

УДК 532.61

© 1990

ДВИЖЕНИЕ ФРОНТА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПРИ БОЛЬШОМ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИИ

А. З. Паташинский, М. В. Чертков

Для поля ψ параметра порядка фазового перехода I рода, близкого к переходу II рода в сильно метастабильной системе с зависящими от температуры коэффициентами разложения Ландау, написаны уравнение движения ψ и уравнение теплопроводности. Скорость фронта фазового перехода определяется динамикой релаксации параметра порядка. Показана возможность реализации «экзотического режима» перехода из сильно переохлажденного состояния высокотемпературной фазы в слабо перегретое состояние низкотемпературной. Исследована устойчивость фронта относительно одномерных возмущений.

Движение фронта фазового перехода I рода при небольшой метастабильности начального состояния в основном контролируется процессом теплопередачи. Соответствующая этому случаю задача Стефана хорошо исследована [1]. По мере увеличения метастабильности системы характерные скорости движения фронта возрастают и могут возникать новые режимы [2]. Особенность решений для релаксации слабо метастабильного состояния состоит в том, что на фронте фазового перехода температура близка к температуре равновесия фаз, для движения фронта необходим теплообмен с термостатом. Мерой глубины метастабильности является величина

$$p = c\Delta^{\prime}T/q, \quad (1)$$

где c — теплоемкость системы, q — тепло перехода, $\Delta^{\prime}T = |T - T_0|$, T_0 — температура сосуществования фаз. При $p > 1$ фазовый переход может происходить и без теплопроводности, в этом случае температура за фронтом перехода T_- будет отличаться от температуры перед фронтом T_+ на величину $T_+ - T_- = q/c$. С точки зрения задачи Стефана скорость фронта становится при $p=1$ бесконечной. В действительности для перестройки системы в новую фазу требуется некоторое время, так что движение фронта теперь определяется динамикой релаксаций упорядочения.

Описание динамики фазового перехода заметно упрощается, если его фронт достаточно широк, так что задача допускает описание с помощью сглаженных гидродинамических мод плотности, параметров порядка, температуры [3-5]. Такое упрощение возникает вблизи критических точек и вообще в случае близости перехода к переходу II рода (см., например, [5]). Мы будем изучать именно этот случай. Для определенности рассматривается переохлажденная система. Мелкомасштабные степени свободы такой системы ($r < R_c$) распределены по Гиббсу при фиксированной конфигурации крупномасштабных степеней свободы ($r > R_c$). Крупномасштабные степени свободы релаксируют к устойчивому состоянию — стабильной фазе. Их медленная релаксация может быть описана сглаженными полями гидродинамических мод. Эффективный гамильтониан (неравновесный термодинамический потенциал) системы с фазовым переходом I рода, близким ко II роду, предполагается в виде гамильтониана Ландау [5]. Для простоты ограничимся случаем одного скалярного параметра порядка $\psi(r, t)$

$$H(\psi) = \int dr \left\{ d(\nabla\psi) - \frac{a\psi^2}{2} + \frac{b\psi^4}{4} - h\psi + \varphi_0 \right\}. \quad (2)$$

Оставаясь в рамках применимости теории Ландау, мы не учитываем флуктуаций ($Gi = b^2 T_c / a d^3 \ll 1$, где $a = a(T_c - T)$). Для однородной конфигурации ψ $H(\psi)$ переходит в неравновесный термодинамический потенциал системы

$$\Phi(\psi) = \int dr \left\{ -a\psi^2/2 + b\psi^4/4 - h\psi + \varphi_0 \right\} = \int dr \varphi(\psi), \quad (3)$$

