



Nucleation/Nucléation

Foreword

When cooled down, how does a vapor condense or a liquid crystallize? More generally, how does matter change state? Curiously enough, the present understanding of such simple questions is far from satisfactory. In some particular cases, the change is continuous and, thanks to the development of renormalization methods at the end of the 20th century, our understanding is quite good. However, phase transitions are usually discontinuous and, in that case, it is still a challenge to predict how they proceed.

Let us take the familiar example of water. Every one knows that liquid water is in equilibrium with ice at 0 °C under atmospheric pressure. On the other hand, meteorologists also know that a water droplet can be liquid below 0 °C, and have to take this into account to make correct predictions. This supercooled liquid state is metastable, and freezing can occur if the droplet is perturbed by the presence of an impurity or a wall. Freezing starts suddenly in time and locally in space, and the sudden birth of the first solid nucleus is called nucleation. After nucleation, the solid region rapidly expands, but one may have to wait for a very long time before nucleation takes place. How long? This is the main problem to solve. The answer depends on temperature, pressure, the sample size and the purity. The key is the balance between the free energy gain due to freezing inside the nucleus, and the energy cost which results from the formation of an interface. For a small nucleus, the energy gain (proportional to R^3 , the cube of the radius R) does not compensate the energy cost (proportional to R^2), so that the solid nucleus has to overcome an ‘energy barrier’ before it becomes macroscopic. The interface between two coexisting phases, hence the existence of an interface energy, is typical of a discontinuous (or ‘first order’ in the common language) transition.

Although the physical origin of metastability is clear, nucleation is generally difficult to observe and to calculate. Experiments are difficult because of the transient character of nucleation. They may be easier in the usual case, when nucleation is favored by the presence of impurities, defects and walls. This ‘heterogeneous’ nucleation is easier to observe, but difficult to calculate because the exact nature of these defects and the role of impurities are unknown at the microscopic scale of the nucleus.

If special care is taken for the system preparation and for its study, the influence of walls, impurities, and defects can be suppressed. In this case, the nucleation is an intrinsic property of the system under study and it is called ‘homogeneous’. However, these experiments are usually difficult and the calculation is not easy either. This is because nucleation occurs far from equilibrium, in a region of the phase diagram where the properties are rarely known. Furthermore, the nucleus being a few nanometers in size, the use of quantities such as the macroscopic surface tension of the stable phase is a questionable approximation. Eventually, nucleation may depend critically on the existence of instabilities far from equilibrium, such as spinodal limits where the nucleation barrier vanishes. The existence of these instabilities is a whole problem in itself.

The height of the energy barrier determines the temperature variation of the nucleation probability, essentially an Arrhenius exponential. But this is only part of the problem. One also needs to calculate at which frequency the system tries to overcome the barrier, i.e. the prefactor before the exponential. To do this, one needs to calculate the dynamics of the formation of nuclei and, once more, this is difficult except in some particular cases.

In certain quantum systems, nucleation is still possible at zero absolute temperature because the system passes *through* the energy barrier by quantum tunneling, instead of passing *over* it by thermal activation as in the usual case.

Metastability and nucleation are very frequent phenomena. They can always be observed in freezing, not only of water. Nucleation is also observed in the formation of vapor bubbles in water or another liquid, especially in cavitation.

Metastability and nucleation are also essential in magnetism, a domain in which the human intervention is particularly able to master nucleation. In that case, the two phases are those of up and down magnetization instead of solid and liquid. Making nucleation difficult or easy, thus enables one to make permanent magnets or transformers.

More generally, nucleation is an essential problem in metallurgy and materials science, e.g. to understand fracture. The nucleation of vortices in a fluid flow is also important, especially in superfluids where it may give rise to a critical velocity. In crystal growth, nucleation of new crystal layers is the key to understanding growth instabilities, but it has also the interest of being rather easily accessible to observation, for two reasons. First, it is a two-dimensional process and it is easier to observe two dimensions than three. Second, although it is not quite possible to stop the flow of time, it is possible to stop the flow of atoms, which has the same effect of stopping the growth of the nuclei.

