

## **ЗВ'ЯЗОК ШВИДКОСТІ РОСТУ КРИСТАЛІВ ІЗ ПОВЕРХНЕВОЮ ЕНЕРГІЄЮ ТВЕРДОГО ТІЛА (ОГЛЯД РОБІТ Ю.В. ВУЛЬФА)**

Дано аналіз наукових праць видатного кристалографа Ю.Вульфа, насамперед його докторської дисертації "До питання про швидкість росту і розчинення кристалічних граней". Теоретично виведений закон про те, що швидкості росту граней кристала пропорційні питомим енергіям цих граней (закон Вульфа), дістав експериментальне підтвердження і важливий як для кристалографії, так і для квантової фізики.

This is considered the scientific works of eminent crystallographer G.Wulff, first of all his dissertation "To the problem of the growth and dissolution rate of crystal faces", where is stated the law according to which the crystal growth rates are proportional to the energies of these faces (Wulff's law). Theoretically determined law was confirmed on the experimental way and is important for the crystallography, also for the quantum physics.

Кристалографія, наука про кристали, була спочатку дуже вузькою галуззю знання. Зміст її становило вивчення форм кристалів з точки зору геометричного вчення про симетрію; коло інтересів цієї дисципліни було дуже обмежене, і сама вона відіграла переважно підсобну роль при вивченні мінералогії. Тепер стало відомим, що кристалічний стан є нормальним станом твердої речовини, і встановлено тісний зв'язок правильної багатогранної форми кристала з внутрішньою будовою речовини, який зумовлює і цілий ряд своєрідних фізичних властивостей кристалічних тіл. У зв'язку з цим розширились інтереси кристалографії, яка перетворилась у кристалофізику — науку про фізичні властивості твердої речовини і про причини цих властивостей, закладені у внутрішній будові твердих тіл. З вузької і допоміжної дисципліни наука про кристали виросла у широку самостійну галузь фізичного знання. Одним з піонерів нової науки був видатний кристалограф Юрій Вікторович Вульф (народився у м. Чернігові). Це була людина з дуже широкими науковими інтересами. Йому належить близько 70 наукових праць за найрізноманітнішою тематикою. Розглянемо тут лише найважливіші, які внесли нові ідеї в науку.

Найважливіші заслуги Вульфа полягають у відкритті ним фізичного закону росту кристалів, закону відбиття рентгенівського випромінювання і в дуже цікавих працях з оптичних властивос-

тей кристалів. Крім цих праць фізичного характеру, Вульфу належать значні дослідження з геометричної форми кристалів: загальний висновок законів симетрії, побудова кристалів з елементарних многогранників, винайдення стереографічної сітки та цілий ряд інших праць.

З наукових праць Вульфа розглянемо насамперед його докторську дисертацію "До питання про швидкості росту і розчинення кристалічних граней". Щоб з'ясувати значення цієї праці, треба попередньо торкнутися загального питання про поверхневу енергію тіл.

Наявність поверхневої енергії у рідин виявляється існуванням у них поверхневого натягу, внаслідок якого рідина намагається набрати такої форми, при якій величина її поверхні при даних умовах найменша. Величина поверхневої енергії рідини пропорційна її поверхні, найменшій поверхні відповідає і найменше значення поверхневої енергії; тому при відсутності зовнішнього впливу умовою рівноваги рідини є найменша величина її поверхневої енергії. Якщо рідина оточена з усіх сторін іншою рідиною однакової густини, яка не змішується з нею, як у відомому досліді бельгійського фізика Плато, то вона набирає форми кулястої краплі. У цьому випадку дія сили ваги на рідину зрівноважується підій-мальною силою навколишньої рідини, і форма рівноваги визначається виключно умовою мінімуму поверхневої енергії. Симе-

трична куляста форма краплі при цьому вказує на те, що на кожній одиниці поверхні рідини поверхнева енергія однакова, або, як кажуть, однакова її "питома" поверхнева енергія.

Тверді тіла також мають поверхневу енергію, яка виявляється хоч би тим, що тверде тіло намагається розтягнути по своїй поверхні краплю рідини (явище змочування). Але якщо формою рівноваги рідини є крапля, то формою рівноваги твердого тіла є кристал. Кристалічна речовина відрізняється від рідини наявністю у ній анізотропії (властивості кристалічної речовини різні у різних напрямках). У зв'язку з анізотропією питома поверхнева енергія кристала неоднакова на різних його гранях.

На цю останню обставину вказав уперше французький фізик Кюрі, який згодом став відомий своїми роботами з радіоактивності. Гіббс в Америці і Кюрі встановили принцип, за яким кристал, що перебуває у рівновазі з своїм маточним розчином (або розплавом), повинен мати найменшу поверхневу енергію, подібно до краплі рідини. Але оскільки питома поверхнева енергія на різних ділянках поверхні кристала не однакова, то формою рівноваги може бути вже не куля, а багатогранник. При цьому умова найменшої поверхневої енергії вимагає, щоб у цьому багатограннику мали найбільшу величину ті грані, які мають найменшу питому енергію, і навпаки, грані з великою питомою енергією повинні бути малі або зникнути, якщо вони випадково утворилися.

