,7
CHCl <sub>3</sub>	0,16	2		0,54	2	0,26	0,25	0,20	0,22	0,2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,02	0	Баранаев [1939]	0,018	0	0,019	0,021	0,053	0,064	0,02
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	0,037	5		0,048	0	0,034	0,078	0,14	0,20	0,02
CH <sub>3</sub> OH	0,045 **	-3								0,04
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CH <sub>3</sub>	0,45 } 0,83 }	7 }				0,6				0,6
H <sub>2</sub> O	0,036— } -0,04 }	10—30	Mackey, Alty [1935]	0,04		0,17	0,11	0,067	0,17	
Глицерин	0,05	19	Heidiger, Boudart [1962]	0,015 *** и 0,046						

\* См. раздел VII.11.

\*\* Делоне с соавторами пересчитали это значение для CH<sub>3</sub>OH  $\alpha = 0,016$ .

\*\*\* Данные Хейдижера и Бодара.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ  $\alpha$  ДЛЯ ВЕЩЕСТВ,  
ОБЛАДАЮЩИХ ВЫСОКИМИ ДАВЛЕНИЯМИ  
ПАРОВ**

**VII. 12. Расчет температурного градиента на поверхности.** В прошлом можно было определять величины  $\alpha$  с достаточной точностью лишь для веществ, имеющих низкое давление паров. Но точность определения  $\alpha$  быстро падает с увеличением абсолютных скоростей конденсации или испарения. Поэтому значения  $\alpha$  для веществ, обладающих высоким давлением паров, определялись с большим трудом и имеют сомнительную точность. Пояснить это положение можно с помощью следующих расчетов. Они в большей степени относятся к жидкостям, чем к твердым фазам благодаря более высокому давлению паров жидкостей.

По уравнению (I.7) молекулярный поток  $J$  равен

$$J = \alpha \chi (p - p_{\infty}) = \alpha \chi \Delta p. \quad (\text{VII.8})$$

Если рассматривать испарение или конденсацию жидкости или твердой фазы, то поток скрытой теплоты, поглощаемой на поверхности, будет равен

$$J\lambda = \alpha \lambda \chi \Delta p, \quad (\text{VII.9})$$

где  $\lambda$  — скрытая теплота испарения в расчете на молекулу.

Полагая, что эта теплота подводится к поверхности через жидкую или твердую фазу, можно поток скрытой теплоты приравнять к  $\kappa (dT/dx)_s$ , где  $\kappa$  — теплопроводность, а  $(dT/dx)_s$  — температурный градиент по нормали к поверхности конденсированной фазы. Следовательно,

$$\left( \frac{dT}{dx} \right)_s = \frac{\alpha \lambda \chi \Delta p}{\kappa} \quad (\text{VII.10})$$

дает температурный градиент на поверхности как функцию от  $\Delta p$ .

**VII.13.** Величину  $\Delta p = p - p_{\infty}$  можно назвать движущей силой процесса испарения или конденсации, где  $p$  — реальное давление в паровой фазе, а  $p_{\infty}$  — давление насыщенных паров конденсированной фазы при температуре  $T_s$  — реальной температуре на поверхности в данный момент времени. Но движущую силу можно также выразить через

$$\Delta T^* = T_s - T^*, \quad (\text{VII.11})$$

где  $T^*$  — температура, при которой жидкость находилась бы в равновесии с паром при давлении  $p$ .

По уравнению Клаузиуса—Клапейрона для малых величин  $\Delta p/p_{\infty}$  мы можем написать

$$\Delta p = \{\lambda p_{\infty} / (RT^2)\} \Delta T^*, \quad (\text{VII.12})$$

так что

$$\left( \frac{dT}{dx} \right)_s = \frac{\alpha \lambda \chi}{\kappa} \cdot \frac{\lambda p_{\infty} \Delta T^*}{RT^2} \quad (\text{VII.13})$$

или

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_s = h \Delta T^*, \quad (\text{VII.14})$$

где

$$h = \frac{\alpha \lambda^2 \chi p_\infty}{\kappa R T^2}, \quad (\text{VII.15})$$

**VII.14.** Эти уравнения мы применим к жидкости, имеющей коэффициент  $\alpha = 1$ , а в других отношениях обладающей свойствами воды. Прежде всего будем считать, что жидкость претерпевает свободное испарение (т. е.  $p = 0$ ) при постоянной температуре на поверхности  $22^\circ \text{C}$ . При этой температуре  $p_\infty$  для воды равно  $19 \text{ мм рт. ст.}$  Мольная скрытая теплота испарения равна  $10\,250 \text{ кал/моль}$  и  $\kappa = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ кал} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Тогда по уравнению (VII.10) получим, что

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_s = 116\,000^\circ \text{C} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Следовательно, ошибка  $0,01 \text{ мм}$  в положении датчика температуры на поверхности жидкости даст погрешность в  $116^\circ \text{C}$  в определении температуры поверхности. Отсюда следует, что для такой жидкости правильное определение  $\alpha$  чрезвычайно затруднено, особенно в тех случаях, когда, как это часто делается, температура поверхности жидкости определяется с помощью термопары.

**VII.15.** Литературные данные дают значение  $\alpha$  для воды, равное  $10^{-2}$ . Даже при таком значении  $\alpha$  температурный градиент на поверхности равен  $1160^\circ \text{C/см}$ . Но если метод измерения  $\alpha$  не может дать точных результатов даже при  $\alpha$ , близкой к 1, то любые результаты, дающие более низкие значения  $\alpha$  будут, конечно, подозрительными, поскольку они могут быть связаны с тем, что метод не способен измерить более высокие величины  $\alpha$ .

Однако конвективное перемешивание будет снижать вычисленные выше величины температурного градиента в большей или меньшей степени в зависимости от обстоятельств.

**VII.16. Нестационарные эксперименты.** В любых экспериментах по определению  $\alpha$  при высоких скоростях испарения возникают значительные трудности в поддержании поверхности при постоянной температуре. Следовательно, стоит обсудить возможность проведения нестационарных экспериментов, подобных выполненным Хейдигером и Бодаром [Heidiger, Boudart, 1962]. Вновь рассмотрим опыт с жидкостью, обсуждавшейся выше (в разделе VII.14). Пусть жидкость первоначально находится в равновесии со своим насыщенным паром при температуре  $22^\circ \text{C}$  и давлении  $p_{\infty 0}$ . Пусть затем при  $t = 0$  давление паров внезапно понижено на небольшую величину  $\Delta p_0 = p_{\infty 0} - p_0$ , после чего оно поддерживается постоянным при новом значении  $p_0$ . Мы зададимся теперь вопросом, как меняется во времени движущая сила  $\Delta T^* = T_s - T^*$ , где  $T^*$  — температура насыщения, соответствующая давлению  $p_0$ , она остается все время постоянной;  $T_s$  — реальная температура поверхности, которая падает,

пока не достигнет величины  $T^*$ . Пусть  $\Delta T_0^*$  будет начальным значением  $\Delta T^*$ , соответствующим  $\Delta p_0$ .

**VII.17.** Эта задача по типу совершенно аналогична задаче о расчете температуры на поверхности твердого тела, которое первоначально поддерживалось при одинаковой температуре  $T_{s0}$ , а затем начало охлаждаться с поверхности путем конвективного теплообмена с окружающей средой, находящейся при постоянной температуре  $T^*$ , с  $\Delta T^* = T_s - T^*$ , где  $T_s$  — температура поверхности.

Дифференциальное уравнение, описывающее этот процесс, следующее:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (\text{VII.16})$$

где  $T = T(x, t)$  — температура как функция времени  $t$  и расстоянии  $x$  от поверхности жидкости, и

$$\left( \frac{\partial T_s}{\partial x} \right)_s = h \Delta T^* \quad (\text{VII.17})$$

в соответствии с уравнением (VII.14), приведенным выше. Карслоу и Егер [Carslaw, Jaeger, 1959] на стр. 71 своей работы приводят уравнение (1), которое является решением уравнений (VII.16) и (VII.17) и дает  $T$  как функцию от  $x$  и  $t$ . Тогда при  $x = 0$  температура на поверхности  $T_s$  дается выражением

$$\frac{\Delta T^*}{\Delta T_0^*} = \frac{T_s - T^*}{T_{s0} - T^*} = \exp(h^2 \kappa t) \operatorname{erfc} \left[ h (\kappa t)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (\text{VII.18})$$

Для воды при  $22^\circ \text{C}$  и  $\alpha = 1$  величина  $h$  [уравнение (VII.15)] равна 7300. Решив уравнение, получим следующие численные значения  $\frac{\Delta T^*}{\Delta T_0^*}$  в зависимости от времени  $t$ :

$\frac{\Delta T^*}{\Delta T_0^*}$	$t, 10^{-6} \text{ сек}$	$\frac{\Delta T^*}{\Delta T_0^*}$	$t, 10^{-6} \text{ сек}$
0,9	0,13	0,4	16
0,8	0,53	0,3	33
0,7	1,6	0,2	90
0,6	4	0,1	400
0,5	7,5	0,05	2000

Здесь  $\frac{\Delta T^*}{\Delta T_0^*}$  — доля движущей силы, которая остается по истечении времени  $t$ .

Из приведенных данных видно, что через  $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$  сохраняется лишь 50% первоначальной движущей силы, а через  $4 \cdot 10^{-4} \text{ сек}$  — только 10%. Эти цифры еще раз показывают, какие трудности могут встретиться при попытках измерения значений  $\alpha$  для жидкостей или твердых тел — на этот раз нестационарным методом.

**VII.18.** Таким образом, для веществ, обладающих высоким давлением паров, трудности измерения  $\alpha$  связаны с большими значениями потоков, а также с очень низкой теплопроводностью многих жидкостей и твердых тел. В целом ряде экспериментов делались попытки

уменьшить величины потоков, используя очень низкие движущие силы, т. е. работая очень близко к насыщению. Сомнительно, однако, что это намного облегчит дело. Хотя ошибки в определении температуры поверхности при этом и уменьшаются, отношение их к величине движущей силы может остаться неизменным\*.

Однако в случае металлов гораздо более высокая их теплопроводность сильно снижает эти трудности, и именно этим можно объяснить, по крайней мере отчасти, что очень большая доля данных по росту из пара относится к твердым металлам.

В случае жидкостей с высоким давлением паров кажется вероятным, что перемешивание может иметь решающее влияние на снижение поверхностного температурного градиента. Экспериментальные данные, приведенные ниже, дают основание полагать, что это в действительности так.

### ДАННЫЕ ПО ИСПАРЕНИЮ ЖИДКОСТЕЙ

**VII. 19. Значения  $\alpha$  для испарения жидкостей.** Эта книга посвящена главным образом твердым фазам. Но тесная связь между теориями испарения жидкостей и твердых тел, как это видно, например, из теории Уайли, заставляет нас рассмотреть и жидкости и обсудить некоторые относящиеся к ним экспериментальные данные. Величины  $\alpha$  для испарения ряда жидкостей собраны в табл. VII.2 (данные для жидкостей с низким давлением паров) и табл. VII.3 (данные для жидкостей с высоким давлением паров). Для веществ в табл. VII.2 величины  $\alpha_e$  получены при свободном испарении. Для веществ же в табл. VII.3 значения  $\alpha_e$  во многих случаях получены при промежуточных недосыщениях — это обычно делается, чтобы понизить величину результирующего потока.

Многие из данных этих таблиц заимствованы у Пауля [Paul, 1962], Накке и Странского [Knascke, Stranski, 1956]. В последней работе дано также детальное описание экспериментальных методов.

Величины  $\alpha$ , очевидно, равны или очень близки к единице для всех веществ, приведенных в табл. VII.2. Единственным исключением является глицерин, для которого даются два значения  $\alpha = 0,05$ . Для жидкостей с высоким давлением паров, собранных в табл. VII.3, приводимые значения  $\alpha$  в большинстве случаев значительно меньше единицы, при этом более половины жидкостей имеет  $\alpha$  менее 0,05. Эти данные ниже будут рассмотрены с разных точек зрения (см. разделы VII.20—VII.23).

**VII. 20. Значения  $\alpha$  зависят от абсолютного давления паров.** В табл. VII.2 включены вещества с низкими давлениями паров, а в табл. VII.3 — с высокими. Иначе говоря, жидкости из табл. VII.2 изучались при температурах значительно ниже их температуры кипения, а жидкости из табл. VII.3 — вблизи их точки кипения. Отсюда можно сделать вывод, что значения  $\alpha$  могут уменьшаться

---

\* Правда, это может уменьшить трудности другим путем, например, уменьшением падения давления, когда пары должны проходить через трубки ограниченного диаметра, или предотвращением замерзания жидкости. — *Прим. автора.*

ТАБЛИЦА VII.2.  $\alpha_e$  ДЛЯ ЖИДКОСТЕЙ С НИЗКИМ ДАВЛЕНИЕМ ПАРОВ

Номера анализов	Вещество (в скобках температура кипения, °C)	Литературный источник	Температура, °C	$\alpha_e$	Примечание
1	2-Этилгексилфталат	Hickmann, Trevoу, 1952	100—180	1,0	Метод истечения
2	2-Этилгексилсебацат	Hickmann, Trevoу, 1952	100—180	1,0	То же
3	<i>n</i> -Дибутилфталат (340)	Birks, Bradley, 1949	40—95	1,0	Статическая капля
4	Тригептилметан	Bradley, Waghorn, 1951	25—35	0,95—1,0	То же
5	Тридецилметан	Bradley, Waghorn, 1951	25—35	0,96—1,0	»
6	<i>n</i> -Октадекан (317)	Bradley, Shellard, 1949	30	1,0	
7	Глицерин (290)	Wyllie, 1949	18	0,05	Статический метод
8	Глицерин	Trevoу, 1953	18—75	1,0 ± 0,1	Метод истечения
9	Глицерин	Heidiger, Boudart, 1962	14—25	0,05	Статический метод
10	Ртуть (327)	Volmer, Estermann, 1921	-39—+59	1,0	Статическая пленка
11	Калий (760)	Neumann, 1954	66—119	0,89—0,95	Статическая капля
12	SnCl <sub>2</sub> (623)	Bogdandy et al., 1955	350	0,96	Статический метод

ТАБЛИЦА VII.3.  $\alpha_e$  ДЛЯ ЖИДКОСТЕЙ С ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ПАРОВ

Номера анализов	Вещество (в скобках температура кипения, °C)	Литературный источник	Температура, °C	$\alpha_e$	Примечание
1	H <sub>2</sub> O (100)	Alty, Mackay, 1935	15	0,034	Статическая капля, температура поверхности определялась из поверхностного натяжения
2	H <sub>2</sub> O	Prüger, 1940	100	0,02	Статический метод
3	H <sub>2</sub> O	Hickman, 1954		0,25—1,0	Метод истечения
4	H <sub>2</sub> O	Hammeke, Karpler, 1953	20	0,045	Температура поверхности определялась непосредственным измерением
5	H <sub>2</sub> O	Delaney и др., 1964	0 43	0,042 0,026	Статический метод
6	H <sub>2</sub> O	Jamieson, 1965	30—70	0,35	
7	CCl <sub>4</sub> (77)	Alty, Mackay, 1935		1,0	Статическая капля, температура поверхности определялась из поверхностного натяжения
8	CCl <sub>4</sub>	Bogdandy и др., 1955		0,99	Статический метод
9	CCl <sub>4</sub>	Prüger, 1940		1,0	То же
10	CHCl <sub>3</sub> (61)	Баранаев, 1939	2	0,16	»
11	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (97)	Баранаев, 1939	5	0,037	»
12	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (111)	Баранаев, 1939	7	0,45; 0,85	»
13	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (80)	Баранаев, 1939	6	0,9	»
14	CH <sub>3</sub> OH (65)	Баранаев, 1939	-3	0,045	Статический метод *
15	CH <sub>3</sub> OH	Delaney и др., 1965	{ -27 -10 +7	{ 0,03 0,022 0,017	Статический метод
16	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (78)	Баранаев, 1939	0	0,02	
17	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Bogdandy и др., 1955	0	0,036	»
18	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Bucka, 1950	13	0,024	»

\* Делоне утверждает, что Баранаев в этом случае ошибся в расчетах, и величина  $\alpha$  должна быть равна 0,0176.

при высоких температурах, близких к температурам кипения жидкостей при атмосферном давлении, и увеличиваться с падением температуры. Имеется мало экспериментальных подтверждений изменения  $\alpha$  в зависимости от изменения температуры для каких-либо веществ, однако видно, что  $\alpha$  слабо увеличивается с уменьшением температуры в случае  $H_2O$  (табл. VII.3, № 5), и в случае  $CH_3OH$  (табл. VII.3, № 15), хотя эффект в обоих случаях довольно мал.

Надо заметить, что если  $\alpha$  зависит от ограниченного вращения в жидкости (раздел VI.60), то следует ожидать повышения величины  $\alpha$  с температурой. То же самое должно иметь место, если  $\alpha$  связано с каким-нибудь активационным процессом, так что ни один из этих механизмов не может объяснить предполагаемого падения  $\alpha$  с температурой.

**VII. 21. Величины  $\alpha$  зависят от величины  $\Delta p/p_\infty$  (при которой производится измерение).** Было обнаружено, что испарение твердых фаз не является линейной функцией  $\Delta p$  и  $\alpha$  стремится увеличиваться с возрастанием  $\Delta p$  и падает по мере приближения  $\Delta p$  к нулю. Возможно, следовательно, что то же самое будет справедливо и для жидкостей. Большинство из значений  $\alpha$  в табл. VII.3 относится не к свободному испарению, а к испарению в условиях, когда  $p \rightarrow p_\infty^*$ . Полученные низкие значения  $\alpha$  могут быть связаны именно с этим фактом. В табл. VII.2 давления паров низки, поэтому большинство экспериментов проведено в условиях свободного испарения ( $p \rightarrow 0$ ), и значения  $\alpha$  близки к 1. В общем кажется довольно вероятным, что это и является причиной (хотя бы косвенной) разницы между значениями  $\alpha$  в этих двух таблицах.

**VII. 22. Величины  $\alpha$  зависят от ошибок эксперимента.** Мы уже показали в разделах VII.12—VII.18, почему определение величин  $\alpha$  для жидкостей или твердых тел, обладающих большими давлениями паров, представляет исключительно трудную задачу. Существование больших температурных градиентов на поверхности может приводить к неопределенности в температуре поверхности и, следовательно, к неверному расчету величины  $\alpha$ . Может показаться экстравагантным высказывание сомнений по поводу справедливости такого большого количества экспериментальных результатов, но вопрос этот заслуживает обсуждения.

Одним из наиболее важных моментов в этой связи является влияние турбулентности. Так, в случае  $H_2O$  (табл. VII.3) Хикман и Джемисон получили высокие значения  $\alpha$ , и оба при этом измеряли скорость испарения для турбулентного потока жидкости. Другие авторы производили измерения без искусственного перемешивания воды, и все они получили низкие значения  $\alpha$ . Это целиком соответствует предположению, что низкие значения  $\alpha$  связаны с недооценкой поверхностного охлаждения.

---

\* Абсолютные скорости испарения становятся меньше, и с температурным градиентом легче управиться, когда  $\Delta p$  падает. Именно по этой причине многие эксперименты для веществ с высоким давлением паров проводятся при низких значениях  $\Delta p/p_\infty$ . — *Прим. автора.*

Против этого, однако, говорит тот факт, что по крайней мере три независимых группы исследователей определили для  $\text{CCl}_4$   $\alpha = 1$  (табл. VII.3, № 7—9). Поскольку  $\text{CCl}_4$  имеет высокое давление паров, полученный результат показывает, что по крайней мере в данном случае температура поверхности была определена верно. Это может рассматриваться как свидетельство того, что и в других случаях температура поверхности, а следовательно, и значения  $\alpha$  могли быть определены верно.

В табл. VII.3 (№ 4) для  $\text{H}_2\text{O}$  приведена величина  $\alpha = 0,045$ , найденная Хаммеком и Каплером, которые определяли температуру поверхности непосредственным измерением теплового излучения. Это, конечно, подтверждает правильность их оценки  $\alpha$ , хотя нужно помнить, что излучение может испускаться поверхностным слоем конечной толщины, так что даже этот метод может привести к завышенной оценке температуры поверхности и, следовательно, к заниженному значению  $\alpha$ .

Метод истечения помимо  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CCl}_4$  применялся и для измерения  $\alpha$  глицерина Тревойем (табл. VII.2, № 8). В этом случае также была получена величина  $\alpha$ , равная 1. С другой стороны, как Уайли, так и Хейдигер и Бодар получили низкие значения  $\alpha$ , до 0,05. Поскольку глицерин имеет очень низкое давление паров, то охлаждением поверхности можно пренебречь. Так как Хейдигер и Бодар получили одно и то же значение  $\alpha = 0,05$  как при перемешивании, так и без перемешивания глицерина, возникает подозрение, что метод истечения дает более высокие значения  $\alpha$ , чем статический метод, по какой-то другой причине, а не из-за охлаждения поверхности или перемешивания.

**VII. 23. Симметрия и дипольные моменты.** И ртуть, и четыреххлористый углерод имеют  $\alpha = 1$ , поэтому уже давно возникло предположение, что  $\alpha$  будет большим для симметричных молекул и меньшим для несимметричных (раздел VI.60). Анализ данных табл. VII.2 не подтверждает этого предположения, поскольку очень мало веществ из этой таблицы имеют сферические молекулы, несмотря на значения  $\alpha$ , равные единице.

Наличие больших дипольных моментов у молекул также привлекалось для объяснения низких значений  $\alpha$  для таких веществ, как вода, глицерин и спирты. И действительно похоже, что существует грубая обратная зависимость между величиной  $\alpha$  и полярностью перечисленных веществ. Далее, иногда предполагали, что возрастание  $\alpha$  с увеличением турбулентности, упоминавшееся выше, связано с нарушением ориентации диполей в поверхностном слое. В стационарном поверхностном слое диполи упорядочиваются определенным образом, а если жидкость перемешивается, структура поверхностного слоя изменяется. Чтобы принять эту точку зрения, надо доказать, что эффект не связан с уменьшением поверхностного температурного градиента, как это предполагалось в разделе VII.22, и что это является более правдоподобным объяснением.

**VII. 24.  $\alpha$  для жидкостей (резюме).** Измеренные значения  $\alpha$  для жидкостей, имеющих высокие давления паров, значительно ниже,

чем для жидкостей с низким давлением паров. Известные нам данные достаточно убедительны. Это явление можно объяснить тем, что значения  $\alpha$  стремятся к единице при низких температурах, но часто падают до малых величин по мере приближения к точке кипения вещества.

Другое возможное объяснение: в случае твердых веществ  $\alpha$  часто близко к 1 для свободного испарения, но падает до очень низких значений при  $p \rightarrow p_{\infty}$ . В случае жидкостей с высоким давлением паров  $\alpha$  обычно измеряется для величин  $p \rightarrow p_{\infty}$ , что может по аналогии с твердыми фазами приводить к низким значениям  $\alpha$ . Но в случае веществ с низкими давлениями паров измеренные величины  $\alpha$  обычно близки к 1, поскольку они, как правило, определяются в условиях свободного испарения.

Однако принимать все экспериментальные результаты для веществ с высоким давлением паров можно лишь с большой осторожностью из-за возникновения очень высоких температурных градиентов в поверхностном слое жидкости. Желательно, чтобы в дальнейшем эксперименты проводились при различной степени турбулентности в жидкости. Если кажущиеся значения  $\alpha$  станут независимыми от степени перемешивания, то можно предположить, что поверхностный температурный градиент существенно снижен и возможна правильная оценка температуры поверхности. В то же время перемешивание будет приводить к уменьшению возможного накопления примесей в поверхностном слое, что дает новые основания сомневаться в результатах статических экспериментов.

## ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ

**VII. 25. Введение.** Зародышеобразование кристаллов уже рассматривалось подробно в гл. III, но нам осталось еще обсудить некоторые особенности этого явления. Когда пытаются вырастить монокристалл, часто получают в результате поликристаллический агрегат. Например, в прошлом были проделаны многочисленные измерения скорости роста кристаллов в стеклянных капиллярах. При малых пересыщениях образующиеся при этом кристаллические стержни, как правило, были монокристалльными, а при больших пересыщениях обычно образовывался поликристаллический агрегат. Общеизвестной иллюстрацией этого явления служит также затверждение переохлажденной воды. Даже если ввести затравочный монокристалл, возникающая масса льда является поликристаллической, за исключением очень низких пересыщений. Можно выдвинуть два объяснения поликристаллического роста:

а) существует какой-то механизм, посредством которого кристалл может катализировать зародышеобразование новых кристаллов на контакте со своей поверхностью;

б) при высоких пересыщениях кристаллы часто растут неправильно — на грани образуются выступы в виде игл или дендритов. Поскольку эти образования могут легко изгибаться, ориентация их

внешних концов может быть совершенно отличной от ориентации материнской решетки. И если концы игл начинают утолщаться, то образуется второй кристалл, ориентация которого отличается от ориентации исходного кристалла\*.

**VII.26.** Поликристаллические агрегаты могут, конечно, образовываться и при совершенно других процессах. Если зародышеобразование происходит в толще раствора, то поликристаллический агрегат может возникнуть при агломерации образующихся кристаллов. Зародышеобразование может, конечно, происходить и при очень низких пересыщениях, если раствор с кристаллами перемешивается. Это приведет к размножению при столкновениях, описанному в разделе III.28. Более того, когда кристалл сталкивается с каким-либо твердым телом, то часто случается, что зародыши образуются на поверхности кристалла и растут, не отделяясь от нее. Это также приведет к росту поликристаллического агрегата.

**VII.27.** Поликристаллы, связанные с поликристаллическим зародышеобразованием. Новый кристалл может зародиться на контакте с исходным кристаллом благодаря адсорбции растворенного вещества на грани материнского кристалла. Но здесь возникает следующее затруднение: если адсорбция подразумевает присоединение молекулы к решетке, как описано в разделе VI.9 и др., то такой процесс будет только приводить к увеличению размеров исходного кристалла, но новые кристаллы, имеющие другую ориентацию решетки, образовываться не будут. Следовательно, можно предположить, что в данном случае происходит своего рода нелокализованная адсорбция, т. е. положение молекул в адсорбционном слое не будет соответствовать положениям молекул в решетке подложки\*\*. Здесь, однако, есть возражение, поскольку зародышеобразование, несомненно, гораздо легче вызывается самим кристаллом растворенного вещества, чем кристаллом любого другого вещества. Между тем другие кристаллы могут иметь столь же хорошие, а то и еще лучшие адсорбционные свойства. Трудно понять, каким образом этот эффект может быть специфичным именно для данного кристалла, если не учитывать его упорядочивающего действия на адсорбируемые молекулы.

**VII.28.** Образование поликристаллических агрегатов, связанное с неправильным ростом. Если наблюдать за ростом кристаллов в сильно перемешиваемом растворе или расплаве в микроскоп, то очень часто видно, что кристалл растет за счет быстрого развития дендритных или иглоподобных ветвей на поверхности кристаллов или же рост может происходить так, как описано в разделе III.27. Хотя дендриты или подобные им образования первоначально являются частью решетки исходного кристалла, они достаточно легко поддаются изгибам и принимают ориентацию, прогрессивно отклоняющуюся от ориентации материнского кристалла. Затем

\* В качестве третьего варианта образования поликристалла из одного зародыша следует назвать расщепление. — *Прим. ред.*

\*\* В русской литературе термин нелокализованная адсорбция используется в другом смысле. См. например: С. З. Рогицкий. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1948. — *Прим. перев.*

ветви дендритов сами начинают утолщаться и расти, в результате образуется поликристаллический агрегат.

**VII.29. Образование поликристаллических агрегатов (выводы).** Хотя целый ряд примеров поликристаллического роста, без сомнения, подтверждает механизм, описанный в разделе VII.28, можно полагать, что и явление поликристаллического зародышеобразования в такой же степени реально и является причиной образования многих поликристаллов, которые встречаются очень широко. Механизм этого процесса, однако, непонятен по причинам, изложенным в разделе VII.27. Оба аспекта возникновения поликристаллических агрегатов заслуживают дальнейшего изучения.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ $\alpha$ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ПАРА И ИСПАРЕНИИ ПРИ НИЗКИХ ПЕРЕСЫЩЕНИЯХ

**VII.30.** Как уже говорилось в разделе V.15, мы покажем здесь некоторые трудности, возникающие при определении значений коэффициента  $\alpha$ , особенно при низких пересыщениях, путем разбора отдельных деталей эксперимента.

**VII.31. Работа Фольмера и Шульце [Volmer, Schultze, 1931].** Эти авторы исследовали скорости роста из пара кристаллов йода, нафталина и фосфора при низких пересыщениях. Аппаратура, которой они пользовались в этих опытах, очень проста. Пары, насыщенные при данной температуре, создавались путем нагрева нескольких кристаллов исследуемого вещества в стеклянной пробирке, помещенной в термостат. Эта пробирка была соединена стеклянной трубкой того же диаметра с другой такой же пробиркой, помещенной во второй термостат, поддерживаемый при более низкой температуре. Во вторую пробирку помещали растущие кристаллы. Скорости роста определялись путем измерения смещения граней под микроскопом. Сосуд перед началом эксперимента полностью эвакуировался. Давление паров определялось исходя из температуры первой более горячей пробирки.

**VII.32.** Описанная выше техника проведения эксперимента имеет два недостатка, в которых авторы не отдавали себе отчета. Во-первых, благодаря выделению скрытой теплоты кристаллизации на растущей поверхности кристалла температура грани будет выше, чем температура термостата, в котором помещалась пробирка. Величина этих ошибок зависит от теплопроводности твердой фазы и от величины потока. Во-вторых, неизбежен перепад давления между сосудами. Чтобы понять это, необходимо вспомнить, что по крайней мере в случае свободного испарения, молекулы покидают поверхность кристалла со скоростью, приближающейся к скорости звука в паре. Нужно ожидать заметных перепадов давления, если только пересыщение не мало и диаметр трубки не велик по сравнению с диаметром кристалла.

Было обнаружено, что скорость роста — линейная функция  $\Delta p$  (т. е.  $\alpha$  постоянно), причем  $\alpha = 0,5$  для нафталина и  $\alpha = 0,1$  для

фосфора. Для йода  $\alpha = 0,3$  при  $\Delta T > 0,3^\circ \text{C}$ , но падало до нуля при  $\Delta T < 0,3^\circ \text{C}$  (что соответствует значению  $\Delta p/p_\infty < 5\%$ ). Это было первое сообщение о такого рода поведении скорости роста кристаллов. Значения  $\alpha$  для более высоких пересыщений уже приводились в табл. V.2. Нужно заметить, что фосфор конденсируется в модификации белого фосфора.

### VII.33. Рост и испарение граней кристаллов бензофенона и серы.

К тому времени, как рост этих кристаллов был изучен Китченером и Стрикленд-Констэбл [Kitchener, Strickland-Constable, 1958], данные по скоростям роста кристаллов из пара при низких пересыщениях были весьма ограничены и практически сводились лишь к работе Фольмера и Шульце. Данные же по зависимости скоростей испарения от недосыщения вообще отсутствовали. Скорости роста и испарения индивидуальных граней кристаллов измерялись косвенным методом, подобным тому, которым Райдел и Виггинс [Rideal, Wiggins, 1951] ранее измеряли скорости свободного испарения разных граней кристаллов серы (см. табл. V.1, № 34). Метод этот сводится к следующему.

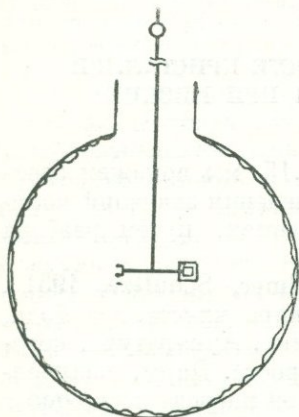


Рис. VII.1. Прибор для определения скорости роста и испарения.

Прибор для определения скорости роста и испарения показан на рис. VII.1. Все грани кристалла закрывали оловянной фольгой, и лишь для исследуемой грани в фольге оставляли квадратное окошко. Кристалл укрепляли на горизонтальном

стеклянном коромысле, на другом конце которого укреплялся противовес. Изучаемая грань лежит в вертикальной плоскости. Стеклоанное коромысло соединено с тонким вертикальным стержнем, к верхнему концу которого прикреплено зеркальце. Эта система подвешена на кварцевой нити длиной около 30 см и опущена в сосуд емкостью в 3000 мл. Внутренняя поверхность сосуда покрыта тонким кристаллическим слоем того же вещества. Сосуд, помещенный в термостат, эвакуируется с помощью обычной откачивающей системы. Парциальное давление воздуха в сосуде измерялось прибором Мак-Леода.

Процесс роста проводился следующим образом. В термостате поддерживалась температура  $T_0$ , из сосуда откачивали воздух до тех пор, пока в нем не устанавливалось парциальное давление воздуха, равное примерно  $5 \times 10^{-6}$  мм рт. ст. Затем кран вакуумной линии перекрывали и в термостат наливали горячую воду, чтобы поднять температуру в нем до  $T_0 + \Delta T_0$ . В сосуде устанавливалось давление паров, соответствующее давлению насыщенных паров при температуре  $T_0 + \Delta T_0$ , и открытая грань подвешенного кристалла росла. Это приводило к возникновению результирующей силы, действующей на растущую грань, и коромысло начинало поворачиваться.

Величина перемещения определялась с помощью отраженного луча, который отбрасывало на шкалу зеркальце, укрепленное на верхнем конце подвесной системы. Эксперименты по испарению проводились таким же образом, но в термостат наливалась холодная вода, вместо горячей, что создавало недосыщение паров в сосуде.

**VII.34.** Расчет силы, действующей на кристалл, приводит к следующему выражению:

$$\text{Сила на единицу площади} = \frac{1}{2} \alpha \Delta p. \quad (\text{VII.19})$$

Множитель  $\frac{1}{2}$  объясняется таким образом: молекула, ударяющая в заднюю грань кристалла, покрытую оловянной фольгой, вызывает силу  $2mu$ , где  $u$  — нормальная к поверхности составляющая скорости, а  $m$  — масса молекулы. При этом  $1mu$  необходимо, чтобы затормозить молекулу, и  $1mu$ , чтобы придать ей скорость в обратном направлении. Это соответствует давлению  $p$ . Но молекула, которая ударяет в открытую грань кристалла и конденсируется в решетку, теряет импульс  $1mu$ , что соответствует давлению  $p/2$ . Если поток роста равен  $\alpha \Delta p$ , то результирующая сила равна  $\frac{1}{2} \alpha \Delta p$ . Более детальный вывод уравнения дан в статье [Kitchener, Strickland-Constable, 1958].

