ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
СО АН СССР

А.З.Паташинский, Б.И.Шумило

# ТЕОРИЯ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ПЕРВОГО РОДА

ПРЕПРИНТ ИЯФ 79 - 101

Новосибирск

THE THEORY OF NUCLEATION

NEAR THE FIRST ORDER PHASE TRABSITION LINE

A.Z.Patashinskii, B.I.Shumilo

Institute of Nuclear Physics,

630090, Novosibirsk, USSR

A b s t r a c t

The dynamic theory of the nucleation process based on equations of motion (4) of hydrodynamic modes is developed. The system is described by a number of conserving and unconserving modes. Equations (4) are reduced to the equation (18) for the phase transition field (7). The nucleus dynamics is described by the solution (30). The dynamics of small nuclei is determined by unconserving modes, while those of big nuclei - by conserving modes. The statistics of the critical nucleus creation is found (37). The life time of the metastable state is calculated for the liquid - vapor system (51) and for the binary mixture (58). The fluctuation corrections can be taken into account with the help of the method developed in the Appendix. The way of checking the theory up by the experiment is discussed.

# I. ВВЕДЕНИЕ

При достаточно быстром пересечении линии фазовых переходов первого рода термодинамическая система может быть переведена в метастабильное состояние. Распределение вероятностей $W_m$ микросостояний в однородной метастабильной фазе совпадает с гиббсовским на множестве конфигураций, не содержащих закритических зародышей стабильной фазы. Отличие распределения $W_m$ от распределения Гиббса заключается в неравновесном при данных внешних условиях распределении крупномасштабных степеней свободы $\lambda \gtrsim R_c$ (где $R_c$ – размер критического зародыша) [I] . Распределение $W_m$ нестационарно; его релаксация связана с появлением и ростом в системе зародышей стабильной фазы размеров $r > R_c$ . При статистическом описании релаксации метастабильного состояния (теория Зельдовича – Фольмера [2-6] ) постулируется выражение для потока зародышей $J$ вдоль фазовой оси размеров в область больших $r$ :

$$J = F(r)\, W_m + D(r)\, \frac{dW_m}{dr} \qquad (I)$$

Величины $F(r)$ и $D(r)$ – некоторые функции размера $r$ . Их отношение для малых $r$ определено равновесной термодинамикой системы:

$$\frac{F(r)}{D(r)} = \frac{1}{T}\, \frac{d}{dr}\, U_{min}(r) \qquad (2)$$

где $U_{min}(r)$ – минимальная работа образования зародыша размера $r$ . Частота зародышеобразования

$$J = J_0 \exp\left\{-\frac{U_{min}(R_c)}{T}\right\} \qquad (3)$$

с точностью до предэкспоненциального множителя $J_0$ не зависит от динамики системы и определяется в рамках статистической теории ЗФ . Для вычисления величины $J_0$ необходимо найти динамику зародыша в фазовом пространстве размеров. В работе [I] эта динамика была исследована вблизи критической точки для простейшего случая релаксации скалярного поля $\varphi(\vec{x},t)$ параметра порядка системы. Оказалось, что величины $F(\tau)$, $D(\tau)$, выражаются через параметры уравнения релаксации поля $\varphi(\vec{x},t)$ и отличаются в случаях сохраняющегося и несохраняющегося параметра порядка. Цель настоящей работы – рассмотреть более сложные случаи, соответствующие реальным термодинамическим системам, когда имеется набор релаксирующих полей.

Будем рассматривать состояния системы вблизи критической точки фазовых переходов первого рода, где радиус корреляции $r_c$ флуктуаций велик по сравнению с характерным межатомным размером $a$. В этом случае обе фазы системы можно описать в гидродинамическом приближении набором гидродинамических мод (полей) $\varphi_i(\vec{x})$ $(i = 1,2,\dots n)$. Такими полями являются поля плотности вещества, концетрации компонентов, энтропии и т.п. Термодинамическая энергия системы $H$ (эффективный гамильтониан) является функционалом полей $\varphi_i(\vec{x})$. В области фазового перехода первого рода эффективный гамильтониан $H\{\varphi_i\}$ имеет два минимума, соответствующих двум различным однородным фазовым состояниям системы $\varphi_i^{(1)}$ и $\varphi_i^{(2)}$. Расстояние между точками минимумов гамильтониана определяется с точностью до флуктуационных поправок скачками величин $\varphi_i$ при фазовом переходе $\Delta\varphi_i = \varphi_i^{(2)} - \varphi_i^{(1)}$. Вблизи критической точки эти скачки малы и обращаются в нуль в самой критической точке. Близость точек минимума гамильтониана системы позволяет описывать состояния в обеих фазах, разложив функционал $H\{\varphi_i\}$ в ряд по малым отклонениям $\tilde{\varphi}_i(\vec{x},t) = \varphi_i(x,t) - \varphi_i^{(0)}$ от значений $\varphi_i^{(0)} = \frac{1}{2}(\varphi_i^{(1)} + \varphi_i^{(2)})$. Динамика слабонеоднородных конфигураций полей $\tilde{\varphi}_i(\vec{x},t)$ описывается системой уравнений [7]:

$$\frac{\partial\tilde{\varphi}_i}{\partial t} = -\sum_{j=1}^{n}\hat{\Gamma}_{ij}\left(\frac{\delta H}{\delta\tilde{\varphi}_j} - f_j(\vec{x},t)\right) \qquad (4)$$

Величины $f_j(x,t)$ есть сторонние случайные силы, иммитирующие взаимодействие полей $\tilde{\varphi}_i(\vec{x},t)$ с мелкомасштабными степенями свободы в состоянии теплового равновесия. Элементы матрицы кинетических коэффициентов $\hat{\Gamma}_{ij}$ –линейные операторы. Их вид определяется свойствами сохранения соответствующих параметров $\tilde{\varphi}_i$.



В рассматриваемом случае крупномасштабных движений $(\lambda \gtrsim r_c \gg a)$ вид операторов $\hat{\Gamma}_{ij}$ легко установить, разложив их фурье – образы в ряд по волновому вектору $\vec{K}$. В случае однородной и изотронной системы:

$$\hat{\Gamma}_{ij}(\vec{K}) = \Gamma_{ijH} + \Gamma_{ijc}K^2 + \dots \qquad (5)$$

или в координатном пространстве

$$\hat{\Gamma}_{ij}(\vec{x}) = \Gamma_{ijH} - \Gamma_{ijc}\Delta \qquad (6)$$

Второй член в разложении (5) для крупномасштабных $(\vec{K}\to 0)$ движений мал по сравнению с первым, если только $\Gamma_{ijH} \neq 0$. В случае $\Gamma_{ijH} = 0$ $(j = 1,2\dots n)$ соответствующий параметр сохраняется. Членами более высокого порядка в разложении (5) вблизи критической точки можно пренебречь.

