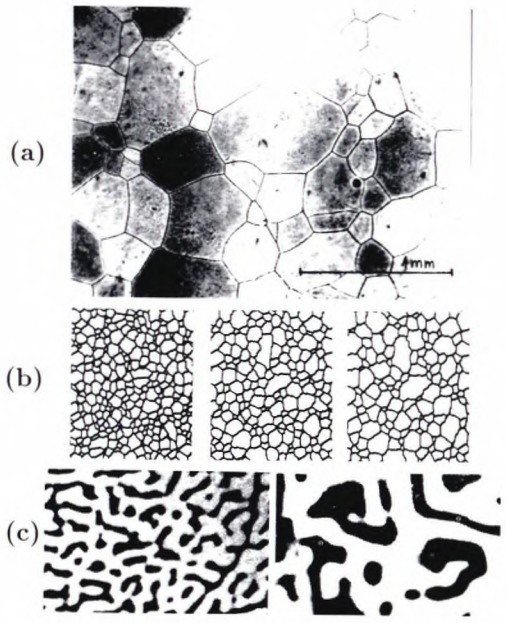
Ordningsprocessers Dynamik

Ole G. Mouritsen, Fysisk Kemisk Institut og Laboratoriet for Fysisk Materiallære, DTH

Når man bratkøler en smelte af et simpelt metal, som for eksempel jern eller aluminum, til en temperatur under smeltepunktet, danner metallet spontant en fast fase. Hvad er strukturen af denne faste fase? - og hvordan udvikler den sig i tiden? Hvis stoffets faste fase i termodynamisk ligevægt er en krystal (i modsætning til for eksempel en glas eller en amorf fase), vil der under denne størkningsproces dannes et stort antal mikrokrystaller. Disse mikrokrystaller vil have alle mulige orienteringer i forhold til hinanden, og vi får det, man kalder et polykrystallinsk aggregat som vist i Fig. 1a. For et rent metal vil det polykrystallinske aggregat ikke være i termodynamisk ligevægt: aggregatet vil som funktion af tiden ændre struktur på vej mod ligevægtstilstanden. Denne proces er illustreret i Fig. 1b.



Figur 1. Mønsterdannelse i metaller og metallegeringer.
a) elektronmikroskopisk billede af korngrænser i et polykrystallinsk aggregat af rent Al.
b) modellering af kornvækstdynamik, hvor tiden vokser mod højre.
c) elektronmikroskopiske billeder af tidsudviklingen af domæner i en Fe-Al legering.

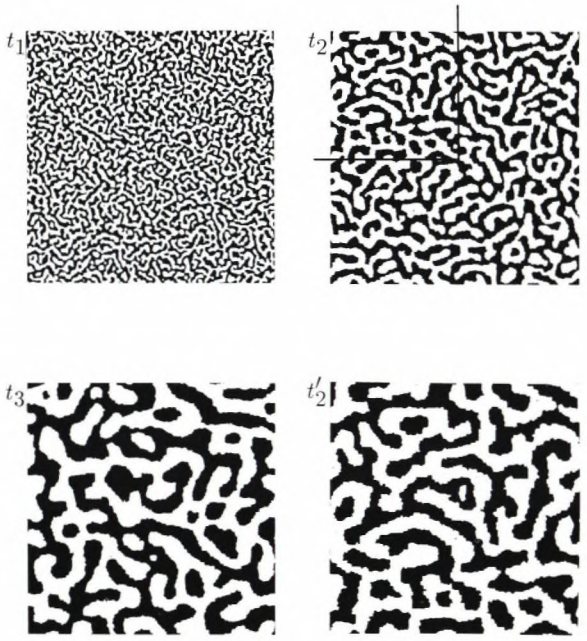
Ovenstående er et meget konkret eksempel på en generel type irreversible ordningsprocesser. Disse processer er meget udbredt i naturen. Det karakteristiske ved dem er, at de foregår under fysiske betingelser fjernt fra ligevægt, og at de involverer en faseovergang eller et spontant symmetribrud i en kondenseret fase. I eksemplet var ikke-ligevægtstilstanden forårsaget af en pludselig ændring af en termodynamisk variabel, temperaturen, og ordningsprocessen bestod i, at metalsmelten spontant gik fra en væskefase til en krystallinsk, fast fase. Et andet eksempel er ordningsprocessen i en binær metallegering, som er illustreret i Fig. 1c. Vi skal i denne artikel beskæftige os med beskrivelsen af dynamikken af sådanne ordningsprocesser.

Hermed bevæger vi os ind i det område af den moderne fysik, der af nogle betegnes som komplekse systemers fysik. Som det ses af Fig. 1 består det komplekse her i dannelsen af et kompliceret, tilsyneladende tilfældigt, netværk af grænseflader. Det er fysikken af dette netværk og dets drivkræfter, som indeholder nøglen til en beskrivelse af det komplekse fænomens dynamik.[1]

Ordningsprocesser i en stor klasse af systemer: På vej mod en universel beskrivelse?

