

## К КИНЕТИКЕ ЗАРОЖДЕНИЯ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПЕРВОГО РОДА

Е. А. Бренер, В. И. Марченко, С. В. Мешков

Исследована стадия зарождения при распаде пересыщенного двумерного раствора. Особенность задачи связана с логарифмическим поведением концентрации вокруг квазистационарно растущего зародыша, что приводит к необходимости рассмотрения многомерного уравнения Фоккера — Планка по всем макроскопическим переменным, характеризующим зародыши и поле концентрации. Найдены функция распределения по размерам зародыша и скорость зарождения. Полученные результаты применены к кинетике послойного роста кристаллов. Отмечено универсальное свойство функции распределения по неустойчивой переменной (в нашем случае — размер зародыша) — ее независимость от кинетических коэффициентов.

Определение скорости зарождения при фазовом переходе первого рода обычно сводится к решению уравнения Фоккера — Планка для функции распределения зародышей новой фазы по размеру и решению макроскопической задачи роста закритического зародыша без учета флуктуаций. Такой путь решения задачи, предложенный Зельдовичем [1] (см. также [2]), обоснован в случае достаточно быстрой релаксации остальных степеней свободы (например, поля концентрации вокруг зародыша в пересыщенном растворе). Это условие, однако, не всегда выполняется. В частности, как отметил Воронков [3], оно может нарушаться при двумерном зарождении на грани послойно растущего кристалла.

В настоящей работе мы исследуем распад двумерного пересыщенного раствора. В этой задаче приближение одномерного уравнения Фоккера — Планка также неприменимо, если существенна диффузия в растворе. Подобные случаи, требующие введения дополнительных переменных, рассматривались Крамерсом [4], Ландауэром и Свансоном [5] и в наиболее общем виде — Лангером [6]. Мы получим уравнение Фоккера — Планка для функции распределения по всем термодинамическим степеням свободы рассматриваемой системы и, решая его, найдем функцию распределения по размеру зародышей и выразим скорость зарождения через термодинамическую вероятность образования критического зародыша. Полученные результаты применим к кинетике послойного роста кристаллов.

### 1. Зарождение при распаде двумерного раствора

Пусть концентрация слабого двумерного раствора  $\bar{c}$  немного превышает предел растворимости  $c_k$ , так что пересыщение  $\gamma$  мало:

$$\gamma = (\bar{c} - c_k) / c_k \ll 1.$$

Состояние системы в произвольный момент времени определяется положением, размером и формой зародышей выпадающей фазы и полем концентрации  $c(\mathbf{r})$  в растворе. При малом пересыщении количество зародышей мало и они развиваются независимо, поэтому достаточно рассмотреть систему, включающую один зародыш. Вероятность данного состояния системы определяется минимальной работой  $W$ , необходимой для его достижения. Последняя складывается из работы по созданию поля концентрации

$$W_1 = \frac{T}{\bar{c}} \int (c - \bar{c})^2 d\mathbf{r}$$

и работы образования зародыша

$$W_2 = \alpha P + n_0 (\mu_0 - \mu) S,$$

где  $T$  — температура,  $P$  и  $S$  — периметр и площадь зародыша,  $\alpha$  — энергия на единицу длины межфазной границы,  $n_0$  — число атомов на единицу площади зародыша. Разность химических потенциалов атомов в зародыше и растворе

$$\mu_0 - \mu = T \ln (c_n / \bar{c}) \approx -T\gamma.$$

Седловая точка — экстремум  $W$  — соответствует зародышу в форме круга с радиусом

$$R_k = \alpha / n_0 T \gamma. \quad (1)$$

В полярной системе координат с началом в центре этого (критического) зародыша форму границы  $\rho(\theta)$  представим в виде разложения

$$\rho(\theta) = R_k + \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \rho_m Y_m(\theta) \quad (2)$$

по ортогональной системе функций

$$Y_0(\theta) = 1, \quad Y_m(\theta) = \sqrt{2} \begin{cases} \cos m\theta & \text{при } m \geq 1 \\ \sin m\theta & \text{при } m \leq -1 \end{cases}. \quad (3)$$

