

УДК 539.2

© 1991

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ КРИСТАЛЛ—ЖИДКОСТЬ

Р. Н. Куклин, В. Н. Кузьмин

Исследовано образование зародышей кристаллической фазы в расплаве в широком температурном интервале переохлаждений (от точки перехода до спинодали). Зародыши рассматриваются как ограниченные в пространстве флуктуации параметра порядка. Получены методом Ландау—Гинзбурга соответствующие солитонобразные решения вариационной задачи и рассчитаны свободные энергии образования зародышей при разных степенях переохлаждения. Определено понятие критического зародыша в рамках континуальной теории, установлен вид его зависимости от переохлаждения. В широком интервале переохлаждений эта зависимость совпадает с классической. Однако в окрестностях точки перехода и спинодали зависимости критического радиуса от переохлаждения существенно отличаются от зависимости, предсказываемой классической теорией. Проанализированы имеющиеся экспериментальные данные по зародышеобразованию в расплавах. Рассчитаны энергии образования зародышей в малых каплях.

Для фазового превращения первого рода характерно существование метастабильных состояний в окрестности точки перехода и, как следствие, температурного гистерезиса [1]. Переход метастабильной фазы в термодинамически устойчивую происходит путем флуктуационного возникновения зародышей новой фазы. Для рассмотрения кинетики превращения весьма существенны детали описания начальной стадии зародышеобразования и, в частности, выбор параметров, характеризующих свойства зародышей, возможность установления их связи с непосредственно измеряемыми величинами. Термодинамическая теория зародышеобразования, развитая Гиббсом [2], и ее более поздние варианты [3] исходят из представления о геометрически определенном в реальном пространстве сферическом зародыше. Вероятность его появления характеризуется свободной энергией, необходимой для его образования. Последняя существенно зависит от размера зародыша и состоит из двух членов, один из которых пропорционален объему, другой — поверхности. Классическая теория испытывает затруднения принципиального характера. Они связаны с невозможностью прямого измерения в нужном интервале температур таких величин, как скрытая теплота перехода, поверхностная энергия межфазной границы и др. Неопределенным также является предел переохлаждения жидкого состояния.

Существует и альтернативный подход к проблеме, использующий континуальные модели описания переходов первого рода [4, 5], при котором свободная энергия предполагается функционалом неоднородного в пространстве распределения параметра порядка, характеризующего рассматриваемое превращение. В работе [4] показано, что классическому зародышу критического радиуса в принципе может быть сопоставлено солитонобразное решение уравнения Ландау—Гинзбурга, отвечающего седловой точке соответствующего энергетического функционала. В рамках подобных моделей рассмотрены термодинамические свойства таких систем, как рассматриваемые бинарные растворы [6], переходы смачивания [7].

Целью данной работы является рассмотрение свойств зародышей кристаллической фазы в переохлажденной жидкости в рамках континуального подхода. Понимание процессов, происходящих в начальной стадии фазового превращения, имеет важное научное значение и существенно для развития многих новых современных технологий.

1. Распределение параметра порядка при образовании кристаллического зародыша

Переход жидкость—кристалл рассматривают как появление в однородной жидкой фазе малой по амплитуде периодической компоненты плотности [8]

$$\delta\rho = \rho - \rho_0 = \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}},$$

где суммирование выполняется по набору векторов обратной решетки. Плотность энергии в окрестности точки перехода может быть представлена в виде ряда всех возможных произведений $\rho_{\mathbf{k}}$. Требования трансляционной симметрии кристаллического состояния, однородности и изотропии жидкого и абсолютного минимума энергии накладывают ограничения на выбор коэффициентов в разложениях плотности и энергии. Анализ на основе соображений симметрии, выполненный в работе [9], показал, что кристаллизация в приближении Ландау всегда осуществляется в ОЦК решетку (другие структуры получаются путем дальнейших превращений). При этом в разложении плотности участвуют вещественные и равные по модулю гармоники, соответствующие набору 12 векторов: [110], [101] и др. Указанные Фурье-компоненты выступают в роли параметра порядка. Плотность свободной энергии в окрестности точки фазового перехода имеет вид универсального разложения по степеням $\rho_{\mathbf{k}}$ [10]

$$f(\rho_{\mathbf{k}}) = \rho_0 k_B T \left(\frac{a(T)}{2} \rho_{\mathbf{k}}^2 + \frac{u}{2} \rho_{\mathbf{k}}^3 + \frac{v}{4} \rho_{\mathbf{k}}^4 \right),$$

$a(T)$ — функция температуры. Переход осуществляется независимо от знака u : при $u > 0$ $\rho_{\mathbf{k}} < 0$ и, наоборот, $a, v > 0$.

