

## Кінетика фазових переходів першого роду. Ріст частинок щільної фази з розчину (Ostwald ripening process).

### *Теорія Ліфшиця-Сльозова.*

Розглянемо перенасичений розчин, тобто такий, що перебуває в метастабільному стані. Однорідний стан розчину є нестійким. Внаслідок флуктуацій густини в ньому виникають зародки нової фази, з яких розпочинається процес фазового розшарування. Вважатимемо, що вже на початковій стадії еволюції системи ступінь перенасиченості є малою, і тоді логічно припустити, що мікроскопічні зародки знаходяться далеко один від одного і їх взаємовплив неістотний.

Від розміру зародка ( $a$ ) залежить середнє значення енергії взаємодії окремих молекул (чи атомів), що входять до його складу. Очевидно, що у менших зародків вона менша, ніж у великих. Відповідно ймовірність “виживання” малих зародків є меншою, ніж у великих. Малі зародки гинуть, розчиняючись у розрідженій фазі. Зародки ж великого розміру збільшують свій розмір. Це відбувається тоді, коли кількість відірваних від них молекул за одиницю часу є меншою, ніж кількість молекул, захоплених з розчину. Очевидно, що одночасно існують і зародки проміжних розмірів з “критичними” розмірами ( $a = a_c$ ), які не змінюються протягом певного часу.

Вважатимемо, що всі зародки мають сферичну форму. В результаті збільшення загального об’єму зародків зменшується перенасиченість розчину і збільшується критичний розмір. Одночасно зменшується ймовірність утворення нових зародків. На якомусь етапі еволюції системи поява нових зародків стає малоімовірною і з часом вони взагалі вже не утворюються. Частинки з критичними розмірами поступово переходять у докритичну область і згодом також розчиняються. Таким є механізм “з’їдання” (feeding) малих зародків великим. (Після істотного збільшення середнього розміру “зародків” доцільніше називати їх “кластерами” або ж “частинками”.)

Квазірівноважна концентрація молекул  $c_a$  у прилеглий до поверхні частинки області залежить від кривизни поверхні. Це - так званий ефект Томсона. Для частинки з радіусом  $a$  можна записати

$$c_a \equiv c(a) = c_0 e^{\alpha/a} \approx c_0 \left( 1 + \frac{\alpha}{a} \right), \quad (1)$$

де  $\frac{\alpha}{a} \ll 1$ ,  $c_0$  - рівноважна концентрація молекул біля плоскої поверхні (тобто концентрація в насиченому розчині),  $\alpha$  - величина, що пропорційна коефіцієнту поверхневого натягу на межі фаз. Як бачимо з (1), концентрація молекул біля частинки завжди більша, ніж рівноважна. Перевищення (як і слід очікувати) зменшується, коли радіус частинки збільшується. Коли ж  $a \rightarrow \infty$ , то поверхня, що обмежує частинку, наближається до плоскої і тоді

значення  $c_a$  прямує до  $c_0$ . Коли радіус частинки такий, що концентрація біля її поверхні є такою ж, як і далеко за її межами (де дорівнює  $\bar{c}$ ), то розміри частинки не змінюються. У цьому випадку середовище біля неї є однорідним і різниця потоків (до частинки та від неї) відсутня. Це означає, що саме такі частинки мають критичний радіус:

$$c_{a=a_c} = \bar{c}. \quad (2)$$

Тоді з виразів (1) і (2) випливає

$$a_c = \frac{c_0 \alpha}{\bar{c} - c_0}. \quad (3)$$

Значення  $\bar{c}$  можна покласти рівним середньому значенню концентрації у розрідженій фазі. Як бачимо з (3), критичний радіус збільшується із зменшенням надкритичності (тобто величини перенасиченості  $\bar{c} - c_0$ ).

Зміна радіуса частинки з часом визначається дифузійним потоком біля її поверхні  $D \frac{\partial c}{\partial r}$ , де  $D$  - коефіцієнт дифузії розчиненої речовини. Розподіл концентрації біля поверхні частинки вважаємо сферично симетричним і тоді

$$\frac{da}{dt} = D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=a}. \quad (4)$$

Зазначимо, що такою формулою можна користуватись тоді, коли концентрація  $c(\vec{r}, t)$  є безрозмірною величиною. Її задають як відношення сумарного об'єму, який займають розчинені молекули, до величини повного об'єму системи. Очевидно, що у випадку моделі решіткового газу значення  $c$  дорівнює числу заповнення вузла в точці  $\vec{r}$ . Таким же чином визначаються концентрації  $c_0, c_a, \bar{c}$ .

