1988 ЖУРНАЛ ТЕХНИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ Том 58, в. 11
1988 JOURNAL OF TECHNICAL PHYSICS Vol. 58, № 11

УДК 548.51 : 536.4.033

УСТАНОВЛЕНИЕ СТАЦИОНАРНОГО РЕЖИМА НУКЛЕАЦИИ. ТЕОРИЯ И ЕЕ СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ ДЛЯ СТЕКОЛ

В. А. Шнейдман

Рассматривается гомогенное образование зародышей новой фазы после мгновенного создания исходного метастабильного состояния. Получены асимптотически точные по величине барьера зародышеобразования выражения для «инкубационного времени» процесса нуклеации и зависимости от времени числа образовавшихся зародышей. Результаты подтверждаются численным решением основного кинетического уравнения и сравниваются с известными экспериментальными данными по кристаллизации стекол.

Введение

Основное кинетическое уравнение теории нуклеации, согласно Зельдовичу [1], имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial g}, \quad j = -DN\frac{\partial}{\partial g}\frac{f}{N} = -D\frac{\partial f}{\partial g} + \dot{g}f. \tag{1}$$

Здесь g — число молекул в зародыше («размер»), j — поток в пространстве размеров, $D(g)$ — коэффициент диффузии, $\dot{g}$ — макроскопическая скорость роста зародыша, $f(g, t)$ и $N(g)$ — соответственно кинетическая и равновесная функции распределения (последняя пропорциональна термодинамической вероятности флуктуационного возникновения зародыша $N(g) \sim \exp\{-W(g)/kT\}$, $W(g)$ — минимальная работа, требуемая для образования зародыша заданного размера).

Скорость нуклеации I обычно определяют как стационарное значение потока $j_{\text{ст}}$. Однако стационарному режиму нуклеации предшествует период его установления. Наличие такого периода может иметь наблюдаемые последствия в самых различных физических ситуациях, например при образовании зародышей вблизи критической температуры [2] или при конденсации электронно-дырочной жидкости [3]. По-видимому, наиболее существенными подобные вопросы оказываются в связи с проблемой закалки метастабильных состояний, в частности, при описании кристаллизации стекол [4-10]. Последнее обусловлено главным образом тем, что обычно при получении стекол стремятся предельно сократить время интенсивной нуклации и оно оказывается сравнимым с периодом установления. С другой стороны, эксперименты со стеклами дают уникальную возможность «замораживания» распределения зародышей по размерам и непосредственного подсчета числа образовавшихся зародышей. Это позволяет сравнить данные теории и эксперимента, что проделано в настоящей работе.

В разделе 1 обсуждаются различные приближения в теории нестационарной нуклеации. Получены асимптотически точные по величине барьера $W_{\max}/kT$ выражения для величины «инкубационного времени» процесса нуклеации и зависимости от времени числа образовавшихся зародышей. Эти результаты сравниваются с данными численного эксперимента.

В разделе 2 теоретические результаты сопоставляются с экспериментальными [6-8].

1. Теория нестационарной нуклеации

Установление стационарного режима нуклеации впервые рассматривалось в [1], где была получена оценка характерного времени $\tau'=(g_*-g_1)^2/4D\,(g_*)$. Здесь g — число молекул в критическом зародыше, а g_1 имеет смысл размера, для которого «мгновенно» устанавливается стационарное распределение. Впоследствии были сделаны многочисленные попытки уточнения указанной оценки и определения аналитической зависимости $I\,(t)$ (см. обзоры [4, 5, 11, 12], а также [2, 3, 13, 14]). Большое разнообразие результатов, полученных при исследовании одного и того же уравнения (1), обусловлено в основном следующими причинами.

В общем случае уравнение (1) не имеет замкнутого аналитического решения, и различие результатов связано с используемыми приближениями, в частности со способами выделения в исходном уравнении «диффузионной» и «дрейфовой» областей или с параболической аппроксимацией формы барьера $W\,(g)/kT$, используемой во многих работах (например, [2, 3, 15]). Так, распространение в [16] диффузионной области на все докритические размеры привело к существенно завышенной оценке времени установления.

