

Пороговый характер диффузионного роста зародышей новой фазы во внешнем периодическом поле

В.Н. Нишанов, А.А. Собянин, Э.Н. Цой

Показано, что кинетика роста зародышей новой фазы при фазовых переходах I-го рода (в объеме и на поверхности) во внешнем периодическом во времени поле носит пороговый характер, так как, начиная с некоторых значений амплитуды и частоты поля, зародыши любых размеров растворяются.

Кинетика диффузионного распада метастабильного состояния при фазовых переходах первого рода на завершающей стадии этого процесса (стадии коалесценции) характеризуется ростом во времени средних размеров зародышей \bar{R} и уменьшением их концентрации N по законам $\bar{R} \sim t^{1/n}$, $N \sim t^{-3/n}$ (см., напр., /1-3/), где значения показателя n зависят от физической размерности системы d и конкретного механизма роста зародышей. Например, для островковых пленок, осаждаемых на поверхности твердого тела из паровой фазы, показатель n может быть равен 2, 3 или 4 в зависимости от d и от того, определяется ли рост зародышей диффузией по поверхности или из паровой фазы.

Приведенная картина роста зародышей качественно меняется при воздействии на систему зародышей внешнего периодического поля (в качестве которого может выступать, например, звуковая, температурная или любая другая волна, приводящая к периодическим изменениям степени пересыщения $\Delta(t)$ подтекающего к зародышам вещества) /4,5/. Как было показано в /4,5/, внешнее воздействие приводит к тому, что начиная с некоторого момента времени t_0 , определяемого амплитудой A и частотой ω волны, рост зародышей прекращается. Дальнейшая их эволюция происходит двумя путями: зародыши полностью растворяются или выжившие зародыши попадают в режим динамического равновесия, при котором размеры их осциллируют около постоянного значения, определяемого свойствами среды и параметрами волны A и ω , а их концентрация N во времени уже не меняется.

В данном сообщении приведен качественный анализ и численные расчеты (при всех значениях n) поведения одного выжившего или нескольких одинаковых зародышей в стадии динамического равновесия в зависимости от A и ω . Показано, что эволюция зародышей в пространстве параметров A и ω носит пороговый характер, то есть имеются такие критические значения амплитуды и частоты волны, начиная с которых зародыши полностью растворяются.

Эволюция одного зародыша или нескольких одинаковых зародышей в стадии динамического равновесия описывается уравнением /1-5/:

$$\frac{du^{n-1}}{d\tau} = (n-1)v^{-1}(1-u^3 - b/u - A\sin\tau) \equiv f(u,A). \quad (1)$$

Здесь $\tau = \omega t$; $u = R/R_0$; $R_0 = (\sigma/R_c)^{1/3} (3Q/4\pi\gamma N)^{1/3}$; $\sigma = 2av/kT$; a — коэффициент поверхностного натяжения; v — молекулярный объем вещества зародыша; Q — полная начальная степень пересыщения, измеряемая в объемных долях; γ — коэффициент, учитывающий форму зародышей; $R_c = \sigma/\Delta(t_0)$; $\Delta(t_0)$ — степень пересыщения в момент времени t_0 , отвечающий прекращению процесса коалесценции /5/; $v = \omega\tau_D$; $\tau_D = R_0^{n-1}/D_n$; D_n — эффективный коэффициент диффузии (его значения для различных n см. в /3/); $b = R_c/R_0$; $A = \delta\Delta(t_0)/Q$; δ — амплитуда колебаний равновесной концентрации растворенного или осаждаемого из пара вещества. Отметим, что R_0 с точностью до коэффициента $(\sigma/R_c)^{1/3}$ совпадает с расстоянием между выжившими зародышами, а R_c — их критический размер в момент t_0 , поэтому $b \ll 1$.

