

Осцилляции параметра порядка в ограниченных твердых растворах и их бифуркации при охлаждении

© И.Б. Краснюк, Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,
83114 Донецк, Украина

E-mail: kras@host.dipt.donetsk.ua
listef@mail.fti.ac.donetsk.ua
yurch@yurch.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 31 декабря 2004 г.)

Рассматривается нелинейная краевая задача для уравнения Ландау–Халатникова, которая моделирует эволюцию со временем параметра порядка для бинарного раствора. Указан параметр, характеризующий близость температуры сплава к критической температуре и зависящий от безразмерного коэффициента диффузии, изменение которого приводит к последовательным бифуркациям решений, так что параметр порядка представляет собой осциллирующую стационарную структуру, к которой притягиваются при больших временах почти все нестационарные решения краевой задачи.

1. Введение

Спонтанное образование сильно коррелированных упорядоченных структур представляет собой удивительное явление физики конденсированного состояния (см., например, [1–3]). Обычно различают поверхностные и объемные структуры. Кинетика поверхностного упорядочения описывает движение поверхности кристалла, которое моделируется уравнением Кана–Хилларда с сохраняющимся параметром порядка [4,5]. При этом разупорядочение начинается в тонком поверхностном слое кристалла порядка нескольких монослоев [6]. Такая точка зрения находит экспериментальное подтверждение (для сплава Cu_3Au [7]) и приводит к необходимости исследовать процессы упорядочения в ограниченных системах (тонких пленках [8]) с соответствующими краевыми условиями.

Для понимания условий устойчивости таких поверхностных (объемных) структур используются различные модели — от классической модели Изинга [8] до стандартных термодинамических моделей [9]. Здесь основными физическими величинами являются концентрации и/или параметр порядка, отвечающий за распределение атомов на подрешетках. В отсутствие упорядочения концентрация может оказаться подходящей переменной для моделирования непрерывной системы, однако вблизи критической температуры и в окрестности неупорядоченной фазы существуют области различных концентраций (например, Fe и Al для бинарного сплава Fe–Al [10]). Очевидно, что в этом случае концентрация не может быть подходящей переменной, поскольку на малом шаге решетки она очень быстро изменяется. Это в свою очередь приводит к необходимости рассматривать систему двух связанных уравнений для концентрации и параметра порядка соответственно [9]. В настоящей работе моделируется динамика несохраняющегося параметра порядка с помощью феноменологического уравнения Ландау–Халатникова [11].

Известно, что однородные бинарные смеси при внезапном охлаждении от температуры T до критической температуры T_c формируют неоднородные области макроскопических размеров [12]. В состоянии равновесия система состоит из смеси трех типов строго однородных областей: области неупорядоченной фазы и двух вариантов упорядоченной фазы. При выходе из состояния равновесия различные фазы начинают „взаимодействовать“ между собой, что приводит к их частичному разупорядочению и к движению соответствующих межфазных (антифазных) границ. Динамика движения таких поверхностей представляет фундаментальный интерес, поскольку дает информацию о микроскопических свойствах материала. Напомним, что при высоких температурах существует единственная неупорядоченная фаза; при низких температурах возможно существование двух (или более) фаз, некоторые из которых могут быть упорядоченными. Будем называть фазу неупорядоченной, если концентрация случайно распределена на некотором конечном сегменте решетки; и назовем фазу упорядоченной, если концентрация различна по крайней мере на двух подрешетках данного сегмента.

При этом возникают следующие вопросы.

(i) К какому состоянию эволюционирует первоначально неупорядоченная система?

(ii) При каких условиях антифазные границы „смачиваются“ тонким слоем неупорядоченной фазы? Что происходит в окрестности такого слоя, когда межфазная граница движется?

Численный эксперимент [8] показывает, что увеличение температуры в окрестности точки $T_c(L)$, где L — размер системы, приводит к переходу от низкотемпературной упорядоченной фазы к высокотемпературной неупорядоченной фазе (состоянию). Кроме того, существует область температур в окрестности $T_c(L)$, где наблюдаются флуктуации большой амплитуды между упорядоченными и неупорядоченными состояниями. В данной работе на примере изотропной пленки предлагается точный количественный критерий, позволяю-

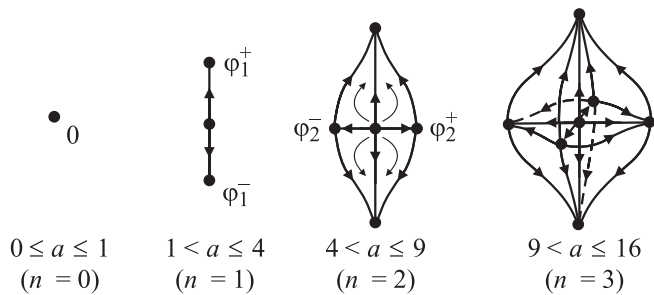


Рис. 1. Фазовые траектории динамической системы в бесконечномерном функциональном пространстве.

