

НОВАЯ МОДЕЛЬ В КИНЕТИКЕ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ

Начиная с работы Л.Фаркаша [1], процесс образования жизнеспособного зародыша в метастабильной системе рассматривается как цепочка случайно чередующихся актов конденсации и испарения единичных молекул на поверхности ядра зарождающейся фазы. В стационарном состоянии избыток числа актов одного типа над числом актов другого не должен зависеть от числа молекул в ядре. Это позволило В.Дерингу [2] и М.Фольмеру [3] записать систему уравнений для частоты переходов между ядрами, содержащими разное число молекул. Полученное ими упрощенное решение системы уравнений определило частоту нуклеации как функцию давления и температуры.

Я.Б.Зельдович показал, что от системы алгебраических уравнений Деринга-Фольмера можно перейти к дифференциальному уравнению Крамерса, описывающему диффузионный процесс роста околокритических ядер в конфигурационном пространстве их размеров R в поле термодинамической силы с потенциалом $U(R)$ [4]. Модель Фаркаша не является необходимым условием для введения данного уравнения. Оно может быть записано и для любой другой модели эволюции ядер, которая обеспечит медленный темп изменения характерного размера ядра по сравнению с другими переменными. В простейшем случае в задаче нуклеации выделяют три характерных временных масштаба: время прохождения ядром зарождающей фазы критической области потенциального барьера τ_* , время релаксации скорости измерения размера ядра к равновесному распределению τ_v и время элементарных актов взаимодействия ядра и окружающей среды τ_c (время корреляции).

Классическая теория нуклеации строится в предположении того, что

$$\tau_* \gg \tau_v, \quad \tau_v \gg \tau_c. \quad (1)$$

Первое неравенство в (1) гарантирует быструю релаксацию скоростей роста ядер зарождающейся фазы к равновесному распределению, что позволяет исключить инерционный член в стохастическом уравнении движения ядра и записать его в виде

$$\dot{R} = -\frac{1}{m_{\text{eff}} \gamma} \frac{dU}{dR} + \frac{1}{m_{\text{eff}} \gamma} f(t). \quad (2)$$

Здесь m_{eff} - эффективная масса зародыша; γ - "коэффициент трения", определяемый тепловыми и гидродинамическими условиями на границе растущего ядра; $f(t)$ - случайная сила, ланжевеновский источник с временем корреляции τ_c .

В силу второго неравенства (1) среда обладает очень короткой памятью по сравнению с памятью системы. Это допускает переход к пределу $\tau_c = 0$ - среде без памяти. Если, кроме того, материнская среда изотропна и находится в состоянии равновесия (метастабильного), то для случайной силы имеем

$$\langle f(t) \rangle = 0, \quad \langle f(t)f(t') \rangle = 2D\delta(t - t'), \quad (3)$$

где D - интенсивность ланжевеновского источника, коэффициент диффузии зародыша в пространстве его размеров.

Согласно флуктуационно-диссипативной теореме интенсивность D , температура T и диссипативный фактор γ связаны соотношением [5]:

$$D = \frac{kT}{m_{\text{eff}} \gamma}. \quad (4)$$

Кинетическое уравнение эволюции функции распределения ядер зарождающейся фазы $P(R,t)$ в конфигурационном пространстве (уравнение Зельдовича-Краммера) записывается при этом в виде [6]:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial R} \left[D \left(\frac{\partial P}{\partial R} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U}{\partial R} P \right) \right] = -\frac{\partial J}{\partial R}, \quad (5)$$

где J - плотность потока зародышей.