Плотность энергии можно представить в безразмерном виде

$$f(\Phi) = \frac{\tau}{2} \Phi^2 - \frac{1}{3} \Phi^3 + \frac{1}{4} \Phi^4, \quad (1)$$

где

$$f(\Phi) = f(\rho) \frac{v^3}{u^4}, \quad \Phi = \frac{v}{u} \rho_{\mathbf{k}}, \quad \tau = \frac{av}{u^2}.$$

Предполагается следующая зависимость a от температуры T :

$$a(T) = \alpha \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right)^{\nu},$$

T_0 — температура максимального переохлаждения жидкого состояния [11]. Для определенности в (1) предположено $\rho_{\mathbf{k}} > 0$. Возможные состояния системы (метастабильные, неустойчивое, равновесные) при заданной температуре $\tau < \tau_m$ ($\tau_m = 2/9$ — точка фазового превращения) соответствуют точкам экстремума (1): $\Phi_0 = 0$, $\Phi_{1,2} = 1/2 \mp \sqrt{1/4 - \tau}$.

Рассмотрим зародыш как флуктуацию параметра порядка, ограниченную в пространстве. Энергия такой неоднородности, размеры которой предполагаются много большими периода кристаллической решетки, характеризуются функционалом Ландау—Гинзбурга [12]

$$F[\Phi] = \int d^3x \left[\frac{1}{2} (\nabla\Phi)^2 + f(\Phi) \right], \quad (2)$$

где функция $\Phi(x)$ описывает искомое распределение параметра порядка. Безразмерная длина задана масштабом $\tau_c = [g(v/u^2)]^{1/2}$ — корреляционной длины флуктуаций плотности [12]; g — коэффициент при градиентном члене размерного выражения для энергии. Разложение (2) справедливо при условии, что изменение Φ в пространстве происходит на расстояниях, существенно превосходящих корреляционную длину.

В предположении сферической симметрии возникающего зародыша минимизация функционала (2) сводится к решению уравнения Эйлера

$$\frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2} (x\Phi) = f'(\Phi) \quad (3)$$

с граничными условиями, налагаемыми на асимптотическое поведение искомых функций физическими условиями

$$\Phi(0) = \varphi, \quad \Phi'(0) = 0; \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \Phi = \Phi_i, \quad (i = 0; 1). \quad (3a)$$

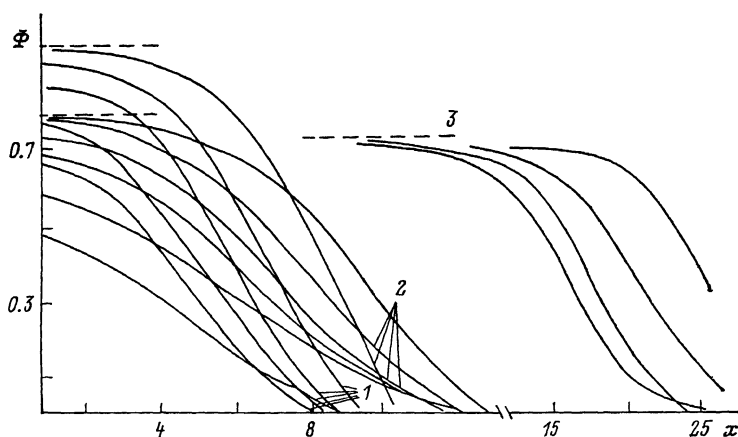


Рис. 1. Характер распределения параметра порядка в кристаллическом зародыше $\Phi(x)$ в метастабильном состоянии при различных переохлаждениях $\Delta\tau = 0.22$ (1), 0.072 (2), 0.022 (3).

В начале координат, размещенных в центре зародыша, $\Phi(x)$ должна иметь нулевую производную первого порядка по x и характеризоваться определенным значением φ — амплитудой флуктуации. На бесконечно удаленном от начала координат расстоянии она должна стремиться к значению, характерному для рассматриваемого термодинамического состояния системы. Φ_0 — для переохлажденной жидкости, Φ_1 — для неустойчивого ее состояния.

