

# Диффузионное описание кинетики изотопического фазового расслоения твердых растворов $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$

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: degtyaryov@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 2 июня 2005 г.

Процесс расслоения твердых растворов изотопов гелия рассмотрен в рамках диффузионного подхода с постановкой граничных условий на границе включения новой фазы, положение которой является функцией времени. Учтены диффузионные процессы, протекающие одновременно как снаружи, так и внутри включения. На основании временных зависимостей концентрации диффундирующего вещества вычислена зависимость давления от времени. Проведено сравнение теоретического расчета с имеющимися экспериментальными данными.

Процес розшарування твердих розчинів ізотопів гелію розглянуто у рамках дифузійного підходу з постановкою умов на границі включення нової фази, положення якої є функцією часу. Враховано дифузійні процеси, що протікають одночасно як зовні, так і усередині включення. На підставі залежностей концентрації речовини, що дифундує, від часу обчислено залежність тиску від часу. Проведено порівняння теоретичного розрахунку з наявними експериментальними даними.

PACS: 67.80.Gb, 65.70.Kb

## 1. Введение

Одно из наиболее интересных проявлений квантовых эффектов в твердом гелии — изотопическое фазовое расслоение. Его обнаружение явилось важным этапом в исследовании квантовых кристаллов.  $T$ – $C$  фазовая диаграмма твердых растворов  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$ , представленная на рис. 1, к настоящему моменту исследована достаточно хорошо. Кинетика процесса расслоения изучена менее детально. Сравнительно хорошо исследованы только процессы, происходящие в слабых растворах  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  («левая» часть диаграммы). Этому способствует тот факт, что примеси  $^3\text{He}$  обладают спином  $1/2$  и легко регистрируются в спин-нейтральной матрице  $^4\text{He}$  с помощью метода ЯМР. В «правой» части фазовой диаграммы ситуация значительно более сложная. В данном случае при расслоении раствора в матрице  $^3\text{He}$  образуются включения имеющего нулевой спин  $^4\text{He}$ , и метод ЯМР не применим. При этом информацию о характере движения примеси можно получить только из косвенных данных. Однако успешно развитые количественные методы изучения кинети-

ки распада твердых растворов при низких температурах, в частности метод прецизионного измерения давления, дают возможность получать сведения о диффузионном движении в широкой области концентраций  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$ .

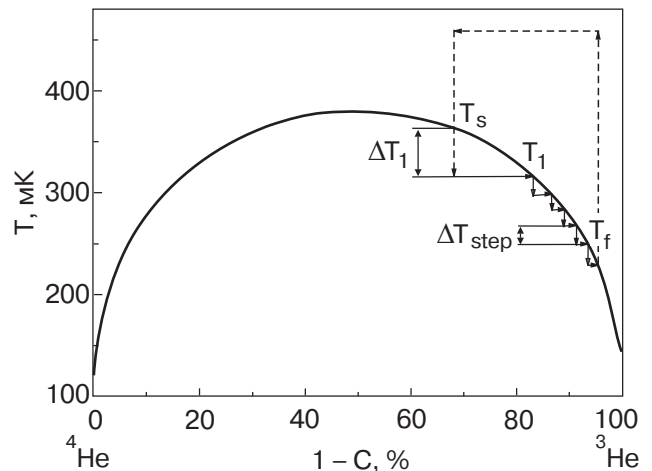


Рис. 1. Фазовая диаграмма твердых растворов  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$  и схематическое представление рассматриваемого процесса.

Эксперименты со слабыми растворами  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  [1,2] показали, что кинетика их распада в этом случае вполне адекватно описывается с использованием значений коэффициента диффузии, полученных методом ЯМР. Экспериментальные данные для слабых растворов  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  удалось удовлетворительно согласовать с помощью значений коэффициентов диффузии, теоретически рассчитанных в [3]. Однако для концентрированных растворов сохраняется интригующая ситуация. С одной стороны, экспериментально установлено, что фазовое расслоение в таких растворах осуществляется, причем при не очень больших давлениях за достаточно короткие времена. С другой, — с такой же достоверностью показано, что по крайней мере в однородных растворах основной механизм диффузионного переноса — туннелирование — полностью тормозится при концентрации примеси более 10%. Таким образом, в настоящее время совершенно непонятно, за счет какого механизма осуществляется массоперенос при фазовом расслоении концентрированных растворов.

Описанная ситуация делает предельно актуальными детальные исследования кинетики фазового перехода в концентрированных растворах  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ . Можно надеяться, что анализ результатов таких исследований позволит понять механизм движения атомов в этих условиях. Естественно, что это возможно только в том случае, когда известно решение диффузионной задачи, соответствующей условиям эксперимента.

Следует отметить, что практически во всех работах, в которых до сих пор теоретически рассматривалась кинетика расслоения твердых растворов, использовалось сферически симметричное континуальное приближение, когда включения новой фазы считаются образованиями сферической формы размером  $R_1$ , расположенными друг от друга на расстоянии  $2R_2$ . В таком приближении в диффузионном уравнении остается только радиальная часть. Это диффузионное уравнение решалось в предположении, что радиус включения новой фазы является постоянным. Несмотря на столь серьезные упрощения, полученные решения диффузионного уравнения объясняют многие черты явлений, наблюдаемых экспериментально. Это делает обоснованным и дальнейшее использование сферически симметричного приближения для решения диффузионных задач. В то же время очевидно, что использование приближения постоянного радиуса включения не может считаться вполне удовлетворительным, так как размер включения сильно изменяется в процессе фазового расслоения. Таким образом, граничные условия диффузионной задачи должны ставиться на поверхности, положение которой является функ-

цией времени. В этом случае традиционные методы решения диффузионных задач, основанные на разделении переменных в дифференциальном уравнении в частных производных, непригодны, и оказывается необходимым искать иные подходы к решению диффузионных уравнений.

При рассмотрении процессов распада концентрированных растворов возникает дополнительное условие, связанное с тем, что объем образующейся фазы может стать сравнимым с объемом матрицы. В такой ситуации при различии коэффициентов диффузии в разных фазах необходимо учитывать диффузионные процессы не только в матрице, но и в зародыше. Целью настоящей работы является решение диффузионной задачи, соответствующей процессам расслоения в концентрированных растворах.

## 2. Диффузионный рост включения новой фазы

Рассматривается процесс, схематически представленный на фазовой диаграмме (рис. 1), при котором производится охлаждение раствора из гомогенной области до температуры  $T_1$ , соответствующей «большому» скачку температуры  $\Delta T_1 = T_s - T_1$  ( $T_s$  — температура расслоения раствора), и после достижения равновесного состояния дальнейшее охлаждение осуществляется небольшими ступеньками  $\Delta T_{\text{step}} < \Delta T_1$ . Последнее условие обеспечивает отсутствие дополнительного образования зародышей новой фазы на «маленьких» ступеньках. Предполагается, что включение новой фазы образуется с некоторой равновесной концентрацией, которая не меняется в процессе роста. В то же время, рассматривая последующие охлаждения уже частично расслоившегося раствора, необходимо учитывать диффузионные процессы в двух областях: снаружи и внутри включения.

Для описания расслоения твердого раствора изотопов гелия предполагаем, что объем образца разбит на отдельные ячейки (эквивалентные сферы), в центре каждой из которых растет включение новой фазы. Теоретический анализ процесса роста включения новой фазы при такой постановке задачи сводится к решению сферически симметричного уравнения диффузии в наружной и внутренней областях с учетом движения границы новой фазы. Случай «большого» охлаждения при такой постановке задачи может быть всегда получен предельным переходом, в котором диффузионными процессами внутри включения необходимо пренебречь.

Введем обозначения:  $R_2$  — радиус эквивалентной сферы,  $r$  — текущая координата,  $R_1(t)$  — радиус сферического центра новой фазы. Схематическое изображение рассматриваемой системы приведено на рис. 2.

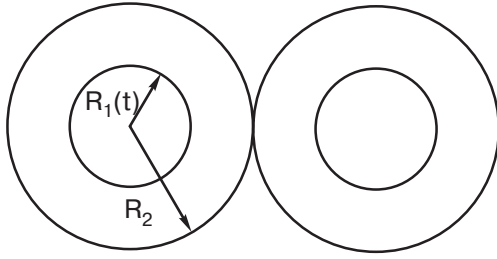


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая эволюцию включения новой фазы в сферически симметричных концентрационных полях.

Удобно ввести безразмерные переменные: относительный радиус  $\rho$  и обобщенные времена  $\tau^{out}, \tau^{in}$ :

$$\rho = \frac{r}{R_2}, \tau^{out} = \frac{tD^{out}}{R_2^2} \equiv \tau, \tau^{in} = \frac{tD^{in}}{R_2^2} \equiv a\tau. \quad (1)$$

Введение параметра  $a = D^{in}/D^{out}$ , который представляет собой отношение коэффициентов диффузии, позволяет решать систему уравнений относительно одного безразмерного времени  $\tau$ .

