

Л.А. БУЛАВІН, Ю.Ф. ЗАБАШТА, М.М. ЛАЗАРЕНКО, Л.Ю. ВЕРГУН,
К.О. ОГОРОДНІК, К.І. ГНАТЮК

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет, кафедра молекулярної фізики
(Просп. Глушкова, 6, Київ 03022)

АВТОХВИЛІ, СПРИЧИНЕНІ ФАЗОВИМ ПЕРЕХОДОМ ПЕРШОГО РОДУ

УДК 538.9

Встановлено, що в процесі фазового переходу першого роду можуть виникати автохвилі, поширення яких супроводжується автоколиваннями температури та фазового складу. Сформульовано умови, за яких згадані хвилі виникають. Показано, що поширення автохвиль має приводити до значних флуктуацій макроскопічних параметрів в околі температури переходу.

Ключові слова: автоколивання, автохвилі, флуктуації, фазовий перехід, самоорганізація, гідроксипропилметилцелюлоза.

1. Вступ

Як відомо (див., наприклад, [1] та ін.), особливість сильнонерівноважних систем полягає в їх здатності до самоорганізації – спонтанного утворення впорядкованих структур, які прийнято називати дисипативними. Автоколивання – дисипативна структура, впорядкована в часі. Це є незатухаючі коливання, що спричинені дією неперіодичного джерела енергії. Характерною ознакою автоколивань є наявність зворотного зв'язку, який керує витратою енергії неперіодичного джерела. Дисипативну структуру, впорядковану в часі і просторі, яка утворюється завдяки поширенню в просторі автоколивань, називають автохвилею (див., наприклад, [1] та ін.).

Актуальність дослідження автохвиль пов'язана, в першу чергу, з тим, що деякі ключові процеси життєдіяльності людського організму (такі як поширення імпульсу по нервовому волокну, пошире-

ння збудження в серцевому м'язі) – мають автохвильовий характер.

Подібний характер мають деякі процеси, що відбуваються в небіологічних системах, наприклад, горіння та ін.

В даній статті показано, що автохвилі можуть виникати в процесі фазового переходу. Раніше це питання в літературі не висвітлювалось.

2. Постановка задачі

Нехай ідеться про фазові переходи $A \leftrightarrow B$, де A – низькотемпературна, B – високотемпературна фази. При цьому будемо використовувати термодинамічний підхід, розглядаючи фізичну систему, де відбуваються ці переходи, як континуум.

Позначимо локальний відносний об'єм, зайнятий фазою B через $\phi(\mathbf{r}, t)$, а локальну температуру через $T(\mathbf{r}, t)$, де $\mathbf{r} \equiv \{x, y, z\}$ – радіус-вектор будь-якої точки континуума, t – час.

Як відомо (див., наприклад, [2] та ін.), температура системи суттєво впливає на кінетику фазового переходу. Іншими словами, між функціями

© Л.А. БУЛАВІН, Ю.Ф. ЗАБАШТА,
М.М. ЛАЗАРЕНКО, Л.Ю. ВЕРГУН,
К.О. ОГОРОДНІК, К.І. ГНАТЮК, 2022

$T(\mathbf{r}, t)$ та $\phi(\mathbf{r}, t)$ існує прямий зв'язок, який описується кінетичним рівнянням фазового переходу.

При фазових переходах першого роду виділяється або поглинається тепло (див., наприклад, [2, 3]). Тим самим між функціями $\phi(\mathbf{r}, t)$ та $T(\mathbf{r}, t)$ виникає обернений зв'язок. Цей зв'язок описується рівнянням теплового балансу.

Таким чином, ми маємо систему двох рівнянь відносно невідомих функцій $\phi(\mathbf{r}, t)$ та $T(\mathbf{r}, t)$. Наша задача – визначити характер розв'язку цієї системи рівнянь і показати, що за певних умов функція $\phi(\mathbf{r}, t)$ може набувати вигляду автохвилі.

3. Кінетичне рівняння фазового переходу

Використовуватимемо модель фазового переходу, запропоновану в [3]. Згідно з цією моделлю фазовий перехід відбувається внаслідок флуктуаційного утворення зародків нової фази, що мають сферичну форму, та їх наступного зростання. За умови, що температура в процесі фазового переходу, залишається сталою, в [3] отримано кінетичне рівняння

$$\phi(t) = \phi_E(t) = 1 - \exp(-\beta t^4), \quad (1)$$

в якому прийнято позначення

$$\beta = Cw^3, \quad (2)$$

де C – кількість зародків, що утворюються в одиниці об'єму за одиницю часу, w – лінійна швидкість росту.