Eksemplet med den dynamiske udvikling af et polykrystallinsk aggregat som beskrevet ovenfor kaldes af metallurger for kornvækst. Det er et specielt eksempel på fænomenet *domænevækst*, som forekommer i systemer med symmetribrud og en degenereret, ordnet tilstand. Hvis vi angiver degenerationen med indekset p, betyder det, at kornvækst i en krystallisationsproces svarer til $p=\infty$. En almindelig ferromagnet med to magnetiseringsretninger (en såkaldt Isingmodel) er det simpleste eksempel på et system med domænevækst som samtidig har den minimale værdi af degenerationsindekset, $p=2$. De to mulige retninger af den spontane magnetisering svarer til de to mulige typer af ferromagnetiske domæner. Det er nyttigt for det følgende at have en billedlig fornemmelse af, hvad domænevækst er. Lad os bruge ferromagneten som eksempel: Systemet præpareres i den uordnede (paramagnetiske) fase ved høje temperaturer, og temperaturen ændres brat til en værdi under Curietemperaturen, hvor der opstår spontan magnetisering. Systemet er nu i en ustabil tilstand, og der vil spontant kernedannes små områder af ferromagnetiske domæner af begge typer. Med tiden vil disse domæner vokse. Hvis to domæner af samme type mødes, vil de fusionere; hvis de derimod er af forskellig type, vil de konkurrere om at bestemme symmetrien af den ordnede fase. Denne proces er illustreret skematisk i Fig. 2. På vej mod den termodynamiske ligevægtstilstand vil større og større domæner blive dannet. Den termodynamiske ligevægtstilstand vil afhænge af de bevarelseslove, som systemets dynamik adlyder. Hvis magnetiseringen i tilfældet med ferromagneten ikke er bevaret, vil systemet i ligevægt bestå af ét enkelt ferromagnetisk domæne. Hvis derimod magnetiseringen er bevaret, vil ligevægtstilstanden svare til makroskopisk faseseparation af de to typer magnetisering.

Fænomenologien i det ovenstående eksempel med en dobbelt-udartet ferromagnet kan direkte overføres til andre typer ordningsprocesser og til andre systemer med andre værdier af udartningsparameteren p. Beskrivelsen af ordningsprocessen i en ferromagnet kunne således med samme



Figur 2. Tidsudvikling, $t_1<t_2<t_3$, for et domænemønster bestående af to domænetyper (hvid og sort), for eksempel svarende til de to magnetiske domæner i en simpel ferromagnet. Det fjerde mønster (t_2') angiver en forstørret udgave af det viste segment af mønsteret til tiden t_2.

gyldighed have været anvendt for en binær væskeblanding, der bringes ind i sit termodynamiske koeksistensområde, eller en binær metallegering, som undergår en uorden-orden-proces (sammenlign Fig. 1c og 2). En lang række konkrete fysiske systemer har egenskaber, som direkte er betinget af sådanne ordningsprocesser. Foruden orden-uordenprocesser i magnetiske materialer og legeringer kan nævnes polymerblandinger, keramikker, superflydende væsker, adsorberede molekylære lag på faste overflader, højtemperatursuperledere og noget så eksotisk som elementarpartiklers opførsel i det tidlige univers. Det er næppe nødvendigt at påpege den meget store teknologiske interesse, der knytter sig til at forstå ordningsprocessers dynamik i forbindelse med kontrol af materialers mikrostruktur. Vi skal senere vende tilbage til de overfladeadsorberede lag, fordi de udgør en særlig interessant klasse af lav-dimensionale systemer, hvor man kan variere degenerationsindekset p.

Pointen i denne artikel er at vise, at alle disse ret forskellige ordningsfænomener i meget forskellige fysiske systemer synes at adlyde nogle simple og universelle love. Disse love gælder i dynamikkens sene stadier, som er karakteriseret ved, at de dannede domæner er meget større end de længdeskalaer, der beskriver systemernes mikroskopiske detaljer.

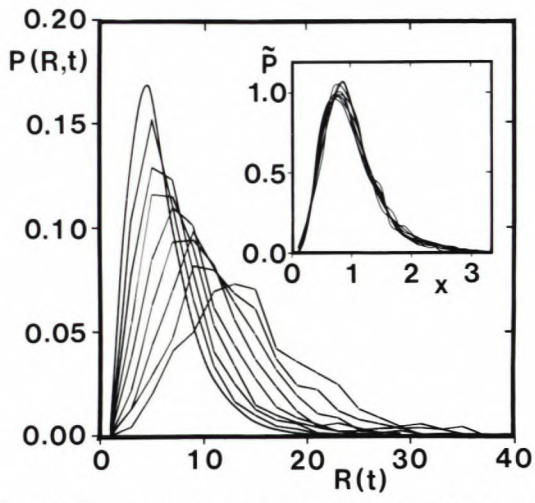
Nogle fundamentale spørgsmål

De komplekse mønsterdannelsesprocesser, der karakteriserer ordningsprocesser som vist i Fig. 1 og 2, er irreversible og i høj grad ikke-lineære. Vi må derfor forvente, at de er vanskelige at beskrive teoretisk. Der rejser sig umiddelbart en række generelle spørgsmål til disse komplekse fænomener:

1) Kan de beskrives i tid og rum?
2) Hvis, ja, hvordan kan de beskrives?
3) Er de en følge af nogle simple fysiske principper?
4) Kan de modelleres ved hjælp af simple modeller?
5) Gælder der nogen universelle lovmæssigheder?

