

С. А. Баранов<sup>\*\*\*</sup>, А. И. Дикусар<sup>\*\*\*</sup>, Ю. Д. Гамбург<sup>\*\*\*</sup>

## МИКРОКИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НУКЛЕАЦИИ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

*\*Институт прикладной физики АН Молдовы,*

*ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD – 20028, Республика Молдова, [dikusar@phys.asm.md](mailto:dikusar@phys.asm.md)*

*\*\*Приднестровский государственный университет им. Т.Г.Шевченко,*

*ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, Республика Молдова*

*\*\*\*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,*

*Ленинский пр. 31, г. Москва, 117071, Россия*

### Введение

Получение микро- и наночастиц – новая тенденция развития современных методов электроосаждения металлов (см., например, [1, 2] и цитированную литературу). Определяющую роль в процессах технологии получения микро- и наночастиц играет нуклеация или зародышеобразование. Хотя и весь процесс электроосаждения достаточно сложен, само формирование таких структур главным образом зависит от кинетики нуклеации, а она в свою очередь от правильного расчета термодинамических функций. В связи с этим оценка возможных размеров частиц и их связь с энергетическими параметрами представляют первостепенный интерес. Можно с уверенностью утверждать, что предложенное в [1] решение этой проблемы представляет несомненный интерес и подлежит анализу, обобщению и возможному дополнению. Именно данным теоретическим проблемам кинетики процесса нуклеации и посвящена работа, основная цель которой – обобщение наших прежних результатов [3–5] в единую систему и нахождение места этой общей теории в решении конкретной задачи электронуклеации.

Классический подход к проблеме нуклеации принадлежит в разной мере Фольмеру, Беккеру, Дюрингу, Френкелю, а также Борелеусу. Существенно, что в их работах кинетика нуклеации рассматривается как процесс самоорганизации, в котором движущей силой является конкуренция величин поверхностной и объемной энергии частицы. Не обсуждая подробностей этой известной теории Френкеля, приведем простое соотношение для радиуса образованной частицы (которое мы уже приводили ранее, см., например, [6]):

$$r_{кр} = K(\sigma/\mu), \quad (1)$$

где  $\sigma$  – удельная поверхностная свободная энергия,  $\mu$  – изменение химического потенциала при фазовом переходе (то есть при нуклеации),  $K$  – фактор формы частицы (для цилиндра  $K = 1$ , для сферы  $K = 2$ ). Уравнение (1), как мы уже отмечали ранее, по форме эквивалентно известному уравнению Гиббса-Томпсона. Подобный подход основан прежде всего на возможности строгого разделения полной энергии системы на свободную энергию поверхности и объемную. Это общепринятый, но довольно условный прием. Тот факт, что образование зародыша может происходить гетерогенно, то есть на поверхности макроскопического тела или в его порах, по сути, сводится к изменению констант в уравнении (1) с феноменологическим учетом взаимодействия поверхности кластера с поверхностью макроскопического тела. Дальнейшее обобщение результатов термодинамических соотношений на кинетические процессы сводится к введению равновесного термодинамического потенциала растущего кластера с учетом (1) и привлечению теории флуктуаций. Это понятно из общих принципов, так как кинетика образования зародыша может идти только флуктуационным путем. Далее из общих принципов флуктуационной теории получим основное уравнение более общей теории, описывающей явление нуклеации.

Рассмотрение кинетических явлений сводится к полукачественным рассуждениям Френкеля, согласно которым скорость стационарного потока образования наиболее вероятных зародышей определится как

$$J \sim \exp \{ - \Delta E_{кр} / k T \}, \quad (2)$$

где  $\Delta E_{кр}$  – энергия активации образования зародыша. В формуле (2) опущен предэкспоненциальный множитель, который не будем рассматривать. Затем решение задачи сводится к нахождению свободной энергии (см. рис 1). Представляет интерес и качественное представление отношения вероятности неравновесности процесса  $f$  за счет потока  $J$  к вероятности равновесного распределения нуклеированных частиц  $f_0$  от радиуса частиц  $r$ .

