

## О ГОМОГЕННОМ ЗАРОЖДЕНИИ ГАЗОВЫХ ПОР В ДВУХКОМПОНЕНТНОМ РАСТВОРЕ ВАКАНСИЙ И АТОМОВ ГАЗА

*Н.В.Алексеечкин, П.Н.Остапчук*

Предложен метод вычисления стационарного потока зародышей в двухкомпонентных системах. Показано, что в отличие от стандартного подхода Рейсса направление вектора потока в окрестности критической точки определяется как термодинамическими, так и кинетическими характеристиками системы. Выражение для скорости зарождения получено в произвольном аффинном базисе в пространстве "размеров". В заключение дается сравнение с методом разделения переменных Куни-Мелихова. Показано, как в рамках предложенного подхода получить систему координат с разделяющимися переменными. Выражение для скорости зарождения при этом остается неизменным.

Отправной точкой в задаче о гомогенном зарождении газонаполненных пор в двухкомпонентном растворе вакансий и атомов газа, как правило, является выражение для обратной работы  $\Delta\Phi(n, x)$  образования зародыша поры "размером"  $(n, x)$  (где  $n$  — количество вакансий в поре,  $x$  — количество атомов газа). Оказывается, что поверхность  $\Delta\Phi(n, x)$  содержит седловую особенность, преодолев которую зародыш поры может увеличивать свой размер с уменьшением  $\Delta\Phi(n, x)$ . Тогда зародыши, перебравшиеся через энергетический барьер в окрестности седловой точки в результате броуновского блуждания в пространстве  $(n, x)$ , считаются жизнеспособными фрагментами новой фазы и задача сводится к вычислению их потока через "хребет" седловой поверхности  $\Delta\Phi(n, x)$ . Впервые такой подход был использован при описании фазовых переходов в бинарных системах Рейссом [1] еще в 1950 г. и с тех пор стал традиционным для большинства последующих работ [2-7]. Однако это всего лишь качественные соображения. Количественная же теория строится в терминах функции распределения пор  $f(n, x)$  в пространстве  $(n, x)$  и скоростей присоединения (отрыва) одиночных точечных дефектов (т.е. вакансий и атомов газа) к зародышу "размера"  $(n, x)$ . Причем, поскольку считается, что процесс зарождения контролируется скоростью преодоления зародышами энергетического барьера в окрестности седловой точки на поверхности  $\Delta\Phi(n, x)$ , вычисления проводятся именно для этой окрестности и, как правило, в стационарном приближении.

Существуют по крайней мере два метода получения искомого потока зародышей. Один из них [1,4,5] основан на предположении о том, что в окрестности седловой точки поток зародышей направлен вдоль направления максимальной отрицательной кривизны поверхности  $\Delta\Phi(n, x)$ . Вто-

рой метод [6-9] использует ряд последовательных преобразований исходных координат, позволяющих добиться полного разделения переменных как в выражении для  $\Delta\Phi(n, x)$ , так и в кинетическом уравнении. В результате переформулированное кинетическое уравнение вместе с граничным условием порогового типа допускает решение, задуляющее компоненту потока вдоль устойчивой переменной, связывая тем самым стационарную скорость двухкомпонентного зарождения с потоком зародышей только вдоль неустойчивой переменной.

Внешне оба метода очень похожи, поскольку и тот и другой сводит исходную двумерную задачу к одномерной. Разница состоит в способе такой одномеризации, а точнее, в степени ее обоснованности. В первом случае — это правдоподобное физическое предположение, во втором — результат последовательной математической процедуры. Поэтому второй метод выглядит предпочтительнее. Однако, на наш взгляд, он содержит элемент, ставящий под сомнение возможность его практического использования. А именно стационарный поток, вычисленный с помощью этого метода, зависит от элементов матрицы преобразования, приводящего квадратичную форму для  $\Delta\Phi(n, x)$  в окрестности седловой особенности к каноническому виду. Но, как известно [10], квадратичную форму можно привести к сумме квадратов разными способами, т.е. базис, в котором она диагонализуется, не единственный. Последнее обстоятельство приводит к неоднозначности результата, что неприемлемо с точки зрения физики (см. раздел 2).

Мы предлагаем, взяв за основу физическую картину Рейсса, отказаться от предположения относительно того, что поток зародышей в окрестности седловой точки поверхности  $\Delta\Phi(n, x)$  направлен вдоль направления ее максимальной отрицательной кривизны. Достаточно предположить, что это направление одно и то же для всей окрестности седловой точки. А дальше система сама должна “отобрать” нужное направление потока. Изложению такой схемы и посвящено данное сообщение.

