

01

Кинетика конденсации при больших пересыщениях

© Л.А. Максимов, Ю.В. Михайлова

Московский физико-технический институт,
141700 Долгопрудный, Московская область, Россия
email: agydel@gmail.com

(Поступило в Редакцию 19 декабря 2013 г.)

Работа посвящена кинетике фазового перехода первого рода. Исследована эволюция распределения зародышей стабильной фазы при больших пересыщениях, когда существенной оказывается дискретность размеров зародышей. Для определенности рассмотрен процесс роста мультивакансий в материале, облученном нейтронами, при условии, что степень пересыщения „газа“ вакансии велика. Описан первый этап эволюции, характеризующийся тем, что общее количество вакансий в мультивакансиях мало, а также степень пересыщения не зависит от времени: коротко обсужден второй этап, когда количеством вакансий в мультивакансиях уже нельзя пренебрегать и пересыщение постепенно падает.

Введение

Круг явлений, описываемых задачей конденсации, огромен. Первоначально возникшая как теория роста зародышей стабильной фазы при фазовом переходе первого рода [1] задача становится все более актуальной с развитием материаловедения, нанотехнологии, микроэлектроники (см., например, [2–8]). Для контролируемого выращивания микро- и наноструктур с необходимыми свойствами требуется развитие детальной кинетической теории роста структур, что невозможно без детального исследования задачи конденсации пересыщенного пара (конденсации вакансий).

Для определенности будем рассматривать задачу о конденсации вакансий, большое число которых образуется в твердом теле под влиянием облучения нейтронами. Внедренные атомы, также возникающие при этом, обладают большой подвижностью и быстро выходят на поверхность. В результате образуется плотность вакансий N_{tot} , значительно превышающая термически равновесное значение N_1^0 . При термическом отжиге, который происходит при температурах, когда подвижность вакансий становится заметной, а концентрация остается все еще выше равновесной, образуются пустоты, движение вакансий способствует их слипанию. При этом образуются скопления вакансий (комплексы из $n \geq 2$ вакансий) — пустоты, поры, мультивакансии W_n . Рост мультивакансий в облученном твердом теле есть специфический фазовый переход первого рода, подобный конденсации пара в воздухе.

В основном работы по данному вопросу посвящены задаче нахождения статического распределения зародышей новой фазы при заданных внешних условиях (давлении, температуре и т.п.), например, [9–13]. Собственно кинетика рассматривалась лишь на последней стадии коалесценции [1,14].

В условиях сильного пересыщения ($u = N_1/N_1^{(0)} \gg 1$) конденсация характеризуется наличием трех качественно различных стадий процесса.

На начальной стадии происходит рост мультивакансий, начиная с малого размера, при временах, ко-

гда величину пересыщения можно считать неизменной. На этом этапе устанавливается равновесие между мультивакансиями размеров до точки фронта $n_{\text{max}}(t)$ включительно, причем величина $n_{\text{max}}(t)$ значительно превышает начальный критический размер n_c . Распределение мультивакансий по размерам монотонно убывает с увеличением размера мультивакансии, но в области $n_c < n \leq n_{\text{max}}(t)$ распределение мультивакансий слабо зависит от размера.

На второй стадии из-за уменьшения количества вакансий N_1 , которые не связаны в мультивакансии, и уменьшения степени пересыщения u критический размер начинает расти. Происходит существенная деформация функции распределения зародышей. На этой стадии скорость роста критического размера $\frac{dn_c}{dt}$ сравнивается со скоростью движения фронта $\frac{dn_{\text{max}}(t)}{dt}$, и объем капель определяется каплями размеров порядка n_c . Третья стадия — стадия коалесценции. Функция распределения мультивакансий и зависимость количества вакансий N_1 от времени на этом этапе не зависят от начальных условий задачи, но целиком определяются асимптотическим поведением вероятностей поглощения и испарения вакансии. В настоящей работе будет рассмотрена кинетика первого этапа конденсации вакансий.

1. Постановка задачи и квазистационарное распределение

Будем использовать простейшую модель конденсации, которая описывается присоединением и испарением вакансии, т. е. кинетикой квазихимической реакции

$$W_n + W_1 = W_{n+1}. \quad (1)$$

При временах, больших по сравнению со временем выхода внедренных атомов на поверхность и малых по сравнению с выходом вакансий на поверхность, эволюция распределения зародышей N_n происходит при

условии постоянства полного числа вакансий

$$N_{\text{tot}} = N_1 + \sum_{n \geq 2} nN_n. \quad (2)$$

На начальной стадии процесса концентрация вакансий N_1 предполагается значительно выше термически равновесной $N_1^{(0)}$ ($u = N_1/N_1^{(0)} \gg 1$).

В рамках модели (1) кинетика конденсации описывается дискретными уравнениями непрерывности

$$\frac{dN_n}{dt} = J_{n-1} - J_n, \quad n \geq 2, \quad (3)$$

где поток зародышей в пространстве их размеров

$$J_n = P_n N_n - Q_{n+1} N_{n+1} \quad (4)$$

определяется уменьшением количества зародышей (мультивакансий) W_n благодаря поглощению вакансий из среды с вероятностью P_n в единицу времени и испусканию вакансий из мультивакансий W_{n+1} с вероятностью Q_{n+1} . Параметры P_n и Q_{n+1} зависят от состояния среды и являются заданными функциями температуры, плотности среды и количества свободных вакансий N_1 . Их конкретный вид мы обсудим позже.

Совокупность уравнений (3), (4) образует систему разностных кинетических уравнений, которая только в случае плавной зависимости N_n от n может быть заменена дифференциальным уравнением типа Фоккера–Планка.

В качестве начального условия примем отсутствие мультивакансий

$$N_1(0) \neq 0, \quad N_{n \geq 2} = 0. \quad (5)$$

Роль граничного условия играет равенство (2).

