

Ю.Ф. ЗАБАШТА, В.І. КОВАЛЬЧУК, Л.А. БУЛАВІН

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет  
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)**КІНЕТИКА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ  
В ЗМІННОМУ ТЕМПЕРАТУРНОМУ ПОЛІ**

УДК 539

*Запропоновано континуальну модель фазового переходу першого роду, яка базується на уявленнях класичної теорії фазових перетворень. За допомогою цієї моделі виведено загальну формулу, яка пов'язує відносний об'єм початкової фази із температурою, що змінюється з часом. Відповідну формулу одержано для випадку лінійного зростання температури. Запропоновано схему експерименту, проведення якого дозволяє визначити фрактальну розмірність агрегатів нової фази та поверхневий натяг цих агрегатів.*

*Ключові слова:* фазовий перехід першого роду, температурне поле, фрактальна розмірність.

**1. Вступ**

Класична теорія фазових перетворень першого роду [1–3], яка створена ще у 30-х роках минулого сторіччя, практично в своєму первозданному вигляді продовжує використовуватись у сучасних дослідженнях таких систем. Суть цієї теорії полягає в наступному.

Нехай фази А і В знаходяться в рівновазі при температурі  $T$ , що дорівнює  $T_p$ , і нехай при  $T > T_p$  відбувається перехід  $A \rightarrow B$ . При цьому в фазі А внаслідок флуктуацій виникають зародки фази В. Якщо зародок має певний критичний розмір, він спонтанно починає рости за рахунок дифузії частинок із оточуючої його фази А.

Кількість  $c$  таких зародків, що утворюються в одиниці об'єму за одиницю часу, визначають формулою

$$c = c_0 \exp\left\{-\frac{\Delta\Phi}{k_B T}\right\}, \quad (1)$$

де  $\Delta\Phi$  – збільшення термодинамічного потенціалу, пов'язане із утворенням критичного зародка,  $k_B$  – стала Больцмана,  $c_0$  – величина, яка у порівнянні з експоненційною функцією слабо залежить від

температури, що дозволяє наближено вважати її сталою.

Відношення  $\Delta\Phi/(k_B T)$  задовольняє умову

$$\frac{\Delta\Phi}{k_B T} \gg 1. \quad (2)$$

Вважаючи, що зародок має сферичну форму, для  $\Delta\Phi$  отримують [2] формулу

$$\Delta\Phi = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 T_p^2}{\lambda^2 (T - T_p)^2}, \quad (3)$$

де  $\sigma$  – коефіцієнт поверхневого натягу на міжфазній границі,  $\lambda$  – теплота переходу  $A \rightarrow B$ , що припадає на одиницю об'єму.

Надалі, замість терміна “зародок критичного розміру”, вживатимемо термін “зародок”; область фази А, розмір якої перевищує розмір зародка, називатимемо агрегатом.

Існує два варіанти згаданої теорії. Перший варіант [1, 2] ґрунтується на припущенні, що зародки після свого утворення видаляються, тобто фаза В реалізується лише у вигляді зародків. В другому варіанті [3] розглядається випадок, коли зародки, залишаючись в системі, збільшуються, утворюючи агрегати. При цьому припускають, що агрегати мають сферичну форму. Температуру в обох варіантах вважають сталою.

Порівняно з викладеним, в даній статті є дві відмінності. По-перше, вважається, що температура змінюється під час фазового переходу. По-друге, передбачено, що агрегати нової фази в процесі зростання можуть набувати довільної форми.

## 2. Континуальна модель фазового переходу

Оскільки температура є функцією часу  $t$

$$T = T(t),$$

то формулу (1) з урахуванням (3) перепишемо у вигляді

$$c(t) = c_0 \exp \left\{ - \frac{16\pi\sigma^3 T_p^2}{3k_B \lambda^2 (T(t) - T_p)^2 T(t)} \right\}. \quad (4)$$

Зазвичай, виконується нерівність

$$T - T_p \ll T_p, \quad (5)$$

що дозволяє множник  $1/(k_B T(t))$  у формулі (4) наближено замінити виразом  $1/(k_B T_p)$ , після чого формула (4) набуває вигляду

$$c(t) = c_0 \exp \left\{ - \frac{M}{(T(t) - T_p)^2} \right\}, \quad (6)$$

де введено позначення

$$M = \frac{16\pi\sigma^3 T_p}{3k_B \lambda^2}. \quad (7)$$

Будемо розглядати обидві фази як деякі континууми. Вважатимемо, що просторовий масштаб суттєво перевищує розмір зародка. При такому виборі масштабу зародок можна розглядати як точку. Нехай в деякий момент часу  $\tau < t$  в точці  $Z$  утворюється зародок. Введемо в розгляд сферичну систему координат  $(r, \vartheta, \varphi)$  з центром в цій точці. Позначимо через  $W$  лінійну швидкість зростання розмірів зародка.

