

МЕХАНИЗМ ИСПАРЕНИЯ*)

О. Кнаке и И. Н. Странский

Систематические исследования явлений испарения впервые были проведены Стефаном⁸⁰ в 1873 г. В его экспериментах жидкость испарялась внутри узкой, частично заполненной трубочки, над открытым концом которой продувался какой-либо газ, химически не взаимодействующий с исследуемой жидкостью, например воздух. Стефан считал, что к испарению следует вообще подходить как к диффузионной проблеме: в его опытах непосредственно над поверхностью жидкости находился слой насыщенных паров этой жидкости, и они диффундировали через посторонний газ. Однако диффузионная теория испарения оказалась в противоречии с неожиданно малой скоростью испарения воды^{51, 98}. Объяснение этому факту было дано позже⁵².

В 1882 г. Герц³¹ опубликовал классическую работу «К испарению жидкостей, в частности ртути, в вакууме». Герц пытался исключить диффузию в посторонний газ, как явление вторичное, и исследовать непосредственно скорость изменения фазы. Он использовал несколько типов устройств, одно из которых показано на рис. 1. Ртуть перегонялась из нагреваемого сосуда А в охлаждаемый конденсатор В. Температура перегонки выбиралась в пределах от 100 до 200°С, что соответствует давлению паров от 0,2 до 20 мм рт. ст. Прибор откачивался. Впаянный в А термометр касался мениска ртути; давление паров над поверхностью ртути измерялось при помощи манометра С. Скорость испарения при выпуклом мениске ртути оказалась в пределах от 0,08 до 1,67 мм/мин.

Анализируя результаты своих экспериментов, Герц пришел к следующему фундаментальному заключению: для каждого вещества существует максимальная скорость испарения, которая зависит только от температуры поверхности и специфических свойств данного вещества. Максимальная скорость испарения никогда не может быть больше числа молекул пара, ударяющихся о поверхность конденсата в состоянии равновесия. Следовательно, верхний предел для максимальной скорости испарения есть

$$i = \frac{c}{4} \cdot n_s \text{ [молекул/см}^2 \text{ сек]}. \quad (1)$$

*) Progress in Metal Physics 6 (1956), 181–235. Перевод И. В. Литвиненко и И. В. Радченко.

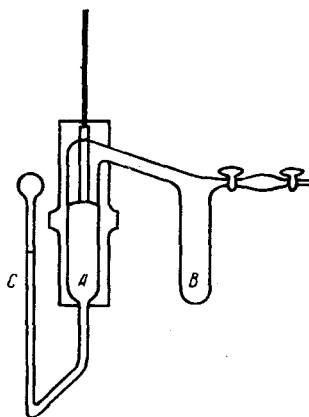


Рис. 1. Прибор Герца.

где v [см/сек]—средняя арифметическая скорость молекулы, а n_s —равновесная концентрация молекул пара [число молекул/см³]. На опыте Герца получил скорость испарения, величина которой составляла 10% максимальной скорости, определяемой по формуле (1). Больших сведений эксперименты Герца не могли дать, так как температуру поверхности и небольшое недосыщение на границе фаз нельзя было измерить с надлежащей точностью.

В 1915 г. Кнудсен⁴² выполнил первые вполне надежные измерения со ртутью. Его установка изображена на рис. 2. Пипетка *A* содержит ртуть при комнатной температуре (это соответствует давлению паров порядка 10^{-3} мм рт. ст.). Для обеспечения хорошей теплопередачи пипетка окружена медной рубашкой *B*. Ртуть капает из пипетки по одной капле за 4 сек в эвакуированный сосуд *D*, который погружен в жидкий воздух до уровня, лежащего выше конца пипетки. Испаряющаяся ртуть конденсируется на стенках сосуда, а капли примерзают к его дну. При прохождении через пипетку около 40 г ртути на стенках сконденсируется несколько миллиграммов ртутных паров. Найденная отсюда скорость испарения является максимальной и находится в соответствии с формулой (1). Однако это относится только к тщательно очищенной ртути: скорость испарения загрязненной ртути оказывается меньше на величину до трех порядков.

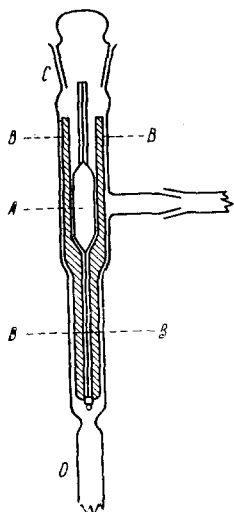


Рис. 2. Капельный метод Кнудсена.

Особое значение теоретической работы Кнудсена в том, что в ней введено понятие о коэффициенте испарения α . Коэффициент испарения, далее называемый также «коэффициентом конденсации»), определяется как отношение скорости испарения в вакууме к максимальному значению скорости, определяемому по формуле (1). Коэффициент конденсации имеет простое кинетическое истолкование: он показывает, что из всех молекул пара, ударяющихся о поверхность конденсата, только часть α конденсируется, а остальная часть $(1-\alpha)$ молекул «отражается» обратно в пар. Следовательно, действительная скорость испарения должна выражаться формулой

$$i = \alpha \frac{v}{4} (n_s - n) \text{ [молекул/см}^2 \text{ сек]}. \quad (2)$$

Это уравнение написано для общего случая, когда вещество испаряется не в вакуум, а в пар с давлением на границе фаз, определяемым концентрацией молекул $n < n_s$. Зависимость $i \sim (n_s - n)$ содержалась уже в результатах экспериментов Герца, поэтому формулу (2) часто называют формулой Герца—Кнудсена.

Ленгмю ⁴⁷ в 1913 г. использовал формулу (1) для определения давления паров вольфрама. Спиральки из вольфрамовой проволоки диаметром 0,016 см или 0,007 см и длиной, соответственно, около 10 см и 77 см (в последнем случае спираль была сложена шестеро) нагревались электрическим током в вакуумных лампах. Температура вольфрамовой проволоки варьировалась в пределах от 2440 до 3136° К, а опыт длился от 15 мин. до 1000 час. Потеря в весе для длинных спиралей составляла

*) Коэффициент конденсации не следует смешивать с коэффициентом аккомодации⁴⁰, который был определен Кнудсеном как параметр, характеризующий обмен энергией между газом и поверхностью твердого или жидкого тела.

несколько миллиграммов, т. е. приблизительно 10% от общего веса. Ленгмюр произвел вычисления в предположении, что испарение происходило с максимальной скоростью, определяемой по уравнению (1), т. е. что $\alpha=1$, и нашел для давления паров вольфрама величину в пределах от 10^{-7} до 10^{-3} мм рт. ст. Предположение, что $\alpha=1$, казалось вполне оправданным, но не было строго доказано.

Очевидный параллелизм работ Ленгмюра и Кнудсена представляет особый интерес, поскольку они подошли к проблеме испарения в совершенно различных областях исследования.

У Кнудсена интерес к проблемам испарения возник в связи с изучением теплопроводности и течения разреженных газов, а также в связи с разработкой эффузионного метода определения давления пара (1909)⁴¹.

Ленгмюр пришел к проблеме скорости испарения, изучая реакции вольфрама с кислородом (1913)⁴⁶. Формула Герца встречается у обоих авторов. После того как Герц, Кнудсен и Ленгмюр заложили экспериментальный и теоретический фундамент для изучения скорости испарения, было выполнено большое число работ. В этих работах, в зависимости от поставленной задачи, основное внимание уделялось кинетике фазовых превращений конденсат—пар, структуре несовершенных кристаллов, зависимости между изменением фазы и диффузией, распределению температуры и теплопроводности в конденсате и паре и, наконец, определению давления паров веществ с высокой точкой кипения. Настоящий обзор будет касаться главным образом кинетики фазового перехода; попутно неизбежно придется коснуться и некоторых из упомянутых выше вопросов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Целью большинства экспериментальных работ являлось точное определение коэффициента конденсации α . Вычисления обычно проводились по формуле (1) или (2), где все параметры, кроме α , могут быть измерены на опыте. Было использовано поразительно большое число различных методик, но большинство работ можно разделить на три группы:

1. Испарение в высоком вакууме веществ с упругостью паров ниже 0,1 мм рт. ст.
2. Испарение веществ с более высоким давлением паров.
3. Эксперименты по конденсации.

ИСПАРЕНИЕ В ВАКУУМЕ

В опытах по испарению в высоком вакууме охлаждаемая пластинка, на которой конденсируются молекулы пара, помещается против поверхности испарения. Если исследовались вещества с упругостью пара меньшей 0,1 мм рт. ст., то расстояние между поверхностью испарения и охлаждаемой пластинкой, достигавшее в некоторых опытах нескольких сантиметров, было мало сравнительно со средней длиной свободного пробега молекул пара. В этом случае почти невозможны соударения между молекулами пара, а следовательно, и возвращение испарившихся молекул в конденсат. Как уже упоминалось, впервые такие эксперименты были выполнены Ленгмюром. Если при этом применялись проволочные спирали или металлические кольца, то приходилось вводить небольшую поправку, учитывающую геометрическую форму образца, так как витки спирали могут отчасти испаряться друг на друга. Скорость испарения можно было определить по потере веса спиралей, по весу или химическому составу конденсата, или по изменению электросопротивления. Метод Ленгмюра удобен при изучении веществ с высокой точкой кипения и

давлением паров от 10^{-2} до 10^{-1} мм рт. ст., так как при этих давлениях для эксперимента требуется время от 10 мин. до 24 час. При меньших давлениях пара время эксперимента становится слишком длинным, а при больших — слишком коротким. Методом Ленгмюра были измерены скорость испарения и давление паров вольфрама, молибдена, платины, меди, серебра, железа, никеля, углерода, окиси стронция, окиси никеля и других веществ.

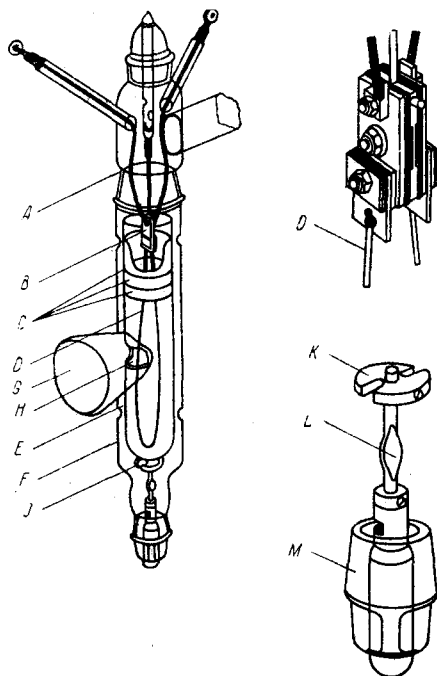


Рис. 3. Прибор для исследования титана по методу Ленгмюра (Карпентер и Маир): А—вольфрамовый стержень; В—зажимы; С—никелевый экран; D—титановый волосок; E—коллектор из пирексового стекла; F—корпус; G—окно; H—вытравленное отверстие; J—пирексовые отростки; K—поворотный диск с пазами; L—поддерживающий стержень; M—конус герметического соединения.

Наиболее трудным в экспериментах Ленгмюра является оптическое измерение температуры. Во-первых, энергетический спектр испускания исследуемых поверхностей часто недостаточно хорошо известен и, во вторых, он может изменяться на протяжении эксперимента. Последнее обусловлено тем, что излучающая поверхность часто становится шероховатой в результате процесса испарения, и поэтому энергетический спектр испускания приближается к излучению абсолютно черного тела. При эксперименте следует, кроме того, принимать меры к предупреждению конденсации на некоторой части стенок сосуда впрямь до выполнения пирометрических измерений, защищая эту часть подвижной заслонкой или каким-нибудь другим подходящим приспособлением.

Вопрос о влиянии шероховатости поверхности на скорость испарения обсуждался Мелвиллом⁵⁷. Его расчеты показали, что при коэффициенте конденсации $\alpha=1$ шероховатость поверхности не играет роли, а при $\alpha < 1$ приводит к увеличению скорости испарения.

Дальнейшее развитие метода Ленгмюра принадлежит Маршаллу и его сотрудникам⁵⁴ (рис. 4). Кольцеобразный образец помещался на вольфрамовых или молибденовых стерженьках и нагревался индукционным током. Кольца были от 2 до 6 мм высотой и имели внутренний диаметр 22 мм. Это соответствует поверхности от 7 до 12 см². Эксперименты производились с никелем, бериллием и углеродом (ачсоновский графит). В опытах по испарению жидкой меди в молибденовом кольце делался желобок размером 2×2 мм, куда помещался образец. При изучении окиси никеля на никелевом кольце создавалась оксидная пленка толщиной порядка 10^3 — $5 \cdot 10^4$ атомных слоев путем окисления образца в воздухе при температуре 900° С. Устройство установки Маршалла позволяет точно определять температуру. В металлическом кольце просверливаются в нескольких местах маленькие отверстия (диаметром 1 мм и глубиной 3—4 мм). Их излучение, почти совпадающее с излучением абсолютно черного тела, сравнивается с излучением нетронутой поверхности, что позволяет найти эмиссионные характеристики.

Методом Ленгмюра можно очень точно определить коэффициент конденсации, если давление паров известно из других измерений. В противном случае удастся установить только, близок ли коэффициент конденсации к единице или нет. Одним из показателей является кривая давлений пара, которая может быть рассчитана по формуле (1) при $\alpha=1$. Если эта кривая дает приемлемое значение для теплоты испарения при абсолютном нуле и правдоподобную величину химической константы, то α не может сильно отличаться от единицы. В дополнение Маршалл установил прямой экспериментальный критерий близости α к единице, который состоит в просверливании отверстий в отдельных образцах в большом числе мест. Если эта процедура не ведет к увеличению скорости испарения, то коэффициент α должен быть близок к единице.

Для изучения веществ с относительно низкой точкой кипения, как кадмий, ртуть, хлористый аммоний, фосфор и органические жидкости, применялись три типа установок (современные образцы показаны на рис. 5, 6 и 7). Уилли¹⁰⁰ исследовал полярную органическую жидкость глицерин при комнатной температуре. При этом для конденсации не требовалось охлаждаемой пластины: достаточно было хорошего вакуумного насоса (рис. 5). При давлении пара $1,4 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. коэффициент конденсации α оказался равным 0,052. Для экспериментов при более высоких температурах сосуд, в котором происходит испарение, помещался в специальный термостат и применялась конденсационная пластина, охлаждаемая

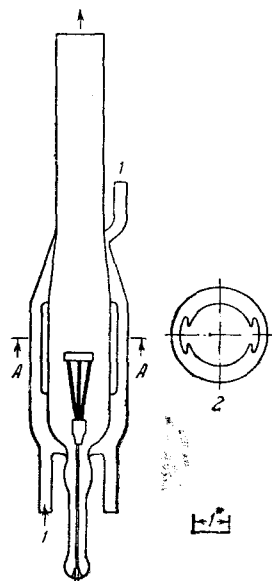


Рис. 4. Прибор Маршалла: 1—вода; 2—сечение по А—А.

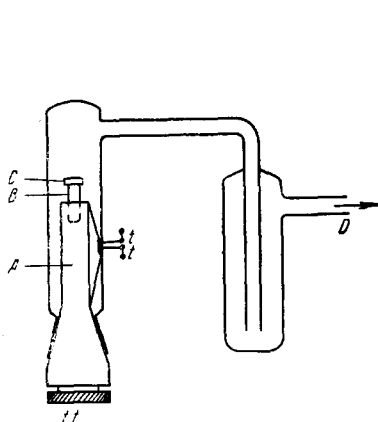


Рис. 5. Прибор для испарения в вакууме (Уилли): А—алюминиевый блок; В—сосуд для испарения; С—диафрагма (для измерений давления пара); D—к насосу; tt—термопары.

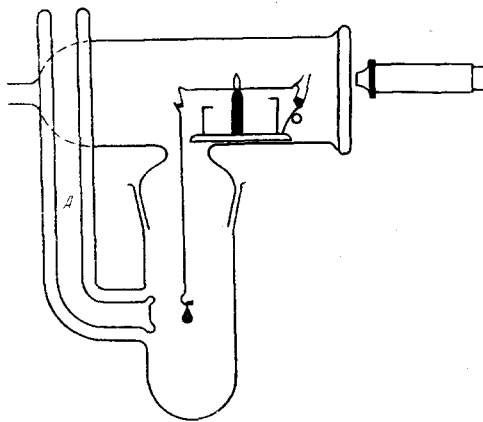


Рис. 6. Испарительный прибор Брэдли с микровесами и охлаждающей поверхностью (А).

жидким воздухом или сухим льдом (рис. 6). Особый интерес представляют микровесы, которыми пользовался Брэдли (рис. 6) для изучения испарения ромбической серы. Ранее микровесы были использованы Нейманом

и Костену⁶⁸ для измерения скорости испарения $KReO_4$ при температуре порядка $500^\circ C$. Брэдли применял кварцевые микровесы. На кварцевой нити подвешивался образец—монокристалл серы весом $7-35$ мг и площадь поверхности $0,1-0,5$ см². Измерения проводились при температурах в пределах $15-33^\circ C$, что соответствует давлению паров порядка $(0,4 \div 4,0) \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Скорость испарения была равной $(0,1 \div 4,6) \times 10^{-3}$ мг/мин. Для каждого значения температуры замеры производились с интервалами в одну или две минуты на протяжении всего времени измерения, равного 20 мин. Преимущество непрерывного взвешивания состоит в том, что из каждого эксперимента можно получить целую серию данных.

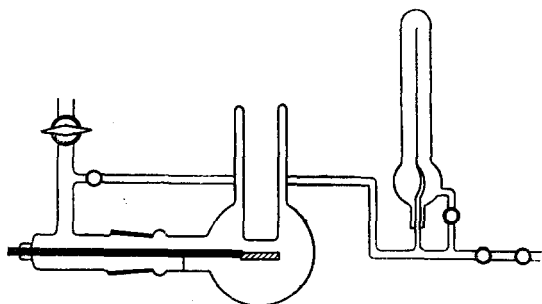


Рис. 7. Испарение в вакууме с подогревом конденсата и охлаждающей поверхностью (Мелвилл и Грей).

Пользуясь устройством, аналогичным тому, которое изображено на рис. 6, но без микровесов, Спинглер⁷⁹ исследовал испарение NH_4Cl в интервале температур от 118 до $221^\circ C$ и нашел для коэффициентов конденсации числа от $1/340$ до $1/2560$, которые уменьшаются с повышением температуры. При более высоких температурах вместо термостата лучше применять непосредственный электронгрев самого образца или его держателя. Пользуясь прибором, изображенным на рис. 7, Мелвилл и Грей⁵⁶ измерили коэффициент конденсации красного фосфора при $305-408^\circ C$ и нашли его равным $10^{-7}-10^{-9}$. Тем же методом Бенневиц⁷ нашел, что в температурном интервале $198-234^\circ C$ коэффициент конденсации кадмия равен единице (давление паров кадмия в этом интервале имеет значение от $0,5 \cdot 10^{-3}$ до $0,4 \times 10^{-3}$ мм рт. ст.)

