

บทที่ 2

ทฤษฎีการเกิดผลึกจากไอ

ผลึกเกิดจากการเปลี่ยนแปลงสถานะของสาร (phase transition) อาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงจากของเหลวไปเป็นผลึก หรือ จากไอไปเป็นผลึก การเกิดผลึกไม่ได้เกิดโดยสม่ำเสมอ ๆ ทั่ว ๆ ไปภายในสถานะเริ่มต้น แต่จะเกิดเป็นหย่อม ๆ หรือจุด ๆ โดยทั่ว ๆ ไปภายในสถานะเริ่มต้นนั้น ๆ

ขบวนการการเจริญของผลึก ในกรณีที่ตอนแรกเริ่มไม่มีสถานะของแข็ง (ที่เป็นผลึกเล็ก ๆ seed) อยู่ภายในระบบ การควบแน่นของไอ (หรือจากสถานะใดก็ตาม) ที่อิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated vapor) เกิดขึ้นเป็น 2 ขั้นตอน ขั้นแรกเรียกว่า นิวเคลียส (nucleation) ซึ่งประกอบไปด้วยการเกิดผลึกเล็ก ๆ ที่มีขนาดวิกฤตที่แน่นอน (certain critical size) ขั้นตอนที่ 2 ก็คือกลุ่มผลึกเล็ก ๆ ที่เกิดโดยขบวนการนิวเคลียส เสร็จเรียบร้อยแล้ว เกิดการเจริญต่อไปจนได้ผลึกขนาดใหญ่ ๆ โดยขบวนการถ่ายเท (transport process) โมเลกุลหรืออะตอมที่ควบแน่นลงไปยังผิวของผลึกเล็ก ๆ หรือนิวเคลียส (nucleus) จะต้องได้รับการถ่ายเท (transport) มาจากที่ใดที่หนึ่งที่มีระยะทางห่างออกไป ภายในของไหลนั้น ๆ การเกิดนิวเคลียสนั้นขึ้นกับการความอิ่มตัวยิ่งยวดที่พอเพียงที่จะดึงระบบให้เกิน metastable region ไป เมื่อมีนิวเคลียสในสถานะเริ่มต้นเรียบร้อยแล้ว การเจริญของผลึกสามารถดำเนินต่อไปได้ ภายในสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวดที่ต่ำกว่าค่า metastable มาก (7)

การเกิดกลุ่มนิวเคลียส (nuclei) จากสภาวะการอิ่มตัวยิ่งยวดของไอในขบวนการการเจริญของผลึกสามารถเกิดเป็น (1) homogeneous ซึ่งในกรณีนี้กลุ่มนิวเคลียสเกิดขึ้น

เองโดยลำพัง ภายในก้อนของสถานะไอ จากการควบแน่นโดยตรง (2) เป็น heterogeneous ซึ่งในกรณีนี้กลุ่มนิวเคลียส เกิดขึ้นบนผนังของภาชนะที่บรรจุของไอนั้นอยู่ หรือเกิดบนอนุภาคที่เป็นฝุ่น (dust particles) ซึ่งแขวนลอยอยู่ในก้อนของของไหล กล่าวคือ มีตัวที่มาเร่งให้เกิดปรากฏการณ์ของนิวคลีเอชัน ดังนั้นจะเห็นว่า การเกิด heterogeneous nucleation ต้องการความอึดตัวยิ่งยวดของสถานะเริ่มต้นต่ำกว่า homogeneous มาก นิวคลีเอชัน ส่วนมากเป็น heterogeneous เนื่องจากว่าในการทดลองนั้น การกำจัดฝุ่นละอองให้หมดไปทำได้ยากและอีกอย่างหนึ่งผนังของที่บรรจุของไหลก็เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของการเกิดนิวคลีเอชันได้ (7)

นิวคลีเอชัน (Nucleation)

การเริ่มเกิดสถานะใหม่เป็นผลึกที่มีขนาดเล็ก ๆ มาก จากสถานะเดิมที่เป็นของเหลว, สารละลายหรือไอ ก็แล้วแต่ เราเรียกกริยานี้ว่า นิวคลีเอชัน และผลึกเล็ก ๆ เหล่านี้เราเรียกว่า นิวเคลียส (nucleus) เมื่อเกิดนิวเคลียสเสถียร (stable nucleus) จากกริยาของ นิวคลีเอชัน ขึ้นแล้ว ผลึกก็จะเจริญขึ้นด้วยอัตราคงที่ ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสมของอุณหภูมิ ความดัน ปริมาตร และระดับความอึดตัวของสถานะเริ่มต้นของสาร เป็นต้น อัตราการเจริญหาได้จากอัตราซึ่งโมเลกุลหรืออะตอมของสารไปถึงผิวและอัตราซึ่งสารเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของผลึก พิจารณาการเกิดนิวคลีเอชัน ในตอนเริ่มต้นเกิดผลึกก่อน

ถ้ากำหนดให้มีกลุ่มของโมเลกุล n_n กลุ่มแต่ละกลุ่มมี n โมเลกุล กลุ่มของโมเลกุลเหล่านี้คือ ผลึกเล็ก ๆ หรือนิวเคลียสที่เกิดจากขบวนการนิวคลีเอชัน จำนวนนิวเคลียสเหล่านี้ทั้งหมดเกิดขึ้นตามสมการ (8)

$$N_n = N \exp(-g_n/kT) \dots\dots\dots(1)$$

เมื่อ N คือ จำนวนโมเลกุลทั้งหมด g_n คือ พลังงานอิสระ (free energy) k คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann และ T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature) Volmer⁽⁸⁾ ได้สันนิษฐานเอาไว้ว่า นิวเคลียสเหล่านี้จะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อ $n < n_c$ เท่านั้น สำหรับ $n > n_c$ นิวเคลียสจะไม่เสถียรและจะระเหิดไป เมื่อ n_c เป็นจำนวนโมเลกุลของคริติคอลนิวคลีไอ (critical nuclei)

อัตราการเกิดนิวคลีไอ (I) ขึ้นกับอัตรา $q_0 A_c$ ซึ่งโมเลกุลเดี่ยวชนและรวมเข้า กับ critical nuclei ที่มีพื้นที่ A_c และแปรผันตรงกับพลังค์ q_0 ของโมเลกุลที่เข้าไปถึงนิวเคลียสที่มีพื้นที่ A_c จำนวน N_n กลุ่ม

ดังนั้นเขียนอัตราการเกิดนิวคลีไอขึ้นได้ตามสมการ

$$I = q_0 A_c N_n$$

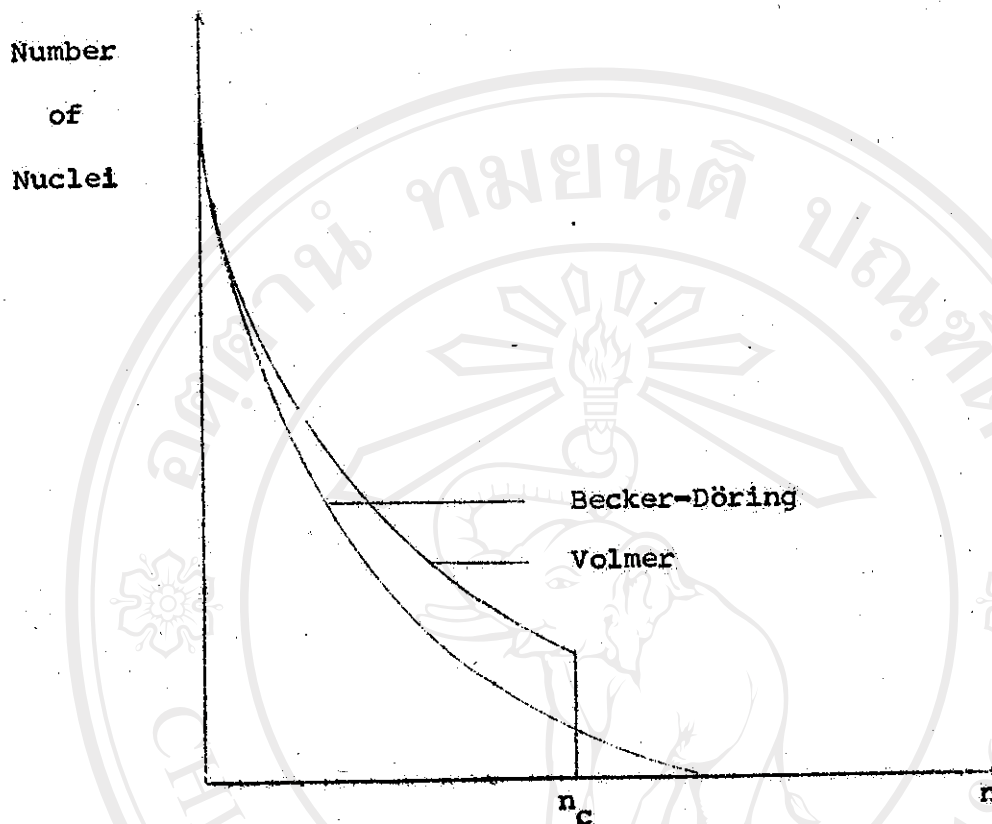
$$I = N q_0 A_c \exp(-g_c^*/kT) \quad \dots\dots(2)$$

g_c^* คือ ค่าพลังงานอิสระมากที่สุดของ critical nuclei

ถ้า q_0 หาได้จากทฤษฎีจลน์ของแก๊ส (the kinetic theory of gasses)

