

Колебания спекания в напыленной пленке метана и метана с хлором при гелиевых температурах

© В.А. Титов

Ростовский-на-Дону государственный университет,
Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: Detruanto@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 13 октября 2010 г.)

В натурном эксперименте наблюдалось колебательное спекание в твердофазной смеси метана с хлором, полученной соконденсацией из газовой фазы при гелиевых температурах, и в чистом метане. Детализируется процесс роста пленки из газовой фазы в условиях жесткой закалки. Колебательный режим обусловлен достижением сверхпересыщения вакансиями благодаря дальней агрегации в лиофобной дисперсной системе. Предлагается алгоритм модифицированной модели ограниченной диффузией агрегации для машинного моделирования колебаний спекания, содержащий обратимое управляемое переключение „сток-исток“ для вакансий.

Введение

Пленка конденсата газообразного метана на холодной подложке демонстрировала своеобразное поведение по отношению к светорассеянию. Видеоряд наблюдавшихся эволюционирующих колец был опубликован в [1], упоминался в [2], с наиболее общим комментарием о протекании структурной релаксации. Далее явлению было дано объяснение: в опыте прямо наблюдались колебания светорассеяния порами, возникающими и исчезающими, в исходном прозрачном пленочном образце [3]. Вслед за установлением факта колебаний спекания, последовавшим из анализа видеоряда, настоящая работа подводит к представлениям о возможности создания автоколебательной системы нового типа.

Аналитическое описание процесса распада пересыщенных твердых растворов оформилось в классическую кинетическую теорию [4,5]. Частный случай распада — спекание, когда роль атомов растворенного вещества играют вакансии (пустые места), а роль зерен — поры, получающиеся за счет коагуляции вакансий в среде, пересыщенной вакансиями. Приготовление пленочных образцов из газовой фазы на холодной подложке (by vapour deposition) при гелиевых температурах может приводить к сверхпересыщению твердого раствора вакансиями.

Для неограниченной среды и для полупространства на поздней стадии процесса спекания (оствальдово созревание) описан аналитически асимптотический процесс [4]. В объеме пленки, приготовленной указанным методом, следует различать три области (рис. 1, *a*). Вдали от границы на стадии созревания происходят два конкурирующих процесса — рост закритических пор, которые являются стоками для вакансий, и растворение докритических, которые выступают истоками вакансий. Выделим особый физический эффект: возможность обратимого превращения стоков в истоки (условный переход). На рис. 1, *b* показан кластер вакансий, смоделированный в машинной модели. Вблизи границы

„пленка конденсата—вакуум“, имеющейся в натурном эксперименте, идет только один процесс: растворение пор и вытеснение вакансий макроскопическим диффузионным потоком к свободной поверхности, отделяющей

