

# NUCLEACIÓN TRANSITORIA EN SISTEMAS CONDENSADOS

G. Izús\*, O. Ramírez, R. Deza

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata,  
Deán Funes 3350, (7600) Mar del Plata, Argentina.

C. Borzi\*\*

Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida del Libertador 8250, (1429) Buenos Aires

En el marco de la teoría clásica de nucleación se considera en este trabajo el régimen transitorio de la nucleación en sistemas condensados monocomponente, en condiciones isotérmicas. Mediante un desarrollo de Kramers-Moyal de la ecuación maestra, se obtiene una ecuación de Fokker-Planck que modela la dependencia temporal de la población de conglomerados con radio menor o del orden del crítico para la nucleación. Mediante una simulación numérica de dicha ecuación, obtenemos resultados que son comparados con los de tratamientos analíticos y numéricos previos.

In the framework of the classical theory of nucleation, the transient regime of nucleation is considered in this work for one-component condensed systems, under isothermal conditions. By means of a Kramers-Moyal expansion of the master equation a Fokker-Planck equation is obtained, which models the temporal dependence of the population of clusters with size less or of the order of the critical one for nucleation. The results obtained through a numerical simulation of that equation are compared with those of previous analytical and numerical treatments.

## I. INTRODUCCIÓN

El mecanismo de *nucleación crecimiento* es el paradigma de la cinética de transiciones de fase de *primer orden*. La *teoría clásica* de la nucleación propone que en el material original (fase metaestable) se forman *conglomerados* de átomos (o moléculas) en la configuración del producto de transformación (fase estable). Inicialmente estos conglomerados son pequeños (*embriones*), y su alta relación superficie-volumen los hace inestable. Eventualmente algunos pueden crecer hasta un tamaño más allá del cual se vuelven estables: éstos son los *núcleos*.

En estado *estacionario*, la probabilidad por unidad de tiempo de creación de núcleos (*velocidad de nucleación*) depende sólo de la temperatura (que el estado estacionario sea o no el de equilibrio depende de las condiciones externas, como veremos). En estas condiciones existen algunas soluciones analíticas aproximadas de las ecuaciones que describen la evolución de la población de conglomerados.

El tiempo en que la velocidad de nucleación

va aumentando hasta su valor estacionario (el *transitorio*) es muy corto para ser detectado en transiciones líquido-vapor, pero en sistemas condensados es mucho más largo y por lo tanto medible.

## II. TEORÍA CLÁSICA DE LA NUCLEACIÓN

La energía libre de formación de un conglomerado de  $n$  moléculas es

$$\Delta G_n = n\Delta G' + S_n\sigma, \quad (1)$$

donde  $\Delta G' (< 0$  en este caso) es la diferencia en energía libre de Gibbs entre la nueva fase y la inicial (por molécula),  $S_n$  es el área de la superficie del conglomerado y  $\sigma (> 0)$  es la energía libre interfacial por unidad de área. En la teoría clásica, a  $\Delta G'$  y a  $\sigma$  se les asigna valores macroscópicos independientes de  $n$ . Si (por simplicidad) se consideran conglomerados esféricos, y si se llama  $v$  al volumen de una molécula, será

\* Becario del CONICET

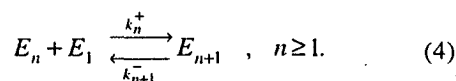
\*\* Investigador del CONICET

$$S_n = (36\pi)^{1/3} v^{2/3} n^{2/3} \quad (2)$$

Puede haber otras contribuciones a  $\Delta G_n$  que aquí no se tendrán en cuenta.  $\Delta G_n$  crece inicialmente como función de  $n$  hasta alcanzar un máximo para un número crítico de moléculas  $n^*$  a partir del cual decrece, pudiendo incluso hacerse negativa. Un conglomerado de tamaño  $n^*$  (*conglomerado crítico*) está en equilibrio inestable con su entorno (que está en la fase inicial): los conglomerados más pequeños o *embriones* tienden a "evaporarse" y los mayores o *núcleos*, a crecer y formar la nueva fase (esto es lo que se llama *nucleación*). Es conveniente definir una *región crítica*, un rango de  $n$  alrededor de  $n^*$  para el que