Пользуясь этим методом, необходимо особое внимание уделять температуре поверхности. Потерями тепла поверхностью испарения, происходящими как за счет теплоты испарения, так и за счет теплопередачи паром, можно пренебречь, так как скорость испарения очень мала, а вакуум обычно бывает порядка 10^{-5} мм рт. ст. Но поверхность испарения может заметно охлаждаться вследствие теплообмена с конденсационной пластиной через излучение. Это понижение температуры можно оценить теоретически или же определить экспериментально при помощи термпары. В некоторых установках отдача тепла конденсационной пластине через излучение учету не поддается.

Описанный выше капельный метод Кнудсена⁴² имеет то преимущество, что поверхность ртути постоянно обновляется путем образования капель. Это значительно снижает тормозящее действие загрязнений на скорость испарения. Применяя капельный метод, существенно окружить конец пипетки хорошо отражающим защитным экраном, например тщательно отполированным хромовым цилиндром. Ртуть, капающая из незащищенной пипетки, сразу замерзает.

Метод Кнудсена применим также для изучения испарения смесей. Для образцов с низким давлением пара, например амальгам при комнатной температуре, время испарения 1 сек на каплю является слишком малым, чтобы на поверхности образца могла заметно возрасти концентрация менее летучей компоненты. Гейтман и Кнаке³⁰, исследуя кадмиевую амальгаму с содержанием ртути 7 ат. %, пользовались этим методом для

измерения максимальной скорости испарения ртути, в зависимости от ее парциального давления.

Фольмер и Эстерман⁹¹ применили два очень простых и остроумных способа измерения скорости испарения ртути в интервале температур от -64 до $+59^\circ\text{C}$ (это соответствует давлению паров от $4 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). В первом способе прибор (рис. 8) представлял собой особый дюаровский сосуд, в отростке которого находилось некоторое количество ртути. Сосуд заполняли жидким воздухом и погружали в воду. На его боковой стенке помещалась капля ртути, диаметр которой измерялся стечетным микроскопом с делениями шкалы по $0,02$ м. Между 0 и 50°C наблюдаемое уменьшение диаметра составляло $4 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-2}$ мм/мин. Принимая во внимание геометрию капли, можно было вычислить коэффициент конденсации; он оказался равным $1 \pm 0,07$. Ниже 0°C испарение было слишком медленным для оптического наблюдения.

При более низких температурах авторы пользовались электрическими измерениями. Их прибор изображен на рис. 9. Ртуть испарялась со дна сосуда и конденсировалась на охлаждаемых стенках, в которые были вставлены 2 платиновых электрода a .

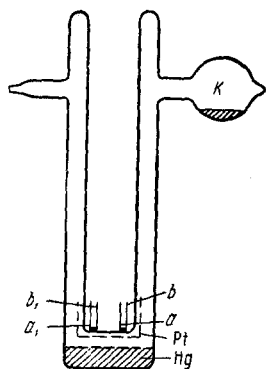


Рис. 9. Прибор для определения очень малых скоростей испарения, основанный на измерении электросопротивления (Фольмер и Эстерман).

При помощи ртутных контактов b они были соединены с наружными медными проводниками. Платиновая диафрагма (пунктирная линия на рис. 9) служила для образования полоски конденсата размерами 2×0 мм. Затем производилось измерение электросопротивления этой полоски между двумя платиновыми электродами. Представление об измеряемых величинах можно составить по следующим данным: при -9°C сопротивление уменьшалось от 100 до 5 ом за 145 сек, а при -64°C — от 33 до 28 ом в течение приблизительно $3,5$ час. Сопротивление в 1000 ом соответствует пленке ртути толщиной 5×10^{-7} см. Коэффициент конденсации ртути монотонно уменьшался от $\alpha=1$ в точке плавления (-39°C) до $\alpha=0,85$ при -64°C . Чтобы избежать загрязнения смазкой или посторонними парами, опыты проводились в запаянных сосудах.

Кнаке и Шюльке³⁷ изучали испарение тонких медных и серебряных пленок при температурах между 775 и 1065°C . Сначала эти металлы осаждались путем конденсации на холодную полированную вольфрамовую фольгу ($60 \times 5 \times 0,03$ мм) в виде слоев шириной 1 мм и толщиной от $0,1$ до $1,6$ м. Затем фольга нагревалась в вакууме электрическим током и измерялось время, необходимое для полного испарения слоя металла. Конец испарения можно было легко определить, наблюдая поверхность в микроскоп с небольшим увеличением. На рис. 10 приведены экспериментальные данные для меди. Скорость испарения можно вычислить из наклона кривых. Коэффициент конденсации α оказался равным единице. Кривые не проходят через начало координат, так как при указанных температурах слои толщиной от $0,1$ до $0,2$ м быстро разрушаются с образованием дырок. Леговец, Розен, Мак-Дональд и Бродер³⁰ изучали испарение пленок германия на слюде при температурах от 1100 до 1550°C . Скорость испарения определялась по увеличению прозрачности пленки.

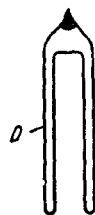


Рис. 8. Измерение с помощью испаряющейся капли (Фольмер и Эстерман).

Тот факт, что «давление испарения», т. е. действие отдачи на конденсат со стороны испаряющихся молекул доступно непосредственным измерениям, открывает новые возможности изучения механизма испарения.

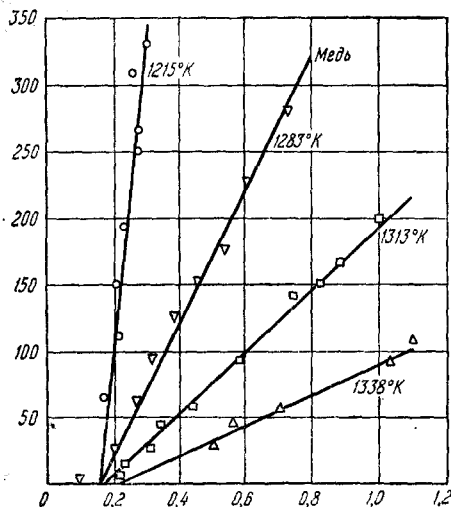


Рис. 10. Испарение тонких пленок: время испарения как функция толщины пленки (Кнаке и Шмольке).

Обычно при этом пользуются механическими крутильными или электрическими весами. Вессель⁹⁷ измерял коэффициенты конденсации кадмия и серебра с помощью приспособления, изображенного на рис. 11 и 12. При температурах чуть ниже точки плавления он нашел для кадмия $\alpha = 0,996 \pm \pm 0,02$ и для серебра $\alpha > 0,92$. Метод измерений ясен из рис. 11. Закрытая прямоугольная коробочка из кадмия или серебра подвешена на нити крутильных весов. На противоположных сторонах коробочки высверлены отверстия площадью f_1 и f_2 на расстояниях l_1 и l_2 от нити. Насыщенные пары выходят из отверстий, создавая реактивную силу, равную $\frac{1}{2} p_s f$. С другой стороны, действие отдачи на металлическую стенку приводит

к давлению $\frac{1}{2} \alpha p_s$. В итоге крутящий момент равен

$$M = \frac{1}{2} p_s (l_1 f_1 + l_2 f_2) \cdot (1 - \alpha) = \varphi \cdot D.$$

Он может быть измерен по углу закручивания φ и известной жесткости нити D . Измерения дают непосредственно значения $(1 - \alpha)$, и, очевидно, что точность этих измерений возрастает с увеличением давления пара, уменьшением момента сопротивления нити и зависит от геометрии образца. При $\alpha = 1$ закручивание нити равно нулю. Вессель пользовался вольфрамовой проволокой диаметром 0,015 мм с жесткостью 0,0745 [г·см²/сек²]. Для кадмия угол закручивания равнялся 12,5° при давлении пара 0,1 мм рт. ст.; для серебра — 3° при давлении пара 0,003 мм рт. ст. Все крутильное устройство помещалось в печи, состоящей из графитовой трубки длиной 100 мм, с внутренним диаметром 22 мм и толщиной стенки 1,5 мм. Потребляемая сила тока достигала 100 а (рис. 12)*.

Кленси²¹, а также Райдил и Виггинс⁷⁶ пользовались устройством, изображенным на рис. 13. Два кристалла нафталина или серы укреплялись на покровных стеклах для микроскопа. Кристаллы были по-

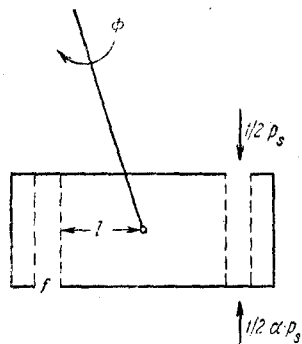


Рис. 11. Крутильные весы (Вессель).

*) Вессель определял этим же прибором давление паров железа при 1550—1750° К. В этом случае металлическая коробочка заменялась коробочкой из кремнезема или глинозема, содержащей кусочки железной проволоки. Этот метод измерения, являющийся дальнейшим развитием эффузионного метода Кнудсена, впервые был применен Геллером, Нейманом, Фольмером и Фелькером^{66,94} для определения давления паров бензофенона, калия и ртути.

крыты оловянной фольгой так, что открытой оставалась только площадка около 3 мм^2 на избранной для эксперимента кристаллографической плоскости. Крутящий момент в данном случае равнялся

$$M = \frac{1}{2} \alpha p_s (l_1 f_1 + l_2 f_2).$$

Оказалось, что различные кристаллографические плоскости имеют различные давления испарения, а следовательно, и различные скорости испарения. Очень тщательные исследования серы будут рассмотрены далее.

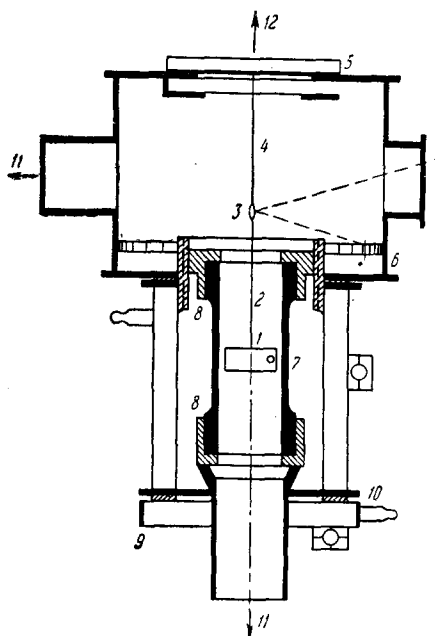


Рис. 12. Крутильные весы для измерений при высоких температурах (Весель): 1—коробочка с испаряющимся образцом; 2—молибденовая проволока; 3—зеркальце; 4—вольфрамовый волосок; 5—стеклянная пластина; 6—шкала; 7—графитовая трубка; 8—железные муфты; 9—крышка; 10—резиновое кольцо; 11—к насосу; 12—к пирометру.

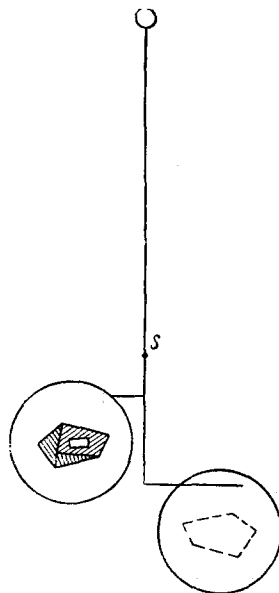


Рис. 13. Крутильные весы для изучения испарения отдельных граней кристалла (Райдил и Виггинс).

Мишер⁶⁰ и Метцгер^{58, 59} изучали вопрос о том, в виде каких молекул испаряются вещества, которые содержат в своем равновесном паре различные молекулярные агрегаты, как, например, Se_2 и Se_6 . С этой целью они разработали метод определения молекулярного веса испаряющихся молекул. Этот метод требует одновременного измерения скорости и давления испарения. Давление испарения P_k какого-либо одного сорта молекул (k) равно

$$P_k = \alpha_k \cdot \frac{1}{2} P_k,$$

где p_k есть парциальное давление молекул (k).

Пользуясь соотношением

$$i = \alpha p \cdot (2\pi m k T)^{-\frac{1}{2}},$$

давление P можно выразить в виде

$$P = \sum P_k = \left(\frac{\pi kT}{2}\right)^{1/2} \cdot \sum i_k \sqrt{m_k} = \left(\frac{\pi kT}{2}\right)^{1/2} \frac{\sum i_k m_k}{\sqrt{\bar{m}}},$$

где

$$\sqrt{\bar{m}} = (\sum i_k \cdot m_k) / (\sum i_k \cdot \sqrt{m_k}).$$

«Средний» молекулярный вес испаряющихся молекул равен

$$\bar{M} = \left(\frac{\sum i_k \cdot M_k}{\sum i_k \sqrt{M_k}}\right)^2 = \left(\frac{\pi RT}{2}\right) \left(\frac{\sum i_k \cdot m_k}{P}\right)^2 = 135,6 \cdot T \left(\frac{i}{P}\right)^2;$$

здесь i имеет размерность $[мг/см^2 сек]$, и P — $[мг/см^2]$. Сравнение «среднего» молекулярного веса \bar{M} испаряющегося вещества и среднего молекулярного веса M^0 пара в состоянии равновесия может дать важные сведения о кинетике испарения.

Метцгер⁵⁹ применял для одновременного измерения скорости испарения i и давления испарения P аппарат, изображенный на рис. 14. Исследуемое вещество в количестве приблизительно 20 мг осаждалось из пара на микроскопное покрывное

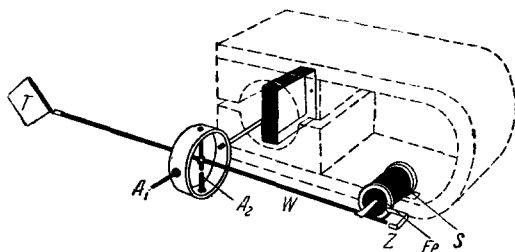


Рис. 14. Электрические весы для одновременного измерения скорости испарения и давления испарения (Метцгер).

стекло T размерами $0,15 \times 18 \times 18$ мм. Осажденный слой толщиной 0,01 мм имел диаметр 17 мм, что соответствовало площади около $2,3$ см². Стекло T прикреплялось к левому концу коромысла W , выполненного из алюминиевой проволоки. К правому концу был прикреплен стержень из мягкого железа Fe , который входил в катушку S . При испарении происходило следующее:

1. Уменьшение веса образца сопровождалось поворотом коромысла весов вокруг горизонтальной оси A_1 , которая соединена с подвижной рамкой гальванометра. Равновесие восстанавливалось путем изменения силы тока в рамке. Один миллиампер соответствовал силе в 1,1 мГ.

2. Давление испарения вызвало вращение коромысла вокруг вертикальной оси A_2 . Это вращение компенсировалось пропусканием переменного тока через катушку S , причем 28 ма соответствовали силе в 1,1 мГ.

Обратная сторона покрывного стекла была зачернена ламповой копотью. Образец нагревался радиационной печью до температуры 50—330° С. Перед образцом помещалась конденсационная пластинка, охлаждаемая жидким воздухом. Температура определялась или по скорости

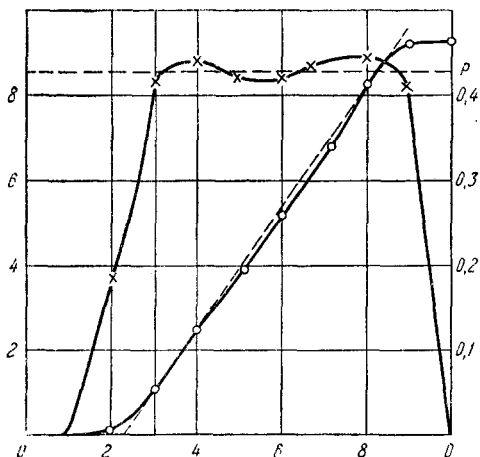


Рис. 15. Скорость испарения.

испарения, или по силе тока подогрева. На рис. 15 приведены экспериментальные кривые для теллура.

Приведем некоторые из результатов, полученных Метцгером и Мишером. Теллур при температуре 320°C испаряется как Te_2 (т. е. в форме, в какой он существует в парообразном состоянии). Для него $\alpha \cong 0,4$; $\bar{M} = 261 \pm 16$, что мало отличается от $M^0 = 254$. Селен испаряется при 180°C в виде 90% Se_6 и 10% Se_2 , что соответствует составу его пара; $\bar{M} = 444 \pm 30$ мало отличается от $M^0 = 433$; $\alpha \cong 1$. Сулема испаряется при 50°C как HgCl_2 , причем $\alpha \cong 0,6$; $\bar{M} = 268 \pm 86$ близко к $M^0 = 271,52$. Каломель при 200°C испаряется в виде Hg и HgCl_2 в смеси, соответствующей составу пара; $\bar{M} = 229 \pm 16$ близко к $M^0 = 236$; $\alpha \cong 0,1$ (по Нейману⁶⁹ $\alpha \cong 10^{-4}$ (?)). Нашатырь испаряется при температуре 170°C в виде молекул NH_3 и HCl , что соответствует составу пара; $\bar{M} = 27,4 \pm 0,8$ мало отличается от $M^0 = 26,8$. Мышьяк имеет странную особенность: по-видимому, даже при низких температурах он испаряется преимущественно в виде молекул As_4 . При 260°C мышьяк испаряется на 70% в виде As_2 и на 30% в виде As_4 , причем α приблизительно равно 0,05. Вплоть до 530°C пар состоит практически только из молекул As_4 ; $\bar{M} = 197 \pm 20$, тогда как $M^0 = 299,6$. Кроме того, Мишер⁶⁰ нашел, что лед испаряется как H_2O , а сера как S_8 . Метцгер высказал предположение, что некоторые вещества, как Li , Ga , Bi , Sb и CuCl , испаряются частично в высших молекулярных модификациях. У красного фосфора, вероятно, имеет место обратное: согласно Мелвиллу и Грею⁶⁵ он испаряется как P_2 , тогда как пар в состоянии равновесия состоит почти исключительно из молекул P_4 .

ИСПАРЕНИЕ ПРИ БОЛЕЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Для веществ с давлением пара более 0,1 мм рт. ст. нельзя поддерживать в эксперименте высокий вакуум, поэтому необходимо учитывать процесс последующей конденсации (re-condensation) согласно соотношению

$$i = \frac{\alpha}{(2\pi mkT)^{1/2}} \cdot (p_s - p).$$

Это означает, что для этих веществ необходимо измерять фактическое давление p у границы фаз. Кроме того, изменились условия, так как возросшая скорость испарения приводит к заметному охлаждению поверхности, особенно для веществ с низкой теплопроводностью. Измерения при высоких давлениях производились главным образом на жидкостях, хотя некоторые данные получены при помощи этой методики и для кристаллических веществ с высоким давлением сублимации, как, например, нашатырь, уротропин и т. п.

