

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

В. С. ХМЕЛЕВСКАЯ

Обнинский институт атомной энергетики, Обнинск Калужской обл.

PROCESSES OF SELF-ORGANIZATION IN SOLIDS

V. S. KHMELEVSKAYA

A field of a new and a very perspective scientific direction (physics of open systems) is the study of the nature and conditions of formation of self-organized structures. Such structures in solids, in particular, induced by irradiation by both ion fluxes and a laser are described.

Описываются природа и условия возникновения самоорганизованных структур, которые являются предметом изучения нового и весьма перспективного научного направления – физики открытых систем. Приведены примеры пространственной и временной самоорганизации в твердом теле, в частности, после облучения ионными потоками и лазером.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ. СВОЙСТВА САМООРГАНИЗОВАННЫХ СТРУКТУР

Самоорганизация вещества — это один из самых удивительных и в каком-то смысле загадочных эффектов, с которыми мы сталкиваемся при исследовании конденсированных сред — жидкостей и твердых тел. Изучение этих явлений в сущности только начинается, и оказывается, что подобные наблюдения ставят под сомнение наши основополагающие представления, может быть, научные штампы, но тем самым открываются новые пути осмысления процессов, происходящих в природе, пути, которые легли в основу нового научного направления — физики открытых систем. “Мы лишь начинаем понимать уровень природы, на котором живем”, — эти слова принадлежат Илье Пригожину, одному из основоположников этого направления, который в 1977 году был удостоен Нобелевской премии за работы в области химической термодинамики. По-видимому, мы являемся свидетелями бурного развития этой области науки, которая начинает играть важнейшую роль в технологическом прогрессе общества.

Что же представляют собой пространственно-организованные структуры? Возьмем для начала пример из замечательной книги И. Пригожина и И. Стенгерс “Порядок из хаоса” [1]. Допустим, мы рассматриваем прозрачную коробку с шариками, окрашенными в черный и белый цвета. С некоторого расстояния масса шариков будет казаться серой. Внезапно (а фактически в результате воздействия, приходящего извне) вся масса шариков станет белой, затем через определенный промежуток времени — черной, затем снова белой. Это прообраз так называемых химических часов. Но самое удивительное, что такие химические часы наблюдались в эксперименте! В 1951 году Б.П. Белоусов исследовал процесс окисления органической (малоновой) кислоты броматом калия в присутствии некоторых катализаторов. Сам процесс достаточно сложен (около тридцати промежуточных соединений), однако здесь можно выделить два состояния, при которых раствор имеет либо красный, либо синий цвет. Концентрацию веществ, подводимых к сосуду (реактору), можно было регулировать. Белоусову удалось наблюдать удивительные

явления: при определенном значении притока реагентов извне начинались периодические колебания красное—синее—красное (химические часы). При других внешних условиях в реакторе происходила пространственная самоорганизация — жидкость в сосуде состояла из перемежающихся красных и синих полос. Наконец, оказывалась возможной и третья форма самоорганизации — пространственно-временная; по сосуду прокатывались то красные, то синие волны. Наблюдаемые факты казались настолько удивительными, настолько противоречили здравому смыслу, что Белоусов в течение нескольких лет не мог опубликовать результаты своего удивительного эксперимента. Позже он все-таки сумел продолжить исследования совместно с А.М. Жаботинским; в настоящее время эти результаты являются классикой физики открытых систем.

Рассмотрим еще один знаменитый опыт — речь идет о так называемой неустойчивости Бенара, или ячейках Бенара. Для эксперимента необходимо взять горизонтальный слой какой-нибудь жидкости (например, масла) и создать вертикальный градиент температур (легко сообразить, что такая схема получится, если подогревать снизу сковороду). При этом установится некоторый поток тепла, идущий снизу вверх. Будем изменять градиент температур (температуру дна). Когда он достигнет некоторого критического значения, то однородная структура жидкости внезапно изменится, и мы будем наблюдать сложную пространственно-организованную систему, состоящую из ячеек в форме правильных шестиугольников. Такая структура изображена на рис. 1, а. При достижении порогового значения градиента температуры перенос тепла уже не обеспечи-

вается только теплопроводностью, то есть хаотическим движением молекул жидкости, и возникает их конвективное движение. На рис. 1, б, где ячейки Бенара увеличены в 25 раз, можно увидеть, что в центре ячейки жидкость поднимается вверх, а по краям движется вниз.

