

Дискретная эволюция структуры в гидрогенизированных сплавах на основе палладия

© В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской, Г.П. Ревкевич

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

E-mail: albert@solst.phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 17 июля 2003 г.)

Методом рентгеновской прецизионной дифрактометрии установлен дискретный характер зависимости смещений положений составляющих дифракционных максимумов от угла дифракции гидрогенизированных сплавов Pd–Mo и Pd–Ta. В предположении многодолинной структуры термодинамического потенциала в k -пространстве такое поведение объясняется скачкообразными переходами между долгоживущими метастабильными состояниями. Это предположение позволяет объяснить также малую ширину составляющих дифракционных максимумов в течение всего времени эволюции, достигающего тысяч часов.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 02-02-16537 и 03-02-06690.

Насыщение водородом палладиевых сплавов приводит к неожиданным особенностям в характере их структурной эволюции. Так, в [1–4] было обнаружено, что после гидрогенизации процесс эволюции имеет немонотонный характер, который сохраняется в изученных системах Pd–Er–H, Pd–Ta–H, Pd–Mo–H десятки тысяч часов. При этом в [3] для некоторых временных интервалов эволюции сплава Pd–Mo–H обнаружено, что структурные превращения происходят между несколькими фазами. Было найдено также, что в течение всего времени наблюдения дифракционные максимумы либо их составляющие остаются достаточно узкими. Совокупность приведенных данных позволяет сделать вывод, что энергетический рельеф рассматриваемых сплавов имеет многодолинную структуру, где минимумы термодинамического потенциала (долины) разделены макроскопическими барьерами. Тогда положения составляющих дифракционных максимумов должны принимать дискретные значения, отвечающие спектру метастабильных структурных состояний. В результате структурные превращения будут проявлять прыжковый характер, поскольку вероятности существования системы в состояниях, отвечающих потенциальным барьерам, пренебрежимо малы.

Однако непосредственно проверить существование дискретной структуры положений максимумов составляющих на сплаве Pd–Mo–H весьма сложно, поскольку атомные радиусы Pd и Mo весьма близки. Для поиска этого эффекта необходимо изучить сплавы, состоящие из компонентов с существенно различными атомными радиусами. Именно такое исследование является целью настоящей работы. Мы провели систематическое исследование сплава Pd–Ta–H (атомные радиусы Pd и Ta различаются на 6%), позволяющее не только установить существование дискретной структуры составляющих, но и уточнить модель немонотонной эволюции структуры конденсированной среды, удаленной от равновесия.

1. Образцы, методика эксперимента и обработка результатов

Исследование проводилось методами рентгеновской дифрактометрии [1–4] на автоматизированном дифрактометре ДРОН-УМ2 с использованием монохроматизированного $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения. Изучались сплавы Pd–5 at.% Mo и Pd–7 at.% Ta–H. Поверхность исследуемых образцов после резки на станке шлифовалась и полировалась. Насыщение водородом сплава Pd–Mo проводилось электролитически в течение 1 h при плотности тока 80 mA/cm². Сплав Pd–Ta изучался после пятого и шестого насыщений, которые проводились в течение 0.5 h при плотности тока 160 mA/cm²; в промежутке между насыщениями сплав хранился на воздухе в течение 3500 h.

Анализ формы всех дифракционных профилей проводился на базе программы Origin. При разложении дифракционных профилей на составляющие учитывалась их реальная форма.

Согласно [1–4], в результате шлифовки и полировки в образцах сплавов палладия возникают комплексы дефектов, которые благодаря силам изображения порождают упругие напряжения, приводящие к анизотропной деформации растяжения [5,6]. После гидрогенизации эта деформация трансформируется в сжатие, поскольку упомянутые комплексы насыщаются водородом и вакансиями [7].

2. Результаты эксперимента

Наибольший интерес представляют результаты структурной эволюции сплава Pd–Ta–H после пятого и шестого насыщений водородом (дифракционные максимумы 220 и 311 соответственно), поскольку именно в этих случаях серии измерений оказались наиболее полными. Соответствующие данные представлены на

Таблица 1. Структурная эволюция после шестого насыщения для максимума 311

Время, h	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	$\langle 2\theta \rangle$
3500									82.34 ₈₆			82.65 ₁₄	82.56
34			81.91 ₆₃			82.17 ₃₇							82.01
51				82.01 ₆₂			82.22 ₃₈						82.09
54			81.90 ₃₉		82.10 ₁₅			82.27 ₄₆					82.21
58				81.99 ₃₄			82.22 ₆₆						82.14
74	81.80 ₁₅				82.08 ₂₁			82.29 ₆₄					82.17
78		81.86 ₀₂				82.18 ₉₀					82.43 ₀₈		82.17
82						82.15 ₈₂							82.19
98				81.98 ₂₃				82.28 ₇₇					82.21
102				81.98 ₁₈				82.25 ₈₂					82.20
128						82.17 ₈₀				82.39 ₂₀			82.21
170						82.18 ₉₆				82.38 ₀₄			82.19
176						82.19 ₉₉					82.45 ₀₁		82.19
199						82.17 ₈₃							82.20
221			81.92 ₂₂			82.18 ₃₃			82.32 ₁₇				82.19
246				82.01 ₃₁					82.34 ₄₅				82.18
268					82.09 ₄₆			82.25 ₆₉					82.18
296								82.27 ₅₄					82.19
341				82.00 ₁₇		82.16 ₈₂			82.34 ₁₈				82.19
								82.25 ₈₃					82.21