$$(\Delta G_{n^*} - \Delta G_n) \leq kT. \quad (3)$$

La teoría clásica de la nucleación considera que el conjunto de *poblaciones*  $\{N_n(t)\}$  describe completamente el estado del sistema. Se define un conjunto de *flujos*  $\{I_n(t)\}$ , donde  $I_n(t)$  es el número de conglomerados por unidad de volumen que en la unidad de tiempo y al tiempo  $t$  crecen desde el tamaño  $n$  al  $n+1$ . Para  $n$  grande se espera que el proceso dominante sea la absorción o pérdida de un solo monómero: ésta será una buena aproximación en el límite de alta densidad, en que el camino libre medio de los monómeros es muy corto comparado con el radio de los conglomerados ( $\sim n^{1/3}$ ) y se pueden ignorar todos los otros procesos como la fusión y la escisión de conglomerados. Específicamente, si  $E_n$  representa un conglomerado de  $n$  moléculas y  $E_1$  un monómero, la nucleación correspondería a una *serie* de reacciones del tipo:



$k_n^+$  es la frecuencia con que se agregan moléculas al conglomerado  $E_n$  y  $k_n^-$  es la velocidad con que éste las pierde (o sea, son las respectivas velocidades de reacción).

Los desarrollos iniciales en teoría de nucleación los realizaron Volmer y Weber en 1926, quienes sugirieron que para  $n > n^*$  no habría desagregación (los núcleos crecerían rápidamente, siendo innecesario considerarlos como parte del sistema, luego  $N_n(t) = 0$  para  $n > n^*$ ). Para  $n \leq n^*$ , en aquellas primeras etapas de la investigación en el tema, supusieron una situación de *equilibrio termodinámico*:

$$N_n(t) = N_n^e = \mathcal{N}^i \exp(-\Delta G_n / kT), \quad (5)$$

donde  $\mathcal{N}^i$  es el número total de monómeros. Si se considera, según la Ec. (4), la transferencia entre embriones de  $n$  moléculas y aquellos de  $n+1$ , la frecuencia *neto* de agregación o *flujo*  $I_n(t)$  será:

$$I_n(t) = k_n^+ N_n(t) - k_{n+1}^- N_{n+1}(t); \quad (6)$$

y en equilibrio (como suponía Volmer y Weber para  $n < n^*$ ):

$$I_n = k_n^+ N_n^e - k_{n+1}^- N_{n+1}^e = 0. \quad (7)$$

Si se estableciera la distribución de la Ec. (5), la *velocidad de nucleación* (frecuencia de formación de *núcleos*) sería entonces simplemente  $I = N_{n^*}^e - k_{n^*}^+$ . Pero estas hipótesis llevan a que existan una discontinuidad de  $N_n(t)$  en  $n = n^*$ , que no resulta natural.

Becker y Döring puntualizaron en 1935 que es imposible obtener una situación de equilibrio cuando se están retirando los conglomerados críticos del sistema (o sea cuando ocurre *nucleación*), y formularon en cambio la cinética como un proceso *estacionario* en el que la frecuencia neta de agregación es constante (no nula como en equilibrio), independiente del tiempo y de  $n$ , y es por ende, la *velocidad de nucleación*:

$$I^s = k_n^+ N_n^s - k_{n+1}^- N_{n+1}^s. \quad (8)$$

Para tener un estado (cuasi) estacionario cuando se está retirando materia del sistema (los conglomerados críticos) es necesario agregarla en la forma de  $n^*+1$  monómeros por cada núcleo retirado. En la práctica, como el número de moléculas que forman un núcleo es pequeño, se observa una velocidad de nucleación estacionaria.

