

УДК 536.1; 539.2

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В НЕЛОКАЛЬНОЙ СРЕДЕ

А. Р. Уманцев, А. Л. Ройтбурд

Исследуется термодинамика нелокальной среды, эволюция которой кроме температуры и давления, описывается полем релаксационного параметра. Для твердого тела, испытывающего фазовый переход, релаксационным параметром является параметр порядка. Получены уравнения распространения тепла и термодинамическое неравенство, которому должна удовлетворять кинетика релаксации. Рассмотрено движение межфазной границы при фазовом переходе первого рода. Показано, что для границы, ширина которой превышает определенное критическое значение, существует стационарный режим, при котором новая фаза, образующаяся при экзотермическом превращении, может приобретать температуру выше равновесной.

При описании эволюции неравновесных конденсированных систем широкое применение получили континуальные модели, в которых процесс релаксации рассматривается как изменение пространственно-неоднородного поля некоторого параметра, характеризующего отклонение системы от равновесия. В частности, таким образом описывается развитие фазового перехода из метастабильного или лабильного состояния в стабильное, в этом случае релаксационным параметром является параметр фазового перехода или параметр порядка. Изменение параметра перехода в каждой точке сопровождается выделением тепла, которое в свою очередь влияет на скорость этого изменения. Поэтому в связи с анализом кинетики релаксации возникает вопрос, как описать тепловыделение в такой неоднородной неравновесной среде. Имеющиеся попытки решения этого вопроса основаны на эвристических соображениях и не являются удовлетворительными [1, 2].

Ниже этот вопрос решен в рамках последовательного термодинамического рассмотрения, учитывающего нелокальные свойства среды, т. е. в предположении, что термодинамические функции в каждой точке зависят не только от значения релаксационного параметра в этой точке, но и от компонент градиента этого параметра. Такое уточнение по сравнению с релаксационной теорией Мандельштама—Леонтовича—Фастова [3-5] необходимо при рассмотрении межфазных границ, где градиенты параметра перехода велики.

Рассмотренная ниже проблема особенно актуальна для магнитных и сверхпроводящих фазовых переходов 1-го рода, а также для структурных фазовых переходов с широкой границей. Результаты работы также могут быть использованы для анализа эффектов макрокинетики твердофазных химических реакций [6].

1. Термодинамические соотношения для нелокальной среды

Рассмотрим неравновесную термодинамическую систему, состояние которой в каждый момент времени t кроме полей температуры $T(\mathbf{r}, t)$ и давления $P(\mathbf{r}, t)$ определяется полем релаксационного параметра $\xi(\mathbf{r}, t)$. В отсутствие равновесия термодинамический потенциал ϕ единицы

объема нелокальной среды в каждой точке r зависит от значений T , P , ξ и компонент производных различного порядка от ξ по координатам $\partial\xi/\partial x_i$. Термодинамический потенциал всей системы тогда выражается в виде функционала

$$\Phi(T, P, \xi) = \int \varphi d^3r. \quad (1)$$

Интегрирование проводится по всему объему, занятому системой, который остается неизменным.

При заданном распределении температуры и давления термодинамический потенциал в состоянии равновесия должен принимать минимальное значение по отношению к распределению релаксационного параметра в пространстве, т. е.

$$\frac{\delta\Phi}{\delta\xi} = 0 \text{ при } \xi = \xi(T, P, r), \quad (2)$$

где $\delta\Phi/\delta\xi$ — вариационная производная функционала (1).

Определим изменение термодинамического потенциала $\delta\varphi$ в точке r , вызванное малым непрерывным приращением $\delta\xi(r, t)$, отличным от нуля лишь в окрестности этой точки. Согласно определению вариационной производной [7], такое приращение с точностью до бесконечно малых более высокого порядка, чем $\delta\xi$, равно

$$\delta\varphi = \frac{\delta\Phi}{\delta\xi} \delta\xi. \quad (3)$$

Если одновременно произошло изменение температуры, давления и релаксационного параметра, то

$$d\varphi = -s dT + v dP + \frac{\delta\Phi}{\delta\xi} d\xi, \quad (4)$$

где $s = -(\partial\varphi/\partial T)_{P, \xi}$ — энтропия единицы объема, $v = (\partial\varphi/\partial P)_{T, \xi}$ — относительное изменение единицы объема при сжатии на dP .