Поле концентраций во внутренней и наружной областях описываем уравнением диффузии:

$$\frac{\partial C^j}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C^j}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial C^j}{\partial \rho}. \quad (2)$$

Решаем диффузионные задачи в наружной ( $j = out$ ) и внутренней ( $j = in$ ) областях. При этом для каждой из областей будем учитывать соответствующие начальные и граничные условия:

*Постановка краевой задачи:*

1. Наружная область

В наружной области концентрация в начальный момент времени

$$C^{out}(\rho, 0) = C_i^{out}. \quad (3)$$

Будем считать, что суммарный диффузионный поток через поверхность эквивалентной сферы отсутствует:

$$\left. \frac{\partial C^{out}}{\partial \rho} \right|_{\rho=1} = 0. \quad (4)$$

Если процесс лимитируется диффузией, то на внешней стороне поверхности растущего центра концентрация соответствует фазовой диаграмме для данного пересыщения

$$C^{out}(\rho_1(\tau), \tau) = C_{pd}^{out}, \rho_1(\tau) = R_1(\tau)/R_2. \quad (5)$$

2. Внутренняя область

Здесь имеем начальное условие

$$C^{in}(\rho, 0) = C_i^{in}. \quad (6)$$

Как и в наружной области, для процесса, лимитируемого диффузией, на внутренней стороне поверхности растущего центра концентрация соответствует фазовой диаграмме:

$$C^{in}(\rho_1(\tau), \tau) = C_{pd}^{in}. \quad (7)$$

Для того чтобы замкнуть систему диффузионных уравнений (2) и связать диффузионные процессы в наружной и внутренней областях, необходимо учесть уравнение массового баланса на границе включения новой фазы, которое запишем в виде

$$(C_{pd}^{in} - C_{pd}^{out}) \frac{d\rho_1(\tau)}{d\tau} = \left. \frac{\partial C^{out}}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_1(\tau)} + a \left. \frac{\partial C^{in}}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_1(\tau)}. \quad (8)$$

Такой вид уравнения массового баланса связан с наличием двух потоков вещества на границе включения новой фазы. Выражение (8) получается при переходе от векторного представления для потоков вещества к проекциям потоков на радиальное направление.

При рассмотрении задач с нестационарными краевыми условиями решение ищется таким образом, чтобы автоматически удовлетворять одному из этих условий. Решение уравнений (2) для наружной области удобно выбрать в виде [4]

$$C^{out}(\rho, \tau) = B(\tau) + \frac{1}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-\rho)^{2n}}{(2n)!} \left[ 1 - \frac{1-\rho}{2n+1} \right] \frac{d^n B(\tau)}{d\tau^n}. \quad (9)$$

Такое решение автоматически удовлетворяет граничному условию (4); неизвестная функция  $B(\tau) = C^{out}(1, \tau)$  есть функция, описывающая изменение концентрации на границе эквивалентной сферы. Из начального условия (3) следует, что

$$C(\rho, 0) = C_i^{out} = B(0) + \frac{1}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-\rho)^{2n}}{(2n)!} \left[ 1 - \frac{1-\rho}{2n+1} \right] \frac{d^n B(\tau)}{d\tau^n} \Big|_{\tau=0}. \quad (10)$$

Таким образом, на производные функции  $B(\tau)$  накладывается следующее ограничение

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{d^n B(\tau)}{d\tau^n} = 0. \quad (11)$$

Для того чтобы учесть диффузионные процессы внутри сферического включения новой фазы, необходимо решить уравнение (2) для внутренней области. Такое решение нами выбрано в виде

$$C^{\text{in}}(\rho, \tau) = A(\tau) + \frac{1}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{a^n} \frac{\rho^{2n+1}}{(2n+1)!} \frac{d^n A(\tau)}{d\tau^n}. \quad (12)$$

Подлежащая определению функция  $A(\tau)$  описывает изменение концентрации в центре включения новой фазы  $A(\tau) = C^{\text{in}}(0, \tau)$ . Начальное условие (6) приводит к следующему начальному условию на функцию  $A(\tau)$ :

$$C(\rho, 0) = C_i^{\text{in}} = A(0) + \frac{1}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{a^n} \frac{\rho^{2n+1}}{(2n+1)!} \frac{d^n A(\tau)}{d\tau^n} \Big|_{\tau=0}. \quad (13)$$

Таким образом, для выполнения (13) необходимо потребовать

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{d^n A(\tau)}{d\tau^n} = 0. \quad (14)$$

Вводя новые функции для относительных избыточных концентраций на границе эквивалентной сферы и в центре включения новой фазы

$$\beta(\tau) = \frac{B(\tau) - C_{pd}^{\text{out}}}{C_{pd}^{\text{in}} - C_{pd}^{\text{out}}}, \quad \alpha(\tau) = \frac{C_i^{\text{in}} - A(\tau)}{C_{pd}^{\text{in}} - C_{pd}^{\text{out}}}, \quad (15)$$