Что общего в этих двух явлениях, одно из которых относится к химическим реакциям, второе — к гидравлике? Во-первых, в обоих случаях мы имеем дело с открытыми системами, то есть с системами, подвергающимися притоку энергии или вещества извне, из-за границ системы. Во-вторых, чтобы система перешла в особый режим, при котором образуются пространственно-организованные структуры, необходимо, чтобы внешнее воздействие достигло некоторого критического значения. В случае структур Белоусова—Жаботинского это определенное значение концентрационного потока реагентов, в случае ячеек Бенара — градиента температур. За этим порогом структуры возникают “вдруг” из хаоса, из однородного вещества.

Общим их свойством является замечательная самосогласованность микрообъектов системы. Молекулы жидкости как бы чувствуют локоть соседа, хотя при меньших значениях внешнего воздействия они как бы не замечали друг друга и действовали индивидуально. Такое поведение называется когерентным и требует специфических динамических связей внутри системы.

Наконец, необходимо, чтобы изменения состояния системы описывались нелинейными дифференциальными уравнениями.

Итак, самоорганизованные структуры возникают в открытых системах, то есть системах, подвергающихся воздействию извне притока вещества или энергии

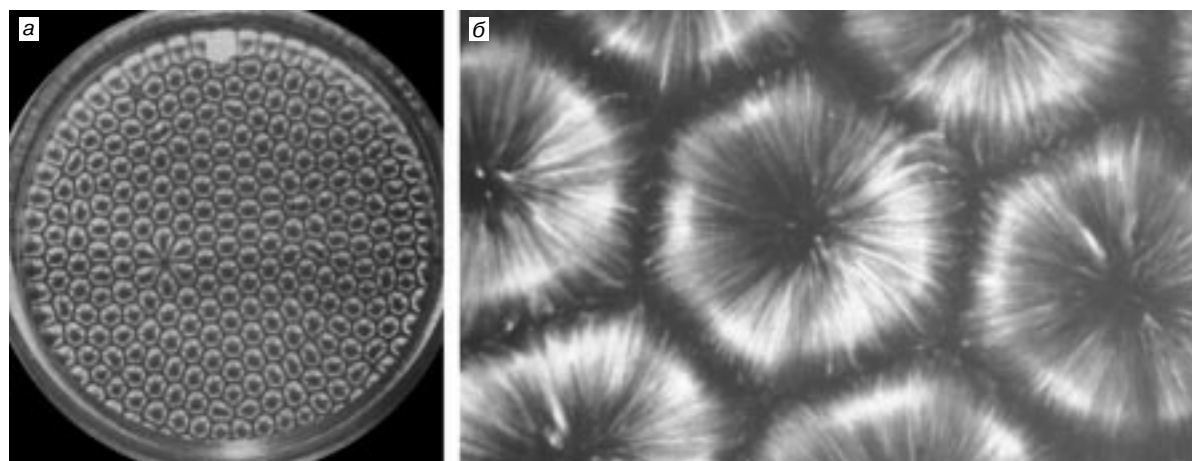


Рис. 1. а — ячейки Бенара, возникающие в ранее однородной жидкости при закритическом значении температурного градиента (разности температур между низом и верхом сосуда); б — увеличенная в 25 раз картина неустойчивости Бенара в жидкости. В центре каждой ячейки жидкость поднимается вверх, на краях опускается

через границы системы, однако это является обязательным, но недостаточным условием. Воздействие извне должно быть сильным, закритическим, при этом мы переходим в особую, нелинейную область, которую называют по терминологии Пригожина областью, удаленной от равновесия.

