

## THE THEORY OF PHASE TRANSITIONS: THE PHYSICAL PRINCIPLES

F. M. KUNI

*The contemporary theory of phase transitions describes stable and metastable states and their transformations, the formation of the stable-phase embryos in the interior of the metastable state, the stochastic flux of embryos, critical for phase transition. The time dependence of phase transition (the Zeldovich equation) is derived. The interrelations between the emitting and absorbing properties of embryos as well as the fluctuation mechanisms of overcoming the critical size of an embryo are discussed.*

**Сформулированы цели современной теории фазовых превращений, введены понятия о стабильных и нестабильных фазах вещества, образовании зародышей стабильной фазы в недрах метастабильной, вероятностно-статистическое представление о потоке зародышей как о ведущей кинетической характеристике фазового превращения. Описана временная зависимость фазового превращения (уравнение Зельдовича).**

## ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЕЩЕСТВА

Ф. М. КУНИ

Санкт-Петербургский государственный университет

### ВВЕДЕНИЕ

Фазовые превращения вещества — широко распространенное явление природы. Простейшими их примерами служат превращение переохлажденного пара в жидкость, превращение перегретой жидкости в пар, кристаллизация жидкости, выпадение растворенного вещества из пересыщенного раствора. Приведенные примеры относятся, строго говоря, к фазовым превращениям первого рода. Только их и будем иметь в виду в последующем.

Будучи широко распространенным явлением, фазовые превращения, естественно, привлекали к себе пристальное внимание физиков, да и не только физиков. Как происходит образование облаков и выпадение дождя в земной атмосфере, как происходит образование конденсированных скоплений в соплах реактивных двигателей, как происходит радиационное распухание и старение металлов, какое влияние на свойства поверхности твердых тел оказывает напыление на неё постороннего вещества — вот важный, но далеко не полный перечень вопросов, решение которых упирается в теорию фазовых превращений вещества.

### СТАБИЛЬНЫЕ И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ФАЗЫ ВЕЩЕСТВА

Однородные состояния вещества называют фазами вещества. Встречающиеся повсеместно в природе газы, жидкости и твердые тела дают примеры газовой, жидкой и соответственно твердой фаз.

Если молекулы вещества одинаковы, то есть фаза, как говорят, однокомпонентна, то ее свойства определяются всего двумя термодинамическими параметрами, например температурой  $T$  и давлением  $P$ .

При определенных условиях различные фазы могут сосуществовать одновременно, соприкасаясь одна с другой и находясь в равновесии как каждая по отдельности, так и между собой в целом.

Если откладывать на осях координат температуру  $T$  и давление  $P$  то точки, в которых возможно равновесие двух однокомпонентных фаз (определяемых температурой  $T$  и давлением  $P$ ), будут лежать на некоторой кривой — кривой равновесия фаз. В типичном случае равновесия газа и жидкости эта кривая изображена сплошной линией на рис. 1. Точки, лежащие по разные стороны от кривой равновесия фаз, отвечают стабильным фазам вещества

(в данном случае газовой и жидкой фазам). Стабильные фазы полностью устойчивы.

При изменении состояния вещества вдоль линии, пересекающей кривую равновесия фаз, наступает расслоение фаз в точке пересечения с этой кривой, после чего вещество переходит в другую фазу. Однако если изменение состояния вещества происходит достаточно медленно, то и после пересечения кривой равновесия фаз, но при не слишком большом удалении от нее, вещество может остаться однородным, то есть сохранить свойства исходной фазы. Такие состояния вещества не являются полностью устойчивыми. Они представляют метастабильные фазы вещества. С течением времени метастабильная фаза превратится в стабильную. На рис. 1 метастабильной фазе газа отвечает область, лежащая между верхней пунктирной линией и сплошной линией (кривой равновесия фаз). Метастабильной же фазе жидкости отвечает область, лежащая между сплошной линией и нижней пунктирной линией. О метастабильных фазах газа и жидкости говорят как о переохлажденном паре и перегретой жидкости. Слово “пар” отождествляется со словом “газ”.

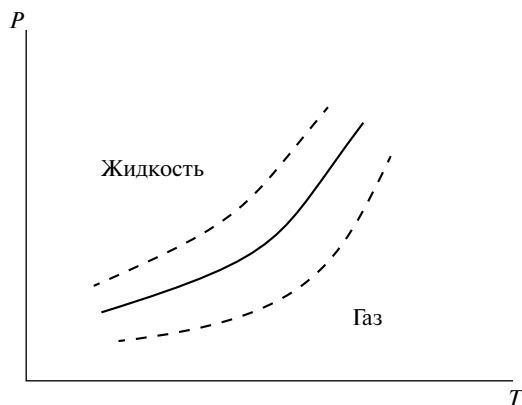


Рис. 1.

