

Если концентрация определена как число растворенных молекул в единице объема, то  $I$  есть число молекул, осаждающихся в  $I$  с на поверхности зародыша. Тогда

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{\text{макро}} = \frac{Iv'}{4\pi a^2} = \frac{Dv'}{a^2} (a - a_k) (c - c_{0\infty})$$

и, согласно (99,12),

$$B(a_k) = \frac{TDv' (c - c_{0\infty})}{8\pi a_k^2} = \frac{Dv'^2 c_{0\infty}}{4\pi a_k^3}.$$

## § 100. Кинетика фазовых переходов первого рода. Стадия коалесценции

Проведенное в предыдущем параграфе рассмотрение кинетики фазового перехода относится только к его начальной стадии: общий объем всех зародышей новой фазы должен быть настолько мал, чтобы их возникновение и рост не отражались заметно на «степени метастабильности» основной фазы, и поэтому мог бы считаться постоянной величиной определяемый этой степенью критический размер зародышей. На этой стадии происходит флуктуационное образование зародышей новой фазы, а рост каждого из них не зависит от поведения остальных зародышей. Ниже мы будем говорить, для определенности, о процессе выпадения растворенного вещества из пересыщенного раствора; степенью метастабильности является в этом случае степень пересыщенности раствора.

На поздней стадии, когда пересыщение раствора становится очень малым, характер процесса существенно меняется. Флуктуационное возникновение новых зародышей здесь практически исключено, поскольку критические размеры велики. Увеличение критических размеров, сопровождающее прогрессирующее падение степени пересыщения раствора, приводит к тому, что меньшие из уже имеющихся зерен новой фазы становятся подкритическими и вновь растворяются. Таким образом, определяющую роль на этой стадии приобретает процесс «поедания» мелких зерен крупными — рост более крупных зерен за счет растворения мелких (процесс *коалесценции*). Именно эта стадия и рассматривается ниже в этом параграфе. При этом предполагается, что начальная концентрация раствора настолько мала, что выпавшие зерна находятся далеко друг от друга, так что их непосредственным «взаимодействием» можно пренебречь<sup>1)</sup>.

Мы будем рассматривать твердый раствор, в котором выпадающие зерна неподвижны и растут лишь за счет диффузии из окружающего раствора. Имея в виду лишь демонстрацию метода

<sup>1)</sup> Излагаемая теория принадлежит И. М. Лифшицу и В. В. Слезову (1958).

и основных качественных свойств процесса, сделаем также и некоторые другие упрощающие предположения: не будем учитывать упругих напряжений вокруг выпавших зерен и будем считать последние сферическими.

Равновесная концентрация раствора у поверхности зерна с радиусом  $a$  дается термодинамической формулой

$$c_{0a} = c_{0\infty} \left( 1 + \frac{2\alpha v'}{Ta} \right) \quad (100,1)$$

где  $c_{0\infty}$  — концентрация насыщенного раствора над плоской поверхностью растворяемого вещества,  $\alpha$  — коэффициент поверхностного натяжения на межфазной границе,  $v'$  — молекулярный объем растворяемого вещества (см. задачу в предыдущем параграфе). Концентрацию определим по объемному количеству вещества, растворенному в  $1 \text{ см}^3$  раствора. При таком определении диффузионный поток  $i = D \frac{\partial c}{\partial r}$  у поверхности зерна будет совпадать со скоростью изменения его радиуса:

$$\frac{da}{dt} = D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=a}$$

( $D$  — коэффициент диффузии растворенного вещества). Ввиду предполагаемой малости концентрации, эта скорость настолько мала, что распределение концентрации вокруг зерна можно считать в каждый момент времени совпадающим со стационарным распределением  $c(r)$ , отвечающим данному значению  $a$ :

$$c(r) = c - (c - c_{0a}) \frac{a}{r}$$

( $c$  — средняя концентрация раствора). Отсюда диффузионный поток  $i(r) = Da(c - c_{0a})/r^2$  и затем, с учетом (100,1),

$$i(a) = \frac{da}{dt} = \frac{D(c - c_{0a})}{a} = \frac{D}{a} \left( \Delta - \frac{\sigma}{a} \right),$$

