Многомерная кинетическая теория фазовых переходов первого рода

© Н.В. Алексеечкин

Институт теоретической физики им. А.И. Ахиезера
Национального научного центра „Харьковский физико-технический институт“
Национальной академии наук Украины,
61108 Харьков, Украина
E-mail: n.alex@kipt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 23 августа 2005 г.
В окончательной редакции 18 января 2006 г.)

Рассмотрена задача вычисления стационарной скорости зарождения в многомерном пространстве переменных описания зародыша. В рамках предложенной теории получены выражения для скорости зарождения, стационаной функции распределения зародышей и направления их потока. Выражение для скорости зарождения инвариантно по отношению к размерности пространства и, в частности, содержит в себе результат одномерной теории. Выражение для стационарной функции распределения получено в исходных физических переменных. Для вычисления скорости зарождения предложен метод, не требующий ни разделения переменных, ни учета симметрии диффузионной матрицы $\hat{D}$. Однако показано, что теория является непротиворечивой только в случае симметричной матрицы $\hat{D}$. Вопрос о ее симметрии обсуждается в связи с анализом ограничений на направление потока зародышей. Исследован вопрос о нормировке равновесных функций распределения и показана связь многомерной теории с одномерной.

PACS: 64.60.-i, 64.60.Qb, 05.20.Dd, 05.10.Gg

1. Введение

Для исследования кинетики зарождения в различных системах, как правило, применяется феноменологический подход, в основе которого лежат выражение для работы $\Delta\Phi(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ образования зародыша новой фазы и кинетическое уравнение Фоккера–Планка для функции распределения (ФР) $f(x_1, x_2, \ldots, x_p; t)$ в пространстве $\{x_i\}$ переменных описания зародыша. Этот подход является распространением одномерной теории Зельдовича и Френкеля [1,2] на многомерный случай. Введение дополнительных переменных позволяет учесть различные физические эффекты и тем самым повысить точность описания процесса.

Непосредственно вычислению стационарной скорости зарождения в пространстве двух или многих переменных посвящен ряд работ, в частности [3–10]; основные положения некоторых из них приводятся далее в контексте излагаемой теории. Общей идеей всех работ является сведение многомерной задачи к одномерной. Однако способы „одномеризации“ у разных авторов различны, соответственно различаются и результаты, а именно предэкспоненциальные множители в выражении для скорости зарождения. Кроме того, не исследовался вопрос о нормировке многомерной ФР, в то время как нормировочный множитель входит в упомянутое выражение. Поэтому задача вычисления стационарной скорости зарождения в многомерном случае все еще остается актуальной. Именно ей и посвящена настоящая работа, основными результатами котрой являются выражения для скорости зарождения и стационарной ФР зародышей. При получении этих выражений возникает ряд вопросов, которые также здесь рассматриваются: проводится анализ ограничений на направление потока зародышей, обсуждается вопрос о симметрии диффузионной матрицы, исследуются вопросы о нормировке равновесной ФР и переходе в одномерную теорию. Для вычисления скорости зарождения предложен метод, не требующий разделения переменных ни в выражении для свободной энергии, ни в кинетическом уравнении и не предполагающий симметрии диффузионной матрицы.

2. Формулировка модели

Условие равновесия по переменной x_i — $\partial\Delta\Phi/\partial x_i = 0$ — определяет гиперповерхность в пространстве $\{x_i\}$. Гиперповерхности для $i = 1, 2, \ldots, p$ пересекаются в критической точке $\mathbf{r}_*$. В окрестности этой точки работа $\Delta\Phi$ представима в виде квадратичной формы

$$\Delta\Phi(\mathbf{r}) = \Delta\Phi_* + \frac{1}{2} H(x_1, x_2, \ldots, x_p),$$

$$H(x_1, x_2, \ldots, x_p) = H_{ik} x_i x_k, \tag{1}$$

где $H_{ik} = \frac{\partial^2\Delta\Phi}{\partial x_i \partial x_k}\big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_*}$, $\Delta\Phi_* = \Delta\Phi(\mathbf{r}_*)$, и значения переменных отсчитываются от критических, соответственно $\mathbf{r}_* = 0$.

Будучи приведенной к сумме квадратов, данная квадратичная форма имеет одно отрицательное слагаемое (это характерная черта процессов многомерного зарождения). Зародыши, перебравшиеся через энергетический барьер в окрестности критической точки в результате броуновского блуждания в пространстве $\{x_i\}$, являются жизнеспособными фрагментами новой фазы, так что задача состоит в вычислении их потока через этот барьер.

Работа (1) определеяет равновесную ФР зародышей как гетерофазных флуктуаций [2]

$$f_0(\mathbf{r}) = \mathrm{const}\exp[-\Delta\Phi(\mathbf{r})]. \tag{2}$$

Здесь и далее для удобства будем опускать множитель $\beta \equiv (kT)^{-1}$ при величинах с размерностью энергии, восстановив его только в конечных формулах.

Как уже упоминалось, эволюция ФР описывается уравнением Фоккера–Планка

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_i(\mathbf{r}, t)}{\partial x_i}, \tag{3}$$

$$J_i(\mathbf{r}, t) = -D_{ij}\frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial x_j} + \dot{x}_i f(\mathbf{r}, t), \tag{4}$$

где $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ — вектор плотности потока зародышей в пространстве $\{x_i\}$.

Коэффициенты диффузии D_{ij} зависят от переменных x_i. Однако, поскольку, как и в одномерной теории, все рассмотрение ведется в окрестности критической точки, коэффициенты D_{ij} считаются постоянными, равными их значениям в этой точке.

Как известно, условием применимости приближения Фоккера–Планка является малость средних изменений величин x_i в каждом элементарном акте по сравнению с их характерными значениями [11]. Данное условие предполагается выполненным, поскольку в окрестности критической точки зародыш является макроскопическим объектом.

Условие обращения в нуль потока в состоянии равновесия позволяет представить выражение (4) в виде

$$J_i(\mathbf{r}, t) = -D_{ij} f_0(\mathbf{r})\frac{\partial F(\mathbf{r}, t)}{\partial x_j}, \quad F(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{f(\mathbf{r}, t)}{f_0(\mathbf{r})} \tag{5}$$

и получить связь $\dot{x}_i$ с D_{ij}. Подставляя $f_0(\mathbf{r})$ в (4), находим

$$\dot{x}_i = -D_{ij}\frac{\partial\Delta\Phi}{\partial x_j} = -D_{ij}H_{jk}x_k \equiv -Z_{ik}x_k, \quad \hat{Z} = \hat{D}\hat{H}. \tag{6}$$

Данная процедура эквивалентна применению детального баланса при выводе выражения для потока в форме (5). Согласно этому приближению, частоты прямого и обратного элементарных актов в эволюции зародыша такие же, как в состоянии равновесия, а значит, связаны друг с другом посредством равновесной ФР. Обоснованием его применимости служит тот факт, что времена релаксации элементарных процессов много меньше характерного времени изменения ФР $f(\mathbf{r}, t)$.

