Журнал технической физики, 2003, том 73, вып. 1

01

Устойчивость ударных волн при спинодальном распаде бинарных смесей

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

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
83114 Донецк, Украина
e-mail: kras@host.dipt.donetsk.ua

(Поступило в Редакцию 20 сентября 2001 г. В окончательной редакции 9 апреля 2002 г.)

Рассмотрены уравнение диффузии для бинарной смеси и процесс спинодального распада при расслоении фаз. Показано, что когда сила связи между звеньями полимерной цепи мала, то уравнение диффузии бинарной смеси допускает редукцию к уравнению Бюргерса с „вязкостью“, т.е. возможность существования волн разрежения и ударных волн плотности. Изучено влияние сильной связи между звеньями в полимерной цепи на динамику спинодального распада и показано, что такая связь приводит к возможности существования многопотоковой системы волн с чередующейся устойчивостью при изменении „вязкости“.

Введение

Построение математических моделей в физике полимеров началось с исследования идеальных мономерных цепей (см., например, [1]), которые рассчитывались в приближении самосогласованного поля и, следовательно, без реального учета постоянной взаимодействия, обусловленной связанностью мономерных звеньев и/или зацеплениями макромолекул (хотя такая постоянная и рассматривалась феноменологически). Это так называемая модель Флори–Хаггинса [1]: если сильная корреляция в полимерных системах приводит к малости флуктуаций определяющих параметров, то мы можем использовать теорию среднего поля, т.е. модель Флори–Хаггинса.

В ряде работ (см., например, [2,3]) установлено существование промежуточного пространственного масштаба $a \ll D \ll L$, где a — расстояние между соседними мономерными звеньями, $D = \sqrt{N}a$ — диаметр идеальной полимерной цепи, L — характерный пространственный масштаб изменения плотности, N — степень полимеризации. В [2] показано, что существование такой „иерархии масштабов“ дает возможность (при континуальном описании, поскольку существуют еще и модели на дискретной решетке [4]) вначале выполнить усреднение на микромасштабе $a < R_1 < D$, а затем перейти к уравнениям, усредненным на микромасштабе $D < R_2 < L$. Одна из таких процедур и приводит к уравнениям диффузии бинарной смеси [5].

Ниже мы показываем, что уравнение диффузии допускает решения двух типов: волны разрежения и ударные волны (или волны сжатия). Оказывается, что это уравнение может быть сведено к уравнению Бюргерса с „вязкостью“, где роль вязкости играет параметр $\varepsilon \propto \chi - \chi_c$, зависящий от постоянной связи в окрестности точки спинодального распада $\chi_c(T_c)$: при условии, что сила связи между звеньями полимерной цепи мала (см. ниже). Для уравнения Бюргерса устанавливаются условия, когда „вязкостью“ можно пренебречь в области „укручения“ ударной волны, т.е. в области, где решение становится многозначным и сменяется волной разрежения (рис. 1 и 2). Показывается, что если в этой области, где определяющую роль играют флуктуации, выполняются так называемые энтропийные условия (выпуклости кривой спинодального распада) или известные в газовой динамике условия Гюгонио, то флуктуациями на фронте „разрежения“ можно пренебречь и рассматривать приближение среднего поля. Если энтропийные условия не выполняются, то проблема применимости приближения Флори–Хаггинса остается открытой.

Далее рассматривается классическая задача для уравнения Бюргерса, когда смесь при $t = 0$ разделена на две фазы φ_1 и φ_2 при критической температуре T_c, и для определения скорости волны „переключения“ из состояния равновесия φ_1 в состояние равновесия φ_2 в окрестности спинодали используются известные формальные результаты (см., например, [6–8]). Здесь следует отметить, что редукция исходного уравнения к уравнению Бюргерса имеет статистическое обоснование, поскольку из [6,7] следует, что, если рассматривать структурную эволюцию плотности бинарной смеси полимеров как случайный процесс типа „пуассоновских часов“ [6] на решетке с шагом a, такой что разрешены переходы $i \to i+1$ с вероятностью p и переходы $i \to i-1$ — с вероятностью $(1-p)$, то математическое ожидание $\langle n_i \rangle = c_i = c(r_i, t)$ [4] удовлетворяет уравнению диффузии, если $p = 1/2$ (это доказано в [6,7]), и уравнению Бюргерса, если $p \neq 1/2$, что и представляет собой термодинамическое обоснование статистической проблемы усреднения. В этом смысле известное в газовой динамике феноменологическое условие Гюгонию (см. ниже) является „точным“.

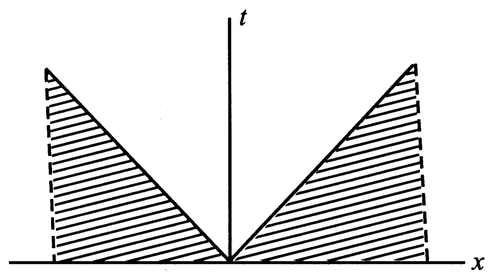

Рис. 1. Невозмущенные значения плотности (незаштрихованная область), отвечающие „волне разрежения“, и волна плотности, распространяющаяся с конечной скоростью, порождаемая начальным фазовым расслоением при спинодальном распаде.

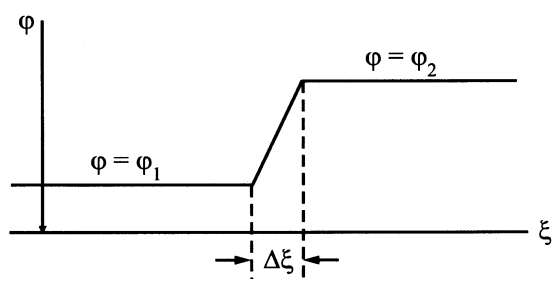

Рис. 2. Предельное решение с вязкостью, где величина $\Delta\xi$ определяется формулой (8).

Наконец, когда сила связи между звеньями полимерной цепи пропорциональна $K(\varphi) \propto \partial F(\varphi)/\partial\varphi$ и немала, где $F(\varphi)$ — свободная энергия системы, то вместо уравнения Бюргерса без „вязкости“ можно ограничиться исследованием уравнения Бюргерса, в котором роль „вязкости“ играет величина $\propto \Lambda(\varphi)\partial^2 F/\partial\varphi^2$, где $\Lambda(\varphi)$ — коэффициент диффузии. Это уравнение имеет решения типа ударных волн или волн разрежения (рис. 1, 2).