В окрестности седловой точки  $\rho_m$  малы и с квадратичной точностью

$$W_2 = \pi T n_0 \gamma \left[ R_k^2 + \sum_{m=-\infty}^{+\infty} (m^2 - 1) \rho_m^2 \right].$$

Равновесная функция распределения по состояниям зародыша получается интегрированием полной функции распределения  $\exp[-(W_1 + W_2)/T]$  по возможным реализациям поля концентрации  $c(r)$ . При этом, строго говоря, интегрирование должно проводиться при дополнительном условии сохранения полного числа частиц в системе:

$$n_0 S + \int c d^2 r = \text{const.}$$

Однако при достаточно большой площади системы это условие несущественно и функция распределения по состояниям зародыша есть просто  $\exp(-W_2/T)$ . С учетом безразличия по отношению к перемещениям зародыша как целого ( $m = \pm 1$ ) и устойчивости по отношению к изменениям формы ( $|m| \geq 2$ ) равновесная функция распределения зародышей по размерам  $R = R_k + \rho_0$  равна

$$f_0(R) = f_0(R_k) \exp[\pi n_0 \gamma (R - R_k)^2], \quad (4)$$

где

$$f_0(R_k) = \text{const} \exp(-\pi n_0 \gamma R_k^2) \quad (5)$$

( $f_0(R) dR$  — число зародышей в интервале размеров от  $R$  до  $R + dR$  на единицу площади).

Кинетика зарождения и роста зародышей определяется диффузией в растворе и процессами присоединения и отрыва частиц на межфазной границе. Диффузия в растворе при наличии  $\delta$ -коррелированных флуктуационных потоков

$$\langle J_\alpha(\mathbf{r}, t) J_\beta(\mathbf{r}', t') \rangle = 2D \bar{c} \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (6)$$

описывается уравнением

$$\dot{c} = D \Delta c - \text{div} \mathbf{J}, \quad (7)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии. Сохранение вещества в системе приводит

к граничному условию вида

$$n_0 V_n = (D \nabla c - J)_n, \quad (8)$$

где  $V_n$  — нормальная скорость перемещения границы зародыша, в правой части — нормальная компонента полного потока. Для простоты будем пока предполагать кинетику на межфазной границе достаточно быстрой, так что в каждой точке границы устанавливается локальное равновесие

$$c_{rp} = c_k (1 + \gamma R_k \kappa), \quad (9)$$

где  $\kappa$  — кривизна границы.

Уравнения (6)–(9) представляют собой полную систему ланжевеновских уравнений, эквивалентную некоторому бесконечномерному уравнению Фоккера — Планка. Чтобы получить его, проведем разделение переменных.

Вихревая часть флуктуационных потоков не важна, поэтому будем считать их потенциальными:

$$J = -D \nabla \varphi.$$

Поскольку нас интересуют зародыши, близкие к критическому, линеаризуем граничные условия (8), (9). Представляя  $c(r)$  и  $\varphi(r)$  в виде разложения по круговым гармоникам (3)

$$c(r, \theta) - \bar{c} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} c_m(r) Y_m(\theta), \quad \varphi(r, \theta) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \varphi_m(r) Y_m(\theta)$$

и описывая форму зародыша разложением (2), получим из (7)–(9) следующую систему уравнений:

$$\dot{c}_m = D \Delta_m (c_m + \varphi_m), \quad \Delta_m = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{m^2}{r^2}, \quad (10)$$

$$\rho_m = \frac{D}{n_0} \frac{\partial}{\partial r} (c_m + \varphi_m) \Big|_{r=R_k},$$

$$c_m \Big|_{r=R_k} = \frac{c_k \gamma}{R_k} (m^2 - 1) \rho_m.$$

Исключение  $\rho_m$  из двух последних уравнений дает краевое условие

$$\dot{c}_m = \frac{D c_k \gamma}{n_0 R_k} (m^2 - 1) \frac{\partial}{\partial r} (c_m - \varphi_m) \Big|_{r=R_k}$$

для уравнения (10).