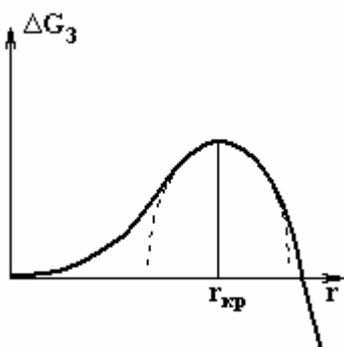


Рис. 1. Вид функции свободной энергии

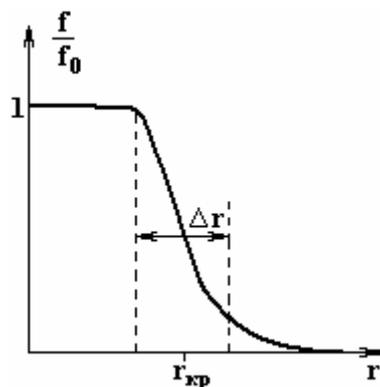


Рис. 2. Отношение функций распределения  $f/f_0$  от радиуса частиц

Свободная энергия в данном приближении определяется (если учитывать только низкие температуры) как

$$\Delta G_3 \sim \Delta E_{кр}, \quad (3)$$

где  $\Delta E_{кр}$  – энергия активации образования зародыша,

$$\Delta E_{кр} \sim A(r_{кр})^2 - B(r - r_{кр})^2.$$

В данном случае получаем в точности упрощенную теорию Ландау, которая плохо работает именно в области нуклеации (см. выделенную штриховыми линиями область  $\Delta r$  на рис. 2). То есть как раз в области, где  $\Delta r \sim (r - r_{кр})$ , теория не может предсказать вероятность процесса нуклеации.

Данная работа предполагает выйти за пределы теории Ландау, из которой, как указано, также следует и теория Френкеля (и соответственно формула (1)).

Прежде чем приступить к общей теории, сделаем критический анализ предыдущих исследований. Так, к примеру, в качестве основного вывода, следующего из [1], фактически является модификация теории Френкеля, а следовательно, и формулы (1), которую можно представить теперь в виде изменения параметра  $\mu$  на соответствующий параметр  $\mu_1$ , который запишем в виде

$$\mu_1 = A_3 - A_k, \quad (4)$$

где  $A_3$  – часть электрохимической энергии, идущей на создание частицы, а  $A_k$  – энергия дисклинации, которая (как отмечается в [1]) инициирует процесс нуклеации. Явное выражение этих энергий в феноменологической модели приведено в [1], но отметим, что в данном приближении совершенно остается непонятно, какая часть электрохимической энергии идет на создание частицы. В работах [3–5] предложена инстантонная модель, в которой фигурируют, например, микроскопические параметры системы, такие как энергия взаимодействия атомов в наночастице. Имеет смысл сопоставить результаты этих подходов, тем более что существует инстантонная модель дисклинаций [7–8].

## 1. Термодинамический подход к задаче нуклеации

Отметим, что ранее мы получили ряд результатов, аналогичных тем, которые рассматриваются здесь, но из общего формального подхода модели статистической нуклеации [4, 5]. Естественно, что прежний подход и предлагаемый здесь – одинаковы, но методически интересно получить результат и из других общих принципов, хотя бы для того, чтобы доказать его правомерность.

Процесс нуклеации является по существу метастабильным процессом, а описывается он 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. Рассматриваемый перевал определяет вероятности метастабильных процессов. Из общих соображений статистической термодинамики квазиравновесных процессов вероятность этого процесса определится как

$$W \sim \exp(-Q/kT), \quad (5)$$

где  $Q$  – термодинамический потенциал активации, в который входит как энергия активации элементарного акта, так и затраты энергии, связанные с изменением конфигурации состояния. Вторые затраты для ряда процессов могут даже превысить первые, но все затраты определяются значением свободной энергии системы  $F$  в окрестности точки перевала, которые по сути дела и определяют термодинамический потенциал активации.

Рассмотрим модельную топологию свободной энергии в некотором обобщенном виде:

$$F = F_n + F_k A/2 (S')^2, \quad (6)$$

где  $F_n$  – среднее значение свободной энергии вблизи точки перевала как функция некоторых обобщенных координат системы (вид этой функции пока не будем конкретизировать), которое зависит от внешних сил, действующих на систему

$$F_k = A/2(S')^2, \quad (7)$$

и  $S'$  – производная от энергетического вектора состояния (данный вектор  $S$  характеризует энергетическое состояние «атома» с данной координатой  $r$ ), который является классическим вариантом спиновой функции.

