

# Характерные размеры кластеров при электроосаждении металлов

\*Ю. Д. Гамбург<sup>a</sup>, \*\*,\*\*\*С. А. Баранов<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
г. Москва, 119071, Россия, \*e-mail: [gamb@list.ru](mailto:gamb@list.ru)

<sup>b</sup>Институт прикладной физики, г. Кишинев, MD-2028, Молдова, \*\*e-mail: [baranov@phys.asm.md](mailto:baranov@phys.asm.md)  
<sup>c</sup>Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь, \*\*\*e-mail: [sabaranov07@mail.ru](mailto:sabaranov07@mail.ru)

Поступила 19.02.19

После доработки 11.03.2019

Принята к публикации 28.03.2019

В рамках классической теории нуклеации определены основные размеры кластеров при электроосаждении. Задача рассмотрена также в рамках теории Кана и Хилларда. Основное внимание уделено качественным оценкам размеров частиц при нанонуклеации.

*Ключевые слова:* размер кластера, поверхностная энергия, метод Гиббса, длина Толмена, теория Кана и Хилларда.

УДК 532.6

DOI: 10.5281/zenodo.3244423

## ВВЕДЕНИЕ

Образование твердой фазы в форме наноразмерных выделений, или наночастиц (НЧ), чрезвычайно актуально в современной электрохимии [1–10]. Изучение подобных явлений в настоящее время определяется интенсивным развитием нанотехнологий во всех областях химии и физики (см., например, [5–10]).

Проблемы, связанные с описанием поверхностных эффектов, во многом схожи в разных разделах физики и химии, и они давно рассмотрены, например в монографиях [11–30]. Определяющие идеи в области изучения поверхностной энергии наноразмерных частиц, которые будут затронуты в данной работе, опубликованы и в оригинальных статьях [6–10, 31–83], список которых можно продолжить. Но ниже мы остановимся только на электрохимических аспектах данной тематики и рассмотрим конкретно катодный процесс.

Итак, на первой стадии катодного восстановления металлов (на чужеродном катоде) на поверхности образуются адсорбированные атомы (адатомы) разряжающегося металла – чаще всего по механизму Фольмера-Вебера [5–7]. Эти адатомы после зарождения собираются в кластеры различных размеров – пары, тройки, десятки и т.д., образующие на следующей стадии роста осадка, к примеру, кристаллическую поверхность, часто со ступенями роста, изломами и другими активными местами, к которым могут присоединиться новые адатомы. Возможно также образование аморфной структуры, когда кластеры до оптимального размера растут достаточно быстро,

а потом их скорость замедляется, и новые оптимальные кластеры накрывают старые. В случае основы из того же металла в этой картине могут изменяться лишь детали, но далее мы их рассматривать не будем.

Очевидно, что каждый достаточно крупный кластер, содержащий, например  $N_g = 10^2$  атомов, прошел все этапы роста от  $N = 1$  до  $N = 10^2$  (и более). При рассмотрении таких процессов обычно предполагается, что одновременно присоединяется один атом. Собственно говоря, кластер, состоящий из такого небольшого количества атомов ( $N = 10^2$ ), представляет на самом деле, скорее всего, некоторую фрактальную структуру. Но существенно то, что в этой структуре можно обнаружить некую симметрию, позволяющую рассматривать этот кластер как определенный геометрический объект данной симметрии, имеющий характерные геометрические размеры. Из всех этих параметров можно выделить несколько особенно характерных размеров. Надо отметить, что эти характеристики являются, в первую очередь, модельными.

Обычно в традиционной теории поверхностных явлений [5–10] этими размерами могут быть (ниже мы сделаем более подробное их определение):

1) эквипотенциальный размер кластера [5–10], часто называемый истинным или основным критическим или термодинамическим размером. Этот размер соответствует уравнению Гиббса-Томсона благодаря условию выбора относительной производной вида  $[d\sigma/dr] = 0$  [12–20];

2) эквимолярный размер кластера. Это размер, соответствующий стремящейся к нулю адсорбции [68–73];

3) другие модельные размеры кластера [70–74], к которым относятся и размеры из кинетических теорий.

Кроме этих можно выделить и ряд других характеристических размеров, которые подробнее будут рассмотрены в следующей публикации. Отметим, что, вообще говоря, реальные размеры кластеров можно оценить в рамках кинетических теорий. Наряду с размерами кластера часто вводятся такие характеристики, как, например, параметр Толмена. Термодинамическое определение длины Толмена производится в соответствии с известными соотношениями, которые подробнее приведены ниже. Отметим сразу, что в литературе существуют разные определения, и это порождает проблемы, связанные, например, и со знаком и с численным значением этой величины. В классической теории Гиббса данный параметр вводится как термодинамическое определение длины Толмена [11–40]:

$$\delta = r_e - r_s, \quad (1)$$

где  $r_s$  – радиус поверхности натяжения. Поверхность натяжения совпадает с истинным размером разделяющей поверхности (в модели Гиббса, когда разделяющая поверхность не имеет «толщины»);  $r_e$  – радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности.

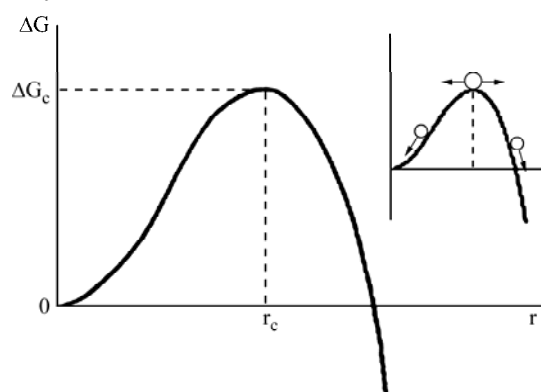
Даже при использовании (1) могут возникать проблемы, связанные с разными определениями радиуса поверхности натяжения. Ниже, чтобы выделить физический смысл этих величин, мы приведем простые модельные оценки для введенных параметров (которые ранее, насколько нам известно, не рассматривались). Как уже отмечено, формирование наноструктур разных размеров в большей степени определяется кинетикой нуклеации (простейшая модель рассмотрена ниже). Но и термодинамика нуклеации определяет не только элементарные фрагменты или акты, но и, собственно, кинетику.

В рамках стационарного процесса и с помощью качественных рассуждений Зельдовича и Френкеля [5–10] можно упростить кинетику. В этом случае могут быть найдены наиболее вероятные размеры наночастиц (НЧ), определяемые из простых термодинамических соотношений теории Гиббса. Кинетику нуклеации можно адекватно описать как цепочечную последовательность процессов, которые мы уже рассматривали. Сначала образуется зародыш НЧ. Этот зародыш должен вырасти до равновесных размеров  $r_c$ . Все это заменяется моделью, в которой зародыш НЧ из  $N$  атомов, переваливая через так называемый равновесный энергетический барьер, может продолжить рост, который

можно описывать в виде цепочки марковских процессов, но этот рост будет по скорости более медленным. Количественно кинетика процесса в этом простейшем случае может быть описана, как известно, уравнением Эйнштейна-Фоккера-Планка. В электрохимии часто имеет место именно этот процесс – так называемый процесс стационарной нуклеации. Скорость такого процесса определяет безразмерный параметр:

$$G_i = \Delta G_c / kT, \quad (1a)$$

который называется числом Гиббса [11–40]. Пр продемонстрируем теперь, как для описания размеров кластеров применяются методы классической теории и современные методы нанонуклеации.



Зависимость энергии образования зародыша от его радиуса. Такой модельный вид потенциала имеют функции типа  $ax^2 + bx^3$  [5–20].

