



Università degli studi di Padova

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea:

MECCANISMO DI MATURAZIONE DI OSTWALD ED
ARRESTO DI SEPARAZIONE DI FASE SU SUPERFICI

Laureando: EMANUELE TOVAZZI

Relatore: PROF. ENZO ORLANDINI

Anno accademico 2014-2015

1	Breve esposizione dei concetti base	7
2	La teoria di campo medio e l'energia libera di Ginzburg-Landau	9
2.1	Stabilità e instabilità: la decomposizione spinodale	10
2.2	Definizione di V e Λ	11
2.3	Modello A o modello TDGL	12
2.4	Modello B, l'equazione di Cahn-Hilliard	13
2.5	Soluzione per il modello A e B a tempi lunghi	14
2.5.1	Approfondimento del modello B	15
2.5.2	Velocità dell'interfaccia	18
3	Meccanismo di maturazione di Ostwald	21
3.1	Studio numerico di un caso unidimensionale	22
3.1.1	Una bolla di C_1 immersa in un mare di componente C_2	23
3.1.2	Due bolle con raggi differenti	26
3.1.3	Meccanismo di arresto del coarsening tramite interazioni non locali	27
4	Conclusioni	29
A	Passaggi matematici riportati per esteso	31
A.1	Soluzione matematica di $\Delta\mu = 0$	31
A.2	Teoria LWS	32
B	Programma utilizzato per le simulazioni	35
	Bibliografia	37

Lo studio dei fenomeni di separazione di fase riveste una notevole importanza in moltissimi ambiti sia della fisica teorica, che applicata. Un modello molto importante è quello dato dalla equazione di Cahn-Hilliard [1], che descrive l'evoluzione temporale di un sistema fisico, guidata dalla minimizzazione della energia libera [5], in cui si verifica separazione di fase tra i componenti del sistema stesso. Questa importante equazione compare in moltissimi rami della fisica: essa compare nella spiegazione di alcune irregolarità negli anelli di Saturno [2], nella evoluzione di sistemi logistici o di microfilm di batteri [3].

Questo lavoro di tesi si pone l'obiettivo di indagare la dinamica di un sistema composto da due liquidi denominati rispettivamente C_1 e C_2 (es. acqua-olio). Dopo aver dato una breve introduzione del concetto di parametro d'ordine, parleremo della teoria di Ginzburg-Landau, in relazione alla teoria di campo medio, descrivendo l'effetto della *decomposizione spinodale*, che, considerando il sistema per tempi lunghi, prende il nome di meccanismo di maturazione di Ostwald od *Ostwald ripening*, effetto dovuto alla tendenza del sistema di diminuire la energia di interfaccia. Porremo particolare attenzione alla descrizione del modello A e B, che si basano rispettivamente su equazioni di non conservazione e conservazione del parametro d'ordine. Concentrandoci sulla equazione di Cahn-Hilliard del modello B, mostreremo una soluzione delle equazioni per le interfacce tra i componenti, e studieremo un sistema idealizzato avente una bolla di un componente C_1 , posto insieme ad una soluzione supersatura di C_1 del secondo componente C_2 . Mostreremo che in condizione di supersaturazione la legge di crescita della bolla segue un andamento logaritmico ed infine, introducendo un fattore ostacolante il meccanismo, mostreremo uno studio numerico per conoscere l'evoluzione temporale del sistema.

Breve esposizione dei concetti base

E' fondamentale, per il nostro lavoro, introdurre il concetto di *parametro d'ordine* che denoteremo come una funzione scalare, definita in ogni punto del dominio del sistema e che denoteremo con $\varphi(\vec{x})$. Ebbene, quest'ultima può essere vista come una differenza di concentrazione *locale* tra i due componenti del sistema, ove i valori C_1 e C_2 sono le rispettive concentrazioni di volume occupato dal componente considerato [3]:

$$\varphi(\vec{x}) = C_1(\vec{x}) - C_2(\vec{x})$$

Seguendo la definizione, il parametro φ varia con continuità nel range $[-1; 1]$, il che permette facilmente di capire le quantità in gioco dei due componenti. Per esempio, se $\varphi = 0$ in *tutto* il dominio spaziale, il sistema si trova con una proporzione 50% – 50% tra i due componenti, se invece in una certa porzione del mio dominio, ho $\varphi = +1$, allora avrò esclusivamente C_1 . Chiaramente bisogna non confondersi con la quantità globale dei due componenti. Possiamo dunque mostrare alcuni disegni che mostrino fin da subito in maniera intuitiva alcuni esempi di quanto detto.

Un primo esempio, di cui si riporta il grafico in Figura 1.1, è un sistema con proporzione dei componenti 50% – 50%, al quale abbiamo imposto condizioni al contorno periodiche. Consideriamo dunque il sistema nella configurazione in cui i componenti siano completamente separati: allora localmente in ogni punto, escludendo ovviamente l'interfaccia, tra C_1 e C_2 il parametro d'ordine avrà valore costante $\varphi = \pm 1$ a seconda della fase presente.

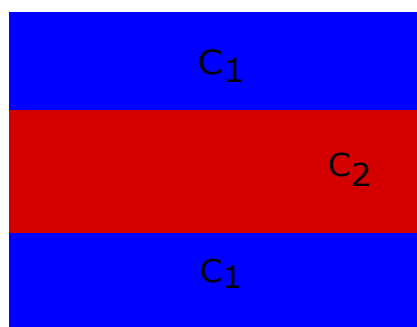


Figura 1.1: Abbiamo posto nel nostro sistema contorni periodici.

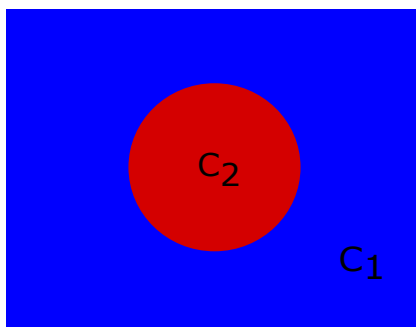


Figura 1.2

In Figura 1.2 il componente minoritario all'equilibrio per temperature $T > T_C$, (per tempi lunghi) assume il profilo circolare, in modo da minimizzare l'energia dovuta alla tensione superficiale. Nella trattazione successiva, considereremo concentrazioni del tipo 50% – 50%, tranne dal capitolo 3, dove tratteremo il meccanismo di maturazione di Ostwald.

 La teoria di campo medio e l'energia libera di Ginzburg-Landau

Le teorie di campo medio rivestono un ruolo fondamentale nella Fisica. Infatti, grazie ad esse è possibile elaborare modelli semplificati del sistema fisico che si vuole studiare, e grazie a questa formulazione semplificata, ottenere una soluzione analitica che spesso dà una descrizione sufficientemente buona, anche se imprecisa, del nostro oggetto di studio. Uno dei primi esempi della loro applicazione, oltre a quella effettuata da Van Der Waals per la transizione di fase liquido-gas del 1873, si ritrova ad opera di Pierre Curie ed Pierre-Ernest Weiss nello studio del ferromagnetismo nel 1906-1907 [4]. Della teoria è importante affermare che il parametro d'ordine associato alla transizione viene considerato costante nello spazio, cioè vengono trascurate le fluttuazioni spaziali. In questo capitolo tratteremo esclusivamente la teoria di campo medio di Landau, introducendola sommariamente.

La teoria si basa sulla scrittura del componente di bulk dell'energia libera del sistema per il fenomeno di interesse, come una serie di potenze del parametro d'ordine φ adimensionale [6], attraverso un potenziale del tipo:

$$V(T, \varphi(\vec{x})) = a + b\varphi + c\varphi^2 + d\varphi^3 + e\varphi^4 + \dots$$

Facciamo alcune considerazioni per il caso di due fluidi immiscibili [7]:

- Nel nostro caso, gli scalari a, b, c, \dots possono dipendere dal valore della temperatura.
- Il termine di potenziale appena introdotto dovrà rispettare la simmetria del sistema.
- Nella espressione di V , l'ultima componente non trascurabile della serie deve avere esponente pari, in modo che l'energia libera abbia punti di minimo assoluto che costituiranno gli stati di equilibrio stabile del sistema.

L'energia libera, è un funzionale definito su tutto lo spazio d -dimensionale Ω , del parametro d'ordine φ :

$$\mathcal{F}[\varphi(\vec{x})] = \int_{\Omega} d^d x V(T, \varphi(\vec{x})) + \int_{\Omega} d^d x \Lambda(\varphi(\vec{x}))$$

Dove il secondo componente nella somma, rappresenta un costo energetico per deviazioni da una distribuzione spaziale uniforme, che tiene conto dell'energia di interfaccia [5].

2.1 Stabilità e instabilità: la decomposizione spinodale

Sappiamo che in un sistema binario C_1, C_2 , all'equilibrio termico, al di sopra di una certa temperatura critica $T > T_C$, abbiamo una coesistenza tra C_1 e C_2 in una fase mescolata. In termini del potenziale di Landau, ci aspettiamo che esso abbia un minimo stabile in $\varphi = 0$ come da figura sotto [8]:

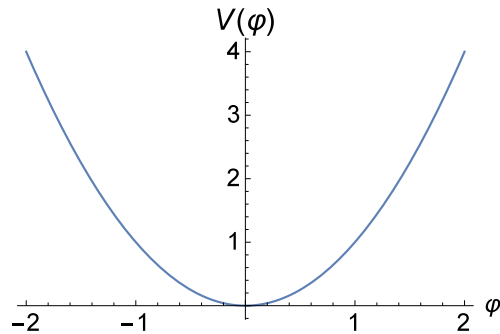


Figura 2.1: Si noti il minimo stabile per $\varphi = 0$

La stabilità del minimo in $\varphi = 0$, ci dice che il sistema tende alla condizione di fase mescolata. Se in seguito agiamo sul sistema effettuando un *quenching*, ovvero un rapido abbassamento della temperatura del sistema al di sotto della temperatura critica T_C , [9] si osserva che localmente ha inizio un meccanismo di separazione dei due componenti, che tendono velocemente ad occupare coerentemente porzioni di dominio in cui il parametro d'ordine assume valori di equilibrio ± 1 . In termini del potenziale $V(\varphi)$, questo può essere interpretato come una trasformazione del minimo stabile in $\varphi = 0$ in un nuovo punto di instabilità, insieme alla formazione di una doppia buca di potenziale, che grazie ad una qualunque piccola perturbazione che comporti piccole deviazioni dall'equilibrio instabile $\varphi = 0$, tende dunque a favorire la separazione tra i componenti, ovvero tramite il quenching il sistema tende ad una doppia fase ordinata.