Согласно первому закону термодинамики, количество тепла dq , полученного единицей объема системы, равно

$$dq = de + Pd v, \quad (5)$$

где e — энергия единицы объема системы, которая связана с термодинамическим потенциалом обычным соотношением

$$\varphi = e - Ts + Pv. \quad (6)$$

Подставив (6) в (4) и учитывая (5), получим соотношение для изменения энтропии

$$T ds = dq - \frac{\delta\Phi}{\delta\xi} d\xi. \quad (7)$$

Согласно второму закону термодинамики,

$$ds \geq dq/T. \quad (8)$$

Сравнивая (7) и (8), получим соотношение, которому должно удовлетворять изменение релаксационного параметра в каждой точке

$$\frac{\delta\Phi}{\delta\xi} d\xi \leq 0, \quad (9)$$

причем равенство возможно только, если выполнено условие (2). Простейшее уравнение эволюции параметра $\xi(r, t)$, удовлетворяющее этим требованиям, имеет вид

$$\frac{d\xi}{dt} = -\gamma \frac{\delta\Phi}{\delta\xi}, \quad (10)$$

где коэффициент $\gamma > 0$ определяет характерное время релаксации параметра $\xi(r, t)$. Это уравнение, использованное в [8], является обобщением на нелокальный случай релаксационного уравнения Мандельштама—Леонтовича [3].

Сложив (4) и (7), получим уравнение для изменения энтальпии единицы объема $w = \varphi + Ts$,

$$dw = dq + v dP. \quad (11)$$

Получим теперь уравнение распространения тепла в системе, для которой $P = \text{const}$, а теплообмен описывается процессом теплопроводности, т. е.

$$dq = \nabla (\lambda \nabla T) dt, \quad (12)$$

где λ — коэффициент теплопроводности. Для этого введем теплоемкость единицы объема $C_P = (\partial w / \partial T)_{P, \xi}$ и полную энтальпию системы $W = \int w d^3r$. Аналогично (4) изменение энтальпии равно

$$dw = C_P dT + \left(\frac{\delta W}{\delta \xi} \right)_T d\xi. \quad (13)$$

Из (11)—(13) получим уравнение распространения тепла в неподвижной среде

$$C_P \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla (\lambda \nabla T) + Q(r, t), \quad (14)$$

в котором мгновенная плотность тепловыделений в среде определяется выражением

$$Q(r, t) = - \left(\frac{\delta W}{\delta \xi} \right)_T \frac{\partial \xi}{\partial t} = - \frac{\delta \Phi}{\delta \xi} \frac{\partial \xi}{\partial t} - T \frac{\delta S}{\delta \xi} \frac{\partial \xi}{\partial t}, \quad (15)$$

где $S = \int s d^3r$ — полная энтропия системы. Величина теплового источника $Q(r, t)$ складывается из диссипации, которая в силу (9) всегда положительна, и энтропийного вклада, который в зависимости от направления процесса может принимать как положительное, так и отрицательное значения. Уравнение (14)—(15) решает поставленную задачу — получить уравнение распространения тепла в неравновесной нелокальной среде. Стандартным образом оно может быть обобщено на случай движущейся среды и на твердое тело, в котором давление или напряжение меняется от точки к точке.

