

Un nuevo marco estocástico para la nucleación

Miguel A. Durán-Olivencia*, Fermín Otálora
LEC, Laboratorio de Estudios Cristalográficos
IACT, Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra
CSIC-Universidad de Granada 18100-Armilla (Granada)

La primera etapa de una transición de fase, también conocida como etapa de nucleación, ha sido y sigue siendo uno de los retos teóricos de la física estadística. En los últimos años han surgido multitud de resultados experimentales¹⁻³ que parecen no ajustarse a las teorías clásicas de nucleación (CNT). El marco clásico establece un balance intuitivo que queda descrito mediante una ecuación maestra que resulta ser demasiado compleja para poder ser resuelta analíticamente. No obstante, bajo la asunción de Szilard⁴ esta ecuación se convierte fácilmente en una ecuación de Fokker-Planck (FPE) cuyos coeficientes son funciones de las frecuencias de colisión y desorción de monómeros. Una de las magnitudes más empleadas para comprobar la veracidad de la CNT es el tiempo de inducción, i.e. el tiempo requerido para la aparición de un primer agregado crítico. Dicho tiempo ha sido estimado clásicamente mediante el flujo de nucleación calculado desde la termodinámica y posteriormente a través del tiempo medio de escape, considerando la FPE obtenida para el parámetro de orden “tamaño de agregado”:

$$\frac{\partial P(N, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial N} \left[f(N, t) \frac{\partial \beta \Omega}{\partial N}(N, t) + f(N, t) \frac{\partial}{\partial N} \right] P(N, t)$$

siendo Ω el potencial de Landau, $f(N, t)$ la frecuencia de colisiones y $\beta = 1/k_B T$. Dicha ecuación también es conocida como ecuación de Zeldovich-Frenkel⁵ generalizada por Kashchiev⁶. Nuestro estudio tiene como objetivo describir la ecuación de evolución temporal de la variable N , considerando que dicho parámetro de orden se puede entender como un proceso de escape térmicamente activado. En dicho caso, la ecuación de evolución puede postularse como una ecuación de tipo Langevin en presencia de un campo de fuerza:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{\eta(N, t)} \frac{\partial \beta \Omega(N, t)}{\partial N} + \sqrt{\frac{2k_B T}{\eta(N, t)}} \xi(t) \quad (1)$$

denotando $\eta(N, t)$ la *viscosidad aparente* del eje N y $\xi(t)$ un proceso estocástico tal que $\langle \xi(t) \rangle = 0$ y $\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = \delta(t - t')$. En aras de cerrar la ecuación (1) en términos de magnitudes conocidas utilizamos la definición límite del primer coeficiente de Kramers-Moyal y su expresión en función del cálculo estocástico escogido en términos de los coeficientes de la ecuación (1):

$$D^{(1)}(N, t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\langle N(t + \tau) - N(t) \rangle}{\tau} \approx -\frac{1}{\tau_{\leftarrow}} \quad (2)$$

$$D^{(2)}(N, t) = -\frac{1}{\eta(N, t)} \frac{\partial}{\partial N} \left(\beta \Omega(N, t) - \frac{\alpha}{\beta} \ln \eta(N, t) \right) \quad (3)$$

donde $\alpha = 0, \frac{1}{2}, 1$ corresponden al cálculo de Itô, Stratonovich y anti-Itô respectivamente, y τ_{\leftarrow} el tiempo

medio necesario para que el tamaño de un agregado se reduzca en una unidad. Aplicando la definición de τ_{\leftarrow} en función de las frecuencias de colisión y desorción de monómeros, además de la hipótesis de balance detallado, se llega finalmente a la ecuación:

$$\frac{dN}{dt} = -f(N, t) \frac{\partial \Omega(N, t)}{\partial N} + \sqrt{2f(N, t)} \xi(t) \quad (4)$$

A partir de la ecuación anterior se deduce de manera casi inmediata la ecuación de evolución de la función densidad de probabilidad (PDF):

$$\frac{\partial P(N, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial N} \left[f(N, t) \frac{\partial \Omega(N, t)}{\partial N} + (1 - \alpha) \frac{\partial f(N, t)}{\partial N} + f(N, t) \frac{\partial}{\partial N} \right] P(N, t) \quad (5)$$

que incorpora un término adicional con respecto a la teoría clásica salvo en el caso de considerar la imagen de anti-Itô, que es la que asegura el equilibrio térmico⁷. En este trabajo se discutirán las implicaciones de considerar éste y los demás cálculos estocásticos mediante el estudio de los propagadores generalizados para cualquier valor de α , observándose que el cálculo de anti-Itô a pesar de asegurar el equilibrio térmico puede conllevar una sobrestimación del flujo de nucleación. A su vez se observa que la nueva FPE (5) contiene la teoría de nucleación deducida recientemente por J.F. Lutsko⁸ desde argumentos puramente hidrodinámicos. Por último, en aras de comprobar la validez del modelo Browniano se puede estimar el tiempo medio de escape, usualmente denotado τ_{MFPT} . Siguiendo el razonamiento de Kramers hemos obtenido una nueva expresión para el tiempo medio de escape que en caso de $\alpha = 1$ concuerda bastante bien con la teoría clásica, demostrando ésto la validez de (3) como descripción del tamaño de agregado a nivel microscópico.

* maduran@lec.csic.es

¹ J.F. Lutsko, Adv. Chem. Phys. **151**, 137 (2012)

² D. Gebauer, A. Völkel, H. Cölfen, Science **322**, 1816 (2008)

³ A.E.S. Van Driessche, L.G. Benning, J.D. Rodriguez-Blanco, M. Ossorio, P. Bots, J. M. García-Ruiz, Science **336**, 6077 (2012)

⁴ L. Farkas, Z. Phys. Chem **125**, 236 (1927)

⁵ J.B. Zeldovich, Acta Physicochim. URSS **18**, 1 (1943)

⁶ D. Kashchiev, Surf. Sci. **18**, 293 (1969)

⁷ A.W.C Lau and T.C. Lubensky, Phys. Rev. E **76**, 011123 (2007)

⁸ J.F. Lutsko, J. Chem. Phys. **136**, 034509 (2012)