

О возможности применения модели Кана–Хилларда к описанию процесса электроосаждения наноструктур

С. А. Баранов^{a,b,c}

^aИнститут прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, e-mail: baranov@phys.asm.md

^bПриднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, e-mail: sabaranov07@mail.ru

^cDépartement de Génie Physique, École Polytechnique de Montréal,
C.P. 6079, succ. Centre-ville, Montréal H3C 3A7, (Québec) Canada

Исследована возможность применения теории Кана–Хилларда при описании процесса электроосаждения наноструктур. Найдено соответствие между микроскопическими параметрами, входящими в расчетные формулы, и экспериментальными кинетическими коэффициентами. Полученные теоретические результаты могут объяснять выбор параметров электрохимического осаждения.

Ключевые слова: электрохимия, нуклеация наночастиц, фазовые переходы.

УДК 538:539:541.124/128:548.9

ВВЕДЕНИЕ

В недавних исследованиях (см., например, [1]) по электрохимическому осаждению сплавов, содержащих Со и W, было показано, что при формировании гальванических покрытий, состоящих из наноструктур, определяющую роль в процессах получения их элементов (наночастиц – НЧ) играет нуклеация или зародышеобразование. Отметим сразу, что, хотя кинетический процесс зародышеобразования всегда достаточно сложен (см. например, [2, 3]), само изучение тенденции формирования подобных структур из НЧ в первую очередь может зависеть от правильной модели расчета термодинамических функций.

Цель данной работы – обсуждение возможности оценки размеров НЧ из нахождения функциональной связи термодинамических параметров, что, на наш взгляд, представляет первостепенный интерес в разработке теории процессов, в частности в электрохимии, связанных с нанонуклеацией. Под нанонуклеацией в широком смысле можно понимать как процесс электроосаждения НЧ, так и травление нанодотов (нанотверстий).

Приведем поясняющие оценки из [1], позволяющие, в частности, судить и об актуальности данного теоретического исследования. В [1] для объяснения получения нанокристаллических покрытий из интерметаллида по составу близкому к Co_3W , применяется модель, используемая в теории Кана, Хилларда и Хиллерта (КХХ) [4–10]. Согласно этой модели, размеры выделяемых нанообразований (НЧ, или флуктуаций концентрации, которые соответствуют размерам НЧ) оцениваются по формуле, которая получена в

теории КХХ и имеет вид (обозначения взяты из [1]):

$$\lambda \approx 4\pi \left(\frac{K}{G_{xx}} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где λ – «длина волны», соответствующая размерам НЧ и оцениваемая как $\sim (6 \div 10) \cdot 10^{-9}$ м. С размером величины λ связаны макроскопические свойства покрытия, например такие, как его микротвердость (в известной трактовке соотношений типа Холла – Петча).

Параметр K можно обозначать как градиент энергии композиционного терма (ниже поясним подробнее), определяемый величиной $\sim (10^{-8} \div 10^{-10})$ Дж/м; а G_{xx} – удельная энергия, связанная с изменением химического потенциала при выделении фазы НЧ. Согласно [1], данная величина имеет сильную зависимость от отношения концентраций Со к W в покрытии. Эта удельная энергия может изменяться в широких пределах, например $\sim (1 \div 10) \cdot 10^9$ Дж/м³. Согласно [1], изменение размера НЧ может быть связано, например, с изменением параметра G_{xx} , который для объяснения экспериментальных данных должен существенно изменяться. Последнее утверждение является одним из выводов [1].

Далее в [1] показано, что при определенной концентрации W в осажденном слое размеры НЧ резко уменьшаются, что должно соответствовать формуле (1). При этом величина G_{xx} должна изменяться не меньше, чем на порядок.

Следует подробнее остановиться на оценках параметров, входящих в формулу (1). Так, например, для оценки K можно использовать следующие соображения: феноменологический

параметр удельной поверхностной энергии σ_{in} , имеющий порядок

$$\sigma_{in} \sim (0,1 \div 1) \text{ Дж/м}^2, \quad (2)$$

должен умножаться на эффективный размер толщины пленки поверхностного слоя Δ_{in} , для которого можно принять оценку:

$$\Delta_{in} \sim (0,1 \div 1) \cdot 10^{-7} \text{ м}. \quad (3)$$

Таким образом, для оценки величины K предлагается следующая зависимость:

$$K \sim \Delta_{in} \sigma_{in}. \quad (4)$$

Как следует из работы [1], для дальнейших оценок принимается $K \sim 10^{-8}$ Дж/м. Если при этом $G_{xx} \sim 10^{10}$ Дж/м³, то размер НЧ (величина λ , согласно (1)) лежит в пределах нанометров, что соответствует экспериментальным данным.

Применяемая в [1] теория в то же время аналогична теории микромагнетизма [11–13], в которой доменная стенка (ДС) с размерами δ (параметр, аналогичный λ) определяется в теории Блоха–Ландау–Лифшица–Деринга (БЛЛД) как:

$$\delta_{LL} \approx (\alpha / A_a)^{1/2}, \quad (5)$$

где $\alpha \sim 10^{-11}$ Дж/м – энергия обменного взаимодействия (то есть величина, которая на порядки меньше K из (1)), а A_a – энергия анизотропии, которая также меньше, чем соответствующая ей величина G_{xx} . В кристаллических магнито жестких материалах энергия анизотропии может иметь порядок $\sim 10^5$ Дж/м³, а в магнитомягких и аморфных – ~ 1 Дж/м³. Несложно оценить порядок размера ДС, что на несколько порядков больше размеров λ (то есть НЧ) и соответствует микронной шкале размеров. За исключением величины (масштаба) численных значений, обе теории оперируют по крайней мере одинаковыми расчетными формулами и, следовательно, одинаковыми математическими моделями.

Таким образом, задачей данного исследования в широком понимании применительно и к следующим работам этого цикла является построение достаточно простых математических моделей для описания явлений нуклеации, причем параметры, входящие в окончательные формулы, должны быть экспериментально доступными. Одним из главных требований к представленной ниже теории будет возможность получить аналитические выражения для размера равновесной наночастицы, что является важным условием для практического прогнозирования свойств покрытий при электроосаждении. Это позволит найти и расширить области применения теорий, а также получить новые результаты.

Для достижения данной цели предлагается такая последовательность представления материала.

1. Определение взаимосвязи более ранних теорий нуклеации с предлагаемой в [1] теорией КХХ [4–10].

2. Рассмотрение примера варианта теории, близкой к теории КХХ, но с учетом случая, когда форма НЧ приближается к цилиндрической.

3. Изучение возможности распространения упрощенного варианта теории, аналогичной теории КХХ, на проблему фазовых переходов в случае, когда формы получаемых НЧ не цилиндрические.

В качестве главного итога работы предполагается определить место каждой из теоретических моделей в задаче изучения электрохимической НЧ, которые возникают в процессе формирования гальванических покрытий, аналогичных случаю, рассмотренному в [1].

В первой части работы будут рассмотрены старые варианты теорий нуклеации в идеологии, предложенной Дж. В. Гиббсом.

Главный упор делается на обобщении результатов этих теорий, причем получены, на наш взгляд, некоторые новые выводы. Главный их смысл: указать связь предыдущих теорий с теорией фазовых переходов Л. Д. Ландау (развитой далее в теорию Гинзбурга – Ландау – Абрикосова (ГЛА)).

В дальнейшем (в следующих статьях) планируется привести результаты оригинальных исследований автора, которые в основном опираются на киральные модели, применяемые в современной статистической физике, теории микромагнетизма и теории элементарных частиц. Это позволит рассмотреть, в частности, только двухмерные модели. Для изучения моделей больших размерностей будет предложен упрощенный вариант теории.

КРАТКАЯ ИСТОРИЯ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И НАПРАВЛЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ

Приведем краткую схему развития теории нуклеации, как она представляется в контексте данной статьи, в следующей упрощенной таблице (не претендующей на полное освещение данной темы).