где введен параметр  $\sigma = 2\alpha v' c_{0\infty} / T$  и величина  $\Delta = c - c_{0\infty}$  — пересыщение раствора. Величина

$$a_k(t) = \sigma / \Delta(t) \quad (100,2)$$

есть критический радиус: при  $a > a_k$  зерно растет ( $da/dt > 0$ ), а при  $a < a_k$  — растворяется ( $da/dt < 0$ ). Ниже (вплоть до формулировки окончательных результатов) будем измерять время в единицах  $a_k^3(0)/D\sigma$ , где  $a_k(0)$  — значение критического радиуса, отвечающее началу стадии коалесценции. Таким образом, приходим к уравнению

$$\frac{da}{dt} = \frac{a_k^3(0)}{a} \left( \frac{1}{a_k} - \frac{1}{a} \right). \quad (100,3)$$

Далее, введем функцию распределения зерен по размерам,  $f(t, a)$ , нормированную так, что интеграл

$$N(t) = \int_0^{\infty} f(t, a) da$$

есть число зерен в единице объема. Рассматривая  $v_a = da/dt$  как скорость перемещения зерна в пространстве размеров, пишем уравнение непрерывности в этом пространстве:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial a} (f v_a) = 0. \quad (100,4)$$

Наконец, сохранение полного количества растворенного вещества выражается уравнением

$$\Delta + q = \text{const} \equiv Q, \quad q(t) = \frac{4\pi}{3} \int a^3 f(t, a) da, \quad (100,5)$$

где  $Q$  — полное начальное пересыщение,  $q$  — объем выпавших зерен (в  $1 \text{ см}^3$  раствора).

Уравнения (100,3—5) составляют полную систему уравнений рассматриваемой задачи. Преобразуем их, введя более удобные для исследования переменные.

Введем безразмерную величину

$$x(t) = a_k(t)/a_k(0). \quad (100,6)$$

При  $t \rightarrow \infty$  пересыщение  $\Delta(t)$  стремится к нулю, а критический радиус — соответственно к бесконечности. Поэтому при изменении  $t$  от 0 до  $\infty$  монотонно меняется от 0 до  $\infty$  также и величина

$$\tau = 3 \ln x(t), \quad (100,7)$$

которую мы выберем в качестве новой временной переменной. В качестве же неизвестной функции в уравнении (100,3) введем отношение

$$u = a/a_k(t). \quad (100,8)$$

В результате уравнение примет вид

$$\frac{du^3}{d\tau} = \gamma(u-1) - u^3, \quad (100,9)$$

где

$$\gamma = \gamma(\tau) = \frac{dt}{x^2 dx} > 0. \quad (100,10)$$

Приступая к исследованию уравнений, покажем прежде всего, что при  $\tau \rightarrow \infty$  функция  $\gamma(\tau)$  должна стремиться к определенному конечному пределу.

Правая сторона уравнения (100,9) имеет максимум при  $u^2 = \gamma/3$  и принимает в нем значение  $\gamma [^{2/3} (\gamma/3)^{1/2} - 1]$ . Поэтому, в зависимости от значения  $\gamma$ , график скорости  $du^3/dt$  как функции  $u$  может иметь один из трех видов, изображенных на рис. 34. При  $\gamma = \gamma_0 = 27/4$  кривая касается оси абсцисс в точке  $u = u_0 = 3/2$ .

Каждая точка на оси абсцисс, изображающая состояние зерна, движется вправо или влево в зависимости от знака производной  $du^3/dt$ . При  $\gamma > \gamma_0$  все точки слева от  $u_1$  движутся налево и

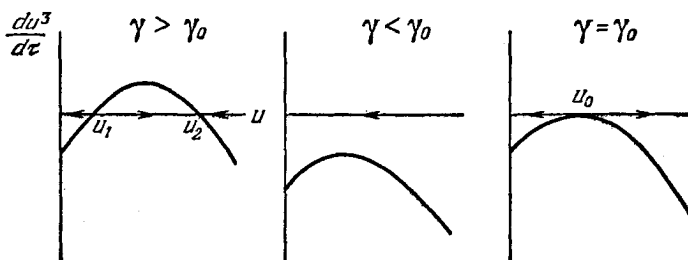


Рис. 34.

