

С.А. Баранов

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АНАЛИЗА НУКЛЕАЦИИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

*Институт прикладной физики АН Республики Молдова,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова*

Введение

Управление размерами частиц и слоев в электрохимических процессах является одной из основных задач различных видов электрохимической обработки. В настоящее время пристальное внимание привлекает нанобработка.

Переход от макро- к микро- и нанобработке – одна из основных тенденций развития современных методов электрохимической размерной обработки [1]. В процессах нанобработки определяющую роль играет явление нуклеации.

Явление нуклеации, то есть зародышеобразования, изучается в теории фазовых переходов давно. Наряду с частными технологическими проблемами решения электрохимических задач представляют интерес и общетеоретические подходы к ним, а именно: оценка возможных размеров частиц и их связь с энергетическими параметрами. Именно этой задаче и посвящена данная работа. Если в первой ее части содержится критика общепринятого термодинамического подхода, то в заключение указано его место и найден критерий применения.

Термодинамический подход позволяет получить простые соотношения для радиуса образованной частицы [2]:

$$r_c = K\sigma / \mu, \quad (1)$$

где σ – удельная поверхностная свободная энергия, μ – изменение химического потенциала при фазовом переходе (то есть при нуклеации), K – фактор формы частицы (для цилиндра $K = 1$). Уравнение (1) по форме эквивалентно известной формуле Лапласа [3]. Учет того факта, что нуклеация может происходить на поверхности макроскопического тела (или в его порах), по сути, сводится к изменению констант в уравнении (1) с учетом феноменологического взаимодействия с поверхностью макроскопического тела. Дальнейшее обобщение результатов термодинамических соотношений на оценку кинетических явлений сводится к введению равновесного термодинамического потенциала (с учетом формулы (1)) и привлечению теории флуктуаций (см. подробнее [2]). Однако в этом подходе заранее не очевидна связь между термодинамическими идеями и возможной статистической моделью, которая способна содержать явление нуклеации. В настоящее время для статистических моделей применяются вычислительные методы, но в этом случае решение трудно обобщить и сравнить с общими термодинамическими соотношениями. Поэтому представляют интерес и аналитические решения, тем более, на наш взгляд, решение подобной задачи уже было рассмотрено в [4]. Формализм работы [4] (там обсуждается двухмерная модель, не полностью адекватная нашей задаче) не совсем удобен для обсуждения физики рассматриваемого явления. Поэтому первая цель данной работы заключается в том, чтобы привести аналитические выражения, удобные для обсуждения, и сделать выводы относительно соответствующей задачи нуклеации. Ниже показано, что разделение полной энергии системы на свободную энергию поверхности и объемную энергию для явления нуклеации микро- и наночастиц, как это сделано в [2], достаточно условно. Но это разделение легко осуществляется для систем с наведенной анизотропией.

Статистическая модель 1

В работе [4] рассматривается классическая статистическая модель Гейзенберга для двухмерного пространства, примененная для изучения намагниченности ферромагнетика. Известно (см. [4, 5]), что статистическая сумма и термодинамические функции определяются локальными минимумами энергии. Используем предлагаемый в [4] вариационный минимум обменной энергии (в

цилиндрической системе координат). Как и в [4], рассмотрим предел низких температур, когда существует только один минимум энергии. Поэтому вариацию свободной энергии заменяем вариацией только обменной энергии (позже еще раз обсудим это приближение):

$$\delta \int E(r) dv = 0, \quad (2)$$

где интегрирование ведется по всему объему, а

$$E(r) = A\{(\theta')^2 + (\sin \theta)^2/r^2\}, \quad (2a)$$

где $\theta(r)$ – угол между осью цилиндра и вектором намагниченности, r – радиальная координата, A – константа обменного взаимодействия. Рассмотрим нуклеацию цилиндрической частицы. Обменная энергия $E(r)$ – классический аналог в модели Гейзенберга для двумерного пространства (см., например, [6]). Предполагая масштабную инвариантность, произведем операцию нахождения вариационного минимума в подынтегральном выражении. Тогда из (2) и (2a) следует известное нелинейное уравнение, приведенное, в частности, в [7] в более сложном виде (аналогичное уравнение [7] содержит член, описывающий продольную анизотропию):

$$\theta''(\rho) + \theta'(\rho)/\rho - 1/\rho^2 \sin \theta \cos \theta = 0. \quad (3)$$

Здесь введем относительную координату $\rho = r/r_c$ (так как теория должна быть масштабно инвариантна), которая изменяется как

$$0 < \rho < 1.$$

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

$$\theta(\rho) = 0 \text{ или } \pi \quad (\theta(\rho) = \pi) \text{ при } \rho = 0. \quad (4)$$

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

Ранее рассматривалась аналогичная задача по определению намагниченности бесконечного цилиндра [8–10], для которой найдена аналитическая зависимость:

$$\operatorname{tg}\{\theta/2\} = 1/\rho. \quad (5)$$

Отметим, что математическое решение (5) уравнения (3) рассмотрено и в [11]. Подобное решение называется двумерным солитоном и является редким примером точного аналитического решения нелинейной задачи. Теперь ясно упрощение реальной физической задачи (вариация только обменной энергии, которая предполагает низкотемпературный предел). Именно благодаря этому упрощению удастся получить аналитическое решение, которое только качественно соответствует реальной ситуации. Видно, что полученное решение не позволяет четко разделить энергию системы на поверхностную и объемную. Можно считать, что с увеличением температуры этот вывод останется справедливым. Следовательно, упрощенная модель соответствует реальной физической задаче. Рассмотрим общий случай, соответствующий точно решаемой модели. Он позволяет найти критерии, когда выражение (1) можно использовать адекватно.

