

К ТЕОРИИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ И ОБРАЗОВАНИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ¹⁾*И. Н. Странский и Р. Каишев, Болгария*I. МЕХАНИЗМ РАВНОВЕСИЯ МЕЛКИХ КРИСТАЛЛОВ¹

Введение

После основных работ Гиббса² физическая теория роста кристаллов и образования зародышей только в самое последнее время сделала большой шаг вперед. Это объясняется тем, что механизм указанных процессов мог получить удовлетворительное истолкование лишь после введения в теорию точных физических понятий, что было сделано главным образом трудами Фольмера, Косселя и Странского.

Изучение элементарных процессов отделения и присоединения строительных частиц при росте кристаллов (Коссель, Странский) дало возможность наглядно качественно толковать все явления, связанные с ростом кристаллов³, и привело к важным выводам относительно структуры различных кристаллографических плоскостей⁴. Количественное рассмотрение процессов роста и растворения кристаллов, основанное на элементарных процессах, еще недавно считалось невозможным. Единственной попыткой построения количественной теории роста и образования зародышей являлась теория Фольмера⁵, которым были введены в теорию кристаллизации вероятности образования двух- и трехмерных зародышей. Рассмотрение, подобное Фольмерову, оказывается не всегда возможным; например, в случаях, когда рост кристаллов не происходит путем построения отдельных слоев решетки⁶. Существенно, однако, что в тех случаях, когда новые слои решетки возникают через образование двухмерных зародышей, теория Фольмера давала единственный правильный подход к разрешению поставленной задачи.

При помощи элементарных процессов присоединения и отделения можно показать, что рост кристаллов в большинстве случаев идет через образования отдельных слоев, причем для зарождения каждого нового слоя требуется преодоление некоторого энергетического порога. Точно так же можно показать, что и присоединение

¹⁾ Годишник на Софийския университет, физ.-мат. фак., т. XXXII, книга 2, химия, 1935, 35. Перев. с болгарского И. В. Радченко. Некоторые добавления сделаны переводчиком по работам Каишева, опубликованным в Z. Physik, **102**, 684, 1936 и Ann. d. Phys. (5), **30**, 184, 1937.

новых атомных рядов к растущим слоям связано с преодолением энергетических порогов. Однако внутренняя связь между теорией кристаллизации на основе элементарных процессов (Коссель, Странский) и теорией Фольмера не очевидна, и часто высказывалось мнение, что между этими двумя методами рассмотрения имеются основные противоречия⁷.

Основываясь на том, что существенные результаты этих двух теорий тождественны, мы считаем, что в действительности между ними должна существовать тесная внутренняя связь, а различия чисто внешние. Более того, только при критическом сочетании этих двух методов можно построить единую количественную теорию роста кристаллов и образования зародышей.

Действительно, в ряде работ⁸ мы могли показать, что проблема роста кристаллов и образования зародышей может быть разрешена количественно на основе элементарных процессов при последовательном применении статистического метода. Исходной точкой нашего рассмотрения являлось сопоставление условий равновесия двух- и трехмерных кристаллов. При этом мы могли определить такую статистическую величину, при помощи которой поставленная задача получает полное разрешение. Этой величиной является средняя работа отрыва одного элемента от поверхностного слоя решетки.

Следуя хронологическому порядку развития проблемы, остановимся прежде всего на термодинамическом ее рассмотрении, а затем перейдем к статистическому рассмотрению, являющемуся главным результатом наших исследований.

А. Термодинамическая часть

1. Равновесие: трехмерный зародыш — двухмерный зародыш — газовая фаза

Исходим из уравнения Томсона-Гиббса, которое для простой кристаллографической формы имеет вид

$$\ln \frac{p_{r_3}}{p_{\infty}} = \frac{2\sigma M}{r_3 \rho RT}, \quad (1)$$

где r_3 — радиус вписанной в кристалл сферы (центральное расстояние), p_{∞} — давление пара над бесконечно большим кристаллом, σ — удельная поверхностная энергия на грани кристалла, M — молекулярный вес, ρ — плотность, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. При этом будем считать, что простая кристаллографическая форма вместе с тем является и равновесной формой, определенной из условия Гиббса

$$\Sigma F_i \sigma_i = \min$$

при постоянном объеме (F_i — площадь i -й грани, σ_i — поверхностная энергия на единице поверхности). Заметим, что поправка к уравнению Томсон-Гиббса на удельную периферийную энергию

ребер излишня, так как она достигает заметной величины при столь малых кристалликах, когда это уравнение вообще теряет физический смысл.

Согласно вышеприведенному уравнению каждому кристаллику с радиусом r_3 , отвечающему условию Гиббса для равновесной формы, соответствует определенное давление пара p_{r_3} , при котором кристаллик находится в (лабильном) равновесии с достаточно большой газовой фазой. Мы ставим себе задачей выяснить, каков механизм роста и растворения такого кристаллика и каков вообще механизм равновесия его с газовой фазой.

Предположим, в согласии с теорией Фольмера, что рост и растворение отдельных слоев решетки происходят путем образования двумерных зародышей. Рассмотрим тот случай, когда трехмерный зародыш и образовавшийся на одной из его граней двумерный зародыш находятся одновременно в равновесии с одной и той же газовой фазой с давлением p_r (под кристаллическим зародышем будем понимать такой кристаллик, который находится в равновесии только со средой, его окружающей).

Соотношение между размерами трехмерного и двумерного зародышей при одной и той же газовой фазе можно определить, если известны удельная поверхностная энергия σ и удельная периферийная энергия χ , поскольку и для двумерного зародыша существует связь между величиной зародыша и равновесным давлением p_{r_2} , выражаемая уравнением, вполне аналогичным уравнению Томсона-Гиббса⁹,

$$\ln \frac{p_{r_2}}{p_{\infty}} = \frac{\chi M}{r_2 \delta \delta R T}, \quad (2)$$

где r_2 — радиус вписанной в двумерный кристалл окружности, δ — толщина двумерного зародыша. При этом необходимым условием для равновесной формы будет минимум периферийной энергии

$$\sum L_i \chi_i = \min$$

при постоянной площади (L_i — длина i -й стороны, χ_i — периферийная энергия на единицу длины).

Образование нового слоя решетки трехмерного кристаллика происходит через образование двумерного зародыша, путем конденсации газовой фазы. Точно так же при растворении поверхностного слоя образуется двумерный зародыш путем отделения известного числа строительных частиц от верхнего слоя решетки. Вероятностью этих двух процессов вообще определяется вероятность роста и, соответственно, растворения кристалла. Когда кристаллик находится в (лабильном) равновесии со средой, т. е. в том случае, когда он является зародышем, вероятности роста и растворения должны быть одинаковыми. Аналогично, в случае двумерного зародыша, должны быть одинаковыми вероятности присоединения и отделения одного периферийного ряда. Эти вполне общие условия совершенно необходимы для установления равновесия. Элементарная

необходимость того, чтобы вероятности этих двух взаимнопротивоположных процессов (растворения и роста) были в точности одинаковыми для зародыша, приводит, как далее увидим, не только к выводу о существовании энергетического порога при отделении одного поверхностного слоя решетки, но и к следствию, что этот энергетический порог должен быть равным энергетическому порогу при образовании нового слоя решетки путем конденсации¹⁾.

Заметим, что оставаясь в пределах термодинамики, ничего нельзя сказать относительно присоединения и отделения рядов к периферии двухмерного кристалла, так как нельзя дать термодинамического определения одномерного зародыша⁹. К этому вопросу мы еще вернемся в статистической части этой работы.

Остановимся прежде всего на термодинамическом рассмотрении двух простых примеров: гомеополярный кубический кристалл и гетерополярный кристалл типа NaCl.

2. Простой гомеополярный кубический кристалл

Для простоты ограничимся силами, действующими между ближайшими соседями в кристаллической решетке. В этом случае равновесной формой будет куб (см. ниже), и деформация на поверхности кристалла совершенно отсутствует.

Можно спросить, есть ли вообще смысл рассматривать подобные схематизированные модели? На этот вопрос следует ответить, что принципиально существенное в процессах роста и растворения кристаллов в значительной мере не зависит от специальных свойств кристаллов и его можно усмотреть на самой простой модели, совершенно независимо от того, осуществляется ли в природе или нет мысленно построенная модель, при условии, конечно, что эта модель лишена внутренних противоречий. Выбранная нами модель вполне отвечает этому условию.

Если обозначить через φ работу, которую надо совершить, чтобы отделить друг от друга две ближайшие соседние частицы, через r_0 — расстояние между ними, то удельная поверхностная энергия на грани куба (100) $\sigma = \frac{\varphi}{2r_0^2}$, а удельная периферийная энергия на стороне (10) двухмерного кристалла, состоящего из n атомных слоев, $\chi_n = \frac{n\varphi}{2r_0}$, откуда следует, что $\sigma n r_0 = \chi_n$.

Прежде всего докажем, что равновесной формой нашей модели является куб для трехмерного кристалла и квадрат для двухмерного кристалла. Для нахождения равновесной формы обычно пользуются методом Гиббса-Вульфа, который состоит в следующем: если из какой-либо точки, лежащей внутри кристалла, построить нормали ко всем возможным кристаллографическим граням, отложить на них отрезки, пропорциональные соответствующим удельным поверхностным

¹⁾ Заметим, что и сам Гиббс, который дал поразительно ясное для своего времени истолкование всех только что рассмотренных процессов, не указал на необходимость этого следствия.

энергиям, и через концы этих отрезков провести перпендикулярные к ним плоскости, то ограниченная ближайшими к центральной точке плоскостями часть кристалла и будет искомой равновесной формой.

Вполне аналогичным путем определяется равновесная форма двухмерного кристалла. В этом случае откладываются отрезки, пропорциональные соответствующим удельным периферийным энергиям.

Если обозначить через d_{100} , d_{110} , d_{111} центральные расстояния¹⁾ от соответствующих граней, а через σ_{100} , σ_{110} , σ_{111} — соответствующие удельные поверхностные энергии, то согласно правилу Гиббса-Вульфа

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \sigma_{100} : \sigma_{110} : \sigma_{111}.$$

Так как для нашей модели¹⁰

$$\sigma_{100} = \frac{\varphi}{2r_0}; \quad \sigma_{110} = \frac{\varphi}{\sqrt{2}r_0}; \quad \sigma_{111} = \frac{\sqrt{3}\varphi}{2r_0},$$

то

$$d_{110} : d_{100} = \sqrt{2}$$

и

$$d_{111} : d_{100} = \sqrt{3},$$

т. е. грани (110) и (111) не принадлежат к равновесной форме и только соприкасаются с ней вдоль ребер (соответственно для двухмерного кристалла — в вершинах). Можно показать, что все прочие мыслимые кристаллографические плоскости также не принадлежат к равновесной форме, так как даже не соприкасаются с ней.

Аналогично, если обозначим для двухмерного кристалла через d_{10} и d_{11} центральные расстояния до граней (10) и (11), а через χ_{10} и χ_{11} — соответствующие удельные периферийные энергии, то получим следующее уравнение:

$$d_{10} : d_{11} = \chi_{10} : \chi_{11}.$$

Так как

$$\chi_{10} = \frac{\varphi}{2r_0}, \quad \chi_{11} = \frac{\varphi}{\sqrt{2}r_0},$$

то, следовательно,

$$d_{10} : d_{11} = \sqrt{2},$$

т. е. сторона d_{11} касается вершины квадрата, образованного сторонами (10). Все остальные мыслимые кристаллографические стороны даже не касаются равновесной квадратной формы.

Для кубического трехмерного зародыша и, соответственно, квадратного двухмерного зародыша имеют место уравнения

¹⁾ Радиусы вписанных сфер.

$$RT \ln \frac{p_{a_3}}{p_{\infty}} = \frac{4\pi M}{\rho a^3}, \quad (3)$$

$$RT \ln \frac{p_{a_2}}{p_{\infty}} = \frac{2\pi n M}{\pi r_0 a_{2,n}}, \quad (4)$$

где a_3 — длина ребра куба трехмерного зародыша и $a_{2,n}$ — сторона двухмерного квадратного зародыша, состоящего из n -атомных слоев. При равновесии этих двух зародышей с одной и той же газовой фазой $p_{a_3} = p_{a_2}$ получим

$$\frac{2\pi}{a_2} = \frac{\pi n}{\pi r_0 a_{2,n}}$$

и при $n = 1$

$$\frac{a_3}{a_{2,1}} = \frac{2\pi r_0}{\pi_1} = 2.$$

Прежде чем перейти к дальнейшему, докажем, что из всех мыслимых типов двухмерных зародышей наиболее вероятным является зародыш, состоящий из одноатомного слоя, и как наиболее вероятный только он и должен быть принят во внимание в нашем дальнейшем рассмотрении. Для доказательства достаточно определить работу $W_{2,n}$, необходимую для образования при данном пересыщении двухмерного зародыша, состоящего из n -атомных слоев. Эту работу можно определить посредством следующего кругового процесса⁹.

1. Оторвем зародыш от слоя бесконечных размеров, состоящего из n -атомных слоев и находящегося на поверхности бесконечно большого кристалла. Давление пара над бесконечно большим кристаллом обозначим p_{∞} . Поместим оторванный зародыш на кристалл, находящийся под таким давлением p_{a_2} газовой фазы, при котором двухмерный зародыш будет в равновесии с газом. Работа отрывания зародыша равна

$$A_1 = 4a_{2,n} \cdot \pi n.$$

2. Испарим двухмерный зародыш обратимо в газовую фазу с давлением p_{a_2} , для чего совершим работу

$$A_2 = -W_{2,n} - \frac{\pi n r_0 a_{2,n}^2}{M} RT.$$

3. Отделим полученное при этом количество пара $\pi n r_0 a_{2,n}^2$ и расширим этот пар обратимо от давления p_{a_2} до p_{∞} . При этом будет совершена работа

$$A_3 = - \frac{\pi n r_0 a_{2,n}^2}{M} RT \ln \frac{p_{a_2}}{p_{\infty}}.$$

4. Сконденсируем этот пар на первоначально взятом бесконечно большом слое бесконечно большого кристалла. Совершенная работа равна

$$A_4 = \frac{\rho n r_0 a_{2,n}^2}{M} RT.$$

Так как

$$A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 0,$$

то

$$W_{2,n} = 4a_{2,n} x_n - \frac{\rho n r_0 a_{2,n}^2}{M} RT \ln \frac{p_{a_2}}{p_\infty},$$

или, принимая во внимание (4),

$$W_{2,n} = 2a_{2,n} x_n.$$

Эту же работу можно вычислить следующим способом:

$$W_{2,n} = \int_0^{a_{2,n}} dA,$$

где

$$dA = \frac{dm}{M} RT \ln \frac{p_a}{p_{a_2}} = \frac{dm}{M} RT \ln \frac{p_a}{p_\infty} - \frac{dm}{M} RT \ln \frac{p_{a_2}}{p_\infty},$$

a — сторона переменного двухмерного кристалла, $a_{2,n}$ — сторона двухмерного зародыша.

Из уравнения

$$m = \rho n r_0 a^2$$

следует

$$dm = 2\rho n r_0 a da.$$

Приняв во внимание уравнение (4), получим

$$dA = 4x_n da - \frac{4x_n a da}{a_{2,n}}.$$

Отсюда для $W_{2,n}$ имеем

$$W_{2,n} = \int_0^{a_{2,n}} 4x_n da - \int_0^{a_{2,n}} \frac{4x_n a da}{a_{2,n}} = 2a_{2,n} x_n.$$

Так как $x_n = nx_1$ и $a_{2,n} = a_{2,1}$, то

$$W_{2,n} = 2a_{2,1} x_1 n,$$

т. е. $W_{2,n}$ растет с n и будет наименьшим для $n=1$, что и требовалось доказать.

Чтобы найти вероятность процессов роста и растворения, определим еще работу W_2^* образования двухмерного зародыша на одной из граней трехмерного зародыша, путем разрушения самого слоя. В последующем изложении будем принимать во внимание лишь такие двухмерные зародыши, которые состоят из одноатомного слоя. Для определения $W_{2,1}^*$ совершим следующий обратимый изотермический процесс.