Questo effetto di separazione prende il nome di *Decomposizione Spinodale*, ed è importante notare che partendo da una condizione uniformemente mescolata, esso si verifica localmente in tutto il dominio del sistema. Di seguito mostriamo una simulazione del fenomeno in un caso bidimensionale, a differenti stadi di tempo:

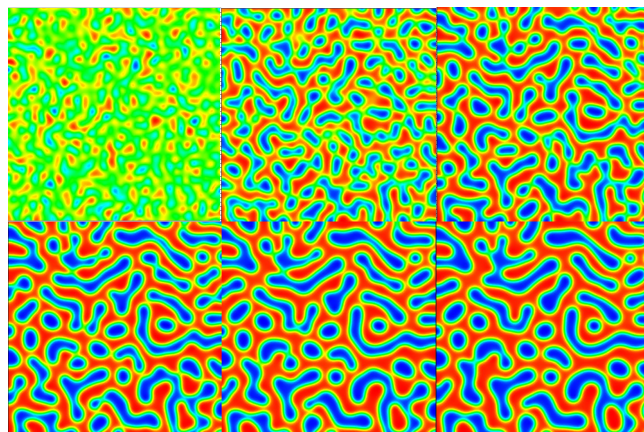


Figura 2.2: Simulazione per tempi crescenti [10].

Per tradurre matematicamente tutto ciò, ci rifacciamo alla funzione $V(T, \varphi(\vec{x}))$. Prendendo i primi due termini per noi interessanti della espansione del termine di potenziale dell'energia libera abbiamo:

$$V(T, \varphi(\vec{x})) = a(T)\varphi(\vec{x})^2 + b(T)\varphi(\vec{x})^4 \quad (2.1)$$

Di cui mostriamo alcuni grafici al variare dei parametri presenti:

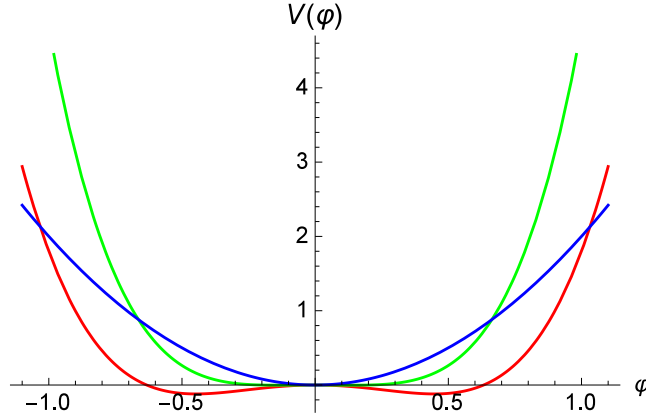


Figura 2.3

In particolare, in figura 2.3, la curva blu e rossa corrispondono rispettivamente ad un segno del parametro a maggiore e minore di zero. Mentre la curva verde corrisponde al valore di $a = 0$, comporta una coincidenza nell'origine di tutti e tre gli zeri della funzione. Ponendo $V(T, \varphi(\vec{x})) = 0$ abbiamo che:

$$\varphi(\vec{x}) = 0 \quad ; \quad \varphi(\vec{x}) = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}}$$

Per come abbiamo descritto le proprietà che vogliamo essere soddisfatte dalla componente dell'energia libera $V(\varphi)$, nelle varie condizioni di temperatura coincidente, inferiore e superiore a quella critica, se ne deduce che buoni valori dei parametri possibili sono:

$$\begin{cases} a = 1 ; b = 0 & \text{se } T > T_C \\ a = -b = -1 & \text{se } T < T_C \\ a = 0 ; b = 1 & \text{se } T = T_C \end{cases}$$

Siamo dunque interessati ad un modello tale che, al di sopra di una certa temperatura critica T_C , i due componenti permangano in una fase uniformemente mescolata e che, diminuendo la temperatura fino al raggiungimento di una temperatura $T < T_C$, il sistema si trovi in una condizione in cui i composti tendono ad una separazione.

2.2 Definizione di V e Λ

Il modello sopra richiesto ci porta ad una espressione della funzione V della energia libera di Landau, come segue:

$$V(\varphi) = -\varphi^2 + \varphi^4$$

Che, a meno di costanti, possiamo riscrivere come [11]:

$$V(\varphi) = (1 - \varphi^2)^2$$

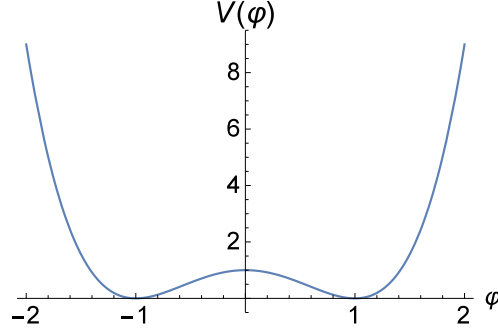


Figura 2.4: Grafico del potenziale $V(\varphi)$.

Si noti che la funzione presenta una doppia buca e che i minimi assoluti del funzionale V sono, come richiesto, nei punti $\varphi = \pm 1$.

Per la definizione di Λ , siamo interessati ad un termine che mi descriva un costo energetico di creazione di interfaccia, ovvero per variazioni di φ . La forma di Λ è dunque:

$$\Lambda(\varphi) = \frac{1}{2}\gamma |\nabla\varphi|^2$$

Il fattore γ ha unità di misura in $J \cdot m^{-2}$, dimensioni $[M] [L] [T]^{-1}$, e descrive la tensione superficiale del componente minoritario, mentre il modulo quadro del gradiente viene scelto per simmetria di scambio nel parametro φ , che può assumere valori ± 1 . Questo fatto, ci spiega perché non siamo interessati a potenziali $V(\varphi)$ che abbiano termini di potenza dispari. Infatti questo implicherebbe un diverso valore dell'energia libera per uno scambio di $\varphi = 1 \rightarrow \varphi = -1$ e viceversa. Dunque, la forma di \mathcal{F} che prenderemo in considerazione è:

$$\mathcal{F}[\varphi(\vec{x})] = \int_{\Omega} \frac{\gamma}{2} |\nabla\varphi|^2 d\vec{x} + \int_{\Omega} (1 - \varphi^2)^2 d\vec{x} \quad (2.2)$$

Discuteremo di seguito il modello A e B, che si basano su equazioni dinamiche per teorie di campo in sistemi continui. Si noti che non tratteremo il sistema, includendo effetti di rumore termico [15], perché altrimenti comporterebbe fluttuazioni che rendono molto più complicati i modelli.

2.3 Modello A o modello TDGL

Come già anticipato, ciò a cui siamo interessati è la dinamica temporale del nostro sistema. Considerando il sistema in contatto con un bagno termico che ne fissi la temperatura, il modello A¹ si basa sulla più semplice equazione dinamica nella quale non vi è conservazione globale del campo scalare $\varphi(\vec{x})$. Questa viene spesso utilizzata per dare una descrizione del modello di Ising su un reticolo di spin [7]. In generale l'equazione si scrive come:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta \mathcal{H}_T}{\delta \varphi} \quad (2.3)$$

Dove \mathcal{H}_T indica l'hamiltoniana del sistema a temperatura fissata, e Γ è una costante di diffusione con dimensione $[L]^2 [T]^{-1}$. Scriviamo dunque l'equazione per il modello A utilizzando l'espressione dell'energia libera \mathcal{F} discussa sopra:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \varphi} \quad (2.4)$$

¹L'acronimo TDGL sta per *Time-Dependent-Ginzburg-Landau*

E' possibile eliminare la costante Γ con un cambio di variabile $t \rightarrow t\Gamma$. Ricordiamo inoltre la definizione di variazione di un funzionale I del campo $\varphi(\vec{x})$:

$$\delta I = \left. \frac{d}{d\alpha} I[\varphi + \alpha\delta\varphi] \right|_{\alpha=0}$$

Ed andando dunque a fare la variazione di $\mathcal{F}[\varphi(\vec{x})]$:

$$\delta\mathcal{F} = \int_{\Omega} \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\varphi} \delta\varphi d\vec{x} = \int_{\Omega} \left[-\gamma\nabla^2\varphi + \frac{dV}{d\varphi} \right] \delta\varphi d\vec{x} = - \int_{\Omega} [\gamma\nabla^2\varphi + 4\varphi(1-\varphi^2)] \delta\varphi d\vec{x}$$

Si ottiene dunque $\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\varphi} = -[\gamma\nabla^2\varphi + 4\varphi(1-\varphi^2)]$ che sostituita in (2.4) dà:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \Gamma \left[\gamma\nabla^2\varphi - \frac{dV}{d\varphi} \right] = \Gamma [\gamma\nabla^2\varphi + 4\varphi(1-\varphi^2)] \quad (2.5)$$

Questa, è l'espressione della equazione del modello A, che presenta la struttura di una equazione differenziale non lineare essendo presente un termine di φ^3 . Infine mostriamo che l'energia totale è decrescente in funzione del tempo, utilizziamo per lo scopo la coordinata radiale g ortonormale all'interfaccia:

$$\frac{dE}{dt} = \int_{-\infty}^{\infty} dg \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\varphi} \frac{\partial\varphi}{\partial t} \quad (2.6)$$

E utilizzando (2.4) si ottiene:

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{1}{\Gamma} \int_{-\infty}^{\infty} dg \left(\frac{\partial\varphi}{\partial t} \right)^2 \quad (2.7)$$

2.4 Modello B, l'equazione di Cahn-Hilliard

L'equazione di Cahn-Hilliard, detta anche modello B, descrive la dinamica del sistema in cui viene conservato globalmente il parametro d'ordine φ , assumendo la forma di una equazione di diffusione parabolica anch'essa non lineare.

