

С. А. Баранов, Ю. Д. Гамбург*, А. И. Дикусар

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ НУКЛЕАЦИИ

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, г. Москва, 117071, Россия*

Введение

Формирование нанокристаллических структур в первую очередь зависит от кинетики нуклеации, в которую термодинамика процесса нуклеации входит только как элементарный фрагмент или акт. Так наиболее вероятные размеры частиц и в различных физико-химических процессах определяются из простых термодинамических соотношений, куда входят термодинамические функции. Для определенной статистической модели нам удалось получить эти функции в предыдущих работах [1, 2]. Обычно нуклеация рассматривается как процесс цепочки последовательных процессов, то есть зародыш из N атомов получается присоединением к $N-1$ атомному зародышу одного атома или аналогичного отсоединения атомов. Если построить цепочку марковских процессов, то можно получить уравнение Эйнштейна–Фоккера–Планка. Далее важно заметить, что кинетика явления нуклеации упрощается, если рассматривать процесс стационарной нуклеации [3]. Поэтому оценку возможных размеров частиц и их связь с энергетическими параметрами в дальнейшем получим, используя простые идеи и термодинамические функции, полученные в предыдущих работах.

Дальнейшее рассмотрение кинетических явлений сводится к полукачественным рассуждениям Френкеля, согласно которым скорость стационарного потока образования наиболее вероятных зародышей определится как [3]:

$$J \sim \exp \{- \Delta E_{\text{кр}} / k T\}, \quad (1)$$

где $\Delta E_{\text{кр}}$ – энергия активации образования зародыша. В формуле (1) опущен предэкспоненциальный множитель (см. подробнее в [3, с. 135]).

Дальнейшее решение задачи сводится к вычислению величины свободной энергии.

Так как может создаться впечатление, что нами не проанализированы другие возможности решения поставленной задачи, обсудим подробнее выбор предлагаемой теоретической модели.

Расчет термодинамических функций

Для решения поставленной задачи ранее нами использовалось нелинейное уравнение [1, 2]:

$$\theta'' + \theta' / \rho - a^2 \sin(\theta) \cos(\theta) / \rho^2 = 0, \quad (2)$$

где θ и ρ – полярные координаты (причем ρ – приведенная величина, изменяющаяся от 0 до 1); величина a^2 представляет отношение $(B+1)/A$, где B – энергия анизотропии, а A – константа обменного взаимодействия.

Решение уравнения (2) с граничными условиями, которые мы уже обсуждали в предыдущем исследовании [1, 2], имеет вид [1, 2, 4–7]:

$$\text{tg} \{ \theta / 2 \} = 1 / \rho^a. \quad (3)$$

Если

$$a = 1,$$

то в системе отсутствует анизотропия, а если

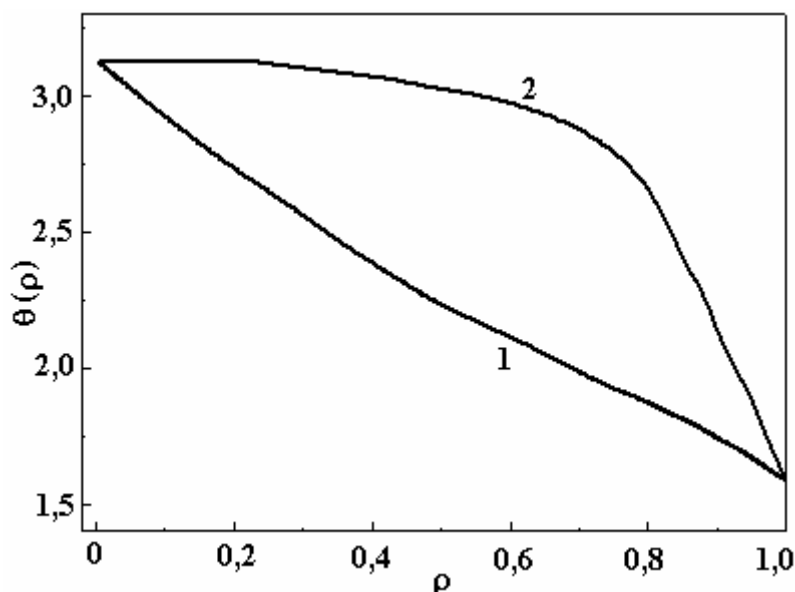
$$a \gg 1,$$

то в системе внешняя анизотропия превышает обменное взаимодействие.