При параболической аппроксимации формы барьера и в предположении о не зависящем от размера значении D_* коэффициента диффузии уравнение (1) сводится к уравнению Орнштейна—Уленбека, допускающему точное решение (например, [17, 18]). В этом случае

$$\tau=\frac{\Delta^2}{2D_*}=\left\{\frac{\partial\dot g}{\partial g}\bigg|_*\right\}^{-1},\quad \Delta=\left\{-\frac{1}{2kT}\,\frac{\partial^2 W}{\partial g^2}\bigg|_*\right\}^{-1/2}, \tag{2}$$

где τ имеет смысл максимального времени релаксации — величины, обратной первому, отличному от нуля, собственному значению дифференциального оператора $-D_*\frac{\partial^2}{\partial g^2}-\frac{\partial\dot g}{\partial g}\Big|_*(g-g_*)\frac{\partial}{\partial g}$.

В [19] показано, что этот результат сохраняется и при произвольных зависимостях $W\,(g)$ и $D\,(g)$, если только величина барьера W_*/kT является большой. Следует, однако, иметь в виду, что релаксации предшествует достаточно продолжительный «инкубационный период», в течение которого поток практически равен нулю. Отметим также, что первая собственная функция указанного выше оператора имеет равную нулю производную при $g=g_*$, так что установление потока $j_*\,(t)$ характеризуется вторым собственным значением и время релаксации $\tau_*=\tau/2$ [19].

Время установления зависит от размера g. В большинстве работ проводились оценки для $g=g_*$. Таких оценок, вообще говоря, недостаточно, так как формирующееся вблизи g_* распределение зародышей из-за медленного роста существенно искажается диффузией при переходе в область больших размеров. Для этих размеров зависимость $j\,(t)$ не соответствует смещенной во времени зависимости $j_*\,(t)$. Процесс установления в надкритической области рассматривался в [3, 14, 20], однако вопрос о том, какой размер g_0 можно отождествить с начальным размером образующегося зародыша, оставался невыясненным. Это привело, в частности, к неоднозначной интерпретации результатов численных экспериментов [5].

Среди аналитических результатов для $I\,(t)$ можно выделить простые зависимости «релаксационного»

$$I\,(t)=I_{\text{ст}}\left\{1-\exp\frac{t_{\text{и}}-t}{\tau}\right\} \tag{3}$$

и «диффузионного»

$$I\,(t)=I_{\text{ст}}\exp\left(-\frac{\tau'}{t}\right) \tag{3'}$$

типов [4, 5, 12].

Соотношения вида (3), безусловно, справедливы на больших временах, но теряют смысл для времен, сравнимых с «инкубационным временем» $t_и$. Применимость (3′) ограничена малыми временами, это видно хотя бы из этого, что для $t \gg \tau'$ из (3′) не следует линейная зависимость $n=I_{\text{СТ}}\,(t-\text{const})$ полного числа зародышей от времени. В работе [15], часто используемой при интерпретации реальных [7] и численных [5, 9] экспериментов, зависимость $I(t)$ представлена в виде ряда, соответствующего (3) и (3′) на больших и малых временах; время релаксации в [15] $\tau_K=8\pi^{-2}\tau$. Решение [15] использует достаточно сильные допущения и является приближенным — это обсуждается в разделе 2.

Наиболее естественным подходом к исследованию нестационарной нуклеации представляется решение уравнения (1) в предположении о большой величине барьера $W_*/kT > 1$. Такое условие является одним из основных в теории нуклеации (оно тесно связано с условием $g_* \gg 1$, определяющим фоккер-планковский вид исходного кинетического уравнения, позволяет получить в замкнутом виде стационарное решение и т. п.) и достаточно хорошо выполняется в типичных экспериментальных ситуациях. Первая попытка асимптотически точного рассмотрения задачи об установлении стационарного режима нуклеации была сделана Вэкешимой [21]. Однако его подход содержал дополнительное предположение о плавном изменении потока по сравнению с функцией $N(g)$, которое оказалось ошибочным. Это привело к заниженной оценке времени релаксации $\tau_W=\tau/4$ и не позволило определить аналитическую форму зависимости $I(t)$, отличную от (3).