Как происходит превращение метастабильной фазы в стабильную, то есть как происходит фазовое превращение вещества, будет основным предметом обсуждения.

### ЗАРОДЫШИ ВОЗНИКАЮЩЕЙ ФАЗЫ

Превращение метастабильной фазы в стабильную начинается случайным, то есть флуктуационным, образованием небольших скоплений стабильной фазы в недрах метастабильной фазы. О метастабильной фазе говорят при этом как об исходной фазе. О стабильной же фазе говорят как о возникающей, или новой, фазе. Скопления возникающей фазы в недрах исходной фазы представляют зародыши возникающей фазы.

Флуктуационное образование зародышей может происходить на отдельных молекулах метастабильной фазы. О нем говорят как о гомогенной нуклеации. Флуктуационное образование зародышей может, однако, происходить и на уже имеющихся в метастабильной фазе посторонних вкраплениях: частичках, капельках, пузырьках, ионах и даже на внешних границах метастабильной фазы. О таком флуктуационном образовании зародышей говорят как о гетерогенной нуклеации.

В последующем для простоты речь пойдет лишь о гомогенной нуклеации. Для определенности метастабильная фаза будет предполагаться паром, а стабильная — жидкостью.

### ПОГЛОЩАТЕЛЬНАЯ И ИСПУСКАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТИ ЗАРОДЫША

Зародыш характеризуется числом  $\nu$  молекул, из которых он состоит (молекулы предполагаем одинаковыми). Сам зародыш из  $\nu$  молекул будем обозначать символом  $\{\nu\}$ . При  $\nu = 1$  зародыш представляет собой одиночную молекулу пара, при  $\nu \gg 1$  — капельку жидкости.

В типичных для нуклеации условиях количество зародышей, у которых  $\nu = 2, 3, \dots$ , много меньше количества одиночных молекул пара. И тогда изменение числа молекул зародыша может практически происходить только путем поглощения или испускания им одиночной молекулы пара. Этот механизм обмена веществом между зародышами и окружающим их паром мы и примем ниже. Он означает, что в процессе нуклеации реализуются лишь переходы  $\{1\} + \{\nu\} \rightarrow \{\nu + 1\}$ ,  $\nu = 1, 2, \dots$ , и им обратные  $\{\nu + 1\} \rightarrow \{1\} + \{\nu\}$ ,  $\nu = 1, 2, \dots$  Кратко эти переходы будем изображать как  $\nu \rightarrow \nu + 1$  и  $\nu + 1 \rightarrow \nu$ .

Пусть  $W_{\nu}^{+}$ ,  $\nu = 1, 2, \dots$ , есть среднее число молекул пара, поглощаемых за единицу времени зародышем из  $\nu$  молекул. Далее, пусть  $W_{\nu}^{-}$ ,  $\nu = 2, 3, \dots$ , есть среднее число молекул пара, испускаемых за единицу времени зародышем из  $\nu$  молекул. Подразумевается, что перед каждым из очередных элементарных актов поглощения или испускания зародышем одиночной молекулы пара состояние зародыша остается исходным характеризуемым начальным числом его молекул  $\nu$ .

При этом величинам  $W_{\nu}^{+}$  и  $W_{\nu}^{-}$  можно придать еще и такой, нужный для последующего физического смысла. Величина  $W_{\nu}^{+}$  определяет среднее число переходов  $\nu \rightarrow \nu + 1$ , совершаемых за единицу времени зародышем из  $\nu$  молекул. Величина же  $W_{\nu}^{-}$  определяет среднее число переходов  $\nu \rightarrow \nu - 1$ , совершаемых за единицу времени зародышем из  $\nu$  молекул.

Введенные величины  $W_{\nu}^{+}$  и  $W_{\nu}^{-}$  характеризуют поглощательную и испускательную способности зародыша и являются важными в теории нуклеации.