2. Условие на межфазной границе (обобщенное уравнение Гиббса—Томсона)

В качестве примера рассмотрим двухфазную систему, образующуюся при фазовом переходе первого рода. Термодинамический потенциал такой системы может быть задан функционалом Гинзбурга—Ландау [9] и Кана—Хиллиарда [10], т. е.

$$\varphi = \varphi_1(T) + \Delta\varphi(T, \xi) + \frac{\kappa}{2} (\nabla \xi)^2, \quad (16)$$

где $\kappa > 0$. Однородные решения уравнения (2) при постоянной температуре T , т. е. решения уравнения

$$\frac{\partial \Delta\varphi}{\partial \xi} = 0, \quad (17)$$

описывают устойчивые (метастабильное ξ_1 и стабильное ξ_2) и неустойчивое ξ^* состояния системы. $\varphi_1(T)$ — термодинамический потенциал фазы ξ_1 , т. е. $\Delta\varphi(T, \xi_1) \equiv 0$. При температуре равновесия T_0 : $\varphi(T_0, \xi_1) = \varphi(T_0, \xi_2)$, т. е.

$$\Delta\varphi(T_0, \xi_2) = 0. \quad (18)$$

Уравнение эволюции (10) для системы, описывающейся потенциалом (16), имеет вид

$$\frac{1}{\gamma} \frac{\partial \xi}{\partial t} = - \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial \xi} + \kappa \nabla^2 \xi. \quad (19)$$

Известны изотермические решения этого уравнения [8, 11]. В одномерном случае при $T \neq T_0$ решение, изменяющееся от ξ_1 до ξ_2 , имеет характер уединенной волны, полуширина которой

$$\delta \sim |\xi_2 - \xi_1| \sqrt{\kappa / \Delta \varphi(T, \xi^*)}. \quad (20)$$

Учитывая это обстоятельство, решение уравнения (19) в случае произвольного распределения температуры будем искать в виде функции

$$\xi = \xi(u) \quad (21)$$

скалярного поля

$$u = U(r, t). \quad (22)$$

Скорость $V_n(r, t)$ перемещения в пространстве поверхности $U(r, t) = \text{const}$ определяется выражением

$$\frac{\partial U}{\partial t} + V_n |\nabla U| = 0. \quad (23)$$

Единичный вектор нормали к такой поверхности \mathbf{n} , направленный от состояния ξ_2 к состоянию ξ_1 , удовлетворяет соотношению [12, 13]

$$\nabla \mathbf{n} = k_1 + k_2, \quad (24)$$

где k_1, k_2 — главные кривизны поверхности $U = \text{const}$.

Скалярное поле (22) выберем таким, чтобы оно подчинялось уравнению эйконала

$$(\nabla U)^2 = 1. \quad (25)$$

Решения уравнения (25) задаются семейством равноотстоящих друг от друга поверхностей $U(r, t) = \text{const}$, параллельных некоторой произвольной поверхности, которую обозначим $U = 0$. Выберем ее так, чтобы $\xi(0) = (\xi_1 + \xi_2)/2$, и будем называть межфазной поверхностью. Ортогональные траектории прямолинейны, и расстояние от точки (r, t) до межфазной поверхности равно u [14]. V_n не зависит от эйконала u , а главные кривизны $k_{1, 2}$ удовлетворяют соотношению

$$k_i = 1/(R_{i0} + u), \quad (26)$$

где $i = 1, 2$; R_{i0} — главные радиусы кривизны межфазной поверхности.

С учетом соотношений (21)–(25) уравнение (19) будет иметь вид

$$- \frac{V_n}{\gamma} \frac{d\xi}{du} + \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial \xi} = \kappa \left(\frac{d^2 \xi}{du^2} + 2K \frac{d\xi}{du} \right), \quad (27)$$

где $K = (k_1 + k_2)/2$ — средняя кривизна поверхности $U = \text{const}$.

Домножим все члены этого уравнения на $d\xi/du$ и проинтегрируем их в интервале (u_2, u_1) , где $\xi_1 = \xi(u_1)$, $\xi_2 = \xi(u_2)$. Если характерная длина теплового поля $\lambda/C_P V_n$ значительно больше ширины переходной области 2δ , т. е. если число Пекле системы

$$Pe = V_n C_P \delta / \lambda \ll 1, \quad (28)$$

то

$$\int_{u_2}^{u_1} \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial \xi} \frac{d\xi}{du} du \approx -\Delta \varphi(T, \xi_2), \quad (29)$$