можно получить следующую систему уравнений относительно функций  $\beta(\tau)$ ,  $\alpha(\tau)$  и  $\rho_1(\tau)$ :

$$\left\{ \begin{aligned} \beta(\tau)\rho_1(\tau) &= -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-\rho_1)^{2n}}{(2n)!} \left[ 1 - \frac{1-\rho_1}{2n+1} \right] \frac{d^n \beta(\tau)}{d\tau^n}; \\ \alpha(\tau)\rho_1(\tau) &= -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{a^n} \frac{\rho_1^{2n+1}}{(2n+1)!} \frac{d^n \alpha(\tau)}{d\tau^n}; \\ \rho_1 \frac{d\rho_1(\tau)}{d\tau} &= \beta(\tau) - a\alpha(\tau) - \frac{1}{\rho_1} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{a^{n-1}} \frac{\rho_1^{2n}}{(2n)!} \frac{d^n \alpha(\tau)}{d\tau^n} - \\ &\quad - \frac{1}{\rho_1} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-\rho_1)^{2n-1}}{(2n-1)!} \left[ 1 - \frac{1-\rho_1}{2n} \right] \frac{d^n \beta(\tau)}{d\tau^n}. \end{aligned} \right. \quad (16)$$

Из условий  $B(0) = C_i^{\text{out}}$  и  $A(0) = C_i^{\text{in}}$  следует, что

$$\beta(0) = \frac{B(0) - C_{pd}^{\text{out}}}{C_{pd}^{\text{in}} - C_{pd}^{\text{out}}}, \quad \alpha(0) = \frac{C_i^{\text{in}} - A(0)}{C_{pd}^{\text{in}} - C_{pd}^{\text{out}}}. \quad (17)$$

Следовательно, должны выполняться условия

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{d^n \beta(\tau)}{d\tau^n} = 0; \quad \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{d^n \alpha(\tau)}{d\tau^n} = 0. \quad (18)$$

Решения (9) и (12), а также система уравнений (16) с условиями (17) и (18) полностью определяют задачу и позволяют путем численного интегрирования определить функции  $\alpha(\tau)$ ,  $\beta(\tau)$  и  $\rho_1(\tau)$  при любых значениях начальных концентраций.

### 3. Результаты и обсуждение

Решение системы (16) было получено с использованием численного метода «BDF — implicit Backward Differentiation Formulas». Для иллюстрации полученных решений рассмотрим расслоение раствора  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$ , когда  $2/3$   $^4\text{He}$  уже находится внутри включения. Напомним, что подробных исследований концентрированных растворов к настоящему моменту не проводилось. Типичные решения системы (16) представлены на графиках рис. 3 для нескольких значений параметра  $a$  и пересыщения по концентрации  $\Delta C = C_i^{\text{out}} - C_f^{\text{out}}$ .

Функции  $\alpha(\tau)$  и  $\beta(\tau)$  являются монотонно убывающими функциями аргумента. Поведение  $\rho_1(\tau)$  более сложное. Если пренебречь диффузией внутри включения ( $\alpha(\tau) = \text{const}$ ,  $a = 0$ ), то  $\rho_1$  монотонно растет с увеличением  $\tau$  и выходит на «насыщенное» значение  $\rho_f$ . Учет диффузионных процессов внутри включения приводит в случае малых значений  $a$  к немонотонности функции  $\rho_1(\tau)$ , которая проходит через максимум и лишь затем стремится к значению  $\rho_1(\tau) = \rho_f$ . Такое поведение  $\rho_1(\tau)$  хорошо видно на рис. 3, б, в. Для значений параметра  $a$  порядка единицы максимум размывается. При увеличении  $a$  до  $a \sim 30$  немонотонность проявляется вновь, однако теперь на зависимости радиуса включения от времени наблюдается минимум, после которого радиус включения выходит на равновесное значение. Следует отметить, что характерные значения  $\tau$ , при которых наблюдается экстремум, заметно больше в случае малых  $a$ , чем при  $a > 10$ . В последнем случае к тому же абсолютные величины экстремума заметно меньше (рис. 3, з).

При сопоставлении полученных теоретических результатов с экспериментальными данными необходимо принять во внимание, что экспериментальное изучение кинетики расслоения проводится методом прецизионного измерения давления [3]. Поэтому для сравнения с экспериментом необходимо перейти от функций, описывающих концентрацию, к функциям, описывающим поведение изменения давления в зависимости от времени.