Таблица 2. Структурная эволюция максимума 220 после пятого насыщения

Время, h	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	$\langle 2\theta \rangle$	
35			67.74 ₁₀₀									67.74
48	67.51 ₂₇		67.75 ₂₃		67.92 ₅₀							67.77
51			67.72 ₆₈			67.97 ₃₂						67.80
53			67.78 ₇₂		67.95 ₂₄				68.14 ₀₄			67.83
58		67.57 ₀₈		67.86 ₈₄				68.10 ₀₈				67.86
73			67.76 ₅₀			67.98 ₅₀						67.87
76			67.78 ₄₈			67.99 ₅₂						67.89
98	67.51 ₀₅			67.87 ₅₉			68.06 ₃₆					67.92
123				67.85 ₆₁		68.00 ₀₄	68.06 ₃₅					67.93
147				67.86 ₆₀			68.04 ₂₈			68.21 ₁₂		67.95
171		67.54 ₀₄	67.74 ₀₄		67.95 ₇₅				68.15 ₁₇			67.94
196				67.84 ₅₂		67.99 ₃₂				68.18 ₁₆		67.94
219			67.73 ₆₄				68.03 ₃₆					67.96
246			67.72 ₂₈			67.98 ₆₄				68.22 ₀₈		67.93
3500									68.20 ₈₀	68.38 ₂₀		68.24

рис. 1–6 и в табл. 1, 2. Таблицы содержат положения (в градусах 2θ) и относительные интенсивности составляющих дифракционных максимумов, на которые раскладываются максимумы в автоматическом режиме по программе Origin. Нижние индексы соответствуют долям интенсивности рассматриваемой составляющей. Данные, полученные после других насыщений и для других дифракционных максимумов, имеют характер, подобный описанному далее.

Начнем с анализа структурной эволюции после шестого насыщения водородом на примере дифракционного максимума 311. Из рис. 1 видно, что в результате шестого насыщения и 1.7h релаксации дифракционный максимум сместился в сторону меньших углов дифракции, причем доля интенсивности составляющей

под меньшими углами дифракции (соответствующие ОКР обогащены танталом) уменьшалась. Это означает гидрогенизацию системы, в которой, согласно [8], количество водорода оказалось более высоким в фазе, богатой Pd. Затем начинается выход водорода из системы, сопровождающийся смещением дифракционного максимума в сторону больших углов дифракции. Одновременно с этим обнаруживаются немонотонные структурные превращения, имеющие весьма сложный характер и состоящие, во-первых, в трансформации системы в двухфазное или трехфазное состояние и, во-вторых, в очень сильном изменении соотношения интенсивностей составляющих (последнее означает изменение соотношения объемов фаз). Смещение этого максимума в сторону больших углов дифракции в

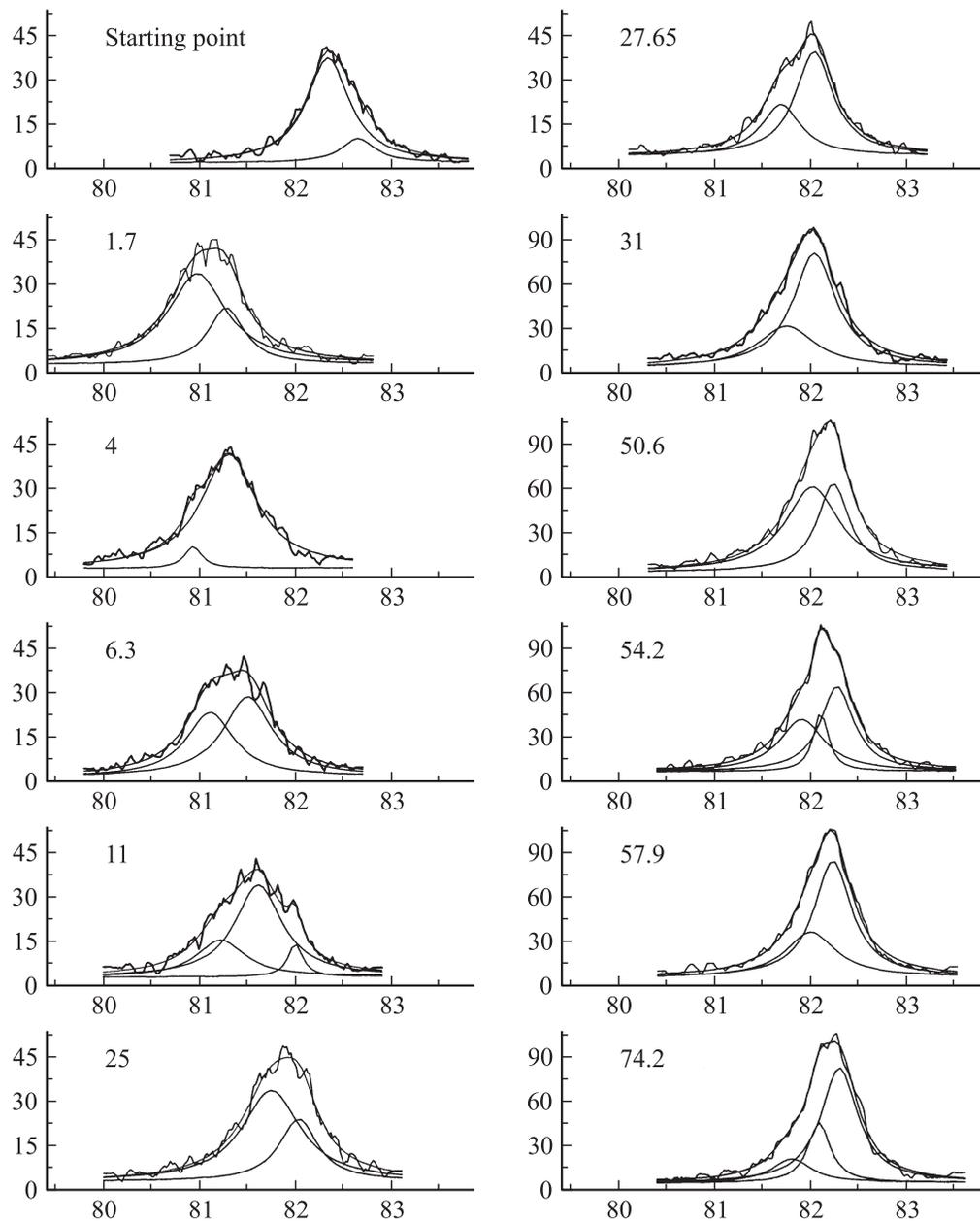


Рис. 1. Изменение дифракционного профиля 311 в процессе эволюции после шестого насыщения водородом. Здесь и на рис. 4 числа у кривых — время в h.