Проблема устойчивости решений уравнения Бюргерса исследована в работах [9–14]. Учет сильной связи между звеньями в цепи в общем случае не допускает редукции уравнения бинарной смеси к уравнению Бюргерса, однако, используя численные результаты работы [8], мы показываем, что здесь имеет место „конкуренция“ между „вязкостью“ в полимерной цепи и силой связи между ее звеньями, что может приводить к интересным явлениям существования многопотоковых ударных волн и волн разрежения. Тем не менее существует ситуация, когда сила связи такова, что при определенной „вязкости“ ударные волны существуют и для общего уравнения бинарной смеси, хотя и при достаточно специальных условиях вида $g(\varepsilon, K) = \text{const}$, где параметр K определяет силу связи в окрестности метастабильного состояния $\varphi_-(T_c)$, представляющего собой „точку“ спинодального распада.

Редукция к уравнению с малой „вязкостью“

Рассмотрим систему уравнений диффузии для бинарной смеси [5]

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} + \nabla I(\varphi) = 0, \quad I = -\frac{\Lambda(\varphi)}{k_B T}\nabla\frac{\delta F(\varphi)}{\delta\varphi},$$

которую в свою очередь удобно записать в виде

$$k_B T\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \frac{\partial\Lambda(\varphi)}{\partial\varphi}\nabla\frac{\delta F(\varphi)}{\delta\varphi} + \Lambda(\varphi)\nabla^2\frac{\delta F(\varphi)}{\delta\varphi}.$$

Как показано в [2], имеет место соотношение

$$\nabla\left(\frac{\delta F}{\delta\varphi}\right) = \nabla\big[\mu(\varphi) - 2a^2 K(\varphi)\nabla^2\varphi - a^2\dot{K}_\varphi(\varphi)(\nabla\varphi)^2\big], \tag{1}$$

где $\mu(\varphi)$ — химический потенциал, $K(\varphi)$ пропорционально силе зацепления между звеньями цепи [5].

При выполнении неравенства $(a/L)^2 \ll 1$ мы можем положить $\nabla(\delta F/\delta\varphi) = \nabla\mu(\varphi)$ и преобразовать уравнение диффузии к виду

$$k_B T\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \dot{\Lambda}_\varphi(\varphi)\dot{\mu}_\varphi(\varphi)\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \Lambda(\varphi)\dot{\mu}_\varphi(\varphi)\nabla^2\varphi,$$

где $\mu(\varphi) \cong \partial F(\varphi)/\partial\varphi$, т. е. в результате достаточно ограничиться уравнением

$$k_B T\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \dot{\Lambda}_\varphi(\varphi)\dot{\mu}_\varphi(\varphi)\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \Lambda(\varphi)\frac{\partial^2 F(\varphi)}{\partial\varphi^2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}. \tag{2}$$

Допустим, что сначала образец однороден и состоит из одной неустойчивой фазы с плотностью φ^- [1, рис. 4.2], и сосредоточим внимание на спинодальной кривой на плоскости (χ, φ). Эта часть фазовой диаграммы соответствует состояниям системы, в которых локальная концентрация φ в окрестности точки $\varphi^-(T_c)$ испытывает сильные флуктуации, причем известна формула $\partial^2 F(\varphi)/\partial\varphi^2 = TS^{-1}(q = 0, \varphi)$ [1, с. 119], где $S^{-1}(q, \varphi)$ есть мощность рассеяния с данным волновым вектором q, или, точнее, фурье-образ двухточечной корреляционной функции плотность–плотность. Известно соотношение $S^{-1}(q, t) \propto a\varphi(1-\varphi)(\chi_c(\varphi) - \chi)^{-1/2} + o(q)$, где $\chi_c(\varphi)$ соответствует спинодали, а $o(q) \to 0$ при $q \to 0$. Введем обозначения $\varepsilon(0, \chi, \chi_c) = TS^{-1}(0)$. Тогда уравнение (2) в безразмерных переменных можно записать в виде

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} + G(\varphi)\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \varepsilon\Lambda(\varphi)\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}, \tag{2'}$$

где

$$G(\varphi, T) = -\frac{\dot{\Lambda}_\varphi(\varphi)}{k_B T}\dot{\mu}_\varphi(\varphi).$$

Напомним, что свободная энергия имеет вид

$$\frac{F(\varphi)}{k_BT} = F_0^*(\varphi) + a^2K(\varphi)(\nabla\varphi)^2, \quad \left[F_0^* = \frac{F_0}{k_BT}\right].$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана, T — температура (в дальнейшем $T = T_c$, где T_c — критическая температура, при которой наблюдается спинодальный распад при охлаждении образца), $K(\varphi) = (36\varphi)^{-1} + \chi(\varphi, T_c)$. Эта формула получена де Женом и обсуждается в [15] (с точки зрения возможности использования гидродинамического приближения в [5]).

Действительно, в разбавленном растворе диффузионный поток плотности можно описать выражением $j_{D_i} = -L_{ii}(T)\nabla\bar{\mu}_i$, где температура считается постоянной. Далее, заметим, что $\bar{\mu}_i = \mu_i^0(T) + k_BT\ln\bar{\rho}_i$ и $(-\nabla\bar{j}_{D_i}) \equiv f_i$, где j_{D_i} — случайный поток диффузии на основе числа молекул в узлах i [16, с. 315]. Усредняя по всем узлам решетки и полагая, что сила зацепления между звеньями в полимерной цепи (первый член в соотношении для $K(\varphi)$) равна $\langle f_i\rangle$, получаем соотношение де Жена. В общем случае $j \propto \nabla^2\mu \propto \partial^3F(\varphi)/\partial\varphi^3$, следовательно, сила зацепления учитывает неоднородные флуктуации при учете „трехчастичного“ взаимодействия [1, с. 77]. В геометрическом смысле это учет кривизны графика спинодали при переходе от функции $F(\varphi)$ с положительной кривизной (когда энтропийные эффекты доминируют и делают смешивание выгодным) к функции с отрицательной кривизной при переходе через критическое значение χ_c [1, с. 113]. Это наблюдение понадобится нам в дальнейшем, а пока будем считать, что выполняются неравенства

$$\left(\frac{a}{L}\right)^2|K(\varphi^-)| \ll 1 \quad \text{и} \quad \left(\frac{a}{L}\right)^2|\dot{K}_\varphi(\varphi^-)| \ll 1$$

в окрестности метастабильной точки φ^- фазового расслоения. Тогда из соотношения (1) вытекает, что на любом (конечном) интервале времени динамика распада на спинодали определяется решениями уравнения (2′), где $\varepsilon(\chi, \chi_c)$ — малый параметр, который при $\chi = \chi_c$ может изменять знак и характеризует флуктуации плотности в окрестности кривой спинодального распада (см. ниже).