สำหรับ กรณีการเจริญของผลึกจากไอ ผลึกเล็ก ๆ ที่เกิดจากขบวนการนิวคลีไอขึ้นที่มีค่าพลังงานอิสระน้อยสุดจะมีรูปร่างภายนอกเป็นไปตาม wulff's theorem⁽⁸⁾ ซึ่งอาจจะมีลักษณะเป็นรูปหลายเหลี่ยม จะกล่าวในตอนหลัง

Becker และ Döring⁽⁹⁾ ได้แก้ไขข้อสันนิษฐานของ Volmer ที่กล่าวว่าสมการ (1) จะมีค่าถึงค่า n_c เท่านั้นและหลังจากค่านี้นิวเคลียสจะระเหิด แต่ความเป็นจริงแล้ว critical size nuclei สามารถที่จะเจริญขึ้นได้หรือระเหิดได้ด้วยโอกาสเท่า ๆ กัน และนิวเคลียสที่มีขนาดใหญ่กว่า critical size มีบางโอกาสที่หลุดร่วง สำหรับกรณีของ Becker และ Döring อธิบายการเกิดนิวคลีไอขึ้น



รูปที่ 2.1 ขนาดของ nuclei ในทฤษฎีการเกิด Nucleation ของ Volmer และของ Becker-Döring
 n คือ จำนวนโมเลกุลใน nucleus (J.W.Chritian, "The theory of Transformations in Metal and Alloys" Pergamon Press, Oxford, 1965)

เมื่อระบบอยู่ในภาวะคงตัว (steady state) ผลที่ได้ดังแสดงในรูป 2.1 สมการแสดงอัตราการเกิดนิวคลีเอชัน ได้จากการคูณสมการ (2) ด้วยค่าคงที่ Q_c เป็นค่าที่ขึ้นกับว่าผลึกเจริญจากสถานะใด (เช่นจาก solution, vapor, melt) ดังนั้นจะได้อัตราการเกิดนิวคลีเอชัน ตามข้อสันนิฐานของ Becker และ Döring ดังสมการ

$$I = Q_c N q_0 A_c \exp(-g_c^*/kT) \dots\dots\dots(4)$$

เราอาจกล่าวโดยทั่ว ๆ ไปได้ว่า อัตราการเกิดนิวคลีเอชันที่ภาวะคงตัว (steady state) ของระบบ เป็นไปตามสมการ⁽¹⁰⁾

$$I \propto \exp(-g_n^*/kT) \dots\dots\dots(5)$$

เมื่อ g_n^* คือ ค่าพลังงานอิสระมากที่สุด (maximum free energy)

การเกิดนิวเคลียสที่ขึ้นกับเวลา (Time-dependent Nucleation)

ถ้าหากว่าระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยทันทีทันใด จากความดันหรืออุณหภูมิค่าหนึ่งเปลี่ยนไปเป็นค่าอื่น จะต้องมีช่วงระยะเวลาอันหนึ่งในการทำให้เกิดภาวะคงตัว (steady state) ของการเกิดนิวเคลียส, Zeldovitch และ Frenkel⁽⁸⁾ ได้อธิบายภาวะอันนี้ โดยใช้ชุดของสมการที่แตกต่างกันกับที่ใช้ในทฤษฎีของ Becker-Döring เรียกกันว่า Fokker-Planck equation เป็นแบบของสมการ one-dimensional diffusion equation ที่ค่อนข้างยุ่งยากสลับซับซ้อน คำตอบของสมการนี้อยู่ในรูป

$$I_t = I \exp(-T'/t) \dots\dots\dots(6)$$

สมการนี้อธิบายถึงภาวะการเกิดนิวเคลียสในก่อนเริ่มต้นขึ้นกับเวลา I_t เข้าไปสู่ภาวะการเกิดนิวเคลียสที่ภาวะคงตัว I เมื่อ $T' \approx n_c^2/D_c$ และ D_c เป็นค่า Diffusion coefficient แปรผันตรงกับจำนวนโมเลกุลที่ผิวของนิวเคลียสและแปรตรงกับความถี่ของการกระทบ

ทฤษฎีของ wulff และแรงตึงผิว (Surface Tension)

แรงตึงผิว (surface tension) γ บางครั้งเรียกว่าพลังงานผิวอิสระ (the surface free energy) ซึ่งความสัมพันธ์กับการเจริญของผลึกไปเป็นผลึกที่มีลักษณะรูปร่าง

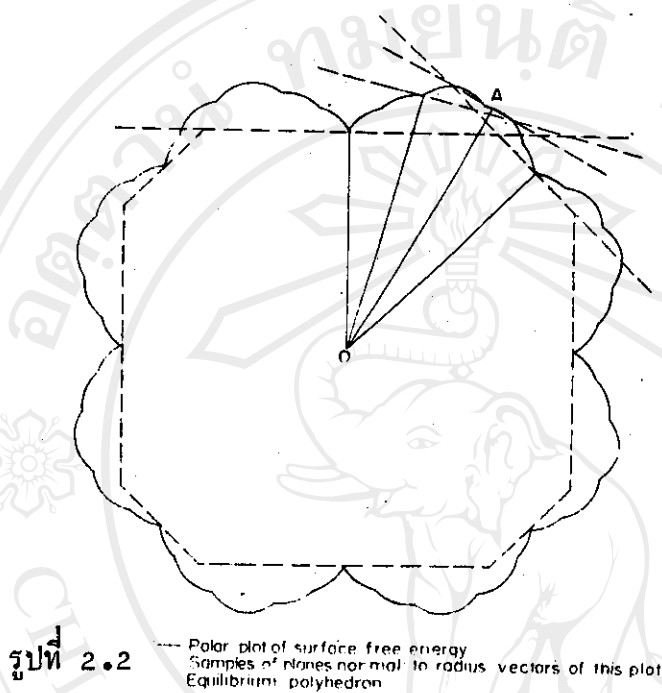
(morphology) ต่าง ๆ เนื่องจากแรงตึงผิว มีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามทิศทางของระนาบ (plane) ของผลึก

จากการศึกษาการจัดตัวของอะตอมในระนาบต่างกันของผลึก ทำให้เกิดความคิดว่าคุณสมบัติส่วนมากที่เกี่ยวกับผิวของของแข็ง จะเปลี่ยนแปลงไปตามทิศทางการเรียงตัวของผลึก (crystallographic orientation) ที่เป็นระนาบ (plane) ซึ่งได้รับการยืนยันโดยการศึกษาจากการทดลองของปรากฏการณ์หลายอย่าง เช่น ปฏิกิริยาเคมีระหว่างผิว ของผลึกกับสารละลายการปล่อยอิเล็กตรอน (electron emission) จากผิวของสาร การแพร่ของอะตอมบนผิวของสาร (surface atomic diffusion) ค่าของแรงตึงผิวก็เปลี่ยนแปลงไปตามทิศทางการเรียงตัวของผลึก (orientation) เหมือนกัน เนื่องจาก binding energy และแบบของการจัดตัวของอะตอมที่ผิวจะขึ้นกับการจัดตัวของอะตอมในตำแหน่งเฉพาะที่ (local atomic arrangement) (11)

ค่าของแรงตึงผิว สำหรับผิวระนาบนิยามว่า คือ แรงที่ทำให้เกิด reversible work dw เพื่อทำให้เกิดผิวใหม่ ที่มีพื้นที่ 1 หน่วย dA ที่อุณหภูมิ T ปริมาตร V และ chemical potentials μ_1 มีค่าคงที่ (8), (11)

$$\gamma = \frac{dw}{dA} \dots\dots\dots (7)$$

เราจะพิจารณาถึงความสัมพันธ์ระหว่างรูปร่างของผลึกกับแรงตึงผิว γ ที่มีค่าเปลี่ยนแปลงตามทิศทาง (orientation) ของระนาบ ปัญหาของเราก็คือ การหาหารูปทรงที่สมดุลของ Interface ค่าของการเปลี่ยนแปลงของ γ (แรงตึงผิวหรือพลังงานผิวอิสระ) ตามทิศทางของผิวนั้น แทนโคคาย แผนภาพโปลาร์ (polar diagram) ตาม รูปที่ 2.2 เรียกแผนภาพ (diagram) นี้ว่า wulff plot ซึ่งเป็นการเขียนค่าของ γ เป็นฟังก์ชันของทิศทางของผิวของผลึกที่กำลังพิจารณา