В первую очередь найдем в условиях сильного пересыщения величину потока, характеризующего скорость роста новой фазы. При малых пересыщениях классическое решение этой задачи принадлежит Я.Б. Зельдовичу [12].

Система (3)–(4) имеет формальное стационарное решение с нулевым потоком

$$N_n^{\text{st}} = N_1 \prod_{k=2}^n \frac{P_{k-1}}{Q_k}. \quad (6)$$

При наличии пересыщения ($u > 1$) стационарное распределение с нулевым потоком не может существовать. Это означает, что N_n^{st} неограниченно растет, начиная с критического размера $n = n_c$, для которого вероятности поглощения и испускания вакансии равны друг другу

$$P_{n_c} = Q_{n_c+1}.$$

В отсутствие пересыщения, когда распределение N_n^0 описывает равновесное распределение гетерогенных флуктуаций, имеем $n_c = \infty$, и равенство (7) сводится к равенству скоростей испускания и поглощения вакансии на плоской поверхности двух фаз.

Когда пересыщение постоянно и коэффициенты P_n , Q_n не зависят от времени, система разностных уравнений (3), (4) имеет при некотором положительном значении J_c квазистационарное решение \tilde{N}_n , при котором поток не зависит от n , и распределение \tilde{N}_n не растет в закритической области [12] или растет достаточно медленно. Соответствующее стационарное уравнение имеет вид

$$J_c = P_n \tilde{N}_n - Q_{n+1} \tilde{N}_{n+1}. \quad (8)$$

Решение его будем искать в форме

$$\tilde{N}_n = N_n^{\text{st}} f_n \quad (9)$$

с граничными условиями

$$f_1 = 1, \quad f_\infty = 0. \quad (10)$$

Функция f_n удовлетворяет разностному уравнению

$$\frac{J_c}{P_n N_n^{\text{st}}} = f_n - f_{n+1}. \quad (11)$$

Решение уравнения (11), остающееся конечным при $n \rightarrow \infty$, имеет вид

$$f_n = J_c \sum_{m=n}^{\infty} \frac{1}{P_m N_m^{\text{st}}}. \quad (12)$$

Величина критического потока определяется первым из условий (10) и равна

$$J_c = \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{P_n N_n^{\text{st}}} \right)^{-1}. \quad (13)$$

Квазиравновесное распределение \tilde{N}_n в докритической области близко к N_n^{st} , в критической области $\tilde{N}_{n_c} \approx \frac{1}{2} J_c / P_{n_c}$ и в пределе больших размеров $\tilde{N}_n \approx J_c / P_n$.

2. Рост зародышей при постоянном пересыщении

Для описания эволюции во времени распределения зародышей с начальным условием (5) имеет смысл искать решение системы (3), (4) в виде

$$N_n(t) = \tilde{N}_n F_n(t), \quad n \geq 2, \quad N_1(t) = u. \quad (14)$$

Подставляя (14) в (3) с учетом (4), получим

$$\begin{aligned} \tilde{N}_n \frac{dF_n(t)}{dt} &= P_{n-1} \tilde{N}_{n-1} F_{n-1}(t) - Q_n \tilde{N}_n f_n(t) \\ &\quad - P_n \tilde{N}_n F_n(t) + Q_{n+1} \tilde{N}_{n+1} F_{n+1}(t). \end{aligned} \quad (15)$$

С помощью соотношений (8)

$$P_{n-1} \tilde{N}_{n-1} = Q_n \tilde{N}_n + J_c, \quad Q_{n+1} \tilde{N}_{n+1} = -J_c + P_n \tilde{N}_n, \quad (16)$$

исключив \tilde{N}_{n-1} и \tilde{N}_{n+1} , найдем

$$\begin{aligned} \tilde{N}_n \frac{dF_n}{dt} &= \tilde{N}_n Q_n (F_{n-1} - F_n) - P_n \tilde{N}_n (F_n - F_{n+1}) \\ &\quad + J_c (F_{n-1} - F_{n+1}), \quad n \geq 2. \end{aligned} \quad (17)$$

Как будет показано ниже, величины F_n , характеризующие отклонение нестационарного распределения зародышей $N_n(t)$ от распределения с постоянным потоком $\tilde{N}_n(t)$, являются плавными функциями n . Поэтому можно заменить цепочку разностных уравнений (9) дифференциальным уравнением второго порядка типа Фоккера–Планка

$$\frac{\partial F(n, t)}{\partial t} = - \left(Q_n - P_n + 2J_c/\tilde{N}_n \right) \frac{\partial F(n, t)}{\partial n} + (Q_n + P_n) \frac{\partial^2 F(n, t)}{\partial n^2}. \quad (18)$$

Коэффициент V_n

$$F_n = Q_n - P_n + 2J_c/\tilde{N}_n \quad (19)$$

имеет смысл скорости движения в пространстве размеров.

В задаче о конденсации естественно предположить, что с ростом размера мультивакансии отношение $\frac{Q_n}{P_n}$ — монотонно убывающая функция n . При этом предположении легко видеть, что величина $V = Q_n - P_n + 2J_c/\tilde{N}_n$ положительна при всех n . Коэффициент диффузии в пространстве зародышей в уравнении (10) равен $\chi = \frac{1}{2}(P_n + Q_n)$, и диффузионный член играет роль, только если функция F существенно меняется на отрезке χ/V_n .

Это обстоятельство приводит к сужению области значений n , в которой влияние члена со второй производной на решение уравнения (10) существенно. Заметим, что формальная замена системы разностных уравнений (3) на дифференциальное уравнение предполагает плавность распределения N_n на расстояниях $Q_n/|P_n - Q_n|$, что заведомо не выполняется в окрестности критической точки, где $P = Q_n$.

