

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ НА СТАДИИ КОАЛЕСЦЕНЦИИ**

**В.Н. Бородихин**

к.ф.-м.н., доцент, e-mail: borodikhin@inbox.ru

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского

**Аннотация.** Предложена феноменологическая модель, позволяющая описывать кинетику фазовых переходов на стадии коалесценции с помощью системы дробно-дифференциальных уравнений. Найдено общее решение, описывающее поведение зародышей при фазовых переходах на стадии коалесценции с учётом немарковости процессов. Получен скейлинговый закон, позволяющий описать практически весь диапазон возможных асимптотик поведения систем при фазовых переходах.

**Ключевые слова:** фазовые переходы, коалесценция, кинетика фазовых переходов, дробно-дифференциальные уравнения.

### **Введение**

Исследование кинетики фазовых переходов представляет большой теоретический и экспериментальный интерес. В общем случае процесс фазового перехода является немарковским. В частности это может проявляться в скейлинговом поведении, отличном от закона Лифшица-Слэзова [1, 2]. Такое отличие может проявляться в том числе и в средах, обладающих фрактальными свойствами.

Для исследования фазовых переходов важную роль может играть нахождение аналитических решений, позволяющих глубже понять суть протекающих процессов.

В [1] было получено кинетическое уравнение и его аналитическое решение, описывающее кинетику фазовых переходов первого рода на стадии коалесценции.

В данной работе предложено феноменологическое обобщение этого уравнения с учётом дробно-дифференциальных производных, что формально позволяет описывать скейлинговое поведение систем, имеющих асимптотику, отличную от закона Лифшица-Слэзова, а также с учётом немарковских процессов и фрактальных свойств среды. Поскольку как известно, дробные показатели порядка дифференцирования можно связать с фрактальной размерностью [3]. Учёт дробных показателей порядка дифференцирования может позволить описывать некоторые дополнительные эффекты, которые могут происходить в данных системах. В частности, это позволит описать эффекты нелокальности и

дальнодействующие корреляционные эффекты, проявляющиеся в не гауссовом поведении кинетических процессов вблизи неравновесных квазистационарных состояний [4]. Кроме этого, в таких системах могут возникать эффекты неаддитивности и самоорганизуемой критичности [6].

Следует отметить, что реальные физические процессы являются немарковскими. К таким процессам можно отнести, к примеру, броуновское движение, где на движение частицы оказывает влияние её прошлое поведение в вязкой среде [7], фликкер-шум [8], также любые процессы, находящиеся под воздействием внешнего процесса, в том числе марковского. Поведение систем с учётом эффектов памяти можно описывать, вводя в уравнение дробную производную по времени [4].

Динамика реальных фазовых переходов также подразумевает существование эффектов памяти предыдущих состояний системы, и для адекватного описания кинетики фазовых переходов следует использовать дробную производную по времени. В частности, в большинстве реальных фазовых переходов наблюдаются эффекты размытия [9], фазовый переход становится нечётким. Для чётких фазовых переходов, соответствующих классификации Эренфеста, слагаемые, описывающие скачок термодинамического потенциала, включают в себя дельта функцию [9], что соответствует отсутствию памяти при фазовом переходе. Таким образом, введение дробно-дифференциальных величин будет соответствовать учёту эффектов памяти и, соответственно, размытию фазовых переходов.

## 1. Дробная коалесценция

В работе [1, 10] рассмотрена кинетика фазового перехода первого рода на поздней стадии развития — стадии коалесценции. Данная стадия характеризуется тем, что на ней основную роль играет процесс поглощения более мелких зародышей новой фазы вещества более крупными. Получено кинетическое уравнение, описывающее поведение зародышей на стадии коалесценции и найдено его аналитическое решение. Рассмотрим кратко данную теорию, а затем проведём обобщение полученного в [1] уравнения на случай фрактальных сред.

Рассмотрим твёрдый раствор, в котором выпадающие зёрна неподвижны и растут только за счёт диффузии из окружающего раствора. Зёрна приближённо будем считать сферическими и пренебрежём упругими напряжениями вокруг них.

Равновесная концентрация раствора  $c_0$  у поверхности зерна с радиусом  $a$  определяется:

$$c_0 = c_\infty \left( 1 + \frac{2\alpha'v}{aT} \right), \quad (1)$$

где  $v$  — молекулярный объём вещества зародыша,  $c_\infty$  — концентрация насыщенного раствора над плоской поверхностью растворяемого вещества,  $\alpha'$  — коэффициент поверхностного натяжения на межфазной границе,  $v$  — молекулярный объём растворяемого вещества,  $T$  — температура. Кон-

центрация определяется по объёмному количеству вещества, растворённого в  $1 \text{ cm}^3$  раствора.

Диффузный поток  $i$  у поверхности зерна совпадает со скоростью изменения его радиуса:

$$i = \frac{da}{dt} = D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=a}, \quad (2)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии растворённого вещества. Поскольку концентрация предполагается малой, то данная скорость настолько мала, что распределение концентрации вокруг зародыша можно считать в каждый момент времени совпадающим со стационарным распределением  $c(r)$ , отвечающим данному значению  $a$  [10]:

$$c(r) = c - \frac{(c - c_0)a}{r}, \quad (3)$$

где  $c$  — средняя концентрация раствора. Следовательно, диффузный поток с учётом 1 и 2 примет вид:

$$\frac{da}{dt} = \frac{D(c_0 - c)}{a} = \frac{D}{a} \left( \Delta - \frac{\sigma}{a} \right), \quad (4)$$

где  $\sigma = \frac{2\alpha v c_\infty}{T}$ ,  $\Delta = c - c_\infty$ .

Определим  $a_k = \sigma/\Delta(t)$  — критический радиус. При  $a > a_k$  — зерно растёт, при  $a < a_k$  — растворяется.

