

РОСТ ЦЕПЕЙ СОПОЛИМЕРОВ И СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ — СТАТИСТИКА ПРОБ И ОШИБОК

А. А. Чернов

1. ВВЕДЕНИЕ. КООПЕРАТИВНОСТЬ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Атомная структура поверхности и внутреннее строение растущего кристалла, как известно, отличаются от равновесных. Например, при-
месь захватывается разными гранями по-разному (секториальное строе-
ние кристалла ¹⁻³) и ее количество в кристалле не определяется обычной
диаграммой состояния. Возникшая при росте метастабильная реальная
структура весьма устойчива. Все сказанное относится и к цепям сопо-
лимеров, сохраняющих порядок следования и концентрацию мономеров.
Следовательно, кристаллизация и полимеризация должны рассматри-
ваться в рамках не только статистической термодинамики, но и статисти-
ческой кинетики. Последней и посвящен этот обзор.

Атомы на поверхности кристалла связаны коллективным взаимодей-
ствием как в термодинамическом, так и в кинетическом смысле: распре-
деления состояний (атомных поверхностных конфигураций) и скоростей
их изменения зависят от структуры всей поверхности. Трудности, свя-
занные с этой кооперативной кинетикой в однокомпонентных и, тем более,
в смешанных системах, определили движение теории роста кристал-
лов по термодинамическому пути. Это движение дало прежде всего
молекулярно-кинетическую теорию Косселя — Странского — Каишева
(см. ⁴⁻⁷), основанную главным образом на анализе энергий различных
поверхностных частиц. Термодинамический анализ структуры ступени
и поверхности, предпринятый Френкелем ⁸, положил начало учету энтро-
пийных членов и сложных конфигураций, приведя к понятиям атомно-
гладкой и шероховатой поверхностей. Приняв во внимание коллективное
взаимодействие в элементарном поверхностном слое, Бартон и Кабре-
ра ^{9, 10}, используя аналогию со свойствами двумерного ферромагнетика,
указали на существование критического соотношения между энергиями
связей и температурой, необходимой для перехода упорядоченной глад-
кой структуры в неупорядоченную — шероховатую. Дальнейшее разви-
тие работ ⁸⁻¹⁰ позволило рассмотреть флуктуации поверхности, захва-
тывающие десятки межатомных расстояний ¹¹, предложить критерии
существования той или иной структуры поверхности в терминах энтропии
кристаллизации ¹²⁻¹⁴, найти простые приближенные методы определения
условий перехода гладкой поверхности в шероховатую ^{15, 16} и обобщить
концепцию этого перехода на бинарные системы ^{17, 125, 126}, предложить
и исследовать возможность безбарьерного движения фазовой граници
¹⁸⁻²¹, начать анализ структуры поверхности ионных кристаллов ²².
Все эти исследования, составившие основную массу работ по теории

кристаллизации, много дали для понимания механизма кристаллизации, но они не содержат собственно кинетического подхода к проблеме.

В теории образования зародышей такой подход осуществляется, начиная с работ Фольмера^{87, 88}, Беккера и Дёринга²³, Зельдовича²⁴, и развивается теперь²⁵, в частности, в направлении анализа нестационарных процессов и разного вида краевых условий для функции распределения зародышей по числу частиц^{26, 27, 29, 30}. Коллективное взаимодействие в этих работах не фигурирует, что сильно облегчает дело.

Кинетический подход в теории осаждения паров на чужеродную подложку был использован Френкелем³¹ в связи с обнаружением Семеновым и Харитоном³² критической температуры конденсации молекулярных пучков. Рост из расплава как результат обмена молекулами между кристаллом и средой в общих чертах обследовался Джексоном и Чалмерсом¹¹⁰, которые полагали прямые и обратные потоки частиц пропорциональными обычным экспоненциальным множителям, а структуру поверхности учитывали введением геометрических коэффициентов и коэффициентов аккомодации. Для обеих последних величин до сих пор, к сожалению, ничего, кроме качественных оценок¹¹⁰, не существует.

Последовательная статистико-кинетическая теория роста кристаллов, развитие которой оживилось в последние годы, исходит из задания частот присоединения атомов к различным конфигурациям на поверхности и частот отрыва атомов от этих конфигураций. В отличие от прежних работ здесь так или иначе учитывается коллективное взаимодействие в кинетике. При рассмотрении однокомпонентных систем анализируются различные пространственные конфигурации, а при исследовании многокомпонентных систем, главного объекта этой статьи, — конфигурации, отличающиеся расположением частиц разных сортов в изломе. Одновременный учет обоих факторов пока отсутствует.

Одним из центральных вопросов в теории роста однокомпонентных кристаллов остается выяснение зависимости скорости роста от пересыщения (переохлаждения). Аналитическая теория движения мономолекулярной ступени с изломами одного знака³⁸ подтвердила известную гипотезу о линейной зависимости скорости роста от пересыщения и об отсутствии критического переохлаждения, необходимого для роста ступени. Задача о росте поверхности много сложнее. Здесь наиболее полно изучена начальная стадия — заполнение первого мономолекулярного слоя. Наиболее последовательный анализ проведен Кикучи³³⁻³⁴. Он исходил из первоначально атомно-гладкой гексагонально упакованной поверхности с отдельными неподвижными и неиспаряющимися примесными частицами (активными центрами). Остальные узлы подлежащей заполнению сетки вакантны и постепенно заполняются падающими из газа частицами. Эти адсорбированные частицы могут уходить обратно в пар и диффундировать по поверхности с заданными частотами. Требуется найти изменение степени заполнения сетки во времени.

Для получения соответствующих кинетических уравнений в работе^{33, 34} использована производящая функция, представляющая собой вероятность перехода системы в новое положение в конфигурационном пространстве за время dt , подобно тому как в термодинамике уравнения состояния определяются статистической суммой (см. также работы³⁵⁻³⁶).

Численное решение уравнений для статической ситуации, когда потоки частиц на поверхность и обратно одинаковы, представлено на рис. 1. По оси абсцисс отложена степень заполнения сетки ρ , а по оси ординат — величина падающего (обменного) потока w_+ . Каждая кривая соответ-

ствуется одному значению плотности примесей ρ_I . При потоке $w_+^{(A)}$, отвечающем точке A , возможны две плотности ρ адсорбционного слоя, отвечающие точкам B и G (для $\rho_I = 0, 1$). Начиная заполнение с пустой сетки, приходим к B , а начиная с почти заполненной, — к G . Состояние D неустойчиво. Попасть на правые ветви кривых можно, пользуясь потоками, превышающими критическое значение для данной плотности примесных центров (например, для $\rho_I = 0,2$ должно быть $w_+ > w_+^{(A)}$). С увеличением температуры подложки кривые $w_+(\rho)$ поднимаются вверх. Кинетика заполнения плоской сетки дана на рис. 2, где использовано безразмерное время $w_+ t$.

Другой подход, с численным решением кинетических уравнений для плоских группировок атомов размером от 2 до 100 частиц в поверхностном слое, выполнен в работе ³⁷.

Стационарный процесс роста однокомпонентного кристалла (а не только заполнения одного слоя) рассмотрен Темкиным ³⁹. В работе ³⁹ степень заполнения плоских сеток, параллельных фронту роста, есть функция номера сетки n , отсчитываемого по нормали к фронту. Она меняется от 0 до 1, причем размытость фронта автоматически вытекает из кинетических уравнений. Частоты присоединения частиц к кристаллу предполагались одинаковыми для всех конфигураций на фазовой границе, а частоты отрыва $\sim \exp(-\varepsilon g_n/T)$, где ε — работа перевода атома из кристалла в среду в расчете на одну связь, g_n — среднее число соседей атома в n -й сетке, T — энергетическая температура. В начальный момент поверхность считалась атомно-гладкой. Численное решение кинетических уравнений обнаружило существование необходимого для роста критического пересыщения ~ 1 для $\varepsilon/T \gtrsim 1,2$ и практическое отсутствие барьера для $\varepsilon/T \lesssim 1,2$ (рис. 3). Именно это значение отвечает в рассматриваемой модели переходу от гладкой поверхности к шероховатой в условиях равновесия. Зависимость скорости роста от времени оказалась осциллирующей с периодом, отвечающим заполнению одного слоя. Амплитуда осцилляций падает с увеличением шероховатости (с уменьшением ε/T).

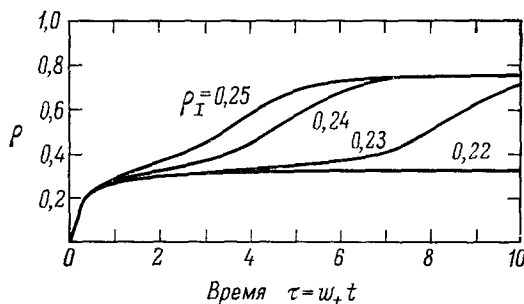


Рис. 2. Кинетика заполнения поверхности для разных плотностей летучей примеси ρ_I ^{33, 34}.

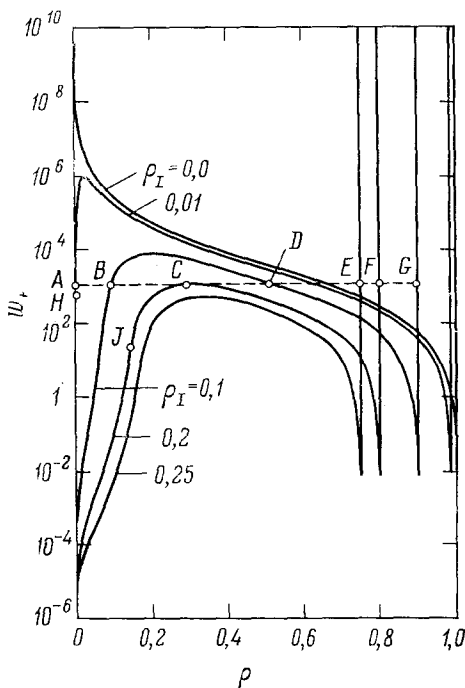


Рис. 1. Связь потока частиц w_+ на поверхность со степенью заполнения ρ мономолекулярного слоя этими частицами — для различных плотностей летучей примеси ρ_I в статическом режиме ^{33, 34}.

В начальный момент поверхность считалась атомно-гладкой. Численное решение кинетических уравнений обнаружило существование необходимого для роста критического пересыщения ~ 1 для $\varepsilon/T \gtrsim 1,2$ и практическое отсутствие барьера для $\varepsilon/T \lesssim 1,2$ (рис. 3). Именно это значение отвечает в рассматриваемой модели переходу от гладкой поверхности к шероховатой в условиях равновесия. Зависимость скорости роста от времени оказалась осциллирующей с периодом, отвечающим заполнению одного слоя. Амплитуда осцилляций падает с увеличением шероховатости (с уменьшением ε/T).

дом, отвечающим заполнению одного слоя. Амплитуда осцилляций падает с увеличением шероховатости (с уменьшением ε/T).

Одномерные цепи — наиболее простой объект для статистико-кинетического подхода в кинетике кристаллизации многокомпонентных систем.

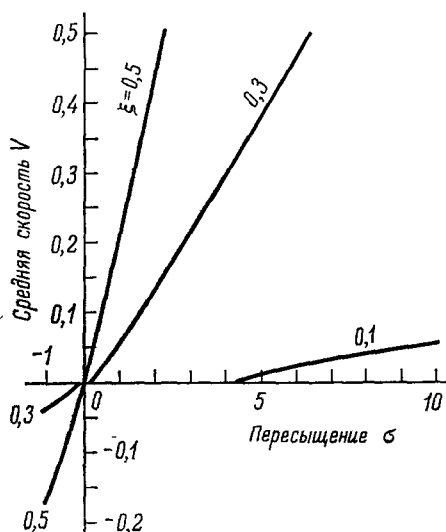


Рис. 3. Зависимость нормальной скорости стационарного роста грани V от пересыщения σ для решеточной модели ³⁹.

Теория их роста имеет также большое самостоятельное значение в исследованиях сополимеризации, по которой за послевоенные годы накопилась большая литература ⁴⁸⁻⁵². Наиболее часто полимеризация осуществляется при сильных отклонениях от равновесия (гл. II, п. 1). По-видимому, поэтому, несмотря на интенсивные исследования, задача о росте цепи сополимера с учетом не только случайных актов присоединения мономера к концу цепи, но и отрыва этих частиц с произвольными частотами, решена лишь сравнительно недавно ⁴⁰⁻⁴⁴. Полученный результат (п. 2—3) используется в теории сополимеризации (п. 1), неравновесного захвата примеси кристаллами (п. 5), образования термодинамически неравновесной атомной структуры при росте кристаллов (п. 6), а также теории образования складчатой структуры поли-

мерных монокристаллов ⁴⁵⁻⁴⁷. В последних разделах (п. 6—8) этой статьи разобраны результаты моделирования роста бинарных цепей и кристаллов на ЭЦВМ.

II. РОСТ ЦЕПЕЙ

1. Матричный метод описания полимеризации

Поставим задачу следующим образом. Имеется среда, состоящая из мономеров m сортов. В ней идет рост полимерных цепей путем присоединения мономеров к концам этих цепей. Рост начинается на частицах инициатора (или на активированных мономерях). Вероятность того, что первый мономер цепи принадлежит сорту α , пусть будет I_α . При поликонденсации рост начинается с обычных частиц мономера и величины I_α выражаются через концентрации мономера ⁶⁹. Обозначим через $w_{+\alpha\beta}$ число мономеров сорта β , присоединяющихся в единицу времени к концам цепей, оканчивающихся мономером сорта α , а через $w_{-\alpha\beta}$ — число мономеров β , отрывающихся в единицу времени с концов цепи, имеющих предпоследней частицей α . Акты присоединения и отрыва будем полагать случайными событиями. Рост цепей прекращается из-за реакций обрыва, диспропорционирования, рекомбинации, передачи цепи на мономер. Вероятность обрыва цепи на частице α обозначим через T_α . Задача состоит в определении состава цепей сополимеров (концентрации компонент, корреляции в распределении мономеров разных сортов вдоль цепей), молекулярно-весаового распределения цепей, связи длины цепи с ее составом и т. д.

Анализ поставленной задачи был начат работами Майо и Льюиса ⁵³, Симхи, Брансона и Уолла ^{54, 55}, Алфрея и Голдфингера ⁵⁶, Стокмайера ⁵⁷ и продолжен впоследствии рядом авторов (в том числе для случаев стереорегулярной полимеризации ⁵⁸⁻⁶⁵). В перечисленных исследованиях

вероятности продолжения цепи путем присоединения частицы данного сорта считались заданными, т. е. возможность отрыва частиц фактически не принималась во внимание *). В этом приближении рост цепи сополимера представляет собой марковский процесс, описываемый наиболее экономно на матричном языке. Он и будет использован ниже, следуя в основном Френсдорфу и Паризеру⁶⁸.

Итак, положим $w_{-\alpha\beta} = 0$ и назовем величины

$$P_{\alpha\beta} = w_{+\alpha\beta} / \left(\sum_{\beta} w_{+\alpha\beta} + w_{+\alpha T} \right) \quad (1,1)$$

вероятностями необратимого продолжения цепи. Здесь $w_{+\alpha T}$ частота обрыва цепи, оканчивающейся мономером α . Вероятности обрыва

$$T_{\alpha} = w_{+\alpha T} / \left(\sum_{\beta} w_{+\alpha\beta} + w_{+\alpha T} \right). \quad (1,2)$$

Суммирование здесь и ниже ведется по всем сортам мономеров. Более привычные выражения получаются представлением частот присоединения через константы скорости реакции $k_{\alpha\beta}$ и концентрации мономера $[M_{\alpha}]$:

$$P_{\alpha\beta} = k_{\alpha\beta} [M_{\beta}] / \left(\sum_{\beta} k_{\alpha\beta} [M_{\beta}] + k_{\alpha T} \right), \quad T_{\alpha} = k_{\alpha T} / \left(\sum_{\beta} k_{\alpha\beta} [M_{\beta}] + k_{\alpha T} \right). \quad (1,3)$$

Вероятности $P_{\alpha\beta}$ образуют квадратную матрицу $\hat{P}$ из m^2 элементов, а наборы I_{α} и T_{α} — соответственно вектор-строку $\langle I |$ и вектор-столбец $| T \rangle$. Тогда вероятность встретить цепь длины n равна

$$F(n) = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n} I_{\alpha_1} P_{\alpha_1 \alpha_2} P_{\alpha_2 \alpha_3} \dots P_{\alpha_{n-1} \alpha_n} T_{\alpha_n} \equiv \langle I | \hat{P}^{n-1} | T \rangle. \quad (1,4)$$

Поскольку

$$\sum_{\beta} P_{\alpha\beta} + T_{\alpha} = 1, \quad \text{т. е.} \quad | T \rangle = | 1 \rangle - \hat{P} | 1 \rangle = | \hat{1} - \hat{P} | 1 \rangle, \quad (1,5)$$

имеем

$$F(n) = \langle I | \hat{P}^{n-1} | 1 \rangle - \langle I | \hat{P}^n | 1 \rangle = \langle I | \hat{P}^{n-1} - \hat{P}^n | 1 \rangle, \quad (1,6)$$

где $| 1 \rangle$ — единичный вектор-столбец, а $\hat{1}$ — единичная матрица. Если $| p_i \rangle$ и $\langle p_i |$ — собственные векторы матрицы $\hat{P}$, отвечающие собственному значению λ_i , т. е.

$$| \hat{P} | p_i \rangle = \lambda_i | p_i \rangle, \quad \langle p_i | \hat{P} = \lambda_i \langle p_i | \quad (1,7)$$

и

$$\langle p_i | p_i \rangle = 1,$$

то, представляя матрицу $\hat{P}^n$ в виде $\hat{P}^n = \sum \lambda_i^n | p_i \rangle \langle p_i |$, получим

$$F(n) = \sum_i \lambda_i^{n-1} (1 - \lambda_i) \langle I | p_i \rangle \langle p_i | 1 \rangle. \quad (1,8)$$

Легко проверить, что $\sum_{n=1}^{\infty} F(n) = 1$. Отсюда средняя длина цепи (степень полимеризации)

$$\bar{n} = \sum_{n=1}^{\infty} n F(n) = \sum_i \langle I | p_i \rangle \langle p_i | 1 \rangle (1 - \lambda_i)^{-1}, \quad (1,9)$$

*) Развитая в этом приближении теория равновесной полимеризации в m -компонентной системе использует m^2 констант равновесия^{59,69}. Она должна быть заменена последовательной теорией, приводящей в равновесии к m равенствам химических потенциалов (п. 3).

а средний квадрат длины

$$\overline{n^2} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 F(n) = \sum_i (1 + \lambda_i) (-\lambda_i)^{-3} \langle I | p_i \rangle \langle p_i | 1 \rangle, \quad (1,10)$$

или, иначе,^{66, 69}

$$\left. \begin{aligned} \overline{n} &= \sum_{n=1}^{\infty} n \langle I | \hat{P}^{n-1} | T \rangle = \langle I | (\hat{I} - \hat{P})^{-1} | 1 \rangle, \\ \overline{n^2} &= \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \langle I | \hat{P}^{n-1} | T \rangle = \langle I | (\hat{I} + \hat{P}) (\hat{I} - \hat{P})^{-2} | 1 \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (1,11)$$

Если $T_\alpha = 0$, то, как видно из (1,3), матрица $\hat{P}$ — стохастическая и ее максимальное собственное значение равно единице. В этом случае $\overline{n}$ и $\overline{n^2}$ бесконечны, как и должно быть в системе, где цепи не обрываются. При малых, но конечных $T_\alpha \sim T$ по порядку величины $\overline{n} \sim T^{-1}$.

Концентрации x_α ($\alpha = 1, 2, \dots, m$) различных компонентов в полимере легче всего находятся при $T_\alpha = 0$, т. е. для достаточно длинной цепи. Поскольку такая цепь однородна, то

$$x_\beta = \sum_\alpha x_\alpha P_{\alpha\beta}. \quad (1,12)$$

Кроме этой системы уравнений, концентрации x_α подчинены условию нормировки

$$\sum_\alpha x_\alpha = 1. \quad (1,13)$$

Линейная система (1,12), (1,13) имеет решение

$$x_\alpha = Q^{\alpha m} / \text{Det } \hat{Q}, \quad (1,14)$$

где матрица

$$\hat{Q} = \begin{vmatrix} P_{11} - 1 & P_{21} & \dots & P_{m1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ P_{1m-1} & P_{2m-1} & \dots & P_{mm-1} \\ 1 & 1 & \dots & 1 \end{vmatrix},$$

а $Q^{\alpha m}$ — минор α -го элемента последней строки. Для бесконечной цепи $\sum_\beta P_{\alpha\beta} = 1$, и поэтому при конструировании матрицы $\hat{Q}$ единичная строка может быть поставлена взамен любой из строк матрицы (в этом случае вместо m в числителе (1,14) должен стоять номер единичной строки).

После определения концентраций x_α легко находятся бинарные, тройные и т. д. функции распределения:

$$x_{\alpha\beta} = x_\alpha P_{\alpha\beta}, \quad x_{\alpha\beta\gamma} = x_\alpha P_{\alpha\beta} P_{\beta\gamma}, \quad x_{a_1 a_2 \dots a_n} = x_{a_1} P_{a_1 a_2} P_{a_2 a_3} \dots P_{a_{n-1} a_n}. \quad (1,15)$$

Индексы $\alpha_1 \alpha_2 \dots$ здесь и ниже равнозначны $\alpha \beta \dots$. Бинарная функция $x_{\alpha\beta}$ есть доля пар соседних частиц $\alpha\beta$ по отношению к полному числу всевозможных пар в цепи; тройная функция $x_{\alpha\beta\gamma}$ — доля троек $\alpha\beta\gamma$ среди всех троек и т. д. Равенства (1,15) означают, что в цепи имеются только парные корреляции, а все прочие выражаются через них вследствие (1,1).

Средние концентрации мономеров в конгломерате конечных цепей — это концентрации мономеров в бесконечной цепи, искусственно составленной из всех конечных по принципу «голова к хвосту». Тогда вероятность обнаружить мономер β после α в составной цепи будет равна $P_{\alpha\beta} + T_\alpha I_\beta$. В самом деле, β может «присоединиться» к составной цепи

по тому же механизму, что и в конечных цепях (вероятность $P_{\alpha\beta}$), либо путем окончания на α и последующего статистически независимого начала мономером β (вероятность равна $T_\alpha I_\beta$). Поэтому для системы конечных цепей справедливы формулы (1,12) — (1,15) с заменой $P_{\alpha\beta} \rightarrow P_{\alpha\beta} + T_\alpha I_\beta$.

Цепи конечной длины характеризуются не только средними концентрациями x_α , но и функцией распределения $f(n, n_\alpha)$. Она представляет собой долю цепей длины n , содержащих n_α частиц сорта α , по отношению ко всем цепям произвольной длины и состава. Распределение $f(n, n_\alpha)$ можно получить с помощью производящей функции

$$\begin{aligned} G(s, n) &= F^{-1}(n) \sum_{n_\alpha} s^{n_\alpha} f(n, n_\alpha) = F^{-1}(n) \langle I_s | \hat{P}^{n-1} | T \rangle = \\ &= F^{-1}(n) \sum_i \lambda_{si}^{n-1} \langle I | p_{si} \rangle \langle p_{si} | 1 \rangle, \end{aligned} \quad (2,16)$$

где $F^{-1}(n)$ — нормировочный множитель: $f(n, n_\alpha) F^{-1}(n)$ есть доля цепей, содержащих n_α мономеров α , по отношению к цепям длины n ; $|p_{si}\rangle$, $\langle p_{si}|$ и λ_{si} — собственные векторы и значения матрицы $\hat{P}_s$, получаемой умножением α -го столбца $\hat{P}$ на s . Производящая функция дает возможность вычислять различные моменты распределения $f(n, n_\alpha)$. Например, среднее число частиц α в цепях длины n равно $\left[\frac{\partial G(s, n)}{\partial s} \right]_{s=1}$

а средний квадрат этого числа равен $\frac{\partial}{\partial s} \left(s \frac{\partial G}{\partial s} \right)_{s=1}$.