Будем считать, что коэффициенты γ и κ слабо зависят от температуры и не зависят от релаксационного параметра ξ . Тогда

$$\int_{u_2}^{u_1} \kappa \frac{d^2\xi}{du^2} \frac{d\xi}{du} \approx \frac{\kappa}{2} \int_{u_2}^{u_1} \frac{d}{du} \left(\frac{d\xi}{du} \right)^2 du = 0, \quad (30)$$

так как $(d\xi/du) = 0$ при $\xi = \xi_1$ и $\xi = \xi_2$. Если главные радиусы кривизны значительно больше ширины переходной области 2δ , то из (26) получим

$$\int_{u_2}^{u_1} \left(\frac{V_n}{\gamma} + 2K\kappa \right) \left(\frac{d\xi}{du} \right)^2 du \approx \left(\frac{V_n}{\gamma} + 2K_0 \right) \sigma, \quad (31)$$

где K_0 — средняя кривизна межфазной поверхности, а

$$\sigma = \int_{u_2}^{u_1} \kappa \left(\frac{d\xi}{du} \right)^2 du. \quad (32)$$

Таким образом, из (27)—(31) получим, что для границы, т. е. переходной области, ширина которой мала по сравнению с тепловой длиной, должно выполняться условие

$$\frac{\sigma}{\gamma\kappa} V_n + 2\sigma K_0 + \Delta\varphi(T, \xi_2) = 0. \quad (33)$$

В случае равновесия, т. е. при $V_n = 0$, оно переходит в уравнение Гиббса—Томсона, связывающее температуру равновесия фаз, разделенных искривленной поверхностью, с кривизной этой поверхности.

Вычислим теперь изменение термодинамического потенциала нашей системы, не связанное с изменением ее температуры. Из (1), (3), (16), (29)—(32) получим

$$d\Phi = dt \int \left(\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\xi} - \kappa \nabla^2 \xi \right) \frac{\partial\xi}{\partial t} d^3r = \Delta\varphi(T, \xi_2) dt \int_{\Omega} V_n d\Omega + \sigma dt \int_{\Omega} 2K_0 V_n d\Omega, \quad (34)$$

где интегрирование проводится по всей межфазной поверхности Ω ($U=0$). Первое слагаемое этого выражения пропорционально полному объему превращенной за время dt области, а второе — изменению площади поверхностей раздела за тот же интервал dt [12]. Таким образом, из (34) видно, что σ является поверхностным термодинамическим потенциалом неравновесной неизотермической системы.

Мгновенная плотность тепловыделений (15) для потенциала (16) и релаксационного параметра $\xi(r, t)$, удовлетворяющего (21)—(25), имеет вид

$$Q = \left[\frac{\partial\Delta w}{\partial\xi} - \left(\kappa - T \frac{d\kappa}{dT} \right) \left(\frac{d^2\xi}{du^2} + 2K \frac{d\xi}{du} \right) \right] V_n \frac{d\xi}{du},$$

где $\Delta w(T, \xi) = \Delta\varphi - T(\partial\Delta\varphi/\partial T)_\xi$ — разность энтальпий произвольного однородного состояния системы и состояния, для которого $\xi = \xi_1$ при той же температуре T . Проинтегрируем это выражение в интервале (u_2, u_1) , считая, что ширина переходной области мала по сравнению с тепловой длиной и радиусом кривизны межфазной поверхности. Тогда, принимая во внимание соотношения (29)—(32), получим выражение для интегральной мощности тепловыделений в системе

$$\bar{Q} = V_n \left[L(T) - 2K_0 \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) \right], \quad (35)$$

$$L(T) = T \partial\Delta\varphi(T, \xi_2) / \partial T - \Delta\varphi(T, \xi_2) \quad (36)$$

— скрытая теплота превращения при температуре T . Второй член (35) отражает тепловыделение в системе при изменении площади поверхности границ и является единственным источником тепла при рекристаллизации

или росте антифазных доменов [12]. Граничное условие (33) и выражение для мощности тепловыделений (35) могут быть использованы для решения краевых задач в обобщенной проблеме Стефана [15, 16]. Классическое рассмотрение бесконечно тонкой границы соответствует предельному переходу $x \rightarrow 0$ при $\gamma \sqrt{x} = \text{const}$.

