

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Автоколебательные процессы при релаксации структуры насыщенных водородом сплавов палладий–металл (на примере Pd–W)

А.А. Кацельсон, А.И. Олемской, И.В. Сухорукова, Г.П. Ревкевич

Рассмотрены некоторые возможности изучения поведения реальной структуры микроскопических систем, открывающиеся при использовании рентген-кинетических методов исследования. Проведен сравнительный анализ временных зависимостей рентген-дифракционных картин (интенсивности и ширины некоторых дифракционных максимумов) релаксирующих после насыщения водородом сплавов палладий–металл на примере сплавов палладий–вольфрам различного состава. Показано, что эти зависимости имеют немонотонный, а на некоторых стадиях релаксации осцилирующий характер. Из анализа этих зависимостей сделан вывод, что они являются следствием эффекта самоорганизации в процессе диффузионной эволюции структуры сплава, обладающей субмикроскопической неоднородностью. Рассмотрены наиболее вероятные механизмы самоорганизации в ансамбле, состоящем из областей локального ближнего порядка, водородсодержащих кластеров, дефектов и атомов водорода. Обсуждены классы материалов, в которых возможны аналогичные явления.

PACS numbers: 61.10 My, 61.72. Dd, 82.40. Bj

Содержание

1. Введение (331).
 2. Экспериментальные данные (333).
 3. Анализ экспериментальных данных (334).
 4. Заключение (337).
- Список литературы (338).

1. Введение

Как известно, явление самоорганизации, представляющее предмет синергетики, присуще различным системам в физике, химии, биологии, социологии и т.д. [1]. Отличительная особенность таких систем состоит в том, что их поведение характеризуется несколькими гидродинамическими модами, обладающими положительно обратной связью, которая и является причиной самоорганизации. (Под гидродинамической модой здесь, как принято [1, 2], понимается коллективная флуктуация с большой длиной волны, соответствующая

когерентному движению большого числа частиц с большим относительно микроскопического масштаба временем жизни.) Для обеспечения когерентного режима самоорганизации требуется, чтобы управляющий параметр, определяющий положение на фазовой диаграмме системы, приобрел критическое значение. В результате система испытывает бифуркационный переход, и характер ее поведения радикально изменяется. В простейшем случае фазовых переходов роль управляющего параметра играет температура, гидродинамические моды отвечают параметру порядка и сопряженному полю, а перестройка системы состоит в ее упорядочении [3].

Специфика настоящей статьи состоит в том, что в ней рассмотрены и проанализированы результаты, полученные в [4, 5], свидетельствующие о протекании процессов самоорганизации в кристаллических сплавах, содержащих водород. Применительно к электронной подсистеме полупроводников синергетические эффекты уже давно привлекали к себе внимание [6]. Они характеризуются относительно небольшими временными масштабами (порядка максвелловского времени релаксации). Как можно видеть из раздела 2, в рассматриваемом в данной статье случае, характерные времена составляют несколько суток. Это указывает на то, что здесь эффекты самоорганизации обусловлены медленно текущими диффузионными процессами перераспределения атомов твердого тела при структурных превращениях. На первый взгляд, дефекты кристаллического строения следует рассматривать отдельно. Однако последовательное исследование этого вопроса показывает

А.А. Кацельсон, И.В. Сухорукова, Г.П. Ревкевич. Московский государственный университет, Физический факультет 117234 Москва, Ленинские горы
Тел. (095) 939-46-10. E-mail: sergey@elec60.phys.msu.su
А.И. Олемской. Сумський національний університет 244007 Суми, вул. Римського-Корсакова 2, Україна
Тел. (0542) 33-34-65

Статья поступила 16 ноября 1994 г.,
после переработки 21 декабря 1994 г.

[7], что сам дефект представляет собой автолокализованную область, претерпевшую структурное превращение. Поэтому специфика поведения дефектов определяется только их размерностью и характером пространственного распределения.

С синергетической точки зрения, отличительная черта таких превращений состоит в том, что они реализуются, как правило, по простейшему сценарию — как фазовые переходы. При этом весь набор гидродинамических мод сводится к единственной степени свободы, амплитуда которой характеризуется параметром порядка, а поведение остальных полностью задается им (принцип соподчинения) [1]. Что касается более сложных сценариев (типа реакции Белоусова–Жаботинского), то при структурных превращениях в твердом теле они, по-видимому, весьма маловероятны. Однако данное утверждение относится только к структурным превращениям, протекающим гомогенным образом, не сопровождающимся образованием локализованных областей новой фазы, дефектов и т.п. В действительности экспериментальная ситуация оказывается, как правило, намного сложнее: области новой фазы или ее зародыши могут быть гетерогенным образом распределены по объему, структурное превращение может сопровождаться значительными искажениями решетки, приводящими к размножению дефектов при движении межфазной границы, и т.д. [8]. Хорошо известно, что уже при наличии двух типов дефектов может реализоваться либо автоколебательный режим [9], либо автокаталитическое размножение дефектов [10]. В этой связи возникает вопрос: не может ли реализоваться нетривиальный сценарий самоорганизации, когда часть гидродинамических степеней свободы обусловлена структурными превращениями, а другая связана с перераспределением дефектов кристаллического строения?

Основные особенности такого сценария состоят в следующем. Во-первых, этот процесс должен развиваться во времени, и это требует проведения исследования временных зависимостей рентген-дифракционной картины, т.е. изучения рентген-дифракционной кинетики. Во-вторых, подобный сценарий должен быть связан и с перераспределением дефектов, поэтому рентген-дифракционные исследования должны включать измерения интенсивности и ширины дифракционных максимумов. В-третьих, объект исследования должен представлять собой микрогетерогенную систему областей различного состава.