имеющий как функция ψ характерный вид (рис. 1). Все коэффициенты разложения (2), (3) являются функциями температуры, существенно, однако, что величина a мала. Мы запишем $a(T)$ в виде $a = a(T_c - T)$, это выражение, однако, есть экстраполяция, так что критическая точка T_c может быть и недостижима. Величина $h = \mu(T - T_0)$ изменяет знак в точке равновесного фазового перехода, Мы рассматриваем метастабильные сильно переохлажденные состояния, считая тем не менее малыми следующие параметры:

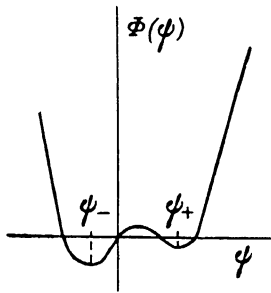


Рис. 1. Плотность неравновесного термодинамического потенциала системы как функция параметра порядка ψ .

ψ_+ , ψ_- — значения ψ в метастабильном и стабильном состоянии соответственно.

$$T_0 - T \ll T_0, \quad h \ll h_c = \frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{a^{3/2}}{b^{1/2}}. \quad (4a), (4б)$$

Согласно (4а), допустимо вблизи T_0 считать все коэффициенты разложения (2), кроме h , не зависящими от T . Условие (4б) гарантирует локальную стабильность начального и конечного состояний (можно не опасаться вблизи к спинодали). В соответствии с (3) плотность энтропии системы определяется выражением $s = -\partial\varphi/\partial T = s_1(\psi) + s_0(T)$, где $s_1(\psi) = \mu\psi$ — плотность энтропии системы, связанная с параметром ψ ; $s_0(T)$ — не зависящая от ψ часть плотности энтропии системы. В теплоемкость системы c вносит вклад не только рассматриваемая гидродинамическая мода, поэтому c можно считать независимым параметром. Это делает возможным совместное выполнение условия (4) и условия большого переохлаждения $p > 1$.

Уравнение движения системы имеет вид [5]

$$\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial\psi}{\partial t} = - \frac{\partial H}{\partial\psi}. \quad (5)$$

Решение уравнения (5), описывающее релаксацию метастабильного состояния $\langle\psi_+\rangle$ в стабильное $\langle\psi_-\rangle$ через закритическую конфигурацию, есть [5]

$$\psi = \sqrt{\frac{a}{b}} \operatorname{th} \left(\sqrt{\frac{a}{2d}} (x - vt) \right) + \frac{h}{2a}, \quad (6a)$$

где

$$v = - \frac{3\sqrt{2}}{2} \frac{\sqrt{db}}{a} \Gamma h. \quad (6б)$$

Решение (6) соответствует формуле (2) с постоянными коэффициентами. Отталкиваясь от простейшего решения (6) уравнения (5), исследуем более сложную задачу с h , зависящим от T (зависимостью от других термодинамических характеристик пренебрегаем). Второе уравнение, замыкающее задачу, есть уравнение теплопроводности

$$T \frac{\partial s}{\partial T} = \frac{\kappa}{c} \Delta T, \quad (7)$$

где κ — коэффициент температуропроводности системы; χ, c — будем считать постоянными в обеих фазах. Мы ограничиваемся рассмотрением одномерной задачи распространения плоского фронта фазового перехода $T(x, t); \psi(x, t)$. Введем безразмерные величины: линейный размер x , измеренный в единицах $\sqrt{2d/a}$; время t , измеренное в единицах $2/\Gamma a$; параметр перехода $\psi(x, t)$ в единицах $\sqrt{a/b}$; коэффициент температуропроводности κ в единицах Γd ; $h = \mu(T - T_0)$ в единицах $a^{3/2}/2b^{1/2}$. В безразмерных переменных получим систему уравнений

$$\partial\psi/\partial t = \partial^2\psi/\partial x^2 + 2(\psi - \psi^3) + \mu(T - T_0), \quad (8a)$$

$$\frac{q}{2} \frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (8b)$$

где $q = 2\mu T/c$ — тепло перехода, выделяющееся на границе раздела фаз, измеренное в температурных единицах. В рамках приближения (4a) считаем тепло перехода постоянным. По аналогии с (6) ищем решение задачи в виде плоского, движущегося вдоль оси x фронта $T(y=x-vt), \psi(y=x-vt)$. Рассматривается система без внешней стабилизации температуры, когда зависимость температуры от x , координаты вдоль направления движения фронта фазового перехода не навязывается граничными условиями. Нами рассматриваются различные режимы движения фронта фазового перехода для описанной выше ситуации в зависимости от T_+ — температуры метастабильной фазы.