## 2. ДИНАМИКА И СТАТИСТИКА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Рассмотрим систему уравнений релаксации (4), не учитывая пока влияние тепловых флуктуаций. Система (4), очевидно, имеет стационарные решения $\{\varphi_i^{(1),(2)}\}$, соответствующие двум однородным фазовым состояниям. Имеются также квазистационарные решения, для которых поля $\varphi_i(\vec{x},t)$ почти всюду близки к значениям $\varphi_i^{(1,2)}$ за исключением граничных областей с толщиной $\delta \sim r_c$. Эти решения описывают динамику зародышей одной фазы в другой. Для отыскания квазистатических решений удобно ввести линейные комбинации полей $\tilde{\varphi}_i(x,t)$:

$$\psi_i(\vec{x},t) = \sum_{j=1}^{n} U_{ij}\frac{\tilde{\varphi}_j(\vec{x},t)}{\varphi_j^{(0)}} \qquad (i = 1,2\dots n) \qquad (7)$$

Матрица преобразования $U_{ij}$ выбрана так, чтобы точки минимумов гамильтониана $H\{\psi_i\}$ лежали на оси $\psi_1$. Поле $\psi_1(\vec{x},t)$ в этом случае является полем параметра перехода системы и испытывает при фазовом переходе скачок $\Delta\psi_1 = \psi_1^{(2)} - \psi_1^{(1)}$. Поля $\psi_i(\vec{x},t)$ $(i \geq 2)$ скачка при фазовом переходе не испытывают. Заметим, что преобразование $U_{ij}$ определено наложенным выше требованием с точностью до произвольного преобразования полей $\psi_i\,(i\geq 2)$. Эффективный гамильтониан системы $H\{\psi_i\}$ возьмем вблизи критической точки в форме, соответствующей гамильтониану Ландау [7] :

$$H\{\psi_i\} = \frac{1}{2}\int\Big\{ c(\nabla\psi_1)^2 + a\psi_1^2 + \frac{b}{2}\psi_1^4 - 2h\psi_1 + \quad (8)$$

$$+ \sum_{i=2}^{n}\big[\beta_i(\nabla\psi_i)^2 + \alpha_i\psi_i^2 + \gamma_i\psi_i(\psi_1^2-\psi_s^2)\big]\Big\}\, d\vec{x}$$

Коэффициенты разложения (8) являются функциями внешних параметров и могут быть выражены через измеримые характеристики системы. В рассматриваемой области величина $a$ мала и отрицательна ( $a < a^* < 0$ , где $a^*$ значение в критической точке), поэтому в разложении (8) удержаны члены до четвертой степени по полю параметра порядка. Величины $b, c, \alpha_i, \beta_i$ положительны, причем $\alpha_i \gg |a|$ , что позволяет ограничиться квадратичными по параметрам $\psi_i$ членами. Квадратичная по параметрам $\psi_i$ форма приведена к диагональному виду, благодаря свободе в определении преобразования $U_{ij}$ . Будем считать, что выполнено условие:

$$b > b_t = \sum_i \frac{\gamma_i^2}{2\alpha_i}$$

Случай $b \leq b_t$ соответствует трикритической точке [8] и будет рассмотрен в отдельной работе. Система уравнений релаксации, записанная для полей $\psi_i(\vec{x}, t)$ без учета сторонних сил, имеет вид:

$$\frac{\partial\psi_i}{\partial t} = -\sum_{j=1}^{n}\hat{\lambda}_{ij}\frac{\delta H}{\delta\psi_j}\,; \quad \hat{\lambda}_{ij} = \sum_{l,m=1}^{n} U_{il}\frac{\Gamma_{lm}}{\psi_l^{(0)}\psi_m^{0}}U_{jm} \quad (9)$$

Систему (9) с гамильтонианом (8) исследуем аналогично тому, как это было сделано в случае релаксации одного поля параметра порядка [1] . Стационарные однородные решения (9) удовлетворяют системе уравнений:



$$\frac{\delta H}{\delta\psi_i} = 0 \qquad (i = 1, 2 \dots n) \qquad (10)$$

Решения (9), описывающие два однородных фазовых состояния системы, есть:

$$\psi_i^{(1,2)} = \frac{\gamma_i}{2\alpha_i}\Big[\psi_s^2 - \big(\psi_1^{(1,2)}\big)^2\Big]; \quad \psi_s = \Big(\frac{|a|}{b}\Big)^{1/2} \qquad (11)$$

где $\psi_1^{(1,2)}$ соответствующие минимумам гамильтониана корни уравнения

$$\tilde{b}\,\psi_1(\psi_1^2 - \psi_s^2) = h\;; \qquad \tilde{b} = b - b_t \qquad (12)$$

Заметим, что оба решения $\psi_i^{(1,2)}$ устойчивы в малом, лишь если $|h| < h_c = \frac{2}{3\sqrt{3}}\tilde{b}\psi_s^3$ . При $|h| \geq h_c$ метастабильная фаза становится неустойчивой. Мы будем рассматривать слабо метастабильные состояния, для которых $|h| \ll h_c$ . При этом $\psi_1^{(1,2)} \simeq \pm\psi_s$ . Неоднородные конфигурации поля $\psi_1(\vec{x})$ , для которых в некоторой области $\psi_1(\vec{x}) \simeq -\psi_s$ , а вне её $\psi_1(\vec{x}) \simeq \psi_s$ , описывают состояния с зародышем одной фазы в другой. Такие конфигурации релаксируют квазистатически, если размер зародыша $r_0$ велик по сравнению с корреляционным радиусом $r_c$ . Будем искать в младшем приближении по $r_c/r_0$ неоднородные статистические решения системы (9). Пренебрегая в уравнениях (10) членами порядка $r_c/r_0$ и членами порядка $h/h_c$ получим систему:

$$c\frac{d^2\psi_1}{dr^2} + b\psi_1(\psi_s^2 - \psi_1^2) - \sum\gamma_i\psi_i\psi_1 = 0 \qquad (13)$$

$$\beta_i\frac{d^2\psi_i}{dr^2} - \alpha_i\psi_i - \frac{\gamma_i}{2}(\psi_1^2 - \psi_s^2) = 0$$

записанную в сферических координатах. Решение системы (13), описывающее сферический зародыш радиуса $r_0$ , с точностью до малых членов порядка $\frac{|a|}{\alpha_i} \ll 1$ есть:

$$\psi_1 = \pm\, th\left(\frac{r - r_0}{2 r_c}\right) ; \quad r_0 \gg r_c = \left(\frac{c}{2\tilde{b}\psi_s^2}\right)^{1/2}$$
$$\psi_i = \frac{\gamma_i}{2\alpha_i}\left(\psi_s^2 - \psi_1^2\right) \qquad i \geq 2 \tag{I4}$$

Учет отброшенных в уравнениях (I3) членов приведет к зависимости $r_0$ от времени (причем $\dot{r} \sim \frac{r_c}{r_0}$ ), а также к малым поправкам к решению (I4). Как нетрудно видеть, величины $\frac{\partial\psi_i}{\partial t}\,(i \geq 2)$ окажутся при этом малыми более высокого порядка по сравнению с величиной $\frac{\partial\psi_1}{\partial t}$. При отыскании квазистатических решений можно пренебречь величинами $\frac{\partial\psi_i}{\partial t}(i \geq 2)$ и свести систему (9) к одному уравнению для поля параметра перехода $\psi_1(\vec{x}, t)$ :

$$\|\hat{\lambda}\|_{11}\,\frac{\partial\psi_1}{\partial t} = -\|\hat{\lambda}\|\,\frac{\delta H}{\delta\psi_1} \tag{I5}$$

