

05

Замечания по поводу расчета процесса образования кристаллических микроструктур в молекулярно-тонких слоях с применением качественных моделей диффузионного роста на уровне мезоскопии

© Адам Гадомский

Институт математики и физики Университета технических и естественных наук Калиского, 7, PL-85796 Бидгошч, Польша
E-mail: agad@utp.edu.pl

Поступило в Редакцию 23 октября 2008 г.

Хорошо известно [3], что многие модели диффузионного роста позволяют определять лишь качественные особенности растущих микроструктур, так как в них не учитывается индивидуальная информация о молекулах, входящих в состав микроструктурных доменов. При этом также считается, что время образования поликристаллической структуры следует тщательно оценивать с помощью методов статистической механики, использующих усреднение по ансамблю. Вообще говоря, такие оценки могут оказаться очень сложным делом из-за необходимости не утратить в процессе расчета неэргодичность задачи. Первое утверждение также не совсем верно, потому что если описание проводится на мезоскопическом уровне и если оно дополнено адекватным выбором диффузионной функции, то качественные оценки могут переходить в количественные. Подобный подход может давать столь же хорошие результаты, как и часто используемая феноменология Колмогорова–Аврами, к тому же описание прироста (неположительной) энтропии проводится в гиббсовских рамках, имеющих глубокие основания в первом законе термодинамики открытых систем. Такие соображения могут быть весьма полезными при моделировании фосфолипидных слоев или других двумерных амфилических систем (soft-matter).

PACS: 68.08.De

Уже многие годы амфилические молекулярно-тонкие слои являются предметом серьезных исследований и тщательно поставленных

экспериментов, направленных на использование таких монослоев в микроэлектронных устройствах или в фармацевтической промышленности в качестве покрытий для лекарственных препаратов. Образование молекулярно-тонких слоев (пленок Лэнгмюра–Бьеджета и Шеффера) остается проблемой, по-настоящему сложной и с теоретической, и с экспериментальной точки зрения. С практической точки зрения очень важно заранее знать, к какому типу относятся формирующиеся структуры: являются ли они поликристаллическими, мелкозернистыми или (почти аморфными) структурами с очень низкой степенью кристалличности или даже слегка напоминают монокристаллы. Знать это также необходимо и при теоретическом рассмотрении проблемы [1].

Неизменно пользующаяся успехом модель Колмогорова–Аврами все еще остается наиболее эффективным теоретическим и практическим средством, которое позволяет делать вполне разумные предположения о многих количественных свойствах образующихся микроструктур. В какой-то степени это тот самый случай образования фосфолипидного молекулярно-тонкого слоя, который изучался в работе [2]. В работе [3], посвященной образованию фосфолипидных молекулярно-тонких слоев, было показано, что при использовании модели Френкеля, описывающей образование доменов или зерен в монослоях с помощью вероятности P пуассоновского типа, которая позволяет определить, насколько единичная молекула способна образовать/построить ядро зерна, и при использовании механизма фон Неймана для образования следующих за ближайшими слоев появляется возможность, с учетом надежных данных работы [2] (о наличии фосфолипидного молекулярно-тонкого слоя), снова прийти к той же самой сигмовидной кинетике кристаллизации, которую дает использование модели Колмогорова–Аврами. Отсюда видно, что вероятность получения двумерных монокристаллов очень мала, тогда как вероятность образования тонких „клеточных“ поликристаллических пленок с доменоподобной структурой и очерчивающей границы зерен меандрической „дорожкой“, напротив, очень велика (см. „фазовую диаграмму“, представляющую зависимость P от переохлаждения ΔT в работе [3]).

В [3] кратко доказывается (ср. со ссылкой [4] из [3]), что некоторые качественные модели диффузионного роста, такие, например, как та, которая описывает нормальный рост зерен частично конденсированных материалов в d -мерном пространстве [4] (d — размерность евклидова пространства или размерность фрактала, которая может