Адиабатический и почти адиабатический режимы

Рассмотрим вначале случай, когда процесс идет настолько быстро, что теплопроводность не успевает отводить тепло от границы раздела фаз (адиабатический режим). Согласно (6), ширина фронта есть $\xi \sim \sqrt{2d/a}$. Условие применимости адиабатического приближения имеет вид $v \gg \kappa/\xi$. Для уравнений (8) это соответствует пренебрежению в уравнении (8b) правой частью. В соответствии с граничным условием $T(+\infty) = T_+$ имеем

$$T = T_+ + q/2(\psi^+ - \psi), \quad (9)$$

где ψ^+ — значение ψ на $+\infty$. Подстановка (9) в (8a) приводит к перенормировке разложения Ландау с соблюдением следующей особенности. Если рассматривать термодинамический потенциал системы в пространстве (ψ, T) , то перенормировка при переходе от изотермического поведения к адиабатическому сводится к изменению стабильного минимума $(\psi_-; T_+)$ функционала — $\Phi\{\psi, T\}$ — его переносу в новые перенормированные координаты (ψ_-^*, T_-) . Нестабильное же начальное состояние не изменяется. Это приводит к перенормировке коэффициентов a и h : $a^* = 2 - \mu q/2$, $h^* = \mu(T_- - T_0)$, где $T_- = T_+ + q/2$.

Перенормировка a в рамках введенных предположений (4) мала, в то время как перенормировка h существенна, она соответствует замене T_+ на T_- — температуру границы раздела фаз ($y=0$). В соответствии с (6b) имеем искомую зависимость $v(T_+)$

$$v = -\kappa/2\mu(T_- - T_0). \quad (10)$$

Таким образом, скорость движения быстрого «адиабатического» фронта определяется температурой границы раздела фаз. Это приводит к экзотическому режиму: при T_+ , лежащем в интервале $T_0 - q < T_+ < T_0 - q/2$, $T_- < T_0$; следовательно, $v > 0$ и фронт будет двигаться в сторону $\langle - \rangle$ фазы. С другой стороны, $T(-\infty) = T_- = T_+ + q > T_0$, т. е. $\langle - \rangle$ фаза станет метастабильно перегрета. Из переохлажденной фазы получаем перегретую. Однако для этой области параметров исчезает малость величины $\kappa/\xi v$ и необходим учет теплопроводности вблизи фронта фазового перехода. При этом, как и в адиабатическом режиме, будет выполняться фор-

мула (10), означающая фактически отличие от нуля правой части выражения (8а) лишь в некоторой окрестности границы раздела фаз ($y=0$).

Решение системы (8) ищем по-прежнему в виде $T(x-vt)$, $\psi(x-vt)$. Из (8) получаем

$$\psi_1 = \text{th}(x-vt) + \mu(T_1 - T_0)/4, \quad (11a)$$

$$v = -3/2\mu(T_r - T_0), \quad T_r = T_1(y=0), \quad (11b)$$

$$T_1(y) = T_+ + \frac{q}{2} + \frac{q}{2} \frac{v}{x} \int_0^\infty e^{-\frac{v}{x}\eta} \text{th}(\eta - y) d\eta. \quad (11в)$$

Подстановка (11в) в (11б) дает искомую зависимость $v(T_+)$, заданную в неявном виде

$$T_+(v) = T_0 - \frac{2}{3\mu}v - \frac{q}{2} \frac{v}{x} \int_0^\infty e^{-\frac{v}{x}\eta} \text{th} \eta d\eta. \quad (12)$$

Введем новую величину $\delta = 3 \ln 2\mu q/4x$. Исследование выражения (12) показывает, что δ является управляющим параметром. При $\delta < 1$ зависимость $v(T_+)$ однозначная, $T_- < T_0$ (рис. 2). При $\delta > 1$ $v(T_+)$ неоднозначно и появляется «экзотический режим», когда $T_- > T_0$ (рис. 2).