Здесь $\|\hat{\lambda}\|$ – определитель матрицы кинетических коэффициентов $\hat{\lambda}_{ij}$ ; $\|\hat{\lambda}\|_{11}$ – определитель минора матрицы $\hat{\lambda}_{ij}$ , получаемого вычеркиванием первой строки и первого столбца. Для термодинамических систем, описываемых набором $n$ несохраняющихся или $n$ сохраняющихся гидрадинамических мод, уравнение (I5) сводится, соответственно, к виду

$$\frac{\partial\psi_1}{\partial t} = -\frac{\|\lambda_H\|}{\|\lambda_H\|_{11}}\,\frac{\delta H}{\delta\psi_1} \tag{I6}$$

или к виду

$$\frac{\partial\psi_1}{\partial t} = \frac{\|\lambda_c\|}{\|\lambda_c\|_{11}}\,\Delta\,\frac{\delta H}{\delta\psi_1} \tag{I7}$$

подробно исследовавшимися в работе [ I ] . В общем случае, когда имеются как сохраняющиеся так и несохраняющиеся моды, получим:

$$(\mu_1 - \mu_2\Delta)\,\frac{\partial\psi_1}{\partial t} = \Delta\,\frac{\delta H}{\delta\psi_1} \tag{I8}$$

Будем искать квазистатические решения уравнения (I8), описывающие динамику зародышей. Напомним, что мы рассматриваем зародыши, размеры которого много больше корреляционного радиуса $r_c$ . Форма таких зародышей близка к сферической, поэтому в



разложении радиуса зародыша $r_0(\theta,\varphi,t)$ по сферическим функциям

$$r_0(\theta,\varphi,t) = \sum_{l,m} r_0^{lm}(t)\, Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{I9}$$

величины $r_0^{l}\,(l \geq 1)$ можно считать малыми по сравнению со средними по углам радиусом $r_0^{\circ}$ . Для рассматриваемых нами слабометастабильных состояний $|h| \ll \tilde{b}\psi_s^3$, поэтому решение (I8) достаточно найти с точностью до линейных по полю $h$ членов. Удобно ввести безразмерные параметры порядка $\psi = \psi_1/\psi_s$ и переменные

$$\xi = \left(\frac{\tilde{b}\psi_s^2}{2c}\right)^{1/2} r \;; \quad \tau = \frac{1}{\mu_1 c}\left(\frac{\tilde{b}\psi_s^2}{2}\right)^2 t \tag{20}$$

и переписать (I8) в интегро-дифференциальной форме:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2} + \frac{2}{\xi}\frac{\partial\psi}{\partial\xi} - \frac{\hat{l}^2\psi}{\xi^2} + 2(\psi - \psi^3) + h - 3\lambda_0\frac{\partial\psi}{\partial\tau} = \frac{1}{4\pi}\int\frac{\partial\psi(\vec{\xi}',\tau)}{\partial\tau}\,\frac{d\vec{\xi}'}{|\vec{\xi} - \vec{\xi}'|} \tag{2I}$$

где

$$\hat{l}^2 = -\left[\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right]$$

оператор квадрата момента. Безразмерный параметр $\lambda_0 = \frac{\mu_2}{3\mu_1}\frac{\tilde{b}\psi_s^2}{2c}$. Учитывая результат (I4) решение (2I) будем искать в виде

$$\psi = th\left[\xi - \xi_0(\theta,\varphi,\tau)\right] + \frac{h}{4} + u(\vec{\xi},\tau) \tag{22}$$

предполагая, что $|u(\vec{\xi},\tau)| \ll 1$. При подстановке решения (22) в (2I) будем удерживать лишь линейные по $u(\xi,\tau)$ и $h$ члены. Заметим, что в малые члены уравнения (2I) (таковыми являются члены, содержащие множителем $1/\xi$ или дифференцирование по времени) достаточно подставить решение $\psi(\vec{\xi},\tau)$ в нулевом приближении. После подставноки и интегрирования получим:

$$\Big[ \frac{2}{\xi} + \frac{3h}{2} + \frac{l^2 \xi_0(\theta,\varphi,\tau)}{\xi^2} + 3\lambda_0 \frac{\partial \xi_0(\theta,\varphi,\tau)}{\partial\tau} + 6u(\vec{\xi},\tau) \Big] \cdot \mathrm{ch}^{-2}(\xi - \xi_0) - 4u(\xi,\tau) = \begin{cases} -2\xi_0^0 \dfrac{\partial \xi_0}{\partial\tau} \\ -\dfrac{2(\xi_0^0)^2}{\xi} \dfrac{\partial \xi_0}{\partial\tau} & (\xi > \xi_0) \end{cases} \tag{23}$$

Потребуем, чтобы выполнялось равенство

$$u(\xi,\tau) = \begin{cases} \dfrac{1}{2}\xi_0^0 \dfrac{\partial \xi_0(\theta,\varphi,\tau)}{\partial\tau} & (\xi \le \xi_0) \\ \dfrac{1}{2}\dfrac{(\xi_0^0)^2}{\xi} \dfrac{\partial \xi_0(\theta,\varphi,\tau)}{\partial\tau} & (\xi > \xi_0) \end{cases} \tag{24}$$

При этом уравнение (2I) будет удовлетворяться с точностью до первого члена в равенстве (23). Этот член экспоненциально мал вне границы зародыша ( $|\xi - \xi_0| > 1$ ). В области границы ( $\xi \simeq \xi_0(\theta,\varphi,\tau)$ ) потребуем, чтобы

$$\frac{2}{\xi_0(\theta,\varphi,\tau)} + \frac{3h}{2} + \frac{l^2 \xi_0(\theta,\varphi,\tau)}{\xi_0^2(\theta,\varphi,\tau)} + 3\lambda_0 \frac{\partial \xi_0(\theta,\varphi,\tau)}{\partial\tau} + 6u = 0 \tag{25}$$

Условие (25) сводится к системе дифференциальных уравнений для амплитуд $\xi_0^l(\tau)$ разложения радиуса зародыша по сферическим функциям

$$-\frac{d\xi_0^0}{d\tau} = \frac{2}{3}\left(\frac{1}{\xi_0^0} + \frac{3h}{4}\right)\frac{1}{\xi_0^0 + \lambda_0}$$

$$-\frac{d\xi_0^l}{d\tau} = \frac{1}{3}\,\frac{l(l+1)-2}{(\xi_0^0)^2}\,\frac{\xi_0^l}{\xi_0^0 + \lambda_0} \qquad (l \ge 1) \tag{26}$$

Решение (22,24,26) удовлетворяет (2I) с точностью до членов более высокого порядка по $\frac{1}{\xi}$, $h\,u$ описывает зародыш фазы $\langle\psi\rangle \simeq -1$ в фазе $\langle\psi\rangle \simeq 1$. Уравнения (26) описывают изменение размера и формы зародыша в процессе релаксации. При $h \ge 0$ зародыши уменьшают свой размер $\xi_0^0(\tau)$, и фаза $\langle\psi\rangle \simeq 1$ оказывается стабильной. При $h < 0$ зародыши, начальный размер которых $\xi_0^0(0) < \xi_c = \frac{4}{3|h|}$ затухают, а зародыши размеров $\xi_0^0 > \xi_c$ растут. Фаза $\langle\psi\rangle \simeq 1$ в этом случае метастабильна



– неустойчива относительно образования зародышей размеров больше $\xi_c$. Совершенно аналогично фаза $\langle\psi\rangle \simeq -1$ метастабильна при $h > 0$. Величины $\xi_0^l\ (l \ge 2)$ в процессе релаксации затухают:

$$\xi_0^l(\tau) = \xi_0^l(0)\, \exp\left\{ -\frac{l(l+1)-2}{3} \int_0^\tau \frac{d\tau'}{(\xi_0^0)^2(\xi_0^0 + \lambda_0)} \right\} \tag{27}$$

т.е.зародыши сферизуются. Незатухающая гармоника $l = 1$ описывает смещение зародыша как целого. В системе координат, связанной с центром зародыша, $\xi_0^1(\tau) = 0$.

