

УДК 548.527

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ И СТРОИТЕЛЬНАЯ ЧАСТИЦА ВО ФЛУКТУАЦИОННОЙ ТЕОРИИ РОСТА КРИСТАЛЛА

© 2023 г. В. И. Ракин^{1,*}

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

* E-mail: rakin@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 02.11.2022 г.

После доработки 20.12.2022 г.

Принята к публикации 21.12.2022 г.

Обсуждаются особенности применения низкоэнергетического атомно-силового микроскопа (АСМ) для изучения динамического процесса роста грани с позиции флуктуационной модели роста кристалла. Показано, что взаимодействие зонда с участком растущей поверхности кристалла в масштабе времени, характерном для последовательности флуктуаций свободной энергии, служит ограничивающим фактором для построения изображения поверхности растущей грани. Продемонстрировано согласие феноменологического и квантового (по соотношению неопределенностей) описаний эффекта предельного увеличения растущей грани кристалла в АСМ. Обсуждаются также особенности регистрации роста ступени на грани кристалла с помощью просвечивающего/сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения в газовой среде. Эффект предельного увеличения при наблюдении роста в АСМ служит основанием для обсуждения концепции переходного состояния вещества при топохимической реакции роста кристалла и феномена строительной частицы.

DOI: 10.31857/S0023476123020133, EDN: BSEOP1

ВВЕДЕНИЕ

К группе макроскопических явлений, обладающих квантовой природой элементарных процессов, относится и рост кристалла. Достаточно вспомнить, что дискретный спектр энергии валентного электрона отдельного атома при встраивании последнего в закономерную пространственную упаковку кристалла преобразуется в зонную структуру. На макроуровне этот процесс сопровождается выделением необратимой тепловой энергии кристаллизации и в конечном итоге приводит к образованию макроскопического кристалла-многогранника, форма которого отражает симметрию кристаллической структуры. Поэтому в физическом описании макроскопического процесса роста кристалла неизбежно присутствуют квантовый аспект.

В диапазоне масштабов от 0.1 нм до (условно) 100 нм происходят первичные процессы кристаллизации, для анализа которых обычно используется понятие строительной частицы. В модели Косселя под строительной частицей понимается атом, но позже, особенно для ионных кристаллов, строительная частица перестала нести определенное содержание, поскольку в теориях роста, представляющих собой физические модели макроскопического процесса кристаллизации, нет

необходимости в строгом определении этого понятия.

С созданием атомно-силового микроскопа (АСМ) в 1982–1985 гг. Г. Биннигом, К. Куэйтом и К. Гербером появилась возможность “наблюдать” и изучать рельеф поверхностей различных тел в нанометровом масштабе [1]. Поражающие воображение характеристики различных вариантов зондовой микроскопии (туннельной, силовой, магнитной, кельвиновской, емкостной, деформационной, термической и др.) дали исследователям возможность применять АСМ для изучения “элементарного” динамического явления роста кристалла – перемещения ступени роста на растущей грани кристалла [2–6]. Появился инструментальный метод, гипотетически позволяющий непосредственно увидеть строительную частицу растущего кристалла.

Но одновременно возникла новая проблема. При наблюдении объектов нанометрового размера критически важным стало представление Н. Бора о роли макроскопического прибора, преобразующего свойство микрообъекта в его макроскопическую характеристику, доступную для наблюдения [7]. Можно допустить, что на АСМ-исследованиях роста кристалла вполне могут отражаться квантово-физические ограничения, описываемые соотношением неопределенностей Гейзенберга.

Известно, что соотношение неопределенностей является одной из базовых концепций квантовой механики, позволяющей, с одной стороны, осознать непреодолимые трудности одновременной регистрации свойств квантовых объектов, сопряженных в рамках понятия действия, с другой — их объективную дуалистичность, усложняющую макроскопическую интерпретацию результата взаимодействия измерительного прибора с объектом, составляющим (по Н. Бору) нераздельную часть наблюдаемого явления [7]. Причем соотношение неопределенностей служит, как правило, не для расчета конкретной физической задачи, но для оценки размеров области, в которой взаимодействие прибора с микрообъектом имеет определяющее значение.

Отступая от темы, вспомним, что согласно представлениям Н. Бора существование жизни связано с квантовыми закономерностями организации органического вещества [7]. ДНК является носителем квантово-химических свойств набора из четырех аминокислот, а линейно упорядоченное соединение их в макромолекулу определяет механизм наследования жизни макроскопических объектов. Механизм наследования как макроскопический феномен уникального свойства живого вещества реализуется не только на уровне ограниченного числа химических элементов как квантовых объектов, участвующих в образовании макромолекулы нуклеиновой кислоты, но и на уровне комплементарного, также квантового по своей природе соединения небольших по размеру молекул азотистых оснований в нуклеотидную цепь ДНК.