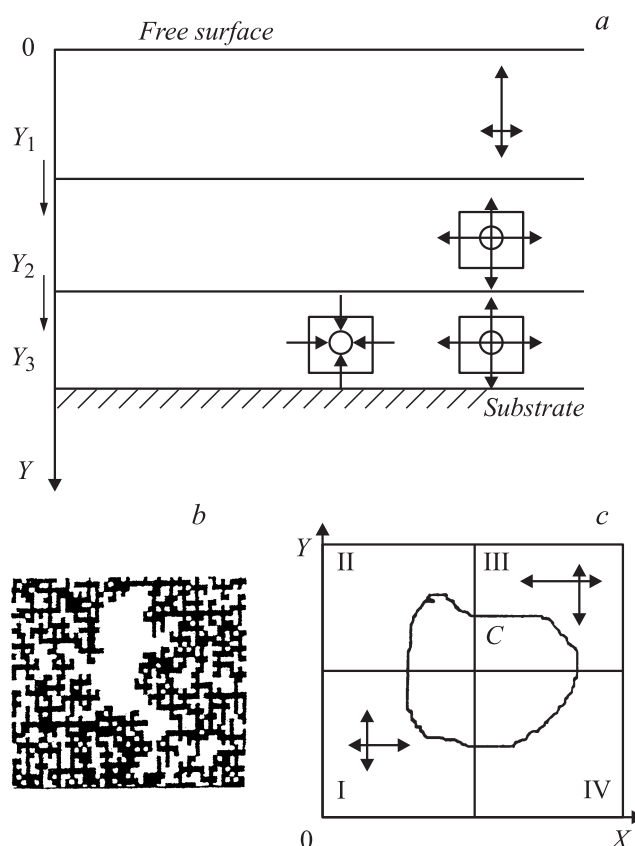


Рис. 1. *a* — три области в пленке при спекании с истоками и стоками вакансий. Ось Y направлена от свободной поверхности в глубину пленки, к подложке. *b* — смоделированный кластер вакансий. *c* — схема для матрицы вероятностей в окрестности растущего кластера (стока вакансий) в ОДА-модели для колебаний спекания.

полупространство новой фазы, которое является порой бесконечно большого радиуса. И это обедняет вакансиями весь объем конденсата.

Для скорости изменения радиуса поры R записывается

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R} \right),$$

где D — коэффициент диффузии; Δ — пересыщение вакансиями ($\Delta = C - C_\infty$); $\alpha = \frac{\sigma}{kT} VC_\infty$, где σ — коэффициент межфазового поверхностного натяжения; V — объем одной вакансии (r_0 — средний радиус вакансии); C_∞ — концентрация насыщенного раствора.

Из условия $\frac{dR}{dt} = 0$ получается критический радиус поры: $R_{cr} = \frac{\alpha}{\Delta}$.

При $T = \text{const}$, полагая σ и C_∞ неизменными, проследим весьма своеобразные эволюции на оси размеров пор. При большом Δ , т.е. сверхпересыщении, исходное значение R_{cr} мало, большинство пор — стоки вакансий; они растут, снижая Δ . Причина — рост пор, следствие — снижение Δ и увеличение R_{cr} . Критический радиус догоняет все большее количество пор, изменяя знак производной $\frac{dR}{dt}$ для них с плюса на минус. Здесь проявляется названный выше важный физический эффект: стоки превращаются в истоки. При этом пересыщение приближается к минимуму, а возрастающее значение R_{cr} — к верхней точке поворота на оси размеров пор. После поворота критический радиус снижается, изменив знак производной $\frac{dR}{dt}$ почти всем порам. Все поры становятся истоками, пересыщение Δ возрастает, а R_{cr} уменьшается, оставаясь догоняющим (он есть следствие). В слое, прилегающем к свободной поверхности ($0 - Y_1$ на рис. 1, а), образно выражаясь, действует „стационарный насос“ для вакансий, неизменно снижающий величину Δ в этом слое и во всей среде. При недостающей плотности макроскопического диффузионного потока на удалении от границы величина Δ снижается несущественно и остается столь значительной, что R_{cr} мал и обгоняет положение максимума в мгновенном распределении пор по радиусу R , двигаясь в направлении отметки r_0 на оси размеров. Для конкретной системы (и условий в ней) становится принципиальной следующая особенность: достижение или недостижение нижней точки поворота. Если это происходит, то следует говорить о колебательном режиме спекания. Колеблются R , $\frac{dR}{dt}$, Δ , R_{cr} . Для соответствующей пары переменных может быть получена фазовая диаграмма, например, для R и $\frac{dR}{dt}$.