Пусть двухмерный зародыш по размерам в точности совпадает с одной из граней трехмерного зародыша ($a'_{2,1} = a_3$). Пусть ему соответствует давление пара.

$$p'_{a_{2,1}} < p_{a_3} = p_{a_{2,1}}.$$

1. Испарим обратимо этот зародыш под давлением $p'_{a_{2,1}}$, причем будет совершена работа

$$A_1 = -W'_{2,1}.$$

2. Сожмем полученный пар под давлением $p'_{a_{2,1}}$ до $p_{a_{2,1}} = p_{a_3}$. Совершенная при этом работа

$$A_2 = \frac{m'_{a_{2,1}}}{M} RT \ln \frac{p_{a_{2,1}}}{p'_{a_{2,1}}} = -\frac{a'^2_{2,1} r_0 \rho}{M} \cdot \frac{2 \pi_1 M}{\rho r_0} \left(\frac{1}{a_{2,1}} - \frac{1}{a'_{2,1}} \right).$$

3. Образует при давлении $p_{a_{2,1}} = p_{a_3}$ двухмерный зародыш со стороной $a_{2,1}$, для чего совершим работу

$$A_3 = W_{2,1}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} W_{2,1}^* &= A_1 + A_2 + A_3 = -W'_{2,1} - 2a'_{2,1} \chi_1 + 2a'_{2,1} \chi_1 \frac{a'_{2,1}}{a_{2,1}} + W_{2,1} = \\ &= -W'_{2,1} - W'_{2,1} + W'_{2,1} \frac{a'_{2,1}}{a_{2,1}} + W_{2,1} = \\ &= W_{2,1} + W'_{2,1} \left(\frac{a'_{2,1}}{a_{2,1}} - 2 \right). \end{aligned}$$

Так как

$$\frac{a'_{2,1}}{a_{2,1}} = \frac{a_3}{a_{2,1}} = 2,$$

то

$$W_{2,1}^* = W_{2,1}.$$

Работа $W_{2,1}^*$ может быть вычислена и другим способом, аналогичным вычислению работы $W_{2,1}$, а именно:

$$\begin{aligned}
 W_{2,1}^* &= \int_{a_3}^{a_{2,1}} dA = \int_{a_3}^{a_{2,1}} 4x_1 da - \int_{a_3}^{a_{2,1}} \frac{4x_1 a da}{a_{2,1}} = \\
 &= 2a_{2,1}x_1 + 2a_3x_1 \left(\frac{a_3}{a_{2,1}} - 2 \right) = 2a_{2,1}x_1 = W_{2,1}.
 \end{aligned}$$

Из вышеизложенного очевидно, что работа образования определенного вида двухмерного зародыша на трехмерном зародыше не зависит от того, получается ли двухмерный зародыш путем роста или растворения. В обоих случаях она одинакова. Однако мы должны сделать и дальнейшие выводы, а именно: на основании общих условий возможности равновесия можно доказать, что и вероятности образования двухмерного зародыша (на одной из граней трехмерного), определяемые по Фольмеру общим выражением $Ae^{-\frac{W}{kT}}$ (где W — работа образования зародыша), должны быть одинаковыми

$$Ae^{-\frac{W_{2,1}}{kT}} = A^*e^{-\frac{W_{2,1}^*}{kT}}.$$

Так как $W_{2,1} = W_{2,1}^*$, то, следовательно, $A = A^*$.

Если принять во внимание, что величины A пропорциональны возможностям присоединения двухмерного зародыша к грани трехмерного зародыша и если учесть, что при двух способах получения зародыша (через конденсацию из газовой фазы и через разрушение поверхностного слоя кристаллической грани) получается один и тот же двухмерный зародыш на одной и той же подложке, то вышеприведенное утверждение становится очевидным.

3. Гетерополярный кристалл типа NaCl

Принятая нами модель оказалась удобной для вычислений и в случае гетерополярного кристалла. Энергетическое рассмотрение элементарных процессов роста и растворения привело к выводу, что при достаточно большом кристалле NaCl именно грани (100) могут быть осуществлены как полностью застроенные грани¹¹.

Все прочие грани (никогда не осуществляемые) подвергаются внутренним изменениям. Они растут и растворяются без образования двухмерных зародышей в фольмеровом смысле. Что же касается граней куба, то рост их действительно происходит через образование двухмерных зародышей. Однако эти зародыши образуются почти исключительно в углах, а не на ребрах или серединах граней, как в случае гомеополарных кристаллов. Этот вывод, полученный из молекулярно-энергетического рассмотрения, был подтвержден впоследствии Брандесом и Фольмером⁹, которые показали, что разности работ образования двухмерного зародыша (при 10% пересыщении) на ребре и середине грани — порядка 10^{-9} эрг, следовательно, в 10^5 раз больше, чем kT при комнатной температуре.

Рассмотрим равновесие: трехмерный зародыш — двухмерный зародыш — газовая фаза. Так как равновесная форма NaCl только куб, то нет надобности рассматривать все прочие возможные грани, кроме граней куба.

Допустим, что между ионами в кристаллической решетке действуют только кулоновские электростатические и борновские силы. Кроме того, предположим, что деформации решетки и ионов отсутствуют. При этом условии нет оснований учитывать лондоновские силы.

Исходя из результатов исследований Брандеса и Фольмера, что угловой зародыш как наиболее вероятный является единственным зародышем, который должен быть принят во внимание при рассмотрении процессов роста NaCl, найдем прежде всего, при какой толщине двухмерного зародыша работа его образования ($W_{2,n,E}$) является минимальной. Для этого определим

$$\frac{\partial W_{2,n,E}}{\partial n} = 0,$$

В нашем случае, учтя уравнение (4), получим

$$W_{2,n,E} = 2a_{2,n,E} \cdot \bar{x}_n \quad \text{и} \quad a_{2,n,E} = \frac{a_{2,1,E}}{x_1} \cdot \frac{\bar{x}_n}{n},$$

где $\bar{x}_n = \frac{x_n + x_{n,k}}{2}$, x_n — удельная периферийная энергия двухмерного кристалла, состоящего из n ионных слоев и находящегося посередине грани куба, $x_{n,k}$ — удельная периферийная энергия двухмерного кристалла, соприкасающегося с ребром куба, для стороны, в точности совпадающей с ребром куба.

Из вышеизложенного следует, что

$$\frac{\partial W_{2,n,E}}{\partial n} = \frac{4a_{2,1,E}}{x_1} \cdot \frac{\bar{x}_n}{n} \cdot \frac{\partial \bar{x}_n}{\partial n} - \frac{2a_{2,1,E}}{x_1} \cdot \frac{\bar{x}_n^2}{n^2} = 0,$$

откуда получается следующее условие минимума $W_{2,n,E}$:

$$\frac{\partial \bar{x}_n}{\partial n} = \frac{\bar{x}_n}{2n}.$$

В случае решетки NaCl с большим приближением

$$\bar{x}_n = n(A - 2B) + 2B - C,$$

где $A = 11,68 \cdot 10^{-6}$ дин, $B = 3,77 \cdot 10^{-6}$ дин, $C = 7,36 \cdot 10^{-6}$ дин.
Отсюда для искомого минимума

$$n = \frac{4B - C}{2(A - 2B)} = 0,67 \sim 1.$$

Следовательно, наиболее вероятным из всех угловых двухмерных зародышей является тот, который состоит из одноатомного слоя.

Следует заметить, что это не верно по отношению к двухмерному зародышу, образованному на середине кубической грани. В этом случае имеет место уравнение

$$x_n = n(A - 2B) + 2B,$$

где A и B имеют вышеуказанные значения.

Минимум работы образования двухмерного зародыша получим при

$$n = \frac{2B}{A - 2B} = 1,86 \sim 2.$$

Этот результат находится в тесной связи с тем, что одноионный двухмерный зародыш больше по величине, чем служащая ему подложкой грань трехмерного зародыша

$$\frac{a_3}{a_{2,1}} = \frac{2r_0\sigma_{100}}{x_1} = \frac{2 \cdot 2,8 \cdot 10^{-8} \cdot 152}{11,68 \cdot 10^{-6}} = 0,73.$$

Этот вывод сам по себе кажется парадоксальным, так как когда двухмерный зародыш достигнет ребра грани куба, служащей ему подложкой, x изменится скачком. Однако двухионный двухмерный зародыш может поместиться на грани куба, поскольку

$$\frac{a_3}{a_{2,2}} = \frac{2 \cdot 2r_0\sigma_{100}}{x_2} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 2,8 \cdot 10^{-8} \cdot 152}{15,80 \cdot 10^{-6}} = 1,08.$$

Найдем еще отношение ребра кубического трехмерного зародыша a_3 к длине стороны одноионного двухмерного углового зародыша $a_{2,1,E}$

$$\frac{a_3}{a_{2,1,E}} = \frac{2r_0\sigma_{100}}{x_1} = \frac{2 \cdot 2,8 \cdot 10^{-8} \cdot 152}{8 \cdot 10^{-6}} = 1,06.$$

Особенно важно определить отношение работы образования одноионного двухмерного углового зародыша через конденсацию из газовой фазы $W_{2,1,E}$ к работе его образования путем разрушения поверхностного слоя $W_{2,1,E}^*$. Для определения $W_{2,1,E}^*$ совершим следующий обратимый процесс.

Превратим поверхностный слой на одной из граней трехмерного зародыша в одноионный двухмерный угловой кристалл путем отделения от ребер трехмерного зародыша двух ионных рядов, как показано на рис. 1 (первый этап). При этом исчезнет периферия с длиной $2a_3$ и удельной периферийной энергией $x_{1,k}$ и образуется взамен новая периферия, почти той же длины, но с удельной периферийной энергией x_1 . Работа, совершенная при этом, равна

$$A_1 = (x_1 - x_{1,k}) 2a_3.$$

Растворим обратимо полученный одноионный двумерный угловой кристалл (при равновесном давлении для трехмерного зародыша) до получения одноионного двумерного углового зародыша. Этот

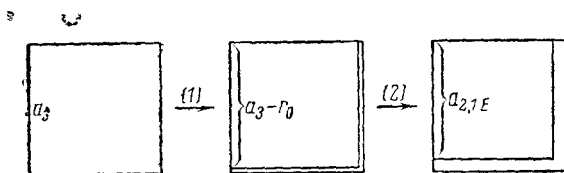


Рис. 1

процесс совершаем аналогично процессу при вычислении $W_{2,1}^*$. Совершенная работа

$$A_2 = W_{2,1,E} + 2a_3\bar{x}_1 \left(\frac{a_3}{a_{2,1,E}} - 2 \right).$$

Так как, с другой стороны, работа образования такого же двумерного зародыша через конденсацию из газовой фазы равна

$$W_{2,1,E} = 2\bar{x}_1 \cdot a_{2,1,E},$$

то после подстановки соответствующих значений получим¹⁾

$$\frac{W_{2,1,E}^*}{W_{2,1,E}} = \frac{a_3}{a_{2,1,E}} \cdot \frac{x_1 - x_{1,k}}{\bar{x}_1} + 1 + \frac{a^3}{a_{2,1,E}} \left(\frac{a_3}{a_{2,1,E}} - 2 \right) = 0,98 \approx 1.$$

В действительности это отношение должно в точности равняться единице; отклонение (2%/о) обусловлено неточностью вычисления использованных нами величин.

4. Приложение теории к более сложным моделям и некоторые дополнительные следствия

Наконец, затронем и более сложные случаи, учтя в простом кубическом гомеоплярном кристалле силы, действующие не только между ближайшими соседями, но также и между более удаленными друг от друга частицами кристаллической решетки. В этом случае равновесной формой кристалла уже не будет простая кристаллографическая форма. Действительно, вследствие увеличения сферы действия сил между отдельными строительными частицами кристалла появятся последовательно грани (110), (111), (211) и т. д. Двухмерные зародыши будут различными по величине и по форме для различных кристаллографических граней. При этом в общем слу-

¹⁾ Отметим, что большая часть работы $W_{2,1,E}^*$ (около $3/4$) приходится на отделение первых двух ионных рядов, являющихся одновременно и ребрами куба. На этой особенности мы исчерпывающе остановимся в дальнейшем.

чае их форма уже не будет простой кристаллографической формой. Кроме того, при сложной модели уже неверны простые уравнения

$$nr_0\sigma = \chi_n \text{ и } \chi_n = n\chi_1.$$

Вследствие действия сил притяжения между довольно удаленными друг от друга частицами получим неравенства

$$nr_0\sigma > \chi_n \text{ и } \chi_n > n\chi_1.$$

При этом в самом общем случае для всевозможных гомеополярных кристаллов всегда $W_2 = W_2^*$.

Можно показать также, что для кристаллов типа NaCl (гетерополярных) имеют место обратные неравенства, а именно:

$$nr_0\sigma < \chi_n \text{ и } \chi_n < n\chi_1.$$

Эти неравенства справедливы для всех гетерополярных кристаллов. Если вычислить отношение работы образования двухмерного зародыша к работе образования трехмерного зародыша, то в случае гетерополярных кристаллов получим неравенство

$$\frac{W_{2,1}}{W_3} > \frac{r_0}{2a_3},$$

тогда как для гомеополярных кристаллов

$$\frac{W_{2,1}}{W_3} < \frac{r_0}{2a_3}.$$

Следовательно, вообще условия получения правильных кристаллов путем выращивания их из газовой фазы на трехмерных зародышах, более благоприятны для гомеополярных кристаллов, чем для гетерополярных.

В. Статистическая часть

1. Постановка статистической задачи

Исследуя условия одновременного равновесия двухмерных и трехмерных зародышей в случае простого гомеополярного кристалла, мы термодинамическим путем нашли, что если ограничиться силами, действующими между ближайшими соседями в кристаллической решетке, то отношение ребра куба трехмерного зародыша к стороне квадрата двухмерного зародыша, образовавшегося на одной из граней трехмерного зародыша, равно 2, т. е. $\frac{a_3}{a_{2,1}} = 2$.

С первого взгляда кажется странным, что грань трехмерного кристалла находится в равновесии со слоем, по величине меньшим, чем сама грань. Однако необходимо учесть, что трехмерный кристалл растет и растворяется целыми плоскими слоями, а двумер-

ный кристалл — целыми периферийными рядами. При этом становится ясным, что та величина, которой определяется равновесие и которая должна быть при равновесии одинаковой для трехмерного и двухмерного кристаллов, является средней работой отрыва на строительную частицу для той части структуры, которая непосредственно принимает участие в равновесии. В случае трехмерного кристалла это будет средняя работа отрыва на частицу всего поверхностного слоя, а для двухмерного кристалла — средняя работа отрыва на частицу целого периферийного ряда.

Вычислим средние работы отрыва частицы принятой нами простой модели, обозначив через φ работу, которую надо совершить,

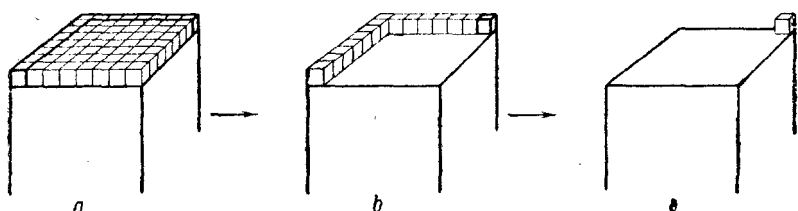


Рис. 2

чтобы отделить друг от друга две ближайшие строительные частицы решетки, находящиеся одна от другой на расстоянии r_0 .

На рис. 2а представлен один поверхностный слой кубического кристалла. Если обозначить через a_3 длину ребра куба, то число строительных частиц, приходящихся на ребро, $n_3 = \frac{a_3}{r_0}$. Удалим поверхностный слой в три этапа. Прежде всего удалим все частицы, кроме двух рядов на смежных ребрах (рис. 2б). Для отрыва каждой из этих частиц совершаем работу 3φ , а всего $(n_3 - 1)^2 \cdot 3\varphi$. Затем удалим и остальные два ряда, оставив только одну частицу на углу. Для отрывания каждой из частиц оставшихся рядов нужна работа 2φ , а для всех $2(n_3 - 1) \cdot 2\varphi$. Наконец, удалим и последнюю частицу, совершив для этого работу φ . Таким образом искомая средняя работа отрыва будет равна

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}_{a_3} &= \frac{(n_3 - 1)^2 \cdot 3\varphi + 2(n_3 - 1) \cdot 2\varphi + \varphi}{n_3^2} = \\ &= 3\varphi - \frac{2}{n_3} \varphi = 3\varphi - \frac{2r_0}{a_3} \varphi. \end{aligned} \quad (5)$$

Аналогичным способом вычислим среднюю работу отрыва частицы одного периферийного ряда двухмерного кристалла. Если обозначить через a_2 длину стороны двухмерного кристалла, то число строительных частиц, приходящееся на один периферийный ряд, равно $n = \frac{a_2}{r_0}$. Разрушение ряда произведем так: прежде всего отнимем $n_2 - 1$ строительных частиц (рис. 3), причем будет совершена работа $(n_2 - 1) \cdot 3\varphi$. Затем отделим и оставшуюся частицу,

совершив работу 2φ . Таким образом для искомой средней работы отрыва получим

$$\bar{\varphi}_{a_2} = \frac{(n_2 - 1)3\varphi + 2\varphi}{n_2} = 3\varphi - \frac{\varphi}{n_2} = 3\varphi - \frac{r_0}{a_2}\varphi. \quad (6)$$

Так как термодинамическим путем найдено, что $a_3 = 2a_2$, то

$$\bar{\varphi}_{a_3} = 3\varphi - \frac{2r_0}{a_3}\varphi = \bar{\varphi}_{a_2} = 3\varphi - \frac{r_0}{a_2}\varphi.$$

На основе вышеизложенного объясняется результат исследований Брандеса и Фольмера⁹, что параллельные стороны различных одноионных двухмерных зародышей, образованных на грани куба

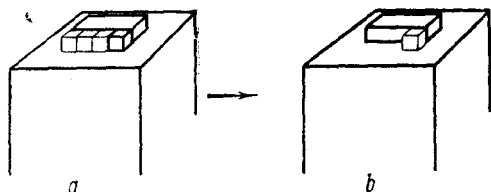


Рис. 3

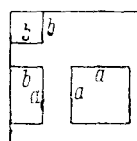


Рис. 4

NaCl, одинаковы по величине (рис. 4). При одновременном равновесии зародышей всех трех видов (в углу, на ребре, на середине грани) необходимо, чтобы средняя работа отрыва строительной частицы, вычисленная для целого периферийного ряда, была для всех зародышей одинаковой. Заметим, однако, что периферийные ряды, лежащие на ребрах куба, непосредственно не принимают участия в равновесии, так как по отношению к ним среда, окружающая кристалл, при равновесии сильно пересыщена.