Введем систему функций  $\Phi_m^\lambda(r)$ , удовлетворяющих уравнению Бесселя

$$\lambda \Phi_m^\lambda = D \Delta_m \Phi_m^\lambda$$

с граничным условием

$$\lambda \Phi_m^\lambda(R_k) = \frac{D c_k \gamma}{n_0 R_k} (m^2 - 1) \frac{\partial \Phi_m^\lambda(r)}{\partial r} \Big|_{r=R_k}. \quad (11)$$

При  $|m| \geq 1$  существует только непрерывный спектр  $\lambda < 0$ , а при  $m=0$  наряду с непрерывным спектром имеется одно отщепленное положительное собственное значение  $\lambda = \lambda_0$ . Соответствующая  $\lambda_0$  собственная функция имеет вид

$$\Phi_0^{\lambda_0}(r) = K_0 \left( \sqrt{\frac{\lambda_0}{D}} r \right), \quad (12)$$

а само значение  $\lambda_0$  определяется уравнением

$$z = \frac{c_k \gamma}{n_0} \frac{K_1(z)}{K_0(z)}, \quad z = \sqrt{\frac{\lambda_0}{D}} R_k, \quad (13)$$

которое получается подстановкой (12) в граничное условие (11) ( $K_0$  и  $K_1$  — функции Макдональда).

Разлагая  $c_m(r)$  и  $\varphi_m(r)$  по базису  $\Phi_m^\lambda$ :

$$c_m(r) = \int c_m^\lambda \Phi_m^\lambda(r) d\lambda, \quad \varphi_m(r) = \int \varphi_m^\lambda \Phi_m^\lambda(r) d\lambda,$$

получим ланжевеновские уравнения с разделенными переменными:

$$\dot{c}_m^\lambda = \lambda(c_m^\lambda + \varphi_m^\lambda). \quad (14)$$

Корреляторы случайных сил

$$\langle \varphi_m^\lambda(t) \varphi_m^{\lambda'}(t') \rangle = D_m^\lambda \delta_{mm'} \delta_{\lambda\lambda'} \delta(t-t')$$

могут быть найдены из (6).

Система уравнений (14) эквивалентна (см., например, [7]) уравнению Фоккера — Планка для функции распределения  $F(c_m^\lambda)$

$$\dot{F} = - \frac{\partial}{\partial c_0^{\lambda_0}} \left[ \lambda_0 c_0^{\lambda_0} F - \lambda_0^2 D_0^{\lambda_0} \frac{\partial F}{\partial c_0^{\lambda_0}} \right] - \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^0 d\lambda \frac{\partial}{\partial c_m^\lambda} \left[ \lambda c_m^\lambda F - \lambda^2 D_m^\lambda \frac{\partial F}{\partial c_m^\lambda} \right], \quad (15)$$

в котором переменные  $c_m^\lambda$  разделяются. Уравнения Фоккера — Планка, линеаризованные вблизи седловой точки, типа (15) исследовались в работах [4–6]. Интересующее нас распределение зародышей по размерам получается соответствующим интегрированием стационарной функции распределения  $F(c_m^\lambda)$ . Это интегрирование для уравнения Фоккера — Планка общего вида проведено в Приложении. В результате оказывается, что функция распределения по неустойчивой переменной однозначно определяется равновесной функцией распределения и не зависит от кинетических коэффициентов.

В нашем случае неустойчивой переменной является размер зародыша, и искомая функция распределения  $f(R)$  имеет вид (см. (II.5))

$$f(R) = f_0(R_k) (n_0 \gamma)^{1/2} \exp[\pi n_0 \gamma (R - R_k)^2] \int_{R - R_k}^{\infty} \exp(-\pi n_0 \gamma \xi^2) d\xi. \quad (16)$$

В области размеров зародыша меньше критического,  $R_k - R \gg (n_0 \gamma)^{-1/2}$ , функция распределения (16) переходит в равновесную (4).

