

04,12,16

Кинетика нуклеации в твердом растворе CuCl в стекле: расчет и сравнение с экспериментом

© П.М. Валов, В.И. Лейман, В.М. Максимов, О.Ю. Деркачева

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vmaksimov@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 26 февраля 2010 г.
В окончательной редакции 15 августа 2010 г.)

Исследуется кинетика образования наночастиц CuCl в стекле. Полученные экспериментальные результаты сравниваются с результатами расчетов. Разработана методика расчета кинетики нуклеации, сокращающая объем вычислений в десятки раз. Это достигнуто за счет использования объединенного кинетического уравнения для функций распределения кластеров по числу частиц и по радиусу. Для малых кластеров используется распределение по числу частиц, а для больших — по радиусу. Концентрация молекул у поверхности кластеров определяется по асимптотическому решению уравнения диффузии. Для докритических кластеров концентрация молекул у их поверхности принимается равной средней в твердом растворе. Эта методика применена для расчета кинетики образования наночастиц CuCl в стекле. Результаты расчета временных зависимостей роста концентрации и среднего радиуса кластеров хорошо согласуются с экспериментом.

Работа выполнена в рамках программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)“, АВЦП, № 2.1.1/451.

1. Введение

В работах [1–3] экспериментально исследована кинетика нуклеации CuCl в фотохромном стекле на всех ее стадиях. Были получены зависимости от времени количества новой фазы [1], среднего радиуса [2,3] и концентрации кластеров [3], а также распределение кластеров по размерам [2]. Полученные экспериментальные результаты достаточно полно характеризуют процесс нуклеации в данном стекле, что позволяет провести их теоретический анализ.

Детальный анализ возможен только при сравнении решений кинетических уравнений нуклеации с экспериментом. В [4–8] приведены кинетические уравнения нуклеации различного типа. При решении кинетического уравнения для функции распределения кластеров по числу молекул в кластере требуется численно решить огромное количество уравнений, которое кубически возрастает с ростом максимального радиуса имеющих кластеров. Поэтому мы используем кинетическое уравнение для функции распределения кластеров по радиусам. Такое уравнение может вносить существенные погрешности для очень малых кластеров. Чтобы избежать этого, для малых кластеров мы переходим к уравнению для функции распределения по числу частиц. Оба решения сшиваются в области кластеров, содержащих около 100 частиц. В работе используется модель среднего поля, но не диффузионное приближение для вероятностей поглощения частиц кластером. Для случая закритических кластеров, чтобы определить концентрации у поверхности кластера, используем асимптотическое решение уравнения диффузии. Для докритических кластеров в рамках режима Кнудсена концентрация

молекул у поверхности принимается равной средней. Применяемая методика в десятки раз сокращает время расчетов и позволяет проводить их на персональном компьютере. Работа посвящена сравнению результатов расчета с экспериментальными данными. Это сравнение показало хорошее совпадение. Оценены значения существенных для кинетики нуклеации параметров среды.

2. Кинетическое уравнение для функции распределения кластеров по радиусам

Образование и рост кластеров определяются их термодинамическими свойствами. Энергия Гиббса (работа) образования кластера из n мономеров [5,7,8] имеет следующий вид:

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \alpha\sigma n^{2/3}, \quad \alpha = 4\pi(3\omega/4\pi)^{2/3}, \quad (1)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения для кластера, ω — объем на одну молекулу в кластере, $\omega = I/c_L$ (c_L — концентрация молекул в жидком кластере), $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов растворенного вещества в „бесконечном кластере“ и твердом растворе.

Так как концентрация мономеров в стекле очень низкая, твердый раствор можно рассматривать как идеальный. Тогда $\Delta\mu = \mu - \mu_c = kT \ln(S)$, где S — пересыщение для плоской поверхности.

