

## НОВЫЙ ПОДХОД К ТЕОРИИ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА

*И.Я.Ерухимович, Е.В.Простомолотова*

*Физический факультет Московского государственного университета  
119899 Москва, Россия*

*Институт элементо-органических соединений РАН  
Москва, Россия*

Поступила в редакцию 4 августа 1997 г.

После переработки 19 августа 1997 г.

Предложен новый подход к рассмотрению спиnodального распада для скалярного поля, основанный на рассмотрении этого процесса как релаксации одновременной корреляционной функции  $G(\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{r} \langle \phi(0, t) \phi(\mathbf{r}, t) \rangle \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$ , играющей роль независимого динамического объекта (своеобразного двухточечного параметра порядка). В однопетлевом приближении, играющем в рамках предложенного подхода роль нулевого приближения, динамическое уравнение для  $G(\mathbf{q}, t)$  (уравнение Ланжевена в пространстве корреляционных функций) решено точно, что позволило проследить асимптотическое поведение  $G(\mathbf{q}, t)$  на больших (с момента начала спиnodального распада) и промежуточных временах  $t$ . Полученные значения показателей степенного роста высоты и положения пика  $G(\mathbf{q}, t)$  на промежуточном этапе находятся в удовлетворительном согласии с данными, полученными рядом авторов путем численного моделирования соответствующих стохастических уравнений релаксации локального параметра порядка.

PACS: 64.75.+g, 05.70.Fh

Во многих физических приложениях возникает вопрос о спиnodальном распаде, то есть динамике фазового упорядочения систем, описываемых гамильтонианом Ландау, за границей устойчивости их пространственно однородного однофазного состояния (называемого далее для краткости неупорядоченным). Свободная энергия таких систем может быть записана в виде континуального интеграла

$$F = -T \ln \frac{\int \delta\varphi \exp(-\Phi(\{\varphi(\mathbf{r}), T)/T)}{\int \delta\varphi \exp(-\int d\mathbf{x} \varphi(\mathbf{x}) \hat{\Gamma}_0 \varphi(\mathbf{x})/2)} \quad (1)$$

Здесь функционал

$$\Phi(\{\varphi(\mathbf{r}), T) = T \left( \frac{\int d\mathbf{x} \varphi(\mathbf{x}) \hat{\Gamma} \varphi(\mathbf{x})}{2} + \int d\mathbf{x} \left( \frac{\alpha \varphi^3}{3!} + \frac{\beta \varphi^4}{4!} \right) \right) \quad (2)$$

есть свободная энергия системы с заданным (вообще говоря, неравновесным и пространственно неоднородным) распределением  $\{\varphi(\mathbf{r})\}$  локальных значений параметра порядка, который далее мы для простоты полагаем скалярным, интегральные операторы  $\hat{\Gamma}_0 \varphi(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{x}' \Gamma_0(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \varphi(\mathbf{x}')$  и  $\hat{\Gamma} \varphi(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{x}' \Gamma(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \varphi(\mathbf{x}')$  определяются своими ядрами, имеющими в фурье-представлении вид

$$\Gamma(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{x} \Gamma(\mathbf{x}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{x}) = \tau + Q^2, \quad \Gamma_0(\mathbf{q}) = \tau_0 + Q^2, \quad Q^2 = a^2 q^2, \quad (3)$$

$\alpha, \beta > 0$  и  $a^2 > 0$  – феноменологические константы, безразмерная температура  $\tau$  характеризует близость системы к области неустойчивости ее неупорядоченного состояния, лежащей при  $\tau < 0$ .

Традиционная постановка задачи о спиноподальном распаде, восходящая к [1-3], состоит в следующем. В начальный момент времени система характеризуется некоторым значением  $\tau = \tau_0 > 0$  и распределением  $\varphi_0(\mathbf{r})$ , которое является случайной функцией координат. В этот момент температура скачком понижается до отрицательного значения  $\tau = \tau_1 < 0$  и последующая эволюция распределения параметра порядка предполагается удовлетворяющей феноменологическому уравнению Ланжевена (называемому также уравнением Ландау - Халатникова [4])

$$\partial\varphi(\mathbf{r}, t)/\partial t = -\lambda X(\mathbf{r}, t), \quad X = \delta\Phi(\{\varphi(\mathbf{r}, t)\}, T)/\delta\varphi(\mathbf{r}, t), \quad (4)$$