Проведенное в [19] асимптотически точное рассмотрение уравнения (1) позволило однозначно выделить в исходном кинетическом уравнении диффузионную и дрейфовую области и получить аналитическую зависимость

$$j(g_0, t) = I_{\text{СТ}} \exp\{-\exp(-x)\}, \quad x = \frac{t - t_и(g_0)}{\tau}. \tag{4}$$

Начальный размер зародыша g_0 может быть выбран в интервале $\Delta \ll g_0 - g_* \ll g_*$. Поток $j(g_0, t)$ сносится дрейфовым образом в область больших размеров g, где аналитический вид его зависимости от времени сохраняется с учетом запаздывания

$$t_и(g) = t_и(g_0) + t'(g, g_0), \quad t'(g, |g_0) = \int_{g_0}^{g} \frac{dg}{\dot g}, \tag{5}$$

т. е. поток $j(g_0, t)$ определяет скорость нуклеации $I(t)$.

Для вычисления инкубационного времени $t_и(g)$ воспользуемся результатом [19]

$$t_и(g_0) = \tau\left\{\ln\frac{2g_*(g_0-g_*)}{\Delta^2} - C\right\}, \quad C = \int_0^{g_*} dg\left(\frac{1}{\tau\dot g} - \frac{1}{g-g_*}\right). \tag{6}$$

Переходя в (5), (6) к пределу $g_0=g_*$, находим

$$t_и(g) = \tau\left(\ln\frac{2g_*^2}{\Delta^2} - 2C\right) + \int_0^{g} \frac{dg}{\dot g}, \tag{7}$$

где интеграл определяется в смысле главного значения. Как и следовало ожидать, окончательные результаты не содержат «начальный размер» зародыша, в выборе которого имеется произвол. Последнее выражение можно представить в более наглядном виде, введя наряду с временем роста t' положительное время распада зародыша с $g < g_*$

$$t''(g) = \int_0^{g} \frac{dg}{-\dot g}. \tag{8}$$

С учетом асимптотической малости отношения Δ/g_* имеем из (6), (7)

$$t_{\text{и}}(g)=t'\left(g,\ g_*+\frac{\Delta}{\sqrt{2}}\right)+t''\left(g_*-\frac{\Delta}{\sqrt{2}}\right). \qquad (9)$$

При конкретных вычислениях (см. ниже) формула (9) удобнее, чем (7), в тех случаях, когда интеграл $\int dg/\dot{g}$ выражается через элементарные функции.

Для того чтобы явно определить $t_{\text{и}}(g)$, необходимо конкретизировать выражение для макроскопической скорости роста. Во многих физических ситуациях скорость изменения радиуса зародыша R описывается уравнением вида

$$\dot{R}=\frac{R_*}{\tau}\left(\frac{R_*}{R}\right)^{\vartheta}\left(1-\frac{R_*}{R}\right), \qquad (10)$$

где показатель ϑ определяется характером подвода вещества к зародышу [22].[1]

Более общее выражение возникает при учете дискретности числа молекул в зародыше (но при сохранении макроскопического выражения для работы его образования). В этом случае множитель $1-R_*/R$ в (10) заменяется на $a^{-1}\{1-\exp(-a(1-R_*/R))\}$, где $a=\delta\mu/kT$, $\delta\mu$ — разность химических потенциалов метастабильной и устойчивой фаз. Дискретность уменьшает время распада t'' и увеличивает время роста t', и можно ожидать, что для не слишком больших R относительная роль дискретности мала даже в тех случаях, когда параметр a порядка единицы, что косвенно подтверждается результатами [19], а также численным экспериментом (см. ниже).

Для определения инкубационного времени $t_{\text{и}}(R)$ рассмотрим несколько наиболее часто встречающихся целых значений ϑ в законе роста (10); общие результаты приведены в Приложении.