De nødvendige begreber: dynamisk scaling og algebraisk vækst

Det er indlysende, at strukturer og mønstre som vist i Fig. 1 mangler de sædvanlige elementer af for eksempel translations- og rotationssymmetri, der er så anvendelige i den konventionelle faststoffysik. De har imidlertid en anden type symmetri, nemlig *scalingsymmetri*. Før vi beskriver, hvad det betyder, er det værd at minde om, at dyb indsigt i fundamentale fysiske problemer ofte er fremkommet ved at anvende begrebet scaling, dvs. studiet af, hvorledes et systems egenskaber ændres under en transformation af for eksempel en tids- eller en længdeskala. Det gælder for eksempel for turbulens, kritiske fænomener og i elementarpartikelfysik. Vi kan få en ide om, hvilken type symmetri, der måtte beskrive den dynamiske udvikling i Fig. 1b, 1c og 2, ved naivt at bemærke, at mønstre til forskellige tider på en eller anden måde ligner hinanden. At dette er tilfældet, bestyrkes af, at hvis vi skærer et passende stykke ud af mønstret i Fig. 2 til en eller anden tid, t_2, og forstørrer det med en passende lineær faktor, får vi som vist i Fig. 2 et nyt mønster, mærket t_2', der til forveksling 'ligner' mønstret ved en senere tid, t_3, ($>t_2$). Mønstret er altså ligedannet med sig selv til enhver tid på nær en skalafaktor. Sagt på en anden måde: hvis vi betragter mønstret, som det dynamisk udvikler sig i tiden, med et forstørrelsesapparat, der er indrettet således, at forstørrelsen ændrer sig med tiden på en passende måde, forbliver mønstret invariant.



Figur 3. Domænestørrelsesfordelingsfunktionen, $P(R,t)$, for et domænemønster bestående af to domænetyper. Efterhånden som tiden vokser, flytter toppen af fordelingen ud til større værdier af den lineære domæneudstrækning, $R(t)$. Indsatsen viser den tilsvarende scalingfunktion, $\tilde{P}(x)$ i (1).

Denne form for dynamisk skalainvarians indebærer, at problemet er karakteriseret ved en enkelt længdeskala, $r(t)$, som så er eksplicit tidsafhængig. Der findes mange for-

skellige måder at definere denne længdeskala på. Om en sådan længdeskala i det hele taget eksisterer for et givet dynamisk system, kan man for eksempel afgøre ved direkte at bestemme domænestørrelsesfordelingen, $P(R,t)$, hvor $R=R(t)$ angiver den lineære udstrækning af et domæne. I Fig. 3 er vist et eksempel på, hvorledes $P(R,t)$ kan se ud for et system med to domænetyper, $p=2$. Figuren viser, at $P(R,t)$ har et veldefineret tyngdepunkt, og en middeldomænestørrelse, $\bar{R}(t)$, kan defineres herfra. Så en mulighed er at vælge $r(t) \sim \bar{R}(t)$. Andre længdeskalamål kunne for eksempel bestemmes ud fra passende potenser, $k_{m(t)}^{d/m}$ (d er den rumlige dimension), af momenter af den dynamiske strukturfaktor, $S(\vec{q},t)$, fra intensiteten, $L(t) \sim [S(\vec{q}_0,t)]^{1/2}$, af strukturfaktoren ved Braggbølgevektoren, eller fra den såkaldte overskudsenergi, $\Delta E(t)=E(t)-E(t)$, som er et udtryk for den totale ikke-ligevægtsenergi relativt til ligevægtsenergien $E(t)$. $\Delta E(t)$ er et direkte mål for den totale længde af det samlede domænegrænsenetværk, som derfor scaler som den reciprokke længdeskala af problemet, det vil sige $\Delta E(t) \sim r(t)^{-1}$.

Efter at have etableret et længdeskalamål, kan vi nu afgøre, hvorvidt domænevækstprocessen adlyder dynamisk scaling ved simpelthen at konstruere den såkaldte scalingfunktion, for eksempel for domænestørrelsesfordelingsfunktionen

$$\tilde{p}(x) = \bar{R}(t)P(R,t) \tag{1}$$

hvor $x = R(t)/\bar{R}(t)$ er en scalingvariabel. Scalingfunktionen afhænger eksplicit af kun én variabel, og hele tidsafhængigheden af størrelsesfordelingsfunktionen indgår derfor gennem $\bar{R}(t)$. At $\tilde{P}(x)$ eksisterer for datasættet i Fig. 3 er vist i indsatsen til Fig. 3.

Den eksplicitte tidsafhængighed for den karakteristiske længdeskala i en domænevækstproces analyseres normalt i form af en algebraisk vækstlov

$$r(t) = t^n, \tag{2}$$

hvor n er den såkaldte vækstekspONent. Hvis processen opfylder dynamisk scaling, følger alle længdeskalamål den samme potenslov, således at $r(t) \sim \bar{R}(t) \sim k_m^{d/m} \sim \Delta E(t)^{-1} \sim L(t) \sim t^n$. Vi skal nedenfor give et fænomenologisk argument for vækstlovens algebraiske form.