ший определить число флуктуаций параметра порядка $n(L, T)$ для частично упорядоченной фазы в окрестности критической температуры.

Теоретический анализ показывает, что при фиксированном L этот эффект возникает за счет тепловых флуктуаций в окрестности точки T_c , а при фиксированной температуре — это чисто размерный эффект. Последнее утверждение получено в [5] для сохраняющегося параметра порядка. Аналогичные результаты (в несколько ином представлении) получены на эксперименте с помощью методов электронной дифракции в [10].

Рассмотрим ситуацию вблизи критической точки, когда бинарная смесь ограничена двумя параллельными плоскостями $x = 0$ и L . Такая смесь в начальный момент является полностью неупорядоченной средой. Тепловые флуктуации в окрестности T_c приводят к начальным флуктуациям параметра порядка. Оказывается, что существует параметр $a(T, T_c, L)$ такой, что при $0 < a < 1$ флуктуации затухают со временем. Однако может существовать область значений T и L такая, что при всех

$$n^2 < a < (n+1)^2, \quad n = 1, 2, \dots$$

параметр порядка при $t \rightarrow \infty$ испытывает ровно n колебаний по сечению образца. Это утверждение дает точный количественный критерий для экспериментальных результатов [7].

В данной работе рассматривается поведение параметра порядка η в ограниченных твердых растворах, которое моделируется уравнением Ландау–Халатникова [11]. При этом предполагается, что свободная энергия системы $F(\alpha, \eta)$ зависит от величины $\alpha = 1 - T/T_c$ как от параметра, где T_c — критическая температура. Представление $F(\alpha, \eta)$ моделирует фазовую диаграмму „температура–параметр порядка“ фазового перехода [12]. В частности, оно позволяет описать поведение системы, быстро охлажденной из неупорядоченной фазы в состояние с температурой ниже критической точки перехода порядок–беспорядок. Как известно, в результате такого охлаждения изначально неупорядоченная система должна расслоиться на упорядоченные области макроскопического размера. Далее представлен сценарий такого расслоения для малого зародыша упорядоченной фазы в твердом растворе, границы которого находятся в неупорядоченном состоянии.

Формально рассматриваемая далее модель сводится к известной начально-краевой задаче Чэфи–Инфанте [13,14]: при этом возникает бифуркационный параметр $a(\theta) = \alpha(\theta)/D$, где D — коэффициент диффузии, $\theta = T/T_c$. Оказывается, что при всех $\theta \in I_n$, где I_n — открытый ограниченный интервал, любое сколь угодно малое возмущение параметра порядка со временем (при $t \rightarrow \infty$) расслаивается на $(2n+1)$ односвязных областей таких, что: 1) при $0 < a < 1$ амплитуда параметра порядка убывает при $t \rightarrow \infty$ к нулю; 2) при $n^2 < a < (n+1)^2$ существует $(2n+1)$ стационарных состояний, где $n = 1, 2, \dots$, и число колебаний параметра порядка увеличивается последовательно на единицу при изменении n . Следовательно, управляя параметром a на эксперименте, можно прогнозировать возможные состояния при охлаждении раствора. Соответствующие траектории параметра порядка изображены на рис. 1.

2. Постановка задачи

Рассмотрим бинарный раствор типа замещения между двумя параллельными стенками $x = 0$ и L . Свободную энергию системы зададим в стандартной форме

$$F(\eta, \alpha) = k_B T_c \left(\frac{1}{4} \eta^4 - \frac{\alpha}{2} \eta^2 \right)$$

(в энергетических единицах постоянная Больцмана $k_B = 1$), где η — параметр порядка, T_c — критическая температура упорядочения, $\alpha(T, T_c) = 1 - T/T_c$ — феноменологический параметр. Тогда функционал свободной энергии можно записать в виде

$$E[\eta, \alpha] = \int_{\Omega} \left(F(\eta, \alpha) + \frac{1}{2} \delta (\nabla \eta)^2 \right) dx,$$

где Ω — область, занимаемая раствором; $\delta \sim U r_0^2$ есть постоянная связи; U — энергия смещения, r_0 — характерный радиус взаимодействия атомов твердого раствора.

Динамику системы будем описывать уравнением Ландау–Халатникова

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\gamma(\eta) \frac{\delta E}{\delta \eta}, \quad (1)$$

где параметр $\gamma(\eta)$ характеризует скорость релаксации системы к положению равновесия, а $\delta E/\delta \eta$ есть функциональная производная. В частности, в окрестности неупорядоченного состояния положим $\gamma = \gamma(0)$, где коэффициент γ пропорционален вероятности обмена местами двух соседних атомов решетки [15,16].

