

# К ТЕОРИИ ДВУМЕРНОГО ГОМОГЕННОГО ЗАРОЖДЕНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ НА ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ ГРЯНЯХ КРИСТАЛЛОВ, РАСТУЩИХ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

*М. С. Вещунов\**

*Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук (ИБРАЭ РАН)  
115191, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 26 апреля 2021 г.,  
после переработки 26 апреля 2021 г.  
Принята к публикации 30 мая 2021 г.

Критически проанализирована и уточнена традиционная теория двумерного гомогенного зародышеобразования на плоских плотноупакованных гранях бездислокационного кристалла, растущего из пара. Разработан более последовательный подход к проблеме зародышеобразования, основанный на диффузионной теории роста одиночного зародыша на плоской грани, путем распространения теории Зельдовича на двумерный случай. Это приводит к значительному снижению (в  $10^2$ – $10^3$  раз) неравновесного фактора Зельдовича.

DOI: 10.31857/S0044451021100084

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с теорией Косселя [1], при росте плоских плотноупакованных поверхностей бездислокационного кристалла из пара конденсация происходит путем последовательного роста монослоев на поверхности кристалла; а образование таких монослоев может происходить в результате двумерного гомогенного зародышеобразования. Процесс образования двумерных зародышей в форме диска на кристаллической грани исследовался в соответствии с общей теорией зародышеобразования [2–4] в работе [5]. Согласно этой теории, после исчезновения вицинальных (ступенчатых) граней с высокими индексами на начальной стадии роста кристалл будет продолжать расти путем двумерного зарождения новых молекулярных слоев на гранях плотнейшей упаковки (см. рисунок). Как и при любом зародышеобразовании, вероятность образования двумерных зародышей является очень чувствительной функцией пересыщения паровой фазы (с парциальным давлением  $p$ ) и экспоненциально мала вблизи точки насыщения (с парциальным давлением  $p_0$ ).

Аналогичный подход был применен в работах [6, 7] к рассмотрению выпадения зародышей в пере-



Зародыши в форме диска моноатомной толщины и адатом на плоской грани кристалла

сыщенном твердом растворе путем диффузии атомов примеси, конденсирующихся в зародышах новой фазы. В этой теории скорость конденсации атомов определялась энергией активации диффузии и средней концентрацией атомов в сплаве, по аналогии с зарождением капель в паре. Однако Кабрера и Бартон [8] отметили, что это предположение не совсем верно, поскольку предполагает однородность пересыщения по всему объему, которая нарушается в случае диффузионного массопереноса.

Классическая теория зародышеобразования [2–5], в которой предполагается, что зародыши новой фазы критического размера находятся в равновесии с исходной фазой, дает выражение для скорости нуклеации

$$\dot{N} = N^* \omega^* \quad (1)$$

Здесь  $\omega^*$  — частота присоединения атомов к критическим зародышам,  $N^*$  — концентрация зародышей

\* E-mail: vms@ibrae.ac.ru

критического радиуса  $r^*$ , вычисленная в [3] как

$$N^* = \bar{n} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $\bar{n}$  — концентрация молекул пара (мономеров) в газовой фазе (с парциальным давлением  $p$ ),  $\Delta G^*$  — свободная энергия образования критического зародыша. Зельдович [9] уточнил эту теорию, учитывая неравновесность критических зародышей, приводящую к появлению дополнительного множителя  $Z$ , так называемого фактора Зельдовича, в выражении для скорости зарождения:

$$\dot{N} = ZN^*\omega^*. \quad (3)$$

Двумерная теория скорости зародышеобразования была разработана Паундом [10] (см. также [11]), который модифицировал классическое выражение (2) для  $N^*$ , рассматривая  $\bar{n}$  как концентрацию адсорбированных атомов (адатомов) на поверхности кристалла, находящихся в равновесии с паровой фазой, а

$$\Delta G^* \approx \pi \varepsilon r^* = \frac{\pi \varepsilon^2 s'}{kT \ln \alpha}$$

определял как свободную энергию образования критического дискообразного зародыша (мономолекулярной высоты  $l_0$ ) на поверхности, где  $\varepsilon$  — энергия на единицу длины края мономолекулярной ступени,  $s' \approx l_0^2$  — удельная площадь поверхности, приходящаяся на один адатом,

$$\alpha = \frac{p}{p_0} = \frac{\bar{n}}{n_0}$$

— коэффициент насыщения (см. также разд. 2).