отражающему идею о линейной зависимости скорости релаксации параметра порядка и соответствующей термодинамической силы, определяемой, в соответствии с общим подходом, как функциональная производная свободной энергии (2) по локальному значению этого параметра порядка. При этом кинетический коэффициент  $\lambda$  полагается не имеющим особенностей при  $\tau = 0$ . Ограничиваясь в приближении линейного отклика первыми (квадратичными) членами в разложении свободной энергии (2) по  $\varphi$ , считая релаксацию диффузионной и переходя к преобразованиям Фурье, уравнение (4) можно переписать в виде [1-4]

$$\partial\varphi_{\mathbf{q}}(t)/\partial t = -q^2\lambda(\tau + a^2q^2)\varphi_{\mathbf{q}}(t). \quad (5)$$

Как следует из уравнения (5), при  $\tau < 0$  все начальные волны неоднородности параметра порядка с волновыми числами, лежащими в интервале  $0 < Q = qa < \sqrt{|\tau|}$ , нарастают экспоненциально, что приводит к разрушению (распаду) неупорядоченного состояния.

Более полное и определенное представление о спиноподальном распаде дает выражение для одновременной корреляционной функции

$$G(\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{r} \langle \phi(0, t)\phi(\mathbf{r}, t) \rangle \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \quad (6)$$

системы, претерпевающей спиноподальный распад. Для корректного вывода такого выражения следует дополнить уравнения (4) и (5) членом, описывающим наличие случайных сил, коррелятор значений которых в разных точках связан со значением  $\lambda$  в силу флуктуационно-диссипативной теоремы [5]. Простые вычисления, проведенные в работе Кука [6], приводят к выражению

$$G_{\text{Cook}}(\mathbf{q}, t) = g(Q) + (G_0(Q) - g(Q)) \exp(-2q^2\lambda t/g(Q)), \quad (7)$$

где усреднение проводится по всем случайным реализациям внешних сил и начальных условий, а  $G_0(Q) = \Gamma_0^{-1}(Q)$  и  $g(Q) = \Gamma^{-1}(Q)$  - рассчитанные в приближении случайных фаз корреляторы соответственно начального и конечного состояний, которые определяются формулами (3) (при  $\tau < 0$  коррелятор  $g(q)$  физического смысла не имеет).

На больших временах термодинамическая сила  $\delta\Phi(\{\varphi(\mathbf{r}, t)\}, T)/\delta\varphi(\mathbf{r}, t)$ , фигурирующая в (4), становится нелинейной функцией параметра порядка  $\varphi(\mathbf{r}, t)$ . В этом случае уравнение Ланжевена (4), в отличие от строгой феноменологической теории линейного отклика, становится нетривиальным и конструктивным способом феноменологического описания нелинейной релаксации вблизи критической точки. Процедура решения этого нелинейного и стохастического (после

добавления в его правую часть случайной силы) уравнения и его последующего усреднения с целью получения коррелятора (6) до сих пор окончательно не разработаны, несмотря на ряд конструктивных попыток, основанных на приближенном расщеплении двухточечных корреляторов [3, 7, 8], скейлинговых соображениях о виде корреляционной функции  $G(q, t)$  [9–11] и аналогиях с результатами точно решаемых одномерных моделей [12, 13] (см. также обзор [14] и приведенную в нем литературу, а также результаты численного решения этого уравнения в работах [15–21]). Дискуссионен даже вопрос о существовании скейлинга для  $G(q, t)$  [22, 23]. Достаточно установлен, однако, тот факт, что корреляционная функция (6) как функция  $q$  имеет пик при  $q = q_*(t)$ , причем на больших временах как положение этого пика  $q_*(t)$ , так и его высота  $I(t) = G(q_*(t), t)$  имеют степенные асимптотики:

$$Q_* \sim t^{-\alpha}, \quad I \sim t^\beta. \quad (8)$$

В рамках описанного традиционного подхода мы встречаемся, помимо указанных трудностей, и с важной концептуальной проблемой. Дело в том, что сам факт подстановки в динамическое уравнение Ланжевена (4) свободной энергии (2) означает пренебрежение корреляциями между локальными значениями параметра порядка в разных точках, вполне естественное в рамках приближения среднего поля. Однако при наличии больших флуктуаций, характерных для рассматриваемого явления спиноподобного распада, возможность пренебрежения такими корреляциями весьма проблематична.

Альтернативным подходом, частично лишенным указанных недостатков, было бы вместо решения нелинейного стохастического уравнения (4) для параметра порядка и его последующего усреднения рассматривать нелинейное уравнение релаксации самой корреляционной функции. До сих пор, однако, исследование возможностей такого альтернативного подхода не проводилось. В этой работе предлагается феноменологический вывод и анализ нелинейного уравнения релаксации корреляционной функции.