основном завершается к 54 h, после чего отмечаются лишь стохастические колебания положения верхушки максимума (на это мы уже обращали внимание в [2]). Отметим также, что не все смещение максимума в сторону больших углов связано с уменьшением периода кристаллической решетки, поскольку часть его обусловлена упругими напряжениями сжатия по нормали к поверхности образца [1–4].

Данные, представленные в табл. 1 и на рис. 2, показывают, что смещения составляющих дифракционного максимума 311 носят явно выраженный дискретный характер в 2θ -пространстве. Если ограничиться максимумами, отвечающими состояниям, полученным в интервале

от 34 до 341 h эволюции, легко увидеть, что положения этих составляющих группируются вокруг значений, различающихся примерно на $2\theta = 3.5-6'$. В результате полученные в работе значения положений максимумов составляющих (их более сорока) распадаются на ряд столбцов-групп, в каждой из которых содержится от одной до девяти составляющих. При нумерации возникших столбцов индекс 0 присвоен группе, находящейся в середине таблицы и состоящей из наибольшего числа составляющих. Отметим также, что основная составляющая максимума, полученного через 3500 h после пятого насыщения, также совпадает с одной из этих групп (табл. 1).

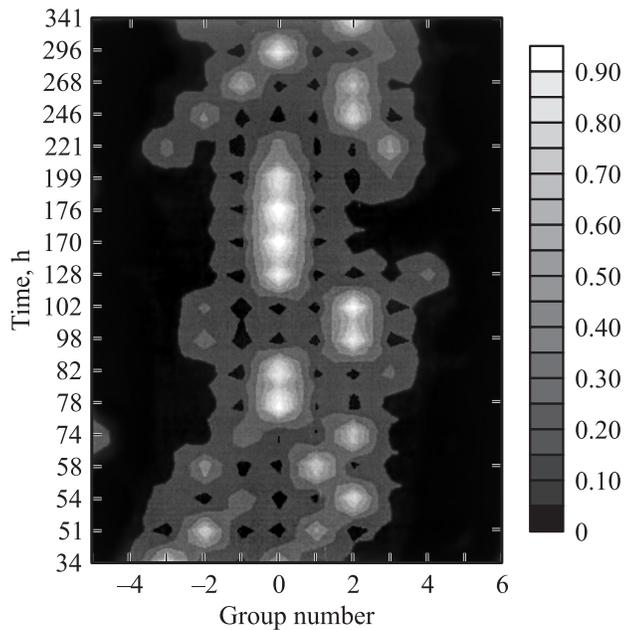


Рис. 2. Распределение положений и интенсивностей максимумов составляющих для 311.

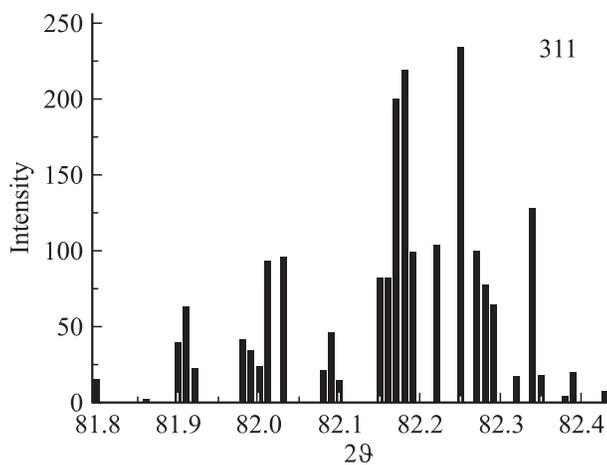


Рис. 3. Зависимость суммарной интенсивности максимумов составляющих от угла дифракции для 311.

Дискретный характер положений максимумов составляющих сохраняется, если эти положения различать только по углам дифракции 2ϑ , указывая их значения, относящиеся к различным моментам времени (это можно представить как проектирование составляющих, приведенных на рис. 2, на ось углов дифракции 2ϑ). Результаты такого проектирования показаны на рис. 3. Из рисунка видна хорошо выраженная пиковая структура интегрального распределения, полученного таким образом.

При анализе структурных характеристик дифракционного максимума 311 (в том числе временной зависимости среднего значения $\langle 2\vartheta \rangle$, показанной в последнем

столбце табл. 1) обращает на себя внимание несколько важных обстоятельств.

Во-первых, оказывается, что по истечении интервала возрастания $\langle 2\vartheta \rangle$, связанного с уменьшением периода решетки и увеличением эффекта упругого сжатия, обнаруживаются небольшие колебания угла $\langle 2\vartheta \rangle$. Поскольку период решетки матрицы определяется содержанием в ней компонентов примеси, эти колебания могут быть связаны только с миграцией водорода и вакансий между матрицей и комплексами дефектов, так что последние играют роль динамических ловушек, обнаруженных впервые в [2–4,7].