В некоторых работах Олти и его сотрудников^{1,2} изучалось испарение воды и четыреххлористого углерода. Для коэффициентов конденсации этих веществ они нашли: $\alpha = 0,036$ (вода) и $\alpha = 1$ (четырёххлористый углерод). В их эксперименте (рис. 16) капли жидкости падали из пипетки F в сосуд B , где погружались в масло, которое препятствовало дальнейшему испарению. Опыты производились при непрерывной откачке, а давление паров в G регулировалось при помощи ртутного или (при меньших давлениях пара) глицеринового регулятора N . Фактическое давление около капли T на расстоянии 1 мм от нее измерялось ртутным манометром M . Частота падения капель регулировалась при помощи сжатого воздуха; нужная температура поддерживалась термостатом W . Каждый из сосудов B во время эксперимента можно было помещать под конец пипетки T путем

вращения всего колокола G вокруг латунного шлифа S . Скорость испарения определялась по разности весов того количества жидкости, которое протекло через пипетку, и того, которое собралось в сосуде B . Для

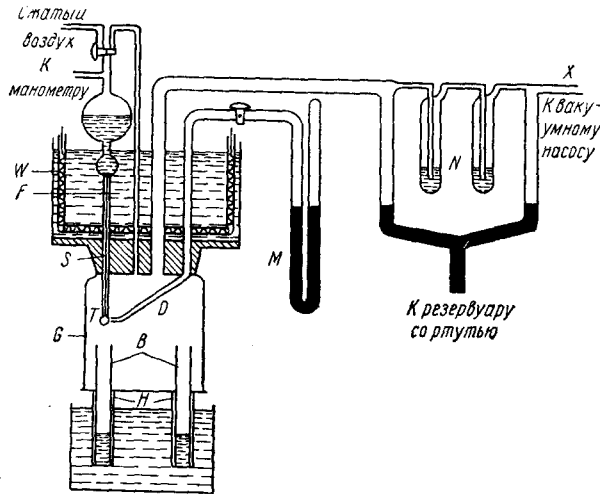


Рис. 16. Капельный метод для более высоких давлений (Олти и Маккей).

определения температуры поверхности Олти использовал связь между поверхностным натяжением и размером капли: коэффициент поверхностного натяжения можно определить по величине капли, а по коэффициенту

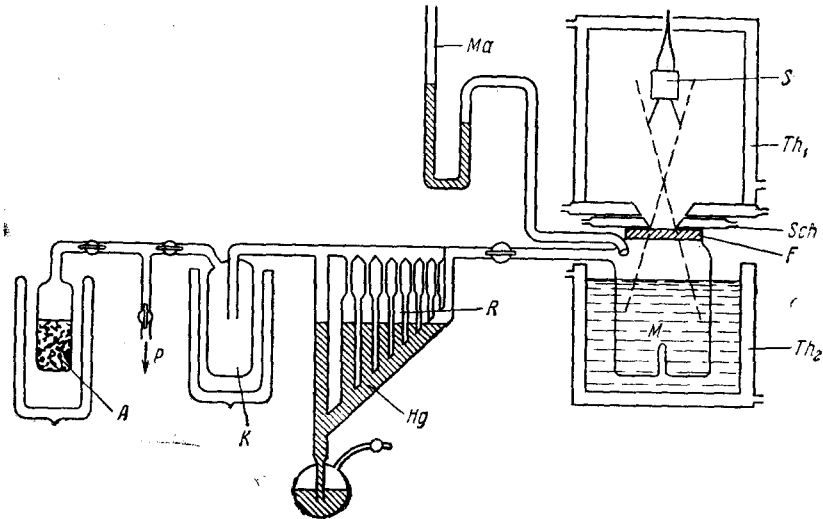


Рис. 17. Измерение температуры поверхности при помощи инфракрасного излучения (Хаммеке и Капллер).

поверхностного натяжения—температуру поверхности. Средняя площадь поверхности капли и ее изменение со временем определялись из большого числа фотографий (эта методика применялась уже Кнудсенom⁴²). Следующие данные взяты из экспериментов с водой: диаметр отверстия пипетки—3,5 мм; поверхность капли—приблизительно 0,5 см²; частота капель—

одна капля за 20—60 сек.; температура поверхности—между 8 и 23° С (при температуре воды в резервуаре от 10 до 36° С); давление пара у поверхности —3—16 мм рт. ст.; недосыщение парообразной фазы—от 5 до 40%; вес каплей—от 60 до 75 мг; число капель в отдельном эксперименте—от 10 до 50; количество испарившейся воды—от 7 до 13%.

Работа Олти и Маккея² особенно интересна с теоретической точки зрения. Для определения коэффициента аккомодации водяного пара на поверхности воды авторы определили тепловой баланс испарения капель воды. Количество теплоты, расходуемой каплей при испарении, определяется: 1) теплоемкостью капли, 2) теплопроводностью вдоль пипетки, 3) теплообменом с паром, который пропорционален коэффициенту аккомодации и разности температур поверхности и пара. Коэффициент аккомодации, найденный из уравнения теплового баланса, оказался равным единице. Этот результат представляет большой теоретический интерес, так как он показывает, что хотя 96% молекул воды не конденсируются, а «отражаются» от поверхности (коэффициент конденсации $\alpha=0,036$), все же между ними и поверхностью происходит полный обмен энергией, и состояние теплового равновесия этих молекул с поверхностью наступает до их повторного испарения.

Гаммеке и Каплер²⁷ также исследовали испарение воды, измеряя температуру поверхности при помощи инфракрасного излучения. Их прибор показан на рис. 17. Вода из сосуда *M* испарялась в охлаждаемую ловушку *K*. Скорость испарения устанавливалась ртутным регулятором *R*. Фактическое давление можно было отсчитывать по манометру *Ma* с точностью до 0,01 мм рт. ст. Излучение измерялось термостолбиком *S*. Измерительная камера была отделена от камеры *M* окошком из бромистонидистого таллия. Обе камеры были заключены в термостаты Th_1 и соответственно Th_2 . При комнатной температуре излучение практически полностью приходится на инфракрасную часть спектра с максимумом приблизительно около 5 м. В этой области вода является почти абсолютно черным телом и отражает только малый процент падающего на нее излучения. Кроме того, коэффициент экстинкции для воды настолько велик, что излучение может происходить только от поверхностного слоя толщиной около 0,01 мм. Точность измерения температуры была оценена в 0,05° С. В минуту испарялся слой толщиной 0,01—0,2 мм. Вычисленная по этим данным скорость течения пара, перпендикулярно к поверхности, оказалась равной 500—10 000 мм/мин. При недосыщении от 0,1 до 2% скорость испарения была в точности пропорциональна разности давлений, которая составляла от 0,02 до 0,4 мм рт. ст. Для коэффициента конденсации при 20° С было найдено значение $\alpha=0,045$.

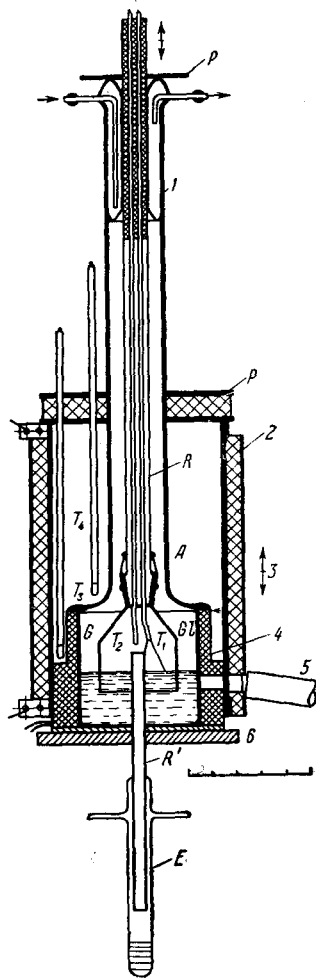


Рис. 18. Прибор для точного измерения температуры поверхности при кипении (Прюгер): 1—холодильник; 2—картон; 3—внешний электронагреватель; 4—теплоизоляция; 5—микрооскоп; 6—подогреватель.

Махе^{52,53} и Прюгер⁷⁴ исследовали скорость испарения воды и четыреххлористого углерода при кипении. В этом случае фактическое давление пара, как и его температура, определяются атмосферным давлением, поэтому для измерений остается только одна величина: температура поверхности, которая, как правило, всегда выше температуры кипения. Установка Прюгера (рис. 18) состояла из кипятильного сосуда, помещенного в термостат с электронагревом. Пространство над жидкостью в сосуде разделено колоколом Gl на две части. Снаружи колокола пар из колбы G поступает в трубку A и, пройдя через холодильник, выходит наружу. Пар под колоколом Gl устремляется вниз по трубке R' , конденсируется в открытой пробирке E , и конденсат взвешивают. Это необычное устройство создано для

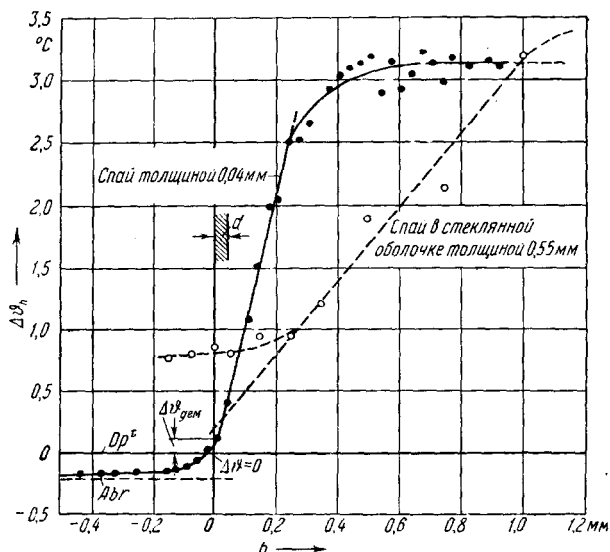


Рис. 19. Распределение температуры у поверхности кипящего CCl_4 (Прюгер).

того, чтобы поддерживать истинное атмосферное давление и соответствующую температуру кипения под колоколом Gl , где производятся измерения. Температура жидкости измеряется термомпарой T_1 : во время испарения спай термомпары медленно проходит через поверхностный слой жидкости. Глубина погружения спая непрерывно измеряется при помощи отсчетного микроскопа. Температура пара регистрируется термомпарой T_2 . Все выводы от термомпар сделаны через газонепроницаемые впаи в колоколе. Их вторые спай помещены в медный кипятильник. Процесс испарения ведется таким образом, чтобы не допустить образования пузырьков внутри жидкости (это в принципе возможно, поскольку пузырьки внутри жидкости могут появляться только при возникновении локальных зародышей пара, что происходит при некотором перегреве). Прюгер получил для воды следующие результаты: температура поверхности оказалась выше точки кипения на $0,01-0,05^\circ C$. Это соответствует разности давлений $(p_s - p)$ в пределах от $0,27$ до $1,3$ мм рт. ст. или недосыщению пара (по отношению к температуре поверхности) от $0,04$ до $0,18\%$. Для скорости испарения получились значения $0,07-0,13$ мм/мин, что отвечает течению пара у поверхности со скоростью $130-240$ мм/мин. Коэффициент конденсации был найден равным $\alpha \approx 0,02$.

На рисунке 19 показано распределение температуры в кипящем CCl_4 под поверхностью жидкости по измерениям Прюгера. Сплошная кривая

соответствует данным, полученным при помощи медно-константановой термопары, спай которой имел форму тонкой пластинки (0,04 мм толщиной и 0,7 мм длиной) и был погружен параллельно поверхности кипящего CCl_4 . Кривая показывает, что жидкость была перегрета на 3° во всем объеме почти до самой поверхности. Температура быстро падает в тонком слое толщиной около 0,3 мм, прилегающем к поверхности жидкости, и достигает у поверхности значения, лишь на $0,005^\circ$ превышающего точку экстраполяции. Величина перегрева на поверхности жидкости получена экстраполяцией линейного спада температуры, измеренного на большом числе опытов и составляющего, как видно из графика, приблизительно 100° на сантиметр. Толщина поверхностного слоя зависит от скорости испарения, теплопроводности и конвекции и для воды была найдена равной 0,66 мм. (Значения температуры, более низкие, чем температура кипения, указанные на рис. 19, были получены с помощью термопары в те моменты, когда спай начал выходить из жидкости, но разрыв поверхностной пленки еще не наступил (Abr), и объясняются дополнительным испарением на поверхности спаия.) В данных опытах чрезвычайно важно пользоваться тонким спаем. Об этом свидетельствует пунктирная кривая на рис. 19. Она получена на термопаре со спаем толщиной 0,55 мм, и ее данные могут привести к неправильной экстраполяции.

Бука¹⁵ измерял коэффициент испарения этилового спирта по повышению давления в замкнутом сосуде, в котором спирт испаряется. Его прибор изображен на рис. 20. Под колоколом емкостью 8,3 л на алюминиевом блоке *A* находится медная болванка *K*, в которой высверлено 2-миллиметровое углубление *T*. Профиль углубления воспроизводит форму мениска спирта в трубке равного диаметра. Колокол откачивают и отключают от насоса. Давление пара при последующем испарении непрерывно измеряют ртутным манометром. Одновременно измеряют и температуру. Для этого служит изолированная константановая проволока, проходящая через алюминиевый блок ко дну отверстия *T*. Таким образом, *T* служит одним спаем термопары (второй спай находится за пределами колокола в сосуде с водой). Такое устройство позволяет измерять температуру в самом конце процесса испарения, т. е. перед достижением состояния полного насыщения. На рис. 21 показаны изменения давления и разности температур между дном отверстия и вторым спаем (сосуд с водой).

Связь между повышением давления и скоростью испарения можно вывести, если предположить, что давление пара под колоколом выравнивается мгновенно, т. е. что давление повсюду одинаково. Изменение числа молекул пара в единице объема равно

$$\frac{dn}{dt} = i \left(\frac{F}{V} \right) = \alpha \frac{v}{4} (n_s - n) \left(\frac{F}{V} \right),$$

где *F* — площадь поверхности испарения, *V* — объем газа. Следовательно, повышение давления равно

$$\frac{dp}{dt} = \alpha \frac{F}{V} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} (p_s - p). \quad (3)$$

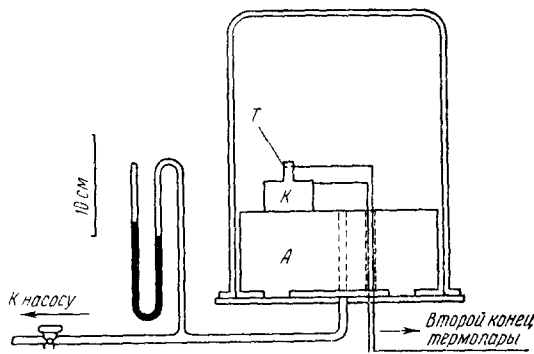


Рис. 20. Испарение в замкнутом сосуде (Бука).

Для конца процесса испарения Бука приводит следующие данные: температура поверхности $-12,4-15,5^{\circ}\text{C}$, давление при насыщении $=28-35$ мм рт. ст., разность давлений $(p_s - p) = 9-13$ мм рт. ст., недосыщение — приблизительно 34%, повышение давления — приблизительно 2,5 мм рт. ст. за секунду. Коэффициент конденсации оказался равным $\alpha = 0,024$.

Испарение в замкнутом объеме изучали также фон Богданди, Клейст и Кнаке⁸. Однако они пользовались не уравнением (3), а его интегральной формой:

$$\ln(p_s - p) = -\alpha \frac{F}{V} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \cdot t + \text{const},$$

где t — время испарения и p — истинное давление, являющееся функцией времени. На рис. 22 изображен прибор, на котором производилось

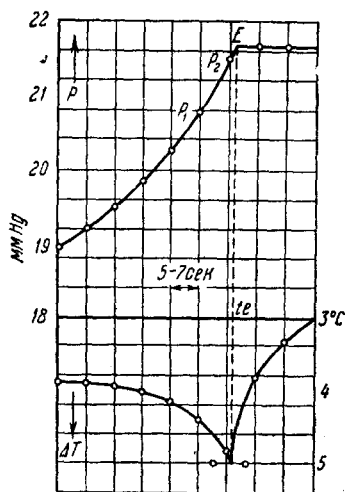


Рис. 21. Повышение давления и изменение температуры в процессе испарения $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Бука).

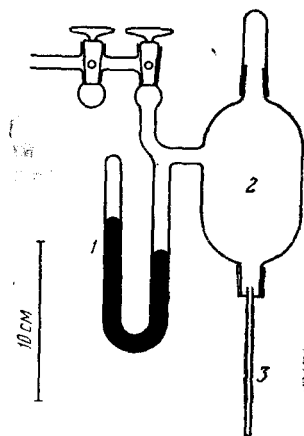


Рис. 22. Испарение в замкнутом сосуде (фон Богданди, Клейст, Кнаке): 1 — ртутный манометр; 2 — испарительный баллон; 3 — испарительная трубка.

изучение четыреххлористого углерода и этилового спирта. Изучаемое вещество испарялось в медной трубке диаметром 1,5—2,5 мм, погруженной в водяную баню. С остальной частью прибора трубочка соединялась металлическим сочленением. Перед измерением испарительную камеру, которая предварительно была наполнена насыщенным паром, соединяли на короткое время с насосом и частично откачивали. Затем насос отключали и измеряли давление, которое постепенно возрастало. То же устройство применялось для изучения жидкого SnCl_2 при температуре 350°C . Из-за высокой температуры в прибор были внесены небольшие конструктивные изменения и устранены шлифы. Манометрической жидкостью в этом случае служило олово. На рис. 23 приведена экспериментальная кривая для этилового спирта. Прямолинейность графика является чувствительным критерием того, что температура поверхности остается постоянной, чего можно достигнуть только при малой величине поверхности. Наблюдающееся к концу опыта замедление испарения можно просто объяснить эффектами поверхностного натяжения в манометре, неполным выравниванием давления, охлаждением поверхности и т. п. Для спирта, четырех-

хлористого углерода и хлорного олова найдены соответственно следующие значения: 0,036; 0,99; 0,96.

В целом ряде работ рассматривается испарение в присутствии постороннего газа. В этом случае фазовый переход сопровождается диффузией в посторонний газ. При постоянных внешних условиях оба процесса— фазовый переход и диффузия— происходят с одинаковой скоростью. На рис. 24 показан простейший случай диффузии, когда справедливо следующее уравнение:

$$i = D \frac{n_F - n_L}{L} = \alpha \frac{v}{4} (n_s - n_F),$$

где D —коэффициент диффузии в постороннем газе, n_F —концентрация молекул пара непосредственно у поверхности раздела фаз и n_L —концен-

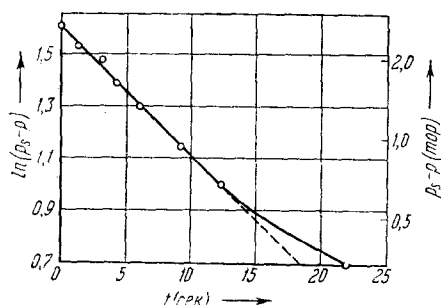


Рис. 23. Изменение давления в процессе испарения спирта при 0°C ($\ln p_s - p = Nt + \text{const}$).

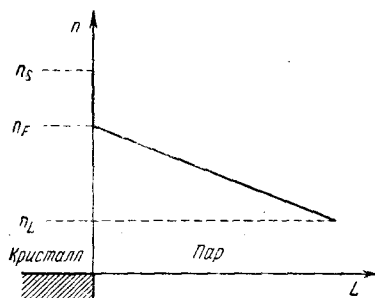


Рис. 24. Связь между фазовым переходом и диффузией.