### III. TRANSITORIO

En equilibrio termodinámico el flujo neto es cero, entonces las frecuencias (*amplitudes de transición* o *constantes de reacción*)  $k_n^+$  y  $k_n^-$  deben satisfacer la condición de *balance detallado*:

$$k_{n+1}^- = (N_n^e / N_{n+1}^e) k_n^+ = \exp(\Delta g_n / kT) k_n^+, \quad (9)$$

con  $\Delta g_n = \Delta G_{n+1} - \Delta G_n$ . Ello implica que:

$$I_n(t) = k_n^+ N_n^e \left\{ N_n(t) / N_n^e - N_{n+1}(t) / N_{n+1}^e \right\} \quad (10)$$

Si en un dado instante  $t=0$  se lleva (isotérmicamente) al sistema a la región metaestable, el perfil poblacional evolucionará desde sus valores

iniciales  $\{N_n(0)\}$ , que son:

$$N_1(0) = \mathcal{N}_i, N_n(0) = 0 (n \geq 2). \quad (11)$$

Mientras se van formando los embriones, esta distribución de conglomerados se acerca a la estacionaria, y la velocidad de nucleación  $I(t)$  crece desde 0 hasta  $I^*$  (esto supone que se extraen del sistema los núcleos o conglomerados con un tamaño  $\bar{n}$  suficientemente alejados de la zona crítica:  $\bar{n} - n^* \gg kT$  y se reinyecta igual masa en monómeros). En estas condiciones, el sistema es descrito por la ecuación:

$$dN_n / dt = I_{n-1}(t) - I_n(t), \quad (12)$$

que junto con (6) toma la forma de la siguiente ecuación maestra:

$$dN_n / dt = [k_{n-1}^+ N_{n-1}(t) + k_{n+1}^- N_{n+1}(t)] - (k_n^- + k_n^+) N_n(t), \quad (13)$$

que describe la marcha hacia el equilibrio termodinámico.

#### IV. DESARROLLO DE KRAMERS-MOYAL

Si se reescribe el primer término de (13) de modo que aparezca una variable continua  $\xi$ :

$$k_{n-1}^+ N_{n-1}(t) + k_{n+1}^- N_{n+1}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \delta(\xi - 1) [k_{n-\xi}^+ N_{n-\xi}(t) + k_{n+\xi}^- N_{n+\xi}(t)], \quad (14)$$

se puede (al menos formalmente, sin asegurar la convergencia) expresar el integrando como un desarrollo de Taylor en la variable  $\xi$  (ahora  $n$  es tratada como una variable continua y la cantidad de interés es  $N_n dn = N(n)dn$ , el número de conglomerados con  $n < n' < n+dn$ , aunque por simplicidad mantendremos la notación subindicial). Si se corta el desarrollo al 2do orden y se definen las funciones  $A_n = (k_n^- - k_n^+)$  y  $B_n = (k_{n-1}^- + k_n^+)$ , la ecuación maestra toma la forma de una ecuación de Fokker-Planck lineal<sup>3</sup>:

$$\frac{\partial N_n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n} (A_n N_n) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} (B_n N_n). \quad (15)$$

#### V. CONDICIÓN DE CONTORNO

La ecuación (15) puede ser escrita como una de continuidad si se define el flujo

$$J_n = A_n N_n - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial n} (B_n N_n). \quad (16)$$

La conservación del número total de moléculas requiere la condición de normalización

$$\sum_n N_n = \mathcal{N}_i \rightarrow \int dn n N_n = \mathcal{N}_i \quad (17)$$

La condición de contorno es que la población de núcleos sea cero ( $N_{\bar{n}} = 0$ ) para  $\bar{n}$  fuera de la zona crítica, es decir:

$$(\bar{n} J_{\bar{n}} - j_1) - \frac{1}{2} B_1 N_1 - \int A_n N_n dn = 0. \quad (18)$$

#### VI. SOLUCIÓN ANALÍTICA EN ESTADO ESTACIONARIO

En estado estacionario (incluido el de equilibrio), resulta  $\partial N_n / \partial t = 0$ , entonces

$$J_n = \left[ A_n - \frac{1}{2} \frac{\partial B_n}{\partial n} \right] N_n - \frac{1}{2} B_n \frac{\partial N_n}{\partial n} = \text{cte} = K. \quad (19)$$