Воспользовавшись результатами наших вычислений, попытаемся разрешить всю проблему роста и зарождения кристаллов, положив в основу элементарные процессы.

2. Равновесие: кристалл—пар

Давление пара над кристаллом, как известно, можно вычислить на основе статистики Больцмана. Больцмановская функция распределения

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum_Z e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}$$

должна быть справедливой как для газовой, так и для твердой фазы. Здесь N_i —число молекул, имеющих энергию ϵ_i , а N —общее число молекул. Суммирование распространяется на все возможные состояния Z молекул системы. Если система состоит из N моле-

кул, из которых N_g находятся в газовой фазе, а N_f в твердой фазе, то

$$\frac{N_g}{N} = \frac{\sum_g e^{-\frac{\varepsilon_g}{kT}}}{\sum_z e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}; \quad \frac{N_f}{N} = \frac{\sum_f e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_z e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}},$$

откуда следует, что

$$\frac{N_g}{N_f} = \frac{\sum_g e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_f e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}.$$

$\sum_g$ и $\sum_f$ обозначают, что суммирование производится по всем возможным состояниям молекул газовой и, соответственно, твердой фаз.

Если система состоит из кристалла одноатомного вещества и его пара, являющегося одноатомным газом, то энергия молекул будет складываться только из кинетической энергии и выразится через компоненты импульса p_x , p_y , p_z так:

$$\varepsilon_i = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}.$$

Заменяв суммирование интегрированием, получим

$$\begin{aligned} \sum_g e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} &= \frac{1}{h^3} \iiint e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z = \\ &= \frac{V_g}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}. \end{aligned}$$

Для простоты предположим, что температура системы настолько низка, что кинетической энергией молекул твердой фазы можно пренебречь. Пусть в среднем каждая молекула кристалла обладает потенциальной энергией $-\varepsilon_p$, так что

$$\sum_f e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = e^{\frac{\varepsilon_p}{kT}} \cdot N_f,$$

откуда следует, что

$$\frac{N_g}{N_f} = \frac{V_g}{h^3} \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{N_f \cdot e^{\frac{\varepsilon_p}{kT}}}$$

или

$$p = \frac{N_g kT}{V_g} = e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} \cdot \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} \cdot (kT)^{\frac{5}{2}}}{h^3}.$$

После логарифмирования получим уравнение для давления пара

$$\ln p = -\frac{\varepsilon_p}{kT} + \frac{5}{2} \ln T + i,$$

где $i = \ln \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} \cdot k^{\frac{5}{2}}}{h^3}$ является так называемой химической константой.

Обычно ε_p отождествляют с теплотой испарения молекулы. Из вышеприведенного становится очевидным, что в среднем разность потенциальных энергий молекулы газа и молекулы на поверхности кристалла ($+\varepsilon_p$) равна найденной нами средней работе отрыва. Следовательно, зная среднюю работу отрыва, можно определить равновесную концентрацию среды, окружающей кристалл.

Рассмотрим прежде всего бесконечно большой кристалл типа нашей простой кубической гомеоплярной модели. Средняя работа отрыва частицы от бесконечно большой грани этого кристалла φ_∞ определяется работой отрыва одной частицы $\varphi_{\frac{1}{2}}$ от положения

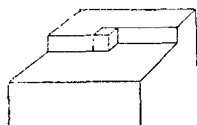


Рис. 5

на половине кристалла ¹² (рис. 5), которая в нашем случае равна 3φ . Очевидно, что при разрушении бесконечно большого слоя решетки различия между работой отрыва последней строительной частицы каждого ряда и работой отрыва от положения на половине кристалла не влияют заметным образом на величину средней работы отрыва, так как число частиц посредине грани кристалла несравненно больше, чем по краям. Следовательно, для бесконечно большого кристалла $\varepsilon_p = \varphi_\infty = \varphi_{\frac{1}{2}}$ и

$$\ln p_\infty = -\frac{\varphi_{\frac{1}{2}}}{kT} + \frac{5}{2} \ln T + i. \quad (7)$$

Однако работа отрыва $\varphi_{\frac{1}{2}}$ от половины кристалла не может служить величиной, определяющей равновесие кристалла конечных размеров, так как она практически (в нашем случае полностью) не зависит от величины кристалла, тогда как давление пара на кристалл должно быть функцией размеров кристалла. В действительности, как мы уже видели, равновесие всегда определяется величиной $\bar{\varphi}$.

Отождествив ε_p с $\bar{\varphi}$, получим уравнение, определяющее давление пара над произвольно большим кристаллом в функции от его размеров, при условии, что он имеет равновесную форму, т. е. при условии, что средняя работа отрыва от любой грани кристалла одна и та же ¹³:

$$\ln p_{a_s} = -\frac{\bar{\varphi}_{a_s}}{kT} + \frac{5}{2} \ln T + i. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) следует, что

$$\ln \frac{P_{a_3}}{P_{\infty}} = \frac{(\varphi_i - \bar{\varphi}_{a_3})}{kT}. \quad (9)$$

Уравнение (9), можно вывести при помощи чисто кинетических соображений¹⁴. Допустим сперва, что молекулы газа не попадают на поверхность кристалла. Тогда число частиц с работой отрыва φ_i , испаряющихся за промежутки времени между t и $t + dt$, равно

$$dN = N\beta e^{-\frac{\varphi_i}{kT}} \cdot dt = NP_i^* dt,$$

где N — число частиц поверхности, обладающих в момент времени t работой отрыва φ_i . Средняя продолжительность пребывания τ_i частицы на поверхности кристалла в положении, которому соответствует работа отрыва φ_i , равна

$$\tau_i = \frac{1}{\beta} e^{-\frac{\varphi_i}{kT}} = \frac{1}{P_i^*}. \quad (10)$$

С другой стороны, число dN молекул, оседающих за время dt на поверхности кристалла (при отсутствии испарения), пропорционально числу N мест, на которых в рассматриваемый момент могут осесть молекулы, и числу молекул, ударяющихся за время dt о поверхность δ^2 , которая приходится на одно место присоединения частицы

$$dN = N\alpha\delta^2 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} n_g dt = NP_{n_g} dt,$$

где n_g — число молекул в кубическом сантиметре газа. Среднее время τ_{n_g} , за которое происходит присоединение одной частицы к определенному месту поверхности кристалла при концентрации n_g молекул в газе, равно

$$\tau_{n_g} = \frac{1}{\alpha\delta^2} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot \frac{1}{n_g} = \frac{1}{P_{n_g}}. \quad (11)$$

Как мы уже говорили, равновесие бесконечно большого кристалла определяется работой отрыва от положения на половине кристалла. Средняя продолжительность пребывания частицы на половине кристалла при равновесной концентрации $n_{g\infty}$ равна среднему времени, за которое происходит присоединение одной частицы $\tau_{n_{g\infty}}$:

$$\tau_{\varphi_i} = \frac{1}{\beta} e^{\frac{\varphi_i}{kT}} = \tau_{n_{g\infty}} = \frac{1}{\alpha\delta^2} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot \frac{1}{n_{g\infty}},$$

откуда следует

$$n_{g\infty} = \frac{p_{\infty}}{kT} = \frac{\beta}{\alpha\delta^2} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varphi_{\frac{1}{2}}}{kT}}; \quad (12)$$

соответственно

$$\ln p_{\infty} = -\frac{\varphi_{\frac{1}{2}}}{kT} - \frac{1}{2} \ln T + \ln \left[\frac{\beta}{\alpha\delta^2} (2\pi mk)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (13)$$

Сопоставив уравнение (13) с уравнением (8) (справедливым для температуры, когда тепловой энергией кристалла можно пренебречь и газ — одноатомный), найдем

$$\frac{\beta}{\alpha\delta^2} = \frac{2\pi m}{h^3} (kT)^2.$$

Для температур, при которых справедлив закон Дюлонга и Пти, как показал Штерн¹⁵,

$$\ln p_{\infty} = -\frac{\varphi_{\frac{1}{2}}}{kT} - \frac{1}{2} \ln T + \ln \left[\frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{k^{\frac{1}{2}}} v^3 \right].$$

Сопоставив это выражение с (13), получим

$$\frac{\beta}{\alpha\delta^2} = \frac{2\pi m}{kT} v^3.$$

Концентрацию молекул n_g среды, окружающей кристалл, можно выразить при помощи соотношений, аналогичных (12), независимо от того, находится ли кристалл в равновесии со средой или нет. Для двухмерного комплекса, состоящего из n_0 частиц, средняя продолжительность пребывания которого на поверхности кристалла равна среднему времени его образования при данной концентрации газовой фазы, получим

$$\frac{1}{\beta^{n_0}} e^{\sum_1^{n_0} \frac{\varphi_i}{kT}} = \left(\frac{1}{\alpha\delta^2} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot \frac{1}{n_g} \right)^{n_0},$$

откуда следует, что

$$n_g = \frac{\beta}{\alpha\delta^2} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot e^{-\frac{\sum_1^{n_0} \varphi_i}{n_0 kT}} = \frac{\beta}{\alpha\delta^2} e^{-\frac{\varphi n_0}{kT}}. \quad (14)$$

Выражение $\frac{\sum_{i=1}^{n_0} \varphi_i}{n_0} = \bar{\varphi}_{n_0} = \bar{\varphi}_{n_g}$ является средней работой отрыва одной частицы, вычисленной для всего комплекса.

Возникает вопрос, каков же этот комплекс? Для ответа на него будем рассуждать так: при данной концентрации газовой фазы кристалл может находиться в равновесии со средой при условии, что для каждой из его граней средняя продолжительность пребывания комплекса на его поверхности равна среднему времени образования комплекса. Отсюда непосредственно вытекает, что комплекс, средняя работа отрыва которого зависит от концентрации по вышеприведенному соотношению, является ни чем иным, как одной из плоских сеток кристалла, находящегося в равновесии с паром (т. е. трехмерного зародыша, находящегося в равновесии с паром). Легко видеть, что для определения $\bar{\varphi}_{n_g} = \bar{\varphi}_{a_3}$ можно взять периферийный ряд двухмерного зародыша, соответствующего той же концентрации газовой фазы.

Из уравнений (12) и (14) непосредственно следует, что

$$\frac{n_g}{n_{g\infty}} = \frac{p}{p_\infty} = e^{\frac{\bar{\varphi}_{\frac{1}{2}} - \bar{\varphi}_{a_3}}{kT}}$$

и, соответственно,

$$kT \ln \frac{p}{p_\infty} = \bar{\varphi}_{\frac{1}{2}} - \bar{\varphi}_{a_3}.$$

Можно доказать, что это уравнение (для простой кристаллографической формы) тождественно с уравнением Гиббса-Томсона. Если, например, принять во внимание, что для нашей модели

$$\sigma = \frac{\varphi}{2r_0^2}; \quad \varphi_{\frac{1}{2}} = 3\varphi; \quad \bar{\varphi}_{a_3} = \varphi_{\frac{1}{2}} - \frac{2r_0}{a_3}\varphi,$$

то вышеприведенное уравнение примет следующий вид:

$$RT \ln \frac{p_{a_3}}{p_\infty} = \frac{4r_0^3 N}{a_3} \cdot \frac{\varphi}{2r_0^2} = \frac{4M\sigma}{a_3 \rho},$$

т. е. получим уравнение (3).

Каждому кристаллу (в равновесной форме) отвечает одно точно определенное равновесное давление, но не наоборот. Так как кристалл растет путем образования плоских слоев, то давление пара должно принимать определенные дискретные значения, лежащие на кривой, определяемой уравнением Томсона-Гиббса. Равновесное давление определяется из условия равновероятности процессов роста и растворения данного кристалла.

Выведенное нами уравнение (9) является гораздо более общим, чем уравнение Томсона-Гиббса, так как оно приложимо к любой грани кристалла, независимо от того, принадлежит ли данная грань к равновесной форме или нет.

Положив $\varphi_{a_3} = \varphi_{a_2}$, получим $a_3 = 2a_2$. Так как при равновесии среда, окружающая кристалл, пересыщена по отношению к периферийным рядам всякого квадратного слоя, большего, чем двухмерный зародыш (потому что средняя работа отрыва для более длинного ряда больше средней работы отрыва φ_{a_2} , вычисленной для периферийного ряда двухмерного зародыша), то очевидно, что равновесная среда пересыщена по отношению к атомным рядам на ребрах кубического трехмерного зародыша¹⁾. Этот вывод имеет большое значение по следующим соображениям. Из него, например, непосредственно следует, что при образовании двухмерного зародыша на трехмерном зародыше посредством отрыва строительных элементов от поверхностного слоя трехмерного зародыша необходима работа, в точности равная работе образования такого же двухмерного зародыша через конденсацию газовой фазы.

Величины этих работ можно вычислить на основе элементарных процессов присоединения и отделения, так как изменение свободной энергии, необходимое для образования двухмерного зародыша, равно $\pm \sum (\varphi_i - \varphi_{a_2})$, независимо от того, происходит ли его образование через конденсацию или через растворение. Здесь φ_i — работа отрыва i -й частицы, а φ_{a_2} — величина, определяющая равновесие. При этом суммирование необходимо распространить на все строительные частицы, которые должны быть присоединены, соответственно отделены, для получения двухмерного зародыша. При конденсации знак перед $\sum$ отрицательный, а при растворении — положительный.

В справедливости вышеизложенного можно убедиться при помощи следующих простых рассуждений. Допустим, что нам удалось найти такое место на кристалле, где присоединение строительной частицы к решетке кристалла сопровождается отдачей энергии φ_{a_2} . Тогда это место будет «равновесным положением», так как в среднем оно будет столь же часто занятым, сколько и свободным¹⁶ (в действительности на конечном кристалле такого положения не существует, тогда как на бесконечно большом кристалле таким будет положение на половине кристалла). Для растворения поверхностного слоя решетки поступаем следующим образом. Прежде всего перемещаем строительную частицу в равновесное положение, для чего нужна работа $\varphi_i - \varphi_{a_2}$. Затем переводим эту частицу в пар, что не сопровождается изменением свободной энергии. Точно так же, но в обратном порядке поступаем при построении нового слоя кристаллической решетки путем конденсации пара.

Вычислим прежде всего работу образования двухмерного зародыша путем конденсации пара. Построение двухмерного зародыша

¹⁾ Длина ребра трехмерного зародыша всегда больше длины стороны двухмерного зародыша (в нашем случае вдвое).

совершим в три этапа, представленные на рис. 6. Сначала поместим одну частицу на полностью застроенную грань. Так как работа присоединения этой частицы φ , то необходимое для ее присоединения изменение свободной энергии равно

$$\bar{\varphi}_{a_2} - \varphi = 3\varphi - \frac{\varphi}{n_2} - \varphi = 2\varphi - \frac{\varphi}{n_2}.$$

Затем присоединяем такие строительные частицы, которые образуют два смежных периферийных ряда двухмерного зародыша. Так как

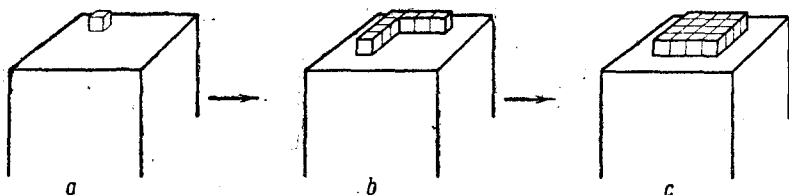


Рис. 6

работа присоединения каждой из этих частиц равна 2φ , то изменение свободной энергии при присоединении одной частицы равно $\bar{\varphi}_{a_2} - 2\varphi = \varphi - \frac{\varphi}{n_2}$, а общее изменение свободной энергии равно $2(n_2 - 1) \left(\varphi - \frac{\varphi}{n_2} \right)$. Наконец, присоединим все остальные $(n_2 - 1)$, частицы, необходимые для полного построения двухмерного зародыша. Так как работа присоединения каждой из них равна 3φ , а изменение свободной энергии при этом равно $\bar{\varphi}_{a_2} - 3\varphi = -\frac{\varphi}{n_2}$, то общее изменение свободной энергии при этом процессе равно $-(n_2 - 1)^2 \cdot \frac{\varphi}{n_2}$. Следовательно, полное изменение свободной энергии, необходимое для образования двухмерного зародыша через конденсацию, равно

$$\begin{aligned} W_2 &= 2\varphi - \frac{\varphi}{n_2} + 2(n_2 - 1) \left(\varphi - \frac{\varphi}{n_2} \right) - (n_2 - 1)^2 \frac{\varphi}{n_2} = \\ &= n_2 \varphi = \frac{a_2}{r_0} \varphi. \end{aligned}$$

Если принять во внимание, что $\frac{\varphi}{2r_0} = \kappa$ (удельная периферийная энергия), то $W_2 = 2a_2 \kappa$, т. е. равно половине периферийной энергии зародыша, что получается и термодинамическим путем.

