

11,16

Приближенный метод описания эволюции, предшествующей коалесценции

© В.Б. Курасов

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: victor_kurasov@yahoo.com

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Предложен новый приближенный метод для описания эволюции системы на стадии после окончания существенного потребления метастабильной фазы и до начала коалесценции. Проанализированы свойства эволюции в течение этого периода и показано почему асимптотика Лифшица–Слезова достигается столь быстро.

Ключевые слова: фазовые переходы первого рода, кинетика, коалесценция.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48729.54ks

1. Введение

Знаменитая асимптотическая теория Лифшица–Слезова [1] (ЛС) описывает поведение системы в фазовом переходе первого рода на финальной стадии, когда зародыши больших размеров потребляют метастабильную фазу столь активно, что частицы малых размеров начинают растворяться. Замечательным фактом является универсальный характер первых двух членов в асимптотическом разложении. Позже Осипов и Кукушкин нашли регулярную асимптотику [2] для асимптотического поведения характеристик системы на финальной стадии эволюции.

Определенный интерес представляет вопрос, как система достигает ЛС-асимптотики. Эксперименты показывают, что это происходит достаточно быстро [3], но объяснение этому отсутствовало. Целью настоящей публикации является представление приближенной аналитической модели, которая показывает, как происходит приближение к асимптотическому решению. Эта модель является очевидным упрощением подхода, начатого в [4] и развитого в [5–8]. Но недавний пересмотр упомянутых подходов позволяет обобщить теорию и дать новый рецепт выбора переменной, которая приводит к правильному поведению критического размера. Проведенный анализ структурирован следующим образом:

— вначале мы выделим необходимые черты из теоретического описания стадии нуклеации;

— затем мы построим форму спектра размеров на стадии диффузионного размывтия;

— далее мы сравним полученную форму с формой спектра размеров в ЛС-теории и увидим приближенную похожесть;

— чтобы завершить теорию, мы проанализируем структуру решения в ЛС-теории и увидим путь вы-

бора подходящей переменной в нашем приближенном решении.

2. Характерные масштабы

Мы начинаем анализ со стадии образования основного количества сверхкритических зародышей новой фазы (стадии нуклеации). Наша цель — показать, что спектр размеров новых зародышей в момент окончания существенного потребления избыточной метастабильности будет достаточно узким в переменных, которые обеспечивают независимость формы спектра размеров пока зародыши продолжают свой рост как свехкритические объекты новой фазы. Несмотря на то, что количественное описание кинетики нуклеации широко известно [9] (хотя существуют и другие подходы [10]), анализ может быть проведен в достаточно общем случае посредством относительно простых оценок.

Большим параметром на стадии нуклеации будет число молекул критического зародыша (т.е. v_c — индекс отмечает критический зародыш). Иначе термодинамическое описание критического зародыша потеряет силу, а в этом случае работа образования критического зародыша не сможет быть определена аналитически. При этом возможно предложить достаточно очевидную аппроксимацию для интенсивности нуклеации I в диапазоне, где I меняется в e раз

$$I(\xi_1) = I(\xi_2) \exp\left(-\frac{\partial F}{\partial \xi}(\xi_1 - \xi_2)\right). \quad (1)$$

Здесь $\partial F/\partial \xi$ является производной свободной энергии F образования зародыша по пересыщению ξ (см. [9]) взятой для критического зародыша, $\xi_{1,2}$ являются двумя значениями пересыщения и учтено, что $I \sim \exp(-F_c)$ в ведущем члене. Учитывая, что $F \sim \ln(\xi + 1)v + \dots$ в

