

PACS numbers: 61.48.De, 61.72.Cc, 64.60.Cn, 64.70.Nd, 68.65.-k, 81.05.Uw, 81.30.Hd

Статистична термодинаміка і кінетика атомового порядку в легованім графені. I. Розчин заміщення

Т. М. Радченко, В. А. Татаренко

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульвар Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Запропоновано моделі статистичної термодинаміки та кінетики порядку розподілу атомів заміщення (зі стехіометричними вмістами $1/8$, $1/4$ і $1/2$) у двовимірній ґратниці графенового типу. Виявлено нестабільність порядку структур зі стехіометріями $1/6$ і $1/3$ (принаймні, за короткосяжних взаємодій атомів). При легуванні графену атомами заміщення з близькосяжними взаємодіями можливі структури, які характеризуються лише одним параметром далекого порядку, а при легуванні його атомами з далекосяжними взаємодіями можливі й структури, що описуються двома або трьома параметрами далекого порядку. За стехіометрії $1/4$ термодинамічно найвигіднішою є структура з єдиним параметром далекого порядку, аніж з двома чи трьома. Встановлено, що (через превалювання міжпідґратницевих енергій «змішання» за їхньої «конкуренції» з внутрішньопідґратницевими енергіями «змішання») кінетичні криві параметрів далекого порядку для структур, які характеризуються двома чи то трьома параметрами, можуть бути немонотонними. Показано, що «найефективніше» впорядкування (тобто аж до найбільших значень параметра далекого порядку) атомів вуглецю і домішки заміщення у графеновій ґратниці притаманне структурі, яка належить до надструктурного типу з еквіатомовою стехіометрією, а найменшим ефект впорядкування є для структури з найбільшою різницею відповідних стехіометричних атомових часток вуглецю і домішки. Результати розгляду фізичної кінетики підтверджують статистично-термодинамічний результат: по-перше, асимптотичне й рівноважне значення параметрів далекого порядку цих моделей відповідно співпадають, а по-друге, за підвищених температур рівноважне (й поточне) значення параметра далекого порядку в нестехіометричній двокомпонентній структурі на основі графену (з відхилом від стехіометрії у бік збільшення концентрації легувального первня) може бути вищим, ніж у стехіометричній фазі.

The statistical-thermodynamics and kinetics models of substitutional atomic order in the two-dimensional graphene-based crystal lattices with stoi-

chiometries of $1/8$, $1/4$, and $1/2$ types are proposed. Impossibility of the stable ordering in the structures with stoichiometries of $1/6$ and $1/3$ is ascertained (at least, in case of a short-range interaction of atoms). If graphene is doped with the short-range-interacting substitutional atoms, the (super)structures described only by one long-range order (LRO) parameter are possible, and if it is doped with the long-range-interacting atoms, other (super)structures with two or three LRO parameters may appear as well. If stoichiometry is $1/4$, the structure with one LRO parameter is more thermodynamically 'favourable' than that with one or two parameters. The dominance of intersublattice 'mixing' energies at their 'competition' with intrasublattice ones results in the non-monotony of kinetic curves of the LRO parameters for graphene-based structures described by two or three LRO parameters. As shown, the atomic ordering of carbon and substitutional dopant in graphene-based lattice is the most 'effective' in a structure where atomic fractions of both components are equal, and minimal 'ordering effect' corresponds to the structure where difference of atomic fractions of carbon and dopant is maximal. Kinetics results confirm statistical-thermodynamic ones: firstly, asymptotic and equilibrium values of the LRO parameters within the framework of these models, respectively, coincide; secondly, equilibrium (and instantaneous) value of the LRO parameter in nonstoichiometric binary graphene-based structure (where atomic fraction of the dopant deviates from the stoichiometry to the higher-concentration range) can be higher than it is in the stoichiometric phase.

Предложены модели статистической термодинамики и кинетики порядка распределения атомов замещения (со стехиометрическими содержаниями $1/8$, $1/4$ и $1/2$) в двумерной решетке графенового типа. Выявлена нестабильность порядка структур со стехиометриями $1/6$ и $1/3$ (по крайней мере, при короткодействующих взаимодействиях атомов). При легировании графена атомами замещения с короткодействующими взаимодействиями возможны структуры, которые характеризуются лишь одним параметром дальнего порядка, а при легировании его атомами с дальнодействующими взаимодействиями возможны и структуры, которые описываются двумя или тремя параметрами дальнего порядка. При стехиометрии $1/4$ термодинамически выгоднейшей является структура с единственным параметром дальнего порядка, а не с двумя или тремя. Установлено, что (из-за превалирования межподрешеточных энергий «смешения» в их «конкуренции» с внутриподрешеточными энергиями «смешения») кинетические кривые параметров дальнего порядка для структур, которые характеризуются двумя или тремя параметрами, могут быть немонотонными. Показано, что «эффективнейшее» упорядочение (т.е. вплоть до наибольших значений параметра дальнего порядка) атомов углерода и примеси замещения в графеновой решетке присуще структуре, которая принадлежит к сверхструктурному типу с эквиатомной стехиометрией, а наименьшим эффект упорядочения является для структуры с наибольшей разницей соответствующих стехиометрических атомных долей углерода и примеси. Результаты рассмотрения физической кинетики подтверждают статистико-термодинамический результат: во-первых, асимптотическое и равновесное значения параметров дальнего порядка этих моделей

соответственно совпадают, а во-вторых, при повышенных температурах равновесное (и текущее) значение параметра дальнего порядка в нестехиометрической двухкомпонентной структуре на основе графена (с отклонением от стехиометрии в сторону увеличения концентрации легирующего элемента) может быть выше, чем в стехиометрической фазе.

Ключові слова: графенова ґратниця заміщення, легований графен, параметер далекого порядку, кінетика атомового упорядкування.

(Отримано 12 січня 2008 р.; остаточний варіант — 8 квітня 2008 р.)

ЗМІСТ

1. Вступ
 2. Статистично-термодинамічний модель
 - 2.1. Довільні концентрації домішки заміщення B у графені
 - 2.2. Стехіометричний склад C_3B
 - 2.3. Стехіометричний склад C_7B
 - 2.4. Стехіометричний склад CB
 - 2.5. Структури зі стехіометріями C_2B та C_5B
 3. Модель кінетики далекого порядку
 - 3.1. Стехіометрія C_3B
 - 3.1.1. Один параметер далекого порядку
 - 3.1.2. Два параметри далекого порядку
 - 3.1.3. Три параметри далекого порядку
 - 3.2. Стехіометрія C_7B
 - 3.3. Стехіометрія CB
 4. Результати обчислень та обговорення
 5. Висновки
- Подяки
Додаток А
Цитована література

1. ВСТУП

Кристалічна ґратниця графену, який було відкрито (одержано в чистій формі) у 2004 р. [1, 2], є гексагональною двовимірною структурою — шаром з атомів вуглецю, розташованих у вершинах правильних шестикутників (так званий «двовимірний вуглець»; рис. 1, *a*). Сукупність макроскопічної кількості таких паралельних один до одного (зі зсувом) шарів складатиме (тривимірний) графіт (рис. 1, *b*), а якщо уявити скінченний (у просторі) графен згорнутим у циліндр, то «утворюється» одностінна нанорурка (рис. 1, *в*). Графен характеризується високими механічною цупкістю ($\cong 1$ ТПа [3]), теплопровідністю ($3 \cdot 10^3$ Вт \cdot м $^{-1}$ \cdot К $^{-1}$ [3] або від $(4,84 \pm 0,44) \cdot 10^3$

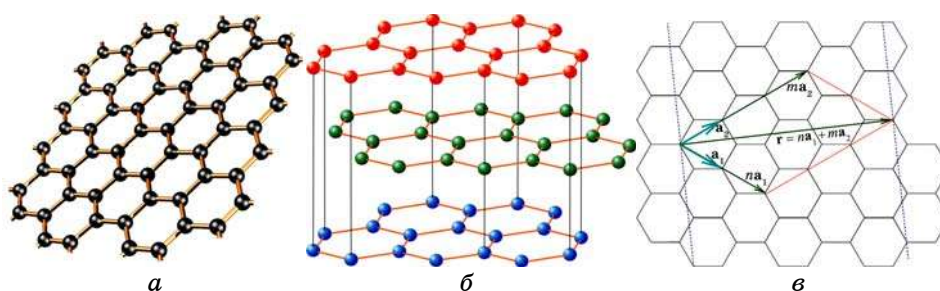


Рис. 1. Кристалічні структури графену (а) й графіту (б) та схема «створення» одношківної нанорурки (в) з графену (для цього графенову пласку сітку треба розрізати за напрямками пунктирних ліній і скрутити вздовж напрямку вектора \mathbf{r}) [4].

до $(5,30 \pm 0,48) \cdot 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [4]), а також електричною провідністю, що робить його перспективним матеріалом для використання в самих різних галузях — від наноелектроніки (в майбутньому, із заміною Si в інтегральних мікросхемах, саме графен буде становити її основу [5, 6]) аж до покриття фюзеляжів авіалайнерів.

Легування графену, наприклад, атомами заміщення B [7, 8] чи N [9], може сприяти поліпшенню (зادля ширших застосувань) його певних фізичних властивостей. Зокрема, воно змінює зонну структуру, котра суттєво залежить від порядку, в якому розташовані атоми заміщення, а тому й електричну провідність. Це є актуальним, адже встановлено, що графен — не лише найтвердіший матеріал, а й найкращий провідник [10].

Відкриття ж надпровідності в CaC_6 [11–13] свідчить про те, що для відповідних прошарків графітових сполук можна одержати критичні температури надпровідності до 15 К. Наявність графенових монопрошарків [14, 15] та можливість осадження на них домішкових атомів суттєво розширили число прошарків графітових сполук. Дійсно, обмеження для осадження атомів на графен є «м'якшими», аніж на графітові прошарки. [16]. Це означає, що в легуванні графені критична температура надпровідності може виявитися навіть вищою [16]. Зокрема, як свідчать експериментальні дані кутової фотоемісії [17], висока критична температура надпровідності у високолегованім кальційом графені спричиняється суттєвим збільшенням електрон-фононного взаємочину. (В роботі [17] досліджувалася стехіометрія 1/7 (CaC_6)). Натомість експериментальні [18–21] й теоретичні [22–25] результати засвідчують, що низьке легування графену атомами К не призводить до високої критичної температури надпровідності.

Отже, розглянемо графенову ґратницю, легувану атомами заміщення (а саме, модель бінарного двовимірного твердого розчину за-

міщення на основі графенової ґратниці), й задамося питанням: яким чином розподіляються атоми домішки заміщення (B) та вуглецю по вузлах такої ґратниці за певних складу й температури — впорядковано чи неупорядковано? Дослідимо статистичну термодинаміку й кінетику (пере)розподілу атомів B і C у такій ґратниці. (Пере)розподіл атомів втілення у графеновій ґратниці в даній статті не розглядатимемо; це буде предметом дослідження в іншій роботі.

2. СТАТИСТИЧНО-ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ МОДЕЛЬ

2.1. Довільні концентрації домішки заміщення B у графені

Графенова ґратниця являє собою двовимірну «стілникову» структуру, що складається з правильних шестикутників (рис. 2, *a*). Її обернений простір — теж двовимірний (рис. 2, *б*). Відстань між найближчими вузлами (чи то атомами C) в таких шестикутниках складає $a_0 \approx 0,142$ нм [4]. Графенову ґратницю зручно розглядати, як дві взаємно проникні еквівалентні гексагональні підґратниці, що зміщені одна відносно одної на вектор $\mathbf{h} = \mathbf{a}_1/3 + 2\mathbf{a}_2/3$, де \mathbf{a}_1 і \mathbf{a}_2 — основні вектори трансляції вздовж напрямків $[1\ 0]$ і $[0\ 1]$ косокутньої пласкої системи координат (рис. 2, *a*).

Параметер трансляції ґратниці $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_0$ (див. рис. 2, *a*)

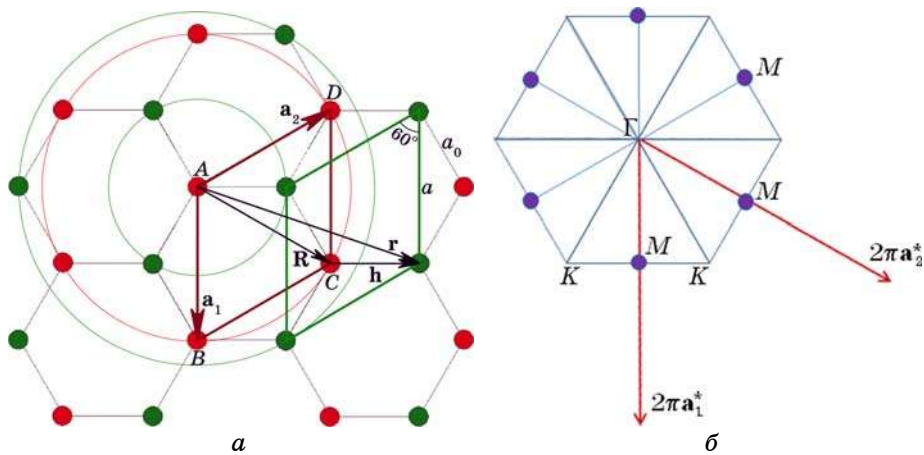


Рис. 2. (*a*) Графенова ґратниця: $ABCD$ — примітивна елементарна комірка, \mathbf{a}_1 і \mathbf{a}_2 — основні вектори трансляції ґратниці, a — її параметер, a_0 — відстань між найближчими вузлами; позначеним колам відповідають перші три координаційні «сфери» (окружності) відносно початку (у вузлі A) косокутньої системи координат. (*б*) Перша Бріллюєнова зона оберненого простору графенової ґратниці; Γ , M і K — її точки високої симетрії, а \mathbf{a}_1^* і \mathbf{a}_2^* — основні вектори трансляції оберненої ґратниці.

становить $\cong 0,246$ нм. У примітивній елементарній комірці $ABCD$ графенової ґратниці знаходяться два вузли (рис. 2, *a*). Положення кожного вузла \mathbf{r} ґратниці характеризується сумою двох векторів: $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}_p$ (рис. 2, *a*); вектор \mathbf{R} визначає початковий («нульовий») вузол примітивної елементарної комірки, в якій знаходиться розглядуваний вузол, а вектор \mathbf{h}_p — положення даного вузла p -ої підґратниці ($p = 1, 2$) відносно «нульового» вузла комірки. Оскільки початок системи координат співпадає з одним із вузлів, то легко бачити з рис. 2, *a*, що для першої підґратниці $\mathbf{h}_1 = \mathbf{0}$, а для другої $\mathbf{h}_2 = \mathbf{h}$. Радіус-вектор \mathbf{R} пов'язаний з основними векторами трансляції: $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$, де n_1, n_2 — цілі числа.

Взаємодії атомів у ґратницевім розчині $C-B$ врахуємо за допомогою їх енергій «змішання» [26]:

$$w_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \equiv W_{pq}^{CC}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + W_{pq}^{BB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - 2W_{pq}^{CB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'); \quad (1)$$

індекси p, q нумерують підґратниці вузлів, де можуть розташовуватися відповідні атоми; $W_{pq}^{CC}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, $W_{pq}^{BB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, $W_{pq}^{CB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — енергії ефективної взаємодії атомів у парах $C-C$, $B-B$, $C-B$ відповідно, що знаходяться у вузлах підґратниць $p, q = 1, 2$ в елементарних комірках з «центрами» у вузлах \mathbf{R} і \mathbf{R}' , тобто на відстані $|\mathbf{R} + \mathbf{h}_p - \mathbf{R}' - \mathbf{h}_q|$ один від іншого (рис. 2, *a*).

Для статистично-термодинамічного врахування взаємодії атомів у всіх координаційних «сферах» скористаємося її описом у термінах матриць Фур'є-компонент енергій «змішання» [26, 27]:

$$\|\tilde{w}_{pq}(\mathbf{k})\| \equiv \begin{pmatrix} \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) & \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}) \\ \tilde{w}_{12}^*(\mathbf{k}) & \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (2)$$

де за означенням

$$\tilde{w}_{pq}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{R}} w_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')), \quad (3)$$

\mathbf{k} — хвильовий вектор у двовимірному оберненому просторі (рис. 2, *b*), котрий «генерує» відповідну двовимірну (над)структуру в разі далекого упорядкування. У запису ермітової матриці (2) взято до уваги співвідношення симетрії: $\tilde{w}_{21}(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{12}^*(\mathbf{k})$ ($\tilde{w}_{12}^*(\mathbf{k})$ — комплексно-спряжений до $\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})$), а також $\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{22}(\mathbf{k})$ [26, 27].