трация молекул пара на расстоянии L от этой поверхности. После исключения n_F из обоих уравнений получим

$$i = \frac{\alpha \frac{v}{4} (n_s - n_L)}{1 + \alpha \frac{v}{4} \cdot \frac{L}{D}}. \quad (4)$$

Здесь возможны два предельных случая, в которых скорость процесса определяется или фазовым переходом ($\alpha \frac{v}{4} \ll \frac{D}{L}$), или только диффузией ($\alpha \frac{v}{4} \gg \frac{D}{L}$). При малой скорости испарения условия эксперимента лежат между этими двумя предельными. Следует упомянуть, что уравнение (4), которое устанавливает зависимость между основными величинами в простейшем случае, в каждом отдельном применении должно быть преобразовано соответственно конкретным условиям эксперимента, которые определяются геометрией, парциальным давлением и т. д. Здесь следует отметить работы Стефана⁸⁰ и Махе⁵² и особенно статью Брэдли, Эванса и Уитлоу-Грея¹², в которой, кроме того, детально рассмотрена кинетика перехода пар—конденсат. Там же имеется дальнейшая библиография.

Махе⁵² изучал испарение воды по методу Стефана, используя трубки длиной 160 мм с внутренним диаметром 2—3 мм. Диффузионное расстояние составляло 20—30 мм; температура изменялась в пределах 85 — 95°C . В качестве постороннего газа использовались водород, азот, воздух и углекислый газ при атмосферном давлении. Опыты показали, что у границы фаз имелось небольшое недосыщение, обусловленное малостью коэффициента конденсации воды. В этих опытах было показано заметное влияние постороннего газа на скорость испарения. Скорости испарения воды в при-

сутствии одного из газов—водорода, азота, воздуха, или углекислого газа—относились приблизительно как 10 : 6 : 5 : 4. Далее Махе заметил, что при употреблении выщелоченной стеклянной посуды скорость испарения почти в два раза больше, чем в новой.

Брэдли, Эванс и Уитлоу-Грей^{12,13} применили диффузионный метод к изучению веществ с очень малым давлением пара. Брэдли¹³ пользовался описанным выше прибором (рис. 6) для исследования испарения серы

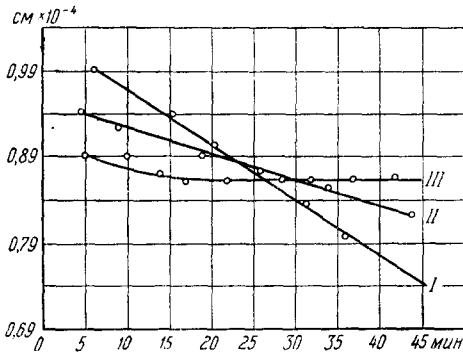


Рис. 25. Испарение капель. Зависимость радиуса капли от времени испарения в: I—смеси воздуха с водородом (70 : 30); II—воздухе; III—углекислом газе (Гудрис и Куликова).

в присутствии воздуха под давлением 0,02—98 мм рт. ст. Измерения производились при температуре около 30° С, что соответствовало давлению паров серы приблизительно $4 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Для коэффициента конденсации было получено значение $\alpha = 0,68$, которое находится в хорошем совпадении со значением $\alpha = 0,73$, найденным по методу испарения в высоком вакууме. Диффузионным методом было исследовано еще несколько веществ. Для хлористого аммония, красного фосфора и других веществ с ненормально малым коэффициентом конденсации фазовый переход происходит во много раз медленнее процесса диффузии в посторонний газ, т. е.

$\alpha \frac{v}{L} \ll \frac{D}{L}$. Следовательно, скорость испарения этих веществ можно измерять также методом увлечения, который обычно применяется только для нахождения равновесных данных. Винклер⁹⁹ измерил этим методом скорость испарения моноклинной модификации окиси мышьяка в струе азота и воздуха и нашел $\alpha < 10^{-7}$.

Гудрис и Куликова²⁶ исследовали испарение очень маленьких капель воды (1,4—0,5 μ диаметром). Капельки помещались между пластинами конденсатора и наблюдались визуально, как в опытах Милликена по измерению заряда электрона. Наблюдения над отдельной каплей производились непрерывно в течение отрезка времени от нескольких минут до четырех часов. Уменьшение диаметра капельки вычислялось по формуле Стокса. Испарение происходило в воздухе, водороде, углекислом газе и в смеси воздуха с водородом. Посторонний газ был насыщен парами воды, и возможность дальнейшего испарения объясняется избыточным давлением насыщенного пара над поверхностью капли. В воздухе и углекислом газе капельки сохранялись в течение 3—4 часов вопреки предположению, что они совершенно испарятся за несколько секунд. Только в водороде капельки испарялись значительно быстрее, а именно в течение 2—3 минут. Гудрис и Куликова объяснили малую скорость испарения в воздухе и углекислом газе большим поглощением газа поверхностным слоем капельки, что приводит к некоторому уменьшению давления пара вблизи капельки и может компенсировать избыток давления, составляющий по формуле Томсона около 2% давления насыщения.

ОПЫТЫ ПО КОНДЕНСАЦИИ

Есть основание предполагать, что уравнение Герца—Кнудсена $i = \frac{\alpha(p_s - p)}{(2\pi mkT)^{1/2}}$ применимо как к скорости испарения, так и к скорости конденсации; в этом случае $p > p_s$. Пропорциональность $i \sim (p_s - p)$

экспериментально была доказана в опытах с конденсацией иода, белого фосфора и нафталина. Однако до сих пор еще нет достоверных экспериментальных доказательств того, что α всегда имеет одну и ту же величину и для испарения, и для конденсации. Хотя по испарению собрано много опытных данных, работ по скорости конденсации до сих пор очень мало.

Фольмер и Эстерман⁹¹ производили опыты по конденсации ртути. Они пользовались сосудом типа дюаровского, подобном тому, который применялся ими в экспериментах по испарению (рис. 8), но с дополнительным отростком (рис. 26). Сосуд погружался в ванну с температурой 0 или -10°C . На дне дюара находился или жидкий воздух, или метиловый спирт при температуре плавления (-95°C), или хлороформ, также при температуре плавления (-63°C). Количество сконденсировавшейся ртути можно было определить по уменьшению объема испаряющейся ртути, который замерялся до и после опыта в калиброванном отростке. Скорости конденсации при охлаждении жидким воздухом, метиловым спиртом и хлороформом относились друг к другу как 1 : 0,93 : 0,92. При допущении, что в опытах с охлаждением жидким воздухом конденсация была полной⁴³, коэффициенты конденсации оказываются равными: $\alpha=0,92$ при -65 и $\alpha=0,93$ при -95°C . Однако коэффициент испарения при температуре -64°C был найден равным $\alpha=0,85$.

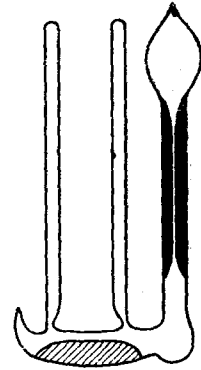


Рис. 26. Измерение скорости конденсации (Фольмер и Эстерман).

Фольмер и Шульце⁹⁵ измеряли скорость конденсации иода, красного фосфора и нафталина. Они пользовались U-образной трубкой, колена которой были погружены в отдельные ванны (рис. 27). Правое колено содержало резервуарчик с исследуемым веществом и поддерживалось при температуре 0°C ; левое колено, в котором измерялась скорость конденса-

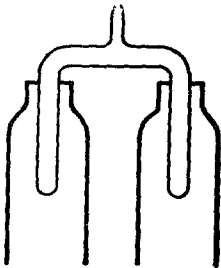


Рис. 27. Измерение скорости конденсации (Фольмер и Шульце).

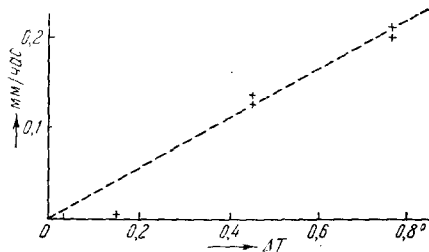


Рис. 28. Скорость испарения иода в зависимости от разности температур ΔT .

сации оптическим методом, поддерживалось при несколько более низкой температуре. Из экспериментов с иодом (данные приведены на рис. 28) Франк¹⁷ вычислил коэффициент конденсации, который оказался равным $\alpha=0,3$ при пересыщении, превышающем 2% ($\Delta T > 0,4^{\circ}$). При наименьшей разности температур $\Delta T=0,15^{\circ}$, которая соответствует пересыщению приблизительно на 1%, коэффициент конденсации оказался необыкновенно малым. Это объясняется эффектом образования зародышей, который был предсказан Фольмером и который послужил поводом к данному эксперименту. Что касается теории образования двумерных зародышей и ее применения к несовершенным кристаллам, то следует обратиться к

соответствующей литературе¹⁷. Для фосфора и нафталина не было замечено замедления конденсации даже при очень малых разностях температур.

Мак-Нат и Мейль⁵⁵ производили наблюдение изменений, которые происходят на поверхности кадмия в процессе конденсации. Их установка в принципе не отличалась от установки Шульце и Фольмера. Температура конденсата равнялась $274-315^{\circ}\text{C}$, что соответствует давлению пара $0,015-0,086$ мм рт. ст. Пересыщение достигало $20-300\%$. При более высоких температурах кадмий растет обычно в виде чешуек высотой около $0,3$ м (рис. 29). Боковая скорость роста чешуек равнялась $1,6-20$ м в минуту: это составляет $0,1-35\%$ максимальной скорости конденсации,

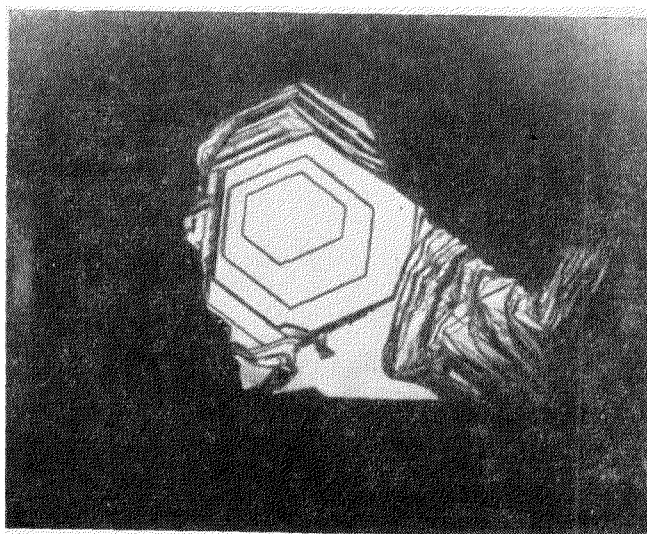


Рис. 29. Рост чешуек на кадмии (Мак-Нат и Мейл).

вычисленной по уравнению Герца—Кнудсена. Надо иметь в виду, что боковая скорость роста чешуек составляет только часть полной скорости конденсации, так как имеет место также рост чешуек в толщину.

Хоурд²⁹ измерял скорость конденсации молекулярных пучков. Он исследовал иодную ртуть, иод, иодное олово и салициловую кислоту. Температуры конденсата этих веществ брались соответственно в пределах: от 7 до 35°C , от -54 до -44°C , от 7 до 24°C и от -7 до 24°C . Расстояние между конденсационной пластиной и печью равнялось $2,5$ см. Плотность молекулярных пучков ν имела величину порядка $0,1$ мг/см² сек. В зависимости от конкретных условий эксперимента это отвечало пересыщению в несколько сотен %. Скорость испарения определялась по увеличению веса конденсационной пластины. Хоурд измерял также скорость испарения в вакууме E . По уравнению Герца—Кнудсена скорость конденсации должна быть равной $D = \alpha \cdot \nu - E$. Но для скорости конденсации красной иодной ртути, имеющей коэффициент конденсации $\alpha \cong 0,6$, было найдено $D \cong \nu - \frac{1}{\alpha} E$. Следовательно, эмиссия молекул поверхностью, которая мо-

жет быть вычислена по разности $(\nu - D)$, больше при конденсации, чем при испарении (рис. 30). Еще лучше этот факт выражен на графике рис. 31, который показывает зависимость эмиссии $(\nu - D)$ иодной ртути от скорости конденсации D . Чтобы объяснить графики на рис. 30 и 31,

Хоурд предположил, что при конденсации образуется промежуточный слой типа желтой иодной ртути с более высоким давлением пара. Механизм конденсации салициловой кислоты, вероятно, еще более сложен. Зависимость между плотностью молекулярных пучков и скоростью конденсации говорит о наличии бимолекулярных реакций. Это является правдоподобным, поскольку кристалл салициловой кислоты построен из двойных молекул, а пар—из одинарных.

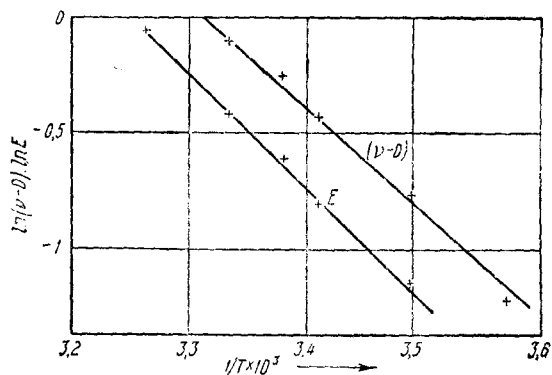


Рис. 30. Скорость испарения (E) иодной ртути в вакууме и эмиссия ($v-D$) при ее конденсации (Хоурд).

Особый тип конденсации наблюдался у фосфора (Мелвилл и Грей⁵⁶), мышьяковистого ангидрида, As , P_2O_5 , As_2S_2 и Sb_2O_3 (Странский и др.⁵⁶).

Парообразный фосфор и мышьяковистый ангидрид состоят соответственно из молекул P_4 и As_4O_6 , и обычно при конденсации образуется белый фосфор и регулярный арсенолит, т. е. вещества, кристаллы которых построены из молекул P_4 и As_4O_6 . Однако механизм конденсации будет совершенно иным, если непосредственно перед конденсацией произойдет возбуждение или диссоциация молекул. Это может быть вызвано ионизационными соударениями или термическим возбуждением на раскаленной докрасна проволочке (рис. 32). В этом случае образуется красный фосфор и окись мышьяка типа клаудетита. Эти модификации имеют валентные решетки, и их можно рассматривать как полимеры P_2 и As_2O_3 ^{6,11}. Пар, состоящий из молекул P_4 и As_4O_6 в их нормальном состоянии, конденсируется очень медленно на красном фосфоре и соответственно на клаудетите, и тогда коэффициент конденсации $\alpha < 10^{-7}$. Становится понятным, почему почти всегда из переохлажденного пара образуются быстро конденсирующиеся модификации—белый фосфор и регулярный арсенолит. Только возбужденные или диссоцииро-

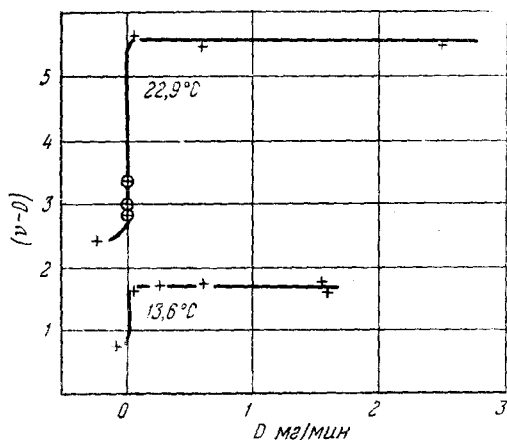


Рис. 31. Эмиссия ($v-D$) иодной ртути как функция скорости конденсации при двух различных температурах (Хоурд).

ванные молекулы пара конденсируются на валентной решетке с нормальной скоростью. Активизированная конденсация красного фосфора, клаудетита и им подобных веществ связана с другими аномалиями кристаллов, имеющих валентные решетки. Этот вопрос будет рассмотрен далее.

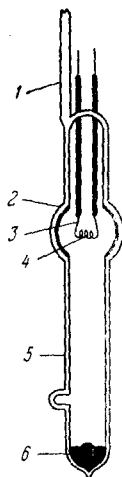


Рис. 32.
Прибор для изучения активированной конденсации (Странский):
1—держатель; 2—конденсат; 3—вольфрамовая проволока; 4—платиновая спираль; 5—стеклянный сосуд; 6—твердая фаза.

Изучение скорости конденсации тормозится экспериментальными трудностями, которые пока еще не преодолены. Эти трудности связаны главным образом со следующими фактами: в эксперименте необходимо создавать, поддерживать и измерять малые пересыщения; точно измерять температуру поверхности; исключать или оценивать пока еще не контролируемое влияние материала сосуда, адсорбированных газов и загрязнений³⁵. Нам не известны количественные измерения конденсации на жидкостях. Количественные данные по конденсации представляли бы особый интерес для металловедения, так как результаты подобных опытов могли бы получить интересное применение при объяснении механизма затвердевания расплавов⁵⁵.

ТЕОРИЯ ИСПАРЕНИЯ

Теория испарения развилась в три этапа. Первый этап связан с задачей определения среднего времени пребывания молекулы в потенциальной яме энергии испарения λ . Герцфельд³², Поланьи, Вигнер⁷³, Пельцер⁷¹ и Нейман⁷⁰ решали эту задачу методами статистики. Они вывели уравнение Герца—Кнудсена, но должны были предположить, что все молекулы на поверхности имеют энергию связи λ и что вероятность испарения для всех молекул одинакова. Однако это предположение для кристаллических тел не справедливо, так как большинство молекул на поверхности имеют энергию связи значительно большую, чем λ , что было показано Косселем⁴⁵ и Странским⁸². Учитывая это, Фольмер⁸⁶ пересмотрел теорию испарения (это второй этап развития теории). По Фольмеру процесс испарения для всех молекул является ступенчатым. Первая ступень состоит в переходе молекул из полукристаллического положения (см. ниже рис. 35), где энергия связи равна энергии испарения, на поверхность. Здесь связь слабее, молекулы только адсорбированы поверхностью. Они блуждают по поверхности более или менее долгое время, и, в конце концов, испаряются. Такие представления требуют учета в теории испарения поверхностной диффузии и дефектов поверхности кристалла. Бертон, Кабрера, Франк^{17, 23}, а также Кнаке, Странский и Вольф^{38, 39} облекли идеи Фольмера в математическую форму. Снова было получено уравнение Герца—Кнудсена. Третий этап начинается с работы Герцфельда³³, который указал, что скорость испарения зависит от состояния вращения молекул. Это утверждение тесно связано с основными положениями кинетической теории реакций и обычно рассматривается на основе теории фазовых переходов. Главной задачей является рассмотрение физического состояния активизированного молекулярного комплекса при испарении. Объединение теории фазовых переходов с представлениями Фольмера делает возможным изучение механизма испарения на прочном теоретическом и физическом фундаменте и позволяет выяснить смысл коэффициента конденсации, равного или меньшего единицы.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

В этой главе рассматривается только случай прямого испарения. Требуется определить вероятность испарения молекулы, энергия связи которой с поверхностью равна теплоте испарения λ . Для решения задачи можно воспользоваться двумя эквивалентными методами: 1) методом Поланьи и Вигнера или 2) методом Герцфельда, Пельцера и Неймана.