В этой теории

$$\omega^* \approx \frac{1}{4} n 2\pi r^* l_0$$

— частота, с которой адатомы присоединяются к критическому зародышу, определяемая произведением количества адатомов, расположенных в ближайшей окрестности к зародышу,  $\approx 2n\pi r^* l_0$ , и частоты их скачков по поверхности,

$$\nu \approx \nu_s \exp\left(-\frac{\Delta G_{sd}}{kT}\right),$$

умноженным на вероятность скачка в направлении критического зародыша, равную 1/4. Здесь  $\nu_s$  — частота колебаний адатомов, а величина  $G_{sd}$  предполагается равной энергии активации поверхностной диффузии; таким образом, с учетом выражения для коэффициента диффузии поверхности,

$$D_s \approx \frac{1}{4} l_{0s}^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_{sd}}{kT}\right),$$

выражение для  $\omega^*$  принимает вид

$$\omega^* \approx 2\pi r^* \bar{n} D_s l_0^{-1}. \quad (4)$$

В дальнейшем этот подход был усовершенствован Хирсом [12], который рассчитал фактор Зельдовича для дискообразного зародыша на поверхности в рамках общего подхода Паунда [10] как

$$Z = \left(\frac{\Delta G^*}{4\pi kT i^{*2}}\right)^{1/2}, \quad (5)$$

где

$$i^* \approx \frac{\pi r^{*2}}{s'}$$

— число адатомов в критическом зародыше, и оценил его как  $Z \cong 10^{-2}$ . Суперпозиция уравнений (2)–(5) приводит к выражению

$$\dot{N} \approx s' \frac{D_s}{l_0} \bar{n}^2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{r^* kT}} \exp\left(-\frac{\pi \varepsilon r^*}{kT}\right). \quad (6)$$

По аналогии с рассмотрением в [6, 7] трехмерного зародышеобразования в твердом растворе при конденсации атомов примеси, Паунд и Хирс предполагали равномерное распределение адатомов по поверхности, что с точки зрения [8] является ошибочным в случае существования поверхностной диффузии. Действительно, в терминах числа Кнудсена,  $\text{Kn} = \lambda/r$  (где  $\lambda$  — длина свободного пробега мономеров, или средняя длина скачка,  $r$  — радиус зародыша), этот подход соответствует свободномолекулярному режиму,  $\text{Kn} \gg 1$ , и может быть хорошо обоснован для классической задачи конденсации зародышей из пара.

Однако в случае решеточной диффузии в кристалле или по поверхности кристалла, когда  $\lambda \approx l_0$ , справедливым оказывается противоположное неравенство,  $\text{Kn} \approx l_0/r \ll 1$ , что соответствует «континуальному», или диффузионному, режиму массопереноса. В этом случае диффузионный профиль концентрации адатомов вокруг зародыша имеет характерный размер  $x_s = (D_s \tau_s)^{1/2}$ , определяемый как среднеквадратичное смещение адатома за время его средней жизни  $\tau_s$  на поверхности перед испарением с поверхности ([8]; см. также ниже). Соответственно, подход Паунда–Хирса [10, 12] для зарождения на грани кристалла, основанный на предположении о равномерном распределении адатомов на поверхности, становится справедливым лишь в пределе  $x_s \sim l_0$ , когда диффузионные профили исчезают.