Эксперимент

В вакуумированное пространство гелиевого криостата на прозрачную подложку круглой формы, обжатую медным хладопроводом, направлялась через сопла газовая струя — молекулярный пучок рафинированного метана со стационарным расходом. Пленка конденсата наращивалась до толщины $100 \mu\text{m}$ в течение получаса в режиме жесткой закалки с соблюдением эмпирического

правила Тандела: температура подложки T_0 равна одной трети от температуры плавления напыляемого вещества. Температура в опыте $T_0 = 28 \text{ K}$ поддерживалась с точностью, лучшей чем $\pm 0.5 \text{ K}$. Никаких манипуляций с образцом далее не производилось, в частности, не было поворотов образца внутри криостата. Собственные эволюции исходно прозрачного образца в стационарных условиях в течение 3 h сводились к появлению кольцевой структуры возникавших в объеме образца пор, рассеивающей свет от ненаправленного некогерентного полихроматического источника — лампы накаливания, установленной снаружи криостата. Более контрастными рассеивающие свет концентрические кольца становились при соконденсации на подложке двух газов — метана и хлора. Эволюции колец воспроизводились при замене материала подложки с кварца на флюорит, а также на медь. Анализ меняющейся кольцевой структуры подтвердил гипотезу о возможности колебаний спекания в рассматриваемом образце в изотермических условиях ($T = T_0 = 28 \text{ K}$). За три часа наблюдений удавалось фиксировать три полных колебания с заметным затуханием.

В качестве внешнего физического воздействия на процесс колебательного спекания был применен ультразвук. Отмечено ускоряющее действие ультразвука. Четыре пьезоэлемента из керамики ЦТС были установлены на хладопроводе вблизи образца. Возбуждение пьезоэлементов осуществлялось специальным сигналом — сериями радиоимпульсов. Период заполнения $T_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$, периоды следования радиоимпульсов $T_2 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ и период серий $T_3 = 3 \cdot 10^{-1}$. Избранная форма сигнала такова, что происходило обогащение низкочастотной части спектра. Воздействие ультразвукового поля привело к тому, что не за 180 min, а за 15 min наблюдения проходило три полных колебания спекания. Аналогичное ускорение наблюдалось в пленке чистого метана. Здесь прохождение трех колебаний, при тех же условиях, занимало 30 min.

Обсуждение результатов и алгоритм машинного моделирования

Комментируя получение контрастной картины эволюционирующих колец на образце, полученных в присутствии молекул хлора, отметим, что первичным определяющим процессом является спекание, которое стимулирует собирательную рекристаллизацию хлора, растворенного в метане. Свет рассеивается в прозрачной пленке порами (в чистом метане это единственная причина) и агрегатами хлора (мельчайшими кристалликами) в смеси, что заметно усиливает визуальный эффект.

Перейдем к обсуждению молекулярной динамики процесса осаждения конденсата. При встрече перекрывающихся молекулярных потоков с холодной подложкой молекулы компонентов смеси M_1 , M_2 и малые агрегаты, которые неизбежно возникают [6], образуют область

двумерного газа, молекулярно-кластерная динамика для которой может быть детализирована [7]. В положении адсорбции отдельные молекулы $M1$ и $M2$, а также агрегаты из них, совершают тепловые колебания вдоль поверхности и по нормали к ней. Они могут перескакивать в соседние положения адсорбции молекулярно-шероховатой поверхности и покидать ее. Блуждая по этой поверхности, молекулы и более медленные малые агрегаты находят состояния, в которых присоединяются сразу двумя или тремя связями. Энергетическая выделенность этих состояний приводит к формированию в них двумерного ($2D$) зародыша кластера. Наиболее вероятно, что $2D$ -зародыши соответствуют кристаллографической упаковке. Учитывая конкретную особенность — полиморфизм твердого метана [8], уже на этом этапе следует предполагать разнообразие $2D$ -зародышей, которые подрастают до трехмерных зародышей ($3D$). $3D$ -кластеры содержат и молекулы второго компонента смеси — хлора, $M2$.