Аналогичным способом вычислим работу образования двухмерного зародыша через отделение строительных элементов от поверх-

ности трехмерного зародыша. Прежде всего (рис. 7) отделим все строительные элементы, работа отделения которых равна 3φ . Число их $n_3^2 - n_2^2 - 2(n_3 - n_2) = 3n_2^2 - 2n_2$. Необходимое изменение свободной энергии при отделении каждой из этих частиц равно

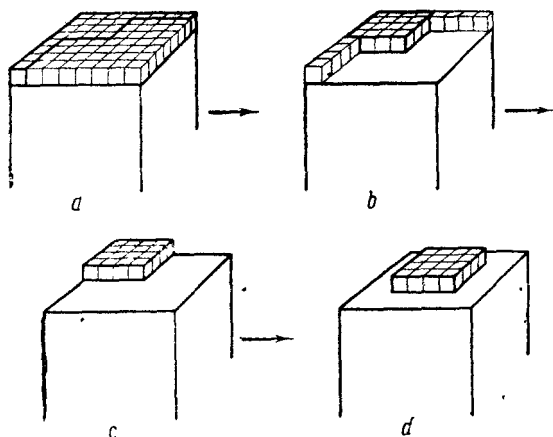


Рис. 7

$3\varphi - \bar{\varphi}_{a_2} = \frac{\varphi}{n_2}$. Следовательно, общее изменение свободной энергии при этом процессе равно

$$(3n_2^2 - 2n_2) \frac{\varphi}{n_2}.$$

Затем отделим частицы, примыкающие к двумерному зародышу, число которых равно $2(n_3 - n_2) = 2n_2$. Так как работа отрыва каждой из частиц равна 2φ , а изменение свободной энергии

$2\varphi - \bar{\varphi}_{a_2} = \frac{\varphi}{n_2} - \varphi$, то общее изменение свободной энергии за этот этап равно

$$2n_2 \left(\frac{\varphi}{n_2} - \varphi \right).$$

Наконец, можно переместить образование двумерного зародыша с угла на середину грани, что не связано с изменением свободной энергии. Итак, работа образования двумерного зародыша через разрушение поверхностного слоя на одной из граней трехмерного зародыша равна

$$\begin{aligned} W_2^* &= (3n_2^2 - 2n_2) \cdot \frac{\varphi}{n_2} + 2n_2 \left(\frac{\varphi}{n_2} - \varphi \right) = \\ &= n_2 \varphi = \frac{a_2}{r_0} \varphi = 2a_2 \chi. \end{aligned}$$

Таким образом работа образования двухмерного зародыша путем конденсации пара оказывается равной работе образования такого же зародыша путем растворения поверхностного слоя.

Прежде мы не могли подробно рассматривать процессы присоединения или отделения отдельных атомных рядов растущего слоя решетки, именно потому, что термодинамическим путем нельзя определить работу образования одномерного зародыша. Однако при помощи введенной нами средней работы отрыва можно рассматривать процессы присоединения и отделения атомных рядов и без определения работы образования одномерного зародыша.

Рассмотрим механизм равновесия двухмерного зародыша. Присоединение первой частицы к периферии двухмерного зародыша (работа присоединения $2\varphi < \bar{\varphi}_{a_1}$) требует изменения свободной энергии. По отношению ко всем прочим строительным частицам, присоединяющимся последовательно к периферии двухмерного зародыша, равновесная среда пересыщена, так как работа отрыва каждой из частиц, оставаясь неизменной ($3\varphi = \varphi_{\frac{1}{2}}$), больше чем $\bar{\varphi}_{a_2}$. При равновесии изменение свободной энергии, необходимое для присоединения первой частицы ($W_1 = \varphi_{a_2} - 2\varphi$), должно быть равным изменению свободной энергии, необходимому для отрыва всех строительных частиц периферийного ряда, кроме одной [$W_1^* = (n_2 - 1)(3\varphi - \bar{\varphi}_{a_2}) = \bar{\varphi}_{a_2} - 2\varphi$], что в сущности совпадает с определением средней работы отрыва частицы, вычисленной для целого периферийного ряда двухмерного зародыша. Если при изменении свободной энергии близ периферии двухмерного зародыша образуется пересыщение, достаточное для присоединения к нему одной частицы, то достройка всего ряда происходит автоматически. Наоборот, если при изменении свободной энергии близ двухмерного зародыша осуществляется недонасыщение, достаточное для отделения всех строительных частиц ряда, кроме одной, то отделение этой последней частицы происходит уже автоматически.

Так как $W_1 = W_1^*$ и так как по соображениям, аналогичным тем, которые были изложены при рассмотрении трехмерного зародыша, величины перед степенями e в выражениях для вероятности присоединения и соответственного отделения целых рядов должны быть одинаковыми, то можно написать равенство

$$Ae^{-\frac{W_1}{kT}} = A^*e^{-\frac{W_1^*}{kT}}.$$

Лабильность равновесия двухмерного зародыша обуславливается следующим. При присоединении нового ряда к одной из граней квадратного двухмерного зародыша остается неизменной вероятность присоединения (или отделения) новых рядов к той же стороне двухмерного зародыша. Однако вероятность присоединения новых рядов к соседним сторонам двухмерного зародыша становится большей из-за увеличения A , тогда как вероятность отделения рядов

от этих сторон уменьшается вследствие увеличения W_1^* . По мере присоединения новых рядов к соседним сторонам двухмерного зародыша возрастает и вероятность присоединения новых рядов к первоначально взятой стороне. Аналогично с отделением рядов от данной стороны двухмерного зародыша увеличивается непосредственно и вероятность отделения рядов от соседних сторон и уменьшается вероятность присоединения к ним новых рядов.

Вполне сходным образом объясняется и лабильность равновесия трехмерного зародыша. Через присоединение новых слоев решетки к одной из граней кубического трехмерного зародыша вероятности образования на них двухмерных зародышей через конденсацию пара и через отделение поверхностного слоя решетки остаются неизменными и равными друг другу. Однако вероятности образования двухмерного зародыша на соседних гранях трехмерного зародыша изменяются, так как их площади увеличиваются. Вероятность образования на них двухмерных зародышей через конденсацию пара (вследствие увеличения A) возрастает, тогда как вероятность образования двухмерных зародышей через отрыв частиц уменьшается (вследствие увеличения W_1^*). Как только произойдет присоединение новых слоев на этих гранях, увеличивается и вероятность роста первоначально взятой грани. Аналогично отделение одного поверхностного слоя решетки трехмерного зародыша приводит к увеличению вероятности растворения целого зародыша.

3. Равновесие: кристалл — расплав¹⁶

При рассмотрении образования зародышей из расплава вместо пересыщения будем пользоваться переохлаждением. За меру переохлаждения выберем логарифм отношения давления пара p переохлажденного расплава к давлению пара p' бесконечно большого кристалла при той же температуре. Согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона, как известно,

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{L}{RTT_S} (T_S - T),$$

где T_S — температура плавления и L — молярная теплота плавления.

Для переохлажденного расплава всегда $p > p'$, т. е. пар при давлении p пересыщен по отношению к бесконечно большому кристаллу (с давлением пара p'). Согласно данному выше определению зародышем является кристаллик, который находится в равновесии с этим пересыщенным паром. Для такого зародыша, как нами было ранее показано¹⁷, справедливо соотношение

$$kT \ln \frac{p}{p'} = \varphi'_1 - \bar{\varphi}_{N_1}, \quad (15)$$

где φ'_1 — работа испарения одной частицы с положения на половине кристалла (равно теплоте испарения), $\bar{\varphi}_{N_1}$ — средняя работа отрыва одного элемента, вычисленная для всего поверхностного слоя.

должна быть конечной. Поэтому следует допустить, что в перегретом расплаве образуются кристаллики, которые вследствие невозможности спонтанной кристаллизации подлежат равновесному распределению, причем число $Z_{N(\Delta N)}$ кристалликов, состоящих из числа

$$\begin{aligned} \text{частиц между } N \text{ и } N + \Delta N, \text{ пропорционально } e^{-\frac{W_N}{kT}} \cdot \Delta N: \\ Z_{N(\Delta N)} = A e^{-\frac{W_N}{kT}} \cdot \Delta N = A e^{-\frac{\Phi_N}{kT} + \frac{NL}{N_L kT T_S} (T_S - T)} \cdot \Delta N = \\ = A e^{-\frac{NL}{N_L kT T_S}} \cdot e^{\frac{NL}{N_L} - \frac{\Phi_N}{kT}} \cdot \Delta N. \end{aligned} \quad (17)$$

Разность $\frac{NL}{N_L} - \Phi_N$, равная согласно вышеизложенному разности

$$N\varphi_{\frac{1}{2}} - \sum_1^N (\varphi_{\frac{1}{2}} - \varphi_i) = \sum_1^N \varphi_i, \text{ всегда положительна.}$$

Из вышеприведенного уравнения следует, что при повышении температуры относительное число кристалликов заданной величины уменьшается. При увеличении перегрева равновесное распределение сдвигается в сторону меньших кристалликов. Этот сдвиг должен сказаться на ходе удельной теплоемкости расплава непосредственно выше точки плавления.

К тем же выводам можно прийти при помощи кинетических рассуждений. Воспользуемся для этого моделью простого гомеоплярного кристалла с простой кубической решеткой, учтя лишь силы, действующие между ближайшими соседями¹⁾.

Для дальнейших вычислений важно, что и в случае перегретого расплава формально можно определить зародыш как кристаллик, подчиняющийся уравнению (15а). Однако в этом случае зародыш будет не выпуклым, а вогнутым (вогнутым), так как только для вогнутых кристалликов средняя работа отрыва одной частицы $\bar{\varphi}_{N_0}$, вычисленная для всего поверхностного слоя, может быть больше работы отрыва $\varphi_{\frac{1}{2}}$ одной частицы от положения на половине кристалла²¹.

Таким образом в выражении (16) также и при температуре выше точки плавления $kT \ln \frac{P}{P'}$, согласно (15а) можно положить равным разности $\varphi_{\frac{1}{2}} - \bar{\varphi}_{N_0}$, где $\bar{\varphi}_{N_0}$ относится к вогнутому зародышу, соответствующему данному перегреву

$$W_N = \Phi_N - N(\varphi_{\frac{1}{2}} - \bar{\varphi}_{N_0}).$$

¹⁾ При перемещении частиц с поверхности кристалла в расплав можно считать, что работа перемещения i -й частицы равна $a_i \varphi$, где a_i — число ближайших соседей i -частицы в решетке (т. е. число связей), а φ равно разности работы разрушения одной связи в решетке и работы частичного восстановления ее в расплаве.

Величину $\bar{\varphi}_{N_0}$ можно легко вычислить для нашей кристаллической модели²². Для кубического вогнутого кристалла, состоящего из N частиц, имеем

$$\bar{\varphi}_{N_0} = 3\varphi + \frac{2\varphi}{N_0^{1/3}} = \varphi_3 + \frac{2\varphi}{n_0} = \bar{\varphi}_{N_0},$$

где φ — работа отрыва одной частицы от ближайших соседей в решетке, $n = N_0^{1/3}$ — число частиц, укладываемых на ребре кубического кристалла, состоящего из N частиц. Поэтому

$$\varphi_3 - \bar{\varphi}_{N_0} = kT \ln \frac{p}{p_1} = -\frac{2\varphi}{n_0}. \quad (15b)$$

Далее для нашей модели

$$\Phi_N = 3\varphi n^2,$$

вследствие чего

$$W_N = W_n = 3\varphi n^2 + \frac{2\varphi}{n_0} n^3.$$

Допустим, что в расплаве, которому при температуре $T > T_s$ соответствует вогнутый кубический зародыш с n частицами на ребре, имеется равновесное распределение вогнутых кубических зародышей. Тогда скорость $v_{n \rightarrow n+1}$ перехода кристалликов с n частицами на ребре в кристаллик с $n+1$ частицами равна скорости $v_{n+1 \rightarrow n}$ перехода кристаллика с $n+1$ частицей на его ребре в кристаллик с n частицами

$$v_{n \rightarrow n+1} = v_{n+1 \rightarrow n}.$$

Далее положим

$$v_{n \rightarrow n+1} = Z_n P_{n \rightarrow n+1}$$

и

$$v_{n+1 \rightarrow n} = Z_{n+1} P_{n+1 \rightarrow n},$$

где Z_n (соответственно, Z_{n+1}) — число кристалликов с n (соответственно, $n+1$) частицами на ребре куба, находящихся в единице объема, а $P_{n \rightarrow n+1}$ (соответственно, $P_{n+1 \rightarrow n}$) — соответствующие вероятности перехода. Тогда

$$Z_n P_{n \rightarrow n+1} = Z_{n+1} P_{n+1 \rightarrow n},$$

соответственно

$$\left(\frac{Z_{n+1}}{Z_n} = \frac{P_{n \rightarrow n+1}}{P_{n+1 \rightarrow n}} \right).$$

Найдя логарифм этого выражения, получим

$$\ln Z_{n+1} - \ln Z_n = \ln \frac{P_{n \rightarrow n+1}}{P_{n+1 \rightarrow n}}.$$

При большом n

$$\ln Z_{n+1} - \ln Z_n = \frac{d \ln Z_n}{dn},$$

поэтому

$$\frac{d \ln Z_n}{dn} = \ln \frac{P_{n \rightarrow n+1}}{P_{n+1 \rightarrow n}}.$$

Положив, приближенно, $P_{n+1 \rightarrow n} = P_{n \rightarrow n-1}$ и проинтегрировав, получим

$$\ln Z_n = \int \ln \frac{P_{n \rightarrow n+1}}{P_{n \rightarrow n-1}} dn + \text{const}$$

и, соответственно,

$$Z_n = C e^{\int \ln \frac{P_{n \rightarrow n+1}}{P_{n \rightarrow n-1}} dn}. \quad (18)$$

Обозначим W'_n — энергетический порог при присоединении одного нового слоя на одной из граней кубического кристаллика с n частицами на ребре, $W_n'^*$ — энергетический порог при растворении одного поверхностного слоя того же кристаллика. Тогда вероятности перехода

$$P_{n \rightarrow n+1}, \text{ соответственно } P_{n \rightarrow n-1},$$

пропорциональны

$$e^{-\frac{3W'_n}{kT}} \quad \text{соответственно} \quad e^{-\frac{3W_n'^*}{kT}},$$

т. е.

$$P_{n \rightarrow n+1} = A_n e^{-\frac{3W'_n}{kT}},$$

$$P_{n \rightarrow n-1} = A_n e^{-\frac{3W_n'^*}{kT}}.$$

В показателе степени множитель 3 появляется вследствие того, что для перехода кристаллика с n частицами на ребре в кристаллик с $n+1$ частицей требуется одновременное наложение трех слоев на трех смежных гранях кубического кристалла.

Так как при температурах выше точки плавления следует рассматривать все вогнутые кристаллика, как до-зародыши, то энергетический порог при растворении поверхностного слоя кристаллика с n частицами на ребре равен $W_n'^* = 0^{23}$ (см. далее). Наоборот, энергетический порог W_n' при наложении одного нового слоя является конечным. Величину W_n' можно вычислить по способу, аналогичному тому, которым мы вычисляли W_n .

1. Отделим от бесконечно большого кристалла квадратный поверхностный слой, состоящий из n^2 частиц, и отложим его на поверхности находящегося в расплаве кристаллика с n частицами на ребре. При этом совершим работу

$$A_1 = 2\gamma n.$$

Это будет свободная энергия вновь возникшей пограничной поверхности между кристаллом и расплавом.

2. Растворим кристаллик обратимо в расплаве

$$A_2 = -W_n'.$$

3. Превратим в пар $\frac{n^2}{N_L}$ молей и сожжем образовавшийся пар от давления пара расплава p до давления пара p' бесконечно большого кристалла при той же температуре

$$A_3 = -\frac{n^2}{N_L} RT - \frac{n^2}{N_L} RT \ln \frac{p}{p'}.$$

4. Сконденсируем пар на поверхности бесконечно большого кристалла

$$A_4 = \frac{n^2}{N_L} RT.$$

Так как

$$A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 0,$$

то

$$W_n' = 2\gamma n + \frac{2\gamma}{n_0} n^2.$$

Подставив это значение W_n' в выражение для $P_{n \rightarrow n+1}$ и учтя, что $W_n'^* = 0$, получим

$$\frac{P_{n \rightarrow n+1}}{P_{n \rightarrow n-1}} = e^{-\frac{3W_n'}{kT}} = e^{-\frac{3}{kT} \left(2\gamma n + \frac{2\gamma}{n_0} n^2 \right)},$$

соответственно

$$\ln \frac{P_{n \rightarrow n+1}}{P_{n \rightarrow n-1}} = -\frac{3}{kT} \left(2\gamma n + \frac{2\gamma}{n_0} n^2 \right).$$

Подставив значение $\ln \frac{P_{n \rightarrow n+1}}{P_{n \rightarrow n-1}}$ в уравнение (18) и найдя интеграл выражения в показателе степени, получим окончательно

$$Z_n = C e^{-\frac{1}{kT} \left(3\varphi n^2 + \frac{2\varphi}{n_0} n^3 \right)} = C e^{-\frac{W_n}{kT}},$$

придя таким образом снова к уравнению (17)^{24, 25}.