Случай $\vartheta=1$ возникает при диффузионном подводе вещества к зародышу. Из (9) имеем

$$\frac{1}{\tau}t_{\text{и}}(R)=\frac{1}{2}\left(\frac{R}{R_*}-1\right)^2+2\left(\frac{R}{R_*}-1\right)-\frac{3}{2}+\ln\left(\frac{R}{R_*}-1\right)+\ln\frac{6W_*}{kT}. \qquad (11)$$

При $\vartheta=0$, что соответствует свободномолекулярному («баллистическому») подводу вещества,

$$\frac{1}{\tau}t_{\text{и}}(R)=\frac{R}{R_*}-2+\ln\left(\frac{R}{R_*}-1\right)+\ln\frac{6W_*}{kT}. \qquad (12)$$

Ситуация $\vartheta=-1$ может возникнуть, если увеличение размера зародыша не лимитируется подводом вещества к нему, как это имеет место при кавитации [24]. В этом случае

$$\frac{1}{\tau}t_{\text{и}}(R)=\ln\left(\frac{R}{R_*}-1\right)+\ln\frac{6W_*}{kT}. \qquad (13)$$

Отметим, что в типичных ситуациях $6W_*/kT\geqslant 10^2$, и постоянная $\ln 6W_*/kT$ в (11)—(13), имеющая асимптотическую природу, действительно является большой. При этом в выражениях для $\tau^{-1}t_{\text{и}}(R)$ с достаточной точностью можно удерживать, помимо $\ln 6W_*/kT$, лишь неограниченно возрастающие при $R\to\infty$ слагаемые, что позволяет приближенно найти инкубационное время в тех случаях, когда соответствующие интегралы не могут быть явно вычислены (см. Приложение).

Экспериментально наблюдаемой величиной обычно является не сама скорость зарождения I, а полное число зародышей $n(t)=\int\limits_{-\infty}^{t} I(t')\,dt'$. Интегрируя (4), имеем

$$n(t)=\tau I_{\text{СТ}}E_1(e^{-x}), \qquad (14)$$

---

[1] Такие же соотношения возникают и в тех ситуациях, когда зародыш может быть описан непрерывно изменяющимся скалярным параметром порядка [23].

где $E_1(z)$ — интегральная показательная функция [25]. На больших временах (14) имеет асимптотику

$$n(t) \simeq I_{\text{СТ}}(t - t_{\text{инд}}), \quad t_{\text{инд}} = t = t_{\text{н}} + \gamma\tau \tag{15}$$

($\gamma=0.577$ . . . — постоянная Эйлера), что позволяет связать инкубационное время $t_{\text{н}}$ с устанавливаемым из эксперимента «индукционным» временем $t_{\text{инд}}$.

Для иллюстрации точности полученных аналитических зависимостей было проведено численное решение уравнения (1) в области размеров $6 \leqslant g \leqslant 96$ для двух значений величины барьера $W_*/kT=20$ ($g_*=22.2$) и $W_*/kT=30$ ($g_*=45.9$). Для кристаллитов в стеклах практически отсутствуют данные о зависимости $\dot{R}(R)$ (хотя отмеченное в экспериментах слабое влияние размера на скорость роста при $R \gg R_*$ позволяет предположить, что эта зависимость близка к (10) с $\vartheta=0$). В связи с этим значения физических параметров выбирались соответствующими переохлажденному газу, где закон роста зародыша имеет вид (10), модифицированный с учетом дискретности при $\vartheta=0$ (схема численного эксперимента аналогична описанной в [26]). Конкретный вид зависимости $\dot{R}(R)$ при заданном $D(g_*)$ может сказаться лишь на величине индукционного времени $t_{\text{инд}}$, которое, следовательно, удобнее рассматривать как экспериментально измеряемое. Использование в данном случае формулы (12) давало правильный результат для $t_{\text{инд}}$ в пределах точности 10 %, несмотря на то, что «параметр дискретности» $a=\delta\mu/kT$ не был малым, т. е. составлял 1.8 при $W_*/kT=20$ и 1.3 при $W_*/kT=30$.

