

## 7. Tranziții de fază de gradul întâi în sisteme finite

Pentru un sistem presupus infinit de mare interacțiunea clusterilor poate fi neglijată, astfel încât este posibilă descrierea tranzițiilor de fază de gradul întâi în cadrul teoriei clasice de cristalizare. Se obține un proces simultan de cristalizare și creștere independentă a clusterilor cercetat în cadrul modelului Szilard. Astfel se consideră că există o sursă infinită de monomeri. Pentru un sistem finit, însă, formarea și creșterea clusterilor este însoțită de un schimb reciproc de particule și acest scenariu este caracterizat de următoarele particularități: mai întâi în starea inițială omogenă are loc formarea embrionară a cristalului (*nucleus* sau *embryo*) într-un timp foarte scurt. Are loc o competiție dintre cele două stări de agregare, iar rolul fluctuațiilor stocastice este dominant în alegerea rutei de evoluție a sistemului. Clusterii cu dimensiunile mai mari decât o valoare oarecare critică  $n > n_{cr}$  cresc, iar cei cu  $n < n_{cr}$  își micșorează dimensiunea și dispar. Creșterea ulterioară a clusterilor stabili poate fi descrisă în mod determinist. La această etapă numărul clusterilor cu dimensiunea supracritică predomină și rata de cristalizare crește. Etapa finală se va caracteriza printr-o creștere concurențială a clusterilor, așa-numita perioadă Ostwald, care presupune micșorarea numărului de clusteri și creșterea dimensiunii lor medii.

La baza acestor studii se află lucrările lui Lifshitz, Slyozov [31] și Wagner [32]. Teoria clasică Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) descrie un sistem omogen sau heterogen (amestec binar) într-o regiune bifazică pe baza distribuției dimensiunii clusterilor care variază în rezultatul tranzițiilor monomerilor. Corelațiile dintre clusteri sunt neglijate. Conform teoriei LSW există o funcție de distribuție universală a clusterilor, iar pentru densitatea clusterilor și dimensiunea medie a clusterilor se obține o dependență de timp exponențială generală. Universalitatea aici presupune o evoluție asimptotică

independentă de particularitățile procesului inițial de cristalizare. S-a obținut, în particular, că dimensiunea critică a clusterului crește proporțională cu  $t^{1/3}$ , iar numărul de clusteri la o etapă avansată descrește ca  $t^{-1}$  (vezi, de exemplu, [27], pag.56). Pentru a reduce energia sa liberă, sistemul evoluează de la clusteri mici (cu curbura mare) către clusteri mari (cu curbura mică) în rezultatul dispariției primilor și anexării ulterioare a monomerilor la cei din urmă. Astfel clusterii mici sunt “înghițiți” de cei mari, iar competiția respectivă se încheie cu apariția în sistem a unui singur megacuster.

Deși cazurile limită au fost satisfăcător studiate, mult mai puțin se cunoaște despre evoluția completă a sistemului, de la apariția primelor centre sau nuclee de cristalizare (*nuclei*) până la etapa finală Ostwald. Inițial această problemă a fost studiată în aproximația câmpului mediu de către Langer și Schwartz [33], iar teoria ecuațiilor cinetice a stării metastabile a sistemului binar a fost ulterior dezvoltată de către Tokuyama și Enomoto [34].

Ecuția fundamentală care descrie întregul proces de cristalizare este ecuația stocastică de bază (2.14):

$$\frac{\partial P(N, t)}{\partial t} = \sum_{N'} \{W(N | N')P(N', t) - W(N' | N)P(N, t)\}, \quad (7.1)$$

care determină probabilitatea  $P(N, t)$  că în momentul  $t$  sistemul posedă distribuția  $N$  a clusterilor definită de (6.1), unde  $W(N' | N)$  este frecvența de tranziție a sistemului din starea  $N$  în starea  $N'$ . Distribuția de echilibru  $N^{st}$  este determinată de soluția staționară a ecuației de bază  $\frac{\partial P_{st}}{\partial t} = 0$ , iar frecvențele de tranziție ale