От функции свободной энергии  $F$  удобней перейти к термодинамическому потенциалу  $\Phi$ , добавив функцию химического потенциала (умноженную на число частиц). Вариация термодинамического потенциала должна быть равна нулю (условие экстремума). Если опустить вариации внешних сил, которые рассмотрим ниже, то полученное уравнение примет вид

$$\delta \Phi = \delta \int T(r) dv = 0, \quad (8)$$

что приводит к уравнению

$$S'' = 0.$$

Перейдем к цилиндрической системе координат. Будем считать, что зародыш представляет собой очень длинный цилиндр, так что зависимостью  $S$  от координаты  $z$  можно пренебречь. Вместо переменных  $x, y$  используем переменные  $\theta, r$  – как стандартные переменные цилиндрических координат. Тогда спиновая функция представляется (с точностью до постоянной) угловой функцией  $\theta(\rho)$ , отсчитываемой от оси  $z$ . (Обратное преобразование в декартовую систему имеет вид  $S_x = S \sin \theta, S_y = S \cos \theta$ .) В этих переменных запишем данную часть свободной энергии:

$$H_{g.c} = T(r) = A/2 \left\{ (\theta')^2 + (\sin \theta)^2 / r^2 \right\}, \quad (9)$$

где  $\theta(r)$  – угол между осью цилиндра и вектором спина (в теории микромагнетизма вектором намагниченности (см. подробнее в [3–12])),  $r$  – радиальная координата. Модельная кинетическая энергия  $T(r)$  – классический аналог обменной (потенциальной) энергии в модели Гейзенберга для двумерного пространства (см. подробнее в [3–5, 7–13]). Отметим, что  $T(r)$  не случайно совпадает по форме с кинетической энергией квазичастицы в сферических координатах. Данный факт связан с тем, что рассматриваемая нелинейная модель допускает решения в виде квазичастиц – нелинейных волн, кото-

рые называются инстантонами [8–13]. Отметим также, что квазичастицы–инстантоны в нашем случае являются не динамическими частицами, а топологическими образованиями [9–11], поэтому кинетическую энергию  $T(r)$  надо понимать как виртуальную кинетическую энергию топологического инстантона.

Данные уравнения нелинейные, но для случая цилиндрической частицы они имеют аналитическое решение, которое было получено для других физических задач [3–12]. Для общности рассмотрения приведем эти уравнения, их решения и подробный графический анализ решений.

Произведем операцию нахождения вариационного минимума в подинтегральном выражении. Тогда из (8) и (9) следует известное нелинейное уравнение

$$\theta''(\rho) + \theta'(\rho)/\rho - \sin\theta \cos\theta/\rho^2 = 0. \quad (10)$$

Здесь удобно ввести относительную координату  $\rho = r / r_{кр}$  [3–5, 7–13] (так как теория должна быть масштабно инвариантна [9–13]), которая изменяется как  $0 < \rho < 1$ .

Чтобы найти неоднородное решение, которое физически описывает нуклеацию, зададим соответствующие граничные условия в виде

$$\theta(\rho) = 0 \text{ или } \pi \text{ (для удобства примем } \theta(\rho) = \pi \text{) при } \rho = 0. \quad (11)$$

$$\theta(\rho) = \pi/2 \text{ при } \rho = 1.$$

Аналогичная задача рассматривалась ранее [3–5, 7–13], и аналитическое решение представлено как

$$\operatorname{tg} \{\theta/2\} = 1/\rho. \quad (12)$$

Подобное решение называется двумерным солитоном, или инстантоном [3–5, 7–13], и является редким примером точного аналитического решения нелинейной задачи.

Теперь ясен смысл упрощения реальной физической задачи (вариация только обменной энергии, которая предполагает в классическом случае низкотемпературный предел). Именно благодаря этому упрощению удастся получить аналитическое решение, которое, правда, только качественно соответствует реальной ситуации из-за упрощенной модели и нулевого предела температур. Но существенно то, что и в этой упрощенной ситуации полученное решение не позволяет четко разделить энергию системы на поверхностную и объемную (ниже приведем результат, из которого данное утверждение более наглядно), причем можно считать, что с увеличением температуры этот вывод останется справедливым. Рассмотрим далее общий случай, соответствующий точно решаемой модели. Этот случай позволяет найти критерии, когда выражение (1) можно использовать адекватно.

Ранее было показано [3–5, 7–13], что обобщение модели, учитывающее электрохимические явления, может быть введено как электрическое поле со специфической зависимостью от радиальной координаты  $\rho$  в виде  $B/\rho^2$  (где  $B$  – положительное число, а вид потенциальной энергии определим ниже). Поэтому по аналогии с задачей из [3–5, 7–13] введем в рассмотрение уравнение вида

$$\theta_a'' + \theta_a'/\rho - a^2 \sin(\theta_a) \cos(\theta_a)/\rho^2 = 0, \quad (13)$$

где величина  $a^2$  представляет (по аналогии с задачей о намагниченности цилиндра [3–5, 7–13]) отношение энергии анизотропии, которая для определенности будет ориентировать  $\theta_a(\rho)$  вдоль оси цилиндра, к константе обменного взаимодействия  $A$ . То есть определим данный параметр уравнением

$$a^2 = B/A. \quad (14)$$

Для согласования с предыдущей статистической моделью (описываемой уравнением (9)) мы должны считать, что при  $B=1$  анизотропия отсутствует, а при  $B>1$  она возникает (о физическом смысле анизотропии см. ниже).