Радиусы кластеров

$$r_n = \sqrt[3]{\frac{3n}{4\pi c_L}}. \quad (2)$$

Выразим работу образования кластера через радиус кластера

$$\Delta G = 4/3\pi r^3 c_L kT \ln(S) - 4\pi r^2 \sigma. \quad (3)$$

При критическом радиусе работа образования имеет максимум, что приводит к распаду докритических кластеров и росту сверхкритических

$$r_c = \frac{2\sigma}{kT c_L \ln S} = \frac{2\sigma \omega}{kT \ln S}. \quad (4)$$

Критический радиус можно найти также из условия $c = c_s$, где c_s — концентрация насыщенного пара над поверхностью кластера. Ее можно найти по формуле Кельвина [9]

$$c_s = c_\infty \exp\left(\frac{2\sigma \omega}{r kT}\right). \quad (5)$$

Уравнение для распределения кластеров по числу частиц имеет вид [4,6–8]

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = w_{n-1}^+ f_{n-1} + w_{n+1}^- f_{n+1} - w_n^+ f_n - w_n^- f_n, \quad (6)$$

где f_n — число кластеров, содержащих n частиц, w_n^+ — вероятность поглощения одной молекулы кластером за одну секунду, w_n^- — вероятность испускания им одной молекулы. Будем считать, что все молекулы, падающие на поверхность кластера, поглощаются. Тогда

$$w_n^+ = 4\pi r_n^2 c_1 V_T, \quad w_n^- = 4\pi r_{n-1}^2 c_s V_T, \quad (7)$$

где c_1 — концентрация молекул вблизи поверхности кластера, V_T — эффективная скорость молекул, определяемая по коэффициенту диффузии $D = aV_T$, a — средняя длина перескока ионов, $\tau = a/V_T$ — время одного перескока.

Мы используем уравнение (6) только для кластеров, содержащих не более m частиц. Из него находятся все f_n , кроме f_1 и f_m . Число свободных мономеров f_1 находится из условия сохранения общего числа молекул; f_m определяется из решения уравнения для функции распределения по радиусам. Это позволяет значительно сократить объем вычислений. Так, при решении уравнения для распределения по числу частиц необходимо решить при максимальном радиусе кластеров 4 nm около 6400 уравнений. При нашем методе число уравнений составит всего 300. Сшивание распределений производится при числе молекул в кластере, равном m , и соответствующем радиусе r_0 . При больших радиусах кластеров выигрыш (уменьшение числа уравнений) еще значительнее. Для распределения по числу частиц количество решаемых уравнений растет пропорционально кубу максимального радиуса, а для распределения по радиусу только пропорционально первой степени. Уравнения для функции распределения по радиусам приведены в [4,5].

Для наших целей необходимо кинетическое уравнение для функции распределения по радиусам, максимально

соответствующее уравнению (6) и позволяющее с хорошей точностью находить значения $f(n)$ для отдельных узлов при достаточно малых n . Коэффициенты этого уравнения должны быть выражены через коэффициенты уравнения (6). Поэтому мы приведем полный вывод кинетического уравнения для функции распределения молекул по радиусам.

Обозначим b_n приращение радиуса кластера при добавлении молекулы. Тогда

$$b_n = 1/4\pi r_n^2 c_L, \quad (8)$$

$$w_n^+ b_n^+ = c_1 V_T / c_L, \quad w_n^- b_n^- = c_s V_T / c_L. \quad (9)$$

Определим функцию распределения кластеров по радиусам $\varphi(r) = \frac{f(n)}{b_n}$, где $f(n)$ — функция распределения по числу частиц в кластере. Мы относим $f(n)$ к интервалу $[r - 0.5b_{n-1}, r + 0.5b_n]$, поэтому здесь $\bar{b}_n = 0.5(b_{n-1} + b_n)$.

Поток кластеров, входящих на нижней границе этого интервала,

$$J_+ = -w^-(r) \bar{b}_n \varphi(r) + w^+(r - b_{n-1}) \bar{b}_{n-1} \varphi(r - b_{n-1}), \quad (10)$$

поток кластеров, выходящих на верхней границе интервала,

$$J_- = w^+(r) \bar{b}_n \varphi(r) - w^-(r + b_n) \bar{b}_{n+1} \varphi(r + b_n). \quad (11)$$

Здесь везде $r = r_n$ — радиус кластера с n молекулами.