Во-вторых, рассмотрение временной зависимости положений максимумов составляющих (компонент $2\vartheta_{mc}$, приведенных в табл. 1) указывает на прыжковый механизм изменений этих положений со временем. Так, при увеличении времени после насыщения от 34 до 51 h составляющие, принадлежащие группам $(-3, 0)$, трансформируются в составляющие групп $(-2, 1)$. Через 3 h этот дублет трансформируется в триплет $(-3, -1, 2)$, а еще через 4 h компоненты $(-3, -1)$ сливаются в одну (-2) . Однако через очередные 16 h эта компонента расщепляется на две $(-5, -1)$. Иногда (например, при переходе от 98 к 102 h) положения компонент сохраняются, но меняется соотношение их интенсивностей. После 170–176 h система становится практически однофазной, однако через следующие 23 h она вновь распадается на две фазы, а еще через 22 h — даже на три. При этом интенсивность составляющей фазы, расположенной в столбце 0, по мере роста времени эволюции уменьшается. Тем не менее к 246 h эволюция системы перескакивает в состояние $(-2, 2)$ и т.д. В результате становится очевидным заключение о стохастических перебросах системы от одних составляющих к другим с изменением соотношений интенсивностей этих компонент.

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что помимо выхода водорода из системы ее эволюция сводится к следующим процессам.

1) Миграция водорода и вакансий между динамическими ловушками и матрицей, приводящая к стохастическим изменениям (дрожанию) углов $\langle 2\vartheta \rangle$.

2) Прыжки между различными состояниями матрицы.

Экспериментальные данные о структурной эволюции, полученные для дифракционного максимума 220 после пятого насыщения, представлены в табл. 2 и на рис. 4, 5. Детали обнаруженной картины оказались более сложными, чем для максимума 311. Так, дифракционный максимум 220 через 1 h после пятого насыщения (рис. 4) стал пентаплетом. Дифракционные максимумы, полученные в интервале времен эволюции 3.4–11.2 h, имели форму триплетов, но еще через 15.6 h снова становились пентаплетами. С дальнейшим течением времени картина эволюции упрощается, и число выявляющихся фаз не превышает трех. Несмотря на отличия от картины, полученной для дифракционного максимума 311, приведенные на рис. 5 (и в табл. 2) данные показывают, что

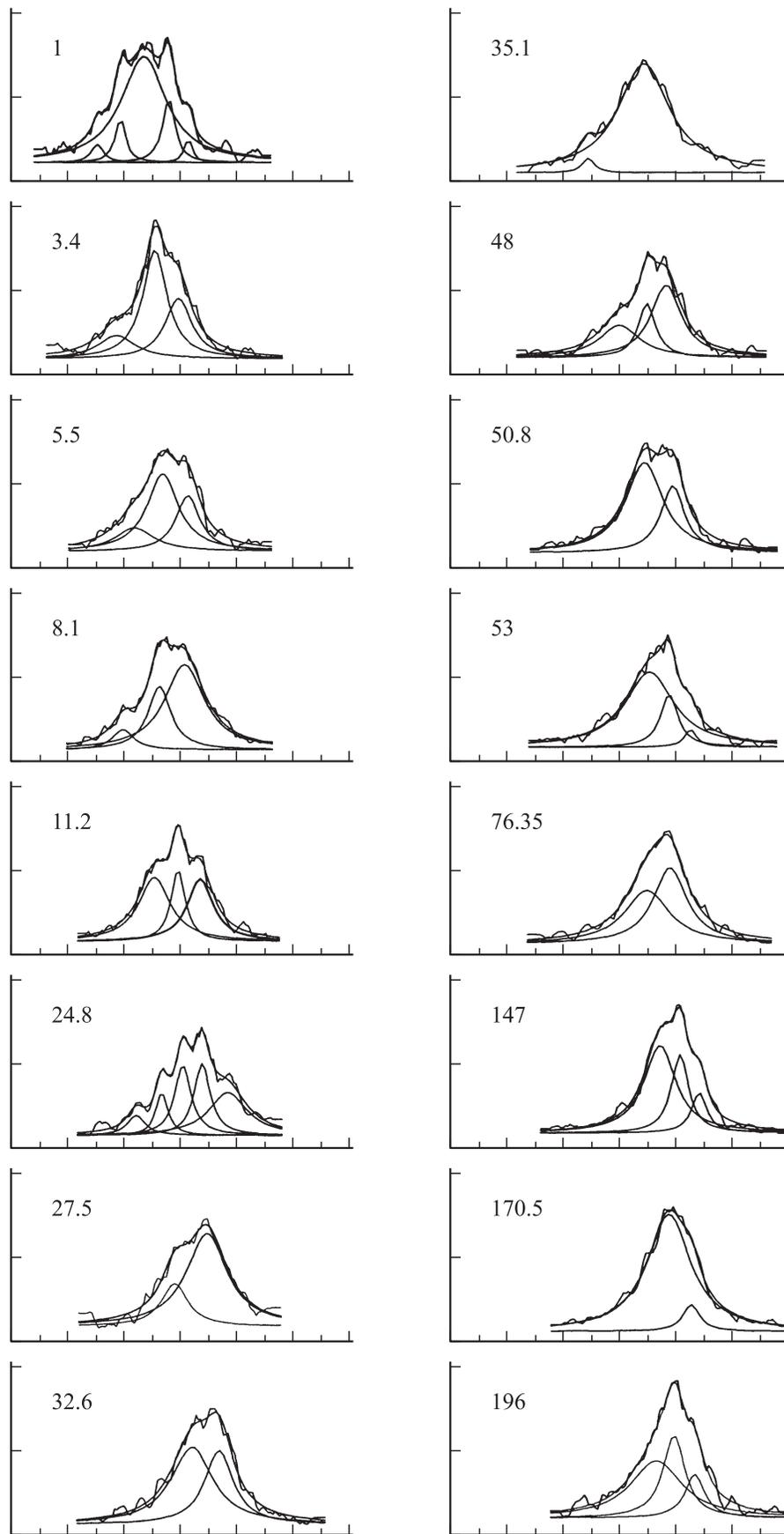


Рис. 4. Изменение дифракционного профиля 220 в процессе эволюции после пятого насыщения водородом.

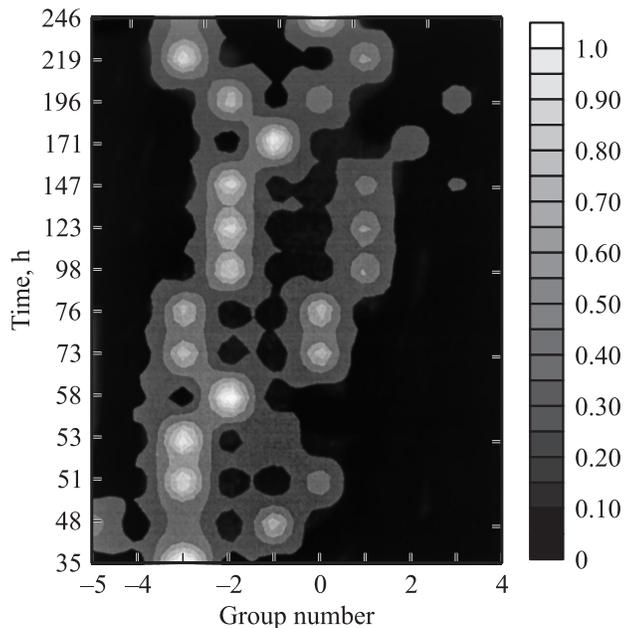


Рис. 5. Распределение положений и интенсивностей максимумов составляющих для 220.

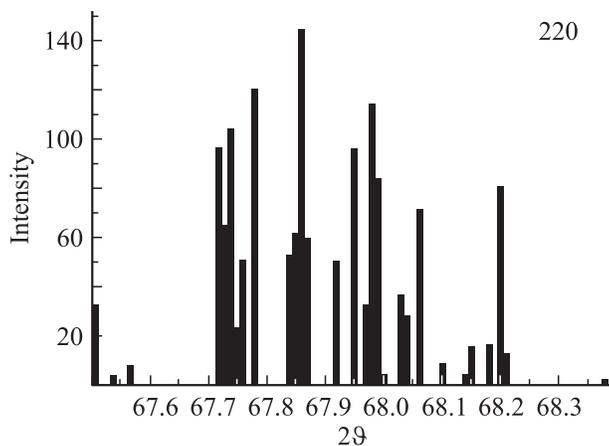


Рис. 6. Зависимость суммарной интенсивности максимумов составляющих от угла дифракции для 220.

положения максимумов составляющих распределяются в 2ϑ -пространстве группами, включающими от двух до девяти составляющих. Наиболее многочисленная группа оказалась расположенной не в середине таблицы, хотя неясно, насколько значимо такое смещение. Положения центров столбцов-групп различаются на $2\vartheta = 3-6'$. Тот факт, что описанные выше переходы между матрицей и ловушками наблюдаются не только для дифракционного максимума 311, но и для 220 (см. табл. 2 и рис. 5), принципиально важен, поскольку означает, что дискретная эволюция структуры является общим свойством гидrogenизированных систем. Как и в предыдущем случае, была построена зависимость суммарной интенсивности максимумов составляющих от угла дифракции (рис. 6).

Оказалось, что результаты аналогичны представленным на рис. 3.

Такое поведение впервые обнаружено на дифракционном максимуме 200 для сплава Pd–Mo–H при выдержке в интервале между 23.6 и 121 h после насыщения водородом [3]. Так, через 23.6 h релаксации были видны признаки существования дифракционных линий двух фаз со значительно различающимися интенсивностями. Через 3.5 h эти интенсивности становятся почти одинаковыми, хотя положения максимумов изменяются слабо. Еще через 3.5 h между пиками указанных фаз возникает слабый, но отчетливый видимый пик новой фазы, который становится основным через сутки. При этом если пик со стороны больших углов 2ϑ почти не изменяется, то со стороны меньших углов 2ϑ практически исчезает. Однако примерно через двое суток становятся хорошо видимыми все три пика, появившиеся в предшествующие трое суток. Еще через сутки все эти пики сливаются в один широкий максимум, который затем опять раздваивается.

3. Обсуждение результатов

Приведенные данные показывают, что положения максимумов составляющих дифракционных пиков сплавов Pd–Mo–H и Pd–Ta–H распределены квазидискретным образом в 2ϑ -пространстве. Согласно [9–11], это связано с тем, что исходная кристаллическая структура преобразуется в конечную через ряд промежуточных метастабильных состояний. Одной из наиболее распространенных трансформаций такого рода является образование одномерных длинопериодных структур [11,12]. Таким структурам присуща значительная неравновесность, в связи с чем стандартные методы термодинамического анализа оказываются здесь совершенно неприменимыми. В некоторых случаях подобные структуры связаны с особенностями электронного спектра [12], возникающими с приближением поверхности Ферми к границе зоны Бриллюэна. Важной чертой является существенная зависимость картины эволюции таких структур от типа соответствующих дифракционных максимумов.

Для выяснения природы представленной картины будем следовать предположению [13,14], согласно которому немонотонные изменения фазового состава сплавов Pd–Ta–H, включая стадии образования нескольких фаз, обусловлены сложным рельефом термодинамического потенциала в пространстве состояний, где он имеет множество минимумов различной глубины (пример многодолинной структуры представлен на рис. 7). Поскольку вероятность появления структур, соответствующих минимумам такого рельефа, намного выше, чем для его максимумов, в эксперименте проявляются только структуры, отвечающие минимумам. В результате обнаруживается дискретная зависимость положений максимумов составляющих от угла дифракции 2ϑ . Согласно анализу, проведенному в Приложении, данные табл. 1, 2

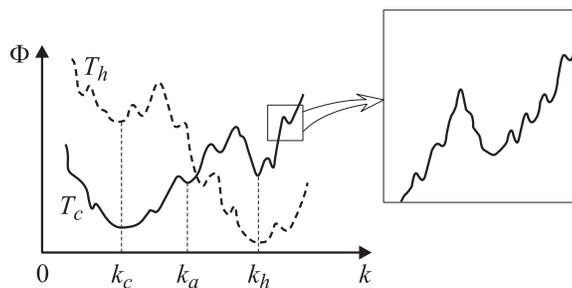


Рис. 7. Зависимость термодинамического потенциала от k для многоуровневой системы.

