ГЛАВА XII

КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

§ 99. Кинетика фазовых переходов первого рода. Образование зародышей

Напомним основные положения термодинамической теории образования зародышей при фазовом переходе (см. V, § 162).

Переход метастабильной фазы в устойчивую совершается путем флуктуационного возникновения в однородной среде небольших скоплений новой фазы—зародышей. Энергетически невыгодный эффект появления поверхности раздела приводит, однако, к тому, что при недостаточно больших размерах зародыша он оказывается неустойчивым и снова исчезает. Устойчивыми являются лишь зародыши с размерами a, начиная с некоторого определенного (при заданном состоянии метастабильной фазы) размера $a_к$; этот размер назовем *критическим*, а о зародышах такого размера будем говорить как о критических[1]). Критические зародыши предполагаются макроскопическими образованиями, содержащими большое число молекул. Поэтому вся теория справедлива лишь для метастабильных состояний, не слишком близких к границе абсолютной неустойчивости фазы (при приближении к этой границе размеры критических зародышей убывают, стремясь к величине порядка молекулярных размеров).

При чисто термодинамическом подходе может быть поставлена лишь задача о вычислении вероятности флуктуационного возникновения зародышей различного размера в среде, которая при этом рассматривается как равновесная. Последнее обстоятельство имеет принципиальное значение. Поскольку состояние метастабильной фазы в действительности не отвечает полному статистическому равновесию, то такое рассмотрение относится лишь к временам, малым по сравнению со временем (обратной вероятностью) образования критических зародышей, за которым следует фактический переход в новую фазу, т. е. разрушение метастабильного состояния. По этой же причине термодинамическое вычисление вероятности возникновения возможно лишь для зародышей с размерами $a < a_к$, зародыши бо́льших размеров развиваются в новую фазу; другими словами, такие боль-

[1]) В V, § 162, под зародышами подразумевались только скопления новой фазы именно этого критического размера.

шие флуктуации вообще не входят в тот набор микроскопических состояний, которые отвечают рассматриваемому (метастабильному) макроскопическому состоянию.

Вместо термодинамической вероятности образования зародышей будем говорить о пропорциональной ей «равновесной» (в указанном смысле) функции распределения существующих в среде зародышей различных размеров; обозначим ее через $f_0(a)$ ($f_0 da$ есть число зародышей с размерами в интервале da в единице объема среды). Согласно термодинамической теории флуктуаций,

$$f_0(a) \sim \exp\left\{-\frac{R_{\min}(a)}{T}\right\}, \qquad (99,1)$$

где $R_{\min}$—минимальная работа, которую необходимо затратить для создания зародыша заданного размера. Эта работа складывается из объемной и поверхностной частей и имеет (для сферического зародыша радиуса a) вид

$$R_{\min} = -\frac{8\pi a^3 \alpha}{3a_{\text{к}}} + 4\pi a^2 \alpha,$$

где α—коэффициент поверхностного натяжения, а критический радиус $a_{\text{к}}$ выражается через термодинамические величины обеих фаз (см. V, § 162, задача 2). Значение $a = a_{\text{к}}$ отвечает максимуму функции $R_{\min}(a)$; вблизи него

$$R_{\min} = \frac{4\pi}{3}\alpha a_{\text{к}}^2 - 4\pi\alpha(a - a_{\text{к}})^2. \qquad (99,2)$$

Максимуму $R_{\min}$ соответствует экспоненциально острый минимум функции распределения. Пренебрегая значительно более медленной зависимостью от a предэкспоненциального множителя, имеем

$$f_0(a) = f_0(a_{\text{к}}) \exp\left\{\frac{4\pi\alpha}{T}(a - a_{\text{к}})^2\right\}, \qquad (99,3)$$

где [1])

$$f_0(a_{\text{к}}) = \text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{4\pi\alpha a_{\text{к}}^2}{3T}\right\}.$$

Согласно сказанному выше, значение $a = a_{\text{к}}$ отвечает границе, за которой начинается образование массивных количеств новой фазы. Точнее, надо было бы говорить не о граничной точке $a = a_{\text{к}}$, а о целой критической области значений a вокруг

---

[1]) Предэкспоненциальный множитель в $f_0(a_{\text{к}})$ не может быть выражен через одни только макроскопические характеристики фаз. Для качественной оценки можно считать, что этот множитель пропорционален плотности N_1 числа частиц в основной фазе (фаза 1) и производной $d\mathcal{N}/da$, где $\mathcal{N}$—число частиц в зародыше новой фазы (фаза 2). Положив $N_1 \sim 1/v_1$, $\mathcal{N} \sim a_{\text{к}}^3/v_2$ (где v_1 и v_2—объемы, приходящиеся на одну молекулу в каждой из фаз), получим оценку $\text{const} \sim a_{\text{к}}^2/v_1 v_2$.

этой точки с шириной $\delta a \sim (T/4\pi\alpha)^{1/2}$. Флуктуационое развитие зародышей в этой области размеров может еще с заметной вероятностью перебросить их обратно в докритическую область; зародыши же, прошедшие через критическую область, будут уже неудержимо развиваться в новую фазу.