**VII.35.** Как только кристалл начинает расти, коромысло перемещается в новое среднее положение, откуда можно рассчитать величину действующей силы, а затем по уравнению (VII.19) и величину  $\alpha \Delta p$ . Но поскольку температура кристалла немедленно начинает повышаться благодаря выделению скрытой теплоты конденсации, величина  $\Delta p$ , а отсюда и смещение коромысла, начинают уменьшаться. Экстраполяцией к нулевому моменту времени можно рассчитать начальную величину  $\alpha \Delta p_0$ ;  $\Delta p_0$  можно вычислить из известного значения  $\Delta T_0$ , а отсюда можно рассчитать и сам коэффициент  $\alpha$ .

**VII.36.** Из приведенного выше описания видно, каким образом авторы экспериментов пытались избежать неопределенности в величине поверхностной температуры и давления паров на поверхности. Вероятность перепада давлений между сосудами насыщения и роста, которая могла существовать в экспериментах Фольмера и Шульце, была исключена при проведении обоих процессов в одном сосуде. Изменения в температуре кристалла со временем учитывались путем экстраполяции силы к нулевому моменту времени.

**VII.37.** Оставшиеся источники ошибок. Даже несмотря на принятые предосторожности все еще остаются возможности ошибок или неопределенностей. В частности, еще остается неопределенность в температуре поверхности по следующей причине: метод экстраполяции к нулевому моменту времени даст правильную величину температуры поверхности только в том случае, если теплопроводность кристалла очень велика, так что температура однородна. Поскольку теплопроводность конечна, то будет разница между температурой поверхности и средней температурой, и эта разница будет изменяться

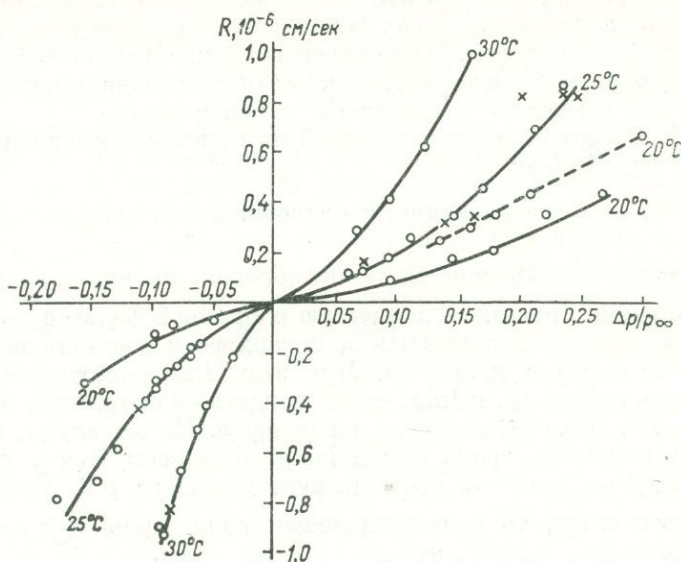


Рис. VII.2. Зависимость скорости роста и испарения  $R$  от  $\Delta p/p_{\infty}$  для грани (110) кристалла бензофенона. [Kitchener, Strickland-Constable, 1958].

$R$  положительно для роста и отрицательно для испарения. Разные обозначения точек относятся к последовательности, в которой выполнялись эксперименты, как это указано в статье Китченера и Стрикленд-Констэбл.

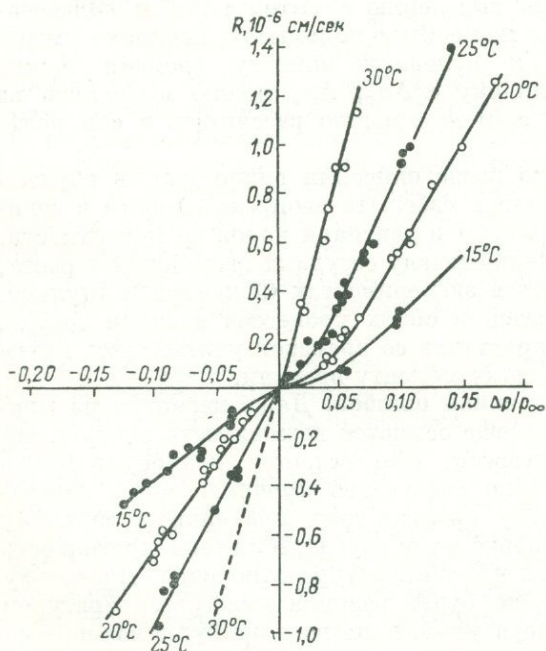


Рис. VII.3. Скорости роста и испарения полукристаллического бензофенона [Kitchener, Strickland-Constable, 1958].

во времени, равняясь нулю в нулевой момент времени и возрастая затем до почти постоянной величины. И это в определенной степени обесценивает экстраполяцию. Расчеты показывают, однако, что избыточная температура поверхности будет, по-видимому, составлять лишь малую долю  $\Delta T$ . Фактически эта доля достигает всего 2%, даже когда используется явно заниженная оценка для теплопроводности бензофенона. Отсюда можно считать, что ошибки пренебрежимо малы.

**VII.38.** Другая неточность возникает из-за эффекта, обсуждавшегося в разделе I.14 и связанного с именем Шраге. Этот эффект заключается в объемном движении пара. Ввиду неопределенности в правильной величине поправки на этот эффект в настоящих расчетах любые ошибки, возникающие в этой связи, считались пренебрежимыми.

**VII.39. Результаты для бензофенона.** Результаты, полученные для грани (110) кристаллов бензофенона, показаны на рис. VII.2, а для поликристаллов бензофенона — на рис. VII.3. Эксперименты с поликристаллами проводить было гораздо легче, чем с монокристаллами, и результаты здесь, следовательно, более полные, хотя, нужно признать, и менее значительные. Другие результаты, не представленные здесь, были получены для грани (111) бензофенона и для грани (111) ромбической серы. Результаты для бензофенона, как правило, сопоставимые и воспроизводимые, хотя иногда наблюдаются и резкие изменения в скоростях роста. Штриховая линия на рис. VII.2, соответствующая росту при 20° С, была получена в короткой серии экспериментов, предшествующих другим экспериментам рисунка. Эта кривая совершенно явно не совпадает со всеми последующими результатами, которые дают хорошо самосогласующуюся серию.

**VII.40.** Общие особенности скоростей роста для всех граней кристаллов бензофенона одни и те же. Кривые роста слабо искривлены вблизи начала координат. Кривые испарения имеют такой же характер, но во всех случаях расположены более круто, чем кривые роста. Это свидетельствует в пользу закона роста высшего порядка, хотя отклонение от линейности во всех случаях мало, а в некоторых случаях настолько мало, что почти или полностью необнаружимо.

Довольно близкие по характеру кривые были получены и для ромбической серы. Результаты для этого вещества, однако, значительно менее воспроизводимы, чем для бензофенона.

Была сделана попытка интерпретировать результаты для бензофенона с помощью формулы, выведенной Бартоном с сотрудниками [Burton, Cabrera, Frank, 1951] — уравнение (VI.51). Эту формулу для линейной скорости роста можно представить в виде

$$R = \frac{M}{A_0 \rho} \left[ \operatorname{th} \left\{ \frac{Z}{\ln(p/p_\infty)} \right\} \right] \frac{\ln(p/p_\infty)}{Z} \beta \chi \Delta p, \quad (\text{VII.20})$$

где  $R$  — линейная скорость роста, см/сек;

$$Z = \frac{4\pi\eta s}{\sqrt{2} x_s k T}; \quad (\text{VII.21})$$

$\rho$  — плотность твердой фазы;  $M$  — молекулярный вес;  $A_v$  — число Авогадро.

Величина  $Z$  заменяет  $\sigma_1 = (2\pi\gamma\alpha)/(kTx_s)$  в уравнении Бартона с соотрудниками, от которой она отличается множителем  $\sqrt{2}$ . Разница объясняется тем, что Бартон с соавторами использовали значение  $D = x_s^2 v_s$ , а не  $D = 1/2 (x_s^2 v_s)$  (уравнение VI.65) настоящей работы. Это не повлияет на приводимые здесь расчеты, поскольку  $Z$  в любом

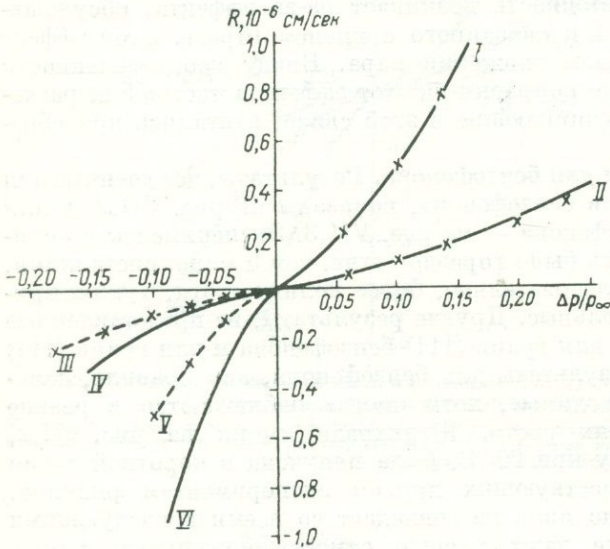


Рис. VII.4. Скорости роста и испарения грани (100) кристалла бензофенона в зависимости от  $\Delta p/p_\infty$  при 20 и 30° C [Kitchener, Strickland-Constable, 1958].

I — рост при 30° C: сплошная кривая — экспериментальные данные, крестики — расчетные при  $\beta = 0,135$ ; II — рост при 20° C: сплошная кривая — экспериментальные данные, крестики — расчетные при  $\beta = 0,11$ ; III — испарение при 20° C, расчетные данные при  $\beta = 0,11$ ; IV — испарение при 20° C, экспериментальные данные; V — испарение при 30° C, расчетные данные при  $\beta = 0,135$ ; VI — испарение при 30° C, экспериментальные данные. Для всех расчетных кривых  $Z = 0,1$ .

случае определяют из данных по скоростям роста, а не вычисляют по уравнению (VII.21).

**VII.41.** Величины  $\beta$  и  $Z$  выбирались таким образом, чтобы наилучшим путем удовлетворить экспериментальным результатам по скоростям роста. Полученные расчетные величины сравниваются с экспериментальными кривыми на рис. VII.4 для грани (110) бензофенона. Наилучшее соответствие наблюдается при одной и той же величине  $Z = 0,1$  для роста как при 20, так и при 30° C. Наилучшие значения  $\beta$  равны 0,11 и 0,135 для роста при этих двух температурах соответственно. Затем те же самые значения были использованы для расчета скоростей испарения. Полученные результаты, как это видно на рисунке, заметно отличаются от экспериментальных данных.

**VII.42.** Чтобы обсудить, насколько эти результаты соответствуют теории Бартона, Кабреры и Франка, нужно принять во внимание, что величины  $\beta$  этой теорией не предсказывались. Значения, данные выше, были определены эмпирически из экспериментальных данных.

Единственный способ, который остается для проверки теории, — выяснить, насколько теория способна предсказать кривизну графи-

ков вблизи начала координат, что определяется величиной  $Z$ . К сожалению, расчет  $Z$  из уравнения (VII.24) требует знания величин  $\eta$  и  $x_s$ , значения которых не известны с необходимой точностью. Все, что можно сделать — это вычислить  $Z$  из экспериментальных данных, величина  $Z = 0,1$  была получена именно этим путем.

Заметим, однако, что Бартон с сотрудниками [Burton, Cabrera, Frank, 1951], сравнивая свою теорию с результатами Фольмера и Шульце (раздел VII.34), нашли эмпирическое значение  $Z = 0,2$  для йода, которое удовлетворяло экспериментальным данным. Более того, Бредли и Драри [Bradley, Drury, 1959] (раздел VII.43) получили эмпирические значения  $Z = 0,1$  как для четырехбромистого углерода, так и для йода. Таким образом, величины  $Z$  очень близки между собой для всех этих случаев.

Может показаться, что это согласие в значениях  $Z$  для бензофенона, йода и четырехбромистого углерода можно рассматривать как подтверждение теории. Однако теория не дает никаких объяснений для различных значений  $\beta$ , которые пришлось ввести для описания роста и испарения бензофенона. Не было предложено и никаких других объяснений такого поведения. Некоторые выводы, касающиеся этой работы, были уже даны в разделе V.23.

**VII.43. Четырехбромистый углерод и йод** [Bradley, Drury, 1959]. Бредли и Драри использовали для своих экспериментов аппаратуру, работающую по тому же принципу, что и аппаратура Фольмера и Шульце. Но они более тщательно контролировали температуру, что позволило им работать при очень низких пересыщениях. Они обработали свои результаты по формуле Бартона, Кабреры и Франка (раздел VII.40). Их результаты даны в табл. VII.4.

ТАБЛИЦА VII. 4. РЕЗУЛЬТАТЫ БРЕДЛИ И ДРАРИ

Вещество	Форма кристаллов	Температура, °C	$Z$	$\beta$
Йод	Шестиугольные пластинки	0 25	0,1 0,135	0,29
СВг <sub>4</sub> кубический	Пирамиды с гранями (100)	47—60	0,1	
СВг <sub>4</sub> моноклинный	Шестиугольные пластинки	25—47	0,0004	0,035

Скорость роста оказалась пропорциональной  $(\Delta p)^2$  при низких пересыщениях для йода и кубической модификации четырехбромистого углерода, и описывается в таблице значениями  $Z$ . В случае моноклинной модификации СВг<sub>4</sub> закон роста линейный (иначе говоря,  $Z \rightarrow 0$ ). Главный вывод из этой работы дан в предыдущем разделе. Скоростей испарения Бредли и Драри не изучали.

Другие немногочисленные результаты по скоростям роста при низких пересыщениях уже обсуждались в разделах V.21—24.

**VII.44. Другие работы по испарению.** Джекел и Пеперли (Jaeskel, Peperle, 1961) использовали метод торзионных весов, аналогичный методу Райдила и Виггинса [Rideal, Wiggins, 1951] для измерения скоростей испарения серы, KJ,  $Sb_2S_3$  и NaCl. Результаты этой работы уже были приведены в табл. V.2. При экспериментах с серой авторы использовали значительно более высокие температуры, чем Райдил и Виггинс, а также Китченер и Стрикленд-Констабл, что сделало более трудным оценку температуры поверхности. Во всех четырех случаях авторы установили, что значения  $\alpha$  самые высокие для свободного испарения и падают по мере уменьшения пересыщения (т. е. при  $p \rightarrow p_\infty$ ) до значений, составляющих лишь небольшую долю величины  $\alpha$  при свободном испарении.

Хиршвальд и Странский [Hirschwald, Stranski, 1964] получили подобные же результаты для KCl и KJ (см. табл. V.2).

Результаты перечисленных работ по испарению подтверждают, что  $\alpha$  ведет себя сходным образом и при испарении, и при конденсации.

**VII.45. Выводы по работам, касающимся испарения и роста из пара при малых пересыщениях.** Имеющиеся данные показывают, что в ряде случаев кривые роста и испарения слабо искривлены вблизи начала координат, хотя в некоторых других случаях зависимость скорости роста от пересыщения линейна.

Если результаты обсуждать с позиций теории Бартона, Кабреры и Франка и рассчитать значения  $\beta$  и  $Z$  по экспериментальным данным, то оказывается, что значения  $Z$  для ряда различных веществ очень близки. Это в какой-то степени свидетельствует в пользу существующей теории.

Значения  $\beta$  меняются в довольно большом интервале величин. Для бензофенона значения  $\beta$  для роста существенно отличаются от значений для испарения. Никаких объяснений этих различий предложить нельзя.

Кривизна графиков роста очень мала и практически находится почти в пределах точности эксперимента\*.

## РОСТ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

**VII.46. Массоперенос.** Как пояснилось в разделе I.17, рост из раствора включает два последовательных процесса: а) массоперенос из объема раствора к поверхности кристалла и б) собственно процесс присоединения молекул к поверхности. Процесс массопереноса описывается уравнением

$$J = K_m (N_{A(0)} - N_{A(s)}), \quad (\text{VII.22})$$

\* Некоторое подтверждение реальности этой кривизны следует из того, что она всегда одного знака. Если бы причиной были ошибки эксперимента, надо было бы ожидать, что отклонения будут в обе стороны от линейной зависимости. — *Прим. автора.*

где  $J$  — молекулярный поток;  $K_m$  — коэффициент массопереноса;  $N_{A(0)}$  и  $N_{A(s)}$  — молекулярные концентрации растворенного вещества  $A$  в объеме раствора и на поверхности кристалла соответственно.

Реакцию на поверхности можно выразить как

$$J = kf(N_{A(s)} - N_{A(\infty)}), \quad (\text{VII.23})$$

где  $f$  — произвольная функция;  $k$  — константа скорости роста;  $N_{A(\infty)}$  — концентрация насыщения в растворе.

Мы главным образом интересуемся процессом реакции на поверхности. Когда кристалл растет из перемешиваемого раствора, скорость роста в большинстве случаев контролируется процессом массопереноса и  $N_{A(s)}$  близко к  $N_{A(\infty)}$ . Если же, однако, в растворе возникает турбулентность за счет перемешивания, величина коэффициента массопереноса увеличивается, и процесс в большей степени переходит под контроль поверхностной реакции. Наконец, при очень высоких скоростях размешивания  $N_{A(s)}$  приближается к  $N_{A(0)}$ , и процесс при этих условиях полностью протекает под контролем поверхностной реакции.

Скорость роста  $J$  дается выражением

$$J = kf(N_{A(0)} - N_{A(\infty)}). \quad (\text{VII.24})$$

**VII.47. Экспериментальные методы изучения скоростей роста монокристаллов при предельных скоростях перемешивания.** Один из способов изучения скоростей роста заключается в том, что затравочный кристалл прикрепляют к стеклянному кристаллоносцу и помещают в перемешиваемый пересыщенный раствор. Если скорость перемешивания прогрессивно увеличивается при постоянном пересыщении в растворе  $N_{A(0)} - N_{A(\infty)}$ , скорость роста сначала, как правило, увеличивается. В некоторых системах скорость роста в конце концов достигает предельного постоянного значения, когда скорость перемешивания выше определенной величины уже не влияет на скорость роста\*. Мы назовем эту постоянную скорость роста «предельной» скоростью. Величина ее определяется уравнением (VII.24). Предельную скорость роста можно определить для нескольких разных величин пересыщений, и таким образом найти истинный закон роста (реакции на поверхности), т. е. функцию  $f$  в уравнении (VII.24).

К сожалению, лишь очень ограниченное число данных получено по описанной выше методике. Эти данные будут приведены ниже. Но прежде мы должны рассмотреть возможные теории роста кристаллов из раствора.

**VII.48. Теория роста из раствора.** При обсуждении роста кристаллов из пара был установлен важный факт: большинство значений коэффициента  $\alpha$  мало отличается от единицы. Это свидетельствует

---

\* В других случаях этого не происходит, возможно, потому, что предельная скорость роста не достигается ни при каких самых высоких скоростях перемешивания, которые можно получить на практике. — *Прим. автора.*

о том, что процесс роста либо неактивированный, либо имеет очень небольшую энергию активации.

Для объяснения результатов пришлось также привлечь определенный механизм роста, заключающийся в распространении по поверхности плотных последовательностей ступеней, как это было описано в разделах VI.22 и VI.23. Этот механизм приводит к линейному закону

$$J = \beta \chi \Delta p.$$

**VII.49. Поток молекул, сталкивающихся с поверхностью.** Чтобы понять, в какой степени теории роста из пара можно прилагать к росту кристаллов из жидкой фазы, прежде всего необходимо выяснить, имеется ли в случае жидкости величина, эквивалентная потоку молекул, сталкивающихся с поверхностью в газовой фазе,  $\chi p$ . Другими словами, можем ли мы найти число молекул растворенного вещества, сталкивающихся с поверхностью кристалла.

Движение молекул в жидкости можно рассматривать как серию дискретных скачков или шагов из одного более или менее устойчивого положения в другое. Если  $a$  — средняя длина шага, она будет иметь порядок величины молекулярного диаметра или межмолекулярного расстояния, если жидкость рассматривать как квазикристаллическую среду. Тогда можно оценить число столкновений, пользуясь такими же рассуждениями, которые применялись при рассмотрении диффузии по поверхности в разделе VI.48.

Пусть  $\mathfrak{N}_i$  и  $\mathfrak{N}_{i+1}$  — число молекул растворенного вещества на единицу площади двух соседних плоскостей, проведенных в растворе и разделенных расстоянием  $a$ . Пусть  $\nu$  — частота, с которой молекулы приобретают энергию, необходимую для перескока в соседнюю плоскость (в любом направлении). Тогда  $\mathfrak{N}_i \nu / 2$  молекул будет переходить из плоскости  $i$  в плоскость  $i + 1$  в единицу времени, а  $\mathfrak{N}_{i+1} \nu / 2$  молекул будет переходить в обратном направлении. Отсюда

$$\text{Результирующий поток} = (\mathfrak{N}_i - \mathfrak{N}_{i+1}) \nu / 2 = a \frac{\nu}{2} \cdot \frac{d\mathfrak{N}}{dx}, \quad (\text{VII.25})$$

где  $x$  — расстояние по нормали к плоскостям.

Но  $\mathfrak{N} = Na$ , отсюда

$$\text{Поток} = \frac{\nu}{2} a^2 \frac{d\mathfrak{N}}{dx},$$

где  $N$  — концентрация растворенного вещества (в молекулах на единицу объема).

С другой стороны,

$$\text{Поток} = D \frac{dN}{dx},$$

где  $D$  — коэффициент диффузии.

Отсюда

$$D = \frac{1}{2} \nu a^2 \text{ и } \frac{1}{2} \nu = D/a^2.$$

Таким образом, поток молекул, сталкивающихся с поверхностью кристалла, должен быть равен  $\frac{1}{2} v \mathfrak{N}_{A(s)} = \frac{1}{2} v a N_{A(s)}$ , где  $\mathfrak{N}_{A(s)}$  и  $N_{A(s)}$  относятся к молекулам растворенного вещества в растворе, прилегающем к поверхности кристалла. Следовательно, полный поток молекул растворенного вещества, сталкивающихся с поверхностью твердой фазы, равен

$$\frac{DN_{A(s)}}{a}. \quad (\text{VII.26})$$

**VII.50.** Если возьмем уравнение

$$J = \beta \chi \Delta p,$$

выведенное для газовой фазы, и используем выражение (VII.20) для потока молекул, сталкивающихся с поверхностью, мы получим следующее выражение для результирующего потока роста в растворе:

$$J = \beta D \Delta N / a, \quad (\text{VII.27})$$

где  $\Delta N = N_{A(s)} - N_{A(\infty)}$ .

Коэффициент диффузии  $D$  равен  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек, а межмолекулярное расстояние  $a$  равно  $10^{-8}$  см, так что

$$J \approx 10^3 \Delta N \quad (\text{VII.28})$$

или

$$J_M \approx 10^3 \Delta C, \quad (\text{VII.29})$$

где мы приняли, что  $\beta = 1$ , и где  $J_M$  — поток, моль/см<sup>2</sup>·сек;  $C$  — концентрация, моль/см<sup>3</sup>.

Можно ожидать, что это уравнение применимо при больших пересыщениях, поскольку при более низких пересыщениях уравнение (VI.39) приведет к квадратичной зависимости

$$J_M = \text{const} (\Delta C)^2. \quad (\text{VII.30})$$

**VII.51. Экспериментальные данные.** Данные по скоростям роста кристаллов из водных растворов собраны в табл. VII.5. В таблице указан закон роста (поверхностной реакции) для каждого вещества (уравнение VII.23), записанный в упрощенной эмпирической форме:

$$J_M = k (\Delta C)^n, \quad (\text{VII.31})$$

где  $\Delta C = C_{A(0)} - C_{A(\infty)}$ , а  $k$  и  $n$  — постоянные, определенные методом наименьших квадратов из экспериментальных данных.

Этой форме более общего уравнения (VII.23) не придается какого-либо теоретического значения, она принята просто как удобная форма представления экспериментальных данных. В колонках 6 и 7 даны скорости роста для частных значений пересыщений  $\Delta C$ , как правило, самых высоких значений в данном эксперименте.

**VII.52.** Результаты № 1 — 6 табл. VII.5 были получены методом, описанным в разделе VII.47. Хотя эти результаты и не имеют

ТАБЛИЦА VII. 5. РОСТ ИЗВОДНЫХ РАСТВОРОВ

№ п/п	Вещество	Литературный источник	Перемешивание *	Температура, °С	Численный пример		Закон роста. Поток, $\text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Коэффициент массопереноса, $10^2 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$	Примечание
					Поток, $\frac{\text{моль} \times \text{см}^{-2}}{\text{сек}^{-1}}$	При $\Delta C$ , $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$			
1	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Turner, 1965	Предельное	70	$3 \times 10^{-7}$	$6 \times 10^{-6}$	$750 \Delta C^{1.8}$	1,7—8,0	Вращающийся монокристалл То же
2	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mason, 1962	Непредельное	32,5	$2 \times 10^{-7}$	$0,82 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^3 \Delta C^{2.5}$		
3	KCl	Lal, 1966	То же	35	$1,35 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-5}$	$77 \Delta C^{1.8}$	7,0—45	»
4	Гексамин	Vajaj, 1967	Предельное	35	$10^{-7}$	$2 \times 10^{-5}$	$0,3 \Delta C^{1.4}$		» (дефектный) ** Вращающийся монокристалл Закрепленный кристалл в движущемся растворе
5	Лимонная кислота	Cartier et al., 1959	То же	23	$2,2 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-4}$			
6	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Butler, 1950 (пересчитано Vajaj, 1967)	»	40	$10^{-7}$	$6 \times 10^{-5}$	$0,22 \Delta C^{1.5}$	0,1—1,7	Вращающийся монокристалл
7	$\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Reich, 1965	Непредельное	25	$1,3 \times 10^{-11}$	$0,66 \times 10^{-5}$	$0,3 \Delta C^2$	0,01	Свободные затравки
8	$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	То же	То же	25	$6 \times 10^{-10}$	$2 \times 10^{-7}$	$(1,4 \times 10^4) \Delta C^2$	3,0	То же
9	TlBr	Reich, 1965	»	25	$3 \times 10^{-9}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$(6 \times 10^5) \Delta C^2$	3,0	»

\* Предельное перемешивание — достигнута скорость перемешивания, соответствующая предельной скорости роста (раздел VII. 47). Непредельное перемешивание — раствор перемешивался, но при этом не было доказано, что скорость перемешивания соответствует предельной скорости роста.

\*\* Кристаллы KCl подобны кристаллам KBr, описанным в разделе VII.81, выставшим при  $\Delta T > 4^\circ \text{C}$ . При нормальных условиях роста вырастить кристалл KCl в виде монокристалльного куба было невозможно, он растет в виде поликристалла.

очень большой точности, они все же приведены, так как они представляют попытку получить информацию об истинном законе реакции на поверхности. В большинстве случаев перемешивание создавалось вращением кристалла.

Результаты Рейха (№ 7, 8 и 9) были получены измерением концентрации перемешиваемого раствора, содержащего взвешенные мелкие кристаллы. Эти данные включены в таблицу, поскольку имеются свидетельства, что при этих условиях эксперимента влияние массопереноса на скорость роста незначительно. Измерение скоростей роста при низких пересыщениях было выполнено особенно тщательно, что дало автору право утверждать, что во всех случаях кривые роста действительно касательны к оси  $\Delta C$  в начале координат.

Но согласно механизму роста, описываемому уравнениями (VII.22) и (VII.23), такие кривые соответствуют существенному контролю поверхностной реакцией. Действительно, если скорость роста контролируется массопереносом, то рост будет следовать линейному закону согласно уравнению (VII.22) вблизи начала координат. Скорость роста может вести себя таким образом лишь в том случае, если истинная скорость поверхностной реакции сама асимптотически стремится к нулю по мере приближения к началу координат. Следовательно, в начале координат рост должен контролироваться скоростью поверхностной реакции. Имеются некоторые свидетельства того, что даже при более высоких пересыщениях диффузионное сопротивление незначительно.

**VII.53. Обсуждение результатов табл. VII. 5.** Посмотрим прежде всего, насколько применимо к этим результатам уравнение (VII.29), а именно:

$$J_M = 10^3 \Delta C. \quad (\text{VII.32})$$

Если мы умножим величину  $\Delta C$  из графы 7 таблицы на  $10^3$ , мы во всех случаях получим величину потока, неизмеримо большую, чем наблюдаемые значения потоков, данные в графе 6. Например, для большинства веществ скорости роста были бы в  $10^6$  раз большими, чем наблюдаемые. Либо использование уравнения (VII.32) вообще неоправдано, либо не были учтены какие-то другие факторы.

**VII.54.** При обсуждении мы до сих пор не уделяли никакого внимания процессу выделения молекул из раствора. Нужно ожидать, что это выделение будет требовать первоначального поглощения некоторой энергии, которая будет освобождаться при присоединении молекул растворенного вещества к решетке кристалла. Такая последовательность эндотермического и экзотермического процессов говорит о том, что суммарный процесс является активированным. В водных растворах электролитов, например, энергия взаимодействия между растворенным веществом и растворителем весьма значительна, и можно ожидать, что процесс кристаллизации будет активированным. В так называемых атермальных

растворах энергия взаимодействия растворителя и растворенного вещества мала или равна нулю, и можно ожидать, что процесс кристаллизации будет неактивированным\*.

Очень низкие значения скоростей роста кристаллов из раствора могут быть связаны, следовательно, с тем, что процесс роста активированный. Чтобы проверить это предположение, необходимо определить скорость роста при разных температурах. К сожалению, все данные таблицы были получены при одной температуре, так что проверить это положение мы не можем.

Другой фактор, который мог быть упущен — это адсорбция молекул растворителя. Можно ожидать, что сильная адсорбция растворителя будет уменьшать скорость роста. Обычно принимают, что примеси в растворе могут воздействовать на скорость роста, и это влияние значительно чаще выражается в понижении скорости роста, чем в ее повышении. Следовательно, нет ничего невероятного в том, что растворитель, который является «примесью», присутствующей в большой концентрации, оказывает сильное замедляющее действие на рост, так что скорость роста оказывается гораздо меньше, чем можно было бы ожидать на основании других оценок\*\*.

Наконец, как показано в конце следующего раздела, расстояние между ступенями роста также будет очень важным фактором, уменьшающим скорость роста.

**VII.55. Закон роста на поверхности.** Законы роста, приведенные в графе 8 табл. VII.5, показывают, что значения показателя степени  $n$  меняются от 1,21 до 2,5. Чтобы объяснить это, мы снова рассмотрим механизм роста, описанный в разделах VI.22 и VI.23, который может приводить к такому типу закона роста при низких пересыщениях. Этот механизм включает адсорбцию молекул на поверхности и их миграцию к краям параллельных ступеней роста, где они и присоединяются к решетке. Причиной закона роста высшего порядка является то, что при малых пересыщениях ступени отстоят друг от друга на большие расстояния, и поэтому адсорбированные молекулы могут возвратиться в жидкую фазу прежде, чем они достигнут ступени. Однако, если соображения, высказанные в разделе VII.54, справедливы, нужно принять во внимание не только процессы, происходящие на поверхности кристалла, но и другие процессы, включая отделение молекул растворенного вещества от растворителя, которые сами по себе не менее сложны. Другими словами, суммарный процесс роста из раствора будет значительно более сложным, чем процесс роста из пара, и может оказаться гораздо более трудным установить, какая именно стадия процесса ответственна за закон роста высшего порядка.

---

\* Примерами атермальных растворов могут служить  $n$ -гексан и  $n$ -гептан, хлористый этил и бромистый этил,  $n$ -бутилхлорид и  $n$ -бутилбромид. — *Прим. автора.*

\*\* Проблема влияния растворителя на рост кристаллов были посвящены работы А. Ф. Уэллса (*Phylos. mag.*, 37, № 266, 1946), Т. Г. Петрова (*Кристаллография*, т. 9, вып. 4, 1964), В. В. Синая (*Кристаллография*, т. 12, вып. 4, 1967) и ряд других. — *Прим. ред.*

Если в случае адсорбционного механизма ступени роста отстоят друг от друга на большие расстояния по сравнению со средним перемещением адсорбированных молекул по поверхности, то лишь малая доля сталкивающихся молекул с поверхностью будет достигать ступеней роста. И это может быть основным фактором, уменьшающим скорость роста по сравнению с величиной, которую дает уравнение (VII.31).

**VII.56. Коэффициент массопереноса.** Если определяется истинный закон роста на поверхности по методу предельной скорости перемешивания (раздел VII.47), то можно также, используя данные, полученные при меньших скоростях перемешивания, определить коэффициент массопереноса. Точное значение его будет зависеть от способа перемешивания, размера кристалла и точной геометрии. Тем не менее в ряде случаев полученные значения коэффициентов массопереноса представляют интерес, так как дают представление хотя бы об их порядке. Так, Лал (табл. VII.5, № 3) получил интервал значений коэффициента массопереноса для KCl от  $7 \times 10^{-2}$  до  $45 \times 10^{-2}$  см/сек для скоростей вращения кристалла от 14 до 600 об/мин.

Лал рассчитал также коэффициент массопереноса для  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (табл. VII.5, № 6) и получил значения от  $0,1 \times 10^{-2}$  до  $1,7 \times 10^{-2}$  см/сек для скоростей перемешивания, достигающих 25 об/мин.

**VII.57.** Рейх приводит значения коэффициентов массопереноса, равные  $1,3 \times 10^{-2}$  и  $3,0 \times 10^{-2}$  для веществ № 8 и 9 табл. VII.5 соответственно. Эти значения находятся в том же интервале, что и величины для № 3 и 6. Значение  $0,01 \times 10^{-2}$  см/сек для № 7 таблицы попадает, однако, за пределы интервала для всех других значений коэффициентов массопереноса. Никакого объяснения этой разницы предложить нельзя. В этих экспериментах Рейха частицы имели очень малые размеры, что должно было бы при прочих равных условиях усилить массоперенос. Однако хотя раствор и перемешивался, скорость оседания мелких частиц должна быть очень мала, а следовательно, скорость движения раствора относительно их поверхности также мала. Вообще неясно, каким образом Рейх определял свои коэффициенты массопереноса.

Кажется весьма вероятным, что значения коэффициентов массопереноса растворенного вещества в перемешиваемых водных растворах не очень сильно разнятся для разных веществ. Следовательно, полезно сделать сводку типичных значений этих коэффициентов, и это будет еще более полезно, если их можно будет отнести к степени перемешивания, выраженной каким-либо рациональным способом. Знание коэффициентов массопереноса позволит судить о максимальных значениях скоростей роста, которые могут наблюдаться в системе при данной степени пересыщения.

