

Методы возмущений в кинетике роста нанокластеров

© П.В. Гордон, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: oav@math.ipme.ru

(Поступила в Редакцию 21 января 2002 г.)

Построена строгая теория возмущений процесса эволюции кластера малого размера в рамках метода функционала плотности. Решение общего уравнения релаксации поля параметра порядка дано в виде степенного ряда по параметру метастабильности (аналог пересыщения или переохлаждения) и по кривизне. Получены аналитические результаты для профиля плотности кластера и скорости его роста. Рассчитаны поверхностное натяжение и параметр Толмена. Полученные результаты применены к трехмерному газу Ван-дер-Ваальса и двумерному решеточному газу. Показано хорошее соответствие полученных теоретических результатов и экспериментальных данных.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 02-02-17216, № 02-03-32471), Российского федерального центра „Интеграция“ (проект № А0151) и Комплексной программы 19.

Фазовые переходы первого рода привлекают внимание исследователей уже более шести десятилетий [1–3]. Существует два основных подхода к описанию кинетики этих процессов. Первый подход является классическим и представляет фазовый переход как процесс флуктуационного развития зародышей новой фазы в пространстве размеров [1]. Рост отдельных зародышей описывается в рамках этого подхода соответствующим микроскопическим уравнением типа уравнения диффузии или теплопроводности [3]. Второй подход основан на так называемом методе функционала плотности. Этот метод представляет рост отдельных зародышей как процесс релаксации поля параметра порядка [4–6]. В случае фазовых переходов первого рода параметром порядка является локальная плотность вещества, а эффективным гамильтонианом — большой термодинамический потенциал. Второй подход является более общим и описывает рост зародышей новой фазы даже тогда, когда первый подход не применим в силу, например, малости зародышей. Поэтому метод функционала плотности особенно эффективен при описании эволюции нанокластеров и nanoостровков — так называемых квантовых точек, активно использующихся в современной оптоэлектронике. К недостаткам метода функционала плотности следует отнести то, что для реальных термодинамических потенциалов до сих пор не было получено ни одного аналитического решения, описывающего рост или испарение кластеров. Имеются лишь несколько результатов численного моделирования [7–9].

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы построить общее аналитическое решение уравнения релаксации с большим термодинамическим потенциалом общего вида, допускающим фазовые переходы первого рода. Это решение можно представить в виде сходящегося ряда по ε -разности химических потенциалов исходной и равновесной фаз, которая будет использоваться как малый параметр теории. Другими словами, будет

развита строгая теория возмущений общего уравнения релаксации параметра порядка. В рамках этого подхода однозначно определены поверхностное натяжение и его поправка на кривизну для случая малых размеров — параметр Толмена. В качестве приложений рассмотрены трехмерный газ Ван-дер-Ваальса и двумерный решеточный газ (из которого растет смачивающий слой для квантовых точек [10]). Показано хорошее соответствие этой модели экспериментальным данным.

1. Уравнение релаксации параметра порядка

Согласно общей кинетической теории, наиболее вероятный путь эволюции термодинамической системы описывается марковским управляющим уравнением [5]. Для случая медленно меняющегося параметра порядка это уравнение упрощается. В частности, если система описывается только одним параметром порядка ρ , то это уравнение сводится к

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{1}{t_\rho} \frac{\delta H}{\delta \rho} + \tilde{h}. \quad (1)$$

Здесь H — безразмерный эффективный гамильтониан системы, t — время, \mathbf{r} — координата точки среды, безразмерное поле ρ — плотность вещества в каждой точке (удобно выражать ρ в единицах ρ_c — критической плотности), t_ρ — характерное время изменения ρ , \tilde{h} — внешняя сила, моделирующая тепловой ансамбль. Вообще говоря, это уравнение описывает релаксацию поля несохраняющегося параметра порядка ρ [4].

Для случая фазовых переходов первого рода эффективный гамильтониан равен большому термодинамическому потенциалу (так как переменной описания является химический потенциал, а не число частиц), выраженному в единицах $k_B T_c$, где k_B — постоянная Больцмана,

T_c — критическая температура. Неоднородная часть большого термодинамического потенциала представляет собой сложный нелокальный функционал плотности. Однако, если поле плотности меняется медленно в пространстве, что имеет место при фазовых переходах первого рода, неоднородная часть сильно упрощается и становится локальной. В этом приближении

$$H = \int_V \left[F - \mu\rho + \frac{\lambda^2}{2}(\nabla\rho)^2 \right] d\mathbf{r} + H_0, \quad (2)$$

где F — плотность свободной энергии однородной среды, выраженная в единицах $k_B T_c$, $d\mathbf{r}$ — элементарный объем, H_0 представляет вклады всех остальных степеней свободы, λ — характерный масштаб пространственного изменения ρ , μ — химический потенциал.