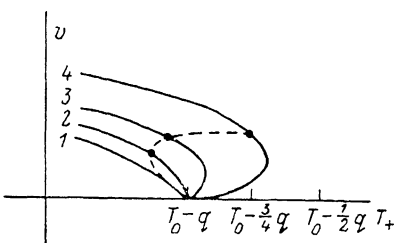


Рис. 2. Семейство кривых $v(T_+)$.

$\delta = \ln 2$ (1), $\delta = 1$ (2), $\delta > 1$ (3), $\delta > 1$ (4). Штриховая линия $v(T_{+c})$ разделяет область устойчивости (справа) и область неустойчивости (слева) относительно одномерных возмущений фронта фазового перехода.

Как показано ниже, часть приведенных решений неустойчива относительно одномерных возмущений.

Исследование устойчивости фронта фазового перехода для одномерных возмущений

Рассмотрим нестационарное одномерное возмущение полученного выше решения уравнений (8), так что функции

$$\psi = \psi_1(x-vt) + \varphi(x, t), \quad \varphi \ll \psi_1; \quad T = T_1(x-vt) + \tau(x, t), \quad \tau \ll T_1 \quad (13)$$

удовлетворяют системе (8). Подставим ψ , T из (13) в уравнения (8) и опустим члены высших порядков по малым величинам φ , τ . Получим линеаризованную систему

$$\begin{aligned} \partial\varphi/\partial t &= \partial^2\varphi/\partial x^2 + 2\varphi(1 - 3\text{th}^2 y) - 3\mu(T_1 - T_0)\text{th} y + \mu\tau, \\ \frac{q}{2} \frac{\partial\varphi}{\partial t} + \frac{\partial\tau}{\partial t} &= x \frac{\partial^2\tau}{\partial x^2}. \end{aligned} \quad (14)$$

Перейдем к переменным, связанным с движущимся фронтом $y=x-vt$, $t'=t$ (далее везде штрихи опускаем). От системы (14) перейдем к уравнению на φ , исключив τ

$$\begin{aligned} \hat{H}\varphi &= -U\varphi, \quad \hat{H} = \frac{\partial}{\partial t} - v \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} - 2(1 - 3\text{th}^2 y), \\ U &= U_1 + U_2, \quad U_1 = 3\mu(T_1 - T_0)\text{th} y, \\ U_2 &= -\frac{\mu q}{2} \hat{L}^{-1} \left(\frac{\partial}{\partial t} - v \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \hat{L} = x \frac{\partial^2}{\partial y^2} + v \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial t}. \end{aligned} \quad (15)$$

Для исследования устойчивости полагаем в (15) $\varphi = \exp(i\omega t) f(y)$. Частоты $\omega = \Omega + i\gamma$ не произвольны, а определяются в результате решения уравне-

ния (15) с исчезающей при $y \rightarrow \pm\infty f(y)$. Мы исследуем область температур, для которой $T_0 - T \sim q$ и в силу условия (46) $\hat{U} \sim \mu q \ll 1$, в соответствии с чем применяем к уравнению (15) теорию возмущений по малому параметру μq .