Уравнение (1) согласно определению функционала $E[\eta, \alpha]$ можно записать в виде

$$\frac{1}{\gamma T_c} \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{U}{T_c} r_0^2 \Delta \eta + \alpha \eta - \eta^3. \quad (2)$$

Положим $\gamma = (t_r T_c)^{-1}$, где t_r — характерное время элементарного акта гетеродиффузии (например, сдвига атома или обмена местами соседних атомов), которое в свою очередь можно записать в виде

$$t_r \propto \Omega_D^{-1} \exp \frac{W}{T},$$

где Ω_D — дебаевская частота ($\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$), W — энергия активации гетеродиффузии, $T < T_c$ — некоторая фиксированная температура, до которой охлажден раствор. Полагая далее $t = \bar{t} t_r$ и $x = \bar{x} L$, где L — размер системы, и учитывая представление γ , уравнение (2) можно записать в виде

$$\frac{\partial \eta}{\partial \bar{t}} = D \Delta \eta + \alpha \eta - \eta^3. \quad (3)$$

В дальнейшем черту будем опускать, а коэффициент диффузии определим по формуле

$$D = \frac{U}{T_c} \left(\frac{r_0}{L} \right)^2.$$

Ограничение решения на интервал $[0, \pi]$ нормирует дискретный спектр краевой задачи по правилу $(D\pi^2/L^2)n^2 \rightarrow n^2$, где L — размер системы, т.е. все излагаемые далее результаты допускают переформулировку на интервал $[0, L]$.

Рассмотрим решение уравнения (3) на интервале $[0, \pi]$ при $t > 0$ и предположим, что рассматриваемый слой сплава находится внутри полностью неупорядоченной среды. Тогда граничные условия можно записать в виде

$$\eta(0, t) = 0 \quad \text{и} \quad \eta(\pi, t) = 0, \quad t > 0. \quad (4)$$

Рассмотрим дополнительно некоторое начальное условие $\eta(x, 0) = \eta_0(x)$ достаточно малой амплитуды.

3. Формальное решение краевой задачи Чэфи–Инфанте

Краевая задача (3)–(4) называется задачей Чэфи–Инфанте [13,14]. В частности, такая задача корректно поставлена лишь при условии $\alpha > 0$ (при $T < T_c$). При $t \rightarrow \infty$ решения $\eta(x, t)$ стремятся к некоторому стационарному состоянию $\phi(x)$, которое является решением уравнения

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} + \alpha \phi - \phi^3 = 0, \quad 0 < x < \pi, \quad (5)$$

где для упрощения записи мы положили $D = 1$.

При этом существует $(2n + 1)$ стационарных состояний при значениях параметра

$$n^2 < \alpha \leq (n + 1)^2.$$

Если $0 < \alpha \leq 1$, нулевое (неупорядоченное) состояние является глобально асимптотически устойчивым.

Далее, если $\alpha > 1$, то нулевое решение неустойчиво, равно как и прочие стационарные состояния, за исключением двух состояний ϕ_1^+ и ϕ_1^- . Эти решения асимптотически устойчивы почти для всех начальных возмущений $\eta(x, 0)$, т.е. существует окрестность нуля функции $\eta \equiv 0$, положительно инвариантная для всех достаточно малых $|\alpha - 1|$ и разбиваемая на два открытых множества — области притяжения ϕ_1^+ и ϕ_1^- устойчивым многообразием нулевого решения при малых $\alpha - 1 > 0$.

Если $\alpha > 1$, нулевое решение становится неустойчивым, однако далее (после того как нулевое решение теряет устойчивость при изменении α) появляются два устойчивых решения ϕ_1^+ и ϕ_1^- , удовлетворяющие неравенству

$$\phi_1^-(x) < 0 < \phi_2^-(x). \quad (6)$$

Далее из рис. 1 следует, что при достаточно малых $\alpha - 1 > 0$ окрестность нуля разбивается на два открытых множества (области притяжения ϕ_1^+ и ϕ_1^-). Тогда, если $\eta(0, x) > 0$, при $t \rightarrow \infty$ устанавливается стационарное состояние ϕ_1^+ . Если $\eta(0, x) < 0$, при $t \rightarrow \infty$ устанавливается стационарное состояние ϕ_1^- .

В общей ситуации при $D \neq 1$ вместо уравнения (5) следует рассматривать уравнение

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} + a \phi - b \phi^3 = 0,$$

где $b = 1/D$ и $a = \alpha/D$; и, следовательно, условие устойчивости стационарного однодоменного состояния теперь принимает вид $0 < a < 1$.

Тогда, очевидно, стационарные полидоменные состояния, имеющие ровно n осцилляций по сечению образца, могут возникнуть, если выполнены неравенства

$$n^2 < a \leq (n + 1)^2$$

или в других обозначениях

$$n^2 < \frac{\alpha}{D} \leq (n + 1)^2. \quad (7)$$

Неравенства (7) имеют простой физический смысл: так, если характерный радиус межатомного взаимодействия мал, т.е. $r_0/L \ll 1$, то развиваются со временем стационарные полидоменные состояния с большим числом n колебаний по сечению образца при заданной энергии смещения.