Come al solito, gli scambi di particelle, possono avvenire solo *localmente*:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \Gamma \nabla^2 \left(\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\varphi} \right) \quad (2.8)$$

Anche in questo caso, effettuando le operazioni in maniera analoga a sopra otteniamo:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \Gamma \nabla^2 \left(\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\varphi} \right) = -\Gamma \nabla^2 \left[\gamma\nabla^2\varphi - \frac{dV}{d\varphi} \right] \quad (2.9)$$

che riespressa in termini del nostro potenziale è:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = -\Gamma \nabla^2 [\gamma\nabla^2\varphi + 4\varphi(1-\varphi^2)] \quad (2.10)$$

Vogliamo ora mostrare in che modo ottenere l'equazione (2.8).

Essendo interessati ad una conservazione del parametro d'ordine (e quindi alla differenza di concentrazione locale), abbiamo:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$$

Ci si chiede anche quale debba essere la forma esplicita del vettore di flusso \vec{j} . Quello che ci si aspetta, è che \vec{j} sia l'opposto della variazione del potenziale chimico μ , pensato come una funzione $\mu(\vec{x})$ definita su tutto Ω .

$$\vec{j} = -\Gamma \vec{\nabla} \mu \quad (2.11)$$

Componendo insieme l'equazione di continuità, l'equazione (2.11) e usando la definizione $\mu \equiv \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \varphi}$ si ottiene:

$$-\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \Gamma \nabla^2 \left(\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \varphi} \right)$$

Abbiamo dunque ottenuto l'equazione di Cahn-Hilliard.

Infine possiamo facilmente, usando la definizione data sopra, dare la forma esplicita di j in funzione del parametro d'ordine:

$$\vec{j} = -\Gamma \vec{\nabla} \left[\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \varphi} \right] \quad (2.12)$$

Abbiamo usato la relazione $\mu \equiv \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \varphi}$ che giustificheremo in seguito. Nella prossima sezione vedremo di studiare l'equazione, nel dominio di tempi lunghi, e di determinare la legge che descrive l'interfaccia tra C_1 e C_2 .

2.5 Soluzione per il modello A e B a tempi lunghi

Analizzando il sistema per tempi sufficientemente lunghi, si ha che quest'ultimo tende ad una soluzione stazionaria, cosa che è comune a tutti i modelli descritti da una equazione diffusiva. Dunque, ci si pone nella condizione fondamentale

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \varphi(\vec{x}, t) = \text{cost.} \Rightarrow \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$$

Sostituendo questa condizione nella (2.10) o nella (2.5) mostra che ciò su cui agisce l'operatore Δ sia nullo:

$$\gamma \nabla^2 \varphi - \frac{dV}{d\varphi} = 0$$

Per verificarlo, integriamo due volte

$$\begin{aligned} \iint \nabla^2 \mu \, d\vec{x} \, d\vec{x} &= 0 \stackrel{1D}{=} \iint \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} \, dx \, dx \\ &\Rightarrow \mu = ax + b \end{aligned}$$

Imponendo la condizione $\mu(\pm\infty) = 0$, si deduce che $a = b = 0$.

Per risolvere nel modo più diretto il problema, conviene effettuare un cambio di coordinate, ponendoci lungo la normale alla superficie di separazione. Definiremo g la coordinata normale e t quella tangente, ponendo la condizione $\varphi(0, t) = 0$. Dalla soluzione, nei pressi della interfaccia ci aspettiamo un transiente del parametro d'ordine φ , mentre distante da questa, in direzioni opposte assuma rispettivamente i valori $\varphi = \pm 1$.

Il nostro sistema diviene dunque:

$$\begin{cases} \gamma \frac{d^2 \varphi}{dg^2} = \frac{dV}{d\varphi}(\varphi) \\ \varphi(\pm\infty, t) = \pm 1 \\ \varphi(0, t) = 0 \end{cases}$$

Moltiplicando allora per $\frac{d\varphi}{dg}$, integrando e imponendo le condizioni al contorno:

$$\int \gamma \left[\frac{d^2\varphi}{dg^2} \cdot \frac{d\varphi}{dg} \right] dg = \frac{\gamma}{2} \left(\frac{d\varphi}{dg} \right)^2 \Big|_{-\infty}^g = \int_{-\infty}^g \frac{dV}{d\varphi} \frac{d\varphi}{dg} dg = V|_{-1}^{\varphi}.$$

Ma $V(-1) = 0$:

$$\Rightarrow \frac{\gamma}{2} \left(\frac{d\varphi}{dg} \right)^2 = V(\varphi)$$

Questo risultato ci permette di risolvere l'equazione in maniera esatta, infatti:

$$\frac{d\varphi}{dg} = \pm \left(\frac{2}{\gamma} V(\varphi) \right)^{\frac{1}{2}}$$

In questo modo si è trovata una semplice equazione differenziale a variabili separabili, risolvendola:

$$\frac{\gamma}{2} \left(\frac{d\varphi}{dg} \right)^2 = (1 - \varphi^2)^2$$

E ponendo $\omega = \sqrt{\frac{2}{\gamma}}$

$$\frac{d\varphi}{1 - \varphi^2} = \omega dg$$

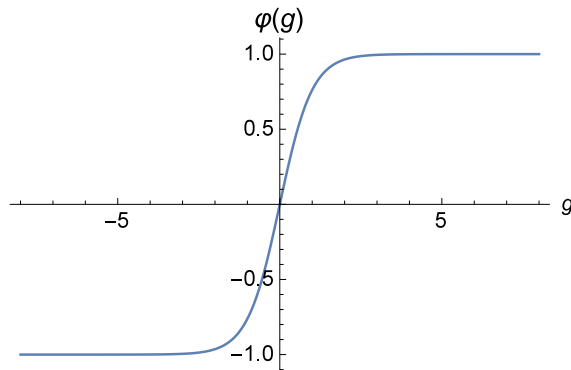
Integrando l'espressione ed utilizzando le condizioni al contorno $\varphi(0, t) = 0$ si ha

$$\int_0^{\varphi} \frac{d\tilde{\varphi}}{1 - \tilde{\varphi}^2} = \omega \int_0^g d\tilde{g}$$

Otteniamo dunque l'importante soluzione analitica che descrive l'andamento lungo la coordinata g di φ :

$$\varphi(g) = \tanh(\omega g) \tag{2.13}$$

Della quale riportiamo sotto una rappresentazione grafica:



2.5.1 Approfondimento del modello B

Considerando il sistema per tempi lunghi, possiamo imporre la condizione di stazionarietà $\frac{\partial \varphi}{\partial t} \simeq 0$. Come vedremo, il meccanismo di separazione di fase avviene tramite il trasferimento di materiale da superfici con curvatura² elevata, a superfici con curvatura minore. Dalla

²Si parla di curvatura *media*.

relazione (2.9) vediamo che è difficile trovarne una soluzione analitica. Andiamo dunque a linearizzare l'equazione in una delle fasi di bulk ponendo

$$\varphi = 1 - \delta\varphi \quad ; \quad \delta\varphi > 0$$

Fare ciò significa andare a porre condizioni nel bulk di supersaturazione, ovvero nel componente maggioritario è anche presente una piccolissima quantità di componente minoritario. Otteniamo dunque:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\delta\varphi)}{\partial t} &= -\Gamma\nabla^2\gamma\nabla^2\delta\varphi + \Gamma\nabla^2 \left[\frac{dV}{d\varphi} \Big|_{\varphi=1} \delta\varphi \right] \\ \Rightarrow \frac{\partial(\delta\varphi)}{\partial t} &= -\Gamma\gamma\nabla^4(\delta\varphi) + \Gamma \frac{dV}{d\varphi} \Big|_{\varphi=1} \nabla^2(\delta\varphi) \end{aligned}$$

Poiché consideriamo la dimensione del dominio L molto grande, il termine con ∇^4 può essere trascurato.

$$\frac{\partial(\delta\varphi)}{\partial t} = \Gamma \frac{dV}{d\varphi} \Big|_{\varphi=1} \nabla^2(\delta\varphi)$$

Ponendo $\Gamma \frac{dV}{d\varphi} \Big|_{\varphi=1} \equiv D$ dato che è un valore costante, otteniamo una equazione di diffusione in $\delta\varphi$ con D come costante diffusiva. Operiamo la condizione $\frac{\partial(\delta\varphi)}{\partial t} \simeq 0$:

$$\Rightarrow \nabla^2(\delta\varphi) = 0 \tag{2.14}$$

L'equazione (2.14) sarà fondamentale per sviluppare l'argomento, prima però sarà necessario cambiare un attimo il nostro punto di vista, considerando il problema dal punto di vista di un potenziale termodinamico, il potenziale chimico μ . Nel nostro caso, ne daremo la definizione generalizzata

$$\mu \equiv \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\varphi} \tag{2.15}$$

Potenziale chimico μ

Cerchiamo di giustificare la definizione sopra data. Consideriamo un insieme di particelle N , di esse consideriamone l'energia $E(N)$. Supponendo poi di aggiungere al sistema una particella, in modo da portarlo ad una energia $E(N+1)$, ebbene il potenziale chimico μ può essere definito come:

$$\mu = E(N+1) - E(N)$$

. In generale, per sistemi dell'ordine di Avogadro ($1 \cdot 10^{23}$ particelle) viene aggiunta un $\Delta N \gg 1$ di particelle e risulta opportuno dare la seguente definizione, secondo il rapporto incrementale:

$$\mu = \lim_{\Delta N \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta N} = \lim_{\Delta N \rightarrow 0} \frac{E(N + \Delta N) - E(N)}{\Delta N}$$

il che di fatto conduce ad una scrittura del tipo:

$$\mu = \frac{dE}{dN}$$

Si può dare una definizione del potenziale chimico a livello locale pensando ad un volumetto dV in cui è contenuta una quantità dN di particelle, definiamo μ come una variabile nello spazio $\mu_{loc}(\vec{x})$. Ponendo $E = \mathcal{F}$ e tenendo conto che il parametro d'ordine φ è definisce una concentrazione a livello locale, si arriva alla (2.15). Volendo, un motivo alternativo

della definizione sopra, sta nel fatto che μ è la variabile intensiva, associata alla differenza di concentrazione e dunque alla differenza di particelle dei due componenti.