Проте правильна форма рівноваги кристала так само, як і у рідини, може утворюватися тільки тоді, коли немає зовнішніх впливів, зокрема, коли немає впливу ваги. Сила ваги, зрозуміло, не може безпосередньо змінити форму кристала, а проте вона дуже впливає на форму кристала під час його росту, що й виявив уперше у 1895 р. Вульф.

Коли кристал росте з розчину, то найближча частина розчину, що прилягає до кристала, віддає розчинену речовину підрастаючому кристалу, стає внаслідок цього легшою від навколишнього густішого розчину і піднімається над кристалом вертикальним потоком. Замість розчину, що відходить, до кристала притікають нові порції густішого розчину, з різних сторін неоднаково, найменше зверху. Такі "концентраційні" потоки Вульфа вдалося сфотографувати. Вони зумовлені дією ваги і створюють неоднакові умови для росту кристала у різних напрямках. У випадку, коли

кристал росте не з розчину, а з розплаву, утворюються такі самі потоки, але з іншої причини: процес кристалізації супроводиться виділенням теплоти, внаслідок чого нагріта рідина як легша утворює вертикальний потік над кристалом, а на її місце притікає з різних сторін холодніша рідина.

Щоб усунути вплив концентраційних потоків на підрастаючий кристал, Вульф побудував винайдений ним обертовий кристалізатор: посудина з розчином обертається навколо горизонтальної осі разом із закріпленим на її осі кристалом; внаслідок цього через кожні півоберту верхня і нижня сторони кристала міняються місцями, і переважний вплив концентраційних потоків на яку-небудь сторону кристала усувається. Цей прийом дав змогу Вульфу добитися правильної рівноважної форми кристалів і є аналогічним дослідів Плато для рідин.

Далі цей метод розвинув учень Ю.В. Вульфа А.В. Шубніков, який дістав великі прозорі кристали бездоганно правильної форми.

Виходячи з принципу Гіббса-Кюрі, Вульф прийшов теоретичним шляхом до такого висновку: у рівноважному кристалі питомі поверхневі енергії різних граней повинні бути пропорційними відстаням цих граней від "центра росту" кристала, тобто від центра, з якого кристал почав рости; але очевидно, що ці відстані пропорційні тим швидкостям, з якими різні грані переміщуються, коли кристал росте у напрямі, перпендикулярному до їх площини. Звідси Вульф вивів такий закон: швидкості росту граней кристала пропорційні питомим поверхневим енергіям цих граней.

Отже, закон Вульфа дає змогу знаходити відносні величини поверхневої енергії граней кристала, вимірюючи відстані цих граней у правильно утвореному кристалі від центра росту або, що те саме, вимірюючи половини відстаней між паралельними гранями. За думкою, висловленою кристалографом Зонке, поверхнева енергія граней тим менша, чим більша їх "ретикулярна густина", тобто чим ближчі один до одного атоми, що розташовуються у площині цієї грані, через те, згідно з принципом Гіббса-Кюрі, грані з більшою ретикулярною густиною повинні зустрічатися у кристалі частіше.

Вульф провів ряд дослідів для безпосереднього вимірювання швидкостей росту кристалічних граней. Для цього він примушував кри-

талізуватися так звану моровську сіль, тобто подвійну сірчаноокислу сіль заліза і амонію, на поверхні вже готових кристалів такої ж солі, але до складу якої замість заліза входить цинк, причому обидві солі мають однакову кристалічну форму. Перша сіль голубуватого кольору, друга – безколірна, внаслідок кристалізації безколірні кристали вкриваються кіркою забарвленої моровської солі. Добуті кристали розпилювали, потім вимірювали товщину зрослої кірки у напрямках, перпендикулярних до різних граней кристала. Так Вульф виявив з допомогою досліду різну швидкість росту різних граней і знайшов відповідність з їх ретикулярною густиною, а звідси з їх відносною поверхневою енергією, як цього вимагала його теорія. Отже, закон Вульфа дістав експериментальне підтвердження. Цікаве те, що поверхнева енергія граней залежить не тільки від властивостей кристала, а й від властивостей маточного розчину, зокрема, від наявності у ньому тих чи інших домішок. Цим пояснюється той факт, що наявність домішок у розчині може змінити форму кристала, змінюючи відносну швидкість росту різних граней. Закон Вульфа, що пов'язує швидкість росту граней кристала з їх поверхневою енергією, є одним з найважливіших законів кристалографії.

Ідеї, викладені Вульфом у своїх роботах, мають відгук не лише у кристалографії, а й у квантовій фізиці при вивченні енергетичних зон у кристалах.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вульф Ю.В. К вопросу о скоростях роста и растворения граней. В 9 т. - Варшава, 1895. Т.7-9, 1896. Т.1-2. - С.1-120.
2. Нариси з історії фізики в Росії / Під ред. А.К. Тімірязєва. - Київ: Радянська школа, 1951.