Поскольку уравнение (1) неразрешимо в квадратурах, его решения будут находиться численно, но сначала проанализируем качественно возможные решения уравнения (1), а затем, заменяя $\sin \tau$ периодической ступенчатой функцией, получим (для этого последнего случая) некоторые точные результаты.

На рис. 1 в плоскостях (\dot{u}, u) и (A, u) изображены соответственно фазовый и бифуркационный портреты уравнения (1). Видно, что при малых амплитудах $A_1 < A_B = 1 - 4(b/3)^{3/4}$ и частотах $\nu \ll 1$ зерна с размерами $u > u_1^- = b/(1 - A_1)$ стремятся к значению $u_2 \approx 1$, возле которого осциллируют от минимального значения $u_{\min} = u_2^- = (1 - A)^{1/3}$ до максимального $u_{\max} = u_2^+ = (1 + A)^{1/3}$, а зерна с $u < u_1^-$ растворяются. Если же амплитуда $A > A_B = 1 - 4(b/3)^{3/4}$, то в некоторые интервалы времени максимум функции $f(u, A)$ опускается ниже оси размеров. При этом все зародыши начинают растворяться и могут полностью исчезнуть, если частота волны очень мала ($\nu \ll 1$).

Таким образом, если имеется, например, стоячая волна с амплитудой $A > A_B$ и частотой $\nu \ll 1$, то в пучностях этой волны зародыши быстро растворяются, тогда как в узлах волны коалесценция будет продолжаться. В результате на некотором этапе возникает периодическая структура из зерен, присутствующих лишь в узлах волны.

При больших частотах ($\nu \gg 1$) зародыши растворяются только в том случае, если амплитуда волны достаточно велика. В таком высокочастотном пределе действие синусоидального возмущения практически не отличается от действия возмущения в виде периодической ступенчатой функции: $\varphi(\tau) = A$ при $0 < \tau < \pi l$ и $\varphi(\tau) = -A$ при $\pi l < \tau < 2\pi l$, где l — целое число. Исследование влияния последней представляет и самостоятельный интерес, поскольку уравнение (1) в этом случае решается точно. В данной работе соответствующие строгие решения не приводятся ввиду их громоздкости, перечисляется лишь краткий перечень результатов.

При $\nu \gg 1$ зародыши любых размеров растворяются, если

$$A > A_c = \frac{1}{\pi(n-1)} \left(\frac{n+2}{n-1} \right)^{(n-1)/3} \nu. \quad (2)$$

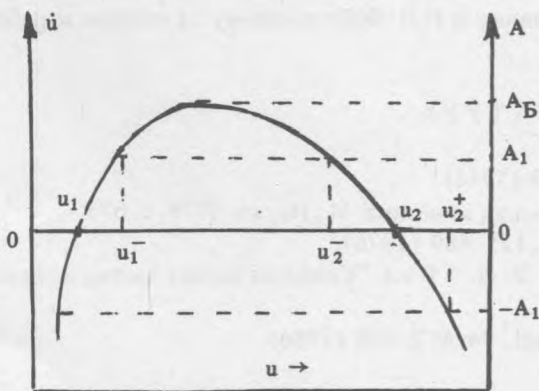
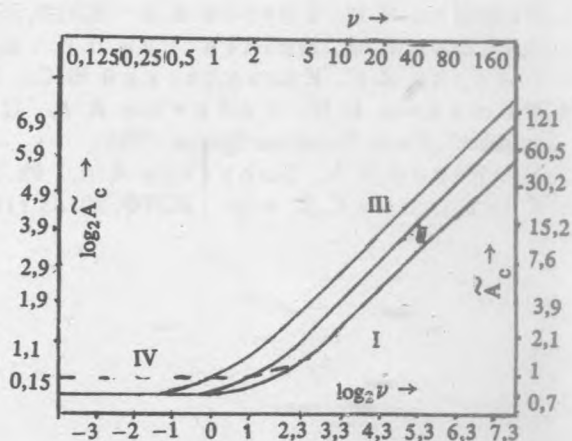


Рис. 1. Фазовый и бифуркационный портреты уравнения (1).