ведущем члене, приходим к

$$I(\xi_1) = I(\xi_2) \exp(v_c(\xi_1 - \xi_2)/(\xi + 1)). \quad (2)$$

Тогда относительное уменьшение $d_\xi/\xi = (\xi v_c/(\xi + 1))^{-1} \approx v_c^{-1}$ пересыщения означает практически прекращение нуклеации. Этот диапазон соответствует также и изменению пересыщения на стадии нуклеации, поскольку, если интенсивность изменения внешних условий за этот период существенно изменится, то это означает, что уже сформированные зародыши не смогут перебороть внешнее воздействие и стадия нуклеации не сможет закончиться. Итак, количество вещества в зародышах новой фазы к моменту окончания нуклеации может быть оценено как $q_n = \xi v_c^{-1}$. При окончании потребления избыточной метастабильности, когда пересыщение ξ падает практически до нуля и критический размер начинает существенно расти, количество вещества в зародышах новой фазы может быть оценено как $q_s = \xi$. Чтобы увидеть, что это означает для координаты спектра размеров, мы должны посмотреть какова будет переменная, обеспечивающая независимость скорости роста зародыша от его размера. Несмотря на то, что в [11] рассмотрены много различных режимов роста зародышей, следует признать, что в большинстве ситуаций именно переменная $y = v_c^{1/\alpha}$ с $\alpha \in [3/2, 3]$ и является такой переменной. Все другие ситуации достаточно редки. Мы будем называть упомянутый интервал существенным интервалом (СИ).

Если обозначить посредством d_y ширину спектра и посредством f_m его амплитуду, то можем оценить q_n как $f_m d_y^{\alpha+1}$. Величина q_s , поскольку $q_s/q_n \sim v_c \gg 1$, может быть оценена как $y_s^\alpha N$, где y_s является координатой спектра размеров при окончании существенного потребления избыточной метастабильности и $N = f_m d_y$ является числом капель. Тогда приходим к $y_s/d_y = v_c^{1/\alpha} \gg 1$, что означает то, что спектр размеров является относительно узким к концу потребления избыточного вещества. Основной необходимый результат и заключается в том, что спектр размеров зародышей является узким в конце стадии потребления избыточного вещества.

3. Модель

Относительно скоро (в сравнении с характерными временами коалесценции) координата узкого спектра размеров достигает окрестности критического размера. Чтобы увидеть релаксацию, достаточно решить дифференциальное уравнение первого порядка или же предпринять асимптотический анализ, что полностью описано в упомянутых публикациях. Тем не менее, результат очевиден — узкий спектр размеров останавливается при координате, равной размеру критического зародыша. Регулярная скорость здесь нулевая и можно увидеть распыление узкого спектра размеров в силу диффузии.

На основе решения диффузионного уравнения можно увидеть трансформацию спектра размеров. Мы знаем

форму решения с узким пиком в начальный момент. Это функция Грина уравнения диффузии, которая является гауссианом

$$G(v, t) \sim \exp(-(v - v_c)^2/(4Dt)). \quad (3)$$

Здесь D является коэффициентом диффузии, который в шкале выглядит как $W^{\text{inside}} + W^{\text{outside}}$ (сумма прямого и обратного потоков). Итак, мы получаем решение.

Спектр похож на гауссиан и согласно условию баланса v_c близко к головке гауссиана. Тогда понятно, что граница области капель, которые растворяются уже достаточно быстро, будет рано или поздно достигнута существенной частью спектра.

Вначале существенная часть спектра находится в области $|v - v_c| \ll 1$. Тогда нет разницы, писать уравнение диффузии в v -шкале или в $S = v^{2/3}$ -шкале, или в $\rho = v^{1/2}$ -шкале. Время, за которое существенная часть спектра достигает v_l (размер, который растворяется достаточно быстро регулярным образом), может быть просто вычислено из $4Dt = (v_c - v_l)^2$. Здесь время отсчитывается от конца предыдущего периода.

Позднее условие $f(v_l) = 0$ для спектра размеров капель f становится важным. Приближенно можно взять $v_l^{1/3} \approx 0.5v_c^{1/3}$. Функциональная зависимость $W^{\text{inside}} \sim v^{2/3}$ (мы рассматриваем здесь свободномолекулярный режим обмена веществом, когда нет нужды заботиться о влиянии ближайших соседей) делает предпочтительным использование $S = v^{2/3}$ как переменной для написания и решения уравнения диффузии.