В связи с этим для обнаружения упомянутого выше сценария самоорганизации системы необходимо использовать специальный методический подход, включающий поиск:

а) объектов исследования, в которых можно предполагать наличие субмикронеоднородностей ориентированно мезоскопического масштаба;

б) способов воздействий, усиливающих или уменьшающих эти неоднородности;

в) методов исследования, позволяющих изучать не только собственно дефектную структуру, но и такие ее изменяющиеся во времени характеристики, которые можно корректно сравнивать между собой. Этот подход и был использован в [4, 5].

Выбор системы объясняется следующими обстоятельствами. С одной стороны, было известно [11, 12], что система Pd–W при содержании около 10 ат.% W

обладает локальным ближним порядком. Он представляет собой области размером в несколько нанометров, упорядоченные, скорее всего, по типу Pd_5W , т.е. обогащенные вольфрамом. Объемная доля этих областей составляет 10^{-1} , а их стабилизация происходит при наличии избыточных вакансий, которые компенсируют расширение решетки, происходящее при упорядочении (более подробно см. § 6 в [3]). Очевидно, что возникновение этих областей приводит к обеднению вольфрамом остальных частей кристаллитов. С другой стороны, было известно, что в силу сильного сродства между атомами Pd и H, впервые обнаруженного еще в [13], при насыщении палладия водородом происходит изоморфное $\alpha \rightarrow \beta$ превращение первого рода, сопровождающееся значительным расширением решетки (здесь α -фаза представляет собой твердый раствор водорода в ГЦК-палладии, содержащий не более 0,02 атомов водорода на атом палладия, β -фаза представляет собой также нестехиометрический твердый раствор водорода в ГЦК-палладии, но содержащий не менее 0,6 атомов водорода на один атом палладия, соответственно периоды решетки указанных фаз равны 3,892 и 4,025 Å; понятие о сплавах металлов–водород как о сплавах без определенной стехиометрии было введено в [14]). При циклировании процесса "насыщение–дегазация" возникают мощные поля дефектов типа вакансий, дислокационных петель, пор и т.д. [15]. В результате многократно насыщенный водородом сплав Pd–W, с одной стороны, обладает гетерогенной структурой мезоскопических областей локального ближнего порядка (ОЛБП), а с другой, является гетерофазной смесью α -фазы и мезоскопических областей β -фазы с различным содержанием атомов внедрения H и дефектов. При этом, поскольку водород в вольфраме практически не растворяется, он не может присутствовать в значительных количествах в ОЛБП. Это указывает на существенную неоднородность сплавов палладий–вольфрам не только по составу, но и по степени сродства к водороду и на возможность изменения этой неоднородности при насыщении системы водородом. Таким образом, метод воздействия путем насыщения водородом, может приводить либо к усилению, либо к ослаблению степени неоднородности.

Методические особенности исследований в [4, 5] состояли в том, что:

а) в качестве основных характеристик измерялись зависимости от времени интенсивности и ширины рентген-дифракционных максимумов;

б) измерения осуществлялись в течение продолжительного времени (продолжительность измерений после каждого "возмущения" состояния образцов водородом составляла до трех с половиной месяцев) и проводились через строго определенные промежутки времени;

в) наряду с изучением дифракционной картины от исследуемых образцов проводились измерения рассеяния эталонами (образцами с неизменными во времени дифракционными характеристиками).

В разделе 2 будут приведены рентгенографические данные, показывающие, что рассмотренная выше система проявляет весьма нетривиальное синергетическое поведение — наблюдаются биения, обусловленные колебательными модами с различными периодами, связанными с периодическим перераспределением вакансий между областями β -фазы и ОЛБП, с одной стороны, и образованиями типа призматических петель дислокаций —

с другой. В разделе 3 рассмотрен синергетический анализ такого поведения. Выяснено в частности, что роль управляющих параметров играют средние по объему значения концентраций вольфрама и вакансий. Изменение этих концентраций приводит к бифуркации колебательного режима в релаксационный и наоборот.

2. Экспериментальные данные

Экспериментальные данные были получены рентгенографически в основном в [4, 5]. Методики электролитического насыщения и рентгенографических исследований подробно описаны в [16–18]. При этом специально проверялось, что атомы водорода пронизывают весь объем образца. Для сплава Pd–11,3 ат. % W время электролитического насыщения составляло 15 мин при плотности тока 80 мА/см². Режимы насыщения водородом сплава Pd–7 ат. % W указаны в табл. 1. Измерения интегральной интенсивности, ширины, положения и профиля дифракционных максимумов проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН–УМ1 с использованием монохроматического CuK α -излучения. Систематически также измерялось рассеяние эталонами: плавленым кварцем, отожженным алюминием и палладием.

Таблица 1. Квадрат ширины дифракционного максимума (400), град²

Состояние образца	Время дегазации, ч	Деформированный образец	Отожженный образец
Исходное состояние	—	0,689	0,223
Первое насыщение водородом (40 мА/см ² , 15 мин)	0	0,796	0,340
	24	0,776	0,425
	48	—	0,278
	140	0,776	—
	240	0,764	—
	430	—	0,402
Второе насыщение водородом (80 мА/см ² , 15 мин)	0	0,796	0,336
	24	0,776	0,140
	48	0,776	—
	72	—	0,336
	170	0,776	—
	700	—	0,402
	1200	0,764	—
	3500	0,780	—
Третье насыщение водородом (80 мА/см ² , 30 мин)	0	—	0,535
	24	—	0,535
	170	—	0,418
	800	—	0,472
	2500	—	0,518