Напомним, что при указанных условиях для вычисления корреляционной функции применимо приближение „случайных фаз“ в терминах функции Дебая $g_D(N, q)$, описывающей рассеяние одной идеальной цепью из N-мономеров. Имеет место формула

$$S^{-1}(q) = \frac{1}{\varphi g_D(N_A, q)} + \frac{1}{(1-\varphi)g_D(N_B, q)} - 2\chi,$$

а поскольку при $q = 0$ функция $q_D(N, q = 0) = N$, то последнее соотношение вырождается в равенство

$$0 = \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\left(\frac{F}{T}\right) = \frac{1}{N_A\varphi} + \frac{1}{N_B(1-\varphi)} - 2\chi$$

и, следовательно, при N_A, $N_B \gg 1$ можно считать, что $\chi \ll 1$. Фазовое расслоение становится возможным, когда $\chi > \chi_c$: обычно полагают $\chi_c = 2/N$ [1, с. 114], т.е. можно считать на спинодали $\chi_c = 0$.

Рассмотрим расслоение системы на две фазы φ_1 и φ_2 со статистическими весами p_1 и p_2, так что $\varphi = p_1\varphi_1 + p_2\varphi_2$, $p_1 + p_2 = 1$, и поставим для решений уравнения (2′) начальные условия

$$\varphi(-\infty, 0, \chi < \chi_c) = \varphi_1 \quad \text{и}$$

$$\varphi(\infty, t, \chi > \chi_c) = \varphi_2, \quad t > 0, \tag{3}$$

и граничные условия

$$\varphi(x, 0, \chi) = \begin{cases} \varphi_1, \ \chi < \chi_c, & \text{при } x < 0, \\ \varphi_2, \ \chi > \chi_c, & \text{при } x > 0. \end{cases} \tag{4}$$

Условия (4) соответствуют состоянию несмешанного раствора, которое отвечает плотности φ_1 с вероятностью $p_1 = 1$ и плотности φ_2 с вероятностью $p_2 = 0$. Заметим, что $\chi_c = \chi(T_c)$, где T_c — критическая температура охлаждения раствора.

Устойчивость решений невозмущенной задачи

Задача Коши (2′)–(4) известна как задача о распаде произвольного разрыва [11]. Решение этой задачи носит автомодельный характер $\varphi = \varphi(x/t)$ и оставляет в областях, заштрихованных на рис. 1, невозмущенные значения φ (в левой — φ_1, а в правой — φ_2). Принято говорить, что возмущение от разрыва распространяется с конечной скоростью, которую мы и определим ниже.

Примем, что однородному метастабильному состоянию $\varphi_c = \varphi^-$ отвечает значение $\chi = \chi_c$ и, следовательно, фазовое расслоение становится возможным при $\chi > \chi_c$ [1, рис. 4.4]. Возмущение в уравнение (2′) введено в виде линейной „вязкости“, поэтому при $\varepsilon(\chi_c) = 0$ мы можем рассмотреть уравнение дивергентного типа

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} + \frac{\partial f(\varphi)}{\partial x} = 0 \tag{5}$$

с условиями на линиях разрыва

$$-\nu(\varphi_1 - \varphi_2) + f(\varphi_1) - f(\varphi_2) = 0, \tag{6}$$

где φ_1, φ_2 — значения φ на разрыве, $\nu = dx(t)/dt$ — наклон линии разрыва, $G(\varphi) = f'(\varphi)$.

Отметим, что дополнительные соотношения между искомыми функциями на линиях разрыва означают выполнение законов сохранения (энергии, импульса, массы и возрастания энтропии). При этом функция $\varphi(x, t)$ удовлетворяет уравнению (6) в том смысле, что при $t > 0$ для любого гладкого контура Γ, лежащего в полуплоскости $t > 0$ и пересекающего линии разрыва функции $\varphi(x, t)$ в конечном числе точек, выполняется равенство [12].

Для гладкого решения $\varphi(x,t)$ уравнения (5) это равенство всегда выполняется, а из соотношения

$$\iint\limits_D \left(\frac{\partial\varphi}{\partial t} + \frac{\partial f(\varphi)}{\partial x}\right) dtdx = A(f),$$

где Γ — граница области D, следует, что функция $\varphi(x,t)$, для которой выполняется это соотношение, является решением уравнения (5) всюду в области D, где функция непрерывно дифференцируема [12, с. 6].

Как показано в [13], не всякое разрывное решение уравнения (5), удовлетворяющее условиям (6), может быть получено как предел непрерывных решений (при $\varepsilon \to 0$) возмущенного уравнения (3).

Действительно, ограничимся решениями вида $\varphi = \varphi(\xi)$, где $\xi = x - \nu t$. Тогда уравнение (2′) можно записать в виде

$$-\nu\,\frac{d\varphi}{d\xi} + \frac{df(\varphi)}{d\xi} = \varepsilon\Lambda(\varphi)\,\frac{d^2\varphi}{d\xi^2}. \qquad (5')$$

В приближении среднего поля $\Lambda(\varphi) \cong D_{\text{ef}}(1-\varphi)$ при условии, что коэффициенты диффузии полимеров и дырок равны [5], где D_{ef} — коэффициент самодиффузии полимерных цепей. Вообще говоря, нелинейная зависимость $\Lambda(\varphi)$ приводит обычно к локализации решений, однако поскольку здесь коэффициент $\Lambda(\varphi)$ линеен и нас интересуют условия, при которых роль флуктуаций $S^{-1}(q)$ учитывается только при $q \to 0$, то мы можем считать, что $\Lambda(\varphi) \equiv \Lambda(\varphi^-)$, где φ^- — однородное состояние образца, которое „расслаивается“ при возмущениях $\varepsilon(\chi, T)$ на состояния φ_1 и φ_2. Поскольку нас интересует лишь локальный процесс спинодального распада на конечном интервале времени, то это равносильно применению метода „замораживания“ коэффициентов (см., например, [14]).