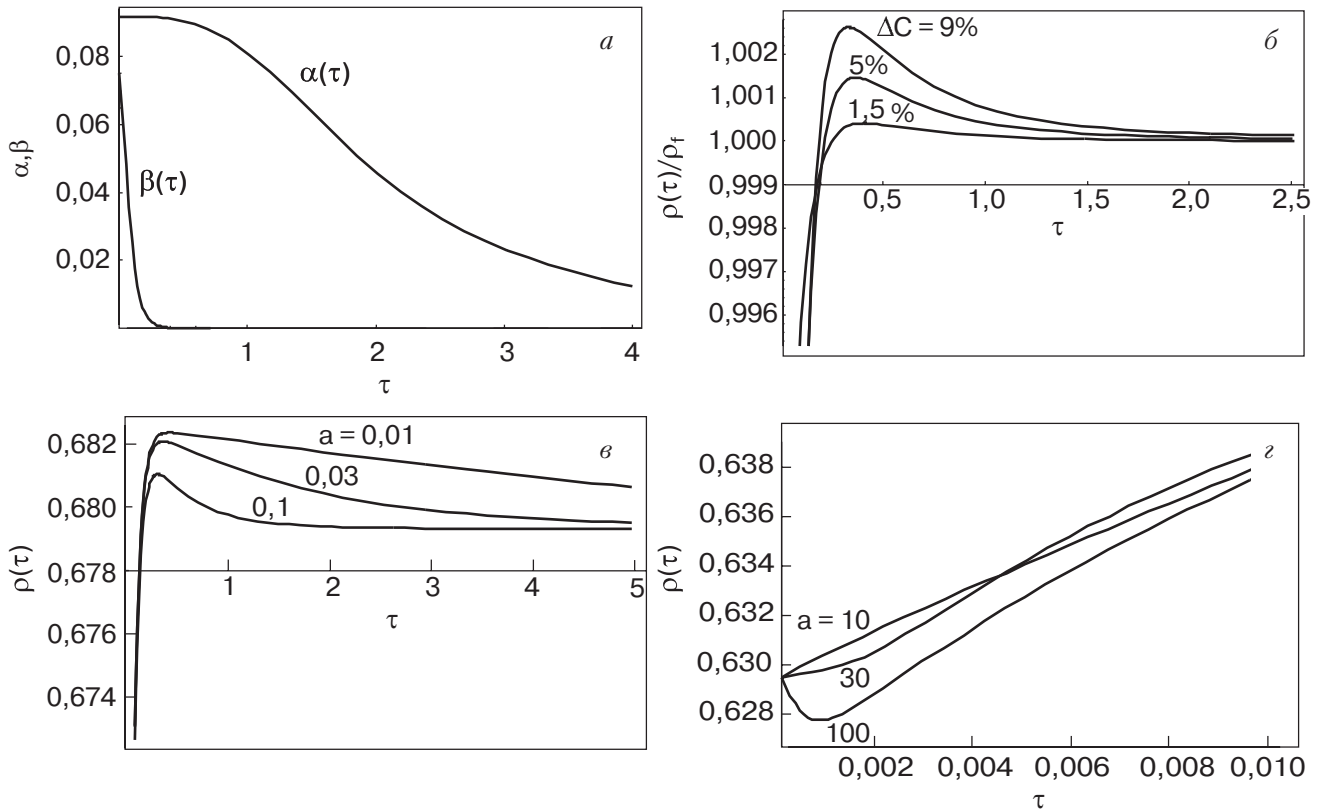


Рис. 3. Зависимости относительных избыточных концентраций  $\beta$  и  $\alpha$  от безразмерного времени  $\tau = D^{\text{out}}/R_2^2$  ( $a = 0,3$ ;  $\Delta C = 0,09$ ) (а);  $\rho(\tau)/\rho_f$ , где  $\rho_f$  — радиус насыщения, при  $a = 0,1$  для нескольких значений пересыщений (б); радиус сферического центра новой фазы как функция  $\tau$  для пересыщения по концентрации 9 % и различных значениях параметра  $a$  (в, г).

Избыточное давление в результате расслоения раствора при постоянном объеме можно записать в виде

$$\Delta p = \frac{\Delta V_E}{\beta_T V}, \quad (19)$$

где  $\beta_T$  и  $V$  — сжимаемость и молярный объем раствора, а  $\Delta V_E$  — избыточный молярный объем. Эдвардсом и Балибаром [5] было показано, что твердые растворы  ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$  с достаточной точностью описываются теорией регулярных растворов. В рамках такого подхода найдено, что избыточный молярный объем при расслоении раствора с исходной концентрацией  $C_i$  до конечной концентрации  $C_f$  равен:

$$\Delta V_E = 0,364[C_i(1 - C_i) - C_f(1 - C_f)], \quad (20)$$

где  $\Delta V_E$  измеряется в  $\text{см}^3/\text{моль}$ . С учетом (20) получим

$$\Delta p = \gamma[C_i(1 - C_i) - C_f(1 - C_f)], \quad (21)$$

где  $\gamma = 0,364/\beta_T V$ .

Для описания временной эволюции давления предположим, что выражение типа (21) остается

справедливым и в процессе расслоения, если в качестве концентраций использовать их средние значения, зависящие от времени. Тогда, считая, что в исходном состоянии мы имеем систему, состоящую из концентрированной фазы (зародыша) и разбавленной фазы (матрицы) с объемными долями  $\rho_1^3$  и  $1 - \rho_1^3$  соответственно, можно записать

$$\begin{aligned} \Delta p(t) = & \gamma\{\rho_{1i}^3 C_i^{\text{in}}(1 - C_i^{\text{in}}) + \\ & + (1 - \rho_{1i}^3)C_i^{\text{out}}(1 - C_i^{\text{out}}) - \rho_1^3(t)C_i^{\text{in}}(t)(1 - C_i^{\text{in}}(t)) - \\ & - (1 - \rho_1^3(t))C_i^{\text{out}}(t)(1 - C_i^{\text{out}}(t))\}, \quad (22) \end{aligned}$$

где  $\rho_{1i}$  — начальное значение радиуса включения.