Величины λ и t_ρ могут быть найдены путем сопоставления результатов классической теории и метода функционала плотности. В частности, если для $\rho(r, t)$ использовать выражение, которое будет выведено далее, то для взаимно однозначного соответствия этих двух теорий необходимо положить

$$\lambda = \sqrt[3]{\frac{m}{\rho_c}}, \quad (3)$$

где m — масса одной молекулы, ρ_c — критическая плотность. Величина t_ρ находится приравниванием скорости роста кластера в методе функционала плотности и соответствующего результата классической микроскопической теории. В частности, при свободномолекулярном росте сферической капли теория возмущений, развитая далее дает

$$t_\rho = \frac{2\sqrt{3k_B T_m}}{\sigma_0 V} \left(\frac{m}{\rho_c} \right)^{2/3}, \quad (4)$$

где V — объем на одну молекулу в жидкости, σ_0 — коэффициент поверхностного натяжения плоской границы раздела пар–жидкость.

Представим химический потенциал μ в виде $\mu_e + \varepsilon$, где μ_e — равновесный химический потенциал и $\varepsilon = \mu - \mu_e$ — разность химических потенциалов (выраженная в единицах $k_B T_c$) исходной и равновесной фаз, которая часто называется параметром метастабильности. Он является аналогом пересыщения или переохлаждения. Для зарождения капли жидкости из пересыщенного пара параметр метастабильности равен $(T/T_c) \ln(\rho/\rho_e)$ [1], где ρ — давление пересыщенного пара, ρ_e — равновесное давление. В настоящей теории ε считается настолько малой величиной, что система находится в метастабильном состоянии (далеко от спинодали). Будем считать, что внешние силы поддерживают ε постоянной величиной. Кроме того, будем рассматривать только ту область температуры, где тепловые флуктуации параметра порядка пренебрежимо малы по сравнению с величиной плотности более плотной фазы. Для Ван-дер-Ваальсовой системы эта область лежит в

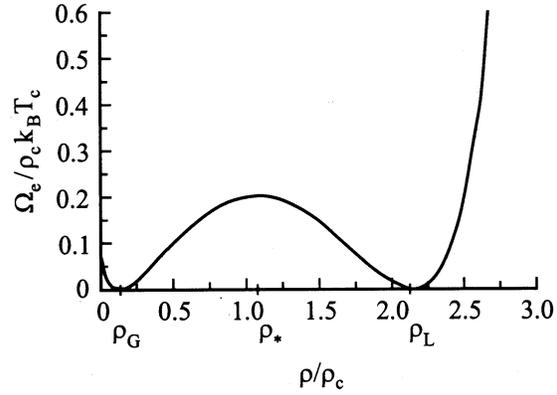


Рис. 1. Зависимость большого термодинамического потенциала от плотности для газа Ван-дер-Ваальса при $T = 0.7T_c$.

интервале примерно $0 < T/T_c < 0.8$. Согласно классификации метастабильных состояний [11], рассматривается лишь нефлуктуационная область. Тогда, пренебрегая тепловыми флуктуациями \tilde{h} , запишем уравнение эволюции в виде

$$t_\rho \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \lambda^2 \Delta \rho - [\mu(\rho, T) - \mu_e(T)] + \varepsilon, \quad (5)$$

где $\mu(\rho, T) = \partial F / \partial \rho$ — химический потенциал на одну частицу вещества плотности ρ и температуры T . Измеряя время в единицах t_ρ и длину в единицах λ , для случая сферической симметрии получим

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 \rho(r, t)}{\partial r^2} + \frac{d-1}{r} \frac{\partial \rho(r, t)}{\partial r} - \Omega'_e(\rho) + \varepsilon. \quad (6)$$

Здесь d — размерность пространства ($d = 3$ для капли, $d = 2$ для дискообразного островка при росте тонких пленок), Ω_e — большой термодинамический потенциал, определяемый при равновесном химическом потенциале μ_e (μ_e находится из уравнений фазового равновесия),

$$\begin{aligned} \Omega_e &= \int_0^\rho [\mu(\xi, T) - \mu_e(t)] d\xi + \Omega_0 \\ &= F(\rho, T) - \mu_e \rho + \Omega_0. \end{aligned} \quad (7)$$

При температурах, меньших критической, зависимость Ω_e от ρ имеет два изолированных минимума при ρ_G и ρ_L , отвечающих газообразному и жидкому состоянию. Постоянная интегрирования Ω_0 выбирается таким образом, чтобы эти минимумы были равны нулю.