Условия (1) гарантируют быстрое установление для докритических ядер с размерами $R < R_*$ квазиравновесного распределения $P(R)$. Неравновесность сохраняется лишь в узкой

окрестности вершины потенциального барьера (критической области), где потенциал $U(R)$ может быть представлен в виде

$$U(R) \approx U_* + \frac{1}{2} U''(R_*) (R - R_*)^2. \quad (6)$$

Для характерного времени движения ядра на вершине потенциального барьера тогда имеем

$$\tau_* = - (m_{\text{eff}} / U''(R_*))^{1/2}. \quad (7)$$

Время установления равновесного распределения по скоростям роста ядер составляет:

$$\tau_v = 1/\gamma. \quad (8)$$

В области слабой метастабильности, где $U_* \gg kT$, стационарное решение (5) хорошо известно [4,6]:

$$P(R) = C \left(\frac{|U''|}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{|U''|(R - R_*)^2}{kT} \right] \times \\ \times \int_0^{R-R_*} \exp \left(\frac{|U''|z^2}{2kT} \right) dz \exp \left(\frac{-U_*}{kT} \right). \quad (9)$$

$$J = CD(R_*) \left(\frac{|U''|}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-U_*}{kT} \right). \quad (10)$$

Здесь C - постоянная нормировки равновесной функции распределения. Из (4), (10) следует, что при $\gamma \rightarrow 0$, т.е. в отсутствие флуктуаций, частота нуклеации становится неограниченно большой.

Компьютерное моделирование распада метастабильных состояний при фазовом переходе жидкость - пар не подтверждает конденсационно-испарительную модель Фаркаша, по крайней мере, на начальной стадии образования ядер новой фазы [7]. Появление в метастабильной системе неоднородности со свойствами конкурирующей фазы есть скорее результат коллективных молекулярных перестроек, чем единичных актов присоединения и оттока молекул. Можно допустить,

что в процессе хаотического теплового движения в метастабильной фазе образуются участки, внутри которых вещество оказывается термодинамически неустойчивым (лабильным). Распад таких участков лабильности должен носить коллективный характер и при достаточном запасе энергии может сопровождаться образованием зародыша новой фазы. Динамика данного процесса будет отлична от конденсационно-испарительного, и в нем будет нарушено первое из условий (1).

Оценим релаксационное время τ_v , предполагая, что скорость распада лабильных участков в однокомпонентной системе ограничена теплообменом между расширяющимися и сжимающимися элементами объема [8]. В этом случае декремент нарастания плотностных неоднородностей (величина, обратная τ_v) будет определяться температуропроводностью среды a и характерной длиной волны λ_c неустойчивого возмущения. Величина λ_c прямо пропорциональна изотермической сжимаемости лабильной фазы $\lambda_c \sim |\beta_T|^{1/2}$ [9]. Распад участка лабильности в метастабильной фазе может сопровождаться образованием закритического зародыша, только если $\lambda_c \approx 2R^*$. Данное условие определяет минимальную величину отклонения плотности внутри участка лабильности от плотности окружающей метастабильной фазы. В первом приближении $\tau_v \sim \lambda_c^2/a$. Вблизи спинодали $\beta_T \sim (\rho - \rho_{sp})^{-1}$. Если на спинодали коэффициент теплопроводности конечен, то $a \sim (\rho - \rho_{sp})$ и $\tau_v \sim (\rho - \rho_{sp})^{-2}$. Таким образом, при приближении к спинодали $\tau_v \rightarrow \infty$, а “коэффициент трения” $\gamma \rightarrow 0$. Это приводит к смене механизма формирования зародыша с конденсационно-испарительного на кооперативный, что должно отразиться на кинетике нуклеации.