В результате мы приходим к уравнению

$$-\nu\,\frac{d\varphi}{d\xi} + \frac{df(\varphi)}{d\xi} = \varepsilon\,\frac{d^2\varphi}{d\xi^2}, \qquad (7)$$

где $\varepsilon \to \varepsilon B(\varphi^-)$.

Пусть $\nu, \varphi_1, \varphi_2$ удовлетворяют соотношениям (6). Найдем, при каких условиях уравнение (7) имеет непрерывное решение, удовлетворяющее граничным условиям $\varphi(\xi) \to \varphi_1$ при $\xi \to +\infty$ и $\varphi(\xi) \to \varphi_2$ при $\xi \to -\infty$. Эти соотношения порождаются начальными условиями в силу требования согласования начальных и граничных условий на „бесконечности“.

Ответ дан в [11], где показано, что если такое решение существует, то оно переходит (при $\varepsilon \to 0$) в разрывное решение невозмущенного уравнения (5′), которое, очевидно, имеет вид $\varphi(\xi) \equiv \varphi_1$ при $\xi > 0$; $\varphi(\xi) \equiv \varphi_2$ при $\xi < 0$. Следовательно, условия существования непрерывного решения невозмущенного уравнения являются условиями допустимости разрывного решения. Для случая одного уравнения эти условия можно сформулировать так: 1) для допустимости разрыва φ_1, φ_2 необходимо, чтобы φ_1 и φ_2 были соседними нулями некоторой функции $\Phi(\varphi)$; 2) разрыв φ_1, φ_2 является допустимым, если выполнено неравенство $f'(\varphi_1) < \nu < f'(\varphi_1)$. Эти требования должны выполняться одновременно. Функция $\Phi(\varphi) = -\nu\varphi + f(\varphi) + C$ есть интеграл уравнения $\varepsilon d\varphi/d\xi = -\nu\varphi + f(\varphi) + C$, которое получается из уравнения (7) интегрированием по ξ, причем $C(\varphi_1) = C(\varphi_2) = 0$, так что в силу условий на разрыве $\Phi(\varphi_1) = \Phi(\varphi_2) = 0$. Обычно непрерывное решение называют волной разрежения, а разрывный переход — ударной волной.

В [11] также дано доказательство устойчивости решений уравнения (7), удовлетворяющих на разрыве условию (6). Для определения условий устойчивости рассмотрим разрывное решение $\varphi(\xi) \equiv \varphi_1$ при $x - \nu t > 0$ и $\varphi(\xi) \equiv \varphi_2$ при $x - \nu t < 0$ и, добавляя к нему малое возмущение $\delta\varphi$, подставим $\varphi + \delta\varphi$ в уравнение (5). Отбрасывая члены порядка $(\delta\varphi)^2$, получим уравнение

$$\frac{\partial(\delta\varphi)}{\partial t} + f'\,\frac{\partial(\delta\varphi)}{\partial x} = 0$$

с кусочно-постоянным коэффициентом $f' = f'(\varphi_1)$ при $x - \nu t > 0$ и $f' = f'(\varphi_2)$ при $x - \nu t < 0$. Решение будет устойчивым, если возмущение δu вдоль линии разрыва $x - \nu t = 0$ будет стремиться к нулю при $t \to \infty$ и выполняется неравенство $f'(\varphi_1) < \nu < f'(\varphi_1)$.

Проблема характера „размытия“ разрыва, получающегося при введении вязкости, также рассмотрена в [11] на примере уравнения

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} + \frac{\partial f(\varphi)}{\partial x} = \varepsilon\,\frac{db}{dx},$$

где $b = (\partial\varphi/\partial x)^\alpha$, $\alpha > 0$ при $\partial\varphi/\partial x > 0$, $b = 0$ при $\partial\varphi/\partial x < 0$.

Оказывается, что область изменения φ на оси ξ будет конечной и равной

$$\Delta\xi = \varepsilon^{\frac{1}{\alpha}} \int\limits_{\varphi_1}^{\varphi_2} \Phi^{-\frac{1}{\alpha}}(u)du. \qquad (8)$$

При $\alpha > 1$ интеграл (8) сходится; решение показано на рис. 2. При $0 < \alpha \le 1$ этот интеграл расходится и, следовательно, зона „размытия“ будет бесконечной: решение $\varphi(\xi) \to (\varphi_1, \varphi_2)$ лишь при $\xi \to 0$. Однако, как показано в [11], предельное решение в обоих случаях состоит из двух констант φ_1 и φ_2. Из (8) ясно, что за счет уменьшения ε „время существования“ решения типа ударной волны можно сделать сколь угодно большим (но конечным).

Продолжим исследование устойчивости. Известно [8], что скалярный закон сохранения $\varphi_t + (f(\varphi))_x = 0$ может быть записан в форме $G(\varphi_t) + F(\varphi)_x = 0$, где G и F связаны соотношением $F'(\varphi) = G'(\varphi)f'(\varphi)$. Применим это наблюдение к уравнению $\varphi_t + (f(\varphi))_x = \varepsilon\varphi_{xx}$ для ответа на вопрос, существует ли бегущая волна, соединяющая состояния φ_- и φ_+, такие что $\varphi_+ < \varphi_-$. Пусть для определенности $\varphi_+ > 0$. Тогда решение $\varphi(x - st)$ удовлетворяет уравнению

$$-s\varphi_x + (f(\varphi))_x = \varepsilon\varphi_{xx}. \qquad (9)$$

Рассмотрим функцию $G''(\varphi) > 0$. Умножим уравнение (9) на $G'(\varphi)$ и проинтегрируем от $-\infty$ до $+\infty$. Интегрирование по частям приводит к соотношению

$$-s[G(\varphi) + F(\varphi)] = -\varepsilon \int G''(\varphi)\varphi_x^2 dx, \qquad (10)$$

где $[A] = A(\infty) - A(-\infty)$.

Из уравнения (10) вытекает неравенство

$$-s[G(\varphi) + F(\varphi)] \le 0,$$

которое определяет границу скорости распространения s.