Это далеко не полная (по цитированию) и достаточно упрощенная схема развития теории нуклеации. Но ряд наиболее интересных (с точки зрения автора) идей теории нуклеации отражен в перечне литературных ссылок. В данном случае они ни в коей мере не представляют собой полную библиографию, а указывают на тенденцию

1. Термодинамическая теория нуклеации (ТН)	Теория Дж.В. Гиббса, [14] . Теории М. Фольмера, А. Вебера, Т. Эрдей – Груза, Р. Беккера и В. Деринга [15–18] . Теория Я.И. Френкеля [19].
2. Феноменологическая теория фазовых переходов.	Теория Л.Д. Ландау [11, 20, 21]. Теория Гинзбурга – Ландау (ГЛ): теория Гинзбурга – Ландау – Абрикосова (ГЛА).
3. Кинетические методы расчета времени нуклеации.	Методы А.Н. Колмогорова (В. Джонсона, Р. Мела) и методы Я.Б. Зельдовича [22–26]; методы И.М. Лифшица, В.В. Слезова и С. Вагнера [27].
4. Теория спиноподобного распада применительно к теории нуклеации.	Теория Дж. В. Кана, Д. Дж. Е. Хилларда, М. Хиллerta [4–9]; и развитие теории А.Г. Хачатуряном [10].
5. Статистическая теория нуклеации в случае классической (континуальной) нелинейной двухмерной модели. (Сигма модели Гейзенберга.)	Инстантонная теория, развитая А.А. Белавиным и А.М. Поляковым [28] (а также Г. Ву [29]) и примененная С.А. Барановым и др. [30–33] для нуклеации и теории микромагнетизма.
6. Направления и другие варианты теории нуклеации.	Ф.Ф. Абрагам; К. Биндер; Дж.Д. Гунтон; Дж.С. Лангер; С.Р. Мартин; О. Пенроуз; Т.Л. Хилл; Р. Каишев; Д. Кашиев и др. [34–49].

развития теории (и только с точки зрения автора). По ходу изложения статьи будут ссылки и на другие современные направления теории нуклеации.

Но если провести более грубую классификацию, то все теоретические работы можно было бы разбить на две основные части.

1. Термодинамическая теория, изучающая стадию создания критического равновесного размера зародыша наночастицы (по нашей классификации это в основном пункты 1, 2, 4, 5 и частично б).

2. Кинетическая теория роста новой фазы после создания критического размера (по нашей классификации это 1, 3 и частично б).

Данная работа предполагает изучение лишь первой части: процессов создания частиц критического размера.

Основной результат кинетических теорий заключается в том, что после создания критического размера зародыша рост его замедляется (с разной скоростью в разных теориях). Обычно за это время создаются другие критические зародыши. Поэтому для рассматриваемого здесь электрохимического осаждения представляют интерес именно энергетические соотношения, возникающие при описании первого этапа процесса нуклеации. Процессы коалесценции и все варианты кинетики поглощения более мелких зародышей более крупными рассматривать не будем. Считаем, что в рассматриваемой экспериментальной ситуации [1] все определяется в области Δr (рис. 1), где создается НЧ.

Развитие квазипериодической концентрационной неустойчивости, как показал Хачатурян [10], может, конечно, подавляться. (Данное утверждение позже подтверждено и расчетами Биндера [36, 37].)

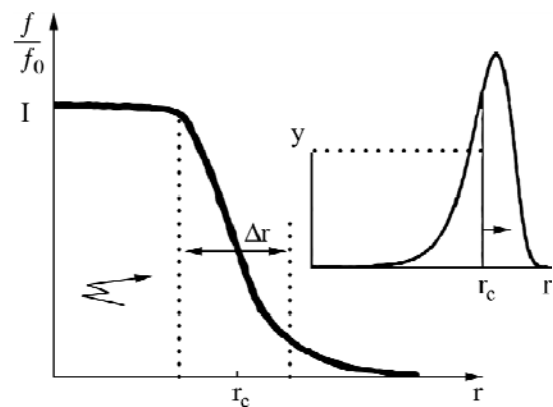


Рис. 1. Качественный вид относительных изменений функции распределения (приведенных к равновесной функции распределения) в зависимости от размера НЧ, где r_c – наиболее вероятные значения радиуса НЧ (соответствующие величине λ из (1) [1–3]).

На вставке в правом верхнем углу представлена схема изменения радиусов созданных наночастиц в зависимости от количества всех НЧ (по оси y) в пространстве их радиуса r (с максимумом вблизи r_c). Частицы, не достигшие размеров r_c либо его достигают, либо аннигилируют. Частицы, большие, чем r_c , не представляют интереса, так как в избытке появляются частицы с размерами r_c .

В настоящей работе не будем акцентировать внимание на вопросах доказательства возможности квазипериодичности выделений НЧ, хотя они имеют часто принципиальное значение. Рассмотрим зависимость размеров НЧ от термодинамических параметров (вопросы квазипериодичности необходимо рассмотреть отдельно, так как они требуют развития более сложных моделей).

Формирование нанокристаллических структур часто определяется кинетикой нуклеации, в которую термодинамика процесса нуклеации входит только как элементарный фрагмент. Но для процесса нуклеации, который назовем далее стационарным, можно упростить рассмотрение. В этом случае, если могут быть созданы наиве-

роятные размеры НЧ, определяемые из простых термодинамических соотношений, кинетику нуклеации можно рассмотреть как цепную последовательность процессов. Сначала флуктуационно образуется зародыш НЧ. Этот зародыш обычно и вырастает до равновесных размеров r_c . Перевалив через так называемый равновесный энергетический барьер, он может продолжить рост (который описывается цепочкой Марковских процессов или упрощенно уравнением Френкеля–Зельдовича [2, 3, 22–24]), но этот рост будет замедленным по скорости. Для описания кинетики в простейшем случае может быть использовано и уравнение типа Эйнштейна–Фоккера–Планка [23].

Как известно, в электрохимии часто имеет место так называемый процесс стационарной нуклеации [1–3]. Модельно он заканчивается на этапе создания НЧ с размерами $r \sim r_c$. Размеры НЧ и их связь с энергетическими параметрами можно получить, основываясь на квазиравновесной термодинамике. Далее все сводится к следующим полукачественным рассуждениям [19], согласно которым безразмерная скорость стационарного потока образования наиболее вероятных зародышей определится как:

$$J \sim \exp\{-\Delta E_c / kT\}, \quad (6)$$

где ΔE_c – энергия активации образования равновесного зародыша. Данная энергия активации определена по размерности величиной [Дж], отнесенной к одной элементарной частице (или степени свободы). Тогда безразмерный параметр

$$G = \Delta E_c / kT \quad (7)$$

называется числом Гиббса и характеризует, в частности, скорость процесса равновесной нуклеации.

В формуле (6) опущен предэкспоненциальный множитель, содержащий и так называемый множитель Зельдовича, и комбинацию других констант [2, 3, 14–19, 22, 23], а также возможную энтропийную часть. Все предэкспоненциальные кинетические коэффициенты, несомненно, важны, и их расчету посвящено немало исследований. Но при анализе экспериментальной ситуации всегда можно и должно выделить именно данную экспоненциальную часть процесса, связанную с важной физической величиной – энергией активации.

В представленной работе решение задачи будет сводиться к вычислению величины изменения свободной энергии, необходимой для образования НЧ, которая фактически (с точностью до констант) соответствует энергии активации и фигурирует в (6) и (7). Дело в том, что представленное определение энергии активации

не однозначно. Поэтому в дальнейшем часто вместо энергии активации ΔE_c мы будем говорить об изменении свободной энергии системы $\Delta G_c(N)$ (которая будет связана с определенной физической моделью), необходимой для образования НЧ размера r_c , заданной в абстрактном многомерном (то есть в 2, 3...N-мерном) пространстве.

Таким образом, обозначен круг рассматриваемых вопросов, в которые входят и оценка наиболее вероятного радиуса НЧ – r_c , и оценка энергии активации ΔE_c (или изменение свободной энергии системы $\Delta G_c(N)$ в зависимости от термодинамических параметров, определяемых или вычисляемых для данной конкретной системы). Рассмотрение начнем с традиционной теории Гиббса. Покажем, что она не противоречит теории КХХ и, следовательно, теории ГЛА.