Скорость образования зародышей (поток через седло) определяется (см. Приложение) инкрементом неустойчивой моды. Для его нахождения необходимо решить безфлуктуационную задачу, которая в переменных  $c_m^\lambda$  имеет вид

$$\dot{c}_m^\lambda = \lambda c_m^\lambda$$

(уравнения (14) без флуктуационных членов  $\varphi_m^\lambda$ ). Неустойчивой моде соответствует единственное положительное значение  $\lambda = \lambda_0$ , определяемое уравнением (13). Так как  $c_k \gamma / n_0 \ll 1$ , величина  $z$  в (13) мала, и с логарифмической точностью для  $\lambda_0$  получаем выражение

$$\lambda_0 = - \frac{2D c_k \gamma}{R_k^2 n_0} \left( \ln \frac{n_0}{c_k \gamma} \right)^{-1}. \quad (17)$$

Эта формула справедлива в пределе бесконечно быстрой кинетики на межфазной границе. При конечной скорости присоединения и отрыва частиц граничное условие вместо (9) должно иметь (без флуктуационного члена) вид

$$n_0 V_n = \Gamma [c_{gr} - c_k (1 + \gamma R_k)],$$

где  $\Gamma$  — соответствующий кинетический коэффициент. Для инкремента

неустойчивой моды  $\lambda_0$  вместо (17) получим выражение

$$\lambda_0 = \frac{\Gamma c_k \gamma}{n_0 R_k} \left[ 1 + \frac{\Gamma R_k}{2D} \ln \frac{1 + D/\Gamma R_k}{c_k \gamma / n_0} \right]^{-1}, \quad (18)$$

переходящее в (17) при условии

$$D/\Gamma R_k \ll \ln(n_0/c_k \gamma). \quad (19)$$

Это неравенство всегда выполняется в пределе  $\gamma \rightarrow 0$ . В случае, когда выполняется неравенство, обратное (19), лимитирующей стадией является кинетика на границе зародыша и  $\lambda_0$  не зависит от коэффициента диффузии в растворе:

$$\lambda_0 = \Gamma c_k \gamma / R_k n_0.$$

Скорость зарождения  $I$  (число закритических зародышей, возникающих в единицу времени на единице площади) согласно (П.9) равна

$$I = f_0(R_k) \lambda_0 / 2\pi (n_0 \gamma)^{1/2}, \quad (20)$$

где  $f_0(R_k)$  — термодинамическая вероятность образования критического зародыша (5), а  $\lambda_0$  дается в общем случае выражением (18). Скорость зарождения (20) определяется в основном экспонентой, содержащейся в  $f_0(R_k)$ . Нахождение предэкспоненциального множителя в  $f_0(R_k)$  является самостоятельной задачей, которая, насколько нам известно, в настоящее время полностью не решена. Поэтому полученный результат (подобно [1-3]) фактически состоит в вычислении кинетической предэкспоненты в выражении для скорости зарождения.

## 2. Двумерное зарождение при послойном росте кристалла

Эта задача аналогична рассмотренному выше распаду двумерного раствора. Зародыш на атомно гладкой грани представляет собой моноатомную террасу, ограниченную кольцевой ступенью. Концентрация атомов в зародыше  $n_0$  есть поверхностная плотность узлов соответствующей кристаллографической плоскости. Газ адсорбированных атомов, за счет которого растет зародыш, распределен с концентрацией  $c(r)$  по всей поверхности грани, включая и площадь зародыша.