Two-dimensional section of a polar plot of surface tension (Wulff plot) for a cubic crystal in which the vector from the origin to any point on the plot represents the direction of the normal to a particular plane and the magnitude of the surface tension for that particular plane. The equilibrium shape of a crystal can be derived from its Wulff plot; it is the inner envelope of Wulff planes. Surfaces with orientations such as *A*, which are not present in the equilibrium or Wulff shape, may be metastable with respect to faceting (see text). (After C. Herring in *Structure and Properties of Solid Surfaces*, ed. R. Gomer and C. S. Smith, University of Chicago Press, 1953, Chapter I.)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

ตามในแผนภาพ (diagram) นั้น เวกเตอร์ในแนวรัศมี (radius vector) แทนทิศทางการเรียงตัวของผิว (orientation of the surface) กล่าวคือ ทิศทางของ unit vector ที่ตั้งฉากกับผิวนั้น ๆ $\hat{n}$ และให้ขนาดของเวกเตอร์ในแนวรัศมี แทนขนาดของแรงตึงผิว นั่นคือ แผนภาพนี้เป็นการเขียนภาพตามสมการ

$$\vec{r} = \gamma(\hat{n})\hat{n} \dots\dots\dots(8)$$

ทฤษฎีของ wulff⁽⁸⁾ เป็นทฤษฎีเกี่ยวกับการหารูปร่างของผลึกเมื่ออยู่ในสมดุล (equilibrium shape) สำหรับแผนภาพของ $\gamma(\hat{n})$ ภาพหนึ่ง รูปร่างของผลึกเมื่ออยู่ในสมดุลจะเป็นรูปร่างที่ทำให้ค่าของปริมาณ γA ตลอดทั่วทั้งก้อนของผลึกมีค่าน้อยที่สุด กล่าวคือ เมื่อ

$$\int \gamma(\hat{n}) dA = \text{ค่าน้อยที่สุด} \dots\dots\dots(9)$$

การ integrate กระทำตลอดทั้ง Interface ปริมาณที่เรา minimized ในสมการที่ (9) นั่นคือ พลังงานผิวอิสระทั้งหมดของผลึก (the total surface free energy of the crystal) สำหรับกรณีของ ๆ เหลว ค่าของ $\gamma(\hat{n}) = r =$ ค่าคงที่ รูปร่างที่สมดุลเป็นทรงกลมซึ่งเป็นรูปร่างที่มีผิวน้อยสุดสำหรับปริมาตรที่กำหนดให้ค่าหนึ่ง ผลึกพยายามมีรูปร่างที่ถูกล้อมด้วยผิว $\hat{n}$ ที่มีค่า $\gamma(\hat{n})$ น้อย ๆ ทฤษฎีของ wulff กล่าวว่า ถ้าลากระนาบ (plane) ผ่านจุดปลายของแต่ละเวกเตอร์ในแนวรัศมีของผิวที่มีค่าแรงตึงผิว $\gamma(\hat{n})$ โดยที่ระนาบ (plane) เหล่านี้ตั้งฉากกับเวกเตอร์ในแนวรัศมี แต่ละอันแล้วจะได้อา กรอบที่ล้อมรอบภายใน (inner envelope) หรือรูปทรงที่เกิดขึ้นโดยจุดทุกจุดที่ระยะจากจุดเริ่มต้น (origin) ถึงจุดนั้นไม่ตัดกับ planes เหล่านี้จะเป็นรูปทรงที่มีค่า พลังงานผิวอิสระน้อยที่สุด (the body of minimum surface free energy)

รูปที่ 2.2 ใ้แสดง wulff's construction ไว้ด้วย ซึ่งในกรณีเฉพาะดังแสดงในภาพ รูปทรงจะเป็นรูปหลายเหลี่ยม (polyhedron) อย่างไรก็ตามในผลึกที่แท้จริง ไม่จำเป็นที่มันจะเป็นรูปหลายเหลี่ยม ผลึกอาจจะมีมุมที่ผิวโค้งเรียบเป็นระนาบ หรือผลึกบางอันอาจมีผิวเป็นส่วนโค้งเสมอ (smoothly curved regions) และบางผิวแบนราบ (flats) ซึ่งรูปทรงเหล่านี้ขึ้นกับแผนภาพ γ ส่วนยอดแหลมบางอันในแผนภาพ บังคับให้เกิดบริเวณที่เป็นระนาบของผิวของผลึก

ในทางปฏิบัตินั้น ผลึกที่มีขนาดใหญ่ อาจมีรูปร่างไม่เป็นไปตามรูปร่างเมื่ออยู่ในสมดุลของมัน ดังที่ Frank ใ้แสดงให้เห็นว่าสำหรับผลึกที่มีขนาดใหญ่กว่า 1 ไมครอนมาก ๆ ค่าความอึดท้วยบังคับ หรือ driving force อื่น ๆ ที่บังคับการเจริญของผลึกที่อัตราแน่นอนอันหนึ่ง จะมีความมากเมื่อเทียบกับอัตราการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระ เนื่องจากการที่รูปร่างผิวแยกไปจากรูปร่างเมื่ออยู่ในสมดุล

การเคลื่อนที่ของกลุ่มโมเลกุลหรือกลุ่มอะตอม (Migration of Adsorbed Molecule or Atoms)

ดังใ้กล่าวมาแล้วว่าการเจริญของผลึก เริ่มจากการเกิดกลุ่มนิวเคลียส (Nuclei) เล็ก ๆ ภายในสถานะเริ่มต้นของสาร โดยขบวนการที่เรียกว่านิวคลีเอชัน เมื่อนิวเคลียสอยู่ในภาวะเสถียรแล้ว ผลึกก็เริ่มเจริญขึ้นจากการที่โมเลกุลของสารที่อยู่ ในสถานะเริ่มต้น วิ่งเข้าไปติดอยู่บนผิวของผลึกอย่างมีระเบียบ

Kossel⁽⁸⁾ ใ้เสนอว่าการเจริญของผลึกเกิดจากการเกิดโครงสร้างแบบขั้นบันไดขึ้นบนผิวของนิวเคลียส (รูปที่ 2.4) หรือจากขบวนการที่โมเลกุลเข้าไปเรียงตัวกัน ตรงมุม (kink) ของขั้นบันได (step) และเรียงต่อ ๆ กันไปเรื่อย ๆ ในกรณีที่ผลึกเกิดจากไอ ผิวของผลึกจะสัมผัสกับสถานะเริ่มต้นที่เป็นไอ (vapor) โดยทั่ว ๆ ไปจะมีความหนาแน่นของอะตอมหรือโมเลกุล (concentration of adsorbed

atoms or molecules) ที่แน่นอน ตามโมเดลของ Kossel นั้น ความหนาแน่นของ
อะตอม (the density of adatoms) เป็นไปตามสมการซึ่งได้จากการคำนวณ
ของ Burton-Cabrera⁽⁸⁾ ดังนี้

$$n_s = n_o \exp(-w_s/kT) \dots\dots\dots(10)$$

เมื่อ n_o คือ ความหนาแน่นของ sites โดยประมาณบนผิว (surface) และ w_s
คือค่าพลังงานของการกลายเป็นไอจากมุมของชั้นบันได ไปยังผิว (หรือปริมาณพลังงาน
ที่ต้องใช้ในการที่จะทำให้อะตอมตัวหนึ่งหลุดออกจากมุมของชั้นบันไดไปยัง surface
site) เนื่องจากการสั่นของอะตอม จากการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนภายใน
potential well ของมัน ดังนั้นจึงมีโอกาสที่อะตอมจะหลุดออกจากผิวกลายเป็น
ไอ ความถี่ของอะตอมหลุดออกไปจากผิว เป็นตัวกำหนดช่วงชีวิต (life-time)
ของมัน ช่วงชีวิตของอะตอม (adatom) τ_s เป็นไปตามสมการ

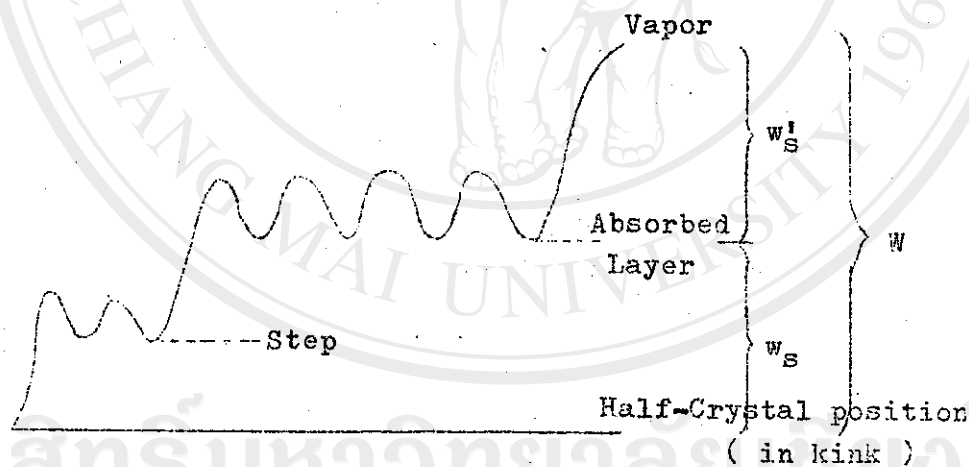
$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_s} &= \nu_2 \exp(-w'_s/kT) \\ \frac{1}{\tau_s} &= \nu_2^{-1} \exp(w'_s/kT) \end{aligned} \dots\dots\dots(11)$$

เมื่อ ν_2 คือ ค่าความถี่ของอะตอมที่พยายามหลุดออกจากผิว (the frequency
of attempts to escape) ซึ่งมีค่าอยู่ในระดับความถี่ของการสั่นของอะตอม
และ w'_s คือ ค่าพลังงานของการระเหยจากผิวไปเป็นไอ (the surface to
evaporation energy)

(หมายเหตุ $W = w'_s + w_s \dots\dots\dots(12)$)

กล่าวคือพลังงานของการกลายเป็นไอทั้งหมด (the total evaporation energy) เท่ากับผลบวกของพลังงานเนื่องจากอะตอมหรือโมเลกุล จากมุม (kink) ของชั้นมันได้ (Step) หลุดออกมาอยู่บนผิวกับพลังงานของการกลายเป็นไอจากผิวสู่สภาวะไอ)

ในการที่จะอธิบายหรือพิจารณาถึง ความสัมพันธ์ของอะตอมโมเลกุล (adsorbed molecule) หรืออะตอมกับการเจริญของผลึก ค่าอีกอันหนึ่งที่จะต้องมาเกี่ยวข้องและมีความจำเป็นอย่างมากคือค่าของ migration distance X_s ของอะตอมโมเลกุล (adsorbed molecules) หรือคือระยะทางเฉลี่ย (mean displacement) ก่อนที่โมเลกุลจะกลายเป็นไออีกครั้ง (reevaporation) หรือรวมเข้ากับผลึกเพื่อทำให้ผลึกใหญ่ขึ้น ค่าของ migration distance นี้คือการเคลื่อนที่ไปทางด้านข้าง (lateral motion) บนผิว แนวนอนการเคลื่อนที่นี้ต้องมี potential barriers ดังนั้นจึงต้องการ activation energy ในการที่จะเอาชนะ barrier ซึ่งเป็นแถวของอะตอมบนผิวของผลึก รูปที่ 2.3 แสดงค่า potential energy ที่ตำแหน่งต่าง ๆ



รูปที่ 2.3 Potential energy ของ adatom ที่ตำแหน่งต่าง ๆ บนผิวของผลึก ค่า Half-crystal position อยู่ที่ kink (repeatable step site)

(O.Knacke and I.N. Stranki in "Progress in Metal Physics"

(B.Chalmers and R.King eds.), Vol 6, p.181. Pergamon Press,

Oxford, 1956)

เวลาที่อะตอมใช้ในการกระโดดไปทางข้าง (lateral jump) เป็นไปตามสมการ (รูป 2.3)

$$\frac{1}{\tau} = \nu \exp(-U_s/kT) \quad \dots\dots\dots(13)$$

เมื่อ U_s คือค่า activation energy สำหรับการแพร่บนผิว (surface diffusion)

ν คือค่าความถี่ที่มีขนาดระดับเดียวกัน ν_2 ($\sim 10^{12}$ หรือ 10^{13} ต่อวินาที)

ค่าของ migration distance หรือ mean path length ของอะตอมหรือโมเลกุลเป็นไปตามสมการของ Einstein⁽⁸⁾

$$x_s^2 = D_s \tau \quad \dots\dots\dots(14)$$

เมื่อ D_s คือค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่บนผิว (the surface diffusion coefficient) โดยที่

$$D_s = a^2/\tau \quad \dots\dots\dots(15)$$

a เป็นระยะทางระหว่าง sites ที่อยู่ข้างเคียงกัน (the separation between adjacent sites) จะได้ว่า

$$D_s = a^2 \nu \exp(-U_s/kT) \quad \dots\dots\dots(16)$$

ดังนั้นระยะทางเฉลี่ยก่อนการระเหิดกลายเป็นไอใหม่ จากสมการ (11)(13)(14) และ (16) จะได้

$$x_s = a \left(\frac{\nu}{\nu_2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[(w_s' - U_s)/2kT \right] \quad \dots\dots\dots(17)$$

ถ้าค่าสัมประสิทธิ์ที่มีค่าใกล้เคียง 1 การคำนวณค่า x_s โดยประมาณกระทำ
ได้โดยการคิดว่า Interaction ϕ เกิดจากอะตอมที่อยู่ข้างเคียงกันเท่านั้น สำหรับ
บวมผิว (111) จะได้

$$w'_s = 3\phi = \frac{w}{2}$$

โดยที่คิดว่า u_s มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าของ w'_s ดังนั้นจะได้ว่า

$$x_s \approx a \exp(3\phi/2kT)$$

กรณีนี้ a เป็นระยะทางระหว่างอะตอมที่อยู่ใกล้กันมากที่สุด ตัวอย่างเช่น สำหรับผลึกแบบ
fcc ซึ่งมีค่า $\frac{\phi}{kT} = 4$

จะได้ $x_s \sim 400 a$

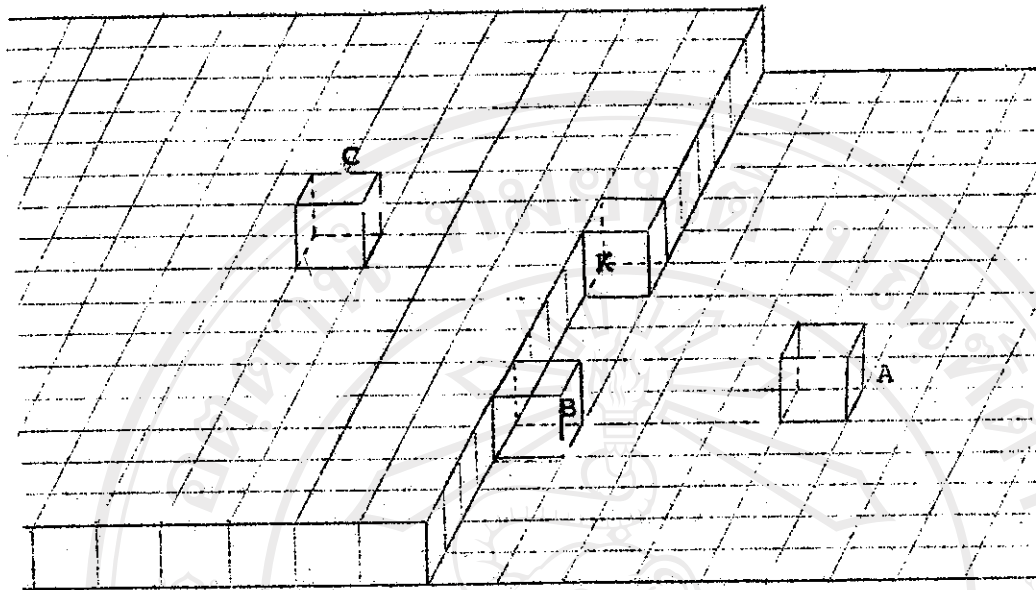
ดังนั้นจะได้ว่าค่า x_s มากกว่า a มากและ x_s มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ขณะที่อุณหภูมิ
มีค่าลดลง

การเจริญของผลึกตามโมเดลของ Kossel

กรณีของชั้นบันไดเดี่ยว

ขบวนการการเจริญของผลึก ตามทฤษฎีของ Kossel⁽⁸⁾ นั้น ได้กล่าว
แล้วว่า เป็นการเกิดโครงสร้างเป็นชั้นบันได (steps) เกิดตด ๆ กัน โดยที่โมเลกุล
หรืออะตอมเข้าไปเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบที่มุมของชั้นบันได ที่จุด K ตามรูป 2.4
ลักษณะการเจริญของชั้นบันได (step) ตามแบบ (model) นี้เป็นไปดังนี้

Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างของขั้นบันได (step) มุมของขั้นบันได (kink) และ อะตอมหรือโมเลกุลที่รวมติดกับผิวผลึก (admolecule หรือ adatoms)

จากไอ (vapor)

↔ อะตอมหรือโมเลกุลรวมติดกับผิวผลึก
(adsorbed atoms)