Первые признаки аномального поведения были обнаружены [4] в сплаве Pd–7 ат. % W. Исследовалась временная зависимость квадрата ширины дифракционного максимума (400) в процессе дегазации предварительно насыщенного водородом образца. Последний брался либо в деформированном состоянии (после шлифовки и полировки), либо в отожженном (при 500°C в течение 2 ч). Из таблицы видно, что насыщение водородом приводит к расширению максимума, связанному с ростом плотности дефектов. Как правило, в ходе последующей дегазации наблюдается сначала уменьшение их содержания — протекает обычный процесс релаксации, а затем анома-

льное повышение с последующей стабилизацией. Еще более неожиданным является поведение однократно насыщенного водородом отожженного образца: здесь содержание дефектов сначала даже повышается, затем спадает до значения меньшего первоначального и далее опять возрастает до насыщения. Иными словами, для Pd–7 ат. % W чаще реализуется приблизительно полупериода колебаний, но в отожженном однократно насыщенном водородом образце иногда — полный период.

Разумеется, описанный эксперимент не дает оснований для вывода о наличии колебательного режима поведения системы. Обнаруженная немонотонность явилась для исследователей скорее стимулом к поиску такого состава сплава и таких режимов его предварительной обработки и насыщения водородом, которые могли бы обеспечить колебательное поведение. Оказалось, что с этой целью следует, во-первых, увеличить содержание вольфрама до 11,3 ат. %, а во-вторых, провести неоднократное насыщение.

Анализ содержания различных дефектов проводился, исходя из сравнения дифракционных максимумов (400) и (200). Известно [19], что уменьшение интенсивности первого из них связано в основном с появлением так называемых дефектов 1-го класса — вакансий, дислокационных петель малого размера и других равноосных образований (клластеров) микроскопического масштаба¹. С другой стороны, ослабление интенсивности I(200) связано преимущественно с экстинкционными эффектами, отражающими уменьшение степени разориентации мозаичной структуры и, возможно, рост ее блоков (дефекты 1-го класса влияют на I(200) существенно слабее, чем на I(400)) [19]. С учетом этих обстоятельств исследовалась временная зависимость отношения интенсивностей I(400)/I(200), взятая в полулогарифмическом масштабе. Ее вид после третьего насыщения водородом показан на рис. 1.

Видно, что на вторые сутки наблюдается максимум, отвечающий минимальной концентрации дефектов 1-го класса. Следующие три отчетливые максимума обнаружены через 7, 14 и 21 суток после первого. Несомненно наличие периодичности на этой стадии релаксации, хотя кривая на рис. 1 и не является гармонической. Очевидно также и наличие флюктуаций относительно осциллирующей линии. После второго насыщения первый максимум на рассматриваемой кривой наблюдался также на вторые сутки. Однако последующая эволюция была менее четкой, чем после третьего насыщения. Отметим, что понижение концентрации дефектов вскоре после насыщения водородом наблюдалось и для сплава Pd–7 ат. % W.

Характер изменений дифракционной картины резко изменяется на 28-е сутки после насыщения — дифракционные линии обнаруживают сильное расширение. Если ширина линии (400) отожженного Pd составляет 0,40° (это значение может быть принято за инструмен-

¹ Согласно [18], классификация дефектов проводится по величине показателя n в зависимости $\sigma \propto r^{-n}$, где σ — напряжения, создаваемые дефектом на расстоянии r от него. Дефекты 1-го класса, вызывающие ослабление интенсивности дифракционных максимумов, имеют значения $n > 5/2$ (например, для вакансий $n = 3$). Наличие дефектов 2-го класса, для которых $n < 5/2$ (прямолинейная дислокация имеет значение $n = 1$), приводит к размытию этих максимумов.

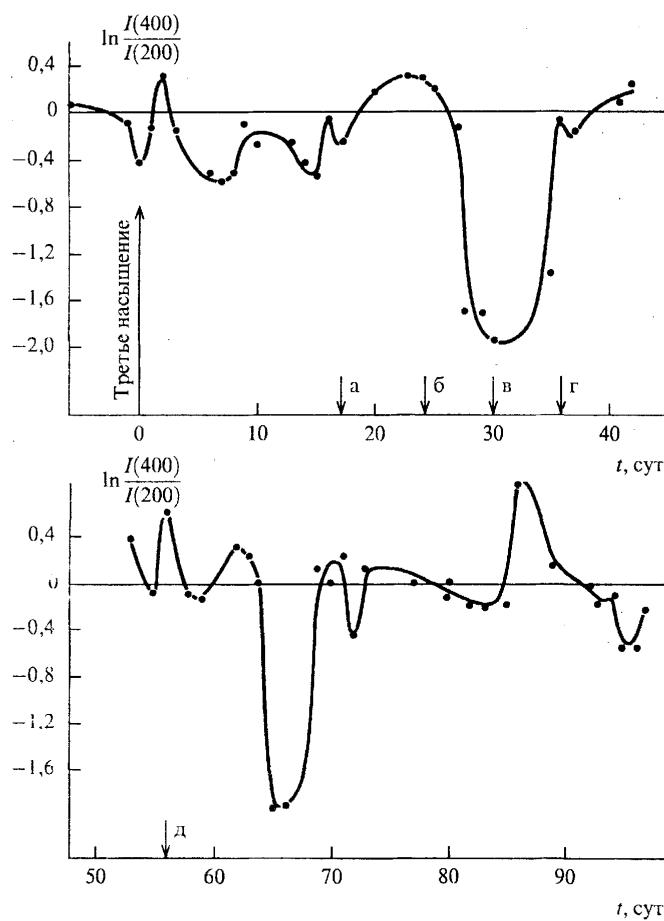


Рис. 1. Временная зависимость логарифма отношения интенсивности дифракционных максимумов (200) и (400) в процессе дегазации трехкратно насыщенного водородом сплава Pd-11,3 ат. % W (стрелки у оси времени отвечают дифракционным профилям, приведенным на рис. 2)