Проиллюстрируем теперь изложенную общую теорию конкретными результатами для бинарной системы ($\alpha, \beta, \dots = A, B$). Для бесконечной цепи согласно (1,12) — (1,15)

$$\left. \begin{aligned} x_A &= P_{BA}/(P_{AB} + P_{BA}), & x_B &= P_{AB}/(P_{AB} + P_{BA}), \\ x_{AA} &= P_{BA}P_{AA}/(P_{AB} + P_{BA}), & x_{BB} &= P_{AB}P_{BB}/(P_{AB} + P_{BA}), \\ x_{AB} &= x_{BA} = P_{AB}P_{BA}/(P_{AB} + P_{BA}). \end{aligned} \right\} \quad (1,17)$$

Функция распределения по длинам

$$F(n) = a_1 (1 - \lambda_1) \lambda_1^n + a_2 (1 - \lambda_2) \lambda_2^{n-1}, \quad (1,18)$$

где

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= \{ 2 - (P_{AB} + P_{BA}) - (T_A + T_B) \pm \\ &\quad \pm [(P_{AB} + P_{BA})^2 + 2(P_{AB} - P_{BA})(T_A - T_B) - (T_A - T_B)^2]^{1/2} \} / 2, \\ a_{1,2} &= \frac{1}{2} \left\{ 1 \pm \frac{(P_{AB} + P_{BA}) - (T_A - T_B)(T_A + T_B)}{[(P_{AB} - P_{BA})^2 + 2(P_{AB} - P_{BA})(T_A - T_B) + (T_A - T_B)^2]^{1/2}} \right\}. \end{aligned}$$

Если вероятности обрыва малы в сравнении с вероятностями продолжения ($T_\alpha \ll 1$), то

$$\lambda_1 \approx 1 - (P_{AB}T_B + P_{BA}T_A)P_{AB}^{-1} + P_{BA}, \quad \lambda_2 \ll 1, \quad a_1 \approx 1, \quad a_2 \ll 1.$$

Поэтому длинные цепи распределены по степенному закону:

$$F(n) \approx (1 - \lambda_1) \lambda_1^{n-1}, \quad (1,19)$$

эквивалентному распределению Флори (см. ^{51, 57}). При $T_A = T_B = T$ степенной закон справедлив для любых n и характеризуется лишь значением T :

$$F(n) = T(1 - T)^n. \quad (1,20)$$

Когда ни один из полимеров не может полимеризоваться по отдельности ($P_{AA} = P_{BB} = 0$) и $T_\alpha \ll 1$,

$$\begin{aligned} F(n) &\approx [(T_A + T_B)(P_{AB}P_{BA})^{(n-1)/2} / 2] + \\ &\quad + [(T_A + T_B)(I_A - I_B)(-P_{AB}P_{BA})^{(n-1)/2} / 2]. \end{aligned} \quad (1,21)$$

Противоположный предельный случай, когда образуются блоки одинаковых мономеров ($P_{AA} \gg P_{AB}$, $P_{BB} \gg P_{BA}$), характеризуется распределением

$$F(n) = I_A T_A P_{AA}^{n-1} + I_B T_B P_{BA}^{n-1}. \quad (1,22)$$

Особое место между двумя указанными предельными случаями занимает система, для которой $P_{AA}P_{BB} = P_{AB}P_{BA}$. При этом условии в бесконечной цепи $x_{AA} = x_A^2$, $x_{BB} = x_B^2$, $x_{AB} = x_{BA} = x_A x_B$, т. е. распределение частиц по сортам хаотическое. Вся теория в этом случае выглядит так, как будто $w_{+\alpha\beta} = w_{+\beta}$ ⁵⁷. Распределение по длинам

$$F(n) = \left[1 + \frac{(P_{AB} + P_{BA}) - (I_A - I_B)(T_A - T_B)}{P_{AA} + P_{BB}} \right] (1 - P_{AA} - P_{BB}) (P_{AA} + P_{BB})^{n-1}. \quad (1,23)$$

Общее выражение для средней длины цепи таково:

$$\bar{n} = \frac{a_1}{1 - \lambda_1} + \frac{a_2}{1 - \lambda_2} = \frac{P_{AB} + P_{BA} + I_A T_B + I_B T_A}{P_{AB} T_B + P_{BA} T_A + T_A T_B}, \quad (1,24)$$

а средняя относительная дисперсия распределения по длинам —

$$\frac{\bar{n}^2 - \bar{n}^2}{\bar{n}^2} = \frac{2(P_{AB} + P_{BA} + T_A + T_B) - (P_{AB} T_B + P_{BA} T_A + T_A T_B)}{P_{AB} + P_{BA} + I_A T_B + I_B T_A} - 2 \frac{P_{AB} T_B + P_{BA} T_A + T_A T_B}{(P_{AB} + P_{BA} + I_A T_B + I_B T_A)^2} - 1. \quad (1,25)$$

Относительная дисперсия концентрации компонента A во всей системе получается с помощью производящей функции ⁶⁸. При больших n и малых T_α дисперсия равна

$$(\bar{n}_A^2 - \bar{n}_A^2)/\bar{n}_A^2 = P_{AB}(\bar{n} P_{BA})^{-1} [2(P_{AB} + P_{BA})^{-1} - 1]. \quad (1,26)$$

Полимеры с почти правильным чередованием мономеров ($P_{AB} \sim P_{BA} \sim 1$) характеризуются малой дисперсией, а полимеры с блочной структурой ($P_{AB}, P_{BA} \ll 1$) — большой.

Исследуя задачу о среднем распределении концентрации в полимере с помощью производящей функции многих переменных, Хиджманс ⁶⁷ установил в общем виде, что это распределение гауссово.

Обобщение изложенной теории на случай, когда вероятности продолжения зависят не от двух, а от большего числа индексов, дано в работах ^{65, 67} для бесконечных цепей и в работе ⁶⁹ — для конечных. Оно сводится к перенумерации вероятностей перехода (например, по двоичной системе) и соответствующему повышению порядка матрицы $\hat{P}$.

Изложенные соображения требуют некоторого уточнения для поликонденсации, когда специальное иницирование не требуется, процесс идет просто путем реакции мономеров между собой и с полимерными цепями и, следовательно, вероятности I_α определяются концентрацией мономера. Пеллер ^{66, 69} исследовал модель, в которой полное количество мономерных единиц в системе задано. Заданы также вероятности продолжения $P_{\alpha\beta}$, которые считаются постоянными во время процесса. Если N — полное число молекул в окончательном продукте (включая мономер и полимер), а X_α — полные числа мономерных единиц сорта α в цепях в свободном состоянии, то

$$\langle X | 1 \rangle = N \bar{n} = N \langle I | (\hat{1} - \hat{P})^{-1} | 1 \rangle. \quad (1,27)$$

Это равенство удовлетворяется, если ⁶⁹

$$\langle I | = N^{-1} \langle X | \hat{1} - \hat{P} |. \quad (1,28)$$

Тот же результат может быть получен строго установлением баланса по отношению к каждому сорту частиц мономера. Средняя длина цепей в рассматриваемой модели поликонденсации равна

$$\bar{n} = \langle X | 1 \rangle / \langle X | T \rangle, \quad (1,29)$$

так как $N = \langle X | T \rangle$ в силу (1,28) и (1,4). Формулы, характеризующие особенности поликонденсации, а также особенности, возникающие при обрывах цепи диспропорционированием и рекомбинацией, содержатся в работе ⁶⁹.

2. Обратимый рост цепи

Всюду выше вероятности продолжения цепи $P_{\alpha\beta}$ считались известными (формулы (1,2) (1,3)). Если частоты отрыва $w_{-\alpha\beta}$ соизмеримы с частотами присоединения $w_{+\alpha\beta}$ (вблизи равновесия), то концентрации мономеров на конце и в глубине каждой цепи различны. Поэтому вероятность присоединения мономера уже не есть вероятность продолжения цепи. Следовательно, возникает необходимость решения задачи в общей постановке, приведенной в начале п. 1. Начнем с анализа роста бесконечно длинной цепи, полагая частоты обрыва равными нулю.

Обозначим полубесконечную цепь, оканчивающуюся мономером α , через $(\dots\alpha)$, парой $\alpha\beta$ — через $(\dots\alpha\beta)$ и т. д. Тогда вероятности

$$\left. \begin{aligned} \frac{p_{\alpha\beta\gamma}}{(\dots\alpha\beta) \rightarrow (\dots\alpha\beta\gamma)} &= w_{+\beta\gamma} / (w_{-\alpha\beta} + \sum_{\gamma} w_{+\beta\gamma}), \\ \frac{q_{\alpha\beta}}{(\dots\alpha\beta) \rightarrow (\dots\alpha)} &= w_{-\alpha\beta} / (w_{-\alpha\beta} + \sum_{\gamma} w_{+\beta\gamma}) \end{aligned} \right\} \quad (2,1)$$

определяют доли случаев, когда цепь $(\dots\alpha\beta)$ присоединит один из мономеров (γ) или потеряет последнюю частицу (β) (рис. 4, а). Присоединение данной частицы еще не значит, что она войдет в состав окончательной цепи, и процесс роста цепи теперь уже не марковский. Он, однако, сводится к марковскому методом функций сохранения ^{40, 42, 44}, состоящем в следующем.

Выберем произвольно N цепочек $(\dots\alpha\beta)$. В процессе роста путем обмена частицами со средой некоторые из них потеряют лишь частицу β , другие — частицы β и α и т. д. Будут, однако, и такие, которые в процессе роста удлинятся до бесконечности, не потеряв ни одной из имевшихся в начальный момент частиц $(\dots\alpha\beta)$. Долю цепей этого последнего типа по отношению ко всем выбранным обозначим через $U_{\alpha\beta}$, а абсолютное число сохраняющихся цепей равно $N U_{\alpha\beta}$. Из чего оно складывается? Для сохранения $(\dots\alpha\beta)$ нужно, чтобы к ней присоединился и остался навсегда следующий мономер $\gamma = A, B, \dots$ «С первого захода» эту операцию замуровывания осуществляют $N \sum_{\gamma} p_{\alpha\beta\gamma} U_{\beta\gamma}$ мономеров. Остальные

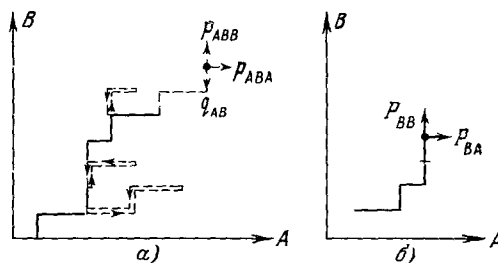


Рис. 4. Графическое изображение образующейся бинарной цепочки.

Горизонтальный единичный отрезок — частица A , вертикальный — частица B . Сплошной линией изображена часть растущей цепочки, которая никогда в будущем не разрушится. Штриховой линией изображены «ненадежные» частицы, которые рано или поздно будут утрачены цепочкой. а) Конец цепи состоит из «ненадежных» частиц и имеет три указанные стрелками возможности для дальнейшего движения; б) конец цепи из «надежных» частиц может надежно продвинуться либо вверх, либо направо.

$N \sum_{\gamma} p_{\alpha\beta\gamma} (1 - U_{\beta\gamma})$ цепей (из числа не распавшихся сразу же, в результате первого шага) вернуться к исходной конфигурации $(\dots\alpha\beta)$, и из них сохранится со второго, третьего и т. д. «заходов» $N \sum_{\gamma} p_{\alpha\beta\gamma} (1 - U_{\beta\gamma}) U_{\alpha\beta}$ цепей. Поэтому

$$U_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma} p_{\alpha\beta\gamma} [U_{\beta\gamma} + (1 - U_{\beta\gamma}) U_{\alpha\beta}]. \quad (2,2)$$

Другой метод получения системы (2,2) развит в работе ⁴⁰. Эта система m^2 нелинейных уравнений сводится к m уравнениям для величин $\psi_{\alpha} = \sum_{\beta} \Phi_{\alpha\beta}$, $\Phi_{\alpha\beta} \equiv w_{+\alpha\beta} U_{\alpha\beta}$:

$$\Phi_{\alpha\beta} = w_{+\alpha\beta} \sum_{\gamma} p_{\alpha\beta\gamma} U_{\beta\gamma} / (q_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma} p_{\alpha\beta\gamma} U_{\beta\gamma}) = w_{+\alpha\beta} \psi_{\beta} / (w_{-\alpha\beta} + \psi_{\beta}), \quad (2,3)$$

откуда

$$\psi_{\alpha} = \sum_{\beta} w_{+\alpha\beta} \psi_{\beta} (w_{-\alpha\beta} + \psi_{\beta})^{-1}. \quad (2,4)$$

Величина ψ_{α} имеет смысл полного потока частиц, *навсегда* присоединяющихся к $(\dots\alpha)$. Этот поток складывается из потоков $\Phi_{\alpha\beta}$ мономеров β . Поэтому доля случаев, когда цепь $(\dots\alpha)$ надежно продолжается мономером β , равна

$$P_{\alpha\beta} = w_{+\alpha\beta} U_{\alpha\beta} / \psi_{\alpha}. \quad (2,5)$$

В бинарной системе согласно (2,17)

$$\left. \begin{aligned} x_A &= \Phi_{BA} \psi_A / (\Phi_{AB} \psi_B + \Phi_{BA} \psi_A), & x_B &= \Phi_{AB} \psi_B / (\Phi_{AB} \psi_B + \Phi_{BA} \psi_A), \\ x_{AA} &= \Phi_{AA} \Phi_{BA} / (\Phi_{AB} \psi_B + \Phi_{BA} \psi_A), & x_{BB} &= \Phi_{BB} \Phi_{AB} / (\Phi_{AB} \psi_B + \Phi_{BA} \psi_A), \\ x_{AB} &= x_{BA} = \Phi_{AB} \Phi_{BA} / (\Phi_{AB} \psi_B + \Phi_{BA} \psi_A). \end{aligned} \right\} \quad (2,6)$$

Найдем теперь скорость удлинения цепочки. Пусть $x_{1\alpha}$ — доля времени, в течение которого конец цепочки образован частицами типа α . Тогда к N цепочкам $(\dots\alpha)$ в единицу времени присоединяется и сохраняется навечно $N \sum_{\alpha\beta} x_{1\alpha} w_{+\alpha\beta} U_{\alpha\beta}$ частиц, т. е. средняя скорость направленного движения конца каждой цепи равна

$$V = \sum_{\alpha} x_{1\alpha} \psi_{\alpha}. \quad (2,7)$$

Для определения $x_{1\alpha}$ заметим, что присоединение навечно частицы β к цепочке, оканчивающейся частицей α , дает в глубине пару $\alpha\beta$. Поэтому

$$x_{1\alpha} w_{+\alpha\beta} U_{\alpha\beta} / \sum_{\alpha\beta} x_{1\alpha} w_{+\alpha\beta} U_{\alpha\beta} = x_{1\alpha} \Phi_{\alpha\beta} / \sum_{\alpha} x_{1\alpha} \psi_{\alpha} = x_{\alpha\beta}. \quad (2,8)$$

Суммируя (2,8) по β , получаем систему уравнений относительно $x_{1\alpha}$. В случае двух компонент получим

$$\left. \begin{aligned} x_{1A} &= \Phi_{BA} / (\Phi_{AB} + \Phi_{BA}), & x_{1B} &= \Phi_{AB} / (\Phi_{AB} + \Phi_{BA}), \\ V &= (\Phi_{AB} \psi_B + \Phi_{BA} \psi_A) / (\Phi_{AB} + \Phi_{BA}). \end{aligned} \right\} \quad (2,9)$$

Уравнения (2,8) вместе с условиями $\sum_{\beta} x_{\alpha\beta} = \sum_{\beta} x_{\beta\alpha} = x_{\alpha}$, $\sum_{\alpha} x_{1\alpha} = 1$, $\sum_{\alpha} x_{\alpha} = 1$ представляют собой полную систему для определения как $x_{1\alpha}$, так и $x_{\alpha\beta}$. Вычисления, проведенные этим способом для двухкомпонентной системы, как и следует ожидать, дают те же выражения для $x_{\alpha\beta}$,

что и (2,6). Очевидно, указанный путь представляет собой другой способ решения задачи без явного введения вероятностей $\hat{P}_{\alpha\beta}$.

Функции распределения для бинарных, тройных и т. д. конфигураций конца цепочки получаются из соотношений, аналогичных (2,8). Так,

$$x_{1\alpha\beta}\Phi_{\beta\gamma}/\sum_{\beta}x_{1\beta}\psi_{\beta}=x_{\alpha\beta\gamma}=x_{\alpha\beta}P_{\beta\gamma}=x_{1\alpha}\Phi_{\alpha\beta}P_{\beta\gamma}/\sum_{\alpha}x_{1\alpha}\psi_{\alpha}, \quad (2,10)$$

откуда

$$x_{1\alpha\beta}=x_{1\alpha}\Phi_{\alpha\beta}/\psi_{\beta}=x_{1\alpha}w_{+\alpha\beta}/(w_{-\alpha\beta}+\psi_{\beta}), \quad (2,11)$$

т. е. функции распределения для конца цепочки, так же как и глубинные функции $x_{\alpha\beta}$, разбиваются на парные произведения. Корреляцию здесь осуществляют, однако, величины $\Phi_{\alpha\beta}/\psi_{\beta}$, а не $\Phi_{\alpha\beta}/\psi_{\alpha}$. Решение уравнений (2,11) совместно с условиями $\sum_{\alpha}x_{1\alpha\beta}=x_{1\beta}$ и $\sum_{\alpha}x_{1\alpha}=1$ в случае двух компонент ведет снова к (2,9). При равновесии между цепочкой и средой, когда $\psi_{\alpha}=0$ (см. п. 3), (2,11) переходит в очевидное уравнение баланса $x_{1\alpha\beta}w_{-\alpha\beta}=x_{1\alpha}w_{+\alpha\beta}$. Его отличие от (2,11) свидетельствует об изменении концевой функции распределения при отклонении от равновесия. Связь функций распределений $\bar{x}_{\alpha\beta}$, выражающих относительную долю случаев, когда на конце цепочки имеется пара $\alpha\beta$, с функциями $x_{1\alpha\beta}$, выражающих долю времени, в течение которого конец цепи образован парой $\alpha\beta$, дается формулой

$$x_{1\alpha\beta}=\bar{x}_{\alpha\beta}\tau_{\alpha\beta}/\sum_{\alpha\beta}x_{\alpha\beta}\tau_{\alpha\beta}, \quad (2,12)$$

где $\tau_{\alpha\beta}$ — среднее время жизни пары $\alpha\beta$ на конце цепи:

$$\tau_{\alpha\beta}=(w_{-\alpha\beta}+\sum_{\gamma}w_{+\beta\gamma})^{-1}. \quad (2,13)$$

Найдем теперь коэффициент диффузии конца цепочки в процессе роста. Запишем для этого уравнение движения конца, т. е. уравнение для плотности вероятности $n(k, t)$ обнаружить конец в точке, отстоящей от начала отсчета на k межатомных расстояний в момент времени t :

$$\frac{\partial n}{\partial t}=-\sum_{\alpha\beta}(x_{1\alpha}w_{+\alpha\beta}-x_{1\alpha\beta}w_{-\alpha\beta})\frac{\partial n}{\partial k}+\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}(x_{1\alpha}w_{+\alpha\beta}+x_{1\alpha\beta}w_{-\alpha\beta})\frac{\partial^2 n}{\partial k^2}; \quad (2,14)$$

здесь первые и вторые разности по k заменены на соответствующие производные. Как и следовало ожидать, (2,14) представляет собой уравнение диффузии со сносом. Выражение при $-\frac{\partial n}{\partial k}$ есть средняя поступательная скорость движения конца, эквивалентная (2,7). Коэффициент диффузии

$$D_t=\sum_{\alpha\beta}(x_{1\alpha}w_{+\alpha\beta}+x_{1\alpha\beta}w_{-\alpha\beta})/2=(V/2)+\sum_{\alpha\beta}x_{1\alpha}w_{+\alpha\beta}w_{-\alpha\beta}(w_{-\alpha\beta}+\psi_{\beta})^{-1}. \quad (2,15)$$

При равновесии

$$\overset{\circ}{D}_t=\sum_{\alpha\beta}\overset{\circ}{x}_{1\alpha}w_{+\alpha\beta}. \quad (2,16)$$

Значок « $\circ$ » над буквой здесь и всюду ниже означает равновесное значение соответствующего параметра.

Полученное выше точное решение задачи о полимеризации многокомпонентной цепочки легко обобщается на случай взаимодействия между частицами, более далекими друг от друга, чем соседние.

Точное решение общей задачи о росте сополимерной цепи было независимо и почти одновременно с автором ^{40, 42, 44} получено также Лоритценом, Ди-Мардзо и Пассальей ^{41, 43}. Они исходили из системы

стационарных кинетических уравнений

$$dx_{1\beta}^{(n+1)}/dt = \sum_{\alpha} x_{1\alpha}^{(n)} w_{+\alpha\beta} + \sum_{\gamma} x_{1\beta\gamma}^{(n+2)} w_{-\beta\gamma} - x_{\beta}^{(n+1)} \sum_{\gamma} w_{+\beta\gamma} - \sum_{\alpha} x_{\alpha\beta}^{(n+1)} w_{-\alpha\beta} = 0, \quad (2,17)$$

$$dx_{1\alpha\beta}^{(n+1)}/dt = x_{1\alpha}^{(n)} w_{+\alpha\beta} + \sum_{\gamma} x_{1\alpha\beta\gamma}^{(n+2)} w_{-\beta\gamma} - x_{1\alpha\beta}^{(n+1)} \sum_{\gamma} w_{+\beta\gamma} - x_{1\alpha\beta}^{(n+1)} w_{-\alpha\beta} = 0, \quad (2,18)$$

и т. д.; здесь $x_{1\alpha}^{(n)}$, $x_{1\alpha\beta}^{(n)}$ и т. д. — доля цепей длины n , оканчивающихся в момент времени t частицей α , парой $\alpha\beta$ и т. д. — по отношению к полному числу цепей с любыми длинами и окончаниями. Допустим, что: 1) в распределении цепей по различным конфигурациям концов существуют только парные корреляции:

$$x_{1\alpha\beta\gamma}^{(n+2)} = x_{1\alpha\beta}^{(n+1)} x_{1\beta\gamma}^{(n+2)} / x_{\beta}^{(n+2)}, \quad (2,19)$$

и 2) для достаточно длинных цепей зависимость функций распределения от n отсутствует. Доказательству этих утверждений посвящена значительная часть работы ⁴¹. В терминах вероятностей сохранения при $n = \infty$ первое из предположений есть просто следствие зависимости $U_{\alpha\beta}$ и $P_{\alpha\beta}$ только от двух индексов. Пользуясь (2, 19) при $n = \infty$, уравнение (2,18) можно представить в виде

$$J_{\alpha\beta} = x_{1\alpha} w_{+\alpha\beta} - x_{1\alpha\beta} w_{-\alpha\beta} = x_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} (w_{+\beta\gamma} - x_{1\beta\gamma} x_{1\beta}^{-1} w_{-\beta\gamma}) \equiv x_{1\alpha\beta} \psi_{\beta}. \quad (2,20)$$

Отсюда следует уравнение для ψ_{β} , в точности совпадающее с (2,4), так что оба подхода ⁴⁰, ⁴¹ ведут к одинаковым результатам. Если число компонентов $m > 2$, то решить (2,4) очень трудно. Поэтому в работе ⁴¹ предложен удобный для численных расчетов итерационный метод определения ψ_{α} как $\lim_{n \rightarrow \infty} \psi_{\alpha}^{(n)}$, где

$$\psi_{\alpha}^{(n)} = \sum_{\beta} w_{+\alpha\beta} \psi_{\beta}^{(n-1)} (w_{-\alpha\beta} + \psi_{\beta}^{(n-1)})^{-1}. \quad (2,21)$$

Поток $J_{\alpha\beta}$ представляет собой долю цепей ($\dots \alpha$), увеличивающих свою длину на единицу путем прибавления β , или долю цепей ($\dots \alpha\beta$), замуровываемых в единицу времени ($\sum_{\alpha\beta} J_{\alpha\beta} = V$). Лоритценом и соавторами показано, что для любого *конечного* n

$$J_{\beta}^{(n)} / x_{1\beta}^{(n)} = J_{\alpha\beta}^{(n)} / x_{1\alpha\beta}^{(n)} = \dots = \psi_{\beta} \quad (2,22)$$

и не зависят от n . Это вместе с (2,20) дает возможность найти стационарное распределение цепей по длинам:

$$x_{1\beta}^{(n-1)} = \sum_{\alpha} x_{1\alpha}^{(n-1)} w_{+\alpha\beta} (w_{-\alpha\beta} + \psi_{\beta})^{-1}, \quad (2,23)$$

причем

$$x_{1\alpha}^{(1)} = x_{\alpha}^{(0)} w_{+\alpha} (w_{-\alpha} + \psi_{\alpha})^{-1}. \quad (2,24)$$

В системе, допускающей цепи любой длины, стационарное распределение никогда не достигается, если процесс начинается с состояния, в котором представлены полимеры конечной длины. Однако по истечении времени, значительно превосходящего n/V , можно говорить о стационарном распределении цепей с длинами $\sim n$ и меньше. По мере приближения к равновесию $V \rightarrow 0$ и указанный критерий становится все более жестким.

Обозначая

$$\hat{\Psi} \equiv \|\Psi_{\alpha\beta}\|, \quad \Psi_{\alpha\beta} = w_{+\alpha\beta}/(w_{-\alpha\beta} + \psi_{\beta}), \quad (2,25)$$

имеем

$$|x_1^{(n+1)}\rangle = |\hat{\Psi}^n |x_1^{(1)}\rangle. \quad (2,26)$$

Поскольку $\psi_{\alpha} = \sum_{\beta} \Psi_{\alpha\beta} \psi_{\beta}$, нелинейный оператор $\hat{\Psi}$ имеет единичное собственное значение, причем ψ_{α} — компоненты соответствующего ему собственного вектора-столбца $|\psi\rangle$. Отсюда доля цепей длины n равна

$$\langle 1 | x_1^{(n+1)} \rangle = \langle 1 | \hat{\Psi}^n | x_1^{(1)} \rangle, \quad (2,27)$$

где $\langle 1 |$ — единичный вектор-строка. Следовательно, функция распределения по длинам имеет вид

$$F(n) = \langle 1 | \hat{\Psi}^{n-1} | x_1^{(1)} \rangle / \langle 1 | (1 - \hat{\Psi})^{-1} | x_1^{(1)} \rangle, \quad (2,28)$$

а средняя длина

$$\bar{n} = \langle 1 | (1 - \hat{\Psi})^{-2} | x_1^{(1)} \rangle / \langle 1 | (1 - \hat{\Psi})^{-1} | x_1^{(1)} \rangle. \quad (2,29)$$

Вернемся теперь к общей задаче, учитывающей инициирование и обрыв цепей. Пусть j_{+I} — количество частиц инициатора, возникающих в единице объема в единицу времени, а w_{-I} — частота дезактивации каждого центра. Пусть, далее, $w_{\pm I\alpha}$ — частоты присоединения (+) и отрыва (−) мономера α на центре I . Частоты $w_{+\alpha T}$ *) характеризуют обрыв цепи на частице α . Тогда начальные стадии процесса описываются следующими вероятностями сохранения: 1) U_I — вероятность того, что возникший центр никогда в будущем не распадется, так как на нем успеет начаться рост цепи; 2) $U_{I\alpha}$ — вероятность того, что частица α , присоединившись к инициатору, больше никогда его не покинет, и, наконец, 3) $U_{\alpha T} = 1$: повторная активация оборвавшихся цепей воспрещается. Вероятности сохранения подчиняются уравнениям, вполне аналогичным (2,2), (2,3):

$$\begin{aligned} U_I &= \sum_{\alpha} p_{I\alpha} [U_{I\alpha} + (1 - U_{I\alpha}) U_I] = \\ &= \sum_{\alpha} w_{+I\alpha} U_{I\alpha} / (w_{-I} + \sum_{\alpha} w_{+I\alpha} U_{I\alpha}) = (\psi_I + w_{+IT}) / [w_{-I} + (\psi_I + w_{+IT})], \end{aligned} \quad (2,30)$$

где

$$\begin{aligned} p_{I\alpha} &= w_{+I\alpha} / (w_{-I} + \sum_{\alpha} w_{+I\alpha} + w_{+IT}), \quad \psi_I = \sum_{\alpha} w_{+I\alpha} U_{I\alpha}, \\ U_{I\alpha} &= \sum_{\beta} p_{I\alpha\beta} [U_{\alpha\beta} + (1 - U_{\alpha\beta}) U_{I\alpha}] + p_{I\alpha T} = \frac{\psi_{\alpha} + w_{+\alpha T}}{w_{-I\alpha} + (\psi_{\alpha} + w_{+\alpha T})}, \end{aligned} \quad (2,31)$$

где

$$p_{I\alpha\beta} = w_{+\alpha\beta} / (w_{-I\alpha} + \sum_{\beta} w_{+\alpha\beta} + w_{+\alpha T}),$$

а ψ_{α} имеет прежний смысл (см. (2,2), (2,3)). Таким образом,

$$\psi_I = \sum_{\alpha} w_{+I\alpha} (\psi_{\alpha} + w_{+\alpha T}) (w_{-I\alpha} + \psi_{\alpha} + w_{+\alpha T})^{-1}, \quad (2,32)$$

$$\psi_{\alpha} = \sum_{\beta} w_{+\alpha\beta} (\psi_{\beta} + w_{+\beta T}) (w_{-\alpha\beta} + \psi_{\beta} + w_{+\beta T})^{-1}. \quad (2,33)$$

*) Мы полагаем $w_{-\alpha T} = 0$ — активность цепи не восстанавливается. В противном случае индекс T должен означать состояние с определенным (большим в сравнении с $w_{\pm\alpha\beta}$) временем жизни.