**VII.58.** Таблица экспериментальных данных. Результаты некоторых экспериментов по росту кристаллов из расплава даны в табл. VII.6. Эти результаты будут обсуждаться в последующих разделах.

**VII.59. Теплоперенос.** Рост из расплава включает проблему теплопереноса, так же как рост из раствора сводится главным образом к проблеме массопереноса. Из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации температура поверхности кристалла будет выше, чем температура в объеме расплава (см. раздел I.20). Для уменьшения разницы температур, связанной с теплопереносом, многие эксперименты по росту из расплава проводились в прошлом с использованием капиллярной техники.

Расплав помещали в капиллярную трубку, которая находилась в термостате при заданном переохлаждении  $\Delta T$ . Рост начинался на одном конце трубки, и скорость продвижения фронта кристаллизации вдоль капилляра измерялась под микроскопом. Скорость отвода тепла от грани, растущей внутри капилляра, больше, чем от грани большого кристалла (точно так же как скорость массопереноса больше к поверхности маленького кристалла, чем к большой плоской поверхности, как это показано в разделе I.24).

**VII.60.** Другим способом увеличения теплопереноса является, как и в случае растворов, перемешивание расплава. При прочих равных условиях, уничтожение разницы температур между поверхностью кристалла и объемом расплава достигается тем легче, чем меньше скорость роста на поверхности. Имея это в виду, Киртисинг [Kirtisinghe, 1964] исследовал скорость роста салола, который, судя по имеющимся данным, имеет самые низкие из известных скоростей роста. Кристалл выращивали на стеклянном кристаллоносце, перемешивание достигалось путем вращения самого кристалла. Но даже для салола было обнаружено, что скорость роста непрерывно увеличивается с увеличением скорости вращения кристалла и не достигает предельной скорости при самых высоких скоростях вращения, которые применялись (заметим, что в случае расплавов трудно использовать высокие скорости перемешивания и избежать при этом образования зародышей).

**VII.61.** Киртисинг использовал также другой метод, в котором кристалл салола нарастал вокруг проволоки термопары. По мере того, как растущая грань кристалла приближалась к спаю термопары, температура возрастала, но возрастание резко прекращалось, как только термопара вращалась в кристалл. Эта постоянная величина и принималась за истинное значение температуры на поверхности. Этот метод, который часто использовался и другими исследователями, кажется грубым, но он дает разумные и согласующиеся результаты. Присутствие термопары, по-видимому, не существенно влияет на скорость роста кристалла. Для салола

ТАБЛИЦА VII.6. РОСТ ИЗ РАСПЛАВА

№ п/п	Вещество	Литературный источник	Метод	Скорость роста для $T=1^{\circ}\text{C}$		Закон роста $J_M$ , моль · см <sup>-2</sup> · сек <sup>-1</sup>
				$R$ , см/сек	$J_M$ , моль · см <sup>-2</sup> · сек <sup>-1</sup>	
1	Салол	Kirtisinghe, 1964	Термопара	$3,7 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-7}$	$2,2 \times 10^{-7} \Delta T^2$
2	»	Neumann, Micus, 1954	Капилляр	$1,5 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-8}$	$9 \times 10^{-8} \Delta T^{2.3}$
3	Бензофенон	Kirtisinghe, 1964	Перемешивание	$2,2 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6} \Delta T^{1.6}$
4	Бензен	Hudson, Hillig, Strong, 1959	Капилляр	$10^{-1}$	$10^{-3}$	$10^{-3} \Delta T^{1.64}$
5	Лед: по оси C	Hillig, 1958	»	$2,1 \times 10^{-2}$	$1,18 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3} \exp(-0,35/\Delta T)$
6	Фосфор	van Hook, 1961	»	5,25 *	$3,7 \times 10^{-1}$	
7	»	Brice, 1965	?	0,4	$2,8 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-2} \Delta T^{2.3}$

\* Максимальная скорость роста для этого случая составляла 100 см/сек при  $\Delta T = 19^{\circ}\text{C}$ . Величина 5,25 — скорость роста при переохлаждении в один градус.

были получены следующие результаты для скорости роста  $J = 6 \times 10^{-7}$  моль·см<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>:

$$T_{\infty} - T \text{ (термопары)} = 1,66$$

$$T_{\infty} - T_0 \text{ (перемешивание)} = 2,06$$

$$T_{\infty} - T_0 \text{ (без перемешивания)} = 3,24,$$

где  $T_0$  — температура в объеме расплава;  $T_{\infty}$  — температура плавления.

Первый результат получен для кристалла, растущего на термопаре. Во втором случае кристалл рос на вращающемся стеклянном кристаллоносце; в третьем кристаллоносец не вращался. Поскольку скорость роста во всех трех случаях одна и та же, можно предположить, что температура поверхности  $T_s$  также была одной и той же. Отсюда в опыте 2

$$T_s - T_0 = 2,06 - 1,66 = 0,4.$$

Это разница температур, необходимая для отвода теплоты кристаллизации. Следовательно, в перемешиваемом расплаве разница температур поверхности кристалла и объема расплава составляет  $(100 \times 0,4/2,06) 20\%$  от общего переохлаждения  $T_{\infty} - T_0$ .

В случае неперемешиваемого расплава эта разница температур составляет 50% от общего переохлаждения. Конечно, это не изолированные результаты, а часть целой серии, покрывающей значительный интервал переохлаждений.

Следовательно, даже в случае медленно растущего кристалла сала скорость роста в отсутствии перемешивания на 50% контролируется теплопереносом, и введение перемешивания не может снизить эту величину больше, чем на 20%. Закон роста, полученный при использовании термопары, дан под № 1 табл. VII.6. Под № 2 приведены более ранние результаты Неймана и Микуса, использовавших капиллярную технику. Они очень близки к результатам Киртисинга, полученным с применением термопары, хотя скорости роста несколько ниже. Этого можно было ожидать, поскольку метод роста в капилляре не устраняет полностью разницу температур между объемом расплава и поверхностью кристалла.

Киртисинг измерил также скорости роста бензофенона (№ 3; без применения термопары). Расплав перемешивался, но предельная скорость не была достигнута.

**VII.62. Бензен и фосфор.** Серию очень тщательных экспериментов по росту бензена в капиллярной трубке провели Гудзон с сотрудниками (табл. VII.6, № 4). Авторы утверждают, что сопротивление теплопереносу в этих экспериментах пренебрежимо мало. Из таблицы видно, что для  $\Delta T = 1^\circ \text{C}$  поток роста для бензена почти в 2500 раз больше, чем для сала.

Даже принимая во внимание факт, что эксперименты с бензеном проводились в капиллярах диаметром 0,5 мм и учитывая возможную разницу в теплопроводностях, все же трудно поверить, что рост кристаллов бензена протекает не при сильном контроле теплопере-

носом. Более того, трудно даже понять, каким образом могло отводиться тепло с растущей грани на столько быстро, чтобы привести к столь высокой скорости роста. Перенос тепла в капиллярах должен происходить путем чистой теплопроводности, поскольку дело касается капилляра и самого твердого вещества, а теплопроводность неметаллов находится в довольно узком интервале величин.

В табл. VII.6 под № 6 приведены старые результаты по скоростям роста фосфора, а именно:  $100 \text{ см/сек}$  для  $\Delta T = 19^\circ \text{C}$  и  $5,25 \text{ см/сек}$  при переохлаждении в один градус. Это означает, что коэффициент теплопереноса должен быть по крайней мере в  $10^5$  раз больше, чем для сала. Это еще более трудно понять, чем в случае с бензеном.

VII.63. Во многих старых работах с использованием капилляров скорости роста определялись вплоть до очень больших переохлаждений, например, в  $40$  или  $50^\circ \text{C}$ . Как правило, из расплава невозможно вырастить совершенный кристалл, за исключением очень низких переохлаждений, порядка  $1^\circ \text{C}$  или меньше. При переохлаждениях больших  $5$  или  $10^\circ \text{C}$  образующаяся твердая фаза, весьма вероятно, уже не будет представлять собой монокристалл, а будет поликристаллической. Так, в работе Фольмера и Мардера [Volmer, Marder, 1931] по росту глицерина установлено, что твердая фаза действительно состоит из очень мелких кристаллов. Поэтому кажется весьма вероятным, что во многих случаях скорости роста, измеренные в капиллярах, не являются скоростями роста граней монокристаллов, а соответствуют совершенно другому процессу — поликристаллическому росту. О процессе поликристаллического роста известно очень мало, практически ничего (см. раздел VII.27), но кинетика его вряд ли сходна с кинетикой роста монокристаллов.

Трудно найти объяснения кажущейся чрезмерно большой величине скоростей теплопереноса в описанных выше экспериментах. Но когда кристаллы растут при очень высоких пересыщениях, они часто растут в форме очень тонких игл или волокон. Скорость переноса тепла от конца иглы обратно пропорциональна ее диаметру, и следовательно, такие волокна могут расти с повышенной скоростью. Измеренная скорость роста фосфора, например, могла на самом деле быть скоростью роста тонких волокнообразных кристаллов. Кинетика роста на поверхности при росте таких игл должна, по видимому, быть совершенно иной, чем при росте обычных кристаллов

VII.64. Лед (№ 5). Хиллиг измерил скорости роста кристаллов льда в направлении оси  $c$  (медленно растущая грань). Он использовал капиллярную трубку. Им внесены поправки на рассчитанную разницу температур между поверхностью кристалла и объемом расплава. Интересной особенностью его результатов является форма закона роста — скорость роста пропорциональна  $\exp(-0,35/\Delta T)$ . Это совершенно не похоже на другие кривые роста: кривая имеет перегиб при  $\Delta T = 0,35/2$ ; при более высоких переохлаждениях наклон кривой *уменьшается* с увеличением  $\Delta T$ .

Хиллиг считал, что рост  $c$ -грани кристалла льда происходит путем двумерного зародышеобразования, и на этой основе объяснял

вид полученного закона роста. В подтверждение этого положения он обнаружил, что дефектные кристаллы растут в 300 раз быстрее, чем совершенные, для которых и был установлен экспоненциальный закон роста.

**VII.65. Закон роста.** Имеющиеся данные относительно вида закона роста очень ограничены. Наиболее достоверные результаты табл. VII.6 свидетельствуют о том, что скорость роста пропорциональна  $\Delta T^n$ , причем  $n$  в общем  $\geq 1,6$  (за исключением № 5 таблицы). Это не противоречит и другим, менее достоверным результатам, которые не включены в таблицу. Таким образом, и в случае расплавов мы имеем закон роста высшего порядка, который был установлен для роста из растворов и газовой фазы.

**VII.66.** При обсуждении механизма роста кристаллов из расплава необходимо выяснить, является ли процесс роста активированным. С одной стороны, возможно, что процесс роста включает эндотермическую стадию выделения молекул из жидкой фазы, прежде чем они смогут присоединиться к решетке. В этом случае необходима энергия активации. С другой стороны, можно возразить, что поскольку молекулы окружены молекулами того же самого вещества и в жидкой, и в твердой фазе, не требуется преодоления какого-либо энергетического барьера при переходе из одной фазы в другую, и потенциальная энергия падает непрерывно от жидкой фазы к твердой. Если это так, то единственной необходимой энергией может быть энергия активации самодиффузии в жидкой фазе.

Форма закона роста может, следовательно, по крайней мере частично зависеть от механизма отделения молекул от жидкой фазы. Что же касается механизма присоединения молекул к твердой фазе, то Хиллиг и Торнбалл [Hillig, Turnbull, 1956] показали, что поток молекул, сталкивающихся с поверхностью кристалла в расплаве, дается выражением

$$J_M = \frac{DC\lambda_F \Delta T}{akT_M^2}, \quad (\text{VII.33})$$

где  $\lambda_F$  — теплота плавления на молекулу;  $a$  — средняя длина перемещения при диффузии;  $D$  — коэффициент самодиффузии;  $C$  — молярная концентрация вещества в расплаве.

Это выражение получено путем комбинации уравнения (VIII.27) с приближенным выражением

$$\frac{\Delta C}{C} \approx \frac{\lambda_F \Delta T}{kT^2}, \quad (\text{VII.34})$$

где  $\Delta C$  — эффективное изменение концентрации, или движущая сила диффузии в переохлажденном расплаве, соответствующая  $\Delta T$ .

Уравнение (VII.34) выводится из уравнений

$$\frac{\Delta p}{p} \approx \frac{\lambda_F \Delta T}{kT^2} \quad (\text{VII.35})$$

и

$$\frac{\Delta C}{C} \approx \frac{\Delta p}{p}, \quad (\text{VII.36})$$

где  $\Delta p$  — изменение давления паров переохлажденного расплава, соответствующее изменению температуры  $\Delta T$ ;  $p$  — давление паров при температуре  $T$ .

Авторы установили, что наблюдаемые скорости роста из расплава всегда гораздо меньше, чем вычисленные по формуле (VIII.33). Они предположили, что такие низкие скорости роста возникают из-за того, что расстояние между ступенями, на которых происходит присоединение молекул, очень велико по сравнению с расстоянием среднего перемещения молекул по поверхности. Они оценили уменьшение скорости роста, вызываемое этой причиной, в предположении, что ступени роста спиральные и генерируются винтовыми дислокациями. Было установлено, что рассчитанные таким путем скорости роста в определенных случаях находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Механизм Хиллига и Торнбалла приводит к квадратичной зависимости скорости роста от переохлаждения  $\Delta T$ . Такого соотношения между скоростью роста и переохлаждением можно ожидать на основе дислокационной теории роста, и это можно показать следующим образом. Поскольку число столкновений молекул расплава с поверхностью кристалла согласно уравнению (VII.33) пропорционально  $\Delta T$ , то рассуждения, использованные в гл. VI при рассмотрении закона роста из паровой фазы, можно, очевидно, применить и для расплава, заменив только  $\Delta p$  на  $\Delta T$ . Если, как предполагалось выше, расстояние между ступенями велико ( $y_0$  велико по сравнению со средним перемещением по поверхности), то теория спирального роста приведет к квадратичной зависимости скорости роста от переохлаждения  $\Delta T$ .

Применимость теории дислокационно-спирального роста к росту из жидкой фазы уже обсуждалась кратко в разделе VI.58.

Ситуацию относительно роста кристаллов из расплавов можно подытожить следующим утверждением: вряд ли возможен дальнейший прогресс в этой области, пока отсутствуют достаточно надежные экспериментальные данные. Возможно, однако, что эти данные будет очень трудно получить, за исключением случая медленно растущих кристаллов.

**VII.67. Плавление кристаллов.** Обычно предполагается, что большинство кристаллов не может находиться в контакте со своими расплавами при температуре выше температуры плавления. Если это так, тогда *скорость плавления будет целиком контролироваться переносом тепла*. Следовательно, скорость плавления всегда будет больше, чем скорость роста при равных  $\Delta T$ .

Однако Кормиа с сотрудниками [Cormia, Mackenzi, Turnbull, 1963] утверждают, что кристаллы  $P_2O_5$  могут длительное время находиться в контакте со своим расплавом при перегреве  $35-50^\circ C$ .

## МЕТАЛЛЫ

**VII.68.** Розенберг и Вайнгард [Rosenberg, Winegard, 1954] установили, что скорость роста олова из расплава равна  $0,7 \cdot \Delta T^{1,8}$ . Это почти в  $2 \times 10^4$  раз больше скорости роста сала.

Теплопроводность олова лишь в  $10^2$  раз больше теплопроводности са-лола. Отсюда следует, что скорость роста металлических кристаллов из жидкой фазы в значительной степени контролируется теплопереносом. Это может объяснить, почему при обсуждении кристаллизации металлов в большинстве случаев предполагают, что температура на поверхности равна температуре плавления.

**VII.69.** Другая важная особенность роста металлических кристаллов из расплава заключается в том, что в отличие от неметаллов кристаллы металлов обычно не растут плоскогранными. Форма кристалла в очень большой степени определяется теплопереносом. Об этом факте уже упоминалось в примечании к разделу VI.36. Там указывалось, что можно предложить два возможных объяснения этому явлению. Во-первых, причина может быть в том, что грань кристалла остается плоской лишь в том случае, когда изменение пересыщения вдоль грани не превышает определенного предела. И возможно, что в случае металлов этот предел гораздо меньше, чем в случае неметаллических кристаллов, и в большинстве случаев изменение температуры вдоль грани выходит за этот предел.

Чалмерс [Chalmers, 1964, стр. 33] утверждает, однако, что грани металлических кристаллов в контакте с их расплавом обладают естественной шероховатостью и не могут расти так же, как молекулярно плоские грани. Его рассуждения можно вкратце свести к следующему (см. Jackson \*, 1958).

**VII.70.** Рассмотрим полностью застроенную грань кристалла, в которой заняты все позиции решетки. Затем удалим несколько молекул из поверхностного слоя и разместим их случайным образом в следующем внешнем слое, так чтобы они заняли положения адсорбции. Такой процесс должен быть эндотермическим ( $\Delta H$  положительна), поскольку должно быть разорвано некоторое число связей. Но с термодинамической точки зрения эндотермический процесс может иметь место лишь в том случае, если возрастание энтальпии более чем компенсируется возрастанием энтропии (это видно из уравнения

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где  $G$ ,  $H$ ,  $S$  — соответственно свободная энтальпия, энтальпия и энтропия; реакция будет идти лишь в том случае, если  $\Delta G$  отрицательно).

В рассмотренном процессе энтропия будет возрастать, поскольку существует большое количество различных возможных расположений адсорбированных молекул и дырок (большое число конфигураций). Можно провести грубую оценку изменений энтальпии и энтропии, основываясь на взаимодействии ближайших соседей. Это даст возможность судить о том, останется ли поверхность грани гладкой, или же она будет шероховатой. Теплота плавления металлов, отнесенная к их температуре плавления, меньше, чем для неме-

\* См. также работу Джексона в сб. «Проблемы роста кристаллов». Мир, 1968. — *Прим. перев.*

таллов. Это означает, что увеличение энтальпии, связанное с переходом поверхности из гладкой в шероховатую, будет меньше, чем в случае неметаллов.

Чалмерс и Джексон пришли к заключению, что грани металлов, растущих из расплава, будут шероховатыми, хотя при росте из паров они будут гладкими. Неметаллы же, с другой стороны, должны иметь гладкую поверхность (т. е. образовывать плоские грани) даже при росте из расплава. Вероятно, что образование плоских граней при росте металлических кристаллов из расплава невозможно, и что кристаллы металлов всегда будут иметь шероховатые грани.

### ТОРМОЖЕНИЕ РОСТА И ДВУМЕРНОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ

**VII.71. Торможение роста. Пластинки.** В разделах V.4 — V.13 мы обсуждали торможение роста в одном или в двух направлениях. При росте кристаллов иногда обнаруживается, что скорость роста практически равна нулю в одном направлении и что образуются чрезвычайно тонкие пластинки. Если принять во внимание то, что говорилось в гл. VI о влиянии дефектов, в частности дислокаций, на скорость роста, то очевидным объяснением этих результатов будет наличие или отсутствие выходов дислокаций на разных гранях. Зародыш кристалла может содержать дислокации, пересекающие грани в двух направлениях, и может не иметь дислокаций, пересекающих грани в третьем направлении.

**VII.72. Усы.** В других случаях обнаружено, что скорости роста равны нулю в двух направлениях. При этом образуются усы. Здесь можно привлечь такое же объяснение: дислокации будут располагаться только вдоль оси уса, тогда как в двух других направлениях дислокаций не будет, грани будут совершенными и роста не произойдет. Это довольно распространенное объяснение. Было выполнено много работ, чтобы установить наличие осевых дислокаций в усах.

Причины того, что дислокации расположены лишь в определенных направлениях, не вполне ясны. Предполагалось, однако, что расположение их может быть связано с природой субстрата, на котором происходит зародышеобразование. Поверхность субстрата может работать как матрица, передающая определенную структуру образующемуся на ней зародышу. Если, в частности, субстрат содержит винтовые дислокации на поверхности, они могут наследоваться зародышем.

**VII.73. Критическое пересыщение.** Известно, что усы часто образуются только при пересыщениях, меньших некоторого предельного. Если это предельное пересыщение превысить, усы утолщаются и перестают расти как усы, торможение роста устраняется. То же самое применимо и к пластинкам. Это явление часто объясняют с позиций двумерного зародышеобразования на заторможенных гранях (разделы VI.4 и VI.5). Двумерное зародышеобразование может происходить и на совершенных гранях кристалла при

условии, что пересыщение превышает определенное критическое значение.

Были сделаны попытки рассчитать скорости двумерного зародышеобразования тем же общим методом, который использовался для трехмерного зародышеобразования. Теория детально разобрана в книге Хирса и Паунда [Hirth, Pound, 1963]. Используется формула (VI.8) для свободной энтальпии образования двумерного критического зародыша:

$$\Delta G_s = \frac{\pi \eta^2 S}{kT \ln(p/p_\infty)}.$$

Молекулы из пара адсорбируются на поверхности и путем поверхностной диффузии формируется двумерный зародыш. Результирующее уравнение имеет обычную форму:

$$I_s = B_s \exp(-\Delta G_s/kT), \quad (\text{VII.37})$$

где  $I_s$  — критическая скорость двумерного зародышеобразования;  $B_s$  — подходящий предэкспоненциальный множитель.

Хирс и Паунд нашли, что  $B_s$  имеет порядок  $e^{65}$ . Принимая критическую скорость зародышеобразования равной единице, они получили следующую формулу для критического пересыщения:

$$\left(\frac{p}{p_\infty}\right)_{\text{крит}} = \exp\left\{\frac{\pi \eta^2 s}{65 k^2 T^2}\right\}, \quad (\text{VII.38})$$

где  $s$  — площадь, занимаемая молекулой на поверхности.

Краевую свободную энтальпию  $\eta$  можно грубо оценить из энергий связи (см. раздел VI.16) или другими способами, и тогда по уравнению (VII.38) можно рассчитать  $(p/p_\infty)_{\text{крит}}$ . Если пересыщение выше критического, то торможение роста бездефектной грани больше невозможно, поскольку начинается двумерное зародышеобразование.

Хирс и Паунд [Hirth, Pound, 1963, стр. 100] приводят ряд примеров, где сравнивают максимальные пересыщения, при которых еще растут усы, со значениями пересыщений, рассчитанными по уравнению (VII.38). Учитывая предположения, на основе которых выведено это уравнение, можно сказать, что согласие на удивление хорошее. Подробные детали вывода уравнения и многочисленные примеры его применения читатель найдет в книге Хирса и Паунда.

**VII.74. Испарение совершенных кристаллов.** Интересная работа была проведена Сирсом [Sears, 1956b] по испарению кристаллов партолуидина. Кристаллы выращивались из пара и часто были настолько тонки, что имели однородную интерференционную окраску в проходящем поляризованном свете. Пластинки вырастали от очень малых размеров до  $4 \times 4$  мм без изменения интерференционной окраски. Это свидетельствует об изменении их толщины менее чем на 20 Å. Следовательно, латеральная скорость роста таких кристаллов была в  $10^6$  раз больше, чем нормальная скорость роста. Кристаллы выдерживали упругие деформации в 1%, что доказывает их почти совершенную структуру (раздел IV.4).

В экспериментах по испарению в какую-либо точку на грани направлялась микроструя воздуха, недосыщенного парами *n*-толуидина (поток воздуха из микросопла был всего  $10^{-3}$  см<sup>3</sup>/сек). Скорость испарения грани кристалла в области, обдуваемой микроструей, была чрезвычайно мала, пока не достигалось критическое значение недосыщения. Так, для отношения недосыщения  $p/p_{\infty}$  между 0,9 и 0,48 скорость испарения кристалла составляла  $10^{-9}$  см/сек. При отношении недосыщения  $< 0,35$  скорость испарения возрастала до  $3 \times 10^{-6}$  см/сек. Очевидно, для того чтобы происходило испарение совершенной грани, требуется критическое недосыщение.

При обдувании грани струей на ней образуется круглая дискообразная ямка со ступенчатым дном. Если же прикоснуться к грани концом сопла, в кристалле немедленно образуется сплошное отверстие (вероятно, это пример контактного испарения — аналогичный контакному росту). Если струю направить на край кристалла, то край быстро отступает, даже при недосыщении, равном 0,9, края кристалла несовершенны и могут испаряться быстро\*.

Если в пластинке под действием струи образуется отверстие, его можно вновь зарастить при обдувании струей пересыщенного паратолуидином воздуха. Но если пересыщение низкое, отверстие зарастает только до диаметра 10 мкм. Причина этого не вполне ясна, поскольку давление пара над вогнутой поверхностью должно уменьшаться с увеличением кривизны. Если струя падает на поверхность на расстоянии от края, меньшем 100 мкм, при отношении недосыщения  $> 0,35$ , то в течение 40 сек испарения не происходит. Затем вблизи ребра образуется крошечная ямка, быстро разрастающаяся в круг с центром в той точке, куда направлена струя. Таким образом, ребро, будучи несовершенным, работает как область начала испарения.

Из результатов этих экспериментов можно сделать вывод, что испарение кристаллов следует тем же законам, что и рост. В частности, величина  $\alpha$  падает до нуля по мере приближения к точке насыщения.

## ПРИМЕСИ

**VII.75.** Когда кристалл растет из раствора, на скорость роста индивидуальных граней может сильно влиять присутствие посторонних веществ, растворенных в жидкой фазе. То же, по-видимому, верно и для расплавов, хотя большинство примеров такого влияния приводится для роста из растворов. Во многих случаях заметное действие оказывают очень малые количества примесей. Примеси могут действовать на скорость роста всех граней более или менее одинаково. Но более часто влияние примесей на скорость роста разных граней оказывается различным, что приводит к изменению формы кристалла. В этом случае мы имеем дело с так называемой модификацией габитуса примесями.

\* Точнее, края кристаллов являются источниками слоев в силу геометрических соображений. — Прим. ред.

**VII.76.** Общепринятое объяснение этого эффекта сводится к адсорбции примесей на грани кристалла. При этом примесь частично блокирует поверхность и препятствует присоединению молекул основного вещества, которые должны сначала вытеснить молекулы примесей, прежде чем смогут присоединиться к решетке. Эта точка зрения подтверждается тем, что обычно примеси уменьшают скорость роста (изредка наблюдается увеличение скорости роста примесями).

Поскольку кристаллы растут путем присоединения молекул к определенным точкам поверхности, таким, как края слоев, то, по-видимому, примеси достаточно адсорбироваться только на этих точках, чтобы вызвать уменьшение скорости роста. Это объясняет, почему часто очень малое количество примеси сильно влияет на рост. В случае совершенных граней иногда предполагают, что примеси тормозят рост, затрудняя двумерное зародышеобразование путем адсорбции на краях потенциальных двумерных зародышей. Обычно примеси не встраиваются в решетку в заметных количествах, хотя это не всегда так.

**VII.77.** В литературе имеются многочисленные ссылки на изменение габитуса кристаллов примесями. Многие из них можно найти в книге Бакли [Buckley, 1951, особенно гл. X]. Некоторые из этих примеров мы здесь приведем, все они относятся к росту кристаллов из водных растворов.

1. Рост кристаллов галогенидов щелочных металлов из чистых водных растворов очень затруднен. Кристаллы обычно содержат включения и растут сильно дефектными (разделы VII.81 и III.27). Но присутствие 0,1%  $H_2SO_4$  + 0,1%  $Pb(NO_3)_2$  сильно снижает скорость роста и дает возможность вырастить прозрачные совершенные кристаллы большого размера [Buckley, 1951, стр. 66]. Этот способ применяется и в промышленности, хотя в этом случае кристаллы захватывают до 270 ppm свинца.

2.  $NH_4H_2PO_4$ , «АДП» — кристаллы выращиваются из-за хороших пьезоэлектрических свойств. В присутствии ионов трехвалентного железа (или других трехвалентных катионов) кристаллы растут в виде длинных тонких стержней с квадратным поперечным сечением, а не в изометричной форме. Стержневидный облик кристаллов очень удобен для дальнейшего их использования в тех целях, ради которых они выращиваются.

3. Форма кристаллов часто изменяется при добавлении органических красителей. Эти красители обычно окрашивают те грани кристаллов, рост которых они тормозят, что подтверждает теорию, связывающую влияние примесей на рост с адсорбцией их на гранях. Изменение габитуса кристаллов красителями подробно обсуждается Бакли [Buckley, 1951, гл. X].

4. Гексаметафосфат натрия уменьшает осаждение  $CaCO_3$  из жесткой воды в трубах и котлах, и это широко используется в технике. По-видимому, здесь имеет место двойной эффект — снижение скорости зародышеобразования и торможение скорости роста уже образовавшихся кристаллов.

5. В присутствии ферроцианида натрия  $\text{NaCl}$  кристаллизуется в виде игл; а не в виде кубов. Это используется в промышленности в тех случаях, когда необходимо получать  $\text{NaCl}$  в виде иглообразных кристаллов\*.

Хотя преднамеренное изменение габитуса кристаллов используется часто, но пока еще нет общего принципа, по которому можно было бы выбирать необходимые примеси. Обратный процесс, когда необходимо удалить какую-либо примесь, чтобы получить нужную форму кристалла, также используется довольно часто.

### НЕПРАВИЛЬНЫЙ РОСТ

**VII.78. Правильный и неправильный рост.** Поскольку мы еще далеки от понимания механизма правильного роста, то в случае неправильного роста приходится ограничиться лишь кратким обсуждением. Когда кристалл находится в контакте с раствором, расплавом или паром при очень малых пересыщениях, он растет «правильно», т. е. грани кристалла прозрачные, общие очертания выпуклые, без входящих углов, форма более или менее изометричная. Если пересыщение возрастает, происходят различные отклонения от правильного роста, которые лучше всего описать на реальных примерах. Предельное пересыщение, при котором правильный рост сменяется неправильным, варьирует от случая к случаю. Неясно даже, можно ли для некоторых кристаллов вообще добиться правильного роста.

**VII.79. Кристаллы льда.** В качестве первого примера рассмотрим кристаллы льда, поскольку это вещество обладает большим разнообразием неправильных форм роста. Галлет и Мейсон [Hallet, Mason, 1958, табл. 8] описывают различные формы кристаллов льда, образующиеся в камере Вильсона при конденсации из воздуха. Было установлено, что форма кристаллов главным образом зависит от температуры, но и пересыщение  $p/p_\infty$  также оказывает влияние на форму кристаллов, хотя и меньшее. При разных температурах наблюдались следующие формы кристаллов льда:

Температура, °C

0 — 3	— тонкие гексагональные пластинки (№ 15)
—3 — —6	— иглы
—6 — —8	— полые призмы (№ 16—17)
—8 — —12	— вновь тонкие пластинки
—12 — —16	— дендриты
—16 — —25	— пластинки
—25 — —50	— призматические удлиненные кристаллы.

Было установлено, что разнообразие образующихся форм кристаллов в основном определяется температурой. Но в то же время авторы утверждают, что иглы, полые кристаллы, секториальные пластинки и дендритные формы образуются, только если пересыщение превышает некоторый предел. По-видимому, пластинки являются

\* Пример с изменением габитуса  $\text{NaCl}$  несколько особый, так как в данном случае воздействие примесей приводит к замедлению роста лишь некоторых граней одной простой формы. — *Прим. ред.*

«правильной» формой роста кристаллов льда. Только когда пересыщение превышает определенную величину (в подходящем температурном интервале), возникают неправильные формы роста, т. е. тонкие иглы, полые призмы и дендриты. Две последние формы имеют входящие углы. В тех же условиях, но при очень малых пересыщениях, образуются пластинки. Чрезвычайно любопытные результаты получаются, если в ходе эксперимента меняется температура роста. Иглы, растущие при  $-4,5^{\circ}\text{C}$ , дают на концах звездообразные дендриты при изменении температуры до  $-14^{\circ}\text{C}$ ; если же температуру изменить до  $-1,5^{\circ}\text{C}$ , на концах игл образуются гексагональные пластинки.

**VII.80.  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .** Мы уже ссылались на эксперименты Мейсона и Стрикленд-Констэбл [Mason, Strickland-Constable, 1966], когда рассматривали размножение кристаллов (раздел III.26). Кристаллы  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  выращивались на стеклянных кристаллоносцах из водных растворов. Чтобы получить перемешивание, кристаллоносцы надо было вращать с большой скоростью. Было установлено, что вплоть до пересыщений  $\Delta T = 5^{\circ}\text{C}$  растут призматические кристаллы с отношением длины к ширине между  $2/1$  и  $4/1$ . Но при более высоких значениях  $\Delta T$  скорость роста кристаллов в направлении оси  $c$  резко увеличивается, так что отношение длины кристалла к ширине растет очень быстро. Хотя результаты в этой области температур имеют большой разброс, все же установлено, что отношение длины к ширине лежит в интервале между  $9/1$  и  $14/1$  для  $\Delta T$  между  $6$  и  $11^{\circ}\text{C}$ . В этом температурном интервале при  $\Delta T > 6^{\circ}\text{C}$  рост вдоль оси  $c$  происходит пучками игл или с образованием полых форм роста. Это положение иллюстрирует рис. III.9. Такие формы роста образуются как на вращающихся, так и на неподвижных кристаллах, так что скорость перемешивания оказывает лишь вторичное влияние на форму роста.

**VII.81.  $\text{KBr}$ .** Если  $\text{KBr}$  выращивается из водного раствора при переохлаждении  $\Delta T < 0,3^{\circ}\text{C}$ , то образуются прозрачные совершенные кубические кристаллы. При переохлаждениях, больших  $0,3^{\circ}\text{C}$ , кристаллы растут непрозрачными, с большим количеством включений и полостей. Выше  $\Delta T = 4^{\circ}\text{C}$  образуются блочные кристаллы [Mason, Strickland-Constable, 1966]. В этом случае перемешивание также оказывает лишь вторичное влияние на форму роста. Кристалл кажется состоящим из большого числа соприкасающихся кубиков. Эти кубики, однако, являются частями единого кристалла, хотя они и не вполне параллельны друг другу. Рентгеновский анализ показывает рассогласование до  $3^{\circ}$ .

**VII.82. Общая причина неправильного роста.** Как уже указывалось, неправильный рост проявляется только в тех случаях, когда пересыщение превышает определенную величину. Например, в описанных выше экспериментах с  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  при переохлаждении  $\Delta T$  вплоть до  $5^{\circ}\text{C}$  растут неискаженные кристаллы, но при больших значениях  $\Delta T$  образуются полые формы и иглы. В случае  $\text{KBr}$  выше определенного пересыщения форма роста меняется от правильной куба до агрегата разориентированных кубиков.

Раньше очень часто считали, что рост игл целиком связан с формой диффузионного поля вокруг кристалла. Кончик иглы все время находится в пересыщенном растворе, тогда как боковые ее грани окружены сильно истощенным раствором. В случае роста из расплава таким же образом распределяется температурное поле в расплаве. Имеются, однако, убедительные доказательства того, что это не может быть главной причиной роста игл, а является только благоприятствующим фактором.

**VII.83.** Во-первых, если внешнее диффузионное поле вызывает рост игл таким способом, то можно ожидать, что перемешивание будет ослаблять или вовсе прекращать образование игл. Однако в экспериментах Мейсона, например, перемешивание хотя и уменьшалось в какой-то степени отношение длины к ширине кристалла, но рост игл происходил очень легко и при очень больших скоростях вращения, вплоть до 2000 об/мин.

Во-вторых, различные формы кристаллов льда образуются в условиях, совершенно несовместимых с таким объяснением. Действительно, согласно Галлету и Мейсону, форма роста зависит главным образом от температуры и лишь во вторую очередь от пересыщения.

В-третьих, неправильный рост  $KVr$  при пересыщениях выше некоторого предела, имеет совершенно такой же характер, что и для  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . Но в случае  $KVr$  образуется агрегат кубических блоков, к которым предложенный механизм неприменим. Тем не менее общие закономерности поведения обеих систем очень сходны, так что можно полагать, что главная причина неправильного роста одна и та же в обоих случаях.

**VII.84.** По-видимому, образование игл и других форм неправильного роста связано прежде всего с изменением механизма роста и следующего из него закона роста, когда пересыщение превышает определенную величину. Это может иметь место для очень многих кристаллов. Внешнее диффузионное поле будет в этом случае играть роль вторичного фактора, изменяющего пересыщение на поверхности. Надо, однако, добавить, что пока нет каких-либо определенных соображений, с молекулярной точки зрения объясняющих смену механизмов роста, которая происходит при определенных пересыщениях и вызывает неправильный рост.

**VII.85.** Эксперименты Хонигмана и Хейера. Выше указывалось, что кристаллы растут совершенными только при низких пересыщениях. Весь опыт выращивания кристаллов показывает также, что чем больше размер кристаллов, тем труднее добиться совершенного роста. Часто вообще невозможно вырастить хороший кристалл выше определенного размера. Это положение иллюстрирует серия экспериментов Хонигмана и Хейера [Honigmann, Neyer, 1955]. Они выращивали кристаллы гексаметилентетрамина (уротропина) из пара. Эти кристаллы растут в форме ромбододекаэдра  $\{110\}$ . Уротропин запаивали в стеклянную трубку, которая подвергалась однородному нагреву. К стенке трубки прилегал охлаждаемый медный блок, на контакте с которым росли кристаллы. Скорость роста измерялась с помощью оптической системы. В большинстве экспериментов

медный блок переохлаждался на  $2^{\circ}\text{C}$  против температуры термостата, что соответствовало пересыщению 0,13%.

При этих экспериментальных условиях было установлено, что грани кристаллов часто сохраняют постоянную скорость роста в течение нескольких часов; при этом все грани растут почти с *одинаковой* скоростью (все грани на кристаллах уротропина кристаллографически идентичны) порядка  $3 \cdot 10^{-5}$  см/сек.

Иногда, однако, скорость роста какой-нибудь грани внезапно увеличивалась (например, в 4 раза), и после этого грань продолжала расти либо с этой более высокой скоростью, либо скорость роста непрерывно возрастала. В отдельных случаях после внезапного увеличения скорости роста на грани можно было наблюдать макроскопические дефекты. После этого на соседних гранях также постепенно развивались дефекты, и через некоторое время весь кристалл становился дефектным и терял свою кристаллическую форму. Дефекты имели вид ступеней на гранях.

Ценность этого исследования заключается в том, что оно детально описывает процесс, при котором правильный рост кристалла постепенно сменяется неправильным, дефектным. Кроме того, постоянство скорости роста отдельных граней до начала ускоренного дефектного роста дает дополнительное свидетельство в пользу идеи «нормального» роста, которая была выдвинута в разделе V.13.

Обсудим более детально некоторые частные формы неправильного роста.

**VII.86. Дендриты.** Эта форма роста характерна для очень многих веществ, что можно увидеть, наблюдая кристаллизацию капель пересыщенных растворов или расплавов под микроскопом. Дендрит состоит из первичной иглы или ствола, на котором развиваются вторичные ветви, а на вторичных в свою очередь — третичные. Часто ветвление происходит в одной плоскости, хотя наблюдаются и трехмерные дендриты [Chalmers, 1964, стр. 93].

Обычно дендриты представляют собой монокристаллические образования, и ветви их располагаются по определенным кристаллографическим направлениям. Часто ветви расположены на удивительно правильных интервалах друг от друга, и противоположные стороны дендрита совершенно симметричны. Причины такой регулярности неоднократно пытались выяснить, но никакого определенного ответа не найдено. Предполагали, например, что расстояние между ветвями связано с изменением перемещения вдоль ствола дендрита. В случае кристаллизации из раствора рост боковой ветви будет снижать пересыщение в соседних участках раствора, так что следующая вторичная ветвь не может образоваться ближе, чем на определенном расстоянии от первой ветви вдоль ствола дендрита, где снова достигается достаточное пересыщение. Тогда боковые ветви должны возникать с правильными интервалами вдоль главного ствола за счет точного повторения того же самого процесса.

Согласно этому объяснению надо ожидать, что перемешивание оказывает очень сильное влияние на расстояние между вторичными ветвями дендрита. Автор не имеет сведений о каких-либо сообщениях

такого рода. Это дает повод к некоторым сомнениям относительно справедливости подобного объяснения, хотя возможно, что такие эксперименты просто никто не пытался делать. Заметим, что в этом объяснении диффузионное поле привлекают только как вторичную причину, первичной же причиной неправильного роста остается высокое пересыщение.

Были выдвинуты и другие, менее правдоподобные объяснения. Однако мы до сих пор не имеем определенного объяснения регулярности ветвления дендритов.

**VII.87. Включения.** Другой тип неправильного роста — образование включений. Кристаллы, растущие из раствора, часто содержат полости, заполненные этим раствором, а иногда и газами, которые первоначально были растворены в жидкости. Включения могут иметь форму узких щелей или пустот, расположенных параллельно растущей грани, или же они могут быть изометричными. Стенки включений обычно параллельны главным кристаллографическим плоскостям, как правило, — растущим граням. Включения очень часто присутствуют в минералах, и их содержимое дает ценные указания о природе той жидкости, из которой росли кристаллы.

Очевидное объяснение образования включений в самом общем виде следующее: какой-то участок грани кристалла перестает расти, в то время как соседние участки продолжают расти нормально. Затем по истечении некоторого промежутка времени пустота перекрывается кристаллическим веществом, и находящаяся в ней жидкость захватывается кристаллом. Причиной прекращения роста может быть адсорбция примеси на определенном участке. Включения чаще всего образуются при больших пересыщениях. Сообщалось также, что очень небольшие колебания температуры во время роста кристалла также могут привести к образованию включений.

О довольно редком типе включений сообщается в работе Денбига и Уайта [Denbigh, White, 1963] по росту уротропина (гексаметилентетрамин). Включения образуются в центре каждой грани ромбододекаэдра (которые кристаллографически эквивалентны), располагаясь очень правильно и симметрично. Анализ данных по росту этих кристаллов показывает, что включения возникают, только когда кристалл имеет определенный размер и определенное пересыщение. По-видимому, образование этих включений объясняется характером диффузионного поля при данных условиях, хотя с достоверностью это не установлено.

**VII.88. Сферолиты.** Сферолиты часто встречаются среди минералов и могут быть получены и в лаборатории. Они особенно характерны для кристаллических полимеров, которые, как правило, кристаллизуются в форме сферолитов. Слово «сферолит» применялось почти к любым агрегатам кристаллов, обладающим сферической симметрией. Но эти агрегаты распадаются на два совершенно различных типа, которые мы можем назвать радиальными и концентрическими типами сферолитов.

Сферолиты радиального типа представляют собой агрегаты тонких игл (которые могут быть разветвленными или неразветвленными)

или дендритов, которые расходятся из единого центра, как иглы у морского ежа. В этой форме могут расти многие неорганические кристаллы, но, пожалуй, наиболее известный пример — органические полимеры.

Благодаря своей радиальной сферолитовой структуре полимеры обладают очень характерными оптическими свойствами, которые проявляются при исследовании в поляризованном свете. Некоторые детали механизма роста этих сферолитов обсуждаются в разделе VII.125. Согласно развиваемой в этом разделе точке зрения сферолиты полимеров образуются из маленьких удлиненных кристаллов, на концах которых развиваются пучки тонких волокон. По мере роста волокна многократно ветвятся, так что в конце концов они заполняют пространство в виде сферы с маленьким кристаллом в центре.

Другой тип радиальных сферолитов образуется совершенно иным путем. Эти сферолиты имеют такой вид, как если бы тонкие иглообразные неразветвленные кристаллы все зародились вблизи центральной точки, как правило, на каком-либо инородном субстрате. Механизм, посредством которого это может произойти, не ясен. Эти сферолиты являются скорее результатом *аномального* зародышеобразования, а не неправильного роста. Часто в такой форме, т. е. в виде пучков около центральной точки, образуются усы.

VII.89. Для сферолитов концентрического типа характерно расположение кристаллов в виде концентрических слоев. Если бензойная кислота кристаллизуется из смеси серной кислоты и спирта [Buckley, 1951], то материал осаждается концентрическими слоями.

Совершенно иной тип концентрических сферолитов представляют оолиты. Оолиты состоят из очень тонких игл определенного вещества, например арагонита ( $\text{CaCO}_3$ ), расположенных сферическими слоями вокруг центра. Оси игл расположены вдоль сферических поверхностей, но на самой поверхности ориентированы произвольно. Возможно, что эти оолиты образовались при перекристаллизации шаровых агрегатов гораздо более мелких кристаллитов, хотя, как это происходило, совершенно неясно.

VII.90. **Соматоиды.** Соматоиды являются еще одной очень необычной формой неправильного роста. Они состоят из двух или четырех отростков, напоминающих лопасти пропеллера или лучи морской звезды. Каждый отросток является отдельным монокристаллом, и соединяются они в центре, из которого зародились. Очевидно, они имеют какое-то отношение к сферолитам; форма соматоидов очень своеобразна.

#### ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕЛЕЙ

VII.91. В последние годы появилось много книг по этому вопросу [Lawson, Nielsen, 1958; Gilman, 1963; Smakula, 1962; Brice, 1965 и т. д.]. Мы ограничимся лишь несколькими общими замечаниями.

Поскольку область применения монокристаллов в промышленности включает полупроводники, электронику и оптику, большое внимание обычно уделяется точному составу и чистоте кристаллов, вдобавок необходима определенная степень и природа дефектности. Достижение требуемого состава и чистоты главным образом относится к областям деятельности общей и аналитической химии. Однако сейчас в этих целях широко используется процесс, известный под названием зонной плавки.

**VII.92. Зонная плавка.** Этот процесс используется либо для очистки исходного материала, либо для получения кристаллического материала, в котором содержится заданное количество примеси. Зонная плавка описана в монографии Пфанна [Pfann, 1958]. Что касается ее применения для очистки веществ, то это удобный способ проведения давно известного процесса: если перемешиваемый расплав затвердевает, то любая примесь стремится сконцентрироваться либо в первой, либо в последней порции кристаллизующейся жидкости. Во втором случае, когда примесь концентрируется в последней порции кристаллизующегося вещества, ее удаляют, и оставшийся материал будет чище, чем исходный. Дальнейшая кристаллизация приведет к еще большей очистке.

При зонной плавке этот сложный процесс проводят следующим образом. Берется длинный тонкий слиток исходного материала. Короткий участок его, или зона, расплавляется на одном конце, и затем эту узкую расплавленную зону проводят вдоль всего слитка. Если мы снова рассмотрим случай, когда примесь концентрируется в жидкой фазе, то материал, кристаллизующийся позади зоны, сначала будет чище, чем расплав. По мере продвижения расплавленной зоны содержание примесей в ней будет возрастать и достигнет такой высокой величины, что материал, кристаллизующийся позади зоны, будет иметь тот же состав, что и исходный материал перед зоной. Когда зона проходит через весь слиток, то самый конечный его участок получает очень высокое содержание примеси. Конечным результатом этого процесса будет слиток, самый первый участок которого имеет пониженное содержание примесей, а второй конец — повышенное, так что суммарное содержание примесей в слитке не изменится.

**VII.93.** Таким образом, в результате одного прохода зоны особенно больших достижений в очистке мы не добьемся. Но процесс настолько удобен, что мы можем повторить его много раз (скажем, 40 или 20 проходов зоны), и в результате большая часть примеси сконцентрируется в конце слитка. Затем конечный участок можно отрезать, а оставшийся очищенный материал переплавить и сделать однородным в отношении примесей. Надо заметить, что расплав в зоне необходимо перемешивать, чтобы получить какое-то разделение. Перемешивание может быть за счет естественной конвекции, или же его можно создать искусственным путем.

Метод зонной плавки чрезвычайно прост и требует минимума аппаратуры. Слиток может быть помещен в лодочку из инертного материала или же установлен вертикально и закреплен на обоих концах. Узкая расплавленная зона будет в этом случае удерживаться

только поверхностным натяжением расплава. Для расплавления материала в зоне можно использовать электрический нагреватель. Иногда применяют также электронную бомбардировку.

**VII.94.** Кроме очистки зонная плавка используется и для выращивания монокристаллов. Иногда зонная плавка позволяет получать монокристаллы без каких-либо специальных ухищрений. В особенности это относится к металлам. В других случаях может быть необходимо использование затравки. Затравочный монокристалл помещается в конец расплавленной зоны.

**VII.95.** С помощью классического «коэффициента распределения», равного отношению концентраций примеси в твердой и жидкой фазах, можно рассчитать степень очистки, достигаемую за один проход зоны, или за любое число последовательных проходов. Расчеты очень упрощаются, если предположить, что имеет место полная смешимость в жидкой фазе и равновесное распределение примесей между жидкой и твердой фазами. Однако и для более реальных случаев исчерпывающе описаны методы расчета степени очистки.

Свойства полупроводниковых кристаллов очень сильно зависят от содержания определенных примесей, которые должны вводиться в основной материал кристалла. Методы расчета содержания примесей имеют, следовательно, особое значение при изготовлении кристаллов полупроводников методом зонной плавки.

**VII.96. Факторы, ограничивающие скорость роста.** Когда кристаллы выращиваются из любой жидкой фазы, скорость роста ограничена пересыщением, которое можно использовать. Пересыщение же в свою очередь ограничено обычно одним из трех факторов, а именно: а) началом неправильного роста; б) началом поликристаллического роста; в) началом зародышеобразования в жидкой фазе. Часто хорошие кристаллы можно вырастить только при низких пересыщениях, иногда при чрезвычайно низких. При более высоких пересыщениях кристалл может начать расти в совершенно другой форме, например, на концах кристалла могут образовываться иглы или расти дендриты. Различные формы неправильного роста уже обсуждались в разделах VII.78—VII.90.

**VII.97.** Другое явление, препятствующее правильному росту — поликристаллический рост, т. е. образование новых кристаллических зародышей на контакте с монокристаллом (разделы VII.25—VII.29).

В конце концов может начаться образование зародышей в жидкой фазе и вдали от самого кристалла. Это происходит во всех системах, но особенно большое значение имеет при росте кристаллов из пара или из растворов, в которых растворимость очень мала. В таких системах рост будет очень медленным и даже может быть вообще невозможен по следующим причинам: тенденция к образованию зародышей зависит от отношения  $p/p_{\infty}$  или  $N/N_{\infty}$ , тогда как скорость роста зависит от величины  $(p - p_{\infty})$  или  $(N - N_{\infty})$ . Если  $p_{\infty}$ ,  $N_{\infty}$  очень малы, тогда, поскольку  $p/p_{\infty}$  и  $N/N_{\infty}$  ограничены началом спонтанного зародышеобразования, невозможно получить большие значения  $(p - p_{\infty})$  или  $(N - N_{\infty})$ , а отсюда и высокие

скорости роста. По этой причине выращивание из пара используется реже, чем из расплавов или растворов с высокой растворимостью.

**VII.98. Рост из расплава — изотермический метод.** Рост из расплава может осуществляться двумя разными методами. Кристалл может быть погружен в перемешиваемый расплав, и вся система затем поддерживается при одинаковых температуре и пересыщении. Этот метод, называемый изотермическим, дает хорошие результаты для тех расплавов, в которых тенденция к спонтанному зародышеобразованию невелика. Иногда оказывается возможным поместить на дно сосуда с расплавом небольшой нагреватель, который будет поддерживать повышенную температуру в этой области. Следовательно, любые кристаллиты, которые могут спонтанно образоваться в расплаве, будут вновь растворяться на дне кристаллизатора. Кристалл обычно закрепляют на стеклянном или другом кристаллоносителе, к которому он может быть приклеен подходящим клеем.

Обычно совершенно необходимо начинать процесс при небольшом перегреве расплава в течении некоторого времени, прежде чем переходить к росту. Это делается, чтобы избежать начального размножения (раздел III.25). Учитывая, что существует еще размножение при столкновении, ни при каких условиях нельзя позволять кристаллу соприкасаться с дном сосуда, например, нельзя выращивать кристалл, свободно лежащий на дне. Изотермическим методом могут быть выращены многие кристаллы.

**VII.99. Метод температурного градиента.** Другой метод выращивания кристаллов из расплава можно назвать методом температурного градиента. Температура расплава поддерживается либо равной температуре плавления, либо несколько выше. Кристалл закрепляют таким образом, чтобы его нижняя поверхность находилась в контакте с расплавом. Тепло отводится через кристалл, так что его поверхность в контакте с расплавом находится при температуре ниже точки плавления. По мере того как кристалл растет, он вытягивается из расплава и его нижняя поверхность все время находится в контакте с поверхностью жидкости. При этом методе объем переохлажденного расплава ограничен очень малой областью, непосредственно прилегающей к поверхности кристалла. Возможность спонтанного зародышеобразования при этом уменьшается, и кроме того, любые возникшие кристаллиты будут опускаться в расплав и вновь растворяться. Затравочный кристалл обычно вырезается из большого монокристалла.

**VII.100.** В одной из разновидностей описанного выше метода — так называемом методе Бриджмена [см. Вrice, 1965, стр. 95] — расплав находится в высоком узком тигле, который медленно погружают в более холодную зону, и кристалл растет от дна тигля вверх. Принцип здесь тот же самый, поскольку расплав в объеме поддерживается при температуре выше температуры плавления.

Поскольку температурные градиенты могут вызывать образование дислокаций, то, по-видимому, при выращивании кристаллов методом температурного градиента образуется больше дефектов, чем при изотермическом методе.

Рост из расплава лежит также в основе метода Вернейля [Gilman, 1963, стр. 398], при котором кристаллы тугоплавких материалов, таких, как  $Al_2O_3$  выращиваются в пламени водородно-кислородной горелки, причем наращиваемый материал поступает в пламя горелки в виде тонкого порошка. Порошок расплавляется в пламени и падает на поверхность кристалла, где образуется жидкий слой, удерживаемый силами поверхностного натяжения. Тепло отводится через нижнюю часть кристалла, так что жидкий слой постепенно затвердевает. По мере роста кристалл опускается таким образом, что его поверхность все время остается в одинаковом положении относительно пламени. Обычно применяют также вращение кристалла. Кристаллы, выращенные этим методом, обладают очень большими термическими напряжениями и требуют тщательного отжига.

**VII.101. Выращивание из растворов.** Из растворов кристаллы обычно выращиваются изотермическим методом. Несколько кристаллов закрепляют на системе кристаллоносцев, прикрепленных к центральной оси, которая вращается попеременно в противоположных направлениях. Систему погружают в раствор, поддерживаемый при однородной температуре, которая задает нужную степень пересыщения. Здесь также может быть использован донный подогрев, уничтожающий случайно возникшие кристаллиты. В качестве растворителя при росте многих кристаллов используется вода, но применяются также расплавленные соли, например  $PbF_2$  или  $NaCl$  в так называемом методе выращивания из раствора в расплаве.

В другом широко используемом методе, называемом гидротермальным, растворителем является вода при температуре и давлении выше критических. Выращивание ведется в сосудах высокого давления. Избыток вещества, кристаллы которого выращиваются, находится в более горячей части сосуда, в контакте с растворителем. Кристаллизация происходит в более холодной части сосуда. Этим методом выращиваются, например, кристаллы кварца. Для увеличения растворимости кварца в качестве растворителя используются водные растворы щелочей. Гидротермальным методом могут быть выращены и многие другие минералы.

**VII.102. Выращивание из пара.** В этом случае кристаллизующее вещество нагревается в трубке до такой температуры, которая обеспечивает необходимое давление паров, а другой конец трубки поддерживается при более низкой температуре. Иногда присутствует инертный газ, который помогает снизить скорость массопереноса в случае недостаточно хорошего контроля температуры. В отдельных случаях пересыщение создается химической реакцией. Например, монокристаллические пленки вольфрама выращивают при реакции паров  $WCl_6$  с водородом при температуре  $1000^\circ C$ . Этот процесс уже много лет используется в промышленности.

**VII.103. Дефектная структура.** К сожалению, в этом коротком описании методов выращивания монокристаллов мы не имеем возможности обсудить многие важные вопросы, касающиеся дефектной структуры выращиваемых кристаллов, — как контролировать степень дефектности, как выявлять дефекты и т. д. Эти вопросы состав-

вляют самостоятельную область науки, и мы можем здесь лишь сослаться на книги, упомянутые в начале раздела VII.91, и на оригинальные статьи.

## ПРОМЫШЛЕННАЯ МАССОВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

**VII.104.** Здесь будет рассматриваться совместный рост большого количества мелких кристаллов, а не монокристаллов. Поскольку детальное описание промышленного кристаллизационного оборудования разных типов было дано Бэмфортом [Bamforth, 1965], мы ограничимся здесь попыткой систематической классификации методов и обсудим один или два других вопроса, в частности вопрос о размножении кристаллических зародышей в связи с промышленной кристаллизацией. Во многих промышленных процессах единственной целью является выделение твердой фазы из жидкости, безотносительно к размеру кристаллов. Мы будем называть эти процессы «выделением твердой фазы»\*. С другой стороны, имеются процессы, в которых важны размеры и форма кристаллов. Такие процессы мы будем называть «контролируемой кристаллизацией». Ниже мы будем в основном рассматривать именно процессы «контролируемой кристаллизации».

**VII.105.** Классификационная схема. Процессы кристаллизации можно классифицировать различными, часто перекрывающимися способами. На стр. 403 дана схема пяти разных классификаций.

**VII.106.** Классификация по исходной фазе и методу создания пересыщения. До сих пор в основном при промышленной кристаллизации вещество получают из водных растворов. Кристаллизацию из растворов осуществляют двумя разными методами — либо испарением растворителя при постоянной температуре (этот метод можно использовать независимо от того, меняется растворимость с температурой или нет), либо охлаждением раствора, что применимо только к тем веществам, растворимость которых возрастает с температурой\*\*.

Охлаждения раствора можно добиться двумя путями: или испарением растворителя, или же путем теплообмена через металлические стенки кристаллизатора, т. е. непосредственным охлаждением. Хотя метод непосредственного охлаждения при помощи замесивков или обычного теплообменного оборудования очень прост, вакуумное охлаждение имеет определенные преимущества в тех случаях, когда кристаллы обрастают поверхности теплообменников. Вакуумное

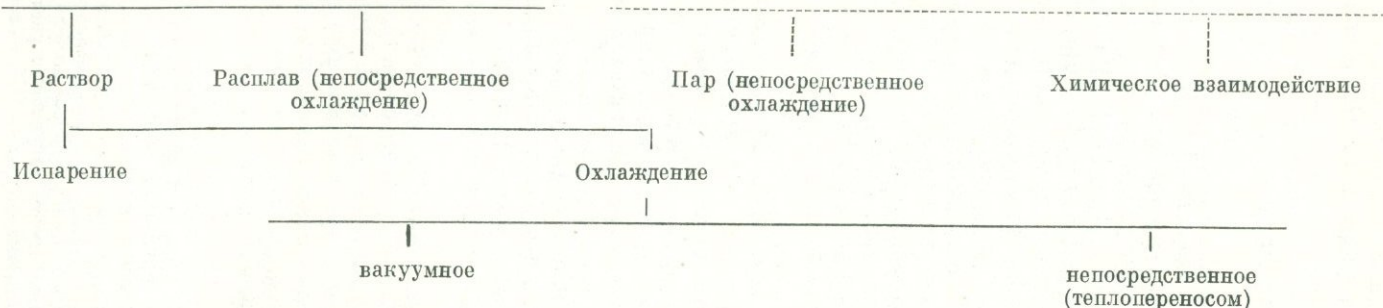
---

\* Обычно твердую фазу отделяют от жидкости путем фильтрации или центрифугирования, и для любого из этих процессов требуется некий минимальный размер кристаллов. Кроме того, очень мелкие кристаллы увлекают за собой большое количество маточной жидкости. Так что даже в случае «выделения твердой фазы» должно обращать некоторое внимание на размер кристаллов. Это иногда достигается классификацией (раздел VII.113). — *Прим. автора.*

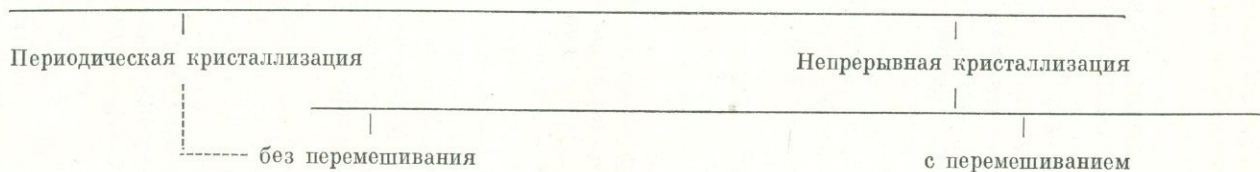
\*\* В случае веществ, имеющих отрицательный температурный коэффициент растворимости, кристаллизацию нужно проводить путем нагревания раствора, а не охлаждения, хотя обычно такой метод не применяется. — *Прим. автора.*

## СХЕМА КЛАССИФИКАЦИИ МЕТОДОВ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

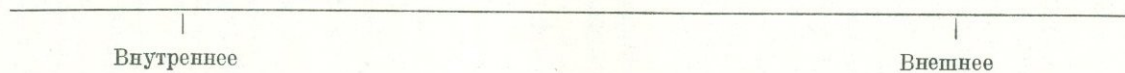
## 1. Классификация по исходной фазе и по методу создания пересыщения



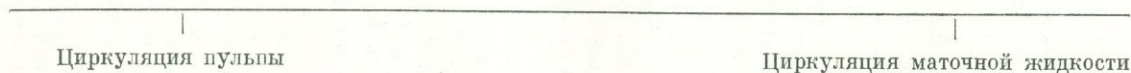
## 2. Химико-технологическая классификация



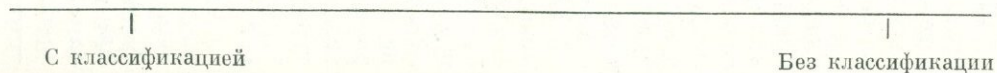
## 3. Внутреннее и внешнее создание пересыщения



## 4. Циркуляция маточной жидкости или пульпы



## 5. По применению классификации (разделения на фракции)



охлаждение предпочтительно и в тех случаях, когда в целях предотвращения коррозии используются неметаллические конструкционные материалы, например, резина.

**VII.107.** Кристаллизация из расплавов может осуществляться только путем непосредственного охлаждения. Этот метод гораздо реже применяется для получения неметаллов, чем кристаллизация из раствора. Что же касается затвердевания металлических расплавов, то здесь имеется много проблем, касающихся кристаллизации — особенно поликристаллизации, однако эти вопросы выходят за рамки настоящей книги.

Пересыщение может создаваться также при химической реакции — обычно путем смешения растворов двух веществ, которые реагируют, давая пересыщенный раствор третьего вещества. Этот метод широко применяется в промышленности.

**VII.108.** Наконец, кристаллизация из паровой фазы — наименее применяемый метод. Он заключается в сублимации твердой фазы в одном сосуде и конденсации ее в другом сосуде, где путем теплообмена поддерживается более низкая температура. При этом обычно необходимо иметь возможность соскрести материал со стенок, поскольку кристаллы могут срастаться в плотные корки.

**VII.109.** Химико-технологическая классификация. Периодические процессы имеют обычно преимущества в операциях небольшого масштаба или в однократных операциях. Для крупномасштабных процессов часто экономически более выгодно оборудование непрерывного действия. Но в случае кристаллизации осаждение кристаллов на внутренних поверхностях аппаратов всегда требует (рано или поздно) перерывов в работе, так что преимущества аппаратов непрерывного действия могут быть сведены на нет.

Непрерывные процессы можно разделить на два различных типа: процессы с перемешиванием и без перемешивания. Различия между этими двумя типами процессов показаны на рис. VII.5 и VII.6. Аппарат, в котором осуществляется перемешивание, состоит из сосуда, в который непрерывно подается пересыщенный раствор. Кристаллы и истощенный раствор также непрерывно удаляются, обычно через отдельные отводы. Раствор в аппарате перемешивается с помощью мешалки, так что состав однороден.

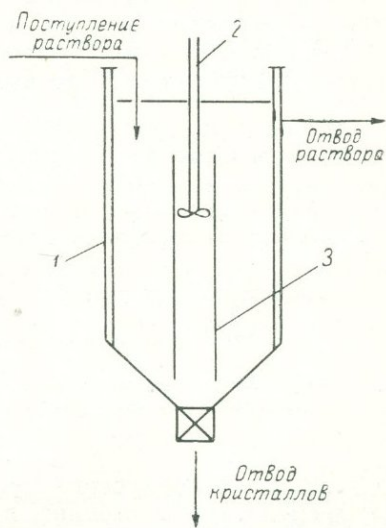


Рис. VII.5. Кристаллизатор непрерывного действия с перемешиванием.

1 — стенки, охлаждаемые водой; 2 — мешалка; 3 — циркуляционная труба. Охлаждение можно также получить, пропуская воду через внутренний змеевиковый холодильник, или прокачивая раствор или расплав через внешний охлаждательный контур.

В кристаллизаторах без перемешивания пересыщенный раствор поступает с одного конца, и зародышеобразование и кристаллизация происходят в следующих друг за другом участках вдоль длины сосуда; в идеальном случае продольного перемешивания нет вообще. Состав и температура раствора меняются вдоль всей длины кристаллизатора.

Аппараты такого типа используются в сахарной промышленности, а также (по крайней мере применялись раньше) для удаления твердых углеводов из нефтяных фракций.

**VII.110.** Очевидно, существует тесная связь между периодическим процессом и непрерывным процессом без перемешивания.

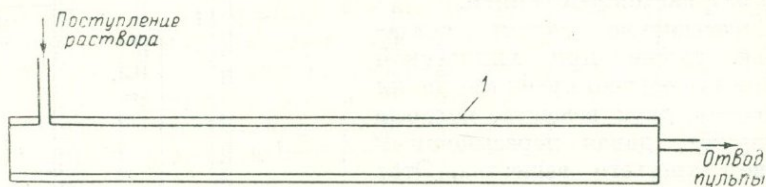


Рис. VII.6. Кристаллизатор непрерывного действия без перемешивания.

1 — стенки, охлаждаемые водой.

Обычно предусматриваются также лопастные мешалки или скребки, укрепленные на продольной оси аппарата для перемешивания и отделения кристаллов от стенок.

В случае периодического процесса состояние системы изменяется во времени, но постоянно в пространстве (обычно применяются аппараты с перемешиванием). При непрерывном процессе без перемешивания имеют место изменение состояния системы в пространстве (в одном направлении) и постоянно во времени (стационарный процесс). Связь между периодической и непрерывной кристаллизацией без перемешивания показана на схеме (стр. 403) пунктирной линией. В кристаллизаторах непрерывного действия с перемешиванием состояние системы неизменно как во времени, так и в пространстве: состав однороден и процесс стационарен.

Дальше будет показано, что при контролируемой кристаллизации важнейшее значение имеет точный контроль пересыщения, и в этом отношении непрерывный процесс с перемешиванием имеет большие преимущества перед непрерывным процессом без перемешивания или периодическим процессом.

**VII.111. Место создания пересыщения.** В некоторых выпарных аппаратах испарение растворителя происходит внутри основного сосуда — кристаллизатора, причем пар удаляется через верх аппарата, а нагрев создается обычно путем пропускания горячего пара через внутренние теплообменники. В аппаратах другого типа жидкость перекачивается насосом из основного сосуда в другой, гораздо меньший сосуд, который нагревается и из которого удаляется испарившийся растворитель (см. рис. VII.8).

Подобным же образом в охлаждательных кристаллизаторах жидкость может удаляться из основного сосуда насосом и охлаж-

даться в отдельном теплообменнике или вакуум-охладителе, после чего возвращается в основной сосуд (выносной теплообменник показан на рис. VII.7, а выносной вакуум-охладитель обсуждается в разделе VII.117). С другой стороны, тепло может отводиться и из самого основного сосуда с помощью теплообменников — змеевиков или охлаждаемых стенок сосуда (рис. VII.5 и VII.6). Точно так же и вакуумное охлаждение может производиться непосредственно в основном сосуде.

**VII.112. Циркуляция пульпы или маточного раствора.** При создании пересыщения в выносных камерах через них может циркулировать пульпа, т. е. раствор вместе с кристаллами, или же насос может откачивать только чистый маточный раствор и прогонять его через теплообменники. В случае создания пересыщения внутри основного сосуда также может использоваться один из этих двух методов. В аппаратах имеются мешалки, которые могут либо работать непосредственно внутри кристаллизационного сосуда, либо помещаются в погруженную в сосуд вертикальную трубу, которая засасывает чистый маточный раствор сверху и выбрасывает его в нижнюю часть кристаллизационного сосуда, как показано на рис. VII.9.

**VII.113. Наличие или отсутствие классификации.** Иногда полезно вести процесс таким образом, чтобы выходящие из аппарата кристаллы осаждались в вертикальном восходящем потоке маточного раствора. Тогда кристаллизатор смогут покинуть только те кристаллы, скорость падения которых превышает скорость восходящего потока раствора, так что готовый продукт получается относительно однородным по размеру кристаллов.

Этот процесс называют «классификацией». Он может быть вообще полезен при контроле размера кристаллов. Особенно же он полезен в тех случаях, когда тонкий осадок необходимо фильтровать, и нужно иметь определенный минимальный размер кристаллов, чтобы получить необходимую степень фильтруемости. Имеется очень мало опубликованных данных относительно эффективности классификации, но Бэмфорт [Bamfort, 1965] дает в своей работе краткое приложение, где приводит некоторые сравнительные данные.