льную ширину), а для состояний сплава Pd-W, отвечающих наибольшим значениям интенсивности этой линии, имеем $0,53^\circ - 0,55^\circ$, то в момент ее резкого расширения достигаются значения $0,85^\circ - 1,1^\circ$. Таким образом, на 28-е сутки дифракционное уширение в 3–5 раз превышает обычное. Это хорошо видно на рис. 2, на котором представлены профили дифракционных максимумов для следующих состояний (на рис. 1 они отмечены стрелками у оси времени): а) минимум на временной зависимости $I(400)/I(200)$ перед четвертым максимумом

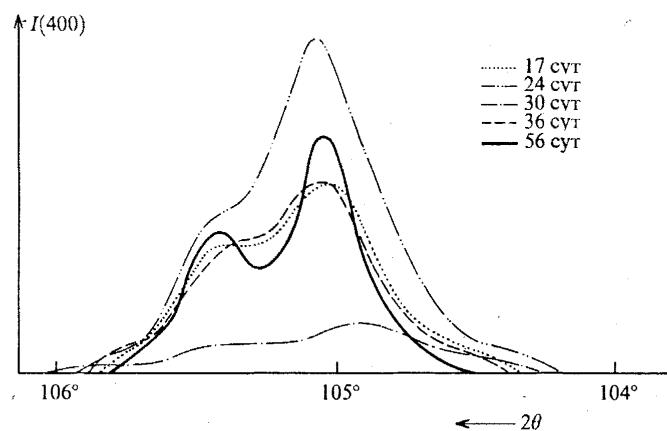


Рис. 2. Форма дифракционных профилей, отвечающих характерным моментам времени в процессе дегазации (2θ — угол рассеяния)

б) четвертый максимум; в) состояние, соответствующее наибольшему размытию дифракционного максимума; г) первый максимум после выхода из состояния наиболее сильного размытия дифракционных профилей; д) состояние, возникающее через три недели после предыдущего. Приведенные на рис. 2 дифракционные профили отчетливо показывают, что через несколько суток после трех периодов осцилляций происходит аномальное расширение дифракционного профиля (штрихпунктирная линия). Затем дифракционный профиль опять сужается, и значение $I(400)/I(200)$ снова осциллирует с течением времени. Однако на этой стадии колебания приобретают стохастический характер. Примерно через месяц после завершения первой стадии размытия линий они расширяются вновь, и такая ситуация удерживается в течение четырех суток. Затем опять наблюдается сужение дифракционного профиля.

Таким образом, при релаксации сплава Pd-11,3 ат. % W, насыщенного водородом, сначала происходит увеличение отношения интенсивностей $I(400)/I(200)$, затем наступает стадия почти периодического изменения, сменяющегося сильным расширением дифракционных максимумов. Следует отметить, что в последнем случае корректные измерения интегральной интенсивности оказываются невозможными из-за потери "крыльев", простирающихся на значительные расстояния от линии. После сужения дифракционных максимумов начинается апериодическое изменение интенсивностей, далее вновь стадия расширения, а затем сужения дифракционных линий.

3. Анализ экспериментальных данных

Приведенные результаты показывают, что насыщение водородом приводит к значительному повышению начальной концентрации дефектов. В первые двое суток она уменьшается до значений существенно ниже равновесных, что и вызывает последующие колебания в течение 25 суток. Начиная с 28 суток, содержание дефектов становится настолько большим, что процесс колебаний срывается, и система в течение четырех суток пребывает в неизменном структурном состоянии. Затем колебательный режим, хотя и восстанавливается, но в более стохастизированном виде. Это заставляет предположить, что в момент срыва колебаний средняя концентрация дефектов, обеспечивающих их течение, сильно понизилась.

Изложим сначала картину колебательного изменения интенсивности, исходя из гипотезы [5], что ослабление дифракционного максимума (400) обусловлено в основном наличием мезоскопических ОЛБП. Как уже упоминалось во введении, эти области представляют собой кластеры упорядоченной фазы типа Pd_5W , обладающие размером не более 10 нм и имеющие объемную долю 10^{-1} . Для нас принципиально важным является то обстоятельство, что образование этих кластеров сопровождается значительным расширением решетки, приводящим к большим упругим напряжениям [11]. Условия эксперимента обеспечивают такое положение на фазовой диаграмме сплава Pd-W, что в отсутствие механизмов релаксации напряжений упругая энергия делает процесс упорядочения термодинамически невыгодным. Однако в сплавах с локальным порядком изначально вводится (например, путем закалки) избыточное число вакансий,

которые втягиваются упругим полем в ОЛБП, приводя таким образом к релаксации напряжений и стабилизации упорядоченных областей (см. подробнее § 6 в [3]). Для дальнейшего важно иметь в виду, что если по какой-то причине произойдет коллапс ОЛБП, то ранее поглощенные избыточные вакансии высвободятся, и упорядоченные области предстанут как их источники. При начальном поглощении вакансий они играли, очевидно, роль хищников, поглощающих жертвы — вакансии. Таким образом, реализуется известная в экологии система "хищник–жертва" [20].