Si se definen las funciones

$$P_n = \frac{-2A_n + \frac{\partial B_n}{\partial n}}{B_n} \quad \text{y} \quad Q_n = \frac{-2K}{B_n},$$

se ve que (19) tiene la forma canónica de una ecuación lineal de primer orden o sea

$$\frac{\partial N_n}{\partial n} + P_n N_n = Q_n,$$

cuya solución general es

$$N_n = \exp\left(-\int P_n dn\right) \left[ \int Q_n \exp\left(\int P_n dn\right) dn + C \right] \quad (20)$$

En el estado de equilibrio,  $J_n = K=0$ , entonces  $Q_n = 0$  y  $N_n = C \exp(-\int P_n dn)$ : esto indica que, en equilibrio,

$$C = \mathcal{N}_i = \int_0^\infty dn n N_n.$$

En cualquier otro estado estacionario será  $J_n = K \neq 0$ , y el valor de  $C$  surge de  $C = \mathcal{N}_i = \int_0^\infty dn n N_n$ .

## VII. IMPLEMENTACIÓN NUMÉRICA DE LA ECUACIÓN DE EVOLUCIÓN

Para la derivada de 1er orden en  $n$  se usa un esquema de diferencias centradas, que al ser de orden  $(\Delta n)^2$  resulta compatible con la derivada segunda; para la derivada temporal basta en principio con un esquema explícito. Con la notación

$$R_1 = \Delta t / 2\Delta n, \quad R_2 = \Delta t / 2\Delta n^2$$

se tiene

$$N_{n,t+\Delta t} = -R_1 [A_{n+1} N_{n+1,t} - A_{n-1} N_{n-1,t}] + R_2 [B_{n+1} N_{n+1,t} - 2B_n N_{n,t} + B_{n-1} N_{n-1,t}]. \quad (21)$$

Para la implementación numérica de las condiciones de contorno hacemos, entonces

$$N_1 = \frac{(\mathcal{N}_i - \sum_n N_n \Delta n)}{\Delta n} \quad (22)$$

El método consiste en simular la evolución temporal de  $N_{n,t}$  mediante la aplicación iterativa de (21) a partir de la condición inicial  $N_{1,0} \Delta n = \mathcal{N}_i = N_A / N_A$  ( $N_A$  es el número de Avogadro) y las condiciones de contorno (22), que nos aseguran que el sistema evoluciona hacia el estado estacionario. La Ec. (21) no toma en cuenta la alteración en la población de conglomerados durante el intervalo  $\Delta t$ , y por lo tanto, su validez dependerá del orden del mismo. En nuestros cálculos comenzamos con un  $\Delta t$  muy pequeño, típicamente del orden de  $10^{-8}\gamma$  (donde  $\gamma$  es la frecuencia media de cambio de fase en la superficie del conglomerado) y el método consiste en incrementar  $\Delta t$  durante la simulación luego de verificar que no haya pérdida de precisión<sup>1</sup>. Dado que la ec. de Fokker-Planck es lineal, admite una normalización de  $N_{n,t}$ : elegimos como tal a  $N_{1,0} = N_A / \Delta n$ . Los valores de los parámetros de la simulación son los siguientes:  $n^* = 35$ ,  $\bar{n} = 50$ ,  $\Delta n = 0,01$ ,  $\Delta t_{inicial} = 5 \times 10^{-8}$ . Los de los parámetros físicos pueden verse en la Tabla 1. La temperatura de trabajo fue de  $T = 820$  K.

Parámetro	Símbolo	Valor
Temperatura de fusión	$T_m$	1300 K
Entropía de fusión	$\Delta S_f$	40 J/molK
Difusividad pre-exponencial	$D_0$	$2 \times 10^9$ m <sup>2</sup> /s
Energía de activación para la difusión	$Q$	440 kJ/mol
Distancia de salto	$\lambda$	4,6 Å
Energía interfacial	$\sigma$	0,15 J/m <sup>2</sup>
Volumen molar	$V$	$6 \times 10^{-5}$ m <sup>3</sup> /mol

Tabla 1. Parámetros independientes de la temperatura.