Взагалі кажучи, динаміка утворення зародка така, що в різних напрямках, які визначаються парою координат  $(\vartheta, \varphi)$ , значення  $W$  можуть відрізнятися. Наприклад, це має місце, коли фаза В є анізотропною. Проте, ця особливість може спостерігатися і для ізотропної фази В. Справа в тім, що в молекулярному масштабі поверхня зародка не є гладкою [1, 2]. Відповідно, умови приєднання

частинок із фази А до різних точок поверхні зародка відрізняються. Крім того, ці умови, взагалі кажучи, можуть змінюватись в процесі зростання агрегату. В рамках прийнятої континуальної моделі такі складні обставини будемо враховувати, розглядаючи  $W$  як випадкову функцію трьох незалежних змінних:  $\vartheta, \varphi$  і часу  $\tau'$

$$W = W(\vartheta, \varphi, \tau'). \quad (8)$$

Нехай в момент  $\tau$  утворення зародка деяка точка  $Z_1$  має координати  $(r_1, \vartheta_1, \varphi_1)$ . В момент часу  $t$  ця точка належатиме агрегатові фази В, що розростається навколо точки  $Z$  за умови

$$r_1 \leq \int_{\tau}^t W(\vartheta_1, \varphi_1, \tau') d\tau'. \quad (9)$$

Іншими словами, до складу згаданого агрегату увійдуть всі точки, що знаходяться всередині об'єму  $V$ , обмеженого поверхнею  $S$ , точки якої  $r_{1S}$  знаходяться на відстані

$$r_{1S} = \int_{\tau}^t W(\vartheta_{1S}, \varphi_{1S}, \tau') d\tau'. \quad (10)$$

Нехай функція  $W(\vartheta, \varphi, \tau')$  характеризується сукупністю параметрів  $Y \equiv \{y_1, y_2, \dots, y_m\}$ . Як випливає із (10), об'єм  $V$  має бути функцією  $Y, \tau$  і  $t$ :

$$V = V(Y; \tau, t). \quad (11)$$

Вважатимемо функцію (8) стаціонарною відносно змінної  $\tau'$ . Відповідно, вираз (11) набуває вигляду

$$V = V(Y; t - \tau). \quad (12)$$

Стосовно функції (8) відсутня будь-яка інформація. В такій ситуації, на думку авторів, логічно застосувати фрактальний підхід, записавши вираз (12) у вигляді

$$V(\tau) = a(t - \tau)^\alpha, \quad (13)$$

де  $\alpha$  – масштабна розмірність агрегату. При цьому всю інформацію про функцію (8) ми зосереджуємо в параметрах  $a$  і  $\alpha$ .

Як видно з формули (13), кількість параметрів  $y_i$  в даному випадку дорівнює двом:  $y_1 = a, y_2 = \alpha$ .

Це параметри, що визначають залежність об'єму  $V$  від часу.

Для сферичної форми зародка, прийнятої в [3], показник  $\alpha = 3$ . Однак, згідно з експериментальними даними [4–6], це значення, як правило, не є цілим числом. Цей факт свідчить про те, що агрегат нової фази не має правильної форми і, відповідно, його можна розглядати як фрактал.

Ймовірність  $p(\tau)$  того, що за проміжок часу  $(\tau, \tau + \Delta\tau)$  зародки всередині об'єму  $V$  не утворюються, дорівнює

$$p(\tau) = 1 - c(\tau)V(\tau)\Delta\tau. \quad (14)$$

Відлік часу будемо починати від моменту, коли при нагріванні температура системи стає рівною  $T_p$ . Розіб'ємо проміжок часу  $(0, t)$  на  $n$  інтервалів з тривалістю  $\Delta\tau$ . Вводячи у розгляд дискретну величину  $\tau_j = j\Delta\tau$ , перепишемо вираз (14) у вигляді  $p_j = 1 - w_j$ ,  $w_j = c(j\Delta\tau)V(j\Delta\tau)\Delta\tau$ . (15)

Як і у роботі [3], випадкові величини, що відповідають різним  $p_j$ , будемо вважати незалежними. Завдяки цьому ймовірність того, що точка  $Z_1$  не потрапить до фази В, можна записати як добуток

$$q = \prod_{j=1}^n p_j = \prod_{j=1}^n (1 - w_j). \quad (16)$$

Прологарифмуємо вираз (16), вважаючи, що виконується умова

$$w_j \ll 1, \quad (17)$$

яка дозволяє при розкладанні логарифма в ряд за ступенями  $w_j$  обмежитися лінійним доданком. Тоді одержимо

$$\ln q = - \sum_{j=1}^n w_j. \quad (18)$$

Замінюючи в (18) підсумовування інтегруванням, перепишемо цей вираз у вигляді

$$\ln q = - \int_0^t c(\tau)V(\tau)d\tau. \quad (19)$$

За змістом величина  $q$  є відносним об'ємом  $\theta$ , зайнятим на момент часу  $t$  фазою А, тобто

$$\ln \theta = -ac_0 \int_0^t \exp\left\{-\frac{M}{(T(\tau) - T_p)^2}\right\}(t - \tau)^\alpha d\tau. \quad (20)$$

### 3. Лінійний режим нагрівання

В експерименті по спостереженню фазового переходу в розчинах похідних целюлози найчастіше використовується режим нагрівання, коли температура зразка із часом зростає за лінійним законом:

$$T = T_p + vt. \quad (21)$$

Підставляючи (21) в формулу (20), одержуємо

$$\ln \theta = -ac_0 \int_0^t \exp\left\{-\frac{\beta^2}{\tau^2}\right\}(t - \tau)^\alpha d\tau, \quad (22)$$

де введено позначення

$$\beta^2 = M/v^2. \quad (23)$$

При цьому нерівність (2) набуває вигляду

$$\beta^2/\tau^2 \gg 1. \quad (24)$$

Прирівнюючи нулеві першу похідну підінтегральної функції за  $\tau$

$$f(\tau) = \exp\left\{-\frac{\beta^2}{\tau^2}\right\}(t - \tau)^\alpha \quad (25)$$

і виконуючи заміну  $\tau = t - \eta$ , приходимо до висновку, що функція (25) має максимум при

$$\eta = \eta_m = \frac{\alpha t^3}{2\beta^2}. \quad (26)$$

При цьому висота максимуму  $H$  становить

$$H = \exp\left\{-\frac{\beta^2}{\tau^2}\right\}e^{-\alpha}\eta_m^\alpha. \quad (27)$$

За ширину максимуму приймемо величину

$$Q = \eta_2 - \eta_1, \quad (28)$$

де  $\eta_2$  і  $\eta_1$  – величини змінної  $\eta$ , для яких функція (25) набуває значення  $H/2$

$$\begin{aligned} \exp\left\{-\frac{\beta^2}{(t - \eta_i)^2}\right\}\eta_i^\alpha &= \\ &= \frac{1}{2} \exp\left\{-\frac{\beta^2}{\tau^2}\right\}e^{-\alpha}\eta_m^\alpha, \quad (i = 1, 2). \end{aligned} \quad (29)$$

Відповідно до формул (24), (26) справедлива нерівність

$$\eta_m \ll t. \quad (30)$$

Завдяки нерівності (24) функція  $\exp(-\beta^2/\tau^2)$  швидко зростає зі збільшенням  $\tau$ , внаслідок чого максимум функції (25) виявляється достатньо гострим. Ця обставина призводить до нерівності

$$\eta_i \ll t, \quad (i = 1, 2), \quad (31)$$

що дозволяє наближено записати

$$(t - \eta_i)^{-2} \approx t^{-2}(1 - 2\eta_i/t). \quad (32)$$

Підставляючи (32) у формулу (29), отримуємо

$$\exp\left\{-\frac{2\beta^2\eta_i}{t^3}\right\}\eta_i^\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{\eta_m}{e}\right)^\alpha. \quad (33)$$

З урахуванням формули (26) перепишемо вираз (33) у вигляді

$$\frac{\eta_i}{\eta_m} \exp\left\{-\frac{\eta_i}{\eta_m}\right\} = \frac{2^{-1/\alpha}}{e}. \quad (34)$$

