

# Spinodal decomposition 和它在形成某些有序结构中的作用

李如生

(清华大学化学与化学工程系)

“Spinodal decomposition” 通常被译为“亚稳分解”<sup>[1]</sup>，它属于一级相变中的一种，说得更确切些，它是一种经过不稳定态的相变过程<sup>[2]</sup>。这种相变过程的研究已有很长的历史，但只是自五十年代以后，人们才逐渐认识到它和通常那种描述亚稳态相变的成核-生长机制不同。尽管目前还缺乏一个令人满意的微观统计理论，一般认为，这是一种通过简单的扩散丛聚 (diffusional clustering) 机制的相变<sup>[2]</sup>。

近年来，人们越来越对导致非平衡宏观时空有序结构(耗散结构)的反应——扩散过程感兴趣。通过对这种过程的比较深入和广泛的研究，一些作者(包括笔者本人)认为，上述那种导致非均匀丛聚的扩散过程可能在某些宏观有序结构的形成过程中，特别是在那些通过空间对称性破缺机制形成有序结构的过程中起重要作用<sup>[4,5]</sup>，这进一步促进了人们对 spinodal decomposition 过程的兴趣和研究，因此对它的物理概念的正确理解包括它的正确翻译是重要的。有鉴于此，本文试图对 Spinodal decomposition 的含义作一些简单的说明，商讨其译名，着重分析它在形成某些宏观时空有序结构中的作用，并指出一些可能的应用。

## 一、“Spinodal decomposition” 的含义

“Spinodal” 来源于英文名词 “Spinode”，其本来的意思是(两曲线的)尖点或尖端。范德瓦尔斯最早给了 “Spinodal decomposition” 一个解

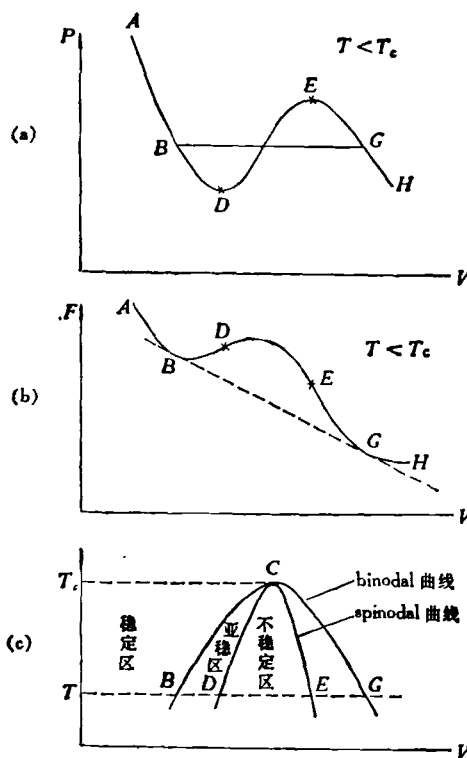


图1 类范德瓦尔斯流体的状态图,自由能-体积关系及相图

释: 亚稳相和不稳定相之间的边界形成所谓的 Spinodal 曲线。图 1(a) 是大家熟悉的范德瓦尔斯气体(或类范德瓦尔斯流体)在温度低于它的临界温度情况下的状态图, 曲线 ABDEGH 满足范德瓦尔斯方程, 水平线 BG 可按麦克斯韦等面积规则来确定, 曲线的 AB 和 GH 部分代表热力学稳定区, 对曲线的 BD 和 EG 部分, 其压力对体积的一阶偏导数 ( $\partial P/\partial V$ ) 和自由能对体积的二阶偏导数  $\partial^2 F/\partial V^2$  [见图 1(b)]