เล็ดหรืออะตอม (adsorbed atom) ↔ ขั้นบันได (step)

along step

↔ มุมของขั้นบันได (kink)

ลักษณะของการที่โมเลกุลจะรวมเข้าไปติดบนผิวของผลึก มันเข้าไปยังจุดที่มี binding energy มากพอที่จะจับมันเอาไว้ อะตอมจากสถานะไอที่ควบแน่นเข้าไปรวมบนผิวผลึกตรง (site) A หรือ C มี bond ที่จะจับกับผลึกน้อย มันจะเคลื่อนที่ (migrate) ไปบนผิวของผลึก ระยะทางที่อะตอมเคลื่อนที่ไปบนผิวของผลึกเป็นไปตามสมการที่ (17) ถ้าหากว่าในระยะทางนี้เล็ดอะตอม (adatoms) เคลื่อนที่ไปพบจุด B

มันก็มีโอกาสที่จะเคลื่อนที่ของผลึกอะตอมที่ B มีแนวโน้มที่จะเคลื่อนที่ไปตามชั้นบันไดไปติดอยู่ยังจุด K (มุมของชั้นบันได) อะตอมใดที่เคลื่อนที่ไปไม่พบจุด B หรือ K มันก็จะหลุดออกจากผิวกลายเป็นไอไปใหม่ และช่วงชีวิต (lifetime) ของอะตอมเป็นไปตามสมการ (11) ระยะทางเฉลี่ยระหว่าง kinks sites ที่อยู่ข้างเคียงกัน (The mean distance between adjacent kinks) บนชั้นบันไดมีค่าเป็นไปตามสมการ (8)

$$x_0 = \frac{1}{2} a \{ \exp(w/kT) + 2 \} \dots\dots\dots (18)$$

เมื่อ a เป็นค่าระยะระหว่างอะตอม (interatomic spacing) w คือค่าพลังงานที่ต้องใช้ในการทำให้เกิดมุมของชั้นบันได (kink) 1 อัน ภายใต้ภาวะสมดุล (equilibrium conditions) ชั้นบันไดมีทิศทางเฉลี่ยที่คงที่ (constant mean direction) กล่าวคืออยู่ในแนวตรง และโดยทางกลับกันภายใต้ภาวะไม่สมดุล (nonequilibrium conditions) ชั้นบันไดเป็นเส้นโค้ง ค่า x_0 มีค่ามากกว่าค่า a และมีค่าน้อยกว่า migration distance มาก ตัวอย่างกรณีของชั้นบันไดของ plane (11) บน (111) fcc crystal สำหรับการคิด interaction ระหว่างอะตอมที่อยู่ใกล้กันมากที่สุดเท่านั้น

$$w = \frac{1}{2} \phi = \frac{1}{12} W$$

เมื่อ ϕ เป็น nearest-neighbor interaction energy W พลังงานความร้อนที่ใช้ในการระเหิด (the heat of sublimation) สำหรับสารตามแบบที่กล่าวเป็นตัวอย่าง (fcc Crystal) นั้นค่า

$$\phi \sim 4 kT$$

ดังนั้นจะได้ว่า

$$x_0 \sim 4a$$

หรือจะไควมี 1 มมของชั้นบันโค (kink) ทุก ๆ 4 ช่วงของความทางของแลททิส์ (lattice spacings) จะไคว

$$x_s \sim 100 x_0$$

คั้งนั้นเราอาจจะถือเอาไควว่า การไหลโดยการแพร่ (diffusional flow) ของ เอกอะตอมหรือเอกโมเลกุล ตรงไปยัง effectively continuous line sink (12) ตามชั้นบันโค

ค่าความอิมตัวยิ่งยวด (the supersaturation) σ ในไอนั้น นิยามตามสมการ (8) (12)

$$\sigma = \alpha - 1 :$$

เมื่อ $\alpha = P/P_0 =$ อัตราส่วนของความดันของไอ P คือ ความดันที่แท้จริง และ P_0 เป็นความดันที่สมดุล (equilibrium pressure)

ทำนองเดียวกันความอิมตัวยิ่งยวดของเอกโมเลกุลหรือเอกอะตอม บนผิวของผลึกนิยามตามสมการ

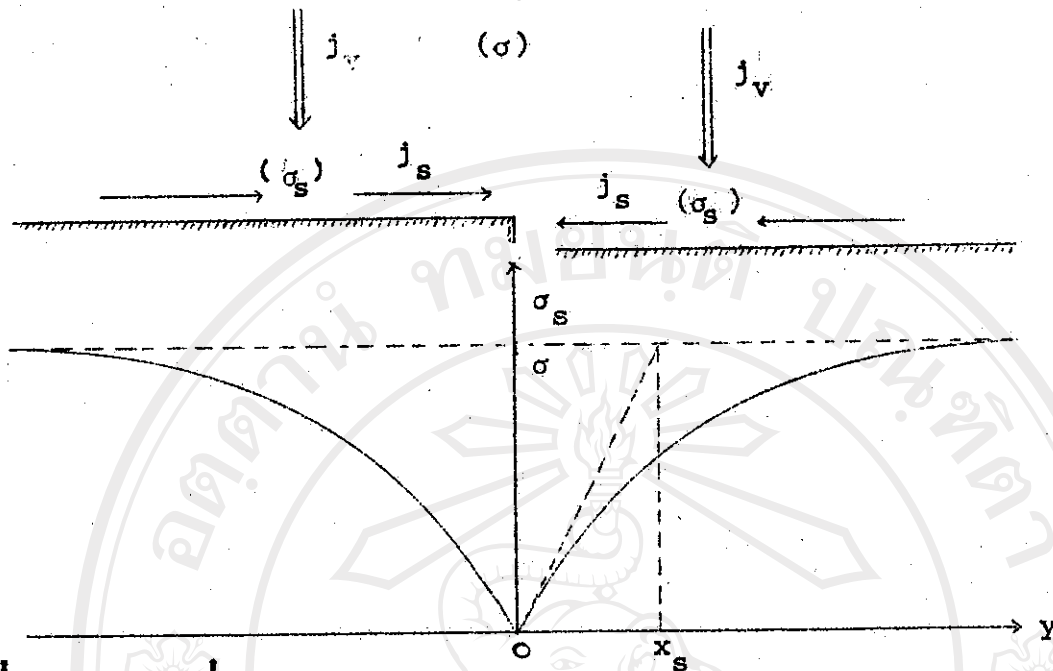
$$\sigma_s = \alpha_s - 1 \dots\dots\dots(20)$$

เมื่อ α_s คืออัตราส่วนของความอิมตัวบนผิวผลึก

$$\alpha_s = n_s/n_{so}$$

เมื่อ α_s คือความหนาแน่นที่แท้จริงของเอกโมเลกุลบนผิวผลึก (actual concentration)

และ n_{so} คือความหนาแน่นที่สมดุล (equilibrium concentration)



รูปที่ 2.5 การแพร่บนผิว (Surface diffusion) (A. Ookawa, Physical interpretation of Nucleation and Growth theory, in Crystal Growth and Characterization, R. Ueda and J.B. Mullin, ed., Amsterdam, North-Holland, 1975 p5.)

ถ้าการแพร่ในอ้อมมีความมากกว่าการแพร่บนผิวเล็กน้อย เราประมาณเอาว่า σ ในอ้อมที่และ σ_s บนผิวมีการเปลี่ยนแปลงตามกฎของ Fick⁽⁸⁾ เกี่ยวกับการแพร่ (สำหรับการไหลในทิศทางเดียวตามแกน y โดยตั้งฉากกับชั้นนั้นใด) เป็นไปตามสมการ

$$j_s = -D_s \frac{\partial n_s}{\partial y}$$

$$= D_s n_{s0} \frac{\partial \psi}{\partial y}$$

เมื่อ j_s คือกระแสการไหลของโมเลกุลบนผิวผิวเล็ก และ

$$\psi = \frac{\sigma}{\alpha} - \frac{\sigma_s}{\alpha_s}$$

$$= \alpha - \alpha_s$$

พจน์องเดียวกันมีการไหลของอะตอม j_v จากสถานะไอไปสู่ผิวของผลึก

ตามสมการ

$$\begin{aligned} j_v &= (\alpha - \alpha_s) n_{so} / \tau_s \\ &= n_{so} \psi / \tau_s \dots\dots\dots(22) \end{aligned}$$