**VII.114. Примеры кристаллизационных аппаратов. Охлаждающий кристаллизатор «Кристалл».** Приведенная выше классификация может быть проиллюстрирована описанием некоторых промышленных аппаратов. На рис. VII.7 показан охлаждающий кристаллизатор типа «Осло Кристалл». Это очень хорошо известный тип кристаллизационных установок, описанный Ф. Джеремисеном и Х. Сваное (Jeremiasen, Svanoe, 1932). Согласно нашей классификации он является: 1) охлаждаемым с непосредственным теплообменом; 2) непрерывного действия с перемешиванием; 3) с внешним созданием пересыщения; 4) с циркулирующим маточным раствором либо с циркулирующей пульпой. Это зависит от скорости циркуляции и поддерживаемого уровня кристаллов; 5) со значительным классифицирующим действием, поскольку кристаллы отводятся со дна сосуда.

Действие аппарата следующее. Небольшой поток горячего концентрированного раствора подается через ввод *A*, где он смешивается с гораздо большим объемом маточного раствора. Смесь, которая в этом участке может быть либо пересыщенной, либо недосыщенной, прогоняется насосом *C* через теплообменник *D*, откуда по трубе *E* ко дну кристаллизационного сосуда. В трубе *E* раствор находится при той же температуре, что и в основном сосуде, и пересыщен. Вещество осаждается из раствора на кристаллах в основном сосуде по мере продвижения раствора вверх через слой кристаллов\*.

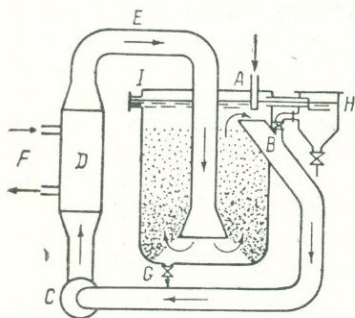


Рис. VII.7. Охладительный кристаллизатор «Кристалл». [Mullin, 1961].

*A* — подача горячего насыщенного питающего раствора; *B* — всасывающая труба насоса; *C* — насос; *D* — холодильник; *E* — труба для подачи охлажденного раствора; *F* — патрубки для циркуляции охлаждающей воды; *G* — отвод кристаллов; *I* — отвод истощенного раствора; *H* — отстойник.

Кристаллы удаляются из сосуда вместе с маточным раствором через отвод *G*. Отбор кристаллов может регулироваться таким образом, чтобы поддерживался постоянный уровень слоя кристаллов в сосуде. Истощенный маточный раствор вытекает через отвод *I*.

VII.115. Этот кристаллизатор обладает важной особенностью: внешним циркуляционным контуром маточного раствора. Если аппарат нормально эксплуатируется, раствор не содержит видимых кристаллов (т. е. это не циркуляция пульпы). Далее, очевидно, что поскольку суспензия в основном сосуде сильно перемешивается восходящим потоком маточного раствора, то будет наблюдаться сильно выраженная тенденция кристаллов к размножению при зародыши, будучи чрезвычайно малы, должны циркулировать вместе с маточным раствором через внешний контур\*\*, и это дает возможность их устранения, или по крайней мере уменьшения их количества.

Существуют два способа устранения зародышей. В первом способе относительные количества и напоры питающего и маточного растворов подбираются таким образом, чтобы на участке между *B* и *C* смесь была недосыщенной (как упоминалось в разделе III.28). Другой способ заключается в том, что в контур вводится отстойник *H*. Часть маточного раствора проходит через отстойник, где взвешенные кристаллы осаждаются и удаляются. Удаление кристаллов

\* Небольшая разница в концентрации и температуре между точками *C* и *E* и маточным раствором в верхней части кристаллизатора все же достаточно мала, чтобы можно было отнести этот аппарат к типу кристаллизаторов с перемешиванием. — Прим. автора.

\*\* По этой причине очень важно, чтобы внутренние поверхности внешнего контура были очень гладкими, чтобы на них не могли задерживаться кристаллы. Однако даже при всех предосторожностях большинство аппаратов можно эксплуатировать при полном рабочем пересыщении не более чем неделю. В конце этого периода аппараты должны останавливаться и подвергаться очистке тем или иным способом. — Прим. автора.

может производиться по мере надобности \*. Внешний контур циркуляции маточного раствора — существенная составная часть аппаратов этого типа, которые предназначены для получения крупнокристаллического продукта. Вопрос о размножении кристаллов будет вновь обсуждаться в разделе VII.120.

**VII.116. Выпарной кристаллизатор «Кристалл».** Выпарной кристаллизатор показан на рис. VII.8. Общее устройство и действие этого кристаллизатора во многом напоминают охладительный аппарат «Кристалл», за исключением внешнего контура. Питающий и маточный растворы проходят через теплообменник *D*, где они нагреваются выше температуры кипения. Перегретая жидкость поступает в испаритель *E*, где происходит испарение, при этом создается пересыщение. Пересыщенный раствор через трубку *G* поступает в донную часть основного сосуда. Отстойная камера для удаления мелких кристаллитов на рисунке не показана, но она может включаться в схему, как и в случае охладительного аппарата.

Этот кристаллизатор с соответствующими изменениями может применяться при атмосферном или же при любом другом необходимом давлении. Выделяющиеся кристаллы отбираются через отвод *H*. Добавочная классификация может быть достигнута пропусканием маточного раствора вверх через отвод *H*, против потока кристаллов, которые падают вниз через этот отвод.

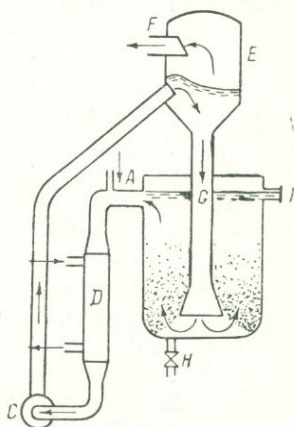


Рис. VII.8. Выпарной кристаллизатор «Кристалл» [Mullin, 1961].

*A* — подача питающего раствора; *D* — паровой нагреватель; *C* — насос; *E* — выпарная камера; *F* — отвод пара; *G* — циркуляционная труба; *I* — отвод маточного раствора; *H* — отвод кристаллов.

**VII.117. Вакуумный охладительный кристаллизатор.** Если в описанном в предыдущем разделе аппарате удалить нагреватель *D*, мы получим вакуумный охладительный кристаллизатор. Он пригоден только для кристаллизации тех веществ, которые имеют сравнительно большой положительный температурный коэффициент растворимости. В вакуумном кристаллизаторе горячий насыщенный раствор подается через отвод *A* и смешивается с маточным раствором. Смесь подается насосом *C* в камеру *E*, где за счет адиабатического испарения охлаждается до температуры кристаллизации. С этой целью давление в камере *E* поддерживается ниже давления в остальной части аппарата, отсюда и название «вакуумный кристаллизатор». Конечно, отчасти пересыщение создается и за счет испарения растворителя, а не только за счет охлаждения, но, как правило, основное количество вещества кристаллизуется все же

\* Сами зародыши не могут, конечно, осаждаться, поскольку они очень малы. В отстойнике могут накапливаться только довольно большие кристаллы, образующиеся при росте зародышей. — *Прим. автора.*

за счет охлаждения (относительная роль этих двух процессов зависит от величины температурного коэффициента растворимости).

### VII.118. Вакуумный кристаллизатор с внутренним испарением.

На рис. VII.9 показан вакуумный кристаллизатор типа «Свенсон»

Д.Т. В. Это — вакуумно-охлаждающий аппарат, он нуждается в нагревателе. Это аппарат непрерывного действия, с перемешиванием, но в отличие от кристаллизатора обсуждавшегося в разделе VII.117, испарение происходит с поверхности маточного раствора в основном сосуде. Для этой цели в аппарате должен быть создан необходимый вакуум. Создание вакуума обычно достигается с помощью эжекторных пароструйных насосов в комплекте с барометрическими конденсаторами или других типов насосов для удаления остаточных газов.

В этом кристаллизаторе нет внешнего контура, и движение маточного раствора через слой кристаллов осуществляется при помощи пропеллерной мешалки, заключенной в циркуляционную трубу, как показано на рис. VII.9. Для классификации продукта в аппарате предусмотрено отмучивающее колено, по которому поднимается восходящий поток маточной жидкости, противотоком к движущимся вниз кристаллам. Суспензия крупных кристаллов удаляется из аппарата через специальное отвод.

Если Свенсоновский вакуумный кристаллизатор, который мы описали, оборудовать нагревателем любого типа, этот аппарат может использоваться как выпарной кристаллизатор.

### VII.119. Размножение при столкновении в промышленных аппаратах для массовой кристаллизации.

Результаты экспериментов по размножению кристаллов при столкновении были приведены в разделе III. 28. Примечательной особенностью этих результатов является высокая скорость образования новых зародышей. Цифры, приведенные

для  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  показывают, что при  $\Delta T = 3^\circ C$  на каждом кристалле, находящемся в перемешиваемом растворе, образуется около 10 новых зародышей в секунду. Есть основания полагать, что данное вещество не является исключительным в смысле размножения.

Перемешивание в этих экспериментах было не очень сильным. Надо заметить, что в тех случаях, когда кристаллы скользят по дну

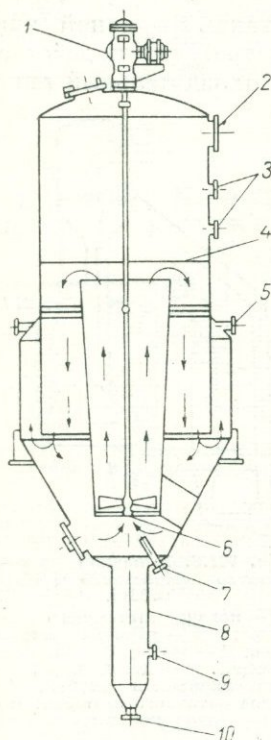


Рис. VII.9. Вакуум-кристаллизатор «Свенсон» Д. Т. В. с отмучивающим коленом [Bamforth, 1965].

1 — привод мешалки и мотор; 2 — отвод пара; 3 — смотровые отверстия; 4 — уровень жидкости; 5 — слив маточного раствора; 6 — опорный подшипник; 7 — подача питающего раствора; 8 — отмучивающее колено; 9 — отвод пульпы; 10 — подача отмучивающего раствора.

сосуда, образуется больше новых зародышей, чем когда перемешивание достаточно интенсивно, чтобы поднять кристалл со дна сосуда в раствор. Если зародыши образуются с такой же скоростью и в промышленных кристаллизаторах, где суспензия кристаллов часто очень интенсивно перемешивается, то трудно понять, каким образом могут быть вообще получены хоть сколько-нибудь крупные кристаллы.

**VII.120.** В разделе III. 29 указывалось, что скорость размножения при столкновении есть функция пересыщения, и при низких пересыщениях скорость размножения падает до очень малых значений.

Даже с учетом этого факта пересыщения, создающиеся в промышленных кристаллизаторах, часто оказываются как раз в том интервале, где нужно ожидать больших скоростей размножения кристаллов при столкновениях. Кроме того, лишь небольшая часть кристаллического слоя находится при наиболее высоких пересыщениях. Возьмем, например, кристаллизатор типа «Осло», в котором пересыщенный раствор подается снизу в кристаллический слой. Тогда скорость уменьшения пересыщения будет тем больше, чем выше само пересыщение, так что в основном пересыщение снимается в самой нижней части кристаллического слоя. Поэтому только в небольшой части слоя будет большая скорость размножения кристаллов. Следовательно, скорость образования зародышей не будет такой уж исключительно большой по отношению к общему количеству кристаллов в аппарате. Эти соображения могут помочь в объяснении сравнительно небольшой скорости размножения кристаллов при столкновении, хотя трудно все же поверить, что это единственное и достаточное объяснение.

**VII.121. Предельные скорости роста.** В случае монокристаллов предельная скорость роста определяется одним из трех факторов: 1) началом дефектного роста; 2) началом поликристаллического роста; 3) началом зародышеобразования в жидкой фазе. При росте кристаллов в промышленной кристаллизации третий фактор имеет, по-видимому, наибольшее значение. Скорость роста по большей части ограничена размножением кристаллов при столкновениях. Другими словами, скорость роста ограничена используемым пересыщением, а это пересыщение в свою очередь ограничено необходимостью снизить размножение кристаллов до приемлемого уровня, чтобы получать кристаллы не менее какого-то определенного размера. Уровень пересыщения достаточно низок для того, чтобы дефектный рост не играл такого большого значения, как в случае выращивания монокристаллов.

Однако при росте большого количества кристаллов в процессе массовой кристаллизации появляется еще один фактор, не влияющий на рост монокристаллов — процесс агломерации. Кристаллы первоначально возникают как отдельные монокристаллы, а затем два или более кристалла срастаются, образуя агломерат. Агломерацию нужно отличать от поликристаллического роста, который также может иметь место — в случае поликристаллического роста кристаллы

агрегата никогда не существовали раздельно, а развивались из одного кристалла (см. разделы VII.25 и др.).

**VII.122. Проектирование процессов и оборудования промышленной кристаллизации.** Проектирование технологического процесса промышленной кристаллизации требует прежде всего знания основных физико-химических принципов кристаллизации. В особенности нужно отметить понимание соотношений между скоростью роста на поверхности кристалла и тепло- или массопереносом, несовершенного роста, зародышеобразования, в частности размножения кристаллов при столкновениях. При наличии физико-химической базы достаточно очень небольшого запаса специальных химико-инженерных знаний. Все необходимое можно найти в книге Бэмфорта [Bamforth, 1965], где кроме многочисленных схем установок для кристаллизации описано также все вспомогательное оборудование (насосы, центрифуги, фильтры, клапаны и т. д.), проектирование которого в этой области промышленности может быть в определенных отношениях очень специфичным.

**VII.123. Многоступенчатое испарение.** До сих пор обсуждение касалось только самого процесса кристаллизации. Заслуживает упоминания также экономия тепла и многостадийное испарение. Последний процесс впервые был использован во французской сахарной промышленности. Многоступенчатое (или многостадийное) испарение может применяться не только для выделения твердой фазы из растворов, но и для концентрирования разбавленных растворов перед тем, как использовать их для кристаллизации. Далее мы в основном будем обсуждать первое применение многоступенчатого испарения, т. е. выделение твердой фазы из раствора.

Минимальная термодинамическая работа, требующаяся для выделения твердой фазы путем испарения растворителя при постоянной температуре  $T_2$  дается выражением

$$RT_2 \ln \left( \frac{P_{\text{раств}}}{P_{\text{нас. р-р}}} \right),$$

где  $p$  — давление паров.

Для насыщенного раствора NaCl при  $20^\circ \text{C}$  (содержащего 0,36 г NaCl на 1 г  $\text{H}_2\text{O}$ ) отношение давлений

$$\frac{P_{\text{раств}}}{P_{\text{нас. р-р}}} = \frac{17,5}{13,1} = 1,34$$

(где давление паров выражено в миллиметрах ртутного столба). Работа разделения при  $20^\circ \text{C}$  будет, следовательно, равна

$$4,6 \times 293 \times \lg 1,34 = 170 \text{ кал/моль удаленного растворителя,} \\ \text{или } 9,5 \text{ кал/г.}$$

Предположим, что мы хотим теперь установить термодинамическую эффективность процесса испарения, при котором в качестве источника тепла используется пар с температурой  $100^\circ \text{C}$  и давлением  $1 \text{ ат}$ , а также охлаждающая вода при  $20^\circ \text{C}$ . Тогда нужно рас-

считать максимальную полезную работу, которую может совершить пар с температурой  $100^{\circ}\text{C}$ , конденсируясь в воду с температурой  $20^{\circ}\text{C}$  (об использовании максимальной полезной работы см. [Strickland-Constable, 1957]). Она равна

$$(H_1 - H_2) - T_0 (S_1 - S_2),$$

где  $H_1$  и  $S_1$  относятся к пару при  $100^{\circ}\text{C}$ , а  $H_2$  и  $S_2$  — к воде при  $20^{\circ}\text{C}$ .

Таблицы термодинамических свойств воды дают следующие значения этих величин:  $H_1 = 638$  кал/г;  $H_2 = 21$  кал/г;  $S_1 =$

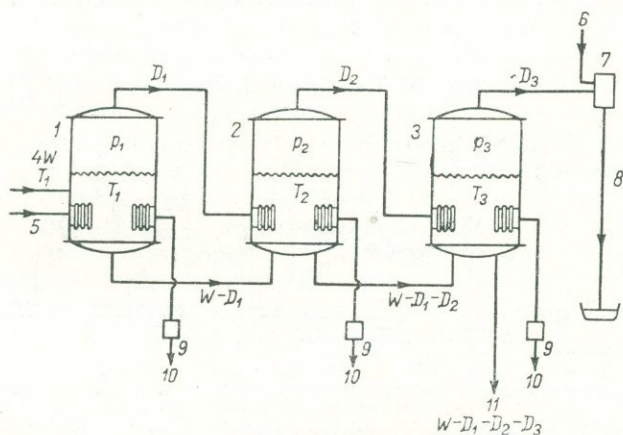


Рис. VII.10. Простой многоступенчатый выпарной кристаллизатор [Coulson, Richardson, 1955].

1—3 — кристаллизационные корпуса; 4 — подача питающего раствора; 5 — подача греющего пара; 6 — подача охлаждающей воды; 7 — конденсатор; 8 — барометрическая ступень; 9 — ловушка; 10 — слив конденсата; 11 — разгрузка продукта.

$= 1,7566$  кал  $\cdot$  г $^{-1}$   $\cdot$   $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ;  $S_2 = 0,0745$  кал  $\cdot$  г $^{-1}$   $\cdot$   $^{\circ}\text{C}^{-1}$ , откуда максимальная полезная работа равна 125 кал/г. Следовательно, 1 г пара может перегнать  $125/9,5 = 13,1$  г растворителя (из раствора) при любом полностью обратимом процессе, в который входят пар при температуре  $100^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении, раствор при  $20^{\circ}\text{C}$  и охлаждающая вода; кристаллы и конденсат выходят при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ .

В одинарном выпарном аппарате, где нет рекуперации тепла, 1 г пара может испарить всего 0,7—0,95 г растворителя [Vamforth, 1965, стр. 99]. Эффективность такого аппарата, следовательно, очень мала. Многоступенчатое испарение является одним из способов повышения эффективности установок. При многоступенчатом испарении процесс распадается на серию мелких стадий, при этом понижается та очень большая разница температур, при которой работает одноступенчатый аппарат.

Простой вариант многоступенчатого (или многокорпусного) выпарного аппарата показан на рис. VII.10 [Coulson, Richardson,

1955]. Насыщенный питающий раствор поступает в первый корпус аппарата, который нагревается паровым теплообменником. Часть растворителя испаряется, и образующийся пар поступает в теплообменник второго корпуса. Частично упаренный раствор переходит из первого корпуса во второй, и так далее. Но поскольку температура кипения раствора, поступающего во второй корпус, выше, чем раствора, питающего первый корпус, пар теплообменника во втором корпусе не способен вызвать испарение раствора, если давление в обоих корпусах одинаковое. Поэтому в каждом последующем корпусе поддерживается более низкое давление, чем в предыдущем, так, что может

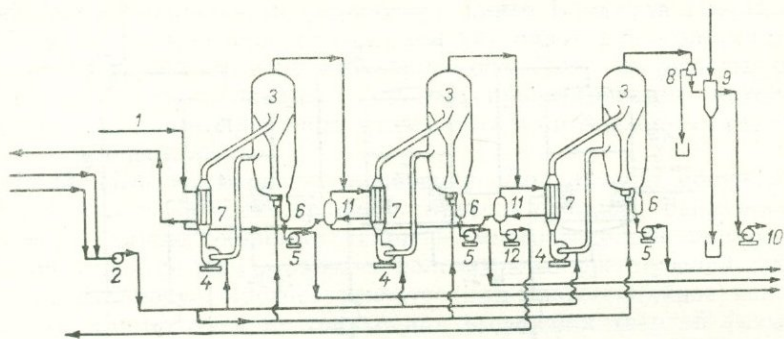


Рис. VII.11. Схема трехступенчатого выпарного аппарата «Кристалл», применяемого для кристаллизации сульфата аммония.

1 — подача греющего пара; 2 — насос подачи питающего раствора; 3 — выпарные кристаллизаторы; 4 — насосы внешних циркуляционных контуров; 5 — насосы для перекачки пульпы; 6 — солесборники; 7 — теплообменники; 8 — ловушка; 9 — струйно-барометрический конденсатор; 10 — вакуум-насос; 11 — сбор конденсата; 12 — насос для отвода конденсата.

происходить испарение все более концентрированного раствора. Последний испаритель находится под самым низким давлением, и пар из него поступает в барометрический конденсатор и вакуумный насос или пароструйный эжектор для удаления остаточных газов.

Более совершенный многоступенчатый выпарной аппарат, который используется для кристаллизации, показан на рис. VII.11. [Bamforth, 1965]. Это трехкорпусный кристаллизатор «Кристалл» для кристаллизации сульфата аммония из водного раствора. Слабонедосыщенный питающий раствор получают смешением 40% раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и истощенного маточного раствора, отделяемого от конечной пульпы. Эта смесь подается параллельно во все корпуса аппарата насосом 2 (этим данная установка отличается от более простого кристаллизатора, описанного выше). В каждый корпус питающий раствор засасывается внешними циркуляционными насосами 4. Пар, образовавшийся в каждом корпусе, используется для нагрева внешних теплообменников 7 последующего корпуса. Первый корпус обогревается свежим паром. Пар из последнего корпуса конденсируется в струйно-барометрическом конденсаторе 9. Часть питающего раствора подается также в солесборники 6 для лучшего

отделения кристаллов. Выводимая из аппарата пульпа содержит 20—30 об. % кристаллического вещества.

В этом аппарате на 1 г греющего пара образуется 3,5 г пара испаряющегося растворителя. Этот результат гораздо лучше, чем для однокорпусного выпарного аппарата (минимальная работа выделения кристаллов в случае сульфата аммония не сильно отличается от той же величины для NaCl). Увеличение числа ступеней в установке приводит к увеличению термодинамической эффективности аппарата, поскольку уменьшается разница температур в каждом корпусе. Но этот полезный эффект быстро перекрывается ростом тепловых потерь и добавочными капитальными затратами. Поэтому установка, оптимальная с точки зрения экономической эффективности, состоит из сравнительно небольшого числа корпусов.

**VII.124. Кристаллизатор непрерывного действия с перемешиванием (расчет скорости образования продукта).** Физики и химики хорошо знакомы с расчетами периодических процессов. Большие затруднения может вызвать расчет непрерывных процессов с перемешиванием. Поэтому может оказаться полезным дать здесь расчет процесса в кристаллизаторе непрерывного действия с перемешиванием, типа кристаллизаторов, изображенных на рис. VII.5 и VII.7. Условия работы таких аппаратов следующие:

а) питающим раствором является горячий концентрированный раствор какой-либо соли, имеющей положительный температурный коэффициент растворимости. Объемная скорость питающего раствора постоянна;

б) истощенный раствор и кристаллы выводятся из системы с постоянной скоростью, эквивалентной скорости подачи питающего раствора, так что поддерживается стационарное состояние;

в) поток тепла при охлаждении постоянен, так что в кристаллизаторе поддерживается постоянная нужная температура;

г) перемешивание достаточно интенсивно, чтобы в аппарате достигалось полное смешение.

Мы будем рассчитывать распределение кристаллов по размерам, для чего введем следующие предположения.

1. Кристалл сохраняет при росте постоянную геометрическую форму.

2. Линейная скорость роста кристалла  $R = dr/dt$  не зависит от размера  $r$ , где  $r$  — эффективный линейный размер кристалла, а  $t$  — время.

3. Скорость зародышеобразования постоянна во времени.

Пусть  $N_0 f dr$  — число кристаллов на единицу объема, имеющих размеры в интервале  $r \div r + \delta r$ ,  $N_0$  — полное число кристаллов в единице объема, а  $f(r)$  — функция распределения. Этот класс кристаллов будет пополняться за счет роста кристаллов меньших размеров, из него будут уходить подростшие кристаллы. Суммарный выигрыш от двух процессов в расчете на весь кристаллизатор равен

$$- V_R R N_0 (df/dr) \delta r, \quad (\text{VII.39})$$

где  $V_R$  — полный объем кристаллизатора.

Этот выигрыш должен быть сбалансирован уменьшением числа кристаллов за счет вывода из системы, что равно

$$wN_0f\delta r, \quad (\text{VII.40})$$

где  $w$  — объемный поток раствора.

Уравнения (VII.39) и (VII.40) нужно приравнять, откуда получим

$$-V_R RN_0 \frac{df}{dr} = wN_0 f. \quad (\text{VII.41})$$

Отсюда

$$f = f_0 \exp \left[ -\frac{w}{RV_R} (r - r_0) \right], \quad (\text{VII.42})$$

где  $f_0$  — величина  $f$  при  $r = r_0$  — радиусе критического зародыша.

Поскольку  $\int_{r_0}^{\infty} f dr = 1$ , получим

$$f_0 = \frac{w}{RV_R}, \quad (\text{VII.43})$$

и уравнение (VII.42) переходит в

$$f = \frac{w}{RV_R} \exp \left[ -\frac{w}{RV_R} (r - r_0) \right], \quad (\text{VII.44})$$

что можно записать в виде

$$f = K \exp [ -K (r - r_0) ], \quad (\text{VII.45})$$

где

$$K = w/RV_R. \quad (\text{VII.46})$$

Скорость зародышеобразования на единицу объема равна

$$N_0 w / V_R, \quad (\text{VII.47})$$

так что

$$N_0 = (V_R/w) \times \text{скорость зародышеобразования}. \quad (\text{VII.48})$$

Для расчета массы кристаллов, образующихся в секунду, учтем, что число кристаллов на единицу объема в интервале размеров  $r \div r + dr = N_0 f dr$ , и объем кристаллов на единицу объема в этом интервале размеров равен

$$N_0 f (r - r_0)^3 \eta dr, \quad (\text{VII.49})$$

где  $\eta$  — фактор формы.

Используя уравнение (VII.45), получаем полный объем кристаллов всех размеров на единицу объема:

$$\eta N_0 \int_0^{\infty} f r^3 dr = \eta N_0 K \int_0^{\infty} r^3 \{ \exp(-Kr) \} dr \quad (\text{VII.50})$$

$$= 6\eta N_0 K^{-3}. \quad (\text{VII.51})$$

Интеграл берется от 0 до  $\infty$ , а величиной  $r_0$  пренебрегаем. Полная масса кристаллов, покидающих кристаллизатор в секунду, равна

$$6\rho w \eta N_0 (RV_R/w)^3. \quad (\text{VII.52})$$

Это выражение описывает поток массы через кристаллизатор. Оно содержит величину  $N_0$  — число частиц в единице объема.  $N_0$  можно определить из уравнения (VII.48), если известна скорость зародышеобразования.

Возвращаясь к вопросу о распределении кристаллов по размерам, которое описывается уравнениями (VII.42, VII.46—VII.47), можно показать, что самую большую концентрацию имеют критические зародыши (для которых  $r = r_0$ ) и что число кристаллов большего размера уменьшается экспоненциально. Это, конечно, связано с тем, что кристаллы всех размеров постоянно выводятся из кристаллизатора (так что чем больше размер, тем реже кристалл его достигает), и скорость отвода кристаллов любого размера пропорциональна имеющемуся количеству этих кристаллов.

Теперь мы обсудим, насколько реальна выбранная нами модель. Для кристаллов, больших определенного размера, нет оснований считать, что скорость роста будет зависеть от величины кристалла. Поэтому оба высказанных выше предположения (о сохранении кристаллом при росте постоянной геометрической формы и о том, что линейная скорость роста кристалла не зависит от размера  $r$ ) можно считать справедливыми для кристаллов видимых размеров. Однако неверно было бы полагать, что кристаллы зародышевых размеров растут с той же скоростью, что и большие по размерам кристаллы. Действительно, растворимость кристаллов будет увеличиваться с уменьшением их размеров (как это следует из уравнения III.74), так что скорость роста будет уменьшаться по мере падения размера кристаллов. И для кристаллов критических размеров скорость роста должна упасть до нуля. Следовательно, для малых размеров концентрация кристаллов будет значительно превышать величину, даваемую уравнением (VII.44), если  $R$  — скорость роста больших кристаллов. Поскольку масса этих кристаллов, имеющих очень малые размеры, чрезвычайно мала, то уменьшение скорости их роста будет очень мало влиять на поток массы, или, по крайней мере, будет влиять на него гораздо меньше, чем на распределение кристаллов по размерам.

Что касается предположения 3 (скорость зародышеобразования стабильна во времени), то надо учесть, что на практике чрезвычайно

трудно поддерживать скорость зародышеобразования в таком кристаллизаторе постоянной. Благодаря существованию размножения кристаллов при столкновениях постоянная скорость зародышеобразования требует строго постоянства условий перемешивания. Хотя в принципе скорость зародышеобразования может быть постоянной, на практике она, по-видимому, претерпевает случайные изменения, что будет влиять на распределение кристаллов по размерам.

Наконец, мы хотим обратить внимание на тот факт, что на практике обычно в той или иной степени применяется классификация, т. е. кристаллы осаждаются в кристаллосборник в восходящем потоке маточного раствора. Это, конечно, изменяет распределение кристаллов по размерам в сторону гораздо более однородного гранулометрического состава.

## ПОЛИМЕРЫ

**VII.125. Сферолиты.** Длинноцепочечные полимеры обладают очень специфическим поведением при кристаллизации, и мы дадим некоторые объяснения этого поведения. В основном мы будем опираться на работу Келлера [Keller, 1958].

Длинноцепочечные алифатические соединения, такие как стеариновая кислота, кристаллизуются слоями, и в каждом слое молекулы упакованы таким образом, что направления цепей нормальны к плоскости слоя, как это описано, например, Глестоном [Glasstone, 1940, стр. 391]. Похожий тип структуры наблюдается и в случае полимеров — это будет показано дальше.

Уже довольно давно установлено, что многие длинноцепочечные полимеры содержат кристаллические участки, рассеянные среди участков аморфного материала, что было обнаружено с помощью рентгеновского анализа. Некоторые полимеры, например, резина, проявляют кристалличность только в напряженном состоянии и кажутся полностью аморфными в ненапряженном состоянии. Поскольку полимеры состоят не из однородных по длине молекул, а содержат молекулы, длины которых распределены в значительном интервале, существование кристалличности у них требует особого рассмотрения. Для полимеров была постулирована так называемая структура «бахромчатых мицелл». Согласно этому предположению, полимер состоит из клубков цепей, которые на отдельных участках расположены параллельно друг другу и образуют своего рода локальные кристаллические области. При этом одна цепь на разных участках входит в разные кристаллиты. В результате получается смесь кристаллических и аморфных участков, что разумно объясняет результаты рентгеновского исследования.

Позднее было обнаружено, что многие полимеры при исследовании в поляризованном свете дают очень своеобразную картину: они состоят из небольших, более или менее круглых окрашенных участков, в каждом из которых имеется темная фигура, напоминающая мальтийский крест. Такая оптическая картина легко объяс-

няется, если предположить, что каждая такая область является сферолитом (см. разделы VII.88 и VII.89). Существенной особенностью сферолитов, объясняющей поведение их в поляризованном свете, является то, что они сложены тонкими иглоподобными кристаллами, растущими радиально от центральной точки. И если показатель преломления вдоль иглы отличается от показателя преломления в поперечном направлении, тогда радиальное расположение кристаллов приведет к появлению «мальтийского креста» в поляризованном свете.

И рентгеновские, и оптические исследования показывают, что сферолиты имеют отчетливую радиально-волокнистую структуру. Мы уже говорили в разделе VII.88 о предполагаемом способе образования сферолитов полимеров. Имеется значительное число данных, показывающих, что сферолит начинает развиваться из игольчатого кристалла, на концах которого вырастают пучки тонких волокон. Толщина волокон чрезвычайно мала, и они разрастаются веером, пока не образуют более или менее радиального агрегата, с очень маленьким первоначальным кристаллом в центре. Был также предложен и другой, совершенно отличный от этого механизм роста сферолитов.

Было неоднократно показано как рентгеновским анализом, так и поляризационно-оптическими исследованиями, что полимерные цепи в сферолите ориентированы *по окружности*. Дальнейшие детали относительно структуры очень неопределенны. Предполагалось, например, что сферолит полимера является как бы клубком, в котором цепи просто намотаны вокруг некоего центрального ядра. Тогда отдельные радиальные волокна должны состоять из областей, где участки цепей расположены параллельно друг другу, давая кристаллическую постройку. Между радиальными волокнами находятся аморфные области, в которых участки цепей расположены случайным образом и совершенно не упорядочены\*.

Другое толкование структуры сферолитов полимеров состоит в том, что полимерные цепи не «обмотаны» вокруг сферолита, а целиком входят в кристаллические волокна в сложенном виде, так же как в монокристаллах полимеров (см. ниже).

**VII.126. Монокристаллы.** Еще позднее было обнаружено, что некоторые полимеры можно вырастить из растворов в виде монокристаллов. Например, полиэтилен растет из разбавленных растворов в виде монокристалльных ромбовидных пластинок толщиной 100 Å. Они очень напоминают кристаллы *n*-гектана (и как в случае *n*-гектана, кристаллы полиэтилена часто имеют спиральные ступени роста). Рентгеновским анализом установлено, что, как и для *n*-парафинов, молекулы полимера располагаются нормально своими цепями к большим граням ромбовидных пластинчатых кристаллов. Поскольку полимерные цепи имеют длину до 5000 Å, а толщина кристаллов всего 100 Å, приходится предположить, что полимерные

\* Такая структура, конечно, несовместима с рассмотренным выше механизмом образования сферолитов. — *Прим. автора.*

цепи сложены. Длина складок равна толщине кристалла, а так как кристаллы имеют постоянную толщину, то длина складок в данном кристалле постоянна. В случае полиэтилена длина складок увеличивается с возрастанием температуры кристаллизации. Подобным же образом нагревание сухих кристаллов приводит к увеличению их толщины.

Форму и особенности монокристаллов полимеров объяснить гораздо легче, чем форму и особенности сферолитов. Однако механизм складывания цепей все еще не понятен.

## РЕЗЮМЕ

1. Уайли сравнил значения  $\alpha$  для испарения некоторых жидкостей с так называемым отношением свободных углов  $\delta$  (это отношение вращательных сумм состояний для пара и жидкости, как объясняется в разделе VI.61). Для этой цели он рассчитал значения  $\delta$  методом Кинкайда и Эйринга.