Размер критического зародыша  $R_k$  и функция распределения зародышей по размеру определяются соответственно выражениями (1) и (16). Уравнение диффузии (как вне зародыша, так и на нем) имеет вместо (7) вид

$$\dot{c} = D \Delta c - (c - \bar{c}) / \tau_0, \quad (21)$$

где дополнительное слагаемое описывает подвод вещества на грань из объема,  $\tau_0$  — характерное время этого процесса. В условии сохранения вещества должны учитываться диффузионные потоки с обеих сторон границы зародыша, и вместо (8) имеем

$$n_0 V_n = D (\nabla c|_{r=R_+0} - \nabla c|_{r=R-0})_n \quad (22)$$

(флуктуационный член, как и в (21), опущен). Граничное условие (9) остается без изменений. Соответствующее неустойчивой моде распределение концентрации атомов описывается функциями Макдональда: вне зародыша  $K_0([\lambda_0 + 1/\tau_0]/D)^{1/2} r$ , на зародыше  $-I_0([\lambda_0 + 1/\tau_0]/D)^{1/2} r$ . Получающееся из граничных условий (9) и (22) уравнение на  $\lambda_0$  выглядит так:

$$\lambda_0 K_0([\lambda_0 + 1/\tau_0]/D)^{1/2} R_k I_0([\lambda_0 + 1/\tau_0]/D)^{1/2} R_k = D c_k \gamma / n_0 R_k^2. \quad (23)$$

Для определения скорости зарождения нужно полученное из (23) значение  $\lambda_0$  подставить в формулу (20).

Обсудим предельные случаи, в которых решение трансцендентного урав-

нения (23) выписывается в явном виде. В пределе самого малого пересыщения  $\gamma$ , когда  $\tau_0 \ll R_k^2/D$ , аргумент функций  $K_0$  и  $I_0$  велик и

$$\lambda_0 = (2c_k \gamma / n_0) (D/R_k^2 \tau_0)^{1/2}.$$

В противоположном случае ( $\tau_0 \gg R_k^2/D$ ) для  $\lambda_0$  получается выражение

$$\lambda_0 = \frac{2Dc_k \gamma}{R_k^2 n_0} \left| \ln \left( \frac{R_k^2}{D\tau_0} + \frac{2c_k \gamma}{n_0} \right) \right|^{-1}, \quad (24)$$

переходящее в (17) при достаточно большом (но все же малом по сравнению с единицей) пересыщении  $\gamma$ , когда

$$\tau_0 \gg R_k^2 n_0 / Dc_k \gamma.$$

### 3. Обсуждение

В настоящей работе функция распределения зародышей по размерам (16) найдена интегрированием по всем устойчивым переменным точного решения многомерного уравнения Фоккера — Планка. Заметим, что тот же самый результат мы могли бы получить, считая, аналогично [1], размер зародыша  $R$  марковской переменной и записав для него соответствующее (одномерное) уравнение Фоккера — Планка. Однако, как отмечено Воронковым [3], такое приближение оправдано лишь в тех случаях, когда либо концентрационные переменные вообще не важны (лимитирует кинетика на границе зародыша), либо поле концентрации при заданном  $R$  достаточно быстро релаксирует к некоторому стационарному (зависящему только от  $R$ ) распределению, т. е. справедливо квазистационарное приближение<sup>1)</sup>.

В трехмерном случае [1] действительно имеются основания для того, чтобы считать размер зародыша марковской переменной. Квазистационарное поле концентрации убывает с расстоянием как  $r^{-1}$ . Время установления такого поля  $\tau_c \sim R_k^2/D$  мало по сравнению с характерным временем изменения величины  $R - R_k$  (отклонения размера зародыша от критического)

$$\lambda_0^{-1} \sim (R_k^2/D) (n_0/c_k \gamma).$$

В двумерном случае квазистационарного приближения не существует, поскольку стационарное решение уравнения диффузии ( $\ln r$ ) расходится на больших расстояниях. В задаче о послойном росте кристаллов подвод вещества из объема изменяет уравнение диффузий таким образом (см. (21)), что появляется нерасходящееся на бесконечности стационарное решение. Квазистационарное приближение применимо, однако, не всегда [3], а лишь при

$$\tau_0 \ll \frac{R_k^2 n_0}{Dc_k \gamma} \ln \frac{D\tau_0}{R_k^2} \quad (25)$$

(полученные в [3] результаты в пределах их применимости (25) согласуются с (24)).