Continuando la trattazione in termini di μ , per quanto già visto, sappiamo che:

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \varphi} \equiv \mu = \frac{dV}{d\varphi} - \gamma \nabla^2 \varphi \quad (2.16)$$

Espandiamo in serie di Taylor ancora attorno a $\varphi_0 = 1$ tramite $\varphi = \varphi_0 + \delta\varphi$; con $\delta\varphi < 0$:

$$f(\varphi) = f(\varphi_0) + \left. \frac{df}{d\varphi} \right|_{\varphi_0} (\varphi - \varphi_0) + \dots$$

e sostituendo alla formula di sopra $\frac{dV}{d\varphi} \rightarrow f(\varphi)$ abbiamo

$$\begin{aligned} f(\varphi) &= \left. \frac{dV}{d\varphi} \right|_{\varphi_0} + \delta\varphi \left. \frac{d}{d\varphi} \left(\frac{dV}{d\varphi} \right) \right|_{\varphi_0} + \dots \\ \Rightarrow \mu &\simeq \left. \frac{d^2V}{d\varphi^2} \right|_{\varphi_0} \delta\varphi - \gamma \nabla^2(\delta\varphi) \end{aligned}$$

Togliendo il contributo di $\nabla^2(\delta\varphi) = 0$ troviamo:

$$\mu \approx \left. \frac{d^2V}{d\varphi^2} \right|_{\varphi_0} \delta\varphi \quad (2.17)$$

L'equazione (2.17) ci dice una cosa importante, cioè che il potenziale chimico μ è proporzionale a $\delta\varphi$ nella zona di bulk³. Infine, usando la (2.17), la (2.14) e scrivendo:

$$\nabla^2 \mu = \nabla^2 \left(\left. \frac{d^2V}{d\varphi^2} \right|_{\varphi_0} \delta\varphi \right) = \left. \frac{d^2V}{d\varphi^2} \right|_{\varphi_0} \nabla^2(\delta\varphi)$$

Nella zona di bulk, in cui vale (2.17), otteniamo l'equazione molto importante:

$$\nabla^2 \mu = 0 \quad (2.18)$$

Consideriamo nuovamente la (2.16), in prossimità della superficie, utilizzando il cambiamento di coordinate radiali usato precedentemente. mostrando che:

$$\vec{\nabla} \varphi = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial g} \right) \hat{g}$$

da cui⁴

$$\nabla^2 \varphi = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial g^2} \right) + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial g} \right) \vec{\nabla} \cdot \hat{g}$$

Inoltre, $\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial g} \right) \left(\frac{\partial g}{\partial t} \right)$, dunque, tenendo conto della definizione di *curvatura di una superficie* $\mathcal{K} \equiv \vec{\nabla} \cdot \hat{g}$:

$$\mu = \frac{dV}{d\varphi} - \gamma \left[\frac{\partial \varphi}{\partial g} \mathcal{K} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial g^2} \right] \quad (2.19)$$

Moltiplicando (2.19) per $\frac{\partial \varphi}{\partial g}$:

³Per bulk intendiamo la regione di spazio che non è di superficie.

⁴Useremo la proprietà $\nabla(f\hat{g}) = (\nabla f)\hat{g} + f(\nabla\hat{g})$

$$\mu \frac{\partial \varphi}{\partial g} = \frac{dV}{d\varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial g} - \gamma \left(\frac{\partial \varphi}{\partial g} \right)^2 \mathcal{K} - \gamma \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial g^2} \right) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial g} \right)$$

Integrando lungo il transiente di φ :

$$\begin{aligned} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \mu \left(\frac{\partial \varphi}{\partial g} \right) dg &= \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \frac{dV}{d\varphi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial g} \right) dg - \gamma \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial g} \right)^2 \mathcal{K} dg - \gamma \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial g^2} \right) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial g} \right) dg \\ \Rightarrow \mu [\varphi(g = \varepsilon) - \varphi(g = -\varepsilon)] &= V(\varepsilon) - V(-\varepsilon) - \sigma \mathcal{K} - \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial g^2} \right) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial g} \right) dg \end{aligned}$$

Dove σ è la tensione superficiale⁵.

Integrando per parti, abbiamo

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial g^2} \right) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial g} \right) dg = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial g} \right]^2 \Big|_{-\varepsilon}^{\varepsilon}$$

Ovviamente lontano dalla interfaccia $\frac{\partial \varphi}{\partial g} \rightarrow 0$ perciò

$$\mu \Delta \varphi = V(1) - V(-1) - \sigma \mathcal{K}$$

Nella ipotesi $V(1) = V(-1)$

$$\Rightarrow \mu = -\frac{\sigma \mathcal{K}}{2} \quad (2.20)$$

La legge appena ricavata mette in relazione la curvatura della superficie separatrice con il potenziale chimico secondo una proporzionalità lineare, ed è nota come legge di Gibbs-Thomson.

2.5.2 Velocità dell'interfaccia

Ci interessiamo ora a determinare l'equazione che descrive la velocità dell'interfaccia. Per quanto detto sopra, avremo un flusso di particelle \vec{j} lungo la coordinata g . Definendo $\vec{j} = -\vec{\nabla} \mu$, e utilizzando la equazione di Cahn-Hilliard, otteniamo per integrazione:

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \frac{\partial \varphi}{\partial g} \frac{\partial g}{\partial t} dg = -\Gamma \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \vec{\nabla} \cdot \vec{j} dg$$

Definendo $\frac{\partial g}{\partial t} \equiv v_i$ ove la i sta per interfaccia, si ha:

$$v_i \Delta \varphi = -\Gamma [j_e(\varepsilon) - j_i(-\varepsilon)]$$

$$\Rightarrow v_i \Delta \varphi = -\Gamma \left[\frac{\partial \mu}{\partial g} \right]_{surf.} \quad (2.21)$$

Con $\left[\frac{\partial \mu}{\partial g} \right]_{surf.}$ la differenza delle derivate del potenziale chimico rispetto a g tra la l'interno e l'esterno della superficie. Abbiamo così una relazione per la velocità dell'interfaccia.

⁵La definizione di energia per unità di area: $\sigma \equiv \gamma \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial g} \right)^2 dg$. Questa definizione generalizzabile, ci dice che per un aumento della interfaccia, si ha un aumento del costo in energia.

Un esempio in 2-D e 3-D

Consideriamo una bolla sferica di raggio R con parametro d'ordine $\varphi = +1$ immersa in un mare avente concentrazione $\varphi = -1$. Come convenzione, poniamo $\mu(\infty) = 0$. Quello che ci aspettiamo, è che la sfera che chiameremo S , tenda a diffondersi uniformemente su tutto il volume Ω , non potendo scambiare materiale con il sistema. Quello che ci interessa è capire la legge con cui ciò avviene. Impostando il sistema con le condizioni al contorno date dalla (2.19) e ponendo le condizioni all'infinito di sopra, abbiamo⁶:

$$\begin{cases} \nabla^2 \mu = 0 \\ \mu(\pm\infty, t) = 0 \\ \mu(r = R, t) = -\frac{\sigma}{R} \end{cases}$$

Per risolvere $\nabla^2 \mu(\vec{x}) = 0$ passiamo in coordinate sferiche, ponendo $\mu(\vec{x}) = f(r)$.

I conti relativi alla soluzione del sistema sono svolti e riportati in Appendice A.

Si può mostrare inoltre che $\frac{dR}{dt} = -\frac{\sigma}{2R^2}$:

Infatti, utilizzando la (2.21) e sapendo che $\Delta\varphi = 2$ abbiamo:

$$\begin{aligned} v_i &= -\frac{\Gamma}{2} \left[\frac{\partial \mu}{\partial g} \right]_{surf.} \\ \Rightarrow \frac{dR}{dt} &\equiv v_i = -\frac{\Gamma}{2} \left[\frac{\partial \mu}{\partial r} \right]_{R-\varepsilon}^{R+\varepsilon} = -\Gamma \frac{\sigma}{2R^2} \end{aligned}$$

Questa equazione ci dà una legge sulla velocità dell'interfaccia.

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{\sigma\Gamma}{2R^2} \quad (2.22)$$

Questa legge, mostra che una bolla sferica di componente C_1 , immersa in un *infinità* di componente C_2 tale che i parametri d'ordine associati a questi siano rispettivamente $\varphi = 1$ e $\varphi = -1$, nel tempo tende a decrescere le sue dimensioni disperdendosi nel mare di C_2 con velocità costante. Integrando la (2.22) si ha

$$\begin{aligned} \int_{R(0)}^{R(t)} \tilde{R}^2 d\tilde{R} &= -\frac{\sigma\Gamma}{2} \int_0^t d\tilde{t} \\ R(t) &= \left(R(0)^3 - \frac{3\sigma\Gamma}{2} t \right)^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Dunque il raggio decresce nel tempo come una radice cubica, fino alla scomparsa definitiva della bolla.

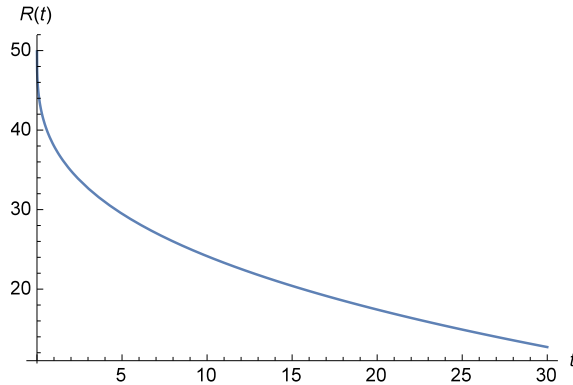


Figura 2.5: Grafico che mostra come decresce il raggio della bolla.

