

УДК 536.423.4 : 536.4.033

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО РАЗМЕРАМ ЧАСТИЦ НОВОЙ ФАЗЫ  
ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ  
ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО ГАЗА**

В. А. Шнейдман

Рассматривается гомогенное зарождение жидкой фазы при быстром охлаждении газа. В рамках теории Зельдовича—Френкеля найден вид нестационарной функции распределения зародышей в пространстве размеров и определена скорость зародышеобразования. Показано, что в нестационарном случае при высоком пересыщении газа необходима определенная модификация основного кинетического уравнения, учитывающая дискретность числа молекул в зародыше. Найден вид функции распределения в главном и следующем приближении по обратной величине активационного барьера. Сравнение с численным экспериментом показывает достаточно высокую точность полученных результатов.

**Введение**

Согласно Зельдовичу [1, 2], процесс образования зародышей новой фазы может быть описан кинетическим уравнением типа Фоккера—Планка в пространстве размеров

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial g}, \quad j = -D(g)N(g)\frac{\partial f}{\partial g} \quad (1)$$

Здесь  $g$  — число молекул в зародыше («размер»);  $f(g, t)$  — неравновесная функция распределения;  $j(g, t)$  — поток в пространстве размеров;  $D$  — коэффициент диффузии;  $N$  — равновесная функция распределения, связанная с изменением свободной энергии системы при образовании зародыша заданного размера  $g$ :  $N \sim \exp\{-\Phi/kT\}$ . Критическому размеру  $g_*$  соответствует максимум функции  $\Phi(g)/kT$ , который предполагается большим в рассматриваемой теории и определяет активационный барьер процесса зарождения.

При постоянных значениях параметров  $g_*$ ,  $\Phi_*$  и т. п. в системе устанавливается стационарное неравновесное распределение

$$f(g) = \frac{1}{2} N(g) \operatorname{erfc}\left(\frac{g-g_*}{\Delta}\right) \quad (2)$$

с не зависящим от размера значением потока

$$j_{\text{ст}} \equiv J = \frac{D(g_*)N(g_*)}{\Delta\sqrt{\pi}}, \quad \Delta = \left(-\frac{1}{2kT} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial g^2}\right)^{-1/2} \quad (3)$$

( $\Delta$  — ширина околоритической области).

В реальной ситуации изменение внешних условий и истощение исходной фазы образующимися зародышами приводят к зависимости от времени уровня метастабильности системы, что обуславливает нестационарность процесса зарождения. Особенно существенной может оказаться нестационарность при образовании наиболее крупных зародышей, определяющих впоследствии прекращение зарождения и особенности выхода системы на асимптотический режим [3, 4]. Ранее нестационарная задача рассматривалась главным образом с точки зрения релаксации к стационарному распределению (см. обзор в [5]).

В настоящей работе исследуется процесс зарождения при зависящем от времени уровне метастабильности исходной фазы; характерное время изменения величины активационного барьера при этом может быть сравнимым с временем установления стационарного распределения, что обуславливает существование нестационарных эффектов. Ситуации рассматриваемого типа возможны в молекулярных пучках, характеризующихся высокими скоростями охлаждения [6], а также в конденсированных средах [7] и вблизи критической температуры [8], где возрастает время установления стационарного распределения.

Так же как и при стационарном рассмотрении [1], малым параметром задачи считается  $\epsilon = \Delta/g_*$ . Условие  $\epsilon \ll 1$  выполняется, если высота активационного барьера  $\Phi_*/kT$  настолько велика, что  $(\Phi_*/kT)^{1/2}$  также является большой величиной.

В разделе 1 строятся асимптотически точные по  $\epsilon$  выражения для функции распределения и потока зародышей в пространстве размеров. Определяется величина нестационарной скорости зарождения.

В разделе 2 рассматривается зарождение жидкой фазы при высоких пересыщениях газа, когда область применимости исходного уравнения ограничена сравнительно малой окрестностью критического размера. Получено кинетическое уравнение, справедливое для всех размеров, меньших критического, и переходящее в уравнение (1) в околоскритической области. Построено нестационарное решение в главном и следующем порядке по  $\epsilon$  и проведено сравнение с численным экспериментом.

В Приложении приведено асимптотически точное решение задачи об установлении стационарного процесса зарождения.

#### 1. Нестационарное распределение зародышей в пространстве размеров и скорость зарождения

В классической теории [9] зародыши рассматриваются макроскопически, и в энергии  $\Phi$  можно выделить поверхностную и объемную части

$$-\frac{\Phi(g)}{kT} = g \ln S - lg^{2/3}, \quad l = (4\pi)^{1/3} (3v_L^2)^{2/3} \frac{\sigma}{kT}. \quad (4)$$

Здесь  $S$  — степень пересыщения газа,  $v_L^2$  — молекулярный объем жидкой фазы,  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения. Упомянутый во Введении основной малый параметр задачи  $\epsilon = \Delta/g_*$  имеет вид  $(\Phi_*/3kT)^{-1/2}$ . Входящий в уравнение (1) коэффициент диффузии  $D(g)$  для не слишком плотных газов определяется как  $\alpha_k \beta s_g$ , где  $\alpha_k$  — коэффициент конденсации,  $\beta s_g$  — частота соударений молекул газа с поверхностью зародыша  $s_g$ .

