Неустойчивое пластическое течение в сплаве AI–3% Mg в процессе непрерывного наноиндентирования

© Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, М.А. Лебедкин*

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, 392622 Тамбов. Россия

* Институт физики твердого тела Российской академии наук,

142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: golovin@tsu.tmb.ru

(Поступила в Редакцию 15 августа 2001 г. В окончательной редакции 12 октября 2001 г.)

Методами динамического наноиндентирования исследованы неустойчивые моды пластического течения сплава Al-3% Mg в микро- и субмикрообъемах. Установлено, что в зависимости от скорости нагружения и размеров деформированной области реализуются различные режимы неустойчивой пластической деформации. По мере деформирования нерегулярная кривая деформации (соответствующая случайному процессу) обнаруживает квазипериодическое поведение с характерной амплитудой колебаний твердости.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 01-02-16573 и № 01-02-16641) и Министерства образования РФ (грант в области естественных наук, шифр E00-3.4-123).

В отличие от чисто упругой пластическая деформация в кристаллических телах всегда неоднородна в пространстве и неравномерна во времени в силу своей дискретной природы на атомарном уровне. Характер и величина макроскопических эффектов, обусловленных этой фундаментальной дискретностью, определяются главным образом микроскопическими механизмами элементарных актов пластичности и степенью их кооперативности. Регистрируемые макроскопические проявления неустойчивости механического поведения образца также существенно зависят от его геометрии, условий нагружения, чувствительности и разрешающей сопосбности используемой аппаратуры.

В настоящее время лучше всего изучены закономерности и природа неустойчивости необратимой деформации в макрообразцах при одноосном сжатии или растяжении: эффект Савара, проявляющийся в виде скачков деформации в мягкой испытательной машине (известен с 1837 г.), и эффект Портевена-Ле Шателье, вызывающий скачки нагрузки в жесткой испытательной машине (исследуется с начала XX века) [1-12]. Выявлено несколько основных механизмов необратимой микроскопической механической неустойчивости: 1) динамическое старение в процессе деформирования, обусловленное взаимодействием движущихся дислокаций с подвижными атомами примеси; 2) образование и развитие локализованных полос сдвига и скольжения, двойников, сбросов и др.; 3) фазовые переходы, индуцированные деформацией; 4) зарождение и рост пор, трещин и т.п.

При изучении процессов неустойчивости деформации обычно выделяют два аспекта: а) динамику отдельного изолированного события; b) статистические и корреляционные закономерности большого количества таких событий. Как в том, так и в другом случае для коррект-

ного анализа динамики процесса необходимы методика и аппаратура, обеспечивающие высокое пространственное и временное разрешение, которого непросто добиться в стандартных испытательных устройствах. В настоящей работе приняты специальные меры для увеличения пространственно-временного разрешения, пропускной способности и емкости памяти регистрирующей аппаратуры.

В связи с резко возросшим в последнее десятилетие интересом к нелинейным диссипативным системам и процессам самоорганизации в них неустойчивость деформации стали также рассматривать с позиций теории динамических систем [2,11,12], что позволило существенно улучшить понимание природы механических свойств материалов. Помимо фундаментальных причин интереса к этой проблеме имеются и прагматические, поскольку характер пластического течения (стабильный или неустойчивый), степень скоррелированности отдельных скачкообразных событий, их амплитуда и частота существенно влияют на усилия деформирования, микрогеометрию (степень шероховатости) поверхности изделия и склонность к разрушению при обработке давлением многих практически важных материалов.

Другая группа причин, обусловливающих интерес к коллективным явлениям в системе дефектов при деформировании, связана с освоением наномасштабного уровня в физическом материаловедении и нанотехнологиях, что требует учета специфики поведения материалов в субмикронных объемах. Хорошо известно, что постоянство механических свойств имеет место в ограниченном диапазоне масштабов образца и скоростей деформации, так что поведение материалов в нанообъемах, как правило, не может быть выведено из данных, полученных на макрообразцах. В связи с этим основной целью работы было изучение закономерностей

деформирования сплава Al-3 wt.% Mg (при локальном деформировании малыми нагрузками — $10^{-3}-10$ N), поведение которого в макрообъемах (в частности, условия перехода от равномерной к скачкообразной моде течения, характер и статистические характеристики массива скачков) хорошо изучено на макрообразцах [2–12].

Для того чтобы при необходимости можно было локализовать зону деформации до нескольких nm и вместе с тем непрерывно регистрировать нагрузку и деформацию, была выбрана технология наноиндентирования. Этот метод позволяет исследовать тонкие детали динамики деформирования как на уровне отдельных скачков деформации, так и для всего статистического ансамбля множества скачков. Однако коммерческие нанотестеры, обладающие обычно очень высоким разрешением по глубине (до 0.1 nm в лучших образцах), имеют слишком низкое временное разрешение для корректного исследования быстропротекающих процессов в зоне деформации.

В относительно узком диапазоне нагрузок и скоростей нагружения исследование кинетики локального деформирования сплавов А1 проведено в работах [13,14], где был обнаружен переход от устойчивого режима к неустойчивому при достижении некоторых критических значений глубины погружения индентора h. Однако следует учесть, что с ростом h падает и относительная скорость деформации $\dot{\varepsilon}$. Это следует из выражения $\dot{\varepsilon} = dh/hdt$, которое обычно используют для оценки среднего значения $\dot{\varepsilon}$ под индентором [15,16]. Ввиду этого необходимо понять, что в действительности влияет на переход от одной моды деформации к другой: масштабный фактор, скоростной или некоторая их комбинация? Невысокое временное разрешение аппаратуры, использованной в [13,14], не позволило авторам наблюдать тонкие детали в быстрых скачках и классифицировать их. Наконец, в этих работах не анализировались форма и статистика скачков, что не дает возможности судить о механизмах, причинах и степени их корреляции на разных этапах локального деформирования.