В рассматриваемой нами ситуации достаточно положить $G'(\varphi) = 1$, что приводит к скорости волны $s = (f(\varphi_-) - f(\varphi_+))/(\varphi_- - \varphi_+)$. Из [8] вытекает, что когда функция $f(\varphi)$ имеет не более одной точки перегиба, то каждой центрированной ударной волне $\varphi(x,t) = \varphi_-$ при $x < st$ и $\varphi(x,t) = \varphi_+$ при $x > st$ отвечает решение $\varphi(x,t) = \varphi_{\mathrm{Lax}}((x - st), \varepsilon)$ уравнения с вязкостью (2′), удовлетворяющее условиям $\varphi_{\mathrm{Lax}}(\pm\infty) = \varphi_\pm$ и $\varphi'_{\mathrm{Lax}}(\pm\infty) = 0$. Скорость такой волны удовлетворяет энтропийным условиям Лакса [8]. Все такие волны допустимы в том смысле, что при $\varepsilon \to 0$ они являются решениями регуляризованного уравнения (5).

Вопрос об устойчивости решений регуляризованного уравнения, т. е. уравнения без „вязкости“ для задачи Коши относительно малых изменений начальной функции исследован в [13]. Так, для любых ξ_1 и ξ_2 из отрезка $[a, b]$ из неравенства

$$\left| \int_{\xi}^{\xi_1} [\varphi_1(0,x) - \varphi_2(0,x)]dx \right| \le \varepsilon$$

вытекает неравенство

$$\left| \int_{x_1}^{x_2} [\varphi_1(t_1,x) - \varphi_2(t_1,x)]dx \right| \le \varepsilon$$

для любого отрезка $[x_1, x_2]$ прямой $t = t_1$, принадлежащего области, ограниченной прямыми $t = 0$, $x - a - At = 0$, $x - b + At = 0$, где $A = \max(|f(\varphi_1) - f(\varphi_2)|/|\varphi_1 - \varphi_2|)$.

Как показывает пример из [14, с. 158], для уравнения Бюргерса решение можно выбрать в виде $\varphi = -c + a\,\mathrm{th}(a(x + ct)/2\varepsilon)$, где a и c — некоторые постоянные. Очевидно, что $\varphi(x,t) \to -c \pm a$ при $\xi \to \pm\infty$, где $\xi = a(x + ct)/2\varepsilon$. Выбирая $a = (\varphi_1 - \varphi_2)/2$ и $c = -(\varphi_1 + \varphi_2)/2$, мы получим сходимость $\varphi(x,t) \to (\varphi_1, \varphi_2)$ соответственно при $\xi \to \pm\infty$. Начальная функция имеет вид $\varphi(x, 0, \varepsilon) \propto \mathrm{th}(ax/2\varepsilon)$, откуда вытекает, что в окрестности точки разрыва $x_0 = 0$ (но $x \ne 0$) он тем ближе к ступеньке, чем меньше $\varepsilon > 0$. Однако имеет место сущесвенная зависимость от начальных данных: для любого заданного $\varepsilon > 0$ условие $x \to 0$ приводит к разрыву решения в точке $(x = 0,\ t = 0)$. Таким образом, для данной задачи можно говорить об устойчивости (и только на конечном интервале времени) за счет уменьшения вязкости лишь в окрестности точек разрывов.

Поведение решений общего уравнения диффузии

Учитывая указанное выше замечание о возможном феноменологическом представлении коэффициента $K(\varphi)$, который по определению пропорционален силе связи между звеньями полимерной цепи, положим $\dot{K}(\varphi) \propto \varphi^2$ и $\dot{\Lambda}_\varphi(\varphi)\dot{\mu}_\varphi(\varphi) = \varphi^2 - a\varphi^3$. Учитывая, что $\Lambda(\varphi) = D_{\mathrm{ef}}(1 - \varphi)$, получаем $\dot{\mu}_\varphi(\varphi) \propto \varphi^2 - \alpha\varphi^3$. Полагая далее $\varphi = \varphi^- = 0$ (что не ограничивает общности), нетрудно видеть, что $\alpha \propto \chi - \chi_c$ и график $F(\varphi)$ при переходе через $\chi = \chi_c$ изменяет знак кривизны. В результате (с учетом члена с $(\nabla\varphi)^2$) общее уравнение диффузии бинарной смеси можно записать в виде

$$\varphi_t + (\varphi^2 - \alpha\varphi^3)_x = \varepsilon(\varphi^3\varphi_x)_x - \beta(\varphi^3\varphi_{xxx})_x, \qquad (11)$$

где $\alpha, \beta, \varepsilon > 0$. Здесь $\beta \propto \alpha$, и оказывается, что „конкуренция“ между величинами ε и β приводит к существованию ударных волн или волн разрежения (как и в уравнении Бюргерса) либо к дополнительной возможности возникновения волн сжатия (рис. 3). Из [8] следует, что если $(\varphi_\infty - b)$ мало́, где $\varphi_\infty = \varphi_1$ и $b = \varphi_2$, причем $b < \varphi_\infty$, то бегущая волна является сжимающей в том смысле, что характеристики уравнения $\varphi_t + (\varphi^2 - \alpha\varphi^3)_x = 0$ „пересекаются на концах волны“, бегущей со скоростью $\lambda(b) < s < \lambda(\varphi_\infty)$ [8, с. 432], где $\lambda(\varphi) = 2\varphi - 3\varphi^2$ называется характеристической скоростью.

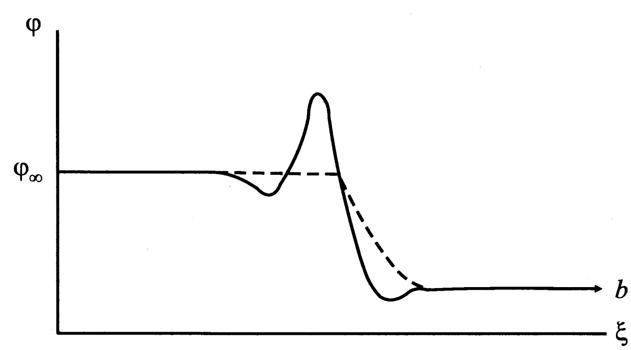

Рис. 3. Решение уравнения бинарной смеси при $\beta = 0$ (связь между звеньями цепи отсутствует) (*1*) и при $|\varepsilon| \ll 1$ и $\beta > 0$, представляющее „несжимаемую“ волну (*2*).