Из (6) получаем

$$\hat{D} = \hat{Z}\hat{H}^{-1}. \tag{7}$$

В ряде случаев коэффициенты диффузии определяются непосредственно при получении кинетического уравнения (3). Например, при рассмотрении процесса конденсации пересыщенного пара с этой целью вычисляется поток молекул на поверхность зародыша. Однако в других случаях подобное прямое вычисление диффузионной матрицы может оказаться затруднительным (например, когда кроме процессов на межфазной границе необходимо учитывать кинетические свойства материнской фазы). В частности, если рост зародыша контролируется процессами диффузии, нужно учитывать диффузионные свойства среды и распределение концентрации вокруг зародыша [11]; в процессах кавитации играет роль вязкость жидкости [12,13]. В этих случаях для определения диффузионной матрицы нужно написать макроскопические уравнения „движения“ зародыша в пространстве $\{x_i\}$

$$\dot{x}_i = g(x_1, x_2, \ldots, x_p) \tag{8}$$

(в одномерной задаче такой подход был предложен Зельдовичем [1]). Разумеется, при написании этих уравнений необходимо должным образом учесть термодинамику системы, так что в критической точке все скорости должны обращаться в нуль: $g(0, \ldots, 0) = 0$. Разлагая скорости (8) в окрестности критической точки до линейных членов, получаем матрицу $\hat{Z}$, а затем с помощью соотношения (7) находим матрицу $\hat{D}$.

Все процессы многомерного зарождения можно разделить на два класса: 1) процессы с независимыми приращениями переменных; 2) процессы со „связанными потоками“ (linked fluxes [14,15]). В процессах первого типа изменение переменной x_i в элементарном акте никак не влияет на значение переменной x_2, и наоборот. Сюда относятся, в частности, процессы бинарной кинетики. Типичный пример — процесс конденсации в смеси паров двух веществ [3]; зародыш представляет собой каплю раствора и характеризуется числами $x_1 \equiv n_1$ и $x_2 \equiv n_2$ составляющих его мономеров двух видов.

В процессах второго типа изменение переменной x_1 в элементарном акте вызывает изменение переменной x_2. При этом изменение x_2 можно представить в виде суммы регулярной $\delta x_2^{(r)}$ и флуктуационной $\delta x_2^{(f)}$ частей. Кроме того, переменная x_2 может испытывать и собственные (не зависящие от x_1) флуктуационные изменения. В качестве примера можно привести процесс неизотермической нуклеации в смеси пара и инертного газа [14,16]. Переменными описания служат число молекул пара в кластере ($x_1 \equiv n$) и энергия кластера ($x_2 \equiv E$). В результате присоединения молекулы к зародышу одноверменно возрастает и среднее значение его энергии.

Разумеется, возможны также процессы „смешанного“ типа, например при учете неизотермического эффекта в случае конденсации смеси паров; переменные описания — (n_1, n_2, E).

3. Вычисление стационарной скорости зарождения

Обозначим через $\hat{C}$ матрицу перехода в новую систему координат (СК) $\{x'_i\}$. При этом матрица $\hat{H}$ преобразуется по закону $\hat{H}' = \hat{C}^T \hat{H} \hat{C}$, новые базисные векторы имеют вид $\mathbf{e}'_i = (C_{1i}, C_{2i}, \ldots, C_{pi})$.

Применив разложение работы $\Delta\Phi(\mathbf{r})$ по направлению $\mathbf{e}'_1$

$$\Delta\Phi(\mathbf{r}) = \Delta\Phi_c + \frac{1}{2}\,\mathbf{r}^2\,\frac{d^2}{ds^2}\,\Delta\Phi(\mathbf{r})\Big|_{\mathbf{r}=0}, \tag{9}$$

где $d\Delta\Phi(\mathbf{r})/ds = (\mathbf{e}'_1\nabla)\nabla\Phi(\mathbf{r})$ — производная функции $\Delta\Phi(\mathbf{r})$ по направлению $\mathbf{e}'_1$, получаем

$$\Delta\Phi(\mathbf{r}) = \Delta\Phi_c + \frac{1}{2}\,H'_{11}(\mathbf{e}'_1)\,\mathbf{r}^2. \tag{10}$$

В отличие от (1) данное выражение для работы имеет „одномерный" вид; при этом $H'_{11}(\mathbf{e}'_1)$ имеет смысл кривизны барьера (в направлении $\mathbf{e}'_1$) для зарождения. В частности, в двумерном пространстве — $\mathbf{e}'_1 = (\cos\theta, \sin\theta)$ — H'_1 есть кривизна нормального сечения седловой поверхности $\Delta\Phi(\mathbf{r})$ в направлении θ,

$$H'_{11}(\theta) \equiv \kappa(\theta) = \frac{H_{22}\,\mathrm{tg}^2\,\theta + 2H_{12}\,\mathrm{tg}\,\theta + H_{11}}{1 + \mathrm{tg}^2\,\theta}. \tag{11}$$

Из (10) следует, что возможны только такие направления потока зародышей, для которых $H'_{11} < 0$. С точки зрения термодинамики направление потока должно определяться максимальным значением $|H'_{11}|$ (в двумерном случае это направление наискорейшего спуска седловой поверхности). В работе [3], а также в ряде последующих работ именно это направление потока использовалось при вычислении скорости зарождения. Однако кинетические характеристики системы также оказывают влияние на направление потока: коэффициенты диффузии „отклоняют" вектор потока от направления максимальной отрицательной кривизны [7,8,13]. Соответственно, как показано далее, направление вектора $\mathbf{J}$ определяется как элементами матрицы $\hat{H}$, так и элементами матрицы $\hat{D}$.

Для вычисления станционарного потока перейдем к СК, в которой ось x'_1 совпадает с направлением вектора $\mathbf{J}$ (направления остальных осей произвольны),

$$J'_1 = J_s(x'_2, \ldots, x'_p), \quad J'_2 = J'_3 = \ldots = J'_p = 0. \tag{12}$$

Тот факт, что J'_1 не зависит от x'_1, следует из стационарного уравнения $\partial J'_i/\partial x'_i = 0$.

Запишем уравнение (12) в развернутом виде

$$J_s(x'_2, \ldots, x'_n) = -f_0(\mathbf{r}')$$
$$\times \left[D'_{11}\frac{\partial F}{\partial x'_1} + D'_{12}\frac{\partial F}{\partial x'_2} + \ldots + D'_{1p}\frac{\partial F}{\partial x'_p}\right], \tag{13}$$

$$\begin{cases} J'_2 = -f_0(\mathbf{r}')\left[D'_{21}\frac{\partial F}{\partial x'_1} + D'_{22}\frac{\partial F}{\partial x'_2} + \ldots + D'_{2p}\frac{\partial F}{\partial x'_p}\right] = 0, \\ J'_p = -f_0(\mathbf{r}')\left[D'_{p1}\frac{\partial F}{\partial x'_1} + D'_{p2}\frac{\partial F}{\partial x'_2} + \ldots + D'_{pp}\frac{\partial F}{\partial x'_p}\right] = 0. \end{cases} \tag{14}$$

Этой системе уравнений удовлетворяет произвольная функция вида $F(x'_1 + k_2x'_2 + \ldots + k_px'_p)$, где k_i — постоянные коэффициенты, удовлетворяющие системе уравнений

$$\begin{cases} D'_{22}k_2 + D'_{23}k_3 + \ldots + D'_{2p}k_p = -D'_{21}, \\ D'_{p2}k_2 + D'_{p3}k_3 + \ldots + D'_{pp}k_p = -D'_{p1}. \end{cases} \tag{15}$$

Ее решение имеет вид

$$k_i = \frac{\bar{D}'_{1i}}{D'_{11}} \tag{16}$$

(чертой обозначено алгебраическое дополнение к соответствующему элементу).