Поланьи и Вигнер⁷³ рассматривают конденсат как систему осцилляторов. Первую грубую оценку вероятности испарения можно получить из предположения, что молекулы на поверхности колеблются изотропно около своих положений равновесия и что эти колебания не зависят от колебаний соседних молекул. Пусть частота гармонических колебаний равна ν , тогда число флуктуаций энергии, больших или равных λ , приходящихся в единицу времени (1 сек) на одну колебательную степень свободы, равно $\nu \exp(-\lambda/kT)$. Если считать, что любая флуктуация $\geq \lambda$ приводит к испарению, то вероятность испарения молекулы, находящейся на поверхности, равна

$$f \approx \nu \cdot e^{-\frac{\lambda}{kT}} \text{ [сек}^{-1}\text{]}.$$

Однако эта оценка приводит к слишком заниженным значениям для вероятности испарения, потому что в ней не учитывается взаимодействие между молекулами. Поланьи и Вигнер рассчитали это взаимодействие из интерференции собственных частот конденсата. Вычисления можно выполнить, используя какую-либо модель, например ряд гармонически колеблющихся точек. Мы не будем приводить здесь вывод, а дадим окончательный результат, полученный Поланьи и Вигнером. Вероятность испарения внутри телесного угла 2π равна

$$f \cong \frac{2\lambda}{kT} \nu e^{-\frac{\lambda}{kT}} \text{ [сек}^{-1}\text{]}. \quad (5)$$

Формула (5) в общем согласуется с экспериментальными данными для вероятности испарения.

Метод Герцфельда³², Пельцера⁷¹ и Неймана⁷⁰ основан на следующем. Состояние любой молекулы, находящейся на поверхности, может быть описано двумя функциями распределения: максвелловской функцией распределения молекул по энергиям и функцией распределения центров тяжести молекул в пространстве. Пространственное распределение $\rho(x, y, z) = \rho(\mathbf{r})$ характеризуется тем, что смещение $\mathbf{r} = (x, y, z)$ от положения равновесия связано с потенциальной энергией $\varepsilon(\mathbf{r})$. На расстоянии радиуса молекулярного действия r_0 потенциальная энергия равна $\varepsilon(\mathbf{r}_0) = \lambda$, а средняя плотность молекул $\rho(\mathbf{r}_0)$. Если молекула находится на поверхности сферы молекулярного действия, то для ее испарения никакой дополнительной энергии больше не требуется, так как молекула уже обладает потенциальной энергией, равной теплоте испарения. Следовательно, вероятность испарения молекулы, находящейся на поверхности, равна

$$f = \omega \int_0^{\infty} \rho(\mathbf{r}_0) f(\omega) d\omega = \omega \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \rho(\mathbf{r}_0) \text{ [сек}^{-1}\text{]}, \quad (6)$$

где ω — площадь поверхности, а $f(\omega)$ — максвелловское распределение (для молекул газа) по скоростям, перпендикулярным к этой поверхности.

Концентрация $\rho(r_0)$ определяется функцией распределения

$$\rho(r_0) = \frac{\exp(-\lambda/kT)}{\int \exp(-\varepsilon(r)/kT) d\tau}, \quad (7)$$

где интегрирование ведется по всему объему τ сферы молекулярного действия. Этот интеграл представляет собой объемную часть статистической суммы Q^v для конденсата. Полная статистическая сумма включает, кроме того, часть, которая определяется распределением по импульсам

$$h^{-3} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mT} dp_x dp_y dp_z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = Q^v$$

и которая равна статистической сумме Q^v единицы объема идеального газа, поэтому вероятность испарения выражается в виде

$$f = \omega \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{Q^v}{Q^k} e^{-\lambda/kT} = \omega \frac{v}{4} n_s [\text{сек}^{-1}]. \quad (8)$$

Это фактически максимальная скорость испарения в соответствии с уравнением Герца — Кнудсена, так как равенство

$$\frac{Q^v}{Q^k} e^{-\lambda/kT} = n_s \quad (9)$$

есть статистическое выражение закона действующих масс. Рассмотрим уравнение (8) и введем в него статистическую сумму по внутренним состояниям молекул. Тогда это уравнение получает простой физический смысл: оно показывает, что для всех веществ, молекулы которых и в паре и в конденсате имеют одинаковые внутренние состояния, испарение происходит с максимальной вероятностью, соответствующей коэффициенту конденсации $\alpha = 1$. Это важный результат, так как в любом процессе испарения имеют место прямые переходы из конденсата в пар, и полученное уравнение проливает свет на скорость этих переходов. Кроме того, существуют поверхности, на которых все или большинство молекул имеют энергию связи, равную энергии испарения λ . Таковы, например, плоскости с большими индексами в кристаллах и, может быть, даже поверхности жидкости. В этих случаях имеется $1/\omega$ эквивалентных молекул на каждом квадратном сантиметре поверхности, и из уравнения (8) легко получается уравнение Герца — Кнудсена $i = \frac{v}{4} n_s [\text{молекул/см}^2 \text{сек}]$.

Следует упомянуть о применимости общих уравнений (6) и (8) к испарению эйнштейновского твердого тела. В этом случае потенциальная энергия $\varepsilon(r)$ и концентрация $\rho(r_0)$ подчиняются следующим уравнениям:

$$\varepsilon(r) = 2\pi^2 v^2 m r^2, \quad (10)$$

$$\rho(r_0) = \frac{\exp(-\lambda/kT)}{\int_0^{r_0} \exp(-\varepsilon(r)/kT) \cdot 4\pi r^2 dr}, \quad (11)$$

где r является просто радиусом, а не радиусом-вектором \mathbf{r} . Вероятность испарения можно теперь выразить в виде

$$f = \omega \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi m v^2}{kT} \right)^{3/2} e^{-\lambda/kT} [\text{сек}^{-1}]. \quad (12)$$

Согласно выбранной модели, в уравнении (12) содержится выражение для

давления пара одноатомного вещества. При сопоставлении (12) с общим уравнением (8) видно, что при низких температурах, при которых статистическая сумма для конденсата $Q^h = 1$, частоту ν необходимо заменить на kT/h . Далее, имеет место полное соответствие между уравнением (12), относящимся к испарению эйнштейновского твердого тела, и общим уравнением (5), выведенным Поланьи и Вигнером. Полагая $\omega = 2\pi r_0^2$ и $\lambda = 2\pi^2 m \nu^2 r_0^2$, получим

$$\frac{2\lambda}{kT} \nu = (2\pi r_0^2) \frac{2\pi m \nu^3}{kT} = \omega \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi m \nu^2}{kT} \right)^{3/2}.$$

СТУПЕНЧАТОЕ ИСПАРЕНИЕ

Представления Фольмера о том, что испарение совершается через посредство «самоадсорбированного» слоя, является результатом теоретических и экспериментальных работ Ленгмюра, Кнудсена и Фольмера. Ленгмюр⁴⁸ указал на то, что молекулы пара при приближении к поверхности кристалла испытывают притяжение со стороны этой поверхности и, следовательно, приобретают дополнительную кинетическую энергию. Когда молекулы достигают поверхности, то происходит соударение с одной или с немногими молекулами, и энергия очень быстро рассеивается в решетке кристалла. Согласно Ленгмюру^{48,49} необходимое для этого время соответствует по порядку величины периодам атомных или молекулярных колебаний. Таким образом, «упругие отражения» при ударе молекул пара о конденсат почти или совсем отсутствуют, а имеет место «конденсация и последующее испарение»⁴⁹. Аналогичный механизм адсорбции и десорбции действует при отражении газов от любой другой поверхности. Исходя из факта быстрой передачи энергии, Ленгмюр заключил также, что коэффициент конденсации α должен быть равен единице. Далее будет показано, что это заключение справедливо только отчасти. В работах Кнудсена⁴⁰ высказаны подобные же идеи. Он выяснил, что отражение молекул пара от поверхности должно быть диффузным и что направление отражения не зависит от направления удара. В частности, вероятность испарения должна подчиняться закону косинуса, так как только при этих условиях возможно установление и поддержание детального равновесия между паром и конденсатом. Кнудсен⁴⁴ подверг закон косинуса экспериментальной проверке. Для этой цели он помещал кристаллы серы, цинка, серебра и сульфата аммония в шар таким образом, чтобы поверхность образца являлась частью его внутренней поверхности (рис. 33). Шар откачивался и охлаждался жидким воздухом. Налет на внутренней поверхности шара был одинаковой толщины по всей поверхности, что являлось экспериментальным подтверждением справедливости закона косинуса. Поводом к эксперименту Кнудсена послужило предположение о существовании предпочтительных направлений испарения, обусловленных строгой периодичностью кристаллической решетки. Напомним, что экспериментально доказан не только закон косинуса, но и максвеллов закон распределения испаряющихся молекул по энергиям; последнее выполнил Штерн⁸¹ в своих первых опытах, в которых он пользовался серебряной проволокой в качестве источника пучка одноатомных молекул пара.

Наконец, значительную роль в объяснении механизма испарения сыграл эксперимент Фольмера и Эстермана⁹² (рис. 34). Стекланный сосуд со

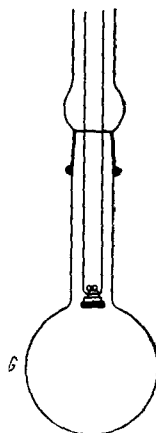


Рис. 33. Прибор для проверки закона косинуса (Кнудсен).

ртутью *a* помещался в ванну с температурой -10°C . Конденсация происходила на трубке *b*, которая содержала плавящийся хлороформ (-63°C). Приблизительно через минуту образовывались один или несколько кристаллических листочков, которые росли в атмосфере пара. Было обнаружено, что ромбические кристаллики вначале имели отношение толщины к длине приблизительно равным $1 : 10^4$. По линейной скорости роста коэффициент конденсации на базисной плоскости кристалла был определен

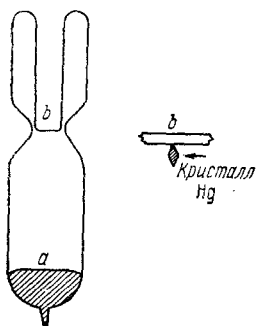


Рис. 34. Эксперимент Фольмера и Эстермана, устанавливающий роль поверхностной диффузии при конденсации.

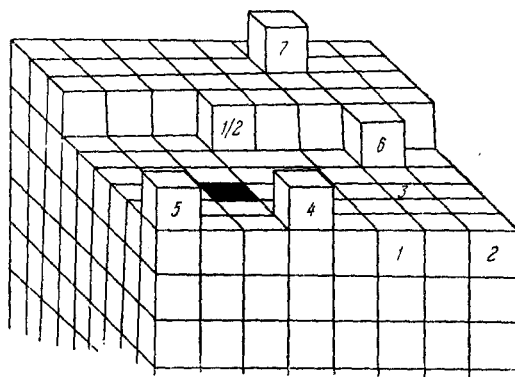


Рис. 35. Простейшая модель кристалла (Косель и Странский).

приблизительно в 10^{-4} . Однако скорость роста боковых граней оказалась почти в 1000 раз большей, чем максимальная скорость, теоретически вычисленная по числу столкновений, а именно, она составляла $0,3 \text{ мм/мин}$ в сравнении с теоретическим значением $< 3 \cdot 10^{-4} \text{ мм/мин}$. Отсюда вытекают следующие выводы: чрезмерно быстрый боковой рост кристалликов можно объяснить только поверхностной диффузией, происходящей внутри самоадсорбированного слоя. Самоадсорбция является, следовательно, важным промежуточным состоянием, которое входит как в процесс конденсации, так и в процесс испарения. Представление Кнудсена и Ленгмюра о том, что каждый акт отражения состоит из адсорбции и десорбции, должно быть расширено с учетом того экспериментального факта, что молекулы в адсорбционном слое могут иметь очень большую подвижность. Поверхностная диффузия приводит к взаимодействию процессов испарения и конденсации соседних кристаллических плоскостей *).

Закон косинуса для вероятности испарения можно легко объяснить наличием самоадсорбированного слоя. Максвелловское распределение испаряющихся молекул по энергиям непосредственно вытекает из теории Герцфельда, Пельцера и Неймана, которую можно применить также к адсорбированным молекулам. Однако заключение Ленгмюра⁴⁸, что коэффициент конденсации α должен быть равен единице ввиду быстрой передачи энергии самоадсорбированному слою, не является вполне оправданным, так как эта передача энергии не обязательно сопровождается конденсацией, т. е. включением молекул в кристаллическую решетку. Вопрос, почему коэффициент конденсации часто равен единице, даже в случае непрямого испарения, остается еще открытым.

*) Далее Фольмер⁹² из своих опытов сделал вывод, что форма роста кристалла в основном определяется значениями коэффициентов конденсации для различных кристаллографических плоскостей. Райдил и Виггинс⁷⁶ экспериментально проверили это заключение на опыте с ростом ромбической серы из раствора.

Для дальнейшего необходимо иметь ясную картину строения кристаллической поверхности. По Косселю⁴⁵ и Странскому^{82, 39} на каждой кристаллической поверхности можно выделить определенное число характерных положений молекулы. Рис. 35 поясняет это для случая кубической решетки. Мы можем различать следующие положения: на заполненном ребре (1), на заполненном углу (2), на заполненной поверхности (3), на незаполненном ребре (4), на незаполненном углу (5), у ступеньки (6). Там же показаны наиболее частые положения адсорбированных атомов (7) и вакантных мест на поверхности решетки (8). Наконец, наиболее важный случай из всех положений на поверхности кристалла есть «полукристаллическое положение» ($1/2$). В зависимости от занимаемого места энергия связи молекулы на поверхности различна. В нижеследующих оценках энергий связи для гомеоплярных и металлических кристаллов делается допущение, что энергия связи аддитивна и что можно учитывать взаимодействие только ближайших

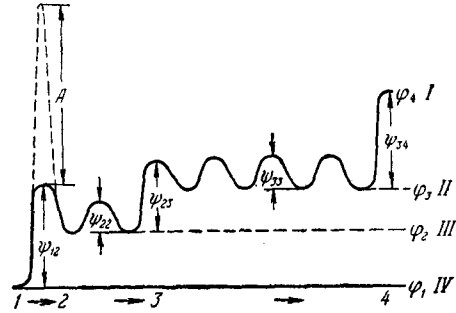


Рис. 36. Изменение потенциальной энергии молекулы в процессе ступенчатого испарения. Сплошная кривая схематически изображает «нормальное» изменение потенциала, пунктирная—особый случай изменения потенциала: I—пар; II—адсорбированный слой; III—ступенька; IV—полукристаллическое положение.

первых и вторых соседей. До сих пор это предположение вполне оправдывалось^{84, 39}. На основании указанного предположения энергия связи определяется числом первых и вторых ближайших соседей, которым соответствуют энергии φ_1 и $\varphi_2 < 0,1 \varphi_1$ на каждую связь соответственно; поэтому молекулы, находящиеся в положениях 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 (рис 35), обладают энергией связи $(4/4)$, $(3/3)$, $(5/8)$, $(1/3)$, $(1/2)$, $(2/6)$ и $(1/4)$, а в полукристаллическом положении—энергией $(3/6)$, где выражение в скобках, например $(3/6)$, означает $3\varphi_1 + 6\varphi_2$. Полукристаллическое положение отличается от остальных тем, что в этом положении энергия связи молекулы в точности равна энергии решетки (в расчете на одну молекулу). Следовательно, для большого кристалла равновесие между паром и кристаллом определяется молекулами, находящимися в полукристаллическом положении. Статистическое равновесие между прямым испарением и прямой конденсацией, как это описано в предыдущем параграфе, относится к молекулам в полукристаллическом положении. Все молекулы в положении (3) заметного участия в процессе испарения не принимают, так как они связаны слишком сильно, тогда как адсорбированные молекулы испаряются очень легко. Молекулы, оставляющие полукристаллическое положение, каждый раз образуют «возобновляемую ступень» в механизме испарения. В случае конденсации этому процессу соответствует, конечно, занятие молекулой полукристаллического положения. Поэтому полукристаллическое положение часто называется «местом роста».

Согласно Фольмеру⁹⁶, вероятность прямого испарения из полукристаллического положения очень невелика. Значительно вероятнее не прямой процесс, т. е. ступенчатый переход в пар, при котором молекула сначала переходит в положение (6) или (7), так как энергия активации этого процесса составляет всего от $1/2$ до $1/3$ теплоты испарения. На рис. 36 процесс испарения схематически представлен в виде графика потенциальных энергий, которые может принимать молекула при испарении. Буквой φ обозначена потенциальная энергия для каждого равновесного положения,

а ϕ —энергия активации, необходимая для каждого перехода. Пунктирная линия относится к особому случаю испарения, который будет рассмотрен далее. Чтобы оценить порядок величины вероятностей переходов—что представляет значительный интерес,—были произведены вычисления на модели гексагональной поверхности, построенной из шаров³⁸ (рис. 37).

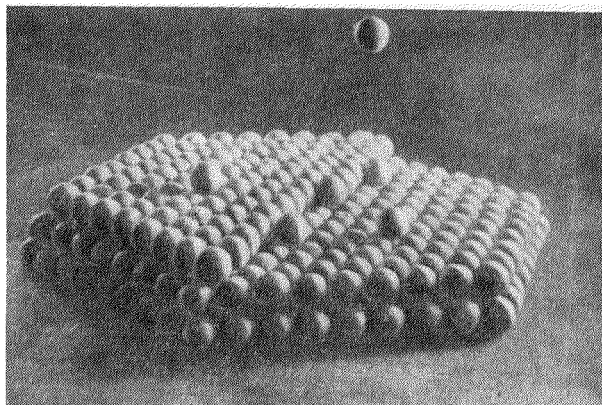


Рис. 37. Модель кристаллической поверхности, выполненная из шаров (Кнаке и Странский).

Предполагалось, что потенциалы сил притяжения аддитивны и обратно пропорциональны шестой степени расстояния. Величины потенциалов вычислялись из геометрического расположения шаров в модели. Вероятности переходов W между различными положениями, нормированные по отношению к вероятности прямого перехода—полукристаллическое положение \rightarrow пар, приведены в таблице I.

Разности потенциалов $\Delta\phi$ и энергии активации ψ также представлены как отношения к соответствующим величинам для прямого испарения. Расчет произведен для температуры $\lambda/kT \approx 20$, что соответствует приблизительно половине абсолютной температуры кипения или давления пара порядка 0,1 мм рт. ст. Таблица I состоит из двух частей, так как на гексагональной поверхности имеется два полукристаллических положения с несколько различными координатами. Приведенные цифры ясно показывают, что прямое испарение во много раз менее вероятно, чем любой другой переход.

