

01;05

Об особенностях нуклеации в нанобъектах

© А.О. Максимов, А.М. Каверин

Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
Владивосток

Институт теплофизики УРО РАН, Екатеринбург

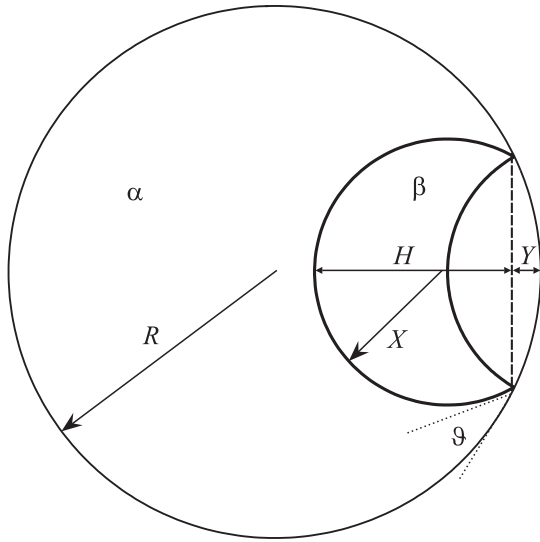
E-mail: maksimov@poi.dvo.ru

Поступило в Редакцию 29 апреля 2010 г.

Показано, что процесс нуклеации в малом сферическом объеме метастабильной фазы идет по классическому сценарию и не приводит, как это утверждалось в недавних публикациях, к выделенной роли зародышей, имеющих неравновесный угол смачивания. Получено аналитическое выражение для активационного барьера, сводящегося к известному результату для размеров зародышей, существенно меньших радиуса сферы метастабильной фазы.

Для интерпретации ряда экспериментально наблюдаемых эффектов авторами [1,2] предложена простая, но достаточно универсальная модель нуклеации в ограниченном объеме метастабильной фазы, и на ее основе рассчитаны активационные барьеры в зависимости от пересыщения материала и значений поверхностных энергий разных фаз. Принятые авторами [2] упрощения, состоящие в том, что ограниченность объема не сказывается на свойствах самой метастабильной фазы — нет ни изменения ее плотности, связанной с ростом размера зародыша, ни эффекта „истощения“, актуального для растворов, оправданы и позволяют получить результаты в замкнутом, аналитическом виде.

Одной из существенных особенностей подхода [1,2] является отказ от традиционно используемого предположения о быстром установлении равновесия в процессе смачивания поверхности зародыша [3,4]. Хотя неравновесный краевой угол не вводится авторами [2] явно, он непосредственно выражается в терминах, используемых в [2] переменных, и поэтому определяет характер исследуемой задачи о многомерной гетерофазной нуклеации. Именно выделенная роль зародышей с неравновесным краевым углом, в предлагаемых авторами [2] механизмах роста зародышей в отсутствие седловой точки, вызывает возражения. Цель



Геометрия процесса нуклеации на сферической поверхности.

настоящего сообщения состоит в том, чтобы продемонстрировать, что из предлагаемых авторами механизмов роста зародышей реализуется лишь классический, предполагающий наличие седловой точки, кроме того, доминирующий вклад в процесс нуклеации вносят зародыши с равновесным краевым углом, определяемым формулой Юнга (Т. Young).

Модель, предложенная в работе [2], описывает сферическую каплю метастабильной α -фазы фиксированного радиуса R и зародыш β -фазы в форме сферической линзы, который может образовываться только в пределах капли. Зародыш ограничен двумя сферическими сегментами — внешним и внутренним (см. рисунок). Вводя обозначения для радиуса зародыша X , высоты внешнего Y и внутреннего сегмента H , изменение свободной энергии ΔG при образовании зародыша может быть записано в виде [2]

$$\Delta G = -\Delta\mu \left[\frac{\pi Y^2(3R - Y)}{3} + \frac{\pi H^2(3X - H)}{3} \right] + 2\pi(\gamma_\beta - \gamma_\alpha)RY + 2\pi\gamma_{\alpha\beta}XH. \quad (1)$$

Слагаемое в квадратных скобках описывает изменение объемной энергии, $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов в β - и α -фазах, второе слагаемое характеризует изменение свободной энергии на границе с внешней средой, γ_α , γ_β , $\gamma_{\alpha\beta}$ — поверхностные натяжения на границах раздела фаз. Если, следуя [2], перейти к безразмерным переменным $f = \Delta G / (\Delta\mu\pi R^3)$, $\sigma_e = 2(\gamma_\beta - \gamma_\alpha) / \Delta\mu R$, $\sigma_i = 2\gamma_{\alpha\beta} / \Delta\mu R$, $x = X/R$, $y = Y/R$, $h = H/R$, то выражение для свободной энергии можно переписать в виде

$$f = - \left[\frac{y^2(3-y)}{3} + \frac{h^2(3x-h)}{3} \right] + \sigma_e y + \sigma_i x h. \quad (2)$$