объясняются фрактальной картиной иерархически соподчиненного пространства состояний, которая отражает зависимость термодинамического потенциала от волнового вектора k [15]. Принципиально важным является тот факт, что однофазные состояния, возникшие через 170 и 176 h для дифракционного максимума 311 (после шестого насыщения) и через 35 h для 220 (после пятого насыщения), отвечают столбцу-группе наибольшим числом составляющих (табл. 1 и 2). Данный факт является дополнительным подтверждением концепции связи минимумов термодинамического потенциала с метастабильной устойчивостью ОКР. Распад этих состояний при дальнейшем увеличении времени эволюции на две или более фазы обусловлен неравновесностью системы, которая для сплава Pd–Mo–H сохраняется более $2 \cdot 10^4$ h [7].

Со структурной точки зрения приведенная картина обусловлена образованием различного рода комплексов, которые под действием упругих напряжений выстраиваются в иерархически соподчиненные структуры. Основное направление эволюции такой системы определяется переходами между ближайшими минимумами термодинамического потенциала, которые отвечают фазам, наиболее ярко проявляющимся после насыщения водородом. Дальнейшая эволюция связана с перераспределением атомов водорода и вакансий между матрицей и ловушками, возникающими на начальной стадии. Они удерживают вакансии и водород даже после ухода основной его части, способствуя перемещениям атомов палладия и тантала в самой матрице. Макроскопическая картина эволюции структуры сводится к переходам между минимумами термодинамического потенциала, отвечающими разным фазам, в результате чего она приобретает дискретный характер, определяемый прыжками между метастабильными долгоживущими состояниями системы. Принципиально важную роль играют при этом флуктуации, обеспечивающие такие прыжки, а следовательно, и сами переходы [16].

Ранее мы выяснили [14], что эволюция структуры многофазных сплавов на основе Pd–H обнаруживает немонотонное поведение, исследование которого возможно в рамках представления Эдвардса на основе системы Лоренца, параметризующей структурное состо-

яние величиной объемной доли упорядоченной фазы. Проведенное здесь рассмотрение показывает, что в исследуемых сплавах Pd–Ta–H стохастический характер проявляется не только во временном поведении, но и в структурных изменениях, обнаруживающих дискретный характер. Обращает на себя внимание то, что стохастичность структурных превращений подобна стадии установления химических часов и явления Бенара [17], которые предшествуют регулярным изменениям состояния системы. В нашем случае эти процессы происходят в твердом теле, где они обусловлены относительно высокой скоростью процессов переноса, связанных с избыточным содержанием водорода и вакансий.

Приведенная картина позволяет понять еще одну особенность поведения исследованных сплавов. Она состоит в том, что на всех стадиях исследования дифракционные максимумы (или их составляющие) сохраняют, как правило, малую ширину (см. также [1–4]). Это связано с тем, что вследствие сравнительно небольшого числа возможных метастабильных состояний эволюция системы сводится к скачкообразным переходам между ними, что приводит не к уширению дифракционных максимумов, а к их трансформации в многопиковые образования. В конечном счете это обусловлено устойчивостью многодолинной структуры энергетического рельефа системы в пространстве состояний, которая возникает за счет коллективных эффектов взаимодействия между атомами, дефектами и их комплексами. В результате все изменения, обусловленные перемещениями атомов водорода и вакансий, происходящими не только между дефектными областями и матрицей, но и между ОКР различных фаз, сводятся к прыжкам системы между этими долинами. Это формирует многопиковую структуру дифракционных максимумов, ширина которых задается размерами и дефектными структурами ОКР соответствующих фаз, слабо изменяющимися со временем.

Приложение. Иерархическая параметризация обратного пространства

Формальной основой теории дифракции является, как известно, описание распределения атомов в волновом представлении Фурье q [18]. Для регулярных кристаллов, обладающих периодической структурой, преобразование Фурье приводит к набору селективных максимумов, которые повторяются в k -пространстве с периодом $2\pi/d$, где d — характерное расстояние. С термодинамической точки зрения это означает, что внутренняя энергия системы $U(k)$ имеет множество регулярных минимумов при волновых векторах, отвечающих селективным максимумам. Квазидискретное распределение значений угла дифракции в исследуемых сплавах указывает на фрактальную картину зависимости $U(k)$, отражающую иерархическое устройство пространства состояний (см. рис. 7 [15]).