Аналогично может быть интерпретирована структура кристалла, пространственная трансляционная упорядоченность которого проявляется на макроуровне в наборе характерных макроскопических физических свойств, с успехом служащих для диагностики минерала как макрообъекта. Вероятно, при наблюдении элементарных событий роста кристалла квантовые закономерности могут проявиться в более широких пределах, характерных даже для области термодинамических явлений. Учитывая данное обстоятельство и опираясь на термодинамические и квантовые закономерности, попытаемся ответить на вопрос о существовании так называемой строительной частицы кристалла [4, 8], без упоминания которой не обходится ни одна теория роста кристалла.

ГРАНЬ КРИСТАЛЛА В АТОМНО-СИЛОВОМ МИКРОСКОПЕ

Наблюдение растущей грани кристалла методом атомно-силовой микроскопии имеет явное физическое ограничение и регистрировать динамический процесс роста редко удается без сбоя [4]. Чем большее увеличение задается аппаратно,

тем большие трудности возникают в процессе наблюдения.

Флуктуационная теория роста кристалла [9, 10] опирается на явление флуктуации свободной энергии, в ходе релаксации которой все явления можно описать ньютоновской динамикой. Обсуждается нерешенная в науке проблема времени, обусловленная противоречием между обратимостью времени в ньютоновской динамике и необратимостью времени в термодинамике. Один из вариантов обхода проблемы времени осуществлен с помощью предельного перехода в теории вероятностей [11].

В рамках флуктуационной теории обсудим особенности АСМ-наблюдений растущей грани кристалла.

Если зонд АСМ находится в пределах одного пикселя изображения активно растущей элементарной ступени в течение большего отрезка времени, чем средний интервал между термодинамическими флуктуациями, игла кантилевера неизбежно будет влиять на релаксационный процесс. Тогда синтезируемое программными средствами микроскопа изображение ступени будет недоступно [10]. При этом вдали от ступени квазиравновесное устойчивое состояние грани может быть легче зарегистрировано. Заметим, что промежутки времени между флуктуациями как минимум на порядок превышают время релаксации средней флуктуации. Однако нарушения релаксационных процессов на всей площади окна со стороны L будут происходить на каждом пикселе поля изображения, вызывая лавинообразный рост зашумленности большой площади изображения.

Учитывая алгоритмы фильтрации, используемые в программе построения изображения (чаще используется медианная фильтрация в масштабе нескольких пикселей s вокруг анализируемой точки [6, 12]), а также среднюю область X десорбции примесей в результате флуктуации свободной энергии [9, 10], можно вычислить критический масштаб съемки, меньше которого изображение растущей грани не отражает реальную картину:

$$L_0 = \frac{Xt_0}{2m\Delta t}, \quad (1)$$

где t_0 — время съемки одного кадра изображения, m — число строк сканирования и число пикселей в строке, Δt — характерное время между отдельными независимыми флуктуациями. Делитель 2 учитывает обратный ход зонда при построчном сканировании.

В АСМ-исследованиях роста кристалла область десорбции X , в рамках которой локальные скорости тангенциального роста ступени взаимозависимы, вычисляется с помощью автокорреля-

ционной функции, построенной по перемещениям точек ступени за интервал времени между двумя кадрами АСМ. При обращении на всей наблюдаемой однородной поверхности грани автокорреляционной функции в ноль вычисляется длина корреляции событий на одной ступени — размер области десорбции [9]. На грани (100) кристалла диоксида ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), растущего из водного раствора при нормальных условиях, средняя область десорбции X в поперечнике составляет 120–240 нм, а плотность элементарных ступеней — $0.5\text{--}4\text{ мкм}^{-1}$ [9]. Ширина области корреляции зависит главным образом от температуры и плотности элементарных ступеней [10]. Согласно [9, 10] предельная ширина кадра L_0 при съемке растущей грани (100) диоксида составляет не менее 5 мкм (при $m = 256$ и окне усреднения $s = 12$).

С другой стороны, если эмпирическим путем выясняется, что при уменьшении размера кадра до величины L_0 становится невозможным получить адекватное изображение растущего участка грани, средний интервал времени между термодинамическими флуктуациями составляет

$$\Delta t = \frac{Xt_0}{2mL_0}.$$

Время релаксации флуктуации, на порядок меньшее интервала между флуктуациями, и эмпирический размер критического окна дают необходимые данные для оценки ряда кинетических параметров в модели дислокационного роста [10].