Матриці $\|\tilde{w}_{pq}(\mathbf{k})\|$ відповідають наступні пари власних значень $\lambda_\sigma(\mathbf{k})$ і власних векторів («поляризації») $\mathbf{v}_\sigma(\mathbf{k})$ ($\sigma = 1, 2$):

$$\lambda_1(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) + |\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})|, \quad \lambda_2(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) - |\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})|, \quad (4a)$$

$$\mathbf{v}_1(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \tilde{w}_{12}^*(\mathbf{k})/|\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})| \end{pmatrix}, \quad \mathbf{v}_2(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -\tilde{w}_{12}^*(\mathbf{k})/|\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})| \end{pmatrix}. \quad (4b)$$

Для будь-якого вектора оберненого простору маємо:

$$\mathbf{k} = (k_x; k_y) = 2\pi(k_1\mathbf{a}_1^* + k_2\mathbf{a}_2^*) = \{k_1, k_2\}, \quad (5)$$

де \mathbf{a}_1^* і \mathbf{a}_2^* — основні вектори трансляції оберненої ґратниці (вздовж напрямків $[1\ 0]$ і $[0\ 1]$ відповідно), а k_1 і k_2 — деякі числа. Вектори \mathbf{a}_1^* і \mathbf{a}_2^* пов'язані з параметром трансляції ґратниці: $|\mathbf{a}_1^*| = |\mathbf{a}_2^*| = 1/a$.

В наближенні центрально-симетричних міжатомових взаємодій маємо такі вирази для елементів матриці (2) за формулою (3):

$$\begin{aligned} \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) \cong & w_2 \left[\exp(i2\pi k_1) + \exp(i2\pi k_2) + \exp(-i2\pi k_1) + \right. \\ & \left. + \exp(-i2\pi k_2) + \exp(i2\pi(k_1 + k_2)) + \exp(-i2\pi(k_1 + k_2)) \right] + \dots, \quad (6a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}) \cong & w_1 \left[1 + \exp(i2\pi k_2) + \exp(i2\pi(k_1 + k_2)) \right] + \\ & + w_3 \left[\exp(i2\pi k_1) + \exp(-i2\pi k_1) + \exp(i2\pi(k_1 + 2k_2)) \right] + \dots, \quad (6b) \end{aligned}$$

де w_1, w_2, w_3 — енергії «змішання» на відстанях, що дорівнюють радіусам 1-ї, 2-ї, 3-ї координаційних «сфер» відповідно. На рисунку 2, а видно, що в 1-й координаційній «сфері» стосовно до виділеного «центрального» вузла з деякої підґратниці містяться 3 вузли іншої підґратниці, у 2-й сфері — 6 вузлів тієї ж, а в 3-й сфері — 3 вузли іншої підґратниці.

У наближенні самоузгодженого поля конфігураційно-залежна частина функціоналу вільної (Гельмгольцової) енергії [26] графену, легovanого атомами B , є

$$\begin{aligned} \Delta F \cong & \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^2 \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} w_{pq} (\mathbf{R} - \mathbf{R}') P_p(\mathbf{R}) P_q(\mathbf{R}') + \\ & + k_B T \sum_{q=1}^2 \sum_{\mathbf{R}'} \left[P_q(\mathbf{R}') \ln P_q(\mathbf{R}') + (1 - P_q(\mathbf{R}')) \ln(1 - P_q(\mathbf{R}')) \right], \quad (7) \end{aligned}$$

де T — абсолютна температура ґратничевого «газу», k_B — Больцманова стала, а $P_p(\mathbf{R})$ — одночастинкова функція, що дорівнює ймовірності знаходження атома B у вузлі p -ої підґратниці в примітивній елементарній комірці з «нульовим» вузлом \mathbf{R} . В останнім виразі враховано, що сума таких ймовірностей для атомів заміщення B й C тотожно дорівнює одиниці (наявність вакансій нехтуємо), а підсумовування провадиться по всіх «нульових» вузлах примітивних елементарних комірок $(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ і по обох підґратницях, цебто по всіх вузлах двовимірної Ізінгової ґратниці.

Із застосуванням методи статичних концентраційних хвиль [26] можна одержати вирази для ймовірнісних функцій $\{P_p(\mathbf{R})\}$,

що характеризують (не)стехіометричні упорядковані фази розчину $C_{1-c}B_c$ різних надструктурних типів із різними стехіометричними складами (c — атомовою доля легувального первня в графеновій ґратниці). А підстановка тих виразів у формулу (7) дає конкретні вирази для конфігураційної вільної енергії розчину.

2.2. Стехіометричний склад C_3B

Наразі розглянемо стабільно-впорядковану (над)структуру типу C_3B . Її примітивна елементарна комірка містить 8 атомів, причому (принаймні, теоретично) можливими є три (енергетично) нееквівалентних розподіли атомів B й C по вузлах (рис. 3, $a-v$):

$$\left\{ \begin{array}{l} B: (00), \left(\frac{4}{3}, \frac{2}{3}\right); \\ C: (10), (01), (11); \\ C: \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right), \left(\frac{1}{3}, \frac{5}{3}\right), \left(\frac{4}{3}, \frac{5}{3}\right); \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} B: (00), \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right); \\ C: (10), (01), (11); \\ C: \left(\frac{4}{3}, \frac{2}{3}\right), \left(\frac{1}{3}, \frac{5}{3}\right), \left(\frac{4}{3}, \frac{5}{3}\right); \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} B: (00), (11); \\ C: (10), (01); \\ C: \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right), \left(\frac{4}{3}, \frac{2}{3}\right), \left(\frac{1}{3}, \frac{5}{3}\right), \left(\frac{4}{3}, \frac{5}{3}\right). \end{array} \right.$$

Другому випадку еквівалентні також розподіли, коли атом B розташований не у вузлі $(1/3, 2/3)$, а у вузлі $(1/3, 5/3)$ або $(4/3, 5/3)$. Радіуси перших трьох координаційних сфер дорівнюють відповідно

$$r_1 = a_0, \quad r_2 = \sqrt{3}a_0, \quad r_3 = 2a_0.$$

(Над)структура типу C_3B «генерується» променями $\{\mathbf{k}_{jM}\}$ M -зірки надструктурного хвильового вектора \mathbf{k}^M (M — високосиметрійна точка, що належить межі першої Бріллюєнової зони оберненого простору графенової ґратниці; див. рис. 2, б) [26, 27]:

$$\mathbf{k}_{1M} = \pi \mathbf{a}_1^* = \left\{ \frac{1}{2}, 0 \right\}, \quad \mathbf{k}_{2M} = \pi \mathbf{a}_2^* = \left\{ 0, \frac{1}{2} \right\}, \quad \mathbf{k}_{3M} = \pi(-\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^*) = \left\{ -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\}. \quad (8)$$

Застосовуючи вирази (6а) і (6б), елементи матриці (2) для цих хвильових векторів, а також для нульового хвильового вектора $\mathbf{k}^\Gamma = \mathbf{0}$ запишемо у наступнім вигляді:

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) = 6w_2 + \dots, \quad \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}) = 3w_1 + 3w_3 + \dots; \quad (9a)$$

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{1M}) = -2w_2 + \dots, \quad \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{1M}) = w_1 - 3w_3 + \dots; \quad (9б)$$

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{2M}) = -2w_2 + \dots, \quad \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{2M}) = -w_1 + 3w_3 - \dots; \quad (9в)$$

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{3M}) = -2w_2 + \dots, \quad \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{3M}) = w_1 - 3w_3 + \dots. \quad (9г)$$

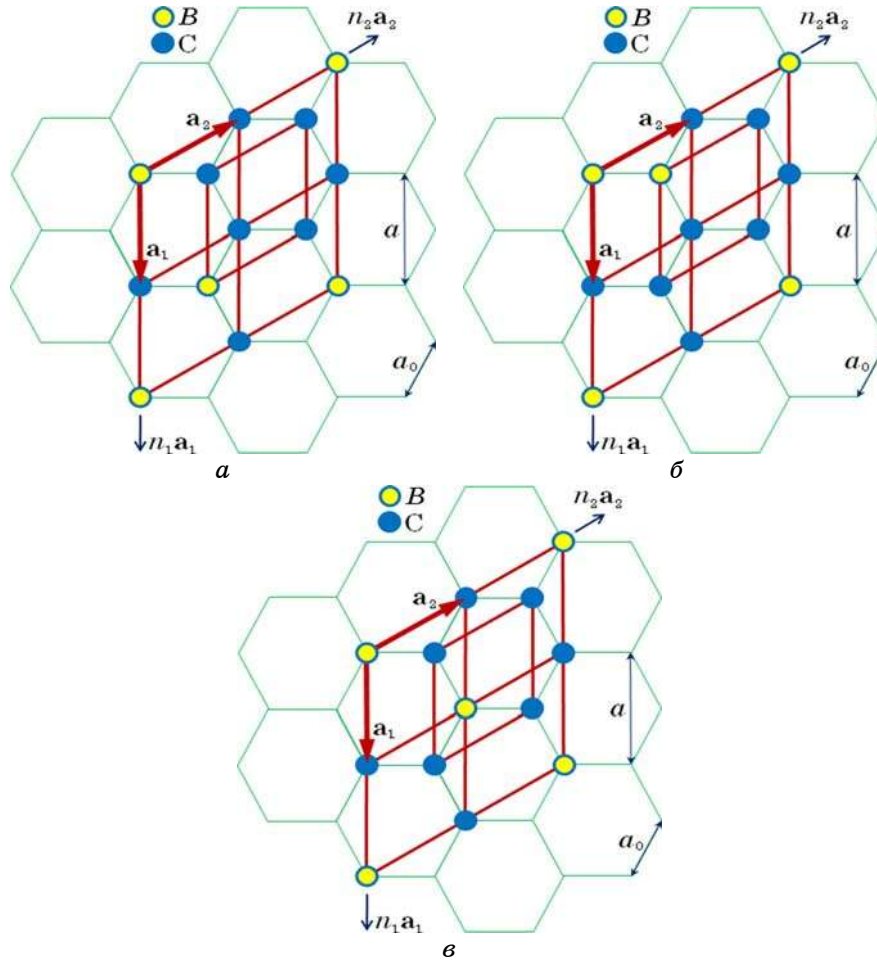


Рис. 3. Примітивні елементарні комірки (над)структури C_3B (на основі графенової ґратниці) з різними розподілами по вузлах атомів С й В, що характеризуються одним (а), двома (б) чи трьома (в) параметрами далекого порядку й «генеруються» єдиною зіркою хвильового вектора \mathbf{k}^M (а, б) або двома зірками хвильових векторів \mathbf{k}^M і \mathbf{k}^Γ разом (в).

Підстановка виразів (9а)–(9г) у вирази (4а) дає:

$$\begin{aligned}\lambda_1(\mathbf{0}) &= 6w_2 + |3w_1 + 3w_3 + \dots| + \dots, & \lambda_2(\mathbf{0}) &= 6w_2 - |3w_1 + 3w_3 + \dots| + \dots; \\ \lambda_1(\mathbf{k}_{1_M}) &= -2w_2 + |w_1 - 3w_3 + \dots| + \dots, & \lambda_2(\mathbf{k}_{1_M}) &= -2w_2 - |w_1 - 3w_3 + \dots| + \dots; \\ \lambda_1(\mathbf{k}_{2_M}) &= -2w_2 + |w_1 - 3w_3 + \dots| + \dots, & \lambda_2(\mathbf{k}_{2_M}) &= -2w_2 - |w_1 - 3w_3 + \dots| + \dots; \\ \lambda_1(\mathbf{k}_{3_M}) &= -2w_2 + |w_1 - 3w_3 + \dots| + \dots, & \lambda_2(\mathbf{k}_{3_M}) &= -2w_2 - |w_1 - 3w_3 + \dots| + \dots.\end{aligned}\tag{10}$$

Легко бачити з останніх трьох виразів, що

$$\lambda_1(\mathbf{k}_{1_M}) = \lambda_1(\mathbf{k}_{2_M}) = \lambda_1(\mathbf{k}_{3_M}) \equiv \lambda_1(\mathbf{k}^M), \tag{11а}$$

$$\lambda_2(\mathbf{k}_{1_M}) = \lambda_2(\mathbf{k}_{2_M}) = \lambda_2(\mathbf{k}_{3_M}) \equiv \lambda_2(\mathbf{k}^M). \tag{11б}$$

Для визначеності розглянемо випадок $w_1 > 0$ (що за класифікацією [28] притаманне, насамперед, розчинам, які впорядковуються за короткодії атомів) і припустимо, що значення енергії «змішання» в першій координаційній сфері є суттєво більшим, ніж у третій: $w_1 > 3w_3$. Тоді за виразами (4) і (10) відповідність між власними значеннями й власними векторами набуває наступного вигляду:

$$\begin{aligned}\lambda_1(\mathbf{0}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) + \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}), & \lambda_2(\mathbf{0}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) - \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}), \\ \mathbf{v}_1(\mathbf{0}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, & \mathbf{v}_2(\mathbf{0}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix};\end{aligned}\tag{12а}$$

$$\begin{aligned}\lambda_1(\mathbf{k}_{1_M}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{1_M}) + \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{1_M}), & \lambda_2(\mathbf{k}_{1_M}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{1_M}) - \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{1_M}), \\ \mathbf{v}_1(\mathbf{k}_{1_M}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, & \mathbf{v}_2(\mathbf{k}_{1_M}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix};\end{aligned}\tag{12б}$$

$$\begin{aligned}\lambda_1(\mathbf{k}_{2_M}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{2_M}) - \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{2_M}), & \lambda_2(\mathbf{k}_{2_M}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{2_M}) + \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{2_M}), \\ \mathbf{v}_1(\mathbf{k}_{2_M}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, & \mathbf{v}_2(\mathbf{k}_{2_M}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix};\end{aligned}\tag{12в}$$

$$\begin{aligned}\lambda_1(\mathbf{k}_{3_M}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{3_M}) + \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{3_M}), & \lambda_2(\mathbf{k}_{3_M}) &= \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{3_M}) - \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{3_M}), \\ \mathbf{v}_1(\mathbf{k}_{3_M}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, & \mathbf{v}_2(\mathbf{k}_{3_M}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}.\end{aligned}\tag{12г}$$

Застосуємо методу статичних концентраційних хвиль для звиразування одночастинкової ймовірнісної функції $P_p(\mathbf{R})$ [26, 27]:

$$P_p(\mathbf{R}) = c + \sum_s \sum_{\sigma=1}^2 \eta_{s\sigma} \sum_{j_s} \gamma_{s\sigma}(j_s) v_\sigma(p, \mathbf{k}_{j_s}) \exp(i\mathbf{k}_{j_s} \cdot \mathbf{R}); \quad (13)$$

тут $\|v_\sigma(p, \mathbf{k}_{j_s}) \exp(i\mathbf{k}_{j_s} \cdot \mathbf{R})\|$ — статична концентраційна хвиля (СКВ) з σ -ю «поляризацією» і надструктурним хвильовим вектором \mathbf{k}_{j_s} , що описує («генерує») впорядковану (над)структуру (індекс j_s нумерує промені s -ї зірки відповідного хвильового вектора в першій Бріллюєновій зоні); $\{\eta_{s\sigma}\}$ — параметри далекого порядку, які (всі) дорівнюють 0 у неупорядкованім стані та 1 у повністю впорядкованім стані за стехіометрії і нульової температури; $\gamma_{s\sigma}(j_s)$ — коефіцієнти, що визначають симетрію ймовірнісних функцій $P_p(\mathbf{R})$, тобто симетрію (над)структури. Підсумовування в останнім виразі провадиться по всіх променях $\{j_s\}$ зірки $\{\mathbf{k}^s\}$ та по всіх «поляризаціях» $\{\sigma\}$ СКВ [26, 27]. Запишемо вираз (13) у матричній формі для хвильових векторів M -зірки, котрі «генерують» (над)структури типу C_3V на основі графену [26, 27]:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} &= c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta_{\Gamma_2} \gamma_{\Gamma_2}(\mathbf{k}^\Gamma) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\eta_{M_1} \gamma_{M_1}(\mathbf{k}_{1_M}) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_{M_2} \gamma_{M_2}(\mathbf{k}_{1_M}) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right] e^{i\pi \mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{R}} + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\eta_{M_1} \gamma_{M_1}(\mathbf{k}_{2_M}) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + \eta_{M_2} \gamma_{M_2}(\mathbf{k}_{2_M}) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right] e^{i\pi \mathbf{a}_2^* \cdot \mathbf{R}} + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\eta_{M_1} \gamma_{M_1}(\mathbf{k}_{3_M}) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_{M_2} \gamma_{M_2}(\mathbf{k}_{3_M}) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right] e^{i\pi(-\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^*) \cdot \mathbf{R}}. \end{aligned} \quad (14)$$

У повністю впорядкованім розчині зі стехіометричним складом $c = c_{st} = 1/4$ при $T = 0 \text{ K}$, коли параметри далекого порядку η_{M_1} і η_{M_2} та η_{Γ_2} дорівнюють 1, функція $P_p(\mathbf{R})$ набуває значень 0 або 1 на множині всіх вузлів ґратниці. Ця умова дозволяє скласти (з використанням останнього виразу) системи рівнянь стосовно обох підґратниць задля обчислення коефіцієнтів симетрії $\gamma_{M_1}(\mathbf{k}_{1_M})$, $\gamma_{M_2}(\mathbf{k}_{1_M})$, $\gamma_{M_1}(\mathbf{k}_{2_M})$, $\gamma_{M_2}(\mathbf{k}_{2_M})$, $\gamma_{M_1}(\mathbf{k}_{3_M})$, $\gamma_{M_2}(\mathbf{k}_{3_M})$ та $\gamma_{\Gamma_2}(\mathbf{k}^\Gamma)$ для всіх можливих (над)структур (на основі графенової ґратниці) зі стехіометрією $c_{st} = 1/4$, а обчислені коефіцієнти симетрії застосувати для побудови всіх ймовірнісних функцій, що описують розподіл атомів по вузлах цих (над)структур. Таких функцій $\{P_p(\mathbf{R})\}$ виявляється 28. Якщо ж просортувати їх за кількістю параметрів порядку, які містяться в їхніх виразах, то матимемо три типи фун-

кцій, котрі описують три різні атомові розподіли, зображені на рис. 3, *a–в*. Наведемо ці функції, враховуючи властивості векторів трансляції.