Суммирование всюду идет по $A, B \dots$ (суммирование по состоянию T выделено). Начиная решение «с конца» — с (2,33), находим ψ_α затем по (2,32) — ψ_I . В терминах этих величин вероятности необратимого продолжения

$$\left. \begin{aligned} P_{I\alpha} &\equiv I_\alpha = w_{+I\alpha} U_{I\alpha} / (\psi_I + w_{+IT}), \\ P_{\alpha\beta} &= w_{+\alpha\beta} U_{\alpha\beta} / (\psi_\alpha + w_{+\alpha T}), \\ P_{\alpha T} &\equiv T_\alpha = w_{+\alpha T} / (\psi_\alpha + w_{+\alpha T}). \end{aligned} \right\} \quad (2,34)$$

Эти величины вместе с результатами п. 1 дают полное решение задачи о составе цепей, распределении по длинам и т. д.

Скорость полимеризации в смысле полного числа цепей, необратимо возникающих в единицу времени, равна

$$R = j_{+I} \sum_{\alpha=T, A, B} w_{+I\alpha} U_{I\alpha} = j_{+I} (\psi_I + w_{+IT}). \quad (2,35)$$

При больших отклонениях от равновесия $U_{\alpha\beta} \approx 1$ и $P_{\alpha\beta}$ не зависят от переохлаждения. В обратном случае эта зависимость существенна. Уравнение (2,33) не имеет решения $\psi_\alpha = 0$, которое отвечало бы термодинамическому равновесию в системе без обрыва цепей. Теперь всегда $\psi_\alpha > 0$, т. е. цепи растут даже в термодинамически невыгодных условиях (в равновесии $P_{\alpha\beta} \sim T_\alpha$). Физическая причина этого явления состоит, очевидно, в следующем. В присутствии инициатора в результате флуктуаций в растворе (расплаве) всегда имеется некоторая доля полимерных цепей. Часть этих цепей фиксируется (с вероятностями T_α) и выбывает из флуктуационного обмена, смещая распределение. На место омертвевших цепей путем диффузии в пространстве размеров прибывают новые и т. д.: в системе устанавливается поток между резервуаром-мономером и стоком, мощность которого определяется частотами обрыва. Этот поток в условиях перегретой системы уменьшает ее энтропию, потребляя энергию, запасенную в активных молекулах. Поскольку $P_{\alpha\beta}$ и T_α соизмеримы, продукт описанной реакции «вползания на потенциальную гору» будет низкомолекулярным. Если омертвевшие цепи реактивируются, то эффект не будет иметь места.

3. Анализ роста бинарной цепи и связь с термодинамикой

Для двухкомпонентной системы с бесконечными цепями основная система уравнений (2,4) принимает вид

$$\left. \begin{aligned} \psi_A (w_{-AA} - w_{+AA} - \psi_A) / (w_{-AA} + \psi_A) &= w_{+AB} \psi_B / (w_{-AB} + \psi_B), \\ \psi_B (w_{-BB} - w_{+BB} - \psi_B) / (w_{-BB} + \psi_B) &= w_{+BA} \psi_A / (w_{-BA} + \psi_A). \end{aligned} \right\} \quad (3,1)$$

В однокомпонентной системе, состоящей из частиц сорта A , частоты $w_{+\alpha B} = 0$, и (3,1) ведет к очевидным равенствам $\psi_A = V = w_{+AA} - w_{-AA}$, $D_t = (w_{+AA} + w_{-AA})/2$. Соотношения, отвечающие малым концентрациям компонента, анализируются в п. 5. Здесь будет обследован общий случай сопоставимых концентраций обеих компонент.

Рассмотрим, прежде всего, равновесие и сравним кинетические формулы с термодинамическими. Статистическая сумма для цепочки, как известно ⁷¹, имеет вид

$$Z = \left(\prod_{\alpha=A, B} N_\alpha! / \prod_{\alpha=A, B} N_{\alpha\beta}! \right) (h\nu T^{-1})^N \exp [-(N_A \varepsilon_{AA} + N_B \varepsilon_{BB} + 2N_{AB} W) T^{-1}], \quad (3,2)$$

где N — полное число частиц в цепочке ($N \gg 1$), N_A и N_B — числа частиц A и B ($N_A + N_B = N$), $N_{\alpha\beta}$ — число пар $\alpha\beta$, $W = \varepsilon_{AB} - [(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})/2]$ — энергия смещения. Член $(h\nu/T)^N$ есть высокотемпературное ($h\nu \ll T$) приближение для колебательной части статистической суммы, причем ν — «средняя геометрическая»⁷² частота тепловых колебаний частиц в цепочке. Минимизируя свободную энергию цепочки — $T \ln Z$ по концентрации пар $x_{AB} = N_{AB}/N$ при постоянных числах частиц каждого сорта N_α , получим равновесные соотношения для $x_{\alpha\beta}$ и x_α :

$$\overset{\circ}{x}_{AB}^2 / \overset{\circ}{x}_{AA} \overset{\circ}{x}_{BB} = e^{-2W/T}. \quad (3,3)$$

Химический потенциал μ_α компонента α в цепочке получается минимизированием — $T \ln Z$ по N_α при условии, что структура цепи, т. е. концентрация x_{AB} , имеет равновесное значение:

$$\mu_\alpha = -(T \ln \overset{\circ}{x}_\alpha / \overset{\circ}{x}_{\alpha\alpha}) + \varepsilon_{\alpha\alpha} + (T \ln h\nu/T). \quad (3,4)$$

Если μ_α — химический потенциал частиц сорта α в среде, то фазовое равновесие цепочка — среда осуществляется при

$$\overset{\circ}{x}_\alpha / \overset{\circ}{x}_{\alpha\alpha} = h\nu T^{-1} e^{-(\mu_\alpha - \varepsilon_{\alpha\alpha})/T}. \quad (3,5)$$

При заданных μ_α условия (3,3) и (3,5) вместе с равенствами $\sum_{\alpha\beta} \overset{\circ}{x}_{\alpha\beta} = 1$

и $\overset{\circ}{x}_{AB} = \overset{\circ}{x}_{BA}$ определяют равновесные концентрации (x_α), структуру цепи ($x_{\alpha\beta}$) и температуру равновесия. В частности, условие для равновесной температуры, вытекающее из (3,5) и (3,3) после исключения $\overset{\circ}{x}_{\alpha\beta}$ и $\overset{\circ}{x}_\alpha$, таково:

$$[h\nu T^{-1} e^{-(\mu_{Ac} - \varepsilon_{AA})/T} - 1] [h\nu T^{-1} e^{-(\mu_{Bc} - \varepsilon_{BB})/T} - 1] = e^{-2W/T}. \quad (3,6)$$

Найдем теперь соотношения для тех же величин $\overset{\circ}{x}_\alpha$, $\overset{\circ}{x}_{\alpha\beta}$ и T из кинетических уравнений, учитывая, что при равновесии $\psi_\alpha = 0$. В самом деле, любая частица, присоединившаяся к концу цепи, должна при равновесии рано или поздно покинуть его, т. е. $U_{\alpha\beta} = 0$. Когда ψ_α малы по сравнению с соответствующими частотами, система (3,4) превращается в линейную и однородную. Условие равенства нулю ее детерминанта и есть условие равновесия:

$$\frac{w_{+AB}w_{+BA}w_{-AA}w_{-BB}}{w_{-AB}w_{-BA}w_{+AA}w_{+BB}} - \left(\frac{w_{-AA}}{w_{+AA}} - 1 \right) \left(\frac{w_{-BB}}{w_{+BB}} - 1 \right) = 0. \quad (3,7)$$

Если левая часть (3,7) положительна, то, как можно показать, исследуя (3,4), $\psi_\alpha > 0$, и цепочка растет, а если левая часть отрицательна, то цепочка распадается. Концентрации $\overset{\circ}{x}_\alpha$ и $\overset{\circ}{x}_{\alpha\beta}$ следуют из (2,6) при $\psi_\alpha = 0$:

$$\overset{\circ}{x}_\alpha / \overset{\circ}{x}_{\alpha\alpha} = \psi_\alpha / \Phi_{\alpha\alpha} = w_{-\alpha\alpha} / w_{+\alpha\alpha},$$

$$\begin{aligned} \overset{\circ}{x}_{AB}^2 / \overset{\circ}{x}_{AA} \overset{\circ}{x}_{BB} &= \Phi_{AB} \Phi_{BA} / \Phi_{AA} \Phi_{BB} = \\ &= w_{+AB} w_{+BA} w_{-AA} w_{-BB} / w_{-AB} w_{-BA} w_{+AA} w_{+BB}. \end{aligned} \quad (3,8)$$

Обозначая

$$w_{-\alpha\beta} / w_{+\alpha\beta} = \nu \kappa_\beta^\alpha e^{\varepsilon_{\alpha\beta}/T}, \quad (3,9)$$

получим из (3,8) выражения точно такого же вида, что и термодинамические соотношения (3,5) и (3,3), а из (3,7) придем к (3,6), если примем

$$\mathcal{H}_\beta = \hbar T^{-1} e^{-\mu_\beta c/T}. \quad (3,10)$$

Следовательно *), введенная в (3,9) величина $\varepsilon_{\alpha\beta}$ действительно имеет смысл энергии связи частиц α и β . Частота ν , как видно из (3,9), есть средняя в смысле (3,2) частота колебаний частиц в решетке. Равновесные величины $\overset{\circ}{x}_\alpha$ и $\overset{\circ}{x}_{\alpha\beta}$ в (3,8) не зависят, как и следовало ожидать, ни от потенциалов частиц в среде, ни от потенциальных барьеров перехода кристалл — среда и представляют собой лишь функции температуры и энергий $\varepsilon_{\alpha\beta}$.

Исследование удобно вести, пользуясь вместо температуры величиной $q = \exp(\varepsilon_{AA}/T)$, $0 < q < 1$, и выражая $\varepsilon_{\alpha\beta}$ через ε_{AA} :

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{BB} &= n\varepsilon_{AA}, & \varepsilon_{AB} &= \varepsilon_{BA} = m\varepsilon_{AA}, \\ 2W &= (2m - n - 1)\varepsilon_{AA} = s\varepsilon_{AA}. \end{aligned} \right\} \quad (3,11)$$

Принимая $w_{+\alpha\beta} = w_{+c_\beta}$, где постоянная w_{+} характеризует частоту попадания частиц какого-либо сорта на торец цепи, а c_β — концентрация частиц β в среде ($c_A + c_B = 1$), получим из (3,7) уравнение линии ликвидуса $\overset{\circ}{c}_A(q)$ и, на основании (2,6), — линии солидуса $\overset{\circ}{x}_A(q)$:

$$\begin{aligned} c_A &= \frac{1}{2} [1 - Rq^{s+1}(1 - q^{n-1})(1 - q^s)^{-1}] + \\ &+ \frac{1}{2} \{ [1 - Rq^{s+1}(1 - q^{n-1})(1 - q^s)^{-1}]^2 - [4Rq^{s+1}(Rq^n - 1)(1 - q^s)] \}^{1/2}, \\ \overset{\circ}{x}_A &= c_A / [c_A + q^{m-1}(Rq - c_A)], \end{aligned} \quad (3,12)$$

где $R = \nu/w_{+}$. При $w_{+\alpha\beta} = w_{+c_\beta}$ коэффициент диффузии конца цепочки $D_t = w_{+}$.

Для идеального раствора, когда $W = 0$ (т. е. $s = 0$),

$$c_A = (1 - Rq^n)(1 - q^{n-1})^{-1}, \quad \overset{\circ}{x}_A = \overset{\circ}{c}_A / Rq = 1 - Rq^n [Rq(1 - q^{n-1})]^{-1}. \quad (3,13)$$

Диаграмма состояния, отвечающая (3,13), имеет вид «сигары», форма и ориентация которой зависит от R и n . При $n = 1$ она вырождается в прямую, параллельную оси абсцисс.

На рис. 5 изображена построенная на основании (3,12) диаграмма состояния для равноправных, но не одинаковых по своим свойствам частиц A и B , т. е. при $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB}$ ($n = 1$) и $\varepsilon_{Ac} = \varepsilon_{Bc} = 0$. Здесь принято $m = 2$, $\overset{\circ}{R} = 2, 3, 5$. Аналогичные кривые для $m = 3/2$, $n = 1$, $\overset{\circ}{R} = 2$ и $\overset{\circ}{R} = 5$ (рис. 6) дают представление о характере деформации диаграмм состояния при изменении энергий связи, частот колебаний и плотности кристаллизующегося вещества в маточной среде. Последняя зависимость определяется отношением R через частоту w_{+} : чем больше суммарное давление обеих компонент в газовой фазе, тем больше w_{+} и тем меньше R .

Понятие диаграммы состояния можно распространить и в кинетическую область ⁷³, причем уравнение (2,6) дает возможность фактически найти эти диаграммы. Отклонение от равновесия осуществляется изменением любого из параметров q , c и R . Например, каждому значению $\overset{\circ}{R}$ отве-

*) Напомним, что $\varepsilon_{\alpha\beta}$ — тем бо́льшая отрицательная величина, чем крепче соответствующая связь.

чают линия ликвидуса $c_A(q, \overset{\circ}{R})$ и линия солидуса $x_A(q, \overset{\circ}{R})$. Если теперь, оставляя температуру (q) и относительные концентрации компонент (c_A) неизменными, уменьшить R , то начнется кристаллизация, в результате которой будет образовываться цепочка состава $x_A(q, R)$, отличного от $x_A(q, \overset{\circ}{R})$ и определяемого из (2,6). Функция $x_A(q, R)$ определит новую, кинетическую линию солидуса. На рис. 5 изображена такая кривая для $R = 4$ при значениях c и q , отвечающих линии ликвидуса $\overset{\circ}{R} = 5$. Значение $R = 4$ соответствует общему увеличению плотности частиц A и B в среде

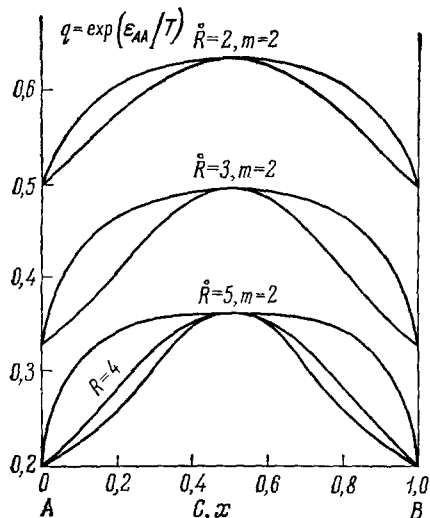


Рис. 5. Диаграммы состояния системы из равноправных частиц при $m=2$. Линия солидуса $R=4$ — кинетическая кривая для равновесной диаграммы $\overset{\circ}{R} = 5$.

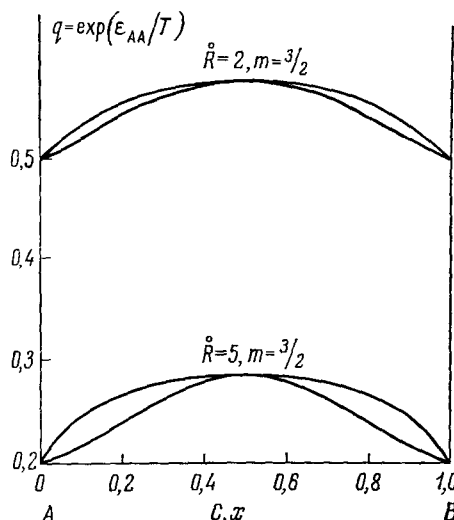


Рис. 6. Диаграммы состояния равноправных частиц при $m=3/2$.

на $\sim 20\%$ при неизменном парциальном составе. Еще большее увеличение плотности кристаллизующегося вещества в среде и следующее отсюда увеличение отклонения от равновесия еще сильнее сдвигают линию солидуса по направлению к линии ликвидуса. При $R \rightarrow 0$ из (3,1) следует, что $\psi_\alpha \rightarrow w_+$, а $x_A(q, 0)$ совпадает с линией ликвидуса $c_A(q, 0)$. Последнее обстоятельство физически совершенно ясно: все частицы, присоединяющиеся к торцу цепи, никогда в дальнейшем его не покидают, отбор состава не происходит и цепочка копирует состав маточной среды — так же, как и ее хаотическую структуру: $x_{\alpha\beta} = x_\alpha x_\beta$. Аналогом такого процесса является бездиффузионная кристаллизация (см. конец п. 6). Неравновесность состава и структуры цепи — существенный эффект, растущий с увеличением пересыщения. По данным рис. 5 при отклонении от равновесия на $\sim 20\%$ ($R = 4$) и $q = 0,3$ состав цепочки меняется по сравнению с равновесным значением ($x_A = 0,710$) примерно на 7% ($x_A = 0,760$), а разность концентраций в маточной среде ($c_A = 0,920$) и цепочке меняются примерно на 25%, $(x_A - x_A)/(c_A - c_A) \sim 0,25$.

Точное аналитическое решение (3,1), а следовательно, и всей задачи для произвольных отклонений от равновесия легко получается для равноправных частиц, удовлетворяющих соотношениям (3,11) при $n = 1$

($\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB}$), а также условиям $\varepsilon_{Ac} = \varepsilon_{Bc}$ и $c_A = c_B = 0,5$. Именно,

$$\psi_A = \psi_B = \psi = \frac{w}{2} \{ [(1 - Rq - Rq^m)^2 + 2Rq(1 + q^{m-1} - 2Rq^m)]^{1/2} + (1 - Rq - Rq^m) \}, \quad (3,14)$$

$$V = \psi, \quad D_k = w_+, \quad x_A = x_B = x_{1A} = x_{1B} = 0,5,$$

$$x_{AA} = x_{BB} = x_{1AA} = x_{1BB} = 1/4(Rq + \psi w_+^{-1}), \quad x_{AB} = x_{BA} = x_{1AB} = \\ = x_{1BA} = 1/4(Rq + \psi w_+^{-1}).$$

Условие равновесия имеет вид $1 + q^{m-1} - 2Rq^m = 0$. Из этих формул, в частности, следует уменьшение упорядоченности образующейся цепи с увеличением скорости ее роста. В пределе при $R \rightarrow 0$ или $q \rightarrow 0$ $\psi \rightarrow w_+$ и $x_{\alpha\beta} \rightarrow 1/4$. Коэффициент диффузии $D_k \sim w_+$ от пересыщения не зависит. На рис. 7 представлены графики зависимостей V/w_+ , x_{AA} и x_{AB}

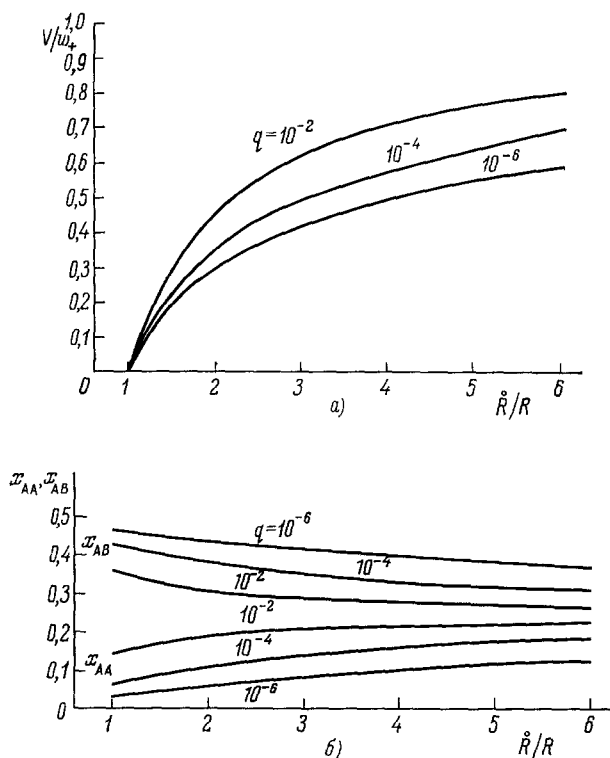


Рис. 7. Зависимость скорости роста (а) и структуры цепочек (б) из равноправных частиц ($x_A = x_B = 0,5$) от пересыщения.

от пересыщения $\hat{R}/R$ для разных температур: $q = 10^{-2}, 10^{-4}, 10^{-6}$ при $m = 1, 2$. Физические параметры, отвечающие $q \sim 10^{-4}$, $m = 1, 2$, таковы: $\varepsilon_{AA}/T = 9$, или, при $T = 0,6$ ккал/моль ($T \sim 300^\circ \text{K}$), $\varepsilon_{AA} \sim 5,4$ ккал/моль, $R = 10^5$.

Общее аналитическое решение (3,1) в терминах $w_{\pm\alpha\beta}$ получается лишь в предельных случаях $\psi_\gamma \ll w_{-\alpha\beta}$, $w_{-\alpha\alpha} \sim w_{+\alpha\alpha}$ и $\psi_\gamma \gg w_{-\alpha\beta}$, $w_{-\alpha\alpha} \sim w_{+\alpha\alpha}$.

Проверка развитой точной теории сополимеризации была осуществлена моделированием процесса на счетной машине (п. 7).

4. Рост цепей на матрицах. Биополимеры

Структура одиночной сополимерной цепи формируется на ее растущем конце. Интересен и другой процесс — нарастание одной цепи на другую, когда порядок следования мономеров в новой цепи зависит еще и от структуры подкладки. Такая ситуация (в трехмерном случае) реализуется при кристаллизации сплавов (п. 6). Если влияние подкладки решающее, то вопрос о структуре новой цепи отпадает — она представляет собой отпечаток с подложки — матрицы. Последний процесс составляет основу репликации и ренатурации нуклеиновых кислот. Предметом теории в этом случае остается скорость процесса и вероятности ошибок воспроизведения структуры матрицы. Молекула нуклеиновой кислоты, как известно ^{74, 75}, представляет собой спираль, скрученную из двух полимерных цепей. Каждая цепь построена из нуклеотидов четырех сортов: аденина (А), тимина (Т), гуанина (Г) и цитозина (Ц). Аденин в одной цепи располагается против тимина в другой, а гуанин — против цитозина. Вероятность конфигураций, отличных от этих комплементарных пар АТ и ГЦ, не превышает, как правило, 10^{-7} . Денатурация состоит в распаде двойной спирали на одинарные цепи (тяжи), причем этот процесс кооперативен, осуществляется в узкой области вокруг температуры плавления и обратим. Плавление может, по-видимому, начинаться как с одного конца спирали, так и разрывом связей на случайных отрезках двойной цепи. Обратный процесс — ренатурация — также проходит стадию образования зародышей — сцепления двух тяжей в один первоначально всего несколькими связями ⁸⁶. Дальнейшее объединение идет от места первичного контакта, и, в частности, с конца цепей, механизмом «молнии». Замок такой молнии движется вперед, совершая случайные блуждания и по-разному задерживаясь на разных парах. При репликации осаждение отдельных нуклеотидов на матричную цепь и их поликонденсация может идти как с одного конца, так и хаотически ⁷⁵⁻⁷⁹. Частоты осаждения (при репликации) или сцепления (при ренатурации) определяются диффузией нуклеотидов в маточной среде и молекулярными процессами десольватации отдельных и связанных в цепь нуклеотидов. Здесь обсуждаются исключительно статистико-кинетические процессы, в которых частоты элементарных актов считаются известными. В этом смысле перечисленные выше задачи близки, а для модели «молнии» — полностью эквивалентны.

Приближенные расчеты хаотического осаждения для однокомпонентной поликонденсации ⁷⁷⁻⁷⁹ исходят из того, что каждая ячейка новой цепи может быть: 1) пустой, 2) занятой адсорбированным на матрице нуклеотидом, 3) занятой нуклеотидом, уже вошедшим в состав новой цепи. Четвертое состояние предполагает присутствие в растворе около ячейки еще не присоединившегося к ней нуклеотида. В работах ^{78, 79} вместо последнего состояния фигурирует возбужденный «центр роста». Расчет для модели «молнии» основан на кинетических уравнениях для концентраций перечисленных состояний ячеек и функции распределения более высоких порядков (бинарных и тройных) для хаотического осаждения. Оценки Волькенштейна с соавторами ⁷⁸ показали, что время репликации, связанное просто с осаждением нуклеотидов, составляет ~ 1 сек, вместо экспериментальных $\sim 10^3$ сек. Следовательно, учет конечной скорости процесса полимеризации необходим. Соответствующая константа скорости имеет для использованной в ⁷⁸ модели порядок $\sim 10^4$ сек⁻¹.