⁶Come curvatura media, considereremo $\mathcal{K} = \frac{2}{R}$

 Meccanismo di maturazione di Ostwald

Dal punto di vista storico [16], il fenomeno fu scoperto nel 1896 e fu documentato anche in altri importanti articoli del 1901 e 1906-1907 ad opera di Wilhelm Ostwald. Questo effetto, strettamente collegato alla decomposizione spinodale, si verifica per tempi molto lunghi, ovvero la cosiddetta *late stage dynamics* per l'equazione di Cahn-Hilliard. Per l'ordine di questi tempi [21], come mostrato in Figura 2.4 il termine potenziale dell'energia libera tende a diventare trascurabile mentre prevale il termine di interfaccia. Se le concentrazioni totali tra i componenti¹ C_1 e C_2 sono molto differenti (es. 90% – 10%), si avrà [17], a seguito del quenching, una rapida separazione dei componenti per decomposizione spinodale, giungendo alla soluzione (2.13) nelle interfacce tra i componenti. Per minimizzare l'energia, il sistema dunque si riduce ad un mare di C_1 nel quale è presente una serie di bolle di varia misura costituite da C_2 , e rispetto al processo di decomposizione spinodale, l'evoluzione della dinamica tramite il processo di diffusione avviene più lentamente. Questo fatto, come vedremo, comporterà dal punto di vista numerico, alcune difficoltà, perché al fine di avere una simulazione apprezzabile, sarà richiesto un numero elevatissimo di iterazioni, con conseguenza aumento del tempo computazione per ciascuna simulazione.

L'idea che il meccanismo di maturazione fosse guidato dalla riduzione dell'energia superficiale, fu introdotta dallo stesso Ostwald nel novecento [18].

Le varie gocce presenti nel sistema avranno una dinamica differente a seconda del loro raggio. Le bolle con raggio $r < R_C$, tenderanno a dissolversi, mentre le altre tenderanno ad crescere. Le bolle più piccole, cederanno il materiale diffondendolo nella zona con fase di φ opposta, e da lì, il materiale si unisce alla bolla di $r > R_C$ determinandone l'accrescimento. Ciò è dovuto alla legge di Gibbs-Thomson (2.20) essendo la curvatura proporzionale al valore del potenziale chimico, ne consegue che in bolle con differente curvatura vi siano valori diversi di μ e che ciò determini il meccanismo di trasporto. Vi è dunque una analogia con la legge di Laplace per un sistema diffusivo, che riguarda differenze di pressione $\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ con R_1 e R_2 raggi di curvatura principale. Nel caso di una sfera ci si riduce a $\Delta p = \gamma \left(\frac{2}{R} \right)$. La teoria matematica della maturazione di Ostwald, formulata nel caso in cui la concentrazione del componente minoritario tenda a zero, è dovuta a Lifshitz-Slyozov-Wagner e prende il nome di teoria LWS del 1961, [13] [14]. Essa si basa su alcune assunzioni [20]:

- La forma geometrica assunta dal componente minoritario è perfettamente geometrica (o sferica).

¹Che sono mischiati ed in equilibri. Si noti comunque che la separazione avviene anche con differenze di concentrazioni meno pronunciate.

- Le bolle sono fisse e molto distanti tra loro, Si vuole infatti evitare di considerare fenomeni di collisione tra le gocce ai quali non siamo interessati.
- La crescita o decrescita delle bolle dipende dall'inverso della supersaturazione del mare.
- La massa totale deve conservarsi.

Come mostrato in Appendice A, la teoria LWS predice che il raggio della bolla R cresce o decresce a seconda delle sue condizioni iniziali con la potenza $\frac{1}{3}$. Quanto detto finora, fa intuire l'importanza che riveste la determinazione della costante R_C : anche questo passaggio è riportato in Appendice A.

3.1 Studio numerico di un caso unidimensionale

Vediamo ora di studiare dal punto di vista numerico, la dinamica di svariate condizioni iniziali poste alla equazione del modello B, in special modo, ci si concentrerà sulla evoluzione di bolle che hanno raggiunto la dinamica per tempi lunghi. Quanto detto precedentemente da un punto di vista teorico sull' Ostwald ripening vale perché in dimensione $D \geq 2$, sono presenti gli effetti di curvatura. In dimensione $D = 1$, potrebbe presentarsi una evoluzione molto differente. La descrizione della interfaccia tra la bolla e il mare, segue la legge (2.13). Per descrivere matematicamente una bolla in $D = 1$, sarà necessario fare una combinazione di *kink*² ed *anti-kink* in modo da aver una funzione φ , che ricordiamo esprime la differenza di concentrazione tra i componenti, come in figura:

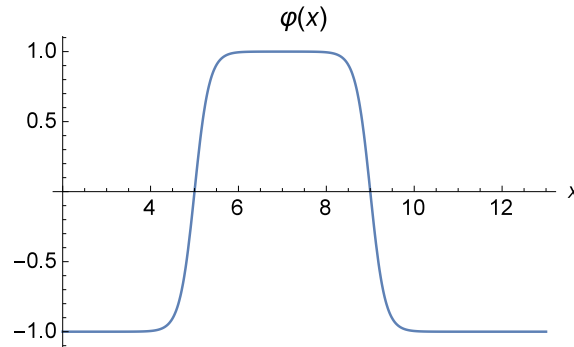


Figura 3.1: Esempio di un profilo del campo φ a tempi lunghi.

Per ottenerla scriviamo:

$$\varphi(x) = \varphi_k(x) + \varphi_a(x) = \tanh(\omega x + x_k) - \tanh(\omega x + x_a) - 1 \quad (3.1)$$

In generale, volendo considerare un sistema di N bolle si generalizza alla seguente equazione

$$\varphi(x) = \sum_{k=1}^N \tanh(\omega x + x_k) - \sum_{a=1}^N \tanh(\omega x + x_a) - 1$$

²*Kink*: è un termine inglese utilizzato per descrivere la presenza di un'interfaccia, ovvero la presenza di una variazione continua e differenziabile, del parametro d'ordine, in questo caso da -1 a +1 o viceversa. Un *anti-kink* invece non è altro che l'opposto di un *kink*.

Il metodo utilizzato per le simulazioni è un metodo alle differenze finite FTCS [26]. In appendice B, riportiamo i programmi più importanti utilizzati per le simulazioni.

Sfruttando la definizione di μ possiamo riscrivere l'equazione di Cahn-Hilliard come:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \Gamma \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} \quad (3.2)$$

Ricordando poi³ quanto visto durante lo studio del modello B, si ha che:

$$\mu = \left[-\gamma \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial V}{\partial \varphi} \right] = \left[-\gamma \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - 4\varphi(1 - \varphi^2) \right]$$

Operativamente la derivata rispetto al tempo discretizzata con il metodo FTCS assume la forma:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\varphi_j^{n+1} - \varphi_j^n}{\Delta t} \quad (3.3)$$

Mentre la discretizzazione della derivata parziale seconda rispetto allo spazio diventa:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{\varphi_{j+1}^n - 2\varphi_j^n + \varphi_{j-1}^n}{(\Delta x)^2} \quad (3.4)$$

Ove gli indici n e j indicano rispettivamente lo specifico valore del tempo e dello spazio discretizzato. Grazie a queste relazioni, possiamo determinare il valore del potenziale chimico μ e tramite quello, andremo ad ottenere il valore di φ :

$$\mu_j^n = -\gamma \frac{\varphi_{j+1}^n - 2\varphi_j^n + \varphi_{j-1}^n}{(\Delta x)^2} - 4\varphi_j^n(1 - (\varphi_j^n)^2) \quad (3.5)$$

Unendo e poi semplificando la (3.2), la (3.3) e la (3.5) possiamo esplicitare la φ_j^{n+1} :

$$\varphi_j^{n+1} = \varphi_j^n + \frac{\Gamma \Delta t}{(\Delta x)^2} [\mu_{j+1}^n - 2\mu_j^n + \mu_{j-1}^n] \quad (3.6)$$

Quanto ottenuto è dunque il cuore fondamentale dell'algoritmo usato per le simulazioni. Vediamo ora alcuni casi in cui vengono poste diverse condizioni iniziali.

3.1.1 Una bolla di C_1 immersa in un mare di componente C_2

Come primo step, non abbiamo inserito immediatamente una bolla composta dalla combinazione di tangenti iperboliche, ma abbiamo impostato una "bolla" di tipo gaussiano. Ovviamente, a seconda che essa abbia un'integrale maggiore o minore di quello critico, essa avrà comportamenti differenti. In particolare mostriamo il caso più interessante in cui la bolla non diffonde nel bulk. Con il passare del tempo, inizia ad essere sempre più rilevante il termine di interfaccia, e questo comporta non una variazione dell'integrale della bolla, ma un cambiamento del suo profilo. Mostriamo sotto alcuni istanti di evoluzione:

³Porremo sempre la costante di diffusione $\Gamma = 1$.

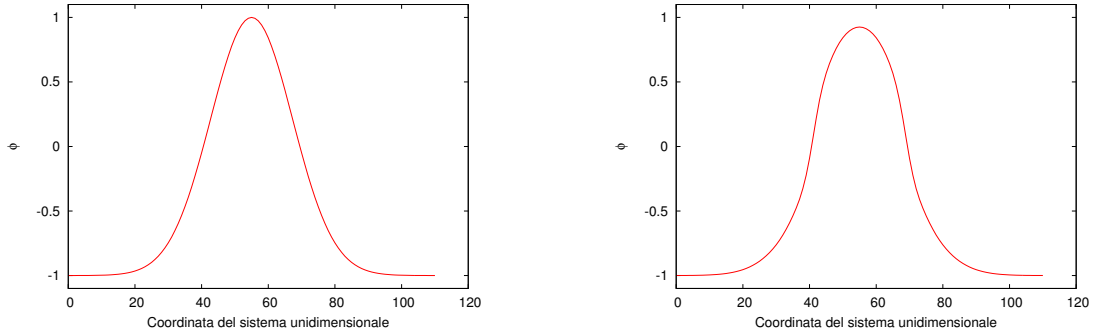


Figura 3.2: Evoluzione del profilo della bolla gaussiana in successivi istanti di tempo.