Уравнение (10) следует решить с начальным условием $F(0, n) = 0$ и граничным условием $F(t, 0) = 1$. Если ограничиться областью, достаточно далекой от фронта, то в (10) членом во второй производной можно пренебречь. Тогда (10) имеет простое решение

$$F(t, n) = \theta \left(t - \int_1^n \frac{dn}{V} \right). \quad (20)$$

На границе применимости эта формула дает оценку момента времени, когда фронт достигает точки n_{\max} :

$$t(n_{\max}) = \int_1^{n_{\max}} \frac{dn}{V}. \quad (21)$$

Отсюда получаем время t_1 установления локального равновесного распределения на интервале $(1, n_c)$ и время t_2 начала второй стадии, когда заметная доля ξ вакансий конденсирована в мультивакансии и начинается уменьшение степени пересыщения, если нет генерации вакансий:

$$t_1 = \int_1^{n_c} \frac{dn}{V}, \quad t_2 = \int_1^{n_2} \frac{dn}{V}, \quad (22)$$

причем число n_2 определяется формулой

$$\sum_1^{n_2} n \tilde{N}_n \approx N_{\text{tot}}. \quad (23)$$

Учет диффузного члена в (10), приводящий к размытию фронта, легко провести, принимая вблизи фронта скорость и коэффициент диффузии постоянными:

$$F(t, n) \sim \int_{n-n_{\max}}^{\infty} \frac{dr}{t^{3/2}} e^{-r^2/4\chi t}. \quad (24)$$

В момент времени t ширина фронта равна $\Delta n = 2\sqrt{\chi t}$.

3. Количественные оценки

Количественные оценки решения уравнения (10) проведем в рамках простой модели, которая качественно отражает реальную картину роста мультивакансий в облученных материалах.

До этого момента параметры P_n , Q_n имели произвольный вид. Предполагалось лишь, что они монотонно растут с увеличением размеров, причем ниже критической точки $P_n < Q_n$, а выше критической точки — наоборот $P_n > Q_n$. В работе [15] проанализированы микроскопические процессы роста мультивакансий и P_n , Q_n были найдены. Однако их вид достаточно сложен, и с целью простейшего описания зародышеобразования примем модель, согласно которой скорость испарения вакансий из мультивакансии Q_n не зависит от плотности вакансий в среде, а скорость прилипания P_n пропорциональна поверхности зародыша. При этих предположениях, учитывая, что при нулевом пересыщении стационарное решение $N_n = N_n^0$ соответствует нулевому потоку, получим, что

$$P_n = v\sigma_n N_1, \quad Q_{n+1} = v\sigma_n N_1^0 \frac{N_n^0}{N_{n+1}^0}, \quad (25)$$

где v — скорость движения вакансии, $\sigma_n = \sigma n^{2/3}$ — сечение прилипания, пропорциональное поверхности зародыша.

Естественно принять, что вероятность испарения Q_n пропорциональна поверхности ($n^{2/3}$), а вероятность конденсации тоже растет с ростом n , но ниже критической точки вероятность конденсации больше вероятности испарения, а выше — меньше, так что функции P_n и Q_n пересекаются в критической точке. Подобное поведение было получено ранее, например, в работе [12].

Заметим, что в [1] постулируется, что отношение коэффициентов A и B , соответствующих P_n и Q_n настоящей работы, пропорционально минимальной работе R_{\min} , а N_n^{st} пропорционально $\exp(-R_{\min}/T)$.

С нашей точки зрения (см. также [16,17]) такая связь существует только в случае роста зародышей в однокомпонентной среде.

Для роста зародыша в растворе, когда в среде, окружающей зародыш, существуют диффузионный поток и градиент плотности вещества, такой связи нет. Это обусловлено тем, что классическая теория гетерогенных флуктуаций предполагает, что среда, окружающая зародыш, находится в состоянии термодинамического равновесия, когда плотность среды постоянна. Поэтому мы будем рассматривать P_n и Q_n как независимые феноменологические параметры.

Далее для конкретизации зависимости параметров P_n и Q_n от n необходимо определить зависимость N_n^0 от n . Вид равновесного распределения гетерогенных флуктуаций в соответствии с классической теорией флуктуаций Эйнштейна выражается формулой Больцмана

$$N_n^0 \sim \exp(-E_n(T)), \quad (26)$$

где E_n есть энергия зародыша.

Для случая кинетики в однокомпонентном веществе (например, смесь чистого пара воды и водяных капель) стационарное распределение N_n^0 есть термодинамически равновесное распределение гетерогенных флуктуаций как смесь термодинамически равновесных подсистем в разных фазах.

Напротив, для системы вакансий и мультивакансий стационарное распределение N_n^0 описывает состояние, у которого вблизи каждой мультивакансии плотность вакансий больше (или меньше) средней плотности и существует градиент плотности вакансий и диссипативный диффузионный поток вакансий от (или к) мультивакансии.

Следовательно, в данном случае утверждать, что равновесное распределение имеет вид (26), не вполне корректно. Однако мы будем использовать это выражение, принимая в качестве эффективной энергии мультивакансии величину

$$E_n = E_1 n^\alpha, \quad 0 < \alpha < 1, \quad E_1/T \gg 1. \quad (27)$$

В частности, для сферических капель в паре энергия зародыша сводится к энергии поверхностного натяжения и $\alpha = 2/3$.