В частности, для случая ван-дер-ваальсовского газа, который является важнейшим примером систем, испытывающих фазовый переход первого рода, имеем

$$F(\rho, T) = T\rho \ln \frac{\rho}{1-\rho/3} - \frac{9}{8}\rho^2, \quad (8)$$

$$\mu(\rho, T) = T\rho \ln \frac{\rho}{1-\rho/3} + \frac{T}{1-\rho/3} - \frac{9}{4}\rho, \quad (9)$$

где температура и плотность выражены в критических единицах. Для решеточного двумерного газа [6]

$$F(\rho, T) = \frac{a}{2} \{ T[(2-\rho) \ln(2-\rho) + \rho \ln \rho] + \rho(2-\rho) \}, \quad (10)$$

$$\mu(\rho, T) = \frac{a}{2} T \ln \frac{\rho}{2-\rho} + a(1-\rho). \quad (11)$$

На рис. 1 представлена зависимость Ω_e от ρ для газа Ван-дер-Ваальса при $T = 0.8T_c$. Очевидно, уравнение (6) является типичным уравнением Гинзбурга–Ландау, часто используемым в методе функционала плотности для фазовых переходах первого рода.

Перейдем к построению аналитического решения эволюционного уравнения (6) с учетом того факта, что ε является малым параметром.

2. Теория возмущений

Перед построением аналитического решения уравнения (6) рассмотрим более простое уравнение

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} - \Omega'_e(\rho) + \varepsilon \quad (12)$$

для произвольных $\Omega_e(\rho)$ с двумя минимумами ρ_L и ρ_G , причем $\Omega_e(\rho_L) = \Omega_e(\rho_G) = 0$. Будем искать решение этого уравнения в следующем виде:

$$\rho(r, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k \rho_k(\theta), \quad (13)$$

$$\theta = r - R(\tau, \varepsilon), \quad R(\tau, \varepsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k R_k(\tau), \quad (14)$$

где $\tau = \varepsilon t$ — так называемое „медленное время“. Подставляя (13), (14) в (12) и приравнявая слагаемые при одинаковых степенях ε^k , получим рекуррентную систему уравнений

$$\rho_0'' - \Omega'_e(\rho_0) = 0 \quad (15)$$

для ε^0 и

$$\rho_k'' - \Omega''_e(\rho_0)\rho_k = F_k(\rho_{k-1}, \rho_{k-2}, \dots, \rho_0), \quad k \geq 1 \quad (16)$$

для ε^k , где F_k — известные функции, определяемые из (12)–(14). В частности, при $k = 1$ имеем

$$F_1(\rho_0, \tau) = -\frac{dR_0}{d\tau} \rho_0' - 1. \quad (17)$$

Уравнение (15) имеет очевидное решение

$$\rho_0 = f(\theta), \quad \eta \int_{\rho_*}^f \frac{d\rho}{\sqrt{2\Omega_e(\rho)}} = r, \quad (18)$$

где ρ_* — точка максимума Ω между минимумами ρ_L и ρ_G (рис. 1), $\eta = \pm 1$ („–“ соответствует зародышу плотной фазы L , „+“ соответствует зародышу менее

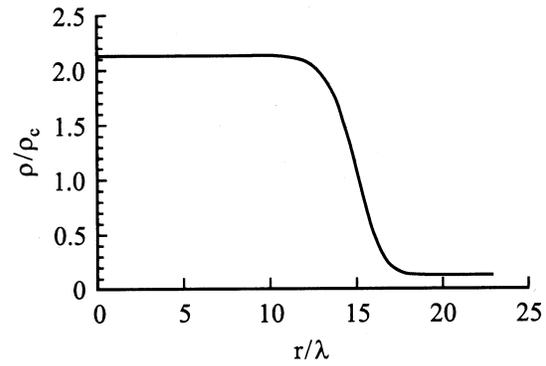


Рис. 2. Профиль плотности жидкого кластера в газе Ван-дер-Ваальса при $T = 0.7T_c$.