## 1. Основные предположения и формулировка модели

Будем предполагать, что зародыши растут и растворяются, приобретая и теряя только одиночные точечные дефекты. Тогда для функции распределения  $f(n, x, t)$  справедливо уравнение [5]

$$\frac{\partial f(n, x, t)}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{\partial J_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} = 0 \quad x_{\alpha} = n, x, \quad (1)$$

где

$$J_{\alpha} = A_{\alpha} f - \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \{ B_{\alpha} f \}.$$

Кинетические коэффициенты  $A_{\alpha}$  и  $B_{\alpha}$  определяют соответственно “гидродинамические” скорости роста и коэффициенты диффузии пор в пространстве “размеров”. Они даются следующими выражениями:

$$A_{\alpha} = W_{\alpha}^{+} - W_{\alpha}^{-}, \quad B_{\alpha} = \frac{1}{2} (W_{\alpha}^{+} + W_{\alpha}^{-}),$$

где  $W_{\alpha}^{+}$  — скорость присоединения одиночных точечных дефектов сорта  $\alpha$  к поверхности поры;  $W_{\alpha}^{-}$  — скорость их испарения.

Если  $W_{\alpha}^{\pm}$  известны, то, дополнив (1) начальными и граничными условиями, мы получим замкнутую систему уравнений для определения  $f(n, x, t)$ , а значит, и искомого потока зародышей. Такой путь представляется наиболее последовательным, однако он трудно реализуем аналитически. Поэтому мы, как впрочем и многие другие авторы, поступим иначе.

Во-первых, ограничимся случаем стационарного зарождения

$$\frac{\partial J_n}{\partial n} + \frac{\partial J_x}{\partial x} = 0. \quad (2)$$

Во-вторых, будем интересоваться лишь окрестностью седловой точки  $\Delta\Phi(n, x)$ , где  $\Delta\Phi(n, x)$  — обратимая работа образования зародыша газонаполненной поры [2,7]

$$\Delta\Phi(n, x) = -n\varphi_n - x\varphi_x - nkT \left( \ln C_n + \frac{x}{n} \right) - xkT \left( \ln C_x - \ln K \frac{x}{n} \right) + 4\pi\sigma \left( \frac{3}{4\pi} \omega n \right)^{2/3}.$$

Здесь  $\varphi_{\alpha}$  имеет смысл энергии растворения дефекта сорта  $\alpha$  в матрице;  $C_{\alpha}$  — концентрация дефектов сорта  $\alpha$  в матрице;  $\sigma$  — энергия единицы площади поверхности поры;  $\omega$  — объем, приходящийся на одну вакансию; газ в поре считается идеальным,

$$K = \frac{1}{\omega} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m_x kT} \right)^{3/2} \left( \sum_n \exp \left\{ -\frac{\mathcal{E}_n}{kT} \right\} \right)^{-1},$$

$\mathcal{E}_n$  — уровни энергии, соответствующие вращению атома газа и его внутреннему состоянию;  $m_x$  — масса атома газа.

В окрестности седловой особенности  $(n_c, x_c)$   $\Delta\Phi(n, x)$  представима в виде

$$\frac{\Delta\Phi}{kT} = \frac{\Delta\Phi_c}{kT} + H_{11}(n - n_c)^2 + 2H_{12}(n - n_c)(x - x_c) + H_{22}(x - x_c)^2, \quad (3)$$

$$H_{ik} = \frac{1}{2} \frac{1}{kT} \left. \frac{\partial^2 \Delta\Phi}{\partial x_i \partial x_k} \right|_{n_c, x_c},$$

$\Delta\Phi_c \equiv \Delta\Phi(n_c, x_c)$ , а координаты  $(n_c, x_c)$  являются решением системы уравнений  $\partial\Delta\Phi/kT\partial x_i = 0$ . Кроме того, вблизи  $(n_c, x_c)$  кинетические коэффициенты  $B_{\alpha}$  будем считать постоянными, равными их значению в этой точке  $B_{\alpha,c} \equiv B_{\alpha}(n_c, x_c)$ , т.е.

$$J_{\alpha} = A_{\alpha} f - B_{\alpha,c} \frac{\partial f}{\partial x_{\alpha}}.$$

И наконец, предположим, что в окрестности седловой точки угол  $\theta$  между направлением вектора потока  $J(n, x)$  и одной из осей (скажем, осью  $n$ ) плоской декартовой системы координат не зависит от  $n, x$ .

Тогда

$$J_n(n, x) = J(n, x) \cos \theta,$$

$$J_x(n, x) = J(n, x) \sin \theta \quad (4)$$

и после подстановки (4) в (2) имеем уравнение

$$x \frac{\partial J(n, x)}{\partial n} \cos \theta + \frac{\partial J(n, x)}{\partial x} \sin \theta = 0,$$

общее решение которого представимо в виде

$$J(n, x) = J(-n \sin \theta + x \cos \theta),$$

где  $J$  — производная функция.