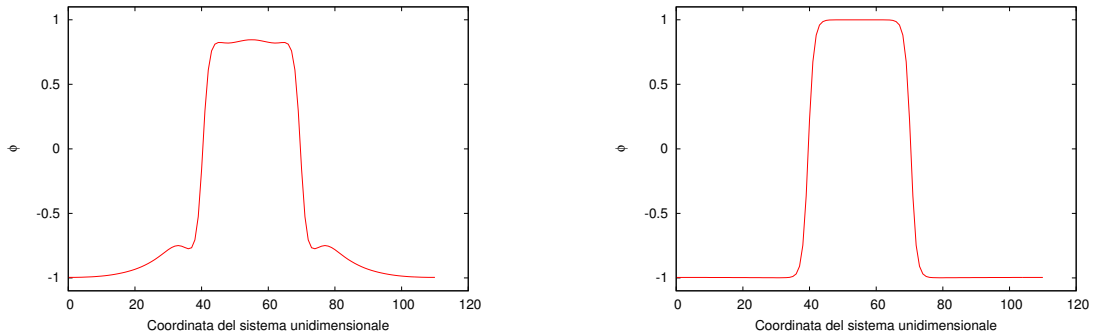


Figura 3.3: Evoluzione del profilo della bolla gaussiana in successivi istanti di tempo fino alla sua condizione stazionaria.

Si vede dunque che l'onda gaussiana, ottenuti a tempi molto elevati quando a vincere è il termine di interfaccia, assume la forma determinata dalle combinazioni di tangenti iperboliche. Vediamo ora cosa accade nel caso in cui la bolla sia effettivamente del tipo (3.1). In questo caso, sappiamo che essa non potrà scambiare materiale con l'esterno (anche se si trova nella condizione di $R < R_C$), non essendovi componente C_1 che non sia già contenuto nella bolla stessa.

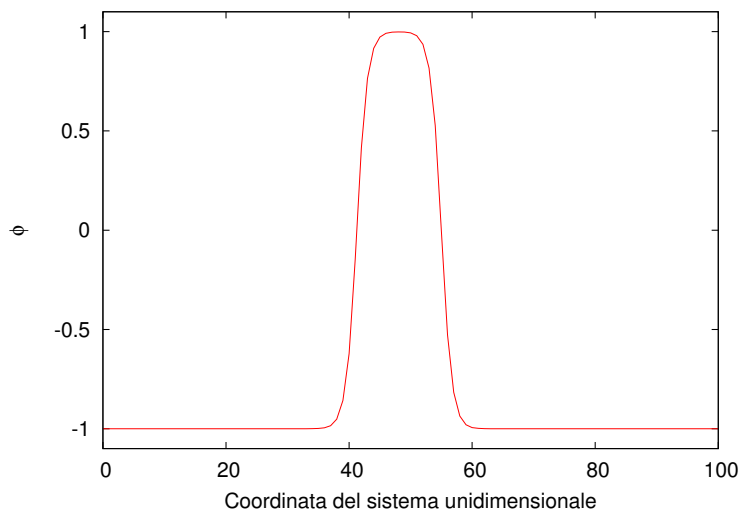


Figura 3.4: Grafico che mostra la bolla iniziale, che non evolve nel tempo.

Capiamo che la bolla non evolverà nel tempo, ma resterà costante, e il componente dell'energia libera proporzionale a $|\nabla\varphi|^2$ renderà impossibile alla bolla di diffondersi completamente

nel bulk esterno.

A causa della stazionarietà, potremmo essere interessati a porre una condizione di supersaturazione, tramite la quale permettiamo alla bolla di scambiare materiale. In tal caso possiamo vedere l'assorbimento dal bulk di C_2 , del materiale C_1 diffuso da parte della bolla. Per mostrarne l'evoluzione, abbiamo modificato leggermente il programma in modo da poter fare un grafico del suo diametro in vari istanti. Si noti che in tutte le simulazioni⁴, siamo stati costretti per motivi pratici di tempo computazionale a stampare dati con un ritmo esponenziale. Questo ha comportato la realizzazione effettiva delle simulazioni, ma al prezzo di una rappresentazione non molto fluida, fatto che influisce pesantemente anche sulla rappresentazione del diametro in funzione del tempo qui sotto:

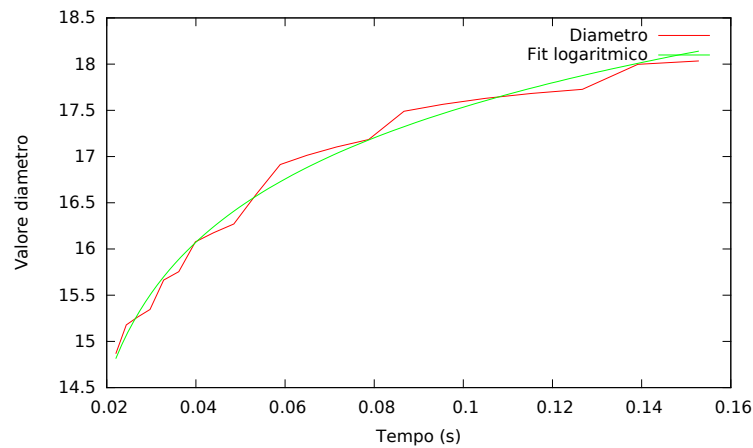


Figura 3.5: Grafico che la condizione stazionaria della bolla.

Nella Figura 3.5 l'ascissa presenta una scala logaritmica dei dati simulati. Inoltre nel plot abbiamo escluso dal file di output i dati che diventavano costanti dopo il trasferimento di tutto il materiale diffuso dal bulk del mare alla bolla. Mostriamo poi alcuni estratti della simulazione riguardante la bolla supersaturata:

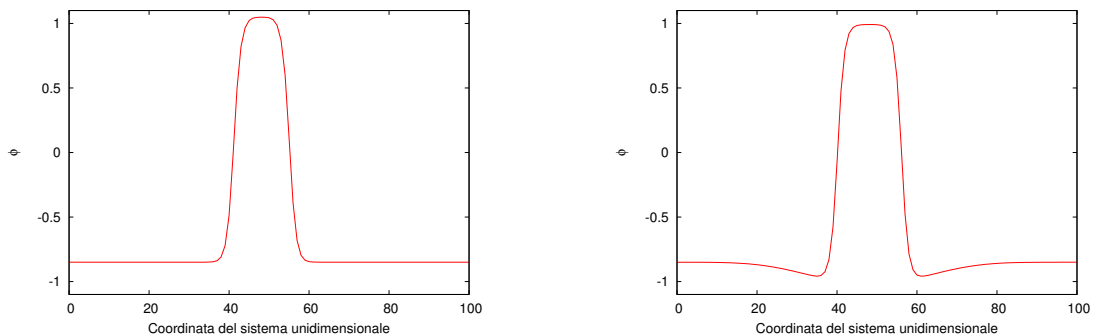


Figura 3.6: Evoluzione del profilo della bolla gaussiana in condizione di supersaturazione.

⁴Essendo noi interessati alla dinamica per tempi lunghi.

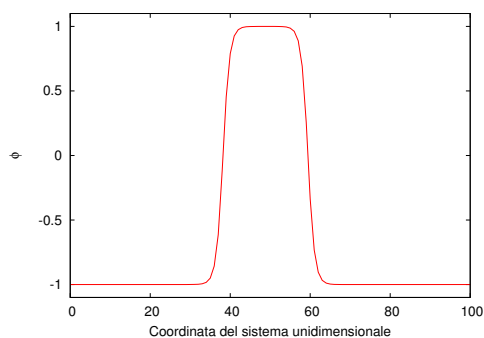


Figura 3.7: Istante in cui la bolla ha raggiunto la condizione stazionaria.

3.1.2 Due bolle con raggi differenti

Abbiamo poi modificato le condizioni iniziali, tramite una combinazione di tangenti iperboliche di modo da aver due bolle sufficientemente distanti, con raggi R rispettivamente sopra e sotto il raggio critico R_C . Quello che ci aspettiamo dunque, è la scomparsa della bolla di raggio minore e l'incremento in volume di quella di raggio maggiore.

Così avviene infatti:

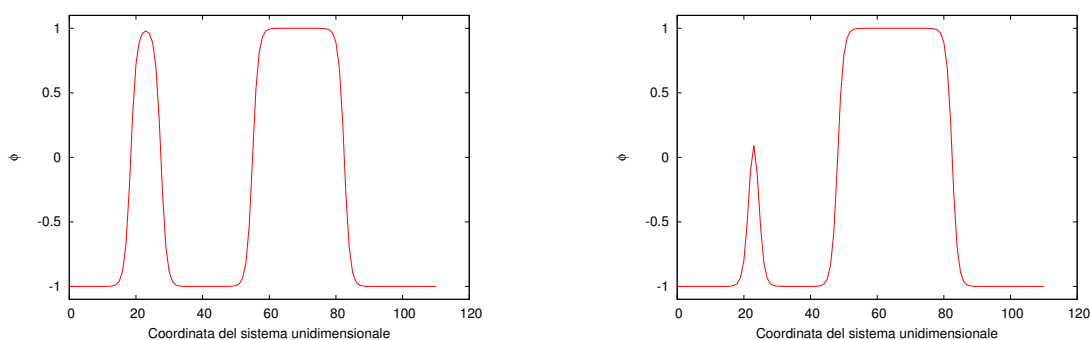


Figura 3.8: Evoluzione del profilo delle due bolle.

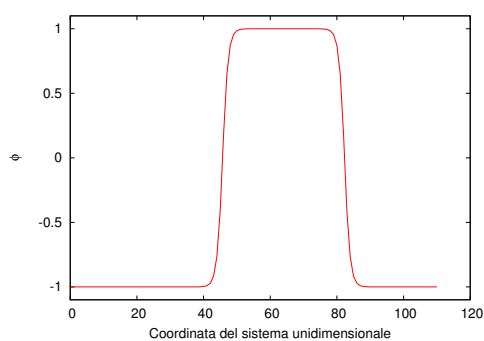


Figura 3.9: Istante in cui la bolla minore è scomparsa definitivamente ed è stata assorbita dalla maggiore.

Dall'istante in cui rimane una sola bolla nel sistema, valgono i discorsi fatti sopra riguardo la stazionarietà. Notiamo infine che la difficoltà di mostrare i vari stadi della soluzione risiede nel fatto che la stampa dei dati è sempre esponenziale.