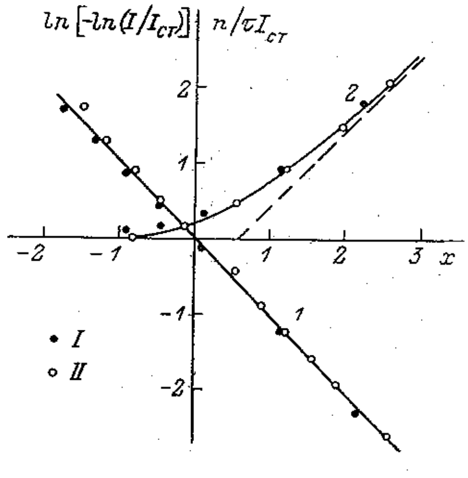

Рис. 1.

1, 2 — сравнение зависимостей (4) и (14) с численным решением уравнения (1): $x=t-t_{\text{инд}}/\tau+\gamma$. W^*/kT: I — 20, II — 30.

Результаты расчетов представлены на рис. 1 (I, II). Там же сплошными линиями показаны теоретические зависимости — прямая 1 соответствует двукратному логарифмированию (4), а кривая 2 представляет собой функцию $E_1 \times (\exp(-x))$ в соответствии с (14). Видно, что численные и аналитические результаты практически совпадают всюду, за исключением небольшого начального этапа, где асимптотические методы неприменимы из-за больших градиентов функции распределения и зависимость скорости нуклеации от времени, по-видимому, ближе к (3′).

2. Сравнение с экспериментальными данными

В соответствии с результатами предыдущего раздела укажем возможную схему сопоставления теории с экспериментальными данными о зависимости $n(t)$.

1) Выделяя линейную часть $n(t)$, определяем, согласно (15), $I_{\text{СТ}}$ и $t_{\text{инд}}$.

2) Находим $n(t_{\text{инд}})$ и определяем, согласно (14),

$$\tau = n(t_{\text{инд}})\{I_{\text{СТ}}E_1(e^{-\gamma})\}^{-1} \simeq 2n(t_{\text{инд}})\,I_{\text{СТ}}^{-1}. \tag{16}$$

3) В соответствии с (14) строим $n_{\text{теор}}(t)$.

В одной из первых работ по нестационарной нуклеации в стекле [6] из зависимости $n(t)$ была также определена зависимость $I(t)$. Вычисляя величину τ по описанной выше схеме, строим зависимость $I(t)$ в соответствии с (4) (рис. 2). Учитывая мелкий масштаб графиков в [6], что приводит к не слишком большой точности определения τ, совпадение теоретических и экспериментальных результатов можно считать удовлетворительным. Не зависящим от выбора τ является условие

$$I(t_{\text{инд}}) = I_{\text{СТ}} \exp(-\exp(-\gamma)) \simeq 0.57 I_{\text{СТ}},$$

которое также выполняется с удовлетворительной точностью.

Результаты сравнения теории с экспериментальными данными [7] представлены на рис. 3, где время для различных групп экспериментов приведено

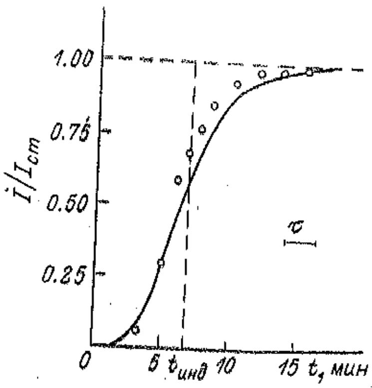

Рис. 2.

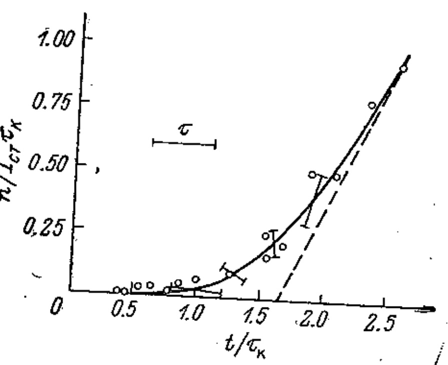

Рис. 3.