Учет сторонних сил $f_j(\vec{x},t)$ в уравнениях (9) приведет к появлению эффективной случайной силы

$$g(\vec{x},t) = \sum_{i=1}^{n} U_{i1}^{-1} \varphi_i^{(0)} f_i(\vec{x},t) \tag{28}$$

в уравнении для поля параметра перехода (I8). Случайные поля $f_j(\vec{x},t)$ описывают мелкомасштабные флуктуации. Их радиусы корреляции во времени и в пространстве малы по сравнению с соответствующими величинами поля параметра порядка, поэтому силы $f_j(\vec{x},t)$ можно считать $\delta$ -коррелированными:

$$\langle f_i(\vec{x}_1,t_1)\, f_j(x_2,t_2) \rangle = \alpha_i \delta_{ij}\, \delta(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)\, \delta(t_1 - t_2) \tag{29}$$

Поле $g(\vec{x},t)$ также оказывается $\delta$ -коррелированным. Для малой внешней силы $g(\vec{x},t)$ решение уравнения (I8) представляет собой в каждый момент времени малые флуктуации около решения при $g(\vec{x},t) = 0$. Случайная сила может считаться малой, если возникающая амплитуда флуктуации поля $\psi_1(\vec{x},t)$ мала по сравнению с $\psi_s$ для области размера $\lambda \sim r_c$. Вблизи критической точки это условие выполнено в области применимости теории Ландау $(|a| \gg G_i)$ [7]. Для случая слабых флуктуаций, учитывая силу $g(\vec{x},t)$ в младшем порядке, найдем:

$$\psi(\vec{\xi},\tau) = \mathrm{th}\left[\xi - \xi_0(\theta,\varphi,\tau)\right] + \frac{h}{4} + u(\vec{\xi},\tau) + v(\vec{\xi},\tau) \tag{30}$$

$$-\frac{d\xi_0^0}{d\tau} = \frac{2}{3(\xi_0^0+\lambda_0)}\left[\frac{1}{\xi_0^0} + \frac{3h}{4} + 3v^0(\xi_0^0(\tau),\tau)\right]$$

$$-\frac{d\xi_0^l}{d\tau} = \frac{1}{3(\xi_0^0+\lambda_0)}\left[\frac{l(l+1)-2}{(\xi_0^0)^2}\,\xi_0^l + 6v^l(\xi_0^0(\tau),\tau)\right]$$

Функция $v(\vec{\xi},\tau)$ описывает отклик $\psi(\vec{\xi},\tau)$ на воздействие силы $g(\vec{\xi},\tau)$ (измеренной в единицах $\delta\psi_s^3/2$ ) и является решением уравнения:

$$(1-3\lambda_0\Delta)\frac{\partial v}{\partial \tau} = -\Delta\left[\Delta v - 4v + g(\xi,\tau)\right] \qquad (31)$$

$$v(\vec{\xi},\tau) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{i\vec{k}\vec{\xi} - \frac{k^2(k^2+4)}{1+3\lambda_0 k^2}\tau}\left\{\int_0^\tau \exp\left[\frac{k^2(k^2+4)}{1+3\lambda_0 k^2}\tau'\right]k^2 g_k(\tau')\,d\tau'\right\}d\vec{k}$$

Величины $v^l(\xi,\tau)$ –амплитуды разложения функции $v(\vec{\xi},\tau)$ по сферическим функциям. Учет случайной силы $g(\vec{\xi},\tau)$ приводит к малым флуктуациям амплитуды $\psi(\xi,\tau)$ , размера и формы зародыша. Амплитуды сферических гармоник радиуса $\xi_0^l$ флуктуируют под действием соответствующих гармоник случайной силы $v(\vec{\xi},\tau)$ , являющейся функционалом полей $f_j(\vec{x},t)$ . В случае $G_i \gtrsim |a|$ амплитуда флуктуаций поля $\psi_1(\vec{x},t)$ масштабов $\lambda \sim r_c$ не мала по сравнению с разностью средних значений поля в двух фазах. При этом состояние с зародышем не описывается выделенной конфигурацией поля $\psi_1(\vec{x},t)$ , а с заметной вероятностью содержит множество сильно отличающихся конфигураций. Для отыскания решений системы (9) в этом случае (см. [I] ) необходимо осреднить поле $\psi_1(\vec{x},t)$ по флуктуациям масштабов $\lambda < R$ ( $r_c \ll R \ll R_c$ ), воспользовавшись методом ренорм-группы [9]. При этом уравнения релаксации и гамильтониан системы сохраняет вид (8,9), но с ренормированными коэффициентами $\hat{\lambda}_{ij}, a, b, c, \alpha_i, \beta_i, \gamma_i \longrightarrow \lambda_{ij}^*, a^*, b^*, c^*, \alpha_i^*, \beta_i^*, \gamma_i^*$. Флуктуации поля $\psi_1(\vec{x},t)$ масштабов $\lambda \gtrsim R$ $(R \gg r_c)$ малы, и для сглаженного до такого масштаба поля можно определить конфигурацию, описывающую зародыш. Решение в этом случае совпадает (с точностью до указанной замены) с полученным выше (30).



Полученная нами система уравнений (30) описывает динамику зародыша в фазовом пространстве размеров. На основе этих уравнений построим статистическое описание метастабильного состояния. Заметим, что в рассматриваемом приближении в уравнение для среднего по углам радиуса зародыша $\xi_0^0(\tau)$ не входят величины $\xi_0^l(\tau)$ , т.е. распределение зародышей $W(r,\tau)$ по значениям среднего радиуса независимо от распределения по другим величинам. Влияние флуктуаций формы зародыша $\xi_0^l (l \geq 2)$ на флуктуации среднего радиуса $\xi_0^0$ можно учесть в следующем порядке теории, что приводит к поправкам эффективной поверхностной энергии малым по параметру $G_i/|a|$ (см.Приложение). Мы рассматриваем зародыши размеров $r \gg r_c$ . Концентрация таких зародышей мала, и вероятностью их столкновения можно пренебречь. Взаимодействие же с мелкомасштабными флуктуациями учитывается эффективной силой $v^0(\xi_0^0,\tau)$ . Случайное поле $v^0(\xi_0^0(\tau),\tau)$ можно считать $\delta$ –коррелированным во времени в силу относительной медленности изменения размера зародыша:

$$\langle v^0(\xi_0^0(\tau_1),\tau_1)\; v^0(\xi_0^0(\tau_2),\tau_2)\rangle = \frac{2D}{3(\xi_0^0)^2(\xi_0^0+\lambda_0)}\,\delta(\tau_1-\tau_2) \qquad (32)$$

