

Л и т е р а т у р а

1. А. А. Коломенский, А. Н. Лебедев, Теория циклических ускорителей, Физматгиз, М., 1962 г.
2. Б. Росси, Частицы больших энергий, Гостехиздат, М., 1955 г.
3. В. А. Гладышев и др., Атомная энергия, 19, № 5, 442 (1965).
4. Б. К. Хохлов, Препринт ИЯИ АН СССР П-0007, 1975 г.

Институт ядерных исследований АН СССР.

Краткие сообщения по физике № 11 1983

К ТЕОРИИ ПРОЦЕССА ГОМОГЕННОГО ЗАРОЖДЕНИЯ ПОР В КРИСТАЛЛАХ

Ф. Х. Мирзоев, С. А. Решетняк, Л. А. Шелепин

УДК 539.2

Для произвольного вида свободной энергии кластеров найдена асимптотическая по времени их функция распределения. Анализ функции распределения с конкретной свободной энергией приводит ко времени задержки коагуляции, совпадающему с полученным в литературе другим способом.

В современной теории гомогенной нуклеации вопрос о выборе свободной энергии вакансионных кластеров является одним из наиболее принципиальных. Основная трудность /1/ возникает при попытке выразить свободную энергию кластеров через феноменологические параметры, относящиеся к макроколичествам конденсированной фазы (плотность, поверхностное натяжение и давление). В настоящей работе, в отличие от работ, использующих конкретный вид свободной энергии, исследуется кинетика процесса образования вакансионных пор для случая произвольного вида свободной энергии.

Процесс гомогенного зарождения пор описывается следующим уравнением /2/:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left(D \frac{\partial f}{\partial n} + \frac{D}{T} \frac{\partial \Phi}{\partial n} f \right) \quad (1)$$

с граничным и начальным условиями

$$f(0, t) = N_1 = \text{const}, \quad f(n, 0) = 0 \quad (n \neq 0), \quad (2)$$

где $f(n, t)dn$ - число пор из $(n, n + dn)$ вакансий в момент времени t , $\Phi(n)$ - свободная энергия поры из вакансий, D - коэффициент диффузии вакансий (согласно /2/, $D = c_n^{2/3}$, где c - некоторая константа), T - температура в энергетических единицах, N_1 - концентрация одиночных вакансий. Мы будем интересоваться порами, среднее число вакансий в которых значительно превышает единицу, поэтому граничное условие формально относим к $n = 0$.

Уравнение (1) решаем методом квазистационарных функций распределения (КФР) /3/. Полагая

$$f = f_0 \varphi, \quad f_0 = \exp(-\Phi/T), \quad (3)$$

где функция f_0 с точностью до нормировочной постоянной совпадает с равновесной функцией распределения, после подстановки (3) в (1) приходим к уравнению:

$$f_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left(f_0 D \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right), \quad (4)$$

$$\varphi(0, t) = N_1. \quad (5)$$

Дважды интегрируя правую и левую части (4) по n и принимая во внимание граничное условие (5), имеем

$$\varphi = \varphi_0 + \hat{K} \varphi, \quad (6)$$

$$\text{где } \hat{K} = \int_0^n (Df_0)^{-1} dn_1 \int_0^{n_1} dn_2 f_0 (\partial/\partial t), \quad \varphi_0 = N_1 + P \int_0^n (Df_0)^{-1} dn_1,$$

$P = f_0 D (\partial \varphi / \partial n) |_{n=0}$ - параметр задачи, совпадающий с точностью до знака с потоком плотности вероятности в точке $n = 0$.

Итерационная процедура для (6) приводит к решению в виде ряда по степеням оператора \hat{B} или временным производным параметра P . Поскольку нас интересует асимптотическое по времени решение уравнения (1), ограничимся рассмотрением решения, полученного на первом шаге итераций или КФР первого порядка:

$$\varphi^{(1)} = N_1 + P \int_0^n (f_0 D)^{-1} dn_1 + \quad (7)$$

$$+ (dP/dt) \int_0^n (f_0 D)^{-1} dn_1 \int_0^{n_1} f_0 dn_2 \int_0^{n_2} (Df_0)^{-1} dn_3.$$