Итак, при выполнении неравенства (7), где $n = 1, 2, \dots$, существует ровно $(2n + 1)$ стационарных (неоднородных) решений ([13], с.137) краевой задачи (3)–(4), которые представимы в виде $\phi_0 = 0$ и $\phi_k^+(k = \overline{1, n})$, где $(d/dx)\phi_k^+ > 0$ при $x = 0$ и $(d/dx)\phi_k^- < 0$ при $x = 0$ и на интервале $0 < x < L$ функция ϕ_k^+ обращается в нуль $(k - 1)$ раз.

Замечание 1. Если $a > 1$, то ϕ_1^+ асимптотически устойчивы по линейному приближению, а $\phi_k^+(2 \leq k \leq n)$ асимптотически неустойчивы. Для ограниченного образца одно- и двухдоменные структуры асимптотически

устойчивы, однако до сих пор математически строго не доказано, являются ли полидоменные структуры асимптотически устойчивыми при $k \geq 2$. С формальной точки зрения гипотеза О. Хенри [13] состоит в том, что, по-видимому, при $k \geq 2$ предельные решения асимптотически неустойчивы.

Замечание 2. Выше мы считали, что параметр $\alpha > 0$. Из ([13], с. 99) следует, что формально и при $\alpha = 0$ решение $\eta = 0$ асимптотически устойчиво.

4. Учет нелинейной стадии упорядочения

Анализ начальной (линейной) стадии упорядочения показывает, что осциллирующие стационарные структуры могут возникать лишь при выполнении неравенства

$$n^2 < \frac{1}{D} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) < (n+1)^2,$$

где $n = 1, 2, \dots$

В разделе 3 исследована линейная стадия упорядочения в окрестности решения $\phi = 0$. Далее рассматривается нелинейная краевая задача: решения удается получить лишь при условии малой подвижности (при этом $D = \epsilon$, где $\epsilon > 0$ — малый параметр). Эта ситуация соответствует краевой задаче, допускающей решения типа пограничного слоя.

В результате необходимо исследовать краевую задачу

$$\epsilon \frac{d^2 \eta}{dx^2} + \alpha \eta - \eta^3 = 0 \quad (8)$$

с граничными условиями

$$\eta(0, \epsilon) = A, \quad \eta(1, \epsilon) = B. \quad (9)$$

Вырожденное уравнение (при $\epsilon = 0$) имеет три решения

$$\eta_1(x) = \sqrt{\alpha}, \quad \eta_2(x) = 0, \quad \eta_3(x) = -\sqrt{\alpha}, \quad x \in [0, 1],$$

причем, только решение $\eta = \eta_2(x)$ является устойчивым.

Интегральное условие устойчивости для решений краевой задачи (8)–(9) сформулировано в книге ([17], с. 53). Привлекая это интегральное условие, мы видим, что имеет место неравенство

$$\int_0^{\xi} (\alpha s - s^3) ds > 0,$$

которое выполняется при $0 < |\xi| < \sqrt{2\alpha}$, а потому в соответствии с результатом О'Малли [18] задача (8)–(9) при $|A| < \sqrt{2\alpha}$ и $|B| < \sqrt{2\alpha}$ имеет решение $\eta = \eta(x, \epsilon)$ такое, что справедливо предельное соотношение

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \eta(x, \epsilon) = 0 \quad \text{при} \quad x \in [\delta, 1 - \delta], \quad \delta \in [0, 1/2]. \quad (10)$$

Указанные требования на граничные значения $|A|$ и $|B|$ распространяются и на начальное условие $\eta(0, x)$,

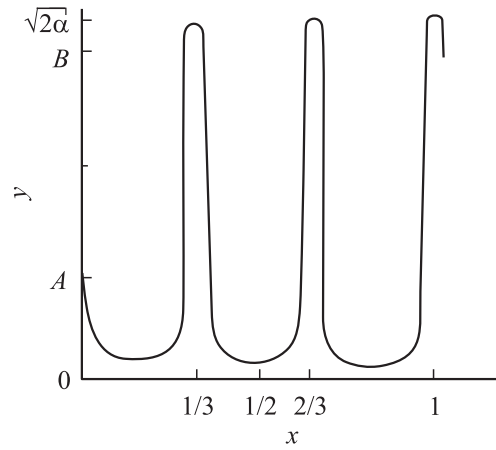


Рис. 2. Пиковые решения при $n = 3$.

поскольку уравнение (8) является предельным для исходного нестационарного уравнения. Эти условия для начального упорядоченного зародыша имеют вид

$$|\eta(0, x)| < \sqrt{2(1 - T/T_c)}, \quad (11)$$

т. е. при $T \rightarrow T_c$ амплитуда начального зародыша равна нулю. При $T < T_c$ амплитуда зародыша (в терминах нестационарной задачи) должна убывать со временем при выполнении неравенства (11). Утверждение (10) характеризует переход в неупорядоченное состояние типа пограничного слоя при „исчезающей“ диффузии в ограниченном растворе.