В общем случае решение граничной задачи (3) находилось численно, методом Рунге—Кутты. Этот метод при надлежащем выборе шага гарантирует высокую точность вычислений.

Решения уравнения вблизи Φ_2 имеют вид монотонно убывающей функции с асимптотикой

$$\Phi(x) = \varphi \frac{\sin Kx}{Kx}, \quad K = (f''(\Phi_2))^{1/2} \quad (4)$$

при малых x ($Kx < 1$),

$$\Phi(x) = Bx^{-1} \exp(-K_0x), \quad K_0 = (f''(\Phi_0))^{1/2} \quad (5)$$

при больших x ($K_0x \gg 1$).

На рис. 1 приведено семейство кривых, представляющих собой решение граничной задачи для метастабильных состояний с различными зна-

чениями φ (флуктуации различной интенсивности) при разных степенях переохлаждения $\Delta\tau$ ($\Delta\tau = \tau_m - \tau$). Интервал, в котором может изменяться параметр φ , ограничен сверху значением Φ_2 , а снизу — величиной φ_{\min} , ниже которой решения солитонобразного вида не существуют. Предел φ_{\min} зависит от степени переохлаждения. При $\tau \sim \tau_m$ интервал $\Delta\varphi$ очень узкий, при $\tau \rightarrow 0$ он расширяется. Ввиду экспоненциального убывания функции $\Phi(x)$ при малых ее значениях радиус зародыша x_0 находился по значению корня полинома, аппроксимирующего численное решение уравнения (3). Из рис. 1 видно, что x_0 зависит от φ . При этом функция $x_0(\varphi)$ имеет характерную точку возврата $x_0 = x_c$, которая, как будет показано ниже, определяет размер критического зародыша. При увеличении степени переохлаждения радиус x_c уменьшается до $x_c \approx 8$, т. е. становится величиной порядка радиуса корреляции флуктуаций. При уменьшении переохлаждения радиус x_0 неограниченно растет по мере приближения к точке перехода.

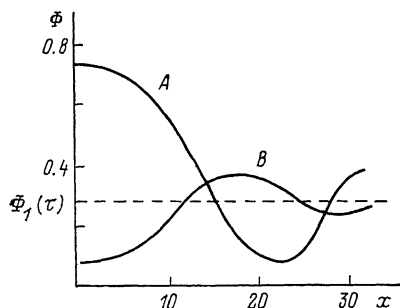


Рис. 2. Характер зависимости от координат $\Phi(x)$ флуктуаций в неустойчивом состоянии системы ($\Delta\tau = 0.02$).

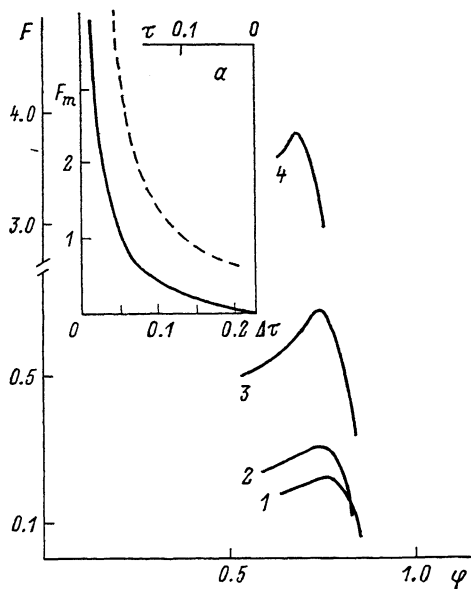


Рис. 3. Барьер зародышеобразования в метастабильном состоянии в зависимости от значения амплитуды φ при $\Delta\tau = 0.172$ (1), 0.122 (2), 0.072 (3), 0.022 (4).

a: сплошная кривая — расчет, штриховая — теория Гиббса.

На рис. 2 приведены кривые, описывающие типичные распределения параметра порядка при флуктуации в неустойчивом состоянии системы.

Расчитанные семейства зависимостей параметра порядка от координат при разных степенях переохлаждения были использованы для вычисления свободной энергии образования зародышей $F(\Phi)$. Функция F при заданном значении переохлаждения $\Delta\tau$ имеет характерный максимум, высота которого сильно зависит от $\Delta\tau$ (рис. 3). Экстремум кривой $F(\varphi)$ при определенном значении φ_m свидетельствует об отсутствии термодинамических сил в указанном состоянии. Это дает основание считать, что соответствующее значение φ_m является точкой равновесия (неустойчивого) метастабильной фазы. Такой зародыш называется критическим. Максимум функции $F(\varphi_m)$, представляющий собой барьер появления критического зародыша, определяется точкой возврата $x_0(\varphi)$. Это дает основание связать ее значение с радиусом критического зародыша. Сверхкритические зародыши имеют большую протяженность в пространстве и более резкое изменение параметра порядка на границе. Докритические зародыши характеризуются плавным изменением параметра порядка на границе.