Тогда $b \partial \varphi / \partial t = J_+ - J_-$,

$$\begin{aligned} J_+ - J_- = & -w^-(r) \bar{b}_n \varphi(r) \\ & + w^+(r - b_{n-1}) \bar{b}_{n-1} \varphi(r - b_{n-1}) \\ & - w^+(r) \bar{b}_n \varphi(r) + w^-(r + b_n) \bar{b}_{n+1} \varphi(r + b_n). \end{aligned} \quad (12)$$

Разлагая в ряд, получим

$$\begin{aligned} J_+ - J_- = & -b_{n-1} \frac{\partial}{\partial r} (w^+ \bar{b} \varphi) + 0.5b_{n-1}^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} (w^+ \bar{b} \varphi) \\ & + b_n \frac{\partial}{\partial r} (w^- \bar{b} \varphi) + 0.5b_n^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} (w^- \bar{b} \varphi). \end{aligned} \quad (13)$$

Представим $b_n w_n^+(r) = w(r) + 0.5u(r)$ и $b_{n-1} w_{n-1}^-(r) = w(r) - 0.5u(r)$. Под знаками производных можно оставить только главные члены по b , тогда

$$\begin{aligned} w^+ \bar{b} &= w^+ b^+ - w^+ b \frac{\partial b}{\partial r} = w + 0.5u, \\ w^- \bar{b} &= w^- b^- + w^- b \frac{\partial b}{\partial r} = w - 0.5u. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь $b^+ = b_n$, $b^- = b_{n-1}$.

Подставляя (14) в (13) и оставляя только главные члены по b , квадратичные для $w\varphi$ и первой степени для $u\varphi$, получим

$$\begin{aligned} b \frac{\partial \varphi}{\partial t} &= J_+ - J_- \\ &= b \frac{\partial b}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} (w\varphi) + b^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} (w\varphi) - b \frac{\partial}{\partial r} (u\varphi). \end{aligned} \quad (15)$$

Отсюда получаем кинетическое уравнение для функции распределения кластеров по их радиусам

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial t} &= \frac{\partial b}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} (w\varphi) + b \frac{\partial^2}{\partial r^2} (w\varphi) - \frac{\partial}{\partial r} (u\varphi) \\ &= \frac{\partial}{\partial r} b \frac{\partial}{\partial r} (w\varphi) - \frac{\partial}{\partial r} (u\varphi). \end{aligned} \quad (16)$$

Величины w и u выражаются через физические характеристики системы $w = (c_1 + c_s)V_T/c_L$, $u = (c_1 - c_s)V_T/c_L$. Процесс роста и уменьшения кластеров носит случайный характер, поэтому уравнение (16) является уравнением типа Фоккера–Планка [6].

Это уравнение удовлетворяет закону сохранения числа кластеров: полное количество кластеров на любом интервале радиусов изменяется только за счет кластеров, входящих и выходящих через границы интервала. Уравнение содержит два вклада: первый описывает диффузию по радиусам кластеров, второй — регулярное изменение радиуса кластеров.

Для определения c_1 необходимо решить уравнение диффузии для c совместно с решением уравнения роста кластера. Уравнение диффузии в сферических координатах (c зависит только от r , здесь r — радиальная координата) [10]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{aV_T}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right). \quad (17)$$

Граничные условия для c : на поверхности кластера диффузионный поток равен поглощенному кластером потоку

$$aV_T \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_R = V_T(c_1 - c_s), \quad (18)$$

на бесконечности величина c стремится к средней концентрации.

Так как нас интересует начальная стадия роста закрытых кластеров, используем асимптотическое решение уравнения диффузии из среды в шар постоянного радиуса R , которое можно получить из [10]. Для концентрации у поверхности кластера оно дает

$$\begin{aligned} c_1 &= c_0 - \frac{(c_0 - c_s)R}{a + R} \\ &\times \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{R}{a + R} \frac{1}{\sqrt{t}} - \frac{1}{2} \left(\frac{R}{a + R} \frac{1}{\sqrt{t}} \right)^3 \right) \right\}. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь t — время, выражаемое числом перескоков, R — текущее значение радиуса кластера. Если пренебречь членами, содержащими время, то получим стационарное решение, соответствующее диффузионному приближению для вероятностей испускания и поглощения молекул.