Наиболее просто выяснить его природу можно на примере полиморфного превращения ГПУ-решетки, характеризуемой волновым числом k_h , в ГЦК-структуру с волновым вектором k_c [9,10]. Принципиально важной особенностью фрактальной зависимости $U(k)$ является наличие множества локальных минимумов между состояниями k_h и k_c . Они отвечают метастабильным длиннопериодным структурам с волновыми векторами k_a , $a = 1, 2, \dots$. В процессе изотермической выдержки в области существования ГЦК-структуры система переходит из начального состояния k_h в термодинамически наиболее выгодное k_c через ряд промежуточных структур k_a . При этом наиболее глубокие минимумы зависимости $U(k)$ характеризуются „хорошими“ рациональными числами, которые отвечают длиннопериодным структурам (рациональное число $m/n < 1$ тем „лучше“, чем меньше целые числа m, n , представляющие его). Однако, если взять две такие структуры, отвечающие ближайшим минимумам при волновых векторах $k_1 = (\pi/d)n_1$ и $k_2 = (\pi/d)n_2$ (где $n_{1,2}$ — „хорошие“ рациональные числа), между ними всегда можно найти счетное множество других рациональных чисел n_a . Они отвечают структурам, являющимся промежуточными при перестройке k_1 в k_2 . Поскольку последние различаются меньше, чем первоначальные k_h и k_c ($|k_1 - k_2| \ll |k_c k_h|$), можно ожидать, что соответствующие им минимумы на зависимости $U(k)$ имеют более высокий порядок малости по сравнению с теми, которые отвечают k_h, k_c (см. увеличение масштаба на рис. 7). В свою очередь каждый из минимумов, различимых при данном масштабе, выявляет при дальнейшем увеличении более тонкую структуру минимумов, которые имеют меньшую глубину и соответствуют более близким структурам. Для макроскопической системы, содержащей бесконечное множество структурных единиц, процедуру детализации вида зависимости $U(k)$ можно проводить бесконечно, пока не будет достигнут уровень описания, отражающий изменение термодинамического потенциала при образовании минимального корреляционного кластера.

Описанная картина показывает, что после мгновенного перевода структуры k_h в k_c сначала происходят скоррелированные сдвиги одиночных ПУ-слоев в кластерах минимального размера, отвечающих заполнению самых мелких минимумов зависимости $U(k)$. Корреляция минимальных кластеров приводит к их объединению, что проявляется в заполнении минимумов следующего, более низкого порядка малости. В свою очередь эти кластеры объединяются в более крупные, которым на зависимости $U(k)$ отвечают еще более глубокие минимумы. Указанный процесс, означающий поэтапное установление корреляции, повторяется многократно, пока не будет достигнута структура k_c . Принципиальная особенность такого процесса состоит в его иерархической структуре: минимальные кластеры образуются только после сдвига отдельных ПУ-слоев, более крупные кластеры объединяются из мелких (а не ПУ-слоев!) и т.д. На зависимости $U(k)$ это выражается в иерархической

последовательности заполнения минимумов разной глубины: глубокие минимумы требуют предварительного заполнения более мелких (рис. 7).

Исследование представленной картины требует использования пространства с ультраметрической топологией, геометрическим образом которого является иерархическое дерево Кейли [15]. Как видно из рис. 7, такое дерево, отражающее изменение топологии изоповерхности $U(k) = \text{const}$, дает наглядное представление о последовательности перестройки структуры. Так, если в момент времени, отвечающий уровню $n - 1$, реализуются кластеры, характеризуемые волновыми числами k_{ab} ($a, b = 1, 2, \dots$), то с переходом на n -й уровень состояния k_{a1} объединяются в суперкластер k_1 , состояния k_{a2} — в k_2 и т.д. На уровне $n + 1$ объединение суперкластеров k_a дает результирующую структуру k_c . Таким образом, структурное превращение через стадию длиннопериодных структур представляет собой поэтапное слияние кластеров ПУ-слоев, не сводящееся к смещению отдельных слоев. Поэтому при его исследовании уместно перейти от использования геометрического пространства (например, пространственных волн смещений) к описанию эволюции системы в ультраметрическом пространстве. Топология последнего адекватным образом отражает иерархическую структуру системы.

Для количественного описания такой структуры введем числа заполнения n_i , $i = 1, 2, \dots, N$; $n_i = 1$, если i -й слой находится в положении c , и $n_i = 0$, если он находится в положении h (N — полное число ПУ-слоев). Пусть заданным внешним условиям (температуре и составу) отвечает среднее значение \bar{n} , определяющее число c -слоев $N_c = \bar{n}N$. В силу периодичности в пространственном распределении флуктуаций $\delta n_i \equiv n_i - \bar{n}$ удобно ввести решеточный Фурье-образ

$$\delta n(k) = \frac{1}{N} \sum_i \delta n_i \exp(-ikR_i), \quad (1)$$

где k — волновой вектор, R_i — координата i -го слоя. Однако при этом упускается специфика представленной выше картины поэтапной перестройки структуры. Для ее учета следует разбить полный объем образца V на иерархически соподчиненную систему вложенных друг в друга объемов разной величины, каждый из которых отвечает кластерам скоррелированных сдвигов. Так, максимальный объем V составляется из задаваемых координатами r_{a1} объемов $V_{a1} \ll V$, где индекс $a_1 = 1, 2, \dots, N_1$ нумерует эти объемы. В свою очередь каждый из кластеров V_{a1} состоит из еще меньших объемов V_{a1a2} , положение которых задается координатами r_{a1a2} , $a_2 = 1, 2, \dots, N_2$. Указанную процедуру поэтапного разделения объемов можно проводить бесконечно, выделяя объемы $V_{a1a2\dots an}$, задаваемые координатами $r_{a1a2\dots an}$, где наборы индексов $a_l = 1, 2, \dots, N_l$, $l = 1, 2, \dots, n \rightarrow \infty$, определяют каждый заданный кластер. Условие такого разбиения сводится к требованию $V_{a1\dots a(l-1)} \gg V_{a1\dots al}$, которое обеспечивается неравенством $N_l \gg 1$.