Следовательно, в этом случае рост одиночного зародыша на плоской грани контролируется поверхностным диффузионным переносом адатомов, связанным с неоднородным распределением адатомов

вокруг зародыша,  $n(r)$ , и вычисляемым в рамках модели Кабреры и Бартона [8] (см. также [13]). Следует заметить, что при решении задачи диффузии адатомов к растущему зародышу проблема зародышеобразования рассматривалась в работе [8] лишь на качественном уровне.

Легко понять, что реализация предложенного в [8, 13] механизма роста зародышей, адекватно учитывающего диффузионный перенос адатомов к растущему зародышу, должна существенно снизить скорость нуклеации по сравнению с упрощенным подходом [10–12]. В частности, это позволяет предположить, что фактор Зельдовича, входящий в (3), может быть значительно переоценен в рамках традиционного подхода и, следовательно, должен быть пересчитан с использованием диффузионного механизма роста зародышей.

## 2. СКОРОСТЬ НУКЛЕАЦИИ

Для корректного рассмотрения зародышеобразования в пересыщенном твердом растворе (первоначально исследованном в [6, 7]) Ландау и Лифшиц [14] применили теорию Зельдовича [9] к механизму образования зародышей, который адекватно учитывает диффузионный перенос атомов к растущему ядру. Модификация теории [9, 14] применительно к двумерному зарождению на поверхности грани может быть осуществлена следующим образом.

Минимальная работа, необходимая для образования круглого зародыша (террасы) радиусом  $a$ , составляет

$$R_{min}(a) = -\frac{\pi a^2}{s'}(\mu - \mu') + 2\pi a\varepsilon, \quad (7)$$

где  $\varepsilon$  — энергия на единицу длины края террасы,  $s' \approx l_0^2$  — удельная площадь адатома,  $\Delta\mu = \mu - \mu'$  — разность химических потенциалов в двух фазах адатомов (поверхностный решеточный газ и плотный монокристаллический слой соответственно). Критический радиус зародыша, который дает экстремум для  $R_{min}$  в случае  $\Delta\mu > 0$ , равен

$$a_{cr} = \frac{\varepsilon s'}{\Delta\mu} = \frac{\varepsilon s'}{kT \ln\left(\frac{\bar{n}}{n_{0\infty}}\right)} = \frac{\varepsilon s'}{kT \ln \alpha}, \quad (8)$$

где  $\bar{n}$  и  $n_{0\infty}$  — соответственно средняя (вдали от зародыша) и равновесная (вблизи зародыша бесконечного радиуса) концентрации адатомов,  $\alpha$  — коэффициент насыщения, определяемый как

$$\alpha = \frac{\bar{n}}{n_{0\infty}} = \frac{p}{p_0} \geq 1,$$

$p$  — фактическое парциальное давление пара,  $p_0$  — значение насыщения.

В этих обозначениях минимальная работа принимает вид

$$R_{min}(a) = \pi a_{cr}\varepsilon - \frac{\pi\varepsilon}{a_{cr}}(a - a_{cr})^2, \quad (9)$$

при этом равновесное число  $N(n)$  (на единицу площади) зародышей с  $n$  адатомами,  $n \gg 1$ , оценивается (см. Приложение) как

$$N(n) \approx n_{0\infty} \exp\left(-\frac{R_{min}}{kT}\right). \quad (10)$$

Функция равновесного распределения зародышей по размерам  $f_0(a) da$ , определяемая как количество зародышей в диапазоне размеров от  $a$  до  $a + da$ , может быть пересчитана из уравнения (10) как

$$f_0(a) da = N(i) di = N\left(i = \frac{\pi a^2}{s'}\right) \frac{2\pi a da}{s'},$$

и, таким образом, принимает вид

$$f_0(a) = f_0(a_{cr}) \frac{a}{a_{cr}} \exp\left(\frac{\pi\varepsilon}{kT a_{cr}}(a - a_{cr})^2\right). \quad (11)$$