Стандартными методами теории однородных случайных процессов [IO] найдем уравнение для функции $W(r,\tau)$ распределения зародышей по размерам:

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} - \frac{\partial}{\partial r}\left\{F(r)W\right\} = \frac{\partial}{\partial r}\left\{D(r)\frac{\partial W}{\partial r}\right\} \qquad (33)$$

$$F(r) = \frac{2}{3}\left(\frac{1}{r} + \frac{3h}{4}\right)\frac{1}{r+\lambda_0} \qquad (34)$$

$$D(r) = \frac{D}{3r^2(r+\lambda_0)}$$

Стационарное решение уравнения (33)

$$W(r) = V\omega\exp\left[-\frac{1}{D}\left(r^2 + \frac{h}{2}r^3\right)\right] \qquad (35)$$

есть при $h \geq 0$ распределении зародышей фазы $\langle\psi\rangle \simeq -1$ в стабильной фазе $\langle\psi\rangle \simeq 1$. Величины $D, \omega$ не зависят от $\tau$ и от $h$ (с точностью до членов $h/h_c$). Они могут быть найдены из сравнения распределения (35) с равновесным распределением в точке фазового перехода, вычисленным в приложении ($D = \frac{3}{32\pi T}$, где температура T измерена в единицах $2\tilde{c}\psi_s^4\tau_c^3$; ). При $h < 0$ распределении (35) неограниченно возрастает при $\tau \to \infty$. Это означает, что наиболее вероятным является состояние с зародышем бесконечного размера, т.е. система перешла в новое фазовое состояние. Распределение зародышей в метастабильной фазе в момент ее получения есть:

$$W_m(\tau) = V\omega \exp\left[-\frac{1}{D}\left(\tau^2 - \frac{2}{3}\frac{\tau^3}{R_c}\right)\right]\theta(\tau_0 - \tau) \quad (36)$$

где $R_c = \frac{4}{3|h|}$ критический размер; $\tau_c \ll \tau_0 \ll R_c$; $\theta(x) = 0$ $x < 0$; $\theta(x) = 1, x > 0$. Релаксация распределения $W(\tau, \tilde{t})$ зародышей в метастабильной фазе описывается решением уравнения (33) с начальным условием (36). Граничные условия при $\tau \sim \tau_c$ и при $\tau \to \infty$ и общие свойства решения обсуждались в работе [I]. В случае $R_c \gg \tau_c$ распределение $W(\tau, \tilde{t})$ быстро релаксирует к квазистатическому. В режиме квазистатической релаксации имеется малый поток зародышей $J$ в область больших размеров. Уравнение для $J$ имеет вид (I), постулируемый в теории ЗФ. Подставляя $F(\tau)$ и $D(\tau)$ из (34) найдем для частоты зародышеобразования

$$J = \frac{V\omega D^{1/2}}{3\sqrt{\pi}R_c^2(R_c + \lambda_0)} \exp\left[-\frac{1}{3D}R_c^2\right] \quad (37)$$

### 3. ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В РЕАЛЬНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Рассмотрим две термодинамические системы: жидкость-пар и бинарный раствор. В гидродинамическом приближении опишем систему жидкость-пар полями плотности вещества $\rho(\vec{x}, t)$ и плотности энтропии $s(\vec{x}, t)$. Поля, соответствующие величинам $\varphi_i(\vec{x})$ есть:



$$\tilde{\rho}(\vec{x}) = \rho(\vec{x}) - \rho_0 \qquad \rho_0 = \frac{1}{2}(\rho_{ж} + \rho_п)$$
$$\tilde{s}(\vec{x}) = s(\vec{x}) - s_0 \qquad s_0 = \frac{1}{2}(s_{ж} + s_п) \quad (38)$$

Динамика рассматриваемой системы описывается уравнениями [II]: Навье - Стокса

$$\rho\left[\frac{\partial\vec{v}}{\partial t} + (\vec{v}\vec{\nabla})\vec{v}\right] = -\vec{\nabla}P + \eta\Delta\vec{v} + \left(\zeta + \frac{1}{3}\eta\right)\vec{\nabla}\operatorname{div}\vec{v} \quad (39)$$

неразрывности

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div}\rho\vec{v} = 0 \quad (40)$$

и уравнением для энтропии

$$\rho T\left[\frac{\partial s}{\partial t} + (\vec{v}\vec{\nabla})s\right] = \varkappa\Delta T + \frac{\eta}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\operatorname{div}\vec{v}\right)^2 + \zeta(\operatorname{div}\vec{v})^2 \quad (4I)$$

где давление $P(\vec{x}, t)$ и температура $T(\vec{x}, t)$ должны быть найдены как функции плотности и энтропии с помощью уравнения состояния. Обобщая известные термодинамические формулы на случай слабонеоднородных состояний, получим:

$$P(\vec{x}, t) - P_0 = \rho_0^2\frac{\delta H}{\delta\tilde{\rho}} \quad (42)$$
$$T(\vec{x}, t) - T_0 = \frac{\delta H}{\delta\tilde{s}}$$

где функционал $H\{\tilde{\rho}, \tilde{s}\}$ -внутрення энергия термодинамической системы. Как было показано, релаксация конфигураций полей, описывающих зародыш, является квазистатической. Скорость $\vec{v}(\vec{x}, t)$ в этом случае мала, и уравнения (39-4I) можно линеаризовать по полю $\vec{v}(x, t)$. Учитывая также малость отношений $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ и $\frac{\Delta s}{s_0}$ и вводя переменную $z = \operatorname{div}\vec{v}$, приведем систему (39-4I) к виду:

$$\rho_0 \frac{\partial \varkappa}{\partial t} = -\Delta\left\{\rho_0^2 \frac{\delta H}{\delta \tilde{\rho}_0}\right\} + \left(\zeta + \frac{4}{3}\eta\right)\Delta \varkappa$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = -\rho_0 \varkappa \tag{43}$$

$$\rho_0 T_0 \frac{\partial \tilde{s}}{\partial t} = \text{æ}\,\Delta \frac{\delta H}{\delta \tilde{s}}$$

Величина $\frac{\partial \varkappa}{\partial t}$ в силу квазистатичности релаксации малая более высокого порядка по сравнению с $\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t}$ и $\frac{\partial \tilde{s}}{\partial t}$. Пренебрегая величиной $\frac{\partial \varkappa}{\partial t}$ сведем (43) к виду:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = -\frac{\rho_0^3}{\zeta + \frac{4}{3}\eta}\frac{\delta H}{\delta \tilde{\rho}} \tag{44}$$

$$\frac{\partial \tilde{s}}{\partial t} = \frac{\text{æ}}{\rho_0 T_0}\Delta \frac{\delta H}{\delta \tilde{s}}$$

Система уравнений (44) имеет вид (4), рассмотренный в общем случае. Для поля энтропии $\tilde{s}$ выполняется закон сохранения: уравнение для поля $\tilde{\rho}$ имеет вид уравнения для несохраняющейся величины, что обусловлено гидродинамическим переносом $\rho_0\, \mathrm{div}\, \varkappa$. Кинетические коэффициенты $\Gamma_{ij}$ равны:

$$\Gamma_\rho = \frac{\rho_0^3}{\zeta + \frac{4}{3}\eta}\;;\quad \Gamma_s = \frac{\text{æ}}{\rho_0 T_0}\;,\quad \Gamma_{\rho s} = 0 \tag{45}$$

