

УДК 548.51

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. П. КОВЕРДА, В. П. СКРИПОВ, Н. М. БОГДАНОВ

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ В АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ ВОДЫ И ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

(Представлено академиком В. Д. Садовским 17 V 1973)

Теория гомогенной нуклеации дает куполообразную зависимость частоты появления флуктуационных зародышей J_1 от переохлаждения $\Delta T = T_0 - T$ (T_0 — температура плавления). Форма купола (положение максимума, его высота) определяется соотношением между работой образования критического зародыша и энергией активации процесса присоединения молекул к зародышу. При малой энергии активации (например, у большинства металлов) максимуму J_1 соответствует переохлаждение $\Delta T_M \approx \approx 2T_0/3$ ⁽¹⁾. В аморфном состоянии при $\Delta T > 2T_0/3$ такие жидкости удаётся получить только конденсацией паров на поверхность, охлаждаемую жидким гелием ⁽²⁾.

Для жидкостей, у которых с понижением температуры наблюдается рост энергии активации E_A , максимум J_1 расположен при переохлаждении $\Delta T_M < 2T_0/3$. Некоторые из них можно получить в стеклообразном состоянии на низкотемпературной ветви купола осаждением паров в вакууме на поверхность, поддерживаемую при температуре жидкого азота.

Изучение кристаллизации аморфных пленок открывает новую возможность в исследовании зародышеобразования при очень глубоких переохлаждениях. Большая величина E_A при низких температурах приводит к существенному запаздыванию в установлении стационарной концентрации зародышевых агрегатов и к появлению заметного участка нестационарной нуклеации ⁽³⁾:

$$J_1^*(\tau) = J_1 \exp[-\tau/\tau_1]. \quad (1)$$

Здесь J_1 — стационарная частота зародышеобразования, τ_0 — время запаздывания ⁽³⁻⁶⁾

$$\tau_0 \approx (n \cdot 4/3) (h/kT) \exp[E_A/kT], \quad (2)$$

где n — число атомов в критическом зародыше. Можно попытаться подобрать такие условия, когда рост кристаллического центра из-за большой вязкости замедлен, а число флуктуационных зародышей в объеме V возрастает со временем очень быстро, поэтому процесс кристаллизации с некоторого момента времени будет определяться скоростью появления флуктуационных кристаллических зародышей даже при наличии готовых центров. Такой режим исследован при вскипании перегретых жидкостей ⁽⁷⁾ и назван ударным режимом фазового перехода.

Статистический анализ спонтанного зародышеобразования как случайного процесса позволяет связать наиболее вероятный момент появления первого флуктуационного центра τ_* с временем запаздывания τ_0 и стационарной частотой J_1 . В изотермических условиях

$$\tau_0/\tau_*^2 = J_1 V \exp[-\tau_0/\tau_*]. \quad (3)$$

В режиме непрерывного нагревания с постоянной скоростью \dot{T} температура T_x , при которой возникает первый кристаллический зародыш, связа-

на τ_0 и J_1 соотношением

$$\tau_0 T^2 \left[(d \ln \tau_0 / dT)_{T=T_x} \right]^2 = J_1 (T_x) V \exp \left[\tau_0 T (d \ln \tau_0 / dT)_{T=T_x} \right]. \quad (4)$$

Изучению кристаллизации аморфных конденсатов, главным образом воды, посвящено несколько работ с использованием калориметрической (⁸⁻¹⁰), рентгенографической и электронографической методик (^{9, 11, 12}).

В нашей работе изучение кинетики кристаллизации аморфных конденсатов проведено с целью установления возможности ударного режима

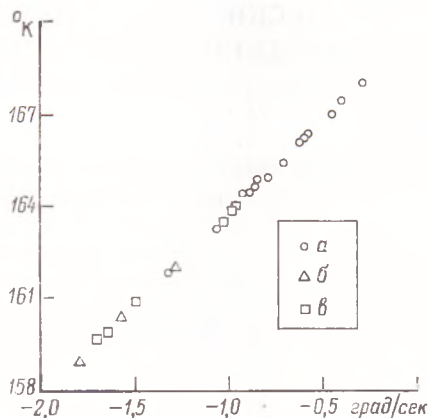


Рис. 1. Зависимость температуры кристаллизации аморфных пленок воды от скорости нагревания