Хочется обратить внимание на широкую распространенность пространственно-организованных структур в окружающей нас природе, например в окраске растений, насекомых, животных. Вспомните зебру, которую все видели в зоопарке. Окраска ее не равномерная, а представляет собой правильное чередование черных и белых полос.

Как уже говорилось, изучение явлений самоорганизации относят к научному направлению, которое сейчас чаще всего называют физикой открытых систем или неравновесной термодинамикой. Основные идеи этой области научного знания, эволюция от термодинамики замкнутых систем к линейной неравновесной термодинамике (где внешнее воздействие относительно мало) и далее к сильно неравновесным системам изложены в двух статьях профессора А.И. Осипова “Термодинамика вчера, сегодня, завтра”, помещенных в “Соросовском Образовательном Журнале” [7].

Процесс самоорганизации есть переход от беспорядочного движения, хаотического состояния через нарастание флуктуаций к новому порядку. Это не статичный порядок равновесия, а динамическое состояние, которое поддерживается притоком извне, через границы системы. Как уже говорилось, важнейшим отличием самоорганизованных структур от статичного порядка являются присущие им коллективные эффекты. Чтобы подчеркнуть роль кооперативных действий, один из основателей физики открытых систем, Герман Хакен, ввел термин “синергетика”, что означает совместное действие. И. Пригожину принадлежит термин, касающийся спонтанно самоорганизующихся состояний, — “диссипативные структуры”. Этим он подчеркивает значение диссипации (рассеяния энергии) в возникновении нового режима при переходе через критическую точку. Флуктуации увеличиваются и перестают быть малыми поправками к средним значениям. Ранее локализованные в малой части системы, они распространяются на всю систему. Величина их нарастает, амплитуды флуктуаций имеют такой же порядок величины, как сами макроскопические значения, различие между флуктуациями и средними значениями стирается. Отзвуки локальных изменений разносятся по всей системе, появляются дальнodelствующие корреляции, отклик системы на внешнее воздействие становится коллективным. Образующийся динамический порядок вырастает из хаоса.

Несмотря на огромную распространенность самоорганизующихся систем, их изучение только начинается и, возможно, является самым загадочным явлением, самой сокровенной тайной природы. Ведь как писал в своей книге знаменитый физик Э. Шрёдингер, сама жизнь есть процесс создания порядка из хаоса. Удивительна способность живого организма задерживать переход к термодинамическому равновесию — смерти. Организм как открытая система поддерживает свое существование благодаря возможности преобразовывать энергию более хаотического движения в упорядоченное, и именно его способность пить упорядоченность из окружающей среды позволяет избежать перехода к атомному хаосу.

САМООРГАНИЗОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Исследование твердого тела занимает особое место в физике, потому что это наука о строении материи живой и неживой природы, наука о материалах окружающего нас технического мира. Внимание к самоорганизованным состояниям в твердом теле привлечено не так давно, хотя некоторые исследования показывают, что такие структуры, возможно, представляют не только научный, но и первостепенный практический интерес, поскольку открывают пути создания материалов с принципиально новыми свойствами.

При сильном воздействии на твердое тело часто наблюдается сложное переплетение процессов возбуждения и релаксации, кроме того, иногда одна часть системы может подвергаться воздействию со стороны другой. Тем не менее, по-видимому, и здесь действуют закономерности, общие для неравновесной термодинамики.

Наиболее простыми случаями, при котором формируются сильно неравновесные состояния твердого тела, являются процессы, происходящие при взаимодействии излучения с веществом. В некоторых новейших технологиях, в том числе в атомной технике или при радиационном модифицировании материалов (в этом случае поверхность материалов обрабатывают пучками электронов или ионов), вещество находится в радиационном поле. Очевидно, что во всех этих случаях мы имеем дело с открытой системой, подвергающейся притоку энергии извне. Кроме того, часто оказывается, что имеется и приток вещества (например, при облучении материалов в ускорителе мы вводим — имплантируем — чужие ионы).

