

Особенности кинетики фазового расслоения растворов ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$ в условиях сосуществования жидкой и твердой фаз

В.Н. Григорьев, И.А. Дегтярев, С.С. Соколов

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: degtyarov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 18 апреля 2007 г., после переработки 10 мая 2007 г.

Рассмотрена кинетика зародышеобразования при фазовом расслоении раствора ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$ в условиях сосуществования жидкой и твердой фаз, когда в жидкой матрице образуются твердые включения новой фазы, обогащенные ${}^4\text{He}$. Скорость роста новой фазы определяется вероятностью проникновения частиц внутрь новой фазы. Сформулированы уравнения и путем их решения найдены размер включения и изменение давления в образце как функция времени. В предположении гомогенного зародышеобразования оценены времена, характеризующие процесс расслоения.

Розглянуто кінетику зародкоутворення при фазовому розшаруванні розчину ${}^4\text{He}$ у ${}^3\text{He}$ в умовах співіснування рідкої та твердої фаз, коли у рідкій матриці утворюються тверді включення нової фази, багаті на ${}^4\text{He}$. Швидкість зростання нової фази визначається імовірністю проникнення часток всередину нової фази. Сформульовано рівняння і шляхом їх розв'язання знайдено розмір включення та змінення тиску у зразку як функція часу. У допущенні гомогенного зародкоутворення оцінено часи, що характеризують процес розшарування.

PACS: 67.80.Gb Тепловые свойства;
64.70.Dv Переход твердое тело—жидкость.

Ключевые слова: растворы ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$, фазовый переход, квантовое зародышеобразование, рост кристалла.

Введение

Кинетика зародышеобразования при фазовых переходах первого рода — одна из центральных проблем физики конденсированного состояния. К настоящему времени можно считать надежно установленными основные механизмы, обеспечивающие эти процессы в различных системах. Однако пока еще удовлетворительного количественного согласия между теорией и экспериментом нет (см., напр., [1]). Поэтому остается актуальным изучение кинетики фазовых переходов в наиболее простых системах. Перспективным представляются исследования растворов изотопов гелия, достоинство которых — предельная чистота, простота строения, наличие подробных и надежных данных о свойствах как чистых компонентов, так и растворов.

В работах [2–5] описаны исследования кинетики расслоения твердых растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$, результаты

которых были сопоставлены с результатами теории гомогенного зародышеобразования, построенной Слезовым и Шмельцером [6]. В работе [6] получены количественные соотношения для концентраций зародышей и характерных времен процесса в зависимости от степени переохлаждения исходного раствора. Это дает возможность проводить сравнение с экспериментом не только при зародышеобразовании, но и на более поздних стадиях фазового перехода, когда можно проводить более надежные измерения. Обработка данных [2–5] показала качественное, а иногда и полуколичественное согласие с теорией. Более точное сопоставление затрудняется рядом обстоятельств: возникновением механических напряжений на границе зародыша из-за различия плотностей исходной и зарождающейся фаз, различием их кристаллографических структур, отсутствием данных о коэффициенте взаимной диффузии в твердых растворах.

В этой связи весьма перспективными представляются исследования кинетики распада жидких растворов ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$ в условиях, когда возникающая фаза, обогащенная ${}^4\text{He}$, оказывается твердой. Такая ситуация в соответствии с фазовой диаграммой растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ реализуется в области давлений 26–29 бар (рис. 1) (см., напр., [7]). Наличие быстрой диффузии в жидкости существенно упрощает процесс и соответствующие расчеты, поскольку рост зародышей новой фазы происходит практически при постоянной концентрации ${}^4\text{He}$, равной ее среднему значению \bar{x}_l в жидкой матрице. Можно считать, что скорость роста новой фазы в этих условиях будет определяться вероятностью проникновения (коэффициентом аккомодации) атомов ${}^4\text{He}$ через границу зародыша. В этом случае на границе зародыша не возникает заметных напряжений, и условия зародышеобразования и роста новой фазы будут близки к идеальным.

Цель настоящей работы — рассмотрение кинетики фазового перехода в описанных выше условиях и получение оценок для характерного времени процесса и изменения давления в процессе фазового расслоения

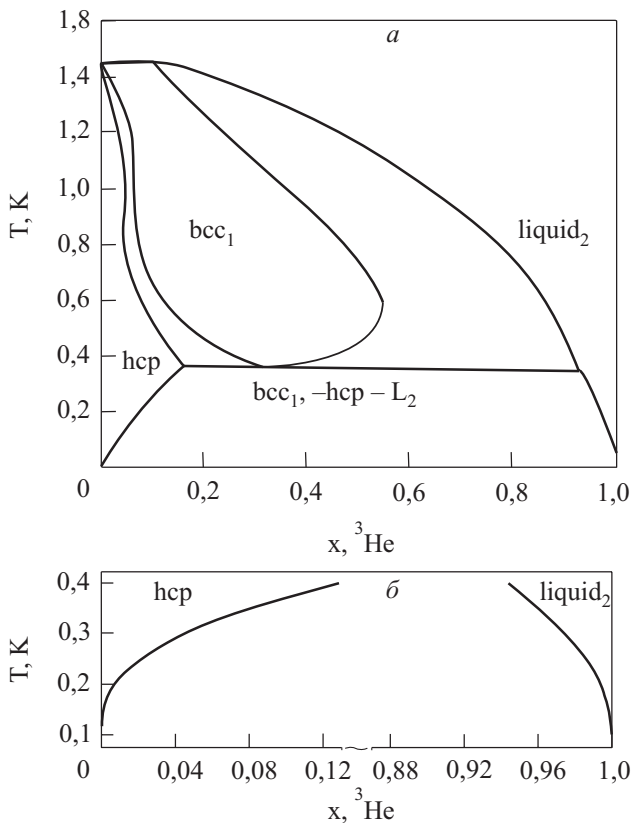


Рис. 1. Фазовая T – X диаграмма расслоения растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ при давлении $P = 26,2$ бар: для всей области температур [7] (а); подробно представлена интересующая нас часть фазовой диаграммы, рассчитанная по данным работы [8] (б); индексы 1 и 2 соответствуют фазам, обогащенным ${}^4\text{He}$ и ${}^3\text{He}$ соответственно. Обозначения те же, что в [7].

с учетом известных значений термодинамических параметров жидких и твердых растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$.

Постановка задачи

Рассмотрим процесс установления термодинамического равновесия после охлаждения однородного жидкого раствора изотопов гелия, в котором концентрация ${}^4\text{He}$ равна x_0 , до температуры $T < T_{\text{str}}$, где T_{str} — температура расслоения исходного раствора. При температуре T в соответствии с фазовой диаграммой находятся в равновесии жидкий раствор с концентрацией $x_l < x_0$ и зародыш твердой фазы, в котором концентрация ${}^4\text{He}$ равна x_s . Полагаем, что зародыши равномерно распределены по объему и каждый из них характеризуется некоторой сферой радиуса R , ограничивающей область его роста (см., например, [4]). Тогда связь между концентрациями x_0 , x_l и x_s может быть определена из условия сохранения количества атомов ${}^4\text{He}$:

$$R^3 x_0 = x_s r^3 + (R^3 - r^3) \bar{x}_l \quad (1)$$

или

$$\bar{x}_l = \frac{x_0 - z^3 x_s}{1 - z^3}, \quad (2)$$

где $z = r/R$ — относительный радиус, r — радиус зародыша ($0 < r < R$).

Скорость роста зародыша находим из условия непрерывности потока вещества на границе

$$\frac{dr(t)}{dt} (x_s - x_l) = K (\bar{x}_l - x_l), \quad (3)$$

где K — коэффициент, характеризующий проницаемость границы зародыша. При записи (3) полагаем, что характерные времена прихода частиц из жидкой фазы к границе зародыша пренебрежимо малы по сравнению с временами «встраивания» частицы во включение новой фазы. При этом диффузионными процессами можно пренебречь и считать, что кинетика фазового расслоения определяется только сопротивлением границы новой фазы.

В дальнейшем удобно перейти к безразмерному радиусу зародыша и переписать (3) с учетом (2) как:

$$\frac{dz}{d\tau} = \frac{z_f^3 - z^3}{1 - z^3}, \quad (4)$$

где $\tau = tK/R$ — безразмерное время и

$$z_f = [(x_0 - x_l) / (x_s - x_l)]^{1/3}$$

— конечный относительный радиус включения новой фазы при расслоении раствора, вычисленный с помощью (2).

Результаты

Решая дифференциальное уравнение (4), получаем следующее уравнение, связывающее z и τ :

$$z + \frac{z_f^3 - 1}{\sqrt{3}z_f^3} \arctg\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\left(1 + 2\frac{z}{z_f}\right)\right) + \frac{z_f^3 - 1}{6z_f^2} \ln \frac{(z_f - z)^3}{z_f^3 - z^3} = \tau + \frac{\pi}{6\sqrt{3}} \frac{z_f^3 - 1}{z_f^2}. \quad (5)$$

Аналитическое выражение для $z(\tau)$ может быть получено лишь для заключительной стадии роста включения новой фазы, когда $z \rightarrow z_f$. В этом пределе зависимость $z(\tau)$ имеет экспоненциальный характер:

$$z(\tau) = z_f - b \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_0}\right). \quad (6)$$

Здесь τ_0 — характерное время роста включения новой фазы, $b = \exp(\pi/2\sqrt{3})$:

$$\tau_0 = \frac{1}{3} \frac{x_s - x_0}{(x_0 - x_l)^{2/3} (x_s - x_l)^{1/3}}. \quad (7)$$

Интересно исследовать, как зависит время τ_0 от температуры. На рис. 2 приведена зависимость $\tau_0(T)$, рассчитанная по (7) с учетом зависимости концентрации от температуры. Видно, что при высокой температуре $T = 0,3-0,25$ К время расслоения достаточно велико, а с понижением температуры до $T < 0,2$ К зависимость $\tau_0(T)$ выходит на насыщение.

В работах [2–5] для исследования кинетики расслоения твердых растворов использован метод прецизионного измерения избыточного давления при расслоении. Поэтому для проведения сравнения с экспериментальными данными и оценки значений K необходимо установить связь между изменением размеров новой фазы и избыточным давлением, которое можно записать в виде

$$P_0 - P = \Delta P = \frac{\Delta V}{\beta_T V}, \quad (8)$$

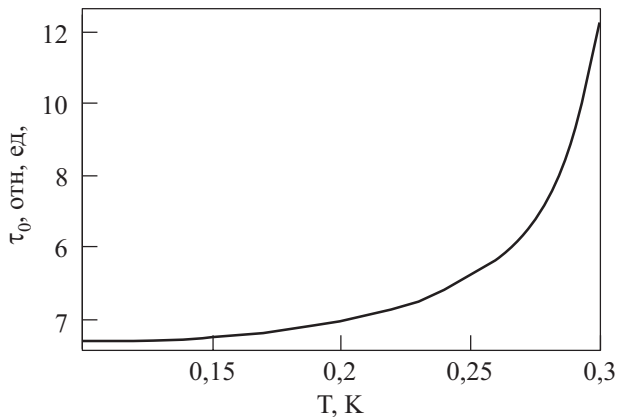


Рис. 2. Зависимость характерного времени расслоения τ_0 от температуры T для $x_0 = 0,03$.

где P_0 — давление исходного (нерасслоившегося) раствора, β_T и V — сжимаемость и молярный объем раствора, ΔV — избыточный молярный объем. Используя результаты работы [8], запишем выражение для ΔV как

$$\Delta V = z^3 [B + (A - B)x_s], \quad (9)$$

где $A = 2,165 [1 - (P - P_4^m(T))/84,4] + 0,364$, $P_4^m(T)$ — давление на кривой плавления для чистого ${}^4\text{He}$; $B = 1,241 [1 - (P - P_{3\text{min}})/160 - (T - T_{3\text{min}})/5,26]$, $P_{3\text{min}}$ и $T_{3\text{min}}$ — давление и температура в минимуме кривой плавления для чистого ${}^3\text{He}$ (P измеряется в барах, T — в кельвинах). Подставляя (9) в (8), получаем зависимость избыточного давления ΔP от времени τ . На рис. 3 представлена зависимость изменения давления ΔP при расслоении 3%-го раствора ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$ при температуре $T = 0,1$ К. На этом же рисунке изображена экспоненциальная зависимость $\Delta P(\tau)$, соответствующая аналитическому выражению, для заключительной стадии роста включения новой фазы.

