

01

## О распределении Пойа и его асимптотике в теории нуклеации

© В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский Академический университет  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 24 октября 2013 г.

Рассмотрена линейная по числу мономеров в зародыше модель констант скоростей конденсации–распада. В частном случае устойчивого роста данная модель приводит к точному решению дискретных кинетических уравнений теории гетерогенной нуклеации в виде распределения Пойа. Найдена асимптотика решения в области больших размеров, удовлетворяющая условию нормировки и дающая правильный средний размер зародышей. Показано, что в терминах логарифмического инвариантного размера данное распределение имеет универсальный, не зависящий от времени вид. Найденное решение обладает большей общностью, чем использованное ранее распределение в виде двойной экспоненты, и описывает как гауссовы, так и асимметричные распределения в зависимости от значения константы скорости конденсации на голом ядре. Полученные результаты полезны для моделирования ряда конкретных систем, в частности, роста линейных цепочек, двумерных кластеров и нитевидных нанокристаллов.

Инвариантное распределение зародышей по размерам в виде двойной экспоненты, предложенное Куни [1], широко используется в теории фазовых переходов первого рода [2–5], а также для моделирования кинетики формирования двумерных кластеров [6,7] полупроводниковых квантовых точек [8] и нитевидных нанокристаллов [9]. В работе [10] было показано, что двойная экспонента естественно возникает как асимптотика геометрического распределения для больших зародышей, представленная в терминах инвариантного размера (для которого скорость всех критических зародышей одинакова [1,2,5–10]). В свою очередь геометрическое распределение является точным решением дискретных кинетических уравнений для задачи о необратимом росте при линейной зависимости константы скорости конденсации от числа

мономеров в зародыше [10]. Такая зависимость ожидается для некоторых важных систем: линейных цепочек, двумерных поверхностных кластеров, растущих непосредственно из пара, и в ряде случаев — полупроводниковых нитевидных нанокристаллов. Целью данной работы является теоретическое исследование более общей системы с распадом частиц, нахождение точного решения для дискретной функции распределения по числу мономеров в зародыше, а также исследование континуальной асимптотики распределения в области больших размеров.

Рассматриваемая модель относится к случаю гетерогенной конденсации, идущей по схеме  $A_iB + A_1 \Leftrightarrow A_{i+1}B$ ,  $i = 0, 1, 2, 3 \dots$ , где  $B$  обозначает ядро конденсации,  $A_i$  — мономер, и  $A_iB$  — зародыш, состоящий из  $i$  мономеров и одного ядра [11]. По определению,  $A_0B \equiv B$  есть голое ядро конденсации. В такой модели общее число зародышей равно полному числу ядер в системе, поэтому распределение по размерам можно нормировать. Будем считать, что константы скорости реакций конденсации ( $k_i^+$ ) и распада ( $k_i^-$ ) линейно зависят от числа мономеров в зародыше:

$$\begin{aligned} k_0^+ &= k^+b; & k_i^+ &= k^+(a - 1 + i), & i &= 1, 2, 3 \dots; \\ k_i^- &= k_i^-i, & i &= 1, 2, 3 \dots, \end{aligned} \quad (1)$$

с некоторыми положительными безразмерными параметрами  $b$ ,  $a$  и константами  $k^\pm$ , имеющими размерность обратного времени. Система кинетических уравнений для нормированного распределения  $f_i(\tau)$  в терминах безразмерного времени  $\tau = k^-t$  для такой задачи имеет вид [11]:

$$\begin{aligned} df_0/d\tau &= -b(\xi + 1)f_0 + f_1; \\ df_1/d\tau &= b(\xi + 1)f_0 - f_1 - a(\xi + 1)f_1 + 2f_2; \\ df_i/d\tau &= (a - 2 + i)(\xi + 1)f_{i-1} - if_i - (a - 1 + i)(\xi + 1)f_i + (i + 1)f_{i+1}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\xi \equiv (k^+/k^-)f_A - 1$  есть эффективное пересыщение пара мономеров с концентрацией  $f_A$ . Средний размер зародышей  $i_* = \sum_{i \geq 1} if_i$  удовлетворяет уравнению

$$di_*/d\tau = \xi i_* + (1 - a)(\xi + 1)[qf_0 - 1], \quad q \equiv (b + 1 - a)/(1 - a). \quad (3)$$

Совместно с законом сохранения числа мономеров  $\Phi = \xi + (k^+/k^-)i_*$  (где  $\Phi$  есть полное число мономеров в системе в данный момент

времени, регулируемое накачкой) это дает возможность определения пересыщения как функции времени. Предполагается, что в начальный момент времени в системе нет зародышей, т.е.  $f_0(0) = 1$ ,  $f_i(0) = 0$  для всех  $i = 1, 2, 3 \dots$  и соответственно  $i_*(0) = 0$ .

В рассматриваемой системе возможно осуществление двух принципиально различных сценариев роста, которые показаны на рис. 1. При  $a > 1$  скорость роста зародыша из  $i$  мономеров  $di/dt = (a-1)(\xi+1) + \xi i$  положительна при положительном пересыщении ( $\xi > 0$ ) (что означает устойчивый рост всех зародышей) и обращается в ноль в устойчивой точке при отрицательном пересыщении (рис. 1, *a*). Напротив, при  $a < 1$  и положительном пересыщении возникает неустойчивая точка (рис. 1, *b*), соответствующая критическому зародышу: зародыши меньшего размера распадаются, а большего — растут. В неустойчивой системе ожидаются нетривиальные эффекты, такие как отрыв спектра размеров от критического зародыша и оствальдовское созревание [6], которым будет посвящено отдельное сообщение. Математическая сложность исследования неустойчивой системы заключается в том, что в уравнении (3) параметр  $q$  больше нуля, а следовательно, эволюция среднего размера связана с текущим значением концентрации голых ядер  $f_0$ . Определение  $f_0(\tau)$  требует решения всех уравнений цепочки (2).

В дальнейшем мы рассматриваем задачу при  $a > 1$ , где ничто не мешает положить

$$a - 1 = b, \quad (4)$$

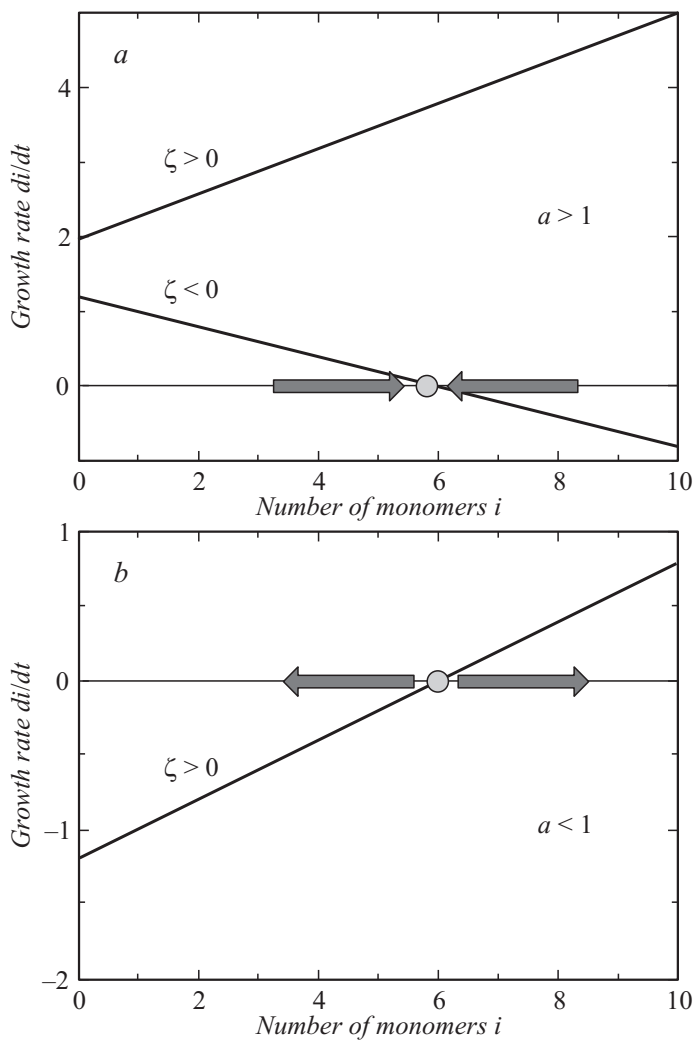
что соответствует  $q = 0$ . Тогда уравнение для среднего размера не содержит  $f_0$ :  $di_*/d\tau = \xi i_* + b(\xi + 1)$ . Точное решение цепочки уравнений (2) при условии (4) имеет вид распределения Пойа [11]:

$$f_i = \frac{\Gamma(b+i)}{\Gamma(b)i!} \frac{\alpha^i}{(1+\alpha)^{b+i}}, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \quad (5)$$

где  $\Gamma(y)$  обозначает гамма-функцию. Вся зависимость от времени определяется функцией  $\alpha(\tau)$ , которая является решением линейного уравнения

$$d\alpha/d\tau = \xi\alpha + \xi + 1; \quad \alpha(0) = 0, \quad (6)$$

а значит, линейно связана со средним числом мономеров в зародышах:  $i_* = b\alpha$ . Данное решение бесконечномерной дискретной цепочки



**Рис. 1.** Зависимости скорости роста от числа мономеров в зародыше при  $a > 1$  (a) и  $a < 1$  (b). Стрелками показаны направления роста зародышей малых и больших размеров.