Если термодинамические параметры газа (температура, давление и т. п.) зависят от времени, то также переменными оказываются коэффициенты в выражении для работы образования зародыша (4). В главном приближении по  $q/kT$  ( $q$  — теплота фазового перехода в расчете на молекулу<sup>1</sup>) можно рассматривать производные по времени только от величин, содержащих  $\ln S$ , благодаря чему

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\Phi(g)}{kT} = \frac{g}{g_*} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\Phi_*}{kT}. \quad (5)$$

Далее будет показано, что функция (5), содержащая производную по времени от асимптотически большого параметра  $\epsilon^{-2}$ , играет определяющую роль в описании нестационарного процесса зарождения. Количественной характеристикой уровня нестационарности может служить величина

$$n = -\tau_{\text{рел}} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\Phi_*}{kT},$$

где время  $\tau_{\text{рел}} = \Delta^2/2D_*$  характеризует релаксацию к стационарному распределению (см. Приложение).

<sup>1</sup> Выделение параметра  $q/kT$  в отличие от  $\epsilon$  не играет принципиальной роли и лишь несколько облегчает последующие выкладки.

при зависящем от времени времени изменения сравнимым с временем ливает существенность типа возможны в молекулах охлаждения [6], эской температуры [8], ределения.

малым параметром за ли высота активацион- кже является большой

гражения для функции азмеров. Определяется

азы при высоких пере- уравнения ограничена

а. Получено кинетиче- ьших критического, и и. Построено нестацио- и проведено сравнение

ешение задачи об уста-

дышей - ождения

ются макроскопически, емную части

$$)^{1/2} \frac{c}{kT}. \quad (4)$$

лярный объем жидкой помянутый во Введении  $(\Phi_*/3kT)^{-1/2}$ . Входящий слишком плотных газов тенсации,  $\beta s_g$  — частота

тура, давление и т. п.) гся коэффициенты в вы- ом приближении по  $q/kT$   $^{-1}$ ) можно рассматривать жщих  $\ln S$ , благодаря

(5)

ая производную по вре- ает определяющую роль личественной характери- ичина

стационарному распреде-

ринципальной роли и лишь

Прежде чем приступить непосредственно к решению задачи, сформулируем основные предположения.

Считаем, что характерное время изменения термодинамических параметров исходной фазы, не имеющих особенности при пересечении линии фазового равновесия, много больше времени  $\tau_{\text{рел}}$ . Характерное время изменения высоты активационного барьера при этом не предполагается большим по сравнению с  $\tau_{\text{рел}}$ , в связи с чем в приводимых ниже выражениях удержана величина  $n$ .

В исходном уравнении (1) перейдем к новой неизвестной функции  $v = f/N$  и «размеру»  $u = g/g_*$

$$\frac{1}{2} \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial u} \frac{D}{D_*} \frac{\partial v}{\partial u} + \frac{D}{D_*} \frac{\partial v}{\partial u} \frac{\Phi'}{\Phi_*''} - n v u = \tau_{\text{рел}} \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\varepsilon^2}{2} n u \frac{\partial v}{\partial u}, \quad \Phi' \equiv \frac{\partial \Phi}{\partial u}. \quad (6)$$

Граничные условия к уравнению (6) определяются из условий совпадения кинетической и равновесной функций распределения для зародышей предельно малых размеров [1] и ограниченности полного числа зародышей в системе

$$v(0, t) = 1, \quad v(u, t) \rightarrow 0, \quad u \rightarrow \infty. \quad (7)$$

Так как коэффициенты уравнения (6) мало изменяются за время  $\tau_{\text{рел}}$  и граничные условия (7) не зависят от времени, в области размеров, не слишком превышающих критический, устанавливается квазистационарное распределе- ние, описываемое уравнением

$$\varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial u} \frac{D}{D_*} \frac{\partial v}{\partial u} + \frac{D}{D_*} \frac{2\Phi'}{\Phi_*''} \frac{\partial v}{\partial u} - 2n v u = \varepsilon^2 n u \frac{\partial v}{\partial u}. \quad (8)$$

Отличие от соответствующего стационарного уравнения характеризуется параметром  $n$ .

Уравнение (8) решаем методом «срачиваемых асимптотических разложе- ний» [10].