Even in everyday life, the formation of bubbles in boiling water, the existence of dew droplets in our garden testifies to heterogeneous nucleation on walls and surfaces. And when you upset a glass of water on a non-wettable surface, the complicated but familiar shape of the patch which forms also reveals complex nucleation events. More unexpected is the importance of nucleation in botany for instance, which is, however, essential for the life of our forests.

This list might have been longer, but has been limited to topics explicitly (but partly) treated in the present issue of the C. R. Physique. After a general introduction, a few examples of problems where some progress has recently been achieved is presented here. By doing so, we hope to summarize the present status of our understanding of nucleation, as well as stimulate further studies and progress.

Avant-propos

Comment se condense une vapeur ou comment cristallise un liquide lorsqu'on les refroidit ? Plus généralement, comment la matière change-t-elle d'état ? Curieusement, notre compréhension actuelle de ces problèmes, qui ne sont simples qu'en apparence, est loin d'être satisfaisante. Dans certains cas, le changement d'état est continu et, grâce au développement des méthodes « de renormalisation » à la fin du vingtième siècle, on a compris l'essentiel. Mais la plupart des changements d'état que l'on rencontre d'habitude sont discontinus et c'est encore un véritable défi de comprendre comment ils procèdent.

Prenons l'exemple familier de l'eau. Chacun sait que l'eau liquide est en équilibre avec la glace à $T = 0^\circ\text{C}$ sous la pression atmosphérique. Mais les météorologistes savent aussi qu'une goutte d'eau peut rester liquide en dessous de 0°C , et doivent en tenir compte dans leurs prédictions. Cet état liquide surfondu est métastable, et la solidification peut avoir lieu si la goutte est perturbée par la présence d'une impureté ou d'une paroi. La solidification démarre brusquement dans le temps et localement dans l'espace, et la soudaine apparition des premiers germes solides est appelée nucléation.¹ Après la nucléation, la zone solide s'étend rapidement, mais il faut attendre très longtemps avant que la nucléation se produise. Combien de temps ? C'est le principal problème à résoudre. La réponse dépend de la température, de la pression, de la taille de l'échantillon, de sa pureté. La clé est le conflit entre le gain d'énergie libre dû au gel à l'intérieur du germe, et le coût énergétique qui résulte de la formation d'une interface. Pour un petit germe, le gain d'énergie (proportionnel à R^3 , le cube du rayon R) ne compense pas le coût énergétique (proportionnel à R^2), si bien que le germe solide doit surmonter une « barrière énergétique » avant de devenir macroscopique. L'interface entre deux phases qui coexistent, et par suite l'existence d'une énergie d'interface, est typique d'une transition discontinue (ou « du premier ordre »).

Alors que l'origine physique de la métastabilité est claire, la nucléation est difficile à observer et à calculer. Les expériences sont difficiles à cause du caractère transitoire de la nucléation. Elles peuvent être facilitées dans le cas usuel où la nucléation est favorisée par la présence d'impuretés, de défauts ou de parois. Cette nucléation est dite « hétérogène ». Elle est plus facile à observer, mais difficile à calculer parce que la nature exacte de ces défauts ou le rôle des impuretés sont inconnus à l'échelle microscopique du germe.

Si des précautions particulières sont prises dans la préparation du système ou pour son étude, l'influence des parois, des impuretés et des défauts peut être supprimée. Dans cet autre cas, la nucléation est une propriété intrinsèque

¹ Le mot « nucléation » est encore parfois considéré comme un anglicisme, malgré son étymologie parfaitement latine et sa consonance parfaitement adaptée à la langue française. Certains emploient le terme « germination » à la place de « nucléation ».

du système étudié et elle est dite « homogène ». Les expériences sont difficiles mais le calcul n'est pas facile pour autant. En effet, la nucléation a lieu loin de l'équilibre, dans une région du diagramme de phases où les propriétés sont rarement bien connues. D'autre part, la dimension du germe étant de l'ordre de quelques nanomètres, l'utilisation pour le calcul d'une tension de surface macroscopique est une approximation discutable. De plus, la nucléation peut dépendre de façon critique de l'existence d'une instabilité loin de l'équilibre, telle qu'une limite spinodale, où la barrière s'annule. L'existence de telles instabilités est un domaine de recherches en soi.