Зміна концентрації молекул в "розчиннику" є повільним процесом, оскільки зміна радіуса частинки залежить не від потоку молекул на частинку, а від різниці потоків до та від частинки, які майже рівні між собою. Це є умовою квазірівноваги в системі. Такий стан розрідженої фази встановлюється швидко, оскільки рухливість майже невзаємодіючих молекул значно більша, ніж у щільній фазі. Тому в відповідному рівнянні дифузії

$$\frac{dc}{dt} = D \Delta c \quad (5)$$

можна знехтувати членом в лівій частині. Отже розподіл концентрації в розрідженій фазі задовольняє рівняння Лапласа

$$\Delta c = 0. \quad (6)$$

У сферично симетричному випадку оператор Лапласа  $\Delta$  можна замінити на

$$\frac{1}{r^2} \partial_r r^2 \partial_r.$$

Тоді розв'язком рівн. (6) є функція

$$c(r) = C_1 + C_2 \frac{1}{r}. \quad (7)$$

Граничні умови на далеких відстанях від частинки та біля від неї задовольняються відповідно, коли  $C_1 = \bar{c}$ ,  $C_2 = (c_a - \bar{c})a$ . Отже,

$$c = \bar{c} + (c_a - \bar{c}) \frac{a}{r} \quad (8)$$

і рівняння (4) набуває вигляду

$$\frac{da}{dt} = -D \frac{(c_a - \bar{c})}{a} = \frac{D}{a} \left( \delta - \frac{c_0 \alpha}{a} \right), \quad (9)$$

де ми використали вираз (1) і ввели позначення  $\delta = \bar{c} - c_0$ . В нових позначеннях критичний радіус має вигляд:  $a_c = c_0 \alpha / \delta$ . Далі буде зручно визначати час в одиницях  $a_c^3(0) / D c_0 \alpha$ , де  $a_c(0)$  - критичний радіус в момент часу  $t = 0$ . Тоді рівн. (9) переписеться у вигляді

$$\frac{da}{dt} = \frac{a_c^3(0)}{a} \left( \frac{1}{a_c} - \frac{1}{a} \right). \quad (10)$$

В диференціальному рівнянні (10) радіус частинки  $a$  і параметр  $a_c$  залежать від часу. Зазначимо, що залежність  $a_c(t)$  досі невідома. Проте її можна знайти, дослідивши умови, за яких існують фізичні розв'язки рівняння (10), тобто такі розв'язки, що описують несуперечливу фізичну картину еволюції системи.

Аналіз спрощується, якщо ввести нові безрозмірні змінні. Нехай

$$x(t) = a_c(t) / a_c(0). \quad (11)$$

Якщо  $t \rightarrow \infty$ , то перенасиченість прямує до нуля і тоді  $a_c \rightarrow \infty$ ,  $x \rightarrow \infty$ . Якщо замість  $x(t)$  використати іншу змінну, яка, як і  $x(t)$ , відіграватиме роль часу,

$$\tau = 3 \ln x(t), \quad (12)$$

то інтервал зміни часу  $t$  ( $t \in [0, \infty]$ ) перейде в точно такий же інтервал можливих значень  $\tau$ . Невідому функцію  $a(t)$  замінимо на відношення

$$u = a(t) / a_c(t). \quad (13)$$

Тоді рівняння (10) можна звести до такого вигляду:

$$\frac{du^3}{d\tau} = \gamma(u - 1) - u^3, \quad (14)$$

де

$$\gamma = \gamma(\tau) = \frac{dt}{x^2 dx} > 0. \quad (15)$$

Остання нерівність відповідає фізичній картині, за якої критичний радіус неперервно збільшується з часом, хоча досі цю залежність ми ще не знайшли. Можна переконатись, що значення  $\gamma$  повинне бути постійною величиною.

Наступні міркування доводять цю важливу властивість функції  $\gamma$ . Найперше, звернемо увагу, що многочлен у правій частині (14) в області  $\gamma > 0, u > 0$  має лише один екстремум (максимум) у точці

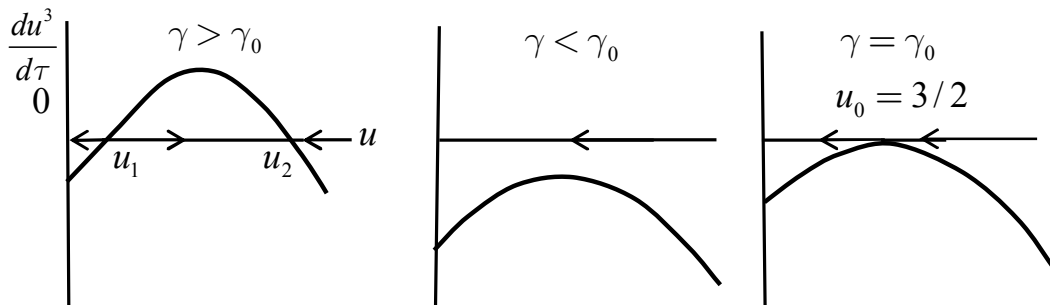
$$u_{\max} = (\gamma/3)^{1/2}, \quad (16)$$