Вне окологрнической области величина  $\Phi'$  не мала и в уравнении (8) можно пренебречь членами, пропорциональными  $\varepsilon^2$ . В этом случае

$$\ln v = n \int_0^u du u \frac{D_* \Phi_*''}{D \Phi_*'}. \quad (9)$$

При  $u \rightarrow 1$  (9) имеет асимптотику

$$\ln v = n \ln(1 - u) + nC, \quad (10)$$

$$C = \int_0^1 du \left\{ u \frac{D_* \Phi_*''}{D \Phi_*'} - \frac{1}{|u-1|} \right\} = \frac{25}{12} - \ln 3. \quad (11)$$

Вблизи  $u = 1$ , где «внешнее» решение (9) неприменимо, перейдем к «вну- тренней» переменной  $z = (u - 1)/\varepsilon$ . В главном порядке по  $\varepsilon$  (8) сводится к урав- нению

$$\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} + 2z \frac{\partial v}{\partial z} - 2nv = 0, \quad (12)$$

которое рассматривалось в [11]. Убывающее при  $z \rightarrow \infty$  решение уравнения (12) имеет вид

$$v(z) = \frac{1}{2} A_n i^n \operatorname{erfc}(z), \quad (13)$$

где  $i^n \operatorname{erfc}(z)$  — кратный интеграл вероятности [12].

Коэффициент  $A_n$  в последнем выражении определяется из условия совпа- дения асимптотик внутреннего решения (13) при  $z \rightarrow -\infty$  и внешнего реше- ния (10) при  $u \rightarrow 1$

$$A_n = \Gamma(n + 1) \varepsilon^n e^{nC}. \quad (14)$$

Выпишем окончательно выражение для функции распределения, вернувшись к исходным переменным

$$f(g, t) = \frac{1}{2} N(g, t) \Gamma(n+1) \left(\frac{\Phi}{3kT}\right)^{-n/2} e^{nc} \operatorname{erfc}\left(\frac{g-g_*}{\Delta}\right). \quad (15)$$

В стационарном пределе  $n \rightarrow 0$  (15) совпадает с (2).

Если скорость охлаждения газа характеризовать величиной  $\omega = -\partial \ln T / \partial t$ , то, как нетрудно показать,

$$n = \frac{1}{k} \frac{\omega}{\alpha_* v} g_*^{3/2}, \quad (16)$$

где  $\lambda = \sigma v_L^{2/3} / q$  ( $\lambda \sim 1/6$  для простых жидкостей и  $\sim 1/10$  для воды вдали от критической температуры);  $v \sim \beta v_L^{2/3}$  — частота межмолекулярных соударений. Из (16) следует, что условие  $n \geq 1$  может быть выполнено уже при скоростях охлаждения, малых по сравнению с частотой молекулярных столкновений:  $\omega \sim \lambda \alpha_* g_*^{3/2} v \ll v$ .

Решение (15) применимо при  $z \ll \epsilon^{-1}$  или  $(g-g_*)/g_* \ll 1$ . Оценка производной  $\partial v / \partial t$  в области максимальных размеров определяет допустимые значения  $n$

$$n \ll 2(\Phi_*/kT) / \ln(\Phi_*/kT). \quad (17)$$

Из сравнения (17) с условием существенной нестационарности  $n \geq 1$  следует, что решение (15) имеет смысл в асимптотически широком интервале скоростей охлаждения.

Здесь мы рассматривали начальный этап зарождения, когда высота активационного барьера уменьшается со временем ( $n > 0$ ). Аналогичные оценки для заключительного этапа ( $n < 0$ ) показывают, что решение применимо лишь при  $n > -1$ ; для меньших  $n$  квазистационарный режим не устанавливается (см. Приложение). Однако на этапе  $n \leq -1$  образуется экспоненциально малое количество жидкой фазы и, следовательно, интенсивное зарождение может быть полностью описано решением (15).

Рассмотрим поток зародышей в пространстве размеров. Вблизи  $g_*$  в главном порядке по  $\epsilon$

$$j(g, t) = -\frac{D_* N_*}{\Delta} e^{s^2} \frac{\partial v}{\partial z} = J \frac{\sqrt{\pi}}{2} A_n e^{s^2} i^{n-1} \operatorname{erfc}(z), \quad (18)$$

где  $J$  — не зависящее от размера стационарное значение потока (3). Функция  $e^{s^2} i^{n-1} \operatorname{erfc}(z)$  при  $z \rightarrow +\infty$  имеет асимптотику  $(2/\sqrt{\pi})(2z)^{-n}$ , откуда следует, что при  $1 \ll z \ll \epsilon^{-1}$

$$j = J A_n (2z)^{-n} \quad (19)$$

(ограничение на  $z$  сверху связано с условием применимости уравнения (12)).