Ймовірнісні функції, які описують розподіл атомів у (над)структурі (що «генерується» *M*-зіркою [26, 27]) на рис. 3, *a*, мають вигляд:

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \eta_2^I \left[\xi_1 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1) + \xi_2 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2) + \xi_3 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi(-n_1 + n_2)) \right]; \quad (15)$$

тут, як і в подальших формулах (16) й (17), $\xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = 1$, $\xi_1 = -\xi_2 = -\xi_3 = 1$, $-\xi_1 = \xi_2 = -\xi_3 = 1$ або $-\xi_1 = -\xi_2 = \xi_3 = 1$. Функції (15) залежать від одного параметра далекого порядку η_2^I (що позначено верхнім римським індексом, а нижній індекс *M* пропущено для зручності запису в подальшому) і набувають два значення $c - \eta_2^I/4$ й $c + 3\eta_2^I/4$ на всіх вузлах даної ґратниці, тобто ці функції задовольняють відповідному критерію, сформульованому А. Г. Хачатуряном [26] й для тривимірних (над)структур.

Функції, що описують атомовий розподіл у (над)структурі (яка теж «генерується» *M*-зіркою [26, 27]) на рис. 3, *б*, мають вигляд:

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \xi_2 \eta_2^{\text{II}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2) + \frac{1}{4} \eta_1^{\text{II}} \left[\xi_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1) + \xi_3 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi(-n_1 + n_2)) \right], \quad (16a)$$

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \xi_3 \eta_2^{\text{II}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi(-n_1 + n_2)) + \frac{1}{4} \eta_1^{\text{II}} \left[\xi_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1) + \xi_2 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2) \right], \quad (16б)$$

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \xi_1 \eta_2^{\text{II}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1) + \frac{1}{4} \eta_1^{\text{II}} \left[\xi_2 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2) + \xi_3 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi(-n_1 + n_2)) \right]. \quad (16в)$$

Ці функції з двома параметрами далекого порядку η_1^{II} , η_2^{II} (саме

це позначено верхніми римськими індексами) набувають значення $c - \eta_2^{\text{II}}/4$, $c + (\eta_2^{\text{II}} + 2\eta_1^{\text{II}})/4$, $c + (\eta_2^{\text{II}} - 2\eta_1^{\text{II}})/4$ у вузлах ґратниці.

Урешті, розподіл атомів у (над)структурі (яка «ґенерується» M -зіркою та Γ -зіркою разом [26, 27]) на рис. 3, *в* описується функціями з трьома параметрами далекого порядку η_0^{III} , η_1^{III} , η_2^{III} (що позначено верхніми римськими індексами, а нижні індекси $\Gamma 2$ замінено на індекс 0 задля зручності запису в подальшому):

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \xi_1 \eta_0^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \left[\xi_2 \eta_1^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \xi_3 \eta_2^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right] \cos(\pi(-n_1 + n_2)), \quad (17a)$$

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \xi_1 \eta_0^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \left[\xi_2 \eta_1^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \xi_3 \eta_2^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right] \cos(\pi n_1), \quad (17б)$$

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \xi_1 \eta_0^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \left[\xi_2 \eta_1^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + \xi_3 \eta_2^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right] \cos(\pi n_2), \quad (17в)$$

Ці функції набувають чотири значення $c + (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4$, $c + (\eta_2^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_0^{\text{III}})/4$, $c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4$ і $c + (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4$ в усіх вузлах ґратниці.

Підставляючи вирази (15)–(17) у конфігураційну частину функціоналу вільної енергії (7) і виконуючи очевидні перетвори, одержуємо вирази для конфігураційно-залежних частин «питомих» вільних енергій (над)структур типу C_3B , наведених на рис. 3, *а–в*.

Для (над)структури типу C_3B на рис. 3, *а* конфігураційно-залежна частина вільної енергії (на одну комірку) є такою:

$$\begin{aligned} \Delta F_1 \cong & \frac{1}{2} c^2 \lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{3}{32} (\eta_2^{\text{I}})^2 \lambda_2(\mathbf{k}_1) + \\ & + \frac{1}{4} k_B T \left[\left(c + \frac{3}{4} \eta_2^{\text{I}} \right) \ln \left(c + \frac{3}{4} \eta_2^{\text{I}} \right) + \left(1 - c - \frac{3}{4} \eta_2^{\text{I}} \right) \ln \left(1 - c - \frac{3}{4} \eta_2^{\text{I}} \right) + \right. \\ & \left. + 3 \left(c - \frac{1}{4} \eta_2^{\text{I}} \right) \ln \left(c - \frac{1}{4} \eta_2^{\text{I}} \right) + 3 \left(1 - c + \frac{1}{4} \eta_2^{\text{I}} \right) \ln \left(1 - c + \frac{1}{4} \eta_2^{\text{I}} \right) \right]. \quad (18) \end{aligned}$$

Конфігураційно-залежна частина «питомої» вільної енергії (над)структури на рис. 3, *б* —

$$\Delta F_2 \cong \frac{1}{2} c^2 \lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{32} \left[2(\eta_1^{\text{II}})^2 \lambda_1(\mathbf{k}_1) + (\eta_2^{\text{II}})^2 \lambda_2(\mathbf{k}_1) \right] +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4} k_B T \left\{ \left(c + \frac{1}{4} (2\eta_1^{\text{II}} + \eta_2^{\text{II}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{4} (2\eta_1^{\text{II}} + \eta_2^{\text{II}}) \right) + \right. \\
& + \left(1 - c - \frac{1}{4} (2\eta_1^{\text{II}} + \eta_2^{\text{II}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{4} (2\eta_1^{\text{II}} + \eta_2^{\text{II}}) \right) + \\
& + 2 \left[\left(c - \frac{1}{4} \eta_2^{\text{II}} \right) \ln \left(c - \frac{1}{4} \eta_2^{\text{II}} \right) + \left(1 - c + \frac{1}{4} \eta_2^{\text{II}} \right) \ln \left(1 - c + \frac{1}{4} \eta_2^{\text{II}} \right) \right] + \\
& + \left(c + \frac{1}{4} (-2\eta_1^{\text{II}} + \eta_2^{\text{II}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{4} (-2\eta_1^{\text{II}} + \eta_2^{\text{II}}) \right) + \\
& + \left. \left(1 - c - \frac{1}{4} (-2\eta_1^{\text{II}} + \eta_2^{\text{II}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{4} (-2\eta_1^{\text{II}} + \eta_2^{\text{II}}) \right) \right\}. \quad (19)
\end{aligned}$$

І врешті, надструктура на рис. 3, в має наступну конфігураційно-залежну частину вільної енергії (на одну комірку):

$$\begin{aligned}
\Delta F_3 \cong & \frac{1}{2} c^2 \lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{32} \left[(\eta_0^{\text{III}})^2 \lambda_2(\mathbf{0}) + (\eta_1^{\text{III}})^2 \lambda_1(\mathbf{k}_1) + (\eta_2^{\text{III}})^2 \lambda_2(\mathbf{k}_1) \right] + \\
& + \frac{1}{4} k_B T \left[\left(c + \frac{1}{4} (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{4} (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) + \right. \\
& + \left(1 - c - \frac{1}{4} (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{4} (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\
& + \left(c + \frac{1}{4} (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{4} (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\
& + \left(1 - c - \frac{1}{4} (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{4} (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\
& + \left(c + \frac{1}{4} (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{4} (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\
& + \left(1 - c - \frac{1}{4} (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{4} (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\
& + \left(c + \frac{1}{4} (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{4} (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\
& + \left. \left(1 - c - \frac{1}{4} (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{4} (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) \right]. \quad (20)
\end{aligned}$$

Якщо параметер (параметри) далекого порядку дорівнює (дорівнюють) нулю у виразах (18)–(20), то одержимо явно конфігураційно-залежну частину вільної енергії (на одну комірку) неупорядкованого розчину заміщення на основі графенової ґратниці:

$$\begin{aligned} \Delta F_1(\eta_2^I \equiv 0) &= \Delta F_2(\eta_1^II \equiv 0, \eta_2^II \equiv 0) = \Delta F_3(\eta_0^III \equiv 0, \eta_1^III \equiv 0, \eta_2^III \equiv 0) \cong \\ &\cong c^2 \lambda_1(\mathbf{0})/2 + k_B T [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)]. \end{aligned} \quad (21)$$

Таким чином, в рамках зазначених вище наближень одержано ймовірнісні функції розподілу атомів й конфігураційно-залежні частини вільної енергії для трьох (теоретично передбачених) (над)структур типу C_3B , зображених на рис. 3, *a–e*. Визначити ж, який саме із відповідних трьох атомових розподілів є термодинамічно найвигіднішим (за даних T і c), можна через порівняння конфігураційно-залежних частин (18)–(20) їх вільних енергій між собою, а також з (21).

2.3. Стехіометричний склад C_7B

(Над)структура такого складу «генерується» M -зіркою (тобто променями (8)) надструктурного хвильового вектора \mathbf{k}^M і Γ -зіркою (тобто хвильовим вектором $\mathbf{k}^\Gamma = \mathbf{0}$) разом [26, 27]. Її примітивна елементарна комірка (рис. 4) містить 8 вузлів (атомів) з наступними координатами:

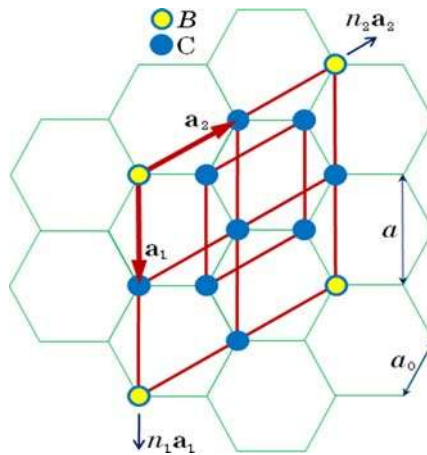


Рис. 4. Примітивна елементарна комірка (над)структури C_7B (на основі графенової ґратниці), що характеризується трьома параметрами далекого порядку й відповідає двом зіркам хвильових векторів \mathbf{k}^M і \mathbf{k}^Γ разом.

$$\left\{ \begin{array}{l} B: (0\ 0); \\ C: (1\ 0), (0\ 1), (1\ 1); \\ C: \left(\frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \right), \left(\frac{4}{3} \ \frac{2}{3} \right), \left(\frac{1}{3} \ \frac{5}{3} \right), \left(\frac{4}{3} \ \frac{5}{3} \right). \end{array} \right.$$

За методом СКВ (14) визначаємо ймовірнісні функції розподілу атомів у (над)структурі типу C_7B (рис. 4), що характеризується трьома параметрами далекого порядку:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} &= c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{8} \xi_1 \eta_0^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + \\ &+ \frac{1}{8} \xi_2 \eta_1^{\text{III}} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1) + \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2) + \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi(-n_1 + n_2)) \right] + \\ &+ \frac{1}{8} \xi_3 \eta_2^{\text{III}} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1) + \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2) + \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi(-n_1 + n_2)) \right], \quad (22) \end{aligned}$$

де $\xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = 1$, $\xi_1 = -\xi_2 = -\xi_3 = 1$, $-\xi_1 = \xi_2 = -\xi_3 = 1$, $-\xi_1 = -\xi_2 = \xi_3 = 1$. На множині усіх вузлів графенової ґратниці ці функції набувають чотирьох значень: $c + (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8$, $c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8$, $c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8$, $c + (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/4$.

Елементи матриці Фур'є-компонент енергій «змішання», її власні значення й власні вектори для цієї (над)структури залишаються такими ж, як і в попереднім підрозділі. Підставляємо (22) у (7) й одержуємо вираз для конфігураційно-залежної частини вільної енергії (на одну комірку) (над)структури типу C_7B (рис. 4):

$$\begin{aligned} \Delta F &\cong \frac{1}{2} c^2 \lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{128} [(\eta_0^{\text{III}})^2 \lambda_2(\mathbf{0}) + 3(\eta_1^{\text{III}})^2 \lambda_1(\mathbf{k}_1) + 3(\eta_2^{\text{III}})^2 \lambda_2(\mathbf{k}_1)] + \\ &+ \frac{1}{4} k_B T \left[\left(c + \frac{1}{8} (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{8} (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}}) \right) + \right. \\ &+ \left(1 - c - \frac{1}{8} (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{8} (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}}) \right) + \\ &+ 3 \left(c + \frac{1}{8} (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{8} (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\ &+ 3 \left(1 - c - \frac{1}{8} (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{8} (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \left(c + \frac{1}{8}(-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{8}(-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}}) \right) + \\
 & + \left(1 - c - \frac{1}{8}(-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{8}(-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}}) \right) + \\
 & + 3 \left(c + \frac{1}{8}(-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{8}(-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\
 & + 3 \left(1 - c - \frac{1}{8}(-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{8}(-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \Big]. \quad (23)
 \end{aligned}$$

2.4. Стехіометричний склад *CB*

Структури типу *CB* є найпоширенішими: принаймні, теоретично вможливленою є велика кількість (над)структур зі стехіометрією $1/2$. Розглянемо випадки, коли така (над)структура «генерується» *M*-зіркою (тобто променями (8) надструктурного хвильового вектора \mathbf{k}^M) або Γ -зіркою (тобто хвильовим вектором $\mathbf{k}^\Gamma = \mathbf{0}$) [26, 27]. (Можливість «генерації» (над)структури такого типу *K*-зіркою, тобто променями надструктурного хвильового вектора \mathbf{k}^K , досліджується в наступнім підрозділі.)

Розглянемо спочатку випадок, коли (над)структура типу *CB* «генерується» *M*-зіркою. Елементи матриці Фур'є-компонент енергій «змішання», її власні значення й власні вектори для даної (над)структури маємо такими ж, як і в підрозділі 2.2.

Методом СКВ (14) визначаємо ймовірнісні функції розподілу атомів у (над)структурі типу *CB*. Спочатку розв'язуючи систему з восьми лінійних рівнянь з вісьмома невідомими, встановлюємо, що таких функцій могло б бути 68, в тому числі з одним параметром порядку — 12, з двома — 32, а з трьома — 24. Натомість, нижче наведемо лише ті функції, які задовольняють двом умовам [26, 27], а саме: по-перше, описують лише нееквівалентні розподіли атомів по вузлах; по-друге, набувають на множині всіх вузлів графенової ґратниці таку кількість різних значень, котра на одиницю більша за загальну кількість параметрів далекого порядку. Ці умови «відсіюють» більшість варіантів, і «залишаються» нижченаведені функції, що містять один параметер далекого порядку й описують, зокрема, надструктури на рис. 5.

(Над)структура на рис. 5, *a* описується функціями

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \xi_1 \eta_1^I \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi(-n_1 + n_2)), \quad (24a)$$

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \xi_1 \eta_1^I \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1), \quad (24б)$$

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \xi_1 \eta_1^I \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2), \quad (24в)$$

а (над)структура на рис. 5, б —

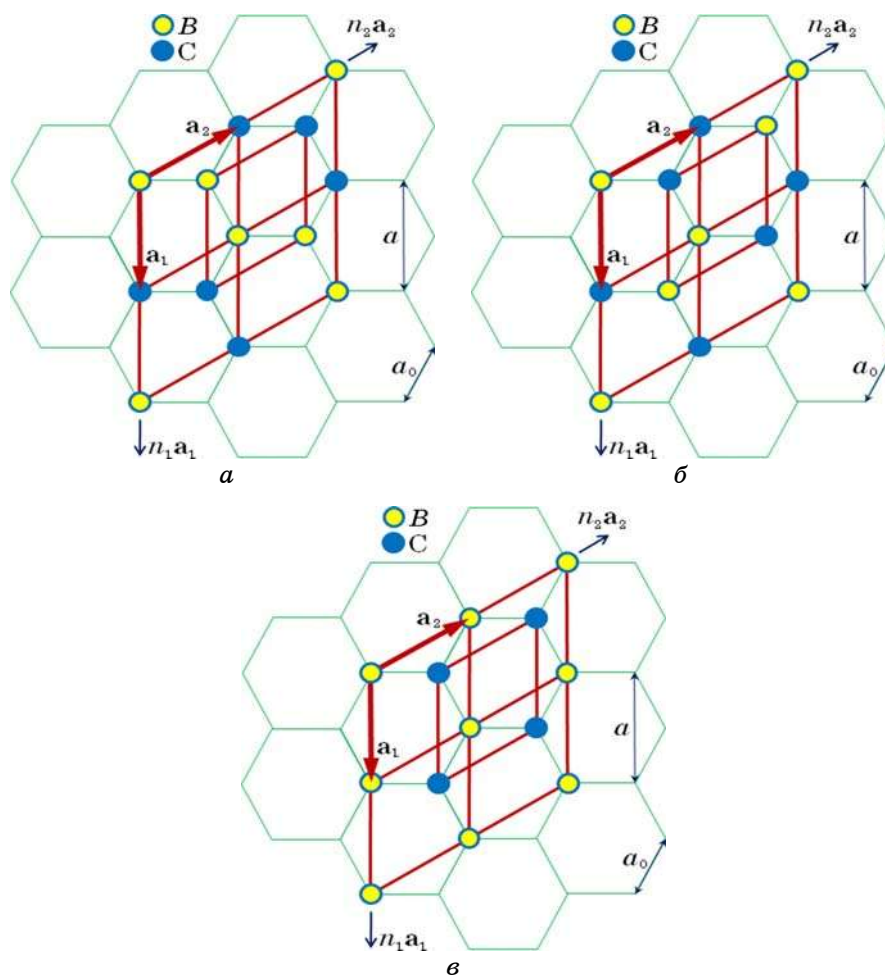


Рис. 5. Примітивні елементарні комірки надструктури типу CB (на основі графенової ґратниці) з різними розподілами атомів C і B по вузлах, що характеризуються одним параметром далекого порядку й відповідають зіркам хвильових векторів \mathbf{k}^M (a , $б$) або \mathbf{k}^Γ ($в$).

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \xi_2 \eta_2^I \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi(-n_1 + n_2)), \quad (25a)$$

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \xi_2 \eta_2^I \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1), \quad (25б)$$

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \xi_2 \eta_2^I \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2), \quad (25в)$$

де $\xi_1 = \pm 1$, $\xi_2 = \pm 1$. Кожна з функцій (24) і (25) набуває два значення: $c - \eta_1^I/2$, $c + \eta_1^I/2$ і $c - \eta_2^I/2$, $c + \eta_2^I/2$ відповідно.

Як видно з рис. 5, а і б, атоми домішки заміщення й С у відповідних примітивних елементарних комірках мають координати:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{B: } (00), (11), \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3}\right), \left(\frac{4}{3} \frac{5}{3}\right); \\ \text{C: } (10), (01), \left(\frac{4}{3} \frac{2}{3}\right), \left(\frac{1}{3} \frac{5}{3}\right); \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{B: } (00), (11), \left(\frac{4}{3} \frac{2}{3}\right), \left(\frac{1}{3} \frac{5}{3}\right); \\ \text{C: } (10), (01), \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3}\right), \left(\frac{4}{3} \frac{5}{3}\right). \end{array} \right.$$

Вираз для конфігураційно-залежної частини вільної енергії (на одну комірку) (над)структури типу СВ, зображеної на рис. 5, а, —

$$\begin{aligned} \Delta F \cong & \frac{1}{2} c^2 \lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{8} (\eta_1^I)^2 \lambda_1(\mathbf{k}_1) + \\ & + \frac{1}{2} k_B T \left[\left(c + \frac{1}{2} \eta_1^I \right) \ln \left(c + \frac{1}{2} \eta_1^I \right) + \left(1 - c - \frac{1}{2} \eta_1^I \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{2} \eta_1^I \right) + \right. \\ & \left. + \left(c - \frac{1}{2} \eta_1^I \right) \ln \left(c - \frac{1}{2} \eta_1^I \right) + \left(1 - c + \frac{1}{2} \eta_1^I \right) \ln \left(1 - c + \frac{1}{2} \eta_1^I \right) \right], \quad (26) \end{aligned}$$

а на рис. 5, б, —

$$\begin{aligned} \Delta F \cong & \frac{1}{2} c^2 \lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{8} (\eta_2^I)^2 \lambda_2(\mathbf{k}_1) + \\ & + \frac{1}{2} k_B T \left[\left(c + \frac{1}{2} \eta_2^I \right) \ln \left(c + \frac{1}{2} \eta_2^I \right) + \left(1 - c - \frac{1}{2} \eta_2^I \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{2} \eta_2^I \right) + \right. \\ & \left. + \left(c - \frac{1}{2} \eta_2^I \right) \ln \left(c - \frac{1}{2} \eta_2^I \right) + \left(1 - c + \frac{1}{2} \eta_2^I \right) \ln \left(1 - c + \frac{1}{2} \eta_2^I \right) \right]. \quad (27) \end{aligned}$$

Вирази для $\lambda_1(\mathbf{k}_1)$ і $\lambda_2(\mathbf{k}_1)$ подано в (12б).

Тепер розглянемо випадок, коли лише Γ -зірка «генерує» (над)структуру типу CB . Примітивну елементарну комірку такої надструктури зображено на рис. 5, в. В ній атоми домішки заміщення й вуглецю мають такі координати:

$$\begin{cases} B: (00), (10), (01), (11); \\ C: \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3}\right), \left(\frac{4}{3} \frac{2}{3}\right), \left(\frac{1}{3} \frac{5}{3}\right), \left(\frac{4}{3} \frac{5}{3}\right). \end{cases}$$

(Над)структура на рис. 5, в описується функцією

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \xi_2 \eta_0^I \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (28)$$

де $\xi_2 = \pm 1$. Кожна з складових цієї функції набуває два значення $c - \eta_0^I/2$ і $c + \eta_0^I/2$ на всіх вузлах графенової ґратниці.

Маємо вираз для конфігураційно-залежної частини вільної енергії (на одну комірку) (над)структури типу CB , поданої на рис. 5, в:

$$\begin{aligned} \Delta F \cong & \frac{1}{2} c^2 \lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{8} (\eta_0^I)^2 \lambda_2(\mathbf{0}) + \\ & + \frac{1}{2} k_B T \left[\left(c + \frac{1}{2} \eta_0^I \right) \ln \left(c + \frac{1}{2} \eta_0^I \right) + \left(1 - c - \frac{1}{2} \eta_0^I \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{2} \eta_0^I \right) + \right. \\ & \left. + \left(c - \frac{1}{2} \eta_0^I \right) \ln \left(c - \frac{1}{2} \eta_0^I \right) + \left(1 - c + \frac{1}{2} \eta_0^I \right) \ln \left(1 - c + \frac{1}{2} \eta_0^I \right) \right]; \quad (29) \end{aligned}$$

вираз для $\lambda_2(\mathbf{0})$ подано в (12а).

2.5. Структури зі стехіометріями C_2B та C_5B

Оскільки за симетрією (над)структурам зі стехіометричними концентраціями $c_{st} = 1/3$ і $c_{st} = 1/6$ (тобто C_2B і C_5B відповідно) «генеруватися» M - і/або Γ -зіркою заборонено (див. також попередні підрозділи), то залишається можливість «згенерувати» такі (над)структури променями K -зірки надструктурного хвильового вектора \mathbf{k}^K . Наразі перевіримо цю можливість.

K -зірка надструктурного хвильового вектора \mathbf{k}^K містить наступні промені $\{\mathbf{k}_{j_K}\}$ (див. рис. 2, б) [26, 27]:

$$\mathbf{k}_{1_K} = 2\pi \left(\frac{2\mathbf{a}_1^*}{3} - \frac{\mathbf{a}_2^*}{3} \right) = \left\{ \frac{2}{3}, -\frac{1}{3} \right\} \quad \text{і} \quad \mathbf{k}_{2_K} = 2\pi \left(\frac{\mathbf{a}_1^*}{3} + \frac{\mathbf{a}_2^*}{3} \right) = \left\{ \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \right\}. \quad (30)$$

Застосовуючи вирази (6а) і (6б), елементи матриці (2) записує-

мо у вигляді:

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{0}) = 6w_2 + \dots, \quad \tilde{w}_{12}(\mathbf{0}) = 3w_1 + 3w_3 + \dots; \quad (31a)$$

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{1K}) = -3w_2 + \dots, \quad \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{1K}) = 0 + \dots; \quad (31б)$$

$$\tilde{w}_{11}(\mathbf{k}_{2K}) = -3w_2 + \dots, \quad \tilde{w}_{12}(\mathbf{k}_{2K}) = 0 + \dots. \quad (31в)$$

Підставляючи вирази (31a)–(31в) в (4a), маємо:

$$\lambda_1(\mathbf{0}) = 6w_2 + |3w_1 + 3w_3| + \dots, \quad \lambda_2(\mathbf{0}) = 6w_2 - |3w_1 + 3w_3| + \dots; \quad (32a)$$

$$\lambda_1(\mathbf{k}_{1K}) = -3w_2 + \dots, \quad \lambda_2(\mathbf{k}_{1K}) = -3w_2 + \dots; \quad (32б)$$

$$\lambda_1(\mathbf{k}_{2K}) = -3w_2 + \dots, \quad \lambda_2(\mathbf{k}_{2K}) = -3w_2 + \dots. \quad (32в)$$

Легко бачити, що

$$\lambda_1(\mathbf{k}^K) \equiv \lambda_1(\mathbf{k}_{1K}) = \lambda_1(\mathbf{k}_{2K}) = \lambda_2(\mathbf{k}_{1K}) = \lambda_2(\mathbf{k}_{2K}) \equiv \lambda_2(\mathbf{k}^K). \quad (33)$$

Отже, принаймні, при врахуванні взаємодії атомів лише в першій координаційній сфері, температура втрати стійкості неупорядкованим розчином [26, 27] щодо його упорядкування за K -зіркою хвильового вектора,

$$T_0 \approx -\frac{c(1-c)}{k_B} \min_{\sigma=1,2} \lambda_{\sigma}(\mathbf{k}^K),$$

є нульовою. Це означає, що при $T \neq 0$ К промені надструктурного хвильового вектора \mathbf{k}^K не можуть «генерувати» впорядкування атомів у графеновій ґратниці (в тім числі й при розглянутій в попереднім підрозділі стехіометрії CB). А стабільно впорядкований розподіл атомів у легovanім графені при стехіометріях C_2B і C_5B є неможливим, принаймні, за короткосяжних взаємодій. (На користь останнього твердження свідчить неможливість побудови примітивної елементарної комірки впорядкованої структури зі стехіометрією C_2B чи C_5B на основі графенової ґратниці.)

3. МОДЕЛЬ КІНЕТИКИ ДАЛЕКОГО ПОРЯДКУ

Дослідимо кінетику релаксації далекого порядку і розглянемо випадок обмінного («кільцевого») механізму мікродифузії [26, 29–40] при впорядкуванні атомів розчину заміщення $C_{1-c}B_c$, нехтуючи вакансіями у вузлах «стільникової» ґратниці. Для заданої композиції застосуємо мікродифузійне рівняння Онсаґероного типу [26, 29–40]:

$$\frac{dP_p^\alpha(\mathbf{R}, t)}{dt} \approx -\frac{1}{k_B T} \sum_{\beta=C, B} \sum_{q=1}^2 \sum_{\mathbf{R}'} c_\alpha c_\beta L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \frac{\delta \Delta F}{\delta P_q^\beta(\mathbf{R}', t)}, \quad (34)$$

де t — час відпалювання, $\|L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\|$ — матриця кінетичних коефіцієнтів, чії елементи представляють собою ймовірності елементарних обмінно-дифузійних стрибків пари атомів α і β з вузла $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}_p$ p -ої підґратниці і вузла $\mathbf{r}' = \mathbf{R}' + \mathbf{h}_q$ q -ої підґратниці відповідно впродовж одиниці часу ($\alpha, \beta = C, B$; $p, q = 1, 2$; $c_B = c$, $c_C = 1 - c$). Такі ймовірності для пар вузлів \mathbf{r} і \mathbf{r}' є інваріантними щодо трансляцій Браве, тобто залежать лише від різниці трансляційних векторів $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$.

За нехтовної малости кількості вакансій $P_q^C(\mathbf{R}') + P_q^B(\mathbf{R}') \equiv 1$ і достатньо розглядати міграцію (за обмінним мікродифузійним механізмом) лише атомів домішки B в термінах часової залежності тільки ймовірностей $\{P_q(\mathbf{R}', t)\}$. Взагалі-то беручи, кінетичне рівняння (34) можна застосовувати й для опису мікродифузії за іншим механізмом, оскільки воно є феноменологічним і в ньому не відображено конкретний механізм мікродифузії [26]. Розгляд будь-якого механізму не потребує зміни вигляду рівняння (34); але його врахування буде зводитися лише до розкриття змісту коефіцієнтів $L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, тобто встановлення зв'язку між $L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ та мікроскопічними характеристиками розчину й зовнішніми термодинамічними параметрами: висотами енергетичних бар'єрів для атомових стрибків, концентрацією вакансій, температурою тощо. Для розчину на основі «стільникової» ґратниці поблизу його рівноважного стану постулюватимемо також Онсаґєрового типу співвідношення взаємності:

$$L_{11}^{BB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = L_{22}^{BB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \quad L_{11}^{BC}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = L_{22}^{BC}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'),$$

$$L_{12}^{BB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = L_{21}^{BB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \quad L_{12}^{BC}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = L_{21}^{BC}(\mathbf{R} - \mathbf{R}').$$

Оскільки у заданій композиції повне число атомів B (C) фіксоване,

$$\sum_{p=1}^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{dP_p(\mathbf{R})}{dt} = \frac{dN_B}{dt} \equiv 0,$$

де N_B — повне число домішкових атомів B в розчині, і маємо наступні співвідношення для кінетичних коефіцієнтів [26]:

$$\sum_{p=1}^2 \sum_{\mathbf{R}} L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = 0. \quad (35)$$

Термодинамічні рушійні сили $\delta \Delta F / \delta P_q(\mathbf{R}')$ запишемо у вигляді:

$$\frac{\delta \Delta F}{\delta P_q(\mathbf{R}')} \equiv \sum_{p=1}^2 \sum_{\mathbf{R}} w_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P_p(\mathbf{R}) + k_B T \ln \frac{P_q(\mathbf{R}')}{1 - P_q(\mathbf{R}')} \quad (36)$$

у наближенні (7) самоузгодженого поля.

Розподіл сукупності величин $\delta\Delta F/\delta P_q(\mathbf{R}')$ має таку ж просторову симетрію, як і розподіл значень функції $P_q(\mathbf{R}')$; тому за далекого порядку $\delta\Delta F/\delta P_p(\mathbf{R})$, як і $P_p(\mathbf{R})$, можна представити суперпозицією тих самих СКВ [26]:

$$\begin{pmatrix} \delta\Delta F/\delta P_1(\mathbf{R}) \\ \delta\Delta F/\delta P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \tilde{c}(\eta_0, \dots, \eta_s, \dots) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum_{s'} \tilde{\eta}_{s'}(\eta_0, \dots, \eta_s, \dots) E_1^{s'}(\mathbf{R}) \\ \sum_{s'} \tilde{\eta}_{s'}(\eta_0, \dots, \eta_s, \dots) E_2^{s'}(\mathbf{R}) \end{pmatrix}, \quad (37a)$$

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum_s \eta_s E_1^s(\mathbf{R}) \\ \sum_s \eta_s E_2^s(\mathbf{R}) \end{pmatrix}. \quad (37b)$$

Подамо зазначені розвинення в термінах $\{E_1^s(\mathbf{R})\}$ і $\{E_2^s(\mathbf{R})\}$ окремо для кожного типу (над)структури.

3.1. Стехіометрія C_3V

Як показано вище, (над)структура типу C_3V може описуватися ймовірнісними функціями атомового розподілу з одним, двома чи трьома параметрами далекого порядку. Розглянемо окремо ці три випадки задля побудови конкретних моделей кінетики далекого порядку для кожного з них.

3.1.1. Один параметер далекого порядку

Для (над)структури типу C_3V , що зображена на рис. 3, а й описується ймовірнісною функцією (15) з одним параметром далекого порядку η_2^I , маємо:

$$\begin{pmatrix} \delta\Delta F/\delta P_1(\mathbf{R}) \\ \delta\Delta F/\delta P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{c}(\eta_2^I) \\ \tilde{c}(\eta_2^I) \end{pmatrix} + \tilde{\eta}(\eta_2^I) \begin{pmatrix} E_1(\mathbf{R}) \\ E_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c \\ c \end{pmatrix} + \eta_2^I \begin{pmatrix} E_1(\mathbf{R}) \\ E_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix}, \quad (38)$$

де, якщо покласти (задля визначеності) $\xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = 1$ у виразі (15),

$$\begin{pmatrix} E_1(\mathbf{R}) \\ E_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1) + \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2) + \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi(-n_1 + n_2)) \right]. \quad (39)$$

Комбінуючи вирази (36) і (38) та беручи до уваги, що $E_p(\mathbf{R})$ (39) набуває тільки два значення, а саме $-1/4$ й $3/4$, на всіх вузлах «стілньникової» ґратниці, одержуємо явні вирази для функцій $\tilde{c}(\eta_2^I)$ і $\tilde{\eta}(\eta_2^I)$:

$$\tilde{c}(\eta_2^I) \cong c\lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{k_B T}{4} \ln \frac{(c - \eta_2^I/4)^3 (c + 3\eta_2^I/4)}{(1 - c + \eta_2^I/4)^3 (1 - c - 3\eta_2^I/4)}, \quad (40a)$$

$$\tilde{\eta}(\eta_2^I) \cong \eta_2^I \lambda_2(\mathbf{k}^M) + k_B T \ln \frac{(c + 3\eta_2^I/4)(1 - c + \eta_2^I/4)}{(1 - c - 3\eta_2^I/4)(c - \eta_2^I/4)}. \quad (40b)$$

Підстановка виразів (38) (із застосуванням співвідношень (35) і (40)) у рівняння (34) та Фур'є-перетвір обох частин одержаного з нього рівняння призводять до простого диференційного рівняння для знаходження часової залежності параметра далекого порядку:

$$\frac{d\eta_2^I}{dt} \cong -c(1 - c) \tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[\frac{\lambda_2(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta_2^I + \ln \frac{(c + 3\eta_2^I/4)(1 - c + \eta_2^I/4)}{(1 - c - 3\eta_2^I/4)(c - \eta_2^I/4)} \right], \quad (41)$$

де

$$\tilde{L}(\mathbf{k}^M) = \frac{c}{1 - c} \left[\tilde{L}_{11}^{BB}(\mathbf{k}^M) + \tilde{L}_{12}^{BB}(\mathbf{k}^M) \right] - \left[\tilde{L}_{11}^{BC}(\mathbf{k}^M) + \tilde{L}_{12}^{BC}(\mathbf{k}^M) \right], \quad (42a)$$

$$\tilde{L}_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{R}} L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')). \quad (42b)$$

З виразу (42a) легко бачити, що навіть за малих $c > 0$ обмін місцями атомів одного сорту також *впливатиме* на зміну параметра далекого атомового порядку з часом (наприклад, згідно з рівнянням (41)).

3.1.2. Два параметри далекого порядку

Для (над)структури типу C_3B , яка зображена на рис. 3, б й описується ймовірнісною функцією (16a) з двома параметрами далекого порядку η_1^{II} і η_2^{II} , відповідно до (37) маємо:

$$\begin{pmatrix} \delta\Delta F/\delta P_1(\mathbf{R}) \\ \delta\Delta F/\delta P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{c}(\eta_1^{\text{II}}, \eta_2^{\text{II}}) \\ \tilde{c}(\eta_1^{\text{II}}, \eta_2^{\text{II}}) \end{pmatrix} + \tilde{\eta}_1(\eta_1^{\text{II}}, \eta_2^{\text{II}}) \begin{pmatrix} E_1^1(\mathbf{R}) \\ E_2^1(\mathbf{R}) \end{pmatrix} + \tilde{\eta}_2(\eta_1^{\text{II}}, \eta_2^{\text{II}}) \begin{pmatrix} E_1^2(\mathbf{R}) \\ E_2^2(\mathbf{R}) \end{pmatrix}, \quad (43a)$$

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_1^{\text{II}} \begin{pmatrix} E_1^1(\mathbf{R}) \\ E_2^1(\mathbf{R}) \end{pmatrix} + \eta_2^{\text{II}} \begin{pmatrix} E_1^2(\mathbf{R}) \\ E_2^2(\mathbf{R}) \end{pmatrix}, \quad (43b)$$

де, якщо покласти задля визначеності $\xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = 1$ у виразі (16a),

$$\begin{pmatrix} E_1^1(\mathbf{R}) \\ E_2^1(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1) + \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi(-n_1 + n_2)) \right], \quad (44a)$$

ТАБЛИЦЯ 1. Значення функцій $E_1^1(\mathbf{R})$, $E_1^2(\mathbf{R})$, $E_2^1(\mathbf{R})$, $E_2^2(\mathbf{R})$ на всіх вузлах «стілникової» ґратниці у (над)структурі типу C_3B з двома параметрами далекого порядку.

$(n_1 n_2)$	$E_1^1(\mathbf{R})$	$E_1^2(\mathbf{R})$	$E_2^1(\mathbf{R})$	$E_2^2(\mathbf{R})$
(0 0)	1/2	1/4	1/2	1/4
(1 0)	-1/2	1/4	-1/2	1/4
(0 1)	0	-1/4	0	-1/4
(1 1)	0	-1/4	0	-1/4

$$\begin{pmatrix} E_1^2(\mathbf{R}) \\ E_2^2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2). \quad (44б)$$

Комбінуючи вирази (36) і (38) та враховуючи дані табл. 1, одержуємо явні вирази для функцій $\tilde{c}(\eta_1^{\text{II}}, \eta_2^{\text{II}})$, $\tilde{\eta}_1(\eta_1^{\text{II}}, \eta_2^{\text{II}})$ й $\tilde{\eta}_2(\eta_1^{\text{II}}, \eta_2^{\text{II}})$:

$$\begin{aligned} \tilde{c}(\eta_1^{\text{II}}, \eta_2^{\text{II}}) &\cong c\lambda_1(\mathbf{0}) + \\ &+ \frac{k_B T}{4} \ln \frac{(c + \eta_1^{\text{II}}/2 + \eta_2^{\text{II}}/4)(c - \eta_1^{\text{II}}/2 + \eta_2^{\text{II}}/4)(c - \eta_2^{\text{II}}/4)^2}{(1 - c - \eta_1^{\text{II}}/2 - \eta_2^{\text{II}}/4)(1 - c + \eta_1^{\text{II}}/2 - \eta_2^{\text{II}}/4)(1 - c + \eta_2^{\text{II}}/4)^2}, \end{aligned} \quad (45а)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\eta}_1(\eta_1^{\text{II}}, \eta_2^{\text{II}}) &\cong \eta_1^{\text{II}}\lambda_1(\mathbf{k}^M) + \\ &+ k_B T \ln \frac{(c + \eta_1^{\text{II}}/2 + \eta_2^{\text{II}}/4)(1 - c + \eta_1^{\text{II}}/2 - \eta_2^{\text{II}}/4)}{(c - \eta_1^{\text{II}}/2 + \eta_2^{\text{II}}/4)(1 - c - \eta_1^{\text{II}}/2 - \eta_2^{\text{II}}/4)}, \end{aligned} \quad (45б)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\eta}_2(\eta_1^{\text{II}}, \eta_2^{\text{II}}) &\cong \eta_2^{\text{II}}\lambda_2(\mathbf{k}^M) + \\ &+ k_B T \ln \frac{(c + \eta_1^{\text{II}}/2 + \eta_2^{\text{II}}/4)(c - \eta_1^{\text{II}}/2 + \eta_2^{\text{II}}/4)(1 - c + \eta_2^{\text{II}}/4)^2}{(1 - c - \eta_1^{\text{II}}/2 - \eta_2^{\text{II}}/4)(1 - c + \eta_1^{\text{II}}/2 - \eta_2^{\text{II}}/4)(c - \eta_2^{\text{II}}/4)^2}. \end{aligned} \quad (45в)$$

Використання виразів (43), (45) і рівності (35) у рівнанні (34) та Фур'є-перетвору обох частин одержаного з нього рівняння дає систему двох диференційних рівнянь для параметрів далекого порядку:

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_1^{\text{II}}}{dt} &\cong -c(1 - c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[\frac{\lambda_1(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta_1^{\text{II}} + \right. \\ &\left. + \ln \frac{(c + \eta_1^{\text{II}}/2 + \eta_2^{\text{II}}/4)(1 - c + \eta_1^{\text{II}}/2 - \eta_2^{\text{II}}/4)}{(c - \eta_1^{\text{II}}/2 + \eta_2^{\text{II}}/4)(1 - c - \eta_1^{\text{II}}/2 - \eta_2^{\text{II}}/4)} \right], \end{aligned} \quad (46а)$$

$$\frac{d\eta_2^{\text{II}}}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[\frac{\lambda_2(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta_2^{\text{II}} + \ln \frac{(c + \eta_1^{\text{II}}/2 + \eta_2^{\text{II}}/4)(c - \eta_1^{\text{II}}/2 + \eta_2^{\text{II}}/4)(1 - c + \eta_2^{\text{II}}/4)^2}{(1 - c - \eta_1^{\text{II}}/2 - \eta_2^{\text{II}}/4)(1 - c + \eta_1^{\text{II}}/2 - \eta_2^{\text{II}}/4)(c - \eta_2^{\text{II}}/4)^2} \right], \quad (46b)$$

де $\tilde{L}(\mathbf{k}^M)$ визначається виразами типу (42).

3.1.3. Три параметри далекого порядку

(Над)структура типу C_3B , яку зображено на рис. 3, *в*, описується ймовірнісною функцією (17a) з трьома параметрами далекого порядку η_0^{III} , η_1^{III} і η_2^{III} . Відповідно до виразів (37),

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \delta\Delta F/\delta P_1(\mathbf{R}) \\ \delta\Delta F/\delta P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} &= \tilde{c}(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}}) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \tilde{\eta}_0(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}}) \begin{pmatrix} E_1^0(\mathbf{R}) \\ E_2^0(\mathbf{R}) \end{pmatrix} + \\ &+ \tilde{\eta}_1(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}}) \begin{pmatrix} E_1^1(\mathbf{R}) \\ E_2^1(\mathbf{R}) \end{pmatrix} + \tilde{\eta}_2(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}}) \begin{pmatrix} E_1^2(\mathbf{R}) \\ E_2^2(\mathbf{R}) \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (47a)$$

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_0^{\text{III}} \begin{pmatrix} E_1^0(\mathbf{R}) \\ E_2^0(\mathbf{R}) \end{pmatrix} + \eta_1^{\text{III}} \begin{pmatrix} E_1^1(\mathbf{R}) \\ E_2^1(\mathbf{R}) \end{pmatrix} + \eta_2^{\text{III}} \begin{pmatrix} E_1^2(\mathbf{R}) \\ E_2^2(\mathbf{R}) \end{pmatrix}, \quad (47b)$$

де, обираючи задля визначеності $\xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = 1$ у виразі (17a), маємо:

$$\begin{pmatrix} E_1^0(\mathbf{R}) \\ E_2^0(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (48a)$$

$$\begin{pmatrix} E_1^1(\mathbf{R}) \\ E_2^1(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi(-n_1 + n_2)), \quad (48b)$$

ТАБЛИЦЯ 2. Значення функцій $E_1^0(\mathbf{R})$, $E_1^1(\mathbf{R})$, $E_1^2(\mathbf{R})$, $E_2^0(\mathbf{R})$, $E_2^1(\mathbf{R})$, $E_2^2(\mathbf{R})$ на множині всіх вузлів основної «стілєнкової» ґратниці у (над)структурі типу C_3B , що описується трьома параметрами далекого порядку.

$(n_1 n_2)$	$E_1^0(\mathbf{R})$	$E_1^1(\mathbf{R})$	$E_1^2(\mathbf{R})$	$E_2^0(\mathbf{R})$	$E_2^1(\mathbf{R})$	$E_2^2(\mathbf{R})$
(0 0)	1/4	1/4	1/4	-1/4	1/4	-1/4
(1 0)	1/4	-1/4	-1/4	-1/4	-1/4	1/4
(0 1)	1/4	-1/4	-1/4	-1/4	-1/4	1/4
(1 1)	1/4	1/4	1/4	-1/4	1/4	-1/4

$$\begin{pmatrix} E_1^2(\mathbf{R}) \\ E_2^2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi(-n_1 + n_2)). \quad (48\text{в})$$

Використовуючи (36), (47) і враховуючи дані табл. 2, маємо наступні явні вирази для функцій $\tilde{c}(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}})$, $\tilde{\eta}_0(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}})$, $\tilde{\eta}_1(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}})$ й $\tilde{\eta}_2(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}})$:

$$\begin{aligned} \tilde{c}(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}}) &\cong c\lambda_1(\mathbf{0}) + \\ &+ \frac{k_B T}{4} \left[\ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)}{(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)} + \right. \\ &\left. + \ln \frac{(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)(c + (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)}{(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)} \right], \quad (49\text{а}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\eta}_0(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}}) &\cong \eta_0^{\text{III}}\lambda_2(\mathbf{0}) + \\ &+ k_B T \left[\ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)}{(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)(c + (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)} + \right. \\ &\left. + \ln \frac{(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)}{(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)} \right], \quad (49\text{б}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\eta}_1(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}}) &\cong \eta_1^{\text{III}}\lambda_1(\mathbf{k}^M) + \\ &+ k_B T \left[\ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)}{(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)(c + (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)} + \right. \\ &\left. + \ln \frac{(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)}{(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)} \right], \quad (49\text{в}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\eta}_2(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}}) &\cong \eta_2^{\text{III}}\lambda_2(\mathbf{k}^M) + \\ &+ k_B T \left[\ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)(c + (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)}{(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)} + \right. \\ &\left. + \ln \frac{(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)}{(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)} \right]. \quad (49\text{г}) \end{aligned}$$

Підставляємо (47) у (34), застосовуємо (35), (49) й Фур'є-перетвір обох частин одержаного таким чином з (34) рівняння і знаходимо систему трьох простих диференціальних рівнянь для знаходження параметрів далекого порядку:

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_0^{\text{III}}}{dt} \cong & -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{0}) \left[\frac{\lambda_2(\mathbf{0})}{k_B T} \eta_0^{\text{III}} + \right. \\ & + \ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)}{(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)(c + (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)} + \\ & \left. + \ln \frac{(1-c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)(1-c - (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)}{(1-c - (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)(1-c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)} \right], \quad (50a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_1^{\text{III}}}{dt} \cong & -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[\frac{\lambda_1(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta_1^{\text{III}} + \right. \\ & + \ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)}{(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)(c + (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)} + \\ & \left. + \ln \frac{(1-c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)(1-c - (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)}{(1-c - (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)(1-c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)} \right], \quad (50б) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_2^{\text{III}}}{dt} \cong & -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[\frac{\lambda_2(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta_2^{\text{III}} + \right. \\ & + \ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)(c + (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)}{(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)} + \\ & \left. + \ln \frac{(1-c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)(1-c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/4)}{(1-c - (\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)(1-c - (-\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/4)} \right], \quad (50в) \end{aligned}$$

де $\tilde{L}(\mathbf{k}^M)$ (і за аналогією $\tilde{L}(\mathbf{0})$) визначається формулами типу (42).