De klassiske, fænomenologiske teorier

Allerede i 1961 formulerede den kendte, russiske fysiker I. M. Lifshitz en fænomenologisk teori for domænevækstdynamik. Han iagttog, at det centrale i vækstprocessen er eliminering af grænsefladeareal, og at drivkraften til væksten ligger i den ekstra fri energi, δF, der er bundet i grænsefladen mellem to termodynamisk degenerede domæner. Ved at antage, at δF er proportional med grænsefladens krumning, fik Lifshitz

$$\delta F = C\kappa\delta r \tag{3}$$

hvor $\kappa \sim r^{-1}$ er grænsefladens krumning, og C er en effektiv diffusionskonstant. Ved at indsætte δF i en Langevinligning får man da

$$\frac{\delta r}{\delta t} = \frac{\delta F}{\delta r} = \frac{C}{r} \tag{4}$$

som ved integration leder til vækstloven

$$r(t) \sim t^{1/2}. \quad \text{(ikke bevaret ordensparameter).} \tag{5}$$

Altså er vækstekspONenten $n = {}^1/_2$ ifølge Lifshitz' teori for krumningsdrevet domænevækst. Vi bemærker, at det er underforstået i det ovenstående argument, at der kun er tale om to domænetyper, $p=2$. Desuden er processen ikke underlagt nogen bevarelsessætninger, og domænevæggen kan frit bevæge sig ved lokal diffusion. Prototypen på en situation, hvor vækstloven (5) må forventes at gælde, er kornvækst eller for eksempel orden-uordensprocesser i binære legeringer.

Hvis der nu var en bevarelsessætning i spil, for eksempel for systemets ordensparameter, må argumentet ovenfor modificeres. Vækstprocessen er nu begrænset af langtrækkende diffusion, som i tilfældet med to domænetyper skal bringe materiale med én type orden gennem domæner af den anden type, før det kan forenes med et andet domæne af sin egen type. Også for sådanne processer findes der en klassisk, fænomenologisk teori, som er udviklet af Lifshitz i samarbejde med V. V. Slyozov i 1961. Den simpleste måde at nå til slutresultatet af denne teori er at udnytte, at bevarelsessætningen, eller det at processen er begrænset af langtrækkende diffusion, kan indbygges i bevægelsesligningen (4) ved at antage, at diffusionskonstanten nu selv er afhængig af af grænsefladens krumning, $C(\kappa) \sim \kappa + \mathcal{O}(\kappa^2)$. Ved blot at gå til laveste orden finder vi da vækstloven

$$r(t) \sim t^{1/3}. \quad \begin{pmatrix}\text{bevaret ordensparameter}\\ \text{langtrækkende diffusion}\end{pmatrix}. \tag{6}$$

Altså er vækstekspONenten i dette tilfælde $n = {}^1/_3$. Prototypen på en proces, som forventes at adlyde denne vækstlov, er separation af faser med forskellig tæthed, som forudsætter transport af materiale over store afstande sammenlignet med systemets mikroskopiske detaljer.

Fordi ordningsprocesserne i begge tilfælde beskrevet ovenfor er antaget at være drevet af rene termodynamiske kræfter (og ikke af termiske fluktuationer), bliver vækstlovene uafhængige af systemets rumlige dimension. EksponENterne er derfor *superuniverselle*.

Der findes ingen fænomenologiske teorier for situationer, hvor degenerationsindekset $p>2$. Det er ikke indlysende, at teorierne for $p=2$ vil gælde for $p>d$, idet der i disse tilfælde kan opstå knudepunkter mellem tre eller flere domænevægge, og domænenetværkets topologi vil derfor ændres

fundamentalt. Vi skal i det følgende se på en række to-dimensionale systemer med $p \geq d = 2$.

Ordningsprocesser i lav-dimensionale systemer

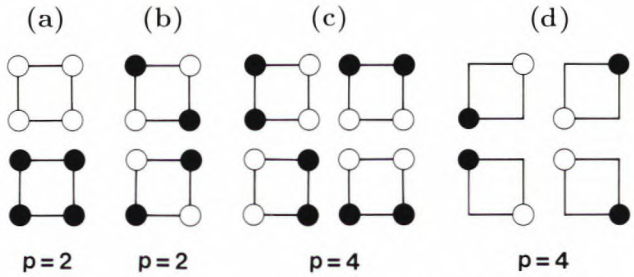
Vi skal ikke her forsøge at give en oversigt over resultaterne af de mange eksperimentelle og teoretiske undersøgelser, der har været foretaget af domænevækstdynamik, men blot nævne, at der findes et overvældende materiale for tre-dimensionale systemer, som understøtter forudsigelserne af de klassiske, fænomenologiske teorier.[2,3]

Vi vil her derimod koncentrere os om den nyere udvikling, som i væsentlig grad har fokuseret på lav-dimensionale systemer, specielt ordningsprocesser i adsorberede molekylære og atomare lag på faste overflader. I forhold til tre-dimensionale systemer findes der endnu kun et sparsomt antal kvantitativt pålidelige, eksperimentelle målinger af ordningsprocessers dynamik i to-dimensionale systemer. Der er imidlertid en voksende eksperimentel aktivitet i feltet, som styrkes af, at de spektroskopiske overfladeteknikker netop i disse år forfines med hensyn til rum- og især tidsopløsning. På det teoretiske plan er det omvendt. Langt den overvejende del af de eksisterende teoretiske resultater er opnået ved beregning på to-dimensionale modeller[4]. Disse resultater er i vid udstrækning opnået ved hjælp af computersimuleringsberegninger på en række specifikke modeller.