к одному масштабу с помощью множителя, совпадающего, по мнению авторов, с τ_K. Показан также возможный разброс теоретических результатов, связанный с ограниченной точностью определения $n(t_{\text{инд}})$; при этом предполагалось, что асимптотическая зависимость $n(t)$, а следовательно, $I_{\text{СТ}}$ и $t_{\text{инд}}$ определены точно. Наблюдается удовлетворительное согласие теории и эксперимента всюду, за исключением небольшого начального этапа, где экспериментальные точки расположены несколько выше.

Использованное в [7] приближенное решение Кащиева [15], которое можно представить в виде $I(t) = I_{\text{СТ}} \vartheta_4(0, \exp(-t/\tau_K))$ (ϑ_4 — эллиптическая тэта-функция [25]), обладает существенным недостатком, связанным с отсутствием дополнительного временно́го параметра, помимо времени релаксации τ_K. Последнее при этом оказывается жестко связанным с индукционным временем $t_{\text{инд}} = (\pi^2/6)\tau_K$, которое зависит от условий эксперимента (минимального наблюдаемого размера). Также отметим, что в соответствии с [15]

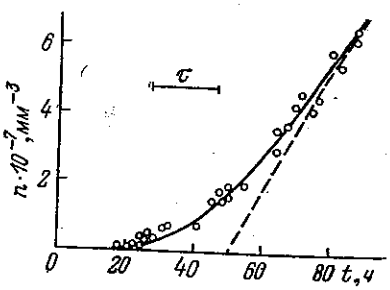

Рис. 4.

$$n(t_{\text{инд}}) = 2 I_{\text{СТ}} \tau_K \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m^2} e^{-\frac{\pi^2}{6} m^2} \simeq 0.39 I_{\text{СТ}} \tau_K,$$

что, согласно (16), более чем на 50 % завышает значение времени релаксации τ, вычисляемого по экспериментальным значениям $n(t_{\text{инд}})$ и $I_{\text{СТ}}$.

Наиболее подробно установление стационарного режима нуклеации в стеклах различного состава изучено в ряде работ авторами [8]; указанная работа выбрана в связи с тем, что представленный в ней линейный участок зависимости $n(t)$ содержит наибольшее число точек. Как следует из графика функции $E_1(e^{-x})$ на рис. 1, для достаточно надежного определения асимптоты $n(t)$ необходимо использование точек с $t - t_{\text{инд}} > 2\tau$ (или, согласно (16), с $t - t_{\text{инд}} > 4n(t_{\text{инд}}) I_{\text{СТ}}^{-1}$). Результаты сравнения показаны на рис. 4. Всюду, за исключением небольшого начального этапа, наблюдается удовлетворительное совпадение.

Превышение экспериментальных результатов [7, 8] над теоретическими на начальном этапе связано, по-видимому, либо с наличием зародышей конечного размера в исходном состоянии, что изучалось в [27], либо с наличием дополнительных релаксационных процессов, приводящих к зависимости от времени величины барьера W_*/kT. Последнее теоретически рассматривалось в [19], однако сравнение представляется преждевременным ввиду большой относительной погрешности при измерениях в области предельно малой скорости зарождения. Среди других возможных причин упомянутого расхождения, помимо гетерогенности, укажем многопараметричность процесса нуклации. В этом случае, согласно [24], на малых временах может преобладать образование зародышей по энергетически менее выгодным траекториям, имеющим, однако, меньшие времена установления.

Выводы

1. Получены соотношения, определяющие величину индукционного времени процесса нуклеации по макроскопическим уравнениям роста зародыша.

2. Найдены аналитические зависимости от времени скорости нуклеации и числа образовавшихся зародышей. Эти зависимости являются практически точными в рамках применимости исходного кинетического уравнения.

3. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с известными экспериментальными данными (за исключением относительно небольшого начального этапа нуклеации), что может быть использовано для определения времени релаксации и величины коэффициента диффузии $D(g)$.

Автор выражает глубокую благодарность И. М. Фишману, замечания которого стимулировали выполнение настоящей работы.

