12

Модифицированная теория Колмогорова–Мела–Джонсона для описания кинетики одномерных систем

© Б.В. Петухов

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
Москва, Россия

E-mail: petukhov@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 27 июля 2011 г.)

Одномерный вариант статистической теории кристаллизации Колмогорова–Мела–Джонсона обобщен с учетом наличия случайно расположенных препятствий для распространения границ новой фазы. Выводится уравнение, описывающее кинетику процесса, с помощью которого рассчитывается зависимость от времени доли превращенного вещества. Изучается модификация кинетики с изменением плотности препятствий и длительности создаваемых ими времен задержек.

1. Введение

При описании кинетики фазовых переходов первого рода для расчета доли превращенного вещества широко используется статистическая теория кристаллизации Колмогорова [1] (см. также [2] и обзор [3]). В ней рассматривается случайное в пространстве и времени образование зародышей новой фазы с последующим распространением их границ и слиянием соседних зародышей или, говоря иначе, доменов. Эта теория легко переносится и на неравновесные процессы самой разнообразной природы, протекающие в протяженных одномерных системах. Примерами являются переключение состояний спиновых цепочек, движение дислокаций в периодическом рельефе кристаллической решетки или ступеней на поверхности кристалла, релаксация полимеров и биологических макромолекул, последовательная адсорбция атомов на подложках и другие [4]. Для сохранения единства описания все эти случаи будут трактоваться как „фазовые переходы", с обобщенным пониманием „фаз".

В реальных системах на движение границ новой фазы существенное влияние могут оказывать дефекты, преодоление которых требует дополнительного времени и создает задержки движения. Это обстоятельство может существенно модифицировать кинетику протекания процесса в целом и требует соответствующего развития теории. Влияние большой плотности хаотически распределенных относительно слабых дефектов, когда создаваемый ими потенциал может быть моделирован гауссовским случайным полем, изучался в [5]. Влияние вносимых дефектами задержек предельно большой длительности на процесс репликации молекул ДНК изучалось в работе [6] в рамках приближения самосогласованного поля. В настоящей работе будет дано более полное исследование модели Колмогорова–Мела–Джонсона, дополненной учетом влияния случайно расположенных центров задержек произвольной длительности для движения границ новой фазы, и общее решение будет проиллюстрировано наглядными частными случаями.

Простейший подход к решению проблемы заключается в перенормировке скорости границ добавлением к времени движения между дефектами времени задержки на дефектах. Однако такой подход имеет ограниченную применимость и справедлив лишь в случае, когда длина пробега границ до слияния соседних доменов велика по сравнению со средним расстоянием между дефектами. В общем случае на протекание процесса существенное влияние оказывают флуктуации распределения дефектов, и расчет кинетики требует более полного статистического описания, развитие которого и является целью настоящей работы.

2. Влияние случайно расположенных дефектов на кинетику превращения

В теорию Колмогорова–Мела–Джонсона, относящуюся к чистым одномерным материалам, закладываются два параметра: частота рождения зародышей новой фазы в единицу времени на единицу длины системы J и скорость движения границы новой фазы v. В настоящей работе J и v принимаются постоянными. В наиболее простом, но легко обобщаемом случае, скорости расширения зародышей в любую сторону считаются одинаковыми. Произвольно выбранная точка системы оказывается в новой фазе, будучи „заметенной" границей домена, подошедшей либо с правой стороны, либо с левой. Обозначим вероятность не быть заметенной с какой-либо одной стороны ко времени t как $Q_0(t)$ в отсутствие дефектов и как $Q(t)$ при их наличии. По Колмогорову [1], вероятность точке не быть заметенной за счет рождения зародышей справа (она же слева) на отрезке длиной l до времени t в отсутствие дефектов есть

$$q(t,l) = \exp(-Jtl + \frac{J}{2v} l^2), \quad l < vt \tag{1}$$

$$q(t,l) = \exp(-\frac{Jv}{2} t^2), \quad l > vt. \tag{2}$$

Вероятность не быть заметенной ни справа, ни слева для бесконечной длины сегмента есть

$$Q_0^2(t) = q(t,\infty)^2 = \exp(-Jvt^2), \tag{3}$$

Доля превращенного ко времени t вещества есть, следовательно,

$$p(t) = 1 - Q_0^2(t) = 1 - \exp(-Jvt^2). \tag{4}$$

С помощью этой формулы рассчитывается среднее время превращения

$$\langle t\rangle = \int\limits_{\infty}^{\infty} t\,\frac{dp}{dt}\,dt = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{Jv}}. \tag{5}$$