evenimentelor stocastice opuse în cazul general al unui sistem termodinamic sunt exprimate conform condiției de echilibru (6.9) astfel:

$$W(N' | N) = W(N | N') \exp\left(-\frac{\Delta\Omega}{k_B T}\right), \quad (7.2)$$

unde  $\Delta\Omega = \Omega(N') - \Omega(N)$  este diferența potențialelor termodinamice pentru stările  $N$  și  $N'$ . Conform ecuației (2.41) soluția de echilibru este

$$P^{eq}(N) = P_{norm}^{-1} \exp\left(-\frac{\Omega(N)}{k_B T}\right), \quad (7.3)$$

unde  $P_{norm}$  este un factor de normare. Stările de echilibru  $N^{eq}$  corespund valorilor maxime ale probabilității  $P_{st}(N^{eq}) \rightarrow \max$ .

Vom cerceta în continuare procese de tipul



când distribuția  $N(t)$  variază doar în rezultatul reacțiilor monomer-cluster. Astfel ecuația de bază (7.1) poate fi scrisă

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} P(N_1, N_2, \dots, N_n, \dots, N_N, t) \\ &= W_1^+(N_1 + 2)P(N_1 + 2, N_2 - 1, N_3, \dots, N_N, t) \\ &+ W_2^-(N_2 + 1)P(N_1 - 2, N_2 + 1, N_3, \dots, N_N, t) \\ &+ \sum_{n=3}^N W_{n-1}^+(N_{n-1} + 1)P(N_1 + 1, \dots, N_{n-1} + 1, N_n - 1, \dots, N_N, t) \\ &+ \sum_{n=2}^{N-1} W_{n+1}^-(N_{n+1} + 1)P(N_1 - 1, \dots, N_n - 1, N_{n+1} + 1, \dots, N_N, t) \\ &- \sum_{n=1}^N [W_n^+(N_n) + W_n^-(N_n)]P(N_1, N_2, \dots, N_n, \dots, N_N, t). \end{aligned} \quad (7.5)$$

Aici  $W_n^+$  și  $W_{n+1}^-$  sunt ratele de tranziție directe și inverse pentru procesul de tipul (7.4). Frecvența de tranziție  $W_1^+$  se determină în conformitate cu probabilitatea că doi monomeri vor forma un dimer și depinde de numărul monomerilor  $N_1$  astfel:

$$W_1^+(N_1) = \frac{D}{l} A(1) \frac{N_1(N_1 - 1)}{V}. \quad (7.6)$$

Alte rate de tranziție sunt estimate conform celor menționate în capitolul precedent ținând cont și de faptul că acestea sunt proporționale cu numărul de clusteri  $N_n$ :

$$W_n^+(N_n) = N_n w_+(n), \quad (7.7)$$

$$W_n^-(N_n) = N_n w_-(n), \quad (7.8)$$

unde  $w_+(n)$  este frecvența de anexare către un cluster de dimensiunea  $n$ , definită de (6.5), iar  $w_-(n)$  este frecvența corespunzătoare de decuplare (6.28). Folosind ecuația (6.34)

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D}{l} A(n) (c_{free} - c_{eq}(n)) \quad (7.9)$$

cu concentrația definită de (6.38)

$$c_{eq}(n) = c_{eq}(\infty) \exp(lk(n)) \approx c_{eq}(\infty) (1 + lk(n)) \quad (7.10)$$

se obține următoarea aproximație a ecuației (7.9):

$$\frac{dn}{dt} = D c_{eq}(\infty) A(n) (k(n_{cr}) - k(n)), \quad (7.11)$$

unde mărimea  $k(n_{cr})$  se exprimă prin concentrația particulelor libere

$c_{free}$  sau suprasaturația  $y = \frac{c_{free} - c_{eq}(\infty)}{c_{eq}(\infty)}$ :

$$k(n_{cr}) \equiv \left( \frac{c_{clust} 4\pi}{3 n_{cr}} \right)^{1/3} = \frac{1}{l} \frac{c_{free} - c_{eq}(\infty)}{c_{eq}(\infty)} = \frac{y}{l}. \quad (7.12)$$