Для упрощения записи удобно перейти к безразмерным переменным

$$\tilde{t} = \nu \sigma N_1^{(0)} t, \quad \tilde{N}_m = N_m/N_1^{(0)}, \quad u = N_1/N_1^{(0)}, \quad n \geq 2. \quad (28)$$

Ниже знак \sim опускаем. В безразмерных обозначениях имеем

$$Q_n = \beta_{n+1} = \exp\left(\frac{E_{n+1} - E_n}{T}\right),$$

$$P_n = u, \quad N_1^{(0)} = 1, \quad J_n = uN_n - \beta_{n+1}N_{n+1}. \quad (29)$$

При наличии пересыщения выражение (6) неограниченно растет, начиная с критического размера n_c , для которого $P_n = Q_{n+1}$. При используемых предположениях величина n_c определяется условием $\ln u = (E_{n+1} - E_n)/T$, поэтому при $n_c \gg 1$ имеем

$$n_c = (\alpha\tau / \ln u)^{1/(1-\alpha)} \gg 1, \quad \tau = E_1/T. \quad (30)$$

Таким образом, кинетика процесса определяется двумя параметрами: величиной u и критическим размером n_c . Будем рассматривать случай, когда параметры u и τ велики, но $p = \ln u \gg \tau$. Этот случай соответствует не очень большим пересыщениям и высоким значениям вероятностей испарения малых капель Q_n . В качестве типичных условий задачи примем

$$N_{\text{tot}} = u(t = 0) = 10, \quad v = 0.1 \text{ cm/s}, \quad \alpha = 2/3,$$

$$\tau = E_1/T = 25, \quad \alpha = 2/3. \quad (31)$$

При этом параметр β_{n+1} монотонно падает от $\beta_2 \cong 2.4 \cdot 10^6$ до $\beta_\infty = 1$, при $t = 0$ параметр $p = \ln u(0) = 2.30$, критический размер $n = 2\tau/3p = 380$. Значение установившегося потока и распределение $N_n = \tilde{N}_n$ равны

$$J_c = u \left(\sum_{k=1}^{\infty} \frac{N_1^{(0)}}{u^k N_k^{(0)}} \right)^{-1},$$

$$\tilde{N}_n = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{N_n^{(0)}}{N_{k+n}^{(0)}} \left(\sum_{k=1}^{\infty} \frac{N_1^{(0)}}{u^k N_k^{(0)}} \right)^{-1}. \quad (32)$$

Отметим, что величины \tilde{N}_n монотонно уменьшаются с ростом n . При большом значении критического размера имеем

$$J \approx \frac{uu^{n_c} N_{n_c}^{(0)} \sqrt{\alpha(1-\alpha)\tau/2\pi}}{N_1^{(0)} n_c^{1-\alpha/2}},$$

$$\tilde{N}_n \cong \begin{cases} u^n N_n^{(0)} / N_1^{(0)}, & n < n_c \\ u^n N_n^{(0)} / 2N_1^{(0)}, & n = n_c \\ \frac{J_c}{u - \exp(\alpha\tau/n^{1-\alpha})}, & n > n_c \end{cases}. \quad (33)$$

Аналогично разд. 2 будем искать распределение $N_n(t)$ в виде

$$N_n(t) = \tilde{N}_n f_n(t), \quad n \geq 2, \quad N_1(t) = u, \quad (34)$$

при этом получим

$$\tilde{N}_n \frac{df_n}{dt} = \tilde{N}_n \beta_n (f_{n-1} - f_n) - u N_n (f_n - f_{n+1}) + A (f_{n-1} - f_{n+1}), \quad n \geq 2. \quad (35)$$

Результаты численного решения уравнения (35) при нулевых начальных условиях приведены на рис. 1. Расчет проводился при значениях пересыщения $u = 2$ и параметров $\tau = E_1/T = 3$, $\alpha = 2/3$. Используемые значения параметров соответствуют критическому размеру $n_c = 24$.

На рисунке представлены зависимости от времени функции

$$\xi(t) = \frac{N_n(t)}{u^{n-2} N_n^{(0)}} \frac{N_2^{(0)}}{N_n(\infty)}$$

при значениях n , указанных на рисунке. Величина t приведена в безразмерных единицах (28). На графике

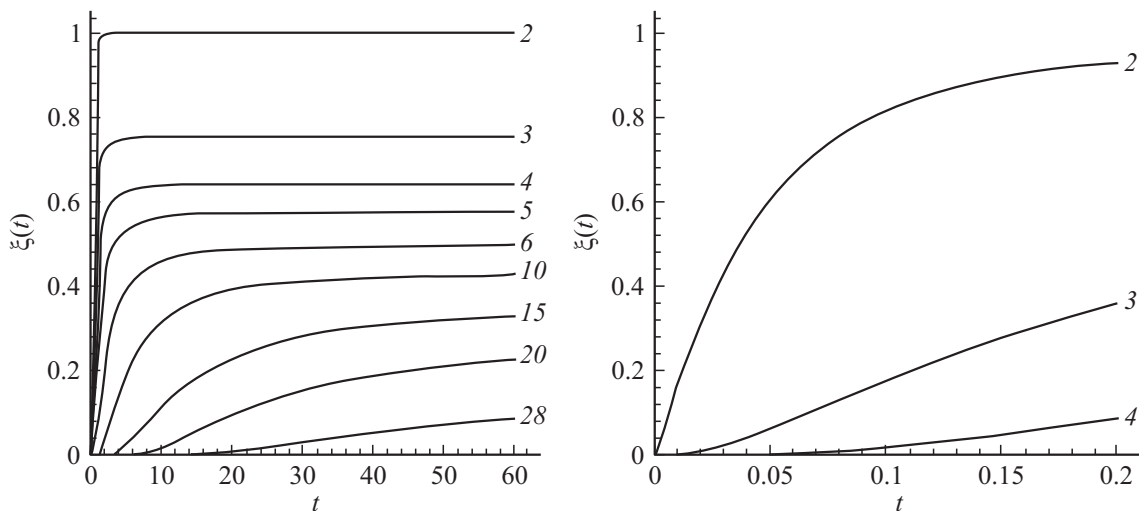


Рис. 1. Результаты численного решения цепочки разностных уравнений.

справа зависимости $\xi(t)$ для мультивакансий малого размера показаны в более мелком масштабе времени.