Задача настоящей работы состояла в экспериментальном исследовании и обсуждении этих вопросов.

1. Методика и экспериментальная техника

Основные принципы и методы исследования материалов при непрерывном локальном деформировании (nanoindentation или depth-sensing testing в англоязычной литературе) неоднократно описывались (см., например, [17–25]). Однако для исследования быстропротекающих динамических явлений потребовалось некоторое усовершенствование этих методик с целью увеличения временного разрешения.

Особенностью нашей установки является горизонтальное расположение подвижного штока, что позволило уменьшить массу и, следовательно, инерционность

подвижных частей. Шток был смонтирован на упругом подвесе, обеспечивавшем поступательное движение без трения. Суммарная жесткость подвеса составляла $10^{-4}\,\mathrm{N/\mu m}$, что позволяло реализовывать "мягкую" схему нагружения, более чувствительную к скачкам деформации, чем "жесткая". На одном конце штока был закреплен стандартный алмазный индентор Берковича, а в средней части — емкостный датчик смещения. Нагружение осуществлялось магнитоэлектрическим приводом, в котором подвижная катушка с током взаимодействовала с неподвижным постоянным кольцевым магнитом. Изменяя амплитуду, длительность и форму тока в катушке, которые задавались компьютером, можно было варьировать параметры импульса нагрузки, прикладываемой к индентору.

Сигнал с датчиков силы и смещения подавали на десятиразрядный аналого-цифровой преобразователь с последующей обработкой на персональном компьютере. Описанные выше методика и установка обеспечивали измерение динамики процесса микро- и наноиндентирования в диапазоне нагрузок P от 1 до $300\,\mathrm{mN}$, глубин погружения h от единиц nm до $10\,\mu\mathrm{m}$ и времен от сотен $\mu\mathrm{s}$ до сотен секунд. Максимальное разрешение установки при этом составляло: по глубине — 1 nm, по силе — $0.1\,\mathrm{mN}$, по времени — $50\,\mu\mathrm{s}$. Для проведения измерений при больших нагрузках использовалась специальная приставка, позволяющая получить при индентировании силу с максимальным значением P_m до $15\,\mathrm{N}$ при разрешении по глубине $20\,\mathrm{nm}$.

Все эксперименты были проведены в условиях индентирования линейно нарастающей во времени силой $P=\mu\,t$. Варьирование времени нагружения τ от 5 до 200 s и максимальной величины усилия внедрения P_m в пределах от 10 mN до 15 N позволяло менять скорость нарастания силы μ более чем на четыре порядка величины в диапазоне от 0.1 до 1500 mN/s.

Образцы сплава Al-3% Mg вырезались в виде параллелепипедов размером $3 \times 5 \times 40$ mm электроискровой резкой из промышленного листового проката. Боковые поверхности шлифовались на пасте с размером зерна $5\,\mu$ m для удаления слоя толщиной $50-100\,\mu$ m. Затем в течение 2 h проводился отжиг при температуре 450° C с последующей закалкой в воде, что давало размер зерна $200-250\,\mu$ m. Окончательная обработка поверхности образцов проводилась электрополировкой.

2. Результаты

В процессе экспериментального исследования накоплено свыше 1000 файлов, содержащих первичную информацию о парных функциях P(t) и h(t), по которым впоследствии строились другие зависимости, в частности P-h-диаграммы (рис. 1). Из всей совокупности полученных данных следует, что типичными являются три режима течения, характеризующиеся 1) плавным (с точностью до шумов установки), 2) нерегулярным

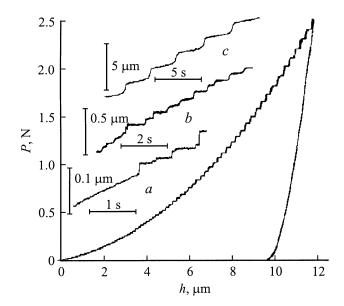


Рис. 1. Типичная P-h-диаграмма, полученная при индентировании сплава Al-3% Mg при линейном нарастании силы со скоростью $\mu=12.5\,\mathrm{mN/s}$. Максимальное значение силы $P_m=2.5\,\mathrm{N}$. На вставках приведены типичные кинетические кривые погружения инденторов в координатах глубинавремя: a — начальная стадия внедрения, когда происходит смена плавного режима деформирования на скачкообразный; b — промежуточная стадия, когда происходит замещение скачкообразной нерегулярной моды течения на регулярную ступенчатую; c — заключительная стадия регулярного ступенчатого роста h.

скачкообразным и 3) упорядоченным ступенчатым ростом h во времени (см. соответственно вставки a-c на рис. 1). В предельных случаях (при очень низких или очень высоких скоростях нагружения) могли реализовываться не все три, а один или два типа кинетических кривых. В обычных условиях наблюдалась последовательная смена режима течения от первого типа ко второму, а затем к третьему, что можно связать со сменой физически различающихся этапов погружения индентора. Эти переходы могли протекать резко или постепенно, путем конкурентного замещения одного типа поведения другим (вставка b на рис. 1), что вