

## ОДНОМЕРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД И ЭПИТАКСИЯ

Я.Б.Зельдович

Рассмотрена кинетика одномерного фазового перехода и средняя толщина слоя неустойчивой фазы у границы способствующей ее образованию в зависимости от близости к условиям равновесия.

Как будет показано ниже в данной статье, при задании определенных граничных условий вблизи границы, на которой жестко задано условие существования одной неустойчивой фазы, в одномерном случае образуется слой (точнее, нить) этой фазы, средняя толщина (длина) которого при приближении к точке перехода растет как  $(\alpha_f - \alpha)^{-1}$ , где  $\alpha$  – параметр упорядочивания,  $\alpha_f$  – значение параметра, соответствующее равновесному переходу.

Рассмотрим модель, в которой молекулы расположены вдоль прямой на равных расстояниях  $\delta$ , номер места  $n$ , координата  $x = n\delta$ . Каждая молекула может находиться в одном из двух состояний,  $A$  или  $B$ .

Вероятность превращения  $A \rightarrow B$  для молекулы  $A$ , находящейся, на конце цепочки, т.е. имеющей, например слева соседа  $A$ , а справа –  $B$ , обозначим  $w\alpha$ . Вероятность обратного превращения  $B \rightarrow A$  для гра-

ничного  $B^*$  в цепочке  $AAAB^*BB$  обозначим  $w(1-\alpha)$ . Для вероятности  $p(x, t)$  того, что граница между  $B$  и  $A$  находится в точке  $x$ , получим

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -u \frac{\partial p}{\partial x} + D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}, \quad u = w(1-2\alpha); \quad D = w\delta^2. \quad (1)$$

Рассмотрим задачу о переходе на бесконечной прямой с начальным условием  $A^*$  в начале координат, т.е. только  $A$  при  $x \leq 0$  и только  $B$  при  $x > 0$ . В терминах  $p$  это означает:  $p(x, 0) = \delta(x)$ .

Уравнение для  $p$  решается тривиально:

$$p = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} \exp[-(x-ut)^2/4Dt]. \quad (2)$$

Это означает, что среднее положение границы  $\bar{x}$  движется со скоростью  $u$  и одновременно возникают флуктуации положения границы на величину порядка  $\sim \sqrt{Dt}$ . Направление движения зависит от знака  $(1-2\alpha)$ , так что  $\alpha = \alpha_c = 1/2$  является критическим значением.

Почему кинетическое рассмотрение привело к полному переходу  $B \rightarrow A$  при  $\alpha < 1/2$  и соответственно  $A \rightarrow B$  при  $\alpha > 1/2$ , т.е. к резкому фазовому переходу, противоречащему известной теореме о свойствах одномерных систем? Ответ состоит в том, что не учтена возможность возникновения изолированной молекулы в одном состоянии, окруженной с обеих сторон другими, например ...  $AABA$ ... из ...  $AAAA$ ... Такая флуктуация в бесконечно длинной цепи ...  $AAA$ ... далее с определенной вероятностью дает конечного размера „остров”  $B$  внутри фазы  $A$ . И так, именно спонтанное рождение зародыша  $B$  внутри сплошного  $A$  и обратный процесс приводят к тому, что термодинамически равновесное состояние при любом  $\alpha$  характеризуется определенной, отличной от 0 и от единицы, долей  $A$  и долей  $B$ . Эта доля плавно меняется при переходе  $\alpha$  через критическое значение  $\alpha_c$ .

Однако рождение  $B$  внутри  $A$ , описанное выше, является „трудным” процессом. В нормальной ситуации можно говорить о точечной энергии контакта  $\Delta = 2E(AB) - E(AA) - E(BB)/2$ , как об одномерном аналоге поверхностного натяжения трехмерной задачи.

Образование изолированного  $B$  внутри сплошной цепочки  $A$  требует дополнительной затраты энергии  $2\Delta$  по сравнению с превращением  $A$  в  $B$  на краю цепочки. Поэтому флуктуации, начинающиеся с образования изолированных зародышей новой фазы, являются процессом гораздо более редким по сравнению с превращениями  $A \rightleftharpoons B$  на готовой границе двух фаз. Возникает параметр малости

$$\nu = \exp(-\Delta/kT).$$

Переход эффективно размыт, но интервал размытия мал.

В равновесии ( $\alpha=0,5$ ) области, на которые распадается бесконечная последовательность, содержат в среднем по  $\nu^{-1}$  молекул каждой фазы.

Если задачу о бесконечной последовательности молекул  $A, B$  заменить на задачу о конечном числе молекул  $N$ , то переход перестанет быть резким даже при  $\nu \rightarrow 0$ . Еще 50 лет тому назад Сорокин и автор<sup>1</sup> отмечали, что резкий фазовый переход, независимо даже от размерности пространства, существует лишь при  $N \rightarrow \infty$ . В одномерной задаче при конечном  $N$  существенно отличаются две ситуации:

1)  $N > \nu^{-1}$ , подобная бесконечной последовательности, и 2)  $N < \nu^{-1}$ . Во второй ситуации при любом  $\alpha$  наиболее вероятно, что вся совокупность молекул состоит из одной фазы.