плотной фазы G). На рис. 2 изображен профиль плотности $f(r)$ жидкого кластера в газе Ван-дер-Ваальса при $T = 0.7T_c$. Согласно строгой теории возмущений [12], для того чтобы ряд (13) сходился при всех r и t (т.е. был равномерно пригодным), необходимо выбрать закон роста $R_k(\tau)$ таким образом, чтобы при всех θ и τ выполнялись неравенства: $\rho_{k+1}/\rho_k < \infty$, $k \geq 0$. В этом заключается сущность метода перенормировки в строгой теории возмущений [12]. В частности, для равномерной пригодности нулевого приближения ρ_0 необходимо выбрать R_0 так, чтобы всегда выполнялось условие $\rho_1/\rho_0 < \infty$. Уравнение (16) на k -ю поправку для ρ является линейным и может быть решено с помощью следующего приема. Рассмотрим для определенности уравнение на ρ_1

$$\rho_1'' - \Omega''_e(\rho_0)\rho_1 = F_1(\rho_0). \quad (19)$$

Будем искать его решение в следующем виде:

$$\rho_1 = z(\theta)\rho_0'(\theta). \quad (20)$$

Подставляя (20) в (19), получим

$$z''\rho_0' + 2z'\rho_0'' = F_1. \quad (21)$$

Умножая левую и правую части (21) на ρ_0' , это уравнение можно упростить

$$(z''\rho_0'^2)' = F_1 \cdot \rho_0'. \quad (22)$$

Отсюда находим

$$\rho_1 = \rho_0' \int_0^{\theta_0} \frac{d\theta_1}{\rho_0'^2} \int_{-\infty}^{\theta_1} F_1 \rho_0' d\theta_2. \quad (23)$$

Из (18) следует, что $1/\rho_0'^2$ принимает экспоненциально большое значение, следовательно, для сходимости внешнего интеграла в (23) необходимо выполнение условия

$$\int_{-\infty}^{\infty} F_1 \rho_0' d\theta = 0. \quad (24)$$

Это один из важнейших результатов настоящей работы. Только при выполнении условия (24) будет выполняться неравенство $\rho_1/\rho_0 < \infty$ и нулевое приближение в виде бегущей волны $\rho_0(r - R(t))$ будет иметь смысл. Подставляя (17) в (24), находим закон роста кластеров

$$\frac{dR_0}{d\tau} = \frac{\rho_L - \rho_G}{\sigma_0}, \quad (25)$$

где

$$\sigma_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_0'^2 d\theta = \int_{\rho_G}^{\rho_L} \sqrt{2\Omega_e(\rho)} d\rho. \quad (26)$$

Таким образом, требование равномерной пригодности ряда (14) теории возмущений по параметру метастабильности приводит к закону роста кластеров (25) и коэффициенту поверхностного натяжения (26). Разумеется, формула (26) полностью согласуется с соответствующим результатом стационарной теории [13].

Вернемся к изучению исходного уравнения (6). Слагаемое $[(d-1)/r](\partial\rho/\partial r)$ может быть учтено как малое возмущение решения типа антикинка (13) по новому малому параметру $1/R$ (кривизне кластера), так как

$$\frac{1}{r} \rho_0' = \frac{1}{R} \rho_0' + O\left(\frac{1}{R^2}\right). \quad (27)$$

Асимптотическое построение нулевого приближения по ε будет точно таким же, но функция F_1 будет при этом более сложной

$$F_1 = -\frac{dR_0}{d\tau} \rho_0' - \frac{d-1}{\varepsilon R} \rho_0' - 1. \quad (28)$$

Подстановка (28) в (24) дает закон роста кластеров новой фазы. Окончательно в нулевом порядке по ε и в первом порядке по $1/R$ имеем

$$\rho(r, t) = f(r - R(t)) + O(\varepsilon) + O\left(\frac{1}{R^2}\right), \quad (29)$$

$$\frac{dR}{dt} = (d-1) \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right) + O(\varepsilon^2) + O\left(\frac{1}{R^2}\right), \quad (30)$$

$$R_c = \frac{(d-1)\sigma_0}{(\rho_L - \rho_G)\varepsilon}. \quad (31)$$

Очевидно, R_c играет роль радиуса критического зародыша.