Воспользовавшись уравнением баланса  ${}^3\text{He}$

$$C_0 R_2^3 = R_1^3 C_i^{\text{in}} + (R_2^3 - R_1^3)C_i^{\text{out}}, \quad (23)$$

( $C_0$  — исходная концентрация однородного раствора), выразим  $C_i^{\text{out}}$  через  $\rho_1$  и  $C_i^{\text{in}}$ :

$$C_i^{\text{out}} = \frac{C_0 - \rho_1^3 C_i^{\text{in}}}{1 - \rho_1^3}. \quad (24)$$

Подставляя (24) в (22), получаем

$$\Delta p(t) = \gamma \{ \rho_{i1}^3 C_i^{\text{in}} (1 - C_i^{\text{in}}) + (1 - \rho_{i1}^3) C_i^{\text{out}} (1 - C_i^{\text{out}}) - C_0 (1 - C_0) + \frac{\rho_{i1}^3(t)}{1 - \rho_{i1}^3(t)} (\overline{C_i^{\text{in}}}(t) - C_0)^2 \}. \quad (25)$$

Результаты расчета по (25) представлены на рис. 4. При этом наибольший интерес представляют те значения параметра  $a$ , при которых эффекты, связанные с диффузионными процессами внутри включения, наблюдаются в течение малого промежутка времени. Уменьшение параметра  $a$  сильно «затягивает» по времени диффузионные процессы внутри включения, в то же время увеличение параметра  $a$  приводит к тому, что характерные диффузионные времена во внутренней и наружной областях становятся близкими, а следовательно, процесс изменения давления протекает так, как если бы он протекал в одной области. Это видно из кривых 1 и 2 на рис. 4. Заметное различие зависимостей  $\Delta p(\tau)$  при разных  $a$  дает возможность путем сравнения с экспериментальными данными находить значения  $a$  в том случае, когда они неизвестны.

Отметим, что при расчете усреднение концентраций проводилось в упрощенном виде как  $C^{\text{in}}(t) = (A(t) + C_{pd}^{\text{in}})/2$ . Основанием для такого упрощения служит тот факт, что при ступенчатом охлаждении концентрация раствора в каждой из областей меняется не очень сильно. Поэтому можно ожидать, что полученное нами выражение может достаточно точно описать процесс изменения давления, связанный с расслоением твердого раствора изотопов гелия.

Поскольку все вычисления проведены численными методами, представляется интересным сравнить полученные нами решения с результатами аналитического

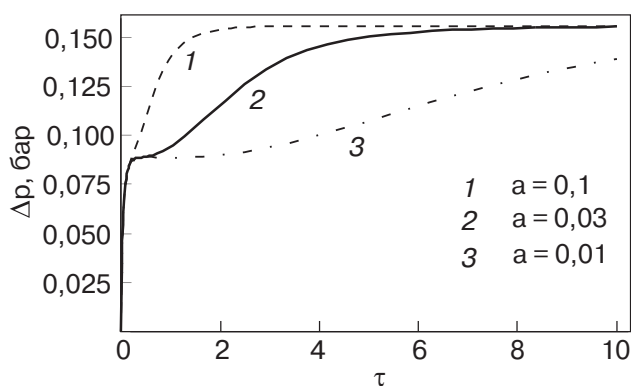


Рис. 4. Изменение давления в образце как функция  $\tau$  для частично расслоившегося раствора  ${}^4\text{He}$  в  ${}^3\text{He}$  (исходная концентрация 0,3), и пересыщением  $\Delta C = 0,09$ .

ческого решения системы (16) путем разложения функций  $\rho_1$  и  $\beta$  в ряд по степеням  $\beta_0^{1/2}$  без учета диффузионных процессов внутри включения новой фазы ( $a = 0$ ,  $\alpha(\tau) = \text{const}$ ) [4]:

$$\begin{aligned} \rho_1(\tau) &= \beta_0^{1/2} \varphi_1(\tau) + \beta_0 \varphi_2(\tau) + \dots \\ \beta(\tau) &= \beta_0 \psi_1(\tau) + \beta_0^{3/2} \psi_2(\tau) + \dots \end{aligned} \quad (26)$$