Представим свободную энергию (1) в виде

$$F = \min \Omega(\{\bar{\Phi}(\mathbf{r})\}, \{G(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\}),$$

где функционал  $\Omega(\{\bar{\Phi}(\mathbf{r})\}, \{G(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\})$  есть свободная энергия системы с заданными (вообще говоря, неравновесными и пространственно неоднородными) распределениями средних значений параметра порядка  $\{\bar{\Phi}(\mathbf{r})\}$  и парной корреляционной функции  $\{G(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\}$ . С помощью так называемого 2-го преобразования Лежандра функционал  $\Omega$  можно записать следующим явным образом [24–27]:

$$\Omega/T = \int \{(\Gamma(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) - G^{-1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2))G(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) - (\ln G(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) - \ln g(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2))\} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 / 2 - \\ - \sigma(\{\bar{\Phi}(\mathbf{r})\}, \{G(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\}) + \int \bar{\Phi}(\mathbf{x}_1) \Gamma(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) \bar{\Phi}(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 / 2 - \int h(\mathbf{x}) \bar{\Phi}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (9)$$

где функционал  $\sigma(\{\bar{\Phi}(\mathbf{r})\}, \{G(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\})$  есть производящая функция всех скелетных (2-неприводимых) диаграмм, фигурирующих в разложении свободной энергии (2) по степеням констант связи  $\alpha$  и  $\beta$ , общая процедура вычисления которой хорошо известна [24–28].

При спиноподальном распаде значение параметра порядка, усредненное по объемам, большим по сравнению с характерным масштабом возникающих неоднородностей  $l \sim 2\pi/q_*$ , но малым по сравнению с размером  $L$  всей системы, остается мало в течение всего времени, пока справедливо неравенство  $l \ll L$ , при выполнении которого, собственно, только и можно говорить о спиноподальном распаде. Другими словами, параметр порядка, определяемый, в отличие от традиционного подхода, путем такого крупномасштабного усреднения, в термодинамическом пределе тождественно равен нулю, так что единственной динамической переменной, характеризующей неравновесность системы при спиноподальном распаде, является корреляционная функция  $G(q, t)$ . Таким образом, феноменологическое уравнение релаксации последней, раз уж она рассматривается как своеобразный параметр порядка, естественно написать в виде соответствующего уравнения Ланжевена:

$$\partial G(q, t)/\partial t = -\Lambda(q)X(q), \quad (10a)$$

$$X(q) = \delta\Omega(0, \{G(P, t)\})/\delta G(q, t) = \frac{\Gamma(q) - G^{-1}(q) - \Sigma(q, \{G(q, t)\})}{2}. \quad (10b)$$

Действительно, уравнение релаксации (10a) есть просто предположение о линейной зависимости скорости релаксации нашего нового параметра порядка и соответствующей термодинамической силы, которая, в соответствии с общим подходом, и определяется в уравнении (10b), как функциональная производная свободной энергии (9) по  $G(q)$ . Явный вид этой производной выписан в уравнении (10b), где массовый оператор  $\Sigma$  есть производящая функция всех 1-неприводимых двухполюсных диаграмм (собственно энергетических частей), которая сама является функционалом от  $\{G(q, t)\}$ .

Подчеркнем, что приведенные рассуждения не являются выводом уравнения (10a) из уравнения (4). Оба эти уравнения являются *равно* обоснованными (и *равно* приближенными) феноменологическими уравнениями Ланжевена для *разных* параметров порядка.

Замечательным свойством уравнения (10a) является то, что уже его нулевое приближение, в котором мы полагаем  $\Sigma(q) \equiv 0$  и которым мы ограничимся в данной работе, оказывается нелинейным:

$$\frac{\partial G(q)}{\partial t} = \frac{\Lambda(q)}{2}(G^{-1}(q) - \Gamma(q)). \quad (11)$$

Вид нового кинетического коэффициента  $\Lambda(q)$  определим из принципа соответствия, требующего, чтобы скорость изменения корреляционной функции на малых временах

$$\left. \frac{\partial G(q)}{\partial t} \right|_{t \rightarrow 0} = \frac{\Lambda(q)}{2}(G^{-1}(q, t) - \Gamma(q))|_{t \rightarrow 0} = \frac{\Lambda(q)}{2}(\Gamma_0(q) - \Gamma(q)) \quad (12)$$

воспроизводила результат теории линейной реакции, следующий из (7):

$$\left. \frac{\partial G_{\text{linear}}(q)}{\partial t} \right|_{t \rightarrow 0} = -2q^2 \lambda \Gamma(q)(\Gamma_0^{-1}(q) - \Gamma^{-1}(q)). \quad (13)$$

Отсюда  $\Lambda = 4q^2 \lambda G_0$  и окончательное уравнение релаксации корреляционной функции при спиноподальном распаде с учетом всех сделанных предположений, имеет вид

$$\partial G(q)/\partial t = 2q^2 \lambda (G^{-1}(q) - \Gamma(q))/\Gamma_0(q). \quad (14)$$

Интегрируя уравнение (14) и производя перенормировку времени  $\lambda t \rightarrow \bar{t}$ , получим следующее нелинейное уравнение, определяющее  $G(q, t)$  в неявном виде:

$$g(G - G_0) + g^2 \ln \left( 1 - \frac{G - G_0}{g - G_0} \right) = -2q^2 G_0 \bar{t}. \quad (15)$$

Замечательным отличием решения уравнения (15) от результата Кука (7) является то, что при  $\tau < 0$  и заданном значении  $g < 0$  наблюдаемое значение корреляционной функции  $G(q, t)$  на больших временах растет линейно:

$$\frac{G}{q^2 \bar{t}} \rightarrow 2 \frac{G_0}{|g|},$$

а не экспоненциально. Таким образом, предложенный подход действительно позволяет существенно выйти за пределы линейного приближения [6]. С другой стороны, все величины, фигурирующие в динамическом уравнении (15), относятся к одному и тому же значению волнового числа  $q$ , что позволяет назвать его нелинейным обобщением динамического приближения случайных фаз.

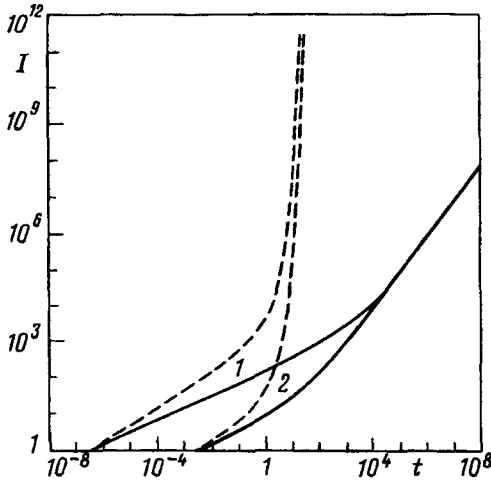


Рис.1. Зависимость высоты  $I$  пиков функции  $G(q, t)$ , определяемой уравнением (15) (сплошные линии), и функции Кука (7) (штриховые линии) от приведенного времени  $t = \bar{t}\tau^2/2$  для  $\tau = -0.1$  (кривые 1) и  $\tau = -0.001$  (кривые 2)

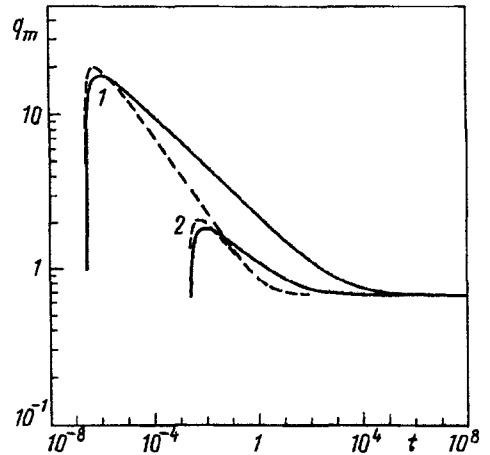


Рис.2. Зависимость высоты приведенного максимума  $q_m = q/\sqrt{|\tau|}$  функции  $G(q_m, t)$  (15) (сплошные линии) и функции Кука (7) (штриховые линии) от времени для  $\tau = -0.1$  (кривые 1) и  $\tau = -0.001$  (кривые 2)

Более детальное сравнение поведения функции  $G(q, t)$ , определяемой уравнением (15), и функции Кука (7) для различных значений переохлаждения  $\tau$  представлено на рис.1, 2, на которых изображены зависимости высоты  $I$  и положения  $q_m$  пиков обеих функций от времени. Для удобства сравнения они построены в приведенных переменных  $q_m = q/\sqrt{|\tau|}$ ,  $t = \bar{t}\tau^2/2$ . В обоих случаях хорошо различаются промежуточная (степенная) и конечная асимптотические зависимости указанных величин от времени. Так, в предложенном нами здесь приближении на промежуточном участке  $I \sim t^{0.36}$  и  $q_m \sim t^{-\alpha}$ , а на больших временах  $I \sim t$  и  $q_m \rightarrow 0.5$ . Для функции Кука  $\alpha = 0.25$ , в нашем приближении