Описанный метод носит общий характер и может быть использован для получения более высоких порядков приближения как по ε , так и по кривизне $1/R$. При этом поверхностное натяжение будет получаться зависящим от $1/R$. Учет этой зависимости особенно важен для маленьких наноразмерных кластеров. Опуская выкладки, приведем лишь окончательные выражения в первом

порядке по ε и во втором порядке по $1/R$.

$$\begin{aligned} \rho &= f(r - R(t)) - \rho_0'(\theta) \int_0^\theta \frac{d\theta_1}{\rho_0'^2(\theta_1)} \int_{-\infty}^{\theta_1} \rho_0'^2(\theta_2) \\ &\times \left[\varepsilon \left(\frac{\rho_L - \rho_G}{\sigma_0} + \frac{1}{\rho_0'(\theta_2)} \right) - \frac{(d-1)(\delta + \theta_2)}{R^2} \right] \\ &\times d\theta_2 + O(\varepsilon^2) + O\left(\frac{\varepsilon}{R^2}\right) + O\left(\frac{1}{R^3}\right), \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= (d-1) \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right) + \frac{(d-1)\delta}{R^2} \\ &+ O(\varepsilon^3) + O\left(\frac{\varepsilon}{R^2}\right) + O\left(\frac{1}{R^3}\right), \end{aligned} \quad (33)$$

$$R_c = \frac{(d-1)\sigma(R)}{(\rho_L - \rho_G)\varepsilon}, \quad (34)$$

$$\sigma(R) = \sigma_0 \frac{R}{R + (d-1)\delta} + O\left(\frac{1}{R^2}\right), \quad (35)$$

$$\delta = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \theta(-\rho_0') d\theta}{\rho_L - \rho_G} - \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \theta \rho_0'^2 d\theta}{\sigma_0}. \quad (36)$$

Очевидно, δ играет роль параметра Толмена, определяющего поправку поверхностного натяжения на кривизну. По-видимому, нет смысла уточнять выражения (32)–(36), вычисляя все новые и новые поправки, так как само исходное уравнение Гинзбурга–Ландау справедливо только во втором порядке по $1/R$. Для случая пузырей (зародышей газа в жидкости) поправка поверхностного натяжения на кривизну меняет знак

$$\sigma(R) = \sigma_0 \frac{R + (d-1)\delta}{R} + O\left(\frac{1}{R^2}\right). \quad (37)$$

Важным достоинством данного подхода является то, что отождествляя (32)–(36) с соответствующими формулами классической термодинамической теории, можно однозначно определить λ и t_ρ , а также отождествить σ_0 с поверхностным натяжением плоской поверхности, δ — с параметром Толмена и т.д. В частности, свободная энергия образования кластера жидкости из пересыщенного пара для трехмерного случая ($d = 3$) равна

$$F = \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[\frac{\rho'^2}{2} + \Omega_e(\rho) - \varepsilon(\rho - \rho_G) \right] dr + \text{const.} \quad (38)$$

Используя (32) и выполняя интегрирование с соответствующей точностью и переходя с помощью (4) к размерному виду, получим

$$F(R) = 4\pi\sigma(R)R^2 - \frac{4\pi R^3}{3} \frac{\rho_L - \rho_G}{m} \varepsilon + \text{const.} \quad (39)$$

Эта формула полностью совпадает с классической формулой для энергии образования зародыша, что доказывает (4).

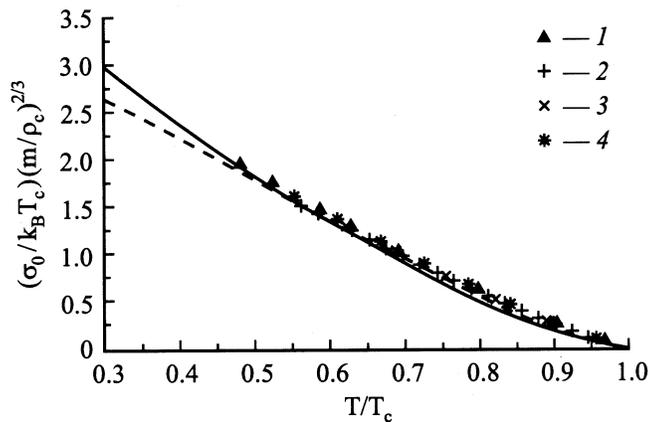


Рис. 3. Температурная зависимость поверхностного натяжения плоской поверхности раздела фаз. Сплошная линия — газ Ван-дер-Ваальса, штриховая линия — двумерный решеточный газ, точки — экспериментальные данные [14]: 1 — CH₄, 2 — Ne, 3 — Ar, 4 — Kr.