Концентрация молекул в самоадсорбированном слое довольно мала. Пусть λ обозначает энергию связи в полукристаллическом положении, φ_{ad} —энергию связи в адсорбированном слое, а φ_{in} —энергию связи молекулы, находящейся в поверхностном слое, тогда концентрация в адсорбированном слое приблизительно равна

$$\frac{1}{a^2} e^{-(\lambda - \varphi_{ad})/hT} \quad [\text{молекула/см}^2],$$

а концентрация дефектов в поверхностном слое—

$$\frac{1}{a^2} e^{-(\varphi_{in} - \lambda)/hT} \quad [\text{см}^{-2}].$$

Если мы положим, что $\lambda - \varphi_{ad} \cong \varphi_{in} - \lambda \cong \frac{1}{2}\lambda$, то при температурах, составляющих половину абсолютной температуры кипения, концентра-

Таблица I

а)

		Полукрист. положен.	Ступенька	Грань	Пар
Полукристаллическое положение	$\Delta\varphi$	—	0,15	0,47	1,00
	ψ	—	0,55	0,47	1,00
	W	—	7600	29000	1,00
Ступенька	$\Delta\varphi$	-0,15	0,0	0,32	0,85
	ψ	0,39	0,39	0,34	0,85
	W	180000	180000	480000	20
Грань	$\Delta\varphi$	-0,47	-0,32	0,0	0,53
	ψ	0,10	0,10	0,10	0,53
	W	$5,5 \times 10^7$	$5,5 \times 10^7$	$5,5 \times 10^7$	10^4

б)

		Полукрист. положен.	Ступенька	Грань	Пар
Полукристаллическое положение	$\Delta\varphi$	—	0,15	0,47	1,00
	ψ	—	0,37	0,67	1,00
	W	—	260000	680	1,00
Ступенька	$\Delta\varphi$	-0,15	0,0	0,32	0,85
	ψ	0,22	0,26	0,32	0,85
	W	5×10^6	2×10^4	7×10^5	20
Грань	$\Delta\varphi$	-0,47	-0,32	0,0	0,53
	ψ	0,20	0,10	0,10	0,53
	W	8×10^6	$5,5 \times 10^7$	$5,5 \times 10^7$	10^4

ции будут равны приблизительно $\frac{1}{a^2} \cdot 10^{-4,3}$ [с.м⁻²]. Аналогичные оценки дают нам некоторое представление и о структуре «ступеньки», которая имеет сложный профиль (см. схематическое изображение на рис. 38). Контур ступеньки имеет выступы и выемки, что создает на каждом участке полукристаллические положения. Если сложный контур возник из прямолинейного, то для его образования необходима затрата некоторой энергии w на каждое полукристаллическое положение. Обозначим через n вероятность того, что данное место в контуре ступеньки образует полукристаллическое положение, а вероятность того, что данное место не образует полукристаллического положения, — через q . Тогда $\frac{n}{q} = e^{-w/kT}$ и $2n + q = 1$. Среднее расстояние между полукристаллическими положениями равно $\frac{1}{2n} \cong 1 + \frac{1}{2} e^{w/kT}$ периодов решетки. Энергию образования полукристаллического положения можно оценить, рассмотрев модель, изображенную на рис. 39. Две (или больше молекул) удалены из ровной ступеньки и присоединены к контуру. Для этого потребовалась затрата энергии φ , или на каждое из четырех вновь образовавшихся полукристаллических

положений энергии $\omega = \frac{1}{4} \phi$. Для плотно упакованной ступеньки на грани $\{111\}$ кубического гранецентрированного кристалла $\omega = \frac{1}{2} \phi_1$, если учитывать только энергию связи между самыми близкими соседями. Энергия решетки гранецентрированного кубического кристалла равна $\lambda \cong 6\phi_1$;

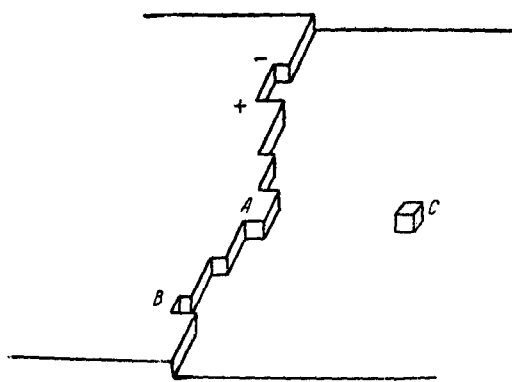


Рис. 38. Структура ступеньки (Бертон, Кабрера и Франк).

следовательно, среднее расстояние между полукристаллическими положениями получается равным $\frac{1}{2n} \cong 4$ при $\lambda/kT = 20$.

В менее плотно упакованных ступеньках это расстояние еще меньше. При очень низких температурах ступеньки имеют прямолинейный контур. Приведенные здесь оценки структуры ступенек были выполнены Бертоном, Кабрерой и Франком¹⁷, которые учитывали также энтропию. Но в основном картина остается прежней.

Кроме структуры ступеньки, также представляет интерес число ступенек на поверхности. Странский⁸³ показал, что в случае идеального кристалла грани с малым индексом являются плоскими, если не считать адсорбированных молекул и дефектов в поверхностном слое. У граней

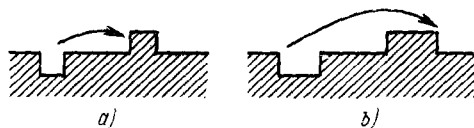


Рис. 39. Образование полукристаллических положений в ступеньке.

с более высоким индексом следует ожидать наличия шероховатости поверхности, которая приводит к возникновению субобразований, в свою очередь связанных с равновесными гранями малых индексов. Точный математический расчет структуры поверхности идеального кристалла затруднителен и требует применения методов кооперативной статистики. Бертон, Кабрера и Франк¹⁷, следуя работе Онзагера и Бете, пришли к следующему заключению. Грани с малым индексом, у которых имеется взаимодействие только между ближайшими соседями ($\{100\}$ в гранецентрированных кристаллах), являются совершенно плоскими вплоть до температур, близких к точке плавления. Грани, у которых взаимодействие вторых соседей существенно (например, $\{110\}$ в гранецентрированных кристаллах), имеют температуру перехода, равную приблизительно половине абсолютной температуры плавления, выше которой поверхность становится сильно шероховатой, что можно рассматривать как «поверхностное плавление» по отношению к связям между вторыми ближайшими соседями. Оказывают ли эти изменения состояния поверхности какое-нибудь влияние на механизм и скорость испарения, еще не установлено.

Наличие ступенек на поверхности, вызванных несовершенствами решетки, имеет для скорости испарения очень важное значение. Это в первую очередь те места на поверхности, в которых выступают наружу дислокации,

имеющиеся внутри кристалла (рис. 40). Спиральный рост кристаллов, предсказанный Франком²³, был подтвержден экспериментально во многих случаях на природных минералах, а также на кристаллах, растущих из пара или при электроосаждении (рис. 41). При спиральном росте ступеньки не исчезают, а непрерывно восстанавливаются. Этот тип роста обычно наблюдается при очень малой скорости конденсации, однако, точных количественных исследований еще нет.

В большинстве опытов по конденсации или испарению главное внимание уделялось росту чешуек (рис. 42) или террасообразной структуре испаряющейся поверхности^{16, 25, 55, 77}. Высота чешуек колеблется от нескольких межатомных расстояний до 1μ приблизительно. При боковом росте чешуйки ее высота может изменяться; обычно она увеличивается.

Иногда наблюдаются флуктуации бокового роста, которые могут быть вызваны временным блокированием роста посторонними атомами. При испарении кристаллов КСl и КJ наблюдалось образование конических углублений на поверхности кристалла (рис. 43)⁷⁷. Это указывает на то, что переход из

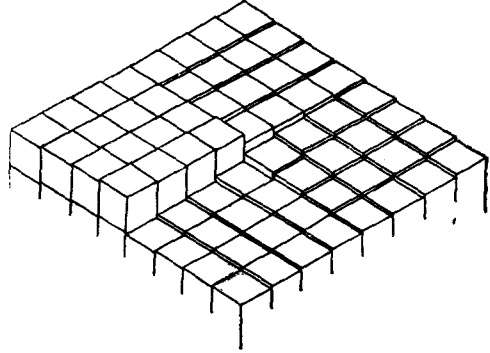


Рис. 40. Модель винтовой дислокации, выступающей на поверхности (Франк).



Рис. 41. Рост спиралей на SiC (Верма).

твердой фазы не является гомогенным процессом, а осуществляется путем образования слоев или террас. Теория роста кристаллов не может здесь рассматриваться подобно, но следует упомянуть, что имеющиеся наблюдения говорят о наличии у несовершенных кристаллов большого числа ступенек, среднее расстояние между которыми менее $100-1000 \text{ \AA}$.

Поверхностная диффузия качественно подтверждается различными экспериментами. В дополнение к уже упомянутым работам со ртутью необходимо указать на эксперимент Фольмера и Адхикари⁹³ с бензофеноном.

На кончик кристалла бензофенона падали капли ртути. Оказалось, что растворяется не только кончик, но и части кристалла, не находившиеся в прямом контакте со ртутью. Подобные же эффекты наблюдались на фталевом ангидриде⁶¹. Уже давно хорошо известен факт, что кристаллы, зарождающиеся в затвердевающих каплях, могут прорасти далеко за пределы капли*). Очертания кристаллов льда на оконном стекле также

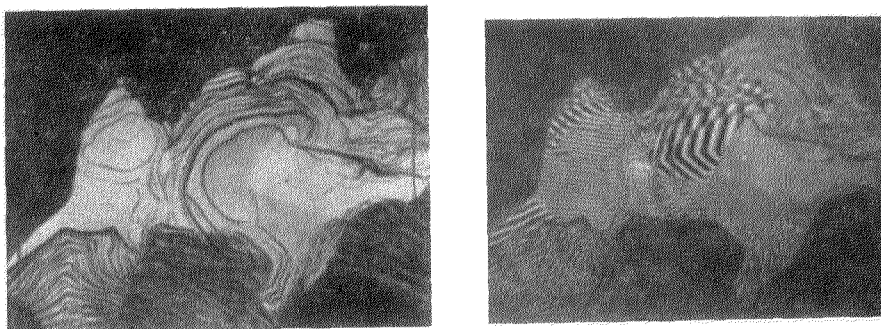


Рис. 42. Рост чешуек на кадмии: *а*—обычный снимок; *б*—снимок с интерференционными полосами.

обязаны своим происхождением процессам поверхностной миграции. Поверхностную миграцию на куске каменной соли можно продемонстрировать, если охватить кристалл соли кольцом из платиновой проволоки и ее нагревать. На некотором расстоянии от проволоки на поверхности кристал-

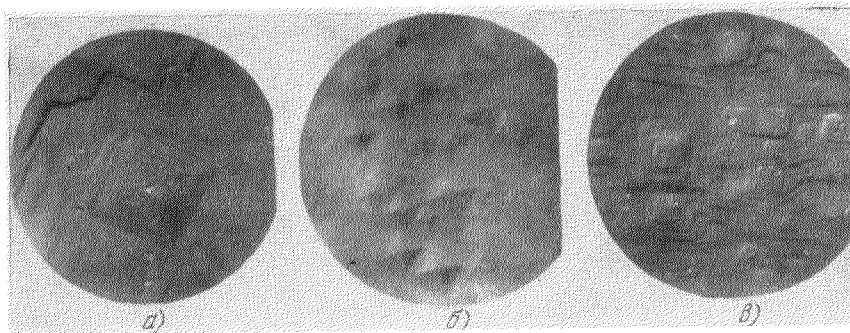


Рис. 43. Образование углублений на поверхности кристалла при испарении: *а*, *б*—чистые кристаллы; *в*—кристалл, поверхность которого загрязнена тальком.

ла появляются новые кристаллики. Первые измерения поверхностной диффузии атомов выполнены Беккером⁵, Тейлором и Ленгмюром⁸⁸ и Босвортом¹⁰ на пленках из постороннего вещества, адсорбированного кристаллом. Они исследовали диффузию тория, церия, бария и калия на вольфраме. Кланси^{21, 18} изучал поверхностную диффузию нафталина на различных подложках, пользуясь крутильными весами¹⁰¹.

Коэффициент поверхностной диффузии можно оценить, воспользовавшись формулой Эйнштейна⁹⁶

$$r^2 = 4Dt, \quad (13)$$

*) Надо заметить, однако, что в этом явлении играет значительную роль «наполнение» маточного вещества на поверхность растущего кристалла. (Прим. перев.)

где r^2 —средний квадрат смещения в направлении x или y , t —соответствующее время наблюдения, D —коэффициент диффузии.

Если положить t равным t_1 , т. е. среднему времени пребывания молекулы на данном месте поверхности

$$t_1 = \frac{1}{\nu} e^{\psi_D / kT}, \quad (14)$$

и считать r равным a —расстоянию между соседними равновесными положениями, то получим

$$D = \frac{1}{4} a^2 \cdot \nu e^{-\psi_D / kT} \text{ [см}^2 \text{ сек}^{-1}\text{]}. \quad (15)$$

Энергию перехода ψ_D можно вычислить, воспользовавшись ранее упомянутой моделью поверхности из шаров. На рис. 44 показаны несколько

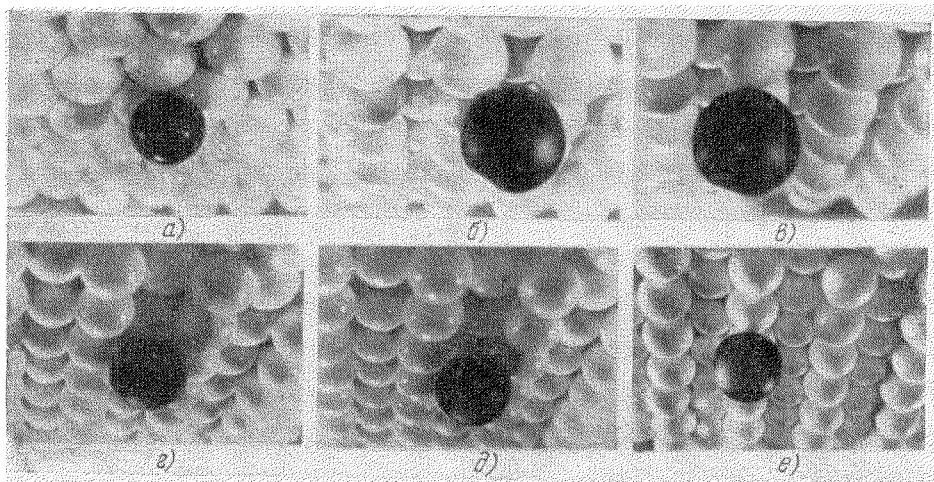


Рис. 44. Положения адсорбированных атомов на плоскостях кубического кристалла с базоцентрированной решеткой (модель из шаров): а—положение «в корыте» на $\{011\}$ -плоскости ($\rho \approx r$); б—положение «в корыте» на $\{011\}$ -плоскости ($\rho = 1,6 r$, например, атомы бария на вольфраме); в—положение «на седле» на $\{001\}$ -плоскости; г—положение «в корыте» на $\{112\}$ -плоскости ($\rho = 1,3 r$); д—обычное положение «на седле» на $\{112\}$ -плоскости (диффузия вдоль канавок); е—положение «на седле» на $\{112\}$ -плоскости (диффузия поперек канавок).

моделей поверхностей кристалла с базоцентрированной решеткой²². Черные шары обозначают адсорбированные атомы различных размеров в положениях равновесия (положение «в корыте») и в разных положениях «на седле». На рисунках видно, что имеются предпочтительные направления поверхностной диффузии, например, вдоль канавок плоскости $\{112\}$. Далее, геометрия поверхности указывает на то, что и теплота адсорбции, и энергия перехода могут резко отличаться для различных кристаллографических плоскостей. Например, при адсорбции вольфрама на вольфраме среднее время оседлой жизни при 1000°K на $\{112\}$ -плоскости составляет приблизительно 1 сек , а на $\{111\}$ -плоскости $\approx 10^{11} \text{ сек}$ (Дрекслер²²). Расчет коэффициента диффузии для кристалла с базоцентрированной решеткой представляет особый интерес, так как для вольфрама экспериментальные данные могут быть получены с помощью полевого эмиссионного микроскопа Е. В. Мюллера⁶². На рис. 45 показана верхушка вольфрамового образца из совершенного монокристалла с осажженным на ней вольфрамом из пара. Диаметр предварительно закругленной верхушки равнялся прибли-

зительно 1000 \AA . На верхушке видны светлые сегменты вокруг полюсов некоторых плоскостей. Это области, где происходит усиленная эмиссия

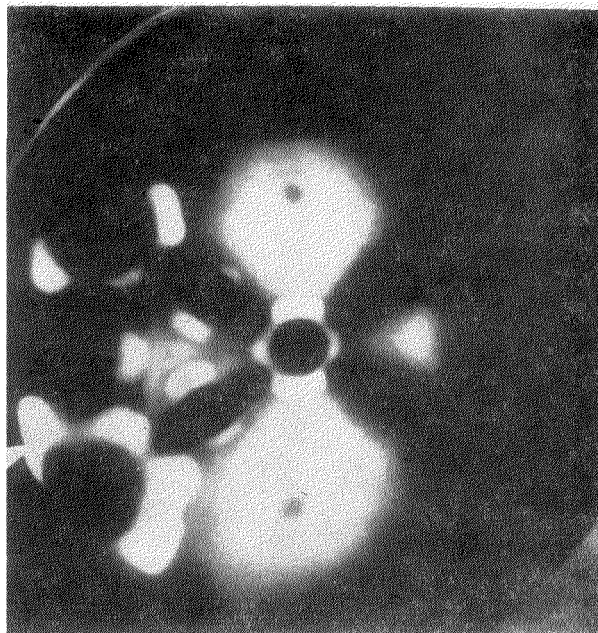


Рис. 45. Фотография вольфрамового острия диаметром в 1000 \AA , выполненная при помощи полевого эмиссионного микроскопа. Диффузия вольфрама на вольфраме (Дрекслер).

электронов, и можно сделать вывод, что здесь, на первоначально закругленной поверхности, образуются заострения. Данное явление можно объяснить тем, что поверхностная диффузия особенно велика на плоскостях с большими индексами,

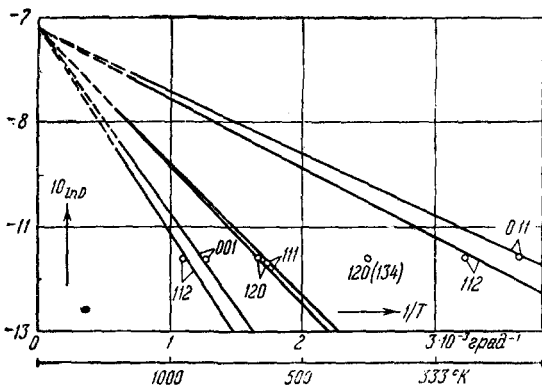


Рис. 46. Коэффициент диффузии D [см/сек] для различных граней кристалла. Барий на вольфраме (Дрекслер).

и потому любой из адсорбированных атомов вольфрама будет быстро мигрировать к краям и закрепляться на соседних плоскостях с меньшими индексами. В результате происходит боковой рост плоскостей с малым индексом и образуются заострения на краях. Наблюдаемая картина ясно указывает на предпочтительные направления диффузии на плоскостях $\{011\}$ и $\{112\}$, что подтверждается распределением светлых сегментов и симметрией указанных плоскостей. По несколь-

ким таким фотографиям, сделанным через различные промежутки времени, можно вычислить коэффициент диффузии обычными математическими приемами. Измерение коэффициента диффузии выполнено для бария на вольфраме. Рис. 46 показывает его величину для различных температур (кру-

жочками обозначены экспериментальные данные). В таблице II приведены измеренные и вычисленные энергии переходов на некоторых кристаллографических плоскостях.