исчезают, достигнув начала координат. Точки же  $u > u_1$  движутся к точке  $u_2$ , асимптотически приближаясь к ней справа или слева. Это значит, что все зерна с  $u > u_1$ , т. е. с радиусом  $a > a_1 a_k$ , асимптотически (при  $\tau \rightarrow \infty$ ) приобретали бы размер  $a = a_k u_2$ , стремящийся к бесконечности вместе с  $a_k$ ; таким образом, стремился бы к бесконечности и общий объем выпавших зерен  $q$ , так что уравнение сохранения вещества (100,5) не может быть удовлетворено. При  $\gamma < \gamma_0$  все точки движутся влево и исчезают, достигнув за конечное время начала координат; в этом случае  $q(\tau) \rightarrow 0$  и уравнение (100,5) снова не может быть удовлетворено.

Таким образом, функция  $\gamma(\tau)$  должна стремиться к пределу  $\gamma_0$ , причем должна приближаться к этому значению снизу: при приближении сверху (или при точном равенстве  $\gamma = \gamma_0$ ) все точки с  $u > u_0$ , двигаясь влево, все равно «застряли» бы в точке  $u = u_0$  (в которой скорость  $du^3/dt = 0$ ) и уравнение (100,5) не могло бы быть удовлетворено, как и в случае  $\gamma(\infty) > \gamma_0$ . Итак, должно быть

$$\gamma(\tau) = \frac{27}{4} [1 - \varepsilon^2(\tau)], \quad (100,11)$$

где  $\varepsilon \rightarrow 0$  при  $\tau \rightarrow \infty$ . При этом точки, подходящие справа, все медленнее просачиваются через «запирающую точку»  $u = u_0$ . Скорость этого просачивания определяется функцией  $\varepsilon(\tau)$ , которая снова должна быть определена из уравнения движения (100,9) и уравнения сохранения вещества (100,5).

Вблизи точки  $u = u_0$  уравнение (100,9) с  $\gamma$  из (100,11):

$$\frac{du}{d\tau} = -\frac{2}{3} \left(u - \frac{3}{2}\right)^2 - \frac{\varepsilon^2}{2}.$$

Введя новую неизвестную функцию как отношение  $z = (u - 3/2)/\varepsilon$  двух малых величин, запишем это уравнение в форме

$$\frac{3}{2\varepsilon} \frac{dz}{d\tau} = -z^2 - \frac{3}{4} + \frac{3}{2} z\eta, \quad \eta = \frac{d(1/\varepsilon)}{d\tau}. \quad (100,12)$$

Его исследование, аналогичное произведенному выше для уравнения (100,9), приводит к заключению, что асимптотически при  $\tau \rightarrow \infty$  функция  $\eta(\tau)$  должна стремиться к конечному пределу  $\eta_0 = 2/\sqrt{3}$  (это — значение  $\eta$ , при котором кривая зависимости правой стороны уравнения (100,12) от  $z$  касается оси абсцисс в «запирающей точке»  $z_0 = \sqrt{3}/2$ ). Из асимптотического равенства  $\eta = \eta_0$  следует предельное выражение функции

$$\varepsilon(\tau) = \sqrt{3}/2\tau. \quad (100,13)$$

При  $\tau^2 \gg 1$  поправочным членом в (100,11) можно пренебречь. Тогда из уравнения  $1/\gamma = x^2(dx/dt) = 4/27$  находим предельный закон зависимости критического радиуса от времени:

$$x(t) = \frac{a_k(t)}{a_k(0)} = \left(\frac{4t}{9}\right)^{1/3}. \quad (100,14)$$

Поскольку  $\tau = \ln x^3$ , то условие применимости результата (100,14), выраженное через истинное время  $t$ , есть  $\ln^2 t \gg 1$ . Интересно, что, хотя относительное значение поправок к  $\gamma_0$  быстро убывает с ростом  $\tau$  и первое приближение (закон (100,14)) становится все более точным, поведение решения вблизи запирающей точки определяется именно этими поправками.