Переменные x , y и h не являются независимыми, а связаны соотношением $(h-x)^2 = x^2 + y^2 - 2y$ (соотношение, приведенное в [2], $(h-x)^2 + y^2 = x^2$ — опечатка). Выбор в качестве основных переменных x и y [2] не совсем удачен, поскольку и высота внутреннего сегмента $h = x \pm \sqrt{x^2 + y^2 - 2y}$, и выражение для свободной энергии (2) становятся многозначными функциями. Игнорирование этого обстоятельства — основной математический дефект при анализе новой и имеющей весьма широкие физические применения модели [2]. Как следствие выражение для свободной энергии

$$f = - \left[\frac{y^2(3-y)}{3} + \frac{(x \pm \sqrt{x^2 + y^2 - 2y})^2 (2x \mp \sqrt{x^2 + y^2 - 2y})}{3} \right] + \sigma_e y + \sigma_i x (x \pm \sqrt{x^2 + y^2 - 2y}) \quad (3)$$

отличается от приведенного в работе [2]. Здесь знаки „плюс“ и „минус“ отвечают ситуациям, когда высота сферического сегмента больше (знак „плюс“) или меньше (знак „минус“) его радиуса кривизны. Знак „плюс“ соответствует острому краевому углу, а „минус“ — тупому (см. рисунок). Два листа многозначной поверхности f соединяются по линии $x^2 = (y-1)^2 = 1$ (при этом $h = x$), и эта линия как раз и отвечает состояниям зародыша в форме полусферы. Физически он ничем не выделен, просто оптимальная траектория роста зародышей может переходить с одного листа на другой и в этом случае всегда пересекает эту линию.

Найдем экстремум свободной энергии. Продифференцировав (3) по x , получим

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \mp(x - \sigma_i) \frac{(x \pm \sqrt{x^2 + y^2 - 2y})^2}{\sqrt{x^2 + y^2 - 2y}}. \quad (4)$$

Положение максимума $x_* = \sigma_i$ не зависит от y (или от имеющего более прямой физический смысл угла смачивания), поэтому будет одним и тем же вне зависимости от того, на каком листе он находится, и совпадает с найденным в [2]. Вычисление экстремума по переменной y приводит к следующему выражению:

$$\frac{\partial f}{\partial y} = (y^2 - 2y + \sigma_e) \pm \frac{(y - 1)(y^2 - 2y + x\sigma_i)}{\sqrt{y^2 - 2y + x^2}}. \quad (5)$$

Если, следуя [2], использовать замену переменных $t = (y - 1)^2$, то положение экстремума определяется следующим квадратичным уравнением:

$$t^2 - \frac{(1 - 2\sigma_e + \sigma_i^2)(1 - \sigma_i^2) + (1 - \sigma_e)^2 - (x - \sigma_i)^2 - (x^2 - \sigma_i^2)(1 - 2\sigma_e + \sigma_i^2)}{[(1 - 2\sigma_e + \sigma_i^2) - (x - \sigma_i)^2]} t + \frac{(1 - \sigma_e)^2(1 - \sigma_i^2) - (1 - \sigma_e)^2(x^2 - \sigma_i^2)}{[(1 - 2\sigma_e + \sigma_i^2) - (x - \sigma_i)^2]} = 0. \quad (6)$$

Имеющее физический смысл решение уравнения (6) при $x = x_* = \sigma_i$ имеет вид [2]

$$y_* = 1 - (1 - \sigma_e) / \sqrt{1 + \sigma_i^2 - 2\sigma_e}. \quad (7)$$

Покажем, что оно соответствует уравнению Юнга, задающего равновесный угол смачивания. Из геометрии задачи следует (см. рисунок), что краевой угол ϑ выражается через определяющие параметры x и y с помощью следующей формулы:

$$\cos \vartheta = \left[2y - y^2 - \sqrt{(2y - y^2)^2 - (1 + x^2)(2y - y^2) + x^2} \right] / x. \quad (8)$$

При $x = x_*$, $y = y_*$ получаем выражение для равновесного краевого угла

$$\cos \vartheta \Big|_{x=x_*, y=y_*} = \cos \vartheta_* = \frac{\sigma_e}{\sigma_i} = \frac{\gamma_\beta - \gamma_\alpha}{\gamma_{\alpha\beta}}, \quad (9)$$

являющегося формулой Юнга. При хорошем смачивании $\gamma_\beta > \gamma_\alpha$ ($\sigma_e > 0$) краевой угол — острый, при плохом $\gamma_\beta < \gamma_\alpha$ ($\sigma_e < 0$) — тупой.