Поскольку термодинамическая теория ограничена лишь стадией до фактического фазового перехода, она не может дать ответ на вопросы о ходе этого процесса, в том числе о его скорости. Здесь требуется кинетическое рассмотрение эволюции зародышей, приводящей в конце концов к их выпадению в новую фазу [1]).

Обозначим искомую «кинетическую» функцию распределения зародышей по их размерам через $f(t, a)$. «Элементарным актом», меняющим размеры зародыша, является присоединение к нему или, наоборот, потеря одной молекулы; это изменение следует считать малым, поскольку сами зародыши в излагаемой теории являются макроскопическими образованиями. Это обстоятельство позволяет описывать рост зародышей кинетическим уравнением типа уравнения Фоккера—Планка:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial s}{\partial a}, \tag{99,4}$$

где s — плотность потока в «пространстве размеров», имеющая вид

$$s = -B\frac{\partial f}{\partial a} + Af. \tag{99,5}$$

Величина B играет роль «коэффициента диффузии зародышей по размерам». Коэффициент же A связан с B соотношением, следующим из условия обращения s в нуль для равновесного распределения. Взяв последнее в виде (99,1) и пренебрегая медленным изменением предэкспоненциального множителя, находим

$$A = -\frac{B}{T}R'_{\min}(a). \tag{99,6}$$

Найдем стационарное решение кинетического уравнения, отвечающее непрерывно происходящему процессу фазового перехода. В таком решении $s = \text{const}$; это постоянное значение потока (направленного в сторону увеличения размеров) как раз дает число зародышей, проходящих (в 1 с в 1 см^3 среды) через критическую область, т. е. определяет скорость процесса.

Перепишем выражение потока (99,5) выразив его (с учетом (99,6)) через отношение f/f_0 вместо самой функции f. Тогда ус-

[1]) Излагаемая ниже теория принадлежит *Я. Б. Зельдовичу* (1942).

ловие постоянства потока примет вид

$$-Bf_0\frac{\partial}{\partial a}\frac{f}{f_0}=s. \qquad (99,7)$$

Отсюда

$$\frac{f}{f_0}=-s\int\frac{da}{Bf_0}+\text{const}.$$

Постоянные s и const определяются из граничных условий при малых и больших a. Вероятность флуктуаций быстро возрастает с уменьшением размеров; поэтому зародыши малых размеров возникают с большой вероятностью. Запас таких зародышей можно считать пополняющимся настолько быстро, что их число продолжает оставаться равновесным, несмотря на постоянный отвод потоком s. Эта ситуация выражается граничным условием $f/f_0\to 1$ при $a\to 0$. Граничное же условие при больших a можно установить, заметив, что в надкритической области функция f_0, определенная по формуле (99,1) (в действительности здесь неприменимой), неограниченно возрастает; реальная же функция распределения $f(a)$ остается, разумеется, конечной. Эта ситуация выражается условием $f/f_0=0$, поставленным где-либо в надкритической области; где именно — не имеет значения (см. ниже), мы условно отнесем его к $a\to\infty$ [1]).

Решение, удовлетворяющее обоим поставленным условиям, есть

$$\frac{f}{f_0}=s\int\limits_a^\infty\frac{da}{Bf_0}, \qquad (99,8)$$

причем постоянная s определяется равенством

$$\frac{1}{s}=\int\limits_0^\infty\frac{da}{Bf_0}. \qquad (99,9)$$

Подынтегральная функция имеет резкий максимум при $a=a_к$. Воспользовавшись вблизи этой точки выражением (99,3), можно распространить интегрирование по $a-a_к$ в (99,9) от $-\infty$ до ∞ вне зависимости от того, где именно (вне критической области) выбран верхний предел интегралов в (99,8—9), т. е. где именно поставлено граничное условие. В результате получим

$$s=2\sqrt{\frac{\alpha}{T}}\,B(a_к)\,f_0(a_к). \qquad (99,10)$$

[1]) Аналогичные рассуждения использовались уже при решении другой задачи в § 24.

Эта формула выражает число «жизнеспособных» (прошедших критическую область) зародышей, образующихся в стационарных условиях в 1 с в 1 см^3 метастабильной фазы, через равновесное число критических зародышей, определяемое термодинамической теорией.

Для самой функции распределения $f(a)$ формула (99,8) в подкритической области дает просто $f(a) \approx f_0(a)$. В надкритической же области из (99,8) можно видеть лишь, что $f \ll f_0$ в соответствии с поставленным граничным условием. Из физической картины процесса очевидно, что в этой области функция распределения постоянна: попав сюда, зародыш монотонно увеличивается, практически никогда не возвращаясь назад. Соответственно этому, в выражении потока (99,5) здесь можно пренебречь членом с производной $\partial f/\partial a$, т. е. написать $s = Af$. По смыслу потока s, коэффициент A играет при этом роль скорости в пространстве размеров da/dt. Но рост надкритического зародыша происходит по макроскопическим уравнениям, использование которых позволяет определить производную da/dt независимым образом:

$$A = \left(\frac{da}{dt}\right)_{\text{макро}}, \tag{99,11}$$

где индекс указывает результат такого вычисления [1]).