Далее время будем измерять в единицах  $\frac{a_k^3(0)}{D\sigma}$ , где  $a_k(0)$  — значение критического радиуса в начале стадии коалесценции. В итоге получаем уравнение:

$$\frac{da}{dt} = \frac{a_k^3(0)}{a} \left( \frac{1}{a_k} - \frac{1}{a} \right). \quad (5)$$

Введём функцию распределения зёрен по размерам, нормируемую на число зёрен в единице объёма:

$$N(t) = \int_0^\infty f(t, a) da. \quad (6)$$

Определим скорость перемещения зерна в пространстве размеров  $v_a = da/dt$ , запишем уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial a}(f v_a) = 0. \quad (7)$$

К этим уравнениям необходимо добавить закон сохранения полного количества вещества:

$$\Delta + q = Q = const, \quad (8)$$

где  $Q$  — полное начальное пресыщение,  $q$  — объём выпавших зёрен

$$q(t) = \int a^3 f(t, a) da. \quad (9)$$

Рассмотрим обобщение данного уравнения на случай фрактальных сред. Это подразумевает введение вместо производной по времени — дробную производную по времени порядка  $\gamma$  и, соответственно, вместо производной по  $a$  введение дробной производной по радиусу зародыша порядка  $\alpha$ .

В обеих частях уравнения будем использовать производную Капуто [4]:

$$\frac{\partial^\gamma f(t)}{\partial t^\gamma} = \frac{1}{\Gamma(\gamma - n)} \int_0^t \frac{f^{(n)}(\tau) d\tau}{(t - \tau)^{\gamma+1-n}}. \quad (10)$$

Поступление вещества к надкритическому зародышу осуществляется с помощью диффузии из окружающего раствора. В стационарном режиме с учётом фрактальности среды сферически-симметричное распределение концентрации  $c(r)$  вокруг зародыша может быть определено решением дробно-дифференциального диффузного уравнения:

$$D\Delta^\alpha c(r) = 0, \quad (11)$$

где  $\Delta^\alpha$  — дробно-дифференциальный оператор Лапласа [5], его радиальная компонента:  $\Delta^\alpha = \frac{1}{r^{2\alpha}} \frac{\partial^\alpha}{\partial r^\alpha} r^{2\alpha} \frac{\partial^\alpha}{\partial r^\alpha}$ . Граничные условия запишем:  $c(\infty) = c$ ,  $c(a) = c_0$ . Тогда решение (11) имеет вид:

$$c(r) = c - \frac{\Gamma(1 - \alpha)(c - c_0) a^\alpha}{\Gamma(1 - 2\alpha) r^\alpha}. \quad (12)$$

Дробный диффузный поток у поверхности зародыша:

$$i^\gamma = \frac{d^\gamma a}{dt^\gamma} = D \frac{\partial^\alpha c(r)}{\partial r^\alpha} \Big|_{r=a}. \quad (13)$$

В итоге получим для дробного потока:

$$i^\gamma = D \frac{k_1(c - c_0)}{a^\alpha}, \quad (14)$$

где  $k_1 = \frac{\Gamma^2(1 - \alpha)}{\Gamma^2(1 - 2\alpha)}$ ,  $\Gamma(\alpha)$  — гамма-функция. Время будем измерять в единицах  $\frac{a_k^{1+\alpha+\gamma}(0)}{D\sigma}$ . В итоге с учётом (1) обобщённое на случай дробных производных (5) примет вид:

$$\frac{d^\gamma a}{dt^\gamma} = \frac{a_k^{1+\alpha+\gamma}(0)k_1}{a^\alpha} \left( \frac{1}{a_k} - \frac{1}{a} \right). \quad (15)$$

К данному уравнению необходимо добавить дробное-дифференциальное уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial^\gamma f}{\partial t^\gamma} + \frac{\partial^\alpha}{\partial a^\alpha} (fv_a^\gamma) = 0, \quad (16)$$

где  $v_u^\gamma = d^\gamma a/dt^\gamma$ , и закон сохранения полного количества вещества (8). Дробный аналог уравнения непрерывности следует понимать как уравнение непрерывности в среде, проявляющей фрактальные свойства, а также допускающей протекание немарковских процессов [4].

Для удобства решения перейдём к новым переменным. Введём безразмерную величину  $x(t) = a_k(t)/a_k(0)$ . При  $t \rightarrow \infty$  пресыщение  $\Delta(t) \rightarrow 0$ , а  $a_k \rightarrow \infty$ . Соответственно, при изменении переменной  $t$  от 0 до  $\infty$  монотонно меняется от 0 до  $\infty$  также величина  $\tau = 3 \ln x(t)$ , которую можно выбрать в качестве новой переменной по времени. В качестве неизвестной функции будем использовать  $u = a/a_k(t)$ .

В итоге с учётом формулы дробного дифференцирования произведения функций получим уравнение:

$$\frac{d^\gamma u^3}{d\tau} = -d^{\gamma-1} u^3 + \frac{2k_1 \bar{\gamma} u^{3-\alpha-\gamma}}{\Gamma(4-\gamma)} - \frac{2k_1 \bar{\gamma} u^{2-\alpha-\gamma}}{\Gamma(4-\gamma)}. \quad (17)$$

Проинтегрируем данное уравнение с помощью дробного интеграла  $I_u^{\gamma-1}$

$$I_t^\gamma f(t) = \frac{1}{\Gamma(\gamma)} \int_0^t \frac{f(\tau) d\tau}{(t-\tau)^{1-\gamma}}; \quad (18)$$

получим:

$$\frac{du^3}{d\tau} = -u^3 + \frac{2k_1 \Gamma(4-\alpha-\gamma) \bar{\gamma} u^{2-\alpha}}{\Gamma(4-\gamma) \Gamma(3-\alpha)} - \frac{2k_1 \bar{\gamma} \Gamma(3-\alpha-\gamma) u^{1-\alpha}}{\Gamma(4-\gamma) \Gamma(3-\alpha)}. \quad (19)$$

Видно, что в левой части вместо дробной производной во времени появилась производная первого порядка. Также в правой части исчез дробный дифференциал и из степеней функции  $u$  также ушла зависимость от дробного временного показателя  $\gamma$ . Тем не менее зависимость от временного показателя  $\gamma$  сохранилась в правой части уравнения в параметрах гамма-функции.