Кроме решения типа пограничного слоя (10) у краевой задачи (8)–(9) существуют осциллирующие решения ([17], с. 172). (Подобные решения получены численно также в статье [5] для уравнения Кана–Хилларда с более сложными граничными условиями, где в качестве параметра порядка рассматривалась концентрация). Этот вывод также следует из результата [9], поскольку решение $\eta_2(x) = 0$ вырожденного уравнения доставляет максимум интегралу

$$\psi(\eta) = \int_A^\eta (\alpha s - s^3) ds = -\frac{\alpha}{2} (\eta^2 - A^2) + \frac{1}{4} (\eta^4 - A^4), \quad (12)$$

который характеризует потенциальную энергию. Нетрудно подсчитать, что корни соответствующего биквадратного уравнения, порождаемого правой частью соотношения (12), суть

$$|\eta|^2 = \alpha + (\alpha - A^2),$$

и мы снова получаем неравенство $|A| < \sqrt{2\alpha}$. Имеют место соотношения $\psi(\sqrt{2\alpha}) = \psi(0) > 0$ (если $|A| < \sqrt{2\alpha}$), причем значение $\eta = \sqrt{2\alpha}$ не является точкой максимума функции $\psi(\eta)$.

Тогда результат О'Малли [18] означает, что для любого целого $n \geq 2$ задача (10)–(11) имеет четыре решения

$\eta = \eta(x, \epsilon)$, которые удовлетворяют предельному соотношению

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \eta(x, \epsilon) = 0$$

при всех $x \in [\delta, 1 - \delta]$, $\delta \in (0, 1/2)$, за исключением точек $x_i = i/n$, $i = \overline{1, n-1}$, таких, что справедливо предельное соотношение

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \eta(x, \epsilon) = +\sqrt{2\alpha}. \quad (13)$$

Одно из решений при $n = 3$ изображено на рис. 2. Результат (12) показывает, что граничные значения $|A|$ и $|B|$ изменяют величину параметра порядка.

Отметим, что в раздел 4 исследовалась (при условии малости коэффициента диффузии) нелинейная нестационарная краевая задача: это вытекает из [13], где утверждается, что любое решение нестационарной краевой задачи сходится к решению стационарной задачи при $t \rightarrow \infty$. В разделе 3 исследованы решения лишь линеаризованного уравнения в окрестности точки $\eta = 0$.

Таким образом, результаты разделов 3 и 4 качественно идентичны, однако утверждения раздела 3 справедливы лишь для достаточно малых начальных зародышей и на линейной стадии упорядочения (несмотря на то, что формально $t \rightarrow \infty$), но с произвольным коэффициентом D . В то же время утверждения раздела 4 являются совершенно общими, т.е. имеют место для начальных зародышей упорядочения произвольных размеров и с учетом реальной нелинейности в уравнении. Однако столь общие результаты справедливы при ограничении $D \ll 1$, поэтому соединить формализм [3] и [8] в приложении к рассматриваемой задаче таким образом, чтобы получить устойчивые осциллирующие колебания при произвольном начальном возмущении и любом коэффициенте диффузии, в данной работе не удалось.

5. Сравнение с экспериментом

В [7] методами электронной дифракции наблюдались ранние стадии зародышеобразования упорядоченных микрокластеров на верхней части полностью неупорядоченной подложки для сплава Cu_3Au . При этом кристалл, находящийся при температуре упорядочения T_1 , резко охлаждался до температуры T_q . Согласно представленной выше модельной задаче область температур $15 < T_1 - T_q < 85 \text{ K}$ (с точностью до нормировки) оказалась бифуркационной в том смысле, что, изменяя температуру (на временах порядка $10^2 \sim 10^5 \text{ s}$), авторы [7] наблюдали начальную стадию объемного упорядочения для сплава Cu_3Au .

Конечно, следует различать механизмы объемного и поверхностного (с поверхности подложки) упорядочения. Однако в силу тривиальных граничных условий $\eta = 0$ рассматриваемая модель такова, что поверхностное упорядочение полностью определяет объемное упорядочение (математически оно вытекает из принципа

максимума для квазилинейных параболических уравнений с граничными условиями Дирихле [13]). Отметим, что в [10] на эксперименте получены двумерные структуры упорядочения, которые порождаются соответствующим упорядочением на подложке за счет тепловых флуктуаций.

Итак, в [7] установлено, что при больших временах имеет место переход (кроссовер) между различными режимами упорядочения в окрестности температуры T_q . В этой же работе показано, что размер образца является бифуркационным параметром, т.е. имеет место размерный эффект. Это утверждение качественно совпадает с полученным в разделе 3 теоретическим критерием возможности частичного упорядочения из полностью неупорядоченной фазы.