Згідно з [2] залежність C від температури визначається формулою

$$C = C_0 \exp \left[-\frac{M}{(T - T_p)^2} \right], \quad (3)$$

де C_0 – константа, T_p – температура фазового переходу.

В формулі (3) прийнято позначення

$$M = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 T_p^2}{q^2}, \quad (4)$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу на межі поділу обох фаз, q – питома теплота переходу.

З урахуванням формули (3) в роботі [4] було отримано залежність $\phi(\mathbf{r}, t)$ для випадку, коли

температура в процесі фазового переходу змінюється,

$$\phi(t) = \phi_T(t) = 1 - \exp \left\{ -C_0 w^3 \int_0^t \exp \left[-\frac{M}{(T(\tau) - T_p)^2} \right] (t - \tau)^3 d\tau \right\}. \quad (5)$$

Вважатимемо, що знаходячись в певному фазовому стані (A чи B), фізична система, є сукупністю областей різного ступеня впорядкованості. Відповідно введемо в розгляд локальну питому теплоту переходу $q(\mathbf{r})$. При цьому стала M (в кінетичному рівнянні (5)) перетворюється на функцію $M(\mathbf{r})$, а функція $\phi_T(t)$ – на функцію $\phi_T(\mathbf{r}, t)$.

4. Рівняння теплового балансу в системі, де відбувається фазовий перехід

В загальному випадку (див., наприклад, [5] та ін.) рівняння теплового балансу має вигляд

$$\dot{Q} = \dot{Q}_i + \dot{Q}_e, \quad (6)$$

де \dot{Q} – швидкість зміни кількості тепла в одиниці об'єму, \dot{Q}_i – кількість тепла, що утворюється в одиниці об'єму за одиницю часу, \dot{Q}_e – кількість тепла, що надходить в одиницю об'єму за одиницю часу. Величина \dot{Q}_e характеризує внутрішній теплообмін у фізичній системі.

Для величини \dot{Q} маємо вираз

$$\dot{Q} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (7)$$

де ρ – густина, c – питома теплоємність, а для складової \dot{Q}_e вираз

$$\dot{Q}_e = \lambda \Delta T, \quad (8)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності, Δ – Лапласіан.

Складова \dot{Q}_i спричинена фазовим переходом, чому відповідає формула

$$\dot{Q}_i = -\rho q \frac{\partial \phi}{\partial t} \operatorname{sign} \frac{\partial \phi}{\partial t}, \quad (9)$$

де прийнято позначення

$$\operatorname{sign} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \begin{cases} 1, & \frac{\partial \phi}{\partial t} > 0, \\ -1, & \frac{\partial \phi}{\partial t} < 0. \end{cases} \quad (10)$$

Підставляючи рівності (7)–(9) в рівняння (6), отримуємо

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho q \frac{\partial \phi}{\partial t} \operatorname{sign} \frac{\partial \phi}{\partial t} + \lambda \Delta T. \quad (11)$$

5. Фазовий перехід в системі із знехтувано малим внутрішнім теплообміном

Отримання аналітичного розв'язку системи рівнянь (5), (11) пов'язано із значними труднощами. Тому, спробуємо оцінити характер розв'язку використовуючи певні наближення.

Введемо позначення

$$\alpha = \frac{\dot{Q}_e}{\dot{Q}_i}. \quad (12)$$

Далі вважатимемо справедливою нерівність

$$\alpha \ll 1. \quad (13)$$

Розглянемо нульове наближення по малому параметру α . Фізично таке наближення відповідає нехтуванню внутрішнім теплообміном. Останній відбувається за рахунок потоків тепла:

$$\mathbf{J} = -\lambda \nabla T. \quad (14)$$

За відсутності таких потоків справедливою виявляється рівність

$$\nabla T = 0, \quad (15)$$

з якої випливає, що в прийнятому нульовому наближенні величину \mathbf{r} можна вважати фіксованою.