Однако, как видно из раздела 2, присущее этой системе колебательное поведение реализуется только при насыщении водородом сплава Pd–W. Это означает, что по крайней мере "запуск" колебательного процесса должен быть связан с появлением в кристалле обогащенных водородом областей. Подобные области должны действительно возникать при насыщении сплава водородом, поскольку в обедненных вольфрамом областях сплава Pd–W должно происходить фазовое $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение, и на его начальной стадии будут возникать мезоскопические области β -фазы. Будучи раствором внедрения, последняя обладает гораздо большим параметром решетки, чем исходная α -фаза. Поэтому, как и в случае образования упорядоченной фазы Pd₅W, при возникновении областей β -фазы происходит значительное расширение решетки, также приводящее к упругим напряжениям, релаксация которых требует притока вакансий. Таким образом, и в этом случае возникает система "хищник–жертва", где роль хищника играют выделения β -фазы, а жертвы — те же ваканси. Рост упругой энергии приводит к потере этими областями термодинамической устойчивости. Для уменьшения упругой энергии эти области должны либо распадаться, теряя водород, либо уменьшать свой удельный объем, поглощая вакансию. Поскольку ваканси могут поступать только из ОЛБП, постепенно будет нарастать дефицит вакансий у ОЛБП, и должен начаться обратный процесс: диффузия вакансий из областей β -фазы в ОЛБП. Сочетание двух диффузионных процессов может быть в рассматриваемом случае причиной осцилляций дифракционной картины. В этом случае при образовании областей β -фазы в системе происходит смещение окружающих атомов, величина которого зависит от расстояния от атома до области. Возникающие кластеры приводят к ослаблению дифракционных максимумов. Последующее насыщение кластеров вакансиями уменьшает их удельный объем и устраниет способность кластеров смещать окружающие атомы. Вследствие этого интенсивность дифракционных максимумов будет увеличиваться и т.д. В то же время процесс потери водорода областями β -фазы происходит существенно медленнее и не является определяющим на данной стадии релаксации.

Нетривиальность рассматриваемой синергетической системы состоит в том, что в автономном режиме каждая из представленных пар "хищник–жертва" обладает диссилиативным поведением, выражющимся в монотонном (и достаточно быстрым) переходе системы в стационарный режим — образование ОЛБП при закалке сплава Pd–W и областей β -фазы при насыщении водородом палладия. Вместе с тем приведенные в разделе 2 экспериментальные данные показывают, что при сосуществовании этих пар происходит бифуркация в бистабильный режим поведения [21]. С физической точки зрения это

означает, что поскольку для обеих пар роль жертвы играют ваканси, их хищники вступают в конфликт, связанный с недостатком пищи. Уже на уровне этой трактовки нетрудно видеть, что в таких условиях может реализоваться колебательный режим поведения, причем рассмотрение задачи можно проводить на двух уровнях сложности: в более полной постановке следует учитывать наличие единой жертвы и двух типов конкурирующих хищников, а при упрощенном описании достаточно рассмотреть жертву и разницу популяций хищников. Изложим аналитические схемы, отражающие эти подходы.

При построении наиболее полной теории следует учесть прежде всего, что "вымирающий" хищник представляет источники вакансий, а тот, популяция которого нарастает, — их стоки. Обозначим концентрацию первых через g , а вторых через r . Концентрация вакансий составляет n . При однородном распределении по объему величины g , r , n зависят только от времени t . Система уравнений, определяющих зависимости $n(t)$, $r(t)$, $g(t)$, записывается в виде

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n}{t_0} \left(1 - \frac{n}{n_0} - \frac{r}{r_0} - \frac{g}{g_0} \right), \quad (1)$$

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{r}{t_r} \left(1 - \frac{n}{n^0} \right), \quad (2)$$

$$\frac{dg}{dt} = -\frac{g}{t_g} \left(1 - \frac{n}{n^0} \right). \quad (3)$$

Здесь введены характерные масштабы времени t_0 , t_r , t_g , определяющие изменения соответствующих величин в автономном режиме, а также масштабы n_0 , n^0 изменения концентрации вакансий и соответствующие масштабы r_0 , g_0 для стоков и источников. Первое слагаемое в (1) описывает дебаевский процесс генерации вакансий под внешним воздействием, второй член представляет взаимную аннигиляцию вакансий за счет их кластеризации, третье слагаемое (1) описывает уменьшение концентрации вакансий на стоках и последнее — ее увеличение за счет действия источников. Уравнения (2), (3) описывают поведение стоков и источников соответственно: их первые слагаемые определяют дебаевскую релаксацию, а последние — рост концентрации хищников за счет поглощения вакансий. Следует при этом иметь в виду, что направления изменений r и g противоположны, поэтому знаки перед r и g в (1) различны. Симметрия уравнений (2) и (3) по знаку означает, что в этом случае изменения r и g отсчитываются от наиболее удаленных от общего уровня значений каждой из этих величин.

Аналитическое решение системы нелинейных уравнений (1)–(3) в общем случае не представляется возможным. Поэтому следует прибегнуть к качественному анализу методом фазового пространства [22]. Его вид изображен на рис. 3а. Фазовая траектория может проходить между витками поверхности, напоминающей неплотно скатанный рулон бумаги с осью FF' , образуемой пересечением плоскостей $n = n^0$ и

$$g = g_0 \left(\frac{n^0}{n_0} - 1 \right) + \frac{g_0}{r_0} r.$$

Очевидно, наиболее ярко колебательный режим поведения системы проявляется в том случае, если фазовая траектория лежит в плоскости перпендикулярной этой