Полученные выражения для функции распределения и потока не могут быть использованы для «крупных» зародышей с  $g-g_* \geq g_*$ . Однако здесь упрощающим обстоятельством является макроскопический характер поведения таких зародышей, что позволяет не рассматривать уравнения типа (1), содержащие вторую производную по «координате» (размеру). В этом случае для того чтобы найти распределение зародышей по размерам, достаточно знать их скорость образования  $I$  и начальный размер  $g_0$ .

Определим (пока формально) скорость зарождения  $I$  как поток при  $g=g_0$ . Распределение по размерам крупных зародышей имеет вид

$$f(g, t) = g^{-1} j(g_0, t - \tau(g, g_0)),$$

где  $\tau(g, g_0)$  — время, в течение которого зародыш вырастает до размера  $g$ . Неоднозначность, связанная с выбором  $g_0$ , исчезает, если последний удовлетворяет условию  $g_0 - g_* \gg \Delta$ . В этом случае дрейфовая составляющая потока существенно превосходит диффузионную и определяется асимптотикой (19),

определения, вернув-

$$\left(\frac{g-g_*}{\Delta}\right). \quad (15)$$

чинной  $\omega = -\partial \ln T / \partial t$ ,

$$(16)$$

ия воды вдали от кри-  
лярных соударений.  
ю уже при скоростях  
ярных столкновений:

≤ 1. Оценка производ-  
опустимые значения  $n$

$$(17)$$

онарности  $n \geq 1$  сле-  
оком интервале скоро-

когда высота актива-  
алогичные оценки для  
ние применимо лишь  
м не устанавливается  
к экспоненциально мало  
ое зарождение может

ов. Вблизи  $g_*$  в глав-

$$\text{гfc}(z), \quad (18)$$

потока (3). Функция  
", откуда следует, что

$$(19)$$

ости уравнения (12)).  
и потока не могут быть  
Однако здесь упрощаю-  
актер поведения таких  
и типа (1), содержащие  
случае для того чтобы  
чно знать их скорость

$I$  как поток при  $g=g_0$ .  
вид

растает до размера  $g$ .  
и последний удовлетво-  
составляющая потока  
тся асимптотикой (19),

которая, таким образом, должна рассматриваться как нестационарная скорость зарождения  $I$ . В исходных переменных

$$I = J \Gamma(n+1) e^{nC} \left(\frac{\Delta}{2g_*}\right)^n \left(\frac{g_0-g_*}{\Delta}\right)^{-n}. \quad (20)$$

В отличие от стационарной скорости зарождения  $J$  (20) зависит от начального размера  $g_0$ , который может быть произвольно выбран в интервале  $\Delta \ll g_0 - g_* \ll g_*$ ; на «наблюдаемых» величинах, как было упомянуто выше, эта неоднозначность не сказывается. Отметим, что при чисто стационарном рассмотрении [1] вопрос о выборе начального размера мог быть решен лишь с логарифмической точностью; здесь же эта величина однозначно связана со скоростью зарождения.

В Приложении показано, что при установлении стационарного распределе-  
ния в течение «инкубационного» времени

$$t_n = \tau_{\text{rel}} \left\{ \ln \frac{2z}{\epsilon} - C' \right\}$$

(см. (П. 9)) поток остается практически равным нулю. В соответствии со сделан-  
ными в работе предположениями

$$J \exp(-nt_n/\tau_{\text{rel}}) = J(t - t_n)$$

и (20) можно представить в виде

$$I = J(t - t_n(g_0)) \exp\{n(C - C')\} \Gamma(n+1). \quad (21)$$

Таким образом, скорость образования зародышей размера  $g_0$  определяется в основном стационарной скоростью зарождения в момент времени  $t - t_n(g_0)$ . Незначительные (с асимптотической точки зрения) поправки  $\exp\{n(C - C')\}$ ,  $\Gamma(n+1)$  возникают из-за перенормировки инкубационного времени и времени релаксации при зависящем от времени уровне метастабильности системы. В области применимости полученных выражений скорость зарождения (21), естественно, меньше стационарного значения  $J(t)$ . Отличие исчезает при  $n \ll 2/\ln(\Phi_*/kT)$ .

Формула (21) применима также для описания зарождения в других физиче-  
ских ситуациях, где выражения для работы образования зародыша, коэффи-  
циента диффузии и т. п. могут быть отличны от рассмотренных. Время релакса-  
ция при этом по-прежнему определяется выражением  $\tau_{\text{rel}} = \Delta^2/2D_*$ , а постоян-  
ная  $C'$ , входящая в инкубационное время  $t_n$ , вычисляется по макроскопическим  
уравнениям распада зародыша — формула (П. 6). Некоторые отличия возникают  
лишь при вычислении  $C$ , если выражение для  $\frac{\partial}{\partial t}(\Phi/kT)$  имеет более сложный  
вид, чем (5). Отметим, однако, что соотношение (5) типично, так как именно  
коэффициент при объемном члене в первую очередь определяет уровень мета-  
стабильности системы.