Обратите внимание, что при переходе из декартовой системы координат в аффинную с помощью преобразования

$$\begin{aligned} n &= n' \cos \theta - x' \sin \varphi, \\ x &= n' \sin \theta + x' \cos \varphi \end{aligned} \quad (5)$$

$J$  в новой системе становится функцией только  $x'$  независимо от угла  $\varphi$ :  $J \equiv J(x')$ . (Легко видеть, что преобразование (5) соответствует повороту оси  $n$  на угол  $\theta$  и оси  $x$  на угол  $\varphi$ ; элементы матрицы такого преобразования обозначим  $C_{ik}$ ).

С другой стороны, используя вспомогательную функцию  $f_0$ , такую, что

$$A_\alpha f_0 - B_{\alpha,c} \frac{\partial f_0}{\partial x_\alpha} = 0 \quad (6)$$

компоненты потока  $J_\alpha$  можно переписать в виде

$$J'_\alpha(n, x) = -B_{\alpha,c} f_0(n, x) \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left\{ \frac{f(n, x)}{f_0(n, x)} \right\}. \quad (7)$$

Сразу отметим, что

$$f_0(n, x) = N \exp \{ -\Delta \Phi(n, x) / kT \}$$

будет удовлетворять соотношениям (6), если

$$A_\alpha(n, x) = -B_{\alpha,c} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left( \frac{\Delta \Phi(n, x)}{kT} \right). \quad (8)$$

Последнее соотношение автоматически удовлетворяет и потенциальному условию существования  $f_0$  [5], которое в данном приближении ( $B_\alpha \cong B_{\alpha,c}$ ) выглядит как

$$\frac{\partial}{\partial n} \frac{A_x(n, x)}{B_{x,c}} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{A_n(n, x)}{B_{n,c}}.$$

Таким образом, чтобы в окрестности седловой точки  $f_0$  имела привычный вид равновесной функции распределения, необходимо выполнение (8). Кстати, поскольку  $B_{\alpha,c} > 0$ , из (8) следует, что в области, где

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left( \frac{\Delta \Phi(n, x)}{kT} \right) > 0,$$

кинетический коэффициент  $A_\alpha$ , соответствующий скорости роста зародыша, отрицателен. Соответственно там, где

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left( \frac{\Delta\Phi(n, x)}{kT} \right) < 0,$$

он положителен, а в самой седловой точке равен нулю. Т.е., как и следовало ожидать, седловая особенность обладает всеми атрибутами критической точки.

Теперь вернемся к (7). Подставляя (4) в (7), для  $f/f_0$  получаем уравнение

$$\frac{B_{n,c}}{\cos \theta} \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{f}{f_0} \right) - \frac{B_{x,c}}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{f}{f_0} \right) = 0,$$

общее решение которого имеет вид

$$\frac{f(n, x)}{f_0(n, x)} = F(\beta_1 n + \beta_2 x), \quad \beta_1 = \frac{B_{x,c}}{\sin \theta}, \quad \beta_2 = \frac{B_{n,c}}{\cos \theta}, \quad (9)$$

где  $F$  — произвольная функция. Соответственно

$$J_\alpha(n, x) = -B_{\alpha,c} f_0(n, x) \frac{\partial}{\partial x_\alpha} F(\beta_1 n + \beta_2 x).$$

При переходе в новую систему координат (5) компоненты вектора потока  $J_\alpha$  преобразуются по известному правилу

$$J_{n'} = \bar{C}_{11} J_n + \bar{C}_{12} J_x,$$

$$J_{x'} = \bar{C}_{21} J_n + \bar{C}_{22} J_x,$$

где  $\bar{C}_{ij}$  — элементы матрицы, обратной к  $C$  (см. (5)),

$$\bar{C} = \frac{1}{\det C} \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}.$$

Используя произвольность функции  $F$ , нетрудно показать, что в стационарном приближении

$$J_{x'} = - \left[ (B_{n,c} \bar{C}_{11} \bar{C}_{21} + B_{x,c} \bar{C}_{12} \bar{C}_{22}) f_0(n', x') \frac{\partial}{\partial n'} F \left( n' + \frac{\beta'_2}{\beta'_1} x' \right) + (B_{n,c} \bar{C}_{21}^2 + B_{x,c} \bar{C}_{22}^2) f_0(n', x') \frac{\partial}{\partial x'} F \left( n' + \frac{\beta'_2}{\beta'_1} x' \right) \right] = 0, \quad (10a)$$

поскольку

$$\frac{\partial}{\partial x'} = \frac{\beta'_2}{\beta'_1} \frac{d}{dz'}, \quad \frac{\partial}{\partial n'} = \frac{d}{dz'}.$$