В правую часть (17), (19) входит функция  $\bar{\gamma}$ , определяемая как

$$\bar{\gamma}(\tau) = \frac{dt^\gamma}{x^{\gamma+\alpha} dx} > 0. \quad (20)$$

В отличие от соответствующей функции, полученной в рамках дифференцирования целого порядка [10], в (20) присутствует дифференциал по времени порядка  $\gamma$ , и в показатель степени  $x$  входит показатель  $\gamma$  и  $\alpha$ . При  $\alpha=\gamma=1$  (20) переходит в  $\bar{\gamma}(\tau) = \frac{dt}{x^2 dx}$ .

Определим зависимость  $\bar{\gamma}_0$  — точки, в которой функция  $\frac{d^\gamma u^3}{d\tau^\gamma}$  касается оси абсцисс от значения дробных параметров  $\alpha + \gamma$ . Для этого решим систему уравнений:

$$-u^3 + \frac{2k_1 \Gamma(4-\alpha-\gamma) \bar{\gamma} u^{2-\alpha}}{\Gamma(4-\gamma) \Gamma(3-\alpha)} - \frac{2k_1 \bar{\gamma} \Gamma(3-\alpha-\gamma) u^{1-\alpha}}{\Gamma(4-\gamma) \Gamma(2-\alpha)} = 0,$$

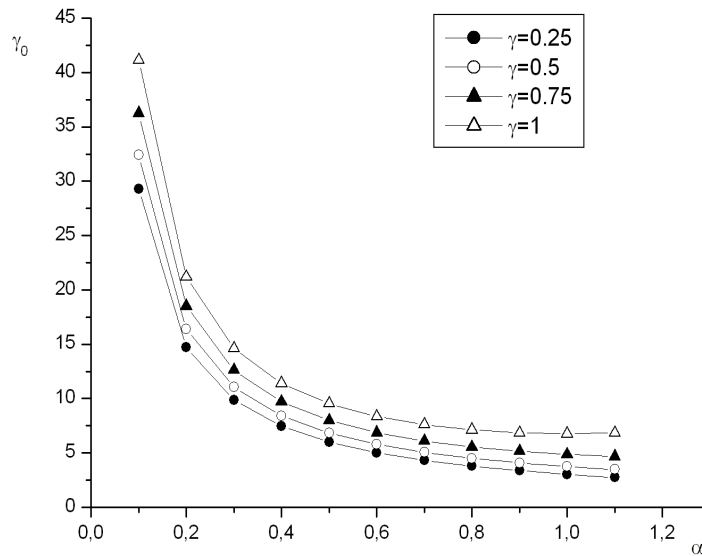


Рис. 1. Графики зависимости от  $\alpha$  функции  $\bar{\gamma}_0$  при различных  $\gamma$ .

$$-u^{2+\alpha} + \frac{2k_1(2-\alpha)\Gamma(4-\alpha-\gamma)\bar{\gamma}u}{\Gamma(4-\gamma)\Gamma(3-\alpha)} - \frac{2k_1(1-\alpha)\bar{\gamma}\Gamma(3-\alpha-\gamma)}{\Gamma(4-\gamma)\Gamma(2-\alpha)} = 0, \quad (21)$$

где 2-е уравнение получено путём дифференцирования 1-го по  $u$  для нахождения максимума функции  $\frac{d^\gamma u^3}{d\tau^\gamma}$ . Функция  $\bar{\gamma}_0$  имеет вид:

$$\bar{\gamma}_0 = \frac{\Gamma(4-\gamma)}{2k_1} \left( \frac{\Gamma(3-\alpha-\gamma)}{\Gamma(2-\alpha)} \right)^{1+\alpha} \left( \frac{\Gamma(3-\alpha)}{\Gamma(4-\alpha-\gamma)} \right)^{2+\alpha} \frac{(2+\alpha)^{2+\alpha}}{(1+\alpha)^{1+\alpha}}. \quad (22)$$

При  $\alpha = \gamma = 1$   $\bar{\gamma}_0 = \frac{27}{4}$ , что совпадает со значением, найденным в [10].

Графики функции  $\bar{\gamma}_0$  в зависимости от показателя  $\alpha$  при различных  $\gamma$  показаны на рис. 1. Видно, что с ростом  $\alpha$  функции плавно спадают, а также с уменьшением  $\gamma$  значения функции  $\bar{\gamma}_0$  располагаются ниже на координатной оси.

При  $\tau \rightarrow \infty$  функция  $\bar{\gamma}(\tau)$  должна стремиться к определённому конечному пределу. Согласно [10],  $\bar{\gamma}(\tau)$  можно представить в виде:

$$\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_0(1 - \epsilon^2(\tau)), \quad (23)$$

где  $\epsilon \rightarrow 0$  при  $\tau \rightarrow \infty$ .

При  $\tau^2 \gg 1$ , пренебрегая поправочным членом в (23), найдём предельный закон зависимости критического радиуса от времени:

$$x = \left( \frac{2k_1}{\Gamma(4-\gamma)} \left( \frac{\Gamma(2-\alpha)}{\Gamma(3-\alpha-\gamma)} \right)^{1+\alpha} \left( \frac{\Gamma(4-\alpha-\gamma)}{\Gamma(3-\alpha)} \right)^{2+\alpha} \frac{(1+\alpha)^{1+\alpha}}{(2+\alpha)^{2+\alpha}} \frac{t}{(\gamma+\alpha)} \right)^{1/(1+\alpha+\gamma)}. \quad (24)$$

Видно, что при  $\alpha = \gamma = 1$  показатель степени основания  $t$  примет значение  $1/3$  и (24) переходит в  $x = \left(\frac{4t}{9}\right)^{1/3}$ , что совпадает с целочисленным случаем [1]. Вблизи «запирающей точки» [1] решение определяется соответствующими поправками к данному закону.