Далее исходя из системы (14) выразим $\partial F/\partial x'_i$ $(i > 1)$ через $\partial F/\partial x'_1$

$$\frac{\partial F}{\partial x'_i} = k_i\,\frac{\partial F}{\partial x'_1}$$

и подставим в (13). В результате получаем

$$J_s(x'_2, \ldots, x'_p) = -f_0(\mathbf{r}')\left[D'_{11} + D'_{12}\frac{\bar{D}'_{12}}{D'_{11}} + \ldots + D'_{1p}\frac{\bar{D}'_{1p}}{D'_{11}}\right]$$
$$\times\frac{\partial F}{\partial x'_1} = -f_0(\mathbf{r}')\,\frac{\det\hat{D}'}{D'_{11}}\,\frac{\partial F}{\partial x'_1}. \tag{17}$$

Для того чтобы в правой части этого равенства не было зависимости от x'_1, прежде всего функция $\partial F/\partial x'_1$ должна иметь вид

$$\frac{\partial F}{\partial x'_1} = -A\exp\left\{\frac{1}{2}\,H'_{11}\big(x'_1 + k_2x'_2 + \ldots + k_px'_p\big)^2\right\}. \tag{18}$$

Подставляя в (17) выражение (2) для $f_0(\mathbf{r}')$, в показателе экспоненты получаем квадратичную форму, содержащую все переменные $\{x'_i\}$. Приравнивая к нулю коэффициенты при слагаемых с x'_1, получаем $H'_{11}k_i - H'_{1i} = 0$ $(i > 1)$, откуда

$$k_i = \frac{H'_{1i}}{H'_{11}}. \tag{19}$$

Сравнивая с (16), находим

$$\frac{\bar{D}'_{1i}}{D'_{11}} = \frac{H'_{1i}}{H'_{11}}. \tag{20}$$

С учетом этого равенства выражение в квадратных скобках в (17) равно Z'_{11}/H'_{11}, где Z'_{11} — элемент матрицы $\hat{Z}' = \hat{D}'\hat{H}'$. Следует отметить, что при переходе в новую СК $\hat{Z}$ преобразуется как матрицы линейного оператора: $\hat{Z}' = \hat{C}^{-1}\hat{Z}\hat{C}$, поскольку матрица $\hat{D}$ преобразуется по закону $\hat{D}' = \hat{B}\hat{D}\hat{B}^T$, где $\hat{B} \equiv \hat{C}^{-1}$; соответственно $\bar{\hat{D}} \equiv \hat{D}^{-1}$ преобразуется как матрица билинейной формы.

Используя (20), легко получить, что все остальные элементы первого столбца матрицы $\hat{Z}'$ равны нулю. Таким образом,

$$\begin{cases} Z'_{11} = \lambda_1, \\ Z'_{i1} = 0, \quad i > 1, \end{cases} \tag{21}$$

и, следовательно, λ_1 — собственное значение матрицы $\hat{Z}$. Поскольку переменная x'_1 неустойчива, λ_1 отрицательно: из (6) следует, что в закритической области $x'_1(t) \sim \exp(|\lambda_1|t)$.

Выражение (17) для J_s приобретает следующий вид:

$$J_s(x'_2, \ldots, x'_p) = \mathrm{const}\, A \frac{\lambda_1}{H'_{11}} \exp[-\Delta\Phi_*] \times \exp\left[-\frac{1}{2} Q(x'_2, \ldots, x'_p)\right], \tag{22}$$

$$Q(x'_2, \ldots, x'_p) = \frac{1}{H'_{11}} \sum_{i,k>1} H'^{1,k}_{1,i} x'_i x'_k > 0, \tag{23}$$

где $H'^{1,k}_{1,i}$ — минор, стоящий на пересечении строк с номерами $(1, i)$ и столбцов с номерами $(1, k)$ матрицы $\hat{H}'$.

Для определения постоянной A введем обозначение $\xi = x'_1 + k_2 x'_2 + \ldots + k_p x'_p$; при этом выражение (18) переходит в следующее:

$$\frac{dF}{d\xi} = -Ae^{-\frac{1}{2}|H'_{11}|\xi^2}. \tag{24}$$

Переписав квадратичную форму в показателе экспоненты функции $f_0(\mathbf{r}')$ в переменных $(\xi, x'_2, \ldots, x'_p)$, имеем $H(x'_1, x'_2, \ldots, x'_p) = H'_{11}\xi^2 + Q(x'_2, \ldots, x'_p)$. Поскольку $H'_{11} < 0$, $Q(x'_2, \ldots, x'_p) > 0$, величина ξ играет роль неустойчивой переменной в равновесном распределении зародышей, и по ней следует задавать граничные условия порогового типа

$$F(\xi) = \begin{cases} 1, & \xi \to -\infty, \\ 0, & \xi \to +\infty. \end{cases} \tag{25}$$

В результате $A = \sqrt{|H'_{11}|/2\pi}$.

Для получения скорости зарождения нормальную составляющую $J_{s,\perp}(x'_2, \ldots, x'_p)$ вектора плотности потока к некоторой пересекаемой им гиперплоскости Ω_p необходимо проинтегрировать по этой гиперплоскости. В качестве последней удобно выбрать гиперплоскость $x'_1 = 0$ (результат не зависит от выбора). Кроме того, используем следующие равенства:

$$\int\limits_{x'_1=0} d\Omega_p J_{s,\perp}(x'_2, \ldots, x'_p) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \ldots \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dx'_2 \ldots dx'_p J_s(x'_2, \ldots, x'_p) \det \hat{C}, \tag{26}$$

$$\det \hat{Q} = \det \hat{H}'/H'_{11}, \tag{27}$$

где $\hat{Q}$ — матрица квадратичной формы $Q(x'_2, \ldots, x'_p)$ (см. (23)).

В результате интегрирования получаем выражение для стационарной скорости зарождения

$$I = \mathrm{const}(2\pi kT)^{\frac{p-2}{2}} \frac{|\lambda_1|}{\sqrt{|\det \hat{H}|}} e^{-\frac{\Delta\Phi_*}{kT}} \tag{28}$$

с точностью до не определенной пока еще нормировочной константы в равновесной ФР.

В работах [9,10] аналогичное выражение получено как окончательный результат для скорости зарождения; вопрос об определении нормировочной постоянной в равновесной ФР там не рассматривался. Как показано далее, эта постоянная существенно изменяет вид предэкспоненциального множителя в (28). Данное выражение не может быть окончательным результатом также по следующим причинам. Во-первых, оно не инвариантно по отношению к размерности пространства: при введении в теорию дополнительных переменных описания зародыша, т. е. увеличении p, меняется температурная зависимость скорости зарождения. Во-вторых, оно не позволяет связать многомерную теорию с одномерной.

Преимуществом предложенного подхода к вычислению скорости зарождения является то, что все вычисления проводятся в произвольной СК: фиксируется только ось x'_1 (из физических соображений), направления остальных осей произвольны. Результирующее выражение для скорости зарождения от этого произвола не зависит, как и должно быть с точки зрения физики. Кроме того, не делается никаких предположений относительно матрицы $\hat{D}$.

Тем не менее, фиксируя определенным образом оси $x'_1, \ldots, x'_p$, можно рассмотреть некоторые специальные СК. Одной из них является аффинная СК с полным разделением переменных (как в выражении (1) для $\Delta\Phi$, так и в кинетическом уравнении), которая существует, если матрица $\hat{D}$ симметрична и квадратичная форма с матрицей $\hat{\hat{D}}$ является положительно-определенной. Ее существование следует из теоремы ленейной алгебры о возможности одновременного приведения двух квадратичных форм к сумме квадратов.