нелинейных уравнений является уникальным и обобщает результаты классических работ [12–14], переходя в распределение Пуассона при  $b \rightarrow \infty$  и в геометрическое распределение при  $b = 1$ .

Используя формулу Стирлинга, а также асимптотику  $(\alpha/(1+\alpha))^i = \exp(-i/\alpha)$  при больших  $i$ , приходим к континуальной асимптотике распределения Пойа в области больших размеров ( $i \gg 1$ ) вида

$$f(i) = \frac{i^{b-1}}{\Gamma(b)\alpha^b} \exp(-i/\alpha). \quad (7)$$

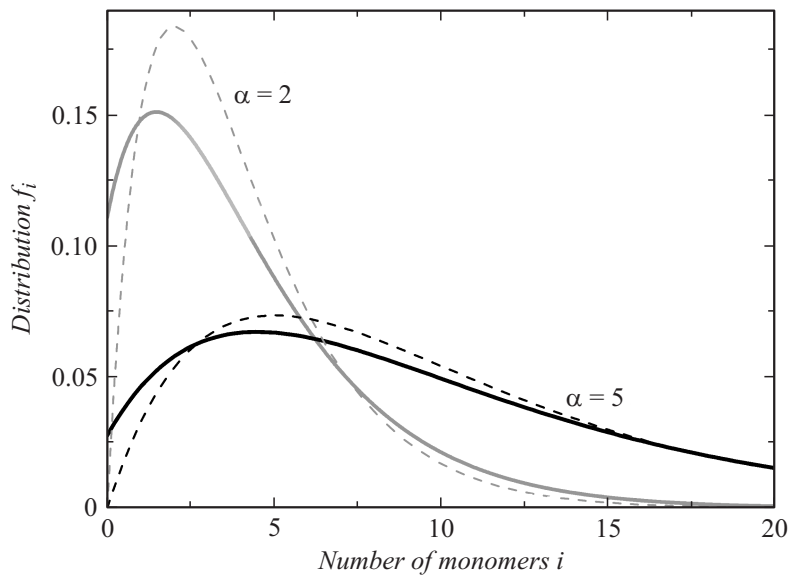
Легко убедиться, что данное распределение удовлетворяет условию нормировки и дает правильное значение среднего размера:

$$\int_0^{\infty} dif(i) = 1; \quad \int_0^{\infty} diif(i) = b\alpha. \quad (8)$$

Сравнение распределений (5) и (7) при  $b = 2$  для двух различных значений  $\alpha = 2$  и  $5$  представлено на рис. 2. Разумеется, распределение Пойа, показанное сплошными линиями, имеет смысл только при дискретных целых значениях  $i$ . Из рисунков видно, что континуальная аппроксимация точна при достаточно больших  $i$  и начинает работать тем раньше, чем больше значение  $\alpha$ , т.е. для больших значений среднего размера. Вместе с тем формула (7) дает неправильную концентрацию голых ядер  $f_0$ , которая равна нулю при  $b > 1$  и обращается в бесконечность при  $b < 1$ . Важное свойство формул (5) и (7) заключается в том, что они дают центрированное распределение с удаляющимся от нуля максимумом при  $b > 1$  (как на рис. 2) и чисто убывающее распределение при  $b \leq 1$ . Следовательно, спектр по числу мономеров  $f_i$  „отрывается“ от нуля по мере увеличения константы скорости конденсации на голом ядре.

Как уже указывалось, универсальное распределение в виде двойной экспоненты в теории нуклеации получается (на стадии регулярного роста) только в терминах специально выбранного инвариантного размера  $\rho$ , для которого скорость роста достаточно больших зародышей пропорциональна пересыщению и не зависит от размера [1,2,5–10]. В нашей задаче с линейными по  $i$  константами скоростей  $di/d\tau \cong \xi i$  при  $i \gg 1$ , поэтому инвариантный размер логарифмический, а не степенной [10]:

$$\rho = \ln i. \quad (9)$$



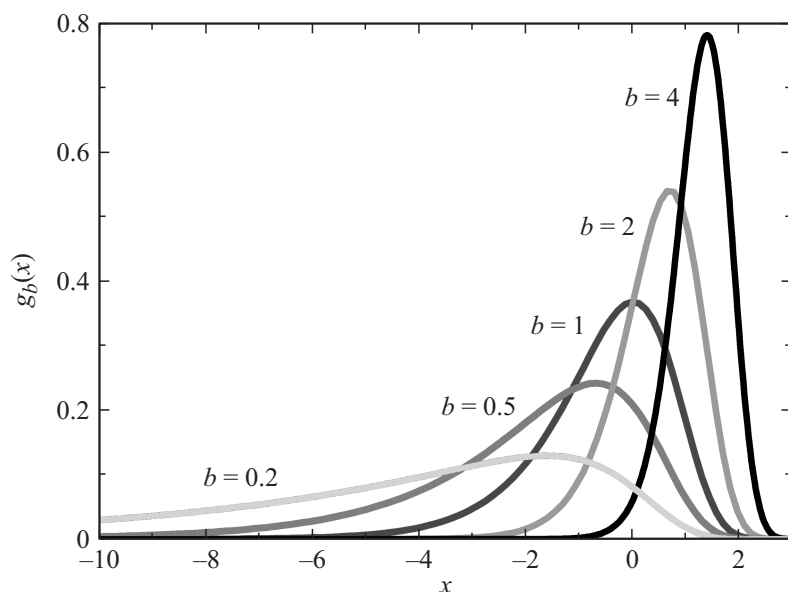
**Рис. 2.** Дискретное распределение Пуассона (сплошные линии) и его непрерывная асимптотика (пунктирные линии) при  $b = 2$  для двух значений  $\alpha = 2$  и  $5$ .

Налагая также требование сохранения нормировки,  $g(\rho)d\rho = f(i)di$  [1], из (7) и (9) получаем инвариантное распределение

$$g_b(x) = \frac{1}{\Gamma(b)} \exp[bx - e^x], \quad (10)$$

где  $x = \rho - \ln \alpha = \ln(i/\alpha)$ . Данное распределение сохраняет свой вид во времени и зависит только от разности между размером  $\rho$  и величиной  $\ln \alpha$ , а вся зависимость от времени сводится к увеличению  $\alpha$  по мере роста в соответствии с уравнением (6). Функция, определенная выражением (10), имеет максимум в точке  $x_* = \ln b$ , соответствующей среднему размеру  $i_* = b\alpha$ .

При  $b = 1$  распределение (10) совпадает с двойной экспонентой [1]. В общем случае параметрическая зависимость от  $b$  делает полученное распределение более гибким и пригодным для описания более широкого класса спектров. Действительно, из рис. 3 видно, что



**Рис. 3.** Изменение формы инвариантного распределения  $g_b(x)$  от узкого симметричного при больших  $b$  к широкому асимметричному при малых  $b$ .

форма распределения меняется от симметричного и узкого гауссиана при больших  $b$  к широкому и существенно асимметричному спектру при малых  $b$ . В последнем случае конденсация на голом ядре и рост маленьких зародышей затруднены, поэтому наблюдается длинный „хвост“ распределения в области малых размеров. Такой сценарий фактически соответствует „треугольному“ спектру, формирующемуся в системах с мгновенным созданием пересыщения или после выключения потока [6]. Важным выводом является следующая из рис. 3 узость распределения при больших  $b$ , что является желательным для создания более однородных по размерам ансамблей наночастиц.

В заключение нами получено точное решение дискретных уравнений теории гетерогенной нуклеации с линейными по  $i$  константами скоростей конденсации-распада. Полученное решение в виде распределения Пуля и его асимптотики справедливо на стадии регулярного роста зародышей, когда влияние критического размера на форму спектра

мало. Инвариантное континуальное распределение обобщает известную в теории нуклеации двойную экспоненту и описывает различные формы спектров в зависимости от константы  $b$ . Предложенные распределения имеют чрезвычайно простую форму, удобную для сравнения с экспериментом и моделирования конкретных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке различными грантами РФФИ, президиума РАН и СПбНЦ РАН, контрактами с Министерством образования и науки РФ, а также грантами Европейского союза NANOEMBRACE, SOBONA и FUNPROB.

## Список литературы

- [1] *Kuni F.M.* // Colloid J. 1984. V. 46. P. 791.
- [2] *Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П.* // УФН. 2001. Т. 171. С. 345.
- [3] *Schneidman V.A.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 205 702.
- [4] *Сибирев Н.В., Назаренко М.В., Дубровский В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 13. С. 14.
- [5] *Dubrovskii V.G., Nazarenko M.V.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 114 507.
- [6] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // УФН. 1998. Т. 168. С. 1083.
- [7] *Dubrovskii V.G.* // Phys. Stat. Sol. (B). 1992. V. 171. P. 345.
- [8] *Dubrovskii V.G., Cirilin G.E., Ustinov V.M.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 075 409.
- [9] *Dubrovskii V.G.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 195 426.
- [10] *Dubrovskii V.G.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 164 514.
- [11] *Дубровский В.Г.* // ТМФ. 1996. Т. 108. С. 327.
- [12] *Montroll E.W., Shuler K.E.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 454.
- [13] *Glauber R.* // J. Math. Phys. 1963. V. 4. P. 294.
- [14] *Rankin C.C., Light J.C.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1305.