Сравнение этого решения с точным численным решением уравнения диффузии (17) совместно с уравнением роста одиночного кластера показало, что (19) является хорошим приближением для времен более 200 перескоков. Стационарное решение вносит заметную погрешность даже при 10 000 перескоков.

3. Расчет кинетики нуклеации при 500°C

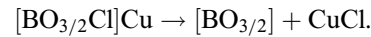
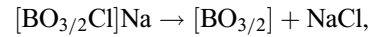
В эксперименте использовалось стекло основного состава $9.3\text{Na}_2\text{O} - 62\text{SiO}_2 - 22\text{B}_2\text{O}_3 - 1.8\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.1\text{SnO}_2$.

Молярная масса стекла — 65.6 g/mol , плотность стекла — 2.34 g/cm^3 , показатель преломления — 1.5 , плотность хлорида меди CuCl — 3.7 g/cm^3 , молярная масса 99 g/mol .

Так как стекло обычно усваивает не более $0.7 \text{ mol.}\% \text{ Cl}$, концентрация ионов хлора примерно равна концентрации ионов меди. Объемная концентрация ионов Cu и Cl в стекле — 0.13 nm^{-3} , а в жидком кластере — 22.5 nm^{-3} . Объем на одну молекулу в жидкости $\omega_L = 0.044 \text{ nm}^3$, в стекле — $\omega_G = 7.75 \text{ nm}^3$.

Алюмоборосиликатные стекла состава, близкого к данному стеклу, имеют неоднородную структуру [11]. Они состоят из кремнеземного каркаса, в который вкраплены достаточно большие области натриево-боратного стекла. В каркасе содержится около $95 \text{ mol.}\% \text{ SiO}_2$. Во вкраплениях содержится практически весь натрий и около $90 \text{ mol.}\% \text{ бора}$. Размеры вкраплений около 100 nm [11].

Процесс выделения CuCl связан с разложением комплексов [12,13]



Мольный объем в стекле SiO_2 — $27 \text{ cm}^3/\text{mol}$, B_2O_3 — $30 \text{ cm}^3/\text{mol}$, Na_2O — $20 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [11]. Мольный объем стекла — $28 \text{ cm}^3/\text{mol}$, из них на натриево-боратное стекло приходится $8.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Следовательно, объемная доля натриево-боратного стекла во всем стекле составляет 0.30 . Если предположить, что CuCl равномерно распределен по объему стекла, то его концентрация будет слишком низкой 0.13 nm^{-3} , что чуть больше равновесной концентрации AgCl в натриево-боратном стекле [8]. Поэтому будем предполагать, что кластеры CuCl образуются только в натриево-боратной части стекла и их локальная объемная концентрация примерно в 3 раза больше средней по стеклу. Мы также предполагаем, что большая часть ионов меди и хлора также приходится на натриево-боратные вкрапления. Эти предположения существенны при сравнении расчетов с экспериментом.

Мы используем объединенное уравнение для функции распределения по числу частиц в кластере и по радиусам кластеров. Для кластеров радиусом меньше 0.94 nm решается уравнение для распределения по числу частиц, а для больших радиусов — уравнение для функции распределения по радиусам. Использовалась стандартная модель среднего поля [8], в которой концентрация мономеров принимается постоянной по всему объему и определяется из условия сохранения полного числа молекул. Локальные изменения концентрации мономеров учитывались только вблизи поверхности кластеров,

так как они определяют вероятность захвата молекулы кластером.

В отличие от [8] мы не пользовались диффузионным приближением для вероятностей захвата молекул кластером. Вместо него для закритических кластеров используется асимптотическое решение уравнения диффузии из среды в шар. Для докритических кластеров имеется как уменьшение радиусов за счет сноса, так и рост радиусов из-за диффузии в пространстве размеров. В этом случае естественно принять концентрацию у поверхности таких кластеров равной средней концентрации мономеров, т. е. использовать режим Кнудсена. Это не относится к случаю окончания второй стадии нуклеации, когда происходит быстрое увеличение критического радиуса, а образование новых кластеров прекращается.