ทั้งนี้ เนื่องจากว่าจำนวนอะตอมที่หลุดออกจากผิวกลายเป็นไอเท่ากับ $\frac{n_s}{\tau_s}$ โดยที่

$$\frac{n_s}{\tau_s} = \alpha_s n_{so} / \tau_s$$

และจำนวนอะตอมที่เข้ามาสู่ผิวมีค่าเท่ากับ $\alpha n_{so} / \tau_s$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ α คูณกับ n_{so} / τ_s ซึ่งเป็นค่าที่อะตอมมาถึงผิวหรือระเหยกกลายเป็นไอที่สมดุล สำหรับกรณีของชั้นบนโคตรงที่อยู่โคตรงเกี่ยวกับการกระจายคงตัว (steady distribution) $n_s(y)$ ซึ่งเป็นฟังก์ชันของระยะทาง y (รูป 2.5) หาได้เนื่องจากความคงตัวของอะตอม (conservation of adatoms)

$$\text{div } j_s = j_v \dots\dots\dots(23)$$

$$x_s^2 \nabla^2 \psi = \psi$$

กรณีของการเคลื่อนที่ทิศทางเดียวไปทางแกน y

$$x_s^2 \left(\frac{d^2 \psi}{dy^2} \right) = \psi \dots\dots\dots(24)$$

โดยเงื่อนไขของขอบเขต (boundary condition)

$$\begin{aligned} \sigma_s &= 0 & (\text{บริเวณใกล้ ๆ กับ step}) & \text{ที่ } y = 0 \\ \text{และ } \sigma_s &= \sigma & & y = \infty \end{aligned}$$

ดังนั้นจะได้ว่าสมการที่ (24) มีคำตอบเป็น (8)

$$\psi = \sigma \exp(-y/x_s) \dots\dots\dots(25)$$

$$\text{หรือ } \sigma_s(y) = \sigma \{1 - \exp(-y/x_s)\} \dots\dots\dots(26)$$

ดังนั้นฟลักซ์ของ อะดอะตอมที่วิ่งเข้าสู่ชั้นบันไดที่ $y = 0$ คือ

$$j_s = -D_s n_{s0} (\sigma/X_s) \dots\dots\dots(27)$$

อัตราการเจริญของชั้นบันไดหรือ (step velocity) $v_a = -j/n_0$ เมื่อ $\frac{1}{n_0}$ คือ พื้นที่ของหน่วยของตำแหน่งที่โมเลกุลอยู่ ดังนั้น

$$v_a = 2\sigma v_2 X_s \exp(-\frac{W}{kT}) \dots\dots\dots(28)$$

เมื่อ $W = w_s + w'$ พลังงานของการกลายเป็นไอรวมทั้งหมดและ v_2 เป็นค่าความถี่ที่มีขนาดระดับเดียวกันกับความถี่ของการสั่นของอะตอม เฟลเตอร์ 2 ไคมาเนื่องจากโมเลกุลที่มาถึงชั้นบันไดทั้ง 2 ทางจะเห็นว่าอัตราการเจริญของชั้นบันไดไม่ขึ้นกับทิศทางการเรียงตัวของผลึก (crystallographic orientation) แต่ค่านี้มันแปรผันตรงกับควมอึดตัวของยวค และกับระยะทางที่อะดโมเลกุลเคลื่อนที่ไป (migration distance of ad-molecules)

สำหรับข้อสมมุติฐานที่ใช้ในการหาสมการ (28) อาจเป็นไปได้ที่ไม่เป็นจริง สำหรับสาร เฉพาะบางอย่าง Burton et al.⁽⁸⁾ จึงได้เสนอตัวคูณเฟลเตอร์ β และ c_0 แต่ละเฟลเตอร์มีค่าเท่ากับหรือน้อยกว่า 1 ถูกเข้าทางขวามือของสมการ (28)

ถ้ามุมในชั้นบันไดมีไม่พอเพียง กล่าวคือถ้าไม่เป็นไปตาม $x_s \gg x_0$ แล้ว $c_0 < 1$ ถ้าการเปลี่ยนแปลงของ อะดอะตอมหรือโมเลกุลระหว่าง adsorbed layer กับ มุมของชั้นบันไดเร็วไม่พอเพียง เพื่อที่จะทำให้ความหนาแน่น (concentration) ที่ชั้นบันไดยังอยู่ในภาวะสมดุล แล้ว $\beta < 1$ การใช้ค่า c_0 ในการคำนวณมีหลายกรณี กรณีหนึ่งเป็นกรณีที่ $x_s \ll x_0$ และกรณีที่การแพร่ (diffusion) เป็นไปอย่างช้า ๆ จึงไม่จำเป็นต้องนำค่าการแพร่มาคิดผลจากการแก้ปัญหาของการแพร่ สำหรับ isolated kinks ในชั้นบันไดจะได้

$$C_0 = (\pi x_s) / x_0 \ln (2x_s / Y'a) \dots\dots\dots(29)$$

เมื่อ $Y' = 1.78$ วิธีการนี้ยังนำไปใช้กับกรณีการแพร่ (diffusion) ในขอบ (edge) ของชั้นบันไดที่มีค่าคงที่ของการแพร่ (diffusion constant) D_e มีค่าการแพร่โดยตรงจากผิวไปยัง kink เร็วมาก จนเราสามารถไม่นำมาคิดได้กรณีทั่วไปที่มีความยุ่งยากมาก และจะต้องมีการหาขนาดสัมพัทธ์ของกระแสที่กล่าวถึงแพร่ที่ขอบของชั้นบันได และกระแสที่กล่าวถึงแพร่บนผิวไปยังชั้นบันได

กรณีของชั้นบันไดตรงหลายอันที่ขนานกัน

ในกรณีที่ชั้นบันไดที่เป็นเส้นตรงเรียงลำดับขนานกัน และมีระยะห่างกันเท่าๆ กับ y_0 เท่า ๆ กัน โดยที่แต่ละชั้นมี surface supersaturation $s_s = 0$ ตามสมมุติฐานที่ใช้หาสมการที่ (24) เราก็ใช้สมการ (24) แก้ปัญหานี้ได้ ผลที่ได้คือ

$$v_d = 2\beta C_0 x_s v_2 \exp(-w/kT) \tanh(y_0/2x_s) \dots\dots\dots(30)$$

ในกรณีที่ชั้นบันไดอยู่ห่างกันมากสมการที่ (30) $\longrightarrow$ (28)

กรณีชั้นบันไดแบบชกเป็นวงกลม

อัตราการเจริญของชั้นบันไดที่โค้งเป็นกรณีที่น่าสนใจ สำหรับชั้นบันไดที่เป็นวงกลมที่มีรัศมีเท่ากับ ρ อัตราของการเจริญของชั้นบันได สำหรับค่า $\rho > x_s$ เป็นไปตามสมการ โดยประมาณของ (8)

$$v(\rho) = v_s (1 - x_s/\rho) \dots\dots\dots(31)$$

เป็นจริงสำหรับค่าความเข้มข้นน้อย ๆ เมื่อ

$$\rho_c = \gamma_e a / kT \ln \alpha \dots\dots\dots(32)$$

เมื่อ v_α เป็นไปตามสมการ (28) ρ_c เป็นค่า critical radius สำหรับนิวคลี เอชัน ใน 2 มิติ γ_e คือค่า edge free energy per molecules

สำหรับ Series ของ concentric circles อัตราการเจริญของชั้นบันไดเหมือนกับ (31) แทนค่าของ v_α เป็นไปตามสมการ (30)

แหล่งกำเนิดของชั้นบันได (13) (Sources of Steps)

ถ้าในตอนเริ่มต้นของการเจริญของผลึก ไม่มีชั้นบันได บนผิว โอกาสที่จะเกิดชั้นบันไดขึ้นมาโดยกระบวนการต่าง ๆ มีดังต่อไปนี้

1. เกิดจากกระบวนการนิวคลีเอชัน โดยที่ critical nucleus ที่มีรัศมี ρ_c ถูกสร้างขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน และแล้วก็เริ่มเจริญต่อไปเพื่อทำให้เกิดชั้นของโมเลกุล (molecular layer) ใหม่

2. เกิดจาก Dislocations หรือแม้แต่วัสดุสัมผัสระหว่างผลึกกับ Container ของมัน

3. Grain boundaries ระหว่างผลึก 2 อันที่อยู่ข้างเคียงกันและมีทิศทางการต่างกัน

4. Foreign macroscopic particles

5. Twins

6. Crystal edges และ edge dislocations

การเกิดขึ้นของ Dislocations

สำหรับผิวของผลึกที่ประกอบด้วย closed-packed planes จำเป็นจะต้องมีแหล่งกำเนิดของโครงสร้างแบบชั้นบันได แม้แต่ผิวของผลึกที่มีระนาบที่ประกอบด้วยผิวที่มีกรรมสิทธิ์ของมิลเลอร์ (Miller indices) สูง ๆ ที่ในตอนแรกเริ่มแรกจะมีชั้นบันไดอยู่ แต่หลังจากกระบวนการการเจริญเติบโตไปชั่วระยะที่แน่นอนอันหนึ่ง ชั้นบันไดเหล่านี้จะหายไปทำให้ผิวของผลึกไม่มีชั้นบันได