В зависимости от показателей  $\alpha$  и  $\gamma$ , определяемых свойствами фрактальной среды, при фазовых переходах уже в основном приближении меняется предельный закон зависимости критического радиуса от времени согласно (24).

С физической точки зрения здесь имеет место конкуренция между процессами, описываемыми дробными производными по времени и по размерам частиц, что может приводить в итоге к сложной динамике изменения размеров зародышей. Рост зародыша на стадии коалесценции может существенно задерживаться, не меняясь подолгу, затем он может резко измениться, что в итоге приводит к общему замедлению стадии коалесценции в системе. Данное поведение отвечает так называемому перемежаемому движению [3].

## 2. Функция распределения зёрен по размерам

Рассмотрим вычисление функции распределения зёрен по размерам. Функция распределения в переменных  $u$  и  $\tau$  связана с функцией распределения в переменных  $a$  и  $t$ :

$$\varphi(\tau, u) = f(t, a) da, \quad (25)$$

$$f = \varphi/a_k.$$

Дробное уравнение непрерывности для функции  $\varphi$  имеет вид:

$$\frac{\partial^\gamma \varphi}{\partial \tau^\gamma} + \frac{\partial^\alpha}{\partial u^\alpha}(\varphi v_u) = 0, \quad (26)$$

$$\text{где } v_u = \frac{du}{d\tau}.$$

За исключением близкой  $\varepsilon$ -окрестности точки  $u_0$  скорость  $v_u^\gamma$  определяется уравнением (с  $\bar{\gamma} = \gamma_0$ ):

$$v_u = \frac{du}{d\tau} = -\frac{u}{3} + \frac{2k_1\Gamma(4-\alpha-\gamma)\bar{\gamma}}{\Gamma(4-\gamma)\Gamma(3-\alpha)u^\alpha} - \frac{2k_1\bar{\gamma}\Gamma(3-\alpha-\gamma)}{\Gamma(4-\gamma)\Gamma(2-\alpha)u^{1+\alpha}} = 0. \quad (27)$$

Используя обобщённую формулу Лейбница для дробных производных [11],

$$\frac{\partial^\alpha [f(x)g(x)]}{\partial x^\alpha} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\alpha+1)}{k!\Gamma(\alpha-k+1)} f^{(\alpha-k)}(x)g^{(k)}(x), \quad (28)$$

и ограничиваясь первыми двумя слагаемыми, предполагая малость вклада слагаемых, содержащих производные второго и более высоких порядков (см. приложение), перепишем (26) в виде:

$$\frac{\partial^\gamma \varphi}{\partial \tau^\gamma} = \frac{\partial^\alpha v_u}{\partial u^\alpha} \varphi + \frac{\Gamma(\alpha+1)}{\Gamma(\alpha)} \frac{\partial^{\alpha-1} v_u}{\partial u^{\alpha-1}} \frac{\partial \varphi}{\partial u}. \quad (29)$$

Решение (29) будем искать в виде:

$$\varphi(u, \tau) = \varphi_1(u)\varphi_2(\tau). \quad (30)$$

Подставим (30) в (29) и поделим на (30), получим:

$$\frac{1}{\varphi_2} \frac{\partial^\gamma \varphi_2}{\partial \tau^\gamma} = -\frac{\partial^\alpha v_u}{\partial u^\alpha} - \frac{\Gamma(\alpha + 1)}{\Gamma(\alpha)} \frac{\partial^{\alpha-1} v_u}{\partial u^{\alpha-1}} \frac{\partial \varphi_1}{\varphi_1 \partial u} = -\lambda. \quad (31)$$

Таким образом, приходим к системе двух уравнений для функций  $\varphi_1(u)$  и  $\varphi_2(\tau)$  с разделяющимися переменными:

$$\frac{d^\gamma \varphi_2}{\varphi_2} = -\lambda d\tau^\gamma, \quad (32)$$

$$\frac{d\varphi_1}{\varphi_1} = \frac{\Gamma(\alpha)}{\Gamma(\alpha + 1)} \left( \frac{du}{d^{\alpha-1} v_u / du^{\alpha-1}} - \frac{\frac{d^\alpha v}{du^\alpha} du}{d^{\alpha-1} v_u / du^{\alpha-1}} \right). \quad (33)$$

Общее решение есть произведение решений уравнений (32) и (33). В итоге получим:

$$\phi(\tau, u) = A\tau^{\gamma-1} E_{\gamma, \gamma}(-\lambda\tau^\gamma) e^{\frac{\Gamma(\alpha)}{\Gamma(\alpha+1)} |I_1 - I_2|}, \quad (34)$$

где  $A$  — нормировочная константа,  $\lambda = 1$  — константа,  $E_{\gamma, \gamma}$  — обобщённая функция Миттаг-Леффлера [12]:

$$I_1 = \int \frac{du}{-A_2 u^{2-\alpha} + B_2 u^{1-2\alpha} - C_2 u^{-2\alpha}}, \quad (35)$$

$$I_2 = \int \frac{-A_1 u^{1-\alpha} + B_1 u^{-2\alpha} + C_1 u^{-1-2\alpha}}{-A_2 u^{2-\alpha} + B_2 u^{1-2\alpha} - C_2 u^{-2\alpha}} du, \quad (36)$$

где

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{1}{3\Gamma(2-\alpha)}, \\ B_1 &= \frac{2k_1 \bar{\gamma} \Gamma(4-\alpha-\gamma)}{3\Gamma(4-\gamma)\Gamma(3-\alpha)} \left( \frac{(\alpha+1)\Gamma(\alpha+1)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(3-\alpha)} - \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \right), \\ C_1 &= \frac{2k_1 \bar{\gamma} \Gamma(3-\alpha-\gamma)\Gamma(1+\alpha)(1+\alpha)}{3\Gamma(4-\gamma)\Gamma(2-\alpha)^2\Gamma(\alpha)}, \\ A_2 &= \frac{1}{3\Gamma(3-\alpha)}, \\ B_2 &= \frac{2k_1 \bar{\gamma} \Gamma(4-\alpha-\gamma)\Gamma(1-\alpha)}{3\Gamma(4-\gamma)\Gamma(3-\alpha)\Gamma(2-2\alpha)}, \\ C_2 &= \frac{2k_1 \bar{\gamma} \Gamma(3-\alpha-\gamma)B_z(1-\alpha, -\alpha)}{3\Gamma(4-\gamma)\Gamma(2-\alpha)\Gamma(1-\alpha)}, \end{aligned}$$

и где  $B_z(1-\alpha, -\alpha)$  — неполная бета-функция,  $z = \frac{u-c}{u}$ ,  $c$  — произвольная константа.