Обозначим через h'_i и d'_i диагональные элементы матриц $\hat{H}'$ и $\hat{D}'$ в этой СК, $h'_1 < 0$; при этом $\lambda_i = d'_i h'_i$ — собственные значения матрицы $\hat{Z}$, а новый базис является для нее собственным. Поскольку $k_i = 0$, отношение f_s/f_0 есть функция только x'_1. Таким образом, в этой СК равновесная и стационарная ФР соответственно имеют вид

$$f_0(\mathbf{r}') = \rho_0(x'_1) \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{i=2}^{p} h'_i x'^2_i\right] \det \hat{C},$$

$$\rho_0(x'_1) = \mathrm{const}\, \exp(-\Delta\Phi_*) \exp\left[\frac{1}{2}|h'_1|\, x'^2_1\right], \tag{29}$$

$$f_s(\mathbf{r}') = \rho_s(x'_1) \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{i=2}^{p} h'_i x'^2_i\right], \tag{30}$$

где $\rho_0(x'_1)$ и $\rho_s(x'_1)$ — равновесная и стационарная ФР одномерной задачи.

В данной СК картина процесса зарождения имеет следующий вид: поток зародышей направлен по оси x_1', в то время как по каждой из переменных $x_2', \ldots, x_p'$ имеет место равновесие с соответствующей нулевой компонентой вектора $\mathbf{J}'$. Та же картина имеет место и в теории Куни–Мелихова [5]. Отличие заключается в том, что в работе [5] для получения полного разделения переменных используются два различных преобразования координат: сначала поворотом СК диагонализуется квадратичная форма (1), затем с помощью преобразования Лоренца (оставляющего инвариантной H) диагонализуется матрица $\hat{D}$ надлежащим выбором параметра этого преобразования. Как видно из изложенного выше, необходимости в такой „раздельной“ диагонализации нет.

Если допустить, что матрица $\hat{D}$ не симметрична, то СК с полным разделением переменных не существует. Однако заслуживает внимания тот факт, что в СК с диагональным видом H автоматически обращаются в нуль элементы первого столбца матрицы $\hat{D}'$, кроме D_{11}', как следствие равенства $k_i = 0$. Заметим, что для того чтобы функция (3) была решением кинетического уравнения, не обязательно диагонализовать матрицу $\hat{D}$, достаточно обратить в нуль только элементы ее первого столбца. Таким образом, описанная выше одномерная картина зарождения сохраняется и в случае несимметричной матрицы $\hat{D}$. Более того, не обязательно даже полностью диагонализовать квадратичную форму H, достаточно обратить в нуль только элементы H_{1i}' $(i > 1)$, т.е. в квадратичной форме выделить неустойчивую переменную; при этом также обращаются в нуль элементы D_{i1}' для $i > 1$. В этом случае в показателе экспоненты в выражениях (29) и (30) будет стоять положительно-определенная квадратичная форма общего вида.

Таким образом, вид матрицы $\hat{D}'$, так же как и $\hat{D}$, вообще не играет роли, и „одномеризация“ процесса зарождения обусловлена исключительно свойством матриц $\hat{H}$ и $\hat{Z}$ иметь по одному отрицательному собственному значению.

4. Направление потока зародышей и вопрос о симметрии диффузионной матрицы

Теория самосогласованным образом дает направление потока зародышей. Полученные выше равенства (21) представляют собой систему уравнений для определения элементов первого столбца матрицы $\hat{C}$, т.е. искомого направления. Как уже упоминалось, это направление собственного вектора $\mathbf{e}'(C_{11}, C_{21}, \ldots, C_{p1})$ матрицы $\hat{Z}$, соответствующего отрицательному собственному значению λ_1.

В двумерном случае для направления потока получается следующее выражение (θ — угол, образуемый вектором $\mathbf{J}$ с осью x_1):

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{C_{21}}{C_{11}} = \frac{\lambda_1 - Z_{11}}{Z_{12}} = \frac{1}{2Z_{12}}\left\{(Z_{22}-Z_{11}) - \sqrt{(Z_{22}-Z_{11})^2 + 4Z_{12}Z_{21}}\right\}, \quad (31)$$

где

$$\hat{Z} = \begin{pmatrix} D_{11}H_{11} + D_{12}H_{12} & D_{11}H_{12} + D_{12}H_{22} \\ D_{21}H_{11} + D_{22}H_{12} & D_{21}H_{12} + D_{22}H_{22} \end{pmatrix}. \quad (32)$$

С другой стороны, матрица $\hat{D}$, определяемая согласно (7) по известным $\hat{H}$ и $\hat{Z}$, имеет вид

$$\hat{D} = \frac{1}{\det\hat{H}} \begin{pmatrix} Z_{11}H_{22} - Z_{12}H_{12} & -Z_{11}H_{12} + Z_{12}H_{11} \\ Z_{21}H_{22} - Z_{22}H_{12} & -Z_{21}H_{12} + Z_{22}H_{11} \end{pmatrix}. \quad (33)$$

Преобразуем выражение (31), обозначив $\gamma = Z_{21}/Z_{12}$, $h = H_{11} - (D_{12} - D_{21})\det\hat{H}/Z_{12}$,

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\gamma H_{22} - h}{2H_{12}} - (\operatorname{sign} Z_{12})\sqrt{\left(\frac{\gamma H_{22} - h}{2H_{12}}\right)^2 + \gamma}, \quad H_{12} \neq 0. \quad (34)$$

Линии равновесия зародыша $L_e^{(1)}$ и $L_e^{(2)}$ по отношению к переменным x_1 и x_2 соответственно в окрестности седловой точки имеют следующие направления: $\operatorname{tg}\theta_e^{(1)} = -H_{11}/H_{12}$, $\operatorname{tg}\theta_e^{(2)} = -H_{12}/H_{22}$.

Линии нулевой кривизны $K_0^{\pm}$ разделяют области положительной и отрицательной кривизны на плоскости (x_1, x_2). Их углы наклона

$$\operatorname{tg}\theta_0^{\pm} = \left(-H_{12} \pm \sqrt{|\det\hat{H}|}\right)/H_{22} = \operatorname{tg}\theta_e^{(2)} \pm \sqrt{|\det\hat{H}|}/H_{22}.$$

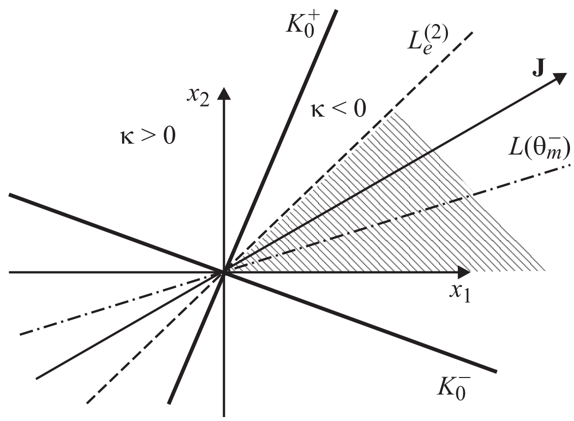
Если матрица $\hat{D}$ симметричная и положительно-определенная, а Z_{21} и Z_{12} одного знака, то, как нетрудно показать, $\operatorname{sign} Z_{12} = \operatorname{sign} H_{12}$. Кроме того, $h = H_{11}$. Выражение (34) принимает вид

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\gamma H_{22} - H_{11}}{2H_{12}} - (\operatorname{sign} H_{12})\sqrt{\left(\frac{\gamma H_{22} - H_{11}}{2H_{12}}\right)^2 + \gamma}, \quad \gamma > 0. \quad (35)$$

Если $H_{12} = 0$, $D_{21} = D_{12}$, то вместо этого выражения имеем

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{D_{22} + |\gamma| D_{11}}{2D_{12}} - (\operatorname{sign} Z_{12})\sqrt{\left(\frac{D_{22} + |\gamma| D_{11}}{2D_{12}}\right)^2 - |\gamma|}, \quad (36)$$

в этом случае, как следует из (32), $\gamma = H_{11}/H_{22} < 0$.