Решение уравнения диффузии с упомянутым граничным условием понятно, это

$$f(S) = 0 \text{ для } S < S_l \text{ и}$$

$$f(S) = G_{\text{positive}} + G_{\text{negative}} \text{ для } S > S_l.$$

Здесь $G_{\text{positive}} = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(S - S_c)^2}{4Dt}\right)$, $G_{\text{negative}} = \frac{-N}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(S + S_0)^2}{4Dt}\right)$ и S_0 определено условием $S_c - S_l = S_l - S_0$ в начальный момент.

Можно увидеть, что в противоположность неограниченному решению с полушириной $d_s \sim t^{1/2}$, где амплитудная (и средняя) величина стоит на месте $S_{\text{max}} = \text{const}$, новое решение имеет движущуюся амплитудную координату $S_{\text{max}} \sim t^{1/2}$, движущуюся среднюю величину $S_{\text{mean}} \sim t^{1/2}$ и растущую полуширину $d_s \leq t^{1/2}$, что обеспечивает относительную локализацию спектра. Величина пересыщения определяется из

$$\int_0^\infty 3\rho^2 f(\rho) \left(\frac{d\rho}{dt}\right) d\rho = 0.$$

Тогда получаем ρ_c и пересыщение. Ясно, что согласно предыдущей формуле критический размер S_c должен быть в существенном спектре. Спектр размеров хорошо локализован в шкале размеров и не может убежать

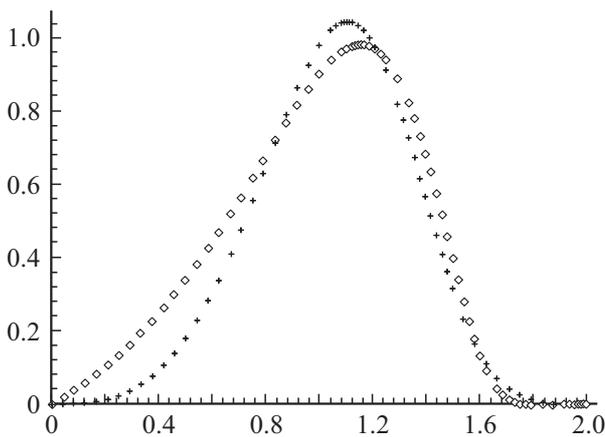


Рис. 1. Двойное гауссовское распределение (ромбики) и распределение Лифшица–Слезова (крестики) в $v^{1/3}/v_c^{1/3}$ шкале.

от критического размера. Мы будем называть новый спектр размеров Двойным гауссовским (ДГ) спектром размеров.

4. Схожесть с ЛС-формой

Удивительным фактом является то, что ДГ-распределение очень похоже на ЛС-распределение. Это видно из рис. 1, где показаны ДГ- и ЛС-распределения в случае свободномолекулярного режима. В диффузионном режиме картина похожая.

Передний край спектра размеров определяется с некоторой ошибкой в силу дискретности числа молекул в зародыше. В любом случае область малых не важна в балансе вещества, она не может быть измерена в эксперименте с хорошей точностью, поскольку зародыши в этой области имеют существенную скорость растворения (не относительного растворения, а физического). Итак, можно заключить, что в рамках точности современного эксперимента невозможно различить ДГ- и ЛС-спектры. Необходимо отметить, что мы не нормировали полуширины, а только разделили распределения на их амплитудные значения.

Близость ЛС- и ДГ-спектров объясняет то, почему в экспериментах не видят долгой релаксации к ЛС-асимптотике. Эта близость важна для обоснования ЛС-асимптотики, поскольку решать аналитически эволюционное уравнение с диффузионными членами не умеем, а без диффузионных членов возникают проблемы. А теперь видим, что диффузия форму спектра размеров существенно не поменяет.

5. Выбор переменных

В ДГ-решении всё хорошо за исключением главной черты — функциональная зависимость критического размера не соответствует той, что дается ЛС-асимптотикой. Но мы уже отмечали, что спектр размеров

остается умеренно узким и сконцентрирован вблизи критического размера, где регулярная скорость отсутствует и уравнение диффузии можно записать хоть в ρ -шкале, хоть в v -шкале, хоть в S -шкале, хоть в любой переменной v^β с умеренной степенью β . Это свойство относительной независимости ДГ-модели.