Сразу отметим, что этот „феномен“ приводит к возможности появления пиков плотности в окрестности фронта разрыва [8, рис. 8], причем происходит это в окрестности точки $\partial^2 f(\varphi)/\partial\varphi^2 = 0$ [8, рис. 7] для общего уравнения бинарной смеси. Отсюда вытекает, что даже если флуктуации плотности в окрестности точки $\varphi = \varphi^-$ малы (т. е. $\varepsilon \ll 1$), сила связи между звеньями полимерной цепи приводит к дополнительным „флуктуациям“ плотности. Оказывается, что, несмотря на это, существуют режимы, когда флуктуации, порождаемые диффузией плотности, „уравновешиваются“ флуктуациями, которые порождаются связями между звеньями в цепи. Однако это имеет место лишь при достаточно специальных начальных распределениях плотности бинарной смеси.

Если φ_∞ увеличивается, то существует несколько бегущих волн, приближающих ударные волны Лакса. В этой области изменения φ_∞ существуют асимптотически устойчивые решения уравнения $\varphi_t + (\varphi^2 - \varphi^3)_x = -(\varphi^3\varphi_{xxx})_x$, состоящие из двух волн, бегущих с разными скоростями. Более „медленные“ волны соответствуют волнам Лакса, соединяющим (на фазовом портрете, [8]) φ_∞ и точку $\varphi_{uc} > \varphi_\infty$ (причем φ_{uc} не зависит от φ_∞) таким образом, что сила удара (сжатия) уменьшается с увеличением φ_∞. Более быстрая волна соответствует несжимаемой ударной волне, соединяющей точки φ_{uc} и b. Остальные волны являются несжимающимися в том смысле, что нарушается энтропийное условие Лакса.

При учете диффузии в уравнении (12) следует ожидать, что при достаточно малых $\varepsilon > 0$ результат остается неизменным, поскольку возмущения более низкого порядка изменяют векторное поле „мягким“ образом (ударная волна соответствует сепаратрисе, идущей из седла в седло).

Когда возникают две волны (рис. 3), то волна, которая подвергается меньшему сжатию, при $\varepsilon \gg 1$ должна оказывать меньшее влияние на процесс флуктуаций по сравнению с волной, подверженной более сильному сжатию. Как показано в [8, секц. 3.1] при $\varepsilon \to \infty$ не существует несжимаемых, т. е. слабо изменяющих свой профиль, волн [8, рис. 3].

Интересно исследовать переход при конечном ε. Предварительные вычисления из [8] показывают, что при $\varepsilon \ll 1$ в области больших плотностей (учет кубического члена в функционале F_0) малая вязкость не оказывает существенного влияния. Наоборот, в случае малых плотностей (когда можно ограничиться уравнением Бюргерса) при малых вязкостях величина $(\varphi_\infty - b)$ мала и, следовательно, общее уравнение „копирует“ поведение решений уравнения с диффузией, поскольку уравнение без диффузии (но с учетом четвертой производной) при этих условиях приводит к волнам разрежения и ударным волнам. Таким образом, при малых плотностях уравнение для бинарной смеси допускает „строгую“ редукцию к уравнению Бюргерса. При $\varepsilon \to \infty$ и при больших плотностях можно для исследования функций в бинарной смеси при расслоении в окрестности спинодальной кривой ограничиться уравнением четвертого порядка.

Новым результатом здесь является утверждение о возможности перехода от волны разрежения к ударной (несжимаемой) волне и обратно — при переходе через спинодаль, что требует исследования уравнения Бюргерса с отрицательной вязкостью. При $\varepsilon < 0$ и $\varepsilon \to 0$ результаты для малых плотностей являются строгими, однако для больших плотностей влияние флуктуаций в окрестности спинодали (при $\varepsilon < 0$) не исследовалось даже численно. В то же время при $\varepsilon > 0$ (над спинодалью) поведение флуктуаций плотности для общего уравнения бинарной смеси с учетом численных результатов из [8] и известных результатов поведения решения уравнения Бюргерса (при малой вязкости [10–14]) становится достаточно понятным даже при конечных значениях $\alpha > 0$ и $\varepsilon > 0$.

Устойчивость решений начальной задачи с вязкостью

Решения уравнения Бюргерса при $\varepsilon = 0$ обладают тем свойством, что возникает укручение фронта волны с последующим ее опрокидыванием в момент времени $t_0 = (\max[d\nu(x, t_0)/dx])^{-1}$, $(d\nu(x, t_0)/dx < 0)$, где $\nu(x)$ — скорость волны. В реальных процессах укручение может заканчиваться появлением многопотоковых движений с последующим опрокидыванием волны [15, с. 188].

Решения уравнения Бюргерса с $\varepsilon > 0$ показывают, как „вязкость“ предотвращает опрокидывание. Действительно, при $t \to t_0$ крутизна фронта возрастает, следовательно, возрастает производная $d\nu(x, t)/dx < 0$. В результате (даже при малых вязкостях) член $\varepsilon\varphi_{xx}$ становится одного порядка с членом $\varphi\varphi_x$, т. е. возникает конкуренция двух противоположных процессов: укручения из-за нелинейности и затухания из-за вязкости. Заметим, что стационарное движение может возникнуть и без „конкуренции“, если в области неоднозначности решения выполняется условие Гюгонио, которое обеспечивает требование непересечения характеристик, вдоль которых распространяется фронт ударной волны.

Покажем, что „ветви“ решения φ_1 и φ_2 вне области $\Delta\xi$ (рис. 2) устойчивы относительно сколь угодно малых возмущений (по Ляпунову). Будем искать решения в виде $\tilde{\varphi}(x, t, \varepsilon) = \varphi_1^\varepsilon + h\varphi(x, t)$, где $0 \le h \ll 1$, ε — заданный параметр (не обязательно малый). Тогда уравнение Бюргерса можно записать в виде

$$\frac{\partial\varphi_1^\varepsilon}{\partial t} + h\frac{\partial\varphi}{\partial t} + (\varphi_1^\varepsilon + h\varphi)\left(\frac{\partial\varphi_1^\varepsilon}{\partial x} + h\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) = \varepsilon\frac{\partial^2\varphi_1^\varepsilon}{\partial x^2} + \varepsilon h\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2},$$

и, следовательно, возмущения удовлетворяют уравнению

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} + \varphi_k\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \varepsilon\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} \quad (k = 1, 2)$$

с точностью до членов порядка $o(h^2)$, причем они также могут зависеть от вязкости. Однако мы ограничимся случаем, когда это не так. Это уравнение удобно записать в виде

$$\frac{1}{2}\frac{\partial\varphi^2}{\partial t}+\frac{1}{2}\varphi_k\frac{\partial\varphi^2}{\partial x}=\varepsilon\varphi\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}\quad(k=1,2),$$

и при $k=1$ выполнить интегрирование

$$\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}\int\limits_{-\infty}^{x_1}\varphi^2dx+\frac{1}{2}\varphi_1\varphi^2\Big|_{-\infty}^{x_1}$$

$$=\varepsilon\varphi\frac{\partial\varphi}{\partial x}\Big|_{-\infty}^{x_1}-\varepsilon\int\limits_{-\infty}^{x_1}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2dx,$$

где x_1 — левая точка волны разрежения (рис. 2) на интервале $\Delta\xi=x_2-x_1$ (для ударной волны можно положить $\Delta\xi=0$).