Полученные результаты показывают, что на рассмотренном этапе функция

$$\xi(t) = \frac{N_n(t)}{u^{n-2}N_n^{(0)}} \frac{N_2^{(0)}}{N_n(\infty)}$$

при достаточно больших временах стремится к постоянному значению, слабо зависящему от размера мультивакансии n . Это означает, что функция $f(n, t)$ является слабо меняющейся функцией n и, следовательно, можно заменить цепочку разностных уравнений (35) дифференциальным уравнением второго порядка

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = & - (\beta_n - u + 2A/\tilde{N}_n) \frac{\partial f(n, t)}{\partial n} \\ & + (\beta_n + u) \frac{\partial^2 f(n, t)}{\partial n^2}. \end{aligned} \quad (36)$$

Коэффициент при $\frac{\partial f(n, t)}{\partial n}$ в уравнении (10), равный $V(n) = \beta_n - u + 2A/\tilde{N}_n$, отрицателен при всех значениях n .

Действительно, при $\beta_n \geq u$ это очевидно. При $\beta_n < u$ имеем

$$\beta_n = e^{\tau(n^\alpha - (n-1)^\alpha)} > e^{\tau \frac{\alpha}{n^{1-\alpha}}}. \quad (37)$$

Поэтому при $\beta_n < u$ имеем

$$u > e^{\tau \frac{\alpha}{n^{1-\alpha}}}, \quad k^\alpha - n^\alpha \leq \alpha \frac{k-n}{n^{1-\alpha}},$$

и, следовательно,

$$\frac{N_n^0}{n_k^{(0)}} = e^{\tau(k^\alpha - n^\alpha)} < e^{\alpha \frac{k-n}{n^{1-\alpha}}},$$

$$\begin{aligned} N_n^0 u^{n-1} \sum_{k=n}^{\infty} \frac{1}{u^k N_k^{(0)}} & \leq \frac{1}{u} \sum_{k=n}^{\infty} \frac{1}{u^{k-n}} e^{\alpha \frac{k-n}{n^{1-\alpha}}} \\ & = \frac{1}{u} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{u^k} e^{\alpha \frac{k}{n^{1-\alpha}}} = \frac{1}{u - e^{\alpha \frac{1}{n^{1-\alpha}}}}. \end{aligned}$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \beta_n - u + 2A/\tilde{N}_n & > \beta_n - u + u - e^{\alpha \frac{1}{n^{1-\alpha}}} + A/\tilde{N}_n \\ & = \beta_n - e^{\alpha \frac{1}{n^{1-\alpha}}} + A/\tilde{N}_n > A/\tilde{N}_n. \end{aligned}$$

Минимум величины $\Delta = \beta_n - u + 2A/\tilde{N}_n$ наблюдается при $n \approx n_c$. При $n_e \gg 1$ и $n = n_c + \frac{zn_c^{1-\alpha/2}}{\sqrt{\alpha(1-\alpha)}}$ для области $n \approx n_c$ имеем

$$\Delta = \beta_n - u + 2A/\tilde{N}_n \cong u \frac{\sqrt{\alpha(1-\alpha)}\tau}{n_c^{1-\alpha/2}} F(z),$$

и, следовательно,

$$V(n) = u \frac{\sqrt{\alpha(1-\alpha)}\tau}{n_c^{1-\alpha/2}} F(z),$$

$$\begin{aligned} F(z) & \cong -z + 1 \Big/ \int_0^\infty e^{-zx - \frac{x^2}{2}} dx \\ & = -z + \exp(z^2/2) \Big/ \left[\sqrt{2} E_{\text{rfc}}(z/\sqrt{2}) \right]. \end{aligned} \quad (38)$$

Функция $f(z)$ при $z_{\min} = -0.55057$, равный $F_0 = 1.51762$. В окрестности минимума

$$F(z) = F_0 + \frac{F''(z_{\min})}{2} (z - z_{\min})^2. \quad (39)$$

Для того чтобы определить значение $F''(z_{\min})$, заметим, что в точке z_{\min}

$$-1 + 2 \frac{1 - zI}{I^2} = 0, \quad I = \int_0^\infty e^{-zx - \frac{x^2}{2}} dx.$$

Поэтому в точке $z = z_{\min}$ величина I определяется выражением

$$I = -z + \sqrt{z^2 + 2}. \quad (40)$$

Знак перед корнем определен поведением величины I при больших $|z|$. Для $F_2 = F''(z_{\min})$ имеем

$$\begin{aligned} F''(z = z_{\min}) &= \frac{4(1 - z \int_0^\infty e^{-zx - \frac{x^2}{2}} dx)^2}{(\int_0^\infty \exp(-zx - x^2/2) dx)^3} \\ &+ 2 \frac{-\int_0^\infty e^{-zx - \frac{x^2}{2}} dx + z(1 - z \int_0^\infty e^{-zx - \frac{x^2}{2}} dx)}{(\int_0^\infty \exp(-zx - x^2/2) dx)^2} \\ &= 4 \frac{1 - zI}{I} - 2 \frac{1}{I} + 2z = -2z + 2 \frac{1}{I} \\ &= -2z + \frac{2}{z + \sqrt{z^2 + 2}} = -3z + \sqrt{z^2 + 2} \cong 3.02. \end{aligned} \quad (41)$$

Учет второй производной в уравнении (10) существен в области, в которой $\Delta n < \frac{\beta_n + u}{\Lambda(n)}$. Это означает, что член со второй производной влияет на решение уравнения (37) в области $n \sim n_c$ на размерах $\frac{\Delta n}{n_c} \leq \frac{u}{n_c^{a/2}}$, а в области порядка величин фронта n_{fr} на размерах $\frac{\Delta n}{n_{fr}} \leq \frac{u}{\Lambda(n_{fr})}$.