Для сравнения результатов двух случаев представим расчет изменения угла θ от начала координат (когда $\rho = 0$) цилиндрической частицы до ее поверхности (когда $\rho = 1$). При этом ограничимся двумя предельными случаями значений параметра a :

1) кривая 1 соответствует случаю $a = 1$, что относится к условию отсутствия макроскопической анизотропии;

2) кривая 2 соответствует случаю $a = 10$, что соответствует присутствию макроскопической анизотропии.



Изменение угла наклона к оси цилиндра $\theta(\rho)$, характеризующего энергию частицы, от приведенного радиуса ρ ее координаты

Как видно, в первом случае трудно выделить объем цилиндра, который можно было бы отнести к поверхностной энергии, так как угол θ плавно изменяется как функция от ρ . Во втором случае, когда $a = 10$, можно выбрать область, объем которой составляет поверхностную энергию цилиндрической частицы. Не выходя за пределы нашего качественного рассмотрения, условно можно считать, например, что поверхностный слой начинается со значений $\rho = 0,8$. В этом выборе мы опираемся только на графический вид кривой 2, которая резко убывает при $\rho > 0,8$. Объем, который определяет поверхностную энергию цилиндра, составляет в этом случае 36% объема цилиндра. При дальнейшем возрастании a (например, в два раза) этот объем составит уже менее 10% объема цилиндра.

Далее исследуем физическую природу рассмотренной анизотропии в случае электрохимической нуклеации. Эту анизотропию можно вызвать распределением электрического поля в приэлектродном слое, так как размеры частиц становятся сравнимыми с размерами этого слоя.

Пусть в процессе электронуклеации происходит изменение поверхностной энергии согласно уравнению Липпмана [8, 9]:

$$-d\sigma = qd\phi, \quad (4)$$

где q и ϕ – заряд и потенциал на поверхности. В приближении постоянной емкости двойного слоя C

$$q = C \phi, \quad (5)$$

для изменения поверхностной энергии $\Delta\sigma$ можно получить:

$$\Delta\sigma = C \Delta(\phi^2)/2. \quad (6)$$

Изменение поверхностной энергии может быть следствием анизотропии, введенной выше. Действительно, если считать, что асимптотически имеет место функциональная зависимость:

$$\Delta(\varphi^2) \sim 1/\rho^2, \quad (7)$$

тогда окончательно получаем для параметра a^2

$$a^2/r_c = C/2, \quad (8)$$

где r_c – равновесное значение размера наночастицы (оценим величину r_c как $10^{-5} \text{ см} > r_c > 10^{-7} \text{ см}$).

Для оценок возьмем емкость ртутного электрода, которая, как известно, имеет порядок [9]
 $C_{\text{Hg}}/2 \sim 10^7 \text{ пФ/см}^2 \sim 10^7 \text{ 1/см}$ (в системе СГС). (9)

Если ограничиться верхней границей величины r_c , то для оценки безразмерной величины a получим

$$a \sim 10.$$

Отсюда следует вывод, что для создания равновесных частиц наноразмеров необходимо увеличивать емкость системы, где образуется данная частица.