Поля $\psi_i(\vec{x},t)\ (i = 1,2)$ определим соотношениями

$$\psi_1(\vec{x},t) = p\,\frac{\tilde{\rho}(\vec{x},t)}{\rho_0} + q\,\frac{\tilde{s}(\vec{x},t)}{s_0} \tag{46}$$

$$\psi_2(\vec{x},t) = -q\,\frac{\tilde{\rho}(\vec{x},t)}{\rho_0} + p\,\frac{\tilde{s}(\vec{x},t)}{s_0}$$

где $p = \frac{\Delta\rho}{2\rho_0\psi_s}\;;\ q = \frac{\Delta s}{2 s_0 \psi_s}\;;\ \psi_s = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta s}{s_0}\right)^2\right]^{1/2}$



Поле $\psi_1(\vec{x},t)$ – параметр порядка системы; $\Delta\psi_1 = 2\psi_s,\ \Delta\psi_2 = 0$. Уравнения релаксации, записанные для полей $\psi_i(\vec{x},t)$ (46), сводятся к уравнению для поля параметра перехода вида (I8), где

$$\mu_1 = \left(\frac{\Delta s}{2\psi_s}\right)^2 \frac{1}{\Gamma_s}\;;\quad \mu_2 = \left(\frac{\Delta\rho}{2\psi_s}\right)^2 \frac{1}{\Gamma_\rho} \tag{47}$$

Учет гидродинамических флуктуаций приводит к появлению в уравнениях (44) случайных сил, свойства которых обсуждались в предыдущем разделе. Таким образом, релаксация метастабильных состояний системы жидкость-пар описывается уравнением (I8) для поля параметра порядка (46). Эффективный гамильтониан системы дается разложением (8) ( $i = 2$ ). Коэффициенты разложения (8) связаны с измеримыми характеристиками системы с точностью до величин, малых по параметру $b_i/|a|$ следующими соотношениями

$$2|a| = \frac{\partial^2 H}{\partial \psi_1^2}\;;\ \alpha_i = \frac{\partial^2 H}{\partial \psi_i^2}\;;\ 2\psi_s \gamma_i = \frac{\partial^2 H}{\partial \psi_1 \partial \psi_i} \tag{48}$$

$$|a| = \frac{1}{8\psi_s^2}\left\{\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)^2 \frac{\partial P}{\partial \rho} + 2\Delta\rho\Delta s\,\frac{\partial T}{\partial \rho} + (\Delta s)^2 \frac{\partial T}{\partial s}\right\}$$

$$b = |a|/\psi_s^2\;,\quad \tilde{b} = b - \frac{\gamma_2^2}{2\alpha_2}\;;\quad c = 2\tilde{b}\,\psi_s^2 r_c^2$$

Поле $h$, сопряженное параметру перехода $\psi_1$, есть:

$$h = \frac{1}{\psi_s}\left[-\Delta\left(\frac{1}{\rho}\right)\delta P + \Delta s\,\delta T\right] \tag{49}$$

На линии сосуществования фаз $h = 0$. Это условие сводится к уравнению Клайперона-Клаузиуса:

$$\frac{\delta P}{\delta T} = \frac{\Delta s}{\Delta \frac{1}{\rho}} = \frac{\Delta Q}{T \Delta V} \tag{50}$$

Кинетические коэффициенты определены формулами (45,47). Динамика зародышей в фазовом пространстве размеров дается уравнениями (30), частота зародышеобразования $J$ формулой (37). Время жизни метастабильного состояния $t_m = J^{-1}$, записанное в размерных единицах, есть:

$$t_m = \frac{64\pi\sqrt{3}}{\sqrt{\omega}} \left( \frac{\tilde{b}\psi_s^4 r_c^3}{T} \right)^{1/2} \frac{\rho_0 T_0 r_c^2}{\varkappa \tilde{b} \psi_s^2} R_c^2 (R_c + \lambda_0) \exp\left\{ \frac{16\pi}{9} \gamma \left( \frac{R_c}{r_c} \right)^2 \right\} \quad (51)$$

где $R_c = \frac{4\tilde{b}\psi_s^3}{3|h|} r_c$; $\lambda_0 = \frac{1}{6r_c}\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta S}\right)^2 \frac{\varkappa(\zeta + \frac{4}{3}\eta)}{\rho_0^4 T_0}$; $\gamma = \frac{\tilde{b}\psi_s^4 r_c^3}{T_0}$ (52)

Для описания смеси двух веществ вблизи критической точки расслоение наряду с полями плотности $\rho(\vec{x})$ и энтропии $S(\vec{x})$ необходимо ввести поле концентрации $C(\vec{x})$, определяемой как отношение массы одного из веществ к полной массе жидкости в элементе объема. Система уравнений релаксации дополняется при этом уравнением для поля $C(\vec{x}, t)$. Уравнения Навье-Стокса (39) и неразрывности (40) сохраняют прежний вид и сводятся, как и в рассмотренном выше случае, к уравнению (44) для поля $\tilde{\rho}(\vec{x}, t)$. Уравнения для плотности энтропии $\tilde{S}(\vec{x}, t)$ и концентрации $\tilde{C}(\vec{x}, t) = C(\vec{x}, t) - C_0$ $\left(C_0 = \frac{1}{2}(C_1 + C_2)\right)$ после линеаризации имеют вид [II]:

$$\rho_0 \frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} = \alpha \Delta \frac{\delta H}{\delta \tilde{C}} + \beta \Delta \frac{\delta H}{\delta \tilde{S}} \quad (53)$$

$$\rho_0 T_0 \frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} = \beta T_0 \Delta \frac{\delta H}{\delta \tilde{C}} + \gamma \frac{\delta H}{\delta \tilde{S}}$$

где величины $\alpha, \beta, \gamma$ связаны с коэффициентами диффузии $D_0$ и теплопроводности $\varkappa$ соотношениями:

$$\alpha = D_0 \rho_0 \Big/ \left(\frac{\partial \mu}{\partial C}\right); \quad \beta = K_T \frac{D_0 \rho_0}{T_0} - \alpha\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)$$

$$\gamma = \varkappa + \frac{\beta^2}{\alpha} T_0 \quad (54)$$



Величина $K_T$ есть термодиффузное отношение. Поля $\psi_i(\vec{x}, t)$ $(i = 1, 2, 3)$ определим соотношениями:

$$\psi_1(\vec{x}, t) = p_1 \frac{\tilde{\rho}(\vec{x}, t)}{\rho_0} + q_1 p_1 \frac{\tilde{C}(\vec{x}, t)}{C_0} + q_1 q_2 \frac{\tilde{S}(\vec{x}, t)}{S_0} \quad (55)$$

$$\psi_2(\vec{x}, t) = -q_1 \frac{\tilde{\rho}(\vec{x}, t)}{\rho_0} + p_1 p_2 \frac{\tilde{C}(\vec{x}, t)}{C_0} + p_1 q_2 \frac{\tilde{S}(\vec{x}, t)}{S_0}$$

$$\psi_3(\vec{x}, t) = -q_2 \frac{\tilde{C}(\vec{x}, t)}{C_0} + q_1 \frac{\tilde{S}(\vec{x}, t)}{S_0}$$

$$p_1 = \frac{\Delta\rho}{2\rho_0\psi_s}; \quad q_1 = \frac{X_s}{\psi_s}; \quad p_2 = \frac{\Delta C}{2C_0 X_s}; \quad q_2 = \frac{\Delta S}{2S_0 X_s}$$

$$X_s = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\Delta C}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)^2\right]^{1/2}$$

$$\psi_s = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)^2\right]^{1/2}$$