Здесь

$$f_0(a_{cr}) \approx \frac{2\pi a_{cr}}{s'} n_{0\infty} \exp\left(-\frac{\pi\varepsilon a_{cr}}{kT}\right). \quad (12)$$

Используя эту функцию, скорость генерации критических зародышей (на единицу площади) можно рассчитать как [14]

$$\dot{N} = \left(\int_0^\infty \frac{da}{f_0(a) B(a)}\right)^{-1}, \quad (13)$$

где

$$B(a) = -\frac{kT}{R'_{min}(a)} \left(\frac{da}{dt}\right)_{macro}$$

и

$$R'_{min}(a) = -\frac{2\pi\varepsilon}{a_{cr}}(a - a_{cr}).$$

Скорость роста двумерного зародыша, контролируемая уравнением поверхностной диффузии адатомов, в терминах безразмерной концентрации

$$\psi(r) = \frac{\bar{n} - n(r)}{n_{0\infty}} = \alpha - \alpha(r)$$

принимает вид

$$x_s^2 \nabla^2 \psi(r) = \psi(r),$$

где

$$x_s = (D_s \tau_s)^{1/2}$$

— диффузионная длина [8, 13]. Решение этого уравнения

$$\psi(r) = \psi(a) \frac{I_0\left(\frac{r}{x_s}\right)}{I_0\left(\frac{a}{x_s}\right)}, \quad r < a,$$

$$\psi(r) = \psi(a) \frac{K_0\left(\frac{r}{x_s}\right)}{K_0\left(\frac{a}{x_s}\right)}, \quad r > a,$$

с равновесным граничным условием

$$n(a) = n_{0a} = n_{0\infty} \exp\left(\frac{\varepsilon s'}{akT}\right)$$

определяет диффузионный поток к краю зародыша,

$$J_s = -2\pi r D_s \frac{dn}{dr} \Big|_{r=a+0} + 2\pi r D_s \frac{dn}{dr} \Big|_{r=a-0} =$$

$$= -\frac{2\pi D_s n_{0\infty} \psi(a)}{K_0\left(\frac{a}{x_s}\right) I_0\left(\frac{a}{x_s}\right)},$$

и скорость роста закритического («макро») зародыша,

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{macro} = \frac{s' 2\pi D_s n_{0\infty} \psi(a)}{2\pi a K_0\left(\frac{a}{x_s}\right) I_0\left(\frac{a}{x_s}\right)} =$$

$$= \frac{s' D_s}{a K_0\left(\frac{a}{x_s}\right) I_0\left(\frac{a}{x_s}\right)} (\bar{n} - n_{0\infty}) \frac{a - a_{cr}}{a},$$

или при  $a/x_s \gg 1$

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{macro} \approx \frac{2s' D_s}{x_s} (\bar{n} - n_{0\infty}) \frac{a - a_{cr}}{a}. \quad (14)$$

Интегрирование уравнения (13), в пренебрежении гораздо более медленной зависимостью от  $a$  предэкспоненциального множителя, в рассматриваемом двумерном случае приводит к выражению

$$\dot{N} \approx B(a_{cr}) f_0(a_{cr}) \times$$

$$\times \left( \int_0^\infty \exp\left[-\left(\frac{\pi\varepsilon}{kT a_{cr}} (a - a_{cr})^2\right)\right] da \right)^{-1} \approx$$

$$\approx \frac{\alpha - 1}{\ln \alpha} 2s' \frac{D_s}{x_s} n_{0\infty}^2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{a_{cr} kT}} \exp\left(-\frac{\pi\varepsilon a_{cr}}{kT}\right), \quad (15)$$

или в пределе  $\alpha \approx 1$ , соответствующем

$$n_{0\infty} \approx \bar{n}$$

и

$$\frac{\alpha - 1}{\ln \alpha} \approx 1,$$

сводится к выражению

$$\dot{N} \approx 2s' \frac{D_s}{x_s} n_{0\infty}^2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{a_{cr} kT}} \exp\left(-\frac{\pi\varepsilon a_{cr}}{kT}\right). \quad (16)$$