Рассмотрим вначале уравнение (15) при $\hat{U}=0$. В этом случае подстановка $f(y) = \exp(-vy/2)g(y)$ приводит (15) без правой части к одномерному уравнению Шредингера с потенциальной ямой Пешля—Теллера [8]

$$\frac{d^2}{dy^2} g + \left(2 - 6 \operatorname{th}^2 y + i\omega - \frac{v^2}{4}\right) g = 0, \quad (16)$$

имеющему кроме непрерывного спектра два дискретных уровня: первый уровень $\gamma_1 = -i\omega_1 = -v^2/4 < 0$ с собственной функцией $g_1 = \sqrt{3/4} (\operatorname{ch} y)^{-1}$ и второй уровень $\gamma_2 = -i\omega_2 = -v^2/4 - 3 < 0$ с собственной функцией $g_2 = \sqrt{3/4} \operatorname{sh} y / \operatorname{ch}^2 y$. Для непрерывного спектра $\gamma_{\kappa} = -i\omega_{\kappa} = -v^2/4 - 4 - k^2$ с собственными функциями $g_{\kappa} = N_{\kappa} \exp(iky) (3 \operatorname{th}^2 y - 1 - k^2 - 3ik \operatorname{th} y)$, где $N_{\kappa}^{-2} = (2/9 \cdot k^4 + k^2/2)$. Таким образом, решение невозмущенного уравнения устойчиво, $\gamma < 0$.

При включении возмущения \hat{U} основным претендентом на неустойчивость является первый дискретный уровень, устойчивость которого самая слабая. Вычислим поправку к собственному значению γ в первом порядке по возмущению \hat{U} (диагональный матричный элемент возмущения \hat{U})

$$\Delta' \gamma = -\frac{3}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{v}{2}y}}{\operatorname{ch}^2 y} \hat{U} \frac{e^{-\frac{v}{2}y}}{\operatorname{ch}^2 y} dy, \quad (17)$$

$$\Delta' \gamma = \Delta' \gamma_1 + \Delta' \gamma_2,$$

$$\Delta' \gamma_1 = -\frac{9}{4} \mu \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-vy}}{\operatorname{ch}^5 y} \operatorname{sh} y (T_1 - T_0) dy, \quad (18)$$

$$\Delta' \gamma_2 = \frac{3}{16} \mu q \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{v}{2}(y+s)} e^{ik(y-s)}}{\operatorname{ch}^2 y (i\omega - \kappa k^2 + ikv)} \left(\frac{-i\omega + \frac{v^2}{2}}{\operatorname{ch}^2 z} + \frac{2v \operatorname{sh} z}{\operatorname{ch}^3 z} \right) ds dy dk. \quad (19)$$

Основной интерес представляет момент потери устойчивости, когда γ (с учетом возмущения) меняет знак. При малых отрицательных γ (невозмущенное уравнение устойчиво) (19) преобразуется

$$\Delta' \gamma_2 = \frac{3}{4} \frac{\mu q}{v} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_z^{+\infty} \frac{\left[1 - e^{-\frac{v}{x}(y-s)}\right]}{\operatorname{ch}^2 y} e^{-\frac{v}{2}(y+s)} \left[\frac{\gamma + v^2/2}{\operatorname{ch}^2 z} + \frac{2v \operatorname{sh} z}{\operatorname{ch}^3 z} \right] dy dz.$$

Собирая поправки к γ от всех возмущений и учитывая $v \ll 1$, имеем

$$\gamma = \frac{\frac{9}{4} \mu \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-vy}}{\operatorname{ch}^5 y} \operatorname{sh} y (T_0 - T_1(y)) + \frac{3}{4} \mu q \int_{-\infty}^{+\infty} \int_z^{+\infty} \frac{\left[1 - e^{-\frac{v}{x}(y-s)}\right] \operatorname{sh} z}{\operatorname{ch}^3 z \operatorname{ch}^2 y} dy dz}{1 - \frac{3}{8} \frac{\mu q}{v} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_z^{+\infty} \frac{\left[1 - e^{-\frac{v}{x}(y-s)}\right]}{\operatorname{ch}^2 z \operatorname{ch}^2 y} dy dz}. \quad (20)$$