Пусть выполняются граничные условия

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}\Big|_{x=\pm\infty}=0\quad\text{и}\quad\varphi=\begin{cases}\varphi_1 & \text{при } x\to-\infty,\\ \varphi_2 & \text{при } x\to+\infty\end{cases}$$

и дополнительное требование $\varphi_1-\varphi_2>0$ в случае ударной волны. Тогда, очевидно, что при выполнении условий

$$\varphi^2(x_1)>\varphi^2(-\infty)\quad\text{и}\quad\varphi^2(+\infty)>\varphi^2(x_2)$$

вне области $\Delta\xi$ имеет место неравенство

$$\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}\int\limits_{-\infty}^{x}\varphi^2(s,t)ds<0$$

и аналогичное неравенство на отрезке $(x_2,+\infty)$. Поскольку для любой функции $\varphi(x,t)$ функционал

$$F(\varphi)=\int\limits_{-\infty}^{x_1}\varphi^2ds$$

принимает только положительные значения и убывает (как функция t), то требуется выполнение соотношения

$$\lim_{t\to\infty}\inf F(\varphi(x,t))=0\quad\text{при}\quad-\infty<x<x_1$$

и, следовательно,

$$\lim_{t\to\infty}\inf\varphi^2(x,t)=0\quad\text{при}\quad-\infty<x<x_1$$

по лемме Дюбуа–Раймонда (см., например, [16–18]). Здесь inf есть точная нижняя граница значений функции. Тем самым возмущения затухают со временем.

Если дополнительно потребовать выполнения условия Гюгонио

$$\nu[\varphi_h^+(\varepsilon)-\varphi_h^-(\varepsilon)]=f(\varphi_h^+(\varepsilon))-f(\varphi_h^-(\varepsilon))$$

для всех возмущений φ_h^+ и φ_h^- при достаточно малых $h>0$ и каждом фиксированном ε (здесь $h=h(\varepsilon)$) в окрестности стационарных точек φ_1^ε и φ_2^ε соответственно, то это приведет к тому, что характеристики, ограничивающие область определения волны разрежения, сместятся параллельно исходным характеристикам; а если мы имеем дело с ударной волной, то единственный фронт разрыва волны просто сместится параллельно исходному фронту. В этом смысле можно говорить об устойчивости волны разрежения, а вне области разрежения и об асимптотической устойчивости. Если условия вида $\varphi_1-\varphi_2>0$ не выполнены, то возмущения зависят от вязкости: в литературе [10–13] такая ситуация не рассматривается (это условие обычно выполняется, поскольку оно вытекает из энтропийных условий (Гюгонио), которые имеют наглядный физический смысл.

Определение скорости распространения ударной (разреженной) волны

Запишем уравнение (5) в виде

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t}+p\frac{\partial}{\partial x}[S(\varphi)]=0,$$

$$\varphi(x,0)=\varphi_0(x).\qquad(5'')$$

Здесь в приближении среднего поля $p=D_{\text{ef}}/k_BT$, $S(\varphi)=\mu(\varphi)$, где $dF(\varphi)/d\varphi=\mu(\varphi)$ — обобщенный химический потенциал, F — свободная энергия.

Энтропийное условие формулируется так: $p>0\Rightarrow p\mu(\varphi)$ выпуклая функция $\Rightarrow$ выполняется неравенство $\varphi^-<\varphi^+$. Аналогично можно записать условие при $p>0$. Тогда решение задачи $(5'')$ имеет вид [8]

$$\varphi(x,t)=\begin{cases}\varphi_2 & \text{при }-\infty<x<p\mu'(\varphi_1)t,\\ (\mu')^{-1}\left[\dfrac{x}{pt}\right] & \text{при } p\mu'(\varphi_1)t\le x\le p\mu'(\varphi_2)t,\\ \varphi_1 & \text{при } p\mu'(\varphi_2)t<x<+\infty.\end{cases}\qquad(12)$$

Здесь $(\mu')^{-1}$ — функция, обратная функции μ', решение (12) приведено на рис. 4. Это решение получено в [6–8] при выполнении так называемого энтропийного условия

$$\frac{F(\varphi_1)-F(\varphi_2)}{\varphi_1-\varphi_2}=\max_{c\in[\varphi_1\cap\varphi_2,\varphi_2\cup\varphi_1]}\frac{F(\varphi_1)-F(c)}{\varphi_1-c},\qquad(13)$$

где

$$\varphi_1(x,t)=\lim_{y\downarrow x}\varphi(y,t)\quad\text{и}\quad\varphi_2(x,t)=\lim_{y\uparrow x}\varphi(y,t).$$

Здесь $y\downarrow x$ и $y\uparrow x$ означают пределы справа и слева к точке x соответственно. Обозначение $c\in\varphi_2\cup\varphi_1$

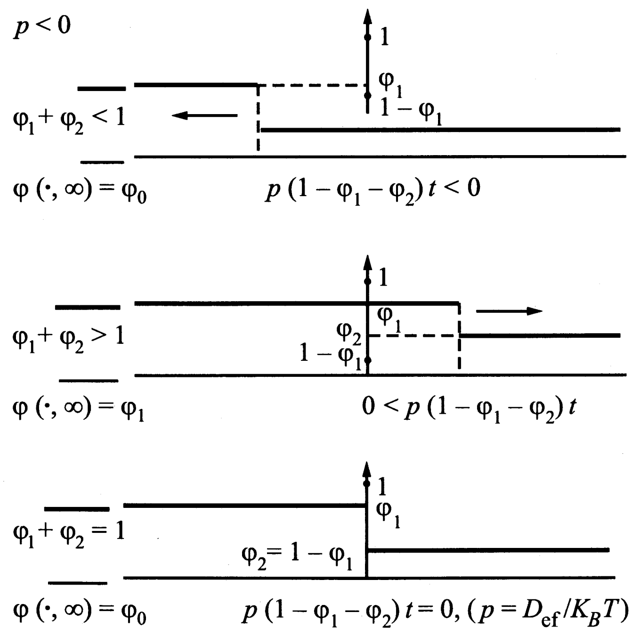

Рис. 4. Возможные типы предельных распределений плотности в зависимости от соотношений между амплитудами устойчивых фаз φ_1 и φ_2 соответственно и значениями параметра „лабильности" $p = D_{\mathrm{ef}}/k_BT$.