Область возможных направлений вектора плотности потока зародышей (заштрихована) для выражения (35) и знаков H_{ik}, указанных в тексте. $L(\theta_m^-)$ — линия наискорейшего спуска седловой поверхности $\Delta\Phi(x_1, x_2)$. Остальные обозначения приведены в тексте.

В случае $\gamma < 0$, $D_{21} = D_{12}$ и $H_{12} \neq 0$

$$\operatorname{tg}\theta = -\frac{|\gamma|H_{22} + H_{11}}{2H_{12}} - (\operatorname{sign} Z_{12})\sqrt{\left(\frac{|\gamma|H_{22} + H_{11}}{2H_{12}}\right)^2 - |\gamma|}. \quad (37)$$

Требование положительности выражения под корнем (только в этом случае существуют два собственных значения матрицы $\hat{Z}$) дает следующее ограничение на значения γ:

$$0 < |\gamma| < |\gamma|_1^{(c)} \quad \text{и} \quad |\gamma|_2^{(c)} < |\gamma| < \infty,$$

где

$$|\gamma|_1^{(c)} < |\gamma|_2^{(c)} \quad \text{и} \quad |\gamma|_{1,2}^{(c)} = (\operatorname{tg}\theta_0^{\pm})^2.$$

Выражение (35) дает направление наискорейшего спуска при $\gamma = 1$. Таким образом, направление потока совпадает с направлением максимальной отрицательной кривизны только в том случае, когда симметричны обе матрицы ($\hat{D}$ и $\hat{Z}$). В этом случае кинетика „не участвует“ в выборе направления потока, так что оно определяется только термодинамикой.

Если $\gamma \neq 1$, то направление потока отклоняется от θ_m^-. При этом возникает вопрос: не может ли оказаться $\kappa(\theta) > 0$? Анализ выражений (35)–(37) показывает, что при любом γ вектор $\mathbf{J}$ не выходит за пределы области отрицательной кривизны.

Пусть $H_{11} < 0$, $H_{22} > 0$ и $H_{12} < 0$. Тогда в случае $\gamma > 0$ (35) вектор потока заключен между осью x_1 и линией равновесия $L_e^{(2)}$ (см. рисунок): $\theta_0^- < 0 < \theta < \theta_e^{(2)} < \theta_0^+$. К оси x_1 вектор $\mathbf{J}$ приближается при $\gamma \to 0$, а к линии равновесия — при $\gamma \to \infty$. Предельный случай $\gamma \to \infty$ соответствует $D_{22} \gg D_{11}, D_{12}$, т.е. $J_2 \gg J_1$. Релаксация величины x_2 происходит настолько быстро, что по этой переменной успевает устанавливаться равновесие, и поэтому вектор $\mathbf{J}$ приближается к линии $L_e^{(2)}$. Обратный предельный случай ($\gamma \to 0$) соответствует $D_{11} \gg D_{22}, D_{12}$, т.е. $J_1 \gg J_2$, и вектор $\mathbf{J}$ приближается к оси x_1. Другой, термодинамический, аспектр этого случая ($H_{22} \to \infty$) будет рассмотрен далее.

Для выражений (36) и (37), а также для других комбинаций знаков H_{ik} получаются аналогичные ограничения на направление $\mathbf{J}$.

Если $D_{21} \neq D_{12}$, то в зависимости от значений элементов матрицы $\hat{D}$ возможны ситуации, когда в направлении (34) $\kappa(\theta) > 0$ (в представлении $\lambda_1 = D'_{11}(\theta)\kappa(\theta)$ в одной из рассмотренных выше СК это означает, что отрицательным становится $D'_{11}(\theta)$). Другими словами, в этих случаях кинетика дает направление потока, запрещенное термодинамикой. Полученное противоречие является следствием произвольности матрицы $\hat{Z}$ или, что то же самое, матрицы $\hat{D}$ (при фиксированной матрице $\hat{H}$). С другой стороны, полная самосогласованность теории в случае $D_{21} = D_{12}$ наводит на мысль о том, что матрица $\hat{D}$ в процессах зарождения должна быть симметричной. Если это так, то требование ее симметрии является искомым ограничением на $\hat{Z}$. Как отмечалось выше, при получении уравнений движения зародыша в фазовом пространстве или, что то же самое, матрицы $\hat{Z}$ нужно учесть термодинамику системы. Следовательно, необходимо выяснить, какой вид матрицы $\hat{D}$ следует из термодинамических соображений.

Предварительно отметим, что существуют различные мнения относительно вида $\hat{D}$. В некоторых работах допускается возможность существования несимметричной матрицы $\hat{D}$ либо такая матрица получается в результате расчетов [13,17,18]. В других работах предполагается симметрия $\hat{D}$ либо симметричная матрица получается при выводе кинетического уравнения [5,14,15], причем факт симметрии авторы связывают с принципом взаимосвязи Онсагера. Однако апелляция здесь к этому принципу является необоснованной. Выражение (7) формально совпадает с выражением для кинетических коэффициентов в теории Онсагера [19], в то время как относится оно к совершенно иной физической ситуации. Зародыш вблизи критической точки представляет собой макроскопическую подсистему в исходной фазе. В теории Онсагера квадратичная форма H положительно-определенная, так как рассматривается релаксация величин x_i к состоянию устойчивого равновесия подсистемы. В нашем случае квадратичная форма H не является знакоопределенной. Зародыш находится вблизи точки неустойчивого равновесия $\mathbf{r}_*$ и со временем удаляется от нее. Другими словами, ввиду наличия неустойчивости переменной в (1) функция $f_0(\mathbf{r})$ вблизи $\mathbf{r}_*$ принципиально отличается от плотности распределения флуктуаций в соответствующей теории [19], так что мы не можем здесь вычислять, например, корреляторы $\langle x_i, X_k \rangle$, $X_k = \beta\partial\Delta\Phi/\partial x_k$, необходимые для получения соотношений взаимности [19].

Тем не менее вопрос о симметрии матрицы $\hat{D}$ можно исследовать, не прибегая к принципу Онсагера. Факт симметрии $\hat{D}$ может быть показан на основе принципа детального баланса. Написав уравнения движения в терминах микроскопических характеристик процесса — вероятностей элементарных переходов в фазовом пространстве — и используя данный принцип, получим симметричную матрицу в случае процессов со связанными потоками и диагональную в случае процессов с независимыми приращениями переменных. Подробное описание этой процедуры выходит за рамки настоящей работы.

5. Функции распределения

Для вычисления стационарной скорости зарождения необходимо получить нормировочную постоянную в равновесной ФР. Очевидно, что ФР должна быть нормирована в исходных переменных, так как только они имеют физический смысл. Как известно, в одномерном случае равновесная ФР $\rho_0(n)$ полностью определяется из условия статистического равновесия (по отношению к обмену мономерами между зародышами и средой) в слабом растворе, где зародыши трактуются как молекулы растворенного вещества [2]. Поскольку находится минимум термодинамического потенциала системы при условии сохранения полного числа мономеров (условие связи), т. е. решается задача нахождения условного экстремума, для получения $\rho_0(n)$ удобно использовать метод неопределенных множителей Лагранжа [3]. Таким способом наряду с видом равновесной ФР также определяются нормировочная константа и работа образования зародыша.