Решение уравнения (13) примет вид [3–5, 7–13]:

$$\operatorname{tg} \{\theta_a/2\} = 1/\rho^a. \quad (15)$$

Отметим, что решение (15) для тангенса угла  $\theta_a$  уже степенным образом зависит от параметра  $a$ . Так как решения (12) и (15) аналитически сшиваются, индекс  $a$  у функции  $\theta(\rho)$  далее будем опускать, и рассмотрим одно общее аналитическое решение.

Приведем для наглядности сравнительную графическую характеристику, которая следует из рассмотренных выше двух статистических моделей.

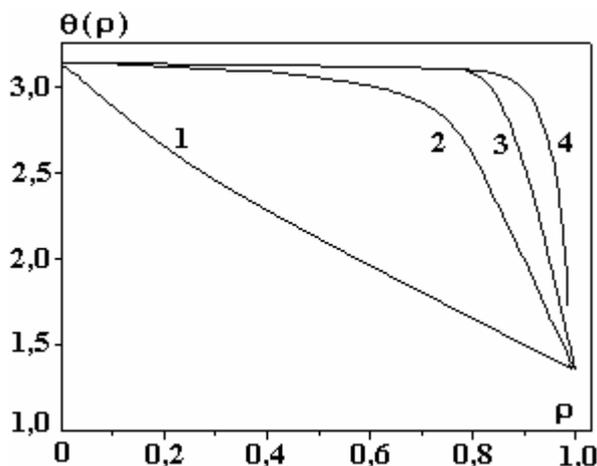


Рис. 3. Семейства зависимостей угла наклона энергетического спина к оси цилиндра  $\theta(\rho)$  (который характеризует энергию частицы в модели Гейзенберга в форме решения (15)) от приведенного радиуса  $\rho$  координаты частицы и параметра  $a$ , который изменяется, принимая следующие значения: 1 – 1, 2 – 10, 3 – 50, 4 – 100 (пояснения в тексте)

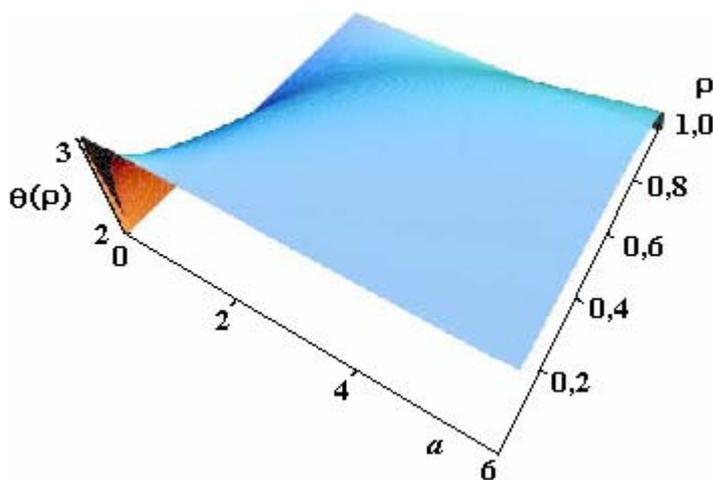


Рис. 4. Трехмерная диаграмма зависимости угла наклона спина  $\theta(\rho)$  (который по физическому смыслу является “энергетическим спином”) к оси цилиндра, характеризующего энергию частицы в модели Гейзенберга от параметров  $a$  и  $\rho$

Как видно на рис. 3, в первом случае (кривая 1,  $a=1$ ) трудно выделить объем цилиндра, который можно было бы отнести к поверхностной энергии, так как угол  $\theta$  плавно изменяется как функция от  $\rho$ . В случае кривой 2 ( $a=10$ ) 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 на рис. 3, которая резко убывает при  $\rho>0,8$ . Объем, определяющий поверхностную энергию цилиндра, составляет 36% объема цилиндра. При дальнейшем возрастании  $a$  (кривые 3 и 4 соответствуют при  $a=50$  и 100) этот объем составит уже менее 10 и 5% объема цилиндра соответственно.