$3D$ -кластеры — это дисперсная фаза в дисперсионной газовой среде. На начальном этапе, когда сцепления между первичными частицами ($3D$ -кластерами) отсутствуют, дисперсная система является свободнодисперсной с той разницей, что свободные первичные частицы на подложке сами не участвуют в интенсивном броуновском движении, в которое вовлечена дисперсная среда, окружающая каждую частицу и смыкающаяся, т. е. являющаяся связной. Возникновение сцеплений между первичными агрегирующимися частицами — начало нового этапа — формирования каркаса дисперсной фазы. Для него характерно возникновение неупорядоченной пространственной сетки из $3D$ -кластеров. Первичные агрегирующиеся частицы состоят из большого, достаточно неопределенного, числа молекул двух сортов $M1$ и $M2$ и с неизбежностью содержат вакансии $M3$. Высокой степени несовершенства структуры $3D$ -кластеров способствуют присутствие хлора (в среднем одна молекула из пяти) и полиморфизм твердого метана. Молекулы $M1$ и $M2$ могут „зависать“ в локальных минимумах энергии — структурных ловушках, что, в частности, способствует увеличению концентрации молекул пустоты — вакансий $M3$ в пределах кластера. Спонтанные или вынужденные выходы молекул из структурных ловушек и сваливания на дно потенциальных ям порождают коллективные эффекты — энергетические цепные процессы в пределах кластера. Первичные агрегирующиеся частицы дисперсной системы обладают свойствами фазы, отделенной от соседней фазы сильно развитой поверхностью раздела. *A priori*, по величине удельной поверхности, полученные конденсационным способом дисперсные системы могут быть отнесены к мелкодисперсным из-за наличия множества центров зародышеобразования. В области двумерного газа, которая по мере роста пленки конденсата отодвигается от подложки, идет обмен молекулами, как с $3D$ -кластерами каркаса дисперсной фазы, так и с газом. Газовая дисперсионная среда остается связной до некоторой глубины, а далее

все чаще встречаются отсеченные объемы, газ в которых вымораживается, поскольку температура стремится к T_0 подложки, равной $0.3T_{\text{melt}}$. При этом условии дисперсная система является лиофобной и характеризуется большой удельной свободной поверхностной энергией. Избыток свободной поверхностной энергии обуславливает протекание процессов перехода в более энергетически выгодное состояние.

Не имея между кластерами более сильного взаимодействия, чем ван-дер-ваальсово, можно с большой вероятностью сделать предположение о природе сил отталкивания и сил притяжения между агрегирующимися единицами. Притяжение: ван-дер-ваальсово между смыкающимися кластерами. Отталкивание: на тех немногих связях, которые возникли в результате смычки $3D$ -кластеров, возникает контактное отталкивание. На основании теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) [9,10] возможны либо дальняя агрегация, либо ближняя агрегация.

На рис. 2 представлены зависимости удельной результирующей силы F от эффективного зазора h между поверхностями агрегирующихся частиц (кластеров) [10]. Точка A соответствует дальней агрегации. Этот вид агрегации наблюдается не всегда. Под номерами 1 и 2 на рис. 2 показаны графики $F(h)$ при наличии специфических взаимодействий, не допускающие дальней агрегации вообще. Им соответствует совсем другой режим — быстрая коагуляция. Задаваясь вопросом, что же остается между развитыми молекулярно-шероховатыми поверхностями смыкающихся кластеров при дальней агрегации, приходим к необходимости предположения о том, что там остаются большие кластеры пустоты — гигантские флуктуации плотности. В макроскопическом подходе для этого случая приемлемо предположение о

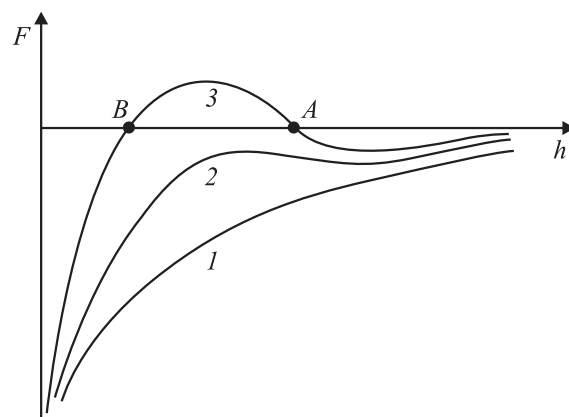


Рис. 2. Три основных вида кривых зависимости результирующей силы отталкивания F между частицами дисперсной фазы, как функции эффективного зазора h между поверхностями этих частиц (кластеров). 1, 2 — примеры поведения результирующей силы F при быстрой коагуляции; 3 — кривая с максимумом, лежащим над осью абсцисс, допускающая дальнюю агрегацию.

