

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

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

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

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

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

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

## 1. Введение

Спонтанное образование сильно коррелированных упорядоченных структур представляет собой удивительное явление физики конденсированного состояния (см., например, [1–3]). Обычно различают поверхностные и объемные структуры. Кинетика поверхностного упорядочения описывает движение поверхности кристалла, которое моделируется уравнением Кана–Хилларда с сохраняющимся параметром порядка [4,5]. При этом разупорядочение начинается в тонком поверхностном слое кристалла порядка нескольких монослоев [6]. Такая точка зрения находит экспериментальное подтверждение (для сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [7]) и приводит к необходимости исследовать процессы упорядочения в ограниченных системах (тонких пленках [8]) с соответствующими краевыми условиями.

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

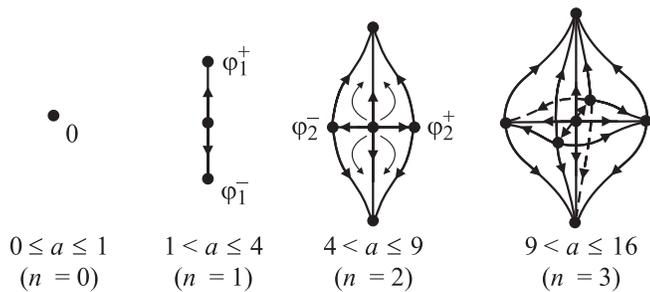
Известно, что однородные бинарные смеси при внезапном охлаждении от температуры  $T$  до критической температуры  $T_c$  формируют неоднородные области макроскопических размеров [12]. В состоянии равновесия система состоит из смеси трех типов строго однородных областей: области неупорядоченной фазы и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

При этом возникают следующие вопросы.

(i) К какому состоянию эволюционирует первоначально неупорядоченная система?

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

## 2. Постановка задачи

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

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

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

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

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

Динамику системы будем описывать уравнением Ландау–Халатникова

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 3. Формальное решение краевой задачи Чэфи–Инфанте

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

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

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

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

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

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

Далее, если  $\alpha > 1$ , то нулевое решение неустойчиво, равно как и прочие стационарные состояния, за исключением двух состояний  $\phi_1^+$  и  $\phi_1^-$ . Эти решения асимптотически устойчивы почти для всех начальных возмущений  $\eta(x, 0)$ , т.е. существует окрестность нуля функции  $\eta \equiv 0$ , положительно инвариантная для всех достаточно малых  $|\alpha - 1|$  и разбиваемая на два открытых множества — области притяжения  $\phi_1^+$  и  $\phi_1^-$  устойчивым многообразием нулевого решения при малых  $\alpha - 1 > 0$ .

Если  $\alpha > 1$ , нулевое решение становится неустойчивым, однако далее (после того как нулевое решение теряет устойчивость при изменении  $\alpha$ ) появляются два устойчивых решения  $\phi_1^+$  и  $\phi_1^-$ , удовлетворяющие неравенству

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

Далее из рис. 1 следует, что при достаточно малых  $\alpha - 1 > 0$  окрестность нуля разбивается на два открытых множества (области притяжения  $\phi_1^+$  и  $\phi_1^-$ ). Тогда, если  $\eta(0, x) > 0$ , при  $t \rightarrow \infty$  устанавливается стационарное состояние  $\phi_1^+$ . Если  $\eta(0, x) < 0$ , при  $t \rightarrow \infty$  устанавливается стационарное состояние  $\phi_1^-$ .

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

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

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

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

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

или в других обозначениях

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

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

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

Замечание 1. Если  $a > 1$ , то  $\phi_1^+$  асимптотически устойчивы по линейному приближению, а  $\phi_k^+(2 \leq k \leq n)$  асимптотически неустойчивы. Для ограниченного образца одно- и двухдоменные структуры асимптотически

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

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

#### 4. Учет нелинейной стадии упорядочения

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

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

где  $n = 1, 2, \dots$

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

В результате необходимо исследовать краевую задачу

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

с граничными условиями

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

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

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

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

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

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

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

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

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

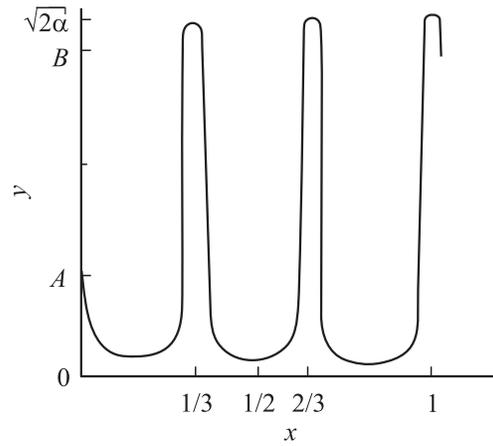


Рис. 2. Пиковые решения при  $n = 3$ .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 5. Сравнение с экспериментом

В [7] методами электронной дифракции наблюдались ранние стадии зародышеобразования упорядоченных микрокластеров на верхней части полностью неупорядоченной подложки для сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . При этом кристалл, находящийся при температуре упорядочения  $T_1$ , резко охлаждался до температуры  $T_q$ . Согласно представленной выше модельной задаче область температур  $15 < T_1 - T_q < 85 \text{ K}$  (с точностью до нормировки) оказалась бифуркационной в том смысле, что, изменяя температуру (на временах порядка  $10^2 \sim 10^5 \text{ s}$ ), авторы [7] наблюдали начальную стадию объемного упорядочения для сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .

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

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

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

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

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

## 6. Сравнение с численным экспериментом

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

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

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

## Приложение

Установим взаимосвязь между системой уравнений [9]

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

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

где  $t \rightarrow t_b t$ ,  $x \rightarrow Lx$  и  $\epsilon = h/L$ . Здесь  $S$  — энтропия, причем область определения решений ограничена множеством  $0 < u + v \ll 1$  и  $0 < u - v < 1$  [25]. Концентрация и параметр порядка обозначены через  $u$  и  $v$  соответственно (для удобства сравнения с изложением [9]);  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  определяют энергетические вклады для дискретно заданной (на решетке с шагом  $h$ ) свободной энергии от взаимодействия атомов с ближайшими соседями и от энергии взаимодействия со вторыми соседями.

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

Рассмотрим свободную энергию с точностью до градиентных членов в виде

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

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

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

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

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

Положения точек перегиба

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

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

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

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

где

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

Уравнение (19) при выполнении соотношения

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

и

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

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

Для квазиконтинуальной модели можно положить

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Список литературы

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