Сравнивая этот результат с формулой (6), введенной Хирсом [10], можно видеть, что при диффузионном подходе в (16) возникает дополнительный множитель  $2l_0/x_s$ , который в [13] оценивался как  $10^{-2}$ – $10^{-3}$ . Это подтверждает сделанное выше предположение, что входящий в уравнение (3) фактор Зельдовича, вычисленный в [10] как

$$Z = \frac{kT}{2\pi\varepsilon l_0} (\ln \alpha)^{3/2} \cong 10^{-2},$$

был переоценен в  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  раз и в итоге составляет

$$Z = \frac{kT}{2\pi\varepsilon x_s} (\ln \alpha)^{3/2} \approx 10^{-4}$$
– $10^{-5}$ .

### 3. СКОРОСТЬ РОСТА ПРИ МАЛОМ ПЕРЕСЫЩЕНИИ

При малом пересыщении,  $\alpha \approx 1$ , временем роста критического зародыша (до образования монослоя) можно пренебречь по сравнению с обратной скоростью его генерации  $\dot{N}^{-1}$ , определяемой уравнением (16), которая в этом (так называемом «моноядерном») случае и определяет скорость перемещения грани,

$$u_f = \dot{N} S l_0 \approx 2\pi D_s L^2 s' \frac{l_0}{x_s} n_{0\infty}^2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{a_{cr} kT}} \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{\pi\varepsilon a_{cr}}{kT}\right), \quad (17)$$

где  $S \approx \pi L^2$  — площадь грани.

Подставляя (8) в (17), получаем явную зависимость скорости роста от степени насыщения, которую можно использовать для сравнения с измерениями,

$$u_f \approx 2\pi D_s L^2 s' \frac{l_0}{x_s} n_{0\infty}^2 \sqrt{\frac{\ln \alpha}{s'}} \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{\pi\varepsilon^2}{(kT)^2} \frac{s'}{\ln \alpha}\right) \approx 2\pi D_s L^2 \frac{s'}{x_s} n_{0\infty}^2 \sqrt{\ln \alpha} \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{\pi\varepsilon^2}{(kT)^2} \frac{s'}{\ln \alpha}\right). \quad (18)$$

Аналогичная попытка расчета скоростей зарождения и роста граней в рамках диффузионного подхода была предпринята в работе [15]. Однако альтернативный, упрощенный метод расчета привел к ошибочному предсказанию зависимости скорости роста от степени насыщения  $\alpha$  (которая впоследствии была использована в работе [16] для интерпретации экспериментальных наблюдений). А именно, по сравнению с уравнениями (15) и (18) в [15] был получен дополнительный множитель  $\ln \alpha$ , который стремится к 0 при  $\alpha \rightarrow 1$  и, таким образом, значительно снижает скорости зародышеобразования и роста грани вблизи точки насыщения. В результате полученное соотношение для скорости зародышеобразования не сходилась к классическому выражению (6) в пределе  $x_s \sim l_0$  (когда диффузионный профиль вокруг ядра исчезает, см. разд. 1). Кроме того, следуя модифицированной теории Паунда – Хирса [11] (см. Приложение), в расчетах [15] был опущен фактор  $\bar{n}s' \ll 1$ , происходящий из определения (2); это может частично компенсировать лишний множитель  $\ln \alpha \ll 1$  в пределе  $\alpha \rightarrow 1$ , но при этом будет сильно завышать скорость нуклеации при больших пересыщениях.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Критически проанализирована и уточнена классическая теория [10–12] гомогенного образования двумерных зародышей на плоских плотноупакованных гранях бездислокационного кристалла, растущего из пара. В частности, было показано, что подход Паунда – Хирса [10–12] для определения скорости зародышеобразования на грани кристалла, основанный на предположении об однородном распределении адатомов вокруг ядра, оказывается справедливым лишь в пределе  $x_s \sim l_0$ , где  $x_s$  — диффузионная длина,  $l_0$  — постоянная решетки. Однако этот предел вряд ли может быть достигнут в реальном случае роста кристалла из паровой фазы (с типичным значением  $x_s/l_0 \sim 10^2\text{--}10^3$  [13]).