## 2. Большие пересыщения газа. Уточнение решения с учетом дискретности числа молекул в зародыше

Область применимости исходного уравнения (1) ограничена окрестностью критического размера с шириной  $\Delta$  [13]; нетрудно проверить, например, что в случае не малых пересыщений  $\ln S \geq 1$  вне этой области величина  $D \partial \ln N / \partial g$  не соответствует макроскопической скорости роста  $\dot{g}$ . В стационарном случае область применимости уравнения (1) можно распространить на все докритиче-  
ские размеры, так как решение определяется поведением коэффициентов в (1) именно вблизи  $g_*$ . В нестационарном случае, как ясно из предшествующего рассмотрения, вклад в решение дают значения коэффициентов при всех  $g < g_*$  и необходимо так модифицировать уравнение (1), чтобы оно было справедливо и для малых зародышей с  $g < g_* - \Delta$ .

Изменение кинетической функции распределения с учетом только преобладающих процессов конденсации и испарения одной молекулы может быть описано следующей системой кинетических уравнений [1]:

$$\frac{df}{dt} = j_g - j_{g+1}, \quad j_g = D_{g-1} N_{g-1} \left( \frac{f_{g-1}}{N_{g-1}} - \frac{f_g}{N_g} \right). \quad (22)$$

При непосредственной замене первых разностей первыми производными из (22) следует уравнение (1). Такой переход, однако, возможен не везде, так как вне околоскритической области равновесная функция распределения  $N(g)$  (а при  $g < g_* - \Delta$  и сама функция  $f(g)$ ) изменяется на величину порядка единицы при замене  $g$  на  $g \pm 1$ . Учет последнего обстоятельства для функции  $N(g)$  достаточно прост: в выражениях, содержащих только известные функции, следует сохранять конечно-разностные члены, не заменяя их производными. Для получения правильного континуального уравнения для кинетической функции распределения необходимо перейти от функции  $f$  к новой неизвестной функции, которая плавно изменяется в пространстве размеров. В докритической области  $g < g_*$ , как видно из полученного ранее решения, плавно изменяется функция  $v(g, t) = f/N$ , для которой на (22) следует уравнение

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial \ln N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial g} D \frac{\partial v}{\partial g} + D \Psi \frac{\partial v}{\partial g} - \frac{1}{2} D \Psi \frac{\partial^2 v}{\partial g^2}, \quad (23)$$

где  $\Psi = 1 - N_{g-1}/N_g$  (последнее слагаемое в (23) удержано для получения поправок порядка  $\epsilon$ ). Область применимости последнего уравнения включает в себя околоскритическую область, где оно практически не отличается от уравнения (1), а также область малых размеров, где уравнение (1) неприменимо.

Рост крупных зародышей с размерами  $g \gg g_* + \Delta$ , для которых полученное уравнение неприменимо, может быть описан макроскопическими уравнениями с  $\dot{g} = D\Psi^2$ .

Дальнейшее рассмотрение удобнее проводить в переменных  $x = (g/g_*)^{1/3}$ . Уравнение (23) принимает вид

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\epsilon}{3} \right)^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \left( 1 - \frac{1}{2} \Psi \right) + \frac{\Psi}{\ln S} x^2 \frac{\partial v}{\partial x} - nvx^5 = \tau_{\text{р.к.}} x^2 \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\epsilon^2}{6} x^3 \frac{\partial v}{\partial x} n. \quad (24)$$

Аналогично предыдущему рассмотрению получаем, что вне околоскритической области

$$\ln v = n \int_0^x dx x^3 \frac{\ln S}{\Psi}. \quad (25)$$

Вблизи  $g_*$  в главном порядке по  $\epsilon$  уравнение для функции  $v(x)$  сохраняет вид (12), а решение имеет форму (13), (14), где

$$\bar{C} = \int_0^1 dx \left( \frac{\ln S}{\Psi} x^3 - \frac{3x^2}{x^3 - 1} \right) \approx \frac{25}{12} - \ln 3 + \frac{\ln S}{8} - \frac{(\ln S)^2}{144}. \quad (26)$$

Отметим, что существенное отличие от полученного в разделе 1 решения возникает лишь при весьма больших пересыщениях или высоком уровне нестационарности ( $n \ln S \sim 8$ ).

Учет дискретности числа молекул должен, вообще говоря, сопровождаться учетом следующих слагаемых в асимптотическом разложении решения по  $\epsilon$ . Во внешнем решении (25) возникают поправки порядка  $\epsilon^2$  и их можно не учитывать, так как для макроскопических зародышей указанная величина является крайне малой. С другой стороны, поправки к решению в околоскритической области имеют порядок  $\epsilon$  и их следует учесть, если ставится цель достаточно

<sup>2</sup> Кинетическое уравнение, справедливое при  $g > g_* - \Delta$  и переходящее в уравнение (1) в околоскритической области, получено в работе [14]; дискретность переменной  $g$  учитывалась в [13, 15] при изучении релаксации к стационарному распределению.