Стадией, лимитирующей экспериментально наблюдаемую скорость ренатурации, может быть образование зародышей сцепления ⁸⁶. Образование новой цепи на матрице — это фактически образование нового слоя

на одномерном кристалле. В рамках этого единства рост из немногих центров соответствует тангенциальному (послойному) росту кристаллов, а рост, начинающийся в случайных точках, — нормальному росту (т. е. росту по нормали к подкладке) ¹⁰⁻²¹. Первый из механизмов кристаллизации характерен для веществ с большой поверхностной энергией (по сравнению с kT) и при условии малого отклонения от равновесия ³⁸, а второй — для малых поверхностных энергий границы кристалл — среда и при больших переохлаждениях (пересыщениях), когда образование зародышей уже не проблема, и поверхность становится атомно-шероховатой. Можно предполагать, что аналогичная ситуация должна иметь место и в матричном синтезе цепей.

Задача о хаотической поликонденсации ⁷⁶⁻⁷⁹ (нормальный рост) в однокомпонентной модели аналогична известной задаче о массовой кристаллизации в объеме, *точно* решенной для бесконечного объема еще в 1937 г. Колмогоровым ⁸⁰ и развитой впоследствии Тодесом ⁸¹. Ее постановка и решение в терминах одномерной модели состоят в следующем. Пусть $I(t)$ ($\text{см}^{-1} \text{сек}^{-1}$) — плотность вероятности инициирования полимеризации (образования зародыша) вторичной цепи в момент t , а $V(t)$ — скорость роста цепи вдоль матрицы, длина которой велика по сравнению с $(V/I)^{1/2}$. Требуется найти вероятность $p(t)$ того, что к моменту времени t наудачу выбранная ячейка будет занята запolyмеризованным нуклеотидом. Вероятность $dq(t)$ осуществления полимеризации случайной ячейки за время от t до $t+dt$, во-первых, пропорциональна вероятности $q = 1 - p(t)$ этой ячейке остаться незаpolyмеризованной к моменту t . Во-вторых, для полимеризации в период $t, t+dt$ необходимо образование зародыша в более ранний момент $t', t'+dt'$ на расстоянии $l = \pm \int_{t'}^t V(t')dt'$ от избранной точки, в интервале $dl = V(t)dt$. Последнее событие совершается с вероятностью $I(t')dt'V(t)dt$. Поэтому вероятность полимеризации избранной ячейки в момент $t, t+dt$ благодаря цепи, сошедшей до нее от какого-либо зародыша, равна

$$dq = -2q \int_0^t V(t) dt I(t') dt' = -2q d \int_0^t I(t') \int_{t'}^t V(t'') dt' dt'', \quad (4,1)$$

откуда *)

$$p = 1 - \exp \left(-2 \int_0^t I(t') dt' \int_{t'}^t V(t'') dt'' \right). \quad (4,2)$$

Если адсорбция нуклеотидов на матрице происходит значительно быстрее полимеризации, то их концентрация, а значит, и величины I и V , могут считаться постоянными. В этом случае

$$p = 1 - e^{-IVt^2}, \quad (4,3)$$

и характерное время репликации

$$\tau = (IV)^{-1/2}. \quad (4,4)$$

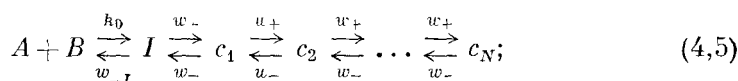
*) Приведенный простой способ вывода распространяется также на трехмерный случай с известным результатом ⁸⁰

$$p(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} \int_0^t I(t') \left[\int_{t'}^t V(t'') dt'' \right]^3 dt' \right\}.$$

Формирование связей между осажденными нуклеотидами при их объединении в зародыш новой цепи требует, по-видимому, не только преодоления барьеров, связанных с десольватацией и прочими молекулярными процессами, но и локального скручивания цепей в месте образования зародыша. Барьер, связанный с этим процессом, пока не исследован.

Приближение системы к термодинамическому равновесию (например, путем повышения температуры к температуре плавления), должно, в соответствии с общими принципами кристаллизации, вести к $I \rightarrow 0$, $V \rightarrow 0$, независимо от механизмов образования зародышей и скорости роста. С другой стороны, уменьшение температуры и следующее за этим уменьшение подвижностей частиц вызывает падение скорости роста, как это наблюдается в многочисленных опытах по кристаллизации в расплавах, вязких растворах и твердой фазе. Процессы биополимеризации не могут быть исключением, и, действительно, температурная зависимость скорости образования аденин-уридиновых спиралей, исследованная Россом и Стертевантом^{82, 83}, имеет колоколообразную форму^{89, 90}. Такое поведение характерно и для других процессов ренатурации и репликации.

Анализ кинетики образования биополимеров вблизи равновесия требует, следовательно, учета обратимости отдельных элементарных актов. В применении к однокомпонентным цепям такой учет в связи с опытами^{82, 83} был осуществлен Сондерсом и Россом⁸⁴, Флори⁹³ и другими авторами^{85, 86}. Кинетическая схема процесса имеет вид⁸⁵



здесь A и B — нуклеотиды, образующие двухчастичный зародыш новой цепи и их концентрации, c_i и I — концентрации цепей длиной i и зародышей AB , N — полная длина цепи, а частоты переходов $w_{\pm}$ одинаковы для всех стадий, кроме первой, характеризующейся константами k_0 , w_{-I} . Требуется найти число цепей, необратимо образующихся в системе в единицу времени. Для больших N решение, очевидно, дается формулой (2,35), где $j_+ = k_0 AB$, $w_{\pm I\alpha} = w_{\pm\alpha\beta} = w_{\pm}$. Для таких параметров согласно (2,31), (2,30) и (2,35)

$$U_{I\alpha} = (w_+ - w_-) / w_+, \quad U_I = (w_+ - w_-) / (w_+ - w_- + w_{-I}), \quad (4,6)$$

$$R = k_0 AB (1 - w_- w_+^{-1}) / [1 - (w_- - w_{-I}) w_+^{-1}]. \quad (4,7)$$

Выражение (4,7) несколько отличается от ошибочного выражения, приведенного в работе⁸⁵. Множитель $1 - w_- w_+^{-1}$ определяет переохлаждение (пересыщение) в системе. Он обращается в нуль при температуре равновесия и растет (до единицы) с ее уменьшением. Вместе с экспоненциальным падением k_0 с температурой он обуславливает максимум на температурной зависимости скорости, наблюдаемый экспериментально.

В многокомпонентных цепях, каковыми являются нуклеиновые кислоты, ситуация осложняется, однако аналитические выражения для скорости роста таких цепей находятся как методом функций сохранения⁹¹, так и на основе общих формул физико-химической кинетики^{92, 123}. Машинные расчеты для цепей из двух сортов комплементарных пар выполнены Уэтмером и Дэвидсоном⁸⁶. Остановимся более подробно на аналитической теории.

Пусть имеется бесконечная цепочка-матрица, составленная из частиц m сортов. На нее слева из бесконечности нарастает вторая цепочка из частиц тех же сортов. Образование второй цепи происходит путем

случайных присоединений и отрывов частиц на ее конце. Противостоящие друг другу частицы первой и второй цепей образуют комплементарные пары АТ, ТА, ГЦ и ЦГ. Следовательно, рост второй цепи на первой эквивалентен росту одинарной цепи из «парных» частиц с заранее заданной структурой. Частоты $w_{\pm\alpha\beta}$ образования и разрушения пар (присоединения и отрыва парных частиц) считаем известными.

Если при нарастании второй цепи на первую комплементарность нарушается (например, образуется петля), то происходит мутация. На языке кристаллизации она эквивалентна захвату примесной частицы. Задача состоит в определении скорости роста и вероятности мутации.

Рассмотрим цепочку, оканчивающуюся уже образовавшимися парными частицами $\alpha_1\alpha_2$, за которыми должна следовать, но еще не образовалась, частица α_3 ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots = \text{АТ, ТА, ГЦ, ЦГ}$). В этом состоянии для цепочки есть только две возможности — либо образование α_3 , либо разрушение α_2 . Вероятности этих событий равны соответственно

$$p_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} = w_{+\alpha_2\alpha_3} / (w_{-\alpha_1\alpha_2} + w_{+\alpha_2\alpha_3}), \quad q_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} = w_{-\alpha_1\alpha_2} / (w_{-\alpha_1\alpha_2} + w_{+\alpha_2\alpha_3}). \quad (4,8)$$

Найдем вероятность $U_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3 \dots}$ того, что пара $\alpha_1\alpha_2$, уже образовавшаяся на конце двойной цепи, сохранится в ней навечно при условии, что следующими частицами должны быть $\alpha_3\alpha_4 \dots$. Рассуждая аналогично тому, как это было сделано при выводе уравнений (2,2) для вероятности сохранения, придем к соотношению

$$U_{\alpha_1\alpha_2 \dots} = p_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} [U_{\alpha_2\alpha_3 \dots} + (1 - U_{\alpha_2\alpha_3 \dots}) U_{\alpha_1\alpha_2 \dots}]. \quad (4,9)$$

Выражая аналогичным образом $U_{\alpha_2\alpha_3 \dots}$ через $U_{\alpha_3\alpha_4 \dots}$ и т. д., получим

$$U_{\alpha_1\alpha_2 \dots} = U_{\alpha_{M-1}\alpha_M \dots} \left[1 + \sum_{k=1}^{M-3} \prod_{i=1}^k w_{-\alpha_i\alpha_{i+1}} w_{+\alpha_{i+1}\alpha_{i+2}}^{-1} U_{\alpha_{M-1}\alpha_M \dots} + \right. \\ \left. + \prod_{i=1}^{M-2} w_{-\alpha_i\alpha_{i+1}} w_{+\alpha_{i+1}\alpha_{i+2}}^{-1} \right]^{-1}. \quad (4,10)$$

Если же «молния» запирается на M -й ячейке, то $w_{-\alpha_{M-1}\alpha_M} = 0$, $U_{\alpha_{M-1}\alpha_M} = 1$ и (4,10) дает функцию сохранения для конечной цепи (с «замком» на конце)

$$U_{\alpha_1\alpha_2 \dots \alpha_M} = \left[1 + \sum_{k=1}^{M-2} \prod_{i=1}^k w_{-\alpha_i\alpha_{i+1}} w_{+\alpha_{i+1}\alpha_{i+2}}^{-1} \right]^{-1}. \quad (4,11)$$

Для бесконечной цепи без замка $M-2$ в (4,11) заменяется на ∞ .

Средняя скорость удлинения бесконечной цепи

$$V = \tau^{-1}, \quad (4,12)$$

где τ — среднее (по всевозможным конфигурациям цепи) время, нужное для необратимого продвижения границы заподимеризованной части вперед на одну пару нуклеотидов (ячейку). Время, необходимое для необратимого продвижения границы с α_1 на α_2 в произвольно выбранной конфигурации $\alpha_0\alpha_1\alpha_2 \dots \alpha_N \dots$, составляет

$$\tau_{\alpha_0\alpha_1 \downarrow \alpha_2} = (w_{-\alpha_0\alpha_1} + w_{+\alpha_1\alpha_2})^{-1} k_{\alpha_0\alpha_1 \downarrow \alpha_2 \dots}, \quad (4,13)$$

где $k_{\alpha_0\alpha_1 \downarrow \alpha_2 \dots}$ — среднее (по ансамблю одинаковых цепей $\alpha_0\alpha_1\alpha_2 \dots$) число попыток для необратимого перехода $\alpha_0\alpha_1 \downarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_0\alpha_1\alpha_2 \downarrow \dots$. Стрелка символизирует границу заподимеризованной части цепи.

Вероятность границе, находящейся у частицы α_1 , никогда в будущем не вернуться на это место равна $p_{\alpha_0\alpha_1\alpha_2} U_{\alpha_1\alpha_2 \dots}$. Вероятность обратного

события, т. е. возвращения к α_1 , равна $1 - p_{\alpha_0\alpha_1\alpha_2} U_{\alpha_1\alpha_2} \dots$. Поскольку последующее поведение конца не зависит от предыдущей истории, вероятность $(k-1)$ -кратного возврата равна $(1 - p_{\alpha_0\alpha_1\alpha_2} U_{\alpha_1\alpha_2} \dots)^{k-1}$, а вероятность k -кратного пребывания конца на α_1 составит

$$p_{\alpha_0\alpha_1\alpha_2} U_{\alpha_1\alpha_2} \dots (1 - p_{\alpha_0\alpha_1\alpha_2} U_{\alpha_1\alpha_2} \dots)^{k-1}. \quad (4,14)$$

Из полученной функции распределения по числу визитов (4,14) следует

$$k_{\alpha_0\alpha_1\downarrow\alpha_2} = \sum_{k=1}^{\infty} k p_{\alpha_0\alpha_1\alpha_2} U_{\alpha_1\alpha_2} \dots (1 - p_{\alpha_0\alpha_1\alpha_2} U_{\alpha_1\alpha_2} \dots)^{k-1} = (p_{\alpha_0\alpha_1\alpha_2} U_{\alpha_1\alpha_2} \dots)^{-1}. \quad (4,15)$$

Чтобы получить V , осталось усреднить $\tau_{\alpha_1\alpha_2} \dots$ по конфигурациям цепи. Начнем с цепей, в которых вероятность $x_{\alpha_1\alpha_2} \dots \alpha_M$ участка $\alpha_1\alpha_2 \dots \alpha_M$ представима в виде

$$x_{\alpha_1\alpha_2} \dots \alpha_M = x_{\alpha_1\alpha_2} x_{\alpha_2\alpha_3} \dots x_{\alpha_{M-1}\alpha_M} / x_{\alpha_2} x_{\alpha_3} \dots x_{\alpha_{M-1}}.$$

В этом случае на основании (4,13), (4,15) имеем

$$\begin{aligned} \tau &= \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_M} \tau_{\alpha_1 \downarrow \alpha_2 \dots \alpha_M} \dots x_{\alpha_1 \alpha_2} \dots \alpha_M = \\ &= \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_M} \frac{x_{\alpha_1} \dots \alpha_M}{w_{+\alpha_1\alpha_2}} \left(1 + \sum_{k=1}^{\infty} \prod_{i=1}^k \frac{w_{-\alpha_i\alpha_{i+1}}}{w_{+\alpha_{i+1}\alpha_{i+2}}} \right) = \\ &= \sum_{\alpha_1\alpha_2} \frac{x_{\alpha_1\alpha_2}}{w_{+\alpha_1\alpha_2}} + \lim_{M \rightarrow \infty} \left[\sum_{k=1}^{M-2} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_{k+2}} \left(\frac{x_{\alpha_1}}{x_{\alpha_{k+1}}} \right)^{1/2} Q_{\alpha_1\alpha_2} \dots Q_{\alpha_k\alpha_{k+1}} \frac{x_{\alpha_{k+1}\alpha_{k+2}}}{w_{+\alpha_{k+1}\alpha_{k+2}}} + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\alpha_1, \alpha_M} \left(\frac{x_{\alpha_1} x_{\alpha_M}}{w_{+\alpha_M\alpha_{M+1}}} \right)^{1/2} \hat{Q}_{\alpha_1\alpha_M} \left(1 + \sum_{k=M}^{\infty} \prod_{i=M}^k \frac{w_{-\alpha_i\alpha_{i+1}}}{w_{+\alpha_{i+1}\alpha_{i+2}}} \right) \right] = \\ &= \lim_{M \rightarrow \infty} \left[\sum_{\alpha\beta\gamma} \left(\frac{x_{\alpha}}{x_{\beta}} \right)^{1/2} \left(\frac{\hat{1} - \hat{Q}^{M-1}}{\hat{1} - \hat{Q}} \right)_{\alpha\beta} \frac{x_{\beta\gamma}}{w_{+\beta\gamma}} + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\alpha\alpha_M} (x_{\alpha} x_{\alpha_M})^{1/2} Q_{\alpha\alpha_M}^{M-1} \left(1 + \sum_{k=M}^{\infty} \prod_{i=M}^k \frac{w_{-\alpha_i\alpha_{i+1}}}{w_{+\alpha_{i+1}\alpha_{i+2}}} \right) \right] = \\ &= \sum_{\alpha\beta\gamma} (x_{\alpha}/x_{\beta})^{1/2} x_{\beta\gamma}/w_{+\beta\gamma} (\hat{1} - \hat{Q})_{\alpha\beta}^{-1}. \quad (4,16) \end{aligned}$$

Введенная здесь матрица $\hat{Q}$ имеет элементы $Q_{\alpha\beta} = x_{\alpha\beta} w_{-\alpha\beta} / (x_{\alpha} x_{\beta})^{1/2} w_{-\alpha\beta}$. Последний предельный переход в (4,16) справедлив, когда второе слагаемое в предпоследнем выражении (4,16) исчезает при $M \rightarrow \infty$. Время τ бесконечно, а $V = 0$, если $\text{Det} \parallel \hat{1} - \hat{Q} \parallel = 0$.

Последнее равенство в случае двух компонент A и B сводится к

$$\left(1 - \frac{x_{AA} w_{-AA}}{x_A w_{+AA}} \right) \left(1 - \frac{x_{BB} w_{-BB}}{x_B w_{+BB}} \right) = \left(\frac{x_{AB}}{x_A x_B} \right)^2 \frac{w_{-AB} w_{-BA}}{w_{+AB} w_{+BA}}. \quad (4,17)$$

Если чередование оснований в цепи случайное, то $x_{\alpha\beta} = x_{\alpha} x_{\beta}$ и формулы (4,16) — (4,17) переходят в соответствующие выражения работы ⁹¹, полученные несколько иным способом. Цепочки, для которых $\text{Det} \parallel \hat{1} - \hat{Q} \parallel > 0$, т. е. если левая часть (4,17) больше правой, будут расти (при

заданных $w_{\pm\alpha\beta}$), а остальные растворяться (или будут находиться в равновесии). Таким образом, может идти отбор структуры цепочек, воспроизводящихся в данных условиях.

Уэтмер и Дэвидсон⁸⁶ усредняли скорость численно для хаотического распределения пар АТ и ГЦ вдоль цепи, причем отношение частот образования и распада данной пары не зависело от сортов ее соседей ($w_{-\alpha\beta}/w_{+\alpha\beta}$ зависело лишь от β). Для первых шести и восьми пар были перебраны все 2^6 и 2^8 возможностей, а для остальных ячеек цепи использованы отношения частот, усредненные в предположении о хаотическом распределении пар при их данной концентрации. Были использованы величины $w_{+AT}/w_{-AT} = 1,04 \cdot 10^5 \exp(8000/RT)$ $w_{+ГЦ}/w_{-ГЦ} = 1,04 \cdot 10^{-5} \exp(8935/RT)$, а для первой пары эти отношения считались в $34 \exp(-7000/RT)$ раз меньшими. Если цепь составлена из повторяющихся наборов $\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_r$, то из (4,11) при $M \rightarrow \infty$ имеем

$$U_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_r} = \frac{1 - \prod_{i=1}^r w_{-\alpha_i \alpha_{i+1}} w_{+\alpha_{i+1} \alpha_{i+2}}^{-1}}{1 + \sum_{k=1}^r \prod_{i=1}^k w_{-\alpha_i \alpha_{i+1}} w_{+\alpha_{i+1} \alpha_{i+2}}^{-1}}, \quad (4,18)$$

$$\alpha_{r+1} = \alpha_1, \quad \alpha_{r+2} = \alpha_2.$$

Всего в этом случае имеется r вероятностей сохранения, которые получаются из (4,18) циклическими перестановками индексов. Скорость роста

$$V = \left[\sum_{\alpha_1 \dots \alpha_r} w_{+\alpha_1 \alpha_2}^{-1} U_{\alpha_1 \dots \alpha_r}^{-1} \right]^{-1}, \quad (4,19)$$

где суммирование осуществляется по всем циклическим перестановкам индексов $\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_r$. Если рассматриваемый период из r частиц содержит $r x_{\alpha\beta}$ пар $\alpha\beta$, то числитель (4,18) для всех циклических перестановок индексов равен $1 - \prod_{\alpha\beta} (w_{-\alpha\beta}/w_{+\alpha\beta})^{r x_{\alpha\beta}}$, так что условие равновесия имеет вид $\sum_{\alpha\beta} x_{\alpha\beta} \ln w_{-\alpha\beta} = \sum_{\alpha\beta} x_{\alpha\beta} \ln w_{+\alpha\beta}$, т. е. будет одним и тем же для конфигураций с одинаковыми относительными числами пар $\alpha\beta$. В работе⁹¹ оценена также вероятность мутации.

Скорость роста цепи с заранее заданной структурой можно найти также, воспользовавшись обобщением^{92, 123} известного метода в теории образования зародышей^{87, 88}. Обозначим через x_{1k} концентрацию цепей, заподимеризованных до ячейки k включительно в данный момент времени. Тогда стационарный поток цепей R удовлетворяет уравнениям сохранения цепей:

$$R = x_{1k} w_{+\alpha_k \alpha_{k+1}} - x_{1k+1} w_{-\alpha_k \alpha_{k+1}}. \quad (4,20)$$

Эта цепочка равенств продолжается до бесконечности для неограниченных вправо цепей ($M \rightarrow \infty$) и требует дополнительного условия на ячейке M , если она последняя. Умножая первое из равенств (4,20) на 1, второе — на $w_{-\alpha_1 \alpha_2} w_{\alpha_2 \alpha_3}^{-1}$, k -е — на $\prod_{i=1}^{k-1} w_{-\alpha_i \alpha_{i+1}} (w_{+\alpha_{i+1} \alpha_{i+2}})^{-1}$ и складывая результаты, исключаем все x_{1k} , кроме x_{11} и x_{1M} :

$$R = \frac{x_{11} w_{+\alpha_1 \alpha_2} - x_{1M} \prod_{i=1}^{M-2} w_{-\alpha_i \alpha_{i+1}} w_{+\alpha_{i+1} \alpha_{i+2}}^{-1} w_{-\alpha_{M-1} \alpha_M}}{1 + \sum_{k=1}^{M-2} \prod_{i=1}^k w_{-\alpha_i \alpha_{i+1}} w_{+\alpha_{i+1} \alpha_{i+2}}^{-1}}. \quad (4,21)$$

Для цепей, обрывающихся на ячейке M , будет $w_{-\alpha_{M-1}\alpha_M} = 0$; второе слагаемое в числителе исчезает, а величина, обратная знаменателю, представляет собой вероятность сохранения (4,11). В этом случае (4,21) представляет собой аналог формулы (2,35) для цепей с заданной структурой. Из сказанного ясно, что в данном случае вероятности сохранения придают наглядность фольмеровской^{87, 88} процедуре суммирования (4,20) и обратно. Если цепь бесконечна в обе стороны и ячейка $k = 1$ не начало цепи, то концентрация x_{11} вычисляется как доля времени, которую конец заподимеризованной части проводит на ячейке α_1 в последовательности $\dots\alpha_1\alpha_2\dots$. Полученные на этой основе скорости удлинения совпадают с (4,16) и (4,19).

III. РОСТ КРИСТАЛЛОВ

5. Захват примесей

Захват примеси растущим кристаллом включает в себя по крайней мере три группы явлений: 1) атомные поверхностные процессы — присоединение и отрыв примесных частиц на изломах, ступенях и других конфигурациях поверхности; 2) диффузия примеси в кристалле при ее неоднородном начальном распределении; 3) диффузия примеси в маточной среде⁹⁴⁻¹⁰¹.

Наименее изученным остается коэффициент распределения, связанный с атомными процессами на поверхности, — тот кинетический «затра- вочный» коэффициент, который фигурирует во всех диффузионных задачах и которому посвящается этот раздел.

Как показывает опыт, кинетический коэффициент кристаллографически анизотропен^{103, 104, 107} и с увеличением скорости роста может как падать, так и расти¹⁰⁴⁻¹⁰⁷. Эти зависимости и есть главный предмет теории.

Коэффициент захвата

$$K = x_B/c = J_B/c_B (J_A + J_B); \quad (5,1)$$

здесь x_B и c — концентрации примеси в кристалле и среде вблизи фронта кристаллизации (на расстояниях, малых по сравнению с характерными макроскопическими диффузионными расстояниями), J_A и J_B — потоки основного вещества (A) и примеси (B) в кристаллическую фазу (величина $J_A + J_B = V$ — нормальная скорость роста, если J_α и V выражены в числах частиц, поступающих на одно атомное место в секунду. Потоки J_α определяются средними при данной структуре поверхности частотами присоединения и отрыва частиц обоих сортов. Структура поверхности (гл. I) в свою очередь зависит от степени отклонения от равновесия. При малых отклонениях потоки можно выразить феноменологически в рамках термодинамики необратимых процессов:

$$J_\alpha = \sum_\beta \kappa_{\alpha\beta} \Delta\mu_\beta, \quad (5,2)$$

где $\Delta\mu_\beta$ — разность химических потенциалов компонента β в маточной среде и кристалле, а $\kappa_{\alpha\beta}$ — кинетические коэффициенты. Анализ соотношений типа (5,1) — (5,2) для бинарных систем без перекрестных членов в (5,2) выполнен в работах^{73, 108}.

На этой основе получены кинетические фазовые диаграммы для малых скоростей роста и произвольных концентраций компонентов.