Относительно трехмерной диаграммы, приведенной на рис. 4, то на ней наглядно видно, как плавно ведет себя функция  $\theta(\rho)$ , когда  $a=1$ . С другой стороны, когда  $a > 1$ ,  $\theta(\rho)$  практически на всей

поверхности постоянна и приближается к  $\pi$ . И лишь в самом конце, когда  $\rho$  приближается к единице, функция  $\theta(\rho)$  стремится к нулю. Отметим, что на трехмерной диаграмме рис. 4 для нашего случая физический смысл имеют только значения  $a$  от единицы и больше. При  $a$ , меньшем единицы, решение  $\theta(\rho)$  не имеет физического смысла (оно приведено только для наглядности объемного изображения).

Можно утверждать, что в случае

$$a \gg 1 \quad (16)$$

(как наглядно ясно из графиков рис. 3 и 4) становится справедливо выделение поверхностной энергии и, следовательно, выражение (1) с вытекающими из него следствиями. Так, можно утверждать, например, что в этом случае область неприменимости теории Ландау должна (см. рис. 2) сжиматься. Так как в реальной системе всегда есть короткодействующее (в данном случае оно определяется обменным взаимодействием, то есть взаимодействием между элементарными частицами) и дальнодействующее взаимодействия, которые здесь определяют анизотропию, то параметр  $a$  представляет собой отношение дальнодействующих энергий к короткодействующим (см. подробнее в [9, 10]). Далее мы вернемся к более подробному уточнению понятия энергии анизотропии. В рассмотренной простой модели (имеющей лишь качественное отношение к реальной действительности) эта зависимость  $\theta$  от  $a$  получена очень сильной. Она представляется в виде показательной функции от безразмерного параметра  $a$ .

## 2. Применение статистической теории к задаче нуклеации

Прежде чем приступить к решению конкретной задачи электрохимической нуклеации, необходимо сделать краткий обзор статистических методов, которые мы уже ранее использовали [3–5], и их связь с решеточными (дискретными) статистическими моделями. Материал по этой тематике очень обширен, поэтому ограничимся только кратким обзором.

Начало теории статистических решеточных моделей положил Е. Изинг в 1925 году. Он предложил модель, которая в изотропном варианте представляет следующий гамильтониан:

$$H_i = -A/2 \sum_{i \neq j} s_{zi} s_{zj}, \quad (17)$$

где  $H_i$  – оператор Гамильтона в модели Изинга в отсутствие внешнего поля,  $s_{zi} s_{zj}$  –  $z$  компоненты матрицы Паули ( $i, j$  – номера частиц (атомов)),  $A$  – константа обменного взаимодействия (для случая ферромагнетизма,  $A > 0$ ). Для простоты будем считать, что эта константа не зависит от номера частиц, что соответствует рассмотрению взаимодействия только между ближайшими частицами. Смысл этой функции  $A$  проясняется, если рассмотреть ковалентную связь двух атомов. Как известно, величина этой связи экспоненциально убывает с увеличением расстояния между атомами. Поэтому в сумме формулы (2) и учитывается только ближайшее окружение «атомов», которые моделируются спиновыми операторами. Модель Изинга имеет отношение к моделям магнитных материалов (например, квантовая модель двумерных магнитных пленок). Но ее успешно применяли для объяснения физики фазовых переходов в решеточном газе. Это позволяет описать бинарные смеси, адсорбцию на поверхности, «плавление» ДНК и другие явления, в которых обнаруживаются фазовые переходы. Однако в континуальном приближении данная модель хорошо описывает поверхность и вряд ли применима для описания цилиндрической частицы.

Для нашего случая подходит (что будет обсуждаться ниже) более сложная модель, предложенная в 1928 году В. Гейзенбергом, в которой в отличие от (17) гамильтониан имеет вид (опять же для простейшего случая изотропного обменного взаимодействия и без оператора взаимодействия с внешним полем)

$$H_g = -A/2 \sum_{i \neq j} S_i S_j, \quad (18)$$

где в отличие от модели Изинга  $S_i$  и  $S_j$  представляются трехмерными операторами спина (то есть в записи гамильтониана присутствует скалярное произведение проекций матриц спина  $S_i S_j = s_{xi} s_{xj} + s_{yi} s_{yj} + s_{zi} s_{zj}$ ). Такая модель для ферромагнетика и для атома (в решеточном газе) более реалистична, но аналитическое решение ее трудно осуществить даже в одномерном случае.

Модель Гейзенберга в классическом случае континуального приближения, как будет показано ниже, позволяет, в частности, рассмотреть и трехмерные объекты в виде цилиндрических зародышей. Приведем краткое обоснование этого вывода.