Frank (8) ได้เสนอว่า dislocations แบบสกรูของผลึกสามารถเป็นจุดกำเนิดของชั้นบันได ได้

สำหรับ dislocation ที่มีจุดปลายอยู่กับที่ตรงจุดหนึ่งบนผิวผลึกมันจะมีชั้นบันไดติดอยู่กับมันด้วย เมื่ออะตอมถูกรวมเข้าไปยังชั้นบันได มันจะเริ่มเป็นเส้นโค้งเนื่องจากอัตราการเจริญของชั้นบันได v_α ไม่ขึ้นกับทิศทาง (ถ้า $x_0 \ll x_\alpha$) ทุก ๆ จุดบนชั้นบันได นอกจากตรงจุดที่อยู่ใกล้ ๆ กับ dislocation จะมีอัตราการเจริญแบบเส้นตรงที่เหมือน ๆ กัน ดังนั้นทำให้เกิดเป็นชดววงกลมขึ้น ซึ่งทำให้รูปร่างของผิวผลึกกลายเป็น flat cone ชดววงกลมมวลตัวของมันเอง จนกระทั่งรัศมีมีความโค้งที่จุดศูนย์กลางเป็น $\frac{1}{\rho_c}$ (ดูสมการที่ 31) และแล้วชดววงกลมทั้งหมดจะหมุนควักรูปร่างที่คงที่แน่นอน

สำหรับชดววงกลมในภาวะคงตัว (steady state) จะมีรูปร่างโดยประมาณเป็น Archimedes spiral เมื่อใช้ radial coordinates r, θ จะได้ว่า

$$r = 2\rho_c \theta \dots\dots\dots (33)$$

ซึ่ง r คือความโค้ง (curvature) จาก จุดเริ่มต้น สำหรับแต่ละรอบที่ชั้นบันไดเลื่อนไปข้างหน้าเป็นระยะทาง $4\pi\rho_c$ ในช่วงเวลาหนึ่งจะได้ว่า

$$4\pi\rho_c/v_\infty = \frac{2\pi}{\omega}$$

เมื่อ ω เป็นความเร็วเชิงมุมของการขดวงกลม (spiral rotation) ดังนั้น อัตราการเจริญของผลึก R เมื่อความสูงของชั้นบันไดเป็น a

$$\begin{aligned} R &= a\omega/2\pi \\ &= n_0\omega/2\pi \\ &= n_0 v_\alpha / 4\pi\rho_c \dots\dots\dots(34) \end{aligned}$$

เมื่อ ω คือค่าปริมาตรต่อหนึ่งโมเลกุลจาก (30) เมื่อ $y_0 = 4\pi\rho_c$ และจาก (32) โดยคิดว่า สำหรับค่า σ น้อย ๆ จะได้ $\ln(1+\sigma) \sim \sigma$ เราจะได้ว่า

$$R = \beta c_0 n_0 v_2 \exp(-W/kT) (\sigma^2/\sigma_1) \tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right) \dots\dots(35)$$

$$\sigma_1 = 2\pi e a / kT x_s \dots\dots\dots(36)$$

เมื่อค่า $\sigma \ll \sigma_1$ เราจะได้ parabolic law

$$R \propto \sigma^2 \dots\dots\dots(37)$$

และเมื่อ $\sigma \gg \sigma_1$ จะได้ linear law

$$R \propto \sigma \dots\dots\dots(38)$$

สำหรับกรณีของ parabolic law ระยะห่างของชั้นบันได $4\pi\rho_c$ มีค่ามากกว่า x_s มาก ดังนั้น diffusion fields ของชั้นบันไดจะไม่ซ้อนกัน เป็นผลให้อะตอม (adatoms) ที่ตกลงไปบนผิวของผลึกที่อยู่ห่างจากชั้นบันไดที่อยู่ใกล้ที่สุดมาก

การระเหย x_g จะมีแนวโน้มที่จะระเหยออกไป ก่อนที่มันจะวิ่งไปถึงชั้นบันได ทำให้อัตราการเจริญ (growth rate) ลดลงไปต่ำกว่าอัตราการเจริญที่ได้จาก linear law รูปของ $\left(\frac{v}{v_0}\right) \tanh(\sigma_1/\sigma)$ สามารถถือได้ว่าเป็นแบบหนึ่งของ "condensation coefficient" สำหรับปัญหาของการแพร่ของชั้นบันได ค่าทั้งหมดนี้จะเท่ากับ 1 สำหรับค่า σ มาก ๆ (ชั้นบันไดจะอยู่ใกล้กัน) และมีค่าไปสู่ศูนย์แบบเส้นตรงตามค่าของ σ เมื่อ σ มีค่าน้อยลง (สำหรับชั้นบันไดที่อยู่ห่างกัน) เทอม $\sigma n_0 v_2 \exp(-W/kT)$ คือฟลักซ์ของไอทั้งหมดที่วิ่งเข้า ซึ่งเมื่อคูณเข้ากับ condensation coefficient ที่กำหนด ก็จะได้อัตราการเจริญของผลึก (The crystal growth rate) $\sigma n_0 v_2 \exp(-W/kT) = P_0 (2\pi m k T)^{-1/2}$ คือฟลักซ์ที่วิ่งเข้าหรือวิ่งออกภายใต้เงื่อนไขที่สมดุล

การเกิดนิวเคลียสบนผิวผลึก (Nucleation on a Surface)

การเกิดชั้นบันไดอีกวิธีหนึ่ง โดยขบวนการนิวเคลียสเอ็น ในกรณีของ singular surface ของผลึกที่สมบูรณ์กล่าวคือไม่มี dislocation, vacancies หรือความไม่สมบูรณ์อื่น ๆ ทุก ๆ ครั้งที่ชั้นบันไดบนผิวของผลึกแบบนี้เจริญปกคลุมไปบนผิวผลึกตลอดทั้งผิวแล้ว จำเป็นจะต้องมีการสร้าง monomolecular layer ชั้นบนผิวของผลึกนั้น เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (Thermal fluctuations) ของอะตอม (อะตอมที่เกาะบนผิวผลึก) บน closed-packed surface

อัตราการเกิดนิวเคลียสเอ็นบนผิวของผลึกนั้นขึ้นกับ ๑. ความถี่ที่กลุ่มโมเลกุลที่ขาดโมเลกุลไป ๒. ตัวที่จะเป็นนิวเคลียสที่เสถียร ถลายเป็นนิวเคลียส กลุ่มโมเลกุลที่กลายนั้นเราเรียกว่า subcritical embryos ดังนั้น ๑. ก็คืออัตราซึ่งอะตอมแต่ละตัวรวมเข้าไปบนกลุ่มโมเลกุลที่ขาดโมเลกุลไป ๒. ตัวดังกล่าว ความถี่ ๑. คำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$\omega' = 2\pi \gamma^* a n_s v_3 \exp(-U_s/kT) \dots\dots\dots(39)$$

กล่าวคือเป็นผลคูณของ $2\pi \gamma^* a n_s$ จำนวนของเอคอะตอมที่อยู่ข้างเคียงกับกลุ่ม - embryo ที่มีรัศมี γ^* กับความถี่ v_3 ของการที่จะเอาชนะ diffusional barrier ไปเชื่อมต่อกับกลุ่มโมเลกุลหรืออะตอม และคูณกับโอกาส $\exp(-U_s/kT)$ ของการที่จะเอาชนะตัวกีดขวาง (barrier) ของการแพร่บนผิว

อัตราการเกิดนิวเคลียสเอชขึ้นยังขึ้นกับ n_i ความหนาแน่น (concentration) ของ subcritical embryos ซึ่งค่าความหนาแน่นนี้เป็นไปตามสมการ

$$n_i = n_o \exp(-g_o/kT) \dots\dots\dots(40)$$

$$g_o = \Omega \pi \gamma_e^2 / h k T \ln(P/P_o)$$

เมื่อ γ_e คือค่า edge energy ต่อหนึ่งหน่วยความยาว

n_o คือจำนวนแลตทิซต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ (the number of lattice sites per unit area)

ดังนั้นอัตราการเจริญของ critical nucleus บนผิวผลึกเป็นไปตาม

สมการ

$$I_{SD} \propto \omega' n_o \exp\{-\pi \gamma_e^2 \Omega / h (kT)^2 \ln(P/P_o)\} \dots\dots\dots(41)$$

จะเห็นว่าในที่นี้เราอาจจะเขียนสมการนี้เสียใหม่ได้ว่า (8)(12)

$$I_{SD} = \nu n_o \exp\{-\pi \gamma_e^2 \Omega / h (kT)^2 \ln(P/P_o)\} \dots\dots\dots(42)$$