Соответственно, более последовательный подход к проблеме зародышеобразования, основанный на диффузионной теории роста одиночного зародыша на плоской грани [8, 13], был развит в настоящей статье путем распространения формализма Зельдовича [9, 14] на двумерный случай. В результате показано, что скорость нуклеации, рассчитанная Хирсом [10], была занижена на дополнительный множитель  $l_0/x_s$ , что можно интерпретировать как значительное завышение (в  $10^2\text{--}10^3$  раз) неравновесного фак-

тора Зельдовича (входящего в выражение для скорости нуклеации (1) и оцениваемого в традиционном подходе как  $Z \cong 10^{-2}$ ). Этот результат становится существенным для анализа экспериментальных измерений скорости роста кристаллов вблизи точки насыщения [16].

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

Для зародышеобразования в газовой фазе равновесное число ядер  $N_i$  (состоящих из  $i$  мономеров) рассчитывалось в работе [3] в терминах химического равновесия,  $iC_1 \leftrightarrow C_i$ , между мономерами и критическими зародышами, рассматриваемыми как смесь двух идеальных газов  $C_i$  и  $C_1$ , в виде

$$i\mu_1 = \mu_i, \tag{A.1}$$

где  $\mu_{1,i}$  — химические потенциалы двух компонент (соответственно  $C_1$  и  $C_i$ ).

Для зародышеобразования в кристаллической решетке (3d или 2d) условие равновесия между мономерами и кластерами,  $C_1$  и  $C_i$ , распределенными по кристаллической решетке (а не в газовой фазе), следует уточнить. Из-за их взаимодействий (столкновений) термодинамические потенциалы системы не равны сумме термодинамических потенциалов для каждого компонента, и свободная энергия Гиббса может быть вычислена аналогично рассмотренному в [17] случаю слабого раствора следующим образом.

Пусть  $\Phi_0(P, T, N) = N_1\mu_0(P, T)$  — свободная энергия Гиббса решеточного газа мономеров («растворителя»), где  $\mu_0(P, T)$  — химический потенциал мономеров, а  $N_1$  — их количество. Пусть  $\alpha$  обозначает небольшое изменение, которое произошло бы в свободной энергии при добавлении в растворитель одного кластера («растворенной молекулы»). Из-за взаимодействий кластеров с мономерами (например, в результате пермутаций (перестановок) мономеров между кластерами, рассмотренных в [18]) это значение следует рассматривать как функцию от  $N_1$ , т. е.  $\alpha = \alpha(P, T, N_1)$ . Благодаря тому, что  $N_i \ll N_1$ , взаимодействиями между кластерами можно пренебречь и, таким образом, свободная энергия системы принимает вид

$$\Phi = N_1\mu_0(P, T) + N_i\alpha(P, T, N_1) + kT \ln(N_i!), \tag{A.2}$$

где последнее слагаемое учитывает идентичность всех кластеров одного сорта  $i$ . Это выражение в точности совпадает со свободной энергией слабого раствора, что приводит к следующим выражениям, по-



лученным в [17]: для химического потенциала растворителя

$$\mu_1 = \mu_0 - kTc_i \approx \mu_0, \quad (\text{A.3})$$

где

$$c_i = \frac{N_i}{N_1 + N_i} \approx \frac{N_i}{N_1} \ll 1,$$

и растворенного вещества

$$\mu_i = kT \ln c_i + \psi_i, \quad (\text{A.4})$$

где  $\psi_i$  представляет собой свободную энергию («локализованного») кластера, а логарифмический член  $kT \ln c_i$  учитывает случайное распределение («делокализацию») кластеров в растворенном веществе. В результате закон действующих масс, полученный из условия равновесия (A.1), принимает вид

$$c_i \approx \frac{N_i}{N_1} = K(T) \quad (\text{A.5})$$

с константой равновесия

$$K_i(T) = \exp\left(-\frac{\psi_i - i\mu_0}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{kT}\right), \quad (\text{A.6})$$