Здесь

$$z' = n' + \frac{\beta'_2}{\beta'_1} x'$$

— новый аргумент функции  $F$ ,

$$\beta'_1 = \frac{B_{x,c} \cos^2 \theta + B_{n,c} \sin^2 \theta}{\cos \theta \sin \theta},$$

$$\beta'_2 = \frac{B_{n,c} \cos \varphi \sin \theta - B_{x,c} \sin \varphi \cos \theta}{\cos \theta \sin \theta}.$$

Результат очевиден, поскольку в новой системе координат искомый поток направлен вдоль оси  $n'$  и, следовательно,  $J \equiv J_{n'}$ . Формула (10а) нам нужна лишь для того, чтобы выразить  $\partial/\partial x'$  через  $\partial/\partial n'$  и подставить в выражение для  $J_{n'}$ . К тому же  $J_{n'}$  в стационарном приближении зависит только от  $x'$ . Поэтому имеем

$$J_{n'} = J(x') = - \left[ (B_{n,c} \bar{C}_{11}^2 + B_{x,c} \bar{C}_{12}^2) f_0(n', x') \frac{\partial}{\partial n'} F \left( n' + \frac{\beta'_2}{\beta'_1} x' \right) + (B_{n,c} \bar{C}_{11} \bar{C}_{21} + B_{x,c} \bar{C}_{12} \bar{C}_{22}) f_0(n', x') \frac{\partial}{\partial x'} F \left( n' + \frac{\beta'_2}{\beta'_1} x' \right) \right] \quad (10б)$$

и после простых вычислений получаем

$$J(x') = - \frac{B_{n,c} B_{x,c} (1 + \text{tg}^2 \theta)}{B_{x,c} + B_{n,c} \text{tg}^2 \theta} f_0(n', x') \frac{\partial}{\partial n'} F \left( n' + \frac{\beta'_2}{\beta'_1} x' \right). \quad (11)$$

По сути мы получили формулу, аналогичную формуле Рейсса (см. (74) в [1]), с той лишь разницей, что наша новая система координат получена не поворотом, а произвольным линейным преобразованием (5). Далее, однако, Рейсс предполагает, что  $\theta$  совпадает с направлением максимальной отрицательной кривизны поверхности  $\Delta\Phi(r', x')/kT$  и интегрирует (11) по  $n'$ , пользуясь тем, что  $J$  от  $n'$  не зависит. Мы же предлагаем поступить иначе.

Вид  $f_0(n', x')$  нам известен

$$f_0(n', x') = N \exp \left\{ - \frac{\Delta\Phi_c}{kT} - H'_{11} n'^2 - 2H'_{12} n' x' - H'_{22} x'^2 \right\},$$

$$H'_{11} = H_{11} \cos^2 \theta + 2H_{12} \cos \theta \sin \theta + H_{22} \sin^2 \theta,$$

$$H'_{22} = H_{11} \sin^2 \varphi - 2H_{12} \cos \varphi \sin \varphi + H_{22} \cos^2 \varphi,$$

$$H'_{12} = -H_{11} \cos \theta \sin \varphi + H_{12} \cos(\theta + \varphi) + H_{22} \cos \varphi \sin \theta,$$

где  $H_{ik}$  даются выражениями (3). Вид же  $(\partial/\partial n')F$  произвольный в силу произвольности  $F$ . Поэтому, чтобы в правой части (11) не было зависимости от  $n'$ , мы предлагаем искать  $(\partial/\partial n')F$  в виде

$$\frac{\partial}{\partial n'} F \left( n' + \frac{\beta'_2}{\beta'_1} x' \right) = -P \exp \left\{ H'_{11} \left( n' + \frac{\beta'_2}{\beta'_1} x' \right)^2 \right\}, \quad (12)$$

где  $P$  — константа, подлежащая определению. Тогда квадратичные по  $n'$  слагаемые в показателе экспоненты сокращаются, а приравнявая коэффициент при  $n'$  к нулю, мы получим необходимое уравнение для  $\theta$ . В

этом и состоит наша основная идея. Опуская несложные вычисления, получаем

$$\left( \operatorname{tg} \theta + \frac{1}{\operatorname{tg} \varphi} \right) \left( \operatorname{tg}^2 \theta + \frac{H_{11} - \gamma H_{22}}{H_{12}} \operatorname{tg} \theta - \gamma \right) = 0,$$

где  $\gamma \equiv B_{x,c}/B_{n,c}$ .