Данные интегралы можно посчитать явно при заданных значениях степеней  $\alpha$  и  $\gamma$ . При  $\alpha=\gamma=1$   $d^{\alpha-1}v_u/du^{\alpha-1} = v_u$ , обобщённая функция Миттаг-Леффлера переходит в экспоненту, и решение совпадает с аналитическим решением, полученным в [1]:

$$\varphi(u, \tau) = Ae^{-\tau}P(u), \quad (37)$$

где  $P(u)$  имеет вид:

$$P(u) = \frac{A_0 u^2 e^{\frac{1}{2u-3}}}{(u+3)^{7/3}(3-2u)^{11/3}}, \quad u < \frac{3}{2}, \quad (38)$$

$$P(u) = 0, \quad u > \frac{3}{2}.$$

Нормировочная константа  $A$  может быть найдена следующим образом. В уравнении сохранения вещества (8)  $\Delta(\tau) \rightarrow 0$  при  $\tau \rightarrow \infty$ . Выразив  $q$  через переменные  $\tau$  и  $u$  и подставляя  $\varphi(u, \tau)$  из (37) получим:

$$\kappa A \int_0^{u_0} u^3 P(u) du = 1, \quad (39)$$

где  $\kappa = \frac{4\pi a_k^{1+\alpha+\gamma}(0)}{3Q}$ ,  $u_0$  — значение  $u$ , в котором кривая графика скорости  $\frac{du^3}{d\tau}$  касается оси абсцисс ( $\bar{\gamma} = \gamma_0$ ) [10].

Константа  $A_0$  может быть найдена из условия нормировки:

$$\int_0^{u_0} P(u) du = 1. \quad (40)$$

График данной функции  $P(u)$  изображён на рис. 2. Видно, что функция совпадает с кривой, полученной в [10] в рамках модели дифференцирования целочисленного порядка.

Рассмотрим решения для значений  $\alpha$  и  $\gamma$  отличных от единицы. Для случая  $\alpha = \frac{1}{2}$  получено действительное аналитическое решение:

$$P_{1/2}(u) = A_0 e^2 \frac{(u - \sqrt{u}\beta_1^{1/3} + \beta_1^{2/3})^{\frac{1}{6\beta_2}} (\beta_1^{2/3} - u)^{\frac{1}{3\beta_2}} (B_2 - A_2 u^{3/2})^{\beta_3} (u + \sqrt{u}\beta_1^{1/3} + (\sqrt{u} + \beta_1^{1/3})^{\frac{1}{3\beta_2}} (u^2 + u\beta_1^{2/3} + \beta_1^{4/3})^{\frac{1}{6\beta_2}} + \beta_1^{2/3})^{\beta_4} e^{\beta_5 \arctg(\frac{1}{\sqrt{3}}(\sqrt{u}\beta_1^{1/3} + 1)) + \frac{1}{\sqrt{3}\beta_2} \arctg(\frac{1}{\sqrt{3}\beta_2}(2\sqrt{u}-1)) - \frac{1}{\sqrt{3}\beta_2} \arctg(\frac{1}{\sqrt{3}}(u\beta_1^{2/3} + 1))}}{(\beta_1 - \sqrt{u})^{\beta_6}}, \quad (41)$$

$$u < u_0$$

$$P_{1/2}(u) = 0, \quad u > u_0,$$

$$\text{где } \beta_1 = \frac{B_2}{A_2}, \quad \beta_2 = \frac{1}{3A_2^{2/3}B_2^{1/3}}, \quad \beta_3 = \frac{1}{3} \left( \frac{2A_1}{A_2} - \frac{B_1}{B_2} \right), \quad \beta_4 = \frac{1}{3B_2^{1/3}} \left( \frac{C_1 A_2^{2/3}}{B_2^{4/3}} - \frac{1}{2A_2^{2/3}} \right),$$

$$\beta_5 = \frac{1}{3B_2^{1/3}} \left( \frac{2C_1 A_2^{2/3}}{B_2^{4/3}} + \frac{1}{A_2^{2/3}} \right), \quad \beta_6 = \frac{1}{3B_2^{1/3}} \left( \frac{2C_1 A_2^{2/3}}{B_2^{4/3}} - \frac{1}{A_2^{2/3}} \right).$$

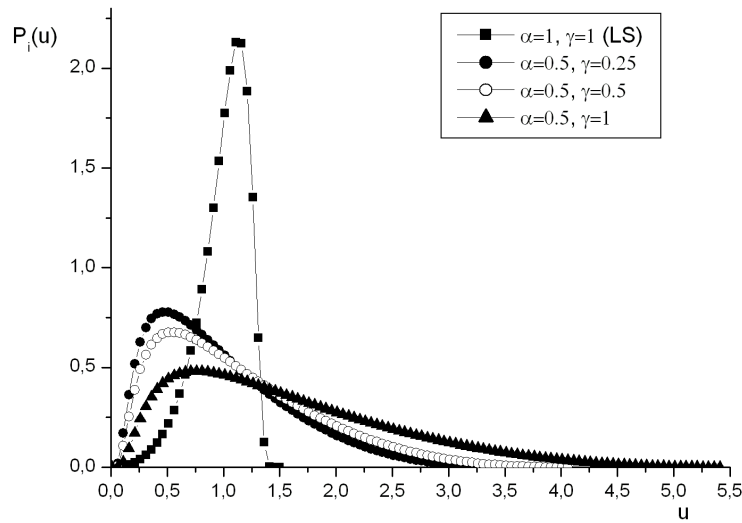


Рис. 2. Графики функций  $P_{1/2}(u)$  при различных  $\gamma$ . Квадратиками приведено распределение Лифшица-Слэзова ( $\alpha = \gamma = 1$ )

Соответственно, нормировочная константа  $A_0$  определяется из условия нормировки функции  $P_{1/2}(u)$  на единицу. Для случая  $\alpha = 0.5, \gamma = 1$   $A_0 = 880.72$ .