Зависимость кинетического (неравновесного) коэффициента распределения от скорости роста легко получается, если предположить, что: 1) частоты присоединения и отрыва примесных частиц $w_{\pm B}$ (штук на одно

атомное место в секунду) не зависят от количества и сортов их соседей, т. е. от структуры поверхности, 2) концентрация примеси на поверхности такая же, как в объеме (x_B). Тогда

$$J_B = w_{+B}c - w_{-B}x_B, \quad (5,3)$$

а из (5,1) и (5,3) вытекает, что

$$K = w_{+B}w_{-B}^{-1} + V. \quad (5,4)$$

При равновесии $V = 0$, $K = K = w_{+B}/w_{-B}$, а вблизи него

$$K = \bar{K}/(1 + Vw_{-B}^{-1}), \quad (5,5)$$

Рассмотренная простая модель игнорирует коллективные процессы на растущей поверхности и «эффект замуровывания»: примесной частице труднее вернуться в среду, если она не успела покинуть поверхность до того, как была «засыпана» собственными частицами. Этот эффект тем сильнее, чем больше скорость роста. В нем проявляется механизм роста кристалла путем многочисленных проб и ошибок. Чем больше проб реализуется для окончательной застройки данного узла решетки, тем ближе структура кристалла к равновесной. При росте из расплава число попыток, приходящихся на каждое окончательное присоединение, может доходить до 10^6 (для $V \sim 10^{-2}$ см/сек $\sim 3 \cdot 10^5$ сек $^{-1}$ и обменного потока $\sim 10^{10} - 10^{11}$ сек $^{-1}$). В случае роста из раствора это число значительно меньше, поскольку энергия активации для присоединения частиц больше, а значит, и обменный ток — меньше. При энергии активации $E \sim 20$ ккал/моль¹¹¹, концентрации $c_A \sim 10^{-1}$ и частотах атомных колебаний $\nu \sim 10^{12}$ сек $^{-1}$ и $T \sim 650^\circ$ К средний поток на грань $\nu c_A \exp(-E/kT) \sim 10^5$ сек $^{-1}$, и если скорость роста составляет $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ см/сек $\sim 10^2$ сек $^{-1}$, то число попыток в среднем на грани будет равно $\sim 10^3$. Скорости ступеней (и изломов) по крайней мере на один-два порядка выше, так что фактически число попыток будет ~ 10 . Для роста с участием поверхностной диффузии число попыток будет больше. Число попыток примерно равно относительному пересыщению у места роста. Если считать пересыщение на грани на порядок меньшим, чем в объеме раствора, то число попыток 10^3 отвечает разумному пересыщению $\sim 1\%$.

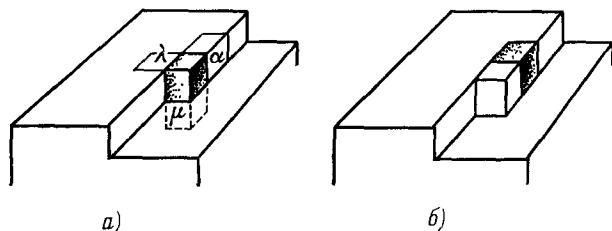


Рис 8. а) Атом примеси (заштрихован) в изломе; б) атом примеси, закрытый собственным атомом.

Перейдем теперь к расчетам конкретных моделей — изолированного излома^{112, 42, 70} и ансамбля изломов одного знака на ступени¹¹³ в приближении малой концентрации примеси ($c \ll 1$). Будем предполагать, что примесная частица может покинуть кристалл только из положения в изломе (рис. 8, а); попадание в поверхностный слой, торец ступени (рис. 8, б) или объем кристалла равносильно захвату навечно. В случае роста на изолированном изломе (рис. 8)

$$J_A = w_+ \left(\begin{smallmatrix} A \\ A \end{smallmatrix} \right) U \left(\begin{smallmatrix} A \\ A \end{smallmatrix} \right), \quad J_B = w_+ \left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix} \right) U \left(\begin{smallmatrix} A \\ AB \end{smallmatrix} \right); \quad (5,6)$$

здесь и ниже $w_{\pm} \left(\begin{smallmatrix} \lambda \\ \alpha \beta \\ \mu \end{smallmatrix} \right)$ — частоты присоединения и отрыва частицы в изломе, составленном частицами α , λ , μ (рис. 8), а $U \left(\begin{smallmatrix} \lambda \\ \alpha \beta \\ \mu \end{smallmatrix} \right)$ — вероятности ее сохранения навечно в этом изломе. Поскольку концентрация примеси мала, $\lambda = \mu = A$ и удобно обозначить $w_{\pm} \left(\begin{smallmatrix} A \\ \alpha \beta \\ A \end{smallmatrix} \right) = w_{\pm \alpha \beta}$. Вычисляя вероятности сохранения по формулам разделов 2—3, имеем для малой концентрации примеси

$$K = c^{-1} w_{+AB} w_{+AA} / [(w_{+AA} + w_{-AB}) (w_{+AA} - w_{-AA}) + w_{-AB} w_{-BA}]. \quad (5,7)$$

Выразим теперь $w_{\pm \alpha \beta}$ через концентрации и температуру. Рассмотрим ансамбль невзаимодействующих изломов. Пусть c_{Π} обозначает долю изломов, занятых примесными частицами. В равновесии поток примесных частиц, попадающих в изломы, равен обратному потоку частиц из изломов в среду. Поэтому $c_{\Pi} = \overset{\circ}{w}_{+AB} / \overset{\circ}{w}_{-AB}$.

Обозначим, далее, через c_{Π} и c_T доли мест в поверхностном слое и в торце ступени, занятых атомами примеси. Для них

$$\overset{\circ}{w}_{-BA} c_T = \overset{\circ}{w}_{+AA} c_{\Pi}, \quad \overset{\circ}{c}_T / \overset{\circ}{c}_{\Pi} = \overset{\circ}{c}_{\Pi} / \overset{\circ}{c}_T = \overset{\circ}{w}_{-BA} / \overset{\circ}{w}_{+BA}.$$

Те же отношения равновесных концентраций можно выразить через энергии связей частиц примеси с частицами кристалла и среды или, точнее, через теплоты образования соответствующих твердых растворов: нульмерного — для изломов, одномерного — для торцов ступеней и двумерного — для поверхностного слоя кристалла. Наиболее просто написать выражения для теплот в случае решеточной модели маточной среды. Эта модель, как известно, предполагает частицы жидкости уложенными в ту же пространственную решетку, что и граничащий с нею кристалл, а энергии взаимодействия (в расчете на одну связь) между «твердыми» (s) частицами ϵ_{ss} и «жидкими» (l) частицами ϵ_{ll} считаются различными. Энергия одиночной связи жидкого и твердого атомов обозначается через ϵ_{ls} , а энергия одиночной связи примесной частицы с «кристаллической» и «жидкой» — через ϵ_{is} и ϵ_{il} .

Перевод частицы примеси из объема решеточной жидкости в состояние адсорбции на поверхности простой кубической решетки требует работы $\mathcal{E} = (\epsilon_{il} - \epsilon_{is}) + (\epsilon_{ls} - \epsilon_{ll})$, поскольку для этого требуется поменять местами рассматриваемую частицу примеси и одну из «жидких» частиц, связанных с поверхностью одной связью. Поверхностная энергия, приходящаяся на одну связь, $\mathcal{A} = \epsilon_{ls} - [(\epsilon_{ss} + \epsilon_{ll})/2]$. С помощью этих двух величин можно выразить работу, необходимую для перевода примесной частицы из торцевого ряда атомов ступени в излом или из поверхностного слоя в торец. В обоих случаях одна связь is заменяется на il и одна связь sl на ss . Поэтому искомая энергия равна

$$(\epsilon_{il} - \epsilon_{is}) + (\epsilon_{ss} - \epsilon_{sl}) = \mathcal{E} - 2\mathcal{A}. \quad (5,8)$$

Следовательно,

$$\overset{\circ}{w}_{-BA} / \overset{\circ}{w}_{+BA} = \overset{\circ}{c}_T / \overset{\circ}{c}_{\Pi} = \overset{\circ}{c}_{\Pi} / \overset{\circ}{c}_T = e^{-(\mathcal{E} - 2\mathcal{A})/T} \equiv \xi. \quad (5,9)$$

Вводя, наконец, коэффициенты распределения для излома, торца и поверхности: $K_{\text{и}} = c_{\text{и}}/c$, $K_{\text{т}} = c_{\text{т}}/c$, $K_{\text{п}} = c_{\text{п}}/c$, преобразуем (5,7) к виду

$$K_{\text{п}} = K_{\text{и}}(1 + \sigma)/\{[1 + w_{-AA}w_{-AB}^{-1}(1 + \sigma)]\sigma + \xi\}, \quad \sigma \equiv (w_{+AA} - w_{-AA})/w_{+AA}. \quad (5,10)$$

Если частоты отрыва пропорциональны $\exp(-\Delta E/T)$, где ΔE — изменение энергии системы при отрыве, то $w_{-AA}/w_{-AB} \sim \xi^{-2}$ для перехода частиц из излома в адсорбированный слой и $w_{-AA}/w_{-AB} \sim \xi^{-3}$ для переходов излом — среда.

С увеличением пересыщения при постоянной температуре коэффициент захвата примеси ступенью растет при небольших пересыщениях для веществ, у которых энергия адсорбции примеси мала по сравнению с удвоенной поверхностной энергией чистой поверхности ($\mathcal{E} < 2\mathcal{A}$, $\xi > 1$). Наоборот, коэффициент захвата сильно адсорбирующейся примеси падает с пересыщением ($\mathcal{E} > 2\mathcal{A}$, $\xi < 1$). Полученный результат вполне понятен: вероятность сохранения в изломе частицы сильно адсорбируемой примеси близка к единице даже при малых пересыщениях. Поэтому увеличение пересыщения приводит просто к увеличению числа собственных частиц, успевающих присоединиться к кристаллу в период между последующими присоединениями примесных частиц — коэффициент захвата падает с ростом пересыщения (ср. (5,4)). Если же энергия адсорбции примеси в изломе мала, то примесный атом будет захвачен, лишь когда собственные частицы успеют его «замуровать» сразу после посадки в излом, т. е. при достаточно больших пересыщениях: коэффициент захвата примеси увеличивается с пересыщением.

При малых пересыщениях $\sigma \rightarrow 0$ из (5,10) следует $K_{\text{п}} \rightarrow \overset{\circ}{K}_{\text{и}}/\xi = \overset{\circ}{K}_{\text{т}}$, т. е. излом захватывает примесь в количестве, отвечающем равновесному значению для торца, как это и должно быть в принятой одномерной модели. Между тем в действительности ступень должна в условиях, близких к равновесию, захватывать количество примеси, равновесное для поверхностного слоя и объема. Причина расхождения заключена в модели изолированного излома. Она исключает из рассмотрения отложение вдоль торца ступени последующих рядов частиц и тем самым перевод торцевых атомов в атомы поверхностного слоя. От этого недостатка свободна модель, учитывающая движение коллектива изломов на ступени¹¹³. При достаточно больших отклонениях от равновесия (5,10) должна давать правильный ответ, ибо в этих условиях каждый излом работает независимо от остальных.

Согласно¹¹³ ступень, отклоненная от направления (01) на поверхности простой кубической решетки на малый угол, тангенс которого равен p , обеспечивает коэффициент захвата

$$K_{\text{п}} = \overset{\circ}{k}_{\text{и}}(1 + \sigma)/[1 + w_{-AA}(1 + \sigma)w_{-AB}^{-1}]\sigma + \xi + \xi(\xi - 1)\{1 - 2\sigma[(\sigma + \sqrt{\sigma^2 + 4p(1 + \sigma)})]^{-1}\}. \quad (5,11)$$

При $\sigma \rightarrow 0$ в этом случае получается не $K_{\text{п}} \rightarrow \overset{\circ}{K}_{\text{т}}$, как в (5,10) при рассмотрении единичного излома, а $K_{\text{п}} \rightarrow \overset{\circ}{K}_{\text{п}}$, что физически вполне оправдано.

Некоторое представление о порядке величины отношения w_{-BA}/w_{-AA} можно получить, приняв каждую из этих частот пропорциональной $\exp(-\Delta E/T)$, где ΔE — энергия, необходимая для удаления частицы. Если излом обменивается частицами преимущественно с адсорбционным

слоем и потенциальные барьеры малы, то $\Delta E_{-AB} = 2[(\epsilon_{il} - \epsilon_{is}) + (\epsilon_{sl} - \epsilon_{il})] = 2\mathcal{E}$, а если — с объемом, то $\Delta E_{-AB} = 3\mathcal{E}$. Считая собственную частицу, перешедшую из излома в адсорбционный слой, по-прежнему «твердой», имеем $\Delta E_{-AA} = 4[(\epsilon_{ls} - \epsilon_{ss}) + (\epsilon_{ls} - \epsilon_{il})] = 4\mathcal{A}$; если считать ее «жидкой», то $\Delta E_{-AA} = 2(\epsilon_{il} - \epsilon_{ss})$. При переходе собственной частицы в объем маточной среды $\Delta E_{-AA} = \Delta H$, где ΔH — теплота плавления (или сублимации, если среда газовая).

Отклонение K_n от равновесного значения $\overset{\circ}{K}_n$ с ростом пересыщения происходит тем быстрее, чем меньше плотность изломов p , причем при $\xi > 1$ коэффициент K_n растет с ростом σ , а при $\xi < 1$ — падает. При больших пересыщениях третий член в знаменателе (5,11) мал, и выражение (5,11), как и следовало, переходит в формулу (5,10) для захвата изолированным изломом. Характер зависимости $K_n(\sigma)$ при $\xi > 1$ и очень малом p (т. е. для низких температур) показан на рис. 10.

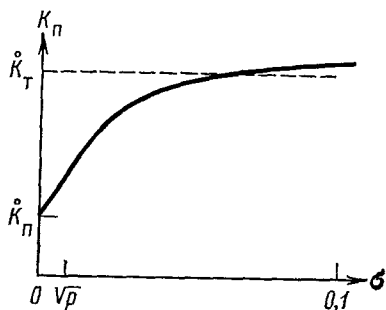


Рис. 9. Зависимость коэффициента захвата примеси ступенью от пересыщения.

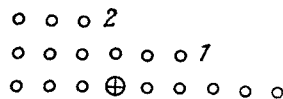


Рис. 10. Поверхностный слой атомов со ступенью и изломом.

○ — атомы основного вещества; ⊕ — атом примеси.

Вывод формулы (5,11) сводится к учету корреляции между атомом примеси в торце и ближайшим к нему изломом справа (излом 1 на рис. 10). Если, наоборот, учитывать корреляцию между торцевым и примесным атомами и ближайшим к нему левым изломом (излом 2 на рис. 10), а все прочие изломы считать распределенными хаотически, то легко рассчитать c_n , так же как это сделано выше. Оказывается, что в этом случае характер зависимости $K_n(\sigma)$ такой же, как и прежде, только роль p играет величина $p\xi$. Таким образом, в случае сильно адсорбирующейся примеси ($\xi < 1$) корреляция с левым (приходящим) изломом более существенна, чем с правым (уходящим) изломом, а в случае $\xi > 1$ — наоборот.

Приведенное выше рассмотрение относилось к наклонным ступеням с $p \gg 2\xi = 2 \exp(\mathcal{A}/T)$. Чем меньше наклон ступени, тем сильнее отклонение K_n от равновесного значения $\overset{\circ}{K}_n$ с увеличением пересыщения σ . Сильнее всего это отклонение должно быть для плотноупакованной ступени (01). Для оценки захвата примеси этой ступенью положим в (5,11) $p \sim 2\xi$. На практике плотность изломов на ступени (01) не слишком мала (типичное значение $\xi \sim 0,4$), а пересыщение вблизи ступени σ обычно гораздо меньше единицы. В этих условиях зависимость $K_n(\sigma)$ существенно упрощается. При $\xi > 1$ получим просто $K_n = \overset{\circ}{K}_n$, т. е. коэффициент захвата практически не зависит от пересыщения. При $\xi < 1$ получаем

$$K_n = \overset{\circ}{K}_n / (1 + \sigma \sigma_0^{-1}), \quad (5,12)$$

где $\sigma_0 = \xi^2 w_{-AB}/w_{-AA}$. При $\sigma \gg \sigma_0$ эту формулу можно представить в виде $c_{\Pi} = w_{+AB}/(w_{+AA} - w_{-AA})$. Это означает, что все примесные частицы, попадающие на изломы, захватываются ступенью. Переход к полному захвату попадающей на изломы примеси происходит при тем меньших пересыщениях, чем сильнее адсорбция (т. е. чем меньше ξ). Величина σ_0 чрезвычайно чувствительна к значению параметра адсорбции ξ ; так, в случае обмена ступени с адсорбированным слоем $\sigma_0 \sim \xi^4$. Чтобы зависимость K_{Π} от σ оказалась существенной при пересыщениях $\sim 1\%$, достаточно, чтобы было $\xi = 1/3$.

В случае роста из расплава величина $(w_{+AA} - w_{-AA})/w_{-AA}$, играющая роль пересыщения, очень мала, поскольку переохлаждение вблизи поверхности обычно мало по сравнению с равновесной температурой. С другой стороны, энергия адсорбции $\mathcal{E}$ здесь не может быть большой.

Поэтому следует ожидать, что при росте из расплава $K_{\Pi} \sim \overset{\circ}{K}_{\Pi}$.

Найдем коэффициент $\overset{\circ}{K}_{\Pi}$ в рамках используемой модели для случая конденсированной среды. Рассмотрим общий случай произвольной решетки, поскольку изложенные выше выводы должны быть справедливы для любых решеток, а не только для простой кубической. Предположим прежде, что атом примеси в объеме среды и атом примеси, принадлежащий кристаллу, имеют одинаковую энергию взаимодействия с соседней частицей среды и одинаковую колебательную свободную энергию. В этом случае $\overset{\circ}{K}_{\Pi} = \exp(n\mathcal{E}/2T)$, где n — число ближайших соседей в решетке. Формулу, дающую отношение $\overset{\circ}{K}_{\Pi}/\overset{\circ}{K}_{\Pi}$, легко обобщить на случай любой решетки, а именно, если m — число межфазных связей на один поверхностный атом кристалла, то $\overset{\circ}{K}_{\Pi}/\overset{\circ}{K}_{\Pi} = \xi^{-(n/2)-m}$. Таким образом, получим

$$\overset{\circ}{K}_{\Pi} = e^{[(n-m)\mathcal{E} - (n-2m)\mathcal{A}]/T}. \quad (5,13)$$

Если положить в (5,13) $m=0$, то получим равновесный коэффициент распределения между объемами фаз

$$\overset{\circ}{K} = e^{n(\mathcal{E}-\mathcal{A})/T}. \quad (5,14)$$

Проведенные выше расчеты неравновесного, кинетического коэффициента распределения примесей исходят из предположения о том, что частицы примеси, вкрапленные в торец ступени или в поверхностный слой, не могут покидать кристалл. Между тем это не всегда так¹⁰³, особенно для частиц с малой энергией адсорбции.

Указанное обстоятельство наиболее просто учитывается множителем $\exp(-a/v\tau_t) \exp(-a/V\tau_{\Pi})$, где v — скорость ступени, V — нормальная скорость роста, τ_t и τ_{Π} — времена примесной релаксации в торце ступени и поверхностном слое. Энергии активации для релаксации, определяемой выходом примеси, таковы: из торца на поверхность $\sim 2\mathcal{E}$, из торца в объем $3\mathcal{E}$, из поверхностного слоя на поверхность $4\mathcal{E}$, из поверхностного слоя в объем $5\mathcal{E}$.

Если D_i — коэффициент диффузии примеси в кристалле, а h — высота откладываемой ступени (ею может быть и эшелон элементарных ступеней), то при нормальных скоростях роста $V \gg D_i/h$ вся захваченная поверхностью примесь останется в кристалле навечно, а при $V \ll D_i/h$ должно успевать устанавливаться диффузионное равновесие¹⁰².

На рис. 11 представлены экспериментальные зависимости коэффициентов захвата алюминия и фосфора гранью (111) кристалла кремния, растущего из расплава ¹¹⁴. Существенное изменение захвата происходит

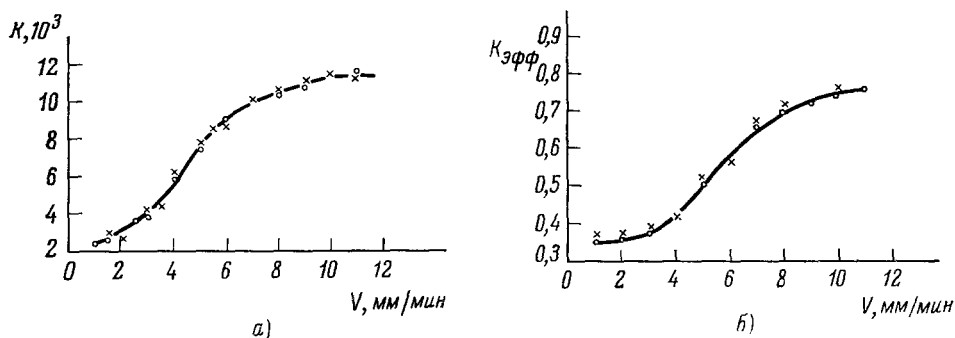


Рис. 11. Зависимость коэффициента захвата алюминия (а) и фосфора (б) кремнием ¹¹⁴.

действительно при $Va/D_i \sim 1$ ($a \sim 3 \cdot 10^{-8}$ см). Плато, отвечающее большим скоростям роста, должно быть равно $\bar{K}_n$. Согласно (5,13) и (5,14)

$$\bar{K}_n = \zeta^m \bar{K}^{(n-m)/n} \quad (5,15)$$

В алмазной решетке элементарная ступень на границе (111) образована двумя атомными слоями, из которых поверхностный — лишь один. Поэтому коэффициент захвата примеси ступенью равен

$$K_{ст} = (\bar{K} + \zeta^{-1} \bar{K}^{3/4})/2. \quad (5,16)$$

Для алюминия в кремнии опыт дает $\bar{K} = 0,002$, а для фосфора — 0,35 ¹¹⁴. Отсюда, согласно (5,16), коэффициенты захвата ступенью $K_{ст}$ соответственно равны 0,011 и 0,7. Экспериментальные значения тех же величин, отвечающие максимальным значениям на рис. 11, равны 0,012 и 0,75 — согласие для принятой модели даже слишком хорошее.

Захват коллоидных включений и концепция адсорбционного слоя. Обратимся теперь к захвату коллоидных включений маточной среды кристаллом, растущим из раствора. Этот процесс существенно отличается от захвата атомарной примеси, но также может быть рассмотрен в духе вероятностных представлений.

Включения коллоидных размеров ($\sim 10^{-5} - 10^{-7}$ см) могут представлять собой остатки маточной среды, находившейся около фронта роста на расстоянии $\sim 10^{-6} - 10^{-7}$ см. Ряд опытов свидетельствует об отличии свойств граничных слоев от свойств массивной жидкости ¹¹⁵⁻¹¹⁶. В частности, на границе с кристаллом жидкость в слое до $10^{-5} - 10^{-6}$ см, по-видимому частично упорядочена, причем по Абдрахмановой и Дерягину ¹¹⁷ время, необходимое для установления равновесной структуры слоя, исчисляется минутами. Кристаллохимические аспекты структуры молекулярной адсорбции исследовались Хартманом ¹¹⁸, Керном и Монье с сотрудниками ^{119-120, 127}. Чем прочнее адсорбирован на растущей грани слой маточного раствора, тем медленнее должна расти эта грань и тем больше она должна захватывать включений. Действительно, как установил Петров ¹²¹, захват включений идет наиболее интенсивно на тех гранях кристаллов KNO_3 , атомный узор которых более благоприятен для эпитаксии льда и адсорбции воды. Кузнецов ^{129,132} показал, что наиболее медленно

растущая в гидротермальных условиях грань пинакоида на корунде имеет при контакте с парами воды наиболее толстый адсорбционный слой воды.

Изложенные факты позволяют представить себе картину захвата коллоидных включений следующим образом. Рассмотрим для определенности послойный рост. Атомно-гладкие участки поверхности покрыты адсорбционным слоем раствора. Этот частично упорядоченный слой неоднороден: в нем должны существовать области, статистически обогащенные каким-либо из компонентов раствора; области, адсорбированные на дефектах поверхности; области, отличающиеся от остальных внутренней структурой, и т. д. Времена жизни в состоянии адсорбции для всех этих фрагментов адсорбированной пленки должны быть различны, а их количества — пропорциональны экспоненциальным множителям с соответствующими энергиями u . Размеры областей могут, по-видимому, колебаться от атомных до коллоидных.

Каждый новый кристаллический слой, отлагающийся на поверхности, счищает или (и) частично упорядочивает адсорбционный слой. Роли «ножей», счищающих пленку, играют ступени. Если ступень встречается на своем пути более прочно адсорбированный участок, то ее движение замедляется и в свежее образованном слое остается каверна, которая может дать начало включению. Реализуется этот шанс или нет — зависит от того, сумеет ли островок адсорбционного слоя продержаться до подхода нового слоя роста и углубления каверны, после чего ее исчезновение станет еще более трудным, и т. д. Если время релаксации островка τ , его размер в направлении, перпендикулярном к растущей грани, l , а нормальная скорость роста грани V , то время, необходимое для «замуровывания» включения составит l/V , а вероятность этого события $\exp(-l/V\tau)$. Обобщая это соотношение, можно сказать, что вероятность захвата $\sim \exp(-V_c/V)$, V_c — характерная скорость релаксации. Время и соответственно скорость релаксации определяются конкретными механизмами, о которых пока ничего не известно. В частности, исчезновение островка может быть связано с его зарастанием. Окружающая островок замкнутая ступень, будет зарастать под действием пересыщения на фронте роста и стремления линейной энергии ступени к минимуму. Для сравнительно небольших пересыщений в системе и малых V главную роль будет играть линейная энергия, так что время зарастания окажется независимым от скорости роста. Величина τ в этом случае будет зависеть от кинетического коэффициента кристаллизации на границе островок — ступень, который, вообще говоря, отличается от кинетического коэффициента для остальных участков поверхности. Если оставшийся островок десорбируется как целое (что вероятно лишь для очень небольших экземпляров $\sim 10^{-7}$ см), то τ есть просто время его жизни до момента отрыва. Аналогично будет и для случая, когда островок структурно перестраивается, теряя, быть может, часть своих компонентов. Перечень механизмов легко продолжить, но пока это вряд ли нужно. Так или иначе, следует ожидать

$$V_c \sim e^{-U/T}, \quad (5,17)$$

где U — энергия активации процесса релаксации. Следовательно, концентрация коллоидных включений

$$C = C_0 \exp[-V_c V^{-1} + uT^{-1}], \quad (5,18)$$

где C_0 постоянная, т. е. следует ожидать линейной зависимости в координатах $\ln C$, $1/V$ и $\ln V_c$, $1/T$. Последняя зависимость выполняется тем точнее, чем меньше отношение u/T по сравнению с $\ln C_0/C$.