Таблица II

Барьер на вольфраме. Энергии переходов на различных плоскостях монокристалла. В колонке 012_Q энергия указана для перехода поперек канавок

Плоскость	110	122	012	012 _Q	111	001	112	123 (134)
Эксперимент. в эв (среднее)	≅0,20	0,24	0,50	1,45	0,50	0,66	≅0,76	0,31 на плоскости, слегка покрытой кислородом
Теоретич. в эв	0,19	0,22	0,46	1,34	0,47	0,65	0,73	0,79

Хорошее совпадение результатов показывает пригодность данного метода расчетов, который впервые был применен Странским и Зурманом^{65,63}.

Поверхностная диффузия на ионных кристаллах рассматривалась Нейманом⁶⁷. Для них механизм поверхностной диффузии сводится к следующему: один из ионов отрывается от поверхности и перекатывается через своего соседа, который остается в положении равновесия (рис. 47). Таким образом, поверхностная диффузия связана с вращением. У ионных кристаллов также можно ожидать заметного различия в поверхностной диффузии на различных кристаллографических плоскостях.

Влияние поверхностной диффузии на скорость испарения зависит от среднего пути пробега адсорбированной молекулы в адсорбционном слое за время пребывания в этом слое t_{ad} . Среднее время t_{ad} равно

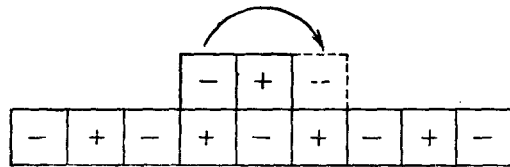


Рис. 47. Миграция на поверхности ионного кристалла (Нейман и Фольмер).

$$t_{ad} = \frac{1}{\nu} e^{\varphi_{ad}/kT}, \tag{16}$$

где ν по порядку величины совпадает с частотой атомных колебаний, а φ_{ad} есть энергия адсорбции. Из (13), (15) и (16) получаем среднее смещение r

$$r = (4Dt_{ad})^{1/2} \approx ae^{\frac{\varphi_{ad} - \psi_D}{2kT}} [\text{см}]. \tag{17}$$

Приведем несколько значений для r , полученных Фольмером⁹⁶, Нейманом⁶⁷, Бертоном, Кабрерой и Франком¹⁷. На плотноупакованных плоскостях при давлении пара порядка 0,1 мм рт. ст. r составляет около 230 междуатомных расстояний. Для плоскостей {110} и {111} у кристаллов с гранецентрированной решеткой $r \cong 3000$ и $r \cong 400$ междуатомных расстояний соответственно. Для равновесных граней каменной соли при температурах 500 и 1000° К r равно соответственно 1000 и 25. Для тетрагонального ионного кристалла $KReO_4$, имеющего коэффициент испарения $\alpha=0,85$ (Нейман и Костену), $r \cong 13$ для {110} и {111} и $r \cong 1$ для {001} при 500° С. При повышении температуры r уменьшается по экспоненциальному закону.

Скорость ступенчатого испарения может быть вычислена на основании развитых уже представлений о структуре поверхности кристалла и механизма поверхностной диффузии^{17,38}. Мы будем рассматривать процесс испарения в следующей последовательности: полукристаллическое положение → ступенька → поверхность → пар³⁸. Для вычисления возьмем

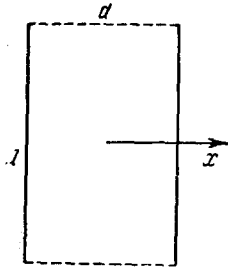


Рис. 48.

элемент поверхности $l d$, ограниченный двумя параллельными ступеньками (рис 48); l означает их длину, d —расстояние между ними. Обозначим, далее, через h [см⁻¹] плотность полукристаллических положений в ступеньке, e [молек·см⁻¹]—плотность молекул, адсорбированных на ступеньках, s [молек·см⁻²]—плотность самоадсорбированного слоя и n [молек·см⁻³]—фактическую концентрацию пара, которую будем считать постоянной в пределах выбранной поверхности. «Поток» молекул от полукристаллических положений к ступеньке равен

$$\Delta i_{he} = 2l h k_{he} - 2l h k_{eh}. \quad (a)$$

В этой формуле (и в нижеследующих) k обозначает константу, характеризующую скорость переходов. Аналогично поток от ступеньки на поверхности выражается формулой

$$\Delta i_{es} = 2l e k_{es} - 2l s_0 k_{se}, \quad (б)$$

где s_0 —плотность адсорбционной пленки, непосредственно прилегающей к ступеньке. Миграция и испарение происходят на поверхности одновременно, поэтому плотность адсорбционной пленки уменьшается с увеличением расстояния от ступеньки. Скорость испарения в данной точке поверхности равна (взятой со знаком минус) дивергенции диффузионного потока, т. е. $i = -\text{div grad } s$. С другой стороны, скорость испарения в данной точке выражается формулой $i = k_{sv} s - \frac{v}{4} n$, где в качестве константы скорости процесса адсорбции взято значение $\frac{v}{4}$. Предположим, что диффузия совершается только в направлении x . Тогда $s(x)$ будет определяться следующим соотношением:

$$D \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} = k_{sv} \cdot s - \frac{v}{4} n.$$

Константа скорости k_{sv} равна обратной величине времени жизни в адсорбированном слое, т. е. $1/t_{ad}$, поэтому, согласно уравнению (13),

$$\left(\frac{4D}{k_{sv}} \right)^{1/2} = r,$$

где r равно среднему диффузионному смещению, и мы можем записать

$$\frac{r^2}{4} \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} - s + \frac{1}{k_{sv}} \frac{v}{4} n = 0.$$

Интегрируя, получим

$$s(x) = \frac{1}{k_{sv}} \frac{v}{4} n + \frac{1}{k_{sv}} \left(k_{sv} s_0 - \frac{v}{4} n \right) \frac{\text{ch}(2x/r)}{\text{ch}(d/r)}.$$

«Поток» молекул из адсорбционной пленки в пар равен

$$\Delta i_{sv} = 2ID \int_0^{d/2} \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} dx = lr \left(k_{sv} s_0 - \frac{v}{4} n \right) \text{th} \left(\frac{d}{r} \right). \quad (в)$$

Для установившегося процесса эти три потока равны друг другу

$$\Delta i_{he} = \Delta i_{es} = \Delta i_{sv}.$$

Исключим из уравнений (а), (б), (в) неизвестные концентрации e и s_0 . После сокращения на ld получим следующую формулу для скорости испарения

$$i = \frac{\frac{r}{d} \operatorname{th}\left(\frac{d}{r}\right)}{1 + \frac{r}{2} \frac{k_{sv}}{k_{se}} \operatorname{th}\left(\frac{d}{r}\right) \left(1 + \frac{1}{h} \frac{k_{es}}{k_{eh}}\right)^{1/4}} \frac{v}{4} \left(\frac{k_{he} k_{es} k_{sv}}{k_{eh} k_{se} \cdot \frac{v}{4}} - n \right) =$$

$$= \alpha_s \frac{v}{4} (n_s - n) \text{ [молекул/см}^2 \text{ сек]}. \quad (18)$$

Это известное уравнение Герца—Кнудсена. Согласно определению констант скорости в уравнениях (а), (б), (в), имеем

$$\frac{k_{sv}}{k_{se}} \approx \frac{v \exp(-\varphi_{ad}/kT)}{av \exp(-\psi_D/kT)} \approx \frac{a}{r^2},$$

$$\frac{k_{es}}{k_{eh}} \approx \frac{v \exp(-\psi_{es}/kT)}{av \exp(-\psi_{eh}/kT)} = \frac{1}{a} \exp \frac{-(\psi_{es} - \psi_{eh})}{kT}.$$

Учитывая, что $\frac{1}{a} h = g$ есть среднее расстояние между полукристаллическими положениями, выраженное через период решетки, окончательно получим

$$\alpha_s = \frac{\frac{r}{d} \operatorname{th}\left(\frac{d}{r}\right)}{1 + \frac{1}{2} \frac{a}{r} \operatorname{th}\left(\frac{d}{r}\right) \cdot [1 + g \exp(\psi_{eh} - \psi_{es})/kT]}. \quad (19)$$

Согласно уравнению (19), коэффициент конденсации $\alpha_s \cong 1$, если $r > d$ и $r > ag$, т. е. если среднее диффузионное смещение больше расстояния между краями площадки и среднего расстояния между полукристаллическими положениями. При этих условиях равновесная плотность самоадсорбированной пленки остается фактически неизменной. Десорбцию из самоадсорбированной пленки можно считать ступенью, определяющей скорость испарения, поскольку предшествующие ступени процесса являются почти равновесными. Отсюда следует общее заключение о том, что в случае неограниченной адсорбции и десорбции коэффициент конденсации α приблизительно равен единице. По существу это заключение остается в силе даже в том случае, если учитывать и многие другие возможные пути процесса, например прямое испарение из полукристаллических положений, возможный переход полукристаллическое положение \rightarrow поверхность \rightarrow пар и случайные вылеты атомов из вполне заполненного поверхностного слоя кристалла, которые могут быть более многочисленными при высоких температурах.

КОЭФФИЦИЕНТ КОНДЕНСАЦИИ $\alpha < 1$

Равновесная концентрация пара определяется формулой

$$n_s = \frac{Q^v}{Q^k} e^{-\lambda/kT} = \frac{Q_0^v}{Q_0^k} \frac{Q_i^v}{Q_i^k} e^{-\lambda/kT}, \quad (20)$$

где

$$Q_0^v = (2\pi mkT/h^2)^{3/2}$$

— статистическая сумма для идеального газа, а

$$Q_0^k = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} \times \iiint e^{-\varepsilon(x, y, z)/kT} dx dy dz$$

— статистическая сумма для конденсата без учета внутренних состояний молекул (например, вращения). Q_i обозначают внутренние статистические суммы с учетом статистических весов или множителей симметрии.

В предыдущих выводах мы приняли а priori, что внутренние состояния и статистические веса молекул пара и конденсата одинаковы. При этом допущении расчеты коэффициента конденсации для прямого испарения дали значение $\alpha = 1$, а для ступенчатого — $\alpha \cong 1$. Если в процессе испарения внутренние энергетические состояния молекул изменяются, то предшествующие вычисления необходимо видоизменить. Герцфельд³³ впервые обратил на это внимание и рассмотрел следующие случаи. Если статистическая сумма по внутренним состояниям в расчет не принимается, то скорость прямого испарения, согласно (8) и (20), равна

$$i = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \frac{Q_0^v}{Q_0^k} e^{-\lambda/kT} = \frac{Q_i^k}{Q_i^v} \cdot \frac{v}{4} n_s.$$

Тогда коэффициент испарения $\alpha_i = Q_i^k/Q_i^v \leq 1$. Процесс конденсации в этом случае ограничен известными условиями, иначе отсутствовало бы кинетическое равновесие между паром и конденсатом. Таким ограничительным условием при конденсации является пространственный фактор, например неверно ориентированные спины при конденсации диамагнитного кристалла, или неблагоприятная ориентация комплексных или полярных молекул пара при столкновении с конденсатом. Другим предельным случаем конденсации является конденсация без какого бы то ни было ограничения. Тогда кинетическое равновесие между паром и конденсатом осуществляется лишь при условии, что скорость испарения выше нормальной, т. е. если молекула имеет возможность получить дополнительную энергию (например, на возбуждение вращения), прежде чем она покинет поверхность. Оба эти предельные случаи и промежуточные, как известно, существуют.

Рассмотрение скорости испарения в общем случае лучше всего провести на основании теории фазовых переходов^{13, 72, 77, 100}. Рассмотрим сначала прямое испарение, когда выполняется соотношение

$$i = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q^v} e^{-\varepsilon_v/kT}, \quad (21)$$

где Q^* — статистическая сумма для активированного комплекса, вычисленная без учета перемещений, нормальных к поверхности, ε_v — энергия активации при испарении. Коэффициент пропорциональности κ далее предполагается равным единице. Чтобы получить выражение для коэффициента конденсации, используем выражение (20) для давления пара и получим

$$i = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q^v} e^{-\varepsilon/kT} n_s, \quad (22)$$

где $\varepsilon = \varepsilon_v - \lambda$ обозначает энергию активации при конденсации.

Активированный комплекс, по определению, есть молекула с равными вероятностями конденсации и испарения. Она, следовательно, находится на границе сферы притяжения и уже обладает возможностью

свободно перемещаться подобно молекулам пара; поэтому

$$Q^* = \frac{2\pi mkT}{h^2} Q_i^*, \quad (23)$$

где Q_i^* обозначает статистическую сумму по внутренним состояниям активированного комплекса. Если записать статистическую сумму для пара в виде

$$Q^v = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} Q_i^v,$$

то из уравнений (22) и (23) получим

$$i = \frac{Q_i^*}{Q_i^v} e^{-\varepsilon/kT} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} n_s = \alpha_i \frac{v}{4} n_s.$$

Отсюда коэффициент конденсации для процесса прямого испарения равен

$$\alpha_i = \frac{Q_i^*}{Q_i^v} e^{-\varepsilon/kT}. \quad (24)$$

В случае «нормального» испарения Q_i^* равно Q_i^v и $\varepsilon = 0$, следовательно, $\alpha = 1$, что согласуется с результатами предыдущих статистических рассмотрений *).

Вообще, статистическая сумма по внутренним состояниям активированного комплекса может принимать любую величину в пределах значений для молекулы пара и молекулы конденсата. В каждом случае необходимо определять это значение экспериментально или путем теоретических расчетов.

Для точных расчетов процесса ступенчатого испарения необходимо вычислить все кинетические константы в уравнении (18), исходя из теории фазовых переходов. Эти расчеты в настоящее время еще не проведены. Следовательно, теперь мы можем основываться только на предварительных оценках, по которым $\alpha_s \cong 1$, откуда следует, что равновесная концентрация адсорбированной пленки остается даже во время испарения практически постоянной. Однако константу адсорбции можно определить более точно. Ранее мы полагали ее равной $\frac{v}{4}$. Теперь

$$\frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q^v} e^{-\varepsilon/kT} = \frac{Q_i^*}{Q_i^v} e^{-\varepsilon/kT} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \alpha_i \frac{v}{4}.$$

Из этого выражения и (18) мы снова получим для α_i уравнение (24). Теперь можно несколько лучше описать свойства активированного комплекса, так как в случае ступенчатого испарения активированным комплексом является молекула, свойства которой находятся между свойствами молекул пара и адсорбированных молекул. В связи с этим особый интерес представляет вращение молекул. Если для адсорбции не требуется никакой энергии активации, то коэффициент конденсации, поскольку он связан с вращением, равен

$$\alpha_R = \frac{Q_R^*}{Q_R^v} \leq 1. \quad (25)$$

Формула (25) была использована многими авторами для объяснения

*) Необходимо отметить, что статистические расчеты Пельпера⁷¹ находятся в согласии с принципами теории фазовых переходов и что они являются одними из первых правильных определений скорости реакции, полученных статистически.

экспериментально полученных значений коэффициентов конденсации. Для КСl и КJ коэффициенты конденсации α были найдены равными единице⁷⁷. На основании (25) этот результат может быть истолкован таким образом, что в активированном комплексе и, вероятно, также в адсорбированной пленке все ротационные состояния уже полностью возбуждены⁹. Такая интерпретация находится в соответствии с представлениями Неймана⁶⁷ о поверхностной диффузии на ионных кристаллах. Брэдли¹³ получил для коэффициента конденсации серы значение $\alpha=0,7$, которое объяснил наличием ограничений для вращения активированных комплексов. Было сделано допущение, что активированные комплексы имеют одну вращательную степень свободы и две степени свободы крутильных колебаний. Статистическая сумма по вращательным состояниям для пара равна

$$Q_R^v = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (ABC)^{1/2},$$

где σ обозначает множитель симметрии, а A , B и C —моменты инерции относительно трех главных осей. Статистическая сумма одного колебания равна

$$Q_f = (1 - e^{-hv/kT})^{-1}.$$

Для Q_R^*/Q_R^v Брэдли взял следующие значения: $A=2,4 \cdot 10^{-37}$, $B=C=1,3 \times 10^{-37}$ [г·см²], для пара $\sigma=16$. У активированного комплекса множитель симметрии $\sigma=4$, частота двух крутильных колебаний в данном случае была выбрана равной $\nu=1,4 \cdot 10^{11}$ [сек⁻¹] или 4,7 [см⁻¹]. Отсюда $\alpha_R=0,7$ при 25° С.

В случае испарения жидкостей активированный комплекс имеет состояние вращения, подобное состоянию молекулы внутри жидкости. Кинкейд и Эйринг³⁶ описывают ограниченные вращения в воде при помощи дважды вырожденного колебания с волновым числом 167 [см⁻¹] и колебания с волновым числом 500 [см⁻¹]. Произведение моментов инерции равно $ABC=6,1 \cdot 10^{-120}$. Отсюда получается, что отношение $Q_R^h/Q_R^v=0,04$ при 20° С, что находится в хорошем согласии с коэффициентом конденсации воды. В таблице III приведены некоторые значения для отношения Q_R^h/Q_R^v , коэффициентов конденсации и энтропий испарения ΔS при $n_s=0,020$ [моль/л] (Уилли¹⁰⁰).

Таблица III

Жидкости	Температура °К	Коэффициент конденсации	Q_R^h/Q_R^v	ΔS
CCl ₄	273	1	1	20,7
C ₆ H ₆	279	0,90	>0,85	21,2
CHCl ₃	275	0,16	0,54	21,7
C ₂ H ₅ OH	273	0,020	0,018	27,0
H ₂ O	293	0,045	0,04	27,3
CH ₃ OH	273	0,045	0,048	26,5

Значение коэффициента конденсации α , меньшее единицы, обычно указывает на наличие энергии активации при испарении, которая может быть больше или меньше теплоты испарения. Например, согласно Брэдли, $\alpha_R = Q_R^*/Q_R^v \sim T$, что означает увеличение экспериментальной энергии активации на RT . Изучая испарение с различных поверхностей кристалла серы, Райдил и Виггинс⁷⁶ измеряли энергии активации, которые достигали 115% теплоты испарения (рис. 49). Они пользовались прямым методом измерения давления, как описано на стр. 278. Наиболее интересным фактом является

экспериментально установленная разрывность кривой давления испарения, которая наблюдается как раз при тех температурах, при которых давление испарения достигает величины давления пара. Давление испарения не может быть больше давления пара, так как в противном случае равновесие между паром и кристаллом стало бы невозможным. Для объяснения этих экспериментальных фактов Райдил и Виггинс допустили, что при температуре перехода изменяется структура поверхности кристалла. Они предположили, что в данной точке происходит превращение двух крутильных

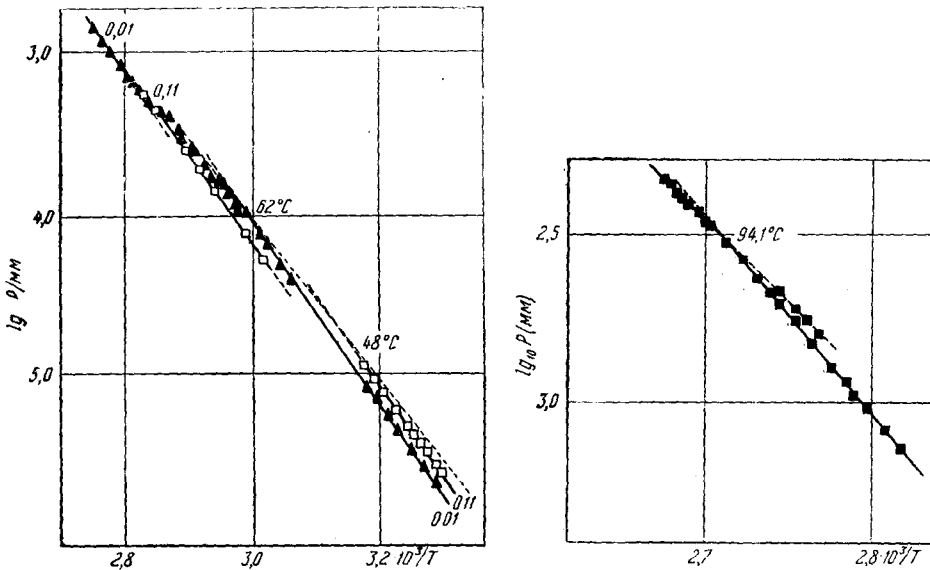


Рис. 49. а—давление испарения для плоскостей {001} и {011}, ▲—плоскость {001}, □—плоскость {011}, -----—давление насыщенного пара; б—давление испарения для плоскости {001} при температурах выше 90°С.

