

## К теории фазовых переходов первого рода многих переменных

© М.П. Фатеев

Институт теоретической физики Национального научного центра „Харьковский физико-технический институт“, 61108 Харьков, Украина

(Поступила в Редакцию 30 июля 2001 г.  
В окончательной редакции 13 декабря 2001 г.)

Рассмотрена многомерная теория фазовых переходов первого рода вблизи одномерной седловой точки. Предложены преобразования переменных описывающем зародыши новой фазы, позволяющие добиться их полного разделения в уравнении Фоккера–Планка, и тем самым свести задачу к одномерной. Найдена функция распределения и скорость нуклеации, как для стационарной, так и нестационарной стадии зарождения. В качестве иллюстрации рассмотрена задача вскипания летучей жидкости, когда имеются два параметра, характеризующих зародыши новой фазы.

Изучение кинетики образования новой фазы [1–3] привело к созданию общего метода описания кинетики фазового перехода первого рода, в котором рост макроскопического зародыша стабильной фазы рассматривается как процесс диффузии по оси размеров зародыша. Определение скорости зарождения при этом обычно сводится к решению одномерного уравнения Фоккера–Планка ( $\Phi$ – $\Pi$ ) для функции распределения зародышей новой фазы по размерам и решению макроскопической задачи роста закритического зародыша без учета флуктуаций.

В случае, когда состояние зародыша новой фазы характеризуется несколькими переменными, рассмотрение кинетики образования стабильной фазы значительно усложняется. Примерами таких переходов является кавитация [4], нуклеация в многокомпонентных системах [5], химическая кинетика и т.д. В этом случае диффузия происходит в поле „многомерного потенциального“ рельефа свободной энергии, характеризующей работу образования зародыша новой фазы. Потенциальный рельеф в пространстве размеров представляет собой потенциальный барьер, отделяющий гетерофазную область от двухфазной. Наиболее выгодным участком для преодоления активационного барьера естественно оказывается окрестность седловой точки. Следовательно, для нахождения скорости зарождения можно ограничиться решением многомерного уравнения  $\Phi$ – $\Pi$ , линеаризованного вблизи седловой точки [6–8].

Обычно переменные в уравнении, описывающем зародыши новой фазы выбираются так, чтобы они отличались в равновесном распределении зародышей. Это позволяет упростить кинетическое уравнение и определить, какие из переменных являются устойчивыми, а какие — неустойчивыми. Однако при этом матрица диффузионных коэффициентов не является диагональной матрицей, что не позволяет добиться полного разделения переменных в уравнении  $\Phi$ – $\Pi$ , описывающем кинетику зарождения.

В работе [6] изучалось броуновское движение пузырьков пара в многомерном пространстве их параметров при зависящем от времени внешнем давлении. Автор [6] впервые указал на принципиальную возможность пол-

ного разделения переменных в уравнении  $\Phi$ – $\Pi$  и тем самым сведения многомерной теории фазовых переходов первого рода к одномерной. Однако явный вид преобразований в [6] не приведен. Именно это обстоятельство не позволило определить в инвариантном виде выражение для скорости многомерного зарождения. Отметим, что рассмотренный подход [8] ограничен случаем квазистационарного режима и не дает возможности изучения релаксации к стационарному распределению [9].

В работе [7] для описания кинетики нуклеации в многокомпонентных системах предложен последовательный метод полного разделения переменных в уравнении  $\Phi$ – $\Pi$ . При этом сначала выполняется приведение свободной энергии околокритического зародыша к диагональному виду с помощью линейного преобразования поворота в конфигурационном пространстве с последующим преобразованием типа „Лоренца“, которое не меняет вида свободной энергии и одновременно диагонализует матрицу диффузионных коэффициентов. Преобразование „Лоренца“ в этом подходе возникает в силу псевдоэвклидовой метрики квадратичной формы свободной энергии вблизи седловой точки. Однако преимущество данного метода существенно обесценивается вследствие неинвариантного характера получаемых решений и трудоемкости нахождения стационарного потока в инвариантном виде, особенно для размерности конфигурационного пространства больше трех. Повидимому, это связано с не совсем удачным выбором преобразования координат в [7], которое приводит к разделению переменных в кинетическом уравнении  $\Phi$ – $\Pi$ .

Многомерная кинетическая теория фазовых переходов первого рода в наиболее общем виде изучалась также в работе [8]. Проведенное в [8] исследование касалось, однако, лишь получения стационарного токового состояния уравнения  $\Phi$ – $\Pi$ , описывающего кинетику динамической системы находящейся в контакте с термостатом. Вследствие этого матрица „диффузионных коэффициентов“ не являлась симметричной (соотношения Онзагера в этом случае не применимы) и не могла быть приведена к диагональному виду. Следовательно, метод решения, предложенный в [8], не позволяет рассмотреть всю кин-

тику фазового перехода и обосновать само установление финального стационарного токового состояния.

В настоящей работе рассмотрен общий метод нахождения решений многомерного уравнения Ф–П, описывающего кинетику фазовых переходов первого рода для „чисто-диссипативных систем“. Вследствие принципа взаимности Онзагера матрица диффузионных коэффициентов является положительно определенной симметричной матрицей и может быть приведена с помощью аффинных преобразований вращения и растяжения к единичной матрице. При этом переменные в уравнении Ф–П полностью разделяются, и многомерная теория фазовых переходов сводится к одномерной. Достоинством предлагаемого подхода является инвариантность получаемых с его помощью решений и простота его реализации.

### 1. Нахождение вероятности нуклеации

В окрестности перевала многомерное уравнение кинетики нуклеации можно записать в виде уравнения непрерывности потока  $J_i$  аналогично предложенному для одномерного случая Зельдовичем [1] и Крамерсом [3]

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x_i}, \quad (1)$$

$$J_i = -D_{ij} \left( T \frac{\partial P}{\partial x_j} + \frac{\partial V}{\partial x_j} P \right). \quad (2)$$

Здесь  $P = P(x, t)$  — плотность распределения зародышей в конфигурационном пространстве безразмерных параметров  $\{x_i\}$ ,  $D_{ij}$  — тензор диффузионных коэффициентов,  $V = V_c + \sum_{ij} V_{ij} \Delta x_i \Delta x_j$  — свободная энергия зародыша новой фазы вблизи седловой точки  $(x_i)_c = 1$ ,  $\Delta x_i$  — отклонение параметра  $x_i$  от точки  $(x_i)_c$ ,  $T$  — температура, выраженная в энергетических единицах. Равенство нулю первых производных  $\partial V / \partial x_i$  дают условия механического равновесия критического зародыша и нулевой скорости его роста. Квазиравновесная функция распределения уравнения (1) имеет гиббсовский вид

$$F_0 = Z \exp \left( -\frac{V}{T} \right), \quad (3)$$

где  $Z$  — некоторая нормировочная постоянная. Приводя выражение свободной энергии (безразмерная работа образования критического зародыша) к диагональному виду, получим

$$V = V_c - a_0 z_0^2 + \sum_{i \neq 0} a_i z_i^2, \quad (4)$$

$$a_i, a_0 > 0.$$

Из (4) следует, что барьер в окрестности точки лабильного равновесия системы аппроксимируется гипер-

поверхностью типа многомерного седла. Преодоление зародышами активационного барьера в процессе фазового перехода означает переход зародышей из гетерогенной (докритической) области  $z_0 \leq -1$  в двухфазную (забарьерную) область  $z_0 \geq 1$ .

Для того чтобы разделить переменные в уравнении (1), выполним вначале преобразование координат, приводящее матрицу диффузионных коэффициентов  $D_{ij}$  к матрице, пропорциональной единичной матрице  $E_{nm}$ ,

$$x_i = A_{ij} y_j, \quad (5)$$

$$D'_{nm} = E_{nm} = D_{ij} \frac{\partial y_n}{\partial x_i} \frac{\partial y_m}{\partial x_j}. \quad (6)$$

Это преобразование всегда можно сделать в силу симметричности и положительной определенности матрицы  $\hat{D}$  (например, выбирая  $\hat{A} = \sqrt{\hat{D}}$ ). Далее путем вращения, задаваемого унитарной матрицей  $\hat{U}$ , приведем квадратичную форму свободной энергии к диагональному виду

$$y_i = U_{ij} z_j, \quad (7)$$

$$V - V_c = \sum_{i,j} V_{ij} x_i x_j = \sum_{i,j} \tilde{V}_{ij} z_i z_j$$

$$= -\lambda_0 z_0^2 + \sum_{i \neq 0} \lambda_i z_i^2. \quad (8)$$

Собственные числа,  $\lambda_i$ , являются инвариантными величинами и определяются из условия

$$\det(\hat{V} - \lambda \hat{D}^{-1}) = 0. \quad (9)$$

Уравнение для функции распределения в системе координат  $(z_i)$  принимает вид уравнения Ф–П, в котором переменные полностью разделяются,

$$\frac{\partial P(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z_0} \left( -2P \lambda_0 z_0 + T \frac{\partial P}{\partial z_0} \right)$$

$$+ \sum_{i \neq 0} \frac{\partial}{\partial z_i} \left( 2P \lambda_i z_i + T \frac{\partial P}{\partial z_i} \right). \quad (10)$$

Тогда решение (10) следует искать в виде

$$P(z_0, \{z_i\}; t) = F_0(z_0, \{z_i\}) f(z_0, t) / f_0(z_0), \quad (11)$$

$$f_0(z_0) \approx \exp(\lambda_0 z_0^2 / T), \quad (12)$$

где  $f_0(z_0)$  — „квазиравновесная“ функция распределения [1,2] по переменной  $z_0$ , а функция  $f(z_0, t)$  — удовлетворяет одномерному уравнению Ф–П

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z_0} \left( -2f \lambda_0 z_0 + T \frac{\partial f}{\partial z_0} \right). \quad (13)$$

Граничные условия к уравнению (13) задаются следующим образом. Поскольку переменная  $z_0$  играет роль

неустойчивой переменной в равновесном распределении  $f_0$ , по этой переменной следует задавать граничные условия порогового типа [7]

$$\Psi(z_0, t) = f(z_0, t)/f_0(z_0) \approx 1, \quad z_0 \leq -1,$$

$$\Psi(z_0, t) = f(z_0, t)/f_0(z_0) \approx 0, \quad z_0 \geq 1. \quad (14)$$

Естественно, при замене условий  $z_0 \leq -1$  и  $z_0 \geq 1$  на  $z_0 \rightarrow -\infty$  и  $z_0 \rightarrow \infty$  приближенные равенства (14) заменяются на строгие.

Стационарное решение уравнения (13) с учетом (14), согласно Зельдовичу [1] (см. также [2]), имеет вид

$$\Psi_{st}(z_0) = \frac{j_0}{T} \int_{z_0}^{\infty} dy \exp\left(\frac{-\lambda_0 y^2}{T}\right),$$

$$j_0 = \sqrt{\frac{T\lambda_0}{\pi}}. \quad (15)$$

По аналогии с (1) введем некоторый вспомогательный поток  $J'_n$  в конфигурационном пространстве  $\{z_i\}$ , который находится из стационарного решения уравнения (10),

$$J'_n(z) = j_0 Z \exp\left(-\frac{V_c + \sum_{i \neq 0} \lambda_i z_i^2}{T}\right) \delta_{n0}. \quad (16)$$

Чтобы найти полный поток зародышей через поверхность „водослива“  $z_0(x) = 0$  потенциального рельефа  $V(x)$ , определим закон преобразования потока при аффинных преобразованиях (5) и (7). Из определения потока (1) имеем

$$J'_n(z) = J_i(x) \frac{\partial z_n}{\partial x_i}. \quad (17)$$

Учтем теперь, что при замене координат интегрирование по произвольной гиперповерхности, задаваемой уравнением  $G(x_0, \dots, x_N) = 0$ , преобразуется по закону

$$\int \dots \frac{\partial G}{\partial x_i} \delta(G(x_0, \dots, x_N)) dx_0 \dots dx_N = \int \dots \frac{\partial z_j}{\partial x_i} \frac{\partial G}{\partial z_j} \times \delta[G(x_0(z), \dots, x_N(z))] \left\| \frac{\partial x_i}{\partial z_j} \right\| dz_0 \dots dz_N,$$

где  $\delta(x)$  — обозначает дельта-функцию,  $\|\partial z_j / \partial x_i\|$  — якобиан преобразования при переходе от переменных  $\{x_i\}$  к переменным  $\{z_j\}$ . Следовательно, инвариантный поток зародышей в системе координат  $\{z_j\}$  дается выражением

$$\tilde{J}_n(z) = J'_n(z) \|\partial x_i / \partial z_j\|. \quad (18)$$

Аналогично функция распределения по размерам преобразуется по закону

$$\tilde{P}(z) = P(x) \|\partial x_i / \partial z_j\|. \quad (19)$$

Для определения полной скорости зарождения  $I$  нам остается лишь проинтегрировать (18) по гиперповерхности  $z_0 = 0$ . С учетом якобиана преобразования  $\|\partial x_i / \partial z_j\|$  имеем

$$I = j_0 Z \sqrt{(\pi T)^N \frac{\det(\hat{D})}{\lambda_1 \dots \lambda_N}} \exp\left(-\frac{V_c}{T}\right)$$

$$= Z \frac{\lambda_0}{\pi} \sqrt{\frac{(\pi T)^{N+1}}{|\det \hat{V}|}} \exp\left(-\frac{V_c}{T}\right). \quad (20)$$

Поток  $I$  определяет скорость фазового перехода — частоту возникновения закритических зародышей. Время установления этого потока характеризуется некоторым временем инкубации  $\tau_n$ , которое может быть найдено путем решения нестационарного уравнения для функции распределения (13) по неустойчивой переменной.

## 2. Нестационарная стадия зарождения

Для оценки периода нестационарности процесса зарождения центров новой фазы дополним уравнение (13) начальным условием

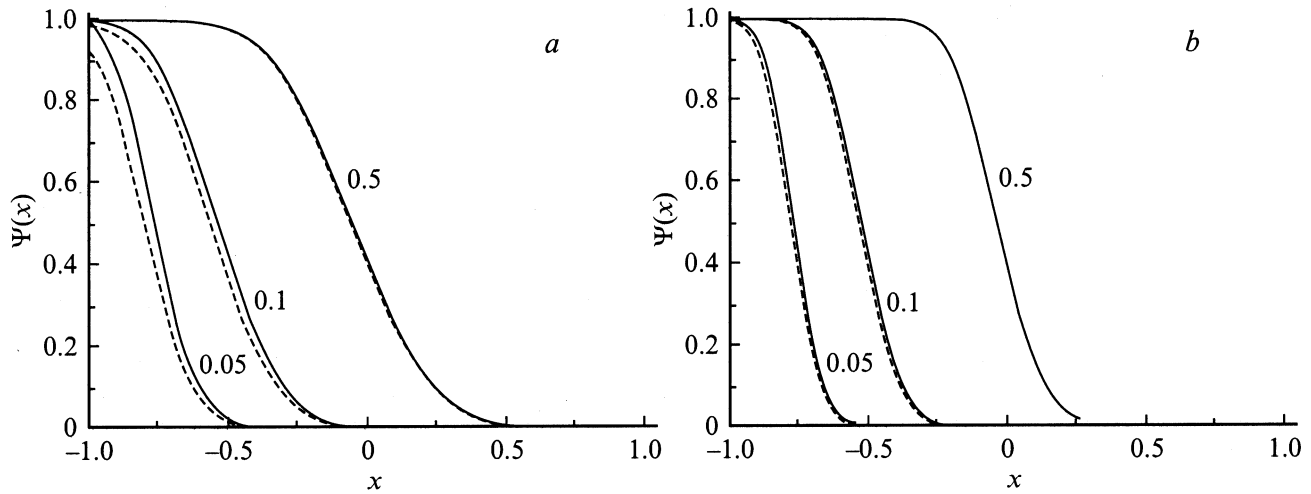
$$f(z_0 > -1, 0)/f(z_0) = 0,$$

означающим отсутствие зародышей новой фазы в начальный момент времени. При такой постановке задачи в ней фигурирует единственный параметр,  $\beta_0 = \lambda_0/T$ , в зависимости от которого и следует представить решение. По порядку величины он равен отношению  $\beta_0 = \Delta\Phi/T \gg 1$ , где  $\Delta\Phi$  — работа образования зародыша критического размера. Приближенное решение уравнения (13) с граничными (14) и нулевыми начальными условиями имеет вид

$$\Psi(x, t) = \Psi_{st} \left( \frac{x + w(t)}{\sqrt{1 - w^2(t)}} \right), \quad (21)$$

где функция  $w(t) = \exp(-2\beta_0 t)$  описывает положение „фронта“ зарождения, за которым отсутствуют зародыши новой фазы. На рисунке приведена функция  $\Psi(x, t)$  при двух характерных значениях параметра  $\beta_0$ , полученная как численным решением задачи, так и с помощью решения (21). Из рисунка видно хорошее согласие (21) с численным решением почти для всех времен релаксации при  $\beta_0 \geq 10$ . С помощью автомодельного решения (21) легко оценить время нестационарности, по истечении которого функция  $\Psi(x, t)$  отличается от стационарной не более чем на 1%. В результате имеем

$$\tau_n \approx \frac{\ln(10^4 \cdot \beta_0)}{4\beta_0}. \quad (22)$$



Функция  $\Psi(x, t)$  при  $\beta_0 = 10$  (a) и  $30$  (b) для различных времен релаксации:  $t = 0.05\tau_n, 0.1\tau_n, 0.5\tau_n$ . Штриховые кривые соответствуют аналитическому решению (23), сплошные — результатам численного решения задачи.

Наконец из (13) и (21) имеем общее решение многомерной задачи

$$P(z_0, \{z_i\}; t) = F_0(z_0, \{z_i\}) \Psi_{st} \left( \frac{z_0 + w(t)}{\sqrt{1 - w^2(t)}} \right), \quad (23)$$

описывающее установление финального, стационарного режима фазового перехода во всей околос критической области.

### 3. Вскипание летучей жидкости

В качестве примера рассмотрим фазовый переход в системе умеренно перегретой или растянутой летучей жидкости. Роль метастабильной фазы в этом случае играет перегретая или растянутая жидкость, а роль зародышевой стабильной фазы — пузырьки пара, описываемые двумя макроскопическими переменными; давлением,  $p$  и объемом  $v$ . Отметим, что отличие давления  $p$  от давления насыщенного пара в пузырьке данной кривизны (т.е. отсутствие термодинамического равновесия) и обуславливает появление второй переменной пузырька,  $p$ .

Тогда процесс вскипания летучей жидкости можно рассматривать как процесс диффузии зародышевого пузырька с паром в пространстве двух измерений. Следуя работам [4,7], имеем

$$x_1 = (v - v_c)/v_c, \quad x_2 = (p - p_c)/p_c, \quad (24)$$

$$V_c = 4\pi R_c^2 \sigma / 3, \quad R_c = 2\sigma / (p_c - P), \quad (25)$$

$$p_c = p_\infty \exp(-2\sigma / \rho_l T R_c), \quad Z = \rho_l^2 v_c \left( \frac{p_c v_c}{2\pi T} \right)^{1/2}, \quad (26)$$

где  $\sigma, P$  и  $\rho_l$  — поверхностное натяжение, давление и плотность жидкости;  $R$  и  $v$  — радиус и объем пузырька

с паром;  $p$  — давление пара в пузырьке;  $p_\infty$  — давление насыщенного пара над плоской поверхностью;  $T$  — температура пара, выраженная в энергетических единицах. Температура  $T$  считается постоянной в процессе нуклеации.