Изложенные соображения до последнего времени не могли быть проверены из-за отсутствия экспериментальных данных. Недавно, однако, Хаджи (см. ¹²²) выполнил тщательное исследование захвата коллоидной примеси кристаллами искусственного кварца, растущими из гидротермальных растворов, содержащих несколько весовых процентов Na_2CO_3 . В работе ¹³² приведен ряд аргументов, из которых следует пропорциональность между количеством примеси Na_2O в кварце и количеством коллоидных включений в нем.

Обработка данных для базисной грани кварца в координатах $\ln C$, $1/V$ представлена на рис. 12. Тангенс угла наклона получающейся прямой определяет V_c для одного значения температуры.

Температурную зависимость V_c следовало бы определять из набора наклонов на графике зависимости $\ln C$ от $1/V$. Ввиду отсутствия таких данных была использована температурная зависимость той скорости, при превышении которой количество включений в кристалле сильно возрастает. В действительности, конечно, это не строго фиксированная скорость, а, как и следует из (5,18), узкий диапазон в окрестности V_c .

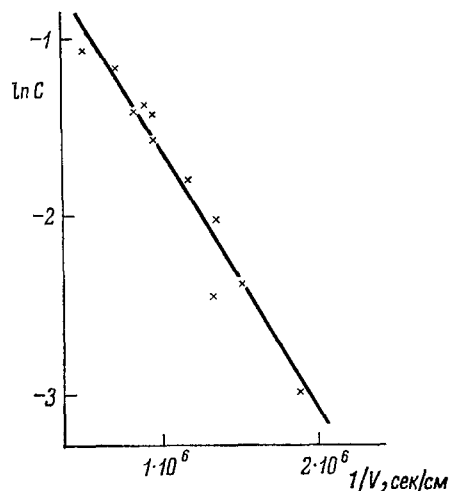


Рис. 12. Зависимость концентрации коллоидных включений C (Na_2O), захваченной базисной гранью кварца, от ее скорости роста V .

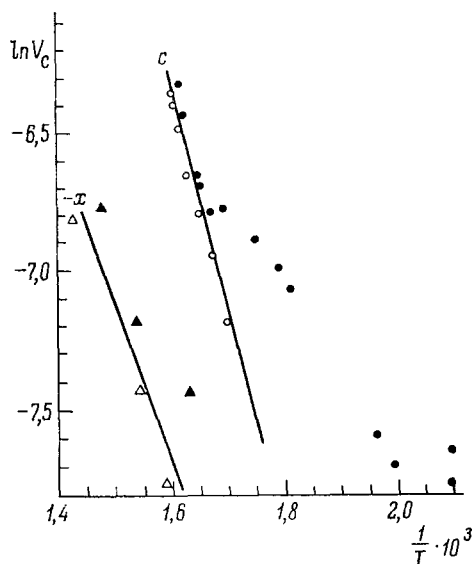


Рис. 13. Зависимость критической скорости роста V_c от температуры T .

○ — режимы, в которых пирамида роста базиса свободна от включений; ● — режимы, где эта пирамида содержит включения; △, ▲ — то же для пирамиды роста грани-х

место, должно сказываться лишь на предэкспоненциальном множителе C_0 .

Полученная таким путем зависимость $V_c(T)$ построена на рис. 13. Соответствующая энергия активации равна $\sim 38,6$ ккал/моль. Абсолютное значение V_c в исследованном температурном интервале составляет $(0,4-1,4) \cdot 10^{-7}$ см/сек.

Напомним для сравнения, что энергия активации для кинетического коэффициента базисной грани кварца в щелочном растворе составляет 20 ккал/моль, для грани малого ромбоэдра — 14 ккал/моль, для грани большого ромбоэдра — 40 ккал/моль ¹¹¹.

Существенно отметить сильную анизотропию захвата включений — их количества в разных пирамидах роста отличаются в несколько раз. Поэтому захват необходимо связать именно с поверхностными явлениями. Образование коллоидных частиц в объеме расплава, если оно имеет

общем числе включений, т. е. на

Пленка растворителя наряду с примесями может быть ответственна за существование критического пересыщения, необходимого для начала роста, а именно — ее островки могут образовывать частокот стопоров для движения ступени¹²⁸. Рост прекратится также, если время установления равновесия в пленке, полностью экранирующей поверхность, станет меньше времени, необходимого для обновления поверхности, т. е. времени отложения нового слоя¹³⁰.

6. Коллективное взаимодействие в кинетике кристаллизации

Продолжим рассмотрение роста трехмерного кристалла путем движения изолированного излома, отказавшись от предположения о малости концентрации одного из компонентов бинарной системы. Сосредоточим теперь внимание на зависимости атомной структуры, т. е. укладки частиц разных сортов в кристаллическую решетку, от условий кристаллизации. Такая зависимость, разумеется, может проявляться лишь постольку, поскольку структура вновь образующегося кристалла не изменяется после его образования. В частности, необходимым условием реализации этого требования является малость коэффициента диффузии в твердой фазе.

Наиболее удобен для анализа случай, когда, независимо от условий роста, концентрации компонентов в кристалле остаются постоянными. Самый простой пример реализации указанного требования — бинарная система из равноправных (но не одинаковых) частиц A и B с частотами отрыва, представимыми в виде

$$w_{-} \left(\alpha \beta_{\lambda}^{\infty} \right) = \nu e^{-(\varepsilon_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\lambda\beta} + \varepsilon_{\lambda\beta})/T}, \quad (6,1)$$

причем для равноправных частиц

$$\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB}, \quad \varepsilon_{AB} = \varepsilon_{BA} = m\varepsilon_{AA}, \quad (6,1')$$

$$w_{+} \left(\alpha \beta_{\lambda}^{\infty} \right) = w_{+}. \quad (6,1'')$$

Если считать решетку заранее заданной (например, простой кубической), то структура кристалла будет характеризоваться дальним и ближним порядком в распределении частиц A и B по ее узлам. Идеально упорядоченный кристалл имеет в узлах чередующиеся атомы A и B и состоит из «вложенных» друг в друга подрешеток 1 и 2. Степень дальнего порядка η , как известно, представляет собой отношение разности чисел атомов A и B в узлах подрешетки 1 к полному числу узлов типа 1. Каждой температуре растущего кристалла отвечает термодинамически равновесное значение параметра η . Однако действительная упорядоченность кристалла, образующегося при этой температуре, иная: она зависит от условий кристаллизации. Эту величину естественно назвать кинетическим значением параметра дальнего порядка.

Если маточная среда — неупорядоченная по отношению к распределению частиц A и B (газовая, жидкая, аморфная), а акты присоединения частиц случайны, то кинетическое значение η должно быть меньше термодинамического. Соответственно кинетическое значение энтропии больше равновесного при данной температуре кристаллизации. Когда поток частиц в кристаллическую фазу велик по сравнению с обратным потоком, кристалл должен получаться вообще не упорядоченным. С другой стороны, если A и B образуют упорядочивающийся сплав с температурой Кюри T_c и если

$T < T_c$, то при достаточно медленной кристаллизации параметр дальнего порядка будет близок к равновесному значению, т. е. не сильно отличаться от единицы. Следовательно, в зависимости от степени отклонения от равновесия *при одной и той же температуре кристалла* упорядоченность последнего меняется от нуля до единицы. Будет ли это изменение плавным или резким? Для ответа обратимся к рис. 8. Каждая новая частица β , присоединяющаяся к излому, сохраняется или не сохраняется в нем навечно в зависимости от состава излома (сортов α , λ , μ), а также от того, какого сорта частица (γ) сядет в излом после нее (см. рис. 8, б). В свою очередь вероятность сохранения этой новой частицы зависит, помимо ее ближайшего окружения, от вероятности сохранения закрывающей ее следующей частицы, и т. д. Следовательно, вероятность заполнения данного узла решетки определяется всей ее структурой, сформированной к данному моменту, т. е. коллективным корреляционным взаимодействием. На этом основании естественно ожидать существования вполне определенного отклонения от равновесия, при котором произойдет переход порядок — беспорядок в образующемся кристалле, т. е. должен иметь место своеобразный кинетический фазовый переход, в котором роль температуры играет пересыщение или другой параметр, характеризующий отклонение от равновесия.

Приближенная теория описанных процессов развита в работе ¹³¹ и состоит в следующем. Пусть $x_\alpha^{(i)}$ — вероятность встретить частицу сорта α в узле i -й подрешетки ($i = 1, 2$). Тогда

$$\left. \begin{aligned} x_A^{(1)} &= (1 + \eta)/2, & x_A^{(2)} &= (1 - \eta)/2, \\ x_B^{(1)} &= (1 - \eta)/2, & x_B^{(2)} &= (1 + \eta)/2. \end{aligned} \right\} \quad (6,2)$$

Обозначим

$$\left. \begin{aligned} p \left(\alpha \beta \gamma \begin{smallmatrix} \times \times \\ \lambda \mu \end{smallmatrix} \right) &= w_+ \left(\beta \gamma \begin{smallmatrix} \times \times \\ \mu \end{smallmatrix} \right) / [w_- \left(\alpha \beta \begin{smallmatrix} \times \times \\ \lambda \end{smallmatrix} \right) + \sum_\gamma w_+ \left(\beta \gamma \begin{smallmatrix} \times \times \\ \mu \end{smallmatrix} \right)], \\ q \left(\alpha \beta \begin{smallmatrix} \times \times \\ \lambda \mu \end{smallmatrix} \right) &= w_- \left(\alpha \beta \begin{smallmatrix} \times \times \\ \lambda \end{smallmatrix} \right) / [w_- \left(\alpha \beta \begin{smallmatrix} \times \times \\ \lambda \end{smallmatrix} \right) + \sum_\gamma w_+ \left(\beta \gamma \begin{smallmatrix} \times \times \\ \mu \end{smallmatrix} \right)]. \end{aligned} \right\} \quad (6,3)$$

Первая из этих величин есть вероятность присоединения частицы γ к излому $\alpha \beta \begin{smallmatrix} \times \times \\ \lambda \mu \end{smallmatrix}$, а вторая — вероятность потери этим изломом частицы β .

Введем, далее, средние вероятности $\bar{p}_{\alpha\beta\gamma}^{(1)}$ и $\bar{q}_{\alpha\beta}^{(1)}$, пренебрегая при усреднении корреляциями в сортах соседних частиц:

$$\left. \begin{aligned} \bar{p}_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} &= \sum_{\lambda\chi\mu} p \left(\alpha \beta \gamma \begin{smallmatrix} \times \times \\ \lambda \mu \end{smallmatrix} \right) x_\alpha^{(1)} x_\lambda^{(1)} x_\chi^{(2)} x_\mu^{(2)}, \\ \bar{q}_{\alpha\beta}^{(1)} &= \sum_{\lambda\chi\mu} q \left(\alpha \beta \begin{smallmatrix} \times \times \\ \lambda \mu \end{smallmatrix} \right) x_\alpha^{(1)} x_\lambda^{(1)} x_\chi^{(2)} x_\mu^{(2)}, \end{aligned} \right\} \quad (6,4)$$

и аналогично для $i = 2$, заменяя в (6,4) индексы подрешеток на обратные. Здесь и всюду ниже верхний индекс (подрешетки) относится к первому из нижних индексов (сортов частиц).

Обозначим через $U_{\alpha\beta}^{(i)}$ вероятность сохранения в изломе крайней частицы нарастающего ряда ($\dots \alpha\beta$), если α принадлежит к i -й подрешетке. Пусть, далее $\sum U_{\beta\gamma}^{(i)} = \Psi_\beta^{(i)}$. Обе подрешетки и оба сорта частиц равноправны, и потому

$$\Psi_A^{(1)} = \Psi_B^{(2)} \equiv \Psi_A, \quad \Psi_B^{(1)} = \Psi_A^{(2)} \equiv \Psi_B. \quad (6,5)$$

Принимая элементарные частоты в виде (6,1) и замечая, что в этом случае $\bar{p}_{\alpha\beta\gamma} \equiv \bar{p}_{\alpha\beta}$, имеем после рассуждений, аналогичных п. 2, систему уравнений для Ψ_A , Ψ_B

$$\left. \begin{aligned} \Psi_A [1 - (S_{AB} + \Psi_A)^{-1}] &= \Psi_B / (S_{AA} + \Psi_B), \\ \Psi_B [1 - (S_{BA} + \Psi_B)^{-1}] &= \Psi_A / (S_{BB} + \Psi_A), \\ S_{\alpha\beta}^{(i)} &= \bar{q}_{\alpha\beta}^{(i)} / \bar{p}_{\alpha\beta}^{(i)}. \end{aligned} \right\} \quad (6,6)$$

В приближении, не учитывающем корреляций,

$$\sum x_{\beta}^{(1)} P_{\beta\gamma}^{(1)} = x_{\gamma}^{(2)}, \quad P_{\beta\gamma}^{(1)} \equiv U_{\beta\gamma}^{(2)} / \Psi_{\beta}^{(2)}. \quad (6,7)$$

Отсюда, с учетом (6,2), приходим к условию, которое вместе с (6,6) определяет $\eta(q, R)$, $\Psi_A(q, R)$, $\Psi_B(q, R)$:

$$(1 + \eta) [1 - (S_{AB} + \Psi_A)^{-1}] = (1 - \eta) [1 - (S_{BA} + \Psi_B)^{-1}]. \quad (6,8)$$

Переходя к анализу решения, заметим, что $\Psi_A(q, \eta) = \Psi_B(q, -\eta)$, т. е. равенство

$$\Psi_A(q, 0) = \Psi_B(q, 0) \equiv \Psi = \{ (2 - S_{AB} - S_{AA}) + \\ - [(2 - S_{AB} - S_{AA})^2 - 4(S_{AB} + S_{AA}(1 - S_{AB}))]^{1/2} \} / 2, \quad \eta = 0, \quad (6,9)$$

представляет собой решение системы (6,7)–(6,8) в неупорядоченной фазе. Оно — не единственное. Другую ветвь легче искать отдельно в области малых и больших пересыщений.

Равновесное значение параметра $q = \overset{\circ}{q}$ определяется равенством

$$S_{AA}^{-1} S_{BB}^{-1} - S_{AB}^{-1} S_{BA}^{-1} (S_{AB} - 1) (S_{BA} - 1) = 0, \quad (6,10)$$

причем положительность левой части отвечают росту, а отрицательность — испарению.

Если равновесная температура заметно ниже температуры Кюри ($\overset{\circ}{q} < q_c$), то вблизи равновесия должен расти кристалл с $\eta \sim 1$, т. е. упорядоченная фаза. Поэтому при равновесии следует ожидать $R \overset{\circ}{q}^{3m} \sim 1$, где $R = v/w_+$. Вероятности отрыва и присоединения (6,3), а значит, и $S_{\alpha\beta}$, зависят только от отношения R (а также от q и η). Принимая для оценки $w_+ \sim 10^6 \text{ сек}^{-1}$, что соответствует прямым попаданиям частиц в излом при давлении $\sim 10 \text{ тор}$, и $v \sim 10^{12} \text{ сек}^{-1}$, получим $R \sim 10^6$. Модельные эксперименты были выполнены для $R = 10^4$ и $R = 10^6$ при $m = 2$ ($\epsilon_{AB} = 2\epsilon_{A,1}$). Учитывая большую величину R , находим предварительно, что $\overset{\circ}{q} \ll 1$. Приведенные соображения указывают на целесообразность поиска решения путем разложения $S_{\alpha\beta}$ в ряд по $(1 - \eta)$ с учетом малости q , а также Ψ_A и Ψ_B ; соответствующие выкладки дают

$$\left. \begin{aligned} \Psi_A &= 1 - Rq^{3m} - 5[R^3 q^{2(m+2)}]^{-1}, \\ \Psi_B &= \Psi_A / Rq^{2m+1}. \end{aligned} \right\} \quad (6,11)$$

Условие равновесия в форме $\Psi_A = 0$, эквивалентное (6,9), приводит к уравнению для q

$$1 - R \overset{\circ}{q}^{3m} = 5 \overset{\circ}{q}^{4(m-1)} \quad (6,12)$$

и равновесному параметру дальнего порядка

$$\overset{\circ}{\eta} = 1 - 2 \overset{\circ}{q}^{4(m-1)}. \quad (6,13)$$

При $m=2$ и $R=10^4$ легко найти $\overset{\circ}{q}=0,215$, $\overset{\circ}{\eta}=0,998$, а при $R=10^6$ $\overset{\circ}{q}=0,100$, $\overset{\circ}{\eta}=0,9998$ (в хорошем согласии с результатами модельных опытов (п. 5)).

Скорость роста в исследуемом приближении такова:

$$V = w_+ \Psi_A = w_+ \{1 - Rq^{3m} - 5[R^2 q^{2(m+2)}]^{-1}\}. \quad (6,14)$$

Для $m=2$, $R=10^4$ формула (6,14) дает

$$\frac{1}{w_+} \frac{\partial V}{\partial q} = -27,9,$$

в то время как «экспериментальное» значение этой величины составляет ~ -28 .

В окрестности кинетического фазового перехода $\eta \ll 1$. Малы также разности $\Psi_A - \Psi$ и $\Psi_B - \Psi$, где Ψ — решение для неупорядоченной фазы (7,9). Линеаризуя (6,6) и (6,8) с помощью этих малых параметров, получим однородную линейную систему уравнений относительно $\Psi_A - \Psi$, $\Psi_B - \Psi$ и η . Условие существования ее решения в виде равенства нулю соответствующего детерминанта $\mathcal{D}$ дает уравнение для критического значения q_k , т. е. температуры кинетического фазового перехода.

Численное решение для условия $\mathcal{D} = 0$ приводит к $q_k = 0,12$ для $R = 10^4$ и $q_k = 0,035$ для $R = 10^6$ ($m = 2$). В модельных экспериментах кинетические фазовые переходы происходят, когда $q_k = 0,14$ и $q_k = 0,046$.

Характер обращения параметра упорядоченности в нуль при $q \rightarrow q_k$ ($q \geq q_k$) следует из (6,6) и (6,8) после их разложения до третьих степеней η , $\Psi_A - \Psi$ и $\Psi_B - \Psi$ включительно. Обсуждавшиеся выше свойства симметрии ведут к исчезновению в его разложении квадратичных членов по η , так что

$$\eta \mathcal{D} - \eta^3 \mathcal{C} = 0, \quad (6,15)$$

где $\mathcal{C}$ — функция q . Следовательно, кроме решения $\eta = 0$ имеется и другое —

$$\eta = (\mathcal{D}/\mathcal{C})^{1/2}, \quad (6,16)$$

обращающееся в нуль в точке кинетического фазового перехода, поскольку, вообще говоря, $\mathcal{D}$ имеет при $q = q_k$ корень первого порядка

$$\eta \sim (T - T_k)^{1/2}. \quad (6,17)$$

Таким образом, обращение в нуль степени дальнего порядка при кинетическом фазовом переходе происходит по тому же закону, что и в точке термодинамического фазового перехода порядок — беспорядок в приближении Брэгга — Вильямса. Здесь уместно заметить, что использованные в (6,4) и (6,7) усреднения также не учитывают корреляции и в этом смысле аналогичны приближению Брэгга — Вильямса в термодинамической теории.

Используя свойства симметрии по η и равенство $V = w_+ \Psi_A \Psi_B / (x_A \Psi_B + x_B \Psi_A)$, имеем при $|\eta| \ll 1$

$$V = \begin{cases} w_+ \Psi, & q < q_k, \\ w_+ \Psi \{1 - \eta^2 [(a + b) \Psi^{-1} - a^2 \Psi^{-2}]\}, & q \geq q_k; \end{cases} \quad (6,18)$$

здесь a и b — функции q и R .

Из (6,18) и (6,17) следует существование угловой точки на графике $V(q)$ при $q = q_k$ (см. ниже, рис. 23).

Выше рассматривалась ситуация, когда $q \ll q_c$, как это изображено схематически на рис. 14, а. Штриховыми линиями на рис. 14, а изображены термодинамически равновесные, а сплошными — кинетические зависимости $\eta(q)$. Если $q \lesssim q_c$, то можно ожидать зависимостей $\eta(q)$ типа рис. 14, б, а при $q_c \lesssim q$ — типа рис. 14, в. Когда $q_c < q$, упорядоченная фаза может не появиться вовсе, хотя кристалл образуется в области ее устойчивости. В реальных условиях последнее маловероятно, так как кристалл будет перестраиваться уже в твердой фазе.

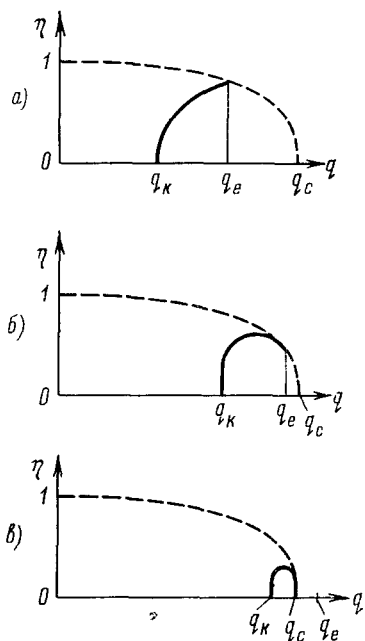


Рис. 14. Равновесные (штриховые линии) и кинетические (сплошные линии) зависимости дальнего порядка от температуры:

- а) $q_K < q < q_C$; б) $q_K < q_C \lesssim q$;
в) $q_C < q_K \lesssim q$.

Рассмотренная здесь модель изолированного излома на ступени, конечно, слишком проста, чтобы ожидать количественного совпадения полученных для нее характеристик с реальной ситуацией, когда имеется множество изломов и ступеней. Далее, в действительности кристалл обменивается частицами не только прямо с маточной средой, но и со слоем адсорбированных поверхностных частиц. Последнее означает увеличение эффективных значений частот и энергий отрыва и присоединения частиц и улучшение отбора частиц, т. е. приближение структуры к равновесной.

Однако при реальной кристаллизации сохраняется коллективное взаимодействие, проявляющееся лишь более сложным образом благодаря взаимодействию изломов и ступеней. Но поскольку именно коллективное взаимодействие ведет к кинетическому фазовому переходу, он должен существовать в действительности. В связи с этим следует обратить внимание на поведение упорядочивающихся сплавов, которые при напылении на достаточно холодную подкладку образуют неупорядоченную кристаллическую пленку. При понижении температуры подкладки у таких веществ можно ожидать кинетического фазового перехода.

Обсуждавшийся выше кинетический переход — аналог термодинамического перехода II рода. По-видимому, существуют и кинетические аналоги переходов I рода. Ими могли бы оказаться переходы от устойчивых модификаций к неустойчивым при увеличении степени отклонений от равновесия (пересыщения, переохлаждения), в которых образуется кристалл. Здесь следует напомнить об образовании аморфных пленок германия, кремния, сурьмы, селена при напылении на достаточно холодную подкладку. К сожалению, данные о характере перехода от кристаллической к аморфной модификации с изменением кинетических условий автору неизвестны.

а) Бездиффузионная кристаллизация. Коллективное взаимодействие в общем случае определяет не только структуру, но и состав кристалла. Поэтому не исключено существование кинетиче-

ских фазовых переходов по концентрации одного из компонентов: при скоростях роста больше критической коэффициент распределения должен обращаться в единицу, имея особенность. Такая ситуация означала бы переход к бездиффузионной кристаллизации, если рост идет из расплава¹²⁴. Разумеется, бездиффузионная, а точнее, «безотборная», кристаллизация возможна и из газовой фазы. Расчет на основе этой гипотезы¹²⁴ был выполнен лишь для одномерной модели, исключаящей особенности. Как и следовало ожидать, положения атомов примеси в одномерной «кристаллической» цепочке оказались коррелированными при малых скоростях ее роста и постепенно становились случайными при увеличении скорости. Переход осуществлялся в области, где среднее время необратимого перехода частицы из одномерной жидкой фазы в кристаллическую становилось меньше времени диффузионного обмена местами в жидкой фазе.

б) Рост кристаллов полимеров. Типичный механизм роста полимерного кристаллического слоя ясен из рис. 15. На его торце

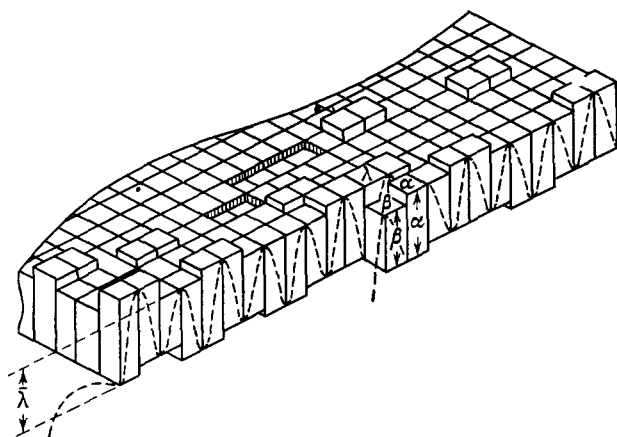


Рис. 15. Элементарная пластинка полимерного кристалла с одним изломом на торце.

Полимерная цепь изображена штриховыми линиями.

идет образование новой полоски путем укладки цепочечных молекул, обозначенных на рис. 15 штриховыми линиями. Каждая новая складка представлена на рис. 15 вытянутым параллелепипедом. Один из центральных вопросов теории — это зависимость средней толщины слоя $\bar{\lambda}$ от условий кристаллизации. Термодинамическая теория⁴⁷ определяет $\bar{\lambda}$ из минимума свободной энергии системы при температуре кристаллизации. Кинетический подход^{45, 46}, кратко обсуждаемый ниже, существенно учитывает степень отклонения от равновесия.