## VIII. COMENTARIOS

1) Los valores consignados para la temperatura de fusión  $T_m$  y para la entropía de fusión  $\Delta S_f$  corresponden aproximadamente a los datos termoquímicos del *disilicato de litio*. La energía libre de cristalización por molécula  $\Delta G'$  se tomó proporcionalmente al subenfriamiento:

$$\Delta G' = \frac{\Delta S_f (T - T_m)}{N_{Avogadro}}$$

Para los valores de la tabla  $\Delta G' = 3,19 \times 10^{-20}$  J. De aquí se pueden calcular  $A_n (k_{n=}^- - k_n^+)$  y  $B_n (k_{n=}^- + k_n^+)$  mediante (1), (2) y (9).

2) Se supone que  $\gamma$  es muy próxima a la del líquido y puede ser obtenida a partir del coeficiente de difusión  $D$  en el líquido:  $\gamma = \frac{6D}{\lambda^2}$  ( $\lambda$  es la distancia promedio de salto y es aproximadamente la raíz cúbica del volumen molecular que puede calcularse a partir del volumen molar  $V$ ). Se supone para  $D$  una dependencia con  $T$  tipo Arrhenius:  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ . Para los valores de la tabla  $D = 1,869 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>/s y  $\gamma = 5,3$  s<sup>-1</sup>.

3) El valor tomado  $\sigma$  es el que aproxima los valores experimentales de velocidad de nucleación estacionaria.

## IX. RESULTADOS NUMÉRICOS

En la Fig. 1 se muestra la variación con el tiempo del número de monómeros. En las Figs. 2 a 4 puede verse la evolución durante el mismo lapso de  $N_{n,t}$ ,  $dN_n/dt$  e  $I_{n,t}$  respectivamente, para valores escogidos de  $n$ . Estos resultados, que corresponden a la etapa temprana de la evolución, son consistentes con los obtenidos por otros métodos<sup>1</sup>.

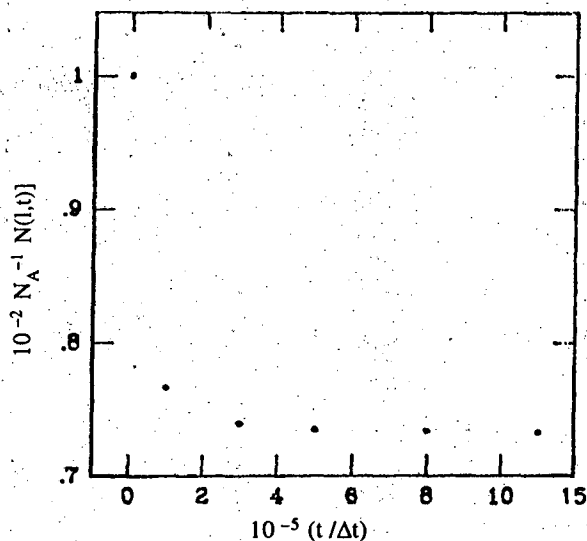


Fig. 1: Evolución temporal de la distribución de monómeros  $N_1$  (normalizada a  $N_{1,0} = N_A / \Delta n$ ).

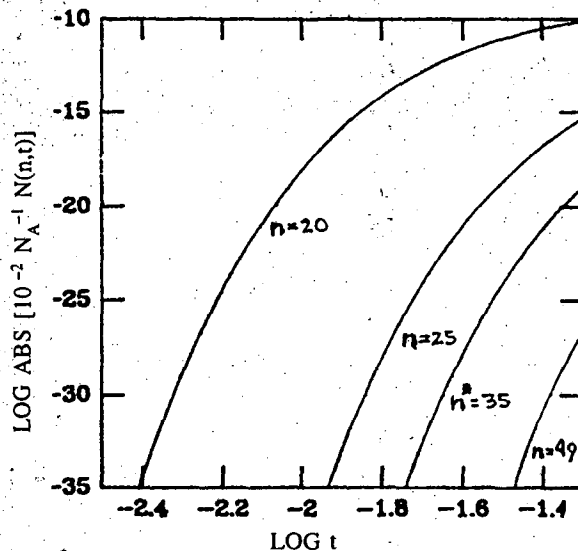


Fig. 2: Evolución temporal de la distribución de conglomerados de  $n$  moléculas  $N_n$  (normalizada a  $N_{1,0} = N_A / \Delta n$ ).