При наличии дефектов, каждый из которых создает задержку движения фазовой границы длительностью τ, расчет следует видоизменить. Вычислим одностороннюю вероятность $Q(t)$ не быть заметенной (для определенности, справа) ко времени t при наличии случайно расположенных дефектов со средней плотностью n. Пусть первый дефект находится справа от рассматриваемой точки на расстоянии l. Тогда при $l > vt$ дефект не оказывает влияния, и вероятность не быть заметенной такая же, как в бездефектном случае, то есть $\exp(-Jvt^2/2)$. Вероятность отсутствия дефектов в интервале vt — $\exp(-nvt)$.

Если первый дефект ближе, чем vt, то вероятность не быть заметенной равна произведению вероятности двух событий: за счет рождения зародышей на отрезке до дефекта ко времени t и неподхода границы к месту расположения дефекта справа раньше момента времени $t - l/v - \tau$, что гарантирует от заметания зародышами, рожденными за дефектом. Первая вероятность есть $q(t,l)$, вторая дается той же самой искомой функцией, но со сдвинутым аргументом $Q(t - l/v - \tau)$. Таким образом, требуемая вероятность есть $q(t,l)Q(t - l/v - \tau)$. Вероятность нахождения ближайшего дефекта в интервале от l до $l + dl$ есть $\exp(-nl)ndl$. Усредняя по всевозможным положениям этого дефекта, получаем уравнение

$$Q(t) = \exp(-nvt - Jvt^2/2) + \int\limits_0^{vt} \exp(-nl)q(t,l)Q(t - l/v - \tau)ndl. \tag{6}$$

Начальным условием является $Q(t) = 1$ при $t \le 0$. Переходя в интеграле к переменной $t' = t - l/v$, получаем другую форму уравнения

$$Q(t) = \exp(-nvt - Jvt^2/2) \times \left[1 + nv\int\limits_0^{t} \exp(nvt' + Jvt'^2/2)Q(t' - \tau)dt'\right]. \tag{7}$$

Эта форма удобна для последовательного распространения решения с первого интервала $0 \le t \le \tau$, на котором $Q(t)$ вычисляется путем замены $Q(t' - \tau)$ под знаком интеграла единицей, поскольку аргумент отрицателен, на следующие: $\tau \le t \le 2\tau, \ldots$ Рис. 1 иллюстрирует поведение рассчитываемой таким образом вероятности $Q(t)$ для различных значений параметров. Можно видеть, как наличие дефектов замедляет процесс превращения тем сильнее, чем больше вносимое каждым дефектом время задержки. При больших временах задержки начинает проявляться „волнистость“ кривых, вызванная переходами между различными интервалами времени длительностью τ, о чем еще будет идти речь ниже.

Представим еще одну форму уравнения для $Q(t)$. Перенося экспоненту $\exp(-nvt - Jvt^2/2)$ в левую сторону уравнения (7) и дифференцируя обе стороны, приходим к дифференциально- разностному уравнению вместо интегрального

$$\frac{dQ(t)}{dt} = -(nv + Jvt)Q(t) + nvQ(t - \tau). \tag{8}$$

Уравнение (8) может быть легко решено в лапласовском представлении. Не будем здесь выписывать общее решение уравнения (8). Будут приведены лишь следующие из (8) результаты для качественно различных ситуаций.

3. Зависимость доли превращенного вещества от времени в качественно различных предельных случаях

Изучим ситуации, в которых может быть получено явное аналитическое решение для доли превращенного вещества. Начнем с наиболее простого и наглядного случая небольших времен задержек.