皆为负的,它们代表了热力学上的亚稳区,而对于曲线的  $DE$  部分,  $\partial P/\partial V$  是正的,而  $\partial^2 F/\partial V^2$  是负的,因此曲线的这一部分对应于热力学上的完全不稳定区. 在  $T-V$  图 [图 1(c)] 上,  $B$  点和  $G$  点的集合组成了稳定区和亚稳区的分界线 (即 binodal 曲线)  $BCG$ , 而  $D$  点和  $E$  点的集合组成了亚稳区和不稳定区间的分界线 (即 spinodal 曲线)  $DCE$ . 一般认为,对曲线  $BCG$  和  $DCE$  之间的所谓亚稳区,均匀相对无限小的不均匀涨落是稳定的,而对有限大的不均匀涨落可以是不稳定的,相变遵循所谓的成核-生长机制,新相的形成首先要有核的存在,只有当核的大小超过某一临界值,它才能长大而导致新相的出现,如果没有外来物质作为核存在,临界核的形成需要一定的激活能. 在  $T-V$  相图或更一般的对多组份体系的  $T-X$  (温度-组份) 相图 [将图 1(c) 中的体积变量  $V$  改为组份变量  $X$  便是], spinodal 曲线  $DCE$  里面的部分代表了热力学上的不稳定区,均匀相对任何不均匀的涨落皆是不稳定的,相分离的过程不可避免,这种相分离过程即为 Spinodal decomposition<sup>[6]</sup>. 和发生在亚稳区中的相分离过程不同,在不稳定区,相分离完全是一种自发过程,它不需要任何激活能,因为它是一种自完全不稳定的均匀态出发的相分离过程. 从这种认识出发,我觉得把 Spinodal decomposition 翻译为“亚稳分解”似乎没有完全地表达清楚它的确切含义,但考虑到这个译名已经被广泛采用,以下仍沿用“亚稳分解”这个译名.

## 二、“亚稳分解”的唯象理论

在这一节中,让我们首先考虑一个由两种组份组成的流体系统,假定系统中发生的唯一动力学过程是扩散,对流和其它生灭过程例如化学反应是排除的. 根据线性不可逆过程的热力学理论<sup>[7]</sup>,在扩散流和扩散力 (即组份的化学势梯度) 之间存在着如下一个线性唯象关系:

$$j_x = -L\nabla\mu_x = -L\frac{\partial\mu_x}{\partial X}\nabla X, \quad (1)$$

物理

其中  $j_x$  代表组份  $X$  的扩散流,  $\mu_x$  是它的化学势,  $L$  是一正定的比例系数. 当流体中的组份不均匀性比较小的时候,某一组份的化学势仅仅是温度、压力和浓度的函数. 例如,对于理想溶液,下列关系式成立:

$$\mu_x = \mu_x^0(T, P) + RT\ln X, \quad (2)$$

这儿的  $\mu_x^0(T, P)$  是组份  $X$  在标准态的化学势,它只是温度和压力的函数而与浓度无关,这儿的  $X$  同时表示组份  $X$  的摩尔分数浓度.

从(1)和(2)出发,容易得到

$$j_x = -\frac{RTL}{X}\nabla X = -D(X)\nabla X. \quad (3)$$

其守恒方程可写作

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -\nabla \cdot j_x = \nabla \cdot [D(X)\nabla X], \quad (4)$$

这儿的  $D(X)$  通常称为菲克扩散系数. 在许多情况下,例如对理想气体或理想溶液,  $D(X)$  可以近似地看作常数,这导致大家熟知的带系数  $D_0$  的菲克第二扩散定律

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_0\nabla^2 X. \quad (5)$$

在更一般情形下,  $D(X)$  可以是与浓度有关的<sup>[8,9]</sup>,例如在生物大分子体系,即使象水分子这样简单的分子,它的扩散系数常常决定于它的浓度. 在某些非理想溶液,特别是当体系接近于临界点,其扩散系数随浓度变化可以表现得尤为明显. 事实上,当体系接近于临界点时扩散系数趋近于零. 在通常情况下,扩散系数保持为正的.

但是在某些情况下扩散系数可以变成负的<sup>[3,10]</sup>. 和热导系数必须是正的这一情形不同,扩散系数可以是负的这样一个结论来自如下一个事实:唯象扩散系数包含两个因子,唯象因子  $L$  和热力学因子  $\partial\mu/\partial X$ , 虽然前者是正定的,但后者并没有确定的符号<sup>[10]</sup>. 从化学势的定义 (自由能对浓度的偏导数) 容易理解,在热力学不稳定区,  $\partial\mu/\partial X$  是负的,因此在这个区扩散系数是负的. 其物理意义可大致这样来理解,在一个均匀相变得不稳定的区,任何一个小的

组份分离会导致自由能的降低,于是相分离会自发地进行,一旦这一过程发生,体系就会变得不均匀,这种自发地偏离均匀态的倾向意味着扩散流逆着浓度减少的方向,因而在非克扩散的意义上扩散系数是负的.在这种意义上,不稳定区即为具有负扩散系数的状态,或反过来说,负扩散系数意味着均匀相的不稳定.负扩散系数这一概念的引入对于不稳定相中动力学过程的描述具有某种直观性的优点,比如一旦溶液模型确定,化学势和浓度之间的关系便确定下来,在一定条件下我们可以推得扩散系数对浓度的依赖关系,有了这种关系,扩散系数的符号便完全确定,其体系的热力学稳定性便十分明显.作为一个例子,可参阅对正规溶液中反应——扩散过程的描述<sup>[11]</sup>.