2. Обсуждение результатов

Полученные выше результаты обобщают классическую теорию зародышеобразования, внося определенность там, где последняя испытывает

принципиальные трудности. Так, существование определенного интервала устойчивости переохлажденного жидкого состояния заложено в предлагаемых уравнениях. Оно постулируется в исходном выражении энергетической плотности (1) в предложенном виде зависимости коэффициента $a(T)$ от температуры. Ниже приводится оценка величины этого интервала $\Delta T = T_m - T_0$.

Используя кривые рис. 3, по значениям функций в максимуме мы рассчитали зависимость высоты барьера зародышеобразования от степени переохлаждения (a). Полученная функция отличается от классической. Особенно сильное различие наблюдается на концах интервала устойчивости переохлажденной жидкости. Так, на спинодали ($\tau = 0$) барьер исчезает. В классической теории он остается конечным при сколь угодно низких температурах. По мере приближения к точке перехода барьер неограниченно увеличивается, но характер асимптотики существенно отличается от классической теории. В последней барьер кристаллизации пропорционален квадрату критического радиуса, определяемого выражением [1]

$$R_c = \frac{2\sigma}{\lambda} \Delta v \frac{T}{\Delta T}, \quad (6)$$

σ , λ , Δv — поверхностное натяжение межфазной границы, скрытая теплота перехода, изменение объема при переходе; ΔT — переохлаждение.

Таким образом, классический барьер, как и радиус R_c , исчезает лишь при бесконечно большом переохлаждении, которое не имеет физического смысла. При малых переохлаждениях классический барьер пропорционален $(\Delta T)^{-2}$. В рамках развитых выше представлений легко получить оценку зависимости радиуса критического зародыша от величины переохлаждения $\Delta\tau$ в окрестности точки перехода. Уравнение (3) при $\Delta\tau \approx 0$ с точностью до членов порядка $O(x^{-1})$ интегрируется в квадратурах, в результате чего получим оценку

$$\dot{x}_c(\Delta\tau) \approx \int_{\Phi_2}^0 \frac{d\Phi}{\sqrt{f(\Phi) - f(\Phi_2)}}. \quad (7)$$

Непосредственное интегрирование (7) показывает, что

$$x_c \sim -\ln \tau. \quad (8)$$

Сравнение формул (6) и (8) показывает, что при одной степени переохлаждения, полученный согласно данной теории, радиус критического зародыша вблизи точки плавления имеет существенно меньшую величину, чем по теории Гиббса. Отсюда следует, что и высота барьера кристаллизации должна быть существенно ниже классического результата, что действительно наблюдается (рис. 3, a).

Однако вдали от концов интервала устойчивости возможна приближенная интерпретация характеристик зародыша в классических терминах. На рис. 4 приведены экспериментальные данные зависимости частоты образования кристаллических зародышей в расплаве олова от степени переохлаждения последних. Согласно работе [13], в приведенном широком интервале температур классическая теория зародышеобразования дает удовлетворительное описание указанной зависимости с одним лишь подгоночным параметром (поверхностным натяжением межфазной границы кристалл—расплав, величина которого оценивается с приемлемой точностью). На рис. 4 приведен также график рассчитанной согласно развитой выше теории зависимости $F^{1/2}$ от $\Delta\tau$. Практически линейный характер полученной кривой в широком интервале переохлаждений согласуется с аналогичной обработкой экспериментальных данных по классической теории. Это объясняется тем, что солитонобразный характер решений уравнения (3) позволяет определить условную межфазную границу, ввести плотность ее поверхностной энергии, которая в классиче-

ской теории задает барьер кристаллизации. Хотя эта граница не является резкой, переходная область значительно меньше размера зародыша. Если принять за толщину межфазной границы расстояние от точки перегиба $\Phi(x)$ до корня численного решения, определяющего радиус зародыша, то из рис. 1 видно, что эта величина вдали от точки перехода имеет порядок корреляционной длины. При малых переохлаждениях ($\Delta\tau \rightarrow 0$) межфазная граница логарифмически размывается — становятся существенными флуктуации межфазной поверхности. Плотность поверхностной энергии может быть представлена в виде

$$\sigma = \frac{1}{4\pi x_0^2} \left[\int \left\{ \frac{1}{2} (\nabla\Phi)^2 + [f(\Phi) - f(\varphi)] \right\} d^3x \right]. \quad (9)$$