### ПОТОК ЗАРОДЫШЕЙ

Представительным описанием образовавшихся зародышей служит вероятностно-статистическое

описание. Это описание дается в каждый момент времени  $t$  функцией распределения зародышей  $n_\nu \equiv n_\nu(t)$  по числу  $\nu$  содержащихся в зародыше молекул,  $\nu = 1, 2, \dots$ . Эта функция от целочисленного аргумента  $\nu$  определяет среднее число зародышей из  $\nu$  молекул в единице объема пара. В частности, при  $\nu = 1$  она определяет среднее число одиночных молекул пара в единице его объема. Это число будем обозначать  $n \equiv n(t)$  и называть концентрацией пара.

Все последующие рассуждения будем относить к единице объема пара, не оговаривая это уже дополнительно.

Учитывая физический смысл введенных величин  $W_\nu^+$ ,  $W_\nu^-$  и  $n_\nu$ , приходим к следующему утверждению. Величина  $W_\nu^+ n_\nu$ ,  $\nu = 1, 2, \dots$ , определяет среднее число зародышей, совершающих за единицу времени переход  $\nu \rightarrow \nu + 1$ . Величина же  $W_\nu^- n_\nu$ ,  $\nu = 2, 3, \dots$ , определяет среднее число зародышей, совершающих за единицу времени переход  $\nu \rightarrow \nu - 1$ .

Введем величину  $I_\nu$  согласно определению:

$$I_\nu = W_{\nu-1}^+ n_{\nu-1} - W_\nu^- n_\nu, \nu = 2, 3, \dots \quad (1)$$

Из только что сделанного утверждения о смысле величин  $W_\nu^+ n_\nu$  и  $W_\nu^- n_\nu$  заключаем тогда: величина  $I_\nu$  определяет изменение за единицу времени среднего числа зародышей из  $\nu$  молекул вследствие прямых  $\nu - 1 \rightarrow \nu$  и обратных  $\nu \rightarrow \nu - 1$  переходов.

Если вообразить себе рост зародышей как их "движение" вдоль оси переменной  $\nu$ , то по установленному смыслу величины  $I_\nu$  она представляет поток зародышей. Поток зародышей является одной из важнейших величин в теории фазовых превращений.

### УРАВНЕНИЕ ЗЕЛЬДОВИЧА

Функция распределения  $n_\nu \equiv n_\nu(t)$  находится при  $\nu = 2, 3, \dots$  как решение уравнения Зельдовича. Это уравнение (точнее было бы его назвать системой уравнений) имеет вид

$$\frac{\partial n_\nu}{\partial t} = W_{\nu-1}^+ n_{\nu-1} + W_{\nu+1}^- n_{\nu+1} - W_\nu^+ n_\nu - W_\nu^- n_\nu, \quad (2)$$

$$\nu = 2, 3, \dots$$

Здесь  $\frac{\partial n_\nu}{\partial t}$  — частная производная от  $n_\nu$  по времени  $t$  при фиксированном числе  $\nu$ .

Только после нахождения функции распределения  $n_\nu \equiv n_\nu(t)$  как решения уравнения Зельдовича (2) может быть найден и вводимый определением (1) поток зародышей  $I_\nu$ .

Поясним уравнение Зельдовича (2). Первое и второе слагаемые в правой части уравнения (2), которые положительны, определяют увеличение за единицу времени среднего числа  $n_\nu$  зародышей из  $\nu$  молекул вследствие переходов  $\nu - 1 \rightarrow \nu$  и  $\nu + 1 \rightarrow \nu$ , приводящих к возникновению таких зародышей. Третье же и четвертое слагаемые в правой части уравнения (2), которые отрицательны,

определяют уменьшение за единицу времени среднего числа  $n_\nu$  зародышей из  $\nu$  молекул вследствие переходов  $\nu \rightarrow \nu + 1$  и  $\nu \rightarrow \nu - 1$ , приводящих к исчезновению таких зародышей.

При сделанном допущении об одновременном поглощении или испускании зародышем лишь одной молекулы пара правая часть уравнения (2) определяет тогда полное изменение за единицу времени среднего числа  $n_\nu$  зародышей из  $\nu$  молекул вследствие всех четырех возможных переходов, приводящих к возникновению или исчезновению таких зародышей.

С другой стороны, это полное изменение среднего числа  $n_\nu$  равно производной  $\frac{\partial n_\nu}{\partial t}$ . Она как раз и стоит в левой части уравнения (2), что и обосновывает это уравнение.