Перейдем к вычислению функции распределения зерен по размерам. Функция распределения в переменных  $u, \tau$  связана с функцией распределения в переменных  $u, \tau$  соотношением

$$f(u, \tau) du = f(t, a) da, \quad f = \varphi/a_k. \quad (100,15)$$

Уравнение непрерывности для этой функции:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial u} (v_u \varphi) = 0, \quad v_u = \frac{du}{d\tau}. \quad (100,16)$$

Везде, за исключением близкой ( $\sim \varepsilon$ ) окрестности точки  $u_0$ , скорость  $v_u$  дается уравнением (100,9) с  $\gamma = 27/4$ :

$$v_u = \frac{du}{d\tau} = -\frac{1}{3u^2} \left(u - \frac{3}{2}\right)^2 (u + 3). \quad (100,17)$$

Решение уравнения (100,16) имеет вид

$$\varphi(\tau, u) = \frac{\chi(\tau - \tau(u))}{-v_u}, \quad \tau(u) = \int_0^u \frac{du}{v_u}, \quad (100,18)$$

где  $\chi$  — произвольная функция, которую надо еще определить.

Мы видели, что все точки на оси  $u$ , изображающие зерна, двигаясь справа налево, проходят через окрестность запирающей точки, причем чем позднее они попадают в эту область, тем дольше они там находятся. Эта окрестность играет таким образом роль стока для точек  $u > u_0$  и роль источника для области  $u < u_0$ .

Функция распределения справа от точки  $u_0$  при  $\tau \rightarrow \infty$  определяется приходящими сюда из бесконечно удаленной области точками, отвечающими зернам на «хвосте» их начального (при  $\tau = 0$ ) распределения. Поскольку число зерен в этом распределении, разумеется, быстро (фактически — экспоненциально) убывает с увеличением их размеров, то функция распределения в области  $u > u_0$  (вне окрестности точки  $u_0$ ) стремится при  $\tau \rightarrow \infty$  к нулю.

В уравнении сохранения вещества (100,5) член  $\Delta(\tau) \rightarrow 0$  при  $\tau \rightarrow \infty$ . Выразив интеграл  $q$  через переменные  $\tau, u$  (напомним, что  $a^3 = u^3 x^3 a_k^3(0) = u^3 e^{\tau} a_k^3(0)$ ), получим уравнение

$$\kappa e^{\tau} \int_0^u u^3 \varphi(\tau, u) du = 1, \quad \kappa = \frac{4\pi a_k^3(0)}{3Q}; \quad (100,19)$$

сюда надо подставить  $\varphi$  из (100,18) с  $v_u$  из (100,17)<sup>1)</sup>. Сразу видно, что выражение в левой стороне равенства (100,19) может быть независимой от  $\tau$  величиной, лишь если функция  $\chi$  имеет вид

$$\chi(\tau - \tau(u)) = A e^{-\tau + \tau(u)}.$$

Функция  $\tau(u)$  вычисляется элементарным интегрированием и в результате получается

$$\varphi(\tau, u) = A e^{-\tau} P(u), \quad (100,20)$$

где

$$P(u) = \frac{3^4 e^{-u^2} \exp[-1/(1-2u/3)]}{2^{5/2} (u+3)^{7/2} (3/2-u)^{11/2}}, \quad u < \frac{3}{2}, \quad (100,21)$$

$$P(u) = 0, \quad u > 3/2.$$

Постоянная  $A$  определяется обратной подстановкой (100,20) в уравнение (100,19); численное вычисление получающегося инте-

<sup>1)</sup> Мы не останавливаемся на доказательстве того, что относительный вклад в интеграл от окрестности точки  $u_0$  (в которой выражение (100,17) неприменимо) стремится при  $\tau \rightarrow \infty$  к нулю.

грала дает  $A = 0,9/\kappa$ . Функция  $P(u)$  автоматически нормирована на 1:

$$\int_0^{u_0} P(u) du = \int_0^{3/2} \frac{e^{\tau(u)} du}{-v_u} = - \int_0^{-\infty} e^{\tau} d\tau = 1.$$

Поэтому число зерен в единице объема

$$N = \int_0^{u_0} \varphi(\tau, u) du = A e^{-\tau} = \frac{9A}{4t}. \quad (100,22)$$

Легко найти также и среднее (по распределению (100,21)) значение  $\bar{u}$ . Для этого рассмотрим интеграл

$$\int_0^{u_0} P(u) (u-1) du = \int_0^{u_0} e^{\tau(u)} (u-1) \frac{du}{-v_u} = \int_{-\infty}^0 e^{\tau} [u(\tau) - 1] d\tau.$$