Распределение до-зародышей в перегретом расплаве при повышении температуры, как указывалось выше, смещается в сторону меньших кристалликов. Так как при растворении поверхностного слоя для неустойчивого при этих температурах кристаллика энергетический порог отсутствует или, по крайней мере, меньше по порядку величины, чем работа образования двумерного зародыша, то можно ожидать, что при повышении температуры равновесное распределение должно устанавливаться значительно быстрее, чем при охлаждении. Поэтому при быстром понижении температуры перегретого расплава ниже точки плавления распределение, установившееся при более высокой температуре, может остаться почти неизменным и имеющиеся в расплаве кристаллики при более низкой температуре будут действовать как зародыши. При этом следует ожидать, что когда расплав отвердевает при температуре ниже точки кристаллизации, число центров кристаллизации будет тем меньшим, чем выше температура, при которой установилось равновесное распределение. Изучая зависимость числа центров кристаллизации от перегрева, принципиально можно определить экспериментальным путем распределение до-зародышей в перегретом расплаве.

Сделанные нами выводы, повидимому, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Например, наша теория позволяет истолковать результаты опытов Отмера²⁶.

II. КИНЕТИЧЕСКИЙ ВЫВОД СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ²⁷

Введение

Для объяснения явлений, связанных с образованием новых фаз из однородной среды, Гиббс²⁸ ввел понятие о зародыше. Это понятие тесно связано с известным уравнением Гиббса-Томсона, согласно которому равновесная концентрация среды, окружающей данную фазу, зависит от свободной поверхностной энергии данной фазы и, следовательно, от ее размеров. Зародыш является именно той фазой, которая находится в точном равновесии со средой, пересыщенной по отношению к данной фазе бесконечно больших размеров. Когда среда достаточно обширна, то равновесие зародыша лабильно. Гиббс вывел термодинамически работу образования зародыша

дыша при данном пересыщении. Эта работа равна одной трети свободной поверхностной энергии зародыша

$$W = \frac{F\sigma}{3}.$$

В последнее время развитию теории образования зародыша из пересыщенной системы особенно много содействовали работы Фольмера²⁹. Фольмер дал теоретически хорошо обоснованное выражение для скорости образования зародышей. Если обозначить через I число зародышей, образующихся в единицу времени в единице объема, то согласно Фольмеру

$$I = Ae^{-\frac{F\sigma}{3kT}}. \quad (19)$$

Это выражение находится в согласии с известными экспериментальными данными³⁰ и дает объяснение оствальдовому «правилу ступеней» (Stufenregel)³¹.

Вышеприведенное уравнение Фольмера выведено совершенно формально. В основу вывода положено утверждение, что вероятность образования зародыша должна быть пропорциональной $e^{-\frac{W}{kT}}$. Мы считаем чрезвычайно важным вывести это уравнение на основе детального рассмотрения механизма процессов, связанных с образованием зародышей. В этом отношении некоторое значение имеет попытка Фаркаша³² вычислить скорость образования зародышей из пара. Исходя из представлений Сциларда, Фаркаш вычислил равновесное распределение частиц по величине, а из него — величину I , хотя и не совсем безупречным способом. Вычисленная им величина A , входящая в уравнение Фольмера, оказалась равной³³

$$A = \frac{Cp_r}{F_pRT} \sqrt{\frac{2\sigma NM}{\pi}}.$$

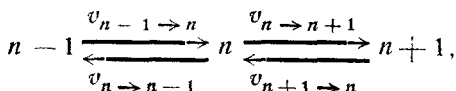
Прежде чем перейти к изучению вопроса об образовании кристаллических зародышей из пересыщенной системы, рассмотрим подробно образование жидких зародышей из газовой фазы и газовых зародышей из перегретой жидкости.

А. Скорость образования трехмерных зародышей

1. Скорость образования жидких зародышей из пересыщенного пара

Рассмотрим стационарное распределение по величине капелек жидкости в паре, который будем поддерживать пересыщенным, удаляя при этом образующиеся зародыши. Для осуществления стационарного распределения нужно, чтобы число частиц, состоящих из произвольного числа n молекул, не изменялось с течением времени.

Если допустить, что переход капельки, состоящей из n молекул, в капельку из $n+1$ молекулы или обратный переход происходит через присоединение к частице одной молекулы пара или, соответственно, через испарение одной молекулы капельки, т. е. если справедлива схема



(где $v_n \rightarrow n+1$ — скорость образования из капельки с n молекулами капельки, состоящей из $n+1$ молекулы), то имеет место общее уравнение

$$v_{n-1} \rightarrow n + v_{n+1} \rightarrow n = v_n \rightarrow n+1 + v_n \rightarrow n+1$$

или

$$I = v_{n-1} \rightarrow n - v_n \rightarrow n-1 = v_n \rightarrow n+1 - v_{n+1} \rightarrow n.$$

Обозначив через Z'_n — число капелек, составленных из n молекул, через p_n — давление пара на одну такую капельку, F_n — ее поверхность, $\alpha = \frac{N}{\sqrt{2\pi r T M}}$ — число молекул, которые будут попадать на 1 см^2 при $p = 1$, через p_{r_0} — давление пересыщенного пара, то получим следующее уравнение:

$$\alpha p_{r_0} Z_{n-1}' F_{n-1} + \alpha p_{n+1} Z_{n+1}' F_{n+1} = \alpha p_n Z_n' F_n + \alpha p_{r_0} Z_n' F_n.$$

Это уравнение после замены произведений $Z_n' F_n$ (т. е. общей поверхности капелек, составленных из n молекул) через Z_n , если положить ¹⁾ $p_{n+1} = p_n$, примет вид

$$\frac{p_{r_0}}{p_n} = \frac{Z_{n+1} - Z_n}{Z_n - Z_{n-1}}.$$

При достаточно большом n можно положить

$$Z_{n+1} - Z_n = \frac{dZ_n}{dn};$$

тогда вышеприведенное уравнение перейдет в

$$\frac{p_{r_0}}{p_n} = \frac{\left(\frac{dZ_n}{dn}\right)_{n+1}}{\left(\frac{dZ_n}{dn}\right)_n}$$

¹⁾ Вполне допустимо пренебречь $Z_{n+1}(p_{n+1} - p_n)$ по сравнению с $p_n(Z_{n+1} - Z_n)$, что делал уже и Фаркаш; однако это требует все же и более строгого обоснования.

или

$$\ln \frac{p_{r_0}}{p_n} = \ln \left(\frac{dZ_n}{dn} \right)_{n+1} - \ln \left(\frac{dZ_n}{dn} \right)_n.$$

При достаточно большом n

$$\ln \frac{p_{r_0}}{p_n} = \frac{d \ln \frac{dZ_n}{dn}}{dn}. \quad (20)$$

Этим дифференциальным уравнением определяется стационарное распределение. Для его интегрирования воспользуемся уравнением Гиббса-Томсона

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \ln \frac{p_n}{p_\infty} = \frac{2\sigma M}{r\rho RT},$$

где r — радиус капельки, состоящей из n молекул, p_r , соответственно p_n — давление ее пара, а остальные буквы имеют обычное значение.

Если в уравнение (20) ввести вместо n (число молекул в одной капельке) радиус капельки r , воспользовавшись для этого уравнением

$$n = \frac{4\pi\rho N r^3}{3M} \quad \text{или} \quad dn = \frac{4\pi\rho N r^2 dr}{M},$$

то получим следующее уравнение:

$$\frac{d \ln \frac{dZ_n}{dn}}{dr} \cdot \frac{M}{4\pi\rho N r^2} = \ln \frac{p_{r_0}}{p_r} = \ln \frac{p_{r_0}}{p_\infty} - \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \ln \frac{p_{r_0}}{p_\infty} - \frac{2\sigma M}{r\rho RT}.$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$\frac{dZ_n}{dn} = C e^{\frac{4\pi\rho N \ln \frac{p_{r_0}}{p_\infty}}{3M} - \frac{4\pi N \sigma}{RT} r^2},$$

что при

$$r = r_0 = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln \frac{p_{r_0}}{p_\infty}}$$

переходит в

$$\left(\frac{dZ_n}{dn} \right)_{r=r_0} = C e^{-\frac{16\pi N \sigma^3 M^2}{3R^3 T^3 \rho^2 \ln^2 \frac{p_{r_0}}{p_\infty}} - \frac{F\sigma}{3kT}} = C e^{-\frac{F\sigma}{3kT}}.$$

Число зародышей, образующихся в единице объема за единицу времени, вычислим по уравнению

$$I = v_{n \rightarrow n+1} - v_{n+1 \rightarrow n} = \alpha p_{r_0} Z_n - \alpha p_{n+1} Z_{n+1}.$$

Если снова положить $p_{n+1} = p_n$, к правой стороне уравнения прибавить и вычесть $\alpha p_n Z_n$, получим

$$\frac{I}{\alpha p_n} = Z_n \frac{p_{r_0} - p_n}{p_n} - \frac{dZ_n}{dn}.$$

При $r = r_0$ получим $p_n = p_{r_0}$ и, следовательно,

$$I = -\alpha p_{r_0} \left(\frac{dZ_n}{dn} \right)_{r=r_0}$$

Если учесть, что I — всегда существенно положительная величина, то $\frac{dZ_n}{dn}$ должно быть отрицательным, что возможно при условии, что константа интегрирования тоже отрицательна.

Если в вышеприведенное уравнение подставить значение $\left(\frac{dZ_n}{dn} \right)_{r=r_0}$, заменить α на $\frac{N}{V 2\pi R T M}$ и, кроме того, положить $C = -C'$, то получим окончательное выражение для I :

$$I = \frac{C' p_{r_0} N}{V 2\pi M R T} \cdot e^{-\frac{16\pi M \sigma^2 N^2}{3 R^3 T^3 p^2 \ln^2 \frac{p_{r_0}}{p_\infty}}} = \frac{C' p_{r_0}}{V 2\pi M R T} \cdot e^{-\frac{F_\sigma}{3 k T}}. \quad (21)$$

Значение A в выведенном нами выражении для скорости образования жидких зародышей из пересыщенного пара отличается от выражения, данного Фаркашем, множителем $\frac{2M}{F_\sigma} \cdot \sqrt{\frac{\sigma}{NRT}}$. Найденное нами значение A прямо пропорционально числу ударов молекул газа на единицу поверхности при данном давлении (p_{r_0}).

2. Скорость образования газовых зародышей из перегретой жидкости

Образование газовых зародышей из перегретой жидкости до сих пор вообще не рассматривалось теоретически. Так как этот случай образования зародышей не менее существенен, чем предыдущий, то мы его здесь подробно разберем.

Пусть давление на поверхности столба жидкости равно p_a . Давление p_{r_0} газа, заключенного в пузырьке, радиусом r_0 на глубине p , как известно, равно

$$p_{r_0} = p_a + \frac{2\sigma}{r_0} + h p g,$$

т. е. сумме внешнего, капиллярного и гидростатического давлений. В этом случае пузырек находится в равновесии, т. е. не сжимается и не расширяется.

Если пузырек содержит пары той жидкости, в которой он сам находится, то согласно уравнению Томсона-Гиббса

$$p_{r_0} = p_{\infty} e^{-\frac{2\sigma M}{r_0 \rho RT}}. \quad (22)$$

Отсюда видно, что равновесие возможно при $p_a + h\rho g = p_a' < p_{\infty}$. В дальнейшем давление $p_a' = p_a + h\rho g$ будем называть внешним давлением.

Уравнение Томсона-Гиббса (22) верно для пузырька лишь при условии, что пузырек находится в равновесии. Но это возможно тогда, когда жидкость находится под давлением $p_{r_0} = \frac{2\sigma}{r_0}$. Так как

внешнее давление $p_a' = p_{r_0} - \frac{2\sigma}{r_0} < p_{\infty}$ наперед задано, то этим

однозначно определяется давление пара на жидкость: оно должно быть равным p_{r_0} , т. е. давлению пара в пузырьке, находящемся под давлением p_a' в (лабильном) равновесии.

Для большей наглядности на рис. 8 даны гра-

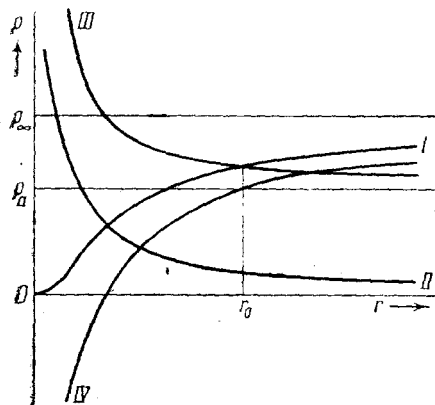


Рис. 8

фики $p_r = p_{\infty} e^{-\frac{2\sigma M}{r \rho RT}}$ (кривая I), $\frac{2\sigma}{r}$ (кривая II), $p_a' + \frac{2\sigma}{r}$ (кривая III) и $p_r - \frac{2\sigma}{r}$ (кривая IV). Радиус

газового зародыша при данном внешнем давлении p_a' определяется точкой, в которой пересекаются кривые

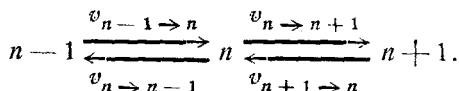
I и III, соответственно, точкой, в которой прямая p_a' пересекает кривую IV.

Очевидно, что пузырек с радиусом r_0 находится в лабильном равновесии. Давление, производимое жидкостью на пузырьки меньшего радиуса ($r < r_0$), больше, чем давление пара на жидкость (определяемое исключительно давлением, под которым жидкость находится), вследствие чего эти пузырьки спонтанно исчезают. Пузырьки с $r > r_0$ должны спонтанно расширяться.

Число газовых зародышей I , образующихся в единицу времени в единице объема при данном внешнем давлении $p_a' < p_{\infty}$, вычис-

лим, как и ранее, для случая стационарного распределения газовых пузырьков, когда внешнее давление поддерживается постоянным и удаляются образующиеся зародыши.

Допустим, что пузырек, состоящий из n молекул газа, получается из пузырька с $n+1$ молекулой путем передачи жидкости одной молекулы, или из пузырька с $n-1$ молекулой при переходе одной молекулы из жидкости в пузырек. Другими словами, допустим, что и здесь верна схема



Тогда

$$v_{n-1} \rightarrow n + v_n \rightarrow n+1 = v_n \rightarrow n-1 + v_{n+1} \rightarrow n$$

и, соответственно,

$$I = v_{n-1} \rightarrow n - v_n \rightarrow n-1 = v_n \rightarrow n+1 - v_{n+1} \rightarrow n.$$

Обозначим через Z_n — произведение числа пузырьков, содержащих n молекул, на поверхность одного пузырька, через p_a' — внешнее давление и p_{r_0} — давление пара на жидкость при внешнем давлении p_a' . Тогда при стационарном распределении справедливо уравнение

$$\alpha p_{r_0} Z_{n-1} + \alpha \left(p_a' + \frac{2\sigma}{r_{n+1}} \right) Z_{n+1} = \alpha p_{r_0} Z_n + \alpha \left(p_a' + \frac{2\sigma}{r_n} \right) Z_n,$$

или, если положить приближенно

$$p_a' + \frac{2\sigma}{r_{n+1}} = p_a' + \frac{2\sigma}{r_n},$$

то

$$\frac{Z_{n+1} - Z_n}{Z_n - Z_{n-1}} = \frac{p_{r_0}}{p_a' + \frac{2\sigma}{r_n}}.$$

Применив тот же метод, что и при вычислении I для жидких зародышей, получим уравнение

$$\frac{d \ln \frac{dZ_n}{dn}}{dn} = \ln \frac{p_{r_0}}{p_a' + \frac{2\sigma}{r_n}}. \quad (23)$$

Это уравнение дает стационарное распределение.