Равенство нулю первой скобки означает, что  $\varphi = \pi/2 + \theta$ , т.е. имеет место вырождение системы координат в линию. Поэтому реальное уравнение для  $\theta$  имеет вид

$$\operatorname{tg}^2 \theta + \frac{H_{11} - \gamma H_{22}}{H_{12}} \operatorname{tg} \theta - \gamma = 0, \quad (13)$$

откуда

$$\operatorname{tg} \theta_{1,2} = -\frac{H_{11} - \gamma H_{22}}{2H_{12}} \pm \left[ \gamma + \left( \frac{H_{11} - \gamma H_{22}}{2H_{12}} \right)^2 \right]^{1/2}.$$

При  $\gamma \rightarrow 0$  ( $B_{x,c} \rightarrow 0$ ) мы должны иметь переход в одномерное зарождение, т.е.  $\theta$  должен стремиться к нулю. Поэтому для искомого угла окончательно имеем

$$\operatorname{tg} \theta = -\frac{H_{11} - \gamma H_{22}}{2H_{12}} + \left[ \gamma + \left( \frac{H_{11} - \gamma H_{22}}{2H_{12}} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (14)$$

При  $\gamma = 1$  ( $B_{x,c} = B_{n,c}$ ) он совпадает с направлением максимальной отрицательной кривизны поверхности  $\Delta\Phi/kT$  [1,4], а в общем случае ( $B_{x,c} \neq B_{n,c}$ ) определяется как термодинамическими характеристиками  $H_{ik}$ , так и кинетическими ( $\gamma \equiv B_{x,c}/B_{n,c}$ ). В этом состоит основное отличие от предыдущих работ [1,4,5].

В результате зависимость  $J$  от  $x'$  в (11) дается простым выражением

$$J(x') \sim \exp \left\{ -\frac{\det H}{H'_{11}} (\det C)^2 x'^2 \right\}.$$

Обратим внимание на то, что  $H'_{11}$  есть не что иное как кривизна  $\mathcal{K}(\theta)$  нормального сечения поверхности  $\Delta\Phi/kT$  в направлении  $\theta$ . И так как  $\det H < 0$ , то имеет место физически очевидное условие

$$H'_{11} \equiv k(\theta) = H_{11} \cos^2 \theta + 2H_{12} \cos \theta \sin \theta + H_{22} \sin^2 \theta < 0.$$

Это означает, что область допустимых углов ограничена неравенством  $\operatorname{tg} \theta_{\min} < \operatorname{tg} \theta < \operatorname{tg} \theta_{\max}$ , где  $\theta_{\max}$  и  $\theta_{\min}$  — углы, при которых кривизна энергетического барьера обращается в нуль, т.е.

$$\operatorname{tg} \theta_{\min}^{\max} = -\frac{H_{12}}{H_{22}} \pm \frac{|\det H|^{1/2}}{H_{22}}.$$

Анализ полученного нами решения (14) показывает, что для любого  $\gamma \geq 0$  имеет место неравенство

$$\operatorname{tg} \theta_{\min} < 0 \leq \operatorname{tg} \theta(\gamma) < \operatorname{tg} \theta^* < \operatorname{tg} \theta_{\max},$$

где  $\operatorname{tg} \theta^* = |H_{12}|/H_{22}$  — асимптотическое значение  $\operatorname{tg} \theta(\gamma)$  при  $\gamma \rightarrow \infty$ . Обратим внимание на то, что верхняя граница  $\theta^*$  есть не что иное, как угол наклона узловой линии ( $\partial \Delta \Phi / kT \partial x = 0$ ) в окрестности седловой точки [4]. Таким образом, полученное решение (14) для  $\theta(\gamma)$  удовлетворяет указанным выше ограничениям и представляется физически разумным.

Теперь определим константу  $P$  в (12). Вспоминая определение  $F$  (см. (9)), мы имеем

$$\frac{d}{dz'} \left( \frac{f}{f_0} \right) = -P \exp \left( -|\mathcal{K}(\theta)|z'^2 \right), \quad z' = n' + \frac{\beta'_2}{\beta'_1} x',$$

и для нахождения  $P$  нам нужны граничные условия на  $f/f_0$  по  $z'$ . Для этого перепишем квадратичную форму в показателе экспоненты функции  $f_0(n', x')$  в переменных  $(z', x')$

$$H'_{11}n'^2 + 2H'_{12}n'x' + H'_{22}x'^2 = H'_{11}z'^2 + \frac{\det H}{H'_{11}}(\det C)^2 x'^2.$$

Поскольку  $\det H < 0$  и  $H'_{11} \equiv \mathcal{K}(\theta) < 0$ , то  $z'$  играет роль неустойчивой переменной в равновесном распределении  $f_0$  и именно по этой переменной следует ставить граничные условия порогового типа [6,9]

$$\frac{f}{f_0} = \begin{cases} 1 & z' \rightarrow -\infty, \\ 0 & z' \rightarrow \infty. \end{cases}$$