Для получения классического аналога выражения (18) для ферромагнитного гамильтониана приведем аналогичное (18) выражение для полевых операторов:

$$H_g = -1/(2(2\mu_0)^2) \int dv \int A(r-r_1) M(r) M(r_1) dv_1, \quad (19)$$

где производится двойное интегрирование по объему пространства полевых магнитных операторов  $M(r)$ , являющихся классическим аналогом спиновых операторов, с точностью до численной константы  $1/(2\mu_0)^2$ , в которой  $\mu_0$  – магнетон Бора:

$$M(r) = 2\mu_0 \sum S_1 \delta(r-R_1), \quad (20)$$

где  $R_1$  – радиус-вектор, определяющий положение 1-го узла решетки ( $\delta(r)$  – дельта функция Дирака). Данная аналогия строится на том факте, что перестановочные соотношения для  $M(r)$  и  $S_1$  одинаковы. Далее считаем функцию  $M(r)$  классическим аналогом оператора спина  $S$ . Следующим шагом получения классического аналога гамильтониана (18) является разложение функции  $M(r_1)$  в ряд Тейлора до второй производной (по переменной  $(r-r_1)$ ). Первое произведение  $M(r)$  на нулевой член разложения даст постоянный сдвиг энергии, который не представляет интереса и в нашем случае. Второе произведение  $M(r)$  на первый член разложения при интегрировании даст ноль, так как каждый узел решетки является центром симметрии, а подынтегральная функция имеет первую степень по переменной  $(r-r_1)$  (получается интеграл от нечетной функции на симметричном интервале).

Только слагаемые вида  $M(r) M''(r)$  дадут ненулевой вклад (под двумя штрихами мы подразумеваем вторые производные по координатам  $x, y$  и  $z$ ). Далее проведем интегрирование по частям и получим симметричный член обменного взаимодействия в виде

$$H_{g,c} = A/2 \sum (S_k')^2, \quad (21)$$

где  $A$  – обменное взаимодействие в континуальном приближении,  $S_k$  – классический аналог компонент спиновой функции ( $k = x, y, z$ ). Далее под данной функцией мы будем понимать энергетическое состояние частицы с координатами  $x, y, z$  (в модели непрерывной среды). Так как рассматривается классический аналог теории, функция  $S_k$  имеет непрерывный спектр. Перейдем (аналогично работам [3–5]) к цилиндрической системе координат и будем считать, что зародыш представляет собой очень длинный цилиндр, так что зависимость  $S$  от координаты  $z$  можно пренебречь. Вместо переменных  $x, y$  используем переменные  $\theta, r$  – как стандартные переменные цилиндрических координат. Тогда спиновая функция представляется (с точностью до постоянной) угловой функцией  $\theta(\rho)$ , отсчитываемой от оси  $z$ . (Обратное преобразование в декартовую систему имеет вид  $S_x = S \sin \theta, S_y = S \cos \theta$ .) В этих переменных, используя коэффициенты преобразования (коэффициенты Лямэ), запишем гамильтониан

$$H_{g,c} = T(r) = A/2 \{(\theta')^2 + (\sin \theta)^2/r^2\}, \quad (22)$$

где  $\theta(r)$  – угол между осью цилиндра и вектором намагниченности,  $r$  – радиальная координата. Модельная кинетическая энергия  $T(r)$  – классический аналог обменной (потенциальной) энергии в модели Гейзенберга для двумерного пространства. Отметим, что  $T(r)$  не случайно совпадает по форме с кинетической энергией квазичастицы в сферических координатах. Данный факт связан с тем, что рассматриваемая нелинейная модель допускает решения в виде квазичастиц – нелинейных волн, называемых инстантонами. Отметим также, что, поскольку квазичастицы – инстантоны в нашем случае являются не динамическими частицами, а топологическими образованиями, кинетическую энергию  $T(r)$  надо понимать как виртуальную кинетическую энергию топологического инстантона. То есть получаем уравнение, которое другими методами представлено ранее.

Таким образом, мы приходим к уравнениям (10) и (13) и их анализу, проведенному уже в предыдущем пункте, и решениям вида (12) и (15).

### 3. Вычисления для свободной энергии цилиндрических частиц

Чтобы оценить изменение свободной энергии от центра частицы до ее поверхности, рассмотрим послойное изменение свободной энергии цилиндрической частицы. Формула для энергии, которую применяли для получения уравнения движения, имеет вид

$$E(\rho) = T + W, \quad (23)$$

где  $T$  определяется в (9) и (22),  $W = B / 2 (\sin \theta)^2 / \rho^2$  – анизотропия, которая в данном случае представляет потенциальную энергию.