### СВЯЗЬ ИСПУСКАТЕЛЬНОЙ И ПОГЛОЩАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЕЙ ЗАРОДЫША

Поглощательная и испускательная способности зародыша, входящие коэффициентными функциями в уравнение Зельдовича (2), зависят не только от числа молекул зародыша, но и еще от состояния пара, его концентрации  $n$  и температуры  $T$ , которые сами меняются со временем в процессе фазового превращения. Как именно они меняются, определяется в конечном итоге внешними условиями создания метастабильного состояния пара. В известнейшем экспериментальном устройстве для изучения нуклеации — в камере Вильсона — такие условия создаются адиабатическим расширением пара. (Рассмотрение изменения концентрации  $n$  и температуры  $T$  пара со временем не входит в нашу программу.) Заметим, что концентрация пара  $n \equiv n_1$  присутствует непосредственно в уравнении (2) при  $\nu = 2$ .

Нахождение поглощательной способности зародыша  $W_\nu^+$  в зависимости от  $\nu$ ,  $n$ ,  $T$  проводится с помощью кинетической теории газов по интенсивности столкновений молекул пара с зародышем.

Гораздо более сложным оказывается нахождение испускательной способности зародыша  $W_\nu^-$  в зависимости от  $\nu$ ,  $n$ ,  $T$ . Имеется все же надежный метод, который позволяет установить связь испускательной способности зародыша с его поглощательной способностью. Опишем этот метод.

Рассмотрим зародыш из  $\nu$  молекул и вообразим себе "гипотетический" пар, находящийся в равновесии с этим зародышем по отношению к обмену веществом. Такой пар будет иметь температуру, совпадающую с температурой  $T$  реально присутствующего пара, однако будет иметь концентрацию, отличную от его концентрации  $n$ , причем зависящую от числа молекул  $\nu$  рассматриваемого зародыша. Концентрацию гипотетического пара обозначим  $\tilde{n}(\nu)$ , где аргументом  $\nu$  отмечена ее зависимость от  $\nu$ .

Найти концентрацию  $\tilde{n}(\nu)$  гипотетического пара можно с помощью термодинамической теории.

Найдя эту концентрацию, находим затем с помощью кинетической теории газов поглощательную способность рассматриваемого зародыша в гипотетическом паре. Эту величину обозначим  $\tilde{W}_v^+$ .

Поскольку рассматриваемый зародыш находится в материальном равновесии с гипотетическим паром, то его испускательная способность в гипотетическом паре равна найденной его поглощательной способности  $\tilde{W}_v^+$  в этом же паре. Далее, поскольку рассматриваемый зародыш представляет собой плотное по сравнению с паром образование, то его испускательная способность весьма слабо чувствительна к тому, какой пар в действительности его окружает. Она поэтому будет практически равна испускательной способности  $W_v^-$  рассматриваемого зародыша в реальном паре. Как результат имеем

$$W_v^- = \tilde{W}_v^+. \quad (3)$$

Это и устанавливает искомую связь испускательной и поглощательной способностей зародыша.

### КРИТИЧЕСКИЙ И ЗАКРИТИЧЕСКИЕ ЗАРОДЫШИ

При найденных поглощательных способностях зародыша  $W_v^+$  и  $\tilde{W}_v^+$  в реальном и гипотетическом паре равенство (3) позволяет непосредственно найти отношение  $W_v^- / W_v^+$  испускательной и поглощательной способностей зародыша в реальном паре.

Поведение отношения  $W_v^- / W_v^+$  как функции от  $v$  изображено в случаях стабильного и метастабильного пара жирными линиями на рис. 2.

На оси ординат отмечено важное значение  $W_v^- / W_v^+ = 1$ . Не представлено поведение этого отношения в области малых значений числа  $v$  молекул зародыша ( $v$  мало), где дискретный характер этого числа становится существенным, а использованные при нахождении отношения  $W_v^- / W_v^+$  кинетическая и термодинамическая теории становятся неприменимыми. Показанный на рис. 2 рост отношения  $W_v^- / W_v^+$  с уменьшением числа молекул зародыша  $v$ , то есть с уменьшением размера зародыша, обусловлен давлением, которое поверхностное натяжение жидкости создает внутри зародыша (капельки жидкости). Это давление растет с уменьшением размера зародыша. При малых размерах зародыша оно будет чрезвычайно велико: может достигать значений порядка нескольких тысяч атмосфер.

Из рис. 2а видно, что в случае стабильного пара испускательная способность зародыша  $W_v^-$  всегда больше его поглощательной способности  $W_v^+$ , так что зародыш не способен к росту. Из рис. 2б видно, что в случае метастабильного пара на оси переменной  $v$  существует точка  $v_c$  такая, что  $W_v^- > W_v^+$  при  $v < v_c$  и  $W_v^- < W_v^+$  при  $v > v_c$ . Эта точка отвечает критическому зародышу. В ней испускательная и поглощательная способности зародыша совпадают:  $W_{v_c}^- = W_{v_c}^+$ .