Характерный размер ядра зарождающейся фазы в кооперативном процессе не является медленно релаксирующим параметром и не может рассматриваться как диффузионная переменная. Описание процесса нуклеации в этом случае предполагает переход от конфигурационного пространства к

фазовому. Стохастическое уравнение движения ядра принимает вид

$$\ddot{R} + \gamma \dot{R} + \frac{1}{m_{\text{eff}}} \frac{dU}{dR} = \frac{1}{m_{\text{eff}}} f(t), \quad (11)$$

а кинетическое уравнение эволюции функции распределения $P(R, \dot{R}, t)$ записывается как

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -v \frac{\partial P}{\partial R} - \frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{1}{m_{\text{eff}}} \frac{dU}{dR} P + \gamma \left(vP + \frac{kT}{m_{\text{eff}}} \frac{\partial P}{\partial v} \right) \right]. \quad (12)$$

Наша задача - описать кинетику релаксации метастабильной фазы в пределе $\gamma \rightarrow 0$. Для упрощения изложения будем исходить из механической аналогии процесса нуклеации - задачи о прохождении броуновской частицей потенциального барьера (рис. 1). Рассмотрим ансамбль броуновских частиц, движущихся без взаимных возмущений в поле $U(R)$. Предполагается, что изначально все частицы находятся в потенциальной яме вблизи $R = 0$ (точка O).

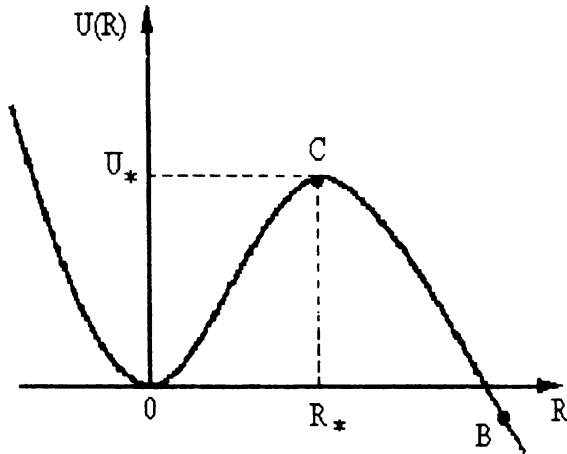


Рис. 1. Потенциальный рельеф

Коэффициент γ задает уровень трения броуновской частицы о “ландшафт” $U(R)$. На частицу в яме действует систематическая сила, стремящаяся возвратить частицу в точку O и случайная сила $f(t)$, стремящаяся “размазать” ее положения в некоторой окрестности дна ямы. Воспользуемся квадратичной аппроксимацией для потенциальной ямы, согласно которой

$$U(R) = \frac{1}{2} U''(0) R^2 = \frac{1}{2} m w_0^2 R^2, \quad (13)$$

где w_0 - частота колебаний частицы в потенциальной яме. Движение частицы описывается уравнением (11), общее решение которого является суммой решений соответствующего однородного (детерминированного) уравнения и частного решения стохастического уравнения

$$R(t) = A_1 e^{\lambda_1 t} + A_2 e^{\lambda_2 t} + \frac{1}{m(\lambda_1 - \lambda_2)} \int_0^t \left[e^{\lambda_1(t-t')} - e^{\lambda_2(t-t')} \right] f(t') dt'. \quad (14)$$

Величины λ_1 и λ_2 являются корнями характеристического уравнения [10]:

$$\lambda_1 = -\frac{1}{2} \gamma + \left(\frac{1}{4} \gamma^2 - w_0^2 \right)^{1/2},$$

$$\lambda_2 = -\frac{1}{2} \gamma - \left(\frac{1}{4} \gamma^2 - w_0^2 \right)^{1/2} \quad (15)$$

Постоянные A_1 и A_2 определяются начальными условиями. Корни λ_1 и λ_2 - действительные числа, если $w_0 \leq \gamma/2$, и комплексные, если $w_0 > \gamma/2$. Нас интересует второй случай, который соответствует колебательному движению частицы в потенциальной яме. Из (11) тогда следует

$$R(t) = a_0 e^{-\gamma t/2} \cos(\omega t + \alpha) + \frac{1}{m\omega} \int_0^t e^{-\gamma(t-t')/2} \sin[\omega(t-t')] f(t') dt', \quad (16)$$

где $w = [w_0^2 - (\gamma/2)^2]^{1/2}$, постоянные a_0 и α задаются начальными условиями.