ν ก็คือจำนวนของโมเลกุลที่เข้าถึง critical nucleus ต่อหนึ่งหน่วยเวลา

อัตราการเกิดนิวเคลียส (Nucleation rate) เป็นฟังก์ชันของ $(P/P_0) = \alpha$ ดังนั้นอัตราการเจริญของผลึกเป็นฟังก์ชันของ (P/P_0) ด้วย ที่ค่าต่ำกว่าความอิ่มตัวยิ่งยวดที่แน่นอนอันหนึ่ง $s_c = \alpha^{-1}$ อัตราการเจริญเป็นศูนย์ สำหรับการเกิดชั้นบนโคแบบอื่น ๆ ที่เหลือมีความยุ่งยากในการอธิบาย มาก ซึ่งจะไม่กล่าวถึงในที่นี้

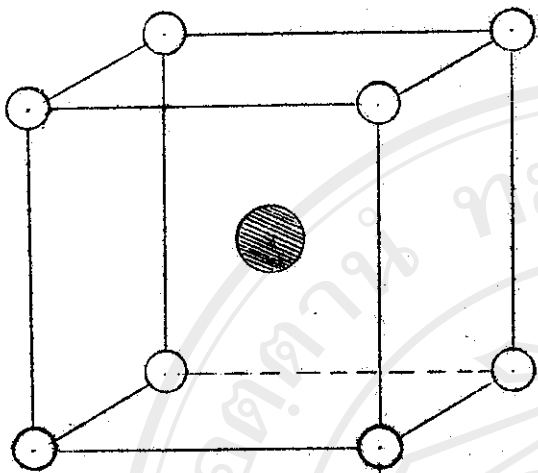
ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับแอมโมเนียมคลอไรด์

แอมโมเนียมคลอไรด์ เป็นสารที่มีโครงสร้างของโมเลกุลเป็นแบบ - cubic ถ้าเรานำผงของแอมโมเนียมคลอไรด์ไปตรวจสอบด้วยรังสีเอกซ์ โดยวิธีของ Debye scherrer แบบของลายเส้นที่ออกมาจะเกิดจาก lattice plane (100), (110), (111), (200), (210), (221), (300), (310), (311), (222)... ค่าของแลตทิซคอนสแตนท์ (lattice constant) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันดังแสดง ไว้ 4 ค่าดังนี้คือ (14)

ที่อุณหภูมิ	250° C	ค่า a	6.5211 Å
	26° C	ค่า a	3.8756 Å
	18° C	ค่า a	3.8684 Å
	-185° C	ค่า a	3.8200 Å

จากค่าแลตทิซคอนสแตนท์ (lattice constant) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน จะเห็นว่าที่อุณหภูมิต่ำ ๆ ค่าแลตทิซคอนสแตนท์มีค่าใกล้เคียงกันมาก การจับตัวกันของ NH_4^+ กับ Cl^- มีลักษณะเหมือนกับ CaCl_2 ซึ่งมีลักษณะคังรูปที่ 2.6

All rights reserved



รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะโครงสร้างของ NH_4Cl

○ แทน Cl^-

● แทน NH_4^+

(E.A. Wood, Crystal Orientation Manual, Columbia University Press, New York and London, 1963, P.12)

ผลึกของแอมโมเนียมคลอไรด์ที่เกิดจากการปลูกโดยใช้สารละลายที่ประกอบไปด้วยแอมโมเนียม ฮาไลด์ (ammonium halide) กับ urea โดยการทำให้สารละลายเกิดการระเหยไปอย่างช้า ๆ ทำให้ได้ผลึกที่เป็นรูปลูกบาศก์ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างภายในของมันเอง (15)

เนื่องจากสารประกอบของแอมโมเนียม โดยทั่ว ๆ ไปเมื่อโดนความร้อนมันจะไม่เสถียร (unstable) คือเกิดการแตกสลาย สารประกอบของแอมโมเนียมบางอย่างเมื่อแตกสลายแล้วจะสามารถไปรวมกันใหม่ในส่วนที่เย็นกว่าได้ บางตัวก็รวมตัวแบบเดิมไม่ได้ (16)

สำหรับแอมโมเนียมคลอไรด์ที่เป็นของแข็ง เมื่อโดนความร้อนจะเกิดการระเหิด โมเลกุลส่วนใหญ่ที่แยกออกมาจากการทดลองของ Coldfinger และ Verhaegen (17) พบว่าจะแตกตัวออกมาตามสมการ



ΔH_T° คือการเปลี่ยนแปลงของ enthalpy

ส่วนประกอบที่แยกออกมาเป็นลักษณะไอที่ประกอบด้วยแอมโมเนียและไฮโดรเจนคลอไรด์ ซึ่งสามารถไปรวมตัวกันเป็นของแข็งของแอมโมเนียมคลอไรด์ บนส่วนที่เย็นกว่าจุดเริ่มต้นได้อีกครั้ง ดังนั้นจึงสามารถปลูกผลึกของแอมโมเนียมคลอไรด์ได้โดยวิธีการระเหิด (sublimation technique)

จากการวัดค่าความหนาแน่นของ NH_3^+ และ HCl^+ เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ พบว่าค่าทั้ง 2 ขึ้นกับอุณหภูมิสารแอมโมเนียมคลอไรด์ สามารถเผาให้แตกสลายได้ตามสมการ (43) ภายใต้ความดัน 1 bar⁽⁵⁾ หรือประมาณความดัน 1 บรรยากาศ (1 atm = 1.013 bar) ดังนั้นจะเห็นได้ว่าเราสามารถปลูกผลึกของแอมโมเนียมคลอไรด์ที่ความดันบรรยากาศ

ได้มีความพยายามปลูกผลึกเชิงเดี่ยวของแอมโมเนียมคลอไรด์จากไอมาหลายวิธี แต่ละขบวนการก็เรียกชื่อต่างกันออกไป S.Radhakrishna และ B.D. Sharma (18) ได้เสนอแนะวิธีการปลูกผลึกแอมโมเนียมคลอไรด์ โดยวิธีที่เรียกว่า vapor phase technique ต่อมา S.D. Sharma และ Krishna Kumar (19) ได้ทำการทดลองปลูกผลึกเชิงเดี่ยวของแอมโมเนียมคลอไรด์ ตามวิธีและเงื่อนไขของ S.Radhakrishna และ B.D. Sharma แต่จากการตรวจสอบผลึกของแอมโมเนียมคลอไรด์ที่ปลูกโดยวิธีนี้ โดยวิธีการของรังสีเอกซ์ แล้วปรากฏว่าเป็นผลึกเชิงซ้อน (19) จากการศึกษานี้ในปัจจุบันนี้เป็นที่ทราบกันแล้วว่าการปลูกผลึกเชิงเดี่ยวของแอมโมเนียมคลอไรด์ โดยวิธี vapor phase technique นั้นทำได้ยากมาก

อย่างไรก็ตาม S.D. Sharma และ Krishna Kumar (19) ยังได้รายงานว่าสามารถปลูกผลึกเชิงเดี่ยวของแอมโมเนียมคลอไรด์ได้โดยวิธีการ sublimation technique ซึ่งเป็นวิธีการที่ผู้เขียนใช้ทดลองปลูกผลึกของแอมโมเนียมคลอไรด์ ในการทำการวิจัยครั้งนี้ สำหรับการทำการทดลองของ S.D.Sharma

Krishna · Kumar นั้นเขาได้รายงานว่าได้ผลิตเชิงเดี่ยวของแอมโมเนียมคลอไรด์ที่เป็นรูปเข็มที่มีความยาว 5-7 มิลลิเมตร และผลิตภัณฑ์ได้เป็นผลิตภัณฑ์เชิงเดี่ยว

จากสมการ (43) เราทราบว่าแอมโมเนียมคลอไรด์ จะแตกตัวออกเป็นแอมโมเนียและไฮโดรเจนคลอไรด์ เมื่อถูกเผาไหม้ อย่างไรก็ตามยังมีโมเลกุลของ NH_4Cl เป็นบางส่วนที่ไม่แตกตัว ปริมาณของโมเลกุลที่ไม่แตกตัวจะลดลง เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็นที่ทราบกันเป็นอย่างดีแล้วว่า แอมโมเนีย และไฮโดรเจนคลอไรด์ ที่แหล่งผลิตจะไม่รวมและผสมเข้าด้วยกัน

สำหรับการเริ่มต้นเกิดผลิตภัณฑ์ของแอมโมเนียมคลอไรด์นั้น การเกิดนิวเคลียส เกิดจากโมเลกุลของแอมโมเนียมคลอไรด์ ที่ไม่ได้แตกตัวจากการเผา จากนั้น การเจริญเป็นผลิตภัณฑ์ใหญ่ขึ้นก็เกิดจากการที่แอมโมเนีย และไฮโดรเจนคลอไรด์ ถูกดูดซับเข้ากับนิวเคลียสเกิดการแพร่ไปยังจุดที่ทำให้เกิดการเจริญ (growth sites)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved