01

Распределение закритических зародышей в кинетике нуклеации

© В. Курасов

Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: Victor_Kurasov@yahoo.com

Поступило в Редакцию 8 мая 2014 г.

Проведен анализ системы уравнений кинетики конденсации в многокомпонентной системе, который показал несущественность большого числа членов стандартного кинетического уравнения Зельдовича–Френкеля. Путем использования аппарата функций Грина удалось построить практически точное решение кинетического уравнения в закритической области.

В глобальном протекании фазового перехода первого рода [1] велика роль существенно закритических зародышей новой фазы [2], [3]. Именно зародыши, растущие уже регулярно, являются основными потребителями метастабильной фазы. Важное значение имеет рассмотрение флуктуационного уширения спектра размеров частиц новой фазы. Результаты работы [4], посвященной данному эффекту, были использованы во многих задачах, связанных с кинетикой фазового превращения [5–8]. Следует отметить, что в однокомпонентном изотермическом случае флуктуационное уширение важно на финальной стадии процесса. В то же время при многокомпонентной нуклеации уже при преодолении активационного барьера нуклеации следует учитывать уширение спектра размеров по интенсивной переменной — концентрации раствора в зародыше. В этой связи целесообразно изучить спектр размеров зародышей во всей закритической области в многокомпонентном случае. Ранее данная задача решалась в работе [10], где решение оказалось построенным путем долгого и весьма приближенного суммирования рядов. В [10] рассматривалась неизотермическая нуклеация, здесь изложение ведется для многокомпонентной нуклеации, которая в математическом смысле даже шире неизотермической. Роль интенсивной переменной „температура“ играет здесь интенсивная переменная „концентрация“. Решение окажется представленным в виде элегантной формулы, и его построение достаточно быстро и несложно.

Эволюционное уравнение Зельдовича–Фольмера–Френкеля [1] может быть записано в следующем виде

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\sum_a \frac{\partial n K_{\xi_a}}{\partial \xi_a} - \frac{\partial n K_\kappa}{\partial \kappa} + \sum_a \sum_b \frac{\partial^2 n K_{\xi_a \xi_b}}{\partial \xi_a \partial \xi_b} + \sum_a \frac{\partial^2 n K_{\kappa \xi_a}}{\partial \xi_a \partial \kappa} + \frac{\partial^2 n K_{\kappa\kappa}}{\partial \kappa^2}, \tag{1}$$

где

$$K_{\xi_a} = \sum_i \delta_i \xi_a (W_i^+ - W_i^-), \quad K_\kappa = \sum_i \delta_i \kappa (W_i^+ - W_i^-),$$

$$K_{\xi_a \xi_b} = \frac{1}{2} \sum_i \delta_i \xi_a \delta_i \xi_b (W_i^+ + W_i^-), \tag{2}$$

$$K_{\kappa\kappa} = \frac{1}{2} \sum_i \delta_i^2 \kappa (W_i^+ + W_i^-), \quad K_{\kappa \xi_a} = \sum_i \delta_i \xi_a \delta_i \kappa (W_i^+ + W_i^-). \tag{3}$$

Здесь n — плотность распределения числа капель, δ_i — изменения характеристик при элементарных актах присоединения и отрыва молекул, ξ_i — концентрация компонент в капле, κ — площадь поверхности капли в степени три вторых, W_i^+ —коэффициент поглощения молекул i-го компонента пара каплей, W_i^- — коэффициент отрыва молекул от капли, нижние индексы a, b, i отмечают номер компонента в капле.

Принимая во внимание $\delta_i \xi_a = \partial \xi_a / \partial v_i$, $\delta_i \kappa = \partial_\kappa / \partial v_i$ приходим к

$$K_{\xi_a} = \sum_b \frac{\partial \xi_a}{\partial v_b} (W_b^+ - W_b^-) = \frac{\partial \xi_a}{\partial t},$$

$$K_\kappa = \sum_b \frac{\partial \kappa}{\partial v_b} (W_b^+ - W_b^-) = \frac{\partial \kappa}{\partial t}. \tag{4}$$

Можно получить оценки $\delta_a \kappa \sim v_{la}$, $\delta_a \xi \sim \kappa^{-1}$, где v_{la} — объем молекулы в жидкой фазе. Если предположим, что все W_a^+ имеют один масштаб величины ($\sim \kappa^{2/3}$), то в существенно закритической области размеров имеем следующие оценки [1]:

$$K_{\xi_a} \sim W_i^+ \frac{\xi_a - \xi_{a+}}{\kappa}, \ K_\kappa \sim W_i^+, \ K_{\xi_a \xi_b} \sim \frac{W_i^+}{\kappa^2}, \ K_{\kappa\kappa} \sim W_i^+, \ K_{\xi_a \kappa} \sim \frac{W_i^+}{\kappa}. \tag{5}$$

[1] Можно перенормировать так, что $\delta_a \kappa \sim 1$.

Существенно, что все коэффициенты, за исключением K_{ξ_a}, сохраняют степень выражения по ξ_a.

Для членов правой части (1) получим некоторые оценки

$$\left|\frac{\partial nK_{\xi_a}}{\partial\xi}\right| \sim \left|\frac{nW_i^+(\xi_a-\xi_{a+})}{\kappa\Delta\xi_a} + \frac{nW_i^+}{\kappa} + \frac{nW_i^+}{\kappa}\frac{\partial L}{\partial\xi_a}(\xi_a-\xi_{a+})\right|,$$

$$\left|\frac{\partial nK_\kappa}{\partial\kappa}\right| \sim \left|\frac{nW_i^+}{\kappa}\right|, \tag{6}$$

$$\left|\frac{\partial^2 nK_{\xi_a\xi_b}}{\partial\xi_a\partial\xi_b}\right| \leqslant \left|\frac{W_i^+}{\kappa^2}\frac{n}{\Delta\xi_a\Delta\xi_b} + \frac{nW_i^+}{(\Delta\xi_a)\kappa^2}\right|,$$

$$\left|\frac{\partial^2 nK_{\kappa\kappa}}{\partial\kappa^2}\right| \leqslant \left|\frac{nW_i^+}{\kappa^2}\right|, \quad \left|\frac{\partial^2 nK_{\kappa\xi_a}}{\partial\kappa\partial\xi_a}\right| \leqslant \left|\frac{nW_i^+}{\kappa^2\Delta\xi_a}\right|, \tag{7}$$

где $\Delta\xi_a$ является полушириной распределения по оси ξ_a, L — оператор регулярной релаксации к стационарным значениям концентрации ξ^+.

Чтобы получить последние соотношения, необходимо оценить действие оператора $\partial/\partial\kappa$ на n. В стационарных условиях можно положить интенсивность образования равной стационарной величине J. В силу регулярного роста κ получим

$$\frac{\partial n}{\partial\kappa} \sim \frac{\partial}{\partial\kappa}\left(\frac{I}{d\kappa/dt}\right) \sim \frac{J}{\kappa d\kappa/dt} \sim \frac{n}{\kappa}. \tag{8}$$

Проанализируем действие различных членов (1):

$$\frac{|\frac{\partial}{\partial\xi_a}nK_{\xi_a}|}{W_i^+n} \equiv A \sim \frac{\xi_a-\xi_{a+}}{\kappa\Delta\xi_a} + \kappa^{-1} + \frac{\xi-\xi_{a+}}{\kappa}\frac{\partial L}{\partial\xi_a}, \quad \frac{|\frac{\partial}{\partial\kappa}nK_\kappa|}{W_i^+n} \equiv B \sim \kappa^{-1}, \tag{9}$$

$$\frac{|\frac{\partial^2}{\partial\xi_a\partial\xi_b}nK_{\xi_a\xi_b}|}{W_i^+n} \equiv C \leqslant \kappa^{-2}(\Delta\xi_a)^{-1}(\Delta\xi_b)^{-1} + \kappa^{-2}(\Delta\xi_a)^{-1}, \tag{10}$$

$$\frac{|\frac{\partial^2}{\partial\kappa^2}nK_{\kappa\kappa}|}{W_i^+n} \equiv D \sim \kappa^{-2}, \quad \frac{|\frac{\partial^2}{\partial\kappa\partial\xi_a}nK_{\kappa\xi_a}|}{W_i^+n} \equiv E \sim \kappa^{-2}(\Delta\xi_a)^{-1}. \tag{11}$$

Величина $\Delta\xi$ имеет порядок полуширины распределения по оси ξ. Тогда необходимо рассматривать те ξ, для которых $\xi-\xi_+ \leqslant \Delta\xi$. В силу $\partial L/\partial\xi_a \sim 1$ и $\Delta\xi_a \leqslant 1$ последнее слагаемое первого члена можно всегда опустить.

Когда $\xi - \xi_+ \sim \Delta\xi$ (и по порядку величины не зависит от компоненты), то первый и второй члены кинетического уравнения имеют одинаковый порядок. Величина четвертого члена пренебрежима всегда.

Положим, что пятый член и первая часть третьего члена уравнения имеют одинаковый порядок. Тогда $\Delta\xi \sim 1$ (для произвольной компоненты)

$$A \sim \kappa^{-1}(\xi - \xi_+) + \kappa^{-1}, \quad B \sim \kappa^{-1}, \quad C \sim \kappa^{-2}, \quad E \sim \kappa^{-2}. \qquad (12)$$

Тогда третий и пятый члены пренебрежимы в сравнении со вторым. Когда $\Delta\xi$ уменьшается и достигает величины $\Delta\xi \sim \kappa^{-1/2}$, то $B \sim \kappa^{-1}$, $C \sim \kappa^{-1}$, $E \sim \kappa^{-3/2}$.

Теперь положим, что пятый член имеет порядок второго члена. Тогда $\Delta\xi \sim \kappa^{-1}$, что ведет к

$$B \sim \kappa^{-1}, \quad C \sim 1, \quad E \sim \kappa^{-1}. \qquad (13)$$

Когда $\Delta\xi$ становится еще меньше, последняя оценка остается справедливой. Таким образом, пятый член также пренебрежим всегда. Он пренебрежимо мал, поскольку $\Delta\xi > 1/\kappa$ при $E < B$, а когда $\Delta\xi < 1$, то E меньше первой части третьего члена.

Несущественность старших производных и возможность использования приближения Фоккера–Планка показываются аналогично. Важно заметить, что выход за рамки приближения Фоккера–Планка (учет производных порядка выше второго при замене конечных разностей производными) оказывается избыточным как в многокомпонентной нуклеации, так и в неизотермической, где существенность старших производных может быть показана лишь в тех ситуациях, в которых число молекул критического зародыша весьма невелико и, следовательно, его описание методом капиллярного приближения термодинамики вызывает большие вопросы.

Первый член ведет к сходимости спектра по интенсивной переменной. Если третий член несуществен, то $\Delta\xi$ уменьшается до тех пор, пока третий член не сравняется по величине с первым. Если функция распределения узкая и действие первого члена достаточно слабо, то диффузия ведет к размытию и увеличению полуширины распределения до тех пор, пока сжимающая сила первого члена не начнет ее компенсировать. Таким образом, первый член имеет такую же силу, что и третий. Это ведет к следующей оценке: $\Delta\xi \sim \kappa^{-1/2}$. Из последнего соотношения следует, что спектр размеров достаточно узок вдоль оси ξ. Тогда можно приближенно положить ξ равным ξ_+. Тогда из регулярных эволюционных соотношений

$$\frac{d\kappa}{dt} = \mathrm{const}(\xi_+)\kappa^{2/3}. \tag{14}$$

После интегрирования приходим к

$$\kappa \approx \mathrm{const}\, t^3. \tag{15}$$

Введем переменные $\nu_=$ и $\nu_\perp$, полученные из переменных числа молекул $\{\nu_a\}$ в зародыше поворотом на такой угол, что ось $\nu_=$ сонаправлена с осью κ. Этот угол отличается от 0 и $\pi/2$. В этих переменных элементы матрицы кинетических коэффициентов имеют те же порядки величин, что и W_i^+. Полуширина равновесного распределения по оси $\nu_\perp$ может быть оценена как $\Delta\nu_\perp \sim \nu_=^{1/2}$. Из (14) получим следующую оценку для полуширины равновесного распределения, движущегося вдоль оси κ

$$\Delta\nu_\perp \sim t^{3/2}\mathrm{const}. \tag{16}$$

Для функции Грина уравнения диффузии по $x \sim \nu_\perp$ при отсутствии регулярного роста имеем следующее выражение:

$$G(x_0, 0; x, t) \sim \frac{\exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right)}{t^{(m-1)/2}D^{(m-1)/2}}, \tag{17}$$

где D является коэффициентом диффузии ($D \sim W_a^+$), m — размерность пространства. Фронт распределения распространяется со скоростью, меньшей чем

$$\frac{d\Delta x}{dt} \sim D^{1/2}t^{1/2}. \tag{18}$$

После некоторого момента эта скорость становится меньше, чем скорость возрастания $\Delta\nu_\perp$. С течением времени увеличивается точность введенной аппроксимации и регулярной релаксацией (которая проявляется при $\nu_\perp - \nu_{\perp+} \sim \Delta\nu_\perp \sim t^{3/2}$) можно пренебречь. В то же время величина $\nu_\perp$ приближается к стационарному значению $\nu_{\perp+}$. Функция распределения после некоторого κ может быть представлена в виде $n(\nu_=, \nu_\perp) = n_{\nu=}(\nu_=)n_{\nu\perp}(\nu_\perp)$. Функция $n_{\nu\perp}(\nu_\perp)$ управляется уравнением диффузии

$$\frac{\partial n_{\nu\perp}}{\partial t} = \sum_a D_a \frac{\partial^2 n_{\nu\perp}}{\partial \nu_{\perp a}^2}, \tag{19}$$

где D_a — соответствующие коэффициенты диффузии по базису $\nu_{\perp a}$ в гиперплоскости $\nu_\perp$. Решение этого уравнения напоминает по прошествии некоторого момента (или некоторого размера κ) функцию Грина уравнения диффузии

$$G \sim \Theta(t)\,\frac{\exp\left(-\frac{\sum_a (\nu_{\perp a}-\nu_{\perp a+})^2}{4D_a t}\right)}{t^{(m-1)/2}}. \tag{20}$$

Функция $n_{\nu=}$ получается из закона регулярного роста и при помощи (15) может быть представлена в следующем виде:

$$n_{\nu=}(\nu_=) = \frac{J_s(t_{\nu=})}{d\nu_=/dt}, \tag{21}$$

где J_s является интенсивностью образования новых закритических зародышей и $t_{\nu=}$ является моментом, в который сверхкритический зародыш данного размера появляется в существенно закритической области.

Мы получаем стационарное распределение путем решения следующего уравнения:

$$\frac{\partial n}{\partial t} \sim \frac{\partial n}{\partial \rho} \sim D\,\frac{\partial^2 n}{\partial \nu_\perp^2}, \tag{22}$$

где $\rho = \nu_=^{1/3}$. Учитывая, что $D \sim \nu_=^{2/3} = \rho^2$, получим уравнение диффузии

$$\frac{\partial n}{\partial \nu_=} \sim \mathrm{const}\,\frac{\partial^2 n}{\partial \nu_\perp^2} \tag{23}$$

с δ-образным источником при $\kappa = 0$ и $\xi = \xi_+$. Решение этого уравнения дается уже приведенной выше функцией Грина.

Обоснование формул (17), (20) и является основным результатом данной работы. В его демонстрации не было бы большого смысла, если бы статья [10] не вызывала у читателя иллюзию необходимости поиска решения путем достаточно утомительных процедур. К тому же точность полученного в упомянутой работе решения вызывает определенные вопросы. Полученное решение применимо и к общему случаю фазового превращения в многокомпонентной системе, и к неизотермической нуклеации.

Список литературы

[1] *Kashchiev D.* // Nucleation: Basic Theory with Applications. Oxford: Butter–worth Heinemann, 2000.
[2] *Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П.* // УФН. 2001. Т. 171. С. 345.
[3] *Дубровский В.Г.* Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. М.: Физматлит, 2009. 352 с.
[4] *Dubrovskii V.G.* // J. Chem. Phys. V. 131. P. 164 514.
[5] *Большаков А.Д., Дубровский В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 8. С. 10.
[6] *Корякин А.А., Сибирев Н.В., Дубровский В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 11. С. 45.
[7] *Казанский М.А., Назаренко М.В., Дубровский В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 6. С. 78.
[8] *Дубровский В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 4. С. 79.
[9] *Мелихов А.А., Курасов В.Б., Джикаев Ю.Ш., Куни Ф.М.* // ЖТФ. 1991. Т. 61. В. 1. С. 22.
[10] *Гринин А.П., Купи Ф.М., Фещенко Н.П.* // ТМФ. 1992. Т. 93. С. 138.