Зародыши, которым удалось “преодолеть” точку  $v_c$ , то есть число молекул которых стало больше критического числа  $v_c$ , начинают, очевидно, расти далее уже неудержимо, делаясь тем самым “жизне-

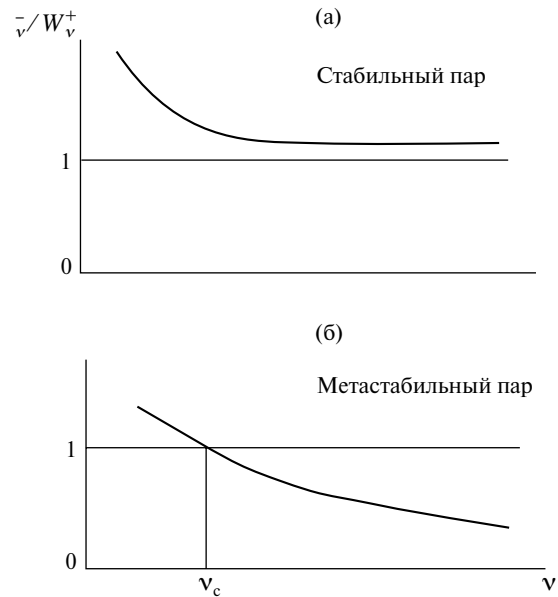


Рис. 2.

способными”. Эти закритические зародыши и становятся центрами возникновения стабильной фазы. Они и инициируют фазовое превращение.

Процесс преодоления зародышами критической точки  $v_c$  описывается уравнением Зельдовича (2). Разъясним качественно, как происходит этот процесс.

Понятия о поглощательной и испускательной способностях зародыша имеют, как отмечалось, усредненный смысл. Поэтому, несмотря на то что  $W_v^- > W_v^+$  при  $v < v_c$ , найдется все же группа “удачливых” зародышей, которые сумеют случайно (то есть флуктуационно) поглотить больше молекул пара, чем испустить. Эта группа будет сильно редеть по мере приближения к критической точке  $v_c$ . В самом деле, подавляющее большинство зародышей станет в среднем испускать больше молекул пара, чем поглощать, и, следовательно, выйдет из игры. Тем не менее в этой группе останутся зародыши, которым все-таки удастся преодолеть критическую точку  $v_c$ , а затем расти уже необратимо.

Сделанное разъяснение показывает то принципиальное значение, которое в критической точке  $v_c$  имеет введенный определением (1) поток зародышей  $I_{v_c}$ . Поток зародышей  $I_{v_c}$  в критической точке  $v_c$  дает среднее число зарождающихся за единицу времени закритических зародышей, преодолевших критическую точку  $v_c$  и ставших центрами возникновения стабильной фазы. Поток  $I_{v_c}$  определяет, следовательно, интенсивность фазового превращения, то есть скорость нуклеации.

Чем меньше степень метастабильности пара, тем правее на оси лежит критическая точка и тем меньше скорость нуклеации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зарождение закритических зародышей представляет собой всего лишь начальную стадию фазового превращения вещества. В дальнейшем зародившиеся закритические зародыши растут уже необратимо, поглощая при этом интенсивно молекулы исходной фазы и вызывая тем самым снижение степени ее метастабильности практически до нуля. Это происходит даже и тогда, когда внешние условия создания метастабильного состояния исходной фазы продолжают, наоборот, поднимать эту степень.

На дальнейших стадиях, собственно, и совершается фазовое превращение вещества, заканчивающееся полным превращением его метастабильной фазы в стабильную.

Хотя зарождение закритических зародышей и представляет собой всего лишь начальную стадию фазового превращения, она оказывается решающей в процессе фазового превращения. Действительно, как было показано выше, именно на этой стадии определяется важнейшая характеристика фазового превращения — его интенсивность. На начальной стадии мы поэтому и сосредоточили наше внимание, исключив из рассмотрения следующие стадии фазового превращения.

Сказанное о теории фазовых превращений вещества выходит далеко за рамки физики. Оно проливает свет и на то, как вообще в окружающем нас мире может происходить возникновение “жизнеспособного нового” из “нежизнеспособного старого”. Роль сдерживающего клапана такого возникновения играет существование критической точки, за которой процесс происходит уже беспрепятственно.