Эти авторы показали методами статистической механики, что можно выразить через конфигурационную сумму состояний  $Z_{\text{conf}}$  посредством уравнения (VII.1):

$$\delta = \frac{kT}{p} \cdot \frac{\exp(-\lambda/kT)}{Z_{\text{conf}}}.$$

Затем они приравнивали  $Z_{\text{conf}}$  свободному объему жидкой фазы, значения которого получали различными методами, в том числе и по измерению скорости звука. Расчет  $\alpha$ , следовательно, проводится в такой последовательности:

Скорость звука  $\rightarrow$  свободный объем жидкой фазы  $\rightarrow \delta$  (отношение вращательных сумм состояний)  $\rightarrow$  коэффициент  $\alpha$ .

Расчетные значения  $\alpha$  для ряда веществ Уайли сравнивал с экспериментальными. Было получено удивительно хорошее согласие. Многие из экспериментальных данных были получены Баранаевым. Поскольку все вещества, исследованные им, имели высокие давления паров, его экспериментальным данным нельзя слишком доверять. Теоретическая трактовка также не вызывает особого доверия. Трудно, однако, считать, что полученное Уайли согласие экспериментальных и теоретических значений  $\alpha$  чисто случайное.

2. Твердые тела и жидкости имеют низкие теплопроводности. Когда твердое тело или жидкость испаряются, скрытая теплота испарения должна подводиться путем теплопроводности через конденсированную фазу. Если вода свободно испаряется при комнатной температуре, то температурный градиент, необходимый для подвода скрытой теплоты испарения путем теплопроводности, должен быть порядка  $10^5 \alpha$  °C/см. Отсюда видно, какие трудности могут встретиться при определении истинной величины температуры на поверхности в экспериментах по испарению любых веществ с высоким давлением паров, когда величины  $\alpha$  близки к единице, и даже если перенос тепла осуществляется естественной конвекцией.

Если в экспериментах другого типа вода при  $22^{\circ}\text{C}$  испаряется в эвакуированное пространство, то при условии, что  $\alpha$  равно единице, давление достигает половины своего конечного значения за  $10^{-5}$  сек. Поскольку эксперименты этого типа применяются для определения  $\alpha$ , то стоит подчеркнуть трудности измерения, возникающие для любого вещества, значение  $\alpha$  для которого приближается к единице. Все эти затруднения частично снимаются, если жидкость можно перемешивать. Однако в случае твердых тел перемешивание не может быть использовано.

Ввиду таких экспериментальных трудностей любые значения для жидкостей с высоким давлением паров должны приниматься с осторожностью.

3. В прошлом считалось, что рост поликристаллических агрегатов едва ли заслуживает самостоятельного обсуждения, несмотря на то, что вещества затвердевают в виде поликристаллов гораздо легче, чем в виде монокристаллов. Можно представить себе разные способы, которыми может образоваться поликристаллический агрегат.

А. Это может быть вызвано явлением «полинуклеации». Иначе говоря, может существовать какой-то молекулярный механизм, приводящий к зарождению кристаллитов с независимой решеткой вблизи грани растущего кристалла. Таким механизмом может быть процесс адсорбции. Но если адсорбция происходит обычным путем, т. е. молекулы присоединяются к узлам решетки на поверхности, то трудно понять, каким образом могут возникать кристаллиты с иначе ориентированной самостоятельной решеткой.

Б. При высоких пересыщениях на концах кристаллов часто образуются пучки игл, и поскольку такие иглы легко изгибаются, они могут принять ориентацию, отличную от ориентации материнской решетки. Если эти иглы затем утолщаются, может возникнуть поликристаллический агрегат.

В. Поликристаллы могут образовываться при срастании отдельных кристаллов, возникших в первый момент размножения при столкновении.

4. Простые на первый взгляд эксперименты по определению скоростей роста и испарения кристаллов, как функции давления и температуры на поверхности, на самом деле наталкиваются на значительные трудности, которые до сих пор не удалось еще полностью преодолеть.

А. Из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации на поверхности трудно определить истинную температуру поверхности кристалла.

Б. Из-за перепада давлений в экспериментах, в которых пар подается из отдельного сосуда — испарителя, иногда трудно определить истинное давление пара у поверхности кристалла.

В экспериментах с серой и бензофеноном Китченер и Стрикленд-Констэбл ликвидировали вторую неопределенность, создав избыточное давление паров путем нагревания кристаллов вещества, нанесенных на обогреваемую поверхность кристаллизационного сосуда. Они пытались также определить температуру на поверхности

кристалла, измеряя изменение скорости роста во времени и экстраполируя к нулевому моменту времени, для которого температура кристалла известна. К сожалению, средняя температура кристалла отличается от температуры поверхности, и это до некоторой степени делает экстраполяцию недействительной, хотя было показано, что возникающая при этом ошибка невелика.

В результате исследований Китченера и Стрикленд-Констэбл для обоих веществ были определены скорости роста кристаллов из пара и испарения при разных температурах. Как кривые роста, так и кривые испарения нелинейны и становятся почти горизонтальными при приближении к началу координат с обеих сторон. Кривые испарения круче кривых роста. Форма кривых обсуждалась авторами с позиций теории Бартона, Кабреры и Франка.

Уменьшение коэффициента  $\alpha$  по мере приближения к началу координат наблюдалось также для следующих веществ:

$J_2$ , рост — Volmer, Schultze [1931]  
 $J_2$ , рост — Bradley, Drury [1959]  
 $CBr_4$  (куб.), рост — Bradley, Drury [1959]  
K, рост — Hock, Neumann [1954]  
KCl, испарение — Hirschwald, Stranski [1964]  
KJ, испарение — Hirschwald, Stranski [1964]  
KJ, испарение — Jaeckel, Peperle [1961]  
 $Sb_2S_3$ , испарение — Jaeckel, Peperle [1961]  
NaCl, испарение — Jaeckel, Peperle [1961]

С другой стороны, были установлены постоянство  $\alpha$  и линейный закон роста для следующих веществ:

Нафталин, рост — Volmer, Schultze  
Белый фосфор, рост — Volmer, Schultze  
Zn, рост — Parker, Kushner  
 $CBr_4$  моноклинный, рост — Bradley, Drury

В разделе VII.45 даны некоторые общие выводы относительно роста кристаллов из пара и испарения.

5. Скорость роста кристаллов из перемешиваемого раствора обычно полностью или частично контролируется скоростью переноса растворенного вещества к поверхности кристалла. Если раствор перемешивается, скорость массопереноса возрастает, и иногда при высоких скоростях перемешивания диффузионное сопротивление может быть полностью снято. Этот факт подтверждается тем, что скорость роста перестает зависеть от скорости перемешивания. В таких условиях может быть определен истинный закон реакции на поверхности. Небольшое количество данных по росту при почти исключенном диффузионном сопротивлении собрано в табл. VII.5.

6. В газовой фазе можно точно рассчитать поток молекул, сталкивающихся с поверхностью (он равен  $\chi p$ ). Возможная величина этого потока для растворов равна  $D\Delta N/a$ , а поскольку  $D/a \approx 10^3$ , можно ожидать, что скорости роста кристаллов из растворов будут порядка  $10^3 \Delta N \text{ молекула} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , или  $10^3 \Delta C \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \times \text{сек}^{-1}$ , где  $C$  — концентрация,  $\text{моль/см}^3$ . Результаты эксперимен-

тов, приведенные в табл. VII.5, показывают, что эта оценка завышена в  $10^9$  раз.

Чтобы объяснить это расхождение, надо вспомнить, что поток молекул, сталкивающихся с поверхностью, рассчитывался для воображаемой поверхности, приведенной внутри жидкости. Если же рассматривать рост кристаллов, то должна иметь значение энергия взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества (энергия сольватации). Эта энергия должна быть поглощена системой, прежде чем молекула растворенного вещества сможет отделиться от жидкости и присоединиться к решетке кристалла. Эта энергия будет в процессе роста играть роль энергии активации (добавочной к энергии активации диффузии).

Другой фактор, который также следует учитывать, — это возможная адсорбция растворителя на поверхности кристалла. Адсорбированные молекулы растворителя должны при росте замещаться молекулами растворенного вещества, а такой процесс тоже может требовать энергии активации. Оба эти фактора могут приводить к понижению скорости роста.

Имеющиеся данные по росту кристаллов из раствора приводят к выводу, что скорости роста во многих случаях приблизительно пропорциональны  $(\Delta C)^2$ , хотя для разных веществ показатель степени может меняться в довольно широких пределах. Для объяснения квадратичного закона роста мы можем привлечь тот же механизм, который использовался для объяснения закона роста  $(\Delta p)^2$  в случае роста из пара. Этот механизм предполагает адсорбцию молекул на поверхности и миграцию их к ступеням роста, где они и присоединяются к решетке. Однако это объяснение может оказаться слишком упрощенным в случае роста из раствора, поскольку молекулы должны не только присоединяться к решетке кристалла, но предварительно еще и «оторваться» от жидкости. Второй процесс может быть не менее сложным, чем первый.

7. Определение зависимости скорости роста кристаллов от интенсивности перемешивания позволяет рассчитать коэффициент массопереноса для изучаемой системы. В табл. VII.5 даны значения коэффициентов массопереноса для нескольких систем. Заслуживают интереса абсолютные величины коэффициентов массопереноса, которые в целом довольно близки между собой. Этого, конечно, можно было ожидать заранее для системы с общим растворителем (водой).

8. Чтобы ликвидировать или учесть сопротивление теплопереносу, применяют три метода измерения скоростей роста кристаллов из расплава, а именно: 1) рост в капиллярах; 2) рост монокристаллов в перемешиваемых расплавах; 3) наращивание кристалла на термопару. Одним из наиболее медленно растущих из расплава кристаллов является салол. Путем измерения температуры на поверхности растущего кристалла термопарой было показано, что в перемешиваемом расплаве переохлаждение на поверхности составляет всего 50% общего переохлаждения. Даже в перемешиваемом расплаве разность температур на поверхности кристалла и в объеме расплава составляет 20% от общего переохлаждения.

Скорости роста, определенные для бензена и фосфора, требуют скорости переноса соответственно в 2500 и  $10^5$  раз большей, чем в случае салола. Трудно понять, каким образом тепло может транспортироваться от поверхности кристалла с такими высокими скоростями. В литературе приводятся результаты многих экспериментов по росту в капиллярах, где использовались большие значения  $\Delta T$  и наблюдались очень высокие скорости роста. Кажется наиболее вероятным, что в этих случаях мы имеем дело не с ростом монокристаллов, а с процессом поликристаллического роста. Очень может быть, что происходит образование и рост очень тонких кристаллических волокон, и это может объяснить чрезмерно высокие скорости теплоотвода.

Имеющиеся данные говорят о том, что скорость роста на поверхности пропорциональна  $\Delta T^n$ , где  $n \geq 1,6$ . Неясно, является ли рост из расплава активированным процессом или нет.

9. Хотя металлы имеют высокую теплопроводность, небольшое количество имеющихся данных по росту металлов из расплава приводит к выводу, что скорости роста их по отношению к скоростям роста неметаллов еще выше. Поэтому рост металлов из расплава должен очень сильно контролироваться теплопереносом, и температура на поверхности металлических кристаллов всегда будет очень близка к температуре плавления.

Металлические кристаллы, растущие из расплава, как правило, не имеют плоских граней, и форма роста целиком определяется условиями теплоотвода. В случае кристаллов неметаллов, растущих из расплава, плоские грани образуются даже тогда, когда переохлаждение меняется вдоль поверхности в очень широких пределах. В случае металлов, видимо, эти пределы гораздо уже. Джексон, однако, пытался показать методами статистической механики, что металлические кристаллы вообще не могут иметь плоских граней при росте из расплава. Поверхность этих кристаллов всегда шероховата.

10. Если рост заторможен в одном направлении, образуются пластинки. Это связывают с отсутствием крупных дефектов и дислокаций на тех гранях, рост которых заторможен. Подобным же образом, если рост затруднен в двух направлениях, возникают усы. Это явление приписывают наличию винтовой дислокации вдоль оси уса и отсутствию выходов дислокаций на боковых гранях. Усы образуются при низких пересыщениях; при более высоких пересыщениях становится возможным рост боковых граней, и кристалл перестает расти в виде уса. Утолщение усов приписывают процессу двумерного зародышеобразования.

Было рассчитано критическое пересыщение, при котором должен начинаться рост боковых граней усов, оно выражается уравнением (VII.38). Результаты, полученные по этой формуле, во многих случаях хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

11. Присутствие небольших количеств посторонних веществ в растворе часто уменьшает скорости роста кристаллов из этого раствора. Обычно на разные грани кристалла примеси действуют по-

разному, так что в результате изменяется габитус кристалла. Такое замедление роста связано с адсорбцией примесей, которые блокируют грани и мешают нормальному процессу роста. Предполагается, что адсорбция происходит на краях ступеней роста. Обычно примеси не входят в решетку кристалла, хотя небольшие их количества и могут захватываться при росте.

Органические красители часто изменяют габитус кристаллов, и иногда сообщается, что они окрашивают грани, скорость роста которых уменьшается. Это свидетельствует в пользу того, что причиной уменьшения скорости роста является адсорбция примеси. В качестве другого примера можно упомянуть сильное уменьшение скоростей роста кристаллов щелочных галогенидов из водных растворов в присутствии солей свинца. Это влияние солей свинца позволяет получить большие совершенные кристаллы галогенидов щелочных металлов, которые невозможно вырастить из чистых водных растворов.

12. Кристаллы растут нормально только при низких пересыщениях. При высоких пересыщениях развиваются неправильные формы роста, такие как иглы, полые кристаллы и дендриты. Лед растет в нормальной форме — в виде пластинок — при низких пересыщениях. При высоких пересыщениях он растет в виде игл, полых призм, дендритов или призматических столбиков. Эти различные формы роста возникают только в строго определенных температурных интервалах (пересыщение изменяется независимо от температуры).  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  растет в нормальной форме при  $\Delta T < 5^\circ C$ . При более высоких переохлаждениях на концах кристаллов с большой скоростью вырастают иглы или полые формы.  $KVt$  растет в виде монокристалла лишь при очень малых пересыщениях. При более высоких пересыщениях образуются агрегаты разориентированных кубиков.

Образование игл иногда приписывают только влиянию диффузионного поля — кончик иглы всегда находится в истощенном растворе. Это объяснение, однако, неприемлемо в числе прочих и по той причине, что оно не может объяснить других форм неправильного роста. Кроме того, нужно было бы ожидать, что перемешивание должно неблагоприятно сказываться на росте игл, но такие наблюдения неизвестны.

Тем не менее регулярное ветвление дендритов может быть приписано влиянию диффузионного поля, а именно — последовательному истощению раствора вблизи каждой вновь возникающей ветви.

Образование включений маточного раствора очень широко распространено почти для любых кристаллов, за исключением случаев, когда выращивание производится с особой тщательностью. Хотя включения распределены в кристалле обычно случайным образом, в некоторых довольно редких случаях образуются симметричные включения в центре каждой грани кристалла. Включения наблюдаются во многих минералах, и химический состав жидкости во включениях имеет большое значение для геологии.

Неорганические вещества, и в особенности органические полимеры, могут образовывать радиальные сферолиты. Полагают, что сферолиты образуются путем ветвления волокнистых кристаллитов на концах исходного монокристалла. Иногда пучки игл или усов растут из одного центра, и такие образования также называют сферолитами (возможно, эти иглы зарождаются на какой-либо чужеродной частице).

В концентрических сферолитах кристаллический материал расположен концентрическими слоями. Типичным примером сферически симметричного роста является рост оолитов. Оолиты являются шарообразными образованиями, в которых очень тонкие кристаллы расположены под прямыми углами к радиусам шара, а на шаровых поверхностях ориентированы случайным образом.

13. Монокристаллы требуются для полупроводниковых и других электронных приборов, а также для оптики. При этом очень часто решающим моментом является точный химический состав кристалла и определенная дефектная структура (плотность дислокаций и т. д.). Следовательно, необходим чрезвычайно точный контроль химического состава. Для этого очень рекомендуется и широко используется процесс зонной плавки. Зонная плавка дает тот же результат, что и процесс фракционной кристаллизации, но в отличие от последней, требует гораздо более простых операций и оборудования. Она служит для очистки веществ, для выравнивания их состава, а также и для получения монокристаллов.

При выращивании монокристаллов любыми методами максимальная скорость роста ограничена тремя факторами: дефектным ростом, поликристаллическим ростом или зародышеобразованием в жидкой фазе. Кристаллы могут обычно расти совершенными только при очень низких пересыщениях. При более высоких пересыщениях образуются включения или другие формы дефектного роста. Может происходить также поликристаллический рост, т. е. рост новых кристаллов на контакте с материнским кристаллом. Наконец, может происходить зародышеобразование в жидкой фазе или на стенках сосуда вдали от растущего кристалла.

Выращивание кристаллов из расплава производится двумя методами — изотермическим и методом температурного градиента. В первом случае весь расплав охлаждается до однородной температуры ниже точки плавления и кристалл полностью погружен в расплав. В случае выращивания методом температурного градиента расплав поддерживается при температуре плавления или при несколько более высокой температуре. Кристалл охлаждается и обычно вытягивается из расплава по мере роста.

Из растворов кристаллы выращивают, как правило, изотермическим методом, причем кристалл полностью погружен в перемешиваемый раствор.

Рост из пара благодаря низкому давлению паров твердой фазы — обычно более медленный процесс, чем рост из раствора или расплава.

14. В классификационной схеме (на стр. 403) приводятся различные системы классификации процессов кристаллизации. Важным

типом кристаллизаторов является кристаллизатор непрерывного действия с перемешиванием, который позволяет проводить контролируемую кристаллизацию (т. е. получать кристаллы однородного размера). В кристаллизаторах этого типа концентрация раствора однородна по аппарату, и процесс стационарен во времени. Этот метод позволяет осуществлять гораздо лучший контроль за условиями кристаллизации, чем в случае аппаратов периодического или непрерывного действия без перемешивания.

Во всех процессах массовой кристаллизации очень существенным фактором является чрезвычайная легкость, с которой образуются зародыши путем размножения кристаллов при столкновении. То, что в некоторых типах аппаратов маточный раствор циркулирует по внешнему контуру (где он вновь становится пересыщенным), дает возможность удалять нежелательные зародыши, циркулирующие вместе с раствором. Это может быть сделано либо перегревом потока раствора в определенном участке циркуляционного контура, либо введением в циркуляционный контур отстойника.

Размножение кристаллов при столкновениях почти всегда является лимитирующим фактором для скорости роста при эксплуатации промышленных кристаллизаторов.

В разделах VII.114—VII.118 дано описание нескольких промышленных кристаллизаторов различных типов.

15. Испарение раствора в многоступенчатых кристаллизаторах обычно рассматривается с точки зрения теплообмена. Мы обсуждаем этот процесс с позиций термодинамической эффективности. Количество растворителя, которое можно испарить при термодинамически обратимом процессе, сравнивается с количеством растворителя, испаряемым в реальном процессе (на 1 г греющего пара). При давлении 1 атм растворитель может быть испарен из концентрированного раствора соли только при температуре, значительно превышающей 100° С. Образующийся при этом пар будет снова конденсироваться, только если температура понижена до 100° С. Следовательно, этот пар нельзя непосредственно использовать для испарения добавочного количества растворителя. Однако это станет возможным, если понизить давление до величины, меньшей атмосферного давления. При многоступенчатом испарении раствор испаряется в несколько последовательных этапов, причем для каждой следующей стадии давление ниже, чем для предыдущей. Тепло, подводимое в первый корпус многоступенчатого аппарата, используется снова и снова в последующих корпусах для испарения растворителя. Одна единица массы пара может выпарить следующие количества растворителя:

Единицы массы

В промышленном однокорпусном кристаллизаторе . . . . .	≈ 1
В промышленном трехкорпусном кристаллизаторе . . . . .	≈ 3,5
В термодинамически обратимом процессе . . .	≈ 13

Термодинамически обратимый процесс, конечно, недостижим на практике.

16. Используя некоторые упрощающие предположения, можно рассчитать распределение кристаллов по размерам и скорость образования кристаллов в кристаллизаторе непрерывного действия с перемешиванием. Результаты расчета показывают, что кристаллы с размерами критического зародыша присутствуют в наибольшей концентрации, а количество кристаллов большого размера экспоненциально уменьшается с увеличением их радиуса, что легко понять из физических соображений. Расчет основан на предположении, что скорость роста не зависит от размера кристаллов. Это может быть верно для кристаллов больших размеров, но при уменьшении радиуса скорость роста будет, без сомнения, падать (приближаясь к нулю с приближением размера кристаллов к величине критического зародыша). Концентрация кристаллов малых размеров будет, следовательно, больше расчетной.

17. Рентгеновское исследование показывает, что твердые длинноцепочечные полимеры обычно содержат кристаллические участки. Далее исследование в поляризованном свете показывает, что они в основном сложены сферолитовыми агрегатами, т. е. агрегатами волокнистых кристаллов, расположенных радиально. Молекулярные цепочки расположены по окружности и, вероятно, входят в кристаллические волокна в многократно сложенном виде.

При кристаллизации из разбавленных растворов полиэтилен и некоторые другие полимеры могут образовывать монокристаллы в форме пластинок. Цепочки расположены нормально к граням пластинок, и поскольку толщина пластинок гораздо меньше, чем длина цепей, они должны быть многократно сложены.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ VII.1. ОБЗОР ПО РОСТУ УСОВ

В разделах VII.72 и VII.73 мы кратко рассматривали некоторые аспекты теории роста кристаллических усов. В этом приложении мы хотим дать более детальное описание методов выращивания усов и их свойств. Мы будем главным образом опираться на работу Набарро и Джексона [Nabarro, Jackson, 1958], доложенную на симпозиуме в Куперстауне. За ссылками на оригинальную литературу читатель адресует к этой работе. Вопрос этот разработан еще недостаточно, и поэтому приводимая информация в основном состоит из перечисления малосвязанных между собой экспериментальных данных.

**Определение усов.** Существование кристаллических усов было известно уже давно. Например, хорошо известным примером металлических усов является волосовидное серебро, которое было известно по крайней мере с XVI в. Дать точное определение усов трудно. Усами называют кристаллы, диаметр которых обычно меньше 100 мкм, а часто порядка 1—2 мкм. Усы имеют относительно большую длину — до нескольких сантиметров и очень постоянное поперечное сечение, хотя форма поперечного сечения может быть самой различной, вплоть до трубчатой. Одним из наиболее важных свойств усов является их высокая механическая прочность. При изгибе они выдерживают упругую деформацию в 1 или 2%.

Набарро и Джексон включают в категорию усов многие типы игольчатых кристаллов, например игольчатые кристаллы трехоксида серы и трехоксида сурьмы, растущие из пара, а также многие минералы, дающие волокнистые кристаллы, например асбест. Эти кристаллы часто имеют диаметр волокна гораздо больший, чем определенные выше пределы. Кажется сомнительным, можно

ли большие иглы относить к усам. Усами, видимо, нужно считать кристаллы с высокими механическими свойствами и совершенными внешними гранями, которые, по-видимому, обычно не свойственны волокнам большого диаметра.

«Настоящие усы». Прежде всего, надо делать различие между теми усам, которые Набарро и Джексон назвали «настоящими» и другими типами усов (возможно, не вполне «настоящих»). В то время как большинство усов растет из жидкой или газовой фазы, существует тем не менее большое число примеров роста усов из твердой фазы в отсутствие жидкой или газовой фазы (давление паров твердой фазы при обычных температурах слишком мало, чтобы рост усов мог происходить из паровой фазы). Кажется маловероятным также, чтобы в образовании «настоящих» усов могла принимать участие поверхностная миграция, как это имеет место при росте металлических пленок (раздел III.22).

В случае металлических пленок действие поверхностной миграции не проявляется ниже  $200^{\circ}\text{C}$ , тогда как «настоящие» усы могут образовываться при комнатной температуре и даже при более низких температурах. Мы далеки еще от понимания механизма образования «настоящих» усов. Была выдвинута сложная гипотеза для этого механизма, включающая образование и движение дислокаций, но она кажется очень спекулятивной и неубедительной.

Сообщалось, что «настоящие» усы образуются самопроизвольно на свежеработанных вкладышах из  $\text{AlSn}$  — сплава, причем в течение нескольких дней при комнатной температуре они самопроизвольно дорастают до  $0,2\text{ см}$  в длину при толщине  $1-4\text{ мкм}$ . На массивном металле усы образуются не часто, однако на поверхности электроосажденных металлов или на других очень тонких покрытиях их появление довольно обычно. Так, усы образуются на покрытиях из олова, кадмия, цинка и сурьмы при комнатной температуре и на большинстве других металлов при повышенных температурах (но не образуются на свинце и индии). Природа металла подложки оказывает очень сильное влияние на образование «настоящих» усов. Предполагалось, что во многих из этих случаев материалом усов являются на самом деле окислы или сульфиды, а не сами металлы (позднее было показано, что усы окислов и сульфидов образуются очень часто при химических реакциях в газовой фазе). Имеются данные, показывающие, что рост многих «настоящих» усов облегчается присутствием атмосферного кислорода, водяных паров или органических загрязнений.

«Настоящие» усы имеют обычно диаметр порядка  $1-2\text{ мкм}$ , но иногда достигают и  $6\text{ мкм}$  в диаметре. По форме они представляют собой цилиндры с неправильным поперечным сечением. Обычно они являются монокристаллами и, по-видимому, растут с основания. Рост происходит вдоль кристаллографических направлений с низкими индексами, например, в случае тетрагонального олова — вдоль (100), (011) и (101).

Удивительной особенностью «настоящих» усов и всех других типов усов является наличие изломов, иначе говоря, резких изменений направления усов. Углы между старым и новым направлениями роста обычно не произвольны, а имеют совершенно определенные значения. Например, для усов цинка обычно наблюдаются углы изломов  $30$ ,  $60$  и  $90^{\circ}$ , т. е. это возможные углы между ортогональными слоями. Отсюда можно заключить, что эти усы являются монокристаллами, хотя непосредственных рентгеновских данных по этому поводу нет. Иногда наблюдаются последовательные изломы в противоположных направлениях, так что после двух изломов восстанавливается первоначальное направление роста.

Диаметр «настоящих» усов, образующихся на электроосажденных пленках, значительно больше, чем размер зерна осадка. Очень трудно дать какое-либо рациональное толкование механизма роста для этого случая.

Усы давления. Было обнаружено, что «настоящие» усы растут в  $10^4$  раз быстрее при давлении, скажем, в  $500\text{ ат}$ , чем при нормальном давлении. Такие усы были названы усам давления. (Заметим, что даже и в этом случае скорости роста часто не превышают  $5 \cdot 10^{-5}\text{ см/сек.}$ ) Такое действие давления на рост усов трудно понять, поскольку в случае твердых тел влияние давления даже в  $500\text{ ат}$

\* По русской терминологии «усы, образующиеся спонтанно». — Прим. перев.

обычно незначительно, и трудно было бы ожидать заранее, чтобы скорость роста могла возрасти на такую огромную величину.

Ввиду столь сильного действия давления на рост усов было высказано предположение, что рост «настоящих» усов при атмосферном давлении может вызываться термическими напряжениями в исходном материале. Было показано, что наблюдаемые скорости роста имеют как раз такой порядок величины, какого можно ожидать, исходя из обычных термических напряжений. Усы давления растут с основания. Они часто лентообразные или сильно желобчатые, а иногда полые. Рентгеновский анализ показывает, что они являются монокристаллами.

На усах давления часто наблюдаются изломы и даже плоские спирали, возникающие путем образования серии последовательных слабых изломов в одном и том же направлении в одной плоскости. В определенных случаях найдено также, что углы изломов случайные и не имеют предпочтительных значений, как это обычно наблюдается для других типов усов.

*Рост из пара.* Многие усы могут быть выращены из пара, в том числе, согласно Набаро и Джексоу, а также Бреннеру [Brenner, 1963], усы следующих веществ:  $Ag^*$ ,  $Na$ ,  $Hg$ ,  $ZnS$ ,  $K$ ,  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $CdS$ ,  $Fe^*$ ,  $Pt^*$ ,  $Ti^*$ ,  $Au^*$ ,  $Al^*$ ,  $Ba^*$ ,  $Ge^*$ ,  $V^*$ ,  $Cr^*$  и  $Ni^*$ . Еще одним достойным упоминания веществом, которое дает усы при росте из пара, является графит.

Сирс выращивал усы ртuti из пара на стеклянной подложке при строго контролируемых условиях, которые уже были детально описаны в разделах V.3 и V.7. Сначала усы появлялись в виде крошечных точек на поверхности стекла, а затем росли в течение примерно 30 мин до длины порядка 2,5 мкм (т. е. со скоростью  $4 \cdot 10^{-4}$  см/сек). Толщина усов (порядка  $10^{-2}$  мкм) была определена по интенсивности Броуновского движения их кончиков.

Работа Хокка и Неймана [Hock, Neumann, 1954] также уже упоминалась в табл. V.1 и V.2. Эти авторы изучали рост кристаллов калия, который в виде затвердевшей капли расплава подвешивался на серебряной проволоке в атмосфере пересыщенных паров калия. Усы калия росли на серебряной проволоке и иногда на капле затвердевшего расплава, особенно в начале эксперимента. Они имели толщину 5 мкм и длину до 0,7 мкм. С увеличением пересыщения число усов увеличивалось, но они не были уже такими длинными, как раньше, и быстро теряли форму усов. Как уже говорилось в разделе V.8, скорость роста этих усов в длину была в 150 раз больше, чем могло бы дать прямое осаждение атомов из пара на кончик уса.

В случае усов цинка рост происходит при температуре на  $80^\circ C$  ниже точки плавления, а температура насыщения пара примерно равна температуре плавления. Усы растут в присутствии водорода или гелия при давлении между 10 и 600 мм рт. ст. Они образуются либо на стенках кварцевого сосуда, либо на образовавшихся ранее массивных кристаллах цинка.

Усы графита образуются при конденсации паров углерода, которые дает вольтова дуга, горящая в атмосфере аргона. При этом возникают буллы графита, разломов которые можно обнаружить внутри усов графита диаметром до 5 мкм. Оптическое и рентгеновское изучение этих усов показало, что они представляют собой как бы свитки, свернутые из слоев графита\*\*.

Рентгеновскими исследованиями и другими способами было показано, что направления осей целого ряда выращенных из пара усов являются направлениями с низкими индексами. Это было установлено, например, для усов  $Ag$ ,  $Hg$ ,  $Zn$ ,  $Cd$  и  $ZnS$ . Усы сульфида цинка, как было доказано, являются гексагональными монокристаллами.

В довольно близком родстве с усамы находятся пластинки. Рост пластинок ртuti из пара уже был описан в разделах V.2 и V.3. Из пара выращивали также

\* Эти металлы выращены в виде субмикронных усов Мелмедом и Гомером [Melmed, Gomer, 1961]. Усы имели толщину всего 50—200 Å и длину 15 мкм. Они росли на вольфрамовой подложке при совершенно определенных температурных условиях. Эти усы предназначались для исследования в эмиссионном электронном микроскопе, для чего необходим очень малый радиус кончика — этому условию полученные усы вполне удовлетворяли. — *Прим. автора.*

\*\* Схему строения усов этого типа см. в кн. Вильке К. Т. «Методы выращивания кристаллов». Л., Недра, 1968. — *Прим. ред.*

пластинки Zn, Cd, Hg и Ag. В определенных случаях пластинки могут расти на усах. Один такой случай мы уже приводили в разделе V.12, где было описано образование пластинчатых перепонок между двумя пересекающимися усами. Но в других случаях пластинки могут образовываться непосредственно на единичных усах.

*Рост из расплава.* В качестве примера Набарро и Джексон приводят иглы льда и моноклинной серы. Являются ли эти иглы достаточно малыми и достаточно прочными, чтобы их можно было рассматривать как истинные усы, кажется сомнительным.

*Рост из раствора.* Известно много примеров роста усов из растворов. Сирс [Sears, 1958] обнаружил, что если охлаждать раствор KCl, насыщенный при высокой температуре, образуется большое число тонких пластинок и вдобавок очень большое количество усов. Диаметр усов, которые еще можно увидеть, равнялся 20 мкм. Таким же образом ведет себя KBr и KJ.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растет из водных растворов обычно в форме очень тонких игл, которые можно рассматривать как усы.

Из растворов гидрохинона в воде образуются очень тонкие длинные усы. Они утолщаются путем распространения равномерных слоев от одного конца уса. Если иглы кривые, они выпрямляются по мере утолщения. Если же рост их ограничить в длину, при утолщении они растрескиваются. NaCl растет из водных растворов почти исключительно в виде усов, если в раствор добавлен поливиниловый спирт. Среди других веществ, которые дают усы при росте из растворов, можно назвать LiF,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaClO}_3$ , а также вещества, упомянутые в следующем подразделе.

*Рост на пористых подложках.* Уже давно известно, что усы могут образовываться при высыхании глины, пропитанной водным раствором NaCl. Это происходит как в природе, так и в лаборатории. Усы растут также, как правило, на пористом кирпиче, пропитанном водным раствором солей. Изучалось образование по такому способу усов таких веществ, как  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , квасцы и NaCl. Было показано, что усы в этих случаях растут с основания. Это можно продемонстрировать, окрасив каким-либо красителем кончик уса.

Исключением является  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , усы которого имеют форму полых трубок. По этим трубкам раствор поднимается к кончику уса, где и происходит рост. Усы NaCl наиболее часто растут в направлениях (100) и (110) и значительно реже в направлении (111). Все наблюдавшиеся усы KCl вытянуты в направлении (111) \*

*Рост в гелях.* Усы могут быть легко выращены из гелей, таких как гели кремневой кислоты или агар-агара, пропитанных водным раствором соли. В этой связи особенно интенсивно изучались усы NaCl.

*Рост при химических реакциях.* Усы серебра легко образуются при восстановлении солей серебра в водных растворах. Усы, полученные из  $\text{AgClO}_3$ , имели диаметр порядка 1 мкм, а углы изломов составляли 60, 120, 30 или 70°. Рост уса происходил вершиной со скоростью  $10^{-4}$  см/сек. Углы 30 и 70° соответствуют, по-видимому, углам двойникования, а остальные являются нормальными углами между гексагональными осями.

Для очень многих веществ усы можно получить путем восстановления галогидных солей газообразным водородом. Бреннер [Brenner, 1963] описывает этот процесс и приводит таблицу, в которой сведены данные по образованию усов Cu, Fe, Ag, Ni, Co, Mn и  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ . Галогидные соли нагреваются в потоке водорода до температуры, при которой они достаточно летучи. При этом они реагируют с водородом, давая пересыщенные пары металла, из которых могут осаждаться усы. Иногда галогениды дают усы при непосредственном термическом разложении, как в случае золота, платины и палладия. Усы меди растут со скоростью до  $2 \times 10^{-3}$  см/сек. Они зарождаются только на предварительно осажденной меди и никогда не образуются на первоначальной подложке.