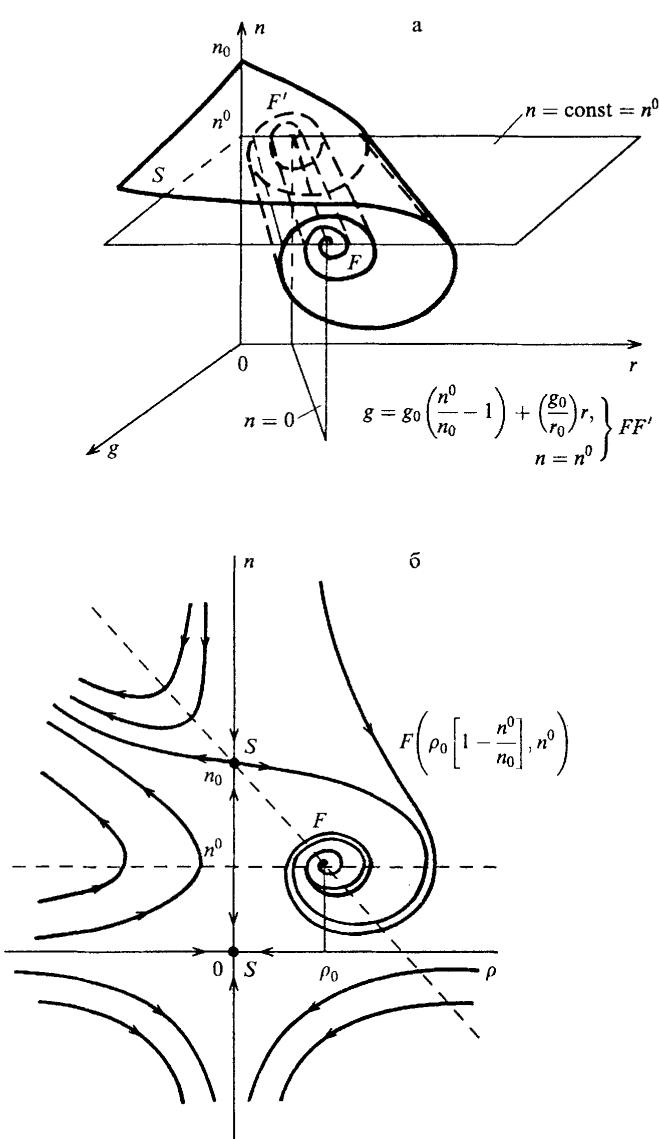


Рис. 3. Вид трехмерного (а) и двумерного (б) фазовых портретов, представляющих поведение системы

оси. В противоположном случае параллельного расположения фазовой траектории колебания практически не проявляются. С помощью приведенного на рис. За фазового портрета можно объяснить экспериментальную зависимость, показанную на рис. 1. Для этого достаточно положить, что участки, отвечающие колебательному поведению отношения интенсивностей $I(400)/I(200)$, описываются фазовой траекторией, лежащей в плоскости перпендикулярной оси FF' , а глубокие пропалы отвечают эволюции системы по траектории параллельной FF' . Что касается указанной в разделе 2 нерегулярности поведения системы, то ее легко учесть, вводя в правые части уравнений (1)–(3) флюктуирующие слагаемые [23].

Приведем теперь укороченную схему описания экспериментальной ситуации. Она немедленно следует из уравнений (1)–(3), если концентрации источников и стоков вакансий рассматривать не независимым образом, а считать, что они связаны соотношением $\rho = r - g$, определяющим разницу между популяциями конкурирующих хищников. Вычитая почленно уравнения (2),

(3), приходим к системе

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n}{t_0} \left(1 - \frac{n}{n_0} - \frac{\rho}{\rho_0} \right), \quad (4)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{\rho}{t_0} \left(1 - \frac{n}{n^0} \right), \quad (5)$$

где принято $t_r = t_g = t^0$. Физический смысл слагаемых, стоящих в правой части уравнений (4), (5), очевиден из описания соответствующих членов системы (1)–(3). Преимущество укороченной схемы связано с переходом от трехмерного фазового пространства к двумерному фазовому портрету (наглядным образом этот переход представлен на рис. 3а, б). Использование двумерного портрета позволяет, в частности, провести дальнейшую детализацию в описании поведения системы.

Из рис. 3б видно, что фазовая плоскость ρn содержит три особые точки: фокус F с координатами

$$\rho_F = \left(1 - \frac{n^0}{n_0} \right) \rho_0, \quad n_F = n^0$$

и седла $(0,0)$ и $(0, n_0)$. В области физических значений переменных $\rho, n > 0$ при любых начальных значениях объемной доли ОЛБП и концентрации вакансий эволюция системы характеризуется фазовой траекторией, стремящейся по спирали к фокусу F . Такое поведение отвечает колебательному выходу на стационарный режим $\rho = \rho_F, n = n_F$ с частотой

$$\omega = t_0^{-1} \sqrt{\frac{t_0}{t^0} \left(1 - \frac{n^0}{n_0} \right) - \left(\frac{n^0}{2n_0} \right)^2} \quad (6)$$

и декрементом затухания

$$\alpha = \frac{n^0}{2n_0} t_0^{-1}. \quad (7)$$

Таким образом, явно выраженный колебательный режим возможен только при достаточно малых временах релаксации источников и стоков вакансий:

$$t_0 < \left(\frac{n_0}{n^0} \right)^2 t_0. \quad (8)$$

Отсюда становится понятно, почему колебательный режим реализуется для достаточно малых кластеров фазы — мезоскопических ОЛБП — и невозможен для макроскопических выделений: в первом случае время образования t^0 достаточно мало, а во втором рост размера выделений приводит к его значительному увеличению. С другой стороны, для обеспечения условия (8) требуется, чтобы процессы взаимной аннигиляции вакансий, задаваемые параметром n_0 , протекали менее интенсивно, чем поглощение вакансий в ОЛБП (последнее задается параметром n^0). Если вакансии не кластеризуются ($n_0 = \infty$), то верхнее седло $(0, n_0)$ смещается в бесконечность, фокус F перерождается в центр, а витки спирали — в замкнутые кривые, охватывающие его. Именно в таком случае мы приходим к классической постановке задачи "хищник–жертва" [20]. При этом эволюция системы отвечает движению по одной из замкнутых кривых с частотой $\omega = 1/\sqrt{t_0 t^0}$ и декрементом $\alpha = 0$.