Если принять во внимание уравнение (22) и учесть, что

$$n = \frac{4\pi N \left(p_a' + \frac{2\sigma}{r_n} \right)}{3RT} r_n^3,$$

соответственно,

$$dn = \frac{4\pi N p_a'}{RT} r_n^2 dr_n + \frac{16\pi N \sigma}{3RT} r_n dr_n,$$

то интегрирование (23) дает

$$\begin{aligned} \ln \frac{dZ_n}{dn} = \ln C + \frac{4\pi N p_a' r_n^3}{3RT} \left(\ln \frac{p_{r_0}}{p_\infty} - \ln \frac{p_a' + \frac{2\sigma}{r_n}}{p_\infty} \right) + \\ + \frac{8\pi N \sigma r_n^2}{3RT} \left(\ln \frac{p_{r_0}}{p_\infty} - \ln \frac{p_a' + \frac{2\sigma}{r_n}}{p_\infty} \right) - \frac{4\pi N \sigma \left(p_a' + \frac{2\sigma}{r_n} \right)^2 \cdot r_n^2}{3RT p_a'^2} + \\ + \frac{16\pi N \sigma^2 \left(p_a' + \frac{2\sigma}{r_n} \right) \cdot r_n}{3RT p_a'^2}. \end{aligned}$$

При $r = r_0$

$$p_a' + \frac{2\sigma}{r_0} = p_{r_0}$$

и

$$\frac{p_{r_0}}{p_a'} = 1 + \frac{2\sigma}{p_a' r_0} = 1 - \frac{pRT}{M p_a'} \ln \frac{p_{r_0}}{p_\infty},$$

откуда

$$\left(\frac{dZ_n}{dn} \right)_{r=r_0} = C e^{\frac{16\pi N \sigma^3}{3RT p_a'^2} - \frac{16\pi N \sigma^3 M^2}{3R^3 T^3 p^2 \ln^2 \frac{p_{r_0}}{p_\infty}}}.$$

Число I зародышей, образующихся в единицу времени в единице объема, вычисляем по уравнению

$$I = v_{n \rightarrow n+1} - v_{n+1 \rightarrow n} = \alpha p_{r_0} Z_n - \alpha \left(p_a' + \frac{2\sigma}{r_{n+1}} \right) \cdot Z_{n+1}.$$

Положим приближенно

$$p_a' + \frac{2\sigma}{r_{n+1}} = p_a' + \frac{2\sigma}{r_n},$$

прибавим и вычтем к правой части вышеприведенного уравнения

$$\alpha \left(p_a' + \frac{2\sigma}{r_n} \right) Z_n,$$

при этом получим

$$\frac{I}{\alpha} = Z_n \left[p_{r_0} - \left(p_a' + \frac{2\sigma}{r_n} \right) \right] - \left(p_a' + \frac{2\sigma}{r_n} \right) dZ_n.$$

При $r = r_0$ получим

$$I = -\alpha p_{r_0} \left(\frac{dZ_n}{dn} \right)_{r=r_0},$$

Подставив значения α и $\left(\frac{dZ_n}{dn}\right)_{r=r_0}$ в вышеприведенное уравнение, получим для I выражение

$$I = \frac{C' p_{r_0} N}{\sqrt{2\pi k T M}} \cdot e^{\frac{16\pi N \sigma^3}{3 R T p_a'^2}} \cdot e^{-\frac{15\pi N \sigma^3 M^3}{3 R^3 T^2 p^2 \ln^2 \frac{p_{r_0}}{p_\infty}}} =$$

$$= \frac{C' p_{r_0} N}{\sqrt{2\pi k T M}} \cdot e^{\frac{15\pi N \sigma^3}{3 R T p_a'^2}} \cdot e^{-\frac{F \sigma}{3 k T}} \quad (24)$$

где $C' = -C$.

Таким образом скорость образования газовых зародышей в перегретой жидкости определяется выражением, сходным с соответствующим выражением для скорости образования капелек жидкости из пересыщенного пара. Однако в этом случае фольмерова величина A содержит еще один множитель, благоприятствующий образованию зародышей.

3. Скорость образования кристаллических зародышей из пересыщенного пара

Образование кристаллических зародышей из пересыщенного пара — процесс, гораздо более сложный, чем образование жидких и газовых зародышей. Эта сложность проистекает из того, что образующаяся фаза обладает определенной структурой. Вследствие существования такой структуры процессы роста и растворения кристаллов также оказываются более сложными, чем те же процессы для жидкости. Еще недавно казалось невозможным дать кинетический вывод величины I для кристаллических зародышей. Однако после того, как нам удалось выяснить механизм роста и растворения и вообще равновесия мелких кристалликов³⁴, мы могли поставить перед собой и эту задачу.

Для простоты воспользуемся и здесь моделью простого кубического гомесполярного кристалла и ограничимся силами, действующими между ближайшими соседями в кристаллической решетке. Равновесной формой такой кристаллической модели является куб, и процессы роста и растворения совершаются через образование двухмерных зародышей на гранях куба.

Для решения поставленной задачи прежде всего необходимо предложенный нами механизм роста и растворения кристаллов распространить и на кристаллики меньших размеров, чем размеры зародыша. При этом представляется целесообразным разделить такие кристаллики на 2 класса: 1) кристаллики, ребро которых меньше ребра трехмерного зародыша, но больше стороны двухмерного зародыша a_2 , 2) кристаллики, ребро которых меньше стороны двухмерного зародыша.

Средняя работа отрыва одного ряда от ребра куба кристаллика первого класса больше средней работы отрыва $\bar{\varphi}_a$ поверхностного слоя решетки трехмерного зародыша (соответственно

средней работы отрыва $\bar{\varphi}_{a_2}$ периферийного ряда двухмерного зародыша). Рост такого кристаллика гораздо менее вероятен, чем его растворение. Однако вследствие того, что газовая фаза пересыщена по отношению к ребрам кристаллика, должен существовать энергетический порог образования двухмерного зародыша путем отделения поверхностного слоя решетки. Для кристалликов второго класса такой энергетический порог отсутствует.

Вычислив изменение свободной энергии W_a , необходимое для образования нового слоя решетки при данном пересыщении в функции от длины ребра куба a , найдем, что с увеличением a растет W_a до тех пор, пока ребро кристаллика не сделается равным стороне a_2 двухмерного зародыша. При дальнейшем увеличении a величина W_a остается постоянной и равной работе образования двухмерного зародыша при данном пересыщении. При $a \leq a_2$

$$W_a = \frac{(a - r_0)^2}{r_0^2} \left(3\varphi - \frac{r_0}{a_2} \varphi - 3\varphi \right) + 2 \frac{a - r_0}{r_0} \left(3\varphi - \frac{r_0}{a_2} \varphi - 2\varphi \right) + \\ + 3\varphi - \frac{r_0}{a_2} \varphi - \varphi = \frac{a}{r_0} \varphi \left(2 - \frac{a}{a_2} \right).$$

Здесь φ — работа, необходимая для разделения двух соседних частиц, находящихся в кристаллической решетке на расстоянии r_0 друг от друга. При $a = a_2$

$$W_{a_2} = W_2 = \frac{a_2}{r_0} \varphi = 2a_2\chi,$$

т. е. W_a равно работе образования двухмерного зародыша.

Вычислив изменение свободной энергии W_a^* , необходимое для растворения одного поверхностного слоя решетки, в функции от длины ребра куба a , найдем, что для всех кристалликов с ребром, меньшим стороны a_2 двухмерного зародыша, $W_a^* = 0$. При дальнейшем возрастании a величина W_a^* растет. Как уже было показано, работа отрыва поверхностного слоя трехмерного зародыша W_{a_3} точно равна работе $W_{a_2} = W_2 = W_2^*$, т. е. равна работе образования двухмерного зародыша через конденсацию газовой фазы. Для

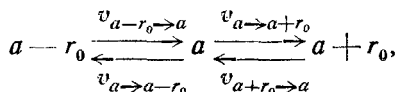
$$W_a^* = \left(\frac{a^2 - a_2^2}{r_0^2} - 2 \frac{a - a_2}{r_0} \right) \left(3\varphi - 3\varphi + \frac{r_0}{a_2} \varphi \right) + \\ + 2 \frac{a - a_2}{r_0} \left(2\varphi - 3\varphi + \frac{r_0}{a_2} \varphi \right) = \frac{a^2}{a_2 r_0} \varphi - \frac{2a}{r_0} \varphi + \frac{a_2}{r_0} \varphi.$$

Так как для кристаллика с ребром $a < a_2$ $W_a^* = 0$, а для кристаллика с $a > a_2$ $W_a = W_2 = \frac{a_2}{r_0} \varphi$, то для нашей кристаллической модели вообще

$$W_a^* - W_a = \frac{a}{r_0} \varphi \left(\frac{a}{a_2} - 2 \right). \quad (25)$$

Вычислим число кристаллических зародышей, образующихся в единице объема за единицу времени при стационарном распре-

лении. Пусть кристаллический кубик с ребром a может образоваться из кубика с ребром $a + r_0$ посредством отделения поверхностных слоев от трех смежных граней или из кубика с ребром $a - r_0$ путем присоединения слоев к указанным трем граням. Иными словами, пусть образование кубика с ребром a происходит по схеме



где $v_{a \rightarrow a + r_0}$ — скорость образования кристаллика с ребром $a + r_0$ из кристаллика с ребром a и т. д.

При стационарном распределении число кристалликов любого размера не должно изменяться с течением времени, а поэтому

$$v_{a - r_0 \rightarrow a} + v_{a + r_0 \rightarrow a} = v_{a \rightarrow a - r_0} + v_{a \rightarrow a + r_0}$$

и, соответственно,

$$I = v_{a - r_0 \rightarrow a} - v_{a \rightarrow a - r_0} = v_{a \rightarrow a + r_0} - v_{a + r_0 \rightarrow a}.$$

Кроме того, справедливо еще и такое уравнение:

$$Z_{a - r_0} P_{a - r_0 \rightarrow a} + Z_{a + r_0} P_{a + r_0 \rightarrow a} = Z_a P_{a \rightarrow a + r_0} + Z_a P_{a \rightarrow a - r_0},$$

где Z_a — число кристалликов с ребром a , $P_{a \rightarrow a + r_0}$ — вероятность превращения кристаллика с ребром a в кристаллик с ребром $a + r_0$ и т. д.

Пусть приближенно

$$P_{a - r_0 \rightarrow a} = P_{a \rightarrow a + r_0} \quad \text{и} \quad P_{a + r_0 \rightarrow a} = P_{a \rightarrow a - r_0}.$$

Тогда вышеприведенному уравнению можно придать такой вид:

$$\frac{Z_{a + r_0} - Z_a}{Z_a - Z_{a - r_0}} = \frac{P_{a \rightarrow a + r_0}}{P_{a \rightarrow a - r_0}}.$$

При достаточно большом a

$$Z_{a + r_0} - Z_a = r_0 \left(\frac{dZ_a}{da} \right)_{a + r_0}$$

и

$$\ln \left(\frac{dZ_a}{da} \right)_{a + r_0} - \ln \left(\frac{dZ_a}{da} \right)_a = r_0 \frac{d \ln \frac{dZ_a}{da}}{da}.$$

Откуда следует, что

$$r_0 \frac{d \ln \frac{dZ_a}{da}}{da} = \ln \frac{P_{a \rightarrow a + r_0}}{P_{a \rightarrow a - r_0}}. \quad (26)$$

Отношение вероятности перехода кристаллика с ребром a в кристаллик с ребром $a+r_0$, соответственно к вероятности перехода того же кристаллика в кристаллик с ребром $a-r_0$ согласно вышеизложенному равно

$$\frac{P_{a \rightarrow a+r_0}}{P_{a \rightarrow a-r_0}} = \left(\frac{e^{-\frac{Wa}{kT}}}{e^{-\frac{Wa^*}{kT}}} \right)^3.$$

Появление 3 в показателе степени этого выражения обусловлено тем, что для перехода кристаллика с ребром a в кристаллик с ребром $a+r_0$ необходимо одновременное присоединение трех слоев к трем смежным граням. Точно так же для превращения кристаллика с ребром a в кристаллик с ребром $a-r_0$ необходимо одновременное отделение трех слоев решетки от трех соседних кристаллических граней.

Если воспользоваться уравнением (25) и заменить a_2 на $\frac{a_3}{2}$, то интегрирование уравнения (26) дает

$$\frac{dZ_a}{da} = C \cdot e^{\frac{\varphi}{2r_0^3 kT} (a_3^3 - 6a^3)}. \quad (27)$$

Функцией $\frac{dZ_a}{da}$ определяется наклон функции распределения Z_a . Так как C должно быть отрицательным (см. ниже), то функция $\frac{dZ_a}{da}$ должна быть всегда отрицательной и имеет максимум при $a=a_3$. Функция Z_a с увеличением a монотонно уменьшается и при $a=a_3$ имеет точку перегиба. На рис. 9 схематически представлены графики Z_a и $\frac{dZ_a}{da}$ в области около a_3 . Положив $a=a_3$ и учтя, что $\frac{\varphi}{2r_0^3} = \sigma$, получим из уравнения (27)

$$\left(\frac{dZ_a}{da} \right)_{a=a_3} = C e^{-\frac{F\sigma}{3kT}}$$

где $\frac{F\sigma}{3} = 2a_3^2\sigma$ — работа образования трехмерного зародыша.

В дополнение к выводам W_2 и W_2^* , данным ранее³⁵, вычислим работу образования трехмерного зародыша W_3 , воспользовавшись для этого средней работой отрыва $\bar{\gamma}_{a_3} = 3\varphi - \frac{2\varphi}{n_3}$ (где $n_3 = \frac{a_3}{r_0}$ — число частиц, укладываемых на ребре куба).

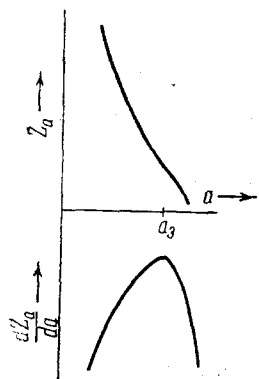


Рис. 9

Вычислим для этого изменение свободной энергии

$$\sum (\bar{\varphi}_{a_3} - \varphi_i),$$

необходимое для образования зародыша при данном пересыщении. Здесь суммирование распространяется на все частицы трехмерного зародыша.

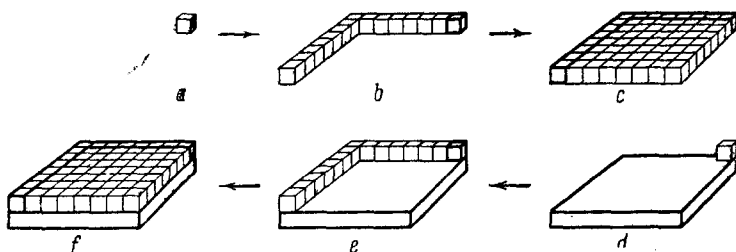


Рис. 10

Для простоты вычисления построим трехмерный зародыш следующим способом. Прежде всего построим трехмерный зародыш по способу, представленному на рис. 10 (a, b, c). Для этого необходимо изменение свободной энергии

$$3\varphi - \frac{2\varphi}{n_3} + 2(n_3 - 1)\left(3\varphi - \frac{2\varphi}{n_3} - \varphi\right) + (n_3 - 1)^2\left(3\varphi - \frac{2\varphi}{n_3} - 2\varphi\right).$$

На возникшем таким образом слое решетки построим последовательно $n_3 - 1$ слоя решетки по способу (d, e, f) рис. 10; для построения каждого из них необходимо изменение свободной энергии

$$3\varphi - \frac{2\varphi}{n_3} - \varphi + 2(n_3 - 1)\left(3\varphi - \frac{2\varphi}{n_3} - 2\varphi\right) + (n_3 - 1)^2\left(3\varphi - \frac{2\varphi}{n_3} - 3\varphi\right),$$

равное нулю, что следует и из определения $\bar{\varphi}_{a_3}$. Следовательно, работа образования трехмерного зародыша равна

$$\begin{aligned} W_3 &= 3\varphi - \frac{2\varphi}{n_3} + 2(n_3 - 1)\left(2\varphi - \frac{2\varphi}{n_3}\right) + (n_3 - 1)^2\left(\varphi - \frac{2\varphi}{n_3}\right) = \\ &= n_3^2\varphi = 2a_3^2\sigma = \frac{F\sigma}{3}. \end{aligned}$$

Число I зародышей, образующихся в единице объема за единицу времени, получим из уравнения

$$I = v_{a \rightarrow a+r_0} - v_{a+r_0 \rightarrow a} = Z_a P_{a+r_0} - Z_{a+r_0} P_{a+r_0 \rightarrow a}.$$

Если положить приближенно

$$P_{a-r_0 \rightarrow a} = P_{a \rightarrow a-r_0}$$

и

$$P_{a+r_0 \rightarrow a} = P_{a \rightarrow a+r_0},$$

прибавить и вычесть от правой стороны уравнения $Z_a P_{a \rightarrow a-r_0}$, то получим

$$I = Z_a (P_{a \rightarrow a+r_0} - P_{a \rightarrow a-r_0}) - P_{a \rightarrow a-r_0} (Z_{a+r_0} - Z_a).$$

При $a = a_3$, т. е. для трехмерного зародыша, вероятности роста и растворения становятся одинаковыми, вследствие чего

$$I = - (P_{a \rightarrow a-r_0})_{a=a_3} \cdot \left(\frac{dZ_a}{da} \right)_{a=a_3} \cdot r_0.$$

Так как I положительно, то постоянная C в уравнении (27) отрицательна.

Если в выражение для I подставим

$$(P_{a \rightarrow a-r_0})_{a=a_3} = \left(\text{const } a_3^2 \cdot e^{-\frac{W_1}{kT}} \right),$$

$$\left(\frac{dZ_a}{da} \right)_{a=a_3} = C e^{-\frac{F_0}{kT}},$$

то получим

$$I = C' r_0 \left(a_3^2 \cdot e^{-\frac{W_1}{kT}} \right)^3 \cdot e^{-\frac{W_1}{kT}} = C' r_0 \left(a_3^2 \cdot e^{\frac{Lx}{2kT}} \right)^3 \cdot e^{-\frac{F_0}{3kT}}. \quad (28)$$

Появление множителя a_3^2 связано с тем, что вероятность образования двухмерного зародыша на одной из граней трехмерного пропорциональна площади, служащей подложкой для двухмерного зародыша.

В показатель степени первого экспоненциального множителя (28) входит работа образования двухмерного зародыша $W_2 = \frac{Lx}{2}$ (т. е. половина периферийной энергии двухмерного зародыша), тогда как второй экспоненциальный множитель тождественен со множителем в уравнении Фольмера (19).

Из уравнения (28) видно, что скорость образования кристаллических зародышей (при соизмеримых прочих условиях) во много раз меньше скорости образования жидких и газовых зародышей.

Множитель $e^{-\frac{W_2}{kT}}$ указывает на то, что зарождающаяся фаза обладает определенной структурой; для роста кристаллика недостаточно одного попадания на его поверхность газовых молекул, но необходимо и образование из этих молекул нового слоя решетки.