КВАНТОВЫЕ ОГРАНИЧЕНИЯ НАБЛЮДАЕМОГО РОСТА ГРАНИ В АТОМНО-СИЛОВОМ МИКРОСКОПЕ

Согласно принципу соответствия Бора предсказания двух смежных теорий должны совпадать, если их границы применимости сопрягаются на явлениях определенного масштаба. Попробуем применить этот тезис на примере описанного выше предельного увеличения в АСМ.

Рассмотрим квадратный участок поверхности растущего молекулярного кристалла со стороной L (линейное разрешение по двум направлениям m пикселей). Минимальная ширина ячейки поверхности, которая отображается пикселем на изображении — L/m , содержит число поверхностных молекул $N = (L/m\delta)^2$, где δ — диаметр молекулы массой M в структуре кристалла и в проекции на плоскость исследуемой грани.

Зонд находится в пределах одной ячейки в течение времени не более $dt = t_0/(2m^2)$ секунд. Регистрируемое зондом событие — перемещение уровня поверхности в направлении нормали —

можно представить как движение объекта малого размера фиксированной массы. Оценим величину неопределенности регистрации этого события с помощью соотношения неопределенностей координаты и импульса:

$$\Delta x \Delta p \geq h,$$

где h — постоянная Планка. Примем условия не-большого пересыщения раствора, в результате которого возможно нарастание только единичной ступени в ячейке измерений. Неопределенность импульса в момент съемки можно представить, используя неопределенность интервала времени между событиями, приводящими к акту присоединения необходимого числа частиц общей массой NM к поверхности грани в измеряемой ячейке

$$\Delta p = NM \Delta \left(\frac{x}{t} \right) = \frac{p}{t} \Delta t. \quad (2)$$

Здесь p — импульс частиц, пакет которых необходим для акта регистрации движения ступени в измеряемую ячейку:

$$p = \left(\frac{L}{m\delta} \right)^2 M \left(\frac{L}{m} \right) / \left(\frac{t_0}{2m^2} \right) = \frac{2L^3 M}{m\delta^2 t_0}.$$

Отметим, что именно этот пакет частиц представляет (по Бору) взаимодействующий с АСМ-прибором микрообъект. За неопределенность времени Δt в формуле (2) следует принять стандартное отклонение в законе распределения потока случайных флуктуаций свободной энергии, приводящих к актам десорбции примесей и релаксационным процессам на поверхности грани. Для экспоненциального закона распределения, описывающего простейший поток независимых случайных событий, стандартное отклонение совпадает с его средним значением.

Таким образом, неопределенность визуализации ступени на рельефе грани при фиксированном размере кадра составит не менее

$$\Delta x \geq \frac{h\delta^2 t_0^2}{4L^3 M m \Delta t}.$$

Наконец, если эту неопределенность регистрации ступени приравнять половине окна фильтрации изображения $\Delta x = sL/(2m)$, процесс роста грани кристалла может быть адекватно описанным при размере кадра не менее

$$L_0 \geq \left(\frac{h\delta^2 t_0^2}{2sM \Delta t} \right)^{1/4}. \quad (3)$$

Первым обстоятельством в приведенных выше оценках, способным вызвать возражения, является ансамбль строительных частиц, присоединившихся к поверхности грани в поле единичной ячейки регистрации. При этом его трудно при-

Таблица 1. Размер кадра АСМ с учетом данных по экспериментам с диоксидином

$2M$, кг	t_0 , с	δ , м	Δt , с	s	X , м
8×10^{-25}	270	8.0×10^{-10}	0.025	12	0.24×10^{-6}

нять за самостоятельную частицу, поскольку он составлен из множества молекул, гипотетически обладавших свободой перемещения в пространстве раствора до момента присоединения к поверхности кристалла. Модуль импульса такого неупорядоченного ансамбля молекул статистически близок к нулю. Но, поскольку задачей является оценка минимальной неопределенности локализации наблюдаемого события (перемещения ступени в ячейку в момент измерения), можно воспользоваться представлением об ансамбле молекул как компактном пакете, движущимся в заданном направлении (максимальный случай импульса) и обладающим свойствами частицы. Заметим, что истинное значение импульса не является целью измерений и в силу принципа дополненности им можно пренебречь для увеличения точности измерения координаты.