Відповідно рівняння (11) набуває вигляду

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{q}{c} \frac{d\phi}{dt} \operatorname{sign} \frac{d\phi}{dt}. \quad (16)$$

Приймаючи за початкові умови вирази

$$T(0) = T_0 > T_p, \quad (17)$$

$$\phi(0) = 0, \quad (18)$$

та інтегруючи обидві частини рівності (16), одержуємо формулу

$$T(t) = T_0 - \frac{q}{c} \phi_T(t) \operatorname{sign} \frac{d\phi}{dt}. \quad (19)$$

Підставляючи (19) в співвідношення (5), одержуємо інтегральне рівняння для визначення функції $\phi_T(t)$.

$$\begin{aligned} \phi(t) = \phi_T(t) = 1 - \exp \left\{ -C_0 w^3 \times \right. \\ \left. \times \int_0^t \exp \left[-\frac{M}{\left(T_0 - \frac{q}{c} \phi_T(\tau) \operatorname{sign} \frac{d\phi_T}{d\tau} - T_p \right)^2} \right] \times \right. \\ \left. \times (t-\tau)^3 d\tau \right\}. \end{aligned} \quad (20)$$

Таким чином, застосування нульового наближення по малому параметру α дозволяє при описі фазового переходу замінити систему рівнянь (5, 11) одним рівнянням (20).

6. Механізм виникнення автоколивань в процесі фазового переходу

Розв'язуватимемо рівняння (20) методом послідовних наближень. Займемось вибором нульового наближення.

Розрахувавши похідну

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_T}{dt} = \exp \left\{ -C_0 w^3 \times \right. \\ \left. \times \int_0^t \exp \left[-\frac{M}{\left(T_0 - \frac{q}{c} \phi_T(\tau) \operatorname{sign} \frac{d\phi_T}{d\tau} - T_p \right)^2} \right] \times \right. \\ \left. \times (t-\tau)^3 d\tau \right\} C_0 w^3 \times \\ \times 3 \int_0^t \exp \left[-\frac{M}{\left(T_0 - \frac{q}{c} \phi(\tau) \operatorname{sign} \frac{d\phi_T}{d\tau} - T_p \right)^2} \right] (t-\tau)^2 d\tau, \end{aligned} \quad (21)$$

встановлюємо, що

$$\frac{d\phi_T}{dt}(0) = 0, \quad (22)$$

$$\frac{d\phi_T}{dt}(\infty) = 0. \quad (23)$$

Вимагатимемо від нульового наближення виконання рівностей (22, 23). Цим вимогам задовольняє функція, зображена на рис. 1, а.

Як бачимо з рис. 1, *a*, ця функція має точку перегину при значенні $t = \eta$. Спростуючи ситуацію, перейдемо від функції, зображеної на рис. 1, *a*, до подібної функції, представленої на рис. 1, *b*, і саме останню розглядатимемо як нульове наближення, записуючи

$$\phi_0 = \theta(t - \eta), \quad (24)$$

де $\theta(t - \eta)$ – одинична функція Хевісайда, що, як відомо, визначається виразом

$$\theta(t - \eta) = \begin{cases} 0 & \text{if } t < \eta, \\ 1 & \text{if } t > \eta. \end{cases} \quad (25)$$

Для функції (1) точка перегину спостерігається при значенні $t \approx \beta^{-\frac{1}{4}}$.

Ця функція має той самий вигляд, що і функція, зображена на рис. 1, *a*. Такий же збіг дозволяє записати оцінку

$$\eta \approx \beta^{-\frac{1}{4}}. \quad (26)$$

Далі викладення провадитимемо в рамках введеного нульового наближення.

Нехай виконується нерівність

$$T_0 - \frac{q}{c} > T_0. \quad (27)$$

Згідно з вибраним нульовим наближенням (див. рис. 2, *a*, *b*) до моменту $t = \eta$ функція $\phi_T(t)$ залишається рівною нулеві, в момент $t = \eta$ стрибком досягає значення $\phi = 1$, залишаючись далі рівною цьому значенню. Оскільки до моменту $t = \eta$ фазового переходу не відбувається, не змінюється і температура, залишаючись рівною (рис. 2, *b*). При утворенні в момент $t = \eta$ фази *B* поглинається тепло, що призводить до падіння температури на величину q/c . Нерівність (27) означає, що описані події відбуваються в температурному інтервалі фази *B*. То ж при $t > \eta$ значення функції $T(t)$ та $\phi_T(t)$ залишаються сталими.