На рисунке представлена простейшая модельная ситуация – так называемый энергетический барьер в простейшей модели Гиббса. В случае данной модели эквипотенциальный размер кластера  $r_c$  совпадает с  $r_s$  – радиусом поверхности натяжения. Именно этот размер мы называем основным критическим размером кластера [11–40]. Эквимолекулярный размер кластера [11–40] (далее обсудим подробнее) находится в области от  $r_c$  до пересечения модельного потенциала с осью размеров. Добавление к модельному виду потенциала следующих членов, обусловленных анизотропией (с отрицательным коэффициентом), приводит к смещению точки пересечения графика с осью и, следовательно, к уменьшению длины Толмена. Если параметр Толмена при этом станет отрицательным, то это может означать, что образование НЧ с точки зрения термодинамики может быть неустойчиво.

#### КРИТИЧЕСКИЙ РАЗМЕР КЛАСТЕРА В ТЕОРИИ ГИББСА

Рассмотрим классическую теорию нуклеации при электроосаждении. Ее обычно формулируют в первом варианте теории Гиббса, то есть без

учета размеров промежуточной фазы (влияние промежуточной фазы рассмотрим ниже) [5–7, 11–29].

В электрохимии известно [1–7], что размер зародышей в этом случае зависит от величины перенапряжения  $\eta$ , которой удобно управлять для полученного размера кластера. Также размер зародышей зависит и от удельной поверхностной энергии  $\sigma$  (в которую может входить и адгезия к электроду).

В дальнейшем для простоты рассмотрим радиус в модели сферического критического кластера, образуемого в рамках гомогенной нуклеации (то есть в отсутствие влияния материала электрода). Этот радиус (см. рисунок) определяется [5–7, 11–29] в соответствии с уравнением Гиббса-Томсона (что эквивалентно и капиллярному уравнению Лапласа):

$$r_c = (K_3 \sigma V_m) / \Delta\mu, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – удельная энергия поверхности кластера, граничащей с материнской фазой;  $V_m$  – мольный объем частицы;  $\Delta\mu$  – изменение химического потенциала частицы при нуклеации, размерный фактор формы  $K_3 = 2$  для сферической частицы [5–7, 11–20, 51]. Часто просто используют удельную величину изменения электрохимического потенциала:

$$\mu = \Delta\mu / V_m.$$

Уравнение (2) следует из равенства нулю производной  $d\Delta G/dr$ , где  $\Delta G$  – энергия образования кластера. При  $r = r_c$  эта энергия проходит через максимум (см. рисунок). Данный радиус можно называть основным критическим (термодинамическим) размером классической теории Гиббса, потому что он находится непосредственно исходя из принципов термодинамики (то есть из равенства нулю производной  $d\Delta G/dr$ ). Отметим, что к этому принципу необходимо добавить условие относительно производной вида  $[d\sigma/dr]$  (см. Введение).

Для оценки количества атомов радиусу  $r_c$  формально можно поставить в соответствие объем сферы, равный

$$V_c^{hom} = (32\pi/3) \sigma^3 V_m^3 / \Delta\mu^3. \quad (2a)$$

Для электрохимической нуклеации (или электрохимической кристаллизации) металла с учетом разности хипотенциалов используется формула (см., например, [6, 7, 24, 51]):

$$\Delta\mu = zF\eta, \quad (2b)$$

где  $zF$  – это количество электричества, переносимого при образовании моля металла;  $\eta$  – перенапряжение или смещение потенциала электрода

от равновесного значения. Поэтому из (2a) получим:

$$V_c^{hom} = (32\pi/3) (\sigma^3 V_m^3) / (zF\eta)^3, \quad (3)$$

что соответствует объему сферической критической жидкой капли, лежащей на несмачиваемой поверхности электрода.

Однако кристаллизация часто бывает неомогенной, происходит на твердой поверхности основы, граничащей с электролитом. В этом случае необходимо учитывать физическое взаимодействие материалов зародыша и основы друг с другом, как и с электролитом. Это можно сделать, например, путем введения понятия краевого угла (угла смачивания)  $\alpha$ , причем объем гетерогенно образованного кластера в виде сферического сегмента равен:

$$V_c^{het} = V_c^{hom} (0,5 - 0,75 \cos \alpha + 0,25 \cos^3 \alpha) = V_c^{hom} \Phi, \quad (4)$$

где всегда  $\Phi \leq 1$ : при полном отсутствии смачивания ( $\cos \alpha = -1$ )  $\Phi = 1$ , а при полном смачивании ( $\cos \alpha = 1$ )  $\Phi = 0$ . Формула (4) справедлива только для достаточно больших капель, поэтому для оценки ограничимся линейным приближением:

$$\Phi \approx 0,5(1 - \cos \alpha). \quad (5)$$

Угол смачивания непосредственно связан с величиной  $\sigma$ , а также с энергией адгезии металла зародыша к основе  $\sigma_s$ , а именно  $\sigma_s = \sigma(1 + \cos \alpha)$ . Комбинируя это выражение с (5), получаем:

$$\Phi \approx 1 - \sigma_s / 2\sigma. \quad (6)$$

Формула (6) для кластера в виде сферического сегмента приведена как приближенная. Но в [6, 7] показано, что для твердых цилиндрических зародышей, находящихся на инородной основе, она является точной, только вместо множителя  $(32\pi/3)$  появляется размерный фактор  $2K$  того же порядка, зависящий от типа кристаллографической грани, которая граничит с основой.

Объем гетерогенно образованного трехмерного критического зародыша равен, как это следует из (3), (4) и (6),

$$V_c^{het} = 2K\sigma^3 (1 - \sigma_s / 2\sigma) V_m^3 / (zF\eta)^3,$$

или

$$V_c^{het} = K\sigma^2 (2\sigma - \sigma_s) v^3 / (ze\eta)^3. \quad (7)$$

В (7) использованы атомные единицы:  $v$  – объем, приходящийся на один атом;  $e$  – заряд электрона. Поделив обе части (7) на  $v$ , можно получить выражение для количества атомов  $g$  в критическом зародыше, которое позволит говорить о применимости данной термодинамической теории:

$$g = K\nu^2\sigma^2(2\sigma - \sigma_s)/(ze\eta)^3. \quad (8)$$

Фактор формы –  $K$  меняется от  $4\pi$  до  $8\sqrt{3}$ . Для удобства дальнейших оценок заменим квадрат площади  $\nu^2$  кубом с высотой одного слоя атома в зародыше (то есть величиной  $s^3$ ). Для плотноупакованной структуры, лежащей на поверхности плотноупакованной гранью, можно считать, что  $\nu^2 \approx 0,77s^3$ . Поскольку  $0,77K \approx 10$ , то с достаточной точностью получим:

$$g \sim 10s^3\sigma^2(2\sigma - \sigma_s)/(ze\eta)^3. \quad (9)$$

Оценим численное значение величины  $g$ . На  $1 \text{ м}^2$  поверхности грани металла приходится в среднем около  $10^{19}$  атомов. Величина  $\sigma$  изменяется в пределах  $(0,1-1,0) \text{ Дж/м}^2$ . Величина параметра  $\Phi$  плавно меняется от нуля до единицы, и поэтому для оценки можно взять  $\Phi = 0,5$ . Перенапряжение имеет порядок  $0,1 \text{ В}$ , а  $z = 2$ . Отсюда следует, что величину  $g$  можно оценить как:

$$g > 10^2, \quad (10)$$

что, как видно, достаточно для применения термодинамики, но критично для применения данной простой теории Гиббса. При вариации параметров величина  $g$  может меняться от  $10^2$  до  $10^4$ . Таким образом, можно считать, что кластер из  $g$  в указанных пределах для атомов металла является критическим (в модели классической теории Гиббса [1, 2, 48, 51]).

В данной модели критический кластер обладает равными вероятностями распада и роста (см. вставку к рисунку). Поэтому его средняя скорость роста стремится к нулю (после достижения основного критического или термодинамического размера), то есть можно сказать, что он является равновесным при соответствующем перенапряжении  $\eta$ . При увеличении размера кластера изменяется и его радиус кривизны. А на поверхности с бесконечно большим радиусом кривизны (то есть на плоской поверхности раздела с электролитом) равновесие в пределе должно достигаться при нулевом (или практически нулевом) перенапряжении.

Таким образом, первый (и фактически главный) характерный размер кластеров может сильно изменяться (в частности, уменьшаться) при увеличении перенапряжения. Этот вывод является принципиальным для электроосаждения металлов, так как получается, что в пределе максимально высоких перенапряжений кристаллизация идет фактически с образованием очень маленьких зародышей. Можно считать, что для предельно больших перенапряжений всякий вновь образованный атом металла становится

зародышем, но этот вывод считается предельным и модельным.

Однако при высоких величинах перенапряжения  $\eta$  оценки (8) и (9), как и уравнения (2)–(4), теряют физический смысл из-за малых размеров НЧ. Особенно важно, что такие размеры не позволяют разделять энергию системы на две части: поверхностную и объемную. В этом случае более корректно применять теорию Кана и Хилларда (КХ) (см, например, [1, 2]), которую мы рассмотрим ниже.

Практическое применение полученного здесь качественного результата теории известно, так как такой переход от структуры достаточно крупных зародышей к образованию нанозародышей должен приводить к полезным изменениям механических свойств осадков [1–7]. Оценка перенапряжения, согласующаяся с экспериментальными данными [1–4], для получения таких предельно малых кластеров [1–7] составляет по порядку величин  $(0,6-0,9) \text{ В}$ . Для достижения такого перенапряжения (в случае электроосаждения металлов) обычно требуется либо образование комплексных соединений в растворе, либо введение в электролит поверхностно-активных веществ, резко снижающих скорость процесса.

В данном разделе специально проведены оценки размеров НЧ в рамках простой теории Гиббса. И, как ранее отмечалось, при выводе уравнения (10) был применен некорректный прием экстраполяции зависимости размера кластера от перенапряжения в область, где эта зависимость неприменима. Она теряет смысл уже при величине  $g$ , которая изменяется в пределах порядка  $10^2$ . При таких размерах следует вместо макроскопической величины удельной поверхностной энергии  $\sigma$  использовать поверхностную энергию, зависящую от размера НЧ, что будет проделано ниже. Такая величина, по крайней мере, связана с величиной энергии межатомного взаимодействия в кристаллической решетке металла [12–26]. Однако порядок величины перенапряжения по формуле (10) может служить отправной точкой для нулевого приближения. Формулы, позволяющие проводить более точные оценки, приведем ниже.

#### РАЗМЕР, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЙ ИЗ РАВЕНСТВА НУЛЮ ПОТЕНЦИАЛА ГИББСА

Обсудим значение еще одного важного параметра теории Гиббса. Выше отмечалось, что радиус, который можно называть основным критическим термодинамическим размером классической теории Гиббса, соответствует максимуму энергетического барьера (энергии

образования кластера или зародыша –  $\Delta G$ ), который определяется как:

$$\Delta G = \sigma S - \Delta\mu V / V_m = \sigma S - zF\eta V / V_m. \quad (11)$$

Модельная зависимость энергии образования зародыша от его радиуса показана на рисунке. Критическому радиусу соответствует, как уже отмечено, максимум энергии: после его достижения каждое следующее присоединение атомов приводит к уменьшению энергии. Этот процесс «движения» НЧ по эффективному потенциалу, изображенному на рисунке, можно рассматривать в равновесном кинетическом (сводящемся к термодинамическому) аспекте.

Отметим, что в кинетической теории этот процесс может относиться к переконденсации (или так называемому остальдовскому созреванию). Например, при конденсации пара это процесс, связанный с пересыщенной фазой вещества на поздних временах развития, когда закончен этап нуклеации, а рост крупных НЧ новой фазы (например, капель из пара) происходит за счет более мелких в условиях «подавления» (растворения НЧ без их слипания). Это явление впервые описано Оствальдом. Переконденсация может проходить в двух режимах: в первом случае под управлением поглощающей способности поверхности капель (теория Вагнера, когда длина свободного пробега молекулы много больше радиуса сферического зерна) и в другом случае – под управлением диффузии в паре (теория Лифшица и Слезова). Кинетические аспекты рассмотрим ниже, но здесь отметим, что если рассматривать кинетику роста кластера по классической схеме (см. рисунок), то в случае электрохимической нуклеации такой кластер уже растет с небольшой скоростью и обычно не выделяется, так как быстрый рост меньших кластеров с критическим радиусом их подавляет.

Если рассматривать только термодинамические аспекты, то на рисунке показан еще один термодинамический размер, который соответствует нулю изменения модельного потенциала, то есть соответствует условию:

$$\Delta G = 0. \quad (11a)$$

Это условие приводит в соответствующей области нашей схемы к равенству поверхностной и объемной энергий:

$$\sigma S = zF\eta V / V_m. \quad (12)$$

Точка равенства этих конкурирующих энергий на рисунке пересекает ось абсцисс. Если подставить в уравнение (11) значения для модели капли  $S = 4\pi r^2$  и  $V = 4\pi r^3/3$ , то получим «новый радиус»:

$$r_{\Delta G=0} = 3\sigma V_m / zF\eta. \quad (13)$$

Из-за численного множителя (формально аналогичного размерному фактору формы  $K$ ) вычисленный параметр  $r_{\Delta G=0}$  в 1,5 раза больше, чем классический размер  $r_c$  (согласно (2)). Если принять, что  $r_{\Delta G=0}$  соответствует  $r_e$ , то, основываясь на этой оценке и формуле (1), можно найти, как мы здесь считаем, верхнюю оценку параметра Толмена:

$$\delta < 0,5r_c. \quad (14)$$

Ниже мы еще вернемся к данному граничному значению параметра Толмена (он соответствует критическому значению для данной простейшей модели нуклеации).

Рассматриваемая область между  $r_c$  и  $r_{\Delta G=0}$  представляет еще и другой интерес в кинетике образования НЧ. Дело в том, что метод Гиббса предполагает равновесие во всей термодинамической системе. Уравнение Гиббса-Томсона описывает в данном случае неустойчивое равновесие (так как  $\Delta G$  максимально) для подсистемы, включающей кластер. При этом кластер «проходит» через точку нуля производной от энергии Гиббса  $\Delta G$  (см. схему на рисунке). Но равновесие между молекулами материнского вещества и кластера, находящимися в разных фазах, должно соответствовать равенству их химических потенциалов. Чтобы внести полную ясность в этот вопрос, вернемся к уравнению (12), из которого следует для разности химических потенциалов:

$$\Delta\mu = 3\sigma V_m / r_{\Delta G=0}. \quad (15)$$

Отметим, что соотношение (15) ни в коей мере не противоречит уравнению Гиббса-Томсона, которое можно представить в таком же виде, но с коэффициентом  $K = 2$  (а не 3). Полученное соотношение (15) относится не к критическому размеру кластера, а показывает, что частица с радиусом  $r_{\Delta G=0}$  будет иметь добавку химического потенциала с величиной, равной:

$$3\sigma V_m / r_{\Delta G=0},$$

по сравнению с фазой, из которой она возникла. Эта добавочная энергия связана конкретно с поверхностной энергией. Действительно, в предельном случае при  $r_{\Delta G=0} \rightarrow \infty$  (что соответствует удалению поверхности на бесконечность) получим, что  $\Delta\mu \rightarrow 0$ .

Для иллюстрации рассмотрим известный случай конденсации пара. Возле капли жидкости с радиусом  $r$ , находящейся в равновесии со своим насыщенным паром, давление пара составляет:

$$p = p_0 \cdot \exp[2\sigma V_m / rRT],$$

где  $p_0$  – давление насыщенного пара над плоской (удаленной от капли) поверхностью. По отношению к этой плоской поверхности этот пар возле капли является пересыщенным. Этот факт и описывается уравнением Гиббса-Томсона, которое показывает, что образование указанной капли требует энергии  $2\sigma V/r$ , где  $V$  – объем капли. В то же время очевидно, что работа, необходимая для образования поверхности такой капли, у которой площадь равна  $S = 4\pi r^2$ , составляет  $4\pi r^2\sigma$ . Для капли объемом  $V = 4\pi r^3/3$  эта величина будет равна  $3\sigma V/r$ , то есть в 1,5 раза больше, чем энергия из уравнения Гиббса-Томсона. Разница в энергиях состоит в том, что в одном случае рассматривается равновесие возле частицы с пересыщенным паром, а во втором – с паром при давлении  $p_0$ .

### ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ОТ ПАРАМЕТРА ТОЛМЕНА

В исследовании размерных явлений большое значение приобретает зависимость поверхностной энергии от радиуса НЧ. Как отмечено выше (см. Введение), Гиббс использовал два основных определения для разделяющей поверхности. В первом подходе он применял разделяющую поверхность без толщины. К такому подходу мы прибегли в предыдущем разделе.

В данном разделе подробнее рассмотрим структуру разделяющей поверхности (в рамках теории Гиббса). Как уже отмечено, расстояние между эквимолярной и эквипотенциальной поверхностями определяет переходную область, которой соответствует длина Толмена. Так как зависимость энергетического барьера можно определять поверхностной энергией, то, вычислив поверхностную энергию как функцию от радиуса НЧ и параметра Толмена, фактически можно решить термодинамическую часть задачи о нуклеации системы.

В термодинамике поверхностную энергию зачастую определяют как интеграл (по поверхности НЧ) от удельной характеристики  $\sigma$ , то есть плотности поверхностной энергии. Заинтересуемся именно этой удельной характеристикой (ограничимся изотермическими процессами). Зависимость поверхностной энергии от радиуса НЧ часто сводят к линейному закону. Этот закон в отечественной литературе называется законом А.И. Русанова (см., например, [81]). Наиболее подробно такой подход используется в серии работ [54–58]. Поэтому зачастую теории предписывается получение коэффициента пропорциональности в

этой зависимости (см., например, [36–39]). Достоверно показано, что немаловажную роль в описании межфазных свойств должна играть и геометрия получаемой поверхности. Известны достаточно обоснованные выводы закона А.И. Русанова [54–69, 81], но отметим, что, на наш взгляд, этот закон не является в общем случае универсальным [37, 48, 82].

Далее будем основываться на том факте [11–40], что с уменьшением размеров наночастиц поверхностная энергия еще больше будет определяться длиной Толмена [36–40], которая характеризует межфазный слой. Толщина этого слоя зависит, например, от температуры, и при приближении к критической точке может достигать значительной величины, причем размеры наночастицы будут фактически «сливаться» с длиной Толмена.

Для описания зависимости поверхностного натяжения от параметра Толмена  $\delta$  используется дифференциальное уравнение, которое в литературе называется уравнением Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа (Gibbs-Tolman-Koenig-Buff), или ГТКБ [31–35]. Подробное интегрирование этого уравнения в аналитическом виде различными способами осуществлялось, например, в работах [36–40] (и во многих других исследованиях). Здесь мы будем опираться на изложение цитированных работ, но ограничимся только интересующими нас частными случаями.

Аналитически получено, что формы разделяющих поверхностей являются определяющими [36–40] в указанных подходах, и в связи с этим можно сделать следующие замечания. На самом деле, адсорбция определяет форму НЧ и форму разделяющей поверхности. Но если мы эти параметры не можем определить из первых принципов (из молекулярных сил, уравнений молекулярной динамики и т.д.), то мы можем стать на ту позицию, что по заданной форме НЧ с помощью разумных термодинамических соотношений возможно найти аналитическую зависимость адсорбции. Здесь важную роль будут играть радиусы эквипотенциальной и эквимолярной поверхностей. Используя вспомогательные функции, в которые входят эти радиусы, можно рассчитать формулу для энергии поверхностного натяжения. Следуя работам [36–40], введем эти вспомогательные функции (см. подробнее в [37]):

1) геометрическую характеристику НЧ [37]:

$$f = \frac{S'(r)}{V'(r)}, \quad (16)$$

определяющую также и фактор формы –  $K$ , который можно оценить из выражения  $K \sim rf$  [51];

2) удельную величину адсорбции (связанную с геометрическими соображениями) определим через функцию [37]:

$$g = \frac{\Delta V(r, \delta)}{S(r)}, \quad (17)$$

где

$$\Delta V(r, \delta) = V_e - V_s, \quad (18)$$

величина, непосредственно зависящая от параметра Толмена. (Отметим, что равенство этой вспомогательной функции нулю определяет отсутствие адсорбции и эквимолярный размер кластера.)

Пользуясь этими характеристическими функциями на основе абсорбционного уравнения Гиббса [31–40], получаем уравнением ГТКБ в самом общем виде (подробнее вывод уравнения см. в [37]):

$$\frac{\partial \ln \sigma(\delta)}{\partial \ln r} = \frac{rgf'}{1+gf}. \quad (19)$$

Формальное решение этого достаточно простого на вид уравнения может также выглядеть довольно просто. Однако оно не информативно без конкретизации вспомогательных функций, так как при конкретном вычислении интеграла всякий раз необходимо учитывать вид полиномов, которые возникают из вида характеристических функций. Это связано с тем, что необходимо найти аналитическую ветвь, которая соответствует нужному физическому решению.

В данной статье не будем анализировать все возможные случаи (отметим, что указанный подход позволяет моделировать разные случаи, рассмотренные, в частности, в [31–40]). Приведем только окончательный вид решения для поверхностного натяжения в капельной модели, используя результаты [40] (здесь и ниже использовано обозначение  $r_c = R$ , что соответствует формулам в работе [40]):

$$\begin{aligned} \ln \frac{\sigma}{\sigma_\infty} = & -\frac{2+2^{\frac{1}{3}}-2^{\frac{2}{3}}}{6} \cdot \ln \left( \frac{2}{3} \frac{\delta^2}{R^2} + \frac{4-2^{2/3}}{3} \frac{\delta}{R} + \frac{1}{1+2^{-1/3}} \right) - \\ & -\frac{1-2^{\frac{1}{3}}+2^{\frac{2}{3}}}{3} \cdot \ln \left( 1+2^{-1/3} + \frac{\delta}{R} \right) - \\ & -\frac{2^{\frac{2}{3}}+2^{\frac{1}{3}}}{\sqrt{3}} \cdot \arctg \left( \frac{2^{4/3}-1}{\sqrt{3}} + \frac{2^{4/3}}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\delta}{R} \right) - \\ & - (2^{-2/3} - 2^{-1/3}) \cdot \ln(1+2^{-1/3}) + \frac{2^{\frac{2}{3}}+2^{\frac{1}{3}}}{\sqrt{3}} \arctg \left( \frac{2^{4/3}-1}{\sqrt{3}} \right), \end{aligned} \quad (20)$$

где  $\sigma_\infty$  – поверхностное натяжение при  $\delta = 0$ , когда  $R \rightarrow \infty$ .

В работе [40] также показано, что при  $R \rightarrow \infty$  формула (20) приводит к асимптотике:

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1 - 2,009774769 \cdot \frac{\delta}{R}, \quad (21)$$

которая подтверждает наше предположение (14) о том, что поверхностное натяжение должно оставаться всегда положительной величиной.

В работе [40] также найдены в численном виде коэффициенты из (20) (с точностью до пятого знака после запятой) и приведена формула:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\sigma}{\sigma_\infty} = & -0,27875 \cdot \ln \left( \frac{2}{3} \frac{\delta^2}{R^2} + 0,80420 \cdot \frac{\delta}{R} + 0,55751 \right) - \\ & - 0,44249 \cdot \ln \left( 1,79370 + \frac{\delta}{R} \right) - \\ & - 1,64390 \cdot \arctg \left( 0,87748 + 1,45483 \cdot \frac{\delta}{R} \right) + 1,27966. \end{aligned} \quad (22)$$

Уравнения (20)–(22) применимы для положительных и отрицательных значений  $\delta$ , но в последнем случае с ограничениями (см. [40]).

Известная формула Толмена, как простейшая формула с размерной зависимостью поверхностного натяжения, является приближенной (см. [12–22, 31–40]) и имеет вид:

$$\sigma(T, R) = \sigma_\infty(T) / [1 + 2\delta / R]. \quad (22a)$$

Метод Гиббса обладает достаточной физической наглядностью, но вряд ли численные оценки из приведенных формул адекватно будут отражать функциональные зависимости (в частности, и от перенапряжения  $\eta$ ) для НЧ с количеством элементарных частиц, лежащих в пределах от  $10^2$  до  $10^4$ . Именно получение таких наночастиц представляет в настоящее время практический интерес [1–5]. Но расчеты поверхностного натяжения из уравнения ГТКБ несомненно расширяют область применимости метода Гиббса.

В заключение в качестве иллюстрации приведем расчет критического размера наночастицы с учетом размерного эффекта при использовании поверхностного натяжения по формуле (22a) (см. [22, 36, 82]). Тогда энергетический барьер Гиббса можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Delta G = & S\sigma_\infty / [1 + 2\delta / R] - \Delta\mu V / V_m = \\ = & S\sigma_\infty / [1 + 2\delta / R] - zF\eta V / V_m. \end{aligned} \quad (22б)$$

По стандартной процедуре, взяв производную и приравняв ее к нулю, получим для критического радиуса (подробнее см. [22, 36, 82]):

$$R = L_0 \left\{ 1 - 2\delta / L_0 + [2\delta / L_0 + 1]^{1/2} \right\}, \quad (22в)$$

где  $L_0 = (\sigma_\infty V_m) / \Delta\mu$ .

При  $\delta = 0$  получается, что

$$r_c = R = 2L_0,$$

а также из условия положительности величины  $R$  – менее жесткое условие на параметр Толмена

$$r_c = R > 4/3\delta,$$

чем следующее из формулы (14).

### КРИТИЧЕСКИЙ РАЗМЕР В ТЕОРИИ КАНА И ХИЛЛАРДА

Рассмотрим вопрос о структуре межфазной границы наночастицы, который может выходить за рамки методов Гиббса (включая и метод разделяющихся поверхностей с учетом ее конечной толщины). Он требует привлечения специального аппарата статистической механики. Естественно, разговор идет о маленьких НЧ, когда их размер фактически приближается к размеру длины Толмена  $\delta$  (то есть поверхностного слоя данной НЧ).

Для описания явления нуклеации НЧ в экспериментальных работах [1, 2] предложен другой известный подход. Теория, которая там используется, построена на основе идей Ван дер Ваальса и Ландау и представлена в работах Кана и Хилларда (КХ) [41–50], в частности, как теория нанонуклеации.

Вернемся к работам [1, 2] и представим оценку размера НЧ в рамках теории КХ. Согласно [1, 2, 41–51] формула для радиуса НЧ имеет вид:

$$r_{cc} = K_c (\alpha / A)^{1/2}, \quad (23)$$

где  $r_{cc}$  соответствует размерам НЧ в модели КХ и численно оценивается в [1, 2, 41–51] как величина  $\sim 10^{-8}$  м.

Параметр  $\alpha$  – некий параметр, который можно обозначать как градиент энергии композиционного терма (согласно [1, 2]), определяемый величиной  $\sim (10^{-8} \div 10^{-10})$  Дж/м. Этот параметр является по физическому смыслу аналогом удельной энергии поверхностного натяжения  $\sigma$ , но в масштабах НЧ. Отметим, что размерности этих величин ( $\sigma$  и  $\alpha$ ) не совпадают друг с другом (см. ниже). Величина  $A$  – удельная энергия, связанная с изменением химического потенциала (на единицу некоего микроскопического объема  $V_{m1}$ , который здесь не рассчитывается, а принимается как подгоночный параметр) при выделении фазы НЧ:

$$A \sim (\Delta\mu / V_{m1}).$$

Число  $K_c = 4\pi \sim 10$ , которое в дальнейшем для оценок здесь не учитывается.

Следует подробнее остановиться на оценках параметра  $\alpha$ . Для оценки  $\alpha$  можно использовать следующие соображения: феноменологический параметр удельной поверхностной энергии  $\sigma_{in}$ , имеющий порядок:

$$\sigma_{in} \sim (0,01 \div 1) \text{ Дж/м}^2,$$

должен умножаться на некий эффективный размер (который может быть толщиной поверхностного слоя на плоскости из НЧ –  $\Delta_{in}$ ). Для него можно принять оценку:

$$\Delta_{in} \sim 10^{-8} \text{ м.}$$

Величина  $\Delta_{in}$  эквивалентна величине параметра Толмена, который в данном случае по численному значению приближается к величине  $r_{cc}$ . Представленные здесь рассуждения носят лишь качественный характер. Таким образом, для оценки величины  $\alpha$  предлагается следующая формула:

$$\alpha \sim \sigma_{in} \Delta_{in}. \quad (24)$$

На основе экспериментальных данных работ [1, 2] для оценок необходимо принять  $\alpha \sim (10^{-8} - 10^{-10})$  Дж/м. Если при этом  $A \sim (10^8 - 10^{10})$  Дж/м<sup>3</sup>, то размер НЧ лежит в пределах нанометров.

В [51] рассмотрен общий подход к взаимосвязи теории Гиббса и КХ. Для получения размеров НЧ предлагается вначале решить уравнение для введенного параметра порядка, аналогичное уравнениям Лагранжа-Эйлера (УЛЭ), которое представим в виде:

$$\theta''(\rho) + ((L-1)/\rho)\theta'(\rho) - F[(a, \rho), \cos\{\theta(\rho)\}, \sin\{\theta(\rho)\}] = 0, \quad (25)$$

где  $L$  – размерность пространства (или число компонент параметра порядка), а обозначенный полином

$$F[(a, \rho), \cos\{\theta(\rho)\}, \sin\{\theta(\rho)\}]$$

является аналитической функцией, которая определяется для каждого конкретного случая. Параметр  $a = r_{cc}^{-1}$ , то есть параметр, определяющий размер НЧ. Уравнение (25) получается из наиболее общих принципов. В этом уравнении угол  $\theta$  (параметр порядка) представляется, например, как координатный угол [48, 51].

Отметим, что для линейной модели  $F[(a, \rho), \theta(\rho)]$  похожее уравнение использовалось в [49, 50] и более поздних работах (см., например, [36, 37]), в которых параметр порядка, аналогичный  $\theta(\rho)$ , играл роль изменения концентрации частиц в области НЧ.

Ниже ограничимся одномерным пространством, то есть случаем, когда  $L = 1$  (см. (25)), который, как увидим, и соответствует теории КХ. При этом получается уравнение, аналогичное уравнению Ландау и Лифшица (ЛЛ) для магнитного спина (одномерный случай), что подробно описано, например, в [51]:

$$\theta''(\rho) = (a) \sin\{\theta(\rho)\} \cos\{\theta(\rho)\}. \quad (26)$$



Если интегрировать (26) для условий, модулирующих как бы переворот спинового состояния (образование НЧ), то в зависимости от их конкретизации можно получить, умножая на  $\theta'(\rho) d\rho$  (см. [82, с. 62,63]):

$$[\theta'(\rho)]^2 = (a)^2 \sin^2 \{\theta(\rho)\}. \quad (26a)$$

Физический смысл этого выражения сводится к равенству потенциальной и кинетической энергии в произвольный момент времени, что, в частности, подтверждает теорему вириала (выбраны удобные начальные условия) для данной механической системы, для которой справедлив также и закон сохранения энергии.