входить в характеристику модели в виде параметра), способны предложить только одну количественную характеристику структуры, так как это описание не затрагивает молекулярного уровня. (Другим, правда несколько произвольным, примером могла бы служить модель диффузионного роста, описывающая образование ядер, которая была предложена Зельдовичем). Хотя в общем случае такое утверждение довольно верно, но оно может быть поставлено под сомнение или, по крайней мере, его убедительность может быть ослаблена благодаря чисто феноменологическому характеру использованной в работе [3] модели Колмогорова–Аврами. Аргументация в пользу этого утверждения была приведена авторами работы [3], которые тщательно перечислили типичные недостатки модели Колмогорова–Аврами: бесконечный (нереальный) объем, который не слишком хорошо подходит для пуассоновских систем, состоящих из частично конденсированного вещества; каплеобразное распределение зародышей, заранее заданные форма и размер ядра. Можно также упомянуть о нечувствительности к временно образующимся пространственным неоднородностям, зависящим от флуктуаций молекулярного вещества, и к их распределению по временным, пространственным и температурным доменам.

Физическую картину, представленную моделью диффузионной миграции в применении к образованию и росту структур в биомембране (ссылка на работу [4] в работе [3]), можно обобщенно представить в следующем виде. Как и при многих гетерогенных трансформациях, связанных с образованием и ростом зародышей [4], плотность зерен $f \equiv f(x, t)$ является параметром порядка (x — размер единичного ядра, t — время). Ее изменения описываются уравнением $f_t + \text{div} J = 0$, где все использованные индексы обозначают частные производные по x или по t , а div — оператор дивергенции. Когда процесс образования структуры, например, такой, как нормальный рост зерна, происходит в условиях плотной упаковки, искривление границ зерен, куда входят и капиллярные эффекты, приводит к дрейфу вещества. Тогда поток зернистого вещества описывается соотношением $J \equiv J(x, t) = -D(x, t)f_x - B(x, t)\Phi'(x)f$, где в соответствии с флуктуационно-диссипативной теоремой на структуру диффузионной функции $D(x, t)$ всегда накладываются дополнительные условия (отражающие ее собственные/особые характеристики) и она имеет следующий вид: $D(x, t) = (1/\beta)B(x, t)$ (β — обратная тепловая энергия), причем $B(x, t)$ отвечает за упомянутые капиллярные эффекты. Если такие эффекты отсутствуют, что имеет место, например, в случае рекри-

сталлизации тонких пленок, используется соотношение $B(x, t) \approx 0$, что в свою очередь указывает на образование высокотемпературных (переходных) структур, состоящих из частично конденсированного вещества и называемых иногда мезоморфами [1]. Отметим, что — $\Phi'(x)$ — это основная сила, отвечающая за переход их одного термодинамического состояния в другое. Соотношение $D(x, t) \propto B(x, t)$ явно отсылает нас к линейной термодинамике неравновесного состояния. Детальное описание особенностей мезоскопической кинетики кристаллизации в рамках только что предложенного термодинамического подхода можно найти в работах [4,5]. Заметим, что если дополнить функцию $f(x, t)$ подходящими начальными и граничными условиями, то это, вообще говоря, будет способствовать полноте обсуждавшейся выше системы решений уравнений типа Фоккера–Планка и Смолуховского (см. работу [5]).

Феноменологическое выражение $D(x, t)$ имеет очень большое значение для ясного понимания истинной роли качественной модели диффузионного типа. В работе [6] (случай, когда $d = 2$, указывает на наличие двумерных поликристаллов, называемых цилиндrolитами) и в работе [7] (случай, когда $d = 3$, указывает на наличие сферолитов) было показано, что это выражение имеет вид $D(x, t) \sim \text{const } x^{(d-1)}/d_t^{-\nu}$, где чаще всего $\nu = 1/2$. Такое уравнение может очень хорошо описывать кинетику формирования структур с постоянной скоростью роста в поздней временной зоне. Это можно считать экспериментальным подтверждением наличия этих структур, но также и оправданием того факта, что в модели Колмогорова–Аврами какие-то особенности, такие, например, как степень кристалличности $X(t)$, которая при умеренных температурах вновь приобретает сигмовидную форму $X(t) \simeq 1 - \exp(-Ht^m)$, приписываются процессу априорно. Здесь H — это параметр, относящийся к переохлаждению, а m примерно равно двум (или для структур, больше подверженных влиянию температуры, немного больше двух) [6,7]. Так, в работе [3] мы снова видим функцию Колмогорова–Аврами и уравнение (3), которое использовалось для построения графиков на рис. 2. Таким образом, можно доказать, что одна из качественных моделей диффузионного роста способна воспроизводить основные особенности обсуждавшейся в работе [3] модели Колмогорова–Аврами, кроме двух из этих особенностей. Более того, статистико-механическая модель естественным образом включает в рассмотрение процедуру усреднения по ансамблям, которая отменяет другие, в частности флуктуационные, характеристики структур. Это свойство (по определению) не входит

в моделирование типа Колмогорова–Аврами (см. работы [2] и [3] и имеющиеся там ссылки).

Кроме того, в дополнение к уже произведенной процедуре усреднения, которая облегчает получение радиуса усредненного домена (или зерна) R и позволяет автоматически ввести в действие более надежные описывающие темп образования зародышей члены dR/dt , можно было бы найти еще один способ узнать, при постоянном или переменном (в случае высоких температур) объеме всей системы образование зародышей затормаживается с течением времени, особенно в пределе поздних времен [4]. Тогда можно было бы получить эффективную временную шкалу $b(t)$, которая показывала бы, насколько интенсивным может быть такое образование. Оно асимптотически подчиняется правилу подобия, а именно соотношению $d(t) \sim t^\mu$, где $\mu = m + \nu$. Заметим, что, вообще говоря, величина ν отвечает за эффекты адсорбции вещества на границах зерен. Это предел, контролирующий диффузию [6,7] в силу того, что адсорбция возникает при $\nu \rightarrow 1/2$, на что уже указывалось выше.

В [5] было отмечено, что уравнение Фоккера–Планка и Смолуховского, которая является аналитическим представлением, обычным для рассматриваемых качественных моделей диффузионного роста, прямо следует из гиббсовского уравнения, которое описывает прирост энтропии; и это происходит только тогда, когда справедливы локальные уравнения непрерывности, а также линейные соотношения между интенсивностями потоков вместе с соотношением взаимности Онзагера. Таким образом, мезоскопическое моделирование оказывается в какой-то степени включенным в линейную неравновесную термодинамику Пригожина и Глэнсдорфа [8], а условия разрешимости или стабильности этого моделирования — в процедуры решения систем Фоккера–Планка и Смолуховского с эффектами памяти [9]. Последнее, в свою очередь, способно увеличить длительность ожидания перехода системы в одно из ее состояний, близких к состоянию равновесия, если растянуть временной домен, с помощью соотношения подобия, такого же, как соотношение, которому подчинялось $b(t)$ (это всегда возможно). Это происходит главным образом благодаря „сморщиванию“ энергетического ландшафта. И тогда переходы между соседними состояниями квазиравновесия осуществляются через единичный энергетический барьер (Крамерса), который полностью задается интересующей нас качественной моделью диффузионного роста, поскольку функция $-\Phi'(x)$ всегда остается известной [5].

В заключение следует сказать, что применение качественных моделей диффузионного роста изобилует большими возможностями иногда для более количественного, чем качественного анализа/описания частично конденсированных материалов, представляющих собой системы с высокой степенью вязкоупругости [9], или системы, определяемые наличием низкоэнергетического барьера и слабо взаимодействующих ансамблей (сюда входят мицеллы) [10]. Это позволяет рассматривать качественные модели диффузионного роста как формализм, который одновременно и конкурирует с моделями фазового перехода Колмогорова–Аврами, и отличается от них более широким кругом заключенных в нем идей.

Список литературы

- [1] *Ulman A.* Ultrathin Organic Films. New York: Academic Press, 1991.
- [2] *Kharakoz D.P., Colotto A., Lohner K., Laggner P.J.* // *Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 9844–9851.
- [3] *Беклемишев К.А., Берг Д.Б.* // *Письма в ЖТФ.* 2007. Т. 33. В. 19. С. 40–45.
- [4] *Gadomski A.* // *Philos. Mag. Lett.* 1994. V. 70. P. 335–343.
- [5] *Reguera D., Vilar J.M.R., Rubi J.M.* // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 21 502–21 515.
- [6] *Gadomski A. Ber. Bunsenges.* // *Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 134–137.
- [7] *Gadomski A.* // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 258. P. 6–12.
- [8] *Glansorff P., Prigogine I.* // *Physica A.* 1970. V. 96. P. 349–365.
- [9] *Santamaria-Holek I., Rubi J.M., Gadomski A.* // *Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. P. 2293–2298.
- [10] *Israelashvili J.N.* Intermolecular and Surface Forces. London: Academic Press, 1985.