Далее оценим изменение свободной энергии от центра частицы до ее поверхности. Рассмотрим послойное изменение свободной энергии цилиндрической частицы. Формула для энергии, которую мы использовали для получения уравнения движения, имеет вид

$$E(\rho) = T + W, \quad (10)$$

где $T = A(\theta')^2/2$ – обменная энергия взаимодействия (определяется в [1, 2]), которая представляет собой аналог кинетической энергии некоторой квазичастицы; и $W = B(\sin \theta)^2/2 \rho^2$ – анизотропия, которая в данном случае представляет потенциальную энергию (см. подробнее [1, 2]).

Подставим в выражение для T и W решение уравнения (6) в виде (7) и получим

$$T = W \quad (11)$$

(следствие теоремы вириала) и

$$T + W = 2A(a^2/\rho^2) [(\rho)^{2a}/(1 + \rho^{2a})^2]. \quad (12)$$

Проанализируем выражение (12). В частном случае отсутствия анизотропии, когда $a^2 = 1$, получим

$$T_1 + W_1 = 2A/(1 + \rho^2)^2, \quad (13)$$

и энергия на поверхности цилиндра стремится к A (при $\rho^2 = 1$). В случае, когда $B > 0$, энергия на поверхности цилиндра стремится к Aa^2 , и это стремление тем резче, чем больше величина B . Следовательно, именно данный параметр можно считать соответствующим параметром термодинамической поверхностной энергии, являющейся в данном случае своеобразным активационным барьером, который феноменологически фигурирует в формуле (1). Отметим, что в нашей модели актуален случай, когда трудно разделить энергию на поверхностную и объемную, и она определится ниже как эффективная поверхностная энергия.

Энергия внутри частицы стремится к $2A$ в случае (13), но в том же предельном переходе стремится к нулю в случае (12). Этот характерный скачок свободной энергии характеризует фазовый переход, который происходит в системе при возникновении бесконечно малой анизотропии. Подобные фазовые переходы известны (см., например, [7]), и здесь они получены в результате анализа достаточно простых выражений.

Для нахождения полной энергии частицы (отнесенной к единице длины цилиндра) необходимо взять интеграл от $E(\rho)$ по объему. Для частного случая $a^2=1$ этот интеграл равен A , так как других энергий в системе нет. В общем случае достаточно больших a^2 полная энергия стремится к энергии анизотропии B . Более точное выражение для энергии имеет вид

$$E = \int_0^1 E(\rho) \rho d\rho = 2A a^2 D(a), \quad (14)$$

(далее мы опускаем множитель 2π)

где

$$D(a) = \int_0^1 \rho d\rho (\rho)^{2a} / [\rho^2 (1 + \rho^{2a})^2]. \quad (15)$$

Несложно показать, что $D(a)$ для $a = 1$ и $D(1) = 0,5$. В общем случае можно считать, что эта формула будет качественно описывать и более сложные модели, в которых интеграл D представляет по смыслу линейное (радиальное) отношение доли поверхности к объему, соответствующее приведенному выше рисунку. В дальнейшем мы представим обобщение этой формулы на анизотропные модели.

Можно показать также, что для нашей модели

$$E = (A B)^{1/2}. \quad (15a)$$

Данную величину будем считать величиной энергии активации инстатона E , и она существенно меньше величины поверхностной энергии.

Расчет кинетики процесса нуклеации

Если не выходить за пределы случая применимости формулы (1), то формула для скорости стационарного потока образования наиболее вероятных зародышей получается в виде

$$J \sim \exp \{ - (2 A a^2 D(a) V) / k T \}, \quad (16)$$

где V – объем частицы.

Вопрос о преэксponentialном множителе обсуждать не будем (он подробно описан в [3, с. 135]). Рассмотрим физический смысл формулы (16). Множитель

$$A a^2 \sim B \quad (17)$$

представляет собой удельную поверхностную анизотропию, имеющую электрохимическую природу, а $D(a)$ есть доля поверхности с данной энергией. Таким образом, мы приходим к формуле (1), где $\Delta E_{кр}$ по смыслу имеет значение поверхностной энергии наночастицы (которая в данном случае является преобладающей).

Обсудим возможный вариант высокотемпературного предела кинетической теории. При росте температуры возможны процессы возрастания стационарного потока за счет температурных переходов через энергетический барьер инстатона. Энергетическая высота данного барьера (из аналогии с микромагнитными задачами) определяется в данном случае величиной из (15a) (с точностью до 2π):

$$E = (B A)^{1/2} / r_c. \quad (18)$$

Для потенциальной энергии нашей топологической модели введем вместо времени комплексное время, обратно пропорциональное температуре [10]. Тогда для оценки потенциального барьера получим:

$$W \sim B (1 - \exp \{ - EV / k T \}). \quad (19)$$

Отсюда видно, что указанные эффекты будут существенны только для температур

$$k T_c \sim EV. \quad (20)$$

Отметим, что именно для таких температур нарушаются условия стационарности кинетики. В этом случае кинетику процесса будут определять безактивационные процессы, которые здесь не рассматриваются. Поэтому критерием применимости (16) будем считать выражение

$$T < T_c. \quad (21)$$

Из простых физических соображений ясно, что при приближении температуры к критической T_c полученные частицы начнут разрушаться под действием температуры. Для получения оценки T_c примем объем частицы порядка 10^{-24} м^3 , а для E возьмем интервал от 10^{-2} до $10^{-1} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}$. Тогда для T_c получим вилку от 100 до 1000 К. Отметим, что увеличение энергии анизотропии приводит к уве-

личению предела температур, при которых еще не нарушаются условия стационарности кинетики процесса.

Выводы

В исследовании получены следующие новые качественные результаты:

- введенное в теорию понятие энергии анизотропии приобрело смысл электростатической энергии двойного электрического слоя, причем для создания наноразмеров равновесных частиц необходимо увеличивать емкость системы, где образуется данная частица;
- для скорости стационарного потока образования наиболее вероятных зародышей получается результат, который позволяет предположить возможность эффективного управления процессом нуклеации электрохимическими методами.

Работа поддержана Программой *RFFI–Moldova, grant No 06.11CRF*.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Баранов С.А.* Статистическая модель анализа нуклеации в электрохимических процессах // *Электронная обработка материалов*. 2005. № 4. С. 4–6.
2. *Баранов С.А., Дикусар А.И., Гамбург Ю.Д.* Статистическая модель зародышеобразования при электроосаждении // *Тезисы докладов: IV международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация»*. Иваново. Россия. 19–22 сентября. 2006. С. 142.
3. *Гамбург Ю.Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус, К.1997. С. 112–130.
4. *Baranov S.A.* The theory of nucleation // *Moldavian. Journal of the Physical Sciences*. 2006. V. 5. No 2. P. 209–210.
5. *Baranov S.A., Laroze D., Vargas P., Vazquez M.* On micromagnetic theory of thin cast amorphous microvires // *Physica B*. 2006. V. 372. P. 320–323.
6. *Баранов С.А., Баскес М., Усенко В.П.* Намагниченность тонкого литого аморфного микропровода в нулевом магнитном поле // *Электронная обработка материалов* 2005. № 2. С. 89–91.
7. *Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н.* Статистическая механика магнитоупорядоченных систем М.: Наука, 1987. С. 137–184.
8. *Фрумкин А.Н., Петрий О.А., Дамаскин Б.Б.* Понятие о заряде электрона и уравнение Липпмана // *Электрохимия*. 1970. Т.6. В. 4. С. 614–630.
9. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия М.: Высшая школа, 1975. С 286.
10. *Фейнман Р., Хибс А.* Квантовая механика и интегралы по траекториям. М.: Мир, 1968. С. 289.

Поступила 26.10.06

Summary

The kinetic model electrochemical nucleation micro- and nanoparticulates is studied. Earlier found functional dependence of probability of energy of a particle on relative radius is used at nucleation in statistical model Heisenberg. On the basis of the offered theory simple ratio for calculation of probabilities of kinetic processes are received in case of electrochemical nucleation.