Подставим в выражение для  $T$  и  $W$  решение уравнений (10) и (13) в виде (12) и (15) и получим

$$T = W \quad (24)$$

(отметим, что это является следствием теоремы вириала) и

$$T + W = 2 A (a^2 / \rho^2) [(\rho)^{2a} / (1 + \rho^{2a})^2]. \quad (25)$$

Далее проанализируем выражение (25) как аналитически, так и графически. Так, например, в частном случае  $a^2=1$  получим выражение

$$T_1 + W_1 = 2 A / (1 + \rho^2)^2, \quad (26)$$

из которого видно, что энергия на поверхности цилиндра стремится к  $A$  (при  $\rho^2=1$ ). В случае, когда  $B > 0$ , энергия на поверхности цилиндра стремится к  $Aa^2$  (то есть к  $B$ ), и это стремление тем резче, чем больше величина  $B$ . Следовательно, именно данный параметр можно считать соответствующим параметром термодинамической поверхностной энергии, который фигурирует в формуле (1). (Напомним, что там он обозначен  $\sigma$ .)

Энергия внутри частицы стремится к  $2A$  в случае (26), но в том же предельном переходе стремится к нулю в случае (25). Этот своеобразный скачок свободной энергии характеризует фазовый переход, который происходит в системе в случае возникновения бесконечно малой анизотропии. Подобные фазовые переходы известны, и здесь они получены в результате анализа достаточно простых выражений.

Ниже приводим графики, из которых наглядно видно существование фазовых переходов.

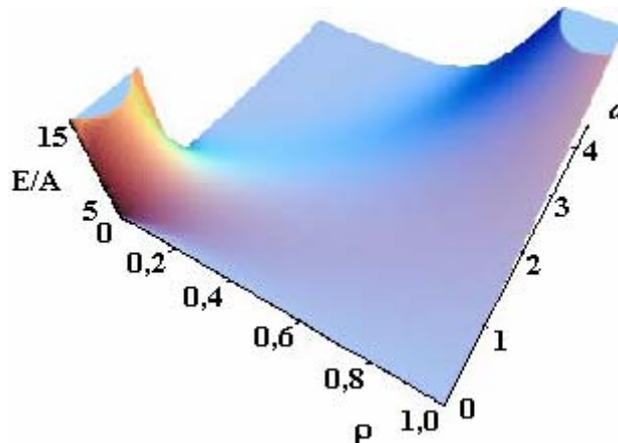


Рис. 5. Трехмерная диаграмма зависимости энергии от параметров  $a$  и  $\rho$

Отметим сразу, что на диаграммах рис. 5, 6 для наглядности приведен и нефизический случай, когда параметр  $a$  меньше единицы. Поэтому, максимум в области  $0 < a < 1$  не имеет физического смысла. Совершенно другой реальный смысл имеет скачок энергии, который интерпретируем как фазовый переход при  $a > 1$ .

Как наглядно представлено, следствие рассмотренной модели сводится к тому, что разделение на объемную и поверхностную энергию можно сделать, если в системе существует анизотропия, существенно превышающая изотропное обменное взаимодействие ближнего порядка. В этом случае в системе происходит скачок энергии  $E(\rho)$ , который соответствует фазовому переходу, связанному с нуклеацией частицы.

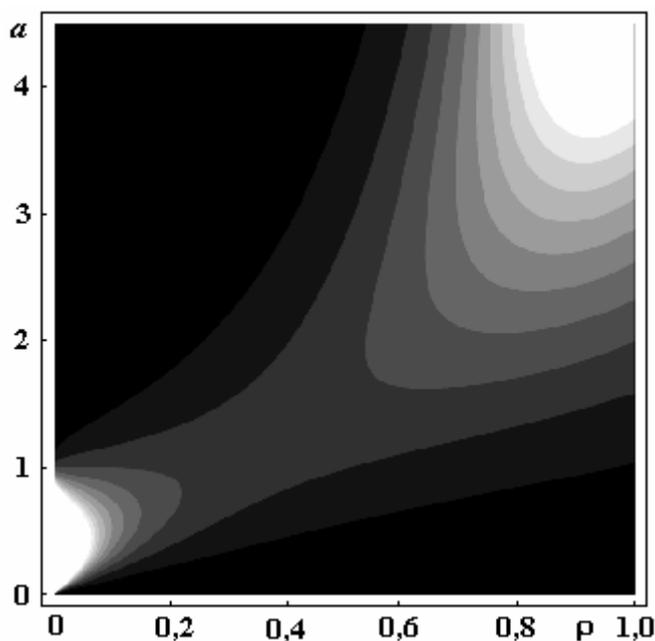


Рис. 6. Диаграмма уровней зависимости энергии от параметров  $a$  и  $\rho$

Например, относительно физической природы рассмотренной анизотропии можно отметить (см., например, [5]), что в случае электрохимической кристаллизации эта анизотропия может быть вызвана распределением электрического поля в приэлектродном слое, поскольку размеры частиц становятся сравнимыми с размерами этого слоя. Отметим, что идеи рассмотрения прикатодного слоя как источника поверхностной энергии частицы предложены ранее (см., например, [14]). Количественно эта идея реализована в [5]. Данная работа посвящена самой идее возможности перехода от традиционного (с полным разделением энергии на поверхностную и объемную) к общему случаю, когда такого строгого разделения не требуется.