РАЗВИТИЕ НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ В РАМКАХ ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ ГИББСА

Исторически классический подход к проблеме нуклеации принадлежит в равной мере ряду исследователей, живших порой в разное время и исследовавших разные термодинамические и кинетические процессы. Несомненно, что основополагающие идеи были заложены Гиббсом (см., например, [14]). Затем Фольмер, Беккер, Деринг, Френкель в разной степени развили эти идеи [15–19]. Можно было бы продолжить список ученых, связанных с классической теорией нуклеации, поэтому обозначим эту теорию как классическую теорию нуклеации (КТН). Ниже обобщим КТН на абстрактное многомерное пространство, считая его топологической проекцией при учете координационных сфер, следующих за первой. Одновременно покажем, что КТН и теория КХХ по крайней мере не противоречат друг другу на предельно простых примерах. Напомним, что в случае трехмерного пространства при образовании сферического зародыша радиуса r_N (так называемая капельная модель, которая ниже и будет рассмотрена) изменение свободной энергии Гиббса G_N ($N=3$) состоит из разности двух энергий: положительной поверхностной G_{3P} и отрицательной (понижающей потенциальный барьер для образования НЧ) объемной G_{3V} [14–19]:

$$G_3 = G_{3P} - G_{3V} = 4\pi r^2 \gamma_3 - (4/3)\pi r^3 \mu_3, \quad (8)$$

где γ_3 – поверхностная энергия, определяемая поверхностным натяжением, которое обычно изменяется в пределах $\sim (0,1 \div 1)$ Дж/м². Величина μ_3 – «выигрыш» в разности химпотенциала, возникающий при нуклеации (измеряется в Дж/м³).

Приравнивая производную от G_3 (по переменной r) к нулю, найдем величину r_{3c} :

$$r_{3c} = k_3 \gamma_3 / \mu_3, \quad (9)$$

где для нашего случая $k_{N=3} = 2$.

Подстановка r_{3c} из (9) в (8) позволяет вычислить зависимость энергии активации от γ_3 и μ_3 [14–19]:

$$\Delta G_3 = (16\pi/3) (\gamma_3^3 / \mu_3^2). \quad (10)$$

Именно приведенная здесь величина и играет роль энергетического барьера (см. рис. 2) в КТН. Заметим, что ΔG_3 определяется как одна треть от поверхностной энергии G_{p3} [2, 3, 14–19]:

$$\Delta G_3 = G_{p3} / 3, \quad (11)$$

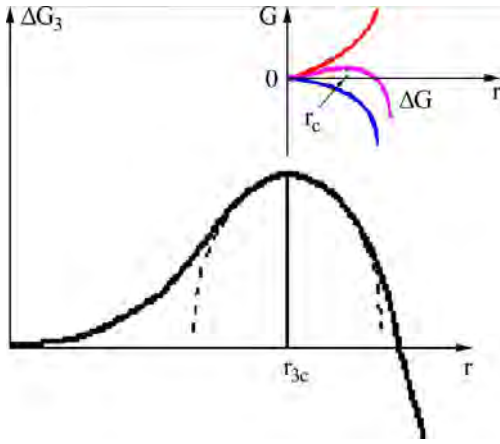


Рис. 2. Схематический вид энергетического барьера в области образования наночастицы для трехмерной теории. В случае двухмерной теории данная схема также справедлива. Пунктиром обозначена квадратичная зависимость для барьера ΔG_2 (которая точна для гомогенной двухмерной нуклеации [3]). На вставке в правом верхнем углу в схематическом виде представлены поверхностная (возрастающая) и объемная (убывающая) энергии, приводящие к созданию данного энергетического барьера ΔG (указанная схема верна для любой размерности пространства).

Таким образом, в КТН достаточно знать величину поверхностной энергии G_p и определить, какая ее часть создает ΔG (ниже покажем, что в многомерной модели КТН это сводится к множителю, который связан с размерностью геометрии модели). Если НЧ образуется не в виде шара, а в виде ограненного кристалла, это можно учесть в рамках капельной модели, введя известные множители Θ в (10) или (11) (см., например, [3]). Также рассматривается трехмерная нуклеация на подложке, когда объем и поверхность наночастицы начинают зависеть от единого параметра — краевого угла смачивания. В этом случае в (11) достаточно ввести множитель Φ (см., например, [3]). Доказано [3, 41–45], что комбинация данных сомножителей позволяет учесть все подобные случаи нуклеации (ниже уточним и другие случаи).

Рассмотрим для примера и двухмерный случай, когда поверхностная энергия задана на окружности (она определяется уже величиной γ_2 с размерностью Дж/м), а «выигрыш» химпотенциала μ_2 с размерностью Дж/м². Получить данные величины из величин, используемых в случае трехмерной нуклеации, позволяет, например, формальное умножение на эффективную толщину образуемой пленки. Отметим также, что случай двухмерной нуклеации часто происходит как гетерогенная нуклеация на поверхности [3, 41–47], что обязывает вводить коррекцию, в частности в энергию поверхностного натяжения. Но не будем усложнять обозначения (подробнее см., например, [3, 41–47]), и тогда для двухмерной свободной энергии G_2 получим, аналогично предыдущему, следующие формулы:

$$\begin{aligned} G_2 &= 2\pi r \gamma_2 - \pi r^2 \mu_2; \\ r_{2c} &= k_2 \gamma_2 / \mu_2, \text{ где } k_2 = 1; \text{ и} \\ \Delta G_2 &= G_{2p} / 2 = \pi (\gamma_2^2 / \mu_2). \end{aligned} \quad (12)$$

Обобщенный результат можно получить, введя понятие многомерной системы. Для этого по аналогии можно привести соответствующие формулы (см. ниже) и определить феноменологические параметры, а именно γ_n — удельная поверхностная энергия (связанная также с поверхностным натяжением) и удельное изменение внутренней энергии μ_n . Данные величины необходимо доопределить в связи с изменением размерности пространства. Не вдаваясь в подробности, приведем результат, а именно: как зависит r_{nc} и ΔG_n от введенной нами размерности пространства. Радиус наночастицы (когда многомерная энергия Гиббса имеет экстремум) определяется как:

$$\begin{aligned} r_{nc} &= (n-1) (\gamma_n / \mu_n), \\ k_n &= (n-1), \end{aligned} \quad (13)$$

а энергетический барьер —

$$\Delta G_n = G_{np} / n, \quad (14)$$

где G_{np} по физическому смыслу определяется как поверхностная энергия и

$$G_{np} \sim (\gamma_n)^n / (\mu_n)^{n-1}.$$

Спинодальный распад, как известно [22], является почти безактивационным процессом, что указывает на убывание ΔG_n .

Из полученных формул следует и важный предельный случай. Так при единичной размерности пространства система не может разбиться на конечное число отрезков, соответствующих

новым фазам. Дробление на новые фазы в одномерном случае происходит до бесконечности [22], что соответствует:

$$r_c = 0,$$

так как $k_1 = 0$.

Для выпуклых поверхностей (в капельной модели) можно получить (из общего принципа КТН) обобщенное соотношение для фактора $k(i)$ (здесь пренебрегается функциональной зависимостью γ от координаты r):

$$k(i) \sim \frac{S'(r)r}{V'(r)},$$

что позволяет оценить энергетический барьер ΔG , если известна поверхностная энергия и введенная величина $k(i)$:

$$\Delta G_i \sim G_p / [k(i) + 1].$$

Конкретно для электрохимии можно предположить следующий результат, заключающийся в том, что степень зависимости в ΔG_n от приращения химического потенциала может отличаться от результатов, следующих из формул (8)–(12). Данные величины могут быть, согласно, например [3, 16, 17, 41, 42], соответствующим образом пропорциональны величине катодного перенапряжения η_k . Тогда (в зависимости от размерности системы) может наблюдаться зависимость:

$$\Delta G_n \sim 1/(\mu_n)^{n-1} \sim 1/(\eta_k)^{n-1}, \quad (15)$$

что экспериментально было исследовано для $n = 2, 3$, согласно формулам (8)–(12) (см., например, [3, 17, 41]).