с учетом только пре-  
й молекулы может быть  
и [1]:

$$\frac{f_g}{N_g} \quad (22)$$

первыми производными  
возможен не везде, так  
для распределения  $N(g)$   
величину порядка еди-  
ства для функции  $N(g)$   
известные функции, сле-  
их производными. Для  
кинетической функции,  
и неизвестной функции,  
докритической области  
вно изменяется функция

$$D\Phi \frac{\partial^2 v}{\partial g^2}, \quad (23)$$

ано для получения по-  
го уравнения включает  
и не отличается от урав-  
нение (1) неприменимо.  
для которых полученное  
пическими уравнениями

переменных  $x = (g/g_*)^{1/2}$ .

$$\varepsilon^2 \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\varepsilon^2}{6} x^3 \frac{\partial v}{\partial x} n. \quad (24)$$

что вне околкритиче-

(25)

функции  $v(z)$  сохраняет

$$\frac{1}{8} S - \frac{(\ln S)^2}{144}. \quad (26)$$

го в разделе 1 решения  
или высоком уровне не-

говоря, сопровождаться  
ложении решения по  $\varepsilon$ .  
 $\varepsilon^2$  и их можно не учиты-  
нная величина является  
ию в околкритической  
тавится цель достаточно

переходящее в уравнение (1)  
ость переменной  $g$  учитыва-  
распределению.

точно описать поведение функции распределения вблизи  $g_*$  (см. ниже сравнение с численным экспериментом).

Вблизи  $g_*$  будем искать решение в виде

$$v(z) = v_0(z) \exp \left\{ \frac{\varepsilon}{3} \frac{v_1(z)}{v_0(z)} \right\}, \quad z = \frac{3(x-1)}{\varepsilon}, \quad (27)$$

где  $v_0(z)$  — решение (13) с перенормированным значением постоянной  $C$ , соответствующим (26).

Подставляя (27) в квазистационарное уравнение (24) и сохраняя члены до  $\varepsilon$  включительно, получаем линейное неоднородное уравнение для  $v_1(z)$ , из которого

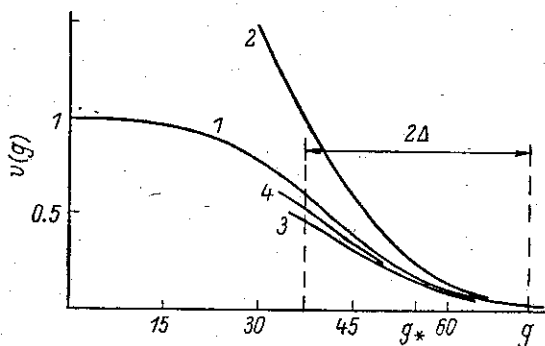
$$\frac{2v_1(z)}{A_n} = -4n(n+1) i^{n+1} \operatorname{erfc}(z) \left( 1 + \frac{\ln S}{8} \right) - \frac{1}{2} i^{n-1} \operatorname{erfc}(z) \left( 1 + \frac{n-1}{2} \ln S \right) - \frac{1}{12} i^{n-3} \operatorname{erfc}(z). \quad (28)$$

При  $z \rightarrow -\infty$  внутреннее решение (27), (28) имеет асимптотику

$$v(z) \sim \varepsilon^n |z|^n \exp \left\{ nC - \frac{4}{3} n |z| \varepsilon \left( 1 + \frac{\ln S}{8} \right) \right\},$$

что соответствует в главном и следующем порядке по  $\varepsilon$  асимптотике внешнего решения (25) при  $x \rightarrow 1$ .

Для иллюстрации точности полученного решения было проведено численное решение системы уравнений (22) в расширяющемся объеме газа. Величина  $n$ , характеризующая степень нестационарности процесса, при этом оказывалась переменной. Кривая 1 на рисунке получена при  $n \approx 1$  ( $n=1.025$ ); в рассматриваемом примере этому соответствовали следующие значения параметров:  $g_* \approx 55$ ,  $\ln S \approx 1.06$ ,  $\varepsilon \approx 0.32$ . Кривые 2 и 3 показывают главное (13) и следующее приближения по  $\varepsilon$ , вычисленные без учета дискретности. Кривая 4 показывает решение (27), (28), учитывающее дискретность числа молекул в зародыше, которое, как видно из рисунка, практически совпадает с «точным» внутри околкритической области.



## Выводы

1. Нестационарное зарождение новой фазы, так же как и стационарное, может быть описано асимптотически точно по величине активационного барьера.