Теперь дадим рецепт выбора степени надлежащим образом. Структура ЛС-асимптотического решения имеет одну приятную особенность, которая до сих пор еще не выявлялась явно, но была причиной установления правильной степени в степенной зависимости критического размера еще со времен Тодеса [12]. А именно, степень в степенной зависимости критического размера может быть получена требованием того, что сверхкритические зародыши должны иметь ту же степень во временной зависимости, что и критический размер (асимптотическое балансное свойство). Иначе критический размер превзойдет размер капель и сделает его пренебрежимым или же капли сделают критический размер относительно пренебрежимым, что также бессмысленно. Это замечание аналогично ЛС-анализу, позволяющему найти конкретное значение параметра γ (см. [1]), но гораздо более грубое. Мы будем называть это свойство возможностью грубого анализа. Решение ЛС распадается на два шага — установление временной зависимости критического размера и определение спектра размеров (свойство декомпозиции). Первый шаг может быть выполнен в грубом приближении.

В свободномолекулярном режиме линейный размер $\rho = v^{1/3}$ сверхкритических зародышей растет вне зависимости от размера и пропорционально пересыщению. Тогда, выбирая $\xi \sim t^\alpha$ с некоторым α , получаем $\rho \sim t^{\alpha+1}$. Для критического размера $\rho_c \sim \xi^{-1}$ имеем $\rho_c \sim t^{-\alpha}$. Итак, эквивалентность зависимостей дает $\alpha = 1/2$. Поскольку в ДГ-решении размер выбранной переменной растет как $t^{1/2}$, ясно, что переменная, обеспечивающая правильную зависимость, это $y = \rho$. Именно эту переменную следует выбрать в качестве S в представленном выше решении.

В диффузионном режиме обмена веществом $v^{2/3} = S$ растет без зависимости скорости от размера и пропорционально пересыщению ξ . Выбирая $\xi \sim t^\alpha$, получаем $S \sim t^{\alpha+1}$. Для критического размера приходим к $v_c^{1/3} \sim \xi^{-1} \sim t^{-\alpha}$. Баланс асимптотик ведет к $\alpha = -1/3$. Соответствие между $y \sim t^{1/2}$ и ростом критического размера означает, что нужно выбрать $y = v^{1/2}$ как переменную в ДГ-решении. ДГ-модель с упомянутым рецептом выбора переменной оказывается полезным инструментом в описании эволюции системы на стадии, предшествующей коалесценции.

6. Обсуждение результатов и выводы

Как мы видели, ДГ-решение в различных режимах отличается только выбором переменных. Мы упоминали, что ДГ в определенном смысле нечувствительно к

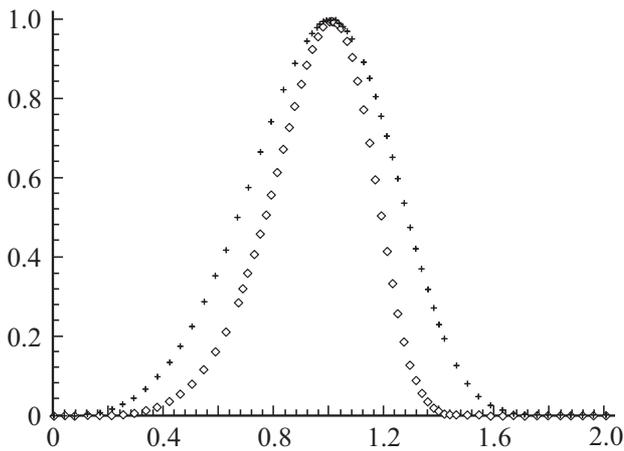


Рис. 2. ДГ-распределение для диффузионного случая (ромбики) и для свободномолекулярного случая (крестики) как функции от масштабированного $v^{1/3}/v_c^{1/3}$ аргумента.