Система уравнений релаксации для полей $\psi_i(\vec{x}, t)$ обычным образом сводится к уравнению (I8), где

$$\mu_1 = \left(\frac{1}{2\psi_s}\right)^2 \frac{(\Delta S)^2 \alpha T_0 + (\Delta C)^2 \gamma - \Delta S \Delta C \beta^2 T_0}{\alpha \varkappa} \rho_0 \quad (56)$$

$$\mu_2 = \left(\frac{1}{2\psi_s}\right)^2 \frac{\zeta + \frac{4}{3}\eta}{\rho_0^3}$$

Коэффициенты разложения (8) выражаются через измеримые характеристики бинарного раствора формулами

$$|a| = \frac{1}{8\psi_s^2}\left\{\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)^2 \frac{\partial P}{\partial \rho} + (\Delta C)^2 \frac{\partial \mu}{\partial C} + \Delta S \frac{\partial T}{\partial S} + 2\Delta\rho\left(\Delta C \frac{\partial \mu}{\partial \rho} + \Delta S \frac{\partial T}{\partial \rho}\right) + 2\Delta C \Delta S \frac{\partial T}{\partial C}\right\}; \quad b = |a|/\psi_s^2; \quad c = 2\tilde{b}\psi_s^2 r_c^2 \quad (57)$$

Время жизни метастабильного состояния бинарного раствора, записанное в размерных единицах, есть:

$$t_m = \frac{6\psi\sqrt{\pi}\sqrt{3}}{V\omega}\gamma^{1/2}\frac{\mu_1 r_c^2}{\tilde{\sigma}\psi_s^2}R_c^2(R_c+\lambda_0)\exp\left\{\frac{16\pi}{9}\gamma\left(\frac{R_c}{r_c}\right)^2\right\} \qquad (58)$$

$$R_c = \frac{4\tilde{\sigma}\psi_s^3}{3|h|}r_c;\ \lambda_0 = \frac{1}{6r_c}\frac{(\Delta\rho)^2(\zeta+\frac{4}{3}\eta)\alpha\varkappa}{\left[(\Delta S)^2\alpha T_0+(\Delta C)^2\gamma-\Delta S\Delta C\beta^2 T_0\right]\rho_0^4} \qquad (59)$$

Полученные результаты показывают, что динамика релаксации поля параметра порядка (а следовательно и время жизни метастабильной фазы) определяется наиболее медленно релаксирующей гидродинамической модой. Для масштабов много больше $\lambda_0$ (52, 59) процесс определяют сохраняющиеся моды. Если $\lambda_0 \gg r_c$, то существует интервал масштабов $r_c<\lambda<\lambda_0$, для которых процесс релаксации определяется несохраняющейся модой. Это имеет место в случае относительной малости соответствующего кинетического коэффициента. Зависимость времени жизни метастабильной фазы от внешних параметров в случаях сохраняющегося и несохраняющегося параметра перехода проанализирована в работе [I]. В общем случае $t_m = t_m^H$ при $R_c \ll \lambda_0$ и $t_m = t_m^c$ при $R_c \gg \lambda_0$. При $R_c \sim \lambda_0$ происходит смена поведения функции $t_m(R_c)$.

В заключении кратко обсудим характер релаксации гетерофазного состояния, возникающего после рождения в метастабильной фазе закритических зародышей. Как следует из уравнений динамики зародыша (30), скорость роста закритического ($r > R_c$) зародыша в случае несохраняющегося параметра перехода $\dot{r} = const$ тогда как в случае сохраняющегося параметра перехода $\dot{r} = \frac{const}{r}$. В первом случае гетерофазное состояние релаксирует в однородную стабильную фазу в основном за счет роста небольшого числа наиболее крупных зародышей. Во втором случае скорость роста мелких закритических зародышей (возникших в более поздние моменты времени) больше, чем более крупных. Это приводит к накоплению зародышей размеров $r \gtrsim R_c$ (туман). В рассмотренном общем случае имеет место смена динамики зародыша на размерах



$r \sim \lambda_0$, причем $\lambda_0$ может быть велико по сравнению с $R_c$. В этом случае будут накапливаться зародыши размеров $r \gtrsim \lambda_0$. Меняя характеристики термодинамической системы можно влиять на структуру гетерофазного состояния возникающего в процессе релаксации метастабильной фазы.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе и в работе [I] динамика зародыша изучалась в приближении, не учитывающем взаимодействие флуктуаций формы и размера зародыша. Выражение для потока зародышей $J$ через границу $R_c$ (записанное в размерных единицах) с учетом найденных в Приложении в том же приближении величин $D$ и $\omega$ есть:

$$J = \frac{V\exp\left\{-\frac{16\pi}{3}\left(\frac{\pi^2}{6}-1\right)\gamma\right\}}{6\psi\sqrt{\pi}\sqrt{3}\gamma^{1/2}}\frac{\tilde{\sigma}\psi_s^2}{\mu_1 r_c^2}\frac{\exp\left\{-\frac{16\pi}{9}\gamma\left(\frac{R_c}{r_c}\right)^2\right\}}{R_c^2(R_c+\lambda_0)} \qquad (60)$$

Кинетические коэффициенты и коэффициенты эффективного гамильтониана в (60) в случае слабых флуктуаций ($G i_{/a/} = \gamma^{-1/2} \ll 1$) представляют собой соответствующие термодинамические величины с точностью до относительно малых поправок. Эти поправки возникают при учете малых флуктуаций масштабов больше масштаба осреднения эффективного гамильтониана и могут быть найдены с помощью процедуры сглаживания [7]. Учет взаимодействия флуктуаций приводит также к поправкам малым по параметру $\frac{r_c}{R_c} \ll 1$. Такие поправки можно найти, удерживая члены более высокого порядка в уравнениях динамики зародыша. Заметим, что упомянутые малые добавки оказываются существенными при определении поверхностной энергии зародыша, т.к. малое изменение $\delta\Sigma$ этой величины приводит к появлению в формуле (I0) фактора

$$\omega_1 = \exp\left\{-4\pi\delta\Sigma R_c^2\right\}$$

Для детального сравнения формулы (60) с экспериментом необходимо найти свободную энергию поверхности с точностью до членов порядка $\frac{1}{\gamma}$, что весьма трудно сделать при конечном $R_c$. Необходимость измерения поверхностной энергии с высокой точностью делает очень трудной экспериментальную проверку статистических предсказаний теории, и при современной технике возможно получение лишь порядка величин. Оптимальным при этом является выбор систем с $\gamma \gg 1$, но с не слишком большим отношением $R_c/r_c$. В этой области формула (60) находится на границе применимости, однако неточности в определении $\Sigma$ и $\bar{R}^2$ не влияют на величину $J$ слишком сильно. Указанные факторы являются, по-видимому, причиной относительно плохого согласия данных эксперимента с предсказаниями статистической теории Зельдовича-Фольмера.