Из данных, приведенных на рис. 1, видно, что период колебаний составляет 7 сут, а интервал их срыва — 21–28 сут. Следовательно, величины (6), (7) связаны отношением $\omega/\alpha = 3 \div 4$. В результате для параметров модели (4), (5) получаем оценку

$$\left(\frac{n_0}{n^0}\right)^2 \frac{t_0}{t^0} \gtrsim 10, \quad (9)$$

указывающую на то, что условие (8) выполняется с десятикратным запасом. Следовательно, при оценке частоты (6) вычитаемым под радикалом можно пренебречь, и после подстановки периода 7 сут находим $t_0 t^0 \sim 10^{10} \text{ с}^2 \sim 1 \text{ сут}$. Поскольку время t_0 , характеризующее генерацию вакансий во внешних условиях (см. уравнения (1), (4)), должно быть намного меньше характеристического времени t^0 релаксации мезоскопических ОЛБП, можно заключить, что $t_0 \ll 1 \text{ сут}$, а $t^0 \gg 1 \text{ сут}$. Более точные оценки требуют знания микроскопических механизмов течения процесса.

Как уже отмечалось, характерная черта колебаний состоит в том, что они, скорее, не затухают, а скачкообразно срываются. Такое поведение легко понять, если принять, что в исследуемой системе реализуется не один, а несколько механизмов самоорганизации. Например, достаточно положить, что система "хищник–жертва" реализуется не только для ОЛБП, вакансий и выделений β -фазы, но и для дислокационных петель, образуемых в результате кластеризации вакансий. Тогда зависимость, представленная на рис. 1, возникает в результате биений за счет наложения колебаний с частотами ω , ω' , отвечающими указанным механизмам. Как видно из данных, приведенных в разделе 2, их отношение определяется условием $(\omega' - \omega)/\omega = 7/28$, откуда следует $\omega'/\omega = 5/4$.

Приведенное объяснение носит формальный характер. В этой связи представляется уместным раскрыть суть механизма срыва колебаний на микроскопическом уровне. Из фазового портрета, показанного на рис. 3б, можно видеть, что изменение концентрации $n(t)$ вакансий в матрице на четверть периода опережает соответствующее изменение интенсивности $I(t)$ дифракционного максимума (400). Поэтому перед выходом зависимости $I(t)$ на третий максимум колебаний ($t_c = 23 \text{ сут}$) концентрация вакансий в матрице достигает максимального значения. По-видимому, она оказывается настолько большой, что выполняется условие $n(t) > n_c$, где n_c — критическое значение, начиная с которого происходит кластеризация вакансий в призматические петли дислокаций. Иными словами, в момент времени t_c , задаваемый условием $n(t) = n_c$, включается второй механизм самоорганизации, сводящийся к "поеданию" вакансий дислокационными петлями. По отношению к первому механизму, где роль хищников играют ОЛБП и выделения β -фазы, указанное понижение концентрации вакансий может быть отражено скачкообразным уменьшением параметра аннигиляции n_0 в уравнениях (1), (4). На фазовой плоскости rp (рис. 3б) это приведет к бифуркационной перестройке устойчивого центра, окруженного замкнутыми траекториями, в притягивающий фокус, т.е. к трансформации колебаний в релаксационный процесс. Последний и отвечает провалу зависимости на рис. 1.

С дальнейшим течением времени часть призматических дислокационных петель, плотность которых превышает стационарное значение, рассыпается в изолиро-

ванные вакансии. В результате параметр n_0 вновь повышается, что означает восстановление концентрации вакансий до величины n , необходимой для поддержания процесса колебаний по первому механизму. Однако, поскольку не все вакансии освобождаются из ловушек, теперь колебания будут носить менее регулярный характер. С дальнейшим развитием процесса запас вакансий, играющих роль катализатора, уменьшается, и колебания приобретают стохастический характер. С синергетической точки зрения это означает, что средняя концентрация вакансий играет роль управляющего параметра, величина которого определяет характер поведения системы. Отсюда, в частности, становится понятной причина необходимости многократного насыщения образца водородом — оно обеспечивает требуемое начальное значение управляющего параметра n .

Кроме этого нужно выполнить необходимые условия существования самих хищников — ОЛБП. Тот факт, что колебания не реализуются при составе Pd-7ат.%W, указывает, что роль управляющего параметра играет также и концентрация вольфрама. Однако в отличие от концентрации вакансий она оказывается весьма тривиальной: если первая обеспечивает колебательный режим самоорганизации, участвуя в процессе активным образом, то концентрация вольфрама задает лишь точку на фазовой диаграмме сплава Pd-W, отвечающую области существования ОЛБП [3] и обеспечивающую связанные с их формированием мезоскопическую неоднородность степени сродства к водороду.

4. Заключение

Таким образом, использование упомянутого во введении методического подхода — проведения рентген-кинетических исследований микрогетерогенных образцов, предварительно насыщенных водородом, позволило получить данные, свидетельствующие о наличии колебательного режима структурных изменений твердого раствора, обладающего сложной гетерофазной и дефектной структурой. Характерной особенностью такого поведения является значительная величина периода колебаний, что связано с мезоскопическими размерами ОЛБП и областей β -фазы, объемное содержание которых изменяется в результате диффузии вакансий. Это означает, что использованный методический подход позволил обнаружить своеобразный структурный переход, в котором проявилось автоколебательное поведение системы.