Из (13), (14) вытекают также и другие общие выводы. Так, если ближнее взаимодействие распространяется на следующие за первой координационные сферы, то радиус НЧ стремится к бесконечности, а энергетический барьер, необходимый для создания наночастицы, – к нулю. Эти выводы подтверждают правильность идей, заложенных в основу КТН.

Так как ΔG (см. (14)) определяется поверхностной энергией G_p и величиной геометрического фактора (например, k_i , а также Θ и Φ), то нахождение энергии активации сводится (в рамках теории КТН) к изучению поверхностного натяжения [43–46]. В этой связи приведем пояснение, как получить формальное соответствие между формулами (1)–(5), которые выводятся в теории КХХ (или БЛЛД), и, например, с формулой (9) (или (12)) из КТН. Для этого рассмотрим случай достаточно малых НЧ, когда должна проявляться зависимость поверхностного натяжения от размеров НЧ. (Некоторые подобные зависимости рассмотрены, например, в [43–47], и поэтому подробно эту зависимость анализиро-

вать не будем.) Сделаем самое простое предположение об изменении поверхностного натяжения при уменьшении радиуса НЧ, а именно:

$$\gamma_{eff} \approx \gamma / r_{rel}, \quad (16)$$

где $r_{rel} = r_c / \Delta_{in} > 1$ – введенный безразмерный параметр, а Δ_{in} – размер толщины поверхностного слоя (см. (3)) (если $r_{rel} < 1$ – КТН не применима, но, как отметим далее, сопрягается с теорией КХХ). Тогда формула, аналогичная (8), (12) (без учета фактора размерности пространства k_n), запишется в следующем виде:

$$r_c \approx \gamma_{eff} / \mu \approx \Delta_{in} \gamma / r_c \mu, \quad (17)$$

откуда следует переход к формулам вида (1)–(5) из теории КХХ:

$$r_c^{(KXX)} \approx (\Delta_{in} \gamma / \mu)^{1/2}, \quad (18)$$

что выполняется, как несложно доказать, если:

$$K \rightarrow \Delta_{in} \sigma_{in} \equiv \Delta_{in} \gamma; \quad \mu \rightarrow G_{KXX}. \quad (19)$$

Таким образом, существует формальное соответствие между теорией КХХ и КТН. Предложенное рассмотрение неточно, так как необходимо учитывать также и производную от γ_{eff} при нахождении минимума свободной энергии Гиббса G . Один из вариантов теории рассмотрен в [45]. Для нахождения зависимости поверхностного натяжения от размера частицы было использовано уравнение Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа. Получен результат для равновесного размера НЧ в виде:

$$r_c \sim r_c^{KTH} \left(1 + F(\delta_T / r_c^{KTH}) \right).$$

Объяснить физический смысл данной формулы можно следующим образом. Если частица превышает Δ_{in} , то ее размер соответствует результату КТН. Если частица меньше Δ_{in} , тогда r_c соответствует некоторому параметру δ_T . В [45] показано, что F – аналитическая функция, из которой, разлагая в ряд, можно выделить величину δ_T , соответствующую так называемой длине Толмена. Сравнение с результатом КХХ позволяет нам определить физический смысл данной длины. Эта длина δ_T хорошо соответствует размеру λ или δ_{LL} . Ниже рассмотрим более подробно теории, изначально не использующие выделение поверхностного слоя в НЧ, а в выводах будет решен важный для нас вопрос о соответствии энергии активации в теории КХХ и КТН.

ТЕОРИЯ ЛАНДАУ (ГИНЗБУРГА – ЛАНДАУ–АБРИКОСОВА) И ТЕОРИЯ КАНА – ХИЛЛАРДА – ХИЛЛЕРТА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К НАНОНУКЛЕАЦИИ

Рассмотрим вначале ранний вариант теории Ландау (ТЛ) [20, 21], а затем получим формулы (1)–(5). Первый постулат теории заключен в предположении о возможности разложения сво-

бодной энергии в ряд по некоторой величине, названной параметром порядка. Предполагаемый параметр (с привлечением теории симметрии) должен характеризовать фазовый переход. Как уже отмечалось в [30–32], вариант КТН можно рассматривать как упрощенный вариант ТЛ, где в качестве параметра порядка фигурирует величина:

$$\eta_{TTN}^2 = (r - r_c)^2 / (r_c)^2. \quad (20)$$

Естественно, можно выбирать и другой параметр порядка (см., например, [10, 20–24, 47–49]), но важно показать, что КТН и ТЛ могут быть сведены друг к другу. В соответствии со сказанным выше, из результата предыдущего раздела, применительно к двумерным зародышам для приращения свободной энергии несложно получить (подробнее см. в [3]):

$$\Delta G_2 = 2\pi r_{c_2} \gamma_2 - \pi r_{c_2} \gamma_2 (r - r_{c_2})^2 / (r_{c_2})^2. \quad (21a)$$

Для трехмерных зародышей также получается аналогичное разложение вблизи r_c , но до членов порядка η_L^3 (подробнее см., например, в [3]), которое обычно упрощают:

$$\Delta G_3 \sim A_c (r_{c_3})^2 - A_{1c} (r - r_{c_3})^2 / (r_{c_3})^2, \quad (21b)$$

где $A_c = (4\pi/3)\gamma_3 (r_{c_3})^2$, $A_{1c} = 4\pi\gamma_3 (r_{c_3})^2$.

(Еще раз подчеркнем, что в общем виде для трехмерного случая будет и член со степенью $(r - r_{c_3})^3 / (r_{c_3})^3$.) Как уже отмечалось, для двумерных зародышей формула (21a) – точная, если не учитывать усложнения гетерогенной нуклеации. Отметим, что разложение можно проводить и по другим параметрам, а также просто постулировать термодинамическую функцию.

Следующий (второй) постулат ТЛ позволяет провести учет зависимости термодинамической энергии от термодинамических функций (температуры, давления и др.), предлагая сводить эту зависимость к зависимостям от них коэффициентов разложения при параметре порядка [20, 21]. Необходимо также дополнить взаимодействие с внешним полем еще линейным членом по параметру порядка.

Обратимся сначала подробнее к простейшему, более раннему варианту ТЛ (представленному в [20, 21]). Объединим базовые представления об изменении симметрии термодинамической системы при фазовом переходе, хотя симметрия – качественная характеристика, но введенный параметр порядка η_L позволяет обосновать вид разложения термодинамического потенциала по нему в ряд:

$$\Phi(E, p, T, \eta_L) = \Phi_0 + E\eta_L + A_0\eta_L^2 + B_0\eta_L^3, \quad (22)$$

где коэффициенты разложения, как уже отмечалось, зависят от термодинамических функций. Равенство нулю некоторых коэффициентов разложения вытекает, в частности, из симметрии фазы, получаемой при фазовом переходе. Отмечено также, что линейный член, соответствующий $E\eta_L$ в такой записи, связан с взаимодействием с внешним полем, которое далее для наших целей рассматривать не будем. Было показано [20, 21, 48], что ТЛ для функционала вида (22) является феноменологической теорией, позволяющей описывать фазовые переходы, используя коэффициенты разложения из эксперимента или из модельных расчетов. В нашем случае число членов разложения, как несложно заметить, соответствует размерности пространства n , введенного ранее (так, для двумерного пространства достаточно разложения до η_L^2 , как следует из (21a), для трехмерного – до η_L^3 и т.д.).

Для описания спиноподобного распада, исходя из данной логики, необходимо разложение до достаточно высоких степеней η_L^n (будет показано, что этого можно избежать при усложнении модели).

В первом варианте теории [20, 21] принималось, в частности, следующее соотношение для коэффициента при квадратичном члене η_L^2 :

$$A_0 \sim (T - T_c) / T_c,$$

где T_c – температура фазового перехода (что для нашего случая несущественно). Дополнительно это обосновывалось еще и тем, что вблизи температуры фазового перехода T_c соответствующее слагаемое может стать сколь угодно малым. Симметрия системы использовалась и в том, что можно обосновать равенство нулю некоторых коэффициентов разложения в области, близкой к точке фазового перехода.