Следующий важный этап «привязки» построенного расчета к эксперименту — обратный переход от безразмерного времени к реальному $t = \tau R / K$. Для этого необходимо знать значения параметров K и R . Коэффициент K рассматриваем как подгоночный параметр, а значение радиуса R эквивалентной сферы оцениваем, используя теорию гомогенного зародышеобразования Слезова и Шмельцера [6]. Согласно этой теории, концентрация зародышей при гомогенном зародышеобразовании имеет вид

$$N = \frac{1,07}{\beta^{3/8}} x_0^{7/4} \exp\left(-\frac{3}{8} \frac{\beta^3 T^2}{\Delta\mu^2}\right) = \frac{a^3}{R^3}, \quad (10)$$

$\Delta\mu$ — разность химических потенциалов исходного раствора и возникающей фазы, $a^3 = (3/4\pi)(V/N_A)$ —

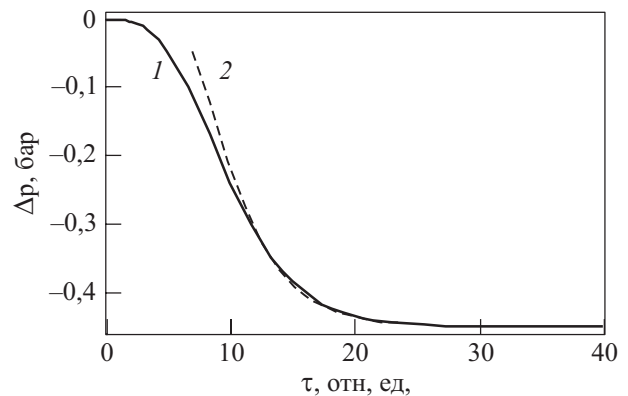


Рис. 3. Изменение давления ΔP при расслоении 3% раствора, температура $T_{\text{str}} = 0,1$ К: численный расчет по уравнению (4), который дает ответ для ΔP во всей области τ (кривая 1); аналитическое описание изменения давления с помощью выражения (6), соответствующее заключительной стадии роста включения новой фазы (кривая 2).

среднее межзатомное расстояние, $\beta = (2\pi/3)(\sigma a^2 / T)$ (N_A — число Авогадро). К сожалению, в настоящее время нет надежных данных о коэффициенте поверхностного натяжения σ на границе кристалла и жидкого раствора. Имеющиеся экспериментальные данные ограничены областью очень слабых растворов [9]. Это обстоятельство, с одной стороны, не позволяет за-

ранее оценить величину R , а с другой — дает возможность на основе экспериментов определить σ , считая его дополнительным подгоночным параметром.

Значения $\Delta\mu$ можно найти, воспользовавшись выражениями для химпотенциалов каждого из компонентов раствора в жидкой и твердой фазах [8]:

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= (1-x_s)(\mu_{30}^l - \mu_{3s}^h) + x_s(\mu_{40}^l - \mu_{4s}^h) = \\ &= (1-x_s) \left\{ 1,5 \cdot 10^{-2} (P - P_3^m(T)) \left(1 - \frac{P - P_3^m(T) - 2P_{3\min}}{160} - \frac{T - T_{3\min}}{5,26} \right) + T \ln \left(\frac{1-x_0}{1-x_s} \right) - A^h x_s^2 - \Delta_3 \right\} + \\ &+ x_s \left\{ 2,6 \cdot 10^{-2} (P - P_4^m) \left(1 - \frac{P - 3P_4^m}{169} \right) + T \ln \left[\left(\frac{1,114}{T} \right)^{3/2} \frac{x_0}{x_s} \right] - A^h (1-x_s)^2 + 0,476 \right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь μ_{30}^l (μ_{40}^l) и μ_{3s}^h (μ_{4s}^h) — химпотенциалы ${}^3\text{He}$ (${}^4\text{He}$) в жидкости при начальной концентрации x_0 (верхний индекс «l») и ГПУ твердых фаз при конечных концентрациях x_s (верхний индекс «h»); $A^h(P) = 0,76 - 4,38 \cdot 10^{-3}(P - 36,3)$, $\Delta_3(P) = 1,2 \cdot 10^{-2}(P - 106,4) \times [6,4 \cdot 10^{-4}(P - 106,4) - 0,09]$ — параметры, характеризующие неидеальность твердого раствора и различие термодинамических потенциалов ОЦК и ГПУ фаз соответственно. На рис. 4 приведены зависимости для $\Delta\mu(T)$ для разных значений исходных концентрации и давления раствора.