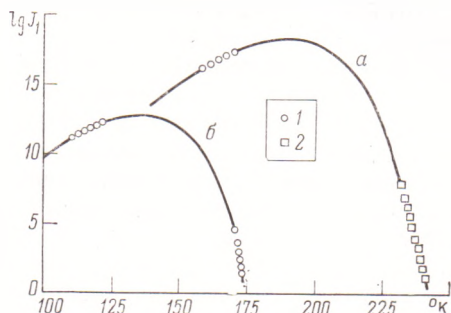


Рис. 2. Частота зародышеобразования в переохлажденной воде (а) и дихлорэтане (б). 1 — наши данные, 2 — данные (¹³) для воды

кристаллизации. Пленки аморфных веществ (вода, 1,2-дихлорэтан, хлороформ) получали конденсацией паров в вакууме на медную подложку, охлаждаемую жидким азотом. Для регистрации кристаллизационного тепла использовался метод дифференциального термического анализа. В основание подложки уложена обмотка нагревателя для регулирования температуры. Конструкция обеспечивала хороший теплоотвод от пленки в процессе конденсации. Неоднородность температурного поля на подложке не превышала $0,1^\circ$.

В первых же опытах с аморфными пленками воды, проведенными в режиме непрерывного нагревания со скоростью $0,25$ град/сек, был обнаружен хорошо воспроизводимый резкий скачок температуры вблизи 166°K . С этой скоростью было проведено свыше 70 измерений для пленок разной толщины и осажденных при разных температурах. Положение температурного скачка воспроизводилось с точностью $0,5^\circ$ независимо от толщины пленки и скорости осаждения, если конденсация проводилась при 80°K . В опытах с пленками, полученными при более высоких температурах подложки, медленное выделение тепла обнаруживалось, начиная со 145°K , но процесс кристаллизации заканчивался все же резким скачком температуры при 166°K . Дальнейшее повышение температуры конденсации ($\sim 140^\circ \text{K}$) привело к исчезновению теплового пика.

Для изучения влияния скорости нагревания на температуру кристаллизации использовали пленки толщиной $100-150 \mu$, осаждаемые при температуре 80°K со скоростью $300 \mu/\text{час}$. Результаты опытов для воды представлены на рис. 1, а (б — данные работы (⁸)).

Поставлены также опыты по измерению времени ожидания τ теплового сигнала в изотермических условиях. Для этого случая можно ввести эффективную скорость нагревания $\dot{T}_{\text{эф}} = -1/(\tau d \ln \tau_0 / dT)_x$ и сопоставить полученные данные (рис. 1, в) с результатами для режима непрерывного нагревания.

Подобные явления резкой кристаллизации в узком температурном интервале наблюдались на аморфных пленках 1,2-дихлорэтана и хлороформа.

Сравнение экспериментальных результатов с теорией нестационарного зародышеобразования свидетельствует в пользу того, что наблюдался ударный режим кристаллизации, т.е. кристаллизация происходила в основном на зародышах флуктуационного происхождения. Хорошая воспроизводимость температурных скачков в режиме непрерывного нагревания объясняется быстрым нарастанием числа флуктуационных центров с повышением температуры. При нагревании образца число центров от 1 до 10^4 возрастает очень быстро (в интервале $0,5-0,6^\circ$). Поэтому положение температурного скачка можно с хорошей точностью отнести к T_x и использовать

Т а б л и ц а 1

Вода				1,2-Дихлорэтан				Хлороформ			
$T, ^\circ\text{K}$	$\lg \tau_0$ (сек)	$E_A \cdot 10^{13}$ эрг	$\lg \eta$ (пз)	$T, ^\circ\text{K}$	$\lg \tau_0$ (сек)	$E_A \cdot 10^{13}$ эрг	$\lg \eta$ (пз)	$T, ^\circ\text{K}$	$\lg \tau_0$ (сек)	$E_A \cdot 10^{13}$ эрг	$\lg \eta$ (пз)
160	3,6	7,42	9,2	110	3,1	4,94	10,5	94	2,3	2,35	8,9
165	2,7	7,18	8,3	115	2,3	4,86	9,7	96	1,8	2,22	8,5
170	1,8	6,93	7,5	120	1,5	4,73	8,9	98	1,3	2,10	8,0