Переходя к многомерной равновесной ФР, рассмотрим сначала процессы со связанными потоками. Пусть $x_1 = n$ — число мономеров в зародыше. Что касается переменных $x_2, \ldots, x_p$, то каждая из них в равновесии имеет флуктуационный разброс относительно среднего, или равновесного, значения $x_i^e(n)$. Как уже упоминалось, прирост переменной x_i состоит из регулярной и флуктуационной частей. Первая из них вносит вклад в x_i^e, в то время как вторая обеспечивает флуктуационный разброс относительно x_i^e. Так, в двумерном случае квадратичную форму H в (1) можно тождественно преобразовать к следующему виду:

$$H(n, x_2) = \frac{\det\hat{H}}{H_{22}}\, n^2 + H_{22}\big(x_2 - x_2^e(n)\big)^2, \qquad (38)$$

где $x_2^e(n) = -(H_{12}/H_{22})n$ определяется из условия равновесия $\partial\Delta\Phi/\partial x_2 = 0$.

Пусть $H_{11} < 0$, $H_{22} > 0$ и $H_{12} < 0$ (последнее неравенство означает, что $\operatorname{tg}\theta_e^{(2)} > 0$, однако знак H_{12} не важен для дальнейших рассуждений). Очевидно, флуктуационная часть двумерной ФР должна быть нормирована множителем $(H_{22}/2\pi)^{1/2}$, так что вопрос сводится к нормировке одномерной ФР

$$f_0(n, x_2) = \rho_0(n)\sqrt{\frac{H_{22}}{2\pi}}\, e^{-\frac{1}{2}H_{22}(x_2 - x_2^e(n))^2},$$

$$\rho_0(n) = Ne^{-\Delta\Phi_* - \frac{\det\hat{H}}{2H_{22}}n^2}, \qquad (39)$$

где N — число мономеров в единице объема исходной фазы. При этом $\int f_0(n, x_2)dx_2 = \rho_0(n)$, как и должно быть.

Как известно, величина $1/H_{22}$ есть средний квадрат флуктуации. Поэтому при $H_{22} \to \infty$ (в исходных единицах $H_{22}/kT \to \infty$) должен иметь место переход к одномерному зарождению: переменная x_2 имеет для всех зародыщей размера n одно и то же равновесное значение $x_2^e(n)$. Действительно, f_0 в этом случае можно представить в виде $f_0(n, x_2) = \rho_0(n)\delta(x_2 - x_2^e(n))$, причем $x_2^e(n) \to 0$. Поскольку значения переменных отсчитываются от критических, получаем следующий результат: в пределе $H_{22} \to \infty$ переменная x_2 имеет для всех зародышей одно и то же критическое значение, т. е. превращается в константу, так что остается одна переменная — n. Кроме того, $(\det\hat{H}/H_{22}) \to H_{11}$, т. е. $\rho_0(n)$ переходит в ФР одномерной теории.

Подставляя $\mathrm{const} = N(H_{22}/2\pi)^{1/2}$ в выражение (28) для стационарного потока, получаем

$$I = N(2\pi)^{-1/2}\sqrt{\frac{H_{22}}{|\det\hat{H}|}}\,|\lambda_1|\, e^{-\Delta\Phi_*}. \qquad (40)$$

Используя соотношение $\operatorname{tg}\theta = (\lambda_1 - Z_{11})/Z_{12}$, находим, что на линии $L_e^{(2)}$ $\lambda_1 = D_{11}\det\hat{H}/H_{22}$; следовательно, поток

$$I = N(2\pi)^{-1/2}D_{11}\sqrt{\frac{|\det\hat{H}|}{H_{22}}}\, e^{-\Delta\Phi_*}. \qquad (41)$$

Выше были рассмотрены кинетические пределы $\gamma \to 0$ и $\gamma \to \infty$ выражения (35), обусловленные соответсвующими соотношениями между элементами матрицы $\hat{D}$. Видно, что в этих предельных случаях выражения (40) и (41) не дают результата одномерной теории. В то же время из (35)–(37) следует, что при $H_{22} \to \infty$ $\operatorname{tg}\theta \to \operatorname{tg}\theta_e^{(2)} \to 0$ независимо от значения γ, т. е. вектор потока приближается к линии $L_e^{(2)}$, которая в свою очередь становится параллельной оси x_1. Формула (41) в этом пределе дает хорошо известное выражение для одномерного стационарного потока [2]. Таким образом, для перехода к одномерному зарождению необходимым и достаточным является термодинамический предел $(H_{22}/kT) \to \infty$.

В пространстве трех переменных (n, x_2, x_3) условия равновесия $\partial\Delta\Phi/\partial x_2 = 0$ и $\partial\Delta\Phi/\partial x_3 = 0$ представляют собой уравнения плоскостей, пересекающихся по прямой, уравнения которой имеют вид

$$x_2^e(n) = \operatorname{tg}\tilde{\theta}_e^{(2)}n, \quad x_3^e(n) = \operatorname{tg}\theta_e^{(3)}n,$$

$$\operatorname{tg}\tilde{\theta}_e^{(2)} = \frac{H_{12}^{-1}}{H_{11}^{-1}}, \quad \operatorname{tg}\theta_e^{(3)} = \frac{H_{13}^{-1}}{H_{11}^{-1}}, \qquad (42)$$

где H_{ik}^{-1} — элемент матрицы $\hat{H}^{-1}$.

Аналогично двумерному случаю квадратичная форма H может быть тождественно преобразована к следующему виду:

$$H(n, x_1, x_2) = \frac{1}{H_{11}^{-1}} n^2 + \sum_{i,k=2,3} H_{ik}\big(x_i - x_i^e(n)\big)\big(x_k - x_k^e(n)\big), \quad (43)$$

соответственно флуктуационная часть равновесной ФР имеет нормировочный множитель $\sqrt{H_{11}^{-1}\det\hat{H}/2\pi}$.

Отсюда получаем дисперсии величин x_2 и x_3, а также их коррелятор

$$\sigma_{22} = \langle (x_2 - x_2^e)^2 \rangle = H_{33}/\bar{H}_{11},$$

$$\sigma_{33} = \langle (x_3 - x_3^e)^2 \rangle = H_{22}/\bar{H}_{11},$$

$$\sigma_{23} = \langle (x_2 - x_2^e)(x_3 - x_3^e) \rangle = -H_{23}/\bar{H}_{11},$$

где $\bar{H}_{11}$ — алгебраическое дополнение к H_{11}.

Переход к двумерному зарождению происходит при $H_{33} \to \infty$. В этом случае $\sigma_{33} \to 0$, $\sigma_{23} \to 0$, $\sigma_{22} \to 1/H_{22}$; $\operatorname{tg}\theta_e^{(3)} \to 0$, $\operatorname{tg}\tilde{\theta}_e^{(2)} \to \operatorname{tg}\theta_e^{(2)} = -H_{12}/H_{22}$; $1/H_{11}^{-1} \to (H_{11}H_{22} - H_{12}^2)/H_{22} \equiv \det\hat{H}^{(p=2)}/H_{22}$. Переход к одномерному зарождению происходит, когда $H_{33} \to \infty$ и $H_{22} \to \infty$. Таким образом, указанные выше знаки H_{ik} для двумерного случая, а также аналогичные знаки в пространствах более высокой размерности (в частности, $H_{11} < 0, H_{22}, H_{33}, \ldots, H_{pp} > 0, \bar{H}_{11} > 0$) являются необходимыми для процессов данного типа.