Переменная  $x'$  при этом произвольная. В результате  $P = (|\mathcal{K}(\theta)|/\pi)^{1/2}$ . Итак, формулу (13) мы можем теперь записать в виде

$$J(x') = \frac{B_{n,c} B_{x,c} (1 + \operatorname{tg}^2 \theta)}{B_{x,c} + B_{n,c} \operatorname{tg}^2 \theta} \left( \frac{|\mathcal{K}(\theta)|}{\pi} \right)^{1/2} N \exp \left( -\frac{\Delta \Phi_c}{kT} - \frac{\det H}{\mathcal{K}(\theta)} (\det C)^2 x'^2 \right), \quad (15)$$

и чтобы получить полный поток зародышей через линию “водослива” седловой поверхности  $\Delta \Phi / kT$ , нам остается лишь проинтегрировать (15) вдоль проекции  $L$  (см. рисунок) этой линии на плоскость  $(n', x')$ . Учитывая экспоненциальный характер зависимости  $J$  от  $x'$ , воспользуемся стандартным приближением — пределы интегрирования на плоскости  $(n', x')$  будем считать бесконечными. Тогда искомая скорость зарождения имеет вид

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dx' g_{ik} J_i(x') \tau'_k \left[ g_{22} + 2g_{12} \frac{dn'}{dx'} + g_{11} \left( \frac{dn'}{dx'} \right)^2 \right]^{1/2},$$

где  $J_i$  — компоненты вектора потока в системе координат  $(n', x')$ ;  $\tau'_k$  — компоненты нормали к  $L$  в системе координат  $(n', x')$ ;  $g_{ik}$  — метрический тензор. В нашем случае (см. преобразование (5))  $g_{11} = g_{22} = 1$ ,  $g_{12} = \sin(\theta - \varphi) = \cos \Omega$ , где  $\Omega$  — угол между осями  $n'$  и  $x'$ ;  $J_2 = 0$ , поскольку поток направлен вдоль оси  $n'$ ,

$$x' = -\frac{\cos \psi}{\cos(\Omega + \psi)} n'$$



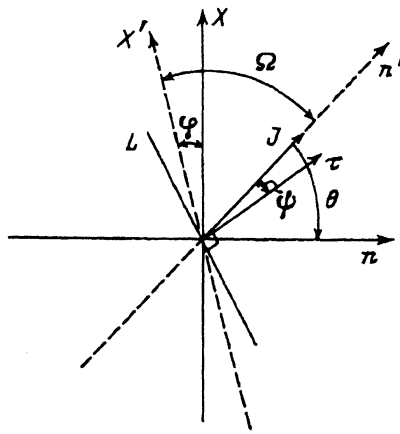


Рис. Углы  $\Omega$ ,  $\theta$ ,  $\psi$  и  $\varphi$ .

— уравнение  $L$  в системе координат  $(n', x')$ ;  $\psi$  — угол между вектором потока  $J$  и вектором нормали  $\tau$  к  $L$ . Все углы показаны на рисунке.

В результате несложных вычислений окончательно получаем

$$I = \frac{B_{n,c} B_{x,c} (1 + \operatorname{tg}^2 \theta)}{B_{x,c} + B_{n,c} \operatorname{tg}^2 \theta} \frac{|\mathcal{K}(\theta)|}{\sqrt{|\det H|}} N \exp\left(-\frac{\Delta\Phi_c}{kT}\right). \quad (16)$$

где  $\mathcal{K}(\theta)$  — кривизна в направлении  $\theta$  нормального сечения поверхности  $\Delta\Phi/kT$  в седловой точке, а угол  $\theta$  дается выражением (14). Напомним, что он не совпадает с направлением максимальной отрицательной кривизны  $\Delta\Phi/kT$ , а определяется еще и отношением кинетических коэффициентов  $\gamma = B_{x,c}/B_{n,c}$ .

## 2. Обсуждение результатов

Основными результатами работы мы считаем соотношения (16) для скорости зарождения газонаполненных пор и (14) для угла  $\theta$ . Обратим внимание на то, что все вычисления мы проводили в произвольной аффинной системе координат  $(n', x')$ , поскольку угол поворота  $\varphi$  оси  $x$  не фиксировался. Тем не менее окончательные выражения угла  $\varphi$  не содержат, как и следовало ожидать с точки зрения физики. Однако, используя произвольность  $\varphi$ , можно рассмотреть несколько предельных случаев.