При относительно малых τ, когда можно воспользоваться разложением $Q(t - \tau) \approx Q(t) - \tau\, dQ(t)/dt$, уравнение (8) приводится к виду

$$(1 + nv\tau)\,\frac{dQ(t)}{dt} = -JvtQ(t). \tag{9}$$

Решением уравнения (9) является

$$Q(t) = \exp\left(-\frac{Jv}{2(1 + nv\tau)}\,t^2\right), \tag{10}$$

что отличается от результата в отсутствие дефектов $Q_0(t)$ лишь перенормировкой скорости границы

$$v \to v_{\text{av}} = \frac{v}{1 + nv\tau}. \tag{11}$$

Очевидный смысл результата (11) заключается в том, что среднее расстояние между дефектами $1/n$ преодолевается за время, равное сумме времени свободного движения $1/nv$ и времени задержки на дефекте τ. Существенным влияние дефектов будет в случае, когда время задержки τ сравнимо со временем свободного движения границы между дефектами или превышает его, то есть при $nv\tau$ больше или порядка единицы. При сильном влиянии дефектов $nv\tau \gg 1$ средняя скорость границ определяется, в основном, задержками на дефектах $v_{\mathrm{av}} \approx 1/n\tau$. В этом случае среднее время превращения (5) сводится к

$$\langle\tau\rangle \approx \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi n\tau}{J}}. \qquad (12)$$

Воспользовавшись явным видом полученного решения (10), можно проверить законность произведенного разложения функции $Q(t-\tau)$

$$\exp\left[-\frac{Jv}{2(1+nv\tau)}(t-\tau)^2\right] = \exp\left[-\frac{Jv_k}{2(1+nv_k\tau)}\,t^2 + \frac{Jv_k}{1+nv_k\tau}\,t\tau - \frac{Jv_k}{2(1+nv_k\tau)}\,\tau^2\right].$$

Требуемым условием является $\frac{Jv}{1+nv\tau}\,t\tau \ll 1$. Так как существенные времена, отвечающие значению аргумента функции $Q(t)$ порядка единицы, $t \sim \left(\frac{Jv}{1+nv\tau}\right)^{-1/2}$, разложение будет оправданным при выполнении неравенства $\left(\frac{Jv}{1+nv\tau}\right)^{1/2}\tau \ll 1$, то есть τ должно быть мало по сравнению со временем превращения. При небольшой плотности дефектов, когда $nv\tau \ll 1$, время задержки τ должно быть мало по сравнению с невозмущенным временем перехода, равным по порядку величины $t_0 = 1/(Jv)^{1/2}$. При более высокой плотности дефектов $nv\tau \gg 1$ условие применимости менее жесткое: $\tau \ll t_0(nv\tau)^{1/2} = n/J$. В этой ситуации за время превращения границе приходится преодолевать много дефектов, так что устанавливается средняя модифицированная скорость движения (11) или, по статистической терминологии, происходит „самоусреднение“ скорости.

При невыполнении указанного условия движение границ доменов является сильно флуктуирующим, не характеризуется средней скоростью и не описывается приближениями типа „среднего поля“. Приближение другого характера может быть получено при пренебрежении в уравнении (8) производной, так что, например, для интервала $0 < t < \tau$ находим

$$Q_1(t) = \frac{1}{1+Jt/n}\,Q_0, \qquad Q_0 = 1. \qquad (13)$$

Последовательно обобщая на другие интервалы, получаем

$$Q(t) = 1\Big/\prod_{i=0}^{[t/\tau]}\left\{1+\frac{J}{n}(t-i\tau)\right\}, \qquad (14)$$

где $[t/\tau]$ — целая часть от t/τ. Отметим, что даваемая (14) аппроксимация $Q(t)$ непрерывна на границах интервалов, но испытывает на них изломы, проявляющиеся в несколько сглаженном виде и в точном решении.