Длина каждого нового сегмента, укладываемого в изломе на торце кристалла (см. рис. 15), может быть, вообще говоря, любой, — от 0 до ∞ . Поэтому рост согласно механизму, отраженному на рис. 15, идентичен образованию обычного кристалла из частиц бесконечного числа сортов. Работы (а значит, и частоты) образования и распада сегмента длины β зависят от длин его ближайших соседей α и β , т. е. $w_{\pm} = w_{\pm}(\alpha\beta\lambda)$. При $\lambda = \text{const}$ влияние подложки одинаково для всех положений излома и задача сводится к росту цепочки (п. 2) с непрерывным спектром сортов частиц: $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ принимают (с разными вероятностями) любые значения от 0 до ∞ . Результаты п. 2 легко обобщаются на этот случай заменой вероятностей x_{α}, x_{β} и т. д. на $x_{\alpha} d\alpha, x_{\alpha\beta} d\alpha d\beta$ и т. д., а суммирования —

интегрированием. Основные алгебраические уравнения (2,4) и (1,15) превращаются в интегральные:

$$\left. \begin{aligned} \psi(\alpha) &= \int_0^{\infty} w_+(\alpha, \beta) \psi(\beta) [w_-(\alpha, \beta) + \psi(\beta)]^{-1} d\beta, \\ x(\alpha) &= \int_0^{\infty} x(\alpha) w_+(\alpha, \beta) [w_-(\alpha, \beta) + \psi(\beta)]^{-1} \psi^{-1}(\alpha) d\beta. \end{aligned} \right\} \quad (6,19)$$

Поставленная этими соотношениями задача пока не решена. Тем более, не известно поведение системы с частотами $w_{\pm}$, зависящими от трех и четырех индексов. Однако общие соображения и результаты этого раздела позволяют ожидать существования коллективных эффектов. В частности, именно коллективное взаимодействие должно обеспечивать экспериментально наблюдаемую стабильность толщины полимерных кристаллов, различных в разных условиях роста. К настоящему времени исследованы значительно более простые модели. Именно, в пионерской теории Лоритцена и Гофмана⁴⁵ длина всех сегментов предполагается постоянной и отождествляется с критическим размером зародыша в направлении, параллельном основным участкам цепей. Фрэнк и Този⁴⁶, рассматривая методом Фольмера^{87, 88} (формулы (4,20) (4,21)) кинетику движения излома (рис. 15), допустили возможность однократного изменения высоты β при условии, что $\lambda = \alpha = \text{const}$ (после изменения считается также $\beta = \text{const} \neq \alpha, \lambda$). Скорость движения излома, естественно, зависит от β и λ . Используя ее в качестве весовой функции, можно найти среднее (по ансамблю одинаковых пластинок с разными β) значение разности $\beta - \lambda$. Величина λ , при которой это среднее равно нулю, принимается в⁴⁶ за среднюю толщину слоя.

IV. МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА НА ЦИФРОВОЙ МАШИНЕ

7. Р о с т ч е п и

Программа для моделирования строилась в соответствии с последовательностью событий, происходящих при кристаллизации. Она начиналась с выбора частицы α ($\alpha = A, B$) в качестве начальной. В первый момент дискретного времени к ней с вероятностью $w_{+\alpha A} / \sum_{\beta} w_{+\alpha \beta}$ должна была присоединиться частица A и с вероятностью $w_{+\alpha B} / \sum_{\beta} w_{+\alpha \beta}$ — частица B . Если присоединялась частица B , то в результате следующего шага могли реализоваться три возможности: присоединение γ ($\gamma = A, B$) — с вероятностью $p_{\alpha \beta \gamma}$ или отрыв β с вероятностью $q_{\alpha \beta}$. Значения восьми величин $p_{\alpha \beta \gamma}$ и четырех величин $q_{\alpha \beta}$ находились по заданным частотам $w_{\pm \alpha \beta}$ с помощью формул (2,1). Выбор того или иного шага (присоединение A, B или отрыв последней частицы) осуществлялся генератором случайных чисел, который для каждого момента дискретного времени, т. е. для каждого шага, производил случайное число, заключенное между нулем и единицей. Этот интервал делился на две части, пропорциональные вероятностям $w_{+\alpha A} / \sum_{\beta} w_{+\alpha \beta}$ и $w_{+\alpha B} / \sum_{\beta} w_{+\alpha \beta}$ для решения вопроса о присоединении к единственной начальной частице α . Если случайное число попадало в левую часть интервала, добавлялась (записывалась в память) частица A , если в правую — частица B . Для цепочек, имевших две или больше частиц, интервал (0,1) делился на три части, пропорциональные

$p_{\alpha\beta A}$, $p_{\alpha\beta B}$ и $q_{\alpha\beta}$. Одновременно велся счет числа случаев, когда конец образовывала та или иная пара — таким образом определялись величины $\bar{x}_{\alpha\beta}$. Анализ цепочки в промежутках между шагами давал величины x_{α} и $x_{\alpha\beta}$ — в среднем по всей цепи, включая ее конец. Последнее не вносило заметной ошибки в результат, если длина цепи (обычно $\sim 10^3$ частиц) значительно превосходила размер D_K/V области, охваченной флуктуациями. Цепь дорастала до длины 10^3 за 2–3 минуты машинного времени IBM-7094 (время растет с уменьшением пересыщения).

Первая группа исходных параметров предусматривала проверку (3,14) для

$$\left. \begin{aligned} w_{+\alpha\beta} &= w_{+c\beta}, & w_{+} &= 2, & c_A &= c_B = 0,5, \\ w_{-\alpha\beta} &= v e^{\varepsilon_{\alpha\beta} \cdot T}, & \varepsilon_{AA} &= \varepsilon_{BB}; & \varepsilon_{AB} &= 2\varepsilon_{AA}, \\ v &= 3, & R &= 3/2, & q &= 0,5. \end{aligned} \right\} \quad (7,1)$$

Результаты экспериментов вместе с расчетными значениями по (7,1) представлены в первой строке таблицы, содержащей величины x_{α} , $x_{\alpha\beta}$

Значения параметров (номера формул)	x_A		x_B		x_{AB}		x_{BA}	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
(7, 1)	0,500 0,499 0,500	0,500	0,500 0,501 0,500	0,500	0,297 0,294 0,297	0,296	0,297 0,295 0,297	0,296
(7, 2)	0,606 0,603 0,621 0,621	0,608	0,394 0,397 0,379 0,379	0,392	0,296 0,270 0,278 0,278	0,270	0,269 0,270 0,278 0,278	0,270
(7, 3)	0,868 0,877	0,877	0,132 0,123	0,123	0,115 0,111	0,110	0,115 0,112	0,110
Значения параметров (номера формул)	x_{AA}		x_{BB}		V		Среднее число шагов для присоединения одной частицы (эксп.)	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.		
(7, 1)	0,202 0,204 0,202	0,204	0,203 0,206 0,203	0,204	0,913 0,940 0,913	0,943	3,5	
(7, 2)	0,336 0,333 0,342 0,345	0,338	0,125 0,126 0,101 0,100	0,122	0,424 0,423 0,340 0,339	0,406	10,5	
(7, 3)	0,753 0,766	0,766	0,017 0,011	0,013	0,304 0,278	0,303	9,5	

и V . Скорость выражает среднее число частиц, присоединяющихся в единицу времени. Масштаб времени определяется значением частоты w_+ . Последняя колонка таблицы содержит экспериментальные числа, полученные делением количества частиц в цепи на полное число присоединений и отрывов, понадобившихся для ее построения. Вторая строка таблицы отвечает величинам (в обозначениях (3,11)):

$$\left. \begin{aligned} w_{+\alpha\beta} &= 1, \quad w_{-\alpha\beta} = v_{\beta} e^{\varepsilon_{\alpha\beta}/T}, \\ m &= 2, \quad n = 1, \quad q = 0,7, \quad v_A = 2, \quad v_B = 4. \end{aligned} \right\} \quad (7,2)$$

Отсутствие симметрии в свойствах частиц здесь выражено в различных «частотах колебаний» v_{β} . Третья строка предусматривает отсутствие симметрии также и в частотах попадания:

$$\left. \begin{aligned} w_{+AA} &= 1, \quad w_{+AB} = 0,7, \quad w_{+BA} = 0,2, \quad w_{+BB} = 0,3, \\ w_{-\alpha\beta} &= v_{\beta} e^{\varepsilon_{\alpha\beta}/T}, \quad m = 2, \quad n = 1, \\ a &= 0,5, \quad v_A = 1,5, \quad v_B = 6. \end{aligned} \right\} \quad (7,3)$$

Теоретические значения для случаев (7,2) и (7,3) находились путем численного решения. Для каждого набора параметров проводилось несколько опытов с различными значениями начальной точки в программе для работы генератора случайных чисел. Поэтому во всех колонках с экспериментальными данными имеется несколько чисел. Таблица свидетельствует о хорошем согласии расчетных и опытных величин и еще раз подтверждает точность развитой теории.

8. Рост бинарной сетки

В этих опытах бинарный двумерный кристалл выращивался путем движения по его краю одиночного излома (рис. 16). Когда излом доходил вправо до конца горизонтального атомного ряда, программа предусматривала возможность присоединения новых частиц к началу следующего, так что рост кристалла шел как

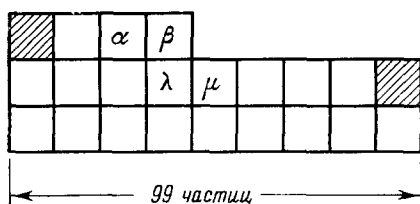


Рис. 16. Излом на краю двумерного кристалла.

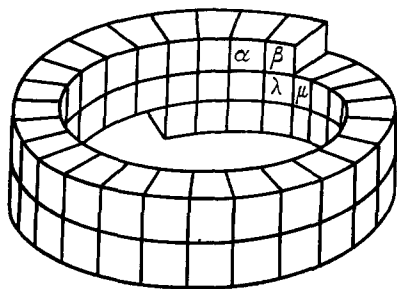


Рис. 17. Циклические краевые условия при построении двумерной сетки на ЭЦВМ приводят к построению спиральной структуры

накручивание атомного ряда самого на себя (рис. 17). Частоты присоединения и отрыва удовлетворяли равенствам

$$w_{+}(\alpha\beta)_{\lambda} = 1, \quad w_{-\alpha\beta}_{\lambda} = v e^{(\varepsilon_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\lambda\beta})/T}, \quad n = 1, \quad m = 2, \quad (8,1)$$

которые предопределяли равноправие частиц A и B и действительно наблюдавшееся равенство их концентраций ($x_A = x_B = 0,5$). Предметом исследования был порядок распределения частиц по узлам решетки.

Программа для движения излома строилась так же, как и программа для движения конца цепочки (п. 7). Однако частоты зависели уже от трех индексов (см. (8,4)). Растущий кристалл состоял из рядов по 99 частиц в каждом (см. рис. 16). Кристаллизация начиналась с упорядоченных и разупорядоченных «затравок», имевших равные концентрации A и B , и состоявших из ~ 300 частиц (~ 3 ряда). Параметром, менявшимся от опыта к опыту, было отношение $R = v/w_+$. При постоянной частоте колебаний v это означало изменение давления пара в системе. Температура кристалла T считалась постоянной: $q = 0,1$.

Опыты показали, что равновесие неупорядоченной затравки со средней имеет место при $\bar{R}_n = 6,15 \cdot 10^3$ ($\bar{R}_n^{-1} = 1,54 \cdot 10^{-4}$), а упорядоченная затравка достаточно долго не меняет своих размеров при $\bar{R}_y = 9,774 \cdot 10^3$ ($\bar{R}_y^{-1} = 1,03 \cdot 10^{-4}$). Указанное явление совершенно естественно и объясняется различием химических потенциалов упорядоченного и разупорядоченного кристалла. Соответственно, равновесное давление пара над упорядоченным кристаллом меньше, чем над разупорядоченным, причем относительная разность этих давлений (относительное пересыщение, которое мог бы создать один кристалл над другим) $(\bar{R}_n^{-1} - \bar{R}_y^{-1})/\bar{R}_y^{-1}$ составляла довольно значительную величину, $\sim 50\%$.

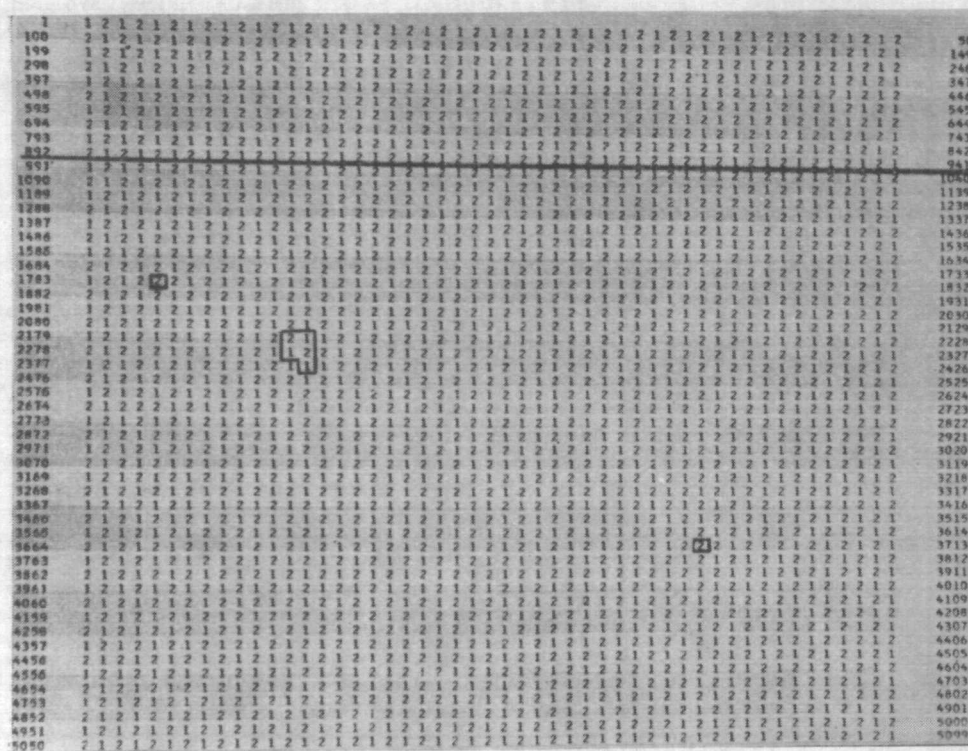


Рис. 18. Двумерный кристалл, полученный при пересыщении $\sim 14\%$.

Зависимость структуры кристалла от скорости кристаллизации (или пересыщения) определялась в опытах с идеально упорядоченными затравками. Структуры двумерных кристаллов видны на рис. 18–20,

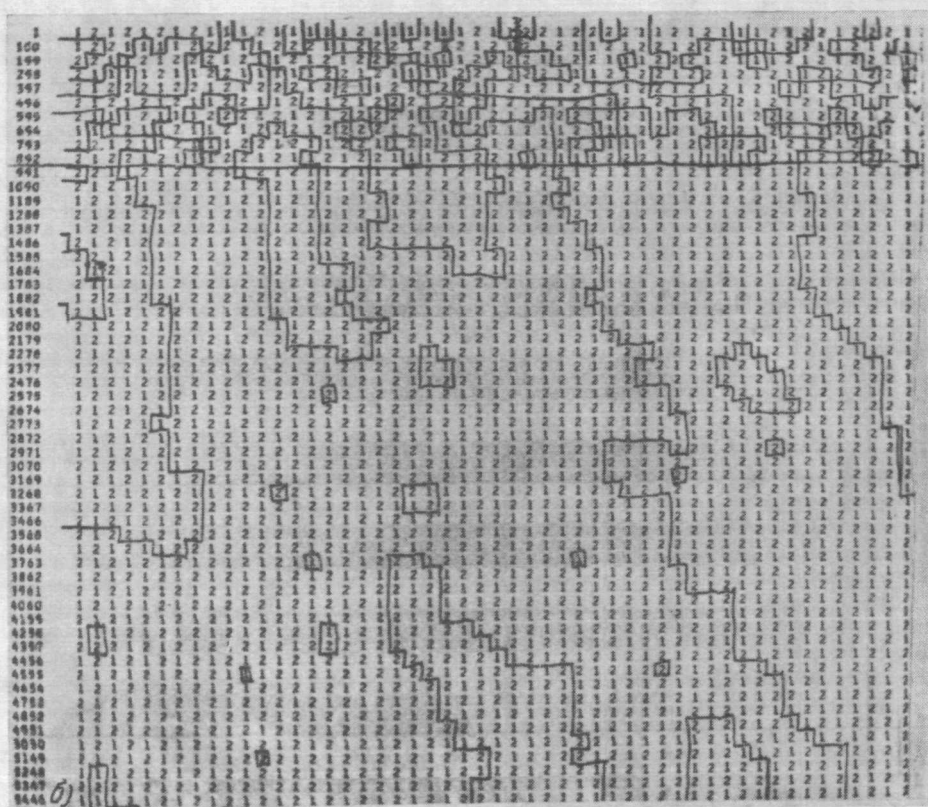
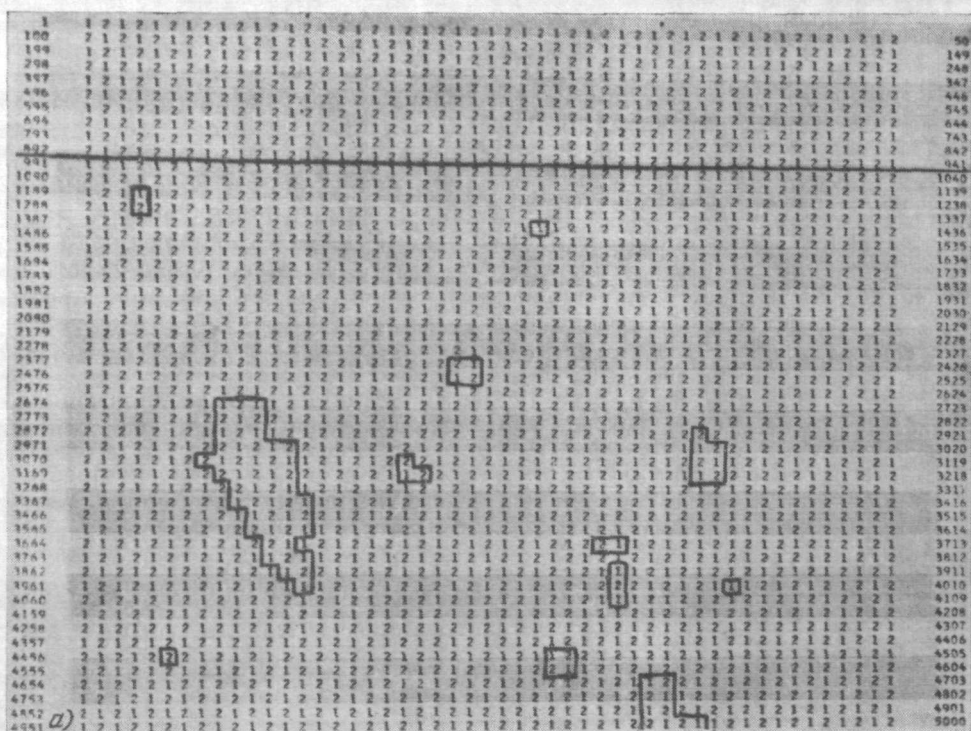


Рис. 19. Двумерный кристалл, выращенный при пересыщении $\sim 230\%$:
а) на упорядоченной затравке; б) на неупорядоченной затравке.

представляющих собой фотокопии с печатного выхода машины. Цифры 1 означают частицы сорта А, цифры 2 — частицы сорта В. Кристалл, участок которого изображен на рис. 18, был выращен при $R^{-1} = 1,17 \cdot 10^{-4}$, т. е. при пересыщении $\sim 14\%$. Этот участок практически полностью упорядочен. Единственными его дефектами являются два ошибочно расположенных атома и небольшой (5 частиц) антифазный домен. При $R^{-1} = 3,3 \cdot 10^{-4}$, отвечающем пересыщению $\sim 230\%$, в кристалле уже имеется значительно

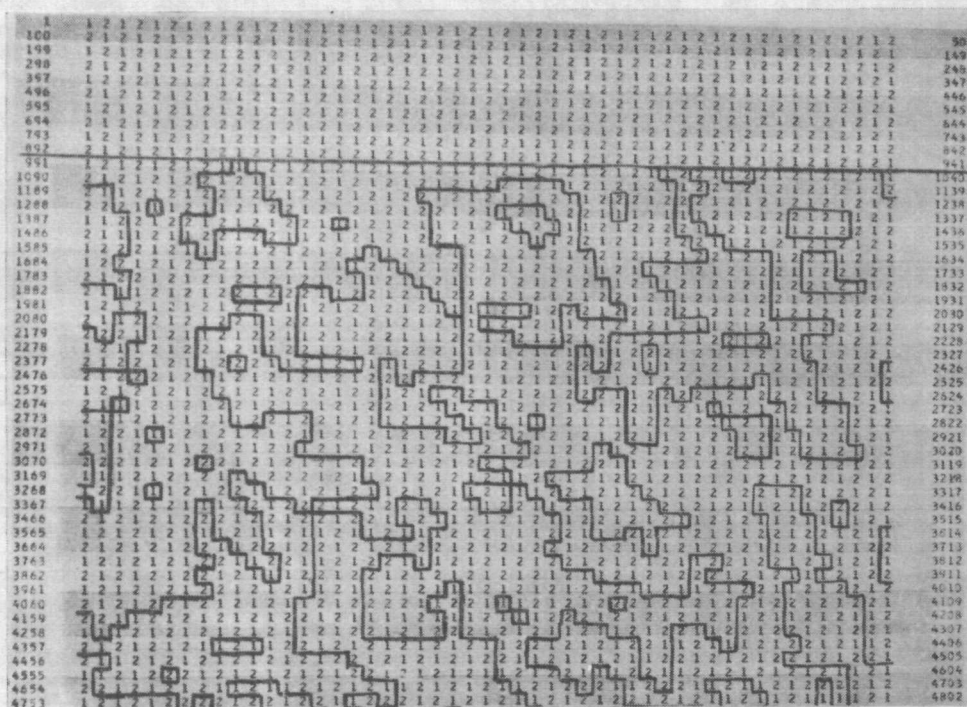


Рис. 20. Двумерный кристалл, выращенный при пересыщении 1000%.

большая плотность границ антифазных доменов (рис. 19, а). При $R^{-1} = 10 \cdot 10^{-4}$, т. е. при давлении пара, в десять раз превышающем равновесное, плотность доменных границ столь велика, что почти невозможно отыскать идеально упорядоченный участок с размером больше десятка межатомных расстояний (рис. 20). Из сказанного ясно, что вырастить совершенный (в смысле отсутствия доменных границ) кристалл на неупорядоченной затравке практически невозможно, потому что рост на этой затравке начинается только при пересыщениях, обеспечивающих значительную плотность дефектов.

При росте на неупорядоченной затравке доменные границы переходят в тело кристалла непосредственно из затравки. Однако средняя плотность границ на достаточном удалении от затравки не зависит от ее дефектности (рис. 19, б).

Одиночные домены (возникающие при пересыщениях 20—30%) имеют вид полос, вытянутых под небольшим углом к направлению движения фронта кристаллизации, как это видно из рис. 21 (под фронтом в рассматриваемом случае понимается ряд атомов, вдоль которого движется излом). Иногда домен выклинивается до конца кристаллизации, но

значительно чаще он продолжается до края кристалла (рис. 21). Вытянутая форма доменов вполне естественна: сближение двух границ означает

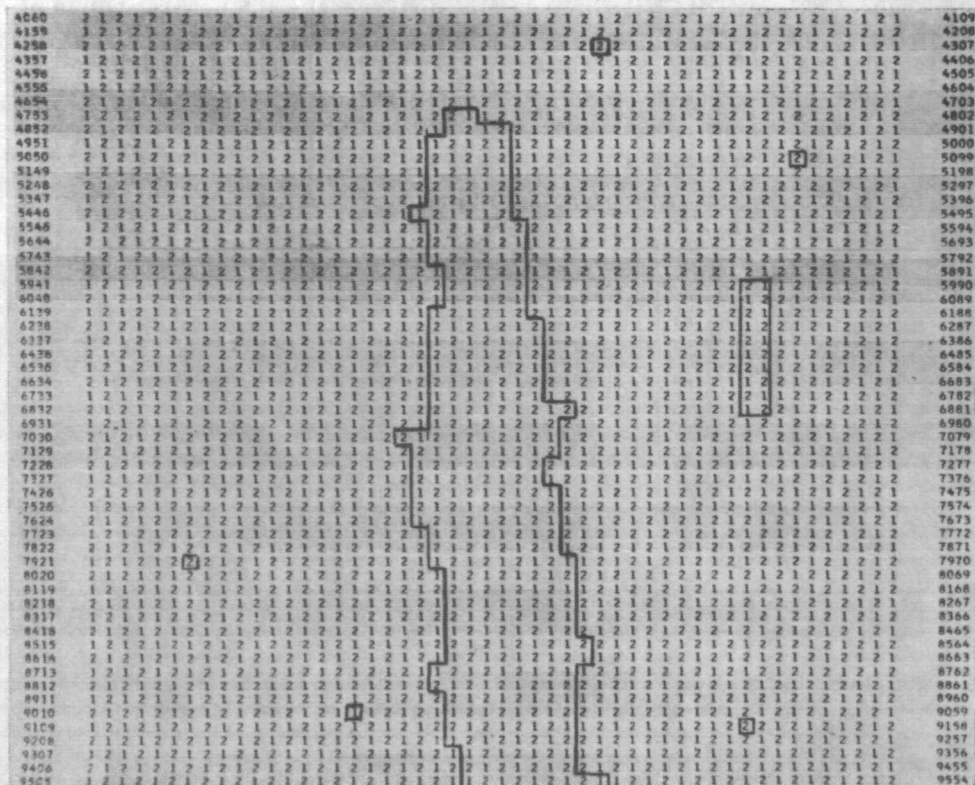


Рис. 21. Одиночный домен в форме полосы при пересыщении 25%.