Усы железа можно получить только при восстановлении  $\text{FeBr}_2$  и  $\text{FeCl}_2$ , но не из других соединений железа, таких как  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Эти усы образуются не при восстановлении чистой соли, а в присутствии примесей. Усы растут

\* Так в тексте. В известных нам работах упоминается только ориентация (100). См., например, упомянутую выше работу К. Т. Вильке. — *Прим. ред.*

в направлении оси (100) со скоростью до  $2,5 \times 10^{-3}$  см/сек при зарождении на окиси железа. Они растут с основания со скоростью  $3 \times 10^{-4}$  см/сек, когда зарождаются на твердой галоидной соли, и с вершины со скоростью  $3 \times 10^{-3}$  см/сек, если зарождаются на поверхности жидкой галоидной соли.

Усы меди растут главным образом в направлениях (111) и (110). Усы железа вытянуты по (111) и ограничены плоскостями (110), они могут также расти в направлении (100) и ограничиваться плоскостями куба.

Углы изломов для усов железа составляют 90, 70, 125 и 25°. В то же время рентгеновскими исследованиями было показано, что ориентация кристаллической решетки везде одна и та же, невзирая на локальное направление оси уса. Другими словами, усы железа являются монокристаллами.

Самой замечательной формой обладают усы серебра, которые растут в виде сильно закрученного штопора или геликоида с чрезвычайно правильной периодичностью. Внешний диаметр геликоида порядка 10 мкм. Наблюдалась также геликоидальные усы меди, причем было показано, что они являются совершенными монокристаллами.

Изучались поперечные сечения усов, полученных при восстановлении галоидных солей. При этом наблюдались квадратные, ленточные, округлые, шестиугольные и параллелограммные сечения.

Было обнаружено, что для осаждения меди на боковых сторонах медных усов требуется перенапряжение 120 мв вместо обычных 10—15 мв, и даже при этом перенапряжении покрытие получается не однородным, а концентрируется на отдельных небольших участках. Это наблюдение очень важно, так как еще раз подтверждает высокую степень атомной гладкости боковых граней усов. Однако на кончике уса при этом материал не осаждался, что трудно понять.

Усы окислов и сульфидов также могут образовываться при химических реакциях. Так, усы  $\text{MoO}_3$  были получены при реакции кислорода и водяных паров с молибденовой проволокой. Известны усы окислов Cu, Zn, Ni, Fe, Mo и Al и сульфидов Cu и Ag.

Усы, образующиеся при электролизе. Усы легко образуются при электролитическом осаждении металлов. Таким способом были получены усы Ag, Pb, Zn, Cd и Cu.

## РЕЗЮМЕ

Теперь мы попытаемся дать резюме по некоторым свойствам усов и особенностям их роста.

Способы образования усов.

- А. «Настоящие» усы.
- Б. Усы давления.
- В. Из пара.
- Г. Из расплава.
- Д. Из раствора.
- Е. На пористых подложках.
- Ж. В гелях.
- З. При химической реакции.
- И. При электролизе.

Усы многих веществ могут быть получены каждым из перечисленных выше способов. Однако большинство усов было выращено из пара, в особенности усы металлов.

В последующем обсуждении буквы А, Б, В... будут использоваться для обозначения метода, которым были выращены рассматриваемые усы.

Усы являются монокристаллами. Имеется большое количество данных, которые свидетельствуют о том, что обычно усы являются монокристаллами. Однако в ряде случаев было показано, что усы могут быть двойниками, а не монокристаллами.

*Изломы и спирали.* Часто усы имеют изломы, т. е. одно или несколько резких изменений направления оси уса. Во многих случаях (например, усы Zn — метод А, усы  $\text{AgClO}_3$  — метод З) углы изломов равны углам между главными кристаллографическими осями. Если это так, разумно предположить, что ус является монокристаллом. Далее, во многих случаях было показано рентгеновским методом или наблюдениями в поляризационный микроскоп (например, усы Fe — метод И), что усы с изломами действительно являются монокристаллами, ориентировка решетки которых не зависит от направления оси в данной точке уса.

Часто наблюдаются также усы, закрученные напоподобие штопора, или геликоидальные, причем витки таких усов расположены очень регулярно, давая почти совершенный геликоид, и в этом случае было показано рентгеновскими исследованиями, что геликоидальные усы являются монокристаллами. Это было установлено по крайней мере для двух геликоидальных усов меди (метод З).

Однако для некоторых усов, особенно для усов давления (метод Б), углы изломов могут и не иметь кристаллографических значений, а быть более или менее случайными.

*Направление осей.* Усы растут в направлениях с низкими индексами. Это установлено рентгеновскими и гониометрическими исследованиями для очень многих усов (например, все «настоящие» усы — метод А; усы Ag, Hg, Zn, Cd,  $\text{ZnS}$  — метод В; усы NaCl и KCl — метод Е). Именно этого и следовало ожидать исходя из того, что усы обычно являются монокристаллами.

*Толщина.* Почти все усы, о которых здесь говорилось, имели диаметр 10 мкм или меньше. Отчасти это связано с тем, что мы условились не считать усам кристаллы, диаметр которых существенно превышает 10 мкм. В качестве нижнего предела упомянем усы, полученные Мелмедом и Гомером [Melmed, Gomer, 1961], имевшие диаметр в интервале 50—200 Å. Диаметр усов обычно остается постоянным при их росте в длину и увеличивается лишь после того, как рост в длину прекращается. Поэтому диаметр усов является их главным свойством. Длина усов может достигать нескольких сантиметров, и отношение длины к диаметру обычно очень велико.

*Скорости роста.* Скорости роста усов (исключая «настоящие» усы) при атмосферном давлении обычно имеют величину от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  см/сек. Так, усы ртути (метод В) растут со скоростью  $1,4 \times 10^{-4}$  см/сек, усы меди (метод З) —  $2 \cdot 10^{-3}$  см/сек, а усы железа (метод З) —  $2,5 \cdot 10^{-3}$  см/сек. Усы давления олова (метод Б) имеют скорость роста  $5 \cdot 10^{-5}$  см/сек, тогда как «настоящие» усы при атмосферном давлении растут со скоростью  $10^{-6}$  см/сек, а иногда и гораздо медленнее.

*Рост вершиной или с основания.* В большинстве случаев роста усов из жидкой или газовой фазы рост происходит вершиной. Однако «настоящие» усы (методы А и Б) растут с основания. В некоторых других случаях, таких как рост на пористой подложке или в гелях (методы Е и Ж), также наблюдается рост усов с основания. Как уже говорилось, рост вершиной иногда сопровождается адсорбцией

молекул растущего вещества на боковой поверхности уса и миграцией их к вершине. Механизм роста усов с основания менее понятен.

*Примеси.* В ряде случаев было показано, что для образования усов необходимо присутствие водяных паров или других примесей. Так, усы железа могут быть получены при восстановлении водородом солей  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{FeBr}_2$  (метод З) только в присутствии примесей. Рост «настоящих» усов (метод А) в общем также стимулируется присутствием паров воды или кислорода.

*Поперечное сечение.* Форма поперечного сечения усов очень разнообразна. В частности, форма может быть круглой, квадратной, гексагональной, лентообразной, кольцеобразной или же иметь вид пучка волокон. Одна из наиболее интересных форм усов свойственна усам графита, которые состоят из пластинчатых кристаллов, закрученных в свиток.

*Температура.* Температура влияет на рост усов главным образом как фактор, определяющий степень пересыщения. Так, усы, растущие из пара, требуют температур несколько более низких, чем температура плавления — при этих температурах давление паров достаточно высоко, чтобы вызвать очень большие скорости роста. Но усы легко образуются и при комнатных температурах, если, как это имеет место в случае растворов, может быть достигнута необходимая концентрация растущего вещества. Очевидно, что образование усов путем химических реакций должно иметь место при таких температурах, при которых эти реакции идут с достаточной скоростью.

*Кручение усов и винтовые дислокации.* Как указывалось в разделе VII.72, часто утверждается, что за рост усов могут быть ответственны винтовые дислокации. Эшелби [Eshelby, 1953] показал, что присутствие винтовой дислокации вдоль оси уса должно вызывать кручение уса. Очевидно, что установить, имеет ли место такое кручение, трудно. Однако с этой целью было проведено значительное число исследований. В ряде случаев авторы этих работ сообщали о кручении усов, но в то же время в нескольких случаях никакого кручения установлено не было.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бакли Г. Рост кристаллов. ИЛ, 1954.
- Баранаев М. ЖФХ, 13, 1635, 1939.
- Банн К. Рост кристаллов из раствора II. Градиенты концентрации и скорости роста. В сб. Новые исследования по кристаллогр. и кристаллохим., сб. 1. ИЛ, 1950.
- Бартон В., Кабрера Н. Рост кристаллов и структура поверхностей. Там же, 1950.
- Беккер Р. Кинетика образования зародышей и статистическая теория конденсации. Там же, 1950.
- Брансом С., Данинг В., Миллард Б. Кинетика кристаллизации в растворе. Там же, 1950.
- Бреннер С. С. Металлы. В сб. Теория и практика выращ. кристал. Металлургия, 1968.
- Буркалов В. Д. Физ. мет. и металловед., 5, 72, 1957.
- Бэмфорт А. В. Промышленная кристаллизация. Химия, 1969.
- Варма А. Рост кристаллов и дислокации. ИЛ, 1958.
- Вульф Ю. В. К вопросу о скоростях роста и растворения кристаллических граней. В кн. Избр. работы по кристаллофизике и кристаллографии. Гостехтеоретиздат, 1952.
- Гиббс Д. В. Термодинамические работы. М.—Л., 1950.
- Гилман Д. Д. Теория и практика выращивания кристаллов. Metallurgia, 1968.
- Глестон С. Теоретическая химия. ИЛ, 1950.
- Гэмфрис-Оуэн С. Рост отдельных граней кубических кристаллов хлората натрия из водного раствора. В сб. Новые исследования по кристаллогр. и кристаллохим., сб. 1. ИЛ, 1950.
- Данинг В. Теория образования кристаллических зародышей в парах, жидкостях и твердых системах. В сб. Химия твердого состояния. ИЛ, 1961.
- Зельдович Я. ЖЭТФ, 12, 525, 1942.
- Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Физматгиз, 1962.
- Лоусон У. Д., Нильсен С. Выращивание монокристаллов. В кн. Процессы роста и выращивание монокристаллов. ИЛ, 1963.
- Маллин Дж. В. Кристаллизация. Metallurgia, 1965.
- Накке О., Странский И. Механизм испарения. В сб. Усп. физ. металлов, т. 3, 222, 1960.
- Пфанн В. Д. Зонная плавка. Metallurgizdat, 1960.
- Рид В. Т. Дислокация в кристаллах. ИЛ, 1957.
- Сирс Дж. Испарение совершенных кристаллов. В сб. Элемент. проц. роста кристаллов. ИЛ, 1959.
- Фаулер Р., Гуггенгейм Е. Статистическая термодинамика. ИЛ, 1949.
- Франк Ф. Влияние смещений на рост кристаллов. В сб. Новые исследования по кристаллогр. и кристаллохим., сб. 1. ИЛ, 1950.
- Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, 1945.
- Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. Metallurgia, 1966.

- Хилинг У., Тернбалл Д. Теория роста кристаллов из переохлажденных жидкостей. В сб. Элемент. процессы роста кристаллов. ИЛ, 1959.
- Холломон Д., Тернбалл Д. Образование зародышей при фазовых превращениях. В сб. Усп. физ. металлов, т. 1, стр. 304. Metallurgizdat, 1959.
- Чалмерс Б. Теория затвердевания. Металлургия, 1968.
- Albon N., Dunning W. J. Acta crystallogr., 12, 219, 1959.
- Alcock C. B. Personal communication, 1965.
- Alfintsev G. A., Ovsienko D. E. Soviet phys. dokl., 9, 489, 1964.
- Alty T., Maskau C. A. Proc. R. soc., A149, 104, 1935.
- Bajaj S. S. Personal communication, 1967.
- Bankoff S. G. Adv. chem. engng., 5, 75, 1964.
- Barnard A. J. Proc. R. soc., A220, 132, 1953.
- Bassett G. A. Phil. mag., 3 (eighth ser.), 1042, 1958.
- Bassett G. A. Condensation and evaporation of solids (Rutner E., Goldfinger P. and Hirth J. P., eds.), p. 599. Gordon & Breach, N. Y., 1964.
- Bassett G. A., Menter J. W., Pashley D. W. In: Structure and properties of thin films (Neugebauer C. A., Newkirk J. B., Vermilyea, D. A., eds.), p. 12. Wiley, N. Y., 1959.
- Becker R. Discuss. Faraday soc., No 5, 56, 1949.
- Becker R., Döring W. Annln. phys., 24, 719, 1935.
- Bennewitz K. Annln. phys., 59, 193, 1919.
- Bentivoglio M. Proc. R. soc., 115, 58, 1927.
- Berg W. F. Proc. R. soc., A164, 79, 1938.
- Bienfait M., Kern R. Bull. Soc. fr. minér. cristallogr., 87, 604, 1964.
- Birks J., Bradley R. S. Proc. R. soc., A198, 226, 1949.
- Bogdandy L., Kleist H. G., Knacke O. Z. Electrochem., 59, 460, 1955.
- Bradley R. S. Proc. R. soc., A205, 553, 1951a.
- Bradley R. S. Q. rev., V, 315, 1951b.
- Bradley R. S., Drury T. Trans. Faraday soc., 55, 1848, 1959.
- Bradley R. S., Shellard A. D. Proc. R. soc., A198, 239, 1949.
- Bradley R. S., Volans P. Proc. R. soc., A217, 508, 1953.
- Bradley R. S., Waghorn G. C. S. Proc. R. soc., A206, 65, 1951.
- Bradley R. S., Evans M. G., Whytlaw-Gray R. W. Proc. R. soc., A186, 368, 1946.
- Bransom S.H., Dunning W. J., Millard B. Discuss. Faraday soc., No 5, 83, 1949.
- Brice J. C. The growth of crystals from the melt, vol. 5 of Selected topics in solid state physics (Wohlfarth E. P., ed.). North-Holland, Amsterdam, 1965.
- Bryant G. W., Hallet J., Mason B. J. J. phys. chem. solids, 12, 189, 1959.
- Bucka H. Z. phys. Chem., 195, 260, 1950.
- Buckle E. R. Nature, Lond., 186, 875, 1960.
- Buckle E. R. Proc. R. soc., A261, 189, 1961.
- Buckle E. R., Hooker C. N. Trans. Faraday soc., 58, 1939, 1962.
- Buckley H. E. Crystal growth. Wiley, N. Y., 1951.
- Bunn C. W. Discuss. Faraday soc., No 5, 132, 1949.
- Bunn C. W., Emmett H. Discuss. Faraday soc., No 5, 119, 1949.
- Burton W. K., Cabrera N. Discuss. Faraday soc., No 5, 33, 1949.
- Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C. Phil. trans. R. soc., A243, 299, 1951.
- Butler R. M. Ph. D. Thesis, Lond., University, 1950.
- Cahn J. W., Hilliard J. E. J. chem. phys., 28, 258, 1958.
- Cahn J. W., Hilliard J. E. J. chem. phys., 31, 688, 1959.
- Carslaw H. S., Jaeger J. C. Conduction of heat in solids. Clarendon press, Oxford, 1959.
- Cartier R., Pindzola D., Bruins P. F. Ind. engng. chem., 51, 1409, 1959.
- Chalmers B. In: Growth and perfection of crystals (Doremus R. H., Roberts B. W., Turnbull D., eds.). Wiley, N. Y., 1958.

- Chandra S., Scott G. D. *Canad. j. res.*, 36, 1148, 1958.
- Chupka W. A. et al. *Adv. mass spectrom.*, 2, 99, 1963.
- Collins F. C. Z. *Electrochem.*, 59, 404, 1955.
- Cooper A. R. *Trans. Faraday soc.*, 58, 2468, 1962.
- Cormia R. L., Mackenzie J. D., Turnbull D. J. *appl. phys.*, 34, 2239, 1963.
- Coulson J. M., Richardson J. F. *Chemical engng.*, vol. 11, p. 792. Pergamon, Oxford, 1955.
- Courtney W. G. J. *chem. phys.*, 36, 2009, 1962.
- Davis A., Strickland-Constable R. F. In: *Condensation and evaporation of solids* (Rutner E., Goldfinger P., Hirth J. P., eds.), p. 671. Gordon & Breach, N. Y., 1964.
- Dawson I. M. *Proc. R. soc.*, A214, 73, 1952.
- Delaney L. J., Houston R. W., Eagleton L. C. *Chem. engng. sci.*, 19, 105, 1964.
- Delaney L. J., Psaltis N. J., Eagleton L. C. *Chem. engng. sci.*, 20, 607, 1965.
- Denbigh K. G., White E. T. *Nature*, Lond., 199, 799, 1963.
- Devraigne P., Heubel J. C. r. hebdom. séanc. Acad. sci., Paris, 256, 2393, 1963.
- Dinghas A. Z. *Kristallogr. Kristallgeom.*, 105, 304, 1944.
- Dittmar W., Neumann K. Z. *Elektrochem.*, 63, 737, 1959.
- Doremus R. H., Roberts B. W., Turnbull D. (eds.). *Growth and perfection of crystals*. Wiley, N. Y., 1958.
- Dunning J. W. In: *Chemistry of the solid state* (Garner W., ed.). Ch. 6, pp. 159 et seq. Butterworths, Lond., 1955.
- Edwards J. W., Johnston H. L., Ditmars W. E. J. *Amer. chem. soc.*, 75, 2467, 1953.
- Eshelby J. D. J. *appl. phys.*, 24, 176, 1953.
- Eyring H., Hirschfelder J. J. *chem. phys.*, 41, 249, 1937.
- Forty A. J. *Phil. mag.*, 43, 74, 1952.
- Frank F. C. *Discuss. Faraday soc.*, No 5, 48, 1949.
- Frish H. L. J. *chem. phys.*, 27, 90, 1957.
- Fuchs N. *Phys. Z. Sowjln.*, 6, 225, 1934.
- Gibbs J. W. *On the equilibrium of heterogeneous substances*, vol. 1, pp. 55—353. *Coll. works. longmans*, N. Y., 1928.
- Glasstone S. *Text-book of physical chemistry*. Macmillan, Lond., 1940.
- Gulbransen E. A., Andrew K. F. J. *Electrochem. soc.*, 97, 383, 1950.
- Hallet J., Mason B. J. *Proc. R. soc.*, A247, 440, 1958.
- Hammeke K., Kappler E. Z. *Geophys.*, Sonderband, 181, 1953.
- Hartley G. S., Crank J. *Trans. Faraday soc.*, 45, 801, 1949.
- Heidiger W. J., Boudart M. *Chem. engng. sci.*, 17, 1, 1962.
- Herring C. *Phys. rev.*, 82, 87, 1951.
- Herring C. *Metal interfaces*, Ch. I. *Amer. soc. metals*, 1952.
- Herring C. In: *Structure and properties of solid surfaces* (Gomer R., Smith C. S., eds.). Ch. I, Univ. Chicago press, 1953.
- Hertz H. *Annln. Phys.*, 17, 177, 1882.
- Herzfeld K. F. J. *chem. phys.*, 3, 319, 1935.
- Heubel J., Devraigne P. C. r. hebdom. séanc. Acad. sci., Paris, 252, 1158, 1961.
- Hickman K. C. D. *Ind. engng. chem.*, 46, 1442, 1954.
- Hickman K. C. D., Trevooy D. J. *Ind. engng. chem.*, 44, 1882, 1952.
- Hillig W. B. In: *Growth and perfection of crystals* (Doremus R. H., Roberts B. W., Turnbull D., eds.), p. 350. Wiley, N. Y., 1958.
- Hillig W. B., Turnbull D. J. *chem. phys.*, 24, 914, 1956.
- Hilton H. *Mathematical crystallography*. Oxford, 1903.
- Hirschwald W., Stranski I. N. In: *Condensation and evaporation of solids* (Rutner E., Goldfinger P., Hirth, J. P., eds.), p. 59. Gordon & Breach, N. Y., 1964.
- Hirth J. P., Pound G. M. A. I. M. E. JI., 215, 932, 1959.
- Hock F., Neumann K. Z. *phys. Chem.*, 2, 241, 1954.

- Holden R. B., Speiser R., Johnston H. L. J. Amer. chem. soc., 70, 3897, 1948.
- Hollomon J. H., Turnbull D. In: The solidification of metals and Alloys, p. 1. Amer. inst. min. and metallurg. engng sympos. N. Y., 1951.
- Honigmann B., Heyer H. Z. Kryst., 106, 199, 1955.
- Hook A. van Crystallization. Reinhold, N. Y., 1961.
- Hudson J. B., Hillig W. B., Strong R. M. J. phys. Chem., 63, 1012, 1959.
- Humphreys-Owen S. P. F. Proc. R. soc., A197, 218, 1949a.
- Humphreys-Owen S. P. F. Discuss. Faraday soc., No 5, 144, 1949b.
- Ingersoll L. R., Mendenhall C. E. Phil. mag., 15, 205, 1908.
- Jackson K. A. In: Growth and perfection of crystals (Doremus R. H., Roberts B. W., Turnbull D., eds.), p. 319. Wiley, N. Y., 1958.
- Jaeckel R., Peperle W. Z. phys. Chem., 217, 321, 1961.
- Jamieson D. T. In: Proceedings of the Third symposium on thermophysical properties (Gratch S., ed.), 230. Amer. Soc. mechan. engng, 1965.
- Jeremiasen F., Svanhoe H. Chem. metall. engng., 39, 594, 1932.
- Jones H. A., Langmuir I., Mackay G. M. J. Phys. rev., 30, 201, 1927.
- Kane J. S., Reynolds J. H. J. chem. phys., 25, 342, 1956.
- Kantrowitz A. J. chem. phys., 19, 1097, 1951.
- Keller A. Growth and perfection of crystals (Doremus R. H., Roberts B. W., Turnbull D., eds), p. 499, Wiley, N. Y., 1958.
- Kincaid J. F., Eyring H. J. chem. phys., 6, 620, 1938.
- Kirtisinghe D. Ph. D. Thesis, Lond., University, 1964.
- Kirtisinghe D., Strickland-Constable R. F. Nature, Lond., 204, 465, 1964.
- Kitchener S. A., Strickland-Constable R. F. Proc. R. soc., A245, 93, 1958.
- Knacke O., Schmolke R., quoted by Knacke O. and Stranski I. N. Progr. metal phys., 6, 190, 1956.
- Knudsen M. Annln phys., 29, 179, 1909.
- Koros R. M., Deckers J. M., Boudart M. In: Condensation and evaporation of solids (Rutner E., Goldfinger P., Hirth J. P., eds.), p. 681. Gordon & Breach, N. Y., 1964.
- Kossel W. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math-physik Kl, 135, 1927.
- Kuhrt F. Z. Phys., 131, 185, 205, 1952.
- Kusch P. Condensation and evaporation of solids, ed. (Rutner E., Goldfinger P., Hirth J. P., eds.), p. 87. Gordon & Breach, N. Y., 1964.
- Lal D. P. The breeding of nuclei. Thesis, Imper. coll., Lond., 1966.
- Langham E. J., Mason B. J. Proc. R. soc., A247, 493, 1958.
- Langmuir I. Phys. rev., 8, 149, 1916.
- Laue M. von. Z. Kristallogr., 105, 124, 1943.
- Lawson W. D., Nielsen S. Preparation of single crystals. Butterworths, Lond., 1958.
- Levy H., Roth L. Elements of probability. Clarendon press, Oxford, 1936.
- Liebman H. Z. Kristallogr., 53, 171, 1914.
- Littlewood R., Rideal E. Trans. Faraday soc., 52, 1598, 1956.
- Lothe J., Pound G. M. J. chem. phys., 36, 2080, 1962.
- McCabe W. L. Chemical engineer's handbook (Perry J. H., ed.), 3rd ed., p. 1056. McGraw-Hill, N. Y., 1950.
- Madonna L. A. и др. Proc. phys. soc., Lond., 78, 1218, 1961.
- Marshall A. L., Dorote R. W., Norton J. F. J. Amer. chem. soc., 59, 4161, 1937.
- Mason B. J. Discuss. Faraday soc., No 30, 20, 1960.
- Mason B. J. Scient. Amer. Jan., p. 120, 1961.
- Mason R. E. A. Ph. D. Thesis, Lond. University, 1962.
- Mason R. E. A., Strickland-Constable R. F. Trans. Faraday soc., 62, 455, 1966.
- Maybank J., Mason B. J. Proc. Phys. soc., Lond., 74, 11, 1959.
- Melia T. P., Moffit W. P. Ind. engng. chem. fundam., 3, 313, 1964.

- Melmed A. J., Gomer R. J. *phys. chem.*, **34**, 802, 1961.
- Melville H. W., Gray S. C. *Trans. Faraday soc.*, **32**, 271, 1026, 1936.
- Merwe J. H. van der. *Discuss. Faraday soc.*, No 5, 201, 1949.
- Metzger F. *Helv. Phys. Acta*, **16**, 323, 1943.
- Metzger F., Miescher E. *Nature, Lond.*, **142**, 572, 1938.
- Miers H. A. *Mineralogy*, p. 96. Macmillan, Lond., 1902.
- Miers H. A. *J. Oxford jun. scient. club*, p. 3, 1911.
- Morris P. J. *Ph. D. Thesis, Lond. University*, 1966.
- Mortensen E. M., Eyring H. J. *chem. phys.*, **64**, 433, 1960.
- Nabarro F. R., Jackson P. J. *Growth and perfection of crystals* (Doremus R. H., Roberts B. W., Turnbull D., eds.), pp. 13-99. Wiley, N. Y., 1958.
- Neumann K. Z. *phys. Chem.*, **196**, 16, 1950.
- Neumann K. Z. *phys. Chem., Neue Folge*, **2**, 215, 1954.
- Neumann K., Micus G. Z. *phys. Chem., Neue Folge*, **2**, 25, 1954.
- Newkirk J. B. *Acta metall.*, **3**, 124, 1955.
- Newkirk J. B., Sears G. W. *Acta metall.*, **3**, 110, 1955.
- Nordwall H. J. de, Staveley L. A. R. *J. Chem. soc.*, **224**, 1954.
- Parker R. L., Hardy S. C. In: *Condensation and evaporation of solids* (Rutner E., Goldfinger P., Hirth J. P., eds.), p. 660. Gordon & Breach, N. Y., 1964.
- Parker R. L., Kushner L. M. *J. chem. phys.*, **35**, 1345, 1961.
- Pashley D. W. *Adv. phys.*, **5**, 173, 1956.
- Pashley D. W. и др. *Phil. mag.*, **10**, 127, 1964.
- Paul B. *Amer. rocket soc. j.*, **32**, 1321, 1962.
- Penner S. S. *J. phys. chem.*, **52**, 949, 1948.
- Phipps L. W. *Trans. Faraday soc.*, **60**, 1873, 1964.
- Pollock M. *Stabilities of refractories between 2000 and 3000° C. Thesis. Imp. coll., Lond.*, 1964.
- Pound G. M., Simnad M. T., Yang L. *J. chem. phys.*, **22**, 1215, 1954.
- Powers H. E. C. *Nature, Lond.*, **178**, 139, 1956.
- Powers H. E. C. *Ind. chem.*, **351**, 1963.
- Probstein R. F. *J. chem. phys.*, **19**, 619, 1951.
- Prüger W. *Z. Phys.*, **115**, 202, 1940.
- Rapp R. A., Hirth J. P., Pound G. M. *Canad. j. phys.*, **38**, 709, 1960.
- Rapp R. A., Hirth J. P., Pound G. M. *J. chem. phys.*, **34**, 184, 1961.
- Reich R. *Zur Kinetik des Kristallwachstums in wässrigen Lösungen. Thesis, Göttingen*, 1965.
- Rideal E., Wiggins P. M. *Proc. R. soc.*, **A210**, 291, 1951.
- Rosenberg A., Winegard W. C. *Acta metall.*, **2**, 342, 1954.
- Sander A., Damkoehler G. *Naturwissenschaften*, **31**, 460, 1943.
- Schrage R. W. *Theoretical study of interphase mass transfer. Columbia univ. press, N. Y.*, 1953.
- Schuman R., Garrett A. B. *J. Amer. chem. soc.*, **66**, 442, 1944.
- Sears G. W. *Acta metall.*, **3**, 364, 1955.
- Sears G. W., *J. chem. phys.*, **25**, 637, 1956a.
- Sears G. W. *J. chem. phys.*, **24**, 868, 1956b.
- Sears G. W. *J. chem. phys.*, **29**, 979, 1958.
- Sears G. W., Coleman R. V. *J. chem. phys.*, **25**, 635, 1956.
- Seifert H. In: *Structure and properties of solid surfaces* (Gomer R., Smith C. S., eds.), p. 318. Univ., Chicago press, 1953.
- Sherwood T. R., Johannes C. A. I. *Ch. E. J.*, **590**, 1962.
- Shultz R. D., Dekker A. O. *J. chem. phys.*, **23**, 2133, 1955.
- Shuttleworth R. *J. phys. chem.*, **A62**, 167, 1949.
- Skapski A. S. *J. chem. phys.*, **16**, 389, 1948.
- Slater J. C. *Introduction to chemical physics. Wiley, N. Y.*, 1939.
- Smakula A. *Einkristalle. Springer Verlag, Berlin*, 1962.
- Speiser R., Johnston H. L., Blackburn P. J. *Amer. chem. soc.*, **72**, 4142, 1950.
- Spingler H. *Z. phys. Chem.*, **52B**, 90, 1942.

- Stranski I. N. Z. phys. Chem., 136, 260, 1928.  
 Stranski I. N. Z. phys. Chem., 11B, 342, 1931.  
 Stranski I. N. Ber. dt. chem. Ges., A72, 141, 1939.  
 Strickland-Constable R. F. In: Chemical engineering practice (Cremmer H. W., Davies T., eds.), vol. 4, p. 180. Butterworths, Lond., 1957.  
 Strickland-Constable R. F., Mason R. E. A. Nature. Lond., 197, 897, 1963.  
 Strickland-Constable R. F., Mason R. E. A. Trans. Faraday soc., 62, 455, 1966.  
 Tammann G. (trans. Mehl. R. F.) States of aggregation. D. van Nostrand, N. Y., 1925.  
 Thomas D. G., Staveley L. A. R. J. chem. soc., 4569, 1952.  
 Ting H. H., McCabe W. L. Industr. engng. chem., 26, 1201, 1934.  
 Tolman R. C. J. chem. phys., 16, 758, 1948.  
 Trevo y D. J. Industr. engng. chem., 45, 2366, 1953.  
 Trulso y O. C., Schissel P. O. In: Condensation and evaporation of solids (Rutner E., Goldfinger P., Hirth J. P., eds.), p. 313. Gordon & Breach, N. Y., 1964.  
 Turnbull D. J. appl. phys., 21, 1022, 1950a.  
 Turnbull D. J. chem. phys., 18, 768, 1950b.  
 Turnbull D. J. chem. phys., 20, 411, 1952.  
 Turnbull D. Solid st. phys., 3, 226, 1956.  
 Turnbull D., Cech R. E. J. appl. phys., 21, 804, 1950.  
 Turnbull D., Cormia R. L. J. chem. phys., 34, 820, 1961.  
 Turnbull D., Fisher J. C. J. chem. phys., 17, 71, 1949.  
 Turner D. I. Ph. D. Thesis. Lond. University, 1965.  
 Valetso n J. J. P. Z. Kristallogr. Kristallogom. 59, 135, 1923.  
 Volmer M. Z. phys. Chem., 119, 277, 1926.  
 Volmer M. Kinetik der Phasenbildung (vol. 4, Die chemische Reaktion. Mark H., Polanyi M, ed.) Th. Steinkopff, Dresden, 1939.  
 Volmer M., Estermann I. Z. Phys., 7, 1, 1921.  
 Volmer M., Flood H. Z. phys. Chem., A170, 273, 1934.  
 Volmer M., Marder M. Z. phys. Chem., 154A, 97, 1931.  
 Volmer M., Schultze W. Z. phys. Chem., A156, 1, 1931.  
 Vonnegut B. J. colloid sci., 3, 563, 1948.  
 Wessel G. Z. Phys., 130, 539, 1951.  
 Winterbottom W. L., Hirth J. P. In: Condensation and evaporation of solids (Rutner E., Goldfinger P., Hirth J. P., eds.), p. 347. Gordon & Breach, N. Y., 1964.  
 Wright P. G. Discuss. Faraday soc., No 30, 100, 1960.  
 Wulff G. Z. Kristallogr. Kristallgeom., 34, 449, 1901.  
 Wyllie G. Proc. R. soc., A197, 383, 1949.  
 Yang L., Simnad M. T., Pound G. M. Acta metall., 2, 470, 1954.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- А хумов Е. И. Исследование пересыщенных водных растворов солей. Госхимиздат, 1960.  
 Бережкова Г. В. Нитевидные кристаллы. М., Наука, 1969.  
 Взаимодействие газов с поверхностями. М., Мир, 1965.  
 Данилов В. И. Строеение и кристаллизация жидкостей. Изд. АН УССР, 1956.  
 Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. ИЛ, 1962.  
 Здановский А. Б. Кинетика процессов растворения и кристаллизация солей. Тр. ВНИИГ, вып. 21, 1949.  
 Зонная плавка. Металлургия, 1966.  
 Кан Дж. Теория роста кристалла и движение границы раздела фаз в кристаллических материалах. УФН, т. 91, вып. 4, 1967.  
 Кан Дж., Сирс Дж., Хиллиг У. Молекулярный механизм кристаллизации. УФН, т. 91, вып. 4, 1967.

- Капустин А. П. Влияние ультразвука на кинетику кристаллизации. Изд. АН СССР, 1962.
- Кинетика и механизм кристаллизации. Минск, 1969.
- Кинетика и механизм образования твердой фазы. Свердловск, 1968.
- Кристаллизация жидкости. Минск, 1962.
- Кристаллизация из газовой фазы. М., Мир, 1965.
- Кристаллизация и фазовые переходы. Минск, 1962.
- Кристаллизация металлов. Изд. АН СССР, 1960.
- Козлова О. Г. Рост кристаллов. Изд. МГУ, 1967.
- Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. Химия, 1966.
- Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. Химия, 1968.
- Палатник Л. С., Папиров И. И. Ориентированная кристаллизация. Металлургия, 1964.
- Петров Т. Г., Трейвус Е. Б., Касаткин А. П. Выращивание кристаллов из растворов. Л., Недра, 1967.
- Проблемы роста кристаллов. М., Мир, 1968.
- Рост и несовершенства металлических кристаллов. Киев, 1966.
- Рост кристаллов. Изд. АН СССР. 1, 1957; 2, 1959; 3, 1961; 4, 1964; 5, 1965; 6, 1965; 7, 1967; 8, 1968.
- Теория и практика выращивания кристаллов. М., Металлургия, 1968.
- Фишер В. М. Исследования над пересыщенными растворами солей. Риг , 1913.
- Фридель Ж. Дислокация. М., Мир, 1967.
- Хамский Е. В. Кристаллизация из растворов. Л., Наука, 1967.
- Хамский Е. В. и др. Кристаллизация и физико-химические свойства кристаллических веществ. Л., Наука, 1969.
- Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. ИЛ, 1961.

## ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ \*

- Алфинцев Г. А. 189, 294
- Баранаев М. 213, 214, 220, 293
- Буркалов В. Д. 141, 293
- Зельдович Я. 49, 293
- Овсиенко Д. Е. 189, 294
- Френкель Я. И. 49, 51, 55, 56, 59, 62, 64, 65, 82, 293
- Albon N. 171, 294
- Alcock C. B. 142, 294
- Alty T. 41, 213, 220, 294
- Andrew K. F. 141, 295
- Vamforth A. W.** 109, 261, 265, 268, 270, 272, 293
- Bajaj S. S. 236, 294
- Bankoff S. G. 30, 294
- Barnard A. J. 66, 294
- Bassett G. A. 99—102, 294
- Becker R. 49—51, 56, 59, 61, 62, 82, 83, 164, 203, 294
- Bennewitz K. 141, 294
- Bentivoglio M. 15, 144, 294
- Berg W. F. 185, 294
- Berkowitz J. 141, 295
- Bienfait M. 77, 294
- Birks J. 219, 294
- Blackburn P. 141, 297
- Bogdandy L. 219, 220, 294
- Boudart M. 143, 213, 214, 216, 219, 222, 295—296
- Bradley R. S. 35, 36, 59, 97, 141, 143, 149, 200, 219, 231, 280, 294
- Bransom S. H. 84, 294
- Brenner S. S. 288, 289, 294
- Brice J. C. 241, 256, 259, 294
- Bruins P. F. 236, 294
- Bryant G. W. 103, 294
- Bucka H. 220, 294
- Buckle E. R. 83, 84, 94, 294
- Buckley H. E. 250, 256, 293—294
- Bunn C. W. 185, 188, 293—294
- Burton W. K. 26, 149, 150, 168, 176, 177, 183, 185, 187—191, 197, 198, 206, 229—231, 293—294
- Butler R. M. 236, 294
- Cabrera N. 26, 149, 150, 168, 176, 177, 183, 185, 187—191, 197, 198, 206, 229—231, 293—294
- Cahn J. W. 49, 294
- Canjar L. N. 83, 296
- Carlsaw H. S. 217, 294
- Cartier R. 236, 294
- Cech R. E. 90, 94, 298
- Chalmers B. 14, 184, 241, 254, 294
- Chandra S. 140, 295
- Chupka W. A. 141, 295
- Coleman R. V. 136, 297
- Collins F. C. 66, 295
- Cooper A. R. 31, 34, 295
- Cormia R. L. 89, 93, 94, 245, 295, 298
- Coulson J. M. 17, 271, 295
- Courtney W. G. 67, 295
- Crank J. 31, 295
- Damkoehler G. 83, 297
- Davis A. 172, 295
- Dawson J. M. 122, 197, 295
- Deckers J. M. 143, 296
- Dekker A. O. 200, 297
- Delaney L. J. 213, 220, 295
- Denbigh K. G. 255, 295
- Devraigne P. 111, 295
- Dittmar W. E. 141, 295
- Dinghas A. 78, 295
- Dittmar W. 148, 295
- Doremus R. H. 135, 295

\* Цифры курсивом означают номера страниц, на которых фамилии упоминаются в списке литературы.

- Döring W. 49—51, 56, 59, 61, 62,  
82, 83, 164, 203, 294  
Dornate R. W. 141, 296  
Drury T. 149, 231, 280, 294  
Dunning W. J. 50, 63, 66, 81, 84,  
171, 294—295
- Eagleton L. C. 213, 220, 295  
Edwards J. W. 141, 295  
Emmett H. 188, 293—294  
Eshelby J. D. 292, 295  
Estermann I. 131, 133, 140, 219, 298  
Evans M. G. 35, 294  
Eyring H. 210, 212, 214, 295—297
- Fisher J. C. 83—85, 298  
Flood H. 59—61, 298  
Forty A. J. 197, 295  
Fowler R. H. 211, 295  
Frank F. C. 26, 124, 149—150, 168, 170,  
181, 183, 185, 187—191, 197—198,  
204, 206, 208, 229—231, 293—294  
Frish H. L. 66, 295  
Fuchs N. 35, 295
- Garrett A. B. 141, 297  
Gibbs J. W. 48, 72—73, 295  
Gilman J. J. 256, 265, 295  
Glasstone S. 14, 212, 276, 295  
Gomer R. 288, 291, 297  
Gray S. C. 143, 155, 297  
Guggenheim E. A. 211, 295  
Gulbransen E. A. 141, 295
- Hallet J. 103, 251, 253, 294—295  
Hammeke K. 220, 222, 295  
Hardy S. C. 135, 297  
Hartley G. S. 31, 295  
Heidiger W. J. 213, 214, 216, 219,  
222, 295  
Herring C. 48, 73, 77—81, 295  
Hertz H. 146, 295  
Herzfeld K. F. 200, 295  
Heubel J. 111, 295  
Heyer H. 253, 295  
Hickman K. C. 219—221, 295  
Hilliard J. E. 49, 294  
Hillig W. B. 241, 243, 245, 295  
Hilton H. 74, 295  
Hirschfelder J. 212, 295  
Hirschwald W. 148, 232, 280, 295  
Hirth J. P. 41, 42, 66, 67, 99, 139,  
140, 152, 153, 201, 248, 295, 297,  
298  
Hock F. 135, 140, 148, 280, 288, 296  
Holden R. B. 135, 296  
Hollomon J. H. 66, 86—92, 94, 95,  
108, 296  
Honigmann B. 253, 296  
Hook A. van. 111, 241, 294  
Hooker C. N. 83, 294
- Houston R. W. 213, 220, 295  
Hudson J. B. 241, 296  
Humphreys-Owen S. P. F. 185, 296
- Ingersoll L. R. 87, 296
- Jackson K. A. 246, 296  
Jackson P. J. 286, 287, 297  
Jacobs M. H. 101, 102, 296  
Jaeckel R. 149, 231, 280, 296  
Jaeger J. C. 217, 294  
Jamieson D. T. 220, 221, 296  
Jeremiasen F. 265, 296  
Johannes C. 142, 297  
Johnston H. L. 141, 296, 297  
Jones H. A. 140, 296
- Kane J. S. 143, 155, 296  
Kantowitz A. 66, 296  
Kappler E. 220, 222, 296  
Keller A. 276, 296  
Kern R. 77, 294  
Kincaid J. F. 210, 212, 296  
Kirtisinghe D. 104, 133, 136, 189,  
240, 241, 296  
Kitchener A. A. 138, 148, 149, 226,  
227, 229, 230, 296  
Kittel C. 14, 296  
Kleist H. G. 219, 220, 294  
Knacke O. 138, 141, 201, 218—220,  
294, 296  
Knudsen M. 146, 296  
Koros R. M. 143, 296  
Kossel W. 161, 203, 296  
Kuhrt F. 50, 62—64, 296  
Kusch P. 142, 296  
Kushner L. M. 147, 148, 280, 297
- Lal D. P. 104, 107, 109, 236, 296  
Langham E. J. 19, 88, 296  
Langmuir I. 41, 140, 141, 295—296  
Laue M. von. 74, 75, 296  
Law T. J. 101, 102, 297  
Lawson W. D. 119, 256, 296  
Levy H. 194, 195, 296  
Liebman H. 74, 296  
Littlewood R. 142, 296  
Lothe J. 50, 64—67, 86, 90, 296
- McCabe W. L. 104, 111, 296—298  
Mackay C. A. 41, 213, 220, 294  
Mackay G. M. J. 140, 141, 296  
Mackenzie J. D. 245, 295  
Madonna L. A. 83, 296  
Marder M. 243, 298  
Marshall A. L. 141, 296  
Mason B. J. 14, 66, 83, 88, 103, 133,  
135, 136, 236, 251, 253, 294, 295,  
296  
Mason R. E. 104, 105, 106, 296  
Maybank J. 83, 296

- Melia T. P. 111, 296  
 Melmed A. J. 288, 291, 297  
 Melville H. W. 143, 155, 297  
 Mendenhall C. E. 87, 296  
 Menter J. W. 100, 101, 102, 294  
 Merwe J. H. van der 99, 297  
 Meschi D. J. 141, 295  
 Metzger F. 141, 143, 297  
 Micus G. 241, 297  
 Miers H. A. 104, 209, 297  
 Miescher E. 141, 297  
 Millard B. 84, 293  
 Moffit W. P. 111, 296  
 Morris P. J. 133, 297  
 Mortensen E. M. 212, 213, 214, 297  
 Mullin J. W. 111, 266, 267, 297  
  
 Nabarro F. R. 286, 287, 297  
 Neumann K. 135, 140, 148, 200,  
 201, 219, 241, 280, 288, 295, 296,  
 297  
 Newkirk J. B. 133, 136, 297  
 Nielsen S. 119, 256, 296  
 Nordwall H. J. 92, 93  
 Norton J. F. 141, 296  
  
 Parker R. L. 135, 147, 148, 280, 297  
 Pashley D. W. 100, 101, 102, 294,  
 297  
 Paul B. 138, 139, 218, 297  
 Penner S. S. 200, 297  
 Peperle W. 149, 231, 280, 297  
 Pfann W. G. 257, 297  
 Phipps L. W. 93, 95, 297  
 Pindzola D. 236, 294  
 Pollock M. 142, 297  
 Pound G. M. 41, 42, 50, 62—67, 86,  
 90, 99, 100, 139, 140, 152, 153,  
 201, 248, 297  
 Powers H. E. C. 110, 297  
 Prodstein R. F. 66, 297  
 Pruger W. 220, 297  
 Psaltis N. J. 220, 295  
  
 Rapp R. A. 140, 141, 297  
 Read W. T. 119, 122, 126—128, 297  
 Reich R. 236, 237, 297  
 Reynolds J. H. 143, 155, 296  
 Richardson J. F. 17, 271, 295  
 Rideal E. 142, 226, 232, 296, 297  
 Roberts B. W. 135, 295  
 Rosenberg A. 245, 297  
 Roth L. 194, 195, 296  
  
 Sander A. 83, 297  
 Schissel P. O. 140, 143, 298  
 Schmolke R. 141, 296  
 Schrage R. W. 24, 297  
 Schultze W. 148, 149, 225, 280, 298  
  
 Schuman R. 141, 145, 298  
 Sciulli C. M. 83, 296  
 Scott G. D. 140, 295  
 Sears G. W. 132—136, 168, 198, 248,  
 289, 297  
 Seifert H. 99, 297  
 Shellard A. D. 219, 294  
 Sherwood T. K. 142, 146, 297  
 Shultz R. D. 200, 297  
 Shuttleworth R. 82, 297  
 Simnad M. T. 99, 100, 147, 297—298  
 Skapski A. S. 81, 82, 297  
 Slater J. C. 14, 297  
 Smakula A. 256, 297  
 Speiser R. 141, 297  
 Spingler H. 142, 297  
 Staveley L. A. 92, 93, 298  
 Stowell M. J. 101, 102, 297  
 Stranski I. N. 138, 147, 148, 161,  
 201, 203, 218, 232, 280, 295, 297—298  
 Strickland-Constable R. F. 104—106,  
 133, 138, 148—150, 172, 226,  
 227—230, 252, 271, 295, 296, 298  
 Strong R. M. 241, 295  
 Svanhoe H. 265, 296  
  
 Tammann G. 18—21, 96, 298  
 Tasman H. A. 141, 295  
 Thomas D. G. 92, 93, 298  
 Ting H. H. 104, 298  
 Tolman R. C. 48, 298  
 Trevoy D. J. 219, 295, 298  
 Trulson O. C. 140, 143, 298  
 Turnbull D. 66, 83—95, 97—99, 135,  
 244, 245, 295, 296, 298  
 Turner D. I. 236, 298  
  
 Valetton J. J. P. 16, 298  
 Verma A. R. 75, 119, 125, 293  
 Volans P. 141, 294  
 Volmer M. 49, 53, 59—61, 65—66,  
 70, 86, 131, 133, 140, 146, 148,  
 149, 157, 158, 165—168, 170, 188,  
 201, 203, 219, 225, 249, 280, 298  
 Vonnegut B. 87, 298  
  
 Waghorn G. C. S. 219, 294  
 Wessel G. 138, 140, 141, 159, 298  
 White E. T. 255, 295  
 Whytlaw-Gray R. W. 35, 294  
 Wiggins P. M. 142, 226, 232, 297  
 Winegard W. C. 245, 297  
 Winterbottom W. L. 140, 145, 298  
 Wright P. G. 36, 298  
 Wulff G. 72—74, 78—80, 298  
 Wyllie G. 43, 200, 210, 212—214,  
 219, 298  
  
 Yang L. 99, 100, 140, 297—298

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ\*

- Адсорбция  
 — поликристаллизация 224  
 — на поверхности 22 и сл., (38), 43, 101, 131 и сл., 162 и сл., 173—174, 250  
 Аккомодации коэффициент 41  
 Активации энергия, роста и испарения 151—155, (159)  
 Алканы 94, 277  
 Альфа, см. Полный коэффициент  $\alpha$   
 Алюминий 91—92, 120, 289  
 — нитрид 143, 145, 154  
 — окись 142—143, 290  
 Аммиак 93  
 Аммоний  
 — хлорид 142, 145, 154, 289  
 — дигидрофосфат 250  
 Арагонит 256
- Барий 288  
 — оксалат 236  
 Беккера-Деринга теория  
 — — — зародышеобразования жидкостей из пара 49 и сл.  
 — — — роста 165 и сл.  
 Бензен (бензол) 91—93, 213, 220, 241, 242, (281)  
 Бензойная кислота 93, 256  
 Бензофенон 148, 150, 226—231, 241, 242  
 Бериллий 141, 145  
 Бор трехфтористый 93  
 н-Бутанол 61  
 Быстро растущие грани 15  
 Бюргера вектор 121 и сл., (129)
- Вакансии 119—120  
 Ванадий 288  
 Вектора роста 14, 73  
 Винтовая дислокация см. Дислокация, винтовая  
 Висмут 91, 92  
 Вицинальные грани 209
- Включения 255  
 Вода 60, 61, 64, 91, 93, 103, 213, 220  
 Вольфрам 141, 288  
 Высокое давление паров, определение  $\alpha$  для веществ, имеющих 215—218  
 Высшего порядка закон роста, см. Роста закон, линейный и высшего порядка
- Габитус 14—15  
 — изменение 250  
 Гадолия окись 142  
 Галлий 91, 92, 189  
 Гафния окись 142  
 Гексадеканол 142  
 Гексамин 236, 253, 255  
 n-Гектан 125, 277  
 Гептадекан, зародышеобразование 89  
 Германий 91, 92, 120, 288  
 Гетерогенное зародышеобразование кристаллов 97—99, (115)  
 Гиббса-Вульфа уравнение или теорема 73—80, (112—113)  
 Гидрохинон 289  
 Глицерин 213, 219  
 Грамм-атомная поверхностная энергия 82, 93, (113)  
 — — — поверхностная свободная энтальпия 91—94  
 Границы зерен 126 и сл.  
 — — — кручения 128  
 — — — наклонные 128  
 — — — разориентации 126—128 (130)  
 Графит 288, 292
- Двумерное зародышеобразование 163—165, 168—170, (203, 204), 247—249, (282)  
 Двумерные дефекты 126—128 (130)  
 Двухстадийная кинетика, простая 43

\* Цифры в скобках — номера страниц в резюме.

— конденсация 21 и сл., 25—26  
Дендритный рост 224, 254—255  
Дефекты в кристаллах 119—130  
— — двумерные 126—128, (130)  
— — линейные, см. Дислокации  
— — точечные 119—120, (128)  
— — и скорость роста 136, 289  
n-Дибутилфталат 219  
Дипольные моменты 222  
Дислокации 120—126, (129)  
— в металлических пленках 102  
— винтовые 122—128, (129), 170, 197—199, (204), 292  
краевые 120—122, 128, (129)  
Дифенил 93, 142  
Диффузия 30 и сл., (38)  
— взаимная 31 и сл., (39)  
— через неподвижный компонент 32 и сл., (39)  
— поверхностная, 22, 100—103, 131 и сл., (157), 165—170, 173—180, 193—197, (204, 207) см. также Адсорбция  
— — коэффициент 195, 197  
— — расстояние 165—168, 177 и сл., 195  
Дихлорэтан 93  
Додеканол 142

Железо 91, 92, 141, 289—292  
— окись 290  
— сульфат 289

Замещающие примеси 120

Зародышеобразование  
— гетерогенное 97—99  
— двумерное, см. Двумерное зародышеобразование  
— жидкостей из пара, расчет скорости конденсации 56—67, (68—70)  
— — экспериментальные данные 59—61, (70)  
— — теория 49—67, (67—70)  
— кристаллов из пара (37), 82—83, 99, (113)  
— — из расплава 18, (37), 83—99, (113—115)  
— — теория Торнбалла и Фишера 83—86, (113—114)  
— — экспериментальные данные 86—95

— — из раствора 18, 21, (37), 118  
— металлов 86 и сл.  
— сферолитов 256

Зародыши

— определение 17—18, (37)  
— размножение 20, 21, (37), 104—111, (116)

Золото 91, 92, 101, 141, 288

Зонная плавка 255—258

Иглы, рост 105, 252—253

Изломы

— на ступенях 191—193, (207)

— усов 291

Изопропанол 61

Ионные кристаллы, рост 188

Испарение 22 и сл., (37)

— жидкостей, механизм 210—214, (278)

— — механизм Пельдера 201—202

— — скорости, см. Полный коэффициент  $\alpha$

— коэффициент, см. Полный коэффициент  $\alpha$

— кристаллов, численные значения скоростей, см. Полный коэффициент  $\alpha$

— прямой процесс 22 и сл.

— совершенных кристаллов 248

Иттербий 142, 143

Иттрий, окись 142, 143

Йод 148, 149, 225, 231

Кадмий 140, 288—291

— йодид 133, 136

— сульфид 288

Калий 135, 140, 147, 148, 219, 288  
— бромид 105—107, 133, 252, 253, 289

— йодид 133, 147—149, 232, 289

— хлорид 141, 147—148, 232, 236, 289, 291

Каменная соль 101

Камфора 142

Кальций

— карбонат 250, 256

— сульфат 236, 289

Капиллярная трубка, рост кристаллов 133, 136, 240, (281)

Капли, см. Кластеры

Капли жидкие, испарение или конденсация 17, 34 и сл., (37, 39)

— — металла 86 и сл.

— — давление пара 44 и сл.

Каприновая кислота 142

Кинетика, см. Рост, механизм

Кластеры 49—50 и сл.

— равновесная функция распределения для 51—56

Кобальт 91, 92

Конденсации коэффициент, см. Полный коэффициент  $\alpha$

Конденсация

— пара в жидкость 16 и сл., (37), см. также Зародышеобразование жидкости из пара

— пара в кристалл, см. Зародышеобразование кристаллов из пара и Рост, скорость, кристаллов из пара

Контактный рост 135, (158)

Контрольная плоскость 30 и сл., (39)

- Краевая дислокация, см. Дислокация краевая  
 Красители 250  
 Кремневая кислота 289  
 Кремний 143  
 «Кристалл», аппарат 265—267  
 Кристаллов  
 — рост, см. Рост, скорость, Рост, механизм, Полный коэффициент  $\alpha$   
 — зародышеобразование, см. Зародышеобразование кристаллов  
 Кристаллография 14  
 Критическая температура зародышеобразования расплавов 90—95  
 Критическое пересыщение 247
- Лауриновая кислота 142  
 Лед 76, 103, 133, 135, 143, 241  
 243—244, 251, 252, 289  
 Лимонная кислота 236  
 Линейный закон роста, см. Роста закон, линейный и высшего порядка  
 Линейные дефекты, см. Дислокации  
 Литий фтористый 289
- Магний  
 — окись 142, 143  
 — оксалат 236  
 — сульфат 15, 104—108, 236, 252, 253  
 Малые кристаллы 71 и сл.  
 Марганец 91, 92, 289  
 — сульфид 290  
 Массоперенос  
 — и скорость роста кристаллов из раствора 26 и сл., (38), 232—239, (280)  
 — молекулярной диффузией 30 и сл.  
 Медь 91, 92, 141, 289—291  
 — окись 290  
 — сульфат 289  
 — сульфид 290  
 Межузельные атомы 120  
 Металлические пленки  
 — — эпитаксия 99—102  
 — — зародышеобразование 100  
 Металлы  
 — конденсация и испарение 140—141, 144—145  
 — рост из жидкой фазы 184, 245—247, (282)  
 — зародышеобразование 86 и сл., (113—114)  
 Метанол 61, 213, 220  
 Метастабильная область 16—19  
 Метил  
 — бромистый 93  
 — хлористый 93  
 Метиламин 93
- Миграция, см. Диффузия поверхностная  
 Миристиновая кислота 142  
 Многоступенчатое испарение 270—273, (285)  
 Молибдена окись 290  
 Монокристаллы 256—261, 277, (284)  
 — выращивание из расплава 259—260  
 — выращивание из раствора 260  
 — выращивание из пара 260  
 Мышьяк 143
- Натрий 288  
 — тиосульфат 236  
 — хлорат 289  
 — хлорид 101, 142, 149, 232, 282, 289, 291  
 Нафталин 93, 142, 148, 150, 225  
 Неправильный рост 224, 251—256 (283)  
 Низкие пересыщения, скорость роста при 145—151, 225—232  
 Никель 91, 92, 288—290  
 — окись 290  
 Нитрометан 61  
 «Нормальный» рост 136
- Объемное движение пара, поправка на 24  
 Ограниченное вращение 199—200, (208)  
*n*-Октадеканол 219  
 Олово 91, 92, 245, 287, 291  
 — хлорид 219  
 Оолиты 256  
 Отражения коэффициент 22—26, (38), 199—201, (208), 210
- Палладий 91, 92  
 Пара давление  
 — — жидких капель 44—47  
 — — малых кристаллов 71  
*n*-Парафины 94, 277  
 Перемешивание 233, 240, (281)  
 Переходного состояния теория 84, 200, (208)  
 Пиперин 19  
 Плавление кристаллов 245  
 Плавления энтальпия 85 и сл., 91—94  
 Пластинки, см. Торможение роста  
 Платина 91, 92, 144, 288  
 Пленки, эпитаксия на металлах 99 и сл.  
 Плоские грани 13, (36), 185—187, (206), 246, (281)  
 Поверхность  
 — миграция по, см. Диффузия поверхностная  
 — площадь 155—157

- свободная энтальпия образования (полная и удельная), см. свободная энтальпия образования поверхности
- структура 161—163
- шероховатость 155—157
- Поверхностное
  - натяжение 44, (67), 72
  - зародышеобразование, см. Двумерное зародышеобразование
  - химический потенциал кристаллов или жидкостей, см. Химический потенциал, поверхностный, кристаллов или жидкостей
  - энергия 48, 80
- Повторимый шаг 161—162, 164
- Поликристаллический
  - материал 123
  - поверхность 144
- Поликристаллизация 223—225, (289)
- Полимеры 276—278, (286)
- Полиэтилен 277
- Полная конденсация 138—143
- Полный коэффициент  $\alpha$  26, (38)
  - — расчеты Пельцера 201—203
  - — для роста кристаллов из расплава, численные значения 241—245
  - — для роста кристаллов из раствора, определение 233
  - — для роста кристаллов из раствора, численные значения 235—239
  - — для роста кристаллов из пара, численные значения 137, 138—151, (159), 225—232
  - — для роста кристаллов из пара, определение 138—139, (159), 225—232, (279)
  - — определение для веществ, имеющих высокое давление паров 215—220, (278)
  - — для испарения жидкостей, численные значения 213, 218—223, (278)
  - — для усов 144
- Полупроводники 120
- Послойный рост 13—14, (36), 164, 185—187
- Примеси 249, (282)
- Промышленная кристаллизация 261—276, (284—285)
  - — вакуумный аппарат «Кристалл» 267
  - — вакуумный аппарат «Свенсон» 268
  - — выпарной аппарат «Кристалл» 267
  - — классификация методов 261—265
- — многоступенчатое испарение 270—273
- — охладительный аппарат «Кристалл» 265—266
- — предельные скорости роста 269—270
- — проектирование процессов 270
- — расчет скоростей в аппаратах непрерывного действия с перемешиванием 273—276, (285)
- Промышленное выращивание монокристаллов, см. Монокристаллы
- и-Пропанол 61, 213, 220
- Прочность усов 134
- Прямая конденсация 21 и сл., (37)
- Равновесная форма кристаллов 73—80
- Размножение кристаллов 21, (37), 104—111, (116)
  - — в промышленных кристаллизаторах 268, (285)
  - — иглами 105
  - — начальное 104—105
  - — поликристаллическое 105—107
  - — расщеплением 110
  - — при столкновении 107—110
  - — — в промышленных аппаратах 109, 268
  - — — механизм 109—110
- Резина 276
- Ретикулярная плотность 16, (36)
- Родий 100, 141
- Рост
  - ионных кристаллов из раствора 188, (207)
  - закон, линейный и высшего порядка 26—28, 171 и сл., (206), 238, 244—245, см. также Рост, механизм
  - механизм Беккера-Дёринга 164
  - — Бартона, Кабреры и Франка 176 и сл., (206—207)
  - — из расплава и раствора 198, (208), 232—245, (280)
  - — Пельцера 201—202, (208)
  - — повторимого шага 161—164
  - — дислокационно-спиральный 175, 176—187, 189—190, 197—199, (206—208)
  - — из газовой фазы, качественное обсуждение 173—176, (205)
  - — скорость, кристаллов из расплава 20 (37), 240—245, (281), см. также Рост, механизм
  - — кристаллов из расплава, численные значения, см. Полный коэффициент  $\alpha$
  - — кристаллов из раствора 21, 26, (38), 232—239, см. также Рост, механизм

— — кристаллов из раствора, численные значения, см. Полный коэффициент  $\alpha$   
— — кристаллов из пара 21 и сл., (37—38), см. также Рост, механизм  
— — кристаллов из пара, численные значения, см. Полный коэффициент  $\alpha$   
— — численные значения, см. Полный коэффициент  $\alpha$   
Рост вектора 14, 73  
Ртуть 88—90, 91, 92, 98, 132—135, 140, 219, 288, 291  
— зародышеобразование кристаллов из жидкости 88—90, 98  
— ацетат 98  
— бромид 141  
— йодид 141  
— стеарат 98  
— хлорид 141  
Салол 133, 189, 240—242, 245, (281)  
Сахароза 110  
Свенсона аппарат 268  
Свинец 91, 92, 290  
— йодид 135  
— нитрат 188, 250  
Свободная энергия образования поверхности 44—48  
Свободная энергия, поверхностная 48  
Свободная энтальпия образования поверхности (полная и удельная)  
— — — для жидкости 47, 48, (68)  
— — — для кристалла 71—73, 80, 85—86, 91—94  
Свободное испарение 138 и сл.  
Свободный объем 212  
Свободных углов отношение 210—214  
Связи энергия 162 и сл.  
Сдвиг 120—121  
Седловая энергия 166 и сл.  
Селен 143  
Сера 143, 148—150, 226—231, 289  
— двуокись 93  
Серебро 91, 92, 102, 140, 288—291  
— хлорат 289, 291  
— сульфид 290  
Серная кислота 250, 256  
Симметрия 222  
Скольжение и краевые дислокации 120—121  
Скорость звука и отношение свободных углов 212  
Скрытая теплота, влияние на скорость зародышеобразования 65, (70)  
Случайные перемещения 194—196  
Совершенные грани кристалла 134, 136, 248

Соматоиды 256  
Спирали на поверхности 125, (129), 175, 181 и сл.  
Спирального роста механизм, см. Рост, механизм дислокационно-спиральный  
Стеариновая кислота 276  
Стефана уравнение 32  
Стекла 96—97, (114)  
Столкновений число  
— — в жидкой фазе 84, 234—235, 244, (280—281)  
— — в идеальном газе 22, (38), 46  
Ступени на поверхности 173 и сл., 178—184, 191 и сл.  
— — — образование 175—176  
Сурьма 91, 92, 291  
— сульфид 149, 232  
Сферолиты 255—256, 276—277

Температуры градиент на поверхности 215  
Теллур 143  
— бромид 236  
Теплоперенос 26, 30, (38), 240 и сл., 246, (281)  
Теплопроводность 30 и сл.  
Термическая предистория и зародышеобразование 97, (115)  
Термопара 240, (281)  
Тетрадеканол 142  
Тимол 143, 146  
Тиофен 93  
Титан 288  
Толуэн 213, 220  
Томсона уравнение 44 и сл.  
Тория окись 143  
Торможение роста 131—137, (158), 247—249, (282)  
— — в капиллярах 133, 136  
Точечные дефекты 119—120, (128)  
Травление ямки 125, 189  
Тригептилметан 219  
Тридецилметан 219

Углерод  
— четырехбромистый 93, 149, 231  
— четыреххлористый 93, 213, 220  
Усы 134—136, 247, 252—253, 286—292  
Уротропин, см. гексамин

Фазовая диаграмма  
— — конденсации пара в жидкость 16—17  
— — кристаллизации из раствора 17—18  
Фика закон 196  
Форма кристаллов 14—16, 73 и сл.  
Фосфор 93, 120, 143, 145, 148, 150, 154—155, 225, 241, 242 (282)

**Химический потенциал**  
— — жидкой капли 44 и сл.  
— — единичной молекулы в газе  
52  
— —  $\varphi_1$ ,  $i$ -кластера 52  
— — поверхностный, кристалла  
71 и сл.  
— — поверхностный, жидкости  
45 и сл.  
Хлороформ 93, 213, 220  
Хром 141, 288

**Цезий**

— бромид 142  
— йодид 142  
Циклопропан 93

Цинк 136, 141, 148, 288—291  
— окись 290  
— сульфид 288, 291

**Шероховатость поверхности** 155—157,  
(160), 246,  
см. также Плоские грани

**Энергия образования поверхности**  
— — — жидкости 47—48  
— — — кристалла 80 и сл.  
Эпитаксия 99—103, (115)  
Этанол 61, 213, 220, 256  
2-Этилгексил  
— себапат 219  
— фталат 219

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
От редактора и переводчика . . . . .	3
Предисловие . . . . .	5
Условные обозначения . . . . .	6
<b>Глава I. Общее введение в предмет . . . . .</b>	<b>13</b>
Вводное обсуждение зародышеобразования и роста жидких капель и кристаллов . . . . .	16
Массо- и теплоперенос . . . . .	26
Молекулярная диффузия и теплопроводность . . . . .	30
Резюме . . . . .	36
<b>Глава II. Зародышеобразование жидких капель из пара . . . . .</b>	<b>44</b>
Поверхностное натяжение и давление пара малых капель . . . . .	—
Теория зародышеобразования жидких капель из пара . . . . .	49
Резюме . . . . .	67
<b>Глава III. Зародышеобразование кристаллов . . . . .</b>	<b>71</b>
Поверхностная свободная энтальпия образования и форма малых кристаллов . . . . .	—
Зародышеобразование кристаллов из пара и из расплава . . . . .	82
Размножение зародышей . . . . .	104
Резюме . . . . .	111
<b>Глава IV. Дефекты структуры кристаллов . . . . .</b>	<b>119</b>
Резюме . . . . .	128
<b>Глава V. Данные по росту кристаллов из пара и по испарению . . . . .</b>	<b>131</b>
Поверхностная миграция и торможение роста . . . . .	—
Численные данные по скоростям роста кристаллов из пара и испарения . . . . .	137
Рост и испарение как активированный или двухстадийный процесс . . . . .	151
Влияние шероховатости поверхности на определение истин- ной величины $\alpha$ . . . . .	155
Резюме . . . . .	157
<b>Глава VI. Теория роста кристаллов . . . . .</b>	<b>161</b>
Историческое развитие теорий роста кристаллов в связи со структурой их поверхности . . . . .	—
Механизм роста (качественное обсуждение) . . . . .	171
Кинетические расчеты Бартона, Кабреры и Франка . . . . .	176
Теории роста кристаллов в связи с принципом послойного роста . . . . .	184
Изломы на ступенях . . . . .	191
Поверхностная диффузия . . . . .	193

	Стр.
Дальнейшие детали относительно теории спирального роста	197
Теории, рассматривающие коэффициент отражения для испарения и роста кристаллов . . . . .	199
Резюме . . . . .	203
<b>Г л а в а VII. Разные вопросы . . . . .</b>	<b>240</b>
Теория скорости испарения жидкостей . . . . .	—
Определение $\alpha$ для веществ, обладающих высокими давлениями паров . . . . .	215
Данные по испарению жидкостей . . . . .	218
Образование поликристаллических агрегатов . . . . .	223
Определение $\alpha$ при росте кристаллов из пара и испарении при низких пересыщениях . . . . .	225
Рост кристаллов из растворов . . . . .	232
Рост из расплава . . . . .	240
Металлы . . . . .	245
Торможение роста и двумерное зародышеобразование . . . . .	247
Примеси . . . . .	249
Неправильный рост . . . . .	251
Выращивание монокристаллов для исследовательских и промышленных целей . . . . .	256
Промышленная массовая кристаллизация . . . . .	261
Полимеры . . . . .	276
Резюме . . . . .	290
Литература . . . . .	293
Именной указатель . . . . .	300
Предметный указатель . . . . .	303

Р. Ф. СТРИКЛЕНД-КОНСТЭБЛ

**КИНЕТИКА  
И МЕХАНИЗМ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Ведущий редактор Э. М. Бородянская  
Технический редактор А. Б. Ящуржинская  
Корректоры М. А. Масарская, Н. А. Соколова  
Переплет художника Б. Н. Осенчакова

Сдано в набор 28/V 1971 г. Подписано к печати 20/VIII 1971 г.  
Формат бумаги 60 × 90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печ. л. 191<sup>1</sup>/<sub>2</sub>. Уч.-изд. л. 22,65.  
Изд. № 143. Тираж 3000 экз. Бумага № 2. Заказ № 477.  
Индекс 2—4—1—Л.

Издательство «Недра». Ленинградское отделение. 193171. Ленинград, С-171,  
ул. Фарфоровская, 12.

Ленинградская типография № 14 «Красный Печатник» Главполиграфпрома  
Комитета по печати при Совете Министров СССР. Московский проспект, 91.

Цена 2 р. 47 к.

75

MERTON, 1977