Ordningsprocesser på overflader

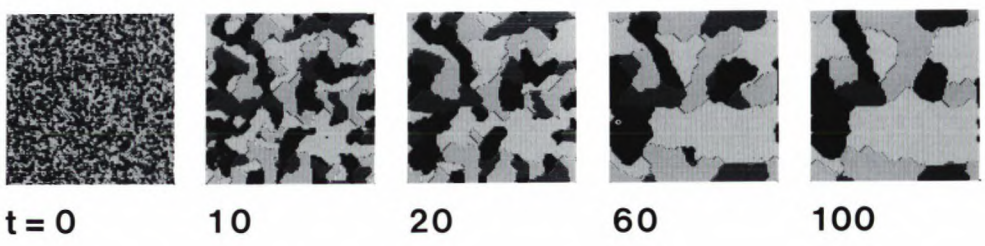
Adsorberede monolag af atomer og molekyler på faste overflader udgør en særlig velegnet klasse af systemer til studier af ordningsprocessers dynamik, specielt med henblik på besvarelse af de fundamentale spørgsmål, der blev stillet i begyndelsen af denne artikel. Disse systemers velegnethed skyldes, at adsorbatet på overfladen ved passende dækningsgrader og passende temperaturer kan danne kondenserede faser, og at disse faser svarer til ordning af de adsorberede molekyler eller atomer. Det er da muligt ved valg af passende adsorbater og substrater at realisere snart sagt hvilken som helst to-dimensional symmetri og dermed værdi af degenerationsindekset p. Eksempelvis får man $p = 2$ for ilt kemisk adsorberet på wolframs (112)-overflade, $p = 2$ eller 3 for brint kemisk adsorberet på jerns (110)-overflade, $p = 4$ for ilt kemisk adsorberet på wolframs (110)-overflade, $p = 6$ for kvælstof fysisk adsorberet på grafitoverflader og $p = 8$ for blandinger af kvælstof og argon fysisk adsorberet på grafitoverflader. Disse systemer har alle fasediagrammer af en betydelig kompleksitet med både homogene faser og områder af faseseparation. Alt afhængig af dækningsgraden kan man altså i disse systemer studere domænevækst eller faseseparation. For eksempel har systemet af ilt adsorberet på wolframs (110)-overflade et fasediagram med en homogen $p(2\times1)$-fase omkring dækningsgraden $\rho=\frac{1}{2}$ samt koeksistensområder mellem faser med forskellig tæthed ved højere og lavere dækningsgrader. Således er der ved høje dækningsgrader fasekoeksistens mellem en $p(2\times1)$-fase og en $p(2\times2)$-fase og ved lave dækningsgrader fasekoeksistens mellem en $p(2\times1)$-fase og en gas fase.

Der er muligt at beskrive fasediagrammerne og faseovergangene i mange af disse adsorbatsystemer ved hjælp af simple gittergasmodeller eller Isingmodeller. Det er ideen bag disse modeller, som på ingen måde realistisk forsøger at repræsentere de korrekte potentialer i systemet, at det er tilstrækkeligt for beskrivelsen af den fundamentale fysik i ordningsfænomenet, at modellen fanger symmetrien af ordningsproblemet. Dette er et generelt og accepteret princip, som har sin rod i teorien for kritiske fænomener og deres universelle opførsel. Modellernes ordningsdynamik kan bestemmes ved hjælp af numeriske computersimuleringsmetoder, for eksempel Monte Carlo metoden. Denne type beregningsteknik er numerisk eksakt og har indbygget den fuldstændige struktur af det dynamiske domænenetværk. Hermed er der mulighed for at følge ordningsprocessen i mikroskopisk detalje.



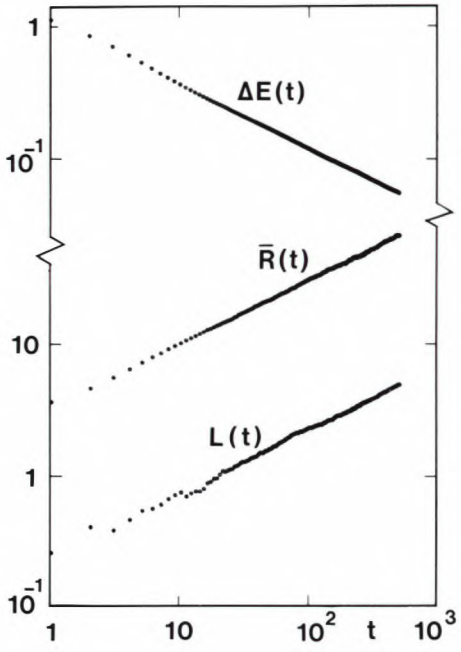
Figur 4. Forskellige ordningssymmetrier for ordnede strukturer af to-dimensionale gittergasmodeller på kvadratiske substrater. p angiver degenerationen af den ordnede struktur. Symmetrierne findes realiseret i adsorberede lag på overflader, for eksempel (b): O/W(112) $p(2\times2)$; (c): O/W(110) $p(2\times1)$, (d): O/W(110) $p(2\times2)$.