3.2. Стехіометрія C_7B

Оскільки відповідна (над)структура (див. рис. 4 та вираз (22)) характеризується трьома параметрами далекого порядку η_0^{III} , η_1^{III} і η_2^{III} , то для неї теж застосовуємо вирази (47), де, якщо покласти

задля визначености $\xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = 1$ у виразі (22),

$$\begin{pmatrix} E_1^0(\mathbf{R}) \\ E_2^0(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (51a)$$

$$\begin{pmatrix} E_1^1(\mathbf{R}) \\ E_2^1(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \frac{1}{8} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1) + \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2) + \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi(-n_1 + n_2)) \right], \quad (51b)$$

$$\begin{pmatrix} E_1^2(\mathbf{R}) \\ E_2^2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \frac{1}{8} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_1) + \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi n_2) + \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi(-n_1 + n_2)) \right]. \quad (51в)$$

Комбінуючи (36), (47) і враховуючи дані табл. 3, маємо явні вирази для $\tilde{c}(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}})$, $\tilde{\eta}_0(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}})$, $\tilde{\eta}_1(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}})$, $\tilde{\eta}_2(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}})$:

$$\begin{aligned} \tilde{c}(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}}) &\cong c\lambda_1(\mathbf{0}) + \\ &+ \frac{k_B T}{8} \left[\ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)^3}{(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)^3} + \right. \\ &\left. + \ln \frac{(c + (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)^3}{(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)^3} \right], \quad (52a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\eta}_0(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}}) &\cong \eta_0^{\text{III}}\lambda_2(\mathbf{0}) + \\ &+ k_B T \left[\ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)^3}{(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)^3} + \right. \\ &\left. + \ln \frac{(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)^3}{(c + (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)^3} \right], \quad (52b) \end{aligned}$$

ТАБЛИЦЯ 3. Значення функцій $E_1^0(\mathbf{R})$, $E_1^1(\mathbf{R})$, $E_1^2(\mathbf{R})$, $E_2^0(\mathbf{R})$, $E_2^1(\mathbf{R})$, $E_2^2(\mathbf{R})$ у всіх вузлах «стілникової» ґратниці у (над)структурі типу C_7B , що характеризується трьома параметрами далекого порядку.

$(n_1 n_2)$	$E_1^0(\mathbf{R})$	$E_1^1(\mathbf{R})$	$E_1^2(\mathbf{R})$	$E_2^0(\mathbf{R})$	$E_2^1(\mathbf{R})$	$E_2^2(\mathbf{R})$
(0 0)	1/8	3/8	3/8	-1/8	1/8	-1/8
(1 0)	1/8	-1/8	-1/8	-1/8	-3/8	3/8
(0 1)	1/8	-1/8	-1/8	-1/8	1/8	-1/8
(1 1)	1/8	-1/8	-1/8	-1/8	1/8	-1/8

$$\begin{aligned} \tilde{\eta}_1(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}}) &\cong \eta_1^{\text{III}} \lambda_1(\mathbf{k}^M) + \\ &+ k_B T \left[\ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)}{(c + (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)} + \right. \\ &\left. + \ln \frac{(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)}{(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)} \right], \quad (52\text{в}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\eta}_2(\eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}}) &\cong \eta_2^{\text{III}} \lambda_2(\mathbf{k}^M) + \\ &+ k_B T \left[\ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)}{(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)} + \right. \\ &\left. + \ln \frac{(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)}{(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)} \right]. \quad (52\text{г}) \end{aligned}$$

Підставляємо вирази (47) у рівняння (34), застосовуємо співвідношення (35) і (52) й Фур'є-перетвір обох частин одержаного таким чином з (34) рівняння та одержуємо систему трьох простих диференціальних рівнянь для знаходження параметрів далекого порядку:

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_0^{\text{III}}}{dt} &\cong -c(1-c) \tilde{L}(\mathbf{0}) \left[\frac{\lambda_2(\mathbf{0})}{k_B T} \eta_0^{\text{III}} + \right. \\ &+ \ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)^3}{(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)^3} + \\ &\left. + \ln \frac{(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)^3}{(c + (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)^3} \right], \quad (53\text{а}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_1^{\text{III}}}{dt} &\cong -c(1-c) \tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[\frac{\lambda_1(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta_1^{\text{III}} + \right. \\ &+ \ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)}{(c + (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)} + \\ &\left. + \ln \frac{(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)}{(1 - c - (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1 - c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)} \right], \quad (53\text{б}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_2^{\text{III}}}{dt} \cong & -c(1-c) \tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[\frac{\lambda_2(\mathbf{k}^M)}{k_B T} \eta_2^{\text{III}} + \right. \\ & + \ln \frac{(c + (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(c + (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)}{(c + (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)(c + (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)} + \\ & \left. + \ln \frac{(1-c - (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)(1-c - (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/8)}{(1-c - (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)(1-c - (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}})/8)} \right], \quad (53\text{в}) \end{aligned}$$

де $\tilde{L}(\mathbf{k}^M)$ визначається формулами типу (42).

3.3. Стехіометрія СВ

Такі (над)структури (див. рис. 5 та вирази (24), (25), (28)) характеризуються одним параметром далекого порядку (η_1^{I} для структури на рис. 5, а, η_2^{I} для структури на рис. 5, б і η_0^{I} для структури на рис. 5, в); тому для них можна застосовувати вирази типу (38). Беручи задля визначеності $\xi_1 = \xi_2 = 1$ у виразах (24), (25), (28), запишемо вирази для $E_1(\mathbf{R})$, $E_2(\mathbf{R})$. Для (над)структури типу СВ, яка «генерується» M -зіркою (тобто променями надструктурного хвильового вектора \mathbf{k}^M) й зображена на рис. 5, а (див. вираз (24а)):

$$\begin{pmatrix} E_1(\mathbf{R}) \\ E_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\pi(-n_1 + n_2)); \quad (54)$$

для (над)структури типу СВ, яка теж «генерується» M -зіркою й зображена на рис. 5, б (див. вираз (25а)):

$$\begin{pmatrix} E_1(\mathbf{R}) \\ E_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\pi(-n_1 + n_2)); \quad (55)$$

для (над)структури типу СВ, яка «генерується» лише Γ -зіркою й зображена на рис. 5, в (див. вираз (28)):

$$\begin{pmatrix} E_1(\mathbf{R}) \\ E_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (56)$$

Комбінуючи вирази (36), (38) і беручи до уваги, що $E_p(\mathbf{R})$ набуває лише два значення $-1/2$ і $1/2$ на всіх вузлах «стілникової» ґратниці, одержуємо наступні явні вирази для функцій $\tilde{c}(\eta_1^{\text{I}})$ і $\tilde{\eta}(\eta_1^{\text{I}})$:

$$\tilde{c} \cong c\lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{(c - \eta_1^{\text{I}}/2)(c + \eta_1^{\text{I}}/2)}{(1 - c - \eta_1^{\text{I}}/2)(1 - c + \eta_1^{\text{I}}/2)}, \quad (57\text{а})$$

$$\tilde{\eta} \cong \eta_1^I \lambda(\mathbf{k}) + k_B T \ln \frac{(c + \eta_1^I/2)(1 - c + \eta_1^I/2)}{(c - \eta_1^I/2)(1 - c - \eta_1^I/2)}; \quad (576)$$

тут $\lambda(\mathbf{k}) \equiv \lambda_1(\mathbf{k}^M)$ для (над)структури типу *CB*, яка «генерується» *M*-зіркою й зображена на рис. 5, *a*, $\lambda(\mathbf{k}) \equiv \lambda_2(\mathbf{k}^M)$ для (над)структури типу *CB*, яка теж «генерується» *M*-зіркою, але зображена на рис. 5, *б*, і $\lambda(\mathbf{k}) \equiv \lambda_2(\mathbf{0})$ для (над)структури типу *CB*, що «генерується» *G*-зіркою й зображена на рис. 5, *в*.

Підставляємо (38) у (34), застосовуємо співвідношення (35), (57) і Фур'є-перетвір обох частин рівняння (34) та одержуємо прості диференціальні рівняння для знаходження параметра порядку (над)структур типу *CB*, зображених на рис. 5, *a–в* відповідно:

$$\frac{d\eta_1^I}{dt} \cong -c(1 - c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[\eta_1^I \frac{\lambda_1(\mathbf{k}^M)}{k_B T} + \ln \frac{(c + \eta_1^I/2)(1 - c + \eta_1^I/2)}{(c - \eta_1^I/2)(1 - c - \eta_1^I/2)} \right], \quad (58)$$

$$\frac{d\eta_2^I}{dt} \cong -c(1 - c)\tilde{L}(\mathbf{k}^M) \left[\eta_2^I \frac{\lambda_2(\mathbf{k}^M)}{k_B T} + \ln \frac{(c + \eta_2^I/2)(1 - c + \eta_2^I/2)}{(c - \eta_2^I/2)(1 - c - \eta_2^I/2)} \right], \quad (59)$$

$$\frac{d\eta_0^I}{dt} \cong -c(1 - c)\tilde{L}(\mathbf{0}) \left[\eta_0^I \frac{\lambda_2(\mathbf{0})}{k_B T} + \ln \frac{(c + \eta_0^I/2)(1 - c + \eta_0^I/2)}{(c - \eta_0^I/2)(1 - c - \eta_0^I/2)} \right], \quad (60)$$

де $\tilde{L}(\mathbf{k})$ визначається формулами типу (42).

На завершення цього розділу, перед тим як перейти до обговорення результатів відповідних обчислень, зазначимо, що, як видно з рівнянь (41), (46), (50), (53), (58)–(60), кожному параметру далекого порядку відповідає «своя» зведена температура $T^* = k_B T / |\lambda(\mathbf{k})|$, а вірніше, «свій» енергетичний параметер $\lambda(\mathbf{k})$, який є визначальним стосовно особливостей характеру еволюції порядку (зокрема, поточних і рівноважного значень параметра далекого порядку). Також зазначимо, що наведені рівняння зручно розв'язувати в термінах саме зведеного часу $t^* \equiv \tilde{L}(\mathbf{k})t$ і означеної зведеної температури.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ОБЧИСЛЕНЬ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Перейдемо до результатів розрахунків, виконаних в рамках запропонованих статистично-термодинамічного й кінетичного моделей.

За умови впорядкування знак, принаймні, одного з параметрів міжатомової взаємодії ($\lambda_2(\mathbf{0})$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)$, $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$), що входять до наведених вище кінетичних рівнянь (41), (46), (50), (53), (58)–(60), чисельні розв'язки яких подано на рис. 6–9, має бути від'ємним [26, 27] (інакше атомовий розподіл залишатиметься невпорядкованим за будь-

яких T і c). Визначимо зведену температуру як $T^* = k_B T / |\lambda_2(\mathbf{k}^M)|$ і вважатимемо, що саме параметер $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$ від'ємний.

- Припустимо, що $\lambda_2(\mathbf{0}) < 0$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M) > 0$, $\lambda_2(\mathbf{k}^M) < 0$. Такий випадок має місце, зокрема, якщо узяти до уваги взаємодію атомів лише в першій координаційній сфері. (З огляду на радіуси координаційних сфер на рис. 2, *a*, можливо, такий випадок є й реалістичним.) Тоді, навіть за низьких температур, термодинамічно заборонено («невигідно») утворення (над)структур, які характеризуються двома (типу C_3B на рис. 3, *б*) чи трьома (типу C_3B на рис. 3, *в* і C_7B на рис. 4) параметрами далекого порядку, а також (над)структури типу CB (див. рис. 5, *a*) з одним параметром порядку, кінетику релаксації якої визначає саме припущений додатнім енергетичний параметер $\lambda_1(\mathbf{k}^M) > 0$, що входить до кінетичного рівняння (58).

- Нехай $\lambda_2(\mathbf{0}) > 0$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M) < 0$, $\lambda_2(\mathbf{k}^M) < 0$. Тоді, навіть за низьких температур, термодинамічно «невигідними» є (над)структура типу C_3B (див. рис. 3, *в*), яка характеризується трьома параметрами далекого

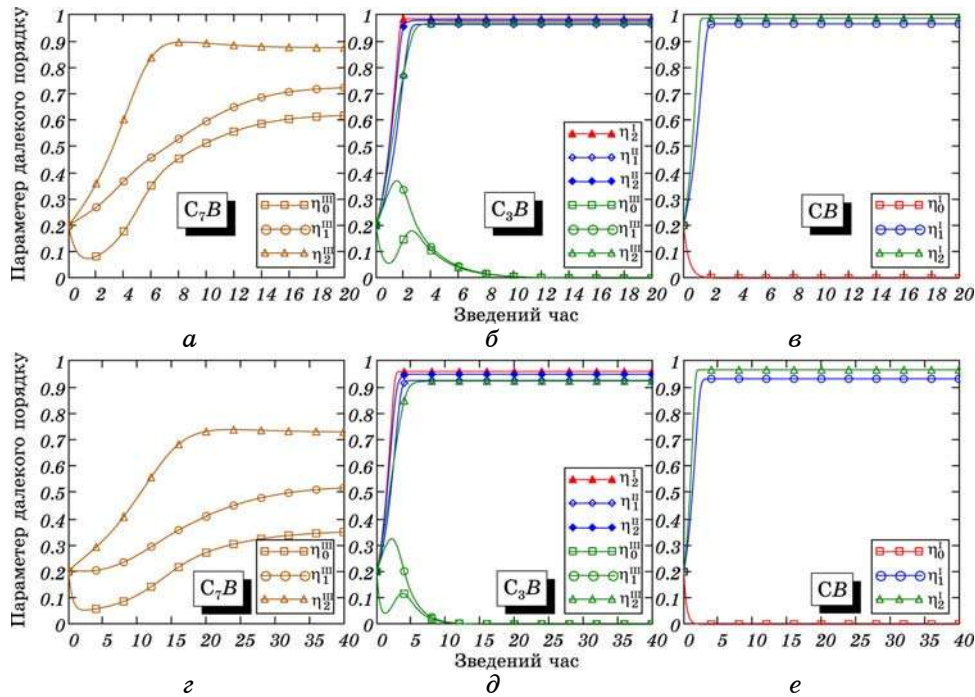


Рис. 6. Залежність параметрів далекого порядку від зведеного часу $t^* \equiv \tilde{L}(\mathbf{k})t$ для різних типів структур розчину $C-B$ за зведених температур $T^* = k_B T / |\lambda_2(\mathbf{k}^M)| = 0,1$ (*a-e*) і $T^* = 0,12$ (*з-е*) ($\lambda_2(\mathbf{k}^M) < 0$) при різних співвідношеннях енергетичних параметрів: $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = -5/8$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/6$ (*a-e*); $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = -3/4$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 6/7$ (*з-е*).

порядку, і надструктура типу CB (див. рис. 5, *е*) з одним параметром порядку, кінетику якої й визначає саме (й лише) припущений додатнім енергетичний параметер $\lambda_2(\mathbf{0}) > 0$, що входить до кінетичного рівняння (60). Натомість, як видно з рис. 6, можливою є поява (над)структури типу C_3B (рис. 3, *б*) з двома параметрами порядку й (над)структури типу C_7B (рис. 4) з трьома параметрами порядку.

- Припустимо, що $\lambda_2(\mathbf{0}) > 0$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M) > 0$, $\lambda_2(\mathbf{k}^M) < 0$. В такому випадку, навіть за низьких температур, термодинамічно «невигідними» є (над)структури, які характеризуються двома (типу C_3B на рис. 3, *б*) чи трьома (типу C_3B на рис. 3, *в* і C_7B на рис. 4) параметрами далекого порядку, а також (над)структури типу CB , зображені на рис. 5, *а* і *в*, з одним параметром порядку, кінетику яких й визначають саме (й лише) припущені додатніми енергетичні параметри $\lambda_2(\mathbf{0}) > 0$ і $\lambda_1(\mathbf{k}^M) > 0$ відповідно, що входять до кінетичних рівнянь (58) і (60).

- Розглянемо випадок, коли термодинамічно «вигідними» є всі наведені вище структури (див. рис. 3–5) з одним, двома чи трьома параметрами далекого порядку. Така ситуація має місце, якщо всі

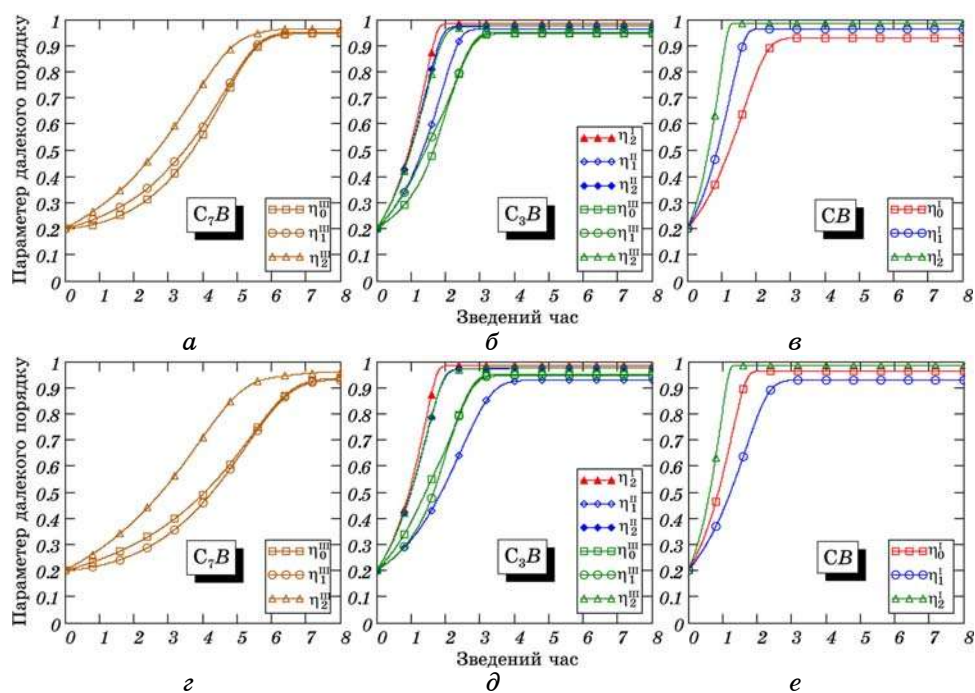


Рис. 7. Залежність параметрів далекого порядку від зведеного часу $t^* \equiv \tilde{L}(\mathbf{k})t$ для різних типів структур розчину $C-B$ за зведеної температури $T^* = k_B T / |\lambda_2(\mathbf{k}^M)| = 0,1$ ($\lambda_2(\mathbf{k}^M) < 0$) при різних (але однакових за знаком) співвідношеннях енергетичних параметрів: $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/7$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/6$ (*a-e*); $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/6$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/7$ (*e-e*).