当扩散系数是负的时候,非克扩散定律预言浓度梯度自发增长,最后会导致无穷,这在物理上是不成立的,因此在具有负扩散系数的不稳定区非克扩散定律不再是定性正确的了,扩散流和浓度梯度之间的唯象关系必须作一些修改.迄今,修改的唯象理论主要基于如下一种认识:作为非克扩散定律的热力学基础的自由能的局域公式只适用于空间均匀的体系.大约一百年以前,范德瓦尔斯就已经指出,自由能密度可以用如下两项之和来近似:一项是具有平均浓度  $X$  的均匀流体的自由能密度  $g_0(X)$ ,另一项和局域浓度的梯度的平方  $[\nabla X(r)]^2$  成正比,其比例常数  $A$  是正的,它的值可能取决于温度但和局域浓度无关,写成数学形式为

$$g(r) = g_0[X(r)] + A[\nabla X(r)]^2. \quad (6)$$

在五十年代, Cahn 和 Hilliard 进一步发展了这种思想.他们指出<sup>[12]</sup>:在一个组份浓度非均匀的区域,每个分子的局域自由能同时取决于该域和邻域的组份浓度.假如和分子间距离的倒数相比组份的浓度梯度要小,浓度  $X$  和它的空间导数可以当作独立变量,并且自由能密度  $g$  是这些独立变量的连续函数并且可以作泰勒展开,同时考虑到自由能是一标量,它必须与空间梯度的方向无关,那么体系的总的自由能具有如下的形式:

$$G = \int_V \left[ g_0 + \frac{\kappa}{2} (\nabla X)^2 + \dots \right] dV, \quad (7)$$

其中

$$\kappa = -2[\partial^2 g_0 / \partial X \partial \nabla^2 X + \partial^2 g_0 / \partial |\nabla X|^2],$$

它的值取决于所考虑的流体模型的具体结构.例如,对二元正规溶液模型来说  $\kappa$  是一个正的常数.

因为  $\delta G / \delta X(r)$  即为在空间位置  $r$  处组份  $X$  的化学势,因此扩散流具有如下的形式:

$$j(r) = -L \nabla \frac{\delta G}{\delta X(r)}. \quad (8)$$

取一级近似,我们可以得到物料平衡方程:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -\nabla \cdot j = \nabla \cdot [D(X) \nabla X] - p \nabla^2 X. \quad (9)$$

其中

$$D(X) = L \frac{\partial^2 g_0}{\partial X^2} \quad (10)$$

为非克扩散意义上的扩散系数,在不稳定区它的值是负的,而

$$p = L \kappa, \quad (11)$$

一般来说  $p$  的值可能和浓度有关,而它的正定特性通常是满足的,为简单起见,通常假定  $p$  可以近似地被看作一个正的常数.

在文献中,方程(9)通常被称为 Cahn-Hilliard 广义扩散方程,或简称 Cahn 方程.和带有常系数的非克扩散方程相比,有两点明显的不同.第一,由于扩散系数  $D(X)$  是浓度  $X$  的函数, Cahn 方程是一个非线性方程;第二,在 Cahn 方程中出现了额外的和浓度的四阶导数成正比的项,这一项粗略地反映了空间不均匀性对自由能密度,继而对扩散流的影响,尽管目前对这一项的存在仍然缺乏满意的微观的统计解释<sup>[13]</sup>,但作为唯象理论,在文献中 Cahn 方程已被广泛采用,从这一方程出发得到的一些预言结果已得到某些实验事实的支持.