Запишемо  $\eta_i$  як суму  $\eta_i = \eta_m + \Delta\eta_i$ . Вводячи позначення  $x_i = \Delta\eta_i/\eta_m$ , замінимо вираз (34) формулою

$$(1 + x_i) \exp(-x_i) = 2^{-1/\alpha}. \quad (35)$$

Приймаючи наближено, що  $\exp(-x_i) \approx 1 - x_i$ , із рівняння (35) отримуємо

$$x_1 = -\sqrt{1 - 2^{-1/\alpha}}, \quad x_2 = \sqrt{1 - 2^{-1/\alpha}}. \quad (36)$$

Відповідно для ширини  $Q$  маємо вираз

$$Q = \eta_m(x_2 - x_1) = 2\eta_m\sqrt{1 - 2^{-1/\alpha}}. \quad (37)$$

Із збільшенням  $\tau$ , завдяки швидкому зростанню функції  $\exp(-\beta^2/\tau^2)$  функція  $f(\tau)$  поза межами максимуму, про який йдеться, має порівняно з  $\eta_m$ , малі значення. Ця обставина дозволяє наближено замінити інтеграл у формулі (22) на  $\eta_m b_m$  – площу під максимумом, записуючи

$$\ln \theta = -ac_0 H Q. \quad (38)$$

Підставляючи у формулу (38) значення відповідних величин, одержуємо

$$\ln \theta(T) = -D(T - T_p)^{3(1+\alpha)} \exp\left\{-\frac{M}{(T - T_p)^2}\right\}, \quad (39)$$

де прийнято позначення

$$D = 2ac_0 e^{-\alpha} \sqrt{1 - 2^{-1/\alpha}} \left[\frac{\alpha}{2vM}\right]^{1+\alpha}. \quad (40)$$

#### 4. Висновки

Застосування будь-якої теоретичної моделі в фізиці має на меті отримання інформації про структуру або фізичні властивості досліджуваної системи. У нашому випадку параметрами, що містять таку інформацію, є  $\alpha$ ,  $T_p$ ,  $\lambda$  і  $\sigma$ . Перші два з них входять до формули (39) в явному вигляді, дві інші величини –  $D$  і  $M$  є певними співвідношеннями між згаданими параметрами.

Наявність експериментально отриманої залежності  $\theta(T)$  дозволяє за допомогою формули (39) знайти числові значення усіх чотирьох параметрів:  $D$ ,  $\alpha$ ,  $T_p$  і  $M$ .

Зрозуміло, що значення  $T_p$ , визначене в такий спосіб, матиме значно більшу похибку, ніж значення  $T_p$ , отримане, наприклад, методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК).

Тому при інтерпретації експериментальної залежності  $\theta(T)$  доцільно залучити дані ДСК, підставивши у формулу (39) отримані в такий спосіб значення  $T_p$  і тим самим суттєво зменшити похибку визначення трьох інших параметрів:  $D$ ,  $\alpha$  і  $M$ .

Як видно з формули (7), величина  $M$  пропорційна  $\sigma^3 T_p / \lambda^2$ , тому, аби визначити  $\sigma$ , необхідно знати, крім  $T_p$ , ще й значення  $\lambda$ , яке також можна визначити методом ДСК.

Таким чином, використовуючи формулу (39) при описі експериментальної залежності  $\theta(T)$ , ми можемо застосувати фрактальний підхід і отримати можливість визначити масштабну розмірність  $\alpha$  агрегатів нової фази, що утворюються при фазовому переході, а також визначити коефіцієнт поверхневого натягу  $\sigma$  для цих агрегатів.

Як уже згадувалось, застосування фрактального підходу пов'язане з тим, що агрегат нової фази, як правило, набуває довільної форми. Особливо це характерно для жорстколанцюгових полімерних систем. Типовим прикладом таких систем є водні розчини похідних целюлози. Фазовий перехід у цих об'єктах є інтенсивною областю досліджень, яка відкриває перспективи новітніх технологій у різних галузях, серед яких харчова промисловість, засоби особистої гігієни, фармакологія, будівельні та екологічно чисті матеріали [7, 8]. Кінетика фазового розділення в таких системах є досить складним процесом, розуміння якого необхідно для створення матеріалів із заданими фізико-хімічними властивостями.