Уравнения Фольмера давали возможность истолковать известное «правило ступеней» Оствальда. Выведенное нами теперь уравнение позволяет дать еще лучшее истолкование. Как показали Странский и Тотоманов³⁶, оствальдовское «правило ступеней» часто выполняется оттого, что при температуре, близкой к точке превращения, пересыщение $\ln \frac{p}{p_\infty}$ практически одинаково для обеих модификаций, тогда как $\frac{b\tau^3}{\rho^2}$ больше для модификации, устойчивой при более низкой температуре. Здесь b — геометрический фактор, имеющий одинаковый порядок величины для обеих модификаций. Удельная поверхностная энергия σ и плотность ρ почти всегда больше для модификации, устойчивой при более низкой температуре. Но так как σ входит в вышеприведенное выражение в третьей степени, а ρ во второй, то и все это выражение больше для модификации, устойчивой при более низкой температуре.

В уравнение (28) входит еще множитель

$$e^{-\frac{W_2}{kT}} = e^{-\frac{Lx}{kT}} = e^{-\frac{Cx^2MN}{\rho R^3 T^2 \ln \frac{p}{p_\infty}}}.$$

Для температуры, близкой к точке превращения, пересыщение $\ln \frac{p}{p_\infty}$ практически одинаково для обеих модификаций и почти всегда $\frac{Cx^2}{\rho}$ больше для модификации, устойчивой при более низкой температуре. C — геометрический фактор, имеющий одинаковый порядок величины для обеих модификаций.

В. Скорость образования двумерных зародышей

1. Линейная скорость кристаллизации

Фольмер и Мардер свели линейную скорость кристаллизации к скорости образования двумерных зародышей³⁷. Они нашли, что при построении растущей грани кристалла больше всего времени требуется на образование двумерного зародыша. Скорость образования двумерных зародышей (как и скорость образования трех-

мерных зародышей) они считали пропорциональной $e^{-\frac{W_2}{kT}}$, где W_2 — работа образования двумерного зародыша. Далее, на основании допущения, что процесс кристаллизации из расплава аналогичен превращению одной кристаллической модификации в другую, в выражение для скорости кристаллизации был введен множитель $e^{-\frac{Q}{kT}}$. Этим множителем учитывались активированные молекулы жидкости, т. е. те молекулы, которые в состоянии перейти из жидкости на поверхность кристалла. Таким образом Фольмер и

Марлер получили следующее выражение для линейной скорости кристаллизации:

$$v = K \cdot e^{-\frac{Q}{kT}} \cdot e^{-\frac{W_2}{kT}}. \quad (29)$$

При кристаллизации из расплава удобно выразить работу образования двумерного зародыша

$$W_2 = \frac{Lx}{2} = \frac{Cx^2M}{\rho RT \ln \frac{p}{p_\infty}}$$

не через свободную энергию $RT \ln \frac{p}{p_\infty}$ переохлажденного по отношению к кристаллу расплава, а через переохлаждение ΔT . На рис. 11 схематически представлены кривая сублимационного давления на кристалл (кривая I) и кривая

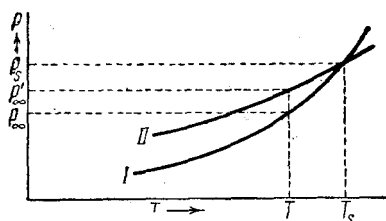


Рис. 11

давления пара на жидкость (кривая II), пересекающиеся в точке плавления T_S , в которой давление пара равно p_S . При температуре T , ниже T_S , давление пара на переохлажденный расплав равно p_∞' , а сублимационное давление на кристалл равно $p_\infty < p_\infty'$. Приложив уравнение Клайперона - Клаузиуса к обеим

кривым, получим для температуры, близкой к T_S :

$$\ln \frac{p_S}{p_\infty} = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_S} \right) = \frac{\lambda}{RTT_S} \Delta T.$$

и

$$\ln \frac{p_S}{p_\infty} = \frac{\lambda'}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_S} \right) = \frac{\lambda'}{RTT_S} \Delta T,$$

где λ — теплота испарения жидкости, λ' — теплота сублимации кристалла.

Из этих уравнений следует, что

$$\ln \frac{p_\infty'}{p_\infty} = (\lambda' - \lambda) \frac{\Delta T}{RTT_S} = \frac{\lambda''}{RTT_S} \Delta T,$$

где $\lambda'' = \lambda' - \lambda$ — теплота плавления кристалла. Подставив это выражение в выражение для W_2 , получим

$$W_2 = \frac{Ck^2MT_S}{\rho\lambda''\Delta T} = \frac{\text{const}}{\Delta T}.$$

Воспользовавшись этим выражением, можем написать уравнение (29) в виде

$$v = K_1 e^{-\frac{K_2}{T}} \cdot e^{-\frac{K_3}{T\Delta T}}. \quad (29a)$$

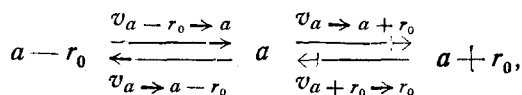
При помощи этого уравнения Фольмер и Мардер пытались истолковать результаты произведенных ими измерений скорости кристаллизации переохлажденного глицерина и получили лучшее совпадение теоретических кривых с экспериментальными, чем это было возможно на основе более ранних теоретических выводов³⁷. Уравнение Фольмера и Мардера (29) и, соответственно, (29a) было

выведено ими чисто формально. Введение в него множителя $e^{-\frac{Q}{kT}}$ недостаточно обосновано.

На основе предложенного нами механизма роста и растворения и вообще равновесия двумерных кристаллов можно вывести скорость образования двумерных зародышей, а следовательно, и пропорциональную ей линейную скорость кристаллизации.

Для простоты и здесь в качестве модели воспользуемся решеткой простого кубического гомеополярного кристалла, учтя только силы, действующие между ближайшими частицами.

Снова допустим, что распределение по величине двумерных кристалликов стационарно и пересыщение поддерживается постоянным. Образующиеся зародыши будут автоматически устраняться из системы, так как, вырастая, они будут покрывать грани трехмерного кристалла, перемещая пограничную поверхность кристалл — среда параллельно ей самой. Допустим, что кристаллик со стороны a может образоваться или от присоединения двух рядов к двум смежным сторонам кристаллика со стороны $a - r_0$ или путем отделения двух смежных рядов от кристаллика со стороны $a + r_0$. Обозначив через $v_{a \rightarrow a + r_0}$ скорость образования кристаллика со стороны $a + r_0$ из кристаллика со стороны a и т. д. и предположив, что процессы протекают по схеме



найдем что,

$$v_{a - r_0 \rightarrow a} + v_{a + r_0 \rightarrow a} = v_{a \rightarrow a - r_0} + v_{a \rightarrow a + r_0}$$

и, соответственно,

$$I = v_{a - r_0 \rightarrow a} - v_{a \rightarrow a - r_0} = v_{a \rightarrow a + r_0} - v_{a + r_0 \rightarrow a},$$

где I — число двумерных зародышей, образующихся в единицу времени на единице поверхности.

Кроме того,

$$Z_{a - r_0} P_{a - r_0 \rightarrow a} + Z_{a + r_0} P_{a + r_0 \rightarrow a} = Z_a P_{a \rightarrow a + r_0} + Z_a P_{a \rightarrow a - r_0}$$

где Z_a — число двумерных кристалликов со стороной a , $P_{a \rightarrow a+r_0}$ — вероятность перехода кристаллика со стороной a в кристаллик со стороной $a+r_0$ и т. д.

Если положить приближенно

$$\begin{aligned} P_{a-r_0 \rightarrow a} &= P_{a \rightarrow a+r_0}, \\ P_{a+r_0 \rightarrow a} &= P_{a \rightarrow a-r_0}, \end{aligned}$$

то вышеприведенное уравнение можно привести к виду

$$\frac{Z_{a+r_0} - Z_a}{Z_a - Z_{a-r_0}} = \frac{P_{a \rightarrow a+r_0}}{P_{a \rightarrow a-r_0}}.$$

При достаточно большом a

$$Z_{a+r_0} - Z_a = r_0 \left(\frac{dZ_a}{da} \right)_{a+r_0}$$

и

$$\ln \left(\frac{dZ_a}{da} \right)_{a+r_0} - \ln \left(\frac{dZ_a}{da} \right)_a = r_0 \frac{d \ln \frac{dZ_a}{da}}{da},$$

откуда следует

$$r_0 \frac{d \ln \frac{dZ_a}{da}}{da} = \ln \frac{P_{a \rightarrow a+r_0}}{P_{a \rightarrow a-r_0}}. \quad (30)$$

Отношение вероятности перехода кристаллика со стороной a в кристаллик со стороной $a+r_0$ к вероятности перехода кристаллика со стороной a в кристаллик со стороной $a-r_0$ равно

$$\frac{P_{a \rightarrow a+r_0}}{P_{a \rightarrow a-r_0}} = \left(\frac{e^{-\frac{W_a}{kT}}}{e^{-\frac{W_a^*}{kT}}} \right)^2,$$

где W_a — изменение свободной энергии, необходимое для образования периферийного ряда длиной a , W_a^* — изменение свободной энергии при растворении одного такого ряда.

Показатель степени в выражении для отношения вероятностей равен двум оттого, что для превращения кристаллика со стороной a в кристаллик со стороной $a+r_0$ (соответственно $a-r_0$) необходимо одновременное присоединение (соответственно, отделение) двух целых рядов к двум соседним сторонам кристаллика.

Как было показано ранее, в случае нашей кристаллической модели при присоединении каждого ряда к двумерному кристаллу имеет место энергетический порог, определяемый присоединением первой частицы ряда (работа ее присоединения равна 2ϕ). По отношению ко всем прочим последовательно присоединяющимся частицам

ряда среда, окружающая кристалл, пересыщена. Так как концентрация среды близ кристалла определяется величиной $\bar{\varphi}_{a_2}$, то W_a оказывается равным

$$W_a = \bar{\varphi}_{a_2} - 2\varphi = 3\varphi - \frac{r_0}{a_2}\varphi - 2\varphi = \varphi - \frac{r_0}{a_2}\varphi.$$

Энергетический порог при отделении одного периферийного ряда двумерного кристалла со стороны a определяется отделением всех частиц ряда, кроме одной. Так как число этих частиц $\frac{a-r_0}{r_0}$ и так как работа стрыва каждой из них $\varphi_{\frac{1}{2}} = 3\varphi$, то W_a^* равно

$$W_a^* = \frac{a-r_0}{r_0} (3\varphi - \bar{\varphi}_{a_2}) = \frac{a-r_0}{r_0} \cdot \frac{r_0}{a} \cdot \varphi = \frac{a-r_0}{a} \cdot \varphi.$$

Следовательно,

$$W_a^* - W_a = \varphi \left(\frac{a}{a_2} - 1 \right).$$

При помощи этого уравнения интегрируем уравнение (30)

$$\frac{dZ_a}{da} = C e^{\frac{\varphi}{2r_0 kT} \left(\frac{2a^2}{a_2} - 4a \right)}.$$

При $a = a_2$, приняв во внимание, что $\frac{\varphi}{2r_0} = \chi$, получим

$$\left(\frac{dZ_a}{da} \right)_{a=a_2} = C e^{-\frac{2a_2 \chi}{kT}} = C e^{-\frac{L\chi}{2kT}}.$$

Число зародышей, образующихся в единицу времени на единице поверхности, вычисляем по уравнению

$$I = v_{a \rightarrow a+r_0} - v_{a+r_0 \rightarrow a} = Z_a P_{a \rightarrow a+r_0} - Z_{a+r_0} P_{a+r_0 \rightarrow a},$$

или если положить приближенно

$$P_{a-r_0 \rightarrow a} = P_{a \rightarrow a+r_0} \quad \text{и} \quad P_{a+r_0 \rightarrow a} = P_{a \rightarrow a-r_0},$$

прибавить и вычесть к правой части $Z_a P_{a \rightarrow a-r_0}$, то

$$I = Z_a (P_{a \rightarrow a+r_0} - P_{a \rightarrow a-r_0}) - P_{a \rightarrow a-r_0} (Z_{a+r_0} - Z_a).$$

При $a = a_2$, т. е. для двумерного зародыша, вероятности роста и растворения одинаковы. Поэтому

$$I = (P_{a \rightarrow a-r_0})_{a=a_2} \cdot \left(\frac{dZ_a}{da} \right)_{a=a_2} \cdot r_0.$$

Если в это выражение подставить значения

$\left(\frac{dZ_a}{da}\right)_{a=a_1}$ и $(P_a \rightarrow a - r_0)_{a=a_2} = \text{const} \left(a_2 \cdot e^{-\frac{W_a^*}{kT}}\right)^2$, то получим I и вместе с тем пропорциональную I линейную скорость кристаллизации

$$v = C' \left(a_2 \cdot e^{-\frac{W_a^*}{kT}}\right)^2 \cdot e^{-\frac{Lx}{2kT}}, \quad (31)$$

где $C' = -C \cdot \text{const}$.

Если учесть еще, что

$$W_2 = \frac{Lx}{2} = \frac{\text{const}}{\Delta T}$$

и $a_2 = \frac{\text{const}}{\Delta T}$, то уравнение (31) можно привести к виду

$$v = \frac{K_1}{\Delta T^2} \cdot e^{-\frac{K_2}{T}} \cdot e^{-\frac{K_3}{T\Delta T}}. \quad (31a)$$

Это уравнение отличается от уравнения Фольмера-Мардера (29a) множителем $\frac{1}{\Delta T^2}$. Из самого вывода этого уравнения видно, что множитель $-\frac{K_2}{T}$ не зависит от того, существует ли энергия активации молекул жидкости или нет. В нашем выводе этот множитель появляется вследствие существования энергетического порога при присоединении (соответственно, отделении) целых рядов к периферии двухмерного кристаллика. Но если энергия активации молекул действительно существует, то это все же не изменит формы нашего уравнения (31a), так как тогда к постоянной K_2 прибавится еще $\left(\frac{Q}{k}\right)$ (где Q — энергия активации молекулы, а k — больцмановская постоянная).

На рис. 12 представлена графически функция (31a) при $K_1 = 10^{15,041}$, $K_2 = 6993$ и $K_3 = 27\,940$. Пунктирной кривой на том же рисунке представлены опытные результаты Фольмера и Мардера для линейной скорости кристаллизации переохлажденного глицерина. Аналогичная кривая может быть получена также по уравнению Фольмера-Мардера при $K_1 = 10^{15,870}$, $K_2 = 9507$ и $K_3 = 20\,653$. Однако значение K_2 у Фольмера-Мардера недопустимо велико.

Еще Фольмер и Мардер подробно рассмотрели, какие могут быть причины расхождения между теоретической и экспериментальной кривыми³⁷. Важнейшей причиной отклонений является допущение, что на всякий сполна выросший слой решетки приходится один единственный двухмерный зародыш. При большой скорости

кристаллизации это допущение не имеет существенного значения. Поэтому становится неубедительным и толкование констант, основанное на том, что теоретические кривые совпадают с экспериментальными. В настоящее время мы можем найти только порядок величины константы K_2 , определяемой энергетическим порогом при растворении одного периферийного ряда двухмерного зародыша. Для нашей простой кристаллической модели, например,

$$K_2 = \frac{2}{k} \left(\varphi - \frac{r_0}{a_2} \varphi \right).$$

Так как приближенно $\varphi = \frac{\lambda'}{3N}$ (λ' — теплота сублимации кристалла) и в первом приближении $\frac{r_0}{a_2} \varphi$ можно пренебречь, то, следовательно, $K_2 \sim \frac{\lambda'}{3}$. Вообще же можно утверждать, что K_2 должно быть меньше λ' .

1. Скорость полиморфных превращений

Скорость превращения друг в друга двух кристаллических полиморфных модификаций можно свести к скорости образования двухмерных зародышей. Однако определяя скорость кристаллизации из расплава, можно пренебречь энергетическим порогом, связанным с исчезновением жидкости, по сравнению с энергетическим порогом, связанным с образованием двухмерных зародышей на гранях растущего кристалла. Наоборот, при полиморфных превращениях в некоторых случаях совершенно необходимо учитывать энергетические скачки, связанные с распадом метастабильной модификации.

Пусть при температуре T , низшей, чем T_S , давление сублимации, стабильной при этой температуре модификации, равно p_∞ , а давление сублимации, метастабильной при этой температуре модификации p'_∞ (рис. 11). Тогда разность свободных энергий нестабильной и стабильной модификаций будет равна $RT \ln \frac{p'_\infty}{p_\infty}$. Вследствие

того, что обе фазы имеют кристаллическое строение, перенос вещества от одной твердой фазы к другой происходит не непосредственно, а через газовую фазу (хотя бы и двухмерную).