Известно [48], что первый вариант теории [20, 21] плохо работает именно в области нуклеации (область $\Delta\bar{r}$ на рис. 1 и 2), если флуктуации плотности в системе слишком велики. Так и в области спиноподобного (в области фазового перехода) флуктуации параметра порядка η_L могут быть макроскопическими, что необходимо учитывать в дальнейшем развитии теории [47–49]. Учет же более высоких степеней $(\eta_L)^N$ эквивалентен рассмотрению многомерной модели в КТН.

Теория КХХ фактически основывается уже на улучшенном варианте теории [20, 21], так называемой теории Гинзбурга-Ландау (ГЛ). Рассматривая дальнейшие обобщения теории ГЛ, используем блочный гамильтониан с удельной плотностью энергии вида [48]:

$$H(\Sigma) = \alpha(\nabla\Sigma)^2 + A_1\Sigma^2 + C_1\Sigma^4 + \dots, \quad (23)$$

где параметр порядка Σ – обобщенный спинор (линейный член, характеризующий взаимодействие с внешним полем, для простоты опущен). Здесь и далее будем называть предложенную модель – моделью Гинзбурга, Ландау и Абрикосова (ГЛА). Существенно, что в этом гамильтониане имеется макроскопическая связь между блоками: а именно член типа $\alpha(\nabla\Sigma)^2$ в самом простейшем виде [47–55]. В дальнейшем будем говорить о «кинетической энергии» в теории ГЛА.

Проиллюстрируем получение формулы (1), используя частный случай гамильтониана (23). Для простоты ограничимся двумя членами разложения и введем в дальнейшем удобный параметр (определяющий, как увидим далее, обратную величину наиболее вероятного значения радиуса НЧ):

$$a^2 = A_1 / \alpha. \quad (24)$$

В дальнейшем будем считать также, что предложенное разложение проведено в рамках Гейзенберговской модели (то есть простейшей спиновой системы). Перейдем далее к обобщенным переменным (углам, характеризующим координаты спина), для которых несложно получить уравнение [28–33] из условия экстремума действия (с гамильтонианом (23)), то есть уравнение Лагранжа-Эйлера. Это уравнение можно привести к виду:

$$\theta''(\rho) + ((L-1)/\rho)\theta'(\rho) - F[(a, \rho), \cos\{\theta(\rho)\}, \sin\{\theta(\rho)\}] = 0, \quad (25)$$

где L – размерность пространства спиноров (или число компонент параметра порядка), а обозначенный полином $F[(a, \rho), \cos\{\theta(\rho)\}, \sin\{\theta(\rho)\}]$ является аналитической функцией, которую определим далее для каждого конкретного случая. Уравнение (25) получается из наиболее общих принципов. В нем угол θ представляется как координатный угол [48], например в трехмерном пространстве.

Уравнение (25) для двухмерного пространства будет подробно рассмотрено в другой работе. Ниже ограничимся одномерным пространством, то есть случаем, когда $L = 1$ (см. (25)), который, как увидим, и соответствует теории КХХ. Тогда получается уравнение, аналогичное уравнению для магнитного спина (одномерный случай), приведенному, например, в [11, 53–56]:

$$\theta''(\rho) = (a/2)\sin\{2\theta(\rho)\}. \quad (26)$$

Если интегрировать (26) для граничных условий, означающих переворот спинового состояния, то в зависимости от их конкретизации можно получить решения, как в [11]:

$$\cos\{\theta(\rho)\} = -th\{a\rho\}. \quad (27a)$$

Однако в зависимости от выбора функции $F[(a, \rho), \cos\{\theta(\rho)\}, \sin\{\theta(\rho)\}]$ этот результат может быть представлен, например, как в [13] или [50–56], в виде:

$$\sin\{\theta(\rho)\} = th\{a\rho\} \quad (27b)$$

(что для нашей задачи не имеет никакого принципиального значения).

Чтобы упростить окончательное выражение при нахождении частного решения, граничные условия выбирались, как в [11], то есть предполагалось, что в пределе

$$\rho \rightarrow \infty (\rho \rightarrow -\infty),$$

начальные значения функций определяются как:

$$\theta(\rho) = 0, \text{ и } \theta'(\rho) = 0.$$

Выбор таких граничных условий в задаче нуклеации не принципиален. (Отметим, что более общий случай с другими граничными условиями рассмотрен, например, в [53, 55], качественный вид решения представлен на рис. 3).

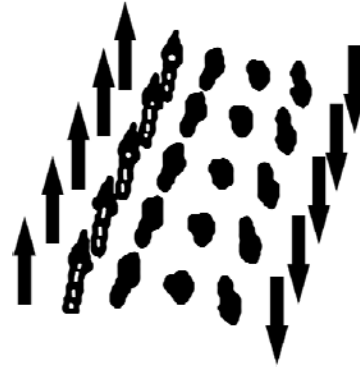


Рис. 3. Качественный вид решения в виде доменной стенки в представлении, для наглядности, энергетических векторов.

Представленная модель называется моделью маятника с одной степенью свободы (ММ1). Для нашей цели и линеаризованная, и нелинейная модели дают одинаковый результат для размера доменной стенки и (как увидим ниже) энергии активации. Но в нелинейной модели, как уже отмечалось ранее, можно показать, что развитие квазипериодической концентрационной неустойчивости [10, 36, 37] может подавляться.

Таким образом, устойчиво следует самый важный для нашей задачи параметр, а именно: размер доменной стенки (см. предыдущие формулы (1), (5), (18), (27a)), который определяет и размер зародыша нуклеации:

$$\delta_{LL} = 1/a = (a/A)^{1/2}, \quad (28)$$

и, конечно же, полное соответствие величине, полученной в (1).

Отметим, что для (26) часто общее решение представляется и в виде [55]:

$$\theta(\rho) = 2\text{arctg} \left\{ \exp \left[a(\rho - \rho_0) \right] \right\}.$$

что не изменяет основного результата в виде (28). В математической теории нелинейных уравнений представленная модель очень удобна, так как это пример интегрируемого нелинейного уравнения. Удивительно, что для наших целей линеаризованная и нелинейная ММ1 дают одинаковые физические (как известно и фундаментальные) результаты. Забегая вперед, отметим, что это очень важно как для величины размера зародыша нуклеации, так и (рассмотрим ниже) для энергетического барьера.

Ввиду важности полученного физического результата обсудим и его физический смысл для процесса нуклеации, согласно [10] (что представляет методический интерес). Так как нуклеация – метастабильный процесс, то описывается он, например, как состояние условного экстремума на гиперповерхности свободной энергии в многомерном пространстве. Естественно, система может выйти из данного метастабильного состояния и перейти в состояние другого минимума, преодолев перевал на гиперповерхности свободной энергии, отделяющий эти минимумы (вероятны и обратные процессы). Эти «перевалы» и определяют вероятности метастабильных процессов. Из соображений статистической термодинамики квазиравновесных процессов вероятность этого процесса определится:

$$W \sim \exp \{ -Q / kT \}, \quad (29)$$

где Q – экстремальное значение термодинамического потенциала активации в области перевала, в который входит как энергия активации элементарного акта, так и затраты энергии, связанные с изменением конфигурации состояния. Все затраты определяются значением свободной энергии системы F в окрестности точки перевала, которые, по сути дела, и определяют термодинамический потенциал активации. За переменную, по которой производим разложение свободной энергии (в методе Ландау), примем концентрацию c . Тогда, согласно [10], получим разложение термодинамического потенциала по переменной c и скорости изменения c от пространственной координаты (рассматриваем одномерный случай):

$$\Phi = \alpha(c')^2 + A_1 c^2. \quad (30)$$

Из условия экстремума (аналогично предыдущему) получаем уравнения Эйлера:

$$c'' = (A_1 / \alpha) c, \quad (31)$$

которое можно получить из (26) (разлагая $\sin \{ 2\theta(\rho) \}$, потому что линейная модель и ММ1 дают одинаковый результат).

Из решения (31), естественно, вытекают как формулы (1), (5), (18), так и полученная выше формула (28). В [52] данный случай назван системой со скалярным параметром порядка. Как видно, эта система имеет такое же решение, как и одномерная спиновая система типа (26) с параметром порядка, определяемым величиной $L = 1$.