#### Заключение

С уменьшением размеров тела все большую роль в описании термодинамического состояния будет играть термодинамическое состояние его поверхности. Приведенная простейшая модель показывает, что в этом случае становится все труднее разделять термодинамические функции на объемные и поверхностные величины. Нами найден, по крайней мере, хотя бы качественный критерий, который математически сводится к достаточно большому параметру  $a$ , представляющему собой отношение дальнедействующих энергий к короткодействующим, когда подобное разделение возможно.

Идеи топологии при применении их, в частности, к теории поля и элементарных частиц, а впоследствии и к теории магнетизма привели к ряду новых результатов и в области статистической физики. Одним из этих результатов, который получен в работе [3], является фундаментальное решение в виде инстантонных волн [3, 5, 9–13], которые уже используются для описания физического поведения магнитных материалов [15, 16] и нематических жидких кристаллов [7].

При изучении прикладных задач, в частности намагниченности литого аморфного микропровода (который представляет собой длинный цилиндр с диаметром микро- и наноразмеров), эти идеи позволили получить определенные новые результаты (см. [9–13]). Упомянутые идеи были перенесены также и на изучение явления нуклеации (см. [3, 5]), и наиболее полно они представлены в данной работе.

В этом исследовании, насколько возможно, не затрагиваются математические проблемы, которые освещены, например, в [9–13]. Здесь уделяется большое внимание применению данных математических решений к задачам электрохимической нуклеации.

Недостатком рассмотренной модели является использование цилиндрической, а не сферической симметрии. Мы вынуждены рассматривать только примеры очень вытянутых наночастиц, которые приближаются по геометрическим свойствам к бесконечному цилиндру. На самом деле такие частицы нередко синтезируются именно электрохимическим способом. Однако представляет интерес и синтез сфероидных частиц. Но в случае сферической симметрии не удастся получить аналитического решения, однако надеемся развить приближенные численные методы расчета.

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ясников И.С., Викарчук А.А. Эволюция образования и роста полости в пентагональных кристаллах электролитического происхождения // Физика твердого тела. 2006. Том 48. Вып. 8. С. 1352–1357.
2. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. С. 80–88.
3. Baranov S.A. Statistical model for analyzing nucleation in the electrochemical processes // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2005. № 4. P. 1–4.
4. Baranov S.A. The theory of nucleation // Moldavian Journal of the Physical Sciences. 2006. №2. P. 209–210.
5. Baranov S.A., Gamburg Yu. D., Dikuser A.I. Kinetic model of electrochemical nucleation // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2007. V. 43. № 2. P. 107–109.
6. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. С. 131–162.
7. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. С. 148–149.
8. Катанаев М.О. Геометрическая теория дефектов // УФН. 2005. Т.175. № 7. С. 705–733.
9. Белавин А.А., Поляков А.М. Метастабильные состояния двумерного изотропного ферромагнетика // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 22 . В.10. С. 503–506.
10. Переломов А.М. Решения типа инстантонов в киральных моделях // УФН. 1981. Т. 134. В.4. С. 578–609.
11. Рожков С.С. Топология, многообразия и гомотопия: основные понятия и приложения к моделям п-поля // УФН. 1981. Т. 134 . В.4. С. 578–609.
12. Косевич А.М., Иванов Б.А., Ковалев А.С. Нелинейные волны намагниченности. Динамические и топологические солитоны. Киев: Наукова думка. 1983. С. 149–151.
13. Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н. Статистическая механика магнито-упорядоченных систем. М.: Наука, 1987. С. 137–184.
14. 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.
15. Баранов С.А., Баскес М. Тонкий микропровод с отрицательной магнитострикцией в нулевом магнитном поле // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В.23. С. 36–38.
16. Baranov S.A., Laroze D., Vargas P., Vazquez M. On micromagnetic theory of thin cast amorphous microwires // Physica B. 2006. V. 372. P. 320–323.

Поступила 05.11.07

### Summary

The phenomenon electrochemical nucleation in micro- and nanoparticulas is investigated. The theory metastable nucleation is received from the first principles of statistical physics.

---