Второе обстоятельство связано с адсорбцией примесей на свободных связях атомов, завершающих релаксационные процессы на участке десорбции. Согласно флуктуационной модели основную часть времени примеси покрывают поверхность кристалла, и зонд находится в электростатическом взаимодействии с такой квазиравновесной поверхностью, поэтому в отсутствие роста мономолекулярный слой примесей (в рамках теории Ленгмюра) можно не учитывать. Однако при релаксации флуктуации свободной энергии и росте грани вторичная адсорбция атомов примеси является неотъемлемой частью явления. В таком случае число молекул, присоединившихся к поверхности в ячейке, удваивается. Иными словами, под параметром массы в выражении (3) следует понимать сумму масс строительных молекул и молекул примеси, завершающих релаксационный процесс. Для особо чистых систем кристаллизации можно использовать удвоенное значение массы молекулы, считая, что молекула, присоединившаяся не комплементарно к центру адсорбции, может быть расценена как примесь.

В результате размер кадра АСМ с учетом данных по экспериментам с диоксидином (табл. 1) должен превышать 2.8 мкм, что вполне согласуется с приведенной выше оценкой (5 мкм), полученной из макроскопических соображений.

Искомой неизвестной величиной является не размер минимального окна изображения L_0 , примерное значение которого легко установить из опыта, а среднее значение интервала между флук-

туациями Δt в точке на поверхности растущей грани диоксида (0.025 с). Время релаксации флуктуации, согласно принципу локального равновесия, принимает по крайней мере на порядок меньшее значение — 2.5 мс.

Заметим, что длина волны де Бройля для направленного движения пакета молекул, формирующих ступень в минимальной ячейке изображения в момент измерений кинетики роста, легко вычисляется

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{hm\delta^2 t_0}{2L_0^3 M}$$

и для диоксида составляет 1.6 мкм. Полученная величина также подчеркивает эффект дelokализации измеряемого объекта (пакета молекул) в ходе прецизионных АСМ-измерений и подтверждает наличие эффекта предельного увеличения.

Несмотря на то что для исследования кинетики роста кристалла как необратимого макроскопического феномена используется время, элементарный интервал которого составляет для обсуждаемого процесса порядка одной минуты [10], в расчетах неопределенностей (3) используется общепринятое физическое время, имеющее свойство обратимости. В этом факте не содержится противоречия, поскольку неопределенность координаты зарегистрированной ступени не используется непосредственно в расчетах кинетики роста кристалла, а эффект предельного увеличения в атомно-силовой микроскопии, ограничивающий более детальные исследования поверхности, не влияет на расчеты кинетики процесса согласно флуктуационной теории роста [10].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

При термодинамическом равновесии кристалла с раствором в ходе релаксации флуктуации свободной энергии вероятность присоединения строительной молекулы к излому элементарной ступени равна вероятности отрыва. Поэтому после акта десорбции при феноменологической интерпретации процессов можно обсуждать только вторичную адсорбцию молекул примеси. Поскольку структура поверхности, основное время покрытой адсорбатом, является равновесной [13, 10], других изменений на грани не происходит. В данной обстановке при той же температуре системы, при которой перед этим происходил рост, величина импульса пакета молекул адсорбата вдвое меньше, а критический размер окна АСМ согласно (3) увеличится только на 20%. Поэтому непрерывный переход от роста к термодинамическому равновесию не приведет к заметному изменению условий наблюдения поверхности кристалла.

Однако в случае извлечения кристалла из кристаллообразующего раствора его поверхность очищается от растворителя и растворенного компонента. Формируется новая термодинамическая система, быстро приходящая к равновесию, и молекулы адсорбата будут поставлять газовая фаза. Кроме изменения размеров присоединяющихся молекул примеси изменится закон распределения размера области воздействия флуктуаций свободной энергии на грань кристалла. В газовой среде они будут оказывать иное влияние на поверхность кристалла, и, что особенно важно, время релаксации флуктуации при отсутствии конкуренции со стороны строительных частиц значительно уменьшится. Все это создает условия для более точных наблюдений поверхности при больших увеличениях. Тем не менее фактор десорбции—адсорбции примесей на поверхности грани кристалла при наблюдении ее в условиях земной атмосферы остается принципиально неустранимым, как и эффект предельного увеличения в АСМ, реализующийся уже на меньших масштабах.

В вакууме флуктуации свободной энергии меняют свою природу и проявляются в характере физического взаимодействия зонда с поверхностью кристалла. Эти явления трактуются как шумы измерительной системы, также ограничивающие возможности регистрации объектов нанометрового размера [12].

ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩИЕ АСМ-НАБЛЮДЕНИЯ РОСТА КАЛЬЦИТА

Рассмотрим результаты эксперимента по АСМ-наблюдению роста грани основного ромбоэдра кальцита (в обозначениях морфологической гексагональной ячейки Браве — грань $(10\bar{1}1)$) при нормальных условиях, представленные в докладе японских исследователей из университета г. Каназава [14] на симпозиуме ACSIN-12 & ICSPM21.

Исследователи добились впечатляющих технических результатов. Размер кадра изображения растущей грани кристалла составляет 10×5 нм, а время съемки — 2 с. В ходе выступления на конференции был продемонстрирован смонтированный фильм, а в тезисах приведены четыре кадра этого фильма, где зафиксировано последовательное положение элементарной ступени через интервал в 10 с. Заметно, что тангенциальная скорость роста ступени флуктуирует, но в среднем составляет 0.1 нм/с. Заявленное разрешение кадра составляет 512×256 пикселей, а время регистрации сигнала условно в пределах одного пикселя в режиме частотной модуляции не превышает 10^{-5} с. Такой период времени близок к длительности релаксационных событий на грани кристалла, растущего при нормальных условиях

эксперимента [10]. Согласно положениям флуктуационной модели можно утверждать, что при нахождении зонда в области активной ступени роста значительная часть измерений будет представлять случайный шум. Поэтому вполне ожидаемо, что в результате выполнения пространственной фильтрации на сформированном изображении грани ступень оказывается размытой в виде темной полосы шириной 1 нм [14], даже не смотря на то, что техническое разрешение АСМ-прибора составляет 0.02 нм. В эту полосу укладывается не менее двух элементарных ячеек кальцита в проекции на грань спайного ромбоэдра. Заметим также, что при синтезе изображения на приведенных кадрах проявляется случайная муаровая сетка с периодом от 0.3 до 1 нм, не связанная с периодичностью кристаллической структуры кальцита.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПОСЛОЙНОГО РОСТА КРИСТАЛЛА МЕТОДОМ ЕТЕМ

Метод просвечивающей/сканирующей электронной микроскопии в газовой среде (ЕТЕМ) был использован для наблюдения в режиме сканирования послойного роста игольчатых кристаллов GaAs диаметром ~ 25 нм методом ПЖК (пар—жидкость—кристалл) [15, 16]. Катализатором служила капля расплавленного золота. Условия эксперимента допускали политипные переходы структуры нарастающего вещества (структуры сфалерита и вюрцита).

Как известно, для электронного микроскопа справедлив дифракционный критерий Аббе. Разрешение прибора, определяемое длиной волны де Бройля электрона, связано с ускоряющим напряжением простой формулой $\lambda(\text{нм}) = 1.225/\sqrt{U(\text{В})}$. Поэтому задаваемое разрешение микроскопа $\lambda = 0.05$ нм в вакууме требует ускоряющего напряжения 2.4 кВ. Однако для просвечивания газовой среды в реакционной камере прибора ЕТЕМ (давление газа ~ 100 Па) используется напряжение до 300 кВ. Таким образом, энергия электрона, который взаимодействует со строительными частицами — атомами галлия или мышьяка, встраивающимися в структуру кристалла, достигает 5×10^{-14} Дж.

Заметим, что температуры капли катализатора и плавления арсенида галлия составляют соответственно 1337, 1511 К. Поэтому рост кристалла GaAs возможен только при интенсивном отводе тепла и заряда из зоны кристаллизации и наблюдения. Если возгонка атомов галлия и мышьяка в вакууме возможна при температурах > 900 К, то энергия связи поверхностных атомов по порядку величины составляет $kT = 10^{-19}$ Дж. Можно предположить множество вариантов результатов

столкновения высокоэнергетического электрона со строительной частицей. Чем больше состояний возбужденной строительной частицы входит в квантовую суперпозицию многочастичных взаимодействий с атомами кристалла, тем меньше вероятность встраивания ее в структуру. Важным фактором служит кулоновское отталкивание между возбужденной частицей и кристаллом.

Процедуре визуализации ребра игольчатого кристалла с заявленным разрешением 0.054 нм/пиксель посвящена значительная техническая часть работы [16]. Были использованы алгоритмы сегментации изображения, поиска краев, сглаживания по Гауссу и преобразования Хафа, представляющего дискретный аналог преобразования Радона, который, в свою очередь, является методом фурье-синтеза изображения. В процессе обработки использовался, в том числе, ручной подбор параметров алгоритмов синтеза для отдельных кадров. В результате были созданы весьма впечатляющие фильмы о росте игольчатых кристаллов арсенида галлия [16]. Однако в них нерегистрируемая в момент встраивания строительных частиц ступень роста оказывается всегда закономерно размытой на область от 1 до 5 нм (от 2 до 10 элементарных ячеек арсенида галлия).