Для заданной температуры кинетика в приведенном времени (в периодах перескока) определяется двумя параметрами: пересыщением и коэффициентом поверхностного натяжения. Параметром расчета является условное начальное пересыщение S_0 , определяемое полной концентрацией молекул CuCl в стекле. Реальное пересыщение определяется долей мономеров w_1 , которая всегда меньше единицы, так как часть молекул связана в кластерах равновесного распределения. Начальное значение w_1 определяется после нахождения равновесного распределения. При временах 100–300 шагов перескока равновесие уже достигается, а рождением закритических кластеров еще можно пренебречь.

Скорость образования закритических кластеров при данной температуре определяется критическим радиусом. С ростом новой фазы доля мономеров уменьшается, что приводит к уменьшению пересыщения $S = w_1 S_0$ и увеличению критического радиуса. С увеличением критического радиуса скорость образования новых зародышей быстро падает и при критическом радиусе порядка 0.7–0.8 nm образование зародышей прекращается. Начинается вторая стадия нуклеации — стадия индивидуального роста зародышей.

При решении кинетического уравнения после нахождения функции распределения по радиусам рассчитывались концентрация наблюдаемых кластеров и их средний радиус. Радиус усреднялся с учетом объема кластеров, так как при измерениях вклад каждого кластера пропорционален числу молекул в кластере, т. е. его объему. Наблюдаемыми кластерами считались все кластеры с радиусом больше некоторого r_{\min} . В эксперименте радиус кластера определялся по положению максимума поглощения экситонов, а концентрация кластеров — по поглощению зона-зона, при этом предполагалось, что все кластеры имеют один и тот же радиус. Поэтому при расчете кроме реальной концентрации рассчитывалась условная концентрация, равная полному объему наблюдаемых кластеров, деленному на объем среднего радиуса.

Сравнение результатов расчета и эксперимента показывает, что данная модель позволяет хорошо объяснить наблюдаемые результаты по крайней мере при данной

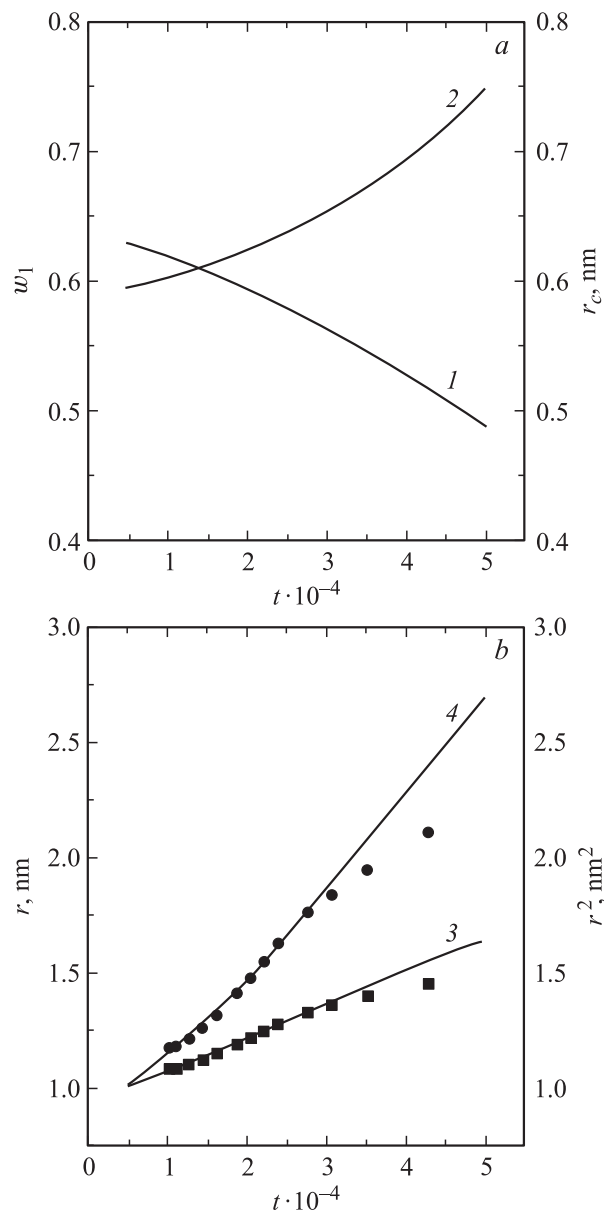


Рис. 1. Зависимости от времени доли мономеров (1) и критического радиуса (2) (a), радиуса кластеров (3) и его квадрата (4) (b).