Описаній поведінці цих функцій відповідає формула

$$T(t) = T_0 - \frac{q}{c}\theta(t - \eta). \quad (28)$$

Ситуація суттєво змінюється у випадку, коли справедливою виявляється нерівність

$$T_0 - \frac{q}{c} < T_p. \quad (29)$$

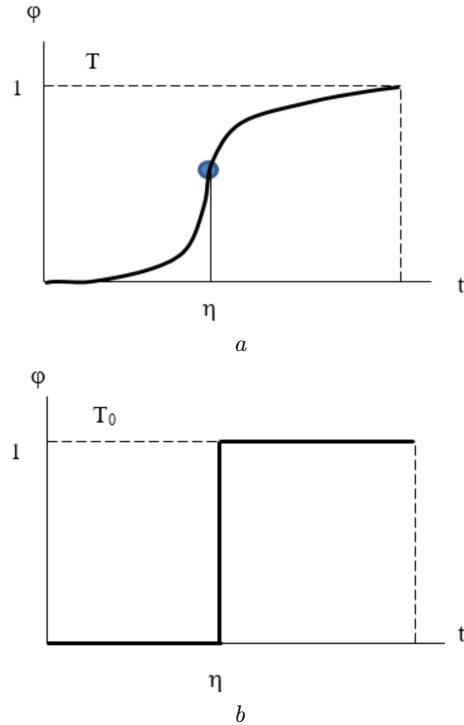


Рис. 1. Нульове наближення для функцій $\phi(t)$

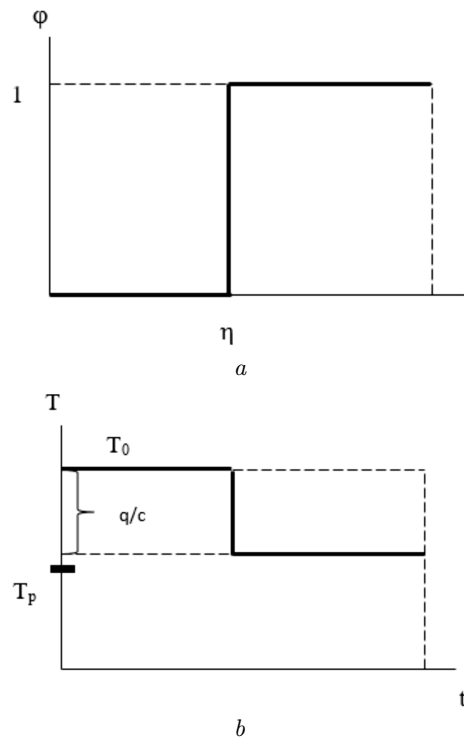


Рис. 2. Неперіодичний режим фазового переходу

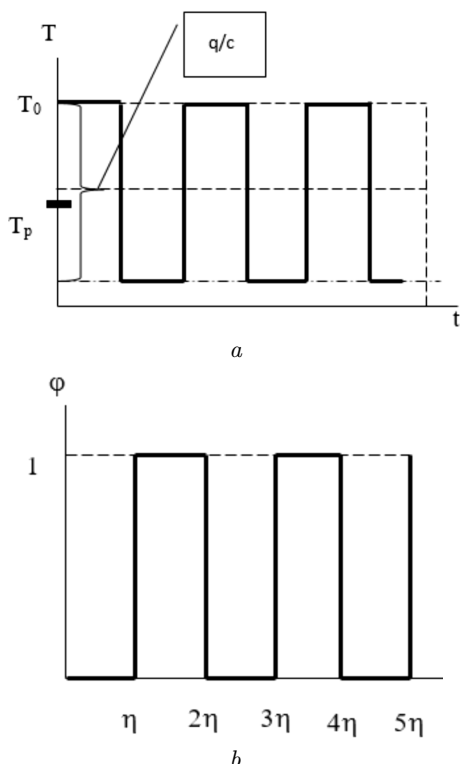


Рис. 3. Періодичний режим фазового переходу

Тепер при поглинанні тепла в момент $t = \eta$ температура знижується до значення, меншого за T_p (рис. 3, а). Тим самим створюються передумови для зворотного переходу $B \rightarrow A$. При цьому згідно з вибраним нульовим наближенням функція мусить дорівнювати одиниці на часовому інтервалі $(\eta, 2\eta)$, а далі стрибком зменшуватись до нуля в момент $t = 2\eta$ (рис. 3, б). Відповідно температура залишається рівною $T_0 - \frac{\lambda}{c}$ на згаданому часовому інтервалі, збільшуючись до значення T_0 в момент $t = 2\eta$ внаслідок виділення тепла при фазовому переході $B \rightarrow A$. З часом описана поведінка повторюється. При такій поведінці залежності i $T(t)$ є періодичною ступінчатою функцією часу:

$$\phi_T(T) = \sum_k \left\{ \theta[t - k\eta] - \theta[t - (k + 1)\eta] \right\} \quad (k = 1, 3, 5, \dots, \infty), \quad (30)$$

$$T(t) = T_0 - \frac{q}{c} \sum_k \left\{ \theta[t - k\eta] - \theta[t - (k + 1)\eta] \right\} \quad (k = 0, 2, 4, \dots, \infty). \quad (31)$$

Відсутність періодичного джерела та незатухаючий характер функцій (30), (31) свідчать про те, що за умови (29) в системі виникають автоколивання температури та фазового складу системи. Період цих коливань дорівнює 2η . При цьому вони зсунуті одне відносно другого в часі на величину η . Рис. 2, 3 та формули (30), (31) відповідають випадкові, коли виконуються рівності (17), (18), (29).

Нехай тепер реалізуються початкові умови

$$T_0 < T_p, \quad (32)$$

$$\phi(0) = 1. \quad (33)$$

Повторюючи міркування, аналогічні міркуванням, які стосувались поведінки системи за початкових умов (17, 18), ми можемо стверджувати, що у випадку, коли

$$T_0 + \frac{q}{c} < T_p, \quad (34)$$

автоколивання відсутні, а коли

$$T_0 + \frac{q}{c} > T_p, \quad (35)$$

автоколивання будуть виникати.

Таким чином, появу автоколивань визначає значення локальної питомої теплоти переходу, тобто автоколивання виникають в тих точках континуума, для яких виконується умова (29) або умова (35). Назвемо ці точки центрами автоколивань.

7. Автохвилі та термодинамічні флуктуації, що виникають в процесі фазового переходу

Перейдемо до першого наближення по малому параметру α , враховуючи тим самим існування внутрішнього теплообміну.

При цьому центри автоколивань перетворюються на джерела автохвиль – пейсмейкери або ведучі центри (за прийнятою в [1] термінологією). Тривалість дії пейсмейкера зумовлюється малістю параметра α .

При поширенні автохвилі в кожній точці континуума – відбуваються автоколивання величини ϕ , коли поперемінно одна фаза замінюється іншою. Автоколивання величини ϕ викликають флуктуації термодинамічних параметрів.

Таким параметром є, наприклад, локальна діелектрична проникність $\epsilon(r, t)$.

Пейскекери мають різні характеристики, то ж різними виявляються і частоти автоколивачь в утворених ними автохвилях.

Значення $\varepsilon(\mathbf{r}, t)$ формується внаслідок проходження через точку \mathbf{r} автохвиль з різними частотами, тому залежність $\varepsilon(\mathbf{r}, t)$ від часу є квазіперіодичною функцією.

Для середнього значення діелектричної проникності в момент t маємо формулу

$$\varepsilon_a(t) = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad (36)$$

де V – об'єм системи, а для середнього квадратичного відхилення діелектричної проникності $\Delta_\varepsilon^2(t)$ – вираз

$$\Delta_\varepsilon^2(t) = \frac{1}{V} \int_V [\varepsilon(\mathbf{r}, t) - \varepsilon_0(t)]^2 d\mathbf{r}. \quad (37)$$

Як відомо (див., наприклад, [6] та ін.), інтенсивність розсіяння світла I пропорційна Δ_ε^2 , тобто

$$I(t) \sim \Delta_\varepsilon^2(t). \quad (38)$$

Оскільки $I(t)$ мусить мати ще одну особливість.

Розглянемо середню інтенсивність I_a розсіяння, визначивши її формулою

$$I_a = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} I(t) dt, \quad (39)$$

де t_1 – тривалість спостереження.

Температура T_0 може бути ототожнена з температурою термостата, в якому розміщено досліджувану систему. Як це впливає з нерівностей (29) і (35), чим менше значення $|T_0 - T_p|$, тим при менших значеннях q виникають автоколивачь. Це означає, що при зменшенні $|T_0 - T_p|$ збільшується число пейскекерів, що в свою чергу призводить до збільшення I_a . Отже, I_a має збільшуватись при наближенні температури термостата до температури фазового переходу.