Графики функций  $P_{1/2}(u)$  при различных  $\gamma$  приведены на рис. 2.

Видно, что с ростом  $\gamma$  от 0.25 до 1 пик функции  $P_{1/2}(u)$  уменьшается, при этом смещается точка  $u_0$ , в которой функция обращается в ноль от  $u_0 = 3.631$  ( $\gamma = 0.25$ ) до  $u_0 = 5.449$  ( $\gamma = 1$ ). Относительно сравнения между собой графиков  $\alpha = 0.5$  и  $\alpha = 1$  можно отметить, что пики графиков  $\alpha = 0.5$  расположены значительно ниже и смещены влево относительно функции  $\alpha = 1$ . Точка  $u_0$  для  $P(u)$  равна  $3/2$ , что значительно меньше, чем значения соответствующих точек функций  $P_{1/2}(u)$ . Графики  $P_{1/2}(u)$  значительно шире, чем  $P(u)$ . Можно сказать, что функция  $P_{1/2}(u)$  является как бы размытой относительно функции  $P(u)$ .

Число зёрен в единице объёма в случае  $\alpha = \gamma = 1$  можно определить следующим образом:

$$N = \int_0^{u_0} \varphi(u, \tau) du = Ae^{-\tau} = \frac{9A}{4t}. \tag{42}$$

Для случая  $\alpha = 0.5, \gamma = 1$  обобщённая функция Миттаг-Леффлера  $E_{\gamma\gamma}(-\tau^\gamma)$  переходит в  $e^{-\tau}$ , и для этого случая число зёрен может быть определено:

$$N = A \left( \frac{\alpha + 1}{\bar{\gamma}_0 t} \right)^{\frac{3}{2+\alpha}} = A \left( \frac{3}{2\bar{\gamma}_0 t} \right)^{\frac{6}{5}}. \tag{43}$$

Видно, что с ростом  $t$  число зёрен в случае  $\alpha = 0.5$  спадает немного быстрее, чем в случае  $\alpha = 1$ .

Следует отметить, что в проведённом рассмотрении общий объём раствора рассматривался как неограниченный, а поэтому неограничен полный запас растворяемого вещества. В конечном объёме процесс должен заканчиваться за конечное время, когда всё растворённое вещество выпадет в виде одного тела.

В [13] было показано, что при обобщении различных уравнений с использованием дробных производных Римана-Лиувилля, могут возникать функции распределения, допускающие отрицательную плотность распределения. В данной работе применялась производная Капуто, использование которой также может приводить к нефизическим решениям. Тем не менее, в данном случае, полученное решение для *плотности* распределения (зёрен по размерам), как и решение [1] – как видно из приведённых графиков функций (рис. 2.) – является положительно определённым.

### 3. Скейлинговое поведение

Рассмотрим скейлинговое поведение. В [1] предсказано асимптотическое поведение радиуса зерна как  $\sim t^{1/3}$ , что подтверждается множеством экспериментальных исследований [14]. В данной работе получено асимптотическое поведение  $\sim t^{1/1+\alpha+\gamma}$ . Такой вид закона скейлинга позволяет в общем случае формально описывать практически весь диапазон найденных теоретически и подтверждённых экспериментально асимптотик. Асимптотический закон скейлинга можно представить как  $\sim t^\varphi$ , где показатель  $\varphi$  зависит от природы законов сохранения, наличия различных дефектов или примесей, свойств протекания полей [2].

Так закон Лифшица-Слёзова  $\sim t^{1/3}$  характерен для систем с сохранением параметра порядка таких, которые в конечном состоянии имеют две сосуществующие фазы. Это соответствует  $\alpha = 1$ ,  $\gamma = 1$ .

Закон Аллена-Кана  $\sim t^{1/2}$  характерен для систем с несохраняющимся параметром порядка, который эволюционирует к конечному однофазному, равновесному упорядоченному состоянию с нарушенной симметрией [15]. Данный закон соответствует показателям  $\alpha = 0.5$ ,  $\gamma = 0.5$ , т.е. проявлению полупространственных эффектов нелокальности (корреляции) размеров зёрен, а также эффектов памяти.

Для бинарных жидких смесей и бинарных сплавов были найдены асимптотики  $\sim t^{1/3}$ ,  $\sim t^{2/3}$  и  $\sim t^1$  [2, 16], что соответствует диффузному режиму, вязкому гидродинамическому режиму и инерциальному гидродинамическому режиму. Последним двум случаям могут соответствовать индексы  $\alpha$  или  $\gamma$  принимающие отрицательные значения (к примеру,  $\alpha = 0.5$  или  $\gamma = -0.5$ ), что соответствует переходу от дробных дифференциальных уравнений к интегродифференциальным. В промежуточных между этими асимптотиками значениях показателя  $\varphi > 1/3$  индексы  $\alpha$  и  $\gamma$  оба могут принимать дробные положительные значения.

Следует также отметить существование асимптотик с показателем

$\varphi < 1/3 - \sim t^{1/4}$ , а также с меньшим показателем  $\varphi$ , соответствующих, к примеру, поведению фрактальных кластеров, образующихся в процессе затвердевания переохлаждённой жидкости [17], фрактальным кластерам на подложке, выращенным методом осаждения [18], фрактальным вязким направленным узорам, формируемым нестабильностью Саффмана-Тейлора [17]. Здесь индексы  $\alpha$  и  $\gamma$  должны принимать значения  $\geq 1$ .