Реалистическая, наблюдаемая ситуация возникает при рассмотрении эпитакии, т.е. явления на отрезке линии, ограниченном другим веществом. Представим себе, что  $\alpha > 0,5$ , т.е. равновесной является последовательность  $BBB \dots$ , однако в начале координат находится стенка, детерминированно удерживающая молекулу в состоянии  $A$ .

Найдем возникающее стационарное решение  $P(x)$  при  $\alpha > 0,5$  в приближении первой части работы, т.е. без зародышей,  $\nu = 0$ .

$$P(x, t \rightarrow \infty) = \frac{u}{D} \exp(-ux/D) = \text{const} \exp[-x(\alpha - 0,5)/2\delta].$$

Итак, несмотря на то, что рассматривается только взаимодействие между соседями, среднее расстояние, на которое оказывает влияние стенка, велико. Величина  $\bar{x}$  растет обратно пропорционально удалению параметра  $\alpha$  от критического значения  $\alpha_t = 0,5$ .

Слой  $A$ , возникающий под влиянием стенки, велик, но велики и его флуктуации  $(x - \bar{x})^2 \sim (\bar{x})^2$ .

Решение имеет смысл лишь до тех пор, пока  $\bar{x} < \delta\nu^{-1}$ , т.е. пока можно пренебрегать возникновением изолированных флуктуаций. Вопрос о том, на какую глубину простирается влияние поверхности при фазовом переходе, рассматривался ранее. Каганов<sup>2</sup> рассматривал задачу, в которой минимизируется свободная энергия  $u(\phi)$  и вводится слагаемое, пропорциональное квадрату градиента  $S(\nabla\phi)^2$  применительно к магнитным задачам. Фазовому переходу первого рода соответствует простейшая модель

$$u = \frac{A}{4} (\phi^2 - \phi_0^2)^2 - \gamma\phi.$$

Есть два состояния  $\phi = \pm\phi_0$ , из которых при  $\gamma > 0$  стабильно  $\phi = +\phi_0$  и метастабильно  $\phi = -\phi_0$ .

Вариация свободной энергии дает для стационарного состояния уравнение

$$S \frac{d^2\phi}{dx^2} = -A\phi(\phi^2 - \phi_0^2) + \gamma.$$

При  $\gamma = 0$  это уравнение имеет общеизвестное решение, описывающее границу двух сосуществующих фаз в равновесии

$$\phi = \phi_0 \operatorname{th}(x \sqrt{A/S}).$$

Зададимся  $\phi = -\phi_0$  при  $x = 0$ ,  $\gamma > 0$ , т.е. стабильно  $\phi = \phi_0$ , так что на границе задано нестабильное (метастабильное) состояние. Решая уравнение с этими граничными условиями найдем, что толщина метастабильного слоя определяется интегралом вида  $(\phi + \phi_0 = -\psi)$

$$x = \int_0^{\phi_0} \frac{\sqrt{S} d\psi}{\sqrt{2\gamma\phi_0 + A\phi_0^2\psi^2}} \cong x_0 \ln b,$$

где  $x_0 = \sqrt{S/A}$ ,  $b = \sqrt{A\phi_0^3/\gamma}$ .

Итак, при приближении к равновесию, т.е. при малом  $\gamma$ , толщина слоя неравновесной фазы растет лишь логарифмически при  $\gamma \rightarrow 0$ , более медленно, чем в случае, рассмотренном выше. Чернов<sup>3</sup> оценивал возможную толщину неравновесного слоя из энергетических соображений. Затрата (свободной) энергии на создание слоя пропорциональна толщине слоя  $\bar{x}$  и удалению от равновесия  $\gamma$  или  $(\alpha - \alpha_t)$ . Взаимодействие твердой поверхности с веществом приводит к образованию метастабильной фазы с выделением определенной порции энергии  $E$ , не зависящей от удаления от равновесия. Приравнявая их, получим

$$\gamma x = E.$$

Итак, это простое рассуждение приводит к результату, совпадающему с нашим,  $x \sim \gamma^{-1} \sim (\alpha - \alpha_t)^{-1}$ .

Заметим, однако, что энергетические соображения не всегда правильны. Увеличивая энергию  $E$ , мы сперва увеличиваем вероятность того, что поверхность покрыта слоем  $A$ , но при  $E > kT$  (в расчете на молекулу) наступает насыщение, и дальнейший рост не увеличивает среднюю толщину слоя.

Более правильным было бы утверждение, что ориентация молекул в поверхностном слое дает „информацию” не более одного бита на молекулу, т.е. происходит уменьшение энтропии. Дальнейшая ориентация следующих слоев обусловлена не энергией, а энтропией первого слоя. Вопрос о двумерной к трехмерной задаче гораздо сложнее<sup>4,5</sup> и выходит за рамки данной статьи.

Благодарю А.Ф.Андреева, М.И.Каганова, Л.П.Питаевского и А.А.Чернова за советы и обсуждение.

#### Литература

1. Зельдович Я.Б., Сорокин В.С. ЖЭТФ, 1934, 4, 130.
2. Каганов М.И. ЖЭТФ, 1979, 76, 2143; ЖЭТФ, 1980, 79, 1544.
3. Чернов А.А. Современная кристаллография, М.: Наука, 1980, т. III, гл. 1, стр. 7.
4. Зельдович Я.Б. ЖЭТФ, 1942, 12, 525.
5. Андреев А.Ф. ЖЭТФ, 1963, 45, 2064.