предполагает, что мы подходим к линии разрыва „вдоль" точки c либо справа (от φ_2), либо слева (от φ_1), а обозначение $c \in \varphi_2 \cap \varphi_1$ предполагает, что точка c может принадлежать линии разрыва. Здесь также $F'(\varphi) = G(\varphi)$ в предыдущих обозначениях.

Если сравнить энтропийное условие (13) с условием допустимости (6), которое, как известно, можно получить из интегрального условия Гюгонио в окрестности фронта разрыва, то эти условия совпадают при выполнении равенства

$$\nu = \frac{dx}{dt} = \max_{c\in[\varphi_1\cap\varphi_2,\varphi_2\cup\varphi_1]} \frac{\int\limits_{\rho}^{\varphi_1} G(\varphi)d\varphi - \int\limits_{\rho}^{c} G(\varphi)d\varphi}{\varphi_1 - c}, \quad (14)$$

где $\rho \in \Delta\xi$, т.е. множеству точек многозначности функции $G(\varphi)$.

Аналогичное неравенство должно выполняться при замене $\varphi_1 \to \varphi_2$ в соотношении (14), откуда вытекает „правило равных площадей"

$$\int\limits_{\varphi_1}^{c} G(\varphi)d\varphi = \int\limits_{c_1}^{\varphi_2} G(\varphi)d\varphi \quad (15)$$

при $\rho \to c$. Тогда из (6), (14), (15) вытекает, что соотношение Гюгонио (15), вообще говоря, не учитывает флуктуации, происходящие на интервале $\Delta\xi$, т.е. в окрестности фронта разрыва: это „наблюдение", в частности, привело к энтропийной теории для квазилинейных уравнений гиперболического типа, которая была построена С. Кружковым (см., например, [9]). Соотношение (15) представляет собой „закон сохранения массы" для распределения плотности: соответствующий разрыв „волны укручения" должен быть помещен в точку c, где его „искусственное" введение не изменит площади между графиком волны $\varphi(x,t)$ и осью x [19, рис. 42].

Заметим, что если рассматривать решения на рис. 1 и 4 как пределы возмущенного уравнения, то случай $p < 0$ имеет физический смысл. Действительно, рассмотрим уравнение (2′) в ситуации, когда на графике $F(\varphi)$ появляется область отрицательной кривизны $\delta^2F/\delta\varphi^2 < 0$ на интервале (φ_1, φ_2). Тогда внутри этого интервала система расслаивается на две фазы с концентрациями φ_1 и φ_2 [1, с. 113]. При этом предельным к уравнению (2′) будет соотношение, которое получится, если в (1) выполнить замену $t \to -t$ и перейти к пределу по малому параметру: мы получим уравнение (5) с $p < 0$. Это отвечает ситуации, рассмотренной в [1, с. 112], и имеет место, когда постоянная связи χ становится больше некоторого критического значения χ_c, соответствующего на графике $F(\varphi)$ появлению области отрицательной кривизны.

Сказанное означает, что в окрестности кривой спинодального распада $\delta^2F/\delta\varphi^2 < 0$ имеется узкая область, в окрестности которой флуктуации можно не учитывать и моделировать спинодальный распад дивергентным уравнением (5), имеющим вид закона сохранения с $p > 0$ выше спинодали и с $p < 0$ ниже спинодали. Однако „форма распада" при этом качественно изменяется: строго при переходе через спинодальную кривую процесс распространения ударной волны (рис. 2) сменяется процессом возникновения волны разрежения (рис. 3).

Авторы выражают искреннюю благодарность А.Ф. Тедееву и А.Е. Шишкову за плодотворные дискуссии.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины (проект № 2М/71-2000).

Список литературы

[1] *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 368 с.
[2] *Митлин В.С., Маневич Л.И.* // Высокомолекулярные соединения. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1020–1029.
[3] *Митлин В.С., Маневич Л.И.* // Высокомолекулярные соединения. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 9–14.
[4] *Vaks V.G., Beiden C.V., Dobretsov V.Yu.* // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61. Вып. 1. С. 65–70.
[5] *Митлин В.С., Маневич Л.И., Ерухимович И.Я.* // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. № 2. С. 495–506.
[6] *Benassi A., Fouque J.P.* // Annals I.H.P. 1988. Vol. 29. N 2. P. 189–200.
[7] *Benassi A., Fouque J.P.* // Annals of Probability. 1987. Vol. 15. N 2. P. 546–560.
[8] *Bertozzi A.L., Münch A., Shearer M.* // Physica D. 1999. Vol. 134. P. 431–464.

[9] *Кружков С.Н.* // Математический сборник. 1978. Т. 81 (123). № 2. С. 228–255.
[10] *Олейник О.А.* // УМН. 1957. Т. 12. Вып. 3 (75). С. 3–73.
[11] *Гельфанд И.М.* // УМН. 1959; Т. 14. Вып. 2 (86). С. 87–158.
[12] *Олений О.А.* // Там же. С. 159–164.
[13] *Олений О.А.* // Там же. С. 166–170.
[14] *Хенри Д.* Геометрическая теория полулинейных параболических уравнений. М.: Мир, 1987. 257 с.
[15] *Заславский Г.М., Сагдеев Р.З.* Введение в нелинейную физику: от маятника до турбулентности и хаоса. М.: Наука, 1988. 368 с.
[16] *De Gennes P.G.* // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. N 2. P. 4756.
[17] *Кайзер Дж.* Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М.: Мир, 1990. 608 с.
[18] *Янг Л.* Лекции по вариационному исчислению и теории оптимального управления. М.: Мир, 1974. 488 с.
[19] *Лайтхилл Дж.* Волны в жидкости. М.: Мир, 1981. 598 с.