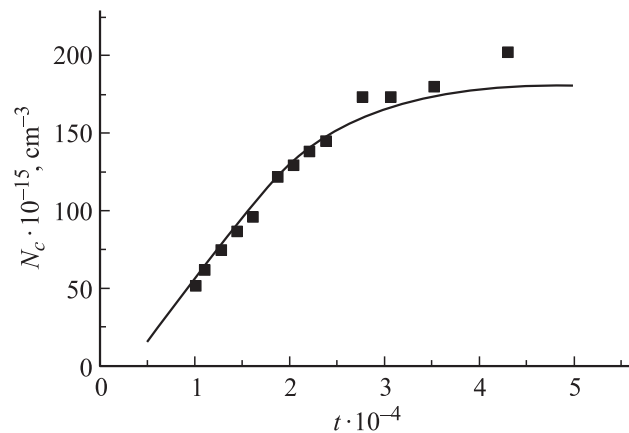


Рис. 2. Концентрация наблюдаемых кластеров. Сплошная кривая — расчет.

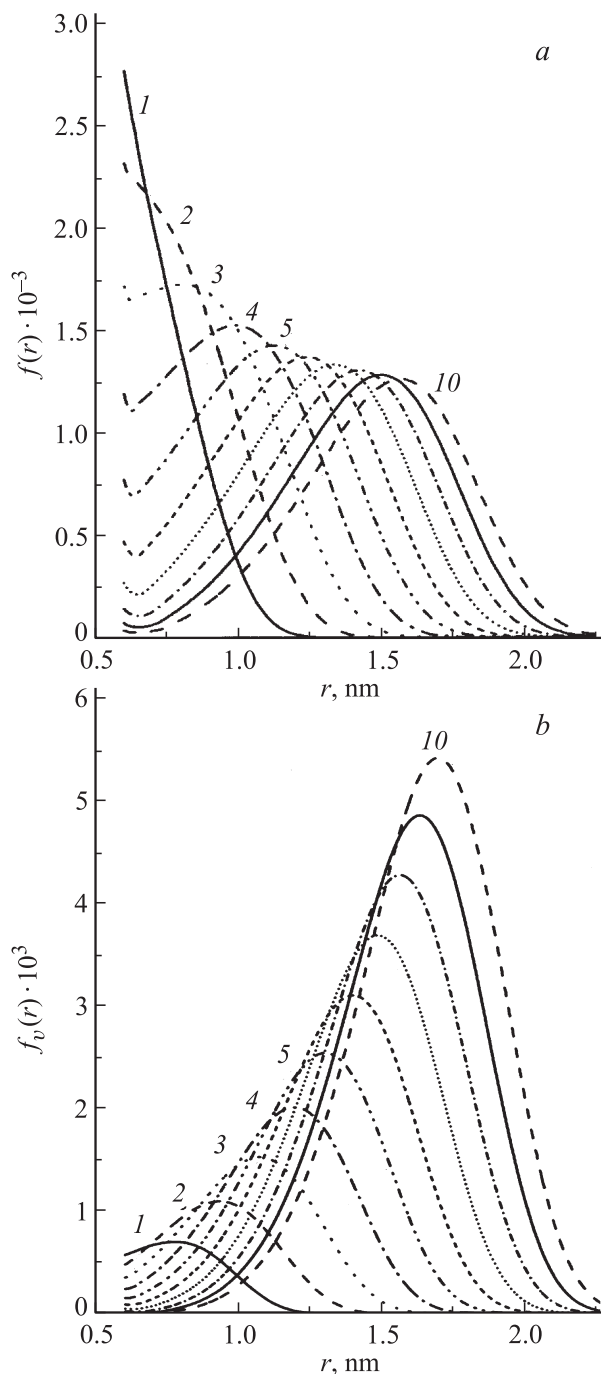


Рис. 3. Функции распределения по радиусам числа кластеров (а) и их объема (б) (в условных единицах). Кривые 1–10 соответствуют числу перескоков 5000, 10 000, ..., 50 000.