3. Стационарное движение межфазной границы

Исследуем теперь стационарные одномерные решения системы уравнений (14) и (19), не ограничиваясь случаями малых чисел Пекле (28). Для этого решение системы (14) и (19) представим в виде волны, движущейся в положительном направлении x относительно среды с постоянной скоростью $V \geq 0$ так, что все функции зависят только от эйконала (22), который теперь принимает вид $u = x - Vt$ и изменяется в пределах $-\infty < u < +\infty$. Вместо уравнения (14) в дальнейшем будем использовать эквивалентное ему уравнение (11). Введем $w_1(T) = (\varphi_1 - T d\varphi_1/dT)$ — энтальпию однородного состояния ξ_1 . Тогда для случая $x = \text{const}$ изменение энтальпии единицы объема произвольного состояния w может быть записано в виде

$$dw = dw_1 + d\Delta w - \kappa \nabla^2 \xi d\xi. \quad (37)$$

Таким образом, из (11), (19) и (37) получаем, что в системе координат, связанной с волной, распределение температуры $T(u)$ и релаксационного параметра $\xi(u)$ подчиняются системе уравнений

$$\frac{1}{V} \frac{d}{du} \left(\lambda \frac{dT}{du} \right) + \frac{dw_1}{du} + \frac{d\Delta w}{du} - \kappa \frac{d^2 \xi}{du^2} \frac{d\xi}{du} = 0, \quad (38)$$

$$\frac{V}{\gamma} \frac{d\xi}{du} - \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial \xi} + \kappa \frac{d^2 \xi}{du^2} = 0. \quad (39)$$

Последнее уравнение совпадает с (27), если учесть, что для одномерной системы поверхности $U = \text{const}$ являются плоскостями, т. е. $k_{1,2} = 0$.

Рассмотрим термодинамическую систему, для которой скрытая теплота положительна при любых температурах в окрестности температуры равновесия фаз T_0 . Если исходная однородная фаза ξ_1 вдали от переходной области при $u \rightarrow +\infty$ находится при температуре T_1 такой, что $\Delta \varphi(T_1, \xi_2) < 0$, то из (18) и (36) получим, что $T_1 < T_0$, т. е. она переохлаждена. Система уравнений (38), (39) отвечает на вопрос, с какой скоростью и при каких условиях осуществляется стационарный переход в новое состояние (T_2, ξ_2) .

Все члены уравнения (39), так же как и в (27), домножим на $d\xi/du$ и проинтегрируем их по u в интервале $(-\infty, +\infty)$. Для $x = \text{const}$ выражение в (30) равно нулю точно. Тогда, учитывая, что $d\Delta \varphi = (\partial \Delta \varphi / \partial \xi) d\xi + (\partial \Delta \varphi / \partial T) dT$, получим соотношение, определяющее скорость V движения неизотермической стационарной волны

$$\Delta \varphi(T_2, \xi_2) + V \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\gamma} \left(\frac{d\xi}{du} \right)^2 du + \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \Delta \varphi}{\partial T} \right)_{\xi} \frac{dT}{du} du = 0. \quad (40)$$

В пределе бесконечно тонкой границы, а также изотермической переходной области последнее слагаемое в этом соотношении равно нулю и скорость оказывается пропорциональной скачку термодинамического потенциала на границе, взятому с обратным знаком [8, 11], т. е. такие границы могут стационарно продвигаться ($V > 0$), только если $\Delta \varphi(T_2, \xi_2) < 0$ ($T_2 < T_0$) [17]. Учет неизотермичности переходной области приводит к тому, что для достаточно больших значений κ возможны решения системы (38), (39), для которых $\Delta \varphi(T_2, \xi_2) \geq 0$ при $V > 0$. Действительно, уравнение (38) может быть проинтегрировано. Его первый интеграл

$$w_1(T) + \Delta w(T, \xi) + \frac{\lambda}{V} \frac{dT}{du} - \frac{\kappa}{2} \left(\frac{d\xi}{du} \right)^2 = \text{const} \quad (41)$$