Таким образом, естественный предел увеличения характерен и для наблюдения *in situ* роста кристалла в высокоразрешающем электронном микроскопе, который очевиден даже без обращения к аргументам флуктуационной теории роста кристалла [9].

В [17, 18] тем же методом ЕТЕМ в режиме сканирования и при последующем синтезе изображения изучался процесс окисления серебра и меди в атмосфере кислорода под воздействием высокоэнергетического электронного пучка. Наблюдался процесс химической реакции между металлом и адсорбированным из окружающего газа кислородом. На металлических кристаллах серебра и меди с плотнейшей гранецентрированной кубической упаковкой атомов формировалось соединение с преимущественно ионной связью и структурой куприта — Ag_2O и Cu_2O . Заметим, что окисление металла существенно отличается от эксперимента по росту арсенида галлия. Окислительный процесс является высокоэнергетическим по сравнению с ростом кристалла. Он лимитирует рост оксидов и обладает малой скоростью. Кислород, вступая в ионную связь с поверхностным атомом, вырывает его из структуры кристалла или внедряется в приповерхностный слой и эпитаксиально образует ионный кристалл.

Понятно, что медленный “квазиравновесный” процесс реакции окисления, происходящий на поверхности хорошо проводящего метал-

ла, можно наблюдать, как справедливо утверждается [17, 18], “поатомарно”. Но “строительная частица” и само явление “встраивания” ее в структуру кристалла также остаются недоступными для непосредственного наблюдения.

ФЕНОМЕН СТРОИТЕЛЬНОЙ ЧАСТИЦЫ

Традиционно целью исследований роста кристалла являются физические закономерности встраивания строительных частиц в кристаллическую структуру. Однако нет ни одного свидетельства регистрации такого “элементарного” процесса и самой строительной частицы [4, 6, 14–18]. Формулировка научной задачи по исследованию кинетики роста кристалла обычно отсылает нас к феноменологическому уровню научного исследования макроскопической динамики топохимических процессов [19], а строительная частица при этом воспринимается как реально существующая, но не регистрируемая непосредственно в опыте единица вещества (атом, молекула, кластер), участвующая в закономерном формировании структуры кристалла. Описанный эффект предельного увеличения ростовых процессов на грани кристалла при зондовой микроскопии дает возможность обсудить феномен строительной частицы с макроскопической точки зрения в рамках флуктуационной модели роста кристалла.

Базовая концепция подразумевает активную конкуренцию строительных частиц с частицами примеси за основные центры адсорбции, представленные изломами элементарных ступеней [10]. Но формирование плоской поверхности грани с сохранением упорядоченной макроструктуры регулярно чередующихся прямолинейных элементарных ступеней в результате такого взаимодействия свидетельствует о разворачивании определенных кооперативных закономерностей встраивания и частиц в структуру кристалла, и адсорбции примесей. Важно отметить, что кинетические коэффициенты этих двух процессов близки по величине [10]. По этой причине феномен строительной частицы можно рассматривать, используя понятие переходного состояния вещества, которое формируется на поверхности растущего кристалла в области десорбции [20–24].

С. Аррениус в классической работе “О скорости реакции инверсии тростникового сахара под действием кислот” [21] предположил существование части вступающего в реакцию вещества в форме активированного комплекса (переходного состояния), оказывающего чаще всего ингибирующее воздействие на кинетику реакции. При некоторых температурах вещества такого типа немного, но при других их количество значительно [21].

Теория переходного состояния (адсорбированного “активированного комплекса”) при топомических реакциях развивается уже более 90 лет и включает в себя статистические квантовые расчеты [21, 22]. В частности, константу скорости образования активированного комплекса k предложено определять выражением [22]:

$$k = \chi(k_B T/h) \exp(-\Delta^\ddagger G/RT), \quad (4)$$

где χ — кинетическая постоянная, $\Delta^\ddagger G$ — энергия Гиббса активированного комплекса в расчете на моль вещества, k_B и h — постоянные Больцмана и Планка. В константе k в явном виде отражены три аспекта: термодинамический (равновесно-статистический), квантовый и кинетический. Заметим, что сам подход, одновременно сочетающий равновесный и неравновесный взгляд на макроявление, обладает известной уязвимостью [21, 24]. В основе константы скорости (4) остается классическое уравнение Аррениуса, исторически предложенное для описания кинетики неравновесного химического процесса, но имеющее тесную связь с каноническим равновесным уравнением Гиббса [20]. Об этом свидетельствует принцип Белла—Эванса—Поляни, не выходящий из рамок теории Аррениуса и констатирующий линейную зависимость между тепловым эффектом реакции и энергией активации процесса [22].