наличии сверхпересыщения твердого раствора вакансиями.

В классической кинетической теории, адекватно описывающей эволюцию различного рода макродефектов, базирующихся на широких экспериментальных исследованиях, в которых не достигалось особое начальное состояние сверхпересыщения, система асимптотически по времени переходит в единственное конечное состояние, определяемое действующим внутри системы механизмом массопереноса [4]. По-видимому, достигаемое в рассматриваемом образце сверхпересыщение вакансиями Δ , увеличение D самопроизвольными коллективными эффектами определяющим образом влияют на систему и приводят к ускорению процессов и обретению нового качества: асимптотический режим относится только к завершающей стадии распада, а предшествуют ему несколько колебаний спекания.

Ускоряющее действие ультразвука следует связывать с изменением условий массопереноса в среде — с увеличением коэффициента диффузии D . Это увеличение обусловлено вынужденными коллективными эффектами в кластерах, в которых ультразвуком стимулируются выходы отдельных молекул из структурных ловушек. Эти выходы инициируют развитие энергетических цепей в пределах кластера или группы кластеров. Отметим, что произведение констант $D \cdot \sigma$ имеет размерность $1/\zeta$. Темп потери энергии пленкой конденсата в процессе структурной реорганизации во всем ее объеме пропорционален этому произведению.

Предлагаемый алгоритм машинного моделирования процессов требует специфического инструментария. Распад пересыщенного вакансиями твердого раствора можно моделировать, в частности, используя ОДА-модель [11] (ограниченная диффузией агрегация, DLA), после ее существенной модификации. В настоящей работе это предлагаемая форма оператора эволюции потоковой динамической системы (см. ниже).

Примем за базовый элемент точку — одноузельный элемент прямоугольной квадратной сетки, не различая молекулы метана $M1$ и молекулы хлора $M2$ [12]. Потребуется алгоритм организации микроскопических диффузионных потоков к зерну новой фазы или от него и управление их переключением. Зерна новой фазы — это агрегаты вакансий (фрактальные кластеры). Примерный кластер вакансий представлен на рис. 1, *b*.

Сформируем окрестность кластера в виде квадрата со стороной, равной удвоенному размеру кластера, с центром, совпадающим с центром масс кластера (рис. 1, *c*). Если это растущий кластер — сток вакансий, то алгоритм предполагает „снос“ к центру S , который обеспечивается увеличением вдвое вероятностей перескока в соответствующих направлениях. Так, для квадранта I — в направлениях $+X$, $+Y$; а для квадранта III — в направлениях $-X$, $-Y$. Если это распадающийся кластер — исток вакансий, то матрицу вероятностей для I-го квадранта надо приписать III-му, и наоборот, тогда организуется диффузионный поток от

центра кластера S . Аналогично для квадрантов II и IV. Переключением стоков на истоки, и наоборот, управляет подсчитываемая периодически величина R_{cr} для определения которой требуется знание пересыщения — Δ . При определении пересыщения величина S_{∞} может быть принята параметром модели. В модели предполагается осуществить инверсию пустых узлов в занятые. После инверсии блуждать и агрегировать будут вакансии, а ранее занятые узлы становятся пустыми.