Таким образом, задача о двумерном зарождении, вообще говоря, не сводится к одномерному уравнению Фоккера — Планка по размеру зародыша. Однако, как следует из анализа, проведенного в Приложении, формальное использование этого уравнения во всех случаях дает правильную стационарную функцию распределения по размеру зародыша, имеющую универсальный вид (16).

<sup>1)</sup> Быстрота релаксации переменных, описывающих искажения формы зародыша и угловую зависимость поля концентрации, не важна, поскольку в линейном приближении угловые гармоники в уравнении Фоккера — Планка всегда разделяются и размер зародыша коррелирует при этом только с изотропной частью поля концентрации.

Рассмотрим линеаризованное вблизи седловой точки уравнение Фоккера — Планка общего вида

$$\dot{F} = M_{ij} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ F H_{jk} x_k + T \frac{\partial F}{\partial x_i} \right]. \quad (\text{П.1})$$

Здесь  $F(x)$  — функция распределения по переменным  $x_i$  и  $T$  — температура. Матрица  $H$  определяет квадратичную форму энергии:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} x_i H_{ij} x_j,$$

которая в седловой точке не является положительно определенной. Отрицательное собственное значение матрицы  $H$  предполагается единственным, так что в любом диагональном представлении энергии  $\mathcal{H}$  один из коэффициентов отрицателен. Соответствующую этому коэффициенту переменную мы будем называть неустойчивой.

Матрица  $M$  в случае чисто диссипативных систем есть положительно определенная симметричная матрица кинетических коэффициентов. В динамических системах (в этом случае  $x$  — совокупность координат и импульсов,  $\mathcal{H}$  — гамильтониан) матрица  $M$  помимо симметричной кинетической части  $M^+$  ( $M_{ij}^+ \neq 0$  только для индексов  $i, j$ , соответствующих импульсам) содержит антисимметричную динамическую часть  $M^-$ , составленную из единиц и минус единиц таким образом, чтобы гамильтоновы уравнения движения имели вид

$$\dot{x}_i = -M_{ij}^- H_{jk} x_k.$$

Равновесное решение уравнения (П.1) имеет гиббсовский вид

$$F_0 = \text{const} \exp(-\mathcal{H}/T).$$

Нас интересует стационарное решение уравнения (П.1), соответствующее вытеканию частиц из области по одну сторону седла, где равновесие считается установившимся, через седло на другую сторону. Это решение, следуя Лангеру [6], ищем в виде

$$F(x) = F_0(x) \int_0^\infty \exp \left[ -\frac{1}{2} (\xi + u_i x_i)^2 \right] d\xi, \quad (\text{П.2})$$

где  $u$  — постоянный вектор. Подстановка (П.2) в (П.1) приводит к уравнению на  $u$

$$H_{ij} M_{jk} u_k + T (u_j M_{jk} u_k) u_i = 0. \quad (\text{П.3})$$

Пусть уравнение (П.1) записано в каком-либо из базисов, диагонализующих  $\mathcal{H}$ . Будем считать, что в диагональном представлении энергии

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_i H_i x_i^2$$

неустойчивой переменной соответствует индекс  $i=0$ , т. е.  $H_0 < 0$ . Функция распределения по переменной  $x_0$  получается интегрированием полной функции распределения (П.2) по всем устойчивым переменным  $x_i$  ( $i \neq 0$ ) при условии  $x_0 = \text{const}$ :

$$f(x_0) = \text{const} \int_0^\infty d\xi \int \exp \left[ -\frac{1}{2T} \sum_i H_i x_i^2 - \frac{1}{2} (\xi + u_i x_i)^2 \right] \prod_{i \neq 0} dx_i. \quad (\text{П.4})$$