Рассмотрим прежде всего случай, когда обе эти модификации представлены в виде бесконечно больших кристаллов. В этом случае мерой скорости распада нестабильной модификации служит скорость образования «вогнутых» двухмерных зародышей (по Фольмеру Nohlkeime)³⁸ на поверхности этой модификации, а мерой

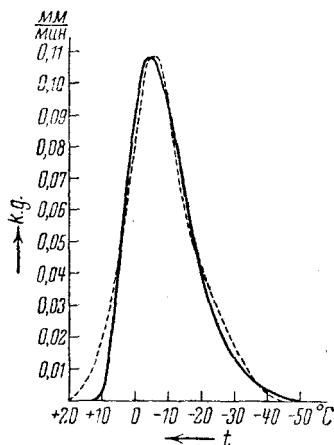


Рис. 12

скорости роста стабильной модификации служит скорость образования двухмерных зародышей на поверхности этой модификации путем конденсации газовой фазы. И та и другая скорости пропор-

циональны $e^{-\frac{W_2}{kT}}$, где W_2 — работа образования соответствующего двухмерного зародыша, которая сама обратно пропорциональна пересыщению, соответственно, недонасыщению, газовой фазы по отношению к давлению сублимации соответствующей модификации. Так как давление газа p , то мерой распада служит недонасыщение $\ln \frac{p}{p_\infty}$, а роста — пересыщение $\ln \frac{p}{p_\infty}$. На рис. 13 схематически

представлены скорость распада нестабильной при данной температуре модификации (кривая I) и скорость роста стабильной модификации (кривая II) в функции от давления газа в интервале от p'_∞ до p_∞ . Если давление равно p'_∞ , т. е. равно давлению сублимации нестабильной модификации, то пересыщение по отношению к стабильной модификации максимально в данном интервале и равно

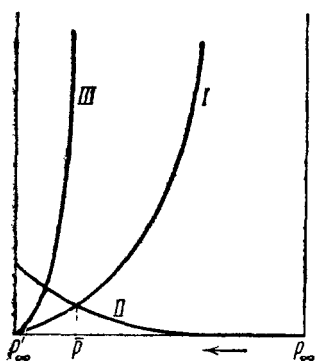


Рис. 13

$\ln \frac{p'_\infty}{p_\infty}$, а недонасыщение по отношению к нестабильной модификации равно нулю, т. е. $\ln \frac{p'_\infty}{p'_\infty} = 0$. Наоборот,

если давление газа равно давлению сублимации стабильной модификации p_∞ , то пересыщение по отношению к данной фазе равно нулю, т. е.

$\ln \frac{p_\infty}{p_\infty} = 0$, а недонасыщение по отношению к нестабильной модификации максимально в данном интервале и равно

$\ln \frac{p_\infty}{p'_\infty}$. В интервале давлений между p'_∞

и p_∞ одновременно присутствуют обе фазы модификации: уменьшение давления газа может произойти через рост стабильной модификации и, следовательно, не может сделаться меньше давления сублимации этой модификации, равного p_∞ . С другой стороны, увеличение давления газа может произойти через распад нестабильной модификации и, следовательно, не может быть больше давления сублимации данной модификации p'_∞ . Кроме того, можно утверждать, что при наибольшем возможном пересыщении (соответ-

ственно, недонасыщению) $\ln \frac{p_\infty}{p'_\infty}$ работа образования двухмерного зародыша на поверхности стабильной модификации путем конденсации газа всегда больше работы образования вогнутого двухмерного зародыша на поверхности нестабильной модификации при ее распаде. Это следует из соображений, изложенных при толковании остваль-

дова «правила ступеней». Вследствие этого максимальная скорость роста стабильной модификации в интервале от p'_∞ до p_∞ представлена на рис. 13 значительно меньшей, чем максимальная скорость распада нестабильной модификации в том же интервале давлений.

Механизм превращения в общих чертах таков. На поверхности стабильной модификации образуется двухмерный зародыш путем конденсации газа, заключенного между двумя достаточно большими слоями стабильной и нестабильной модификаций. Этот зародыш растет при данном пересыщении. При этом концентрация в газовой фазе быстро уменьшается, недонасыщение по отношению к нестабильной модификации увеличивается, а вместе с тем увеличивается и вероятность образования на ее поверхности вогнутого двухмерного зародыша. После образования такого зародыша верхний слой решетки нестабильной модификации разрушается, отчего снова увеличивается концентрация в газовой фазе. Вследствие этого пересыщение по отношению к стабильной модификации, а вместе с тем и вероятность образования двухмерных зародышей на ее поверхности снова возрастает и т. д. Отсюда видно, что давление в газовой фазе, заключенной между рассматриваемыми двумя модификациями, не будет постоянным, а будет изменяться в интервале давлений от p'_∞ до p_∞ около среднего значения $\bar{p}$, при котором скорость распада нестабильной модификации становится равной скорости роста стабильной модификации. Это равновесное давление определяется точкой пересечения кривых I и II. Колебания давления около значения $\bar{p}$ будут тем меньшими, чем больше абсолютное значение I при данном $\bar{p}$. С другой стороны, чем быстрее растет скорость распада нестабильной модификации с увеличением недонасыщения (кривая III рис. 13), тем больше $\bar{p}$ приближается к p'_∞ , т. е. к давлению сублимации нестабильной модификации, и тем более этот случай приближается к кристаллизации из расплава. К этому можно добавить, что вследствие колебания давления около $\bar{p}$ скорость превращения будет больше той, которая соответствует $\bar{p}$, и лежит между этой последней скоростью и максимальной скоростью роста стабильной модификации¹ (когда $\bar{p} = p'_\infty$, имеем случай кристаллизации из расплава, и скорость кристаллизации равна максимальной скорости роста в интервале от p'_∞ до p_∞).

Выведенное нами уравнение (31) справедливо как для скорости роста стабильной модификации

$$I = \frac{C_1}{\ln^2 \frac{p}{p'_\infty}} e^{-\frac{C_2}{T}} \cdot e^{-\frac{C_3}{T^2 \ln \frac{p}{p_\infty}}},$$

¹ Мы могли бы устранить колебания давления около $\bar{p}$, взяв, например, достаточно большей величину соответствующей фазы.

так и для скорости распада нестабильной модификации

$$I = \frac{C_1'}{\ln^2 \frac{p}{p_\infty}} e^{-\frac{C_2}{T}} \cdot e^{-\frac{C_3}{T^2 \ln \frac{p}{p_\infty}}}.$$

Тут переохлаждение ΔT заменено недонасыщением, соответственно, пересыщением, газовой фазы по отношению к соответствующей модификации.

Когда абсолютные значения I при $\bar{p}$ достаточно велики, то колебания p около среднего значения $\bar{p}$ малы, и в вышеприведенное уравнение можно подставить $\bar{p}$ вместо p . Значение $\bar{p}$ найдем из уравнения

$$I = \text{const } I'.$$

Из этого уравнения следует, что количество распадающейся в единицу времени нестабильной модификации при стационарном процессе должно быть равным количеству отлагающейся в единицу времени стабильной модификации. Подставив значение $\bar{p}$ в одно из вышеприведенных уравнений, можем всегда получить выражение для скорости полиморфных превращений.

Рассмотренный нами случай бесконечно больших кристаллов сам по себе не особенно важен. Однако вполне аналогичные соотношения получим для такой системы двух модификаций, в которой стабильная модификация включена частично или полностью в нестабильную модификацию, т. е. когда кристалл нестабильной модификации можно рассматривать, как вогнутый.

В частном случае, когда $\bar{p} \cong p'_\infty$, выражение для скорости полиморфного превращения становится тождественным с выражением для скорости кристаллизации из расплава (31), соответственно (31a). Таков вообще случай, когда нестабильная модификация гомеополярна и кристаллики ее конечны и выпуклы. В этом случае на поверхности нестабильной модификации всегда имеются строительные частицы, так же сильно связанные, как и в положении на половине кристалла³⁹, и при давлении, меньшем, чем p'_∞ (каким в сущности всегда будет давление газа в присутствии стабильной модификации), распад этой модификации происходит без каких бы то ни было энергетических порогов.

Когда нестабильная модификация гетерополярна, то и в случае конечных выпуклых кристаллов распад ее связан с энергетическими порогами, обусловленными разрушением рядов на ребрах кристалла⁴⁰.

3. Скорость рекристаллизации

Для полноты скажем несколько слов и относительно процессов рекристаллизации.

Принципиально рекристаллизация является одним из случаев полиморфных превращений: различно деформированные кристаллы можно рассматривать как разные модификации. Так как свободная энергия возрастает по мере увеличения деформации, то в случае различно деформированных кристаллов главным процессом будет рост слабо деформированных кристаллических зерен за счет сильно деформированных. Но этот процесс определяется скоростью образования двумерных зародышей и вполне аналогичен рассмотренному выше процессу полиморфных превращений.

Возможно, что при рекристаллизации играет некоторую роль и образование из деформированных кристаллов таких недеформированных, появление которых связано с образованием трехмерных зародышей. Этот случай рассмотрен Беккером⁴¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. physik. Chem. (B) **26**, 100, 1934; R. Kaischew u. I. N. Stranski, Z. physik. Chem., **26**, 114, 1934; I. N. Stranski u. R. Kaischew, Physik. Z., **36**, 393, 1935; Реферат И. Н. Странского на юбилейном Менделеевском съезде, прочитанный 14/IX 1934 г. Ленинграде.
2. I. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, Leipzig, 1892; I. Valen-
top, Ber. Sächs. Ges., **67**, 1, 1915, где частично изложены малодоступные работы Гиббса. Гиббс вывел термодинамически работу образования трехмерного зародыша и, кроме того, указал на то, что рост кристаллов следует разделить на два существенно различных этапа: образование нового слоя решетки и его рост. К тому же выводу пришли позже Volmer, Z. physik. Chem., **102**, 270, 1922; K. Spangenberg, Z. Krist., **59**, 383, 1923, 1924.
3. W. Kossel, Nachr. Gött. Ges., **1927**, 135; Leipziger Vorträge, **1928**, 1; P. Debye, Probleme der mod. Physik, Leipzig, 1928, последняя статья: Naturwiss., **18**, 901, 1930; I. N. Stranski, Z. physik. Chem., **136**, 259, 1928; (B) **11**, 342, 1931; (B) **17**, 127, 1932; Naturwiss., **19**, 689, 1931; I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. Krist., **78**, 373, 1931; I. N. Stranski u. L. Krastanow, Z. Krist., **83**, 155, 1932; I. N. Stranski, R. Kaischew, u. L. Krastanow, Z. Krist., **88**, 325, 1934; I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (A) **142**, 453, 1929; I. N. Stranski u. Kulieliew, Z. Physik. Chem. (A) **142**, 467, 1929; I. N. Stranski u. Z. C. Mutaftschiew, Z. Elektrochem., **35**, 393, 1929; Z. physik. Chem. (A) **150**, 135, 1930; I. N. Stranski, Z. Elektrochem., **36**, 25, 1930; Z. physik. Chem., Bodenst.-Festband, **230**, 1931; R. Kaischew u. L. Krastanow, Z. physik. Chem., (B) **23**, 158, 1933; И. Н. Странский, Ежегодник Соф. ун-в., физ.-мат. фак., **24**, 2, 297, 1927—1928; **25**, 2, 348, 1928—1929; **26**, 2, 1929—1930; **29**, 2, 1, 1932—1933.
4. I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **17**, 127, 1932.
5. M. Volmer u. A. Weber, Z. physik. Chem., **119**, 277, 1926; L. Farkas, Z. physik. Chem., **125**, 236, 1927; M. Volmer, Z. Elektrochem., **35**, 555, 1929; H. Brandes, Z. physik. Chem., **126**, 198, 1927; M. Volmer u. Marder, Z. physik. Chem. (A) **151**, 97, 1931; H. Brandes u. M. Volmer, Z. physik. Chem. (A) **155**, 466, 1931; M. Volmer u. W. Schultze, Z. physik. Chem. (A) **156**, 1, 1931; M. Volmer u. H. Flood, Z. physik. Chem. (A) **170**, 273, 1934; H. Flood, Z. physik. Chem. (A) **170**, 286, 1934; I. N. Stranski u. D. Totomanow, Naturwiss., **20**, 905, 1932; Z. physik. Chem. (A) **163**, 399, 1933.

6. I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **17**, 127, 1932, S. 153.
7. Особенно резко это мнение высказано Косселем (Kossel, Ann. d. Physik, **21**, 475, 1934). См. также дискуссию по этому поводу между Фольмером (M. Volmer, Ann. d. Physik, **23**, 44, 49, 1935) и Косселем (Kossel, *ibid.*, S. 47, 50).
8. I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. physik. Chem. (B) **26**, 100, 1934; R. Kaischew u. I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **26**, 114, 1934; I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. physik. Chem. (B) **26**, 312, 1934; R. Kaischew u. I. N. Stranski (B) **26**, 317, 1934; (A) **170**, 295, 1934; Ann. d. Physik, **23**, 330, 1935.
9. H. Brandes, Z. physik. Chem., **126**, 198, 1927.
10. I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. Krist., **73**, 380, 1931.
11. I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **17**, 127, 1932; там дано объяснение опытов Шпангенбергер (K. Spangenberg, Neues Jahrb. d. Mineral., Mögge-Festband A **57**, 1197, 1928) и Нейгауза (Neuhaus, Z. Krist., **68**, 15, 1929) над ростом сферически отшлифованных кристаллов NaCl.
12. W. Kossel, Nachr. Götting. Ges., **1927**, 135; И. Н. Странский Ежегодник Соф. универст., физ.-мат. фак., **24**, 2, 297, 1927—1928. I. N. Stranski, Z. physik. Chem., **136**, 259, 1928.
13. I. N. Stranski u. R. Kaischew, Physik. Z., **36**, 398, 1935; Ann. d. Physik, **23**, 330, 1935.
14. R. Kaischew, Z. Physik, **102**, 684, 1936.
15. O. Stern, Z. Elektrochem., **25**, 66, 1919.
16. R. Kaischew, Ann. d. Physik, **30**, 184, 1937.
17. R. Kaischew u. I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **26**, 114, 1934; I. N. Stranski u. R. Kaischew, Physik. Z., **36**, 395, 1935; Ann. d. Physik (5) **23**, 330, 1935; R. Kaischew, Z. Physik, **102**, 684, 1936.
18. R. Bloch, Th. Brings, u. W. Kuhn, Z. physik. Chem. (B) **12**, 415, 1931.
19. M. Volmer u. O. Schmidt, Z. physik. Chem. (B) **35**, 467, 1937.
20. I. N. Stranski, Ber. Wien Akad., **145**, 840, 1936.
21. I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. physik. Chem. (B) **26**, 108, 1934.
22. I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. physik. Chem. (B) **26**, 105, 1934; Physik. Z., **36**, 395, 1935.
23. R. Kaischew u. I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **26**, 320, 1934; Physik. Z., **36**, 400, 1935.
24. L. Farkas, Z. physik. Chem., **125**, 236, 1927; R. Kaischew u. I. N. Stranski, Z. physik. Chem., (B) **25**, 317, 1934.
25. К этому же результату можно прийти и другим путем; R. Becker u. W. Döring, Ann. d. Physik (5) **24**, 719, 1935.
26. P. Othmer, Z. anorg. Chem., **91**, 226, 1915.
27. R. Kaischew u. I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **26**, 317, 1934; (A) **170**, 295, 1934; I. N. Stranski u. R. Kaischew, Physik. Z., **36**, 393, 1935; См. также реферат на Менделеевском съезде в Ленинграде, 1934.
28. I. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, Leipzig, 1892.
29. M. Volmer u. A. Weber, Z. physik. Chem., **119**, 277, 1926; M. Volmer, Z. Elektrochem., **35**, 555, 1929; в частности об образовании двухмерных зародышей см. H. Brandes, Z. physik. Chem., **126**, 198, 1927; M. Volmer u. M. Marder, Z. physik. Chem. (A) **154**, 97, 1931; H. Brandes u. M. Volmer, Z. physik. Chem. (A) **155**, 466, 1931; M. Volmer u. W. Schultze, Z. physik. Chem. (A) **156**, 1, 1931.
30. M. Volmer, Z. Elektrochem., **35**, 555, 1929; W. Bayerl u. H. Flood, Naturwiss., **21**, 27, 1933; M. Volmer u. H. Flood, Z. physik. Chem. (A) **170**, 273, 1934; H. Flood, Z. physik. Chem. (A) **170**, 286, 1934.

31. I. N. Stranski, u. D. Totomanow, Naturwiss., **20**, 905, 1932;
Z. physik. Chem. (A) **163**, 399, 1933.
 32. L. Farkas, Z. physik. Chem., **125**, 236, 1927.
 33. Volmer, Z. Elektrochem., **35**, 557, 1929.
 34. I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. physik. Chem., (B) **26**, 100,
1934; R. Kaischew u. I. N. Stranski, Z. physik. Chem., (B) **26**, 114,
1934; I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. physik. Chem. (B) **26**, 312
1934; Physik. Z., **36**, 393, 1934.
 35. R. Kaischew u. I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **26**, 114,
1934; I. N. Stranski u. Kaischew, Physik. Z., **36**, 395, 1935.
 36. I. N. Stranski u. D. Totomanow, Naturwiss., **20**, 905, 1932;
Z. physik. Chem. (A) **163**, 399, 1933.
 37. Volmer u. Marder, Z. physik. Chem. (A), **154**, 97, 1931.
 38. H. Brandes, Z. physik. Chem. **125**, 198, 1927.
 39. I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **11**, 342, 1931; I. N. Stranski
u. R. Kaischew, Z. Krist., **78**, 373, 1931.
 40. I. N. Stranski u. K. Kaischew, Z. physik. Chem. (B) **26**, 108,
1934.
 41. R. Becker, Z. Techn. Phys., **7**, 547, 1926.
-