где

$$\Delta G_i = R_{min}(a)$$

— свободная энергия (или минимальная работа) образования (локализованного) кластера радиуса

$$a = \left(\frac{is'}{\pi}\right)^{1/2},$$

так что

$$c_i = c_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{kT}\right). \quad (\text{A.7})$$

Если концентрации других кластеров  $C_k$  с  $k \neq i$  также малы,  $c_k \ll 1$ , их вклады в полную свободную энергию системы линейны и, таким образом, их концентрации подчиняются соотношениям, подобным уравнению (A.7).

Как отмечено в [14], термодинамическое рассмотрение функции распределения зародышей по размерам справедливо только в применении к полному статистическому равновесию и, таким образом, может быть расширено для приближенного рассмотрения неравновесных (метастабильных) систем только в небольшой окрестности состояния равновесия (насыщения), т. е. при

$$\alpha = \frac{P}{P_0} \approx 1.$$

В этом пределе концентрация мономеров близка к их равновесной (насыщенной) концентрации,

$$c_1 = \frac{n_{0\infty}}{\alpha} \approx n_{0\infty},$$

что приводит к формуле (10),

$$c_i \approx n_{0\infty} \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{kT}\right). \quad (\text{A.8})$$

В последующих после [10, 12] статьях Хирс и Паунд модифицировали уравнение (A.7), полагая, что при выводе этого уравнения мономеры и кластеры рассматривались как локализованные (см., например, [11]). По этой причине они ошибочно добавили к свободной энергии образования кластеров  $\Delta G_i$  статистический член, отвечающий за «делокализацию» кластеров по поверхности, что в конечном итоге привело к дополнительному коэффициенту  $N_0/N_1$  ( $N_0$  — число узлов в поверхностной решетке) или замене  $c_1$  на 1 в уравнении (A.7). Таким образом, в модифицированном подходе эффект делокализации кластеров учитывался дважды (первый раз в уравнении (A.4)), что привело к сильному завышению окончательного результата в  $N_0/N_1$  раз.

Чтобы избежать этого недоразумения и дополнительно обосновать (A.8), этот результат может быть независимо подтвержден в кинетическом подходе, который был использован в работе [3] для рассмотрения неравновесных концентраций кластеров в приближении Фоккера–Планка (приводящего к возникновению фактора Зельдовича [9]). Для расчета равновесного распределения кластеров по размерам этот подход можно свести к рассмотрению нулевого потока в «пространстве размеров»,  $J = 0$  (вместо ненулевого постоянного потока в неравновесном стационарном случае [3]). В этом пределе роста кластеров не происходит, поскольку скорости образования и распада кластеров любого размера равны, что в терминах модели Хирса [12], представленной в разд. 1, принимает вид

$$J = J_+ - J_- = \omega_{i-1}c_{i-1} - \omega'_i c_i = 0, \quad (\text{A.9})$$

где  $J_+$  — поток мономеров, конденсирующихся на кластерах  $C_{i-1}$ ,  $J_-$  — поток испарения из кластеров  $C_i$ . Как отмечено в работе [12], поток испарения из кластера равен потоку атомов, конденсирующихся в кластер из популяции мономеров, находящихся в равновесии с кластером, и, таким образом,

$$\omega'_i = \omega_i \frac{n_{0a}}{n},$$

где

$$n_{0a} = n_{0\infty} \exp\left(\frac{\varepsilon s'}{akT}\right)$$

(см. обозначения в разд. 2), и с достаточной точностью  $\omega_i \approx \omega_{i-1}$ . Таким образом, из уравнения (A.9) получаем

$$\begin{aligned} \frac{c_{i-1}}{c_i} &= \frac{P_0}{P} \exp\left(\frac{\varepsilon s'}{akT}\right) = \frac{1}{\alpha} \exp\left(\frac{\varepsilon s'}{akT}\right) = \\ &= \frac{1}{\alpha} \exp\left(\frac{\varepsilon s'^{1/2} \pi^{1/2}}{i^{1/2} kT}\right), \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