2. При зависящем от времени уровне метастабильности исходной фазы основной характеристикой нестационарности процесса зарождения является величина  $n$ , определяющая изменение высоты активационного барьера за время  $\tau_{\text{рек}}$  ( $\tau_{\text{рек}}$  — время установления стационарного режима зарождения). Существенная нестационарность ( $n \geq 1$ ) может быть реализована уже при скоростях охлаждения газа, весьма малых по сравнению с частотой межмолекулярных соударений.

В области докритических размеров и размеров, не слишком превышающих критический, устанавливается квазистационарное распределение зародышей, определяемое мгновенной конфигурацией потенциального рельефа и его первой производной по времени. В пределе  $n \rightarrow 0$  полученные выражения для функции распределения и потока соответствуют известному стационарному решению Зельдовича (2), (3).

3. В нестационарных условиях скорость зарождения отличается от стационарной предэкспоненциальным множителем, зависящим от выбора начального размера образующихся зародышей. Такая неоднозначность не сказывается, однако, на «наблюдаемых» характеристиках процесса (функции распределения крупных зародышей). Установление взаимосвязи начального размера зародыша и скорости зарождения позволяет избавиться от традиционной «логарифмической точности», присущей чисто стационарному рассмотрению, где начальный размер зародыша строго не определялся.

4. Дискретность числа молекул в зародыше прежде всего сказывается на его макроскопической скорости роста. На распределении зародышей в околокритической области это отражается лишь в нестационарном случае при высоких пересыщениях газа. В общем случае учет дискретности должен сопровождаться дальнейшим асимптотическим разложением по обратной величине активационного барьера. При этом следующего (после главного) приближения обычно достаточно для получения практически точного решения.

## Приложение

### Релаксация к стационарному распределению

Перепишем исходное уравнение (1) при не зависящем от времени равновесном распределении  $N(g)$  в переменных  $u = g/g_*$  и  $v = f/N$

$$\varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial u} D \frac{\partial v}{\partial u} + D \frac{2\Phi'}{\Phi_*''} \frac{\partial v}{\partial u} = \Delta^2 \frac{\partial v}{\partial t}. \quad (\text{П. 1})$$

После преобразования Лапласа

$$V(u, p) = \int_0^{\infty} dt e^{-pt} v(u, t)$$

(П. 1) сводится к уравнению

$$\varepsilon^2 \frac{d}{du} D \frac{dV}{du} + D \frac{2\Phi'}{\Phi_*''} \frac{dV}{du} = \Delta^2 V p \quad (\text{П. 2})$$

с граничным условием  $V(0, p) = p^{-1}$ , следующим из (7). Решая (П. 2), аналогично (8) методом сращиваемых асимптотических разложений, находим: внешнее решение<sup>3</sup> ( $1 - u \gg \varepsilon$ )

$$V(u, p) = p^{-1} \exp\{-p\tau(u)\}, \quad (\text{П. 3})$$

$$\tau(u) = - \int_0^u du / \dot{u}, \quad \dot{u} = - \frac{D}{kT} \frac{\partial \Phi}{\partial g} g_*^{-1},$$

где  $\tau(u)$  — время распада зародыша,  
внутреннее решение ( $z = (u - 1)/\varepsilon$ ,  $|z| \ll \varepsilon^{-1}$ )

$$V(z, p) = \frac{1}{2} B(p) i^m \operatorname{erfc}(z), \quad m = p \frac{\Delta^2}{2D_*}. \quad (\text{П. 4})$$

Из условия сращивания асимптотик (П. 4) при  $z \rightarrow -\infty$  и (П. 3) при  $u \rightarrow 1$

$$B(p) = p^{-1} \Gamma(m + 1) e^{mC'} \varepsilon^m, \quad (\text{П. 5})$$

$$C' = \int_0^1 du \left\{ \frac{2D_*}{\Delta^2} \frac{1}{\dot{u}} - \frac{1}{u-1} \right\},$$

<sup>3</sup> Применение к (П. 3) обратного преобразования Лапласа приводит к очевидному результату  $v(u, t) = \theta(t - \tau(u))$ ,  $\theta$  — ступенчатая «эта-функция».



откуда

$$V(z, p) = \frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{2D_*} \varepsilon^m e^{mC'} \Gamma(m) i^m \operatorname{erfc}(z). \quad (\text{П. 6})$$

Функция (П. 6) имеет полюс при  $m=0$ , что соответствует стационарному решению (1). Ближайший полюс  $m=-1$  ( $p=-2D_*/\Delta^2$ ) определяет максимальное время релаксации

$$\tau_{\text{рел}} = \Delta^2/2D_*. \quad (\text{П. 7})$$

Найдем, как устанавливается стационарное распределение в сверхкритической области  $z \gg 1$ . Здесь (П. 6) можно заменить асимптотикой

$$V(z, p) \simeq \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Delta^2}{2D_*} \varepsilon^m e^{mC'} \Gamma(m) e^{-z^2} (2z)^{-m-1}. \quad (\text{П. 8})$$