Следует решение:

$$\cos \{\theta(\rho)\} = -\text{th} \{a\rho\}. \quad (27)$$

При другом выборе функции  $F[(a, \rho), \cos \{\theta(\rho)\}, \sin \{\theta(\rho)\}]$  (представляющей собой потенциальную энергию) получим:

$$[\theta'(\rho)]^2 = (a^2) \cos^2 \{\theta(\rho)\}$$

и решение в виде (см. подробнее в [51]):

$$\sin \{\theta(\rho)\} = \text{th} \{a\rho\}, \quad (28)$$

Вид этих решений в задаче об определении радиуса нуклеации не принципиален; он всегда определяет классическую доменную стенку.

Отметим, что для одномерной модели решение часто представляют в виде (см. Приложение Б):

$$\theta(\rho) = 2\text{arctg} \left\{ \exp \left[ \pm a(\rho - \rho_0) \right] \right\}. \quad (29)$$

Приведенные решения не изменяют основного результата для величины размера НЧ, а именно  $r_{cc}$ . В математической теории нелинейных уравнений представленная модель часто называется моделью маятника с одной степенью свободы (ММ1) и очень удобна, так как это пример интегрируемого нелинейного уравнения. Удивительно, что для наших целей линеаризованная и нелинейная ММ1 приводят к одинаковым физическим (как известно, и фундаментальным) результатам [51]. Данное утверждение очень важно. Оно предполагает независимость формулы для вычисления величины  $r_{cc}$  (размера НЧ) от модели, то есть вида функции  $F$ .

Таким образом, можно считать, что устойчиво получен самый важный для нашей задачи параметр  $r_{cc}$ :

$$r_{cc} = 1/a \sim (\alpha/A)^{1/2} \sim (\alpha/zF\eta)^{1/2}. \quad (30)$$

Для электрохимической нуклеации этот результат говорит о факте ослабления зависи-

мости от катодного перенапряжения при переходе в область нанометровых размеров для критического размера кластера в теории КХ.

## МАКРОСКОПИЧЕСКИЙ КЛАСТЕР

Наконец, можно указать еще одну важную величину радиуса НЧ, но для этого следует перейти от термодинамики к кинетике. Дело в том, что критический зародыш в теории Гиббса имеет нулевую скорость роста (скорость присоединения молекул к нему равна скорости их отщепления), а равновесная капля – ненулевую, хотя и существенно меньшую по сравнению с макроскопической фазой в тех же условиях. Покажем, что «макроскопическая» скорость роста достигается, когда зародыш имеет радиус [10]:

$$r_{macro} = 8\sigma V_m / \Delta\mu. \quad (31)$$

Пока растущий кластер ненамного превышает критическую величину, реальная величина перенапряжения, действующая на этом кластере, много меньше заданной, потому что критический зародыш всегда по определению находится при равновесном потенциале. По этой причине скорость роста таких кластеров невелика, и диффузионных ограничений нет. Кинетику роста в данном случае можно описать электрохимическим уравнением  $i = i_0 zF (\eta - 2\sigma V_m / zFr) / RT$ , в котором перенапряжение исправлено на смещение, обусловленное малым размером кластера. Отсюда для скорости роста имеем:

$$dr/dt = V_m i_0 (\eta - 2\sigma V_m / zFr) / RT = A - B/r. \quad (32)$$

Обратим внимание, что в очень многих публикациях, касающихся роста зародышей, начиная с критического размера, рассматривается сразу диффузионный режим роста.

Это неверно, так как фактически рост сначала идет с очень малым реальным перенапряжением и описывается не диффузионной, а чисто электрохимической кинетикой, причем в области линейной зависимости плотности тока от перенапряжения. Нас как раз здесь и интересует, при каком размере кластера нужно уже начинать учитывать макрокинетику, включая диффузионные ограничения.

Дифференциальное уравнение (32) имеет решение:

$$t = (r - r_0) / A - B \ln \left[ (Ar - B) / (Ar_0 - B) \right] / A^2, \quad (33)$$

причем размер  $r_0$  соответствует моменту  $t = 0$ . Этот размер можно выбрать произвольно, но если для удобства записи взять  $r_0 = 2r_c$ , то, подставив  $r_c = 2\sigma V_m / zF\eta$ , а также выражения для

$A$  и  $B$ , то после простых преобразований получается:

$$t = RT \left[ (r - r_0) + 0,5r_0 \ln(2r/r_0 - 1) \right] / (V_m i_0 \eta). \quad (34)$$

Расчеты по этому уравнению показывают, что время, необходимое для роста кластера от критического размера  $r_c$  до  $4r_c$ , примерно равно  $12\sigma RT / (zF i_0 \eta^2)$ , средняя скорость роста за данный период составляет  $0,4V_m i_0 \eta / RT$ , а к моменту  $t$  достигает  $V_m i_0 \eta / RT$ , что совпадает с макроскопической скоростью роста (без учета малого размера кластера). К моменту  $t$  величина логарифмического слагаемого в (22) становится относительно малой, и рост идет по линейному закону, как в случае макроскопического кластера в кинетическом режиме (без диффузионных ограничений). Для условий, рассмотренных в первом разделе, критический кластер состоял из 300 атомов, а макроскопический будет в  $4^3 = 64$  раза больше, то есть в нем около  $2 \cdot 10^4$  атомов, а радиус примерно  $5 \cdot 10^{-7}$  см.

В дальнейшем может стать существенным наличие диффузионных ограничений и необходимо будет рассматривать случай смешанной кинетики. Это целесообразно делать с размера кластера, равного  $r_{macro} = 4r_c = 8\sigma V_m / zF \eta$ .

Ошибочное рассмотрение диффузионной кинетики с самого начала роста кластера является причиной катастрофического расхождения между вычисленным числом растущих кластеров и реально наблюдаемым под электронным микроскопом.

## ВЫВОДЫ

Для процессов электрохимической нуклеации подтверждено, что главным управляющим параметром размеров наночастиц служит величина катодного перенапряжения. Те перенапряжения, которые практически доступны и используются в случае электрохимической нанонуклеации, позволяют получать НЧ в диапазонах ( $10-10^2$ ) нм. В рамках известной теории Гиббса проведены качественные оценки зависимости размеров НЧ от величины перенапряжения. Эти оценки применимы только для больших частиц, диаметр которых существенно больше длины Толмена. Простейший учет размерной зависимости поверхностного натяжения в случае электрохимической нуклеации приводит к выводу об уменьшении величины поверхностной энергии, что при фиксированном перенапряжении должно изменить и размеры оценок НЧ. Однако получаемые в эксперименте размеры НЧ не позволяют проводить оценки в теории Гиббса количественно.

Адекватной теорией для расчета радиуса НЧ может быть теория КХ. В рамках этой теории получено, что с уменьшением размеров НЧ зависимости их диаметра от перенапряжения в пределе уменьшения размера наночастиц будет падать.

В статье не анализируются все кинетические параметры электроосаждения. Это означает, что полученные результаты справедливы для достаточно малых значений напряженностей электрического поля и плотности тока осаждения. Обычно в электрохимии этот критерий предполагается выполненным. Все это связано с тем, что определяющая область катодного восстановления находится в прикатодном слое под управлением специфического прикатодного напряжения. Экспериментально известно, что этот слой (в интересующем нас диапазоне полей и токов) более подвержен внутренним электрохимическим процессам, чем приложенному к электродам внешнему напряжению. Как известно, толщина прикатодного слоя очень мала, поэтому напряженности поля в нем существенно превышают все остальные напряженности в системе [6, 7].

Для других задач электрохимии, несомненно, представляет теоретический интерес уточнение критериев применимости используемого здесь приближения. В общем случае для других химических технологий (см., например, [81]) размер НЧ, разумеется, должен зависеть от большого числа параметров, например, от внешнего поля, электрического тока, температуры и др.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность А.И. Дикусару за обсуждение ряда вопросов по электрохимии.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования проекта (№ 15.817.02.05А) «Физико-химические методы и инженерные аспекты получения новых материалов и поверхностей для многомасштабных технологий», а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Существуют альтернативные подходы к рассмотрению нуклеации в модели Гиббса. Так, в [8, 9] было установлено, что при стохастическом процессе разряда ионов на поверхности электрода с образованием адатомов стационарную скорость  $J$  образования кластеров из  $g$  адатомов ( $g$ -кластеров) можно выразить как:

$$J = \text{const} \cdot g!(\theta_0)^g \cdot \exp[(g+a)zF\eta/RT], \quad (\text{A1})$$

где  $\theta_0$  – равновесная степень заполнения поверхности адатомами, а остальные обозначения стандартны. Вывод этой формулы основывался на нахождении среднего количества двоек, троек, то есть кластеров из  $g = 2, 3$  и т.д. частиц при заданном заполнении  $\theta$ , которое зависит как от равновесной величины  $\theta_0$ , так и от потенциала электрода, точнее, от перенапряжения  $\eta$  и плотности тока обмена. При этом  $J$  определяется как общее количество частиц, присоединяемых в единицу времени ко всем  $n$ -кластерам, находящимся на единице поверхности.

После логарифмирования формула (A1) переходит в

$$\ln J = g \ln \theta_0 + \ln(g!) + [(g+a)zF\eta/RT] + C, \quad (\text{A2})$$

откуда следует:

$$d \ln J / d\eta = (g+a)zF/RT, \quad (\text{A3})$$

что полностью совпадает с выражением, которое из совершенно других соображений выводится в еще одной концепции, а именно в атомистической теории нуклеации [6].

Интересно, что существование критической величины  $g$ , согласно уравнениям (A2) – (A3), вызвано не энергетикой, как это было при классической трактовке, но другой причиной. Для того чтобы это стало очевидным, продифференцируем выражение (A2) по  $g$  при постоянном перенапряжении. Такое дифференцирование, если воспользоваться тем, что  $d \ln(g!)/dg \approx \ln g$ , дает

$$d \ln J / dg = \ln \theta_0 + \ln g + zF\eta/RT, \quad (\text{A4})$$

а поскольку  $\theta_0 \ll 1$ , то есть  $\ln \theta_0 \ll 0$ , то при некотором  $g$  данная производная проходит через ноль:

$$\ln g + zF\eta/RT + \ln \theta_0 = 0,$$

или

$$g = (1/\theta_0) \exp(-zF\eta/RT). \quad (\text{A5})$$

При данной  $g$  величина потока  $J$  проходит через минимум. Следовательно, именно переход от  $g^*$ -кластера к  $(g^*+1)$ -кластеру является лимитирующим, то есть определяет скорость всего дальнейшего процесса роста (которая в стационарном состоянии равна скорости этого перехода). Это фактически совпадает с определением критического зародыша: именно с этого размера начинается устойчивый рост. Сопоставление (A5) и (9) показывает, что равновесное заполнение поверхности адатомами  $\theta_0$  очень невелико и составляет менее  $10^{-5}$ , что соответствует  $10^{14}$  адатомов на квадратный метр. К сожалению, надежные экспериментальные данные о величине равновесного заполнения в литературе отсутствуют.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Как было отмечено, интересным фактом является то, что в теории нелинейных уравнений модель маятника с одной степенью свободы (ММ1) представляется как пример интегрируемого нелинейного

уравнения. Также уже установлено, что для наших целей линеаризованная и нелинейная ММ1 приводят к одинаковым физическим (как известно, и фундаментальным) результатам [51], и этот результат очень важен и для величины размера зародыша нуклеации. В связи с этим, нам кажется, будет интересен некоторый математический анализ получения решения нелинейного уравнения, принадлежащего к ММ1.

Рассмотрим уравнение (26). Данное уравнение может быть формально преобразовано в следующее уравнение (обоснованность этого показана ранее):

$$d\theta(\rho) / \sin\{\theta(\rho)\} = \pm d\rho / r_{cc}. \quad (\text{B1})$$

Далее, если ввести новую переменную

$$t = \text{tg}\{\theta(\rho)/2\}, \quad (\text{B2})$$

то данной подстановкой нелинейное уравнение (B1) можно превратить в линейное:

$$dt/t = \pm d\rho / r_{cc}, \quad (\text{B3})$$

которое легко интегрируется,

$$\rho / r_{cc} = \pm \ln t + \rho_0 / r_{cc} \quad (\text{B4})$$

( $\rho_0/r_{cc}$  – выбрана как константа интегрирования).

Если вернуться к прежней переменной, то можно получить формулу в виде (29):

$$\theta(\rho) = 2\text{arctg}\left\{\exp\left[\pm(\rho - \rho_0)/r_{cc}\right]\right\}. \quad (\text{B5})$$

Приведенное исследование, на наш взгляд, показывает математическую связь линейной и нелинейной моделей, которую можно сформулировать следующим образом. В случае, если существует преобразование координат, превращающее нелинейное уравнение в линейное, то нелинейная модель будет эквивалентна линейной модели.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Weston D.P., Gill S.P.A., Fay M., Harris S.J. et al. *Surf Coat Technol.* 2013, **236**, 75–83.
2. Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H., Weston N.J. et al. *Electrochim Acta.* 2013, **55**, 5695–5708.
3. Belevskii S.S., Kosova A.P., Yushchenko S.P., Yahova E.A. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2011, **47**(1), 4–8.
4. Belevsky S.S., Cesiulis H., Tsynysaru N., Dikusar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**(6), 42–52.
5. Dubrovskii V.G. *Nanoscience and Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. PP. 1–73.
6. Milchev A. *Electrocrystallization: fundamentals of nucleation and growth*. Kluwer Academic Publishing, 2002. 280 p.
7. Gamburg Yu.D., Zangari. J. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. New York: Springer, 2011, 375 p.
8. Gamburg Yu.D. *Russ J Electrochem.* 2009, **45**, 1397–1400.

9. Gamburg Yu.D. *J Solid State Electrochem.* 2012, **17**, 353–359.
10. Гамбург Ю.Д. *Электрохимия.* 2002, **38**, 1273–1275.
11. Гиббс Д.В. *Термодинамические работы.* М.–Л.: Гостехиздат, 1950. 492 с.
12. Ono S., Kondo S. *Molecular theory of surface tension in liquids.* Berlin: Springer-Verlag, 1960. 280 p.
13. Роулинсон Дж.С., Уидом Б. *Молекулярная теория капиллярности.* М.: Мир. 1986, 376 с.
14. Adamson A.W. *Physical Chemistry of Surfaces.* NY: Interscience, 1967. 600 p.
15. Адам Н.К. *Физика и химия поверхностей.* ГИТТЛ, 1947. 552 с.
16. Jaycock M.J., Parfitt G.D. *Chemistry of interfaces.* N-Y: Ellis Horwood Ltd., 1981, 279 p.
17. Guggenheim B.A. *Thermodynamics.* Amsteldam: North-Holland Publishing Co, 1967. 390 p.
18. Rusanov A.I. *Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen.* Berlin: Academic-Verlag, 1978. 465 p.
19. Дадашев Р.Х. *Термодинамика поверхностных явлений.* М.: Физматлит, 2008. 280 с.
20. Ролдугин В.И. *Физикохимия поверхности.* Долгопрудный: Изд. дом Интеллект, 2008. 568 с.
21. Магомедов М.Н. *Изучение межатоминого взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах.* М.: Физматлит, 2010. 544 с.
22. Рехвиашвили С.Ш. *Размерные явления в физике конденсированного состояния и нанотехнологиях.* Нальчик: изд-во КБНЦ РАН, 2014. 250 с.
23. Khachaturyan A.G. *Theory of structural transformations in solids.* New York: Wiley, 1983. 401 p.
24. Delahay P. *Double layer and electrode kinetics.* London-New York: Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, 1965. 321 p.
25. Hill T.L. *Thermodynamics of Small Systems.* New York, Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publishers, 1963. (Part 1), 1964 (Part 2) 171 p.
26. Huang K. *Statistical Mechanics.* New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley and Sons, Inc., 1987. 505 p.
27. Abraham F.F. *Homogeneous Nucleation Theory. The Pretransition Theory of Vapor Condensation.* New York: Academic, 1974. 70 p.
28. Пригожин И., Дюфей Р. *Химическая термодинамика.* Новосибирск: Наука, 1966. 601 с.
29. Kashchiev D. *Nucleation: Basic Theory with Applications.* Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. 150 p.
30. Ma Shang-keng. *Modern Theory of Critical Phenomena.* Ed. W.A. Benjamin. Massachusetts: Inc. Advanced Book Program Reading, 1976. 300 p.
31. Tolman R.C. *J Chem Phys.* 1949, **17**(3), 333–337.
32. Koenig F.O. *J Chem Phys.* 1950, **18**, 449–459.
33. Buff F.P. Kirkwood J.G. *J Chem Phys.* 1950 **18**, 991–1001.
34. Buff F.P. *J Chem Phys.* 1951. **19**, 1591–1596.
35. Buff F.P. *J Chem Phys.* 1955, **23**, 419–423.
36. Rekhviashvili S.S., Kishtikova E.V., Rozenberg B.A. *Tech Phys.* 2009, **79**(12), 10–13.
37. Rekhviashvili S.S., Kishtikova E.V. *Tech Phys.* 2011, **81**(1), 148–152.
38. Rekhviashvili S.S., Kishtikova E.V. *Tech Phys Let.* 2006, **32**(10), 50–55.
39. Rekhviashvili S.S., Kishtikova E.V., Karmokova P.Yu., Karmokov A.M. *Tech Phys Let.* 2007, **33**(2), 1–7.
40. Umirzakov I.H. *Butlerov Communications.* 2014, **39**(9), 125–140.
41. Cahn J.W., Hilliard D.J.E. *J Chem Phys.* 1958, **28**(2), 258–267.
42. Cahn J.W., Hilliard D.J.E. *J Chem Phys.* 1959, **30**(5), 1121–1124.
43. Cahn J.W., Hilliard D.J.E. *J Chem Phys.* 1959, **30**(5), 688–699.
44. Cahn J.W. *Trans. Metallurg. Soc. AIME.* 1968, **242**, 166–170.
45. Cahn J.W., Larch'e F.C. *Acta Metall.* 1982, **30**, 51–56.
46. Hillert M. *Metall Trans A.* 1975, **6**(1), 5–19.
47. Allen S.M., Cahn J.W. *Acta Metall.* 1979, **27**, 1085–1095.
48. Baranov S.A. *Handbook of Nanoelectrochemistry.* Switzerland: Springer International Publishing, 2015. PP. 1057–1069.
49. Hadjiagapiou I.A. *Condens Matter.* 1994, **6**, 5303–5322.
50. Hadjiagapiou I.A. *Condens Matter.* 1995, **7**, 547–562.
51. Baranov S.A. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2017, **53**(2), 124–136.
52. Tarazona P., Cuesta J.A., Martinez-Raton Y. *Lect Notes Phys.* 2008, **753**, 247–341.
53. Anero J.G., Español P., Tarazona P. *J Chem Phys.* 2013, **139**, 1–14.
54. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N.Yu. *Cent Eur J Phys.* 2003, **1**(3), 474–480.
55. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M. *Cent Eur J Phys.* 2005, **3**(2), 247–257.
56. Samsonov V.M., Ratnikov A.S. *Colloids Surf.* 2007, **98**(2), 52–57.
57. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Shcherbakov L.M. *Расплавы.* 2002, (2), 62–69.
58. Bazulev A.N., Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu. *Russ J Phys Chem.* 2002, **76**(1), 1872–1877.
59. Bykov T.V., Zeng X.C. *J Chem Phys.* 1999, **111**(23), 10602–10612.
60. Bykov T.V., Zeng X.C. *J Chem Phys.* 1999, **111**(8), 3705–3713.

61. Bykov T.V., Zeng, X.C. *J Chem Phys.* 2001, **105**(47), 11586–11594.
62. Bykov T.V., Shchekin A.K. *Коллоидный журнал* 1999, **61**(2), 144–149.
63. Warshavsky V.B., Bykov T.V., Zeng X.C. *J Chem Phys.* 2001, **114**(1), 504–512.
64. Schmelzer J.W.P., Baidakov V.G., Boltachev G.Sh. *J Chem Phys.* 2003, **119**, 6166–6183.
65. Baidakov V.G., Boltachev G.Sh. *Phys Rev E.* 1999, **59**, 469–473.
66. Baidakov V.G., Boltachev G.Sh. *Phys Rev E.* 1997, **59**(1), 5648–5657.
67. Baidakov V.G., Kaveri A.M., Boltachev G.Sh. *J Chem Phys.* 2002, **106**, 167–175.
68. Baidakov V.G., Protsenko S.P., Chernykh G.G., Boltachev G.Sh. *Phys Rev E.* 2002, **65**, 047601-1-16.
69. Baidakov V.G., Kaverin A.M., Boltachev G.Sh. *J Chem Phys.* 1997, **106**(13), 5648–5657.
70. Kidyarov B.I., Atuchin V.V. *Ferroelectrics.* 2007, **360**, 96–99.
71. Kidyarov B.I. *Phys Stat Sol.* 2009, **51**(7), 1357–1360.
72. Tovbin Yu.K., Zaitseva E.S., Rabinovich A.B. *Russ J Phys Chem. A*, 2017, **91**(1), 150–161.
73. Tovbin Yu.K. *Russ J Phys Chem A.* 2018, **92**(1), 1–18.
74. Uvarov N.F. *Uspekhi Khimii.* 2007, **76**(5), 454–473.
75. L'vov P.E., Svetukhin V.V. *Phys Stat Sol.* 2015, **57**(6), 1213–1222.
76. Svetukhin V.V., Sibatov R.T. *Журнал эксп. и теор. физики.* 2015, **120**(4), 678–686.
77. Tikhonchev M., Muralev A., Svetukhin V. *Fusion Sci Technol.* 2014, **66**(1), 91–99.
78. Svetukhin V., Tikhonchev M. *Adv Mat Res.* 2014, **1042**, 52–57.
79. Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. *ФТТ.* 2012, **54**(1), 173–181.
80. Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. *ФТТ.* 2012, **54**(2), 173–181.
81. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. Ленинград: ЛГУ, 1960. 300 с.
82. Рехвиашвили С.Ш., Киштыкова Е.В., Розенберг Б.А. *Химическая физика.* 2009, **28**(12), 72–80.
83. Schmelzer J.W.P., Ropke G., Priezhev V.B. *Nucleation theory and applications.* Dubna: JINR Publishing House, 1999. 526 p.

### Summary

In the framework of the classical nucleation theory and kinetic theory, basic cluster sizes at electrodeposition were determined. The problem is also considered from the point of view of the Cahn-Hilliard theory. Attention is focused on calculation of the sizes of nanoparticles at nucleation.

*Keywords:* surface energy, cylindrical surface, Gibbs method, Tolman length, Cahn-Hilliard theory.