Поэтому если не учитывать размытие фронта на размерах порядка Δn , можно пренебречь второй производной в уравнении (10). При этом имеем

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = -(\beta_n - u + 2A/\tilde{N}_n) \frac{\partial f(n, t)}{\partial n}, \quad (42)$$

следовательно,

$$f(n, t) = f\left(\xi = t - \int_1^n \frac{dn}{\beta_n - u + 2A/\tilde{N}_n}\right). \quad (43)$$

При $t = 0$ функция $f(n, t)$ равна нулю, следовательно, $f(f < 0) = 0$. При $n = 1$ функция $f(n, t)$ равна единице, поэтому $f(\xi > 0) = 1$. Таким образом, для $f(n, t)$ находим

$$f(n, t) = \begin{cases} 1, & \text{если} \\ t \geq \int_1^n \frac{dx}{\exp(\tau x^\alpha - \tau(x-1)^\alpha) - u + \frac{2u}{\sum_{k=0}^\infty \frac{\exp(\tau(x+k)^\alpha - \tau x^\alpha)}{u^k}}} \\ 0, & \text{если} \\ t < \int_1^n \frac{dx}{\exp(\tau x^\alpha - \tau(x-1)^\alpha) - u + \frac{2u}{\sum_{k=0}^\infty \frac{\exp(\tau(x+k)^\alpha - \tau x^\alpha)}{u^k}}} \end{cases} \quad (44)$$

Если $n \ll n_c$ для установления равновесия между мультивакансиями первых n -размеров необходимо время t_0 :

$$t_0 = \int_1^n \frac{dn}{\beta_n - u + 2A/\tilde{N}_n} \cong \frac{n^{2-\alpha}}{(1-\alpha)\alpha\tau u} \exp\left(-\frac{\alpha\tau}{n^{1-\alpha}}\right). \quad (45)$$

Для того чтобы установить равновесие между всеми частицами докритических размеров (т.е. таких, что $O(\frac{1}{n_c^{a/2}}) < \frac{n_c - n}{n_c} < 1$), необходимо время t_1 . Учитывая (39), получим

$$\begin{aligned} t_1 &\cong \int_{n_c - \Delta}^{n_c - \nu n_c^{1-\alpha/2}} \frac{dx}{u \frac{\alpha\tau}{n_c^{2-\alpha}} (n_c - x)} \\ &\approx \frac{n_c^{2-\alpha}}{u\alpha\tau} \ln \frac{\Delta}{\nu n_c^{1-\alpha/2}} \approx \frac{\alpha n_c}{2u} \ln u \ln n_c. \end{aligned} \quad (46)$$

Для установления равновесия между частицами критических размеров $\frac{|n - n_c|}{n_c} = O(1/n_c^{a/2})$ необходимо время, равное $t_1 + t_2$, где

$$\begin{aligned} t_2 &= \int_{-\infty}^\infty \frac{n_c^{2-\alpha} dz}{u\sqrt{\alpha(1-\alpha)}[F_0 + F_2 \frac{z^2}{2}]} \\ &= \frac{\pi n_c^{2-\alpha}}{u\sqrt{\alpha(1-\alpha)}\sqrt{F_2}} \approx \frac{\pi n_c^{2-\alpha}}{u\sqrt{3\alpha(1-\alpha)}}. \end{aligned} \quad (47)$$

В области закритических размеров установление равновесия между мультивакансиями размера n происходит за время $t_1 + t_2 + t_3(n)$, причем

$$t_3 = \int_{n_c}^n \frac{dn}{u - \beta_n} \cong \frac{n - n_c}{u}. \quad (48)$$

На рис. 2 показаны зависимости времени установления равновесия t между мультивакансиями размера n и величины $\frac{dt}{dn}$ как функции n .

За время t_1 происходит установление равновесия между мультивакансиями докритического размера.

Оценим объем, который занимают мультивакансии по истечении времен t_1 и t_2 , т.е. число вакансий, необходимых для заполнения мультивакансий докритических размеров $n < n_c$, $n_c = (\alpha\tau / \ln u)^{1/(1-\alpha)}$

$$V_{n_c} = \sum_{n=2}^{n_c} nN_n < \sum_{n=2}^{n_c} nu^n N_n^{(0)}. \quad (49)$$

Мы рассматриваем случай $n_c \gg 1$. При этом сумма $\sum_{n=2}^{n_c} nu^n N_n^{(0)}$ определяется только первыми членами

$$\begin{aligned} \sum_{n=2}^{n_c} nu^n N_n^{(0)} &= \sum_{n=2}^{n_c} \frac{nu^n}{n_c^{1-\alpha} n^\alpha / \alpha} \\ &= u \left(2 \frac{u}{u^{n_c^{1-\alpha} 2^\alpha / \alpha}} + 3 \frac{u^2}{u^{n_c^{1-\alpha} 3^\alpha / \alpha}} + \dots \right). \end{aligned}$$

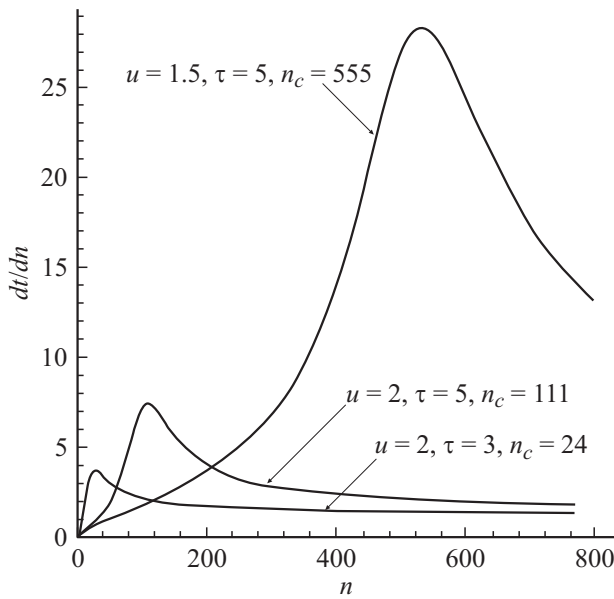


Рис. 2. Зависимость времени установления равновесия t между мультивакансиями размера n , а также величины dt/dn от размера вакансии.