1) Выберем угол  $\varphi$  таким, чтобы  $H'_{12} = 0$ , т.е. перейдем в систему координат, в которой квадратичная форма  $\Delta\Phi(n', x')/kT$  диагональна. При этом, согласно (12),  $\beta'_2 = 0$ , а отношение  $f(n', x')/f_0(n', x')$  есть произвольная функция только  $n'$ . Тогда

$$\frac{f(n', x')}{f_0(n', x')} = \left(\frac{|\mathcal{K}(\theta)|}{\pi}\right)^{1/2} \int_{n'}^{\infty} dn' \exp(-|\mathcal{K}(\theta)|n'^2)$$

и стационарная функция распределения принимает вид

$$f(n', x') = \rho(n') \exp(-H'_{22}x'^2),$$

$$\rho(n') = \left( \frac{|\mathcal{K}(\theta)|}{\pi} \right)^{1/2} N \exp \left( -\frac{\Delta\Phi_c}{kT} + |\mathcal{K}(\theta)|n'^2 \right) \int_{n'}^{\infty} dn' \exp \left( -|\mathcal{K}(\theta)|n'^2 \right).$$

Таким образом, в данной системе координат переменные разделяются — по  $x'$  мы имеем как бы подстройку к равновесному распределению с  $J_{x'} = 0$ , а по  $n'$  направлен стационарный поток зародышей (15), т.е. имеет место картина, характерная для метода Куни-Мелихова [6,9]. Значение угла  $\varphi$  находим из условия  $\beta'_2 = 0$

$$\gamma \operatorname{tg} \varphi = \operatorname{tg} \theta. \quad (17)$$

При этом равенство  $H'_{12} = 0$  с учетом (17) дает полученное ранее квадратное уравнение для  $\operatorname{tg} \theta$  (13). Ему соответствуют два решения, связанные соотношением  $\operatorname{tg} \theta_1 \operatorname{tg} \theta_2 = -\gamma$ . Этим решениям, согласно (17), соответствуют два угла  $\varphi_1, \varphi_2$ , причем  $\gamma \operatorname{tg} \varphi_1 = \operatorname{tg} \theta_1$ . Следовательно,  $\operatorname{tg} \theta_2 \operatorname{tg} \varphi_1 = -1$  или  $\theta_2 = \varphi_1 + \pi/2$ . Вспоминая теперь, что  $\varphi$  — это угол между осями  $x$  и  $x'$ , а  $\theta$  отсчитывается от оси  $n$ , приходим к выводу, что в рассматриваемом случае решения уравнения (13) дают направления обеих осей: выбрав  $\theta_1$  (14) за направление оси  $n'$ , угол  $\theta_2$  даст направление оси  $x'$ . Таким образом, система координат, в которой переменные разделяются, у нас в отличие от [6,9] единственная, а результирующая скорость зарождения дается выражением (16).

2) Пусть  $\gamma = 1$ . Тогда из (13) получаем

$$\operatorname{tg} \theta = -\frac{H_{11} - H_{22}}{2H_{12}} \pm \left[ 1 + \left( \frac{H_{11} - H_{22}}{2H_{12}} \right)^2 \right]^{1/2}.$$

Это угол направления максимальной отрицательной кривизны  $\Delta\Phi/kT$ . Из (17) следует, что  $\varphi = \theta$ , т.е. имеет место поворот системы координат, причем в новой системе координат, как уже было показано, переменные разделяются. Это тот случай, который рассмотрен Рейссом, и из (16) следует полученная им формула

$$I = \frac{B_{n,c} B_{x,c} (1 + \operatorname{tg}^2 \theta)}{B_{x,c} + B_{n,c} \operatorname{tg}^2 \theta} \left( \frac{|H'_{11}|}{H'_{22}} \right)^{1/2} N \exp \left( -\frac{\Delta\Phi_c}{kT} \right),$$

где

$$H'_{11} = H_{11} \cos^2 \theta + 2H_{12} \cos \theta \sin \theta + H_{22} \sin^2 \theta,$$

$$H'_{22} = H_{11} \sin^2 \theta - 2H_{12} \cos \theta \sin \theta + H_{22} \cos^2 \theta.$$

Заметим, что  $H'_{11}$  и  $H'_{22}$  здесь — собственные числа матрицы  $H_{ik}$ . Из нашего подхода видно, что это выражение для потока имеет место только в случае  $\gamma = 1$ , т.е.  $B_{n,c} = B_{x,c} \equiv B_c$ . При этом оно упрощается

$$I = B_c \left( \frac{|H'_{11}|}{H'_{22}} \right)^{1/2} N \exp \left( -\frac{\Delta\Phi_c}{kT} \right).$$

Обсудим предельный переход в одномерную задачу (отсутствие газа). Легко видеть, что (16) при этом дает расходимость. Ее происхождение

можно пояснить следующим образом. Проинтегрируем (15) по конечным пределам. Тогда, учитывая, что

$$\int_{-L'}^{L'} dx' \exp(-\alpha^2 x'^2) = \frac{\pi^{1/2}}{\alpha} \operatorname{erf}(\alpha L'),$$

$$\operatorname{erf}(\alpha L') \cong \frac{2\alpha L'}{\pi^{1/2}}$$

для малых  $L'$ , мы получаем

$$\frac{I}{2L} = \frac{B_{n,c} B_{x,c} (1 + \operatorname{tg}^2 \theta)}{B_{x,c} + B_{n,c} \operatorname{tg}^2 \theta} \left( \frac{|K|}{\pi} \right)^{1/2} N \exp \left( \frac{\Delta \Phi_c}{kT} \right),$$