Водні розчини термочутливих полімерів зазнають золь-гель перехід при їх нагріванні і повертаються в початковий стан при охолодженні [9, 10]. Гелеутворення у таких системах супроводжується збільшенням мутності розчину, що є наслідком поділу фаз. На сьогоднішній день механізм гелеутворення ще недостатньо вивчений, незважаючи на існування низки відповідних гіпотез (див., наприклад, [10–13]). Раніше нами вивчалася [14, 15] термічна зміна конформації макромолекул похідних целюлози у сильнорозбавлених водних розчинах. Було показано, що досліджений золь-гель перехід в таких системах має характер фазового переходу першого роду. Фазою, що утворюється внаслідок цього переходу, є полімерна сітка, значна жорсткість ланцюгів якої зумовлює виникнення фрактальних агрегатів. Фрактальна розмірність цих полімерних структур та відповідний поверхневий натяг, на нашу думку, можуть бути визначені за допомогою викладеного в даній статті підходу, що і є метою нашої майбутньої роботи.

1. M. Volmer. *Kinetik der Phasenbildung* (Verlag Theodor Steinkopff, 1939).
2. J. Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids* (Peter Smith Publisher, Inc., 1984) [ISBN: 978-0-844-62094-7].
3. G.S. Zhdanov. *Solid State Physics* (Moscow State University Publ. House, Moscow, 1962) (in Russian).
4. A. Sharples. *Introduction to Polymer Crystallization* (Edward Arnold, London, 1966) [ISBN: 978-0713121384].
5. A.P. Karmanov, Yu.B. Monakov. Lignin. Structural organisation and fractal properties. *Russ. Chem. Rev.* **72**, 715 (2003).
6. M. Ioelovich. Study of fractal dimensions of microcrystalline cellulose obtained by the spray-drying method. *Fractal Fract.* **3**, 3 (2019).
7. P.T. Anastas, J.C. Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice* (Oxford University Press, 1998) [ISBN: 978-0198506980].
8. K. Kamide. *Cellulose and Cellulose Derivatives* (Elsevier Science, 2005) [ISBN: 978-0080454443].
9. H. Garate, King-Wo Li, D. Bouyer, P. Guenoun. Optical tracking of relaxation dynamics in semi-dilute hydroxypropylcellulose solutions as a precise phase transition probe. *Soft Matter* **13**, 7161 (2017).

10. T.P. Lodge, A.L. Maxwell, J.R. Lott, P.W. Schmidt, J.W. McAllister, S. Morozova, F.S. Bates, Y. Li, R.L. Sammler. Gelation, phase separation, and fibril formation in aqueous hydroxypropylmethylcellulose solutions. *Biomacromolecules* **19**, 816 (2018).
11. J.P.A. Fairclough, H. Yu, O. Kelly, A.J. Ryan, R.L. Sammler, M. Radler. Interplay between gelation and phase separation in aqueous solutions of methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose. *Langmuir* **28**, 10551 (2012).
12. R. Nigmatullin, V. Gabrielli, J.C. Muñoz-García, A.E. Lewandowska, R. Harniman, Y.Z. Khimyak, J. Angulo, S.J. Eichhorn. Thermosensitive supramolecular and colloidal hydrogels via self-assembly modulated by hydrophobized cellulose nanocrystals. *Cellulose* **26**, 529 (2019).
13. A. Oleinikova, L. Bulavin, V. Pipich. Critical anomaly of shear viscosity in a mixture with an ionic impurity. *Chem. Phys. Lett.* **278**, 121 (1997).
14. O.M. Alekseev, Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, M.M. Lazarenko, L.A. Bulavin. The structure of polymer clusters in aqueous solutions of hydroxypropylcellulose. *Ukr. J. Phys.* **64**, 238 (2019).
15. O.M. Alekseev, Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, M.M. Lazarenko, E.G. Rudnikov, L.A. Bulavin. Structural transition in dilute solutions of rod-like macromolecules. *Ukr. J. Phys.* **65**, 50 (2020).

Одержано 18.05.21

Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, L.A. Bulavin

#### KINETICS OF THE FIRST-ORDER PHASE TRANSITION IN A VARYING TEMPERATURE FIELD

A continual model based on the concepts of the classical theory of phase transformations has been proposed for the first-order phase transition. Using this model, a general formula that relates the relative volume of the initial phase to the temperature varying in the time is obtained. The corresponding formula is also constructed for the case of linear temperature rise. An experimental scheme allowing the fractal dimension and the surface tension of new-phase aggregates to be determined is proposed.

*Keywords:* first-order phase transition, temperature field, fractal dimension.