В отсутствие ланжевеновского источника функция (16) описывает затухающие гармонические колебания. Исследуем случай слабого затухания, когда $w_0 \gg \gamma/2$ и $w \approx w_0$. Усредняя уравнение (11) по периоду колебаний, выделим медленно релаксирующую переменную. Умножение (11) на \dot{R} дает уравнение

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{m \dot{R}^2}{2} + \frac{mw_0^2 R^2}{2} \right) = \dot{R} f(t) - \gamma m \dot{R}^2, \quad (17)$$

которое связывает изменение запасенной энергии с мощностью, отдаваемой ланжевеновским источником, $\dot{R} f(t)$ и с потерями $-\gamma m \dot{R}^2$ за счет диссипативных процессов, обусловленных силами трения.

В режиме слабого затухания для усредненной по периоду колебаний полной энергии гармонического осциллятора можно записать

$$\bar{E} = \bar{E}_k + U \approx 2\bar{E}_k. \quad (18)$$

С учетом этого последний член в (17) может быть представлен в виде $\gamma m \dot{R}^2 = \gamma E$. Опуская в дальнейшем знак усреднения по периоду колебаний, получаем стохастическое уравнение для энергии как наиболее медленно релаксирующей переменной нашей системы:

$$\frac{dE}{dt} + \gamma E = \dot{R} f(t) = f_E(t). \quad (19)$$

Здесь $f_E(t)$ - ланжевеновский источник для энергии. Усредняя (19) по ансамблю частиц и используя (3), получаем

$$\langle f_E(t) \rangle = \gamma kT, \quad (20)$$

а

$$\langle f_E(t) f_E(t') \rangle = 2D_E \delta(t - t') + (\gamma kT)^2. \quad (21)$$

Здесь $D_E = \gamma kTE$. Таким образом, при слабом трении кинетику выхода частицы из потенциальной ямы будет лимитировать энергетическая диффузия. Используя известные ме-

тоды построения кинетического уравнения для функции распределения $P(E,t)$ на основе стохастического уравнения движения [11], получаем

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial E} \left[D_E \left(\frac{\partial P}{\partial E} + \frac{1}{kT} P \right) \right]. \quad (22)$$

Можно показать, что при $\gamma \rightarrow 0$ взаимодействия броуновской частицы с тепловым резервуаром оказывается недостаточно для поддержания в яме равновесного распределения Максвелла-Больцмана, нарушаемого выходом частиц. Область неравновесности у вершины потенциального барьера оценивается неравенством

$$-(R - R_*) \gg 2 \left(\frac{kT}{\gamma m v_*} \right)^{1/2} \quad (23)$$

Отсюда следует, что при $\gamma \rightarrow 0$ неравновесность охватывает не только вершину потенциального барьера, но и всю потенциальную яму. Согласно (22) стационарная плотность потока частиц есть

$$J = -D_E \left(\frac{\partial P}{\partial E} + \frac{1}{kT} P \right) = D_E e^{-E/kT} \frac{\partial}{\partial E} \left(P e^{E/kT} \right) \quad (24)$$

Интегрирование (24) между точками O и B , где $P(E) \rightarrow 0$, дает

$$J = \frac{\gamma kT \left| P e^{E/kT} \right|_B^O}{\int_0^B \frac{1}{E} e^{E/kT} dE}. \quad (25)$$

Вязкое трение и флуктуации меняют энергию частицы при ее движении в основной части ямы. Влияние этих факторов при движении вблизи вершины барьера мало. Можно считать, что частица при своем движении отражается от барьера, имея определенную энергию, а затем совершает колебания в яме. С измененной энергией частица совершает следующую попытку преодолеть барьер. Как только энергия частицы E превысит U_* , она покидает потенциальную яму и уже никогда не возвращается обратно. В этом случае формулу (25) можно переписать в виде

$$J = \left(P e^{E/kT} \right)_{\text{near } 0} \left[\int_{\text{near } 0}^{U_*} \frac{1}{D} e^{E/kT} dE \right]^{-1} \quad (26)$$