Авторы [2] ограничивают область существования решения (7) двумя неравенствами:

$$y_*^2 - 2y_* + \sigma_i^2 \geq 0, \quad y_*^2 - 2y_* + \sigma_e \geq 0. \quad (10)$$

Первое, эквивалентное условию $y_*^2 - 2y_* + x_*^2 = (h_* - x_*)^2 \geq 0$, всегда выполняется. Равенство достигается при $\sigma_e = \sigma_i^2$, когда седловая точка попадет на линию, соединяющую два листа поверхности свободной энергии (3). Второе неравенство, записанное в виде $y_*^2 - 2y_* + \sigma_e = (\sigma_e - \sigma_i^2)(1 - \sigma_e)/(1 + \sigma_i^2 - 2\sigma_e) \geq 0$, эквивалентно $\sigma_e \geq \sigma_i^2$, и искусственно ограничивает рассмотрение только случаем хорошего смачивания — расположением седловой точки на верхнем листе поверхности свободной энергии. Никакого ограничения на сам факт существования седловой точки оно не оказывает, а только указывает, на каком листе располагается критическая точка.

Для определения высоты активационного барьера вычислим значение свободной энергии в седловой точке:

$$f_* = -\frac{2}{3} + \sigma_e + \frac{\sigma_i^3}{3} + \frac{(2 - \sigma_e - \sigma_i^2)\sqrt{1 + \sigma_i^2 - 2\sigma_e}}{3}. \quad (11)$$

Это выражение отличается от приведенного в [2]. Асимптотика в области малых значений $\sigma_e^2 \ll 1$, $\sigma_i^2 \ll 1$, отвечающих малости радиуса критического зародыша по сравнению с размерами капли (гетерогенная нуклеация на плоской поверхности), приводит к известному результату [3,4]:

$$f_* = \frac{(\sigma_i + \sigma_e)^2(2\sigma_i - \sigma_e)}{6} = \frac{\sigma_i^3}{6}(1 + \cos \vartheta_*)^2(2 - \cos \vartheta_*). \quad (12)$$

Если следовать традиционному подходу [3,4] и полагать, что процесс нуклеации проходит при равновесном угле смачивания $\cos \vartheta_* = (\gamma_\beta - \gamma_\alpha)/\gamma_{\alpha\beta}$, то выражение для свободной энергии (2) примет

вид

$$f = -\frac{2}{3} - \frac{2}{3}x^3 + \sigma_i(x^2 + \cos \vartheta_*) + \frac{(2-x \cos \vartheta_* - x^2)\sqrt{1+x^2-2x \cos \vartheta_*}}{3} - (\sigma_i - x) \left[(x + \cos \vartheta_*)\sqrt{1+x^2-2x \cos \vartheta_*} + \frac{x(1 - \cos^2 \vartheta_*)}{\sqrt{1+x^2-2x \cos \vartheta_*}} \right]. \quad (13)$$

Естественно, что существует критическая точка при $x = \sigma_i$, а величина активационного барьера, определяемая значением свободной энергии в этой точке, равна (11).

Предложенная [2] модель имеет широкую область применения, в частности может позволить описать кипение и кавитацию перегретых криогенных жидкостей [5,6] за счет зародышей, возникающих в кавернах и на вогнутых участках топографии граничной поверхности, имеющей радиус кривизны, сопоставимый с размером критических зародышей. Однако анализ этих эффектов может быть проведен в рамках классической теории нуклеации, основанной на существовании седловой точки и доминирующем вкладе зародышей, имеющих равновесный угол смачивания.

Исследование поверхностной нуклеации поддержано проектом программы совместных исследований ДВО и УрО РАН (09-П УО-03-003 и 09-С-2-1001).

Список литературы

- [1] Дубровский В.Г., Сибирев Н.В. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 8. С. 73.
- [2] Дубровский В.Г., Назаренко М.В., Сибирев Н.В. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 23. С. 96.
- [3] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
- [4] Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
- [5] Каверин А.М., Байдаков В.Г., Скрипов В.П., Катянов А.Н. // ЖТФ. 1985. Т. 55. В. 6. С. 120.
- [6] Vaidakov V.G., Kaverin A.M. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. Art. N 064708.