В [10] выполнены экспериментальные и теоретические исследования возникновения объемных упорядоченных структур в сплаве NiAl . В частности, показано, что поверхностная концентрация Al увеличивается с увеличением температуры, что в свою очередь приводит (при $c_1^*(\text{Al}) = 0.5$ для (111)-поверхности) к возникновению упорядоченной структуры типа $L1_2$. Экспериментально установлено существование $L1_2$ -подобного монослоя и указаны условия, при выполнении которых таких слоев может быть несколько при увеличении температуры до 1050 K (здесь может быть использован полученный выше критерий возможного числа возникающих монослоев). Так, существование 24 кластеров (после их взаимодействия) приводит к возникновению 400 различных пересечений кристаллографически неэквивалентных кластеров в девяти слоях образца. Такая ситуация, по-видимому, соответствует выбору $n = 20$ в указанном в разделе 3 формальном вычислении числа кластеров.

Следует отметить сложность интерпретации экспериментов: это связано с тем, что именно понимать под параметром порядка. Так, в [9] считают, что при $\eta = 0$ (и, следовательно, при $\eta \ll 1$), т.е. в отсутствие упорядочения или при слабом упорядочении, усредненная концентрация является подходящей величиной для моделирования упорядочения фаз. Если следовать этой концепции, существует множество экспериментов в смысле существования размерного эффекта [5, 19–21], подтверждающих полученные теоретические результаты. Как отмечают авторы [5], эксперимент очень трудно интерпретировать. В частности, в экспериментальных системах две поверхности, ограничивающие пленку, обычно не являются эквивалентными [22–24].

6. Сравнение с численным экспериментом

Численный эксперимент показывает, что существует критическая температура $T_c(L)$, зависящая от размера образца, такая, что левая часть фазовой диаграммы ([8], рис. 2) отвечает режиму упорядочения: под

действием тепловых флуктуаций из полностью неупорядоченной фазы возникают небольшие кластеры. Далее при увеличении температуры формируется последовательность строго упорядоченных областей конечных размеров.

Вертикальная прямая $T_c(L) = 0.84$ ([8], рис. 2) отвечает L -зависимой критической температуре. Эта прямая разделяет низкотемпературную упорядоченную фазу от высокотемпературной неупорядоченной фазы. В окрестности $T_c(L)$ методом Монте-Карло получены флуктуации между упорядоченными и неупорядоченными состояниями, что качественно соответствует критерию упорядочения в разделе 3. Аналогичные результаты имеют место и при $L \rightarrow \infty$ (размерный эффект), т.е. колебания параметра порядка определяют формально двухпараметрическое семейство решений. Выражаем благодарность Ю.Е. Кузовлеву и А.Е. Шишкову за ряд плодотворных дискуссий.

Приложение

Установим взаимосвязь между системой уравнений [9]

$$\frac{\partial u}{\partial t} = 4 \frac{(4\lambda_1 + 3\lambda_2)}{T_c} \epsilon^2 \Delta u - \frac{1}{4} \frac{T}{T_c} \epsilon^2 \Delta [S'(u+v) + S'(u-v)] + 2 \frac{\lambda_2}{T_c} \epsilon^4 \Delta^2 u, \quad (14)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{16}{T_c} (4\lambda_1 - 3\lambda_2) v + \frac{4T}{T_c} [S'(u+v) - S'(u-v)] - 8 \frac{\lambda_2}{T_c} \epsilon^2 \Delta v, \quad (15)$$

где $t \rightarrow t_b t$, $x \rightarrow Lx$ и $\epsilon = h/L$. Здесь S — энтропия, причем область определения решений ограничена множеством $0 < u + v \ll 1$ и $0 < u - v < 1$ [25]. Концентрация и параметр порядка обозначены через u и v соответственно (для удобства сравнения с изложением [9]); λ_1 и λ_2 определяют энергетические вклады для дискретно заданной (на решетке с шагом h) свободной энергии от взаимодействия атомов с ближайшими соседями и от энергии взаимодействия со вторыми соседями.

В [25] показано, что при $u = 1/2$ система уравнений Кана–Хилларда/Аллена–Кана сводится к уравнению Аллена–Кана (15). Покажем, что уравнение (15) допускает в свою очередь редукцию к уравнению Ландау–Халатникова при специальных условиях.

Рассмотрим свободную энергию с точностью до градиентных членов в виде

$$F = \int_{\Omega} \left\{ \frac{\theta}{2} [S(u+v) + S(1-(u+v))] - ku^2 - \beta v^2 \right\} dx, \quad (16)$$

где S — энтропия, $\theta = T/T_c$, k и β — параметры взаимодействия.