下面让我们考虑发生在不稳定区的相分离过程即“亚稳分解”的初始阶段.假如初始态是空间均匀的,其平均浓度为  $X_0$ .在一个复杂体系中,围绕平均浓度的涨落(包括由外界因素引起的和系统中自发产生的)总是存在的.如果

外界宏观条件维持不变,体系状态的发展取决于涨落的行为.一般来说对于一个宏观大的系统,涨落的相对大小是很小的,即

$$X(r, t) = X_0 + u(r, t), \quad (12)$$

$$u(r, t) \ll X_0. \quad (13)$$

这儿的  $u(r, t)$  代表在空间位置  $r$ , 时间  $t$  时刻围绕平均浓度  $X_0$  的浓度涨落.

把(12)代入 Cahn 方程,在“亚稳分解”的早期,  $u(r, t)$  是很小的,我们可以忽略其高次项的作用而只保留其线性项,于是可得到如下的线性化方程:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D(X_0) \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - p \frac{\partial^4 u}{\partial r^4}. \quad (14)$$

一般来讲涨落  $u(r, t)$  的时空行为可以是多种多样的,但一旦初始涨落确定以后,我们总可以作傅里叶展开而讨论其某一分量的时间发展行为. 作为一个简单的说明,我们假定所讨论的问题满足一维周期边界条件,体系的长度为  $l$ , 涨落的第  $m$  个分量具有如下形式:

$$u_m(r, t) = u_0 e^{i(2\pi/l)mr + \omega_m t} \quad (15)$$

这儿  $m$  是该涨落分量的波数. 把(15)代入线性化方程(14),我们可得到线性化方程的本征值:

$$\omega_m = -p(2\pi/l)^4 m^2 (m^2 - m_d^2), \quad (16)$$

其中

$$m_d^2 = -\left(\frac{l}{2\pi}\right)^2 \frac{D(X_0)}{p}. \quad (17)$$

当  $\omega_m < 0$ , 涨落的第  $m$  分量  $u_m(r, t)$  随时间衰减,也就是说初始均匀态对该涨落分量是稳定的. 如果  $\omega_m > 0$ , 该涨落分量随时间增大,也就是说初始均匀态对该分量是不稳定的. 在所有那些随时间增大的分量中那个增长速度最大( $\omega_m$  最大)的分量的波数为(由 16 式的极值条件得出)

$$m = m_p = m_d / \sqrt{2}. \quad (18)$$

Cahn 认为这一分量的行为反应了“亚稳分解”的初始阶段的行为,并且认为它将表征从初始均匀的介质中出现周期有序结构的空问标度. 这样的周期结构已经得到许多实验事实的证实,例如在象铝-锌合金这样的固溶体的分相过

程中,用电子显微镜和 X 射线散射法已直接观测到了分离结构的周期分布<sup>[3,6]</sup>,其周期分布的空间量级和从 Cahn 方程预言的结果大体相符.现在一般认为,假如进一步考虑到热涨落的作用, Cahn 方程可以较好地描述在不稳定区中的相分离过程,特别是这个过程的早期行为.

### 三、对称性破缺不稳定性 有序结构的形成

从上节中我们看到,在均匀相变得不稳定的即具有负扩散系数的扩散不稳定区,浓度的空间分布的某种周期性有序结构可以从原来没有结构的均匀介质中自发形成. 因为原来均匀的介质具有高度的空间对称性,一旦有序结构形成,原来的空间对称性就破坏了,这种现象一般称为对称性破缺.

应该注意到,在这种只有扩散过程为唯一的动力学过程的对称性破缺不稳定现象中,上述的有序结构只反映了所有不稳定的涨落分量中那个生长最快的分量的早期特征. 除了这个分量外,从方程(16)可以看到,均匀态对所有那些波数小于  $m_d$  的涨落分量都是不稳定的,尽管它们的时间发展较慢,但最终它们会影响到空间结构的形式. 这就是为什么真正的有序结构只是在那些固溶体、粘性溶液或玻璃体溶液早期的过程中才观测到,并且这些周期有序结构对粗颗粒化是不稳定的,最终这些有序结构会消失,体系将发展到空间上各自均匀的两相. 从这点意义上说,“亚稳分解”并不能导致稳定的空间有序结构.