Намагниченность микропровода в случае нулевой магнитострикции

Попутно отметим, что уравнение (3) и его решение (5) соответствуют физическому случаю распределения намагниченности в тонком аморфном микро- или нанопроводе с магнитострикцией, стремящейся к нулю. При этом данный результат универсален и не зависит от технологии получения провода (в отличие от результата [8–10], который относится только к литому микропроводу со специфическим распределением остаточных напряжений). В этом случае остаточные напряжения вообще не формируют магнитную структуру. В системе нет никакой энергии, кроме обменной. Физическая аналогия задачи связана с нахождением минимума обменной энергии.

Существенно, что такой провод имеет остаточную намагниченность при отсутствии анизотропии. Получим для относительной остаточной намагниченности:

$$M/M_0 = 2 \operatorname{Ln} 2 - 1 \sim 0,4. \quad (5a)$$

Считаем $M_0 \sim 0,1\text{T}$, тогда $M \sim 0,04\text{T}$, что подтверждается экспериментальными измерениями в микропроводе на основе железа. Ненулевая намагниченность создает возможность для естественного ферромагнитного резонанса, частоту которого оценим из известной формулы Киттеля для цилиндра:

$$\Omega/2 \pi \sim 2 \pi \gamma M_{\text{eff}} \sim 7 \text{ ГГц}, \quad (5б)$$

где $M_{\text{eff}} \sim M$.

Экспериментальное исследование естественного ферромагнитного резонанса в тонком аморфном микропроводе с толщиной жилы $r_c \sim 0,5$ мкм может подтвердить существование такого резонанса.

Статистическая модель 2

Рассмотрим возможное усложнение модели, позволяющее учесть электрохимические явления, которые могут наводить продольную анизотропию в цилиндрической частице. Качественно это могут быть продольные электрические поля со специфической зависимостью от радиальной координаты.

наты ρ в виде B/ρ^2 (где B – положительное число). Получение точно решаемого уравнения для произвольного поля невозможно. Поэтому по аналогии с задачей, рассмотренной в [8–10], введем в рассмотрение уравнение вида

$$(\theta^a)'' + (\theta^a)' / \rho - a^2 / \rho^2 \sin(\theta^a) \cos(\theta^a) = 0, \quad (6)$$

где величина a^2 представляет (по аналогии с задачей о намагниченности цилиндра [8–10]) отношение энергии анизотропии, которая для определенности будет ориентировать $\theta(\rho)$ вдоль оси цилиндра к константе обменного взаимодействия A . Решение уравнения (6) имеет вид [8–11]:

$$\text{tg}\{(\theta^a)/2\} = 1/(\rho)^a. \quad (7)$$

Отметим, что решение (7) очень зависит от параметра a . В случае

$$a \gg 1 \quad (8)$$

становится справедливо выражение (1) с вытекающими из него следствиями. Так как в реальной системе всегда есть короткодействующее (в данном случае оно определяется обменным взаимодействием, то есть взаимодействием между молекулами) и дальнедействующее взаимодействие, которое в данном случае определяет анизотропию, то параметр a представляет отношение дальнедействующих энергий к короткодействующим. В рассмотренной простой модели эта зависимость получена очень сильной (в виде показательной функции от безразмерного параметра a).

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. Получен критерий, который математически сводится к достаточно большому параметру a (критерий (8)), когда подобное разделение возможно.

Физическое следствие рассмотренной модели сводится к тому, что подобное разделение на объемную и поверхностную энергию можно сделать, если в системе существует анизотропия, значительно превышающая изотропное обменное взаимодействие ближнего порядка. Количественные выводы можно будет сделать после численных расчетов для более сложных и реалистичных моделей и уточнения параметра анизотропии, чему будут посвящены следующие сообщения.

Выражаю благодарность проф. А.И. Дикусару за постановку задачи и обсуждение результатов и Н.И. Ботошану за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions // 53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Book of Abstracts. Dusseldorf. Germany. 15–20 September. 2002.
2. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. Москва. Янус-К. 1997. С. 112–130.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика (Теоретическая физика, т. 6). М., 1988.
4. Белавин А.А., Поляков А.М. Метастабильные состояния двумерного изотропного ферромагнетика // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 22. В.10. С. 503–506.
5. Дайсон Ф., Монтролл Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы. М., 1973.
6. Березинский В.Л. Разрушение дальнего порядка в одномерных и двумерных системах с непрерывной группой симметрии // ЖЭТФ. 1975. Т. 59. В. 3 (9). С. 914.
7. Браун У.Ф. Микромагнетизм. М., 1979.
8. 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.
9. Баранов С.А., Баскес М., Усенко В.П. Магнитные свойства тонких микропроводов с отрицательной магнитострикцией в нулевом магнитном поле // Электронная обработка материалов. 2004. № 3. С. 84–86.
10. Baranov S.A., Vazquez M. Magnetization of thin cast amorphous microwire in zero magnetic fields // Moldavian Journal of the Physical Sciences. 2004. V.3. № 2. P.169–171.
11. Косевич А.М., Иванов Б.А., Ковалев А.С. Нелинейные волны намагниченности. Динамические и топологические солитоны. Киев, 1983.

Поступила 24.01.05

Summary

The phenomenon of micro/nano particles nucleation in is studied. The functional dependence of the relative radius of nucleation in the statistical model is found.