Таким образом, видно, что при описании асимптотического поведения различных систем с помощью дробно-дифференциальных уравнений важную роль играет как учёт дробного показателя по размерам зёрен, так и учёт дробного показателя по времени.

#### 4. Заключение

Задача описания кинетики фазовых переходов на стадии коалесценции [1], как показано выше, может быть обобщена с помощью введения дробных производных как по времени, так и по радиусу зародышей. Получающиеся в итоге уравнения допускают аналитическое решение. Однако только решение для дробно-дифференциального индекса радиуса зародышей  $\alpha = 1/2$  является физическим. Решения для других  $\alpha$  являются комплексными и имеют нефизическую природу. Вероятно для получения действительных решений для случаев  $\alpha \neq 0.5$  в данной модели необходимо учитывать какие-то дополнительные поправки. Однако это уже не гарантирует возможность получения решений в аналитическом виде.

Кроме этого, как показано в [13], использование дробных производных, в частности, дробной производной Римана-Лиувилля, существенно меняет свойства плотностей распределения, ухудшая свойства итогового уравнения, что также может являться причиной отсутствия действительных решений для показателей  $\alpha \neq 0.5$ .

Тем не менее удалось получить некоторые общие зависимости от дробно-дифференциальных показателей. Как следует из графиков зависимости функции  $\bar{\gamma}_0$  (рис. 1) с ростом  $\alpha$  от 0 до 1 функции плавно спадают, с уменьшением  $\gamma$  значения функции  $\bar{\gamma}_0$  располагаются ниже на координатной оси. Было найдено, что в зависимости от показателей  $\alpha$  и  $\gamma$  при фазовых переходах уже в основном приближении меняется предельный закон зависимости критического радиуса от времени. Показатель  $\alpha$  в общем случае меняет закон зависимости количества зёрен в единице объёма от времени. Также в зависимости от свойств фрактальной среды меняется функция распределения зёрен по размерам. Вместо экспоненциальной зависимости от времени возникает обобщённая функция Миттаг-Леффлера, определяемая показателем дробной производной по времени.

С физической точки зрения имеет место конкуренция между процессами, описываемыми дробными производными по времени и по размерам частиц, что может приводить в итоге к сложной динамике изменения размеров зародышей. Рост зародыша может существенно задерживаться, не меняясь подолгу, затем он может резко измениться, что в итоге приводит к общему замедлению стадии

коалесценции в системе. Данное поведение отвечает так называемому перемежаемому движению [3].

Что касается интерпретации процессов, связанных с дробной производной по времени, в [19] выдвинуто предположение, что временная степень свободы является стохастической и представляет собой сумму случайных временных отрезков, каждый из которых является случайной величиной устойчивого вероятностного распределения. При переходе к непрерывному времени строятся процессы со случайным операционным временем. Для описания таких процессов в кинетические уравнения следует добавлять дробную производную по времени, где показатель дробной производной связан с параметром соответствующего распределения вероятности. Такой характер распределения вероятности порождает долговременные эффекты памяти.

Данная интерпретация может быть использована в том числе и для описания немарковской странной кинетики фазовых переходов, что соответствует поведению реальных систем при фазовых переходах.

Для показателя  $\alpha = 1/2$  получено аналитическое решение при различных значениях  $\gamma$  (рис. 2.). Функция распределения  $P(u)$  меняет свой вид по сравнению с  $\alpha = 1$ . Можно отметить, что пики графиков  $\alpha = 0.5$  расположены значительно ниже и смещены влево относительно функции  $\alpha = 1$ . Точка  $u_0$  для  $P(u)$  равна  $3/2$ , что значительно меньше, чем значения соответствующих точек функций  $P_{1/2}(u)$ . Графики  $P_{1/2}(u)$  значительно шире, чем  $P(u)$ . Можно сказать, что функция  $P_{1/2}(u)$  является как бы размытой относительно функции  $P(u)$ . С ростом  $\gamma$  от 0.25 до 1 пик функции  $P_{1/2}(u)$  уменьшается, при этом смещается точка  $u_0$ , в которой функция обращается в ноль от  $u_0 = 3.631$  ( $\gamma = 0.25$ ) до  $u_0 = 5.449$  ( $\gamma = 1$ ).

Сопоставление с экспериментальными данными позволило выявить ещё одну универсальную стадию фазового перехода первого рода — так называемую начальную стадию коалесценции.

Полученный в работе скейлинговый закон  $\sim t^{1/1+\alpha+\gamma}$  позволил описать практически весь диапазон возможных асимптотик [2]. Это означает, что при описании асимптотического поведения различных систем с помощью дробно-дифференциальных уравнений важную роль играет как учёт дробного показателя по размерам зёрен, так и учёт дробного показателя по времени.

## 5. ПРИЛОЖЕНИЕ

Бесконечную сумму ряда дробной производной произведения функций (правило Лейбница) можно записать в виде конечного ряда с остаточным членом [20]:

$$F(x) = \frac{\partial^\alpha [fg]}{\partial x^\alpha} = \sum_{k=0}^n \frac{\Gamma(\alpha + 1)}{k! \Gamma(\alpha - k + 1)} f^{(\alpha-k)} g^{(k)} + \frac{(-1)^{n+1}}{\Gamma(-\alpha)} \int_a^x f^{(n+1)}(t) [I_a^{n+1}(x-t)^{-\alpha-1} g(t)] dt, \quad (44)$$

$0 < \alpha < 1$ ,  $f^{(n+1)}$  — производная  $n + 1$ -го порядка от функции  $f$ ,  $I_a^\beta$  — оператор дробного интегрирования

$$I_a^\beta f = \frac{1}{\Gamma(\beta)} \int_a^x \frac{f(t) dt}{(x-t)^{-\beta+1}}. \quad (45)$$

(44) можно записать как  $F(x) = P(x) + R_n(x)$ , где  $P(x)$  — конечная сумма,  $R_n(x)$  — остаточный член.

Оценим остаточный член. Используя первую формулу среднего значения [21] для  $I_a^{n+1}$ , выберем на интервале  $[a, t]$  точку  $z$ , в результате получим:

$$R_n(x) = \frac{(-1)^{n+1} g(z)}{\Gamma(-\alpha)(n+1)!(x-z)^{\alpha+1}} \int_a^x f^{(n+1)}(t)(t-a)^{n+1} dt, \quad (46)$$

Снова используем формулу среднего значения, выберем на интервале  $[a, x]$  точку  $y$ , в итоге получим остаточный член в следующем виде:

$$R_n(x) = \frac{(-1)^{n+1} f^{(n+1)}(y) g(z)}{\Gamma(-\alpha)(n+2)!} \frac{(x-a)^{n+2}}{(x-z)^{\alpha+1}}, \quad (47)$$

Можно доказать, что при  $x \rightarrow a$  остаточный член представляет собой бесконечно малую порядка выше  $n$ :  $R_n(x) = o((x-a)^n)$ . Пусть  $H_n(x) = \frac{R_n(x)}{(x-a)^n}$  при  $x \neq a$  и  $H_n(x) = 0$  при  $x = a$ . Достаточно показать, что  $\lim_{x \rightarrow a} H_n(x) = 0$ . Заметим, что для всех  $i = 0, 1, 2, \dots, n$   $R_n^{(i)}(a) = 0$ . Применим  $n - 1$  раз правило Лопиталья, получим

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow a} \frac{R_n(x)}{(x-a)^n} &= \lim_{x \rightarrow a} \frac{\frac{d}{dx} R_n(x)}{\frac{d}{dx} (x-a)^n} = \dots = \lim_{x \rightarrow a} \frac{\frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} R_n(x)}{\frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} (x-a)^n} = \\ &= \frac{1}{n!} \lim_{x \rightarrow a} \frac{R_n^{(n-1)}(x)}{(x-a)} = \frac{1}{n!} \lim_{x \rightarrow a} \frac{R_n^{(n-1)}(x) - R_n^{(n-1)}(a)}{(x-a)} = \frac{1}{n!} R_n^{(n)}(a) = 0. \end{aligned} \quad (48)$$

Каждая следующая производная числителя стремится к 0 в точке  $x = a$ , и также каждая следующая производная знаменателя. Последнее равенство в (48) следует из определения производной в точке  $x = a$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лифшиц И.М., Слёзов В.В. Кинетика диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // Журнал эксперим. и теор. физики. 1958. Т. 35, С. 379.
2. Kinetic of phase transitions. / ed. Puri S., Wadhavan V., London: CRC Press, 2009.
3. Зелёный Л.М., Милованов А.В. Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики // Успехи физ. наук 2004. Т. 174, С. 809.
4. Tarasov V.E. Fractional Dynamics: Application of Fractional Calculus to Dynamics of Particles, Fields and Media. Beijing: Springer, Higher Education Press, 2010.
5. Li M-F., Ren Ji-R., Zhu T. Fractional Vector Calculus and Fractional Special Function. e-print arXiv:1001.2889, 2010.
6. Олемской А.И. Синергетика сложных систем. Москва: URSS, 2009.
7. Morozov A.N., Skripkin A.V. Spherical particle Brownian motion in viscous medium as non-Markovian random process // Phys. Lett. A. 2011. V. 375, P. 4113.
8. Bak P., Tang C., Wiesenfeld K. Self-organized criticality: An explanation of the 1/f noise // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59, P. 381.
9. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Физика размытых фазовых переходов. Рига: РГУ, 1983.
10. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Теоретическая физика, т. 10, Физическая кинетика, Москва: Физматлит, 2002.
11. Oldham K.B., Spanier J. The fractional calculus. San Diego: Academic Press, 1974.
12. Kilbas A.A., Srivastava H.M., Trujillo J.J. Theory and Application of Fractional Differential Equations. Amsterdam: Elsevier, 2006.
13. Зенюк Д.А., Орлов Ю.Н. О применении дробного исчисления Римана–Лиувилля для описания распределений вероятностей // Препринт ИПМ РАН им. М.В. Келдыша. 2014. Т. 18.
14. Слёзов В.В., Сагалович В.В. Диффузионный распад твёрдых растворов // Успехи физ. наук 1987, Т. 151, Р. 67.
15. Gouyet, J.-F. Generalized Allen–Cahn equations to describe far-from-equilibrium order–disorder dynamics // Phys. Rev. E. 1995. V. 51, P. 1695.
16. Hashimoto T. Jinnai H., Hasegawa H. and Han C.C. Late stage spinodal decomposition in binary critical fluids: scaling function obtained over a wide q-space of 4 orders of magnitude // Physica A. 1994. V. 204, P. 261.
17. Langer J.S. Instabilities and pattern formation in crystal growth // Rev. Mod. Phys. 1980. V. 52, P. 1.
18. Brechignac C. et al. Instability Driven Fragmentation of Nanoscale Fractal Islands // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88, P. 196103.
19. Станиславский А.А. Вероятностная интерпретация интеграла дробного порядка // Теоретическая и математическая физика 2004. Т. 138, С. 491.
20. Bassam M.A. Some properties of Holmgren-Riesz transform // Annali della Scuola Normale Super di Pisa. 1961. V. 15, P. 1.
21. Ильин В.А., Садовничий В.А., Сендов Б.Х. Математический анализ, т.1. Москва: МГУ, 1985.

**STUDY OF THE SYSTEMS BEHAVIOR IN PHASE TRANSITIONS  
ON THE COALESCENCE STAGE**

**V.N. Borodikhin**

Ph.D. (Phys.-Math.), Associate Professor, e-mail: borodikhin@inbox.ru

Dostoevsky Omsk State University

**Abstract.** A phenomenological model that allows to describe the kinetics of phase transitions in the coalescence stage using fractional differential equations was proposed. A general solution, describing nucleation behavior in phase transitions on the coalescence stage, taking into account non-markov processes, was found. A scaling law, which allows to describe the entire range of possible asymptotic behavior of systems in phase transitions, was received.

**Keywords:** phase transitions, coalescence, kinetics of phase transitions, fractional differential equations.