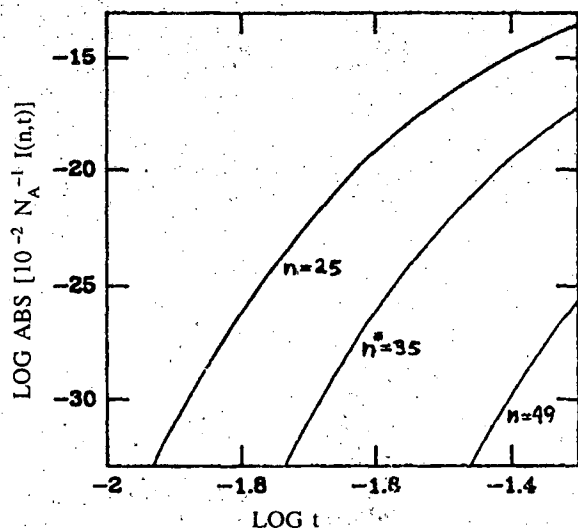


Fig. 3: Evolución temporal del flujo  $I_n$  (ec. 6) (normalizada a  $N_{1,0} = N_A / \Delta n$ ).

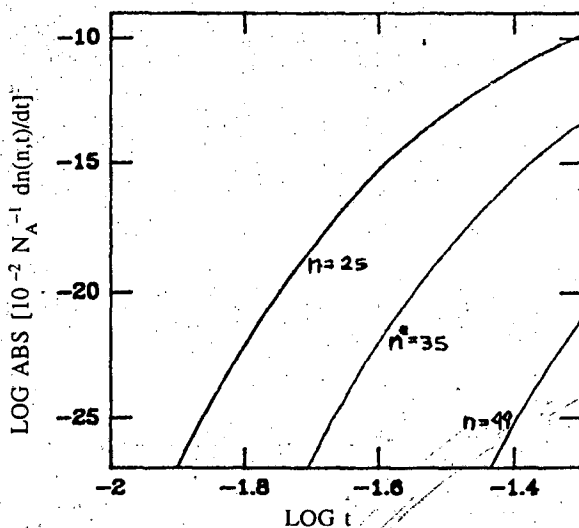


Fig. 4: Evolución temporal de la  $dN_n/dt$  (ec. 13) (normalizada a  $N_{1,0} = N_A / \Delta n$ ).

## X. DISCUSIÓN

El método aquí presentado nos permite derivar una ecuación de Fokker-Planck lineal a partir de la ecuación maestra (13). Así planteado el problema, resulta claro que las distribuciones correspondientes a un estado estacionario cualquiera y al de equilibrio difieren esencialmente en la condición de contorno. La simulación numérica de (15) y (18) a tra-

vés de (21) y (22) nos permite seguir en el tiempo  $N_{n,t}$  y en particular, ver como se llega rápidamente a la saturación de la población de conglomerados de pocos monómeros.

La continuación de este trabajo será el estudio de la etapa de crecimiento, con la mira puesta en procesos de segregación y de corrosión. Eventualmente se probaría también la implementación de métodos numéricos especialmente adecuados y

probablemente eficientes para este tipo de ecuaciones<sup>2</sup>, así, como la obtención de (15) a través de un desarrollo  $\Omega^3$ , que nos permitiría un mejor control sobre el efecto de las fluctuaciones.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con apoyo parcial del CONICET.

#### REFERENCIAS

1. K. F. Kelton, A. L. Greer y C.V. Thompson. *J. Chem. Phys.*, **79**, 6261 (1983).
2. G. Abramson, H. S. Wio y L. D. Salem. *Path integral approach to the Fokker-Planck equation: an improved numerical procedure*. en *Nonlinear Phenomena in "Fluids, Solids and other Complex Systems"*. Ed. P. Cordero y B. Nachtergaele (Elsevier, 1991).
3. H. S. Wio, M. Hoyuelos, G. Izús y S. Mangioni. *Fluctuation analysis in the Ehrenfest urn model*. Enviado a *Am. Phys.* (1992).

CEILAP  
CITEFA - CONICET  
ZUFRIATEGUI Y VARELA  
1603 - VILLA MARTELL  
REPUBLICA ARGENTINA