Требую выполнения условия нормировки для $\varphi^{(1)}$, введем максимально возможное значение n_0 числа вакансий в поре к моменту времени t . Тогда справедливо следующее граничное условие:

$$\varphi^{(1)}(n_0 t) = 0. \quad (8)$$

Можно показать [4], что поток пор через границу равен нулю:

$$f_0 D (\partial \varphi^{(1)} / \partial n) \Big|_{n=n_0} = 0. \quad (9)$$

Зависимости P и n_0 от времени получим путем подстановки (7) в (8) и (9). В результате приходим к системе двух уравнений относительно P и n_0 :

$$P \int_0^{n_0} (f_0 D)^{-1} dn + \quad (10)$$

$$+ (dP/dt) \int_0^{n_0} (f_0 D)^{-1} dn \int_0^n f_0 dn_1 \int_0^{n_1} (f_0 D)^{-1} dn_2 = -N_1,$$

$$P + (dP/dt) \int_0^{n_0} f_0 dn \int_0^n (f_0 D)^{-1} dn_1 = 0. \quad (11)$$

Решая совместно уравнения (10) и (11), легко выразить P и dP/dt через n_0 , например,

$$P = -N_1 \left[\int_0^{n_0} f_0 dn \int_0^n (f_0 D)^{-1} dn_1 / \int_0^{n_0} f_0 \left(\int_0^n (f_0 D)^{-1} dn_1 \right)^2 dn \right]. \quad (I2)$$

Интегралы в (I2) имеют переменный верхний предел интегрирования. Дифференцируя (I2) по времени и приравнявая полученное выражение производной dP/dt , найденной из совместного решения системы (I0), (I1), приходим к уравнению, определяющему закон изменения во времени n_0 :

$$- (dn_0/dt) \left(1 + FN_1^{-1} \int_0^{n_0} (f_0 D)^{-1} dn \right) = \left(f_0(n_0) \int_0^{n_0} (f_0 D)^{-1} dn \right)^{-1}. \quad (I3)$$

Решая (I3) с начальным условием $n_0(0) = 0$, находим зависимость $n_0 = n_0(t)$, которая вместе с (I2) полностью задает асимптотическую по времени функцию распределения пор для произвольного вида свободной энергии их образования.

В качестве примера рассмотрим следующий конкретный вид свободной энергии /5/:

$$\Phi(n, s) = \mu n^{2/3} - Tn \ln(1 + s), \quad (I4)$$

где μ - химический потенциал, s - степень пересыщения одно-вакансных пор.

Подставляя (I2) в (I3) и изменяя порядок интегрирования в числителе, имеем

$$\begin{aligned} \frac{dn_0}{dt} \frac{\int_0^{n_0} (f_0 D)^{-1} dn \int_0^n f_0 dn_1 \int_0^{n_1} (f_0 D)^{-1} dn_2}{\int_0^{n_0} f_0 \left(\int_0^n (f_0 D)^{-1} dn_1 \right)^2 dn} &= \\ &= \left(f_0(n_0) \int_0^{n_0} (f_0 D)^{-1} dn \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (I5)$$

Пусть $n_0 \gg n_c$, где n_c - число вакансий в порах критического размера, имеющих максимальное значение свободной энергии. Для вычисления интегралов в левой части (15) применим сначала правило Лопитала при $n_0 \rightarrow \infty$, а затем возникшие интегралы оценим методом перевала. В результате приходим к следующему уравнению:

$$dn_0/dt = (\mu/T)D(n_0), \quad D(n_0) = Cn_0^{2/3},$$

из решения которого получаем

$$t = (3T/C\mu)n_0^{1/3}. \quad (16)$$

Формула (16) определяет время задержки коагуляции, в точности совпадающее с результатом работы /5/, но полученное другим способом. Оценки показывают, что это время по порядку величины равно $10^3 - 10^4$ с.

В заключение отметим, что такие задачи как конденсация пересыщенного пара, вскипание перегретой жидкости также описываются уравнением, аналогичным (1). Поэтому полученные здесь асимптотические решения уравнения (1) для произвольного вида свободной энергии образования кластеров являются общими для довольно широкого круга явлений.

Поступила в редакцию
22 апреля 1983 г.

Л и т е р а т у р а

1. А. А. Лушников, А. Г. Сутучин, Успехи химии, 45, 385 (1976).
2. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, "Наука", М., 1975 г.
3. С. А. Решетняк, Л. А. Шелепин, Труды ФИАН, 106, 90 (1979).
4. Ф. Х. Мирзоев, С. А. Решетняк, Л. А. Шелепин, Препринт ФИАН № 26, М., 1983 г.
5. H. Sahl, P. A. Turner, J. Appl. Phys., 44, No. 11, 4891(1973).