Можно предположить, что рассмотренные здесь данные указывают на некоторые черты структурных переходов в открытых системах с диссипативными структурами. К этим системам могут быть отнесены различные твердотельные системы, содержащие атомы газов (Н, О и т.д.), а также системы, релаксирующие после мощных радиационных и других возмущающих воздействий.

Разумеется, представленные в разделе 3 синергетические сценарии осцилляционного поведения исследованного сплава являются не единственными возможными, хотя, на наш взгляд, и наиболее вероятными. В частности, мы не учитывали поведение дислокационного ансамбля, который, как известно [16, 17], играет важную роль в процессе дегазации металла, насыщенного водородом, а также диффузию атомов водорода из системы, возможное перемещение атомов вольфрама и т.д.

Поэтому, содержащиеся в данной работе обзор, обобщение и анализ следует воспринимать скорее как сообщение о нетривиальных экспериментальных результатах, к объяснению которых прилагаются правдоподобные, на наш взгляд, теоретические версии. Вопрос о степени этой правдоподобности разрешат, разумеется, дальнейшие исследования — как экспериментальные, так и теоретические.

Мы благодарны И.А. Яковлеву за интерес к теме, а также О.И. Журке и Т.М. Векилову за помощь при оформлении работы.

Список литературы

1. Хакен Г *Синергетика* (М.: Мир, 1980)
2. Форстер Д *Гидродинамические флуктуации, нарушения симметрии и корреляционные функции* (М.: Атомиздат, 1980)
3. Кацнельсон А А, Олемской А И *Микроскопическая теория неоднородных структур* (М.: Изд-во МГУ, 1987)
4. Кацнельсон А А, Сухорукова И В, Ревкевич Г П *Вестник МГУ. Сер.3: Физика, Астрономия* **35** (2) 64 (1994)
5. Кацнельсон А А, Олемской А И, Сухорукова И В, Ревкевич Г П *Вестник МГУ. Сер.3: Физика, Астрономия* **35** (3) 94 (1994)
6. Бонч-Бруевич В Л, Звягин И П, Миронов А Г *Доменная электрическая неустойчивость в полупроводниках* (М.: Наука, 1972)
7. Олемской А И, Склар И В *УФН* **162** (6) 29 (1992)
8. Кристиан Дж. *Теория превращений в металлах и сплавах* (М.: Мир, 1978)
9. Барахтин Б К, Владимиров В И, Иванов С А и др. *ФММ* **63** 1185 (1987)
10. Коротаев А Д, Тюменцев А Н, Гончиков В Ч, Олемской А И *Изв. ВУЗов. Физика* (3) 81 (1991)
11. Иверонова В И, Кацнельсон А А *Ближний порядок в твердых растворах* (М.: Наука, 1977)
12. Алимов Ш А, Кацнельсон А А *ФММ* **22** 489 (1966)
13. Graham T *Phil. Trans. Roy. Soc.* **156** 399 (1866)
14. Graham T *Proc. Roy. Soc.* **16** 422 (1868)
15. Jamieson H C, Weatherly G C, Manchester F D *J. Less-Common Met.* **50** 85 (1976)
16. Ревкевич Г П, Кацнельсон А А, Христов В *Металлофизика* **11** (3) 57 (1989)
17. Ревкевич Г П, Олемской А И, Христов В *Металлофизика* **12** (3) 71 (1990)
18. Ревкевич Г П, Свешников С В, Кацнельсон А А *Известия ВУЗов. Физика* (5) 102 (1988)
19. Кривоглаз М А *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами* (М.: Наука, 1967)
20. Вольтерра В *Математическая теория борьбы за существование* (М.: Наука, 1975)
21. Лоскутов А Ю, Михайлов А С *Введение в синергетику* (М.: Наука, 1990)
22. Андронов А А, Витт А А, Хайкин С Э *Теория колебаний* (М.: Наука, 1981)
23. Хорстхемке В, Лефевр Р *Индукционные шумом переходы* (М.: Мир, 1987)

AUTOOSCILLATING PROCESSES DURING THE STRUCTURE RELAXATION OF THE PALLADIUM-METAL ALLOYS SATURATED BY HYDROGEN (ON EXAMPLE Pd-W)

A.A. Katsnelson, I.A. Sukhorukova, G.P. Revkevich

Moscow State University, Physics Department, 117234 Leninskie Gory, Moscow, Russia

Tel. (7-095) 939-46 10

E-mail: sergey@elec60.phys.msu.su

A.I. Olemskoi

Sumskii State University, ul. Rimskogo-Korsakova 2, 244007 Sumy, Ukraine

Tel. (0542) 33-34 65

Some possibilities of study of the real structure behavior of mesoscopic microheterogeneous systems, using X-ray kinetic methods of investigations, was considered. Comparative analysis was carried out for time-dependence of X-ray diffraction data (intensity and the width of some X-ray diffraction maxima) of alloys Pd-metal (on example of Pd-W with different % of W), relaxing after saturation by hydrogen. Was shown, that these dependences are non-monotone and its have an oscillated character for some stages of relaxation. From analysis of these data was carried out that the dependences are consequence of self-organization of submicro-nongomogenous structure during it's evolution in the process of diffusion. The most probable mechanism of self-organization in areas of local short-range order, hydrogen-contained clusters, defects and hydrogen atoms were considered. Different types of materials-candidates for analogical phenomena were discussed.

PACS numbers: 61.10 My, 61.72. Dd, 82.40. Bj

Bibliography — 23 references

Received 16 November 1994, revised 21 December 1994