Vi skal her nøjes med at beskrive et par eksempler. Disse eksempler refererer til ordningssymmetrier og degenerationer p som illustreret i Fig. 4. Simuleringer på en lang række modeller med symmetrier af typerne (a) og (b) (som er den simple ferromagnetiske og antiferromagnetiske



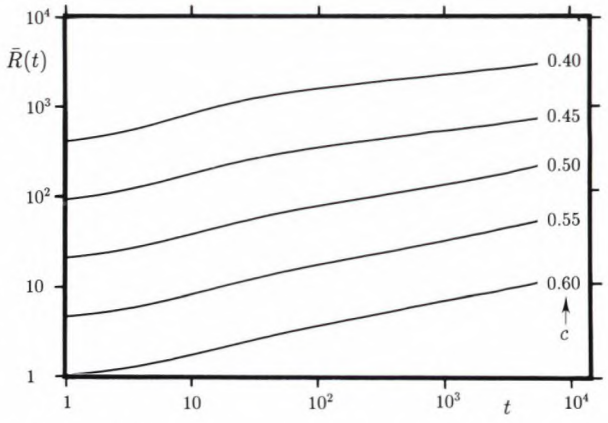
Figur 5. Eksempel på computersimulering af domænevæksten i en model med p=4 forskellige domænetyper svarende til strukturerne i Fig. 4c.

orden), dvs. p=2, bekræfter de klassiske, fænomenologiske teorier. Domænevækstprocesserne adlyder dynamisk scaling, og vækstlovene (5) og (6) gælder for ikke-bevaret og bevaret ordensparameter. Tidsudviklingen af domænerne i sådanne systemer er illustreret i Fig. 2. Hvis vi nu vender os mod en højere degeneration, p=4, får domænenetværket en anden topologi med knudepunkter som vist i Fig. 5 for et tilfælde med ikke-bevaret ordensparameter. Analyse af vækstdynamikken viser imidlertid, at denne ændring i topologi ikke er relevant for vækstloven. Der er stadig algebraisk vækst, som vist i Fig. 6, og vækstseksponenten er den samme som for p=2. Det viser sig, at dette resultat holder for alle værdier af p. Dette er en bemærkelsesværdig universalitet.



Figur 6. Dobbeltlogaritmisk afbildning af tidsudviklingen for forskellige mål for den lineære længdeskala i et domænevækstproblem med p=4 forskellige domænetyper (sml. Fig. 4c og 5). Resultaterne, som hidrører fra en computersimulering af en simpel gittergasmodel, viser, at der er en enkelt længdeskala, som udvikler sig algebraisk i tiden, $\Delta E(t)^{-1} \sim \bar{R}(t) \sim L(t) \sim t^{1/2}$. $\Delta E(t)$ er overskudsenergien, $\bar{R}(t)$ er den lineære middeldomænestørrelse, og $L(t)$ er kvadratroden af intensiteten af strukturfaktoren ved Braggbølgevektoren.

Der findes ingen nøjagtige simuleringer af modeller med p>2 og bevaret ordensparameter. Derimod har vi for nylig studeret faseseparationsdynamikken i en gittergasmodel, som har koeksistens mellem faser med forskellig tæthed, specielt faseseparation mellem ordnede faser af typerne (c) og (d) i Fig. 4 og faseseparation mellem en gasfase og en fase med strukturen (d). Nogle resultater heraf er gengivet i Fig. 7, som viser, at uafhængigt af hvilke to faser, der separerer, og uafhængigt af sammensætningsforholdet af de to faser i separationsområdet, adlyder separationsprocessen en algebraisk vækstlov med en vækstseksponent på $n \approx \frac{1}{3}$, altså som (6). Systemets dynamik er styret af langtrækkende diffusion, som er nødvendig for at de to faser kan separere. Den klassiske, fænomenologiske teori ser altså ud til at holde også for p>2 i tilfælde af, at langtrækkende diffusion styrer dynamikken.



Figur 7. Dobbeltlogaritmisk afbildning af tidsudviklingen af den lineære middeldomænestørrelse, $\bar{R}(t)$, for en modelberegning for faseseparation mellem faser med forskellig tæthed. c er en global koncentrationsvariabel. For c<0.50 er der faseseparation mellem ordnede faser af typerne (c) og (d) i Fig. 4, og for c>0.50 er der faseseparation mellem en gasfase of en fase med strukturen (d) i Fig. 4.