где  $2L$  — длина отрезка интегрирования в исходной системе отсчета (угол  $\theta$  при этом стремится к нулю). Тогда расходимость обусловлена стремлением длины этого отрезка к нулю. Поэтому предельный переход надо делать в (15), т.е. до интегрирования по  $x'$ . В результате мы получаем обычное выражение

$$I = B_{n,c} \left( \frac{|K|}{\pi} \right)^{1/2} N \exp \left( -\frac{\Delta \Phi_c}{kT} \right).$$

Вернемся теперь к теории Куни-Мелихова [6,8,9]. Выражение для стационарного потока, полученное, например, в [6], имеет вид

$$J_s = C A \exp \left( -\frac{\Delta \Phi_c}{kT} \right),$$

где

$$A = a(1 - \alpha/\varepsilon),$$

$$a = W_1 C_{11}^2 + W_2 C_{12}^2,$$

$$\varepsilon = - (W_1 C_{11}^2 + W_2 C_{12}^2) / (W_1 C_{11} C_{21} + W_2 C_{12} C_{22}),$$

$W_1, W_2$  — кинетические коэффициенты, аналогичные  $B_{n,c}$  и  $B_{x,c}$ ;  $C_{ij}$  — элементы матрицы преобразования, диагонализующего квадратичную форму  $\Delta \Phi/kT$ ;  $\alpha$  — решение квадратного уравнения

$$\alpha^2 + \frac{(C_{11}^2 + C_{21}^2) W_1 + (C_{12}^2 + C_{22}^2) W_2}{C_{11} C_{21} W_1 + C_{12} C_{22} W_2} \alpha + 1 = 0,$$

которое, как легко показать, полностью эквивалентно уравнению (10.6) в [6].

Тогда для коэффициента  $A$  имеем

$$A = \frac{1}{2} \left\{ D + \sqrt{D^2 + 4W_1 W_2 (\det C)^2} \right\},$$

где

$$D = [(C_{11}^2 - C_{21}^2) W_1 + (C_{12}^2 - C_{22}^2) W_2].$$

Видно, что в ответ входят элементы  $C_{ij}$  преобразования, диагонализующего квадратичную форму  $\Delta\Phi/kT$ . Но, поскольку таких преобразований бесконечно много, ответ зависит от способа диагонализации, что, естественно, неприемлемо. Более того, пусть  $W_1 = W_2 = W$  и пусть диагонализация есть результат поворота. Тогда  $D = 0$ ,  $A = W$  и  $J_s$  вообще не содержит информации об энергетической поверхности в окрестности седловой точки, что тоже сомнительно, поскольку именно эта окрестность и определяет процесс зарождения.

В заключение заметим, что в нашем подходе мы не использовали явный вид коэффициентов  $W_\alpha^\pm$ . Поэтому полученные нами результаты, по видимому, могут быть применены к любым бинарным системам, для которых свободная энергия  $\Delta\Phi(n, x)$  имеет седловую особенность.

Авторы выражают признательность В.В.Слезову за полезные дискуссии.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Государственного Комитета Украины по вопросам науки и технологий.

### Список литературы

- [1] Reiss H. // J. Chem. Phys. 1950. Vol 18. N 6. P. 840-848.
- [2] Russel K.C. // Acta. Met. 1972. V. 20. N 7. P. 899-907.
- [3] Russel K.C. // Acta. Met. 1978. V. 26. N 10. P. 1615-1630.
- [4] Саралидзе З.К., Кекчидис С.Н. // Металлофизика. 1985. Т. 7. № 4. С. 6-12.
- [5] Волков А.Е., Рязанов А.И. // Металлофизика. 1988. Т. 10. № 1. С. 63-70.
- [6] Melikhov A.A., Kurasov V.B., Djikaev Yu.Sh., Kuni F.M. // Preprint ITP-89-77E. Kiev, 1990.
- [7] Гайков А.Л. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 6. С. 1860-1864.
- [8] Куни Ф.М., Мелихов А.А. // ДАН СССР. 1988. Т. 302. № 2. С. 373.
- [9] Куни Ф.М., Мелихов А.А. // Теор. и мат. физика. 1989. Т 81. № 2. С. 247-265.
- [10] Гельфанд И.М. Лекции по линейной алгебре. М.: Наука, 1971.

Харьковский физико-технический институт  
АН Украины

Поступило в Редакцию  
11 ноября 1992 г.