La hauteur de la barrière d'énergie détermine la dépendance en température de la probabilité de nucléation, qui est essentiellement une exponentielle d'Arrhenius. Mais ce n'est là qu'une partie du problème. Il faut aussi calculer la fréquence à laquelle le système essaye de passer cette barrière, c'est à dire le « préfacteur » devant l'exponentielle. Ceci nécessite une description détaillée de la dynamique de croissance du germe ; une fois de plus, c'est difficile sauf dans quelques cas particuliers.

Dans certains systèmes quantiques, la nucléation est encore possible à température nulle parce que le système passe à travers la barrière par effet tunnel quantique au lieu de passer par dessus la barrière par activation thermique comme dans le cas usuel.

La métastabilité et la nucléation sont des phénomènes fréquents dont quelques uns des multiples aspects sont étudiés dans les pages qui suivent. Ils peuvent être observés dans la solidification de n'importe quel liquide et pas seulement l'eau. La nucléation est importante aussi dans la formation de bulles de vapeur dans l'eau ou d'autres liquides, notamment par cavitation. La métastabilité et la nucléation sont essentielles en magnétisme, et c'est peut-être dans ce domaine que la technique des hommes les domine et les utilise au mieux, fabriquant au choix de l'utilisateur des aimants permanents ou des noyaux de fer doux pour transformateurs selon que la nucléation est plus ou moins difficile. Les deux phases ne sont alors plus le solide et le liquide, mais deux états d'aimantations opposées.

Plus généralement, la nucléation est essentielle en métallurgie et en science des matériaux, par exemple pour comprendre les phénomènes de fracture. La nucléation des tourbillons dans les fluides n'est pas moins importante, notamment dans les superfluides où elle peut donner naissance à une vitesse critique. Lors de la croissance des cristaux, la nucléation des nouvelles couches atomiques est une clé qui permet de comprendre certaines instabilités (utiles ou fâcheuses), mais elle a aussi l'intérêt d'être assez facilement accessible à l'observation pour deux raisons. D'abord, c'est un processus bidimensionnel et il est plus facile d'explorer deux dimensions que trois. Ensuite, alors qu'il n'est guère possible de suspendre le cours du temps, il est possible d'arrêter un jet atomique, ce qui a le même effet d'interrompre la croissance des germes.

Jusque dans la vie quotidienne, la formation de bulles dans l'eau qui bout, l'existence de gouttes de rosée dans nos jardins, témoignent de la nucléation hétérogène sur les parois et sur les surfaces. Et quand nous renversons un verre d'eau sur une surface non mouillable, les figures familières qui se forment sont encore un résultat de phénomènes de nucléation. Plus inattendue est l'importance de la nucléation en botanique par exemple. Elle est pourtant, comme on le verra, décisive pour la vie de nos forêts.

On aurait pu dresser une liste plus longue, mais nous nous sommes limités aux thèmes traités explicitement (mais en partie seulement) dans ce numéro spécial des Comptes-Rendus. Nous y présentons, après une introduction générale, plusieurs exemples de problèmes où des progrès ont été réalisés récemment. Ce faisant, nous espérons résumer l'état actuel de ce domaine de recherches et stimuler d'autres études ou progrès.

Sébastien Balibar
Laboratoire de physique statistique,
École normale supérieure,
24, rue Lhomond,
75231 Paris cedex 05, France
E-mail address: balibar@physique.ens.fr

Jacques Villain
Commissariat à l'énergie atomique de Grenoble,
38054 Grenoble cedex 9,
France
E-mail address: jacques.villain@cea.fr