Для уравнения Аррениуса в приближении равновесного распределения Максвелла для идеального газа доказана (с использованием преобразования Лапласа) микроскопическая обратимость, означающая взаимно однозначный переход от макроскопического коэффициента скорости реакции по Аррениусу к микроскопическому сечению реакции [21]. Эта обратимость противоречит описанной выше проблеме времени и справедлива только в слабо неравновесном приближении, в котором время как важная физическая переменная не может использоваться в уравнениях теории в явном виде. На равновесные условия модели столкновений частиц указывают и квантомеханические расчеты сечения реакции, выполненные в приближении независимости функции столкновений от внутренних, равновесных квантовых чисел молекул реагентов [22].

Это противоречие между равновесным подходом к описанию неравновесной химической системы не позволяет в полной мере считать уравнение Аррениуса, как и теорию переходного состояния, строго теоретически обоснованным [20]. Однако идея переходного состояния, согласно которой активированный комплекс, содержащий компоненты среды кристаллизации (строительные частицы и молекулы примеси), должен на макроуровне описываться минимально возмож-

ной энергией Гиббса, обладает определенным рациональным зерном и может помочь объяснить низкие скорости роста кристалла.

Заметим, что во флуктуационной модели [9] фактор адсорбированной примеси основную часть времени роста обеспечивает квазиравновесные условия существования поверхности растущего кристалла и позволяет исключить события атомарного масштаба при обсуждении макроскопической кинетики роста грани. В этом контексте применяемое “квазиравновесное” по форме представления уравнение (4) в модели аррениусовской кинетики топомической реакции присоединения вещества к грани кристалла можно использовать, но следует воспринимать его в масштабах, значительно превышающих интервал времени между флуктуациями свободной энергии. Ингибирующее свойство переходного состояния, обусловленное минимальным значением эффективной энергии Гиббса, может быть одной из причин достижения минимума поверхностной плотности производства энтропии в стационарном процессе химических превращений вещества на растущей грани кристалла.

Согласно постулату Хэммонда [23] в случае экзотермической реакции геометрия химических связей переходного состояния напоминает больше реагент, чем продукт, а при эндотермической реакции — больше продукт, чем исходное вещество. Для кристаллизации характерен первый случай (известным исключением является гелий). Поэтому в рамках постулата Хэммонда вполне допустимо классическое рассмотрение независимых процессов взаимодействия строительных частиц или частиц примеси с изломами элементарных ступеней — центрами адсорбции [10]. Но с другой стороны, между ними в пределах переходного состояния на поверхности грани возможно установление короткоживущих химических связей, о чем свидетельствуют близость кинетических коэффициентов встраивания [10] и сохранение характерного плоского рельефа грани в стационарном процессе роста. Хотя последнее свойство, вероятно, в большей степени обусловлено длительностью периодов равновесной адсорбции примесей на грани кристалла.

ВЫВОДЫ

АСМ является макроскопическим прибором, который, будучи примененным для низкоэнергетических исследований кинетики роста кристалла, демонстрирует свойства, типичные для взаимодействия прибора и объекта, широко обсуждавшиеся на заре квантовых исследований [7]. С развитием локальных и прецизионных наблюдений проблема интерпретации эмпирических

данных будет становиться все более актуальной. Согласно идее Н. Бора атомная и молекулярная упорядоченность в линейном, двумерном или трехмерном объекте способна транслировать квантовые свойства конденсированного вещества на большие интервалы масштаба — такие интервалы, в которых способны размещаться минимальные термодинамические объекты — флуктуации свободной энергии.

Несмотря на то что предельные линейные размеры обсуждаемых областей совпадают, интерпретация явлений может быть различна. Взаимодействие измерительного прибора с активными участками поверхности растущей грани кристалла должно описываться уравнениями классической или квантовой динамики, в которых формально допустима обратимость времени. Но изучение динамики роста кристалла, теория которого развивается в рамках макроскопической феноменологии, базируется на необратимости времени (второе начало термодинамики). В последнем случае, если характерное время низкоэнергетического взаимодействия зонда с локальным участком поверхности грани не превышает среднее время между флуктуациями свободной энергии, приводящими к десорбции примесей и актам присоединения строительного вещества к грани кристалла в результате релаксационных событий, реализуется термодинамический квазиравновесный подход. На уровне отдельных флуктуационных событий можно вводить понятие времени, но использовать его при обсуждении кинетики роста кристалла нет необходимости. Теория неравновесного роста кристалла реализуется на больших временных интервалах с определением элементарного времени стационарного неравновесного процесса [9, 10].