但是,如果除了扩散过程以外系统中还有其它动力学过程,例如化学反应或更一般意义上的生灭过程,其系统的稳定特性将会有所改变. 为了说明这一点,我们假定系统中同时发生着一系列的化学反应,它们对浓度变化的作用可以用一个一般函数  $f(x, \lambda)$  来表示,其中  $\lambda$  代表某一控制变量,例如某一反应物的浓度,并假定  $\lambda$  的值可以完全由外界控制. 结合方程(9),其物料平衡方程为

$$\frac{\partial X}{\partial t} = f(X, \lambda) + \nabla \cdot [D(X)\nabla X] - p\nabla^4 X, \quad (19)$$

其相应的线性化方程为

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \alpha(\lambda)u + D(X_0) \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - p \frac{\partial^4 u}{\partial r^4}. \quad (20)$$

其中

$$\alpha(\lambda) = \left. \frac{\partial f(x, \lambda)}{\partial X} \right|_{x=x_0}, \quad (21)$$

它的本征值是

$$\omega_m = \alpha(\lambda) + P(2\pi/l)^2 m^2 (m_0^2 - m^2). \quad (22)$$

(22)式右边的第一项和第二项分别反映了化学反应和扩散过程对浓度涨落的时间发展的影响,体系的总的稳定性决定于这两种动力学过程的总的结果. 我们知道在不稳定区,对所有那些波数小于  $m_0$  的涨落分量来说, (22)式右边第二项是正的,也就是说扩散过程起着失稳的作用. 假如在某些条件下,例如当  $\lambda$  的值超过某一临界值时,  $\alpha(\lambda)$  的值可以小于零. 换句话说,假如化学反应对均匀浓度分布起到一个稳定化的作用,那么体系的总的稳定特性将取决于化学反应的稳定化作用和扩散过程的不稳定化作用之间的竞争. 如果竞争的结果使得除了那个生长最快的涨落分量以外的所有分量随时间衰减,那么只剩下一种涨落分量会按线性化方程的规律随时间生长. 由于线性化方程(20)只是更一般的非线性方程(19)的近似,这种近似只在涨落很小的时候才成立. 一旦涨落增大,非线性项就会起作用,那个生长的涨落分量不会按线性化方程预言的那样无限制地生长,到一定程度,一个宏观有序结构(可能和线性化方程预言的结构有偏离)就可能稳定下来.

这样的过程究竟能否真正发生呢? 对于一个封闭体系来说,化学反应终究要停止的,因此,稳定的有序结构不可能维持. 对于一个开放体系来说,假如化学反应维持在化学平衡附近,根据 Duhem-Jouguet 的热力学稳定性理论<sup>[15]</sup>,化学反应和扩散动力学具有相同的稳定特性,因而不可能有它们之间的竞争. 由此我们可以作出结论:在化学反应接近于平衡的条

件下,宏观有序结构不可能按前面讨论的机制来形成. 应该指出,在其它作者的关于类似工作的模型讨论中,这一点往往被忽略.

但是,如果化学反应在远离化学平衡的条件下进行,情况可以和近平衡条件下的完全不同. Glansdorff-Prigogine 的广义非线性不可逆过程热力学的理论表明,在远离平衡的条件下化学反应和扩散可以有完全不同的稳定性条件<sup>[16]</sup>. 一个体系可以对化学反应来说是不稳定的,但是对扩散过程是稳定的;也可以反过来,对化学反应是稳定的,但对扩散过程是不稳定的. 最近笔者已经作出了这样一个呈现化学反应稳定性和扩散过程不稳定性的竞争模型<sup>[2]</sup>,该模型的线性稳定性分析和计算机数值模拟证实了这种竞争可以导致形成稳定的呈空间周期性的有序结构,并且在适当条件下可以出现呈时间振荡的有序结构.

从前面的讨论我们可以看到,上述的时空有序结构的形成和维持至少需要三个条件:首先,体系必须是开放的,即能和外界环境交换能量和物质;第二,体系必须是处于远离化学平衡;第三,动力学方程中需要有非线性项. 因此,这样形成的有序结构应该属于耗散结构的范畴,即属于那些在非平衡条件下通过能量的耗散和内部的非线性动力学来形成的结构<sup>[16,17]</sup>. 但是,本文讨论的通过“亚稳分解”机制形成的有序结构和迄今在文献中讨论过的耗散结构不同. 通常意义上的耗散结构是化学反应不稳定性 and 扩散稳定性竞争的结果,其根本起源在于化学不稳定性. 为此,化学不稳定性条件给那些可导致耗散结构的化学反应动力学的类别施加了极严的限制. 比如在只有一个或两个中间变量并且满足质量作用定律和非克扩散定律的反应——扩散体系中,耗散结构的出现需要自动催化反应和三分子反应步骤. 我们知道,在通常的化学反应系统中,真正的自动催化反应和三分子反应是不多见的,因此,基于这种机制的耗散结构理论的应用受到很大的限制. 相反,相分离或者说扩散不稳定是一种很常见的现象. 我们认为,这种通过“亚稳分解”和其它