После указанного разбиения решеточный Фурье-образ должен браться по минимальному кластеру $V^{(n)} = V_{a_1 \dots a_n}$:

$$\delta n(r_{a_1 a_2 \dots a_{(n-1)}}) = \frac{1}{N_n} \sum_{R_i \in V^{(n)}} \delta n(R_i) \times \exp[-ik(R_i - r_{a_1 a_2 \dots a_{(n-1)}})] \quad (2)$$

В результате получаем модулированную (зависимостью от координаты $r_{a_1 a_2 \dots a_{(n-1)}}$) амплитуду пространственной волны $\delta n_k(r_{a_1 a_2 \dots a_{(n-1)}}) \equiv \delta n_k^{n-1}$. Указанную модуляцию можно учесть, совершая последующее Фурье-преобразование по координате $r_{a_1 a_2 \dots a_{(n-1)}} \in V^{(n-1)}$ с фазовым множителем $N_{n-1}^{-1} \exp[-ik(r_{a_1 \dots a_{(n-1)}} - r_{a_1 \dots a_{(n-2)}})]$. Продолжая эту процедуру до объема V , приходим к следующему обобщению ряда Фурье на иерархизованные структуры:

$$\begin{aligned} \delta n_k &= \sum_{r_{a_1} \in V^{(1)}} \frac{1}{N_1} \exp(-ikr_{a_1}) \\ &\times \sum_{r_{a_1 a_2} \in V^{(2)}} \frac{1}{N_2} \exp[-ik(r_{a_1 a_2} - r_{a_1})] \dots \\ &\sum_{R_i \in V^{(n)}} \frac{1}{N_n} \exp[-ik(R_i - r_{a_1 a_2 \dots a_{(n-1)}})] \delta n(R_i) \\ &= \sum_{r_{a_1}} \dots \sum_{r_{a_{(n-1)}}} \sum_{R_i \in V^{(n)}} \exp(-ikR_i) \delta n(R_i), \quad (3) \end{aligned}$$

где учтено, что $N = \prod_i N_i$.

Разбиение прямого пространства приводит к кластеризации сопряженного k -пространства вблизи волнового вектора обратной решетки ГПУ-структуры. Нетрудно видеть, что наиболее грубой координатной зависимости от r_{a_1} отвечает задание соответствующей функции на N_1 точках k_{a_1} наименьшей зоны k -пространства $W^{(1)}$ размером $K_1 = (N_1/N)(2\pi/d)$. В свою очередь координатам $r_{a_1 a_2}$ отвечают точки $k_{a_1 a_2}$, разделенные интервалом K_1 в области $W^{(2)}$ размером $K_2 = N_2 K_1 = (N_1 N_2/N)(2\pi/d)$. Наконец, изменению координаты R_i на межатомных расстояниях соответствуют наиболее редко расположенные точки $k_{a_1 \dots a_2} \in W^{(n)}$, заполняющие зону Бриллюэна с интервалом $K_n = (2\pi/N_n)d$. Преобразование, обратное (3), имеет вид

$$\begin{aligned} \delta n_i &= \sum_{k_{a_1 \dots a_n} \in W^{(n)}} \exp(ik_{a_1 \dots a_n} R_i) \dots \\ &\dots \sum_{k_{a_1} \in W^{(1)}} \exp(ik_{a_1} R_i) \delta n(k_{a_1, \dots, k_{a_1 \dots a_n}}) \\ &= \sum_{k \in W^{(n)}} \dots \sum_{k \in W^{(1)}} \exp(ikR_i) \delta n(k). \quad (4) \end{aligned}$$

Поскольку каждому последующему из введенных наборов волновых чисел $k_{a_1}, \dots, k_{a_1 \dots a_n}$ отвечают все большие масштабы, можно ожидать, что им соответствуют и более глубокие минимумы зависимости $U(k)$. Таким образом, проведенное разбиение объемов $V^{(n)}$ прямого пространства и отвечающее ему разделение k -пространства на множества $W^{(n)}$ отражают иерархическую соподчиненность сопряженных пространств $V^{(n)}, W^{(n)}$ на разных уровнях n . Такая связь наиболее просто выявляется, если представить множества $V^{(n)}, W^{(n)}$ в ультраметрическом пространстве, расстояние между точками которого задается числом шагов по уровням иерархического дерева, приводящим к общему предку [15].

Список литературы

- [1] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич. Кристаллография **44**, 1, 49 (1999).
- [2] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич, Хан Ха Сок, А.В. Седелцкий, А.А. Анищенко, А.А. Сидорчук. Альтернативная энергетика и экология **1**, 1, 11 (2000).
- [3] В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич. Перспектив. материалы **6**, 12 (2001).
- [4] V.M. Avdyukhina, A.A. Katsnelson, G.P. Revkevich. Platinum Metals Rev. **46**, 4, 169 (2002).
- [5] Я.С. Уманский. Рентгенография металлов и полупроводников. Металлургия, М. (1969).
- [6] A. Reuss. Z. Angew. Met. **9**, 1, 49 (1929).
- [7] В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич. Перспектив. материалы **4**, 5 (2002).
- [8] J. Sakamoto, K. Kajinara, K. Kikumura, T.B. Flanagan. Chem. Soc. Faraday Trans. **86**, 2, 377 (1990).
- [9] А.И. Олемской, А.А. Кацнельсон. Успехи физики металлов **3**, 1, 1 (2002).
- [10] А.И. Олемской, А.А. Кацнельсон. Синергетика конденсированных сред. УРСС, М. (2003).
- [11] В.И. Николин. Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах. Наук. думка, Киев (1984).
- [12] Д.А. Вуль, М.А. Кривоглаз. ФММ **51**, 231 (1981).
- [13] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской, Г.П. Ревкевич. Перспектив. материалы **3**, 5 (2001).
- [14] В.М. Авдюхина, А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской, Д.А. Олемской, Г.П. Ревкевич. ФТТ **44**, 6, 979 (2002).
- [15] А.И. Олемской, А.Я. Флат. УФН **163**, 12, 331 (1993).
- [16] В. Хорстемке, Р. Лефевр. Индуцированные шумом переходы. Мир, М. (1987).
- [17] Г. Хакен. Тайны природы (синергетика: учение о взаимодействии). Ин-т компьютерных исследований, Москва–Ижевск (2003).
- [18] М.А. Кривоглаз. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Наук. думка, Киев (1983).