При рассмотрении подобных экспериментов возникает один важный вопрос. Дело в том, что слабо неравновесная система (подчиняющаяся линейной неравновесной термодинамике) по своему поведению

почти не отличается от замкнутой равновесной — замкнутая система эволюционирует к состоянию равновесия, слабо неравновесная система — к некоторому стационарному состоянию. В каких случаях, при каких воздействиях облучаемое твердое тело перейдет от режима слабо неравновесного к режиму сильно неравновесному, то есть в каких случаях мы можем считать возмущение малым? Этот вопрос в настоящее время не исследован, и мы можем судить об этом только по поведению системы.

Что же происходит при взаимодействии излучения с твердым телом? Напомним, что в большинстве твердых тел атомы (или ионы) составляют так называемую кристаллическую решетку — трехмерную периодическую структуру. Сами атомы расположены в ее узлах, но достаточно плотно, так что по некоторым направлениям они касаются, а межатомные промежутки малы — не более 0,4 размера атома. Кроме кристаллов бывают также аморфные материалы, в которых нет трехмерной периодичности, однако атомы упакованы так же плотно. При облучении быстрая частица (например, ион) сталкивается с атомом вещества, выбивает его из узла в межузельный промежуток. При этом узел решетки остается пустым, и образуются сразу два дефекта: вакансия и межузельный атом (такая пара дефектов называется парой Френкеля).

Если частица тяжелая, то есть не электрон, а существенно превосходящие ее по массе нейтрон или ион, и если энергия частицы достаточно велика, то, выбив из узла один атом (и потеряв при этом часть энергии), она может продолжать соударения, пока ее энергия не иссякнет. В свою очередь, выбитый из узла атом тоже может обладать энергией, достаточной для того, чтобы производить дефекты. В результате образуется каскад, в котором может быть несколько сот дефектов: вакансий и межузельных атомов. Теперь рассмотрим, как изменяется состояние облучаемого твердого тела во времени. Источник облучения (это может быть атомный реактор, в котором образуются нейтроны, или ускоритель, электронный или ионный) непрерывно генерирует дефекты в твердом теле. Одновременно в веществе идут процессы, при которых эти дефекты уничтожаются. Во-первых, это процесс аннигиляции, когда два разноименных дефекта — вакансия и межузельный атом — встречаются и взаимно уничтожают друг друга. Во-вторых, дефект может “погибнуть на стоках”. Так случится, если он подойдет к внешней поверхности или внутренним стокам — дефектам другого типа (протяженным), описание которых выходит за пределы этой статьи. Концентрация дефектов в облучаемом твердом теле будет изменяться согласно уравнению

$$\frac{dC}{dt} = K - \alpha C_i C_v - \beta S N,$$

где dC/dt — скорость изменения концентрации дефектов, K — скорость создания дефектов, задаваемая облучающим устройством (реактором или ускорителем). Второй член уравнения связан с аннигиляцией дефектов, он зависит от вероятности встречи вакансии (их концентрация C_v) и межузельного атома (концентрация C_i), а в коэффициент α входит коэффициент диффузии (скорость перемещения дефектов), который сам зависит от концентрации дефектов. Третий член уравнения связан с гибелью дефектов на стоках, здесь N — число стоков, S — мощность стока, способность его поглощать дефекты.

Итак, в объеме облучаемого вещества в результате внешнего воздействия на систему непрерывно создаются дефекты, однако вследствие происходящих в твердом теле процессов они непрерывно исчезают, в результате баланса этих процессов поддерживается некоторая стационарная концентрация дефектов. Легко видеть, что мы имеем дело с типичной слабо неравновесной системой, которая ведет себя подобно замкнутой равновесной системе, однако эволюционирует не к состоянию равновесия, а к стационарному состоянию с некоторой концентрацией дефектов в объеме. На микроскопическом уровне происходят парные соударения, не связанные друг с другом, пока дефектов не слишком много. Дефекты распределены по объему приблизительно равномерно, если не учитывать области каскадов, которые играют роль флуктуаций концентрации дефектов. В некоторой области радиационных параметров эти флуктуации локальны и пока не завладели всей системой. Однако экспериментально получены состояния, где картина радиационных повреждений существенно отличается от описанной, — наблюдаются пространственно-организованные структуры, что, по видимому, соответствует режиму сильно неравновесных состояний. Приведем примеры подобных состояний.

Некоторые металлические сплавы облучались ионами аргона с энергией 20 кэВ (Ar^+) до больших доз и при достаточно большой интенсивности потока. Оказалось, что структура облученной поверхности при этом резко изменилась. На рис. 2, а показана микроструктура сплава Fe—Cr после облучения с увеличением в 1000 раз. До облучения поверхность сплава была гладкой и однородной, после облучения видна упорядоченная структура, состоящая из двух систем полос. Природа полос, напоминающих цепи из пересекающихся звеньев, пока не исследована. Весьма интересные результаты получены при изучении того же сплава с помощью электронного микроскопа. На рис. 2, б показана структура с увеличением уже в 100 000 раз.

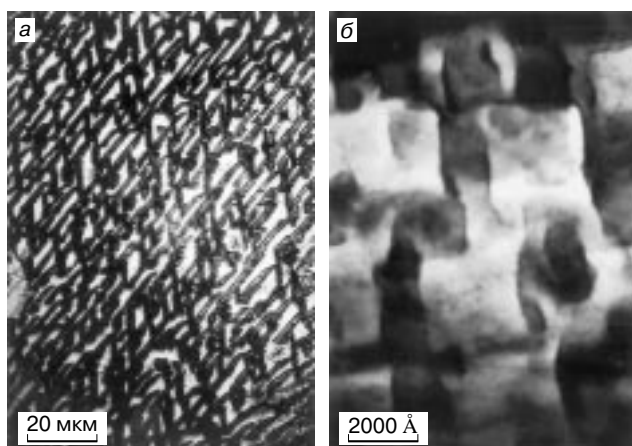


Рис. 2. Микроструктура сплава Fe–Cr после облучения ионами Ar^+ с энергией 20 кэВ: *а* – увел. 450 \times ; видна пространственно-организованная структура с характерным размером 3 мкм; *б* – увел. 45 000 \times ; пространственно-организованная структура с характерным размером 500–1000 Å

И здесь видно упорядоченное расположение структурных элементов, представляющее собой четырехугольные бенароподобные ячейки, причем тело ячейки и ее границы различаются по контрасту, однако природа ячеек и в этом случае пока неясна.

Следует отметить две важные особенности структур, обнаруженных в экспериментах. Исходное состояние металла было равновесным и однородным, однако после облучения в твердом теле появились области двух типов. Можно предположить, что в полосах или границах ячеек плотность дефектов высока, а вне полос она гораздо меньше. Подобное превращение однородной системы в неоднородную, гетерогенную мы наблюдали и в других пространственно-организованных структурах. Фиолетовая однородная смесь в опытах Белоусова превращалась в гетерогенную структуру из чередующихся красных и синих полос. В случае бенаровской неустойчивости однородная жидкость трансформировалась в сложную структуру из ячеек, в которых состояние тела ячейки и границы было различным. По-видимому, такое превращение однородной (гомогенной системы) в гетерогенную является правилом при сильных воздействиях.

Теперь о другой особенности описываемых состояний. После облучения упорядоченная структура наблюдалась в оптическом и электронных микроскопах, масштаб в этих двух случаях значительно (в 100 раз) различается. На рис. 2, *а* характерный размер структуры (среднее расстояние между полосами) составляет около 3 мкм, в ячеистой структуре на рис. 2, *б* – 500–1000 Å. Таким образом, в облученном материале на-

блюдается иерархия самоорганизованных структур, упорядочение на различных масштабных уровнях.

Существуют также наблюдения, где в радиационном поле проявлялась временная самоорганизация твердого тела. Так, исследовались свойства плутония, в котором значительную долю составлял изотоп ^{238}Pu . Этот изотоп (как, впрочем, и другие изотопы плутония) подвержен радиоактивному распаду, при этом происходит самооблучение материала. Оказалось, что некоторые его свойства в условиях непрерывного притока энергии (открытая система) циклически изменяются. На рис. 3 показаны результаты измерений длины двух различных образцов плутония (с различным содержанием сильно активного изотопа ^{238}Pu) с течением времени. Периодичность изменений видна достаточно четко.