выражает закон сохранения энthalпии между однородными состояниями системы вдали от границы

$$w_1(T_1) = w_1(T_2) - L(T_2)$$

и определяет температуру T_2 новой фазы ξ_2 . Поскольку $L(T) > 0$, то $T_2 > T_1$ и, следовательно, $dT/du < 0$. Кроме того, из (36) видно, что вблизи $T = T_0$ $\partial \Delta \varphi(T, \xi_2)/\partial T > 0$. Таким образом, последнее слагаемое в (40) отрицательно, и, следовательно, положительные значения V возможны и при $\Delta \varphi(T_2, \xi_2) \geq 0$, т. е. при $T_2 \geq T_0$.

Найдем критическое значение x^* , такое, что при $x > x^*$ уравнение (39) имеет стационарное решение, для которого $V > 0$ даже при $\Delta \varphi(T_2, \xi_2) = 0$, т. е. при $T_2 = T_0$. Для этого $\Delta \varphi$ представим в виде

$$\Delta \varphi = \Delta \varphi_0 + \frac{L_0}{T_0} f(T, \xi), \quad (42)$$

где $\Delta \varphi_0 = \Delta \varphi(T_0, \xi)$, $L_0 = L(T_0)$, т. е. $f(T_0, \xi) = f(T, \xi_1) = 0$ и $\partial f(T_0, \xi_2)/\partial T = 1$. Таким образом, $\partial f(T_0, \xi)/\partial T$ положительна в некоторой окрестности точки $\xi = \xi_2$ и $\partial f(T_0, \xi_1)/\partial T = 0$. Пусть $\partial^2 f(T_0, \xi)/\partial T \partial \xi \geq 0$ для всех $\xi: \xi_1 \leq \xi \leq \xi_2$. Если $T_2 = T_0$ и $x \rightarrow x^* + 0$, то $V \rightarrow 0 + 0$, а функция $\xi(u)$ приближается к своему равновесному виду $\xi_e(u)$, для которого, как следует из (39), (42), выполняется соотношение

$$\frac{x}{2} \left(\frac{d\xi_e}{du} \right)^2 = \Delta \varphi_0. \quad (43)$$

Поскольку при $V \rightarrow 0 + 0$ изменение температуры на длине переходной области мало, то $w_1(T) \approx w_1(T_2)$, и из (41)—(43) получаем, что градиент температуры в переходной области с точностью до членов порядка V^2 равен

$$\frac{dT}{du} = -V \frac{L_0}{\lambda} \left[1 - \frac{\partial f(T_0, \xi)}{\partial T} \right]. \quad (44)$$

Тогда из (40), (43), (44) получим соотношение, определяющее критическое значение x^*

$$2 \frac{\lambda T_0}{L_0^2 \gamma x^*} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \sqrt{\Delta \varphi_0} d\xi = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \frac{\frac{\partial f(T_0, \xi)}{\partial T} \left[1 - \frac{\partial f(T_0, \xi)}{\partial T} \right]}{\sqrt{\Delta \varphi_0}} d\xi. \quad (45)$$

Сформулируем основной вывод этого раздела и обсудим возможность его экспериментальной проверки. Согласно существующим теориям перемещения межфазных границ, считается, что граница всегда может быть рассмотрена как изотермическая, а скорость ее движения определяется соотношением

$$V = \mu (T_0 - T_I), \quad (46)$$

где T_I — температура, приписываемая границе, а μ — кинетический коэффициент роста [8, 11, 17]. Из этого непосредственно вытекает, что температура растущей фазы не может быть выше T_0 .