Приложение

Инкубационное время при произвольном законе роста зародыша

Рассмотрим в начале случай произвольного ϑ в законе роста (10). Воспользуемся формулой (7), которую перепишем в виде

$$\frac{1}{\tau} t_{\text{и}}(R) = \ln \frac{2R_*^2}{\Delta_R^2} - 2C_R + \frac{1}{\tau}\int_0^R \frac{dR}{\dot{R}}, \quad \Delta_R = \Delta \left.\frac{dR}{dg}\right|_*, \quad C_R = C + \ln 3. \quad (\text{П. 1})$$

Имеем

$$\frac{1}{\tau}\int_0^R \frac{dR}{\dot{R}} = \int_0^{\frac{R}{R_*}} du \left(\frac{u^{\{\vartheta\}-1}}{u-1} + \sum_{m=0}^{[\vartheta]+1} u^{\vartheta-m} \right), \quad (\text{П. 2})$$

где $\{\vartheta\}$ — дробная, а $[\vartheta]$ — целая части ϑ.

Переходя в сходящейся части интеграла (П, 2) к бесконечному пределу, находим [28]

$$\frac{1}{\tau}\int_0^R \frac{dR}{\dot{R}} \xrightarrow[R\to\infty]{} -\pi \operatorname{ctg} \pi \{\vartheta\} + \sum_{m=0}^{[\vartheta]+1} (\{\vartheta\}+m)^{-1} (R/R_*)^{\{\vartheta\}+m}. \quad (\text{П. 3})$$

Для C_R из (6) и (10) получим [28]

$$C_R = \psi(2+\vartheta) - \psi(1),$$

где $\psi(z)$ — дигамма-функция, или с использованием известных соотношений для $\psi(z)$ [25]

$$C_R = \psi(1-\{\vartheta\}) - \psi(1) - \pi \operatorname{ctg} \pi \{\vartheta\} + \sum_{m=0}^{[\vartheta]+1} \frac{1}{\{\vartheta\}+m}. \quad (\text{П. 4})$$

Из (П. 1), (П. 3), (П. 4)

$$\frac{1}{\tau} t_{\text{и}}(R) \underset{R\gg R_*}{\simeq} \ln \frac{6W_*}{kT} + 2(\psi(1) - \psi(1-\{\vartheta\})) +$$

$$+ \pi \operatorname{ctg} \pi \{\vartheta\} - \frac{1}{\{\vartheta\}} + \frac{\left(\frac{R}{R_*}\right)^{\{\vartheta\}} - 1}{\{\vartheta\}} + \sum_{m=1}^{[\vartheta]+1} \frac{\left(\frac{R}{R_*}\right)^{\{\vartheta\}-m} - 2}{\{\vartheta\}+m}. \quad (\text{П. 5})$$

В случае целых ϑ из последнего выражения имеем

$$\frac{1}{\tau} t_{н}(R) \underset{R\gg R_*}{\simeq} \ln\frac{6W_*}{kT} + \ln\frac{R}{R_*} + \sum_{m=1}^{\vartheta+1} \frac{\left(\frac{R}{R_*}\right)^m - 2}{m}, \qquad (\text{П. } 6)$$

что соответствует (11)—(13).

При учете дискретности числа молекул в зародыше закон роста (10) переходит в

$$R = \frac{R_*}{\tau} a^{-1}\left(1 - \exp\left[-a\left(1 - \frac{R_*}{R}\right)\right]\right) \ (\vartheta=0). \qquad (\text{П. } 7)$$

Разлагая экспоненту при $R \gg R_*$ и сохраняя лишь слагаемые, дающие расходящийся вклад в интеграл, находим

$$\frac{1}{\tau} t_{н}(R) \underset{R\gg R_*}{\simeq} \ln\frac{6W_*}{kT} + \frac{ae^a}{e^a-1}\frac{R}{R_*} + e^a\left(\frac{a}{e^a-1}\right)^2 \ln\frac{R}{R_*}. \qquad (\text{П. } 8)$$

Обобщение на случай произвольных ϑ очевидно.

В отличие от соотношений (П. 5), (П. 6), имеющих точность $0(R_*/R)$, точность (П. 8) порядка $0(1)$ (считаем $a\sim1$); из постоянных величин сохранено лишь асимптотически большое слагаемое $\ln 6W_*/kT$.