Формулы (1), (5), (18), (28) можно получить и более простым способом [51]. Если принять следующий (не аналитический, имеющий простой полюс при $\eta_L = 0$) вид разложения некоторого модельного функционала энергии (обоснование такого разложения см. в приложениях 1, 2):

$$\Phi = 1/2(\alpha / \eta_L + A_1 \eta_L), \quad (32)$$

то, найдя экстремум, получим значение для параметра порядка:

$$\eta_L = (\alpha / A_1)^{1/2}. \quad (33)$$

В заключение обсудим важный вопрос об энергетическом барьере, который получается в рассмотренной выше модели КХХ или в ЛГА. Для этого вычисления используем решение (26), вставим его в соответственный гамильтониан и вычислим искомую энергию по формуле:

$$\Delta E_{LL} = 1/2 \int_{-\infty}^{\infty} [\alpha \theta'^2 + A_1 \sin^2 \{ \theta \}] d\rho = (\alpha A_1)^{1/2}. \quad (34)$$

В то же время эквивалентными рассуждениями для данного энергетического барьера можно ввести понятие энергии доменной стенки, которая рассчитывается, например, следующим образом (подробнее см., например, в [13, 50, 51]):

$$\Delta E_{LL} = \alpha / 2 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sqrt{A_1 \cos^2 \theta} d\theta = (\alpha A_1)^{1/2}. \quad (35)$$

В представленной в самом начале статьи теории КХХ энергетический барьер также будет определяться из (34) и (35). Отметим, что аналогичную (34) и (35) формулу можно получить из (32), используя решение (33). Поэтому приведем эту формулу еще раз в принятых выше обозначениях и будем ее использовать в виде:

$$\Delta E_{KXX} \sim (\alpha A_1)^{1/2}. \quad (36)$$

Здесь энергетический барьер – среднее геометрическое от двух конкурирующих энергий. Формулы типа (35) будут получены в некоторых других моделях, в частности для двухмерной теории, что подтверждает ее важность в теории нуклеации.

В теории микромагнетизма модели, приводящие к (35) (а также к (28)), обобщены и усложнены (см., например, [50, 55, 56]). Для одной

координационной переменной (в нашей терминологии: в одномерном случае) все эти усложнения позволяют проинтегрировать получаемые при этом дифференциальные уравнения. Последние не приводят к существенному для нашей задачи принципиальному изменению результатов. Хотя для многих частных приложений (и задачи нуклеации) они могут быть полезны.

Так, например, если в качестве анизотропии рассматривать электростатическое взаимодействие с плотностью энергии

$$w_e \sim (E^2), \quad (37)$$

где E – напряженность электрического поля ($E \sim \eta_k$), то при его превышении анизотропии, размеры наночастиц определяются [50, 56]:

$$\delta_e = (\alpha / w_e)^{1/2} \sim 1 / \eta_k. \quad (38)$$

В связи с важностью приведенного результата ((35), а также (28)) обсудим вопрос об энергетическом барьере в КТН и теории КХХ далее при обсуждении результатов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ В РАМКАХ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРИИ К ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ НУКЛЕАЦИИ

Авторами работы [1] было показано, что расчет размера радиуса НЧ (с учетом приведенных там оценок для конкурирующих энергетических значений K и G_{xx}) по теории КХХ соответствует экспериментальным данным. Поэтому можно предположить, что теория КХХ удовлетворительно описывает имеющиеся экспериментальные результаты по электрохимическому соосаждению сплавов, содержащих Со и W.

Приведенные же выше исследования объясняют место КТН и ее предельный переход в теорию КХХ, который возможен даже в рамках экспериментальной ситуации электрохимического осаждения. Но, на наш взгляд, выбор предпочтительности какой-либо теории должен основываться также в большей степени на изучении кинетики процессов осаждения. Мы имеем в виду тот факт, что, на первый взгляд, оценки энергетических барьеров в этих теориях (КТН и КХХ) кажутся разными.

Согласно известным идеям Эрдей–Груза и Фольмера, скорость образования НЧ должна быть связана с разностью химического потенциала, обозначенного нами μ в КТН и A_1 в теории КХХ. Данные величины могут быть, согласно, например [17], пропорциональны величине катодного перенапряжения. Таким образом, необходимо изучать зависимости скорости кинетики осаждения НЧ от величины катодного перенапряжения η_k . Определив данные зависи-

мости, можно было бы установить справедливость той или иной модели. Но обсуждение возможности реализации подобных экспериментов выходит за рамки данной работы.

Если вернуться к сравнению предсказаний теоретических моделей и эксперимента, то, как уже было отмечено в работе [1], достаточно показать, что расчет размера радиуса НЧ (с учетом разумных оценок величин, входящих в приведенные там формулы из теории КХХ) соответствует полученным в этих же работах экспериментальным данным. Но не будем забывать, что на основании теории ЛГА (и эквивалентной ей теории КХХ) в заключительной части данной работы показаны, проявления особенностей в зависимости от изменения химпотенциала, а следовательно, и от перенапряжения катода η_k , что должно отражаться в разных моделях.

В настоящее время, на наш взгляд, нет достоверных сведений о подобных аномальных зависимостях скорости образования зародышей от перенапряжения катода η_k . Вероятно, это из-за того, что классические опыты (см., например, [17]) связаны с оптической фиксацией (или с какой-то иной визуализацией) наночастицы. Поэтому можно считать, что наночастицы уже с большой вероятностью дифференцировали свою поверхность от своего объема, то есть дальнейший их рост протекает уже быстрее всего «по закону КТН», что и зафиксировано в классических экспериментах [17, 41].

Однако в связи с данными выводами интересно показать, что нет противоречия между формулами для энергии активации в КТН и теории КХХ (а также в одномерном случае ГЛА). Действительно, энергия активации в КТН по порядку величины может определяться некоторой энергией, необходимой для объединения частиц и соответствующей величине химпотенциала μ , помноженной (для линейного случая) на размер дефекта, который, согласно (18), оценивается:

$$r_c^{(KXX)} \approx (\Delta_m \gamma / \mu)^{1/2}. \quad (39)$$

В этом случае несложно получить окончательно следующую формулу:

$$\Delta G \sim (\Delta_m \gamma \mu)^{1/2}, \quad (40)$$

что соответствует формулам теорий КХХ и ЛГА (сравни, например, с (35)).

Как следствие современных воззрений теории фазовых переходов применительно к процессу электрохимической нуклеации, можно сделать следующее заключение. Дальнейшее поле, возникающее как электростатическое поле поверхностного слоя, будет всегда разрушать длинноволновые флуктуации. Поэтому процесс электрохимической нуклеации хорошо описыва-

ется классическими моделями (то есть моделями, соответствующими КТН). Это утверждение будет подробно доказано в следующей работе (см. также [30–33]).

ВЫВОДЫ

В работе более широко рассматривается классическая термодинамическая теория нуклеации (ТН), которая в случае малых размеров наночастиц, когда невозможно выделить поверхностные и объемные части наночастицы, должна быть заменена на теорию Гинзбурга-Ландау (ГЛ). Применительно к нанонуклеации теорию развили Кан, Хиллард, Хиллерт (КХХ) [4–9], а потом и Хачатурян [10]. Большой вклад в теорию внесли и другие исследователи [34–58].

Показано, что КТН и теория КХХ не противоречат друг другу и в предложенной здесь модели могут быть представлены одинаковыми по форме математическими выражениями (см. (1), (5), (18), (28), (33)) для величины r_c . Следовательно, найдены области, где КТН и КХХ (БЛЛД) теории совпадают.

На наш взгляд, получено важное методическое условие, которое сводится к *необязательности выделения поверхностной части энергии, что вполне можно заменить (обобщить) разложением в ряд свободной энергии системы по некоторым параметрам в духе теории Ландау*. Обобщение теории Ландау на случай, который мы назвали моделью Гинзбурга, Ландау и Абрикосова (ГЛА), в некотором приближении в точности эквивалентно теории КХХ.