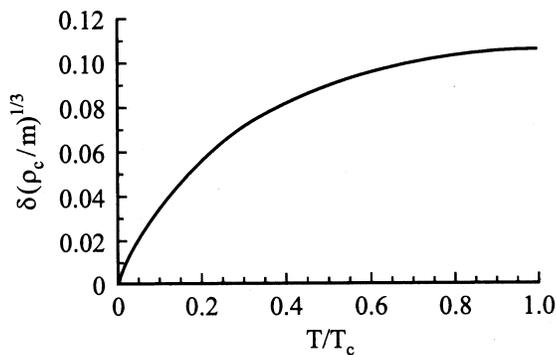


Рис. 4. Температурная зависимость параметра Толмена для газа Ван-дер-Ваальса.

На рис. 3 приведены зависимости поверхностного натяжения (в размерном виде) от температуры, вычисленные по формулам (8), (10), (26) для трехмерного газа Ван-дер-Ваальса и двумерного решеточного газа. На этом рисунке также приведены экспериментальные значения поверхностного натяжения для четырех газов: метана, неона, аргона и криптона [14]. Видно прекрасное соответствие полученных выше теоретических результатов для поверхностного натяжения газов Ван-дер-Ваальса и экспериментальных данных. На рис. 4 приведена температурная зависимость параметра Толмена для газов Ван-дер-Ваальса (так как термодинамический потенциал решеточного газа является симметричной функцией относительно $\rho - \rho_*$, параметр Толмена для этой системы равен нулю). Легко видеть, что в интервале температур $0.5 < T/T_c < 1$ параметр Толмена имеет порядок $\delta \sim 0.1 \sqrt{\rho_c/m} \sim 0.5 \cdot 10^{-10}$ м. Этого вполне достаточно, чтобы оказать заметное влияние на процесс зародышеобразования [15].

Таким образом, построена строгая теория возмущений для процесса эволюции нанокластеров новой фазы для произвольного большого термодинамического потенциала, допускающего фазовый переход первого рода. Решение общего уравнения релаксации параметра порядка было найдено в виде равномерно пригодного ряда по параметру метастабильности. Требование равномерной пригодности этого ряда однозначно определяет закон эволюции нанокластеров и, следовательно, их коэффициент поверхностного натяжения. Аналитические результаты хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Список литературы

- [1] D. Kashchiev. Nucleation: Basic Theory with Applications. Butterworth-Heinemann, Oxford (2000). 529 p.
- [2] Nucleation Theory and Applications / Eds J.W.P. Schmelzer, G. Ropke, V.B. Priezhev. JINR, Dubna (1999). 510 p.
- [3] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **68**, 10, 1083 (1998).
- [4] D.W. Oxtoby, R.J. Evans. Chem. Phys. **89**, 10, 7521 (1998).
- [5] C. Varea, A. Robledo. J. Chem. Phys. **75**, 7, 5080 (1981).
- [6] A.V. Osipov. J. Phys. D.: Appl. Phys. **28**, 8, 1670 (1995).
- [7] Ю.Е. Кузовлев, Т.К. Соболева, А.Е. Филиппов. ЖЭТФ **103**, 5, 1742 (1993).
- [8] Y.C. Shen, D.W. Oxtoby. J. Phys. Chem **105**, 8, 6517 (1996).
- [9] A. Laaksonen. J. Phys. Chem. **106**, 10, 7268 (1997).
- [10] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Шукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. ФТП **32**, 4, 385 (1998).
- [11] В.Г. Бойко, Х.-Й. Могель, В.М. Сысоев, А.В. Чалый. УФН **161**, 2, 77 (1991).
- [12] A.H. Nayfeh. Perturbation Methods. J. Wiley, N. Y. (1973). 310 p.
- [13] M.P.A. Fisher, M. Wortis. Phys. Rev. **B29**, 11, 6252 (1984).
- [14] Б.Д. Сумм. В кн.: Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.М. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). С. 331.
- [15] E.N. Brodskaya, J.C. Eriksson, A. Laaksonen, A.I. Rusanov. J. Coll. Interf. Sci. **180**, 1, 86 (1996).