Согласно (99,6) находим затем

$$B(a) = -\frac{T}{R'_{\min}(a)}\left(\frac{da}{dt}\right)_{\text{макро}} = \frac{T}{8\pi\alpha(a-a_{\text{к}})}\left(\frac{da}{dt}\right)_{\text{макро}}. \tag{99,12}$$

Строго говоря, вычисленная таким образом функция $B(a)$ относится к области $a > a_{\text{к}}$, между тем как нас интересует (для подстановки в (99,10)) значение $B(a_{\text{к}})$. Но поскольку в точке $a = a_{\text{к}}$ функция $B(a)$ никакой особенности не имеет, можно применить ее и в этой точке. Отметим в этой связи, что при $a \to a_{\text{к}}$ производная $(da/dt)_{\text{макро}}$ обращается в нуль (зародыш находится в равновесии, хотя и неустойчивом); деление же ее на $a - a_{\text{к}}$ приводит к конечному значению.

Формула (99,12) дает в принципе возможность вычислить коэффициент $B(a_{\text{к}})$, а тем самым и скорость образования зародышей, не прибегая к микроскопическому рассмотрению. Так,

[1]) Может возникнуть вопрос о соответствии формулы (99,11) с «микроскопическим» определением (21,4), согласно которому роль скорости $\sum \delta a/\delta t$ (сумма по элементарным актам роста) играет не сама величина A, а сумма $\tilde{A} = A + B'(a)$. Но производная $B'(a)$ мала (вне критической области) по сравнению со значением (99,6), содержащим большой множитель $R'_{\min}/T$, и должна быть опущена. Величинами такого порядка было уже пренебрежено, когда при выводе (99,6) предэкспоненциальный множитель в (99,1) рассматривался как постоянный.

для процесса кипения надо рассмотреть, с помощью гидродинамических уравнений, рост пузыря пара в жидкости; для процесса выпадения растворенного вещества из пересыщенного раствора надо рассмотреть рост выпавшего зерна путем диффузионного подвода к нему вещества из окружающего раствора.

Задача

Определить «коэффициент диффузии по размерам» для выпадения вещества из пересыщенного (но все еще слабого) раствора; зародыши предполагаются сферическими.

Решение. Напомним термодинамические формулы. Критический радиус зародыша при его выпадении из пересыщенного раствора

$$a_{\text{к}}=\frac{2\alpha v'}{\mu'-\mu_0'}$$

(см. V, § 162, задача 2), где в данном случае μ_0' и v' — химический потенциал и молекулярный объем вещества зародыша, а μ' — химический потенциал растворенного вещества в растворе; последний дается формулой $\mu'=T\ln c+ +\psi(P,T)$, где c — концентрация. Введя концентрацию $c_{0\infty}$ насыщенного раствора над плоской поверхностью растворяемого вещества согласно $T\ln c_{0\infty}+ +\psi=\mu_0'$, имеем

$$\mu'-\mu_0'=T\ln\frac{c}{c_{0\infty}}\approx\frac{T(c-c_{0\infty})}{c_{0\infty}};$$

последнее равенство относится к слабым растворам. Таким образом, критический радиус

$$a_{\text{к}}=\frac{2\alpha v' c_{0\infty}}{T(c-c_{0\infty})}. \tag{1}$$

Формула же

$$c_{0a}=c_{0\infty}\left(1+\frac{2\alpha v'}{Ta}\right)=c_{0\infty}+\frac{a_{\text{к}}}{a}(c-c_{0\infty}), \tag{2}$$

определяет концентрацию c_{0a} насыщенного раствора над сферической (радиуса a) поверхностью растворяемого вещества.

Подвод вещества к растущему надкритическому зародышу осуществляется диффузией из окружающего раствора. В стационарном режиме сферически-симметричное распределение концентрации $c(r)$ вокруг зародыша радиуса a определяется решением диффузионного уравнения

$$D\Delta c(r)=D\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}rc(r)=\frac{\partial c(r)}{\partial t}=0$$

с граничными условиями $c(\infty)=c$ (заданное значение концентрации пересыщенного раствора) и $c(a)=c_{0a}$. Отсюда

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

и диффузионный поток по направлению к зародышу:

$$I=4\pi r^2D\frac{dc}{dr}=4\pi Da(c-c_{0a})=4\pi D(c-c_{0\infty})(a-a_{\text{к}});$$

в последнем равенстве использована формула (2).

Если концентрация определена как число растворенных молекул в единице объема, то I есть число молекул, осаждающихся в 1 с на поверхности зародыша. Тогда

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

и, согласно (99,12),

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

§ 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[1]).

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

---

[1]) Излагаемая теория принадлежит *И. М. Лифшицу* и *В. В. Слезову* (1958).