Действительно, дальнейшее поле всегда присутствует при электрохимических процессах в качестве электрического слоя вблизи электрода. Оно всегда будет разрушать определенный вид флуктуаций системы, которые характеризуют любой вид фазовых переходов. Поэтому в электрохимии процесс электронуклеации обречен вести себя классическим образом, близким к описаниям КТН. Но, на наш взгляд (и это будет показано в следующих статьях), последнее утверждение «не так безоблачно» из-за некоторых ограничений, вытекающих из современной флуктуационной теории фазовых переходов.

В современной флуктуационной теории фазовых переходов существует их классификация по размерности пространства (пусть, согласно нашим прежним обозначениям в статье, – n) и числу компонент параметра порядка (согласно нашим прежним обозначениям в статье, – L). Переходы с одинаковой размерностью параметров порядка образуют один и тот же *класс универсальности*. В этот *класс универсальности* могут попасть совершенно различные по физическим свойствам фазовые переходы. Обычно

нуклеацию относят к *классу универсальности*, который соответствует модели Изинга с $n = 3$, $L = 1$. Существует необходимость в рассмотрении и других моделей.

В дальнейшем теорию КХХ (БЛЛД) необходимо обобщить на случаи, когда $L = 2$ и 3 (что будет проведено в других работах). Это позволит более точно указать области применения каждой из теорий.

Эта работа поддержана проектом Академии наук Молдовы (15.817.02.05.A).

Выражаю благодарность Ю.Д. Гамбургу, А.И. Дикусару, М.П. Анисимову за ценные советы и обсуждение результатов.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет размеров для квантовых НЧ (случай А) и классических НЧ (случай Б) можно проводить по схеме, аналогичной (32), (33), предложенной в конце данной статьи с применением обобщенных неаналитических разложений свободной энергии по параметру порядка. В дальнейшем представим данную методику подробней. Здесь же приведем важные методические примеры расчета, подтверждающего данную методику на других примерах.

А1). Продемонстрируем сначала квантовый случай, позволяющий найти, например, размер атома водорода и оценку энергии ионизации атома водорода [59, 60]. Как известно, гамильтониан уравнения Шредингера для электрона атома водорода имеет вид:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_r - \frac{e^2}{r}, \quad (\text{П1})$$

где Δ_r – оператор Лапласа. Для решения задачи необходимо найти собственные значения данного оператора Гамильтона (и собственные функции).

Можно существенно упростить решение задачи. Для этого представим полную энергию атома в виде обобщенной суммы (аналогичной (33)), в которой члены ряда зависят от его размеров a_n . Такой ряд из физических соображений имеет следующий вид, который приведем ниже с пояснениями физического смысла каждого члена:

$$E_n = A_n / (a_n)^2 - B_n / (a_n), \quad (\text{П2})$$

где в случае атома водорода $A_n = \hbar^2 / 2m_e$, $B_n = e^2$, \hbar – постоянная Планка; m_e , e – масса, заряд электрона. Объясним получение приведенной формулы.

Величина $\hbar^2 / [2m_e(a_n)]$ соответствует кинетической энергии электрона. Для выведения этой формулы применим принцип неопределенности Гейзенберга и получим для импульса электрона:

$$p \sim \hbar / a_n, \quad (\text{П3})$$

а далее напомним, что кинетическая энергия в классической физике определяется из выражения:

$$E_k = p^2 / (2m_e). \quad (\text{П4})$$

Электростатическая потенциальная энергия электрона в поле атомного ядра определяет второй член в (П2):

$$E_p = -e^2 / a_a. \quad (\text{П5})$$

Как видно из (П2), полная энергия состоит из двух конкурирующих слагаемых. Первое слагаемое (кинетическая энергия) повышает энергию системы за счет квантового эффекта увеличения импульса электрона при попытке уменьшения его локализации заданным размером атома a_a .

Второе слагаемое соответствует электростатическому притяжению электрона к ядру, и оно должно понижать энергию атома при уменьшении его размеров – a_a .

Минимум E_{a_a} , из которого вычисляется величина a_a , определится из

$$\partial E_a / \partial a_a = -2A_a / (a_a)^3 + B_a / (a_a)^2 = 0. \quad (\text{П6})$$

Решая уравнение (П6), несложно найти

$$a_a = h^2 / (m_e e^2) = 0,528 \cdot 10^{-10} m - \quad (\text{П7})$$

боровский радиус атома водорода; используя его, легко получим и энергию ионизации атома водорода:

$$E_{ion} = -e^2 / [2(a_a)^2] = -13,6 \text{ ev}. \quad (\text{П8})$$

A2). Рассмотрим задачу о возможности локализации квантовой частицы (обозначим линейные размеры локализации a_j) в мелкой яме с характерным масштабом λ и глубиной U_0 . В этом случае кинетическая энергия электрона из принципа неопределенности может достигать величины:

$$E_k \sim h^2 / (2m_e \lambda^2). \quad (\text{П9})$$

Используя предыдущие формулы, запишем полную энергию локализованного электрона в яме в виде обобщенной суммы, в которой члены ряда зависят от размеров локализации электрона a_j (которые могут быть как меньше, так и больше λ):

$$E_j \sim h^2 / (2m_e (a_j)^2) - (\lambda / a_j)^L U_0, \quad (\text{П10})$$

где λ – размерность рассматриваемого потенциала (система, где находится электрон, которая может быть очень тонким проводом, плоскостью или трехмерным кристаллом). Таким образом, потенциальная энергия модулируется здесь безразмерным множителем $(\lambda / a_j)^L$. Ясно, что существенный вклад в локализацию даст область с размером характерного масштаба λ . Чтобы сделать эту величину безразмерной, необходимо ее соотнести с величиной локализации электрона a_j , которую мы должны найти.

Как и в первом рассмотренном случае, полная энергия состоит из двух конкурирующих слагаемых. Первое слагаемое (кинетическая энергия) повышает энергию системы за счет квантового эффекта увеличения импульса электрона при попытке уменьшения его локализации, но второе слагаемое старается локализовать электрон в размерах потенциальной ямы.

Наиболее интересен случай одномерного потенциала, когда $L = 1$ (в случае $L = 2$ необходимо решать уравнение Шредингера [60], а в случае $L = 3$ локализации в рамках данной модели нет). Исследуя энергию на экстремум (как и в (П6)), найдем очень простую и наглядную формулу:

$$a_j (L=1) \sim \lambda (E_k(\lambda) / U_0), \quad (\text{П11})$$

то есть, если $E_k(\lambda) > U_0$, то радиус локализации будет больше масштаба λ , и наоборот.

Для полноты приведем формулу для локализации в случае $L = 2$ [60]:

$$a_j (L=2) \sim \lambda \exp\{E_k(\lambda) / U_0\}, \quad (\text{П12})$$

радиус которой экспоненциально возрастает при увеличении кинетической энергии частицы.

Б) Для классического случая расчета размеров НЧ (или ДС) использовался член обменной энергии в виде формулы:

$$E_{ex} = \alpha / (a_{ex}). \quad (\text{П13})$$

Аналогичная аналитическая зависимость использована в (33).

Ввиду важности данной формулы приведем ее вывод подробнее, чем в [51] (далее для простоты положим константу $\alpha = 1$).

Два ближайших спина в классическом гейзенберговском ферромагнетике, повернутых относительно друг друга на небольшой угол, увеличивают энергию обменного взаимодействия на величину $\sim (-\cos \varphi)$.

В нашем случае, если рассматривать континуальный предел решеточной гейзенберговской модели, угол между спинами при переходе от одного до второго спина, расположенного близко, можно разложить в ряд и ограничиться:

$$-\cos \varphi \approx -(1 - \varphi^2 / 2). \quad (\text{П14})$$

Далее нас интересует только функциональная зависимость данной энергии (заданной в (П14)) от размера НЧ (или ДС), то есть от a_{ex} . Примем во внимание только то, что приращение к энергии, которое вносит вклад при вариации энергии для двух ближайших спинов, изменяется на величину порядка

$$(\varphi^2 / 2). \quad (\text{П15})$$

Если расстояние между спинами в решетке b , то угловую переменную φ можно приближенно заменить по формуле:

$$\varphi^2 \approx (b / a_{ex})^2. \quad (\text{П16})$$

Полное изменение направления поворота спина происходит в континуальной модели после поворота всех слоев на угол π (тогда спины поворачиваются друг к другу противоположно). Число слоев поворота оценивается следующим образом:

$$\pi(a_{ex} / b). \quad (\text{П17})$$

Теперь, умножая (П16) на (П17) и используя (П15), окончательно получим для обменной энергии первый член формулы (33) (а также и (П13)). В нашем случае он имеет вид:

$$E_{ex} \approx (b / a_{ex}). \quad (\text{П18})$$

Численный коэффициент $\pi/2$ превышает точность использованного здесь метода вывода формулы.