три енергетичні параметри міжатомової взаємодії, які визначають кінетику релаксації далекого порядку, є від'ємними: $\lambda_2(\mathbf{0}) < 0$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M) < 0$, $\lambda_2(\mathbf{k}^M) < 0$, причому, розподіл атомів у рівноважному стані є впорядкованим чи ні в залежності від значення температури.

На рисунках 7–9 представлено часову еволюцію атомового порядку в структурах на основі «стільникової» ґратниці за різних температур та при різних (але однакових за знаком) співвідношеннях параметрів міжатомової взаємодії: $\lambda_2(\mathbf{0}) < 0$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M) < 0$, $\lambda_2(\mathbf{k}^M) < 0$.

За температури $T^* = 0,1$ і при співвідношеннях енергетичних параметрів $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/7$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/6$ або ж, навпаки, $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/6$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/7$ криві часової залежності параметрів порядку (рис. 7) для всіх структурних типів зі стехіометричними концентраціями $1/8$, $1/4$ і $1/2$ є монотонними.

За тієї же температури й менших значеннях відношень енергетичних параметрів взаємодії $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/11$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/9$ або, навпаки, $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/9$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/11$ (цебо при збільшенні за модулем різниць $\lambda_2(\mathbf{0}) - \lambda_2(\mathbf{k}^M)$ і $\lambda_1(\mathbf{k}^M) - \lambda_2(\mathbf{k}^M)$) криві релаксації параметра далекого порядку для структури типу C_7B , де атомові долі компонентів суттєво різняться, стають немонотонними (рис. 8).

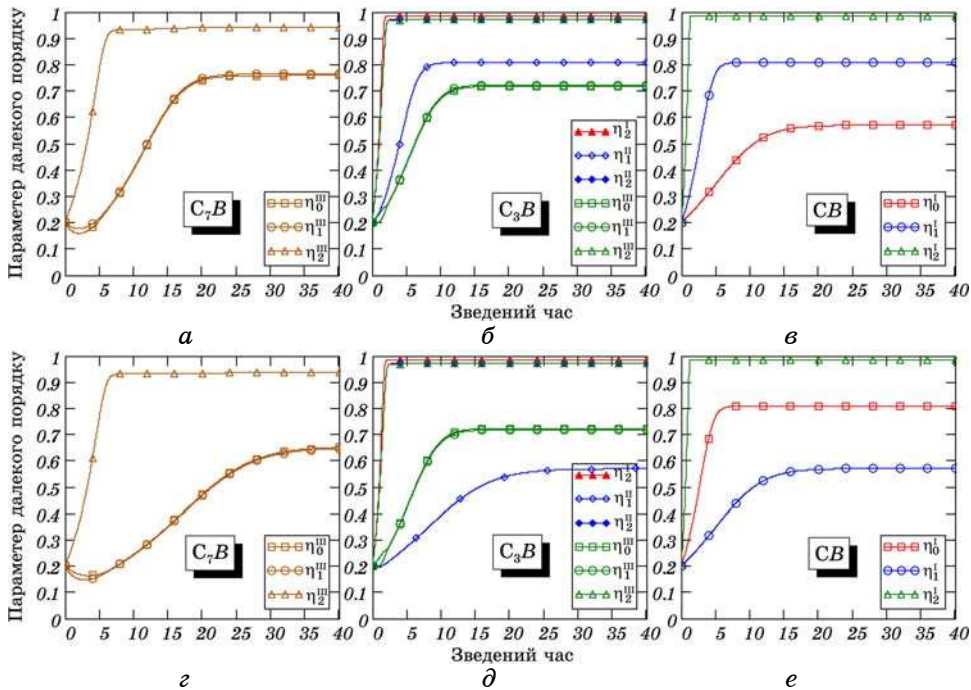


Рис. 8. Те ж саме, що й на рис. 7, але для: (а–в) — $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/11$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/9$; (г–е) — $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/9$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/11$.

Підвищення температури до $T^* = 0,12$ при співвідношеннях енергетичних параметрів $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 1/2$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 2/3$ або ж $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 2/3$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 1/2$ призводить до того, що немонотонними стають не лише кінетичні криві для параметра далекого порядку структури C_7B -типу, а й кінетичні криві для структури типу C_3B (рис. 9), причому, немонотонними стають як кінетичні криві для структури типу C_3B з трьома параметрами далекого порядку, так і такі криві для цієї ж структури з двома параметрами далекого порядку, а немонотонність кривих для структури C_7B -типу стає «суттєвішою» (рис. 9).

Легко бачити з виразів (4а), що немонотонність кінетичних кривих спричинено наявністю двох підґратниць у ґратниці графенового типу, а точніше, домінуванням міжпідґратницевих енергій «змішання» при їх конкуруванні з внутрішньопідґратницевими енергіями «змішання».

Для кожної структури найшвидше релаксує той параметер далекого порядку, чий енергетичний параметер типу $\lambda(\mathbf{k})$ (що міститься у відповіднім диференційнім рівнянні) є найбільшим за модулем, і навпаки (рис. 6–9).

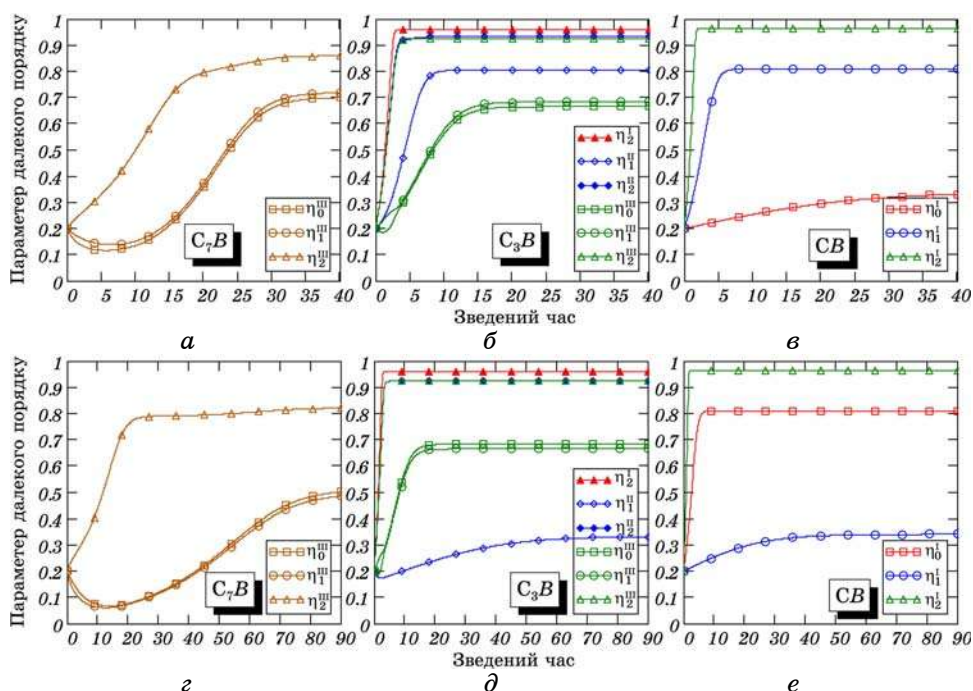


Рис. 9. Те ж саме, що й на рис. 8, але для $T^* = 0,12$ і: (а–в) — $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 1/2$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 2/3$; (г–е) — $\lambda_2(\mathbf{0})/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 2/3$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 1/2$.

У (над)структурі C_3B -типу з одним параметром далекого порядку його рівноважне значення вище, аніж інші (два чи три) рівноважні параметри порядку у цій же (над)структурі з більш, ніж одним параметром порядку (рис. 6–9). Отже, серед структур зі стехіометрією $c_{st} = 1/4$, що впорядковуються, термодинамічно вигіднішою є (над)структура, яка характеризується лише одним параметром порядку, а не двома чи трьома.

З рисунків 6–9 видно, що найшвидше релаксує структура з однаковим вмістом вуглецю й домішки заміщення (CB). А найповільніша релаксація далекого порядку відбувається в структурі, де атомові долі компонентів суттєво різняться (типу C_7B).

Для всіх моментів часу (в тому числі, й при наближенні до рівноважного стану, коли параметри далекого порядку прямують до своїх

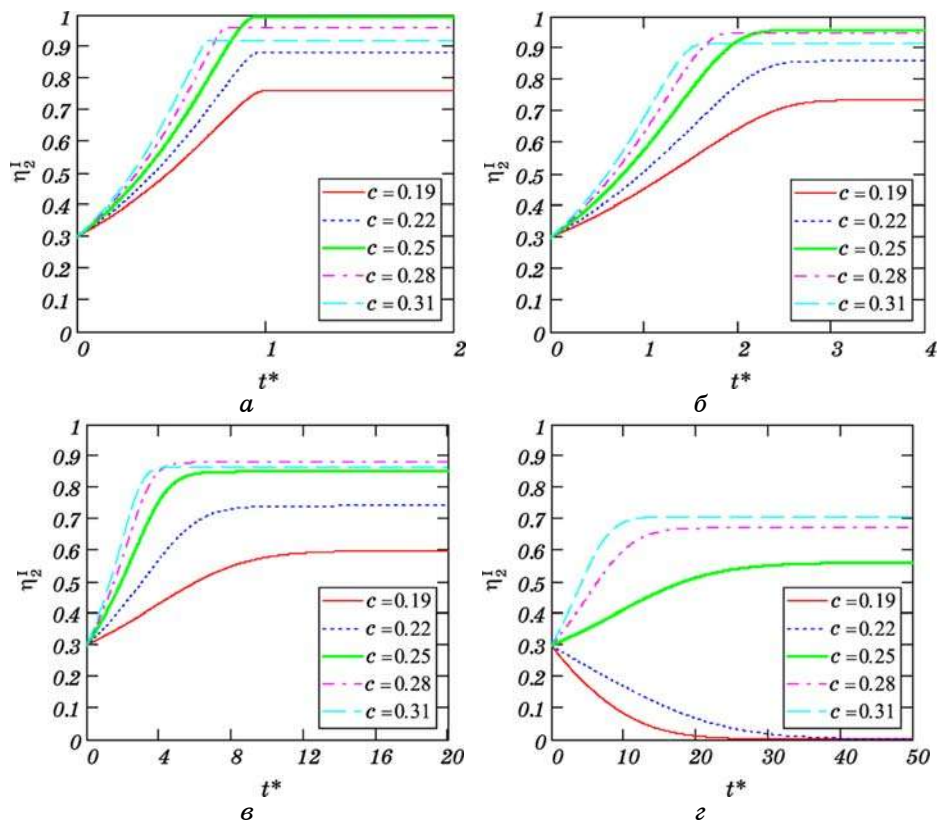


Рис. 10. Залежність параметра далекого порядку від зведеного часу для структури C_3B -типу, яка «генерується» зіркою хвильового вектора \mathbf{k}^M й характеризується одним параметром далекого порядку (η_2^1) при різних концентраціях легувальної домішки заміщення та за різних зведених температур: $T^* = 0,08$ (а), $T^* = 0,12$ (б), $T^* = 0,16$ (в) і $T^* = 0,20$ (г).

рівноважних значень) значення параметра порядку є вищими для тих кривих, які характеризуються вищими значеннями $d\eta/dt$: для будь-якого t (t^*), звісно, окрім $t = 0$, параметер далекого порядку має найвище значення для структур типу C_3B , а найнижче — для структур типу C_7B ; особливо це проявляється за високих температур (рис. 9).

Зрозуміло, що підвищення температури понижує (поточні й рівноважні) значення параметрів далекого порядку і уповільнює процес упорядкування, збільшуючи час релаксації (рис. 6–9).

Криві, яких наведено на рис. 10, представляють собою чисельні розв'язки диференційного рівняння (41) (тобто для структури C_3B -типу) за різних (зведених) температур й не лише при стехіометричній складі ($c_{st} = 1/4$), а й при нестехіометричних концентраціях легувального первня. На відміну від рис. 6–9, тут обрано більше вихідне значення: $\eta_0 = 0,3$. Але цілком очікувано, що початкове значення параметра далекого порядку ніяким чином не впливатиме на його кінцеве («рівноважне») значення: $(\eta_2^1)_{eq}$ для структур типу C_3B є однаковим за відповідних температур на рис. 9 і 10.

Як показано на рис. 10, за низьких температур ($T^* = 0,08$ або $0,12$) у нестехіометричній фазі C_3B -типу, де $c < 1/4$ чи то $c > 1/4$, «рівноважне» (та й поточне) значення параметра далекого порядку є завжди нижчим, ніж у стехіометричній (з $c = c_{st} = 1/4$). Натомість, за високих температур ($T^* = 0,16$ й $0,20$) у суперстехіометричній фазі C_3B -типу, де $c > 1/4$, «рівноважний» (та поточний) параметер далекого порядку може бути вищим, аніж у стехіометричній.

Останнє твердження можна також перевірити в рамках статистично-термодинамічного моделю, що й було зроблено. Результат, одержаний в статистично-термодинамічному моделю, підтверджує результат за кінетичним моделю. Про це свідчить рис. 11, на

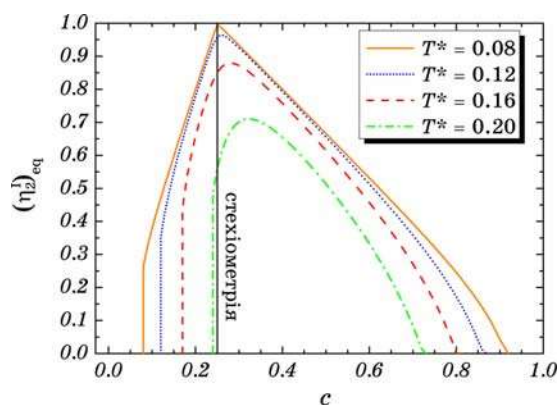


Рис. 11. Залежність рівноважного параметра далекого порядку від концентрації легувального компонента для упорядкованих структур C_3B -типу за різних зведених температур $T^* = k_B T / |\lambda_2(k^M)|$.

якому подано криві залежностей $(\eta_2^I)_{\text{eq}} = (\eta_2^I)_{\text{eq}}(c, T)$, одержаних з умови рівноваги, коли $\partial F / \partial \eta_2^I = 0$. За високих (зведених) температур максимуми кривих зміщуються зі «стехіометричної» прямої.

Зазначимо, що подібні (до вищенаведених) результати одержуються й для тривимірних кристалічних структур (див., наприклад, [38–40]) в рамках однотипних статистично-термодинамічного і кінетичного моделей.

5. ВИСНОВКИ

I. Із застосуванням наближення самоузгодженого поля та методи статичних концентраційних хвиль побудовано моделі статистичної термодинаміки та фізичної кінетики атомового порядку в бінарній розчині заміщення на основі двовимірної ґратниці графенового типу. Розподіл атомів С й В по вузлах ґратниці у впорядкованій стані охарактеризовано одночастинковими ймовірнісними функціями, які було розраховано для структур, що за стехіометрії мають склади СВ, С₃В і С₇В.

II. Розподіл атомів у бінарній розчині заміщення на основі двовимірної графенової ґратниці за стехіометричних складів С₂В і С₅В не може бути стабільно впорядкованим (принаймні, за короткосяжних взаємодій атомів).

III. Врахування лише короткосяжних міжатомових взаємодій призводить до можливості утворення (над)структур С₃В- і СВ-типу, які характеризуються лише одним параметром далекого порядку. Врахування ж і далекосяжних взаємодій призводить до можливості утворення нових (над)структур С₃В- й С₇В-типу з двома чи трьома параметрами далекого порядку. Це означає, що при легуванні графену атомами заміщення з короткосяжними міжатомовими взаємодіями можливі (над)структури С₃В- і СВ-типу з одним параметром порядку, а при легуванні його атомами з далекосяжними взаємодіями можливе також утворення нових (над)структур С₃В- й С₇В-типу з двома чи трьома параметрами далекого порядку.