Мы хотели бы обратить внимание на экспериментальную возможность прямого наблюдения динамики зародышей, измерение средней скорости изменения их размера, коэффициента диффузии и других динамических характеристик. Для этих величин малые флуктуационные поправки ($\gamma^{-1} \ll 1$, $\frac{r_c}{R_c} \ll 1$) не существенны. При существующем уровне эксперимента осуществима проверка предсказываемой динамики зародышеобразования.

## 5. ПРИЛОЖЕНИЕ

Вероятность найти зародыш новой фазы в интервале размеров ($\xi_0, \xi_0 + d\xi_0$) на линии фазовых переходов ($h=0$) есть

$$W(\xi_0) = \frac{\int \exp\left[-\gamma \int \left((\nabla\psi)^2 - 2\psi^2 + \psi^4\right) d\vec{\xi}\,\right] \mathcal{D}_1\psi}{\int \exp\left[-\gamma \int \left((\nabla\psi)^2 - 2\psi^2 + \psi^4\right) d\vec{\xi}\,\right] \mathcal{D}_2\psi} \tag{П1}$$

где использованы безразмерные параметр $\psi$ и радиус $\xi$

$$\gamma = \frac{2\tilde{b}\psi_s^4 r_c^3}{T} = \left(\frac{|a|}{Gi}\right)^{1/2} \tag{П2}$$

В области слабых флуктуаций $\gamma \gg 1$. В числителе (П1) интеграл взят по конфигурациям, в которых имеется зародыш размера $\xi_0$; в знаменателе – по конфигурациям близким к однородной. В приближении, не учитывающем флуктуации

$$W(\xi_0) = V\omega \exp\left\{-\frac{8\gamma}{3} 4\pi \xi_c^2\right\} \tag{П3}$$

откуда

$$\omega = \left\{-\frac{16\pi}{3}\left(\frac{\pi^2}{6} - 1\right)\gamma\right\}; \quad D = \frac{3}{32\pi\gamma} \tag{П4}$$



Множитель $V$ возникает в (П3) при интегрировании по положению центра зародыша. При $\gamma \gg 1$ флуктуационные поправки получим, рассматривая малые отклонения $\psi = \psi_0 + u(\vec{\xi})$ от наиболее вероятных конфигураций. Результат вычислений можно представить как относительно малую ренормировку величин $\omega$, $\gamma$, $D$. Мы рассмотрим наиболее важную величину – флуктуационную поправку к величине поверхностного натяжения, не зависящую от величины и формы поверхности. Для вычисления достаточно рассмотреть случай плоской межфазной границы. Получим

$$\exp\{-\delta\Sigma \cdot S\} = \frac{\int \mathcal{D}u \exp\left\{-\gamma \int \left[(\nabla u)^2 + \left(4 - \frac{6}{\mathrm{ch}^2 x}\right)u^2\right] d\vec{\xi}\right\}}{\int \mathcal{D}u \exp\left\{-\gamma \int \left[(\nabla u)^2 + 4u^2\right] d\vec{\xi}\right\}} \tag{П5}$$

Введем ортонормированные наборы собственных функций (с.ф.) операторов

$$\hat{L}_1 = -\Delta + 4 - \frac{6}{\mathrm{ch}^2 x}; \quad \hat{L}_1 u_n = \tilde{\varepsilon}_n u_n$$
$$\hat{L}_2 = -\Delta + 4 \qquad\qquad \hat{L}_2 v_n = \varepsilon_n v_n \tag{П6}$$

удовлетворяющие периодическим граничным условиям на границах $\xi_i = \pm L$. С. ф. оператора $\hat{L}_2$ есть плоские волны и

$$\varepsilon_n = K_{\perp n}^2 + K_{xn}^2 + 4 \tag{П7}$$

Для $\hat{L}_1$ с. ф. есть произведения плоских волн в поперечном к оси $x$ направлении на с. ф. оператора

$$\hat{L}_3 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{6}{\mathrm{ch}^2 x} \tag{П8}$$

которые известны (см.например [12]). Для $\tilde{\varepsilon}_n$ получим

$$\tilde{\varepsilon}_n = K_{\perp n}^2 + E_n + 4 \tag{П9}$$

Спектр $E_n$ определяется условием

$$E_n = \tilde{K}_{xn}^2 \qquad K_{xn} = \frac{2\pi}{L}\left[n - \varphi(K_{xn})\right]$$
$$\varphi(K) = \arg \frac{\Gamma(iK)\exp(-iK\ln 2)}{\Gamma\left(\frac{\lambda}{2} + i\frac{K}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1-\lambda}{2} + iK/2\right)}, \quad \lambda = 3 \tag{П10}$$

Имеется также два дискретных уровня. Вычисляя гауссовы квадратуры в (П5) найдем

$$\delta\Sigma = \frac{1}{(2\pi)^2}\int d\vec{k}_\perp \ln \frac{k_\perp^2 + k_{zn}^2 + 4}{k_\perp^2 + \tilde{k}_{zn}^2 + 4} \tag{П11}$$

Основной вклад связан с $k_\perp$, $k_{zn}, \tilde{k}_{zn} \gg 1$. В этой области, воспользовавшись асимптотикой $\varphi(k) \to \frac{const}{k}$, найдем

$$\delta\Sigma \simeq const\ k_{гр} \tag{П12}$$

Область интегрирования ограничена условием малости флуктуаций $k_{гр} \ll \gamma$. Поэтому

$$\frac{\delta\Sigma}{\Sigma} \sim \frac{k_{гр}}{\gamma} \ll 1 \tag{П13}$$

Аналогично можно вычислить и другие поправки.



## Литература:


I. Паташинский А.З., Шумило Б.И. ЖЭТФ 77 Вып.4(IO) (I979).
2. Зельдович Я.Б. ЖЭТФ I2, 525 (I942).
3. Каган Ю. ЖФХ 34, 92 (I960).
4. Langer J.S.. Ann. of Physics 54 , 258(1969)
5. Binder K. ,Stauffer D. Adv. in Physics 25 , 343(1976)
6. Прохоров А.В. ДАН 239, № 6, I323 (I978).
7. Паташинский А.З., Покровский В.Л. "Флуктуационная теория фазовых переходов" М. Наука (I975).
8. Patashinskii A.Z., Shumilo B.I. Phys. Letters 61A 53(1977)
9. Паташинский А.З., Покровский В.Л.. УФН I2I, вып.I, 55 (I977).
IO. Гнеденко Б. "Курс теории вероятности" М., (I96I).
II. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., "Механика сплошных сред". М., (I953).
I2. Флюгге З. "Задачи по квантовой механике" т.I, М., (I974).

Работа поступила - I4 августа I979 г.

Ответственный за выпуск - С.Г.ПОПОВ
Подписано к печати 4.X-I979 г. МН 03079
Усл. I,5 печ.л., I,2 учетно-изд.л.
Тираж 200 экз. Бесплатно
Заказ № IOI.

Отпечатано на ротапринте ИЯФ СО АН СССР