Обобщение на случай произвольного числа переменных очевидно, так что равновесная ФР имеет вид

$$f_0(n, x_2, \ldots, x_p) = \rho_0(n)\sqrt{\frac{H_{11}^{-1}\det\hat{H}}{(2\pi kT)^{(p-1)}}} \times e^{-\frac{1}{2kT}\sum\limits_{i,k>1} H_{ik}(x_i - x_i^e(n))(x_k - x_k^e(n))}$$

$$\equiv N\sqrt{\frac{H_{11}^{-1}\det\hat{H}}{(2\pi kT)^{(p-1)}}}\, e^{-\frac{\Delta\Phi(n, x_2, \ldots, x_p)}{kT}},$$

$$\rho_0(n) = Ne^{-\frac{\Delta\Phi_* + n^2/2H_{11}^{-1}}{kT}}. \quad (44)$$

Подставляя полученное значение нормировочной постоянной в (28), находим окончательное выражение для стационарной скорости зарождения

$$I = N(2\pi kT)^{-1/2}\sqrt{|H_{11}^{-1}|}\,|\lambda_1|\,e^{-\frac{\Delta\Phi_*}{kT}}, \quad (45)$$

где H_{11}^{-1} — элемент матрицы $\hat{H}^{-1}$.

Данное выражение инвариантно по отношению к размерности пространства. В частности, в одномерном случае $H_{11}^{-1} = 1/H_{11}$, $\lambda_1 = D_1 H_{11}$; таким образом, в нем содержится результат одномерной теории [2], как и должно быть.

Рассмотрим далее процессы с независимыми приращениями переменных на приведенном выше примере конденсации смеси паров двух веществ в идеальный раствор. Вычисление матрицы $\hat{H}$ для этого случая с использованием приведенных в [3] численных значений параметров дает $H_{11} > 0$ и $H_{22} > 0$. Если для получения равновесной ФР $f_0(n_1, n_2)$ использовать тот же алгоритм, что и в одномерном случае, то уже не удается получить обычное выражение для работы образования зародыша $\Delta\Phi$. Следовательно, равновесная ФР не может быть нормирована таким способом. Используемый в работе [3], а также во многих последующих работах по бинарной кинетике множитель $(N_1 + N_2)$ — полное число мономеров обоих сортов в единице объема исходной фазы — не является правильным нормировочным множителем для двумерной ФР.

Переход к новым переменным $n = n_1 + n_2$ и $c = n_2/(n_1 + n_2)$ принципиально меняет ситуацию. Прежде всего, заметим, что в новых переменных выражение для $\Delta\Phi$ [3] преобразуется таким образом, что теперь $H_{11}^{(n,c)} < 0$, $H_{22}^{(n,c)} < 0$. Работу $\Delta\Phi(n, c)$ в окрестности седловой точки (n_*, c_*) можно представить в виде (38), соответственно равновесную ФР $f_0(n, c)$ — в виде (39); при этом одномерная ФР $\rho_0(n)$ нормируется при $c = c^e(n)$, получая множитель $N = N_1 + N_2$. Таким образом, данный процесс сводится к процессам со связанными потоками; последние, по-видимому, являются общим случаем процессов многомерного зарождения. Особенность данного процесса, следующая из полной независимости переменных (n_1, n_2), заключается лишь в том, что здесь возможно два варианта перехода к одномерной теории. Первый рассмотренный выше переход при $H_{22}^{(n,c)} \to \infty$ соответствует образованию двухкомпонентных зародышей фиксированного, или стехиометрического, состава $c = c_*$. Второй — это переход к обычному однокомпонентному зарождению при $N_2 \to 0$. Поскольку парциальное давление пара 2 $P_2 \sim N_2$, а $D_{22}^{(n_1,n_2)} \sim P_2$, в этом пределе $\gamma^{(n_1,n_2)} = D_{22}^{(n_1,n_2)}/D_{11}^{(n_1,n_2)} \to 0$; следовательно, $\operatorname{tg}\theta \to 0$. При этом, используя выражение для $\Delta\Phi$, приведенное в [3], можно показать, что в этом пределе также $c_* \to 0$, $H_{22}^{(n,c)} \to \infty$ при $c_* \to 0$ и $(H_{12}^{(n,c)})^2/H_{22}^{(n,c)} \to 0$, т. е. $\det\hat{H}^{(n,c)}/H_{22}^{(n,c)} \to H_{11}^{(n,c)}$; $H_{11}^{(n,c)}$ имеет тот же вид, что и в одномерной теории. Таким образом, данный переход формально происходит по тому же самому механизму $(H_{22}^{(n,c)} \to \infty)$ только уже при $c = 0$, т. е. это переход к однокомпонентному зарождению.

Если все же пользоваться переменными (n_1, n_2), то ФР $f_0(n_1, n_2)$ можно получить при обратном переходе $(n, c) \to (n_1, n_2)$

$$f_0(n_1, n_2) = \frac{N_1 + N_2}{n_1 + n_2}\sqrt{\frac{H_{22}^{(n,c)}}{2\pi kT}}\, e^{-\frac{\Delta\Phi(n_1, n_2)}{kT}}, \quad (46)$$

где множитель $1/(n_1 + n_2)$ — якобиан данного перехода.

Преобразованием уравнений движения от переменных (n_1, n_2) к переменным (n, c) можно получить $\det\hat{D}^{(n,c)} = \det\hat{D}^{(n_1,n_2)}/n_*^2$, $\det\hat{H}^{(n,c)} = n_*^2\det\hat{H}^{(n_1,n_2)}$,

$\det \hat{Z}^{(n,c)} = \det \hat{Z}^{(n_1,n_2)}$ и $\lambda_1^{(n,c)} = \lambda_1^{(n_1,n_2)}$. Отсюда следует, что можно вычислять поток и в переменных (n_1, n_2), используя нормировочную константу из (46): значение потока инвариантно по отношению к преобразованию $(n_1, n_2) \leftrightarrow (n, c)$, как и должно быть с физической точки зрения.

В заключение рассмотрим вопрос о стационарной ФР $f_s(\mathbf{r})$. Из (24) следует, что

$$f_s(\mathbf{r}')f_0(\mathbf{r}')\sqrt{\frac{|H'_{11}|}{2\pi}}\int\limits_{\xi(\mathbf{r}')}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}|H'_{11}|y^2}dy, \tag{47}$$

где $\xi(\mathbf{r}') = x'_1 + k_2x'_2 + \ldots + k_px'_p$.

В частности, в СК с диагональным видом матрицы $\hat{H}'$ имеем $k_i = 0$, и

$$\rho_s(x'_1) = \rho_0(x'_1)\sqrt{\frac{|h'_1|}{2\pi}}\int\limits_{x'_1}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}|h'_1|y^2}dy$$

является функцией только неустойчивой переменной x'_1, где $\rho_0(x'_1)$ — функция (29). В работе [20] было получено подобное выражение и сделан вывод об „универсальном" свойстве функции $\rho_s(x'_1)$ — ее независимости от кинетических коэффициентов. Однако $h'_1 \equiv H'_{11}(\mathbf{e}'_1)$ зависит от кинетических коэффициентов, поскольку от них зависит направление $\mathbf{e}'_1$ потока. Результат работы [20] является следствием того факта, что СК с диагональным видом H, в которой там вычисляется $\rho_s(x'_1)$, не привязана к направлению потока. Кроме того, функция $\rho_s(x'_1)$ сама по себе не является полезной для приложений, так как переменная $x'_1 = C^{-1}_{1j}x_j$ не имеет определенного физического смысла.