На рис. 1, *a* показаны три области спекающейся пленки, отсчет которых ведется от свободной поверхности. Особенность области $0-Y_1$ состоит в том, что над ней находится кластер вакансий бесконечно большого радиуса, т.е. постоянно закритический и растущий всегда. В этой области алгоритм предписывает невозможность слипания вакансий и в матрице вероятностей для этой области задается снос к границе, т.е. организуется макроскопический диффузионный поток. В области Y_1-Y_2 происходит растворение пор, т.е. присутствуют только распадающиеся кластеры — истоки. В самой удаленной области Y_2-Y_3 развиваются два конкурирующих процесса и практически не снижается пересыщение Δ , оно при оптимальном подборе параметров модели должно совершать колебания, как и величина R_{cr} . Начальные значения Y_1 и Y_2 — параметры модели. Далее они увеличиваются, сжимая нижнюю область (вплоть до полного ее исчезновения), что должно приводить к прекращению колебаний спекания и переходу в асимптотический режим.

Машинная модель с предложенным алгоритмом допускает режим замедления сжатия фазового пространства, для этого необходимо отключить область $0-Y_1$ и ликвидировать макроскопический диффузионный поток.

Рассматриваемая молекулярная система объекта-оригинала является распределенной диссипативной потоковой динамической системой с размерностью фазового пространства $N = 2$ и двумя типами регулярных аттракторов — устойчивый фокус и предельный цикл. Снизить темп сжатия фазового пространства можно, если убрать область $0-Y_1$, для чего следует границу раздела „пленка-вакуум“ (на рис. 1, *a* — „свободная поверхность“) в объекте-оригинале заменить на границу „пленка-кристалл“. В результате на действие „стационарного насоса вакансий“ будет наложен запрет. Для реализации аттрактора „предельный цикл“ необходимо восстанавливать сверхпересыщение вакансиями, что представляется проблематичным. Энергоемкая пленка конденсата неизбежно теряет энергию — идет процесс „сваливания структурных ловушек“ энергетическими цепями. Варианты восстановления дефектной структуры в образце в работе не рассматриваются.

Заключение

В приготовленной пленке конденсата метана и метана с хлором методом осаждения на холодной подложке

имела место дальняя агрегация, приводящая к особой структуре, сверхпересыщенной вакансиями. Спекание в таком образце протекало в режиме затухающих колебаний. Особая роль в колебаниях спекания отводится обратимому условному переключению „сток-исток“ вакансий. Ультразвук оказывал ускоряющее действие на колебательное спекание. Для уменьшения затухания колебаний нужно поддерживать состояние сверхпересыщения вакансиями посредством снижения темпа их вывода через свободную поверхность пленки. Для получения автоколебательной системы потребуется непрерывное восполнение убыли концентрации вакансий с помощью внешнего источника.

Список литературы

- [1] Бендерский В.А., Титов В.А., Филиппов П.Г. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 3. С. 327.
- [2] Бендерский В.А., Титов В.А., Филиппов П.Г. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. С. 1157.
- [3] Титов В.А. // Вестн. Волгоградского гос. ун-та. 2007–2008. Сер. 1. Вып. 11. С. 166–173.
- [4] Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. Вып. 2(8). С. 479–492.
- [5] Слезов В.В., Сагалович В.В. // УФН. 1987. Т. 151. Вып. 1. С. 67.
- [6] Ребров А.К. // Молекулярная газовая динамика. Сб. науч. тр. ин-та теплофизики. Новосибирск, 1980. С. 205.
- [7] Современная кристаллография / Под ред. Б.К. Вайнштейна, А.А. Чернова, Л.А. Шувалова. М.: Наука, 1981.
- [8] Yamamoto, Kataoka, Okada // J. Chem. Phys. 1977. Vol. 66. N 6. P. 2701.
- [9] Дерягин Б.В. // Усп. химии. 1979. Т. XLVIII. Вып. 4. С. 675.
- [10] Ландау Л.Д. Собрание трудов. Т. 1. Теория устойчивости сильнозаряженных лиофобных золь и слипания сильнозаряженных частиц в растворах электролитов. М.: Наука, 1969. 386 с.
- [11] Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1987. 262 с.
- [12] Белоненко М.Б., Титов В.А. // Вестн. Волгоградского гос. ун-та. 1996. Сер. 1. Вып. 1. С. 140.