Такая форма свободной энергии может быть получена для u и v при переходе к квазиконтинуальному пределу для функционала энергии, заданного на дискретном множестве [9]. Альтернативный метод вывода соотношения (16) состоит в усреднении величин u и v по большому числу ячеек решетки и в последующем переходе к квазиконтинуальному пределу в исходных дискретных эволюционных уравнениях [25,26].

Нетрудно показать, что свободная энергия для уравнения Аллена–Кана имеет вид [26]

$$F_u\left(\frac{1}{2}, v, \theta\right) = 2\beta v - \theta \left\{ \ln\left(\frac{1}{2} + v\right) - \ln\left(\frac{1}{2} - v\right) \right\}. \quad (17)$$

Положения точек перегиба

$$F_{vv}\left(\frac{1}{2}, v, \theta\right) = 2\beta - \frac{\theta}{\frac{1}{4} - v^2} = 0 \quad (18)$$

образуют кривую спинодали. Согласно фазовой диаграмме „температура–параметр порядка фазового перехода“ при $\theta = 1$ ($T = T_c$) параметр порядка $v = 0$. Тогда при $\theta \rightarrow 1$ ($\theta < 1$) в соотношении (17) с точностью до $o(1 - T/T_c)$ можно положить $\beta = 2$, что вытекает из равенства (18).

Аналогично после линеаризации соотношения (17) при $\beta = 2$ получаем уравнение

$$\frac{\partial v}{\partial t} = 4(1 - \theta)v + D_v \Delta v, \quad (19)$$

где

$$D_v = -2 \frac{\lambda_2}{T_c} \left(\frac{h}{L}\right)^2 = \left(\frac{U}{T_c}\right) \left(\frac{r_0}{L}\right)^2.$$

Уравнение (19) при выполнении соотношения

$$-2\lambda_2 h^2 = U r_0^2, \quad (\lambda_2 < 0) \quad (20)$$

идентично уравнению (3). Условие $\lambda_2 < 0$ определяет фазовые диаграммы ([9], рис. 2), где сплав Fe–Al имеет наиболее простую структуру: при $0 < u < 1/2$ ($1/2 < u < 1$) существует расслоение на две чистые фазы $u = 0$ ($u = 1$) и одну или более областей упорядоченной CsCl структуры ([9], рис. 1, b).

Таким образом, при выполнении условия (20) при фиксированной концентрации $u = 1/2$ (при $T = T_c$) в окрестности точки $v = 0$ система уравнений Кана–Хилларда/Аллена–Кана допускает редукцию к уравнению Ландау–Халатникова. Требование $u = 1/2$ можно заменить на условие сохранения средней концентрации [26]

$$\bar{u} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} u dx. \quad (21)$$

При условии (21) можно говорить о применимости модели Ландау–Халатникова: этот закон „сохранения числа частиц“ неявно входит в соотношение (17) и, следовательно, в уравнение (19). Если $\bar{u} = 1/2$ в начальный момент времени, система может эволюционировать к любому из положений равновесия. Однако на ранних этапах эволюции в окрестности точки $v = 0$ все еще применима модель Ландау–Халатникова.

Заметим, что точка $(u, v) = (1/2, 0)$ доставляет максимум функционалу свободной энергии, поэтому результаты данной работы можно рассматривать как исследование известных неустойчивостей Крзановского [27]. Действительно, в [27] показано, что при быстром охлаждении сплава в неупорядоченном состоянии возникают кластеры малых размеров упорядоченной фазы, которые медленно коагулируют вдоль антифазных границ и „отделяются“ в точках достаточно большой кривизны таких границ. Эта ситуация точно соответствует сценарию, изложенному в настоящей работе.

Флуктуации концентрации относительно средней (сохраняющейся) концентрации $u_A = 1/2$ назовем параметром порядка. Такое определение совпадает с классическим определением степени дальнего порядка [28]

$$v = \frac{p_A^{(1)} - \bar{u}_A}{1 - \chi}, \quad \left(p_A^{(1)} = \frac{N_A^{(1)}}{N} \right),$$

где χ — относительная концентрация узлов первого сорта. Здесь v пропорциональна отклонению вероятности $p_A^{(1)}$ от ее среднего значения \bar{u}_A в неупорядоченном сплаве.

Действительно, если исходить из дискретной модели, то сохраняющейся и несохраняющейся параметры порядка u и v могут быть определены соотношениями [25,26]

$$u(n) = \frac{1}{16} \sum_{a \in \Upsilon} \{c(n+a) + c(n)\} \quad (22)$$

и

$$v(n) = \frac{1}{16} \sum_{a \in \Upsilon} \{c(n+a) - c(n)\}, \quad (23)$$

где $c(n)$ есть вероятность обнаружения атома Fe в точке с индексом n заданной решетки; Υ есть множество ближайших соседей.