Проведенное рассмотрение стационарного адиабатического движения границы показывает, что этот вывод справедлив только для границ, полуширина которых δ меньше критической длины δ^* . Из (20) и (45) нетрудно получить, что

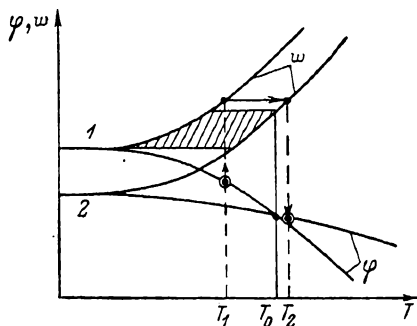
$$\delta^* = A \frac{\lambda}{\mu L_0}, \quad (47)$$

где численный коэффициент A порядка единицы и определяется конкретным видом потенциала (42). При этом соотношения (32), (33), (36) дают, что в (46) и (47),

$$\mu = \frac{\gamma x L_0}{c T_0}.$$

На рисунке заштрихована область стационарных фазовых переходов разрешенных для границ $\delta < \delta^*$. При $\delta > \delta^*$ в адиабатических условиях становится возможен стационарный переход, обозначенный на рисунке стрелками, для которого $T_2 > T_0$, т. е. возможен рост перегретой фазы. Следует подчеркнуть, что выполнение этого условия не связано с величиной числа Пекле, а зависит только от тепловых констант и основных характеристик фазового перехода.

Критическая длина (47) выражена через экспериментально определяемые величины. Например, для кристаллизации белого фосфора [18],



Зависимость от температуры T энтальпии w и термодинамического потенциала φ исходного (1) и конечного (2) состояний системы.

кинетика которого исследована надежно, эта величина равна $5 \cdot 10^{-8}$ м, что, по-видимому, значительно превосходит ширину границы кристалл—расплав. К сожалению, мы не располагаем данными о кинетических коэффициентах роста для фазовых переходов с широкими межфазными границами (сверхпроводник—нормальный металл, магнитные переходы), где указанные эффекты могут быть велики.

Л и т е р а т у р а

- [1] Collins J. B., Levine H. Phys. Rev., 1985, vol. 31, N 9, p. 6119—6122.
- [2] Saginalp G. Arch. Ration. Mechan., 1986, vol. 92, N 3, p. 207—245.
- [3] Мандельштам Л. И., Леонтович М. А. ЖЭТФ, 1937, т. 7, № 3, с. 438—449.
- [4] Леонтович М. А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983. 416 с.
- [5] Фастов Н. С. ЖЭТФ, 1952, т. 22, № 4, с. 487—492.
- [6] Мержанов А. Г., Руманов Э. Н. УФН, 1987, т. 151, № 4, с. 553—593.
- [7] Гельфанд И. М., Фомин С. В. Вариационное исчисление. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961. 228 с.
- [8] Metiu H., Kitahara K., Ross J. J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, N 1, p. 292—299.
- [9] Гинзбург В. Л., Ландау Л. Д. ЖЭТФ, 1950, т. 20, № 12, с. 1064—1082.
- [10] Cahn J. W., Hilliard J. E. J. Chem. Phys., 1958, vol. 28, N 2, p. 258.
- [11] Chan S.-K. J. Chem. Phys., 1977, vol. 67, N 12, p. 5755—5762.
- [12] Allen S. M., Cahn J. W. Acta Met., 1979, vol. 27, N 6, p. 1085—1095.
- [13] Weatherborn C. E. Differ. Geom. of Three Dimen. Cambr. Univ. Press, 1931, vol. 1, p. 268.
- [14] Курант Р. Уравнения с частными производными. М.: Мир, 1964. 830 с.
- [15] Любов Б. Я. Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1976. 256 с.
- [16] Трускиновский Л. М. ДАН СССР, 1985, № 2, т. 285, с. 309—316.
- [17] Уманцев А. Р. Кристаллография, 1985, т. 30, № 1, с. 153—160.
- [18] Glicksman M. E., Schaefer R. J. J. Cryst. Growth, 1967, vol. 1, N 12, p. 297—310.

ЦНИИчермет им. И. П. Бардина
Москва

Поступило в Редакцию
21 июля 1987 г.
В окончательной редакции
16 ноября 1987 г.