Для того чтобы получить $f_s(\mathbf{r})$, нужно преобразовать выражение (47) к исходным переменным. Выразив $(x'_1, \ldots, x'_p)$ через $(x_1, \ldots, x_p)$ с помощью матрицы $\hat{C}^{-1}$ — $x'_i = \bar{C}_{ji}x_j/\det\hat{C}$ — и используя выражение (19) для k_i, получаем

$$\xi(\mathbf{r}) = \frac{1}{H'_{11}\det\hat{C}}H'_{1i}\bar{C}_{ji}x_j = \frac{1}{H'_{11}\det\hat{C}}C_{m1}H_{mk}(C_{ki}\bar{C}_{ji})x_j.$$

Поскольку $C_{ki}\bar{C}_{ji} = \delta_{jk}\det\hat{C}$, имеем

$$\xi(\mathbf{r}) = \frac{C_{m1}H_{mj}x_j}{H'_{11}} = \frac{\mathbf{e}'_1\hat{H}\mathbf{r}}{H'_{11}}. \tag{48}$$

Как уже отмечалось, компоненты C_{m1} вектора $\mathbf{e}'_1$ являются направляющими косинусами вектора потока и определяются в теории; $H'_{11}(\mathbf{e}'_1) \equiv \kappa(\mathbf{e}'_1)$ — кривизна барьера в этом направлении. Таким образом,

$$f_s(\mathbf{r}) = f_0(\mathbf{r})\sqrt{\frac{|\kappa(\mathbf{e}'_1)|}{2\pi kT}}\int\limits_{\frac{\mathbf{e}'_1\hat{H}\mathbf{r}}{\kappa(\mathbf{e}'_1)}}^{+\infty}\mathbf{e}^{-\frac{|\kappa(\mathbf{e}'_1)|}{2kT}}dy$$

$$\equiv \frac{1}{2}f_0(\mathbf{r})\,\mathrm{erfc}\left(-\frac{\mathbf{e}'_1\hat{H}\mathbf{r}}{\sqrt{2kT|\kappa(\mathbf{e}'_1)|}}\right) \tag{49}$$

является искомым инвариантным выражением для стационарной ФР; она не зависит от СК и выражается только через исходные параметры задачи. Здесь $\mathrm{erfc}(x) \equiv 1 - \mathrm{erf}(x)$.

ФР по переменной n получается интегрированием этой функции по $x_2, \ldots, x_p$

$$\rho_s(n) = \rho_0(n)\sqrt{\frac{|\kappa(\mathbf{e}'_1)|}{2\pi kT}}\,\xi(n),$$

$$\xi(n) = \sqrt{\frac{\pi kT}{2|\kappa(\mathbf{e}'_1)|}}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\ldots\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dx_2\ldots dx_p\,f_0^{(f)}(x_2,\ldots,x_p;n)$$

$$\times\,\mathrm{erfc}\left(-\frac{\mathbf{e}'_1\hat{H}\mathbf{r}}{\sqrt{2kT|\kappa(\mathbf{e}'_1)|}}\right), \tag{50}$$

где $f_0^{(f)}$ — флуктуационная часть равновесной ФР (44). При переходе к одномерному зарождению $f_0^{(f)}(x_2,\ldots,x_p;n) \to \delta\big(x_2 - x_2^e(n)\big)\ldots\delta\big(x_p - x_p^e(n)\big)$, причем $x_i^e(n) \to 0$ и $\kappa \to H_{11}$. Соответственно

$$\frac{\mathbf{e}'_1\hat{H}\mathbf{r}}{\kappa} \to n, \quad \xi(n) \to \int\limits_n^{+\infty} e^{-\frac{|H_{11}|}{2kT}y^2}dy.$$

6. Заключение

Зародыш вблизи критической точки представляет собой макроскопическую подсистему в исходной фазе и характеризуется набором величин $(n, x_2, \ldots, x_n)$. При описании кинетики процесса зарождения переменная n — полное число мономеров в зародыше — имеет выделенной значение, так как является неустойчивой при равновесном распределении зародышей. Флуктуации физических величин для подсистемы являются неотъемлемым свойством состояния равновесия, соответственно величины $(x_2, \ldots, x_n)$ имеют в этом состоянии флуктуационные разбросы около своих средних значений $x_i^e(n)$. Использование одномерной теории означает пренебрежение наличием флуктуаций: каждая из величин x_i строго равна $x_i^e(n)$. Соответственно размерность пространства понижается на единицу при стремлении к нулю какой-либо из дисперсий $\langle\big(x_i - x_i^e(n)\big)^2\rangle$. В этом пределе $x_i^e(n)$ стремится к критическому значению x_i^*, так что переменная x_i превращается в константу и выпадает из рассмотрения.

При отклонении переменной x_i от равновесного значения, большого по сравнению со среднеквадратичной флуктуацией, возникает соответствующий макроскопический поток, причем в окрестности критической точки имеет место линейный закон релаксации, как в теории Онсагера. Однако эта теория неприменима к анализу свойств симметрии диффузионной матрицы ввиду наличия неустойчивой переменной. Факт симметрии матрицы $\hat{D}$ может быть установлен с помощью принципа детального баланса. Кроме того, в пользу симметрии $\hat{D}$ свидетельствует непротиворечивость теории в данном случае.

В рамках предложенной теории стационарный поток зародышей определяется самосогласованным образом наряду со своим направлением, а также стационарной ФР зародышей в фазовом пространстве. Величина потока, его направление и стационарная ФР зависят как от термодинамических, так и от кинетических характеристик системы.

Список литературы

[1] Я.Б. Зельдович. ЖЭТФ **12**, 525 (1942).
[2] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука, Л. (1975). 592 с.
[3] H. Reiss. J. Chem. Phys. **18**, 840 (1950).
[4] J.S. Langer. Ann. Phys. **54**, 258 (1969).
[5] Ф.М. Куни, А.А. Мелихов. ТМФ **81**, 247 (1989).
[6] З.К. Саралидзе, С.Н. Кекчидис. Металлофизика **7**, 6 (1985).
[7] G. Shi, J.H. Seinfeld. J. Chem. Phys. **93**, 9033 (1990).
[8] Н.В. Алексеечкин, П.Н. Остапчук. ФТТ **35**, 929 (1993).
[9] H. Trinkaus. Phys. Rev. B **27**, 7372 (1983).
[10] М.П. Фатеев. ФТТ **44**, *12*, 2212 (2002).
[11] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Физическая кинетика. Наука, М. (1979). 528 с.
[12] Ю. Каган, ЖФХ **34**, 92 (1960).
[13] Б.В. Дерягин, А.В. Прохоров, Н.Н. Туницкий. ЖЭТФ **73**, 1831 (1977).
[14] J. Feder, K.C. Russell, J. Lothe, G.M. Pound. Adv. Phys. **15**, 111 (1966).
[15] K.C. Russell. Acta Met. **16**, 761 (1968).
[16] А.П. Гринин, Ф.М. Куни. ТМФ **80**, 418 (1989).
[17] А.В. Прохоров. ДАН СССР **239**, 1323 (1978).
[18] В.А. Шнейдман. ЖЭТФ **91**, 520 (1986).
[19] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Ч. 1. Наука, М. (1976). 584 с.
[20] Е.А. Бренер, В.И. Марченко, С.В. Мешков. ЖЭТФ **85**, 2107 (1983).