Решение системы для функций  $\varphi_i$  и  $\psi_i$  имеет вид

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \sqrt{2\tau}; \quad \psi_1 = 1; \\ \varphi_2 &= 0,2 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_k^4} + 1,2\tau - 0,8\tau^2 - \\ &\quad - \frac{2}{\tau^{3/2}} \sum_{k=1}^{\infty} \left( \frac{1}{\mu_k^3} + \frac{1}{\mu_k^5} \right) D(\mu_k \sqrt{\tau}) e^{-\mu_k^2 \tau}; \\ \psi_2 &= -2\sqrt{2}\tau^{3/2} - 2\sqrt{2}\tau^{1/2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_k^2 \sin \mu_k} D(\mu_k \sqrt{\tau}) e^{-\mu_k^2 \tau}. \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь  $\mu_k$  — корни трансцендентного уравнения  $\text{tg} \mu_k = \mu_k$ ,  $D(x) = \int_0^x e^{t^2} dt$  — интеграл Досона.

Сравнение численного и аналитического решений приведено на рис. 5 и рис. 6. Как видно из графиков, при  $\tau \gtrsim 1,5$  наблюдается сильное отличие численного расчета системы (16) и аналитического расчета по формулам (26). Причина различия заключается в том, что при больших временах  $\tau$  ряды (26) сходятся плохо, и для правильного описания поведения системы необходимо учитывать большее число членов ряда. Как следует из рис. 4, наиболее существенная зависимость  $\Delta p$  от  $a$  имеет место при  $\tau > 1$ . Поэтому правильное описание процесса при больших  $\tau$  является существенным достоинством подхода, развитого в данной работе.

Сравним полученные решения для  $\Delta p(t)$  с экспериментальными данными. Поскольку к настоящему моменту «ступенчатое» расслоение детально исследовалось в случае слабых растворов  ${}^4\text{He}$  в  ${}^3\text{He}$ , сравнение проводится именно с этими результатами [3]. На рис. 7 представлены экспериментальные данные для первого «большого» охлаждения в область расслоения, графики численного и аналитического расчета (26), а также результаты аппроксимации экспериментальных данных экспоненциальной зависимостью  $\Delta p \sim \exp(t/t_0)$ . Как следует из рисунка, хорошее описание экспериментальных данных во всем временном интервале дает только решение, полученное численными методами. Совпадение с экспериментальной зависимостью  $\Delta p(t)$  в области малых  $t$  позволяет надежно определить значения  $\tau$

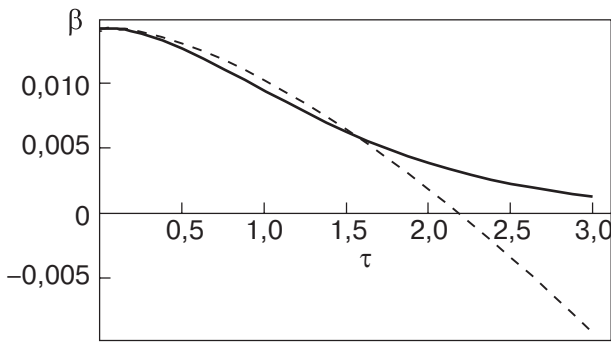


Рис. 5. Зависимость относительной избыточной концентрации  $\beta$  от безразмерного времени  $\tau = Dt/R_0^2$ , на границе эквивалентной сферы. Сплошная линия — численный расчет, пунктир — аналитический расчет по (26).

по данным, полученным в эксперименте за небольшой начальный промежуток времени. На рис. 8 показана зависимость изменения давления от времени при расслоении раствора, соответствующего последующим ступенькам в работе [3] на рис. 1. В этом случае также имеем хорошее согласие построенной теории и эксперимента.

#### 4. Заключение

В настоящей работе процесс роста включения новой фазы при расслоении твердых растворов изотопов гелия исследован в рамках диффузионного приближения. Диффузионная задача в сферически-симметричном приближении решена численными методами, учитывающими изменение размера включения в процессе его роста. Впервые получены не только общие решения диффузионных уравнений, но также система уравнений, позволяющая определять изменение радиуса включения в условиях, когда его рост определяется потоками вещества как

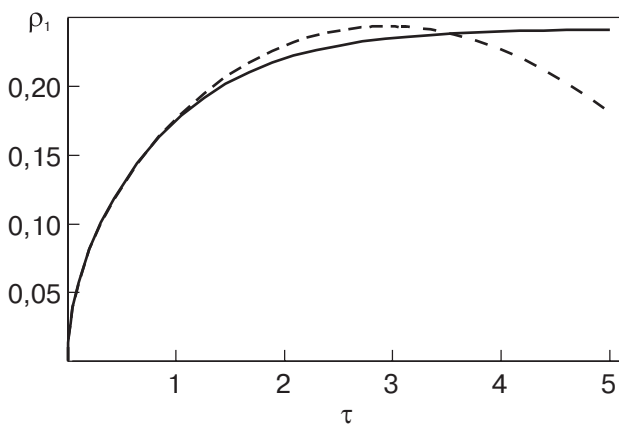


Рис. 6. Радиус сферического центра новой фазы при «большом» охлаждении как функция  $\tau$ . Сплошная линия — численный расчет, пунктир — аналитический расчет по (26).