Рис. 2. Пороговые значения амплитуды \tilde{A}_c в зависимости от частоты ν внешнего воздействия: I — $n = 4, b = 0,1$; II — $n = 3, b = 0,1$; III — $n = 2, b = 0,1$; IV — $A_c = \text{cth}(3\pi/2\nu), b = 0$.



Для $A < A_c$ связь между u_{\max} и u_{\min} имеет вид:

$$\frac{u_{\max}^{n+2} - u_{\min}^{n+2}}{u_{\max}^{n-1} - u_{\min}^{n-1}} = \frac{n+2}{n-1} + O(b).$$

В частности, если $A = A_c$, то $u_{\min} = (n-1)b/(n+2)$ и $u_{\max}^3 = (n+2)/(n-1)$. При $b=0$ (т.е. для одного зародыша) можно получить точные выражения для A_c , u_{\max} и u_{\min} , справедливые для любых частот. Например, для $n=4$

$$A_c = \operatorname{cth}(3\pi/2\nu), \quad u_{\max}^3 = 1 + A \operatorname{th}(3\pi/2\nu), \quad u_{\min}^3 = 1 - A \operatorname{th}(3\pi/2\nu).$$

Результаты численного расчета пороговых кривых $\tilde{A}_c(\nu)$ для синусоидальной волны представлены на рис. 2, где они сравниваются с кривой $A_c(\nu)$ для периодической ступенчатой функции. Видно, что форма волны влияет на значения $A_c(\nu)$ лишь в области частот $\nu \approx 1$, однако и в этой области влияние формы волны на характер пороговой кривой мало в меру малости b .

Следует подчеркнуть, что зародыши существуют только при значениях A и ν , лежащих ниже кривых $\tilde{A}_c(\nu)$. Из рис. 2 видно, что в области низких частот пороговые значения \tilde{A}_c не зависят от частоты и совпадают с бифуркационным значением, $A_B = 1 - 4(b/3)^{3/4}$, которое в данном случае (для $b=0.1$) равно 0.69. В пределе высоких частот $\tilde{A}_c \approx C_n \nu$, где $C_n \approx \pi^{-1} (n-1)^{-1} [(n+2)/(n-1)]^{(n-1)/3}$ (см. (2)).

Суммируя полученные результаты, можно сказать, что с помощью периодического внешнего воздействия можно управлять процессом коалесценции: задерживать распад метастабильного состояния, стабилизировать размеры зародышей и даже возвращать систему в исходное гомогенное состояние. В случае трехмерных растворов в качестве периодического внешнего поля, по-видимому, проще всего использовать звуковую волну, а в случае коалесценции в тонких пленках, осаждаемых из газовой фазы, — периодический нагрев подложки импульсным электромагнитным полем.

Целенаправленных экспериментов такого рода пока, насколько нам известно, не проводилось. В этой связи можно упомянуть лишь работу [6], в которой вблизи критической точки расслаивания бинарной жидкости наблюдался эффект резкого просветления слабо пересыщенного раствора под действием механического низкочастотного возмущения, обусловленный, по всей вероятности, распадом зародышей.

Авторы признательны В.Л. Гинзбургу, Ю.Е. Лозовику и И.Л. Фабелинскому за интерес к работе и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лифшиц И. М., Слезов В. В. ЖЭТФ, 35, 473 (1958).
2. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М., Наука, 1979, с. 673.
3. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С. УФН, 125, 489 (1976).
4. Нишанов В. Н., Собянин А. А., Цой Э. Н. В кн. "Свойства малых частиц и островковых пленок". Киев, Наукова Думка, 1985.
5. Nishanov V. N., Sobyenin A. A. Ph. St. Sol., 94, № 2, 668 (1986).
6. Кривохижа С. В. и др. ЖЭТФ, 89, 85 (1985).

Поступила в редакцию 10 сентября 1986 г.