Prin urmare, dimensiunea critică a clusterului este

$$n_{cr} = \frac{c_{clust} 4\pi}{3} \left( \frac{l}{y} \right)^3. \quad (7.13)$$

Ținând cont de distribuția clusterilor cu diferite dimensiuni  $\{n_i \mid i = 1, \dots, m\}$  și de legea de conservare a particulelor într-un sistem finit (6.4),

$$c_{free} = c_{total} - \sum_{i=1}^m \frac{n_i N_i}{V}, \quad (7.14)$$

se obține următoarea ecuație pentru concentrația monomerilor:

$$\frac{d}{dt} c_{free} = - \sum_i \frac{N_i}{V} \frac{dn_i}{dt}. \quad (7.15)$$

Folosind pentru fiecare cluster ecuația (7.11),

$$\frac{dn_i}{dt} = D c_{eq}(\infty) A(n_i) \left( \frac{1}{l} \frac{c_{free} - c_{eq}(\infty)}{c_{eq}(\infty)} - k(n_i) \right), \quad (7.16)$$

ecuația (7.15) se va scrie:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} c_{free} = & - \frac{D}{l} \frac{c_{free} - c_{eq}(\infty)}{c_{eq}(\infty)} \sum_i \frac{N_i}{V} A(n_i) \\ & + D c_{eq}(\infty) \sum_i \frac{N_i}{V} A(n_i) k(n_i). \end{aligned} \quad (7.17)$$

Setul final de ecuații diferențiale neliniare pentru  $m$  clusteri cu dimensiunile  $n_i$  este:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{D}{l} A(n_i) \left( c_{eq}(\infty) l (\langle k \rangle - k(n_i)) - \frac{l}{D} \frac{V}{A_{clust}} \frac{dc_{free}}{dt} \right) \quad (7.18)$$

împreună cu

$$\frac{dc_{free}}{dt} = - \frac{D}{l} \frac{A_{clust}}{V} \left( c_{total} - c_{clust} \frac{V_{clust}}{V} - c_{eq}(\infty) - c_{eq}(\infty) l \langle k \rangle \right), \quad (7.19)$$

unde  $A_{clust} = \sum_i N_i A(n_i)$  este suprafața totală a clusterilor,

$$V_{clust} = c_{clust}^{-1} \sum_i N_i n_i \text{ este volumul total al clusterilor,} \quad (7.20)$$

$$\langle k \rangle = \frac{\sum_i k(n_i) N_i A(n_i)}{\sum_i N_i A(n_i)} \text{ este curbura medie,}$$

iar  $c_{total} = \frac{N_{total}}{V} = const$  este numărul total de monomeri într-o unitate de volum a sistemului. Suprafața clusterului sferic  $A(n)$  este

definită de (6.7). Astfel ecuațiile (7.18) și (7.19) descriu creșterea rapidă a clusterilor (termenul al doilea  $dc_{free}/dt$  din (7.18)) și competiția mai lentă dintre ei (primul termen din (7.18)). Într-un timp scurt dimensiunile clusterilor cresc și sistemul se găsește într-un echilibru metastabil ( $dc_{free}/dt \approx 0$ ). Deoarece numărul monomerilor liberi este foarte limitat la sfârșitul acestei etape, volumul total al fazei noi  $V_{clust}$  este foarte apropiat, dar nu-i și egal cu valoarea sa de echilibru. În continuare are loc o creștere competitivă a clusterilor care reduce la minimum suprafața totală a lor  $A_{clust}$ , volumul total  $V_{clust}$  rămânând practic neschimbat. La sfârșitul acestei etape sistemul va evolua într-o stare de echilibru caracterizată de prezența unui singur cluster masiv. Ceilalți clusteri mai mici dispar asigurând astfel un flux de monomeri către clusterul final învingător.