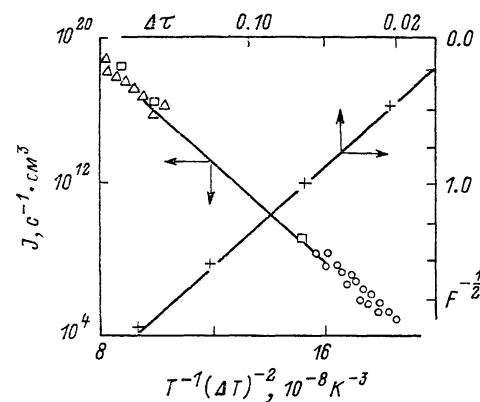


Рис. 4. Зависимость вероятности образования J зародыша кристаллизации в расплаве олова от переохлаждения ΔT . Теоретическая зависимость барьера кристаллизации $\ln J = F$ от $\Delta\tau$.

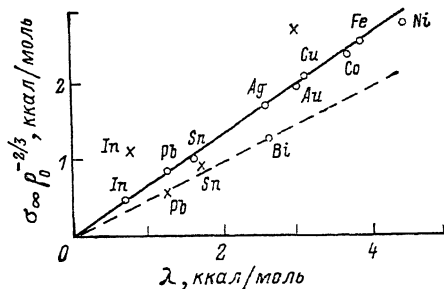


Рис. 5. Взаимосвязь энергии межфазной границы и теплоты перехода λ .

Это выражение получается, если выделить в плотности энергии (2) вклад, не зависящий от координат, и условно отнести его к объему зародыша. Оставшаяся часть, усредненная по объему, является следствием координатной зависимости параметра порядка на границе зародыша. Отнесенная к условной поверхности она представляет собой плотность его поверхностной энергии. Используя асимптотический вид решений уравнения (3) при больших x , можно оценить зависимость σ от температуры вблизи точки плавления. В результате получается следующее выражение:

$$\sigma = \sigma_\infty - \frac{\tau_m}{2} \Delta\tau \ln \Delta\tau, \quad (10)$$

где σ_∞ — поверхностная энергия плоской границы расплав—кристалл в точке перехода. Характер зависимости σ от переохлаждения $\Delta\tau$ совпадает с асимптотикой поверхностной энергии переходов делокализации, рассмотренных в [14]. Из универсального характера функционала ЛГ следует пропорциональность между $\sigma_\infty \rho_0^{-2/3}$ и λ (ρ_0 — атомная плотность, λ — скрытая теплота перехода).

На рис. 5 приведены экспериментальные данные [15], подтверждающие указанную зависимость. Кристаллические структуры, отличные от ОЦК, ГЦК, характеризуются несколько меньшим значением ($\sim 25\%$) коэффициента пропорциональности.

Отмеченная универсальность позволяет также провести самосогласованную оценку относительной величины интервала устойчивости $(T_m - T_0)/T_m$ метастабильной жидкости, используя простую экстраполяцию температурной зависимости первого коэффициента в разложении энергии (1) (например, вида $a(T) = a [(T - T_0)/T_0]^n$, более общего, чем

предложен в работе [11]). Выбором значений параметров ($\alpha \approx 5$, $\nu \approx 1/6$) авторам удалось удовлетворить значениям функции a и ее производной в точке перехода, приведенным в работе [10], рассчитать угловой коэффициент прямой на рис. 5 и получить для отношения $(T_m - T_0)/T_m$ значение $1/3$, согласующееся с экспериментом [15].