Полюса функции (П. 8) расположены в точках  $m=0, -1, -2, \dots$  и имеют вычеты (по  $m$ )  $(-1)^{-m}/(-m)!$ . Вводя «инкубационное время»

$$t_n = \tau_{\text{рел}} (\ln(2z/\varepsilon) - C') \quad (\text{П. 9})$$

имеем для  $t \gg t_n - \tau_{\text{рел}} \ln z^2$

$$v(z, t) \simeq \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-z^2}}{2z} \sum \frac{(-1)^{-m}}{(-m)!} \exp \left\{ m \frac{t - t_n(z)}{\tau_{\text{рел}}} \right\}. \quad (\text{П. 10})$$

Формально сумма (П. 10) определена лишь для  $-m \ll z^2$  (иначе несправедлива асимптотика (П. 8)), однако благодаря быстрой сходимости в (П. 10) можно перейти к суммированию до  $-\infty$ , после чего

$$v(z, t) \simeq \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-z^2}}{2z} \exp \left\{ -\exp \left( -\frac{t - t_n}{\tau_{\text{рел}}} \right) \right\}.$$

Аналогично для потока

$$j(z, t) = J \exp \left\{ -\exp \left( -\frac{t - t_n(z)}{\tau_{\text{рел}}} \right) \right\}. \quad (\text{П. 11})$$

В течение времени  $t < t_n$  поток практически равен нулю.

В нестационарных условиях в уравнение (П. 1) добавляется функция  $2nvD_*$  и (см. (6)).

Аналогично предыдущему рассмотрению получаем

$$V_n(z, p) = \frac{1}{2m} \tau_{\text{рел}} \varepsilon^{m+n} e^{mC'+nC'} \Gamma(m+n+1) i^{m+n} \operatorname{erfc}(z), \quad (\text{П. 12})$$

где постоянная  $C$  найдена в разделе 1. Полюс при  $m=0$  приводит к квазистационарному режиму (15), время установления которого определяется полюсом при  $m=-n-1$

$$\tau_{\text{рел}}(n) = \tau_{\text{рел}}/(n+1). \quad (\text{П. 13})$$

На начальной стадии зарождения  $n > 0$  время установления уменьшается по сравнению с временем установления стационарного распределения. На заключительном этапе зарождения  $n < 0$  время установления возрастает, и для  $n \lesssim -1$  рассмотренный в работе квазистационарный режим не реализуется.

#### Литература

- [1] Зельдович Я. Б. Теория образования новой фазы. Кавитация. — ЖЭТФ, 1942, т. 12, № 11—12, с. 525—534.
- [2] Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
- [3] Лифшиц И. М., Слезов В. В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов. — ЖЭТФ, 1958, т. 35, № 2, с. 479—492.
- [4] Слезов В. В. Формирование универсальной функции распределения в пространстве размеров для частиц новой фазы в процессе диффузионного распада пересыщенного твердого раствора. — Препринт ХФТИ АН УССР, 81-19. Харьков, 1981. 24 с.
- [5] Abraham F. F. Homogeneous nucleation theory. N. Y.: Acad. Press, 1974. 263 p.

- [6] Куснер Ю. С., Приходько В. Г., Симонова Г. В., Фирстов В. Е. О механизме гомогенной конденсации при быстром адиабатическом охлаждении газа. — ЖТФ, 1984, т. 54, № 9, с. 1772—1781.
- [7] Kelton K., Greer A., Thompson C. J. Chem. Phys., 1983, v. 79, N 12, p. 6261—6276.
- [8] Rabin Y., Gitterman M. Phys. Rev. A: Gen. Phys., 1984, v. 29, N 3, p. 1436—1505.
- [9] Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. 2-е изд. Л.: Наука, 1975. 598 с.
- [10] Найфэ А. Введение в методы возмущений. М.: Мир, 1984. 535 с.
- [11] Шубенко А. Л., Шнейдман В. А. Нестационарное ядрообразование при быстром изменении термодинамических параметров исходной фазы. — ДАН УССР, Сер. А, 1984, № 8, с. 70—73.
- [12] Справочник по специальным функциям / Под ред. Абрамовица М. и Стиган И. М.: Наука, 1979. 832 с.
- [13] Гринин А. П., Куни Ф. М., Щекин А. К. Кинетика установления стационарного процесса гомогенной конденсации. — Теор. и мат. физика, 1982, т. 52, № 1, с. 127—137.
- [14] Goodrich F. Proc. Roy. Soc., 1964, v. A277, p. 167—183.
- [15] Куни Ф. М., Гринин А. П. Время установления стационарного режима гомогенной нуклеации. — Коллоид. журн., 1984, т. 46, № 1, с. 23—28.

Институт проблем машиностроения  
АН УССР  
Харьков

Поступило в Редакцию  
15 июля 1985 г.