Подставив сюда  $u(\tau) - 1$  из (100,9), получим

$$\frac{4}{27} \int_{-\infty}^0 e^{\tau} \left[ u^3(\tau) + \frac{du^3(\tau)}{d\tau} \right] d\tau = \frac{4}{27} u^3(\tau) e^{\tau} \Big|_{-\infty}^0 = 0.$$

Таким образом,

$$\bar{u} = \int_0^{u_0} P(u) u du = \int_0^{u_0} P(u) du = 1,$$

т. е.  $\bar{a} = a_{\kappa}(t)$  — средние размеры совпадают с критическими.

Собрав полученные формулы, выпишем еще раз результаты, вернувшись к исходным переменным — радиусу зерна  $a$  и размерному времени  $t$ . Средний радиус зерна возрастает со временем по асимптотическому закону

$$\bar{a} = \left( \frac{4\sigma D}{9} t \right)^{1/2}. \quad (100,23)$$

Распределение же зерен по размерам дается в каждый момент времени функцией (100,21): число зерен с радиусом в интервале  $da$  есть  $P(a/\bar{a}) da/\bar{a}$ . Функция  $P(u)$  отлична от нуля лишь в области  $u < 3/2$ ; ее график показан на рис. 35. Отметим, что асимптотический закон распределения оказывается независимым от начального

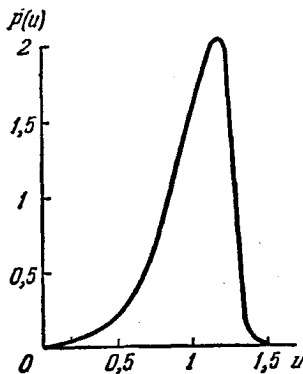


Рис. 35.

(в момент начала стадии коалесценции) распределения. Полное число зерен (в единице объема) убывает со временем по закону

$$N(t) = 0,5Q/D\sigma t. \quad (100,24)$$

Пересыщение же раствора стремится к нулю как

$$\Delta(t) = (9\sigma^2/Dt)^{1/3}. \quad (100,25)$$

Для понимания смысла этих законов обратим внимание на то, что в проведенном рассмотрении общий объем раствора рассматривался как неограниченный, а потому неограничен и полный запас растворенного вещества. В конечном объеме процесс заканчивается, разумеется, за конечное время, когда все растворенное вещество выпадает в виде одного тела.

### § 101. Релаксация параметра порядка вблизи точки фазового перехода второго рода

Как известно, изменение состояния тела при фазовом переходе второго рода описывается параметром порядка  $\eta$ , отличным от нуля по одну сторону точки перехода (в «несимметричной» фазе) и равным нулю по другую сторону (в «симметричной» фазе). В V, гл. XIV, речь шла о термодинамическом равновесных свойствах тел вблизи точек перехода. Обратимся теперь к процессу релаксации параметра порядка в неравновесной системе.

Равновесное значение параметра порядка (которое мы будем обозначать здесь как  $\bar{\eta}$ ) определяется минимизацией соответствующего термодинамического потенциала. Имея в виду рассмотреть как пространственно-однородный, так и неоднородный случай, будем пользоваться потенциалом  $\Omega$  — функцией температуры  $T$  и химического потенциала  $\mu$  (при заданном полном объеме тела) — ср. V, § 146.

В пространственно-однородном теле значение  $\eta$  определяется минимумом  $\Omega(T, \mu, \eta)$  (термодинамический потенциал единицы объема) как функции параметра  $\eta$  при заданных  $T$  и  $\mu$ :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \eta} = 0. \quad (101,1)$$

Если это условие не выполнено, то возникает процесс релаксации — параметр  $\eta$  меняется со временем, стремясь к  $\bar{\eta}$ . В слабо неравновесном состоянии, т. е. при отличных от нуля, но малых значениях производной  $\partial \Omega / \partial \eta$ , мала также и скорость релаксации — производная  $d\eta/dt$ . В теории Ландау, в которой пренебрегается флуктуациями параметра порядка, следует считать, что связь между этими двумя производными сводится к простой