Свободная энергия сферического пузырька объемом  $v$  с давлением  $p$  вблизи критической точки может быть представлена в виде

$$V(x_1, x_2) = V_c - a_1 x_1^2 + a_2 x_2^2, \quad (27)$$

$$a_1 = \sigma S_c / 9, \quad a_2 = \rho_v^c v_c / 2.$$

Здесь  $S_c$  — площадь поверхности критического пузырька;  $\rho_v^c$  и  $v_c$  — критическая плотность пара и объем критического пузырька. Из (27) видно, что точка  $v_c, p_c$  лабильного равновесия системы всегда является гиперболической точкой поверхности. Далее, согласно [4], для матрицы диффузии  $\hat{D}$  в точке перевала имеем

$$\hat{D} = D \cdot \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 + 1/\omega \end{pmatrix}, \quad (28)$$

$$\omega = p_c R_c / \alpha v_t \eta, \quad D = \frac{3}{4v_c \eta},$$

где  $\eta$  — вязкость жидкости,  $\alpha$  и  $v_t$  — коэффициент конденсации и средняя тепловая скорость молекул пара. В выражении (28) пренебрегается вкладом инерционного члена, что является справедливым при условии [4]

$$\rho_l m \sigma R_c / 8\eta^2 \ll 1,$$

где  $m$  — масса молекулы жидкости.

Тогда для вероятности нуклеации с помощью приведенных выше формул (15), (20) получим

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{Z\lambda_0}{\pi} \sqrt{\frac{\pi^2 T^2}{a_1 a_2}} \exp(-V_c/T) \\
 &= 2\lambda_0 \rho_l^2 R_c^2 \left(\frac{T}{\sigma}\right)^{1/2} \exp(-4\pi R_c^2/3T) \\
 &= \rho_l^2 R_c \frac{3\alpha v_l}{8} \left(\frac{T}{\sigma}\right) \left\{ [(1-\chi+\omega)^2 + 4\chi]^{1/2} - 1 + \chi - \omega \right\} \\
 &\quad \times \exp(-4\pi R_c^2/3T), \\
 \chi &= 2\sigma/3\alpha v_l \eta, \tag{29}
 \end{aligned}$$

где безразмерные параметры  $\omega$  и  $\chi$  введены в [4] для исследования различных предельных случаев задачи. Выражение (29) представляет собой искомую вероятность образования критического пузырька с паром в единице объема за единицу времени. Аналогичное соотношение получено в работе [4] с помощью детального анализа потенциального рельефа свободной энергии вблизи точки перевала. Как несложно показать, выражение работы [4] можно упростить и привести к инвариантному виду (29).

Таким образом, в настоящей работе всесторонне исследована стадия зарождения при многомерном фазовом переходе первого рода. Найдены функция распределения зародышей по размерам и скорость зарождения. Приведение задачи к каноническому виду позволило рассмотреть как стационарную, так и нестационарную стадию зарождения и оценить время установления стационарного режима. Предложенный подход дал возможность в инвариантном виде получить основные характеристики фазового перехода первого рода, выраженные через исходные параметры задачи. В стационарном случае найденный поток совпадает с результатом работы [8].

Отметим, что в нашем подходе не использовали явный вид выражения для свободной энергии и кинетических коэффициентов. Поэтому полученные результаты имеют общий характер и могут быть использованы для любых многокомпонентных систем, для которых свободная энергия имеет одномерную седловую особенность.

## Список литературы

- [1] Я.Б. Зельдович. *ЖЭТФ* **12**, 11-12, 525 (1942).
- [2] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. *Физическая кинетика*. Наука, М. (1979).
- [3] H. Kramers. *Physica* **7**, 284 (1940).
- [4] Б.В. Дерягин, А.В. Прохоров, Н.Н. Туницкий. *ЖЭТФ* **73**, 5, 1831 (1977).
- [5] H. Reiss. *J. Chem. Phys.* **18**, 6, 840 (1950).
- [6] В.А. Шнейдман. *ЖЭТФ* **91**, 2, 520 (1986).
- [7] Ф.М. Куни, А.А. Мелихов. *ТМФ* **81**, 2, 247 (1989).
- [8] J.S. Langer. *Ann. Phys.* **54**, 258 (1969).
- [9] L. Granasy, P.F. James. *J. Chem. Phys.* **111**, 2, 737 (1999).