При проведении сравнения расчета с экспериментальными данными по изменению давления последние обрабатывают экспоненциальной зависимостью $\Delta P = (P_0 - P_f)[1 - \exp(-t/t')]$ с характерным временем t' , где P_f — конечное давление. Как видно из (8), (9) и (6),

$$\beta_T V \Delta P = c \left[z_f - b \exp\left(-\frac{\tau K}{\tau_0 R}\right) \right]^3,$$

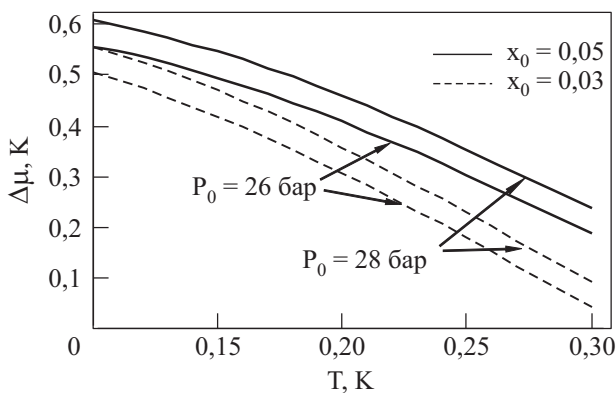


Рис. 4. Зависимости $\Delta\mu$ от температуры T при начальной концентрации $x_0 = 0,03$ и $x_0 = 0,05$ и значениях давления $P_0 = 26$ и 28 бар.

где $c = B + (A - B)x_s$. Тогда связь между экспериментальным и теоретическим характерными временами будет иметь вид

$$t'(T) = \frac{\tau_0(T)R(T)}{K} = C \frac{\tau_0(T)}{K} \beta^{1/8} \exp\left[\frac{\gamma\sigma^3}{T\Delta\mu^2(T)}\right], \quad (12)$$

$$C = \frac{a}{(1,07x_0^{7/4})^{1/3}} \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{\pi^3 a^6}{9k_B^3}.$$

Соотношение (12) содержит два подгоночных параметра σ и K , которые легко могут быть определены из сравнения с экспериментом. Например, при аппроксимации экспериментальной зависимости $\ln[t'(T)/\tau_0(T)]$ как функции $(T\Delta\mu)^{-1}$ прямой линией по углу наклона можно найти σ , а по отсечке на оси ординат K (значение $\beta^{1/8}$ в первом приближении можно принять равным 1, а при необходимости использовать следующее приближение). На рис. 5 представлены зависимости (12) для исходного раствора $x_0 = 3\%$

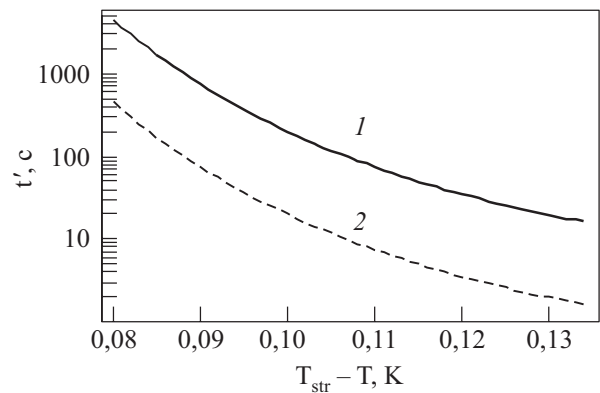


Рис. 5. Зависимость t' от $\Delta T = T_{\text{str}} - T$, для двух значений параметра K , см/с: 10^{-5} (1) и 10^{-4} (2); исходное давление $P_0 = 26$ бар и начальная концентрация $x_0 = 0,03$.