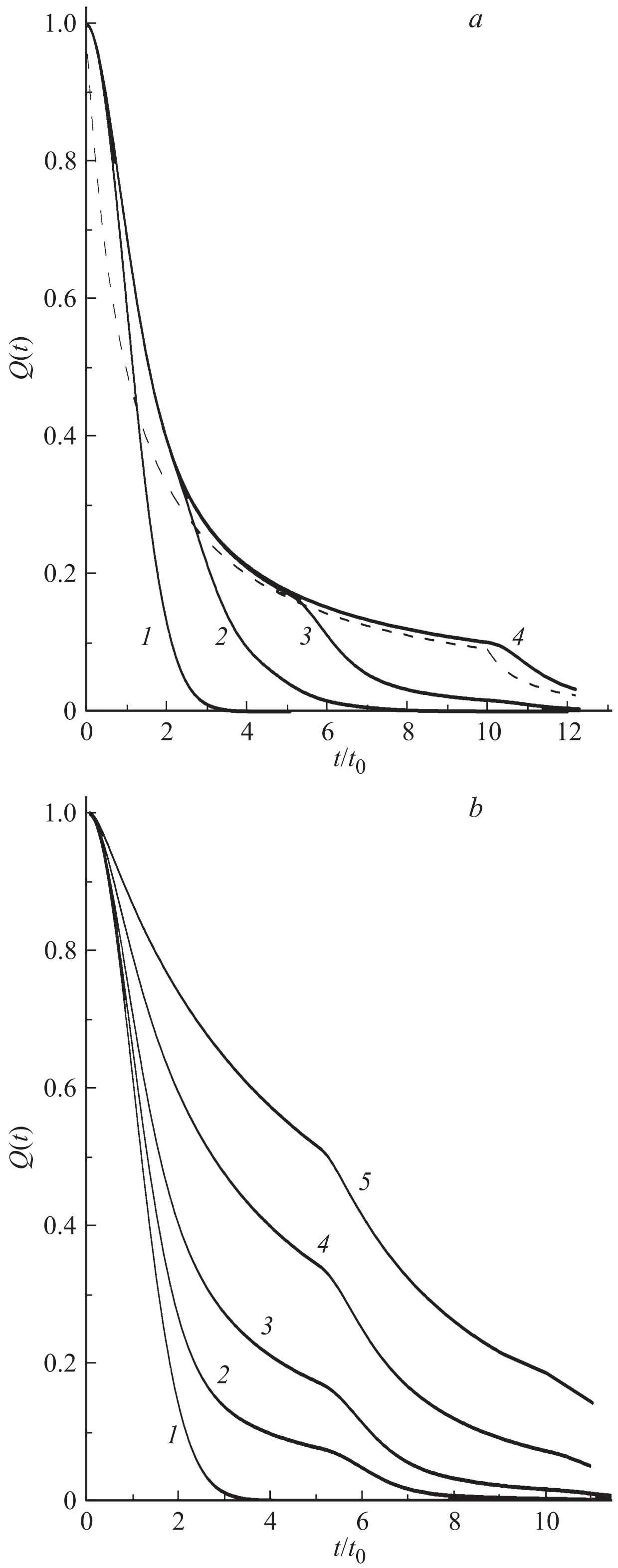

Рис. 1. Зависимость односторонней вероятности $Q(t)$ от времени при наличии дефектов: a — с плотностью $n=(J/v)^{1/2}$ и временами задержек $\tau = 2t_0$ (*2*), $\tau = 5t_0$ (*3*), $\tau = 10t_0$ (*4*), штриховая линия представляет аппроксимацию $Q(t)$ для $\tau = 10t_0$, кривая *1* отвечает отсутствию дефектов; b — с временем задержки $\tau = 5t_0$ и плотностями дефектов 0 (*1*), $0.5=(J/v)^{1/2}$ (*2*), $=(J/v)^{1/2}$ (*3*), $2.5=(J/v)^{1/2}$ (*4*), $5=(J/v)^{1/2}$ (*5*).

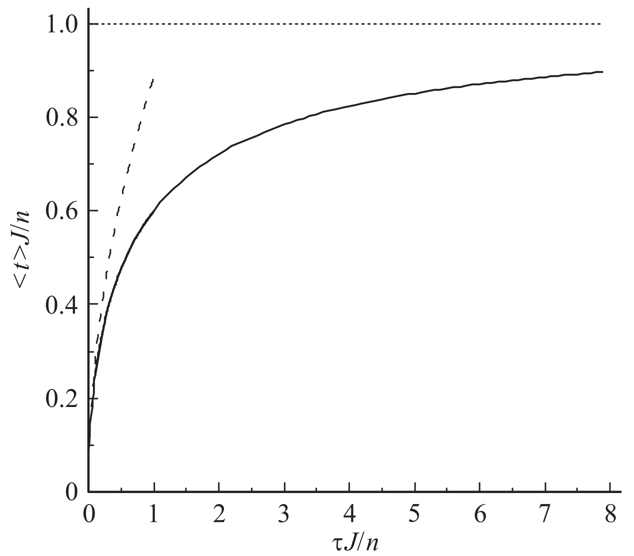

Рис. 2. Среднее время превращения в зависимости от параметра $\theta = J\tau/n$. Штриховая линия отвечает уравнению (12).