Проведенное выше рассмотрение помогает понять раннюю стадию зародышеобразования при фазовом переходе первого рода и может быть использовано при детальном исследовании кинетики этого превращения. Оно уточняет классическую теорию в областях, представляющих наибольший интерес для современной техники. В частности, развитый в работе метод может быть применен к рассмотрению капельной кристаллизации, где классическая постановка задач встречается с затруднениями принципиального характера [16]. Предполагая, что центры капли и возникающего в ней зародыша совпадают, мы численно рассчитали по уравнению (3)

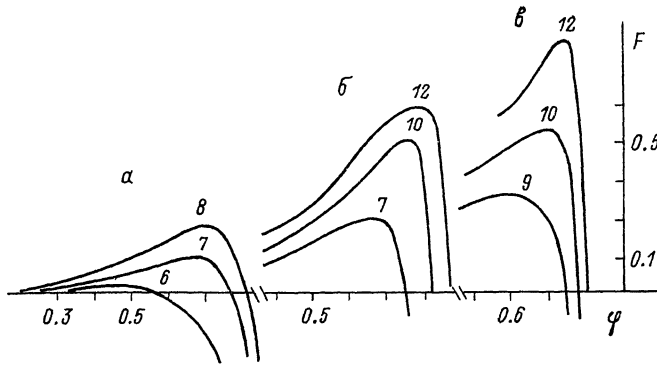


Рис. 6. Энергия зародышеобразования в функции параметра φ в каплях различного радиуса (размер указан в единицах корреляционной длины) при различных переохлаждениях $\Delta\tau = 0.17$ (а), 0.12 (б), 0.07 (в).

значения функций $\Phi(x)$ (с граничным условием в нуле вида (3а)). Влиянием поверхности пренебрегалось. Особенностью конечной системы является то, что упорядочение охватывает всю систему. Хотя вблизи границы оно мало.

На рис. 6 приведены рассчитанные зависимости энергии зародышей $F(\varphi)$ в каплях разных радиусов (в единицах корреляционной длины) и при различной степени переохлаждения. Сопоставление рис. 3 и 6 выявляет отличия зародышеобразования в конечной системе. В первую очередь — это большее разнообразие допускаемых устойчивых решений уравнения (3), проявляющееся в расширении области значений φ . Высота барьера зародышеобразования зависит не только от степени переохлаждения, но и от размера. При приближении к границе устойчивости в переохлажденных каплях радиуса порядка корреляционной длины барьер обращается в нуль. Этим объясняется наблюдаемое на опыте [17] существование резкой по температуре границы смены механизмов конденсации пар — жидкость и пар — кристалл.

Выполненное выше рассмотрение зародышеобразования при кристаллизации согласуется с гипотезой локального кристаллического порядка конденсированной материи, предложенной в [18]. Используемая выше параметризация зародышей кристаллизации позволяет выделить в среде области коррелированного распределения атомов, соответствующие устойчивым зародышам, и дать адекватное детализированное описание кинетики превращения жидкость — кристалл.

- [1] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.
- [2] Гиббс В. Термодинамика, статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
- [3] Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 205 с.
- [4] Langer J. S. // *Annals of Physics*. 1967. V. 41. N 3. P. 108—157.
- [5] Klein W. C., Unger C. // *Phys. Rev. B. Cond. Mat.* 1983. V. 29. N 1. P. 445—448.
- [6] Cahn J. W., Hilliard J. E. // *J. Chem. Phys.* 1958. V. 31. P. 688—692.
- [7] Cahn J. W. // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66. N 8. P. 3667—3672.
- [8] Ландау Л. Д. Собрание трудов. Ч. I. М.: Наука, 1969. С. 253—261.
- [9] Alexander S., McTargue J. // *Phys. Rev. Lett.* 1978. V. 41. N 10. P. 702—705.
- [10] Shih W. H., Wang Z. A., Zeng X. C., Strong D. // *Phys. Rev. A*. 1987. V. 35. N 6. P. 2611—2618.
- [11] Дежен П. Ж. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 213 с.
- [12] Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 381 с.
- [13] Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 230 с.
- [14] Lipowsky R., Speth W. // *Phys. Rev. B. Cond. Mat.* 1983. V. 28. N 7. P. 3983—3993.
- [15] Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Сухов В. Н. // *Изв. АН СССР, металлы*. 1982. № 5. С. 196—213.
- [16] Gill W., Jang Jiin-luh, Mollendorf J. C., Adam C. M. // *Crystal Growth*. 1984. V. 66. P. 351—368.
- [17] Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. М.: Атомиздат, 1979. 263 с.
- [18] Паташинский А. З., Шумило Б. И. // *ЖЭТФ*. 1985. Т. 89. № 1 (7). С. 315—329.

Всесоюзный научно-исследовательский
проектно-конструкторский
и технологический институт
источников тока
Москва

Поступило в Редакцию
17 марта 1989 г.
В окончательной редакции
18 марта 1991 г.