$\alpha \approx 0.15$ , а значения показателя  $\alpha$ , определенные путем численного анализа стохастического уравнения (4) в работах [14–21], лежат в интервале 0.2–0.3. Для рассмотренного в настоящей работе приближения такие значения показателей промежуточных асимптотик достаточно удовлетворительны. Напротив, наличие явно нефизической остановки релаксации  $q_m$  на больших временах является очевидным артефактом этого приближения. Интересно, однако, что: а) как видно на рис.1 и рис.2, время выхода на эту нефизическую асимптотику намного больше, чем время, на котором начинает экспоненциально расходиться корреляционная функция Кука (и перестает быть применимым линейное приближение), и б) временная остановки релаксации  $q_m$  (пиннинг) действительно имеет место в некоторых как численных [18], так и реальных [29] экспериментах.

Таким образом, мы показали, что предложенный в данной работе подход к теории спиноподобного распада, основанный на непосредственном рассмотрении корреляционной функции как независимой динамической переменной, действительно достаточно конструктивен даже в нулевом приближении. Можно ожидать, что уточнение этого подхода путем включения в него взаимозависимости релаксационных процессов при различных значениях волновых чисел благодаря явному учету нетривиальных собственно энергетических частей, фигурирующих в уравнении (10b), позволит устранить указанный недостаток нулевого приближения и приведет к еще более удовлетворительному описанию спиноподобного распада.

- 
1. J.W.Cahn and J.E.Hilliard, J. Chem Phys. **28**, 258 (1958).
  2. J.W.Cahn, Acta Metall. **9**, 795 (1961).
  3. Ю.И.Устиновщиков, *Выделение второй фазы в твердых растворах*, М.: Наука, 1988.
  4. Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский, *Физическая кинетика*, М.: Наука, §101, с.528, 1979.
  5. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Статистическая физика*, ч.1, М.: Наука, с.584, 1976.
  6. Н.Е.Cook, Acta Metall. **18**, 297 (1970).
  7. J.S.Langer, M.Baron, and H.D.Miller, Phys. Rev. **A11**, 1417 (1975).
  8. C.Billotet and K.Binder, Physica **A103**, 99 (1980).
  9. A.J.Bray, Phys. Rev. Lett. **62**, 2841 (1989).
  10. A.J.Bray and A.D.Rutenberg, Phys. Rev. **E49**, R27 (1995).
  11. A.D.Rutenberg and A.J.Bray, Phys. Rev. **E51**, 5499 (1995).
  12. A.J.Bray, B.Derrida, and C.Godreche, Europhys. Lett. **27**, 175 (1994).
  13. A.J.Bray and B.Derrida, Phys. Rev. **E51**, R1633 (1995).
  14. A.J.Bray, Adv.Phys. **43**, 357 (1994).
  15. M.A.Kotnis and M.Muthukumar, Macromolecules **25**, 1716 (1992).
  16. Е.К.Нобби, В.Ј.Бауер, and С.С.Хан, Phys. Rev. Lett. **72**, 1830 (1994).
  17. F.J.Alexander, D.A.Huse, and S.Janovsky, Phys. Rev. **B 50**, 663 (1994).
  18. S.C.Glotzer, M.F.Gyure, F.Sciortino et al., Phys. Rev. **E 49**, 247 (1994).
  19. G.Brown and A.Chakrabarti, J.Chem. Phys. **98**, 2451 (1993).
  20. Н.Tanaka and T.Sigehuzi, Phys. Rev. **E 75**, 874 (1995).
  21. С.Sagui, А.М.Somoza, and R.C.Desai, Phys. Rev. **E 50**, 4865 (1994).
  22. А.Сонглю и М.Заннетти, Europhys. Lett. **10**, 575 (1996).
  23. С.Кастеллано и М.Заннетти, Phys. Rev. Lett. **77**, 2742 (1996).
  24. С.Ј. de Dominicis, Math. Phys. **3**, 983 (1962).
  25. С.Ј. de Dominicis and С.Мартин, J.Math. Phys. **5**, 14, 31 (1964).
  26. В.С.Васильев, *Функциональные методы в квантовой теории поля и статистике*, Л.: Из-во ЛГУ, с.296, 1976.
  27. А.В.Добрынин and Ya.Ерухимович, J. Phys. II France **1**, 1991.
  28. А.З.Паташинский, В.Л.Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, М.: Наука, с.381, 1982.
  29. D.Katzen and S.Reich, Europhys. Lett. **21**, 55 (1993).