Если $n_c \gg 1$, то, разбивая эту сумму на две: от 2 до $\sqrt{n_c}$ и от $\sqrt{n_c}$ до n_c , легко убедиться, что $V_{n_c} \ll u$

$$\sum_{n=2}^{n_c} nu^n N_n^{(0)} = \sum_{n=2}^{\sqrt{n_c}} nu^n N_n^{(0)} + \sum_{n=\sqrt{n_c}}^{n_c} nu^n N_n^{(0)} = S_1 + S_2,$$

$$S_1 = \sum_{n=2}^{\sqrt{n_c}} nu^n N_n^{(0)} = \sum_{n=2}^{\sqrt{n_c}} nu^n \exp(-\beta n^\alpha) = \sum_{n=1}^{\sqrt{n_c}} (n+1) a_{n+1}.$$

Поскольку

$$\begin{aligned} \frac{a_{n+1}}{a_n} &\leq u \exp\left(-\beta \frac{1}{\alpha(n+1)^{1-\alpha}}\right) \\ &\leq u \exp\left(-\beta \frac{1}{\alpha n_c^{(1-\alpha)/2}}\right) = q \ll 1, \end{aligned}$$

для a_{n+1} имеем

$$a_{n+1} < \left[u \exp\left(-\beta \frac{1}{\alpha n_c^{(1-\alpha)/2}}\right) \right]^{n-1} a_2.$$

Поэтому для S_1 получим

$$S_1 = \sum_{n=2}^{\sqrt{n_c}} nu^n N_n^{(0)} < a_2 \sum_{n=0}^{\sqrt{n_c}} (n+2) q^n \cong 3a_2 = u \frac{3u}{u^{n_c^{1-\alpha} 2^\alpha / \alpha}}. \quad (50)$$

Для величины S_2 имеем

$$\begin{aligned} S_2 &= \sum_{n=\sqrt{n_c}}^{n_c} nu^n N_n^{(0)} < n_c^2 u^{\sqrt{n_c}} N_{\sqrt{n_c}}^{(0)} \\ &\approx \exp\left(-\frac{\ln u}{\alpha} n_c^{1-\alpha/2}\right) \ll 1 < u. \end{aligned} \quad (51)$$

Поэтому установление относительного равновесия в распределении мультивакансий докритического размера

не приводит к заметному изменению количества вакансий в свободном состоянии.

Объем мультивакансий V_c критического размера можно оценить следующим образом:

$$\begin{aligned} V_c &\approx \sum_{n=n_c - \lambda n_c^{-\alpha/2}}^{n_c + \lambda n_c^{-\alpha/2}} nu^n N_n^{(0)} / 2 \approx \lambda n_c^{1-\alpha/2} n_c u^{n_c} N_{n_c}^{(0)} \\ &= \lambda n_c^{2-\alpha/2} e^{-\beta(1-\alpha)n_c^\alpha} \ll u. \end{aligned} \quad (52)$$

Поэтому изменение пересыщения начинается при временах, когда устанавливается равновесие между мультивакансиями надкритического размера n_0 , таких, что

$$\begin{aligned} u - 1 &\sim \sum_{n=\frac{n_c + \frac{z n_c^{1-\alpha/2}}{\sqrt{\alpha(1-\alpha)}}}{n_0}}^{n_0} n N_n \approx \frac{\sqrt{\alpha(1-\alpha)} \tau u^{-(1-\alpha)n_c/\alpha}}{N_1^{(0)} n_c^{1-\alpha/2} \sqrt{2\pi}}, \\ \sum_{n=\frac{n_c + \frac{z n_c^{1-\alpha/2}}{\sqrt{\alpha(1-\alpha)}}}{n_0}}^{n_0} \frac{n}{u - \exp(\alpha\tau/n^{1-\alpha})} &\approx \frac{\sqrt{\alpha(1-\alpha)} \tau u^{-(1-\alpha)n_c/\alpha}}{2(u-1) N_1^{(0)} n_c^{1-\alpha/2} \sqrt{2\pi}} n_0^2 \\ &\approx t_4^2 (u-1) \frac{\sqrt{\alpha(1-\alpha)} \tau u^{-(1-\alpha)n_c/\alpha}}{2 N_1^{(0)} n_c^{1-\alpha/2} \sqrt{2\pi}}. \end{aligned} \quad (53)$$

Здесь t_4 — время установления для мультивакансий размера n_0 :

$$t_4 \approx n_c^{\frac{1-\alpha/2}{2}} u^{\frac{(1-\alpha)n_c}{2\alpha}}. \quad (54)$$

При временах порядка t_4 начинается второй этап конденсации.

u	τ	n_c	t_1 (s)	t_2 (s)	t_3 (s) для $n = 5n_c$	t_4 (s)
1.5	3	120	10^{-8}	$6 \cdot 10^{-8}$	$1.2 \cdot 10^{-8}$	7.34
1.5	3.25	152	$3 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}	$2.7 \cdot 10^{-8}$	9668
1.5	3.5	190	$6 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$5.6 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^7$
1.5	4	284	$2.6 \cdot 10^{-8}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{16}$
3	5	28	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$0.8 \cdot 10^{-7}$	0.030
3	5.5	37	$8 \cdot 10^{-8}$	$9.5 \cdot 10^{-7}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	14.7
3	6	48	$3 \cdot 10^{-7}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	19375
3	6.3	56	$8 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^6$
6	6.5	14	$5 \cdot 10^{-8}$	10^{-6}	$4 \cdot 10^{-7}$	0.034
6	7.5	22	$7 \cdot 10^{-7}$	10^{-6}	$4 \cdot 10^{-6}$	260
6	8	26	$2 \cdot 10^{-6}$	$4.5 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	48300
6	8.5	32	$8 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^7$

В таблице приведены оценки характерных параметров процесса при различных значениях температуры (т.е. $\tau = E_1/T$) и пересыщения (т.е. u). При вычислениях мы принимали, что

$$v\sigma N_1^{(0)} = 10^{13} e^{2\tau} \text{ 1/s}, \quad \alpha = 2/3,$$

$$t_3 = \int_{n_c}^n \frac{dn}{u - \beta_n} \cong \frac{n - n_c}{u}.$$

Заключение

В настоящей работе исследовалась кинетика роста мультивакансий (кинетика конденсации зародышей) на первом этапе, когда пересыщение u практически не меняется. В предположении больших величин пересыщения u и критического размера n_c этот этап разбивается на следующие три стадии, длительность которых определяется значениями u и n_c и зачастую отличается на порядки.