Эта аппроксимация $Q(t)$ для $\tau = 10t_0$ изображена на рис. 1 штриховой линией, близкой к результату численного решения полного уравнения (7), представленного кривой *4*.

Среднее время превращения вычисляется как

$$\langle t\rangle = \int_0^\infty dt Q^2(t) = \int_0^\tau dt \frac{1}{(1+Jt/n)^2} + \int_\tau^{2\tau} dt \frac{1}{(1+Jt/n)^2[1+J(t-\tau)/n]^2} + \dots$$

$$= \int_0^\tau dt \left\{ \frac{1}{\left[1+\frac{J}{n}t\right]^2} + \frac{1}{\left[1+\frac{J}{n}t\right]^2\left[1+\frac{J}{n}(t+\tau)\right]^2} + \dots \right\} = \frac{n}{J} f(\theta). \quad (15)$$

Здесь $\theta = J\tau/n$,

$$f(\theta) = \int_0^\theta dx \left\{ \frac{1}{[1+x]^2} + \frac{1}{[1+x]^2[1+x+\theta]^2} + \frac{1}{[1+x]^2[1+x+\theta]^2[1+x+2\theta]^2} + \dots \right\}.$$

Функцию одного аргумента $f(\theta)$ нетрудно рассчитать численно. Результат расчета изображен на рис. 2. Асимптотами функции $f(\theta)$ являются: $f(\theta) \approx 1 - 1/\theta$ при $\theta \to \infty$, $f(\theta) \approx \frac{1}{2}\sqrt{\pi\theta}$ при $\theta \to 0$. Последний результат согласуется с выражением (12), справедливом при „самоусреднении“ скорости движения границы. Однако, как видно из рис. 2, для больших значений параметра $\tau J/n$ время превращения постепенно перестает расти с увеличением τ и в конечном итоге оказывается близким к типичному времени n/J образования зародыша на среднем расстоянии между дефектами. Таким образом, приближение типа „среднего поля“ становится неэффективным, и кинетику превращения следует рассчитывать с использованием общего статистического описания, развитого в настоящей работе. Отметим, что рис. 2 иллюстрирует также вносимое дефектами изменение числа зародышей N на единицу длины системы, необходимое для завершения превращения, вследствие соотношения $N = J\langle t\rangle = nf(\theta)$.

4. Заключение

Построена теория, описывающая кинетику фазового превращения одномерной системы, содержащей хаотически расположенные дефекты, тормозящие движение фазовых границ. Показано, что при определенных условиях влияние дефектов не сводится к перенормировке скорости движения границ и становятся существенными случайные флуктуации распределения дефектов. Для этой ситуации выведено и проанализировано уравнение, дающее статистическое описание временной зависимости доли превращенного вещества, обобщающее результат теории Колмогорова–Мела–Джонсона с учетом влияния дефектов. Модифицированная теория позволяет рассчитать обусловленное дефектами замедление кинетики превращения и изменение числа необходимых для превращения зародышей в зависимости от всех параметров задачи.

Список литературы

[1] А.Н. Колмогоров. Изв. АН СССР. Сер. мат. *3*, 355 (1937).
[2] W.A. Johnson, P.A. Mehl. Trans. AIMME **135**, 416 (1939).
[3] В.З. Беленький. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Наука, М. (1980). 88 с.
[4] J.W. Evans. Rev. Mod. Phys. **65**, 1281 (1993).
[5] Б.В. Петухов. ФТТ **41**, 1988 (1999).
[6] M.G. Gauthier, J. Herrick, J. Bechhoefer. Phys. Rev. Lett. **104**, 218104 (2010).