При $1 \gg v \gg \mu q \sim \kappa$ выражение (20) преобразуется в $\gamma \simeq -\mu q/2 < 0$; таким образом, при достаточно больших скоростях решение (13) устойчиво. В обратном предельном случае малых скоростей $v/\kappa \ll 1$ $\gamma \simeq -v/(8\kappa/3\mu q -$

-2). При $\delta < \ln 2$ $\gamma < 0$ — решение (16) устойчиво; при $\delta > \ln 2$ $\gamma > 0$ — решение (16) неустойчиво. Области устойчивости ограничены в пространстве параметров (δ, v) кривыми, на которых обращаются в нуль числитель и знаменатель выражения (20). Числитель правой части (20) для достаточно больших и достаточно малых скоростей движения фронта положителен. Область неустойчивости в принятом приближении ограничивает кривая

$$\frac{v}{x} = \frac{\delta}{2 \ln 2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_x^{+\infty} \frac{\left(1 - e^{-\frac{v}{x}(y-x)}\right)}{\operatorname{ch}^2 z \operatorname{ch}^2 y} dy dz. \quad (21)$$

Формулы (21), (13) позволяют найти зависимость $T_{+c}(v)$, для которой впервые при изменении δ или, точнее, x появляется неустойчивость. Очевидно, при $v=0$ $T_{+c}(v=0) = T_0 - q$. Исследуя $T_{+c}(v)$ при $v \rightarrow 0$, получаем $(dT_{+c}/dv)(v \rightarrow 0) = 2[\delta - 1 + \ln^2 2(\pi^2 v)/3x]/3\mu$. Граница неустойчивости при малых v лежит выше кривой $v(T_+, \delta = \ln 2)$, соответствующей появлению неустойчивости при $v \simeq 0$ (рис. 2). Для достаточно больших v ($v/x \gg 1$, $v \ll 1$) формулы (21) и (13) переходят в $v \simeq \delta x/2 \ln 2$ и $T_{+c} \simeq T_0 - q/2 - 2v/3\mu + qx/2v$ соответственно, что определит $T_{+c}(v/x \gg 1, \delta \simeq 2 \ln 2v/x) \simeq T_0 - 3q/4$. Этот результат означает, что при $\delta \gg 1$ решения (13) могут быть устойчивы в области больших v , включая и точки из области двузначности (рис. 2). В этом случае происходит движение фронта фазового перехода, при котором сильно переохлажденная система переходит в слабо перегретую. Релаксация последней к равновесному состоянию происходит через режим Стефана, скорость которого мала ($v \sim t^{-1/2}$). Таким образом, вышеизложенные результаты верны и для «экзотического» режима с последующей релаксацией по режиму Стефана, фронт которой отстает от основного фронта и не влияет на его динамические свойства.

На движение фронта фазового перехода со скоростью, близкой к скорости звука, существенное влияние оказывают неучтенные в настоящей работе эффекты взаимодействия фронта перехода со звуковой модой (стрикция, тепловое расширение). Эти эффекты и рассмотрение неоднородных возмущений должны явиться предметом отдельного исследования.

Список литературы

- [1] Rubinstein L. The Stefan problem (translated by A. D. Solomon). American mathematical society. Providence, R. I., 1974.
- [2] Шкловский В. А. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. С. 536.
- [3] Landau L. D., Lifshiz E. M. // Phys. Zs. Sowjet. 1935. V. 8. P. 153.
- [4] Klamyt J., Patashinski A. Z., Znaid J. // Physica. 1979. V. 96a. P. 640.
- [5] Паташинский А. З., Шумило Б. И. // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. С. 1417.
- [6] Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Т. I. М., 1974.

Институт ядерной физики СО АН СССР
Новосибирск

Поступило в Редакцию
31 августа 1989 г.