На первой стадии при $t \geq t_1$ происходит рост мультивакансий докритических размеров. Характерное время этого процесса t_1 с ростом критического размера увеличивается как $n_c \ln n_c$. На этом этапе устанавливается равновесие между мультивакансиями докритического размера, т.е. количество мультивакансий N_n докритического размера практически перестает меняться.

Вторая стадия с характерным временем t_2 завершается установлением равновесия в критической области размеров — в области $|n - n_c| \sim n_c^{1-\alpha/2}$. Длительность этой стадии t_2 с увеличением критического размера растет как $n_c^{2-\alpha}$, т.е. при одинаковых пересыщениях превышает длительность первого этапа.

На третьей стадии происходит рост мультивакансий за критического размера. Этот процесс продолжается до времен порядка t_4 , при которых растущий объем мультивакансий приводит к уменьшению пересыщения. Характерное время t_4 при больших n_c настолько велико, что завершение этой стадии нереально. Отметим, что в пространстве размеров передний фронт распределения движется почти все время линейно со временем за исключением сравнительно узкой области размеров, близких к критическому размеру n_c , где движение фронта замедляется, $v(t) \sim t^{1/(2-\alpha)}$.

Следует подчеркнуть, что полученные результаты не требуют выполнения условия $u \gg 1$. Достаточно потребовать, чтобы объем докритических мультивакансий был мал по сравнению с пересыщением, т.е. достаточно потребовать выполнения условия $\sum_{n=2}^{n_c} n u^n N_n^{(0)} \ll u$.

При временах порядка и более t_4 происходит уменьшение пересыщения и связанная с этим деформация распределения мультивакансий по размерам.

Использованный в настоящей работе метод дает возможность описать этот процесс аналогом уравнения (35) с добавлением члена с производной от пересыщения

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = - \left(\beta_n - u + 2A/\tilde{N}_n \right) \frac{\partial f(n, t)}{\partial n} + (\beta_n + u) \frac{\partial^2 f(n, t)}{\partial n^2} - f(n, t) \frac{\partial N_n}{\partial u} \frac{du}{dt}$$

совместно с уравнением сохранения полного объема вакансий. Таким образом, кинетика конденсации зародышей может быть полностью описана одним методом.

Наше рассмотрение опиралось на предположение о том, что подвижностью обладают только элементарные вакансии, т.е. учитывались среди реакций типа

$$W_m + W_n = W_{n+m}$$

только такие реакции, для которых $m = 1$. Ясно, что это ограничение не существенно (если $E_n = E_1 n^\alpha$, $\alpha < 1$) на первом этапе процесса, когда

$$N_1 \gg \sum_{n=2}^{\infty} N_n.$$

Поэтому наши результаты распространяются без качественных изменений на задачи о первом этапе конденсации пара, парообразования и т.п., когда слиянием капель, пузырей и т.п. можно пренебречь.

В настоящей работе не учитывались такие явления, как изменение плотности элементарных вакансий над поверхностью мультивакансий (аналог зависимости давления пара над каплей от ее размеров), так и локальное изменение температуры вблизи мультивакансий благодаря процессам испарения и поглощения вакансий. На важность аналогичного явления в теории парообразования впервые обратил внимание Ю.М. Каган [18]. Роль этих явлений можно учесть, соответствующим образом изменяя величину эффективного сечения. Легко видеть, что учет зависимости сечения от номера n не приводит к качественному изменению полученных в работе результатов.

Список литературы

- [1] Лифшиц Е.И., Питаевский Л.П. Теоретическая физика. Т. 10. Физическая кинетика. М.: Физматлит, 2007. 536 с.
- [2] Слезов В.В., Сагалович В.В. // УФН. 1987. Т. 151. С. 67–104.
- [3] Швейгарт В.В., Александров А.Л. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 7. С. 124–127.
- [4] Алексеев Н.И. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 45–50.
- [5] Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 11. С. 1312–1319.
- [6] Попов А.В. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 4. С. 759–764.
- [7] Рязанов А.И., Ковальчук М.В., Мухамеджанов Э.Х., Перегудов В.Н., Латушкин С.Т., Морковин А.Н., Борисов М.М., Унежев В.Н. // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. Вып. 1 (7). С. 128–140.
- [8] Мирзоев Ф.Х., Панченко В.Я., Шелепин Л.А. // УФН. 1996. Т. 166. С. 3–32.
- [9] Volmer M., Weber A. // Ztschr. F. Phys. Chem. 1926. Vol. 119. P. 277.
- [10] Volmer M. // Ztschr. F. Electrochem. 1929. Vol. 35. P. 555.
- [11] Becker R., Düring W. // Ann. D. Phys. 1935. Vol. 24. P. 719.
- [12] Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 525.
- [13] Михайлова Ю.В., Максимова Л.А. // ЖЭТФ. 1971. Т. 59. Вып. 4. С. 1368–1378.
- [14] Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ЖЭТФ. 1959. Т. 31. С. 61.
- [15] Максимов Л.А., Рязанов А.И. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 2311–2327.
- [16] Слезов В.В., Анцупов В.П. // ФТТ. 1977. Т. 19. С. 3597.
- [17] Анцупов В.М., Слезов В.В. // ФТТ. 1977. Т. 19. С. 2932.
- [18] Каган Ю. // ЖФХ. 1960. Т. 34. С. 90.