При исследовании неравновесного процесса роста кристалла с помощью низкоэнергетического АСМ флуктуационные процессы могут препятствовать регистрации изображения. Адекватное отображение наблюдаемого рельефа растущей грани возможно только при превышении определенного критического масштаба съемки, связанного с характерным интервалом времени между флуктуациями свободной энергии. Поэтому говорить о наноуровне исследования элементарных процессов роста, даже с помощью низкоэнергетического АСМ, преждевременно. Высокоэнергетическое воздействие электронного пучка оставляет гораздо меньше шансов для наблюдения акта встраивания строительной частицы в структуру растущего кристалла.

С одной стороны, можно расценивать теорию переходного состояния как макроскопическую модель, в малой степени помогающую понять элементарные атомарные процессы, происходя-

щие на неравновесной поверхности кристалла. Но с другой — рост кристалла как макроскопический феномен располагается в той же области масштабов, для которой разработана теория переходного состояния, поэтому подходы и методы теории переходного состояния могут помочь в описании конкретных задач роста кристалла. Важно учитывать, что линейная модель кинетики роста грани [10], как и аррениусовская модель переходного состояния, является только феноменологическим приближением к описанию физики элементарного процесса встраивания вещества в структуру растущего кристалла. А метод атомно-силовой микроскопии, применяемый для исследования роста кристалла *in situ*, по нашему мнению, к сожалению, не позволяет выявить структуру переходного состояния и “увидеть” строительную частицу кристаллизующегося вещества, не говоря уже о высокоэнергетических высоко-разрешающих электронных микроскопах в режиме сканирования, для которых техническая процедура синтеза изображения является еще более острой проблемой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Binnig G., Quate C.F., Gerber Ch. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 930.
2. De Yoreo J.J., Land T.A., Lee J.D. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 23. P. 4462.
3. Yaminsky I.V., Gvozdev N.V., Sil'nikova M.I., Rashkovich L.N. // Crystallography Reports. 2002. V. 47. Suppl. 1. P. S149.
4. Рашкович Л.Н., Петрова Е.В., Шустин О.А., Черневич Т.Г. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 2. С. 377.
5. Piskunova N.N., Rakin V.I. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. e1661.
6. Ковальчук М.В., Толстухина А.Л. // Сб. Физика кристаллизации. К столетию Г.Г. Леммлейна. М.: Физматлит, 2002. С. 317.
7. Бор Н. Атомная физика и человеческое познание. М.: Изд-во иностр. лит. 1961. 151 с.
8. Чернов А.А. // Успехи физ. наук. 1961. Т. 73. Вып. 2. С. 277.
9. Rakin V.I. // Crystallography Reports. 2016. V. 61. № 3. P. 517.
<https://doi.org/10.1134/S1063774516020152>
10. Rakin V.I. // Crystallography Reports. 2022. V. 67. № 7. P. 1259.
<https://doi.org/10.1134/S1063774522070252>
11. Хинчин А.Я. Предельные теоремы для сумм независимых случайных величин. М.; Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1938. 116 с.
12. Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии. Сб. докл. IX междунар. конференции. Минск. 2010. С. 268.

13. *Ландау Л.Д.* // Сборник, посвященный семидесятилетию академика А.Ф. Иоффе. М.: Наука, 1950. С. 44.
14. *Miyata K., Asakawa H., Fukuma T.* // Abstracts ACSIN-12 & ICSPM21, November 4–8. 2013. Tsukuba. Japan. 6pB1-3.
15. *Harmand J.C., Patriarche G., Glas F. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. № 16. P. 166101.
16. *Panciera F., Baraissov Z., Patriarche G. et al.* // Nano Lett. 2020. V. 20. № 3. P. 1669.
17. *Zhang H., Xu T., Zhu Y. et al.* // Nanomaterials. 2021. № 11. P. 1021.
18. *Dong Z., Zhang L., Wang S., Luo L.* // NanoEnergy. 2020. № 70. P. 104527.
19. *Гликин А.Э.* Полимнерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: Изд-во “Журнал “Нева””, 2004. 320 с.
20. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 128 с.
21. *Штиллер В.* Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика: Пер с англ. М.: Мир, 2000. 176 с.
22. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* Основы химической кинетики: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 528 с.
23. *Hammond G.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 334.
24. *Rakin V.I.* // Crystallography Reports. 2022. V. 67. № 2. P. 294.
<https://doi.org/10.1134/S1063774522020122>