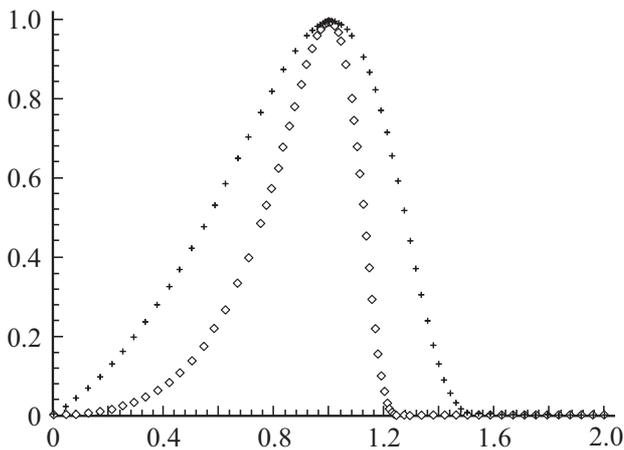


Рис. 3. ЛС-распределение для диффузионного случая (ромбики) и для свободномолекулярного случая (крестики) как функции от масштабированного $v^{1/3}/v_c^{1/3}$ аргумента.

выбору переменных. Тогда следует ожидать, что разница в форме спектров размеров будет мала. Покажем спектры размеров на границах СИ и ожидаем, что спектры размеров во всех ситуациях из СИ лежат внутри граничных ситуаций. Итак, получаем рис. 2, где ДГ-распределения нарисованы для свободномолекулярного и диффузионного режимов, и видим приближенную похожесть. Уже упомянутая близость ЛС- и ДГ-спектров размеров позволяет ожидать что также и ЛС-спектры из всего СИ будут похожи. Это видно из рис. 3, где нарисованы ЛС-спектры для свободномолекулярного и диффузионного режимов.

Итак, можно говорить о приближенной похожести ЛС-спектров размеров в СИ и о приближенной похожести ДГ-спектров в СИ. Эта похожесть подтверждает подход [13], основанный на методе наискорейшего спуска в построении спектров размеров на стадии коалесценции.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. *ЖЭТФ* **35**, 479 (1958).
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ЖЭТФ* **113**, 2193 (1998).
- [3] V.V. Slezov. *Kinetics of First-order Phase Transitions*. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KgaA, Weinheim. (2009). 432 p.
- [4] V.B. Kurasov. Development of the universality conception in the first order phase transitions. Chemistry Research Institute of Sankt-Petersburg State University, St. Petersburg. (1998). 125 p.
- [5] V. Kurasov. General trends of the late period of evolution in the quasichemical model of nucleation. www.arXiv.org/abs/cond-mat/0607768. 16 p.
- [6] V. Kurasov. Different scenarios of the late stages of condensation. [arXiv:0801.0239v1](http://arXiv.org/abs/0801.0239v1) [cond-mat.stat-mech].
- [7] V. Kurasov. Late periods of the condensation process. [arXiv:1011.3543v1](http://arXiv.org/abs/1011.3543v1) [cond-mat.stat-mech].
- [8] V.B. Kurasov. *Advances in the first order phase transitions. V. Agglomeration, Thermal effects, Multiple channels. Overcondensation, Kinetic peculiarities of nucleation*. Art-Xpress Publishing, Saint-Petersburg. (2016). 322 p.
- [9] В.Б. Курасов. *Теорет. мат. физика* **131**, 503 (2002).
- [10] S. Kukushkin, A. Osipov. *J. Chem. Phys.* **107**, 3247 (1997).
- [11] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. *Дисперсные системы на поверхностях твердых тел: механизмы образования тонких пленок*. Наука, Санкт-Петербург. (1996). 304 с.
- [12] О.М. Тодес. В кн: *Проблемы кинетики и катализа*. Изд-во АН СССР, М. (1949). С. 137–173.
- [13] V.B. Kurasov. Universality in kinetics of the first order phase transitions. Chemistry Research Institute of Sankt-Petersburg State University, St. Petersburg (1997). 400 p.

Редактор Д.В. Жуманов