сближение точек их выхода на фронт роста, повышение локальной плотности поверхностной энергии и потому маловероятно. Взаимодействие между точками выхода границ на фронт роста, определяющее механизм этого отталкивания, является чисто корреляционным и осуществляется изломом.

С уменьшением пересыщения радиус корреляционного взаимодействия D_K/V растет, а значит, и ширина каждой доменной полосы должна увеличиваться пропорционально D_K/V (D_K — коэффициент диффузии излома). Хотя каждый домен будет практически полностью упорядочен, упорядоченность всего кристалла в целом будет стремиться к нулю с увеличением его размеров.

Зависимость скорости движения излома от «давления пара» в системе, т. е. от параметра $R^{-1} = w_+/v$, представлена на рис. 22. Скорость излома

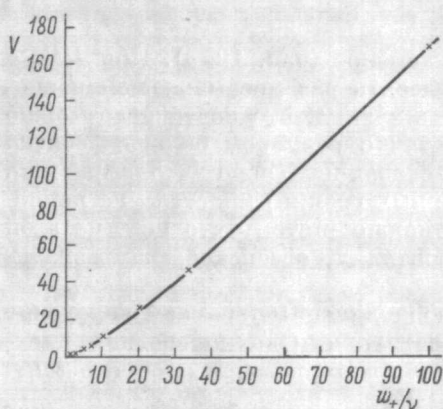


Рис. 22. Скорость движения излома — функция давления пара в системе.

вычислялась как число частиц, отложившихся за подсчитанное машиной полное время $\sum_{\alpha\beta} N \left(\alpha\beta_{\lambda} \right) \tau \left(\alpha\beta_{\lambda} \right)$, где $N \left(\alpha\beta_{\lambda} \right)$ — число случаев, когда излом был образован тройкой $\alpha\beta_{\lambda}$. Влияние одного антифазного домена на скорость роста удалось проследить в опыте с $R^{-1} = 1,25 \cdot 10^{-4}$ (пересыщение $\sim 20\%$): до рождения домена скорость излома составляла 0,318, а после его рождения — 0,297.

9. Рост трехмерного кристалла

Главным содержанием описываемых ниже экспериментов по трехмерной кристаллизации была проверка гипотезы о кинетических фазовых переходах (п. 6).

Моделирование кристаллизации в трехмерном случае также осуществлялось движением одиночного излома вдоль ступени (см. рис. 8). Вероятности присоединений и отрывов определялись выражениями (6,3), а время кристаллизации подсчитывалось, как и в п. 8, по формуле

$$\sum_{\alpha\beta\kappa\lambda\chi\mu} N(\alpha\beta\kappa\chi_{\lambda\mu}) \tau(\alpha\beta\kappa\chi_{\lambda\mu}),$$

где

$$\tau(\alpha\beta\kappa\chi_{\lambda\mu}) = (w_{-}(\alpha\beta\kappa_{\lambda}) + \sum_{\gamma} w_{+}(\beta\gamma\chi_{\mu}))^{-1}.$$

Программа для движения излома использовала не только циклические условия при переходе от ряда к ряду в пределах одного слоя, но и от слоя к слою: последний ряд предыдущего слоя считался соседним с первым рядом следующего. Каждый ряд состоял из 99 частиц, каждый слой — из 49 рядов, т. е. из 4851 частицы, а весь кристалл имел 32 слоя, т. е. $1,5 \cdot 10^5$ частиц. Геометрическим образом кристалла при описанных циклических условиях является тор с одним изломом на поверхности.

Трехмерная кристаллизация проводилась из эквивалентных частиц A и B , так как полагалось $w_{+} \left(\alpha\beta_{\lambda}^{\kappa} \right) = w_{+}$ при любых $\alpha, \beta, \kappa, \lambda$:

$$w_{-} \left(\alpha\beta_{\lambda}^{\kappa} \right) = \nu e^{(\varepsilon_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\kappa\beta} + \varepsilon_{\lambda\beta})/T},$$

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{BA} = 2\varepsilon_{AA} = 2\varepsilon_{BB}.$$

Были выполнены две серии опытов для двух фиксированных значений отношения $R = \nu/w_{+}$: 10^4 и 10^6 . Искомыми величинами были скорость движения излома и степень дальнего порядка η .

Результаты представлены на рис. 23 для ($R = 10^4$). Из кривой $\eta(q)$ ясно видно существование критического значения $q_{\kappa} = 0,1385$, при котором η обращается в нуль, т. е. происходит переход от упорядоченной фазы к разупорядоченной. Для $R = 10^6$ опыт дает $q_{\kappa} = 0,046$. Равновесие между кристаллом и средой осуществляется при

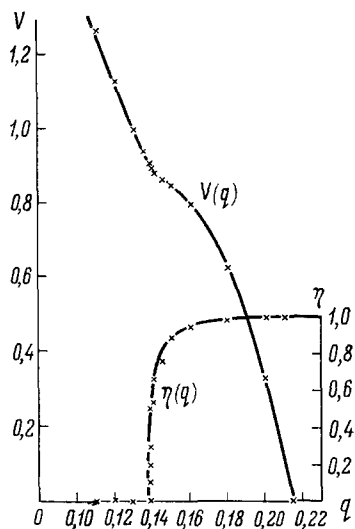


Рис. 23. Степень дальнего порядка η и скорость излома V в зависимости от температуры кристалла при фиксированном состоянии среды при $R = 10^4$.

$\overset{\circ}{q} = 0,215$ для $R = 10^4$ и $\overset{\circ}{q} = 0,10$ для $R = 10^6$. Поскольку обе соответствующие температуры равновесия меньше температуры Кюри, кристаллы при равновесии и вблизи него почти полностью упорядочены.

Бинарная корреляционная функция $(x_{AB}/x_A x_B) - 1$, определяющая степень ближнего порядка, имеет при $q = q_K$ угловую точку (рис. 24).

Структура кристалла, выращенного при малых пересыщениях, весьма совершенна и нарушается, как и в двумерном случае, лишь отдельными атомами, попавшими на чужие места, а также небольшими антифазными доменами. По мере увеличения пересыщения количество этих дефектов

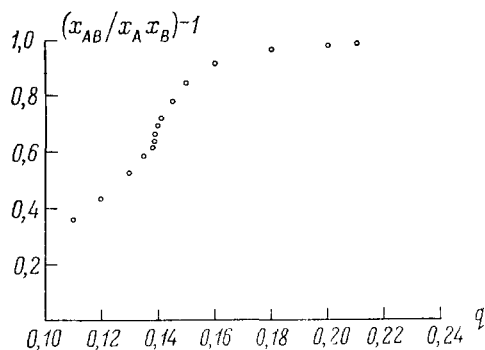


Рис. 24. Ближний порядок как функция температуры кристаллизации.

возрастает. На рис. 25 представлен девятый слой кристалла, выросшего при $\overset{\circ}{q} = 0,16$ для $R = 10^4$ и имеющего $\eta = 0,947$. Области, заполненные нулями, имеют совершенную структуру. Доменные границы обведены. Те из доменов, которые имеют продолжение в предыдущем слое, указаны стрелками слева, а от тех, которые переходят в последующий слой, исходят стрелки направо. Новые объемные домены начинаются чаще всего с образования зародышей — плоских доменов из двух, трех, гораздо реже — из пяти-шести частиц. Форма доменов довольно изометрична. Например, число частиц в сечении фронтом роста домена № 2 меняется так: 6, 11, 11, 4. Домен № 1, заканчивающийся в слое, приведенном на рис. 25, имеет в предыдущих слоях 2, 9, 8, 6 частиц. Причина столь существенного различия форм доменов в двумерном и трехмерном кристаллах состоит в том, что в последнем случае одиночный домен выходит на поверхность фронта роста замкнутым контуром, стремящимся сократить свою длину (т. е. поверхностную энергию доменной стенки) при нарастании следующего слоя. Это и ведет к быстрому выклиниванию объемных доменов.

Количество доменов быстро падает с увеличением их размеров. Если бы образование доменов подчинялось термодинамической теории флуктуаций (теории образования зародышей), то можно было бы ожидать линейного падения логарифма плотности доменов данного размера с ростом их поверхностной энергии. Однако в действительности падение происходит более медленно. Это — еще одно подтверждение неприменимости чисто термодинамического рассмотрения к вопросу о дефектности образующегося кристалла.

Скорость движения излома $V(q)$ представлена на рис. 23. В области значений $q \sim \overset{\circ}{q}$, где $\eta \sim 1$ и меняется слабо, скорость роста увеличивается

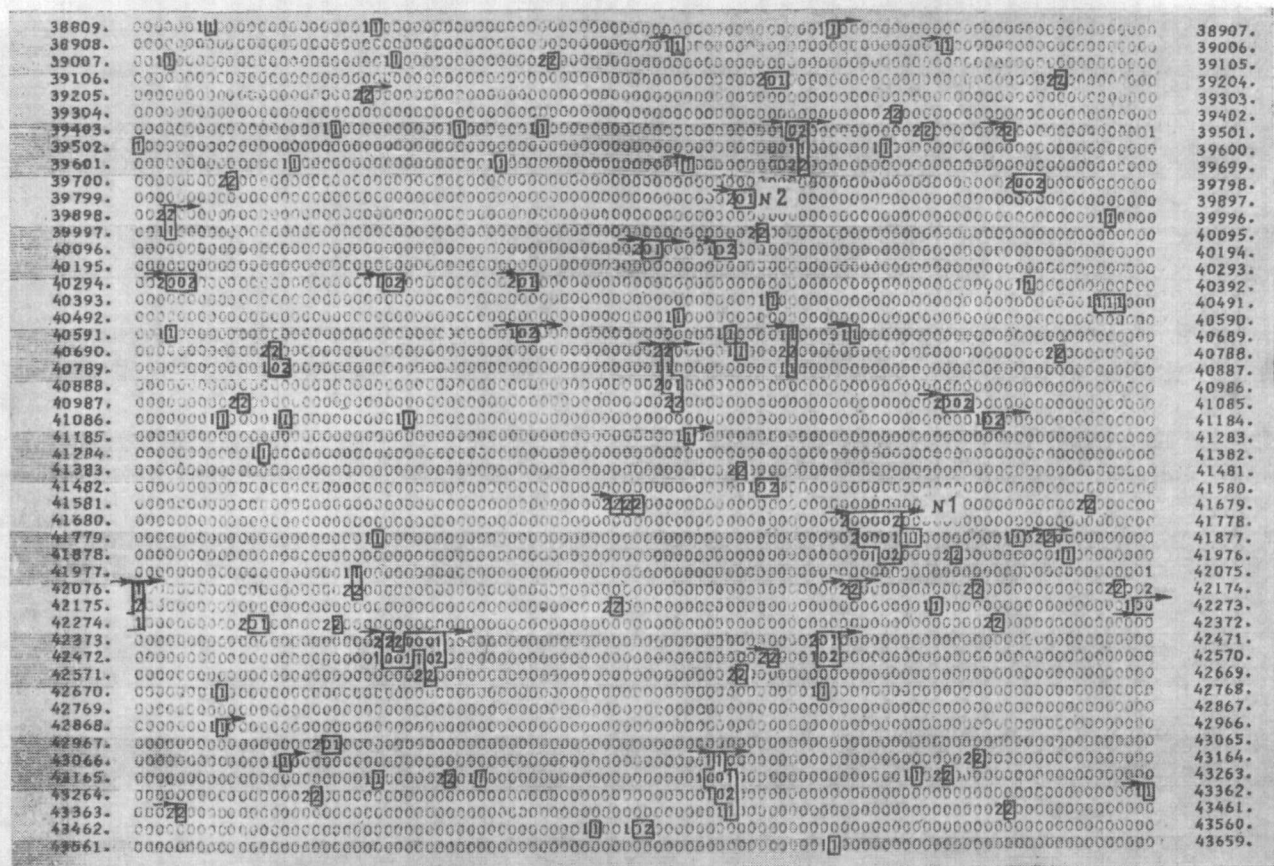


Рис. 25. Девятый слой 32-слойного трехмерного кристалла, выращенного горизонтальным челночным движением одного излома.

с уменьшением q почти линейно. Однако по мере приближения к q_k возрастание скорости идет более медленно, а при $q = q_k$ функция $V(q)$ имеет угловую точку. Причина этого, по-видимому, заключается в том, что уменьшение дальнего порядка η в области $q \gtrsim q_k$ ведет к росту химического потенциала кристалла, а это в свою очередь снижает фактическое пересыщение по сравнению со значением, отвечающим $\eta \sim 1$ и данной величине q . После того как η обращается в нуль, структура кристалла меняется слабо и только в смысле ближнего порядка. Поэтому зависимость $V(q)$ при $q < q_k$ возвращается к прежнему почти линейному ходу.

Институт кристаллографии
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Шубников, Как растут кристаллы, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1935.
2. А. В. Шубников, Образование кристаллов, М., Изд-во АН СССР, 1947.
3. Г. Г. Леммлейн, Секториальное строение кристаллов, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.
4. Н. Странский, Р. Капшев, УФН **21**, 408 (1939).
5. Р. Капшев, в сб. «Рост кристаллов», т. 3, М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 26.
6. Б. Хонигман, Рост и форма кристаллов, М., ИЛ, 1961.
7. Adsorption et croissance cristalline, Collog. Intern. CNRS, Nr. 152, Paris, 1965.
8. Я. И. Френкель, ЖЭТФ **16**, 39 (1946).
9. В. Бартон, Н. Кабрера, в сб. «Новейшие исследования в области кристаллографии и кристаллохимии», М., ИЛ, 1950, стр. 31.
10. В. Бартон, Н. Кабрера, Ф. Франк, в сб. «Элементарные процессы роста кристаллов», М., ИЛ, 1959, стр. 11.
11. Д. Е. Темкин, в сб. «Механизм и кинетика кристаллизации», Минск, «Наука и техника», 1964, стр. 86.
12. К. А. Jackson, в сб. Growth and Perfection of Crystals, N. Y.—Lnd., 1958, стр. 319.
13. К. А. Jackson, в сб. Crystal Growth, Proc. 1st. Intern. Conf. Crystal Growth. (Boston, 1966), Suppl. J. Phys. Chem. Solids, 1967, стр. 17.
14. К. А. Jackson, D. R. Uhlman, J. D. Hunt, J. Crystal Growth **1** (4), 1 (1967).
15. В. В. Воронков, Кристаллография **11** (2), 284 (1966); **12** (5), 831 (1967).
16. E. E. Gruber, W. W. Mullins, J. Phys. Chem. Solids **28** (5), 875 (1967).
17. В. В. Воронков, А. А. Чернов, Кристаллография **11** (4), 662 (1966).
18. А. Л. Ройтбурд, в «Сборнике работ ЦНИИЧМ», № 4, М., Металлургиздат, 1960, стр. 56.
19. А. Л. Ройтбурд, Кристаллография **7** (2), 291 (1962); ДАН СССР **148** (4), 821 (1963).
20. Дж. Кан, УФН **91** (4), 677 (1967).
21. Д. Кан, У. Хиллиг, Дж. Сирс, УФН **91** (4), 691 (1967).
22. R. Lasmann, см. ⁷, стр. 195.
23. R. Becker, W. Döring, Ann. d. Phys. **24**, 719 (1935).
24. Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ **12**, 525 (1942).
25. Д. Хирс, Д. Паунд, Конденсация и испарение. М., «Металлургия», 1966.
26. Б. Я. Любов, в сб. «Рост и несовершенство металлических кристаллов», Киев, «Наукова думка», 1966, стр. 5.
27. Б. Я. Любов, А. Л. Ройтбурд, в сб. «Металловедение и физика металлов», т. 5, М., Металлургиздат, 1958, стр. 294.
28. E. A. Di Marzio, J. Chem. Phys. **47** (9), 3451 (1967).
29. B. K. Chakraverty, см. ⁷, стр. 375.
30. Б. Я. Любов, В. С. Герасименко, Кристаллография **13** (4), 750 (1968).
31. J. Frenkel, Zs. Phys. **26**, 117 (1924).
32. J. B. Chariton, N. N. Semenov, Zs. Phys. **25**, 287 (1924).
33. R. Kikuchi, см. ¹³, стр. 605.
34. R. Kikuchi, J. Chem. Phys. **47** (5), 1646, 1653 (1967).
35. R. Kikuchi, Progr. Theor. Phys. (Kyoto), Suppl. **35**, 1 (1966).
36. R. Kikuchi, J. Chem. Phys. **47** (5), 1664 (1967).
37. В. Ф. Дорфман, М. Б. Галина, Л. И. Трусков, Кристаллография **14** (1), 71 (1969).
38. В. В. Воронков, Кристаллография **13** (1), 19 (1968).
39. Д. Е. Темкин, Кристаллография **14** (3), 417 (1969).

40. A. A. Chernov, см.⁷, стр. 283.
41. E. A. Di Marzio, J. I. Lauritzen, Jr., E. Passaglia, Bull. Amer. Phys. Soc. **10**, 354 (1965).
42. A. A. Chernov, см.¹³, стр. 25.
43. J. I. Lauritzen, Jr., E. A. Di Marzio, E. Passaglia, J. Chem. Phys. **45**, (12), 4444 (1966).
44. A. A. Чернов, ДАН СССР **170** (3), 580 (1967).
45. J. I. Lauritzen, Jr., J. D. Hoffman, J. Chem. Phys. **31**, 1680 (1959); J. Res. NBS (USA) **64A**, 73 (1960); J. D. Hoffman, J. I. Lauritzen, J. Res. NBS (USA) **65A** (4), 297 (1961).
46. F. C. Frank, M. Tosi, Proc. Roy. Soc. **263** (No. 1314), 323 (1961).
47. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, М., «Химия», 1968.
48. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
49. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, М., ИЛ, 1953.
50. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, М., Изд-во АН СССР, 1959.
51. С. Е. Бреслер, Б. Л. Иерусалимский, Физика и химия макромолекул, М., «Наука», 1965.
52. Р. Кендалл, в сб. «Катионная полимеризация», М., «Мир», 1966, стр. 460.
53. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1594 (1944).
54. R. Simha, H. Branson, J. Chem. Phys. **12** (6), 253 (1944).
55. R. Simha, L. A. Wall, Styrene (H. Boundy and R. F. Bower, Eds.), Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1952, стр. 931.
56. T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys. **12** (6), 205, 244 (1944).
57. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. **13** (6), 199 (1945).
58. F. P. Price, J. Chem. Phys. **35**, 1884 (1961).
59. A. V. Tobolsky, G. D. T. Owen, J. Polym. Sci. **59** (168), 329 (1962).
60. H. W. Melville, B. Noble, W. F. Watson, J. Polym. Sci. **4**, 629 (1949).
61. R. Miller, L. E. Nielsen, J. Polym. Sci. **46**, 303 (1960).
62. B. D. Coleman, J. Polym. Sci. **31**, 155 (1958).
63. J. W. L. Fordham, J. Polym. Sci. **39**, 321 (1959).
64. C. Schuerch, J. Polym. Sci. **40**, 533 (1959).
65. F. P. Price, J. Chem. Phys. **36** (1), 209 (1962).
66. L. Peller, J. Chem. Phys. **36** (11), 2976 (1962).
67. J. Hijmans, Physica **29**, 1 (1963).
68. H. K. Frensdorff, R. Pariser, J. Chem. Phys. **39** (9), 2303 (1963).
69. L. Peller, J. Chem. Phys. **43** (7), 2355 (1965).
70. J. I. Lauritzen, E. Passaglia, J. Res. NBS (Phys. Chem.) **71A** (4), 245, 261 (1967).
71. Т. Хилл, Статистическая механика, М., ИЛ, 1960, стр. 353.
72. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая механика, М., «Наука», 1964, стр. 214.
73. В. Т. Борисов, ДАН СССР **142** (1), 69 (1962).
74. Дж. Уотсон, Молекулярная биология гена, М., «Мир», 1967.
75. М. В. Волькенштейн, Молекулы и жизнь, М., «Наука», 1965.
76. А. Н. Орлов, С. Н. Финман, ДАН СССР **132**, (3), 700 (1960).
77. М. В. Волькенштейн, Н. М. Годжаев, Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птпцын, Биофизика **8** (1), 3 (1963).
78. R. Simha, J. M. Zimmerman, J. Moacanin, J. Chem. Phys. **39** (5), 1239 (1963).
79. J. M. Zimmerman, R. Simha, J. Theor. Biol. **9**, 156 (1965).
80. А. Н. Колмогоров, Изв. АН СССР, Отд. матем. и естеств. наук, сер. матем., № 3, 355 (1937).
81. Д. М. Тодес, Кинетика процессов образования новой фазы. Докторская диссертация (Коллоидно-электрохимич. ин-т АН СССР, 1944).
82. P. D. Ross, J. M. Sturtevant, Proc. Nat. Acad. Sci. Wash. **46**, 1360 (1960).
83. P. D. Ross, J. M. Sturtevant, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4503 (1962).
84. M. Saunders, P. D. Ross, Biochem. and Biophys. Res. Comm. **3** (3), 314 (1960).
85. N. R. Kallenbach, D. M. Crothers, R. G. Mortimer, Biochem. and Biophys. Res. Comm. **11** (3), 213 (1963).
86. J. G. Wetmur, N. Davidson, J. Mol. Biol. **31** (3), 349 (1968).
87. M. Volmer, Zs. phys. Chem. **119**, 277 (1926); **125**, 236 (1927).
88. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Lpz., 1939.
89. J. Marmur, P. Doty, J. Mol. Biol. **3**, 585 (1961).
90. Дж. Мармур, Р. Раунд, К. Шильдкраут, в сб. «Нуклеиновые кислоты», М., «Мир», 1955, стр. 258.

91. А. А. Чернов, Биофизика 12 (2), 297 (1967).
92. S. W. Benson, в сб. The Foundations of Chem. Kinetics, N. Y., 1960, стр. 39.
93. P. J. Flory, J. Polym. Sci. 49, 105 (1961).
94. V. Smith, W. Tillier, J. Rutter, Canad. J. Phys. 33, 726 (1955).
95. Г. П. Иванцов, в сб. «Рост кристаллов», М., Изд-во АН СССР, т. 1, 1957, стр. 98; т. 3, 1961, стр. 75.
96. Б. Я. Любов, Д. Е. Темкин, см. 5, стр. 59.
97. И. О. Кулик, Г. Е. Зильберман, см. 5, стр. 85.
98. W. A. Tillier, в сб. The Art and Science of Growing of Crystals (J. J. Gilman, Ed.), N. Y., 1963, стр. 276.
99. Б. И. Бирман, Б. Л. Тиман, см. 26, стр. 191.
100. A. S. Grove, A. Roder, S. T. Sah, J. Appl. Phys. 36 (3), 802 (1965).
101. Д. Пфанн, Зонная плавка, М., ИЛ, 1960.
102. А. А. Чернов, УФН 73 (3), 277 (1961).
103. R. N. Hall, J. Phys. Chem. 57 (8), 836 (1953); J. Phys. Chem. Solids 3, 63 (1957).
104. K. F. Hulme, J. B. Mullin, J. Phys. Chem. Solids 17, 1 (1960).
105. Z. I. Zhmurova, V. Ya. Khaimov-Malkov, K. S. Bagdasarov, E. M. Akulenko, см. 7, стр. 329.
106. E. Kirikova, G. Bliznakov, D. Draganova, Annuaire de l'Univ. Sofia, 53/3 (1959).
107. И. В. Мелихов, в сб. «Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов», М., «Наука», 1965, стр. 5, 51.
108. C. D. Thurmond, в сб. Semiconductors (N. B. Hannay, Ed.), N. Y.—Lnd., 1959, стр. 145.
109. P. J. Holmes, J. Phys. Chem. Solids 26 (1), 1239 (1963).
110. K. A. Jackson, B. Chalmers, Canad. J. Phys. 34, 473 (1956).
111. R. A. Laudise, J. Amer. Chem. Soc. 81, 562 (1959); A. A. Ballman, R. A. Laudise, см. 98, стр. 231.
112. А. А. Чернов, Б. Я. Любов, в сб. «Рост кристаллов», т. 5, М., «Наука», 1965, стр. 11.
113. В. В. Воронков, А. А. Чернов, Кристаллография 12 (2), 222 (1967).
114. В. В. Воронков, В. П. Гришин, Ю. М. Шашков, Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», № 12, 2139 (1967).
115. Сб. «Исследования в области поверхностных сил», М., «Наука», т. 2, 1964, т. 3, 1967.
116. Т. Г. Петров, Е. Б. Трейвус, А. П. Касаткин, Выращивание кристаллов из растворов, Л., «Недра», 1967.
117. Н. Ф. Абдрахманова, Б. В. Дерягин, ДАН СССР 120 (1), 94 (1958).
118. P. Hartman, см. 7, стр. 477.
119. M. Bienfait, R. Boistelle, R. Kern, см. 7, стр. 515.
120. R. Cadoret, J. C. Monier, см. 7, стр. 559.
121. Т. Г. Петров, Кристаллография 9 (4), 541 (1964).
122. А. А. Чернов, V. Ye. Hadjee, Proc. 2nd. Int. Conf. Crystal Growth, Birmingham, 1968; Suppl. Int. J. Cryst. Growth., 1969, стр. 641.
123. Г. Эйринг, Д. У. Эрри, в кн. «Теоретическая и математическая биология», М., «Мир», 1968, стр. 69 (гл. IV. Термодинамика и физическая химия).
124. Д. Е. Темкин, Кристаллография 14 (3), 423 (1969).
125. H. W. Kerr, W. C. Winegard, см. 13, стр. 179.
126. B. Mutaftschief, см. 7, стр. 231.
127. R. Kern, Bull. Soc. franc. Min. Crist. 91 (3), 245 (1968).
128. N. Cabrera, см. 12, стр. 307.
129. В. А. Кузнецов, Кристаллография 12 (3), 702 (1967).
130. А. А. Чернов, В. А. Кузнецов, Кристаллография 14 (5), 879 (1969).
131. А. А. Чернов, ЖЭТФ 53 (12), 2090 (1967).
132. В. А. Кузнецов, в сб. «Гидротермальный синтез кристаллов», М., «Наука», 1968, стр. 77.