8. Порівняння із експериментом

В роботі [7] були проведені дослідження розсіяння світла 3% водного розчину гідроксипропилметилцелюлози (метолози) в околі температури фазового переходу. Було встановлено, що в інтервалі

температур 303–353 К залежності $I(t)$ є квазіперіодичні функції часу.

Було також виявлено, що значення I_a збільшується із зменшенням $|T_0 - T_p|$. Отже отримані в [7] результати свідчать про реальність існування автохвиль, породжених фазовим переходом I роду.

Аналіз показує, що автохвилі виникають за таких причин. Щоб здійснити перехід із низькотемпературної у високотемпературну фазу, необхідно нагріти систему до температури, яка перевищує температуру фазового переходу. На це витрачається певна кількість тепла. Утворюється деяка кількість високотемпературної фази, що супроводжується поглинанням тепла.

Нехай система має низьку теплопровідність, так що процес теплообміну уповільнений. Крім того, нехай система складається з областей з різним ступенем впорядкованості і відповідно з різним значенням питомої теплоти переходу.

За цих умов в області з достатньо високим значенням питомої теплоти переходу внаслідок поглинання тепла, що супроводжує утворення високотемпературної фази, температура стає меншою за температуру фазового переходу.

Починається перехід із високотемпературної в низькотемпературну фазу. Цей перехід супроводжується уже виділенням тепла, тобто підвищенням температури. Коли температура стає вищою за температуру фазового переходу, знов починається перехід у високотемпературну фазу. Цей процес багаторазово повторюється. Іншими словами, в згаданій області виникають автоколивачь температури та фазового складу.

Така область стає джерелом автохвиль, поширення яких викликає автоколивачь температури та фазового складу в усій системі.

9. Висновки

Виходячи з кінетичного рівняння для фазового переходу першого роду та рівняння теплового балансу розглянуто механізм виникнення автоколивачь. Розглянуто автохвилі, які можуть виникати в процесі вказаного фазового переходу. Показано, що за певних умов в процесі фазового переходу система може перейти в сильно нерівноважний стан утворивши просторово часову дисипативну структуру, яка і є сукупністю автохвиль, що і підтверджується в проведеному раніше експерименті [7].

1. V.A. Vasiliev, Y.M. Romanovskii, D.S. Chernavskii, V.G. Yakhno. *Autowave Processes in Kinetic Systems: Spatial and Temporal Self-Organisation in Physics, Chemistry, Biology, and Medicine*. Vol. 11 (Springer Science & Business Media, 2012) [ISBN-10: 9400937520].
2. P. Papon, J. Leblond, Paul H.E. Meijer. *Physics of Phase Transitions Concepts and Applications* (Springer Science & Business Media, 2007) [ISBN-10: 3-540-43236-1].
3. A. Sharples. *Introduction to Polymer Crystallization* (Edward Arnold, 1966) [ISBN-10: 0713121386].
4. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, L.A. Bulavin. Kinetics of the first-order phase transition in a varying temperature field. *Ukr. J. Phys.* **66**, 978 (2021).
5. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Fluid Mechanics* (Elsevier, 2013), Vol. 6 [ISBN: 978-0-750-62767-2].
6. R. Carminati, J.C. Schotland. *Principles of Scattering and Transport of Light* (Cambridge University Press, 2021) [ISBN: 9781316544693].
7. A.N. Alekseev, L.Yu. Vergun, Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, M.M. Lazarenko, E.G. Rudnikov, L.A. Bulavin.

Nonequilibrium fluctuations of light scattering intensity in the neighborhood of the phase transition temperature. *Opt. Spectrosc+* **128**, 74 (2020).

Одержано 30.05.22

L.A. Bulavin, Yu.F. Zabashta, M.M. Lazarenko,
L.Yu. Vergun, K.O. Ogorodnik, K.I. Hnatiuk

AUTOWAVES INDUCED BY FIRST-ORDER PHASE TRANSITIONS

It has been found that autowaves can emerge at a phase transition of the first order, and their propagation is accompanied by self-oscillations of the temperature and phase composition of the medium. Conditions under which the mentioned waves can appear have been formulated. It has been shown that the propagation of autowaves leads to significant fluctuations of macroscopic parameters in a vicinity of the phase transition temperature.

Keywords: self-oscillations, autowaves, fluctuations, phase transition, self-organization, hydroxypropylmethylcellulose.