Приведенные рассуждения правомерны, если размеры НЧ (или ДС) много больше величины a , равной расстоянию между атомами в кристалле. Только в этом случае мы переходим к континуальному приближению, в котором быстрый поворот двух

ближайших спинов на угол $\sim \pi$ заменяется медленным разворотом системы на длину a_{ex} .

ЛИТЕРАТУРА

- Weston D.P., Gill S.P.A., Fay M., Harris S.J., et al. *Surf Coat Technol.* 2013, **236**, 75–83.
- Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H., Weston N.J. et al. *Electrochim Acta.* 2013, **55**, 5695–5708.
- Gamburg Yu.D., Zangari G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition.* Springer New York 2011, 375 p.
- Cahn J.W., Hilliard D.J.E. *J Chem Phys.* 1958, **28**(2), 258–267.
- Cahn J.W., Hilliard D.J.E. *J Chem Phys.* 1959, **30**(5), 1121–1124.
- Cahn J.W., Hilliard D.J.E. *J Chem Phys.* 1959, **30**(5), 688–699.
- Cahn J.W. *Trans Metall Soc.* 1968, **242**, 166–170.
- Cahn J.W., Larché F.C. *Acta Metall.* 1982, **30**, 51–56.
- Hillert M. *Metall Trans A.* 1975, **6**(1), 5–19.
- Khachaturyan A.G. *Theory of Structural Transformations in Solids.* New York: Wiley, 1983. 401 p.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *К теории дисперсии магнитной проницаемости ферромагнитных тел.* Собрание трудов. М.: Наука. 1969, Т. 1. С. 128–143.
- Вонсовский С.В. *Магнетизм.* М.: Наука, 1971. 797 с.
- Brown W.F. Jr. *Micromagnetics.* New York, London: Interscience Publishers (a division of John Wiley & Sons), 1963. 143 p.
- Гиббс Дж.В. *Термодинамические работы.* М.: Госхимиздат, 1950. 400 с.
- Volmer M., Weber A. *Z Phys Chem.* 1926, **119**, 277–239.
- Erdey-Gruz T. Volmer M. *Z Phys Chem.* 1931, **157 A**, 165–170.
- Vetter K.J. *Electrochemical Kinetics, Theoretical Aspects.* NY: Academic Press, 1967. 726 p.
- Becker R. Döring W. *Ann. Phys.* 1935, **24**, 719–730.
- Frenkel Ja.I. *J Chem Phys.* 1939, **7**, 200–201.
- Landau L.D. *Phys. Zs. Sowiet.* 1937, **11**, 26–36.
- Landau L.D. *Phys. Zs. Sowiet.* 1937, **11**, 545–553.
- Kolmogoroff A.N. *Bulletin de akademie des sciences de URSS. Classe des sciences mathematiques et naturelles.* 1937, 355–359.
- Zeldovich J.B. *Acta Physicochimica URSS.* 1943, **18**, 1–17.
- Lifshits I.M., Slezov V.V. *J Phys Chem Solids.* 1961, **19**, 35–49.
- Belavin A.A., Polyakov A.M. *JETP Lett.* 1975, **22**, 245–248.
- Woo G. *J Math Phys.* 1977, **18**, 1264–1266.
- Baranov S.A. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2005, **41**(4), 1–4.
- Baranov S.A., Laroze D., Vargas P., Vazquez. M. *Physica B.* 2006, **372**, 320–323.
- Baranov S.A., Gamburg Yu.D., Dikusar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2007, **43**(3), 172–175.
- Laroze D., Baranov S.A., Vargas P., Vazquez M. *Phys Stat Sol. C.* 2007, **4**(11), 4170–4173.
- Baranov S.A., Dikusar A.I., Gamburg Yu.D. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2008, **44**(2), 98–105.
- Baranov S. A. *Moldavian J of the Physical Sciences.* 2014, **13**(3–4), 214–221.
- Baranov S.A. *Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties and Characterization Techniques.* Switzerland: Springer, International Publishing, 2015. PP. 1057–1069.
- Abraham F.F. *Homogeneous Nucleation Theory.* New York and London: Academic Press, 1974. 400 p.
- Martin C.R. *Science.* 1994, **266**, 1961–1965.
- Puri S., Binder K. *J Stat Phys.* 1994, **77**(1), 145–172.
- Binder K. *Rep. Prog. Phys.* 1987, **50**, 783–859.
- Gunton J.D. & Droz M. *Introduction to the Theory of Metastable and Unstable States.* Lecture Notes in Physics. Springer. Verlag, 1983. **183**, 390 p.
- Penrose O. *J Stat Phys.* 1997, **89**, 305–320.
- Hill T.L. *Nano Letters.* 2001, **1**(3), 111–112.
- Каишев Р. *Избранные труды.* София: изд. БАН, 1980. 525 с.
- Kashchiev D. *Nucleation: Basic Theory with Applications.* Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000. 150 p.
- Ролдугин В.И. *Физикохимия поверхности.* Долгопрудный: Интеллект, 2008. 568 с.
- Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Розенберг Б.А. *Химическая физика*, 2009, **28**(12), 72–80.
- Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Розенберг Б.А. *ЖТФ*, 2009, **79**(12), 10–13.
- Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., *ЖТФ*, 2011, **81**(1), 10–13.
- Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во ин. лит. 1963, 292 с.
- Ma Shang-keng. *Modern Theory of Critical Phenomena.* Ed. W.A.Benjamin, Massachusetts: Inc. Advanced Book Program Reading, 1976. 300 p.
- Fleury P.A. *Science.* 1981, **211**(4478), 125–131.
- Хуберт А. *Теория доменных стенок в упорядоченных средах.* М.: Мир, 1977. 306 с.
- Kittel C. *Introduction to Solid State Physics.* Wiley, Cambridge University, 1963. 704 p.
- Кацнельсон А.А., Олемской А.И. *Микроскопическая теория неоднородных структур.* М.: МГУ, 1987. 334 с.
- Широбоков М.Я. *ЖЭТФ.* 1945, **15**, 57–68.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика Т. 8. (Электродинамика сплошных сред).* М.: Наука, 1982. 620 с.

55. Косевич А.М., Иванов Б.А., Ковалев А.С. *Нелинейные волны намагниченности. Динамические и топологические солитоны*. Киев: Наукова думка. 1983. 490 с.
56. Malozemoff A.P., Slonczewski J.C. *Magnetic Domain Walls in Bubble Materials*. Academic Press. New York London Toronto Sydney San Francisco 1979. 390.
57. Иванов Д.Ю. Критические явления в чистых жидкостях. Вестник СибГУТИ, 2009, **3**, 94–104.
58. Anisimov M.A. *Critical Phenomena in Liquids and Crystals*. Philadelphia, Gordon & Breach. 1991. 280.
59. Feynman R.P., Leighton R.B., Sands M. *The Feynman Lectures on Physics*. California Institute of Technology, 1963. V. 1, 535 p.
60. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика. Т. 3. (Квантовая механика, нерелятивистская теория)*. М.: Наука, 1974. 752 с.

Поступила 22.02.16

Summary

A possibility of applying the Cahn-Hilliard theory in describing the process of nanostructures electrodeposition is studied. We found a correlation between the microscopic parameters included in the calculation formulas and experimental kinetic coefficients. The obtained theoretical results can explain the choice of the optimal parameters of electrochemical deposition.

Keywords: electrochemistry, nucleation of nanoparticles, phase transitions.