или аналогично расчетам в 3d-случае [19]

$$\begin{aligned} \frac{c_1}{c_i} &= \frac{c_1}{c_2} \frac{c_2}{c_3} \dots \frac{c_{i-1}}{c_i} \approx \frac{1}{\alpha^{i-1}} \times \\ &\times \exp\left(\frac{\varepsilon s'^{1/2} \pi^{1/2}}{kT} \sum_{k=2}^i k^{-1/2}\right) \approx \\ &\approx \frac{1}{\alpha^{i-1}} \exp\left(\frac{\varepsilon s'^{1/2} \pi^{1/2}}{kT} \int_0^i k^{-1/2} dk\right), \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

в результате чего

$$\begin{aligned} c_i &= c_1 \alpha^{i-1} \exp\left(-\frac{2\varepsilon s'^{1/2} \pi^{1/2} i^{1/2}}{kT}\right) = \\ &= n_{0\infty} \alpha^i \exp\left(-\frac{2\varepsilon s'^{1/2} \pi^{1/2} i^{1/2}}{kT}\right) = \\ &= n_{0\infty} \exp\left(-\frac{2\varepsilon s'^{1/2} \pi^{1/2} i^{1/2}}{kT} + i \ln \alpha\right) = \\ &= n_{0\infty} \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{kT}\right), \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

что в точности совпадает с формулой (A.8).

**Благодарности.** Автор благодарит В. И. Тарасова (ИБРАЭ РАН) за внимательное чтение рукописи и ценные замечания.

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kossel, *Nachr. Ges. Wiss. Goettingen* **2**, 135 (1927).
2. M. Volmer, *Kinetics of Phase Formation (Kinetik der Phasenbildung)*, Dresden and Leipzig, Steinkopf (1939); <https://apps.dtic.mil/sti/pdfsADA800534.pdf>.
3. M. Volmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926).
4. R. Becker and W. Doering, *Ann. Phys.* **24**, 719 (1935).
5. R. KaisheW and I. Stranski, *Z. Phys. Chem. B* **26**, 317 (1934).
6. J. Frenkel, *Sovjet Phys.* **1**, 498 (1932).
7. R. Becker, *Ann. Phys.* **32**, 128 (1938).
8. N. Cabrera and W. K. Burton, *Disc. Faraday Soc.* **5**, 40 (1949).
9. Ja. B. Zeldovich, *Acta Physicochim. URSS* **18**, 1 (1943).
10. G. M. Pound, M. T. Simnad, and L. Yang, *J. Chem. Phys.* **22**, 1215 (1954).
11. J. P. Hirth and G. M. Pound, *Condensation and Evaporation: Nucleation and Growth Kinetics*, Macmillan, London (1963).
12. J. P. Hirth, *Acta Met.* **7**, 755 (1959).
13. W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A, Math. Phys. Sci.* **243**(866), 299 (1951).
14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика*, т. 10, *Физическая кинетика*, Наука, Москва (1978).
15. B. Lewis, *J. Cryst. Growth* **21**, 29 (1974).
16. B. Lewis, *J. Cryst. Growth* **21**, 40 (1974).
17. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика*, т. V, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (1976).
18. H. Reiss and J. L. Katz, *J. Chem. Phys.* **46**, 2496 (1967).
19. S. K. Friedlander, *Smoke, Dust and Haze: Fundamentals of Aerosol Behavior*, New York (1977).