де його значення дорівнює

$$\frac{du^3}{d\tau} = \gamma \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{\gamma}{3} \right)^{1/2} - 1 \right]. \quad (17)$$

В залежності від величини  $\gamma$  права частина (14) може мати якісний вигляд, показаний на одному з трьох рисунків. Зокрема, коли  $\gamma = \gamma_0 = 27/4$  (і тоді  $u_0 = 3/2$ ), максимум лежить на осі абсцис (останній рисунок).

Зі зміною часу кожна точка на осі абсцис рухається направо чи наліво в залежності від знаку похідної  $du^3/d\tau$  (напрямки руху показані стрілками). Так, наприклад, коли  $\gamma > \gamma_0$  (перший рисунок), то всі точки зліва від  $u_1$  зміщуються до початку координат. При цьому молекули, з яких складаються відповідні частинки, переходять у розчин, і зрештою самі частинки зникають. Частинки, для яких виконується умова  $u > u_1$ , дрейфують до точки  $u_2$ , наближаючись до неї з двох боків. Їх радіус, пропорційний  $a_c$ , збільшувався б з часом до нескінченності. Але, оскільки об'єм речовини, що зумовлює перенасиченість розчину, є скінченним, то такий режим росту частинок неможливий. Відповідні розв'язки задачі еволюції системи є нефізичними, тобто не реалізуються.



**Рис. 1.** Можливий вигляд функції в правій частині (14).

Із сказаного також випливає, що ситуація, показана на середньому рисунку, також не реалізується, оскільки значення величини  $u$  кожної частинки з часом переміститься до початку координат.

Отже, якщо існує розв'язок рівняння (14), то він можливий лише у випадку, проілюстрованому третім рисунком. Тут точка максимуму ( $u_0$ ) лежить на осі абсцис. Точки, зліва від неї, як і раніше, з часом переміщуються до початку координат. Точки, що знаходяться справа, досягнуть значення  $u_0$ , де похідна в лівій частині (14) дорівнює нулю. Строго кажучи, це також запірна точка. Але вона знаходиться на межі областей пропускання і непропускання. Фізичний розв'язок, реалізується у випадку, коли значення  $\gamma$  є дещо меншим  $\gamma_0$ , але з часом асимптотично наближається до  $\gamma_0$ . Тому можна очікувати, що  $\gamma$  матиме вигляд

$$\gamma(\tau) = \frac{27}{4}[1 - \varepsilon^2(\tau)], \quad (18)$$

де  $\varepsilon \rightarrow +0$ , коли  $\tau \rightarrow \infty$ . Очевидно, що швидкість проникнення в область  $u < u_0$  залежить від значення  $\varepsilon$ . В Додатку 1 показано, що функція  $\varepsilon(\tau)$ , дійсно, прямує до нуля, якщо значення  $\tau$  необмежено зростає. Отже, можна покласти  $\gamma = \gamma_0$ .

Враховуючи, що згідно рівняння (15)

$$x^2 \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\gamma_0} = \frac{4}{27}, \quad (19)$$

легко одержимо:

$$a_c^3(t) - a_c^3(0) = \frac{4}{9} a_c^3(0) t, \quad (20)$$

де другий член у лівій частині враховує початкові умови при еволюції зародка. Проте виразом (20) можна описувати систему після певного перехідного періоду і тому правильним буде використовувати його лише для великих значень  $t$ , коли  $a_c^3(t) \gg a_c^3(0)$ . Отже,

$$a_c(t) = a_c(0) \left( \frac{4}{9} t \right)^{1/3}. \quad (21)$$

Можна перейти від безрозмірного часу, до звичайного, помноживши  $t$  на  $D\alpha / a_c^3(0)$ . Тоді вираз (21) набуває вигляду

$$a_c(t) = \left( \frac{4}{9} D\alpha t \right)^{1/3}. \quad (22)$$

Можна прогнозувати, що функція розподілу частинок за розмірами має виразний максимум в околі точки  $a = a_c$  (кінетичне рівняння для функції розподілу кластерів за розмірами одержано в Додатку 2). Тут швидкість зміни радіуса близька до нуля (див рівн. (10)) і тому саме в цій області накопичуються частинки. Можна показати, що в розглянутому нами випадку

величина  $a_c(t)$  дорівнює середньому радіусу частинок (див. Літературу). Проте детальніший опис коалесценції (coalescence), коли враховується кореляція в розташуванні частинок, ці величини дещо різні.

Незважаючи на те, що вираз (22) одержано з використанням цілої низки припущень та наближень, залежність  $a_c(t) \sim t^{1/3}$  спостерігається в багатьох системах, навіть в тих, де ці наближення не виконуються (наприклад, у двовимірних системах, у сплавах металів тощо). Результати комп'ютерного моделювання процесу “дозрівання” системи кластерів у випадку двовимірного решіткового газу показані в Додатку 3.

### Додаток 1.

*Асимптотична поведінка системи поблизу запірної точки  $\gamma \rightarrow \gamma_0$ .*

Дослідимо детальніше залежність  $u(\tau)$  в околі точки  $u = u_0 = 3/2$ . В цій області легко знаходимо рівняння для  $u$

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} \approx -\frac{2}{3} \left( u - \frac{3}{2} \right)^2 - \frac{\varepsilon^2}{2}, \quad (23)$$

яке дещо простіше, ніж (14). Тут величина  $\varepsilon^2(\tau)$  визначена співвідношенням (18). Щоб одержати рівняння (23), ми розклали праву частину (14)

$$F(u) \equiv \gamma(u-1) - u^3 \quad (24)$$

в ряд по степенях  $(u - 3/2)$  з точністю до квадратичних членів і підставили значення для  $\gamma$  у вигляді (18). Оскільки обидві величини  $(u(\tau) - 3/2)^2$  і

$\varepsilon^2(\tau)$  вважаються малими, то малою є і похідна  $\frac{\partial u^3}{\partial \tau} \approx \frac{27}{4} \frac{\partial u}{\partial \tau}$ . Поділивши обидві частини вихідного рівняння (14) на  $27/4$ , ми одержали (23).

Введемо замість  $u(\tau)$  іншу функцію  $z = (u - 3/2)/\varepsilon$ , яка є відношенням двох малих величин. Тоді замість рівняння (23) одержимо:

$$\frac{3}{2\varepsilon} \frac{\partial z}{\partial \tau} = -z^2 - \frac{3}{4} + \frac{3}{2} z\eta, \quad \eta = \frac{\partial(1/\varepsilon)}{\partial \tau}. \quad (25)$$

Як і при аналізі многочлена у правій частині (14), ми помічаємо, що права частина виразу (25) має максимум, подібний до того, що показаний на Рис. 1. В максимумі  $z_{\max} = 3\eta/4$ , а величина правої частини дорівнює

$(3\eta/4)^2 - 3/4$ . Як і при аналізі рівняння (14), можна зробити висновок, що фізичний зміст має лише той розв'язок, при якому максимум знаходиться на осі абсцис, тобто, коли  $\eta = \frac{\partial(1/\varepsilon)}{\partial \tau} = 2/\sqrt{3}$ . Звідси знаходимо, що величина  $\varepsilon$  дорівнює:

$$\varepsilon = \sqrt{3}/2\tau. \quad (26)$$

Отже, коли  $\tau^2 \gg 1$ , то поправкою  $\varepsilon^2(\tau)$  в  $\gamma(\tau)$  (див. вираз (18)) можна знехтувати. Враховуючи, що  $\tau = 3 \ln x$ , то умова, за якої можна застосовувати формулу (21), запишеться у вигляді  $\ln^2 t \gg 1$ .

### Додаток 2.

#### *Кінетичне рівняння для функції розподілу частинок за розмірами.*

Крім критичного значення розміру частинки, при дослідженнях конкретних систем важливою характеристикою є функція розподілу частинок за розмірами  $f(a, t)$ . Ця функція задає густину розподілу частинок у просторі їх розмірів. Рівняння, що описує еволюцію  $f(a, t)$  одержують стандартним шляхом. Якщо на осі, на якій відкладаємо змінну  $a$ , виділити якийсь малий інтервал  $\Delta a$  (див. рис. 2), то зміна кількості частинок у ньому протягом часу  $\Delta t$  дорівнює

$$[f(a, t + \Delta t) - f(a, t)] \times \Delta a. \quad (27)$$

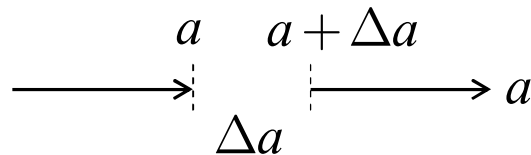


Рис. 2

Ця ж величина повинна дорівнювати різниці кількості частинок, що “зайшли” у виділений інтервал зліва та “вийшли” справа за той же час:

$$[v_a f(a, t) - v_{a+\Delta a} f(a + \Delta a, t)] \times \Delta t. \quad (28)$$

де  $v_a = da/dt$  - “швидкість” переміщення частинок у просторі розмірів (10). Спрямувавши  $\Delta a$  та  $\Delta t$  до нуля та прирівнявши вирази (27) і (28), одержимо кінетичне рівняння для функції розподілу

$$\frac{\partial f(a, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial a} [v_a f(a, t)] = 0. \quad (29)$$

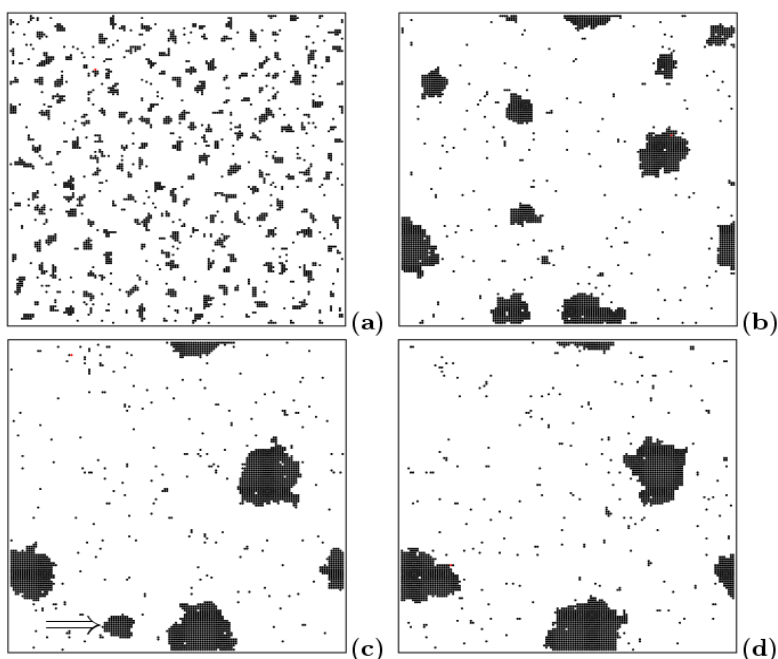
Рівняння (29) є рівнянням неперервності в просторі розмірів  $a$ . Для знаходження  $f(a, t)$  його потрібно доповнити умовою збереження повної кількості молекул в процесі “дозрівання”.

### Додаток 3.

#### *Результати комп’ютерної симуляції росту зародків щільної фази.*

Процес фазового розшарування можна моделювати комп’ютерними методами. На рисунках показано еволюцію кластерів щільної фази на двовимірній квадратній решітці (неопублікована робота Кр. Убінга та О. Чумака).

Враховано притягувальну взаємодію лише найближчих сусідів. Можна побачити, що розміри кластерів збільшуються з часом, а їх кількість зменшується. Результати одержано симуляціями методом Монте Карло. Час симуляцій послідовно збільшується при переході від (a) до (b), (c), (d). При моделюванні використані періодичні граничні умови. Вони означають, що, коли частинка перетинає межу системи, вона автоматично з'являється з протилежного боку. Оскільки комп'ютер здійснює розрахунки на системах скінченного розміру, то наближення, пов'язане з цією обставиною, завжди неминуче. Тому бажано робити симуляції на системах великих розмірів.



**Рис. 3.** Еволюція зародків щільної фази. Кількість малих зародків зменшується з часом, оскільки процеси відриву молекул від поверхні відбуваються швидше, ніж приєднання нових. На Рис. 3 (c) стрілкою вказано на кластер, який на пізніших етапах вже відсутній (див. Рис. 3 (d)).

### *Задачі.*

1. У двофазному середовищі переважна частина об'єму заповнена щільною фазою, а розріджена існує у вигляді пор різного розміру. Чому дорівнює концентрація частинок розрідженої фази та вакансій у щільній фазі, коли в системі встановлюється квазірівноважний стан? Як відбувається



еволюція ансамблю пор? Порівняти з еволюцією зародків щільної фази, розглянуту в цій лекції.

2. Межа розділу двох фаз має хвилясту форму. Як у квазірівноважному випадку змінюється з часом форма межі?

### *Література*

Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, **Физическая кинетика**, Москва «Наука», 528 с. (1979)

И.М. Лифшиц, В.В. Слезов, **ЖЭТФ**, **35**. № 2. С. 479 (1958).