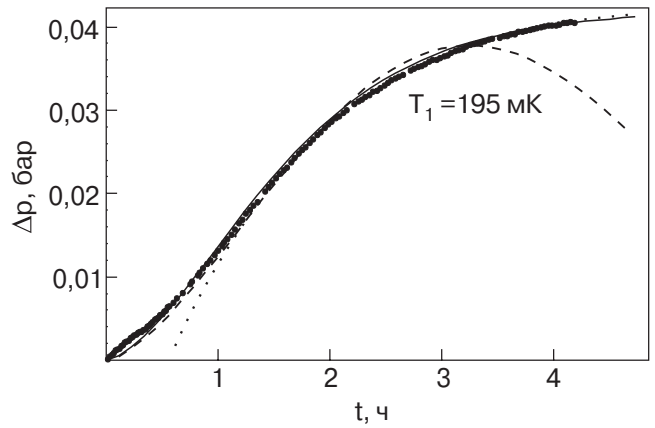


Рис. 7. Зависимость изменения давления от времени для первого «большого» охлаждения: сплошная кривая — численный расчет; пунктир — аналитическое решение; точки — аппроксимация экспериментальных данных экспонентой.

снаружи, так и внутри включения. Одновременно находятся концентрации диффундирующего вещества на границе эквивалентной сферы, лимитирующей область диффузии снаружи включения, и в центре включения. Задача может быть решена при произвольном соотношении между коэффициентами диффузии снаружи и внутри включения. Результаты численного расчета сопоставляются с аналитическим решением, ранее найденным для относительно малых значений безразмерного времени без учета диффузии внутри включения. Это позволило оценить интервал времени, в котором приближенное аналитическое решение дает результаты, достаточно близкие к результатам, получаемым при непосредственном численном интегрировании системы дифференциальных уравнений. Использование формулы, являющейся обобщением результата, ранее полученного для избыточного давления при рас-

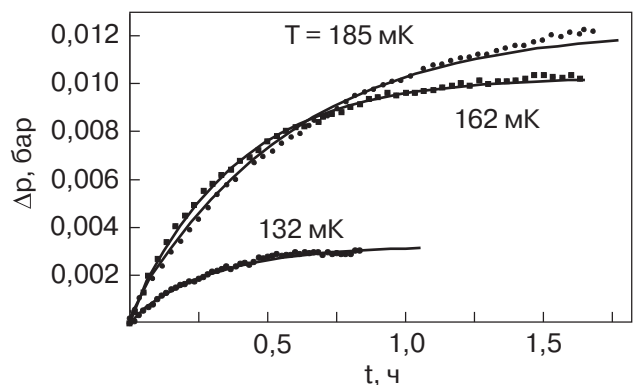


Рис. 8. Зависимость изменения давления от времени для ступенчатых охлаждений: сплошная линия — численный расчет. Температуры соответствуют конечной температуре  $T_f$  ступеньки охлаждения (см. рис. 1).

слоении регулярных растворов, позволило на основании временных зависимостей концентраций, найденных с использованием численных методов, определить, как в условиях постоянного объема изменяется давление как функция времени. Полученные зависимости находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами, найденными при изучении процесса распада твердого раствора  $^4\text{He}$  в  $^3\text{He}$  методом прецизионного измерения давления. Метод решения диффузионной задачи, развитый в настоящей работе, может быть в дальнейшем использован при изучении диффузионных процессов, протекающих при распаде концентрированных растворов изотопов гелия, и получении сведений о неизвестных в настоящее время коэффициентах диффузии в этих системах.

1. А.Н. Ганышин, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, Н.Ф. Омелаенко, А.А. Пензев, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, Ю.А. Токарь, *ФНТ* **25**, 796 (1999).
2. A. Smith, V. Maidaov, E. Rudavskii, V. Grigor'ev, V. Slezov, M. Pool, I. Saunders, and B. Cowan, *Phys. Rev.* **B67**, 245314 (2003).

3. В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников, *ФНТ* **29**, 1165 (2003).
4. Б.Я. Любов, *Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах*, Наука, Москва (1972).
5. D.O. Edwards and S. Balibar, *Phys. Rev.* **B39**, 4083 (1989).

#### The diffusion description of the kinetics of isotope phase separation in $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$ solid solutions

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

The process of decaying the solid helium isotope mixtures is considered in the context of a diffusion approach with taking into account the relevant conditions at a new phase nucleus time-dependent boundary. The diffusion process have been included both outside and inside the nucleus. The time dependences of concentration of the substance participating in the diffusion are used to estimate dependence of pressure. The calculated are compared with the measured data available.