3.1.3 Meccanismo di arresto del coarsening tramite interazioni non locali

Ci occuperemo infine di trovare una situazione fisica che permetta al sistema composto dalle due bolle di arrestare il meccanismo descritto nella sottosezione precedente.

A priori, l'aggiunta di un nuovo termine di interazione per sostanze come acqua o olio non sarebbe giustificata. Infatti, nella definizione dei vari termini della energia libera \mathcal{F} data al Capitolo 2, è già stato specificato che si tratta di interazioni specificamente locali, dipendendo solo dalla coordinata che chiamiamo \vec{r} del dominio Ω . Spostiamo dunque la nostra attenzione sui *diblock copolymers*, polimeri composti esclusivamente da due diversi tipi di monomeri. Analogamente a quanto visto in precedenza, quando la temperatura del sistema scende al di sotto di una $T_{critica}$, i due monomeri iniziano a formare strutture ordinate. Ciò che consente l'introduzione di un nuovo termine, è il fatto che le strutture ordinate di polimeri assumono configurazioni spaziali piuttosto estese da un punto di vista microscopico. Ciò si traduce matematicamente, nella introduzione di un termine [28] che descriva gli effetti di interazione non locale dovuti alle dimensioni delle catene di polimeri tra loro. Tale fattore, dovrà essere di tipo non locale (dipenderà dunque da due punti dello spazio \vec{r} e \vec{r}'), giungendo dunque alla scrittura di \mathcal{F} come:

$$\mathcal{F}[\varphi(\vec{r})] = \int_{\Omega} \frac{\gamma}{2} |\nabla\varphi|^2 d\vec{r} + \int_{\Omega} (1-\varphi^2)^2 d\vec{r} + \frac{\alpha}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' G(\vec{r}-\vec{r}') [\varphi(\vec{r}) - \bar{\varphi}] [\varphi(\vec{r}') - \bar{\varphi}] \quad (3.7)$$

Con $G(\vec{r}, \vec{r}')$ tale che $\nabla^2 G(\vec{r} - \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}')$, α una costante con le dimensioni di una energia su metro quadro ed $\bar{\varphi}$ la concentrazione media presente nel sistema. Sostituendo la (3.7) nel modello B, si ottiene:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \Gamma \nabla^2 \mu - \alpha \varphi \quad (3.8)$$

Dal punto di vista numerico unidimensionale, si può allora riscrivere la (3.8) come:

$$\varphi_j^{n+1} = \varphi_j^n + \frac{\Gamma \Delta t}{(\Delta x)^2} [\mu_{j+1}^n - 2\mu_j^n + \mu_{j-1}^n] - \alpha \varphi_j^n \quad (3.9)$$

Il parametro α assume i valori $0 < \alpha < 1$.

Nella nostra simulazione come già fatto in precedenza, si è posto $\Gamma = 1$, mentre $\alpha = 0.0002$, ovvero si vogliono interazioni di tipo long-range. Andando dunque a guardare la dinamica evolutiva per step superiori a 25 milioni, si osserva che il processo di coarsening si arresta. Mostriamo in Figura 3.10 di pagina 28, l'istante iniziale del sistema a due bolle, che non evolvono nel tempo.

Dunque a differenza del modello B visto precedentemente, non si ha l'accrescimento della bolla con raggio $R > R_C$ e la rispettiva scomparsa di quella con $R < R_C$.

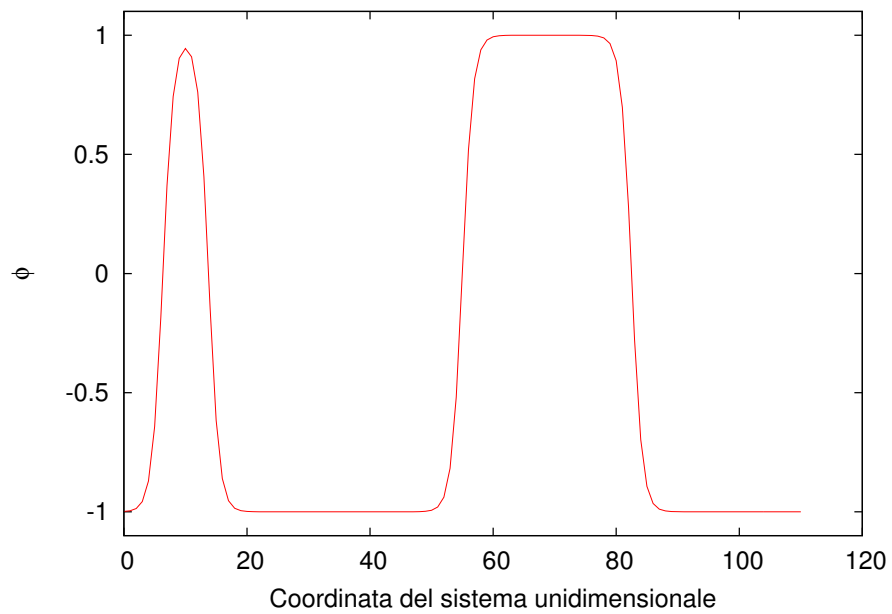


Figura 3.10: Grafico del profilo del campo φ a tempi lunghi.

In questo lavoro, abbiamo studiato dal punto di vista teorico, l'evoluzione e la dinamica determinata dall'equazione di Cahn-Hilliard per sistemi con una bolla, indagando il fenomeno di Ostwald ripening per tempi lunghi ed abbiamo trattato numericamente il caso, analiticamente assai difficile da risolvere, di due bolle con profili stazionari e differenti raggi, confermando le previsioni di evoluzione.

Nell'ambito dell'introduzione di un termine ostacolante il trasferimento di materiale di una bolla dall'altra, si è visto che

- L'aggiunta di un termine lineare al secondo membro del modello B, porta ad un ostacolo del fenomeno di trasporto, come voluto.

Anche se non ce ne siamo occupati qui, potrebbe essere interessante studiare l'aggiunta di un termine proporzionale a $(|\nabla\varphi|^2)^2$ nel termine relativo all'interfaccia e andare a simulare come questa differenza cambi la dinamica evolutiva del sistema.

Passaggi matematici riportati per esteso

A.1 Soluzione matematica di $\Delta\mu = 0$

Considerando che:

$$\frac{\partial r}{\partial x_i} = \frac{x_i}{\sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}} = \frac{x_i}{r}$$

si ha

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_i} f'(r) = f'(r) \frac{x_i}{r} = \frac{f'(r)}{r} x_i \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 \mu}{\partial x_i^2} &= f''(r) \left(\frac{x_i}{r} \right)^2 + f'(r) \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{x_i}{r} \right] \end{aligned}$$

Dunque

$$\Delta\mu = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 \mu}{\partial x_i^2} = \frac{f''(r)}{r^2} x_1^2 + \frac{f'(r)}{r} \left(1 - \frac{x_1^2}{r^2} \right) + \frac{f''(r)}{r^2} x_2^2 + \frac{f'(r)}{r} \left(1 - \frac{x_2^2}{r^2} \right) = 0$$

ci porta al sistema:

$$\begin{cases} f''(r) + \frac{3-1}{r} f'(r) = 0 & \rightarrow \text{in 3-D} \\ f''(r) + \frac{2-1}{r} f'(r) = 0 & \rightarrow \text{in 2-D} \end{cases}$$

- Caso 2-D

$$\frac{f''}{f'} = -\frac{1}{r} = [\ln(f'(r))]'$$

ed integrando abbiamo:

$$-[\ln(r) + \tilde{c}] = \ln(f'(r))$$

ponendo $\tilde{c} = \ln(b)$

$$\ln \frac{1}{rb} = f'(r)$$

integrando nuovamente e ponendo $\frac{1}{b} = h$ ed $\frac{c'}{b} = c$ si giunge alla (A.1)

$$f(r) = \frac{1}{b} (\ln r + c')$$

$$f(r) = h \ln(r) + c \quad (\text{A.1})$$

Teniamo conto delle condizioni al contorno per fissare le costanti integrative. Utilizzando $\mu(r = R) = -\frac{\sigma}{2R}$ usando il fatto che $k = \frac{1}{R}$, con R raggio della bolla, otteniamo $c = b \ln\left(\frac{1}{R}\right) - \frac{\sigma}{2R}$. Ora, osserviamo che la soluzione è un logaritmo, che all'infinito diverge. Per risolvere il problema, decidiamo di rendere finito il nostro sistema, strutturandolo con un dominio di lunghezza L , per passare poi al limite per $r \rightarrow \infty$, usando il fatto che $\mu(L) = 0$. In questo modo otteniamo la soluzione per un sistema grande a piacere, che porta a

$$\mu(L) = b \ln\left(\frac{L}{R}\right) - \frac{\sigma}{2R} \Rightarrow b = \frac{\sigma}{2R} \frac{1}{\ln\left(\frac{L}{R}\right)}$$

e quindi

$$\mu(r) = \frac{\sigma}{2R} \left[\frac{\ln\left(\frac{r}{L}\right)}{\ln\left(\frac{L}{R}\right)} \right]$$

e si nota che $\lim_{r \rightarrow L} \mu(r) = 0$.