при $\sigma = 3,5 \cdot 10^{-2}$ и двух значениях $K = 10^{-5}$ и 10^{-4} . Используемая величина σ соответствует предельному значению поверхностного натяжения, найденному в [9], K по порядку величины близко к оцененному в [5] для твердых растворов.

Из рис. 5 следует, что рассчитанные значения характерных времен лежат в удобном для измерений диапазоне, а резкая зависимость $t'(\Delta T)$ обеспечивает возможность оценки параметров σ и K в достаточно широком диапазоне. Следует отметить, что для значений t' , приведенных на рис. 5, условие $t' \gg \tau_D$, где τ_D — характерное время диффузионного процесса в жидкости, выполняется с хорошей точностью. Для оценок значений τ_D можно воспользоваться соотношением $\tau_D \sim R^2/D$ (согласно [10], коэффициент диффузии $D \approx (2 \cdot 10^{-4})/T$).

Выводы

Проведенное рассмотрение кинетики расслоения растворов ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$ в условиях сосуществования жидкой и твердой фаз обеспечивает возможность проведения количественной проверки теории гомогенного зародышеобразования в широком диапазоне параметров путем непосредственного сравнения с экспериментом. Сопоставление расчета с результатами эксперимента позволит найти коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкого и твердого раствора ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ и оценить роль сопротивления границы в процессе проникновения ${}^4\text{He}$ в зародыш новой фазы.

1. D. Oxtoby, *Journ. Phys.: Condens. Mater.* **4**, 7627 (1992).
2. A. Penzev, A. Ganshin, V. Grigor'ev, E. Rudavskii, A. Rybalko, V. Slezov, and Ye. Syrnikov, *J. Low Temp. Phys.* **121**, 151 (2002).
3. A. Smith, V.A. Maidanov, E.Ya. Rudavskii, V.N. Grigor'ev, M. Poole, F. Saunders, and B. Cowan, *Phys. Rev.* **B67**, 245314 (2003).

4. N.P. Mikhin, V.N. Grigor'ev, V.A. Maidanov, A.A. Penzev, E.Ya. Rudavskii, A.S. Rybalko, V.V. Slezov, and Ye.V. Syrnikov, *J. Low Temp. Phys.* **134**, 205 (2003).
5. В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников, *ФНТ* **29**, 1165 (2003).
6. В.В. Слезов, Ю. Шмельцер, *ФТТ* **39**, 2210 (1997).
7. P.M. Tedrow and D.M. Lee, *Phys. Rev.* **181**, 399 (1969).
8. D.O. Edwards and S. Balibar, *Phys. Rev.* **B39**, 4083 (1989).
9. C.-L. Wang and G. Agnolet, *J. Low Temp. Phys.* **89**, 759 (1992).
10. T.G. Tulman, U.H. Hjort, and D.O. Edwards, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3292 (1998).

The features of phase stratification kinetics of ${}^4\text{He}$ – ${}^3\text{He}$ solutions in conditions of coexistence of liquid and solid phases

V.N. Grigor'ev, I.A. Degtyaryov, and S.S. Sokolov

The kinetics of nucleation under phase separation of ${}^4\text{He}$ – ${}^3\text{He}$ solution is considered in conditions of liquid and solid phases coexistence, where solid inclusions of a new phase rich in ${}^4\text{He}$ do appear in the liquid matrix. The growth velocity of the new phase is defined by the probability of particle penetration inside this phase. Equations are formulated, and their solutions make it possible to determine the time dependences of inclusion size and pressure change in the sample. The characteristic times of stratification are estimated under the assumption of a homogeneous nucleation.

PACS: 67.80.Gb Thermal properties;
64.70.Dv Solid—liquid transitions.

Keywords: ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ mixtures, phase transition, quantum nucleation, crystal growth.