Соотношение типа (П. 8) имеет смысл использовать лишь при достаточно хорошем выполнении условия $R \gg R_*$, например, если R порядка размеров зародышей, существенно истощающих исходную фазу (при этом $t_н$ порядка «времени жизни» метастабильного состояния). Учет дискретности достигается путем слишком большого огрубления результатов по R_*/R. В тех случаях, когда эта величина не слишком мала (как это имело место для рассмотренных экспериментов), целесообразно применять соотношения типа (11)—(13) или (П. 5).

Литература

[1] *Зельдович Я. Б.* ЖЭТФ, 1942, т. 12, № 11—12, с. 525—534.
[2] *Rabin Y., Gitterman M.* Phys. Rev. A: Gen. Phys., 1984, v. 29, N 3, p. 1436—1505.
[3] *Фишман И. М.* ЖЭТФ, 1985, т. 88, № 3, с. 532—540.
[4] *Скрипов В. П., Коверда В. П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
[5] *Kelton K., Greer A., Thompson C.* J. Chem. Phys., 1983, v. 79, N 12, p. 6261—6276.
[6] *Burnet D., Douglas R.* Phys. Chem. Glasses, 1971, v. 12, N 5, p. 117—124.
[7] *James R.* Phys. Chem. Glasses, 1974, v. 15, N 4, p. 95—105.
[8] *Фокин В. М., Калинина А. М., Филипович В. Н.* Физика и химия стекла, 1980, т. 6, № 2, с. 148—152.
[9] *Volterra V., Cooper A.* J. Non-Cryst. Solids, 1985, v. 74, N 1, p. 85—95.
[10] *Kelton K., Greer A.* J. Non-Cryst. Solids, 1986, v. 79, N 3, p. 295—298.
[11] *Abraham F. F.* Homogeneous nucleation theory. N. Y.: Academic Press, 1974. 263 p.
[12] *Лушников А. А., Сутугин А. Г.* Успехи химии, 1976, т. 45, № 3, с. 385—415.
[13] *Binder K., Stauffer D.* Adv. Phys., 1976, v. 25, N 4, p. 343—396.
[14] *Куни Ф. М., Гринин А. П.* Коллоидн. журн., 1984, т. 46, № 1, с. 23—28.
[15] *Kashchiev D.* Surf. Sci., 1969, v. 14, N 1, p. 209—220.
[16] *Kantrowitz A.* J. Chem. Phys., 1951, v. 19, N 9, p. 1097—1100.
[17] *Chakraverty B.* Surf. Sci., 1966, v. 4, N 3, p. 205—221.
[18] *Гардинер К. В.* Стохастические методы в естественных науках. М.: Мир, 1986. 528 с.
[19] *Шнейдман В. А.* ЖТФ, 1987, т. 57, № 1, с. 131—140.
[20] *Feder J., Russel R., Lothe J., Pound G.* Adv. Phys., 1966, v. 15, N 57, p. 111—173.
[21] *Wakeshima H.* J. Chem. Phys., 1954, v. 22, N 9, p. 1614—1615.
[22] *Слезов В. В., Сагалович В. В.* Препринт ХФТИ АН УССР, № 82—41. Харьков, 1982.
[23] *Паташинский А. З., Шумило Б. И.* ЖЭТФ, 1979, т. 77, № 10, с. 1417—1431.
[24] *Шнейдман В. А.* ЖЭТФ, 1986, т. 91, № 8, с. 520—530.
[25] Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовица, И. Стиган. М.: Наука, 1979. 830 с.
[26] *Шнейдман В. А., Шубенко А. Л.* Изв. АН СССР. МЖГ, 1986, № 2, с. 169—171.
[27] *Kashchiev D.* Surf. Sci., 1969, v. 18, N 2, p. 389—397.
[28] *Прудников А. П., Брычков Ю. А., Маричев О. И.* Интегралы и ряды. М.: Наука, 1981.

Институт проблем машиностроения
АН УССР
Харьков

Поступило в Редакцию
18 сентября 1987 г.