De meget få eksperimentelle studier, man indtil nu har gjort af ordningsprocessers dynamik i adsorberede lag på overflader, er konsistente med det billede, som er tegnet ovenfor. Det gælder både for domænevækstdynamik og dynamikken af faseseparation, som det for nyligt blev vist af den amerikanske fysiker Mike Tringides fra Ames Laboratories [Phys. Rev. Lett. **65**, 1372 (1990)] ved hjælp af tidsopløst lavenergielektrondiffraktion. Den nyeste udvikling inden for tidsopløst scanning-tunneling-mikroskopiteknikken vil muligvis give et helt nyt eksperimentelt perspektiv på disse problemstillinger. Muligvis vil denne teknik snart gøre det muligt at undersøge hypotesen om dynamisk scaling ved direkte at følge tidsudviklingen af domænestørrelsesfordelingen for en ordningsproces på en metaloverflade.

Ordningsprocesser i højtemperatursuperledere

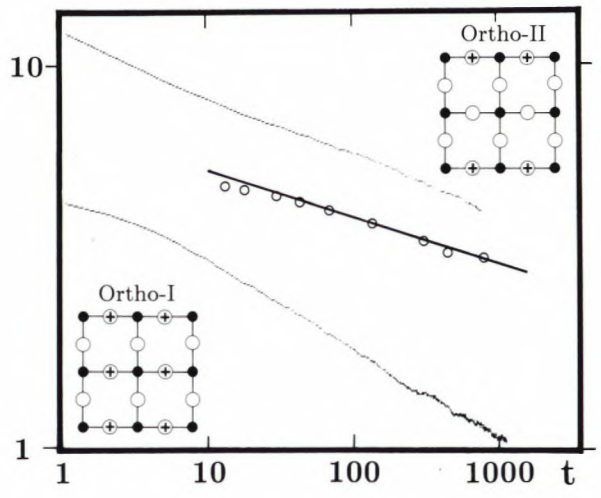
Et aktuelt eksempel på en interessant anvendelse af de generelle principper i ordningsprocessers dynamik på et lav-dimensionalt problem er for nylig behandlet af en dansk PhD-studerende, Henning Friis Poulsen fra Fysikafdelingen på Risø [Phys. Rev. Lett. **66**, 465 (1991)]. Vi skal her kort beskrive ideen i denne anvendelse og vise et par resultater, som knytter dynamisk scaling af en ordningsproces i en keramisk højtemperatursuperleder til den tidslige variation af superledningsovergangstemperaturen.

For de keramiske superledere af typen $YBa_2Cu_3O_x$ viser eksperimentelle undersøgelser, at der er en sammenhæng mellem materialets superledende egenskaber og indholdet (x) af ilt. Speciel interesse knytter sig til de iltatomer, som er placeret i den såkaldte CuO basalplan. Alt afhængig af

iltindholdet, ordner iltatomerne i basalplanen sig ved lave temperaturer i ordnede strukturer som vist i Fig. 8. Da iltdiffusionen vinkelret på CuO planen er meget langsom, kan iltordningsprocessen i basalplanen betragtes effektivt som en to-dimensional proces. For høje og lave iltindhold svarer iltordningen til henholdsvis en fordobling og en firedobling af enhedscellen. De to tilhørende termodynamiske faser er orthorhombiske og benævnes Ortho-I og Ortho-II, som er to gange (p=2) og fire gange (p=4) udartede. Disse iltordnede strukturer er vist i Fig. 8.

Simulering af iltordningsdynamikken ved hjælp af en simpel, to-dimensional gittergasmodel viser som illustreret i Fig. 8, at dynamikken i Ortho-I fasen er algebraisk med vækstekspONENten $n \simeq \frac{1}{2}$. Derimod er dynamikken langsommere i Ortho-II fasen og beskrevet ved en vækstlov med en eksponent $m \simeq 0.25$-0.35. Disse resultater gælder uafhængigt af, hvad værdien af x er inden for de to faser. Den lavere eksponent i Ortho-II fasen er, hvad man forventer for en proces, der har bevaret ordensparameter eller er begrænset af langtrækkende diffusion. For ordningsprocesserne i både Ortho-I og Ortho-II faserne gælder, at ordensparameteren er ikke-bevaret, og vi burde derfor forvente $n=\frac{1}{2}$ i begge tilfælde ifølge den klassiske Lifshitz-teori. Grunden til, at ordensparameteren ikke er bevaret i dette system, er, at den mikroskopiske dynamik består af hop af enkelte iltatomer fra en gitterposition til en ledig gitterplads. Ved denne proces blandes de forskellige undergitre, hvoraf iltordningen er bygget op. Det viser sig nu imidlertid, at den fire-gange udartede Ortho-II fase under domænevækstprocessen danner vægge, som er karakteriseret ved lokale ilttætheder, der er enten større eller mindre end middeltætheden (såkaldt 'tunge' eller 'lette' domænevægge). For at et sådant netværk kan udglødes, kræves langtrækkende diffusionsprocesser, som jo leder til en vækstlov (6) med eksponenten $n=\frac{1}{3}$ i overensstemmelse med simuleringerne. I Ortho-I fasen har alle domænevæggene samme tæthed som domænerne selv.

Hvis vi nu vender os til eksperimentelle studier af tidsudviklingen af egenskaber ved $YBa_2Cu_3O_x$, som er termisk bratkølet ind i de iltordnede faser under bevarelse af det totale iltindhold, viser det sig, at ingen endnu direkte har målt iltordningsdynamikken. Derimod findes der et par eksperimenter, som for nyligt har fastlagt, hvorledes superledningsovergangstemperaturen, $T_c(t)$, vokser op mod ligevægtsværdien, T_c, efter en bratkøling ind i Ortho-II fasen. Ved analyse af de eksperimentelle data finder vi, at $\Delta T_c(t) = T_c(t) - T_c$ har en algebraisk opførsel og scaler som $t^{-m'}$ med $m' \simeq 2m$. Dette er vist i Fig. 8 sammen med simuleringsdata for $[\Delta E(t)]^2 \sim r(t)^2 \sim A(t)$, hvor $A(t)$ er middelarealet af de kohærent iltordnede Ortho-II domæner. Heraf kan vi konkludere, at superledningsovergangstemperaturen scaler som *arealet* af den kohærente iltorden i CuO basalplanen. Hermed er der skabt en 'dyb' forbindelse mellem en superledende egenskab og en strukturel parameter for de keramiske superledere. Forbindelsen er 'dyb,' fordi den bygger på et fundamentalt og universelt dynamisk scalingprincip. Resultatet vil derfor være særdeles nyttigt i bestræbelserne på at lave en teori for den mekanisme, som forårsager højtemperatursuperledning i disse materialer.



Figur 8. Dobbeltlogaritmisk afbildning af tidsudviklingen af det inverse kvadrat på overskudsenergien, $[\Delta E(t)]^{-2}$, bestemt ved en modelberegning for iltordningsprocessen i CuO basalplanen af keramiske højtemperatursuperledere af typen $YBa_2Cu_3O_x$ for x=7 (Ortho-I) og x=6.41 (Ortho-II). Til sammenligning er vist ændringen i superledningsovergangstemperaturen, ΔT_c (○), bestemt eksperimentelt fra en magnetisk susceptibilitetsmåling [Jorgensen et al., Physica C **167**, 571 (1990)]. Alle datasæt svarer til en termisk bratkøling af superlederen ned i de iltordnede Ortho-I og Ortho-II faser. De tilsvarende iltordningsstrukturer er vist i skematiske illustrationer, hvori besatte iltpositioner er angivet med ⊕ og Cu atomer er angivet med ●. Ortho-I og Ortho-II strukturerne er henholdsvis p=2 og p=4 gange udartede.

Universalitet i dynamikken af ordningsprocesser

Vi vil nu forsøge at besvare de fundamentale spørgsmål, som blev stillet til komplekse ordningsprocesser og mønsterdannelser i begyndelsen af denne artikel. Vi begynder med at notere, at disse processer faktisk kan beskrives i tid og rum, og de centrale begreber hertil er dynamisk skalainvarians og algebraiske vækstlove. Det ser ud til, at kompleksiteten opstår som en konsekvens af systemernes kooperativitet, som igen er en konsekvens af systemernes mangepartikelnatur. Der er muligt at frembringe en tilsvarende kompleksitet ved hjælp af simple vekselvirkningsmodeller (for eksempel Ising modeller), som er standardredskaber i den statistiske fysik. Endelig bemærker vi, at der er en meget bemærkelsesværdig universalitet i spil. Således er vækstlovenes eksponenter uafhængige af variable som rumlig dimension, ordningssymmetri, degeneration af ordningen, temperatur samt alle detaljer af vekselvirkningspotentialet. Det eneste, der er af betydning for vækstekspONENten, er de bevarelseslove, som dynamikken adlyder.

Der tegner sig således et billede af en universel klassifikation af ordningsprocessers dynamik bestående af to klasser. Begge klasser har algebraiske vækstlove, og vækstekspONENten er $n=\frac{1}{2}$, hvis ordensparameteren ikke er bevaret, og $n=\frac{1}{3}$, hvis ordensparameteren er bevaret eller ordningsprocessen er begrænset af langtrækkende diffusion. Eksponentværdierne er de samme, som er forudsagt af de klassiske, fænomenologiske teorier for simple to-komponent

systemer. Universaliteten er dermed meget mere generel end den, man kender for kritiske fænomener.

Referencer:

1) O. G. Mouritsen, Pattern Formation in Condensed Matter, Int. J. Mod. Phys. B **4**, 1925-1954 (1990).
2) J. D. Gunton, M. San Miguel, and P. S. Sahni, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 8, edited by C. Domb and J. L. Lebowitz, Academic Press, New York, 1983, p.267-466.
3) *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*, edited by S. Komura and H. Furukawa, Plenum Publ. Co, New York, 1988.
4) O. G. Mouritsen, Kinetics of Ordering and Growth in 2-D Systems. In: *Kinetics of Ordering and Growth at Surfaces* (M. G. Lagally, ed.) Plenum Publ. Co., New York (1990), pp. 1-30.



Ole G. Mouritsen dr.scient. professor i fysisk kemi ved Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby. Arbejder med statistisk fysik og computersimulering anvendt på områderne biologiske membraner, faseovergange i faste stoffer og på overflader, ordningsprocesser og systemer fjernt fra ligevægt.