Nel caso bidimensionale dunque, abbiamo la soluzione:

$$\mu(r) = \begin{cases} \frac{\sigma}{2R} \left(\frac{\ln\left(\frac{R}{L}\right)}{\ln\left(\frac{L}{R}\right)} \right) & \rightarrow \text{ se } r \leq R \\ \frac{\sigma}{2R} \left(\frac{\ln\left(\frac{r}{L}\right)}{\ln\left(\frac{L}{R}\right)} \right) & \rightarrow \text{ se } r \geq R \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

- Caso 3-D

Effettuando i conti nel caso 2 - dimensionale, si ha:

$$f'(r) = \frac{a}{r^3 - 1} = \frac{a}{r^2}$$

Le condizioni al contorno impongono $c = 0$, e tenendo conto che $\mu(r = R) = -\frac{\sigma k}{2}$ e che la curvatura media è $\kappa = \frac{1}{R} + \frac{1}{R} = \frac{2}{R}$ si ottiene

Riassumendo allora:

$$\begin{cases} f(r) = h \ln(r) + c & \rightarrow \text{ in } 2\text{-D} \\ f(r) = \frac{b}{r^1} + c & \rightarrow \text{ in } 3\text{-D} \end{cases}$$

Nel caso tridimensionale dunque, abbiamo la soluzione:

$$\mu(r) = \begin{cases} -\frac{\sigma}{R} & \rightarrow \text{ se } r \leq R \\ -\frac{\sigma}{r} & \rightarrow \text{ se } r \geq R \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

A.2 Teoria LWS

Per trattare il problema, è fondamentale porre le condizioni al contorno del nostro sistema fisico. Per far questo, ci conviene spostare leggermente il punto di vista con le definizioni viste precedentemente, concentrando l'attenzione non sulla differenza di concentrazioni φ ma sulla concentrazione del componente minoritario che chiameremo C_1 . Nel nostro caso considereremo solo una bolla di componente minoritario immersa in un mare di C_2 supersaturo. Detta v_1 il volume molare, la relazione di Gibbs-Thomson, che dà il valore della concentrazione nella superficie della bolla, è denotata da $C_1(R^+)$, ove R^+ è il valore in cui si trova la superficie usando una coordinata radiale r :

$$C_1(R^+) = C_{eq} \left(1 + \frac{2\gamma v_1}{k_B T R} \right) \quad (\text{A.4})$$

Poniamo anche le condizioni al contorno all'infinito del sistema:

$$C_1(r \rightarrow \infty) = C_{eq}(1 + \epsilon(t)) \equiv \bar{C}(t) \quad ; \quad \text{con } |\epsilon(t)| \ll 1 \quad (\text{A.5})$$

A causa dell'instaurarsi di un meccanismo diffusivo dovuto alla differenza di concentrazione, la concentrazione di C_1 obbedirà alla legge:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t}(\vec{r}, t) = D \nabla^2 C_1(\vec{r}, t)$$

e, osservando come già fatto interessandoci alla dinamica per tempi lunghi poniamo:

$$\partial_t C_1(\vec{r}, t) \simeq 0 \Rightarrow \begin{cases} \nabla^2 C_1(\vec{r}, t) = 0 \\ C_1(R^+) = C_{eq} \left(1 + \frac{2\gamma v_1}{k_B T R} \right) \\ C_1(r \rightarrow \infty) = C_{eq}(1 + \epsilon(t)) \equiv \bar{C}(t) \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

La soluzione generale è riportata in (A.3) che, insieme alle condizioni al contorno pone:

$$C_1(\vec{r}, t) = \bar{C}(t) + R \left(\frac{C_1(R^+) - \bar{C}}{r} \right) \quad (\text{A.7})$$

Andiamo ora ad usare la legge di Fick per considerare il flusso di materiale nella superficie:

$$j = D \left. \frac{\partial C_1}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{D}{R} (\bar{C} - C(R^+))$$

Chiaramente la variazione del raggio della bolla corrisponderà al flusso di particelle secondo:

$$j = -\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} (\bar{C} - C(R^+)) \quad (\text{A.8})$$

Alla equazione (A.8) sostituiamo le condizioni al contorno ottenendo:

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{DC_{eq}}{R} \left(\epsilon(t) - \frac{2\gamma v_1}{k_B T R} \right) \quad (\text{A.9})$$

Ponendo $\frac{dR}{dt} = 0$ otteniamo il valore del raggio critico:

$$R_c(t) = \frac{2\gamma v_1}{\epsilon(t) K_B T} \quad (\text{A.10})$$

Cerchiamo ora di individuare la legge con cui la bolla cresce. Essendo ϵ una quantità molto piccola, la trascuriamo, ottenendo:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{v_1 DC_{eq}}{R} \frac{2\gamma v_1}{k_B T R} = \frac{2\gamma v_1^2 DC_{eq}}{k_B T R^2}$$

e ponendo $\Theta = \frac{2\gamma v_1^2 DC_{eq}}{k_B T}$ si ottiene $\Rightarrow dR(t)R^2 = \Theta dt$ da cui per integrazione:

$$R(t) = (R_0^3 + (\Theta t))^{1/3}$$

Vediamo dunque che ancora ricaviamo un andamento a potenza di $\frac{1}{3}$.

Programma utilizzato per le simulazioni

Riportiamo solamente il cuore dell'algoritmo utilizzato per le simulazioni. Ovviamente questo è stato modificato a seconda delle rispettive esigenze:

```
void iterate ()
{
    fp = fopen (file_name_mu , "w");
    fp1 = fopen (file_name , "w");

    n=0;
    t=0.0;
    c=0.1;

    while (n<n_steps){

        if (n > exp(c*t)){
            print_u(mu);
            t++;
        }
        updatemu(mu, u_old);

        if (n > exp(c*t)){
            print_uu(u_old);
        }
        update(u_new, u_old, mu);
        n++;

        if (n > exp(c*t)){
            print_u(mu);
        }
        updatemu(mu, u_new);

        if (n > exp(c*t)){
            print_uu(u_new);
            t++;
        }
    }
}
```

```

    }
    update(u_old , u_new , mu);
    n++;
}
fprintf(stderr , "%d\n" , n);
print_u(mu);
print_uu(u_new);

fclose(fp);
fclose(fp1);

return ;
}

```

La funzione di update dei valori di μ è stata scritta in questo modo:

```

void updatemu(double mun[MAX] , double u0 [MAX]) {
    for (j=1; j<M; j++){
        mun[j] = -(ga)*((u0[j+1]-2.0*u0[j]+u0[j-1])/(dx*dx))
                -4.0*u0[j]*(1.0-(u0[j]*u0[j]));
    }
    mun[0] = mun[1] ;
    mun[M] = mun[M-1] ;

    return ;
}

```

Mentre quella di update dei valori di φ è stata scritta in questo modo:

```

void update(double u1 [MAX] , double u0 [MAX] , double mun[MAX]) {
    for (j=1; j<M; j++){
        u1[j] = u0[j] + ((D*dt)/(dx*dx))*(mun[j+1]-2*mun[j]+mun[j-1]);
    }
    u1[0] = u1[1] ;
    u1[M] = u1[M-1] ;

    return ;
}

```

- [1] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy*, J. Chem. Phys. 28, 258 (1958).
- [2] Tremaine, S. *On the origin of irregular structure in Saturn's rings*, Ast. Journal 125, 894–901, (2003).
- [3] Amy Novick-Cohen, *The Cahn-Hilliard Equation: From Backwards Diffusion to Surface Diffusion*.
- [4] Weiss Pierre *L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique*. J. Phys. Theor. Appl. 6 (1): 661–690, (1907).
- [5] F. Boyer, C. Lapuerta, S. Minjeaud, B. Piar and M. Quintard, *Cahn-Hilliard/Navier-Stokes model for the simulation of three-phase flows*, April 2010, Volume 82, Issue 3, pp 463-483.
- [6] Kerson Huang, *Meccanica Statistica*, Zanichelli, Bologna, (1997).
- [7] P. M. Chaikin, T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, Capitoli 4 e 8, Cambridge University Press, (2000).
- [8] A. Berti e I. Bochicchio, *A mathematical model for phase separation: a generalized Cahn-Hilliard equation*, Mathematical Methods in the Applied Sciences , pagg. 1,2,6 - (2010).
- [9] A. Berti e I. Bochicchio, *The Cahn-Hilliard model for the kinetics of phase separation*, International Series of Numerical Mathematics, Vol.88 , pagg. 35-40, (1989).
- [10] La figura è stata riportata dal sito: <http://www.math.utk.edu/~diegel/>.
- [11] Harald Garcke, Martin Rumpf, and Ulrich Weikard, *The Cahn-Hilliard equation with elasticity - finite element approximation and numerical studies*, Universitat Bonn, Institut Fur Angewandte Mathematik.
- [12] Roy H. Stogner, Graham F. Carey, Bruce T. Murray, *Approximation of Cahn-Hilliard diffuse interface models using parallel adaptive mesh refinement and coarsening with C^1 elements*, Int. J. Numer. Meth. Engng, 1:1–23, pagg. 1-3, (2008).
- [13] I. M. Lifshitz and V.V. Slyozov, *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*, J. Phys. Chem. Solids 19, 35, (1961).

-
- [14] C. Wagner, *Z. Elektrochem.* 65, 581 (1961).
- [15] A. J. Bray, *Theory of phase-ordering kinetics*, Advances In Physics, 1994, Vol. 43, No. 3, 357-459, Department of Theoretical Physics, Manchester M13 9PL, England, (1994).
- [16] W. Ostwald, *Elektrochemie: Ihre Geschichte und Lehre*, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, vol. 2, part 1. Leipzig, Germany, (1896).
- [17] J. Hua Yao, K.R. Elder, H. Guo, M. Grant, *Theory and simulation od Ostwald ripening*, *Physical Review B*, Vol. 47, No. 21, (1992).
- [18] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* 34, 495 (1900).
- [19] B. Levitan e E. Domany, *Ostwald Ripening in two dimensions: Treatment with pairwise interactions*, Israel (1997).
- [20] R. Viswanatha e D.D. Sarma, *Growth of Nanocrystals in Solution*, pagg. 139-144.
- [21] Barbara Niethammer, *Effective theories for Ostwald ripening*, pagg. 1-3 , January 15, (2008).
- [22] J. Hua Yao, K.R. Elder, H. Guo, M. Grant, *Ostwald Ripening in two and three dimensions*, *Physical Review B*, Vol. 45, No. 14, (1991).
- [23] A. Baldan, *Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys*, *Journal Of Material Science* 37, 2171 – 2202, (2002).
- [24] P.W. Voorhees , *Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys*, *Journal of Statistical Physic*, Vol. 38, No. 112, (1985).
- [25] Nguyen T. K. Thanh,* N. Maclean, and S. Mahiddine , *Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution*, *Cemical Review*.
- [26] John C. Tannehill, Dale A. Anderson and Richard H. Pletcher, *Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer* (3rd ed.), (1997).
- [27] Eugene Isaacson, Herbert Bishop Keller, *Analysis of Numerical Methods*, (1994).
- [28] Ping Tang, Feng Qiu, Hongdong Zhang, and Yuliang Yang, *Phase separation patterns for diblock copolymers on spherical surfaces: A finite volume method*, *Physical Review E* 72, (2005).