формулы (3), (4) для описания ударного режима. Поскольку определяющим параметром в (3), (4) является τ_0 , можно использовать экспериментальные данные для оценки времени запаздывания, энергии активации, коэффициентов вязкости и самодиффузии. Для этого в качестве первого приближения в выражения (3) и (4) подставляли стационарную частоту J_1 , экстраполированную из данных по переохлаждению маленьких капель. Из выражения (2) по найденному τ_0 вычисляется энергия активации и уточняется величина J_1 при условии неизменности работы образования критического зародыша. Методом последовательных приближений находят значения τ_0 , E_A и J_1 . Для таких расчетов необходимо знать величину поверхностного натяжения на границе кристалл — жидкость. Для воды эта величина взята из работы ⁽¹³⁾, для хлороформа — из ⁽¹⁴⁾, для дихлорэтана были поставлены опыты по переохлаждению малых объемов. По методике ⁽¹³⁾ определена частота зародышеобразования в интервале $10^2 - 10^5 \text{ см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$ при температурах $170-175^\circ \text{K}$. Поверхностное натяжение дихлорэтана, вычисленное в предположении гомогенного зародышеобразования, равно $21,6 \text{ эрг/см}^2$. В табл. 1 приведены результаты расчета времени запаздывания, энергии активации и вязкости в аморфной воде *, дихлорэтано и хлороформе. Кристаллизация пленок происходила выше температуры стеклования этих веществ.

На рис. 2 приведена частота зародышеобразования в переохлажденных воде и дихлорэтано. Теория гомогенной нуклеации хорошо объясняет результаты опытов не только при переохлаждении жидких образцов, но и при кристаллизации аморфных пленок.

Ударный режим кристаллизации реализуется, если в условиях большой вязкости стационарная частота зародышеобразования достаточно велика. Такие условия не выполняются для органических жидкостей, склонных к стеклованию (например, толуол, спирты, эфиры). При отогревании аморфных пленок кристаллизация в этих веществах происходит только за счет роста немногочисленных готовых центров.

Отдел физико-технических проблем
Уральского научного центра
Академии наук СССР

Поступило
14 V 1973

Уральский политехнический институт
Свердловск

* Расчеты проведены для зарождения гексагонального льда. Если аморфная вода кристаллизуется в кубическую фазу ^(9, 11, 12), то возможно небольшое систематическое отклонение от указанных величин.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. К. Холломон, Д. Тарнбалл, Сборн. Успехи физики металлов, **1**, М 1956, стр. 304. ² К. Н. Berndt, J. Vacuum Sci. and Techn., **7**, 385 (1970). ³ Я. Зельдович, ЖЭТФ, **12**, 525 (1942). ⁴ R. F. Probststein, J. Chem. Phys., **19**, 62 (1951). ⁵ F. C. Collins, Zs. Electrochem., **59**, 404 (1955). ⁶ В. К. Chakraborty, Coll. int. Centre nat. rech. Sci., **152**, 373 (1965). ⁷ В. П. Скрипов, Метастабильная жидкость, «Наука», 1972. ⁸ H. J. Nordwall, L. A. K. Staveley, Trans. Faraday Soc., **52**, 1062 (1956). ⁹ R. H. Beament, H. Chihara, J. A. Morrison, J. Chem. Phys., **34**, 1456 (1961). ¹⁰ J. A. McMillan, S. C. Los, Nature, **206**, 806 (1962). ¹¹ F. V. Shallcross, G. B. Carpenter, J. Chem. Phys., **26**, 782 (1957). ¹² L. C. Dowell, A. P. Rinfret, Nature, **188**, 1144 (1960). ¹³ Г. Т. Буторин, В. П. Скрипов, Кристаллография, **17**, 379 (1972). ¹⁴ H. J. Nordwall, L. A. K. Staveley J. Chem. Soc., 1954, 224.