Внутренний интеграл гауссов, поэтому для его вычисления достаточно найти максимум показателя экспоненты по переменным  $x_i$  ( $i \neq 0$ ). Положение максимума определяется уравнением

$$H_i x_i + T(\xi + u_j x_j) u_i = 0 \quad (i \neq 0),$$

решение которого с учетом (П.3) имеет вид

$$x_i = \frac{(x_0 + \xi/u_0)}{M_{0i} u_k} M_{ij} u_j \quad (i \neq 0).$$

Подставляя найденные  $x_i$  в (П.4), получаем

$$f(x_0) = f_0(x_0) \left( \frac{|H_0|}{2\pi T} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{|H|\xi^2}{2T}\right) d\xi, \quad (\text{П.5})$$

где

$$f_0(x_0) = \text{const} \exp\left(-\frac{|H_0|x_0^2}{2T}\right)$$

равновесная функция распределения по  $x_0$ , на которую  $f(x_0)$  выходит в пределе  $-x_0 \gg (T/|H_0|)^{1/2}$ .

Отметим важное свойство полученного результата. Стационарное распределение по неустойчивой переменной  $x_0$  не зависит от кинетических коэффициентов, в то время как в выражении для полной функции распределения (П.2) существенно входит кинетическая матрица  $M$  (см. уравнение (П.3)). Это свойство не зависит от того, каким именно способом диагонализирована энергия.

Для вычисления полного потока частиц через седло воспользуемся следующими простыми рассуждениями (аналогичными в какой-то мере [1]). Вдали от седловой точки флуктуации несущественны и частицы, перешедшие через седло, движутся согласно уравнениям движения

$$\dot{x}_i = -M_{ij} H_{jk} x_k. \quad (\text{П.6})$$

В соответствии с наличием одной неустойчивой переменной матрица  $(-MH)$  имеет одно положительное собственное значение  $\lambda$ , что приводит к наличию одного экспоненциально растущего решения уравнения (П.6). Поскольку остальные решения экспоненциально затухают, для перешедших частиц вдали от седловой точки асимптотически выполняется

$$x_i = A_i e^{\lambda t}, \quad (\text{П.7})$$

где  $A_i$  — собственный вектор матрицы  $(-MH)$ , соответствующий  $\lambda > 0$ . Функция распределения  $f(x_0)$  имеет при  $x_0 \rightarrow \infty$  асимптотику

$$f(x_0) = f_0(0) (T/2\pi |H_0|)^{1/2} x_0^{-1}. \quad (\text{П.8})$$

Вычисляя поток частиц через плоскость  $x_0 = \text{const}$  и выбирая достаточно большие  $x_0$ , получим из (П.7) и (П.8)

$$I = \dot{x}_0 f(x_0) = \lambda (T/2\pi |H_0|)^{1/2} f_0(0). \quad (\text{П.9})$$

Этот результат совпадает с результатом, полученным в [6] прямым интегрированием полной функции распределения (П.2).

#### Литература

1. Зельдович Я. Б. ЖЭТФ, 1942, 12, 525.
2. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979, § 99.
3. Воронков В. В. Кристаллография, 1970, 15, 1120.
4. Kramers H. A. Physica, 1940, 7, 284.



5. Landauer R., Swanson J. A. Phys. Rev., 1961, 121, 1668.
6. Langer J. S. Ann. Phys., 1969, 54, 258.
7. Chandrasekhar S. Rev. Mod. Phys., 1943, 15, 1.

Институт физики твердого тела  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
21.IV.1983

## NUCLEATION KINETICS IN FIRST-ORDER PHASE TRANSITIONS

*E. A. Brener, V. I. Marchenko, S. V. Meshkov*

The nucleation stage in the decomposition of a supersaturated two-dimensional solution is studied. The distinctive feature of the problem is related to the logarithmic behavior of concentration near a quasi-stationary growing nucleus, which necessitates considering the multidimensional Fokker - Planck equation over all the macroscopic parameters that characterize the nucleation centers and the concentration field. The authors have found the distribution function over the dimensions of a nucleus and the nucleation rate. The results are applied to the study of the kinetics of layered growth of crystals. A universal feature of the distribution function over the unstable variable, viz. the size of the nucleus, i.e. its independence of kinetic coefficients, is noted.