Для квазиконтинуальной модели можно положить

$$a = -\frac{U r_0^2}{\lambda_2 h^2}$$

согласно требованию (20) (напомним, что r_0^2 — характерный радиус взаимодействия атомов). Тогда рецепт определения параметра порядка при сравнении теоретических результатов с экспериментом прост. Там, где параметр порядка изменяется медленно, следует использовать соотношение (22). В области, где параметр порядка изменяется быстро (например, осциллирует), следует использовать определение (23).

Поскольку нет никаких оснований ожидать, что в неустойчивой неподвижной точке $(u, v) = (1/2, 0)$ системы параметр порядка изменяется медленно, следует использовать определение (23). Действительно, определение (23) можно записать в виде

$$v(n) = \frac{1}{16} \sum_{a \in \Upsilon} \left\{ \left(c(n+a) - \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{1}{2} - c(n) \right) \right\}. \quad (24)$$

Если существует среднее (т.е. положение равновесия в термодинамическом смысле), то

$$\sum_{a \in \Upsilon} c(n) = \frac{1}{2}$$

по определению. Тогда соотношение (24) можно записать в виде

$$v(n) = \frac{1}{16} \sum_{a \in \Upsilon} \left\{ c(n+a) - \frac{1}{2} \right\}. \quad (25)$$

Если переходы по всем узлам решетки равновероятны с плотностями вероятностей $c(n+a)$,

$$\sum_{a \in \Upsilon} c(n+a) = p_A^{(1)}(n).$$

Если функция $p_A^{(1)}(n)$ не зависит от пространственной (теперь непрерывной) переменной n , определение (25) совпадает с классическим (по Кривоглазу [28]).

Список литературы

- [1] C. Roland, R.C. Desai. Phys. rev. B **42**, 10, 6658 (1990).
- [2] F. Lin, H. Metiu. Phys. Rev. B. **48**, 9, 5808 (1993).
- [3] Phase Transitions and Critical Phenomena / Ed. by C. Domb, J.L. Lebowitz. Academic, London. (1988). P. 10.
- [4] J.E. Taylor, J.W. Cahn. J. Stat. Phys. **77**, 1/2, 183 (1994).
- [5] S. Puri, K. Binder. J. Stat. Phys. **77**, 1/2, 145 (1994).
- [6] I.K. Robinson, D.J. Tweet. Rep. Prog. Phys. **55**, 599 (1992).
- [7] E.G. McRae, R.A. Malic. Phys. Rev. Lett. **65**, 6, 737 (1990).
- [8] J. Candia, E.V. Albano. Phys. Rev. Lett. **88**, 1, 016 104 (2002).
- [9] J.W. Cahn, A. Novick-Cohen. J. Stat. Phys. **76**, 3/4, 877 (1994).
- [10] R. Drantz, H. Reichert, M. Fahule, H. Dosch. Phys. Rev. Lett. **87**, 23 (2001).
- [11] Л.Д. Ландау, И.М. Халатников. ДАН СССР **96**, 469 (1954).
- [12] К. Биндер. В кн.: Синергетика / Под ред. Б.Б. Кадомцева. Мир, М. (1984). С. 64.
- [13] Д. Хенри. Геометрическая теория полулинейных параболических уравнений. Мир, М. (1990). 301 с.
- [14] N. Chafee, E. Infante. J. Appl. Phys. **4**, 17 (1974).
- [15] А.Г. Хачатурян. ФТТ **9**, 2040 (1968).
- [16] L.Q. Chen, A.G. Khacaturyan. Phys. Rev. B **46**, 5899 (1992).
- [17] К. Чанг, Ф. Хауэс. Нелинейные сингулярно возмущенные краевые задачи. Теория и приложения / Под ред. Н.Х. Розова. Мир, М. (1888).
- [18] R.E. Jr. O'Malley. J. Math. Anal. Appl. **54**, 449 (1976).
- [19] S. Puri, K. Binder. Phys. Rev. A, **46**, R4487 (1992).
- [20] S. Puri, K. Binder. Phys. Rev. E, **49**, R5359 (1994).
- [21] R. Lipowsky, D.A. Huse. Phys. Rev. Lett. **52**, 353 (1986).
- [22] B.Q. Shy, C. Harrison, A. Cumming. Phys. Rev. Lett. **70**, 206 (1993).
- [23] R.A.L. Jones, L.J. Norotn, E.J. Kramer, F.S. Bates, P. Wiltzius. Phys. Rev. Lett. **66**, 1326 (1991).
- [24] P. Wiltzius, A. Cumming. Phys. Rev. Lett. **66**, 3000 (1991).
- [25] A. Novick-Cohen. Physika D **137**, 1 (1997).
- [26] R.D. Passo, L. Giacomelli, A. Novick-Cohen. Interfaces and Free Boundaries **1**, 199 (1999).
- [27] J.E. Krzanovski, S.M. Allen. Acta Metall. **34**, 6, 1035 (1986).
- [28] М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов. Теория упорядочивающихся сплавов. ГИФМЛ, М. (1958). 388 с.