IV. При стехіометричній концентрації легувальної домішки заміщення $c_{\text{st}} = 1/4$ термодинамічно вигідніше утвориться двовимірній надструктурі заміщення на основі графену з одним параметром порядку, а не з двома чи трьома.

V. Якщо структура (з ґратницею графенового типу) характеризується декількома параметрами далекого порядку, то кожному з них «відповідає» свій енергетичний параметер, який міститься у відповіднім кінетичнім рівнанні. А найшвидше «релаксує» той параметер порядку, який відповідає найвищому за модулем зазначеному параметру міжатомової взаємодії (і навпаки).

VI. Збільшення за модулем різниць енергетичних параметрів (власних значень матриці енергій «змішання») та підвищення темпера-

тури спричинюють немонотонність кривих кінетики параметрів далекого порядку у «стілникових» структурах, що можуть характеризуватися більш як одним параметром далекого порядку; причому, з підвищенням температури спочатку немонотонними стають кінетичні криві для розчину, де атомові долі компонентів суттєво різняться (типу C_7B), а потім і для розчину з меншою різницею долей атомів вуглецю й домішки заміщення (типу C_3B). Немонотонність кінетичних кривих спричинено не просто різними конкуруючими внутрішньопідґратничевими та міжпідґратничевими енергіями «змішання», а домінуванням саме останніх у такій конкуренції.

VII. Впорядкування атомів вуглецю й домішки заміщення в ґратниці графенового типу «найефективніше» (тобто з найбільшим значенням параметра далекого порядку) притаманне структурі (типу CB) з однаковими атомовими долями обох компонентів, а найменший «ефект впорядкування» (тобто найменше значення параметра далекого порядку) відповідає структурі з найбільшою різницею атомових долей вуглецю й домішки (особливо, за високих температур).

VIII. На відміну від кількості надструктурних типів, які відповідають стехіометричним концентраціям леґувальної домішки заміщення $1/4$ і $1/2$, можливим є лише один єдиний надструктурний тип зі стехіометричною концентрацією $c_{st} = 1/8$.

IX. Як і очікувалося, початкові (нерівноважні) значення параметра далекого порядку жодним чином не впливає на його кінцеві («рівноважні») значення: останні однакові за інших однакових умов.

X. Результати розгляду фізичної кінетики підтверджують статистично-термодинамічні результати. По-перше, рівноважні значення параметра далекого порядку співпадають в обох моделях. По-друге, за високих температур рівноважне (й поточне) значення параметра далекого порядку в нестехіометричній бінарній двовимірній структурі на основі графену (з відхиленням від стехіометрії в бік збільшення концентрації домішки заміщення) може бути вищим, аніж у стехіометричній фазі.

Задля одержання висновку про енергетичну вигідність і стабільність тієї чи іншої із зазначених вище впорядкованих структур треба (див. Додаток А), насамперед, оцінити значення хоча б енергетичних параметрів w_1, w_2, w_3 — енергій «змішання» на відстанях, що дорівнюють радіусам 1-ї, 2-ї, 3-ї координаційних сфер відповідно: $r_1 = a_0$, $r_2 = \sqrt{3}a_0$, $r_3 = 2a_0$. Для цього слід розрахувати енергії $W_{pq}^{CC}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, $W_{pq}^{BB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, $W_{pq}^{CB}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ ефективної взаємодії атомів у парах $C-C$, $B-B$, $C-B$ відповідно, що знаходяться у вузлах підґратниць $p, q = 1, 2$ у примітивних елементарних комірках з «центрами» у вузлах \mathbf{R} і \mathbf{R}' на відстанях $|\mathbf{R} + \mathbf{h}_p - \mathbf{R}' - \mathbf{h}_q| = r_1 = a_0$, $r_2 = \sqrt{3}a_0$, $r_3 = 2a_0$, де $a_0 \cong 0,142$ нм. В якості леґувального елемента B , перш за все, можна розгляну-

ти В, N і, можливо, Ca та K.

Одержані наразі результати (зокрема, стосовно «заборони» певних впорядкованих структур заміщення і немонотонної еволюції далекого порядку атомів у «стільниковій» ґратниці) викликають інтерес до їх експериментального виявлення і вивчення та спонукають до дослідження й (пере)розподілу атомів втілення у ґратниці на основі графену. Але цьому буде присвячено наступну окрему роботу.

ПОДЯКИ

Роботу було виконано за фінансової підтримки проєкту НДР молодих учених НАН України за ґрантом НАН України (договори № 4Г/30.07 і № 4Г/30.08) та реінтеграційного ґранту НАТО (RIG 981326), за що й висловлюється вдячність.

ДОДАТОК А

Якщо для зручності геометричного представлення (в дусі [27, 41, 42]) діаграм стабільності фаз твердого розчину С–В в якості енергетичних параметрів міжатомових взаємодій вибрати w_2/w_1 і w_3/w_1 , то, наприклад, області значень останніх, за яких забезпечується найменше значення якогось одного з параметрів статистичної термодинаміки впорядкування, а саме, $\lambda_2(\mathbf{0})$, $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$ або $\lambda_2(\mathbf{k}^K)$, можна зобразити у вигляді, поданім на рис. А1.

За низьких температур, коли внесок ентропії у термодинаміку майль, стабільність надструктур визначається мінімізацією внутрішньої

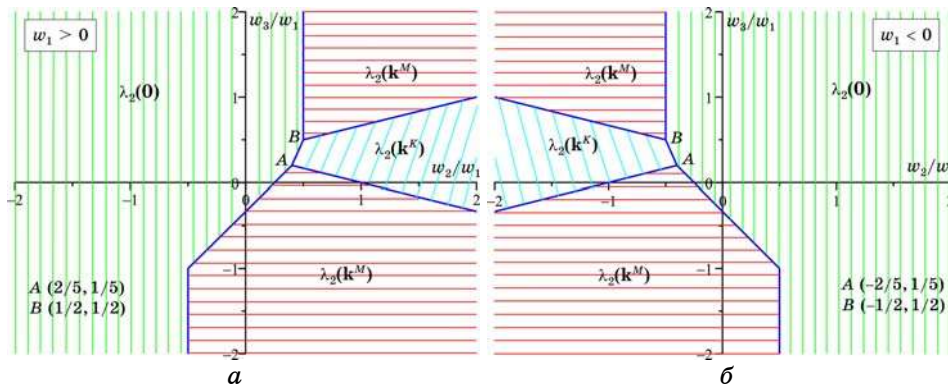


Рис. А1. Области значень параметрів міжатомових взаємодій (w_2/w_1 і w_3/w_1), що (з необхідністю) «забезпечують» найменше значення якогось одного з параметрів ($\lambda_2(\mathbf{0})$, $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$ або $\lambda_2(\mathbf{k}^K)$) термодинаміки впорядкування атомів заміщення у вузлах «стільниковій» ґратниці при $w_1 > 0$ (а) і $w_1 < 0$ (б).

енергії. Якщо нехтувати можливістю утворення механічної суміші

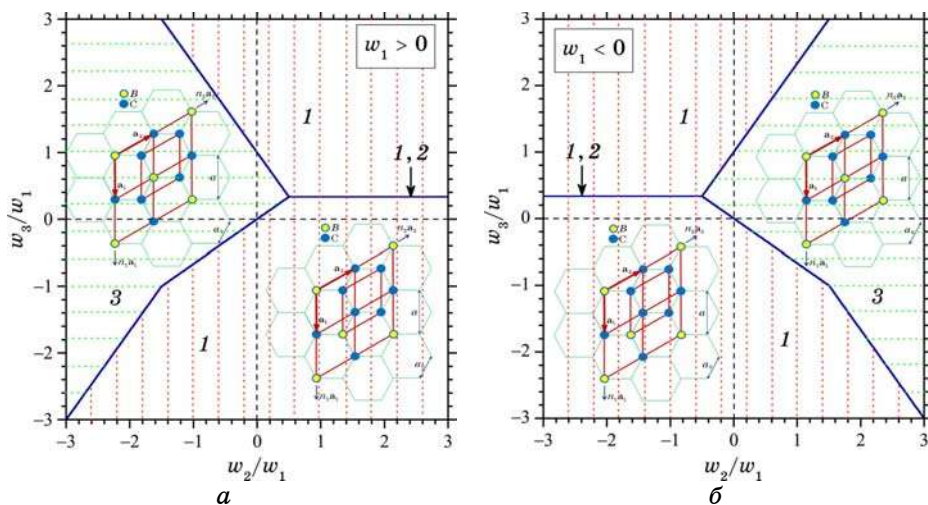


Рис. А2. Области значень параметрів міжатомових взаємодій (w_2/w_1 і w_3/w_1), які «забезпечують» низькотемпературну (при $T \approx 0$ К) стабільність впорядкованих розподілів атомів заміщення у вузлах «стілєникової» ґратниці, що відповідають надструктурам типу C_3B , які описуються одним (1), двома (2) або трьома (3) параметрами далекого порядку, при $w_1 > 0$ (а) і $w_1 < 0$ (б).

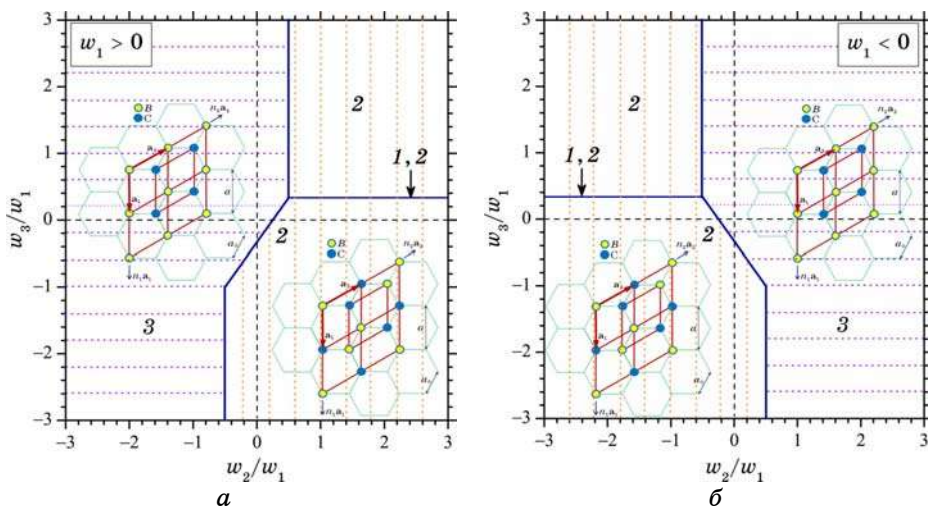


Рис. А3. Теж саме, що й на попередньому рисунку, але для надструктур типу CB , для яких конфігураційна вільна енергія визначається лише одним параметром міжатомових взаємодій, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)$ (1), $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$ (2) або $\lambda_2(0)$ (3), при $w_1 > 0$ (а) і $w_1 < 0$ (б).

чистих компонент і/або різних надструктур, то за низьких температур стабільною буде фаза з найменшою (порівняно з іншими фазами того ж складу) внутрішньою енергією. Саме з такої умови й знайдено області стабільності для надструктур типу C_3B і CB в околі нульової температури, коли всі параметри далекого порядку прямують до одиниці (рис. А2, А3).

Зі стехіометрією C_7B можливий лише один надструктурний тип (впорядкований розподіл атомів B і C), який є стабільним за низьких температур при будь-яких значеннях енергій «змішання» у різних координаційних сферах (розподілених по всій координатній площині з осями w_2/w_1 й w_3/w_1).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**, No. 5696: 666 (2004).
2. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature*, **438**:197 (2005).
3. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature*, **442**: 282 (2006).
4. Інформація на <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>
5. Z. Chen, Yu-M. Lin, M. J. Rooks, and P. Avour, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0701599>
6. *Nanomaterials Handbook* (Ed. Yuri Gogotsi) (Boca Raton–London–New York: CRC Press–Taylor & Francis Group: 2006).
7. X. Ma, Q. Wang, L.-Q. Chen, W. Cermignani, H. H. Achobert, and C. G. Pantano, *Carbon*, **35**, No. 10–11: 1517 (1997).
8. R. H. Miwa, T. B. Martins, and A. Fazzio, *Nanotechnology*, **19**: 155708 (2008).
9. D. Wei, Y. Liu, Yu Wang, H. Zhang, L. Huangi, and G. Yu, *Nano Letters*, (2009) (прийнято до друку).
10. Інформація на <http://www.edn.com/search/siteall?q=graphene>
11. T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith, and N. T. Skipper, *Nat. Phys.*, **1**: 39 (2005).
12. N. Emery, C. Hérold, M. d’Astudo, V. Garcia, Ch. Bellin, J.F. Marêché, P. Lagrange, and G. Louprias, *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 087003 (2005).
13. A. Gauzzi, S. Takashima, N. Takeshita, C. Terakura, H. Takagi, N. Emery, C. Hérold, P. Lagrange, and G. Louprias, *Phys. Rev. Lett.*, **98**: 067002 (2007).
14. K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Nat. Mater.*, **6**: 183 (2007).
15. C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 19912 (2004).
16. M. Calandra and F. Mauri, *Phys. Rev. B*, **76**: 161406(R) (2007).
17. J. L. McChesney, A. Bostwick, T. Ohta, K. V. Emtsev, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, arXiv:0705.3264v1 [cond-mat.str-el].
18. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature*, **438**: 197 (2005).

19. S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, C. D. Spataru, J. Graf, D.-H. Lee, S. G. Louie, and A. Lanzara, *Phys. Rev. B*, **71**: 161403(R) (2005).
20. S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, J. Graf, A. V. Fedorov, C. D. Spataru, R. D. Diehl, Y. Kopelevich, D.-H. Lee, S. G. Louie, and A. Lanzara, *Nat. Phys.*, **2**: 595 (2006).
21. A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Nat. Phys.*, **3**: 36 (2007).
22. M. Calandra and F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 237002 (2005).
23. M. Calandra and F. Mauri, arXiv:0707.1492v1 [cond-mat.mtrl-sci].
24. W.-K. Tse and S. D. Sarma, *Phys. Rev. Lett.*, **99**: 236802 (2007).
25. C.-H. Park, F. Giustino, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, **99**: 086804 (2007).
26. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Москва: Наука: 1974) (а); A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (New York: John Wiley & Sons: 1983) (б).
27. В. Н. Бугаев, В. А. Татаренко, *Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов* (Киев: Наукова думка: 1989).
28. А. А. Смирнов, *Молекулярно-кинетическая теория металлов* (Москва: Наука: 1966).
29. L.-Q. Chen and A. G. Khachaturyan, *Phys. Rev. B*, **44**, No. 9: 4681 (1991).
30. L. Q. Chen and A. G. Khachaturyan, *Kinetics of Ordering Transformations in Metals* (Eds. H. Chen and V. K. Vasudevan) (Warrendale, Pennsylvania: TMS: 1992), p. 197.
31. L.-Q. Chen and A. G. Khachaturyan, *Phys. Rev. B*, **46**, No. 10: 5899 (1992).
32. R. Poduri and L.-Q. Chen, *Acta Mater.*, **45**, No. 1: 245 (1997).
33. R. Poduri and L.-Q. Chen, *Acta Mater.*, **46**, No. 5: 1719 (1998).
34. Y. Wang, D. Banerjee, C. C. Su, and A. G. Khachaturyan, *Acta Mater.*, **46**, No. 9: 2983 (1998).
35. G. Rubin and A. G. Khachaturyan, *Acta Mater.*, **47**, No. 7: 1995 (1999).
36. Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, S. M. Bokoch, and M. P. Kulish, *Proc. of the 1st Int. Conf. on Diffusion in Solids and Liquids—'DSL-2005'* (Aveiro, Portugal, 6–8 July, 2005) (Eds. A. Öchsner, J. Grácio, and F. Barlat) (Aveiro: University of Aveiro: 2005), vol. **2**, p. 591.
37. Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, and S. M. Bokoch, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 12: 1699 (2006).
38. Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, and H. Zapolsky, *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, **4**, № 1: 104 (2007).
39. Т. М. Радченко and В. А. Татаренко, *Defect and Diffusion Forum*, **273–276**: 525 (2008).
40. Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, and H. Zapolsky, *Solid State Phenomena*, **138**: 283 (2008).
41. Н. М. Матвеева, Э. В. Козлов, *Упорядоченные фазы в металлических системах* (Москва: Наука: 1989).
42. Э. В. Козлов, В. М. Дементьев, Н. М. Кормин, Д. М. Штерн, *Структуры и стабильность упорядоченных фаз* (Томск: Изд-во Томского ун-та: 1994).