колебаний молекул, находящихся в верхней плоскости решетки, во вращательное движение относительно двух главных осей. Можно ожидать, что это связано с уменьшением энергии активации на RT . Такое предположение находится в удовлетворительном согласии с опытным значением в 700 калорий. В отличие от теоретических представлений, развитых в предыдущих параграфах, авторы допустили, что определяющим фактором скорости испарения является образование дефектов на прямолинейном ребре. Основываясь на этом допущении, высказанном еще раньше, Райдил и Виггинс считали, что энергия активации всегда должна быть больше теплоты испарения или по крайней мере равна ей⁸⁹. Это действительно наблюдается у серы, и измеренные энергии активации соответствуют энергиям связи молекул на плотно упакованном или почти плотно упакованном краю каждой поверхности. Разрыв кривой испарения можно наблюдать при температурах на 1—2° ниже точки перехода ромбической серы в моноклинную. Это интерпретируется как двухмерный переход в моноклинную модификацию (рис. 49, б). Имеет место также своеобразный гистерезис: давление испарения кристаллов оказывается при охлаждении больше, чем при нагревании. Энергия активации при охлаждении почти равна теплоте испарения моноклинной серы.

Особый теоретический интерес представляет испарение хлористого аммония. Вернее, это не испарение, а диссоциация: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$, или в случае конденсации—бимолекулярная реакция. Уже Спинглер⁷⁹ объяснял

результаты своих экспериментов, исходя из представления, что в этом случае определяющей ступенью для скорости процесса является переход из полукристаллического положения в самоадсорбированный слой. Отсюда легко уяснить, почему энергия активации при испарении хлористого аммония может равняться только 13 ккал в сравнении с теплотой испарения, равной 39 ккал. Десорбция NH_3 и HCl происходит, напротив, настолько быстро, что не оказывает влияния на скорость всех остальных реакций³⁸. Величина скорости диссоциации хлористого аммония может рассматриваться как прямое доказательство правильности фолмеровской теории ступенчатого испарения.

В случае испарения красного фосфора⁵⁶ и моноклинного мышьяковистого ангидрида⁸⁶ экспериментальные значения коэффициентов конденсации имели порядок величины 10^{-8} , а энергии активации превосходили соответствующие теплоты испарения на величину до 100%. Красный фосфор и клаудетит относятся к группе веществ, которые не подчиняются ряду хорошо известных правил. Эта группа отличается следующими особенностями: 1) кристаллы могут быть перегреты значительно выше точки плавления, 2) постоянная Трoutона может превосходить ее обычное значение на величину до 200%, 3) высокотемпературная модификация имеет меньшую симметрию, чем низкотемпературная (моноклинный клаудетит в сопоставлении с регулярным арсенолитом), 4) эти вещества не подчиняются правилу ступеней Оствальда, согласно которому высокотемпературная модификация всегда имеет более высокую скорость образования зародышей, 5) только для данной группы веществ коэффициенты конденсации чрезмерно малы, 6) у веществ с ненормально малой скоростью испарения проявляется также явление «активированной конденсации», т. е. значительное увеличение скорости конденсации и скорости образования зародышей после предварительного возбуждения молекул пара. Это возбуждение можно получить термически или путем электронного удара.

Ключом к объяснению всех этих особенностей является тот факт, что все кристаллы данной группы имеют валентные решетки и могут рассматриваться как макромолекулы. Внутримолекулярные связи в твердых телах заметно отличаются от связей в паре. Это было показано для клаудетита рентгеновскими исследованиями Странского и сотрудников^{6,11}. По этим исследованиям клаудетит является полимером As_2O_3 , и валентные связи распространяются на весь кристалл, тогда как пар состоит из молекул As_2O_6 . То же можно сказать и о других членах этой группы. Мелвилл и Грей⁵⁶ допустили, что аномалии в скорости испарения, константе Трoutона и другие особенности красного фосфора можно непосредственно объяснить, основываясь только на процессах обмена между кристаллом и молекулами P_2 , парциальное давление которых в равновесном паре очень мало. Количественная проверка этого предположения станет возможной только тогда, когда будут проведены более точные измерения парциального давления молекул P_2 . Странский с сотрудниками³⁸ обратили внимание на то, что отделение молекул от валентного кристалла связано со значительной перестройкой электронной конфигурации. Отсюда следует, что энергия активации при испарении может быть значительно больше теплоты испарения. Это показано на рис. 36. Интересно отметить, что на испарение и конденсацию этого типа веществ можно сильно воздействовать катализаторами, например в случае клаудетита парами воды⁹⁹. Вероятно, это указывает на существование истинного энергетического барьера. Смитс и Мёрман⁷⁸ наблюдали, что обычно крайне малая скорость испарения SO_3 очень сильно возрастает после облучения рентгеновскими лучами.

В технической литературе³ часто описывались наблюдения непонятных потерь металла, например серебра, золота или кремния, которые

нельзя объяснить величиной давления паров металла. В некоторых случаях лабораторные исследования дали возможность выяснить вопрос: было показано, что причиной чрезмерной летучести некоторых металлов является главным образом образование эндотермических промежуточных соединений вроде Ag_2O , AuCl и т. д.⁷⁵ Эти составляющие части паров не сразу были обнаружены, так как они диссоциируют при конденсации или вступают во вторичные реакции и, таким образом, непосредственно не обнаруживаются. Многие процессы возгонки в металлургическом производстве представляют собой комбинацию нормального испарения и гетерогенных реакций. Несмотря на большую техническую важность этих процессов, лишь немногие из них подверглись строго научному изучению.

Все более важную роль начинают играть процессы испарения сплавов в связи с новейшим развитием вакуумной металлургии. Для твердых растворов определяющим фактором скорости испарения является обычно диффузия наиболее летучей компоненты по направлению к поверхности. При испарении чугуна его поверхность быстро обогащается углеродом. Вессель⁹⁷ наблюдал, что чистый кусок железа довольно быстро науглероживался при нагревании его в графитовом тигле; причем науглероженность заметно снижает скорость испарения. С другой стороны, по исследованиям Маршалла с сотрудниками⁵⁴, никель испаряется, по-видимому, почти беспрепятственно сквозь слой окиси никеля толщиной в несколько микрон. Измерения Гайтмана и Кнаке³⁰ на кадмиевой амальгаме показывают, что в случае жидких сплавов фазовый переход каждой компоненты подчиняется уравнению Герца—Кнудсена при условии, что влияние диффузии, ограничивающее скорость процесса, сведено к минимуму соответствующим перемешиванием.

Следующее замечание касается влияния постороннего газа на скорость фазового перехода. Согласно основному уравнению $i = a \frac{v}{4} (n_s - n)$, имеется два способа объяснения уменьшения скорости испарения. По Махе⁵³ и Прюгеру⁷⁴ адсорбция постороннего газа уменьшает коэффициент конденсации. В соответствующих экспериментах по медленному испарению измеряемыми величинами являются только скорость испарения i и фактическая концентрация пара n . Махе и Прюгер предположили, что n_s является концентрацией насыщения для чистого вещества. Поскольку в случае медленного испарения разность $(n_s - n)$ очень мала, то уменьшение скорости испарения можно также объяснить понижением давления насыщения, которое может быть вызвано адсорбцией постороннего газа. Такое объяснение является физически более наглядным и было предложено Гудрисом и Куликовой²⁶.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. T. Alty, Proc. Roy. Soc. (A) 131, 554 (1931); Phil. Mag. 15, 82 (1938); F. N. N. coll., Canad. J. Res. 4, 547 (1931).
2. T. Alty, C. A. Mackay, Proc. Roy. Soc. (A) 149, 104 (1935).
3. O. Barth, Die Metallverflüchtungsverfahren mit besonderer Berücksichtigung des Zinkoxids, Halle, 1935.
4. K. Baulé, Ann. Phys. (Leipzig) 44, 145 (1914).
5. G. A. Becker, Phys. Rev. 28, 341 (1926).
6. K. A. Becker, K. Plieth, I. N. Stranski, Zeits. anorgan. Chem. 266, 293 (1951).
7. K. Bennewitz, Ann. Phys. (Leipzig) 59, 193 (1919).
8. L. Bogdandy, H. G. Kleist, O. Knacke, Zeits. Elektrochem. 59, 460 (1955).
9. L. Bogdandy, O. Knacke, Zeits. Phys. Chem. (Neue Folge), в печати.
10. K. C. W. Bosworth, Proc. Roy. Soc. (A) 154, 112 (1936).
11. H. Bätticher, K. Plieth, E. Reuber-Kürbs, I. N. Stranski, Zeits. anorgan. Chem. 266, 302 (1951).

12. R. S. Bradley, M. G. Evans, R. W. Whytlaw-Gray, Proc. Roy. Soc. (A) **186**, 368 (1946).
13. R. S. Bradley, Proc. Roy. Soc. (A) **205**, 553 (1951).
14. J. N. Brönsted, G. Hevesy, Nature Lond. **107**, 619 (1921); Zeits. Phys. Chem. **99**, 189 (1921).
15. H. Bucka, Zeits. phys. Chem. **195**, 260 (1950).
16. C. W. Bunn, Disc. Faraday Soc., 1949, N 5, 132.
17. W. K. Burton, N. Cabrera, Disc. Faraday Soc., 1949, N 5, 33; W. K. Burton, F. C. Frank, Nature Lond. **163**, 398 (1949); Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **243**, 299 (1951).
18. N. Cabrera, Nature Lond. **167**, 766 (1951).
19. L. G. Carpenter, W. N. Mair, Proc. Phys. Soc. (B) **64**, 57 (1951).
20. N. M. Cassel, J. Chem. Phys. **17**, 1000 (1949).
21. V. J. Clancey, Nature Lond. **166**, 275 (1950).
22. M. Drechsler, Zeits. Elektrochem. **58**, 327, 334, 340 (1954).
23. F. C. Frank, Disc. Faraday Soc. (1949), N 5, 67; Phil. Mag. **41**, 200 (1950); Advances in Physics **1**, 91 (1952).
24. J. Frenkel, J. Phys. U. S. S. R. **9**, 392 (1945).
25. L. Graf, Zeits. Metallkunde **42**, 336, 401 (1951); **45**, 36 (1951); Zeits. Naturforsch. **8a**, 824 (1953).
26. N. Gudris, L. Kulikowa, Zeits. f. Phys. **25**, 121 (1924).
27. K. Hammeke, E. Kappler, Zeits. Geophysik, Sonderband (1953), 181.
28. W. D. Harkins, Nature Lond. **105**, 230 (1920).
29. R. N. Haward, Trans. Faraday Soc. **35**, 1401 (1939).
30. G. Heitmann, O. Knacke, Zeits. phys. Chem. (Neue Folge), в печати.
31. H. Hertz, Ann. Phys. (Leipzig) **17**, 177 (1882).
32. K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme, Braunschweig, 1925, 229.
33. K. F. Herzfeld, J. Chem. Phys. **3**, 319 (1935).
34. T. Hirschfelder, J. Chem. Phys. **16**, 22 (1948).
35. B. Honigmann, Zeits. Electrochem. **58**, 322 (1954).
36. J. F. Kincaid, H. Eyring, J. Chem. Phys. **6**, 620 (1938).
37. O. Knacke, R. Schmolke, Zeits. Metallkunde, в печати.
38. O. Knacke, I. N. Stranski, G. Wolf, Zeits. phys. Chem. **198**, 157 (1951); Zur Struktur und Materie der Festkörper, Springer, 1952, 34.
39. O. Knacke, I. N. Stranski, Ergebnisse d. exacten Naturwiss. **26**, 383 (1952).
40. M. Knudsen, Ann. Phys. (Leipzig) **28**, 75 (1908); **35**, 389 (1911).
41. M. Knudsen, Ann. Phys. (Leipzig) **29**, 179 (1909).
42. M. Knudsen, Ann. Phys. (Leipzig) **47**, 697 (1915).
43. M. Knudsen, Ann. Phys. (Leipzig) **50**, 472 (1916).
44. M. Knudsen, Ann. Phys. (Leipzig) **52**, 105 (1917).
45. W. Kossel, in Falkenhagen, «Quantentheorie und Chemie», Vortrag, Leipzig, 1928; Naturwiss. **18**, 901 (1930); Ann. Phys. **33**, 651 (1938).
46. I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 105 (1913).
47. I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 931 (1913).
48. I. Langmuir, Phys. Rev. **8**, 149 (1916).
49. I. Langmuir, Zeits. Elektrochem. **26**, 197 (1920).
50. K. Lehovc, J. Rosen, A. McDonald, J. Broder, J. Appl. Phys. **24**, 513 (1953).
51. H. Mache, Wiener Ber. **119**, 1399 (1910).
52. H. Mache, Zeits. f. Phys. **107**, 310 (1937).
53. H. Mache, Zeits. f. Phys. **110**, 189 (1938).
54. A. L. Marshall, R. W. Dornte, F. J. Norton, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1161 (1937); R. W. Dornte, F. J. Norton, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2166 (1950).
55. J. E. McNutt, R. F. Mehl, Carnegie Inst. of Technol., Technical Report, 15 th March., 1954.
56. H. W. Melville, S. C. Gray, Trans. Faraday Soc. **32**, 271, 1026 (1936).
57. H. W. Melville, Trans. Faraday Soc. **32**, 1017 (1936).
58. F. Metzger, E. Miescher, Helv. Phys. Acta **16**, 205 (1943).
59. F. Metzger, Helv. Phys. Acta **16**, 323 (1943).
60. E. Miescher, Helv. Phys. Acta **14**, 507 (1941).
61. F. Moll, Zeits. phys. Chem. **136**, 183 (1928).
62. E. W. Müller, Ergebn. d. exact. Naturwiss. **27**, 290 (1953).
63. E. W. Müller, Zeits. Phys. **126**, 642 (1949).
64. R. S. Mulliken, W. Harkins, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 37 (1922).
65. S. Miyamoto, Trans. Faraday Soc. **29**, 794 (1933).
66. K. Neumann, E. Völker, Zeits. phys. Chem. (A) **161**, 33 (1932).
67. K. Neumann, Zeits. Elektrochem. **44**, 474 (1938).
68. K. Neumann, V. Costeanu, Zeits. phys. Chem. (A) **185**, 65 (1940).

69. K. Neumann, *Zeits. phys. Chem. (A)* **191**, 284 (1942).
70. K. Neumann, *Zeits. phys. Chem.* **197**, 16 (1950).
71. H. Pelzer, см. Volmer⁹⁶, Neumann⁷⁰.
72. S. S. Penner, *J. phys. Chem.* **52**, 367, 949, 1262 (1948); **56**, 475 (1952).
73. M. Polanyi, E. Wigner, *Zeits. phys. Chem. Haber-Band* (1928), 439.
74. W. Prüger, *Zeits. f. Phys.* **115**, 202 (1940).
75. E. Raub, *Die Edelmetalle und ihre Legierungen*, Berlin, 1940.
76. E. R. Rideal, P. M. Wiggins, *Proc. Roy. Soc. (A)* **210**, 291 (1952).
77. R. Schmolke, Dissertation, Techn. Univ. Berlin—Charlottenburg, 1954; O. Knacke, R. Schmolke, I. N. Stranski, *Z. Krist.* (1956).
78. A. Smits, F. Beljaars, *Zeits. phys. Chem. (A)* **167**, 273 (1933); A. Smits, N. P. Moermann, *Zeits. phys. Chem. (B)* **32**, 369 (1936); **35**, 69 (1937).
79. H. Spingler, *Zeits. phys. Chem. (B)* **52**, 90 (1942).
80. J. Stefan, *Wiener Ber.* **68**, 385 (1873); **98**, 1418 (1889).
81. O. Stern, *Zeits. Phys.* **2**, 55, 417 (1920).
82. I. N. Stranski, *Zeits. phys. Chem.* **136**, 259 (1928); (B) **11**, 421 (1931); N. Stranski, R. Kaischew, *Zeits. Krist.* **78**, 373 (1931).
83. I. N. Stranski, *Zeits. phys. Chem. (B)* **17**, 127 (1932).
84. I. N. Stranski, *Zeits. phys. Chem. (B)* **38**, 451 (1938).
85. I. N. Stranski, R. Suhrmann, *Ann. Phys.* **6**, 153, 169 (1947).
86. I. N. Stranski, A. Korb, *Naturwiss.* **33**, 220 (1946); I. N. Stranski, K. Becker, *Zeits. Naturforsch. 2a*, 173 (1947); I. N. Stranski, G. Wolff, *Zeits. Elektrochem.* **53**, 1 (1949); *Zeits. Naturforsch. 4a*, 21 (1949).
87. I. N. Stranski, G. Wolff, *Research* **4**, 15 (1915).
88. J. B. Taylor, I. Langmuir, *Phys. Rev.* **44**, 423 (1933).
89. Trick, E. R. Rideal, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 261 (1954).
90. A. R. Verma, *Phil. Mag.* **42**, 1005 (1951).
91. M. Volmer, I. Estermann, *Zeits. f. Phys.* **7**, 1 (1921).
92. M. Volmer, I. Estermann, *Zeit. f. Phys.* **7**, 13 (1921).
93. M. Volmer, S. Adhikari, *Zeits. f. Phys.* **35**, 170 (1925).
94. M. Volmer, *Z. Phys. Chem. Bodenstein* (1931), 863.
95. M. Volmer, W. Schultze, *Zeits. f. phys. Chem. (A)* **156**, 1 (1931).
96. M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*, Dresden—Leipzig, 1939.
97. G. Wessel, *Zeits. f. Phys.* **130**, 539 (1951).
98. G. Winkelmann, *Ann. Phys.* **22**, 1, 152 (1884).
99. U. Winkler, Dissertation Techn. Univ. Berlin—Charlottenburg, 1953.
99. U. Winkler, Dissertation Techn. Univ. Berlin—Charlottenburg, 1953.
100. G. Wyllie, *Proc. Roy. Soc. (A)* **197**, 383 (1949).
101. LeClaire, *Progress in Metal Physica* **4**, 293 (1953).