动力学过程的耦合来形成宏观有序结构的可能性将大大扩大耗散结构理论的应用范围。有人已经建议用这种理论来解释非平衡超导薄膜中非均匀态的产生<sup>[4]</sup>，以及某些金属材料用中子辐照以后所形成的超晶格空位结构<sup>[19]</sup>。最近，笔者试图把这种理论应用于周期沉淀现象的解释<sup>[5]</sup>，并尝试用来解释地球化学中的某些有序现象，其工作仍在进行中。

### 参 考 文 献

[1] 英汉物理学词汇, 科学出版社, (1975).  
 [2] V. P. Skripov and A. V. Skripov, *Sov. Phys. USP*, **22** (1979), 389.  
 [3] J. W. Cahn, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **242** (1968), 166.  
 [4] B. A. Huberman, *J. Chem. Phys.*, **65** (1976), 2013.  
 [5] Li Rusheng (李如生), Thesis, chapter VI. Université Libre de Bruxelles, (1981).  
 [6] J. S. Langer, in *Fluctuations, Instability and Phase Transitions*, ed. by T. Riste, Plenum, New York, (1975), 19.  
 [7] S. R. Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, (1962), 239.

[8] J. Crank, *Mathematics of Diffusion*, 2nd edition, Oxford University Press, London, (1975), 104.  
 [9] E. L. Cussler, *Multicomponent Diffusion*, Elsevier, Amsterdam, (1976), 26.  
 [10] I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, 3rd ed., Interscience, New York, (1967), 73.  
 [11] Rusheng Li (李如生), G. Nicolis and H. L. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **85** (1981), 1907.  
 [12] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28** (1958), 258.  
 [13] J. R. Dorfman, in *Fundamental Problem in Statistical Mechanics*, Vol. 3, ed. by E. D. G. Cohen, North-Holland, Amsterdam, (1975), 277.  
 [14] K. Binder, in *Stochastic Nonlinear System in Physics, Chemistry and Biology*, ed. by L. Arnold and R. Lefever, Springer, (1981), 3.  
 [15] I. Prigogine and R. Defay, *Chemical Thermodynamics*, Longmans, Green and Co., London, (1954), 228.  
 [16] P. Glansdorff and I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley, London, (1971) 73.  
 [17] G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-organization in Non-Equilibrium Systems*, Wiley-Interscience, New York, (1977), 60.  
 [18] D. J. Scalapino and B. A. Huberman, *Phys. Rev. Lett.*, **39** (1977), 1365.  
 [19] M. Imada, *J. Phys. Soc. Japan*, **45** (1978), 1443.

(上接第 737 页)

晶粒的位向分析结果表示在单位极射赤面投影三角形中, 就可以表示出多晶的位向分布, 如图 7 所示。

### 五、展 望

目前, 对 ECP 的几何测量和解释已有一套较成熟的方法。如果以本文所介绍的分析方法为基础, 还可以进一步对一些具体问题如李晶位向、析出相的共格关系、晶界的位向关系以及晶格应变等进行分析。实践表明, 上述这些

分析结果对探讨金属材料的塑性变形、断裂和相变等问题时很有帮助。

### 参 考 文 献

[1] 廖乾初, 物理, **11**(1982), 751.  
 [2] 廖乾初、蓝芬兰, 电子通道花样的几何分析, (待发表).  
 [3] 廖乾初、蓝芬兰, 金属学报, **17**(1981), 565.  
 [4] C. G. Van Essen, E. M. Schulson, R. H. Donaghay, *Nature*, **225** (1970), 847.  
 [5] D. E. Newburg, D. C. Joy, Proc. 25th Anniversary Meeting of EMAG, Cambridge, (1971), 306.  
 [6] 蓝芬兰、廖乾初, 金属学报, **16**(1980), 104.