Нижний индекс near 0 означает, что интегрирование в (25) нельзя проводить от $E = 0$, так как при этом интеграл дает расходимость. Однако интегрирование можно провести, начиная с энергии порядка тепловой, т.е. kT . Предположение о невозвращении частицы в яму после ее выхода оттуда позволило считать в (26) $(P e^{E/kT})_{\text{near } 0}$ равным нулю, а верхний предел интегрирования - равным U_* .

Главный вклад в интеграл выражения (26) вносят значения энергии, которые отличаются от U_* величиной порядка kT . Поэтому, принимая $E \approx U_*$, имеем

$$\begin{aligned} \int_{kT}^{U_*} \frac{1}{E} e^{E/kT} dE &\approx \frac{1}{U_*} e^{E/kT} \int_0^{\infty} e^{(U_* - E)/kT} d(U_* - E) = \\ &= \frac{kT}{U_*} e^{U_*/kT}. \end{aligned} \quad (27)$$

Подстановка (27) в (26) дает

$$J \approx P_0 e^{E/kT} \gamma U_* e^{-U_*/kT} \quad (28)$$

Формула (28), записанная для частоты выхода броуновской частицы из потенциальной ямы в режиме слабого трения, сохраняет свой вид и при применении ее к описанию процесса зародышеобразования в области сильной метастабильности, когда ядра новой фазы формируются не в результате элементарных актов присоединения-оттока молекул, а посредством кооперативных процессов разрушения флуктуационно формирующихся участков лабильности. В классической теории зародышеобразования выражение для частоты нуклеации (10) имеет вид, аналогичный (28). Отличия связаны со структурой предэкспоненциального множителя. Формула (28) дает физически правильную асимптотику в

пределе $\gamma \rightarrow 0$. В этом случае флуктуации в системе подавлены и частота нуклеации, как следует из (28), равна нулю.

Согласно (28), вблизи спинодали перегретой жидкости J является убывающей функцией пересыщения. Таким образом, смена механизма формирования зародышей должна привести к куполообразной форме температурной зависимости стационарной частоты нуклеации. Такой вид зависимости $J(T)$ наблюдается для переохлажденной жидкости [9], но в отличие от последней, где в отсутствие спинодали снижение скорости зарождения центров кристаллизации при больших переохлаждениях связано в первую очередь с возрастанием вязкости, в перегретой жидкости этот эффект обусловлен предспинодальным замедлением кинетических процессов.

Литература

1. Farkas L. Keimbildungsgeschwindigkeit in Übersättigten Dämpfen // Z. Phys. 1927. Vol.125, №3/4. P.236.
2. Döring W. Die überhitzungsgrenze und Zerreisfestigkeit von Flüssigkeiten // Z. Phys. Chem. 1937. Vol.36, №5/6. P.371.
3. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
4. Зельдович Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация // ЖЭТФ. 1940. Т.12, №11/12. С.525.
5. Климантович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982.
6. Лифшиц Е.М., Потаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
7. Проценко С.П., Байдаков В.Г. Определение плотности сосуществующих фаз в микрогетерогенной системе жидкость-газ // ТВТ. 1988. Т.26, №2. С.255.
8. Зельдович Я.Б., Тодес О.М. Кинетика образования двухфазной системы вблизи критической точки // ЖЭТФ. 1940. Т.10, №12. С.1441.
9. Скрипов В.П., Скрипов А.В. Спинодальный распад // УФН. 1977. Т.128, №2. С.193.

10. Савельев И.В. Курс общей физики: В 3 т. Т.1. М.: Наука, 1987.
11. Гардинер К.В. Стохастические методы в естественных науках. М.: Мир, 1986.