температуре. Нужно иметь в виду, что применимость модели среднего поля зависит от концентрации кластеров, которая существенно изменяется с температурой отжига.

Наилучшее согласие с экспериментом получено при $S_0 = 5.55$, $\sigma = 0.09$ N/m и $r_{\min} = 0.9$ nm.

Значения этих величин близки к используемым в [8]: $S_0 = 5.0$, $\sigma = 0.08$ N/m.

Одной минуте реального времени соответствует 85 перескоков, что дает очень низкий коэффициент диффузии. Это наблюдалось и в [8], где для соответствия расчетов и эксперимента приходилось брать коэффициент диффузии на два порядка меньше измеренного для данного стекла. Это обусловлено, скорее всего, тем, что процесс захвата и испускания ионов Cu^+ и Cl^- кластером является многоступенчатым и носит случайный характер.

На рис. 1 представлены зависимости от приведенного времени доли мономеров w_1 , критического радиуса r_c , среднего радиуса кластеров и его квадрата. Время — число периодов перескоков.

Из этих графиков видно, что в эксперименте наблюдается тенденция к более раннему замедлению роста радиусов кластеров по сравнению с расчетом. Скорее всего, это связано с приближением среднего поля.

На рис. 2 приведена зависимость условной концентрации наблюдаемых кластеров от времени. Реальная концентрация изменяется аналогично, но имеет несколько большие значения.

На рис. 3 приведены функции $f(r)$, $f_v(r)$ распределения кластеров по радиусам и объема кластеров по радиусам. Времена соответствуют 5000, 10 000, ..., 50 000 перескоков.

Функции распределения в нашей модели более симметричны, чем в [8], они быстрее спадают в сторону малых радиусов и больше соответствуют экспериментальным [2].

Из приведенных графиков видно, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом. При этом нужно учитывать, что измеряемые величины не полностью соответствуют расчетным. В целом, результаты соответствуют классической теории нуклеации для первой стадии и перехода ко второй.

4. Заключение

Разработана методика совместного использования кинетического уравнения для функции распределения кластеров по числу частиц и по радиусу. Предложенная методика позволяет в десятки раз сократить время расчетов и использовать обычный персональный компьютер.

Для вероятности поглощения молекулы кластером используются точные выражения, а концентрация молекул у поверхности кластера находится с помощью асимптотического решения уравнения диффузии. Для докритических кластеров используется режим Кнудсена: концентрация молекул на поверхности кластера принимается равной средней концентрации мономеров. Это позволило получить распределение кластеров по радиусам, более соответствующее наблюдаемому в эксперименте, и правильно описать рост числа кластеров и их радиуса. Расчеты, проведенные для температуры 500°C , хорошо согласуются с экспериментом.

Список литературы

- [1] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТГ **47**, 2148 (2005).
- [2] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТГ **51**, 1607 (2009).
- [3] П.М. Валов, В.И. Лейман, В.М. Максимов, О.Ю. Деркачева. ФТГ **52**, 766 (2010).
- [4] Я.Б. Зельдович. ЖЭТФ **12**, 525 (1942).
- [5] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Физическая кинетика. Наука, М. (1979). С. 503.
- [6] Н.Н. Туницкий, В.А. Каминский, С.Ф. Тимашев. Методы физико-химической кинетики. Химия, М. (1972). 200 с.
- [7] D. Kashchiev. Nucleation: basic theory with applications. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK (2000). 544 p.
- [8] Jr. Schmelzer, U. Lembke, R. Kranold. J. Chem. Phys. **113**, 1268 (2000).
- [9] К. Хуанг. Статистическая механика. Мир, М. (1966). С. 48.
- [10] Г. Карслоу, Д. Егер. Теплопроводность твердых тел. Наука, М. (1964). С. 242.
- [11] А.А. Аппен. Химия стекла. Химия, Л. (1970). 352 с.
- [12] R.J. Araujo, D.V. Smith. Phys. Chem. Glass. **21**, 114 (1980).
- [13] В.В. Голубков, В.А. Цехомский. ФХС **12**, 206 (1986).