Теперь рассмотрим еще один пример формирования пространственно-организованных структур в твердом теле – при облучении его поверхности лазером. Лазерная обработка используется для модифицирования свойств, например для упрочнения металлических поверхностей. Однако в отдельных случаях упорядоченную структуру на поверхности в некоторых материалах электронной техники создают целенаправленно, для технологических нужд. При лазерном воздействии чаще всего на материал многократно посылаются импульсы малой длительности. Пространственно-организованные структуры формируются начиная с некоторого критического числа импульсов. На рис. 4 показаны примеры таких структур, полученные на металлическом сплаве Fe–Cr–Ni. До облучения лазером поверхность сплава была однородной, микроструктура не имела каких-либо особенностей.

Пространственно-организованные состояния после лазерного воздействия представляют существенный интерес еще по следующим обстоятельствам. Микроструктура, зарегистрированная после исследования в оптическом микроскопе (рис. 2, *а*; 4, *а*, *б*) или электронном микроскопе (рис. 2, *б*), становится видимой

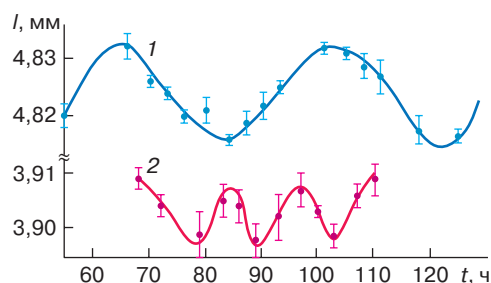


Рис. 3. Изменение длины цилиндрических образцов плутония со временем: 1 – 7,3% ^{238}Pu , 2 – 80% ^{238}Pu

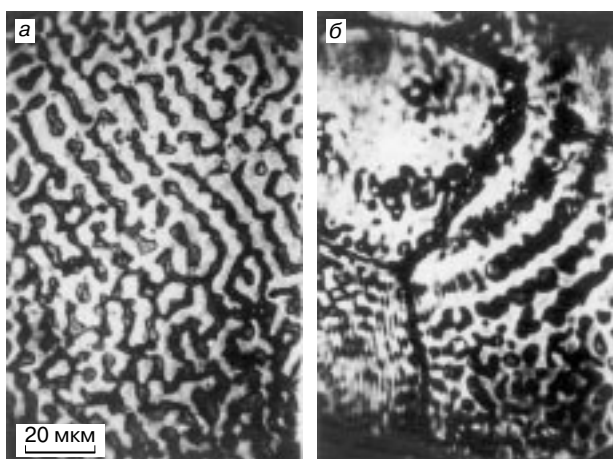


Рис. 4. Пространственно-организованные структуры после облучения твердотельным лазером с длительностью импульса 10–20 нс в сплаве Fe–Cr–Ni (300 импульсов). Увеличение 450×

из-за того, что в материале образуются области, в которых вещество находится в различных состояниях. Можно предположить, например, что в полосах (рис. 2, а) плотность дефектов существенно выше, чем в окружающем материале. Однако тогда для получения структуры необходимо, чтобы, во-первых, такие дефекты были созданы; во-вторых, нужна перегруппировка атомов (дефектов), приводящая к пространственному упорядочению. В облученном нейтронами или ионами материале такие дефекты могут образовываться в парных соударениях, как было показано, однако для последующей перегруппировки и образования упорядоченной структуры уже нужны коллективные взаимодействия, когда атом взаимодействует не только с ближайшими соседями. При лазерном воздействии дело обстоит по-иному. На материал посылается мощный пучок когерентного светового излучения, однако каждый отдельный световой квант не в состоянии сместить атом с его места в решетке и образовать дефект: вакансию или межузельный атом. Лазерное облучение в состоянии подействовать только на электроны твердого тела, а они, в свою очередь, вносят изменения в состояние ионов. Таким образом, в данном случае мы имеем несомненное доказательство существования коллективных эффектов, и при образовании пространственно-упорядоченных структур ясно проявляется когерентное поведение системы.

Интересен также вопрос о выборе управляющего параметра, при достижении порогового значения которого система переходит в сильно неравновесный режим. Мы уже видели, что при лазерном облучении такой ре-

жим наступает после определенного числа импульсов. Ответ на вопрос, как система накапливает необходимую энергию и переходит к когерентному поведению, требует специального исследования на микроструктурном уровне.

При облучении ионами особое состояние металла, которому сопутствует образование пространственно-организованных структур, формируется в некотором диапазоне внешних параметров: доз, интенсивностей потока и температур облучения. Можно предположить, что в этом случае управляющим параметром может быть концентрация дефектов. Так, например, с увеличением интенсивности потока при данной температуре концентрация дефектов сначала может нарастать, достигая максимума, а затем уменьшаться из-за увеличения встреч дефектов разного знака (вакансий и межузельных атомов).

В отличие от систем в слабо неравновесной области поведение сильно неравновесных структур специфично. Не существует универсального закона, который мог бы в деталях определить поведение всех без исключения систем, каждая из них требует особого рассмотрения. Так, например, мы видели, сколь разнообразны могут быть пространственно-организованные структуры даже после однотипного воздействия и на одном масштабном уровне (см. рис. 4).

Самоорганизация не является единственным результатом эволюции даже в нелинейной области, образование пространственных структур лишь один из возможных путей системы, здесь проявляется многовариантность, что тоже является отличительным признаком систем в неравновесной области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение явлений самоорганизации и в более широком смысле сильно неравновесных состояний в твердом теле только начинается. Очевидно, что оно может дать сильный толчок развитию физики открытых систем. Современная наука избавляется от иллюзии, что мир устроен просто, что все процессы могут быть описаны простыми и ясными закономерностями. В научный обиход входят понятия нелинейности, неустойчивости, флуктуаций, они становятся лейтмотивом во многих областях знания. Становится более понятным, как, исходя из химии, из науки о материалах, можно построить сложные структуры и формы, в том числе те, которые стали предшественниками живой природы.

Нелинейные неравновесные состояния весьма чувствительны к внешним условиям. В равновесии материя слепа и мертва, она безразлична к внешним условиям и неспособна к изменению. В сильно неравновесных

условиях система готова к восприятию различий во внешнем мире.

Все более очевидным становится, что изучение сильно неравновесных состояний в твердом теле сулит большие практические выгоды. На основе таких состояний может быть совершен прорыв в создании материалов с новыми свойствами. Уже сейчас некоторые достижения в этой области используются в микротехнологии и микроэлектронике. Завтра эти необычные увлекательные структуры, возможно, лягут в основу новых, ныне неизвестных технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. М.: Прогресс, 1986. 431 с.
2. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
3. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1985. 412 с.
4. Шрёдингер Э. Что такое жизнь с точки зрения физики? М.: Изд-во иностр. лит., 1947. 338 с.

5. Климонтович Ю.Л. // Успехи физ. наук. 1996. Т. 166, № 11. С. 1231–1243.

6. Хмелевская В.С., Малышкин В.Г. // Материаловедение. 1998. Т. 2. С. 25–33.

7. Осипов А.И. Термодинамика вчера, сегодня, завтра // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. № 4. С. 79–85; № 5. С. 91–97.

8. Селезнев А.Г., Косулин Н.С., Шушаков В.Д. // Радиохимия. 1995. Т. 37, вып. 6. С. 488–492.

Рецензент статьи Д.И. Трубецков

* * *

Вита Сергеевна Хмелевская, доктор физико-математических наук, профессор Обнинского института атомной энергетики. Область научных интересов – взаимодействие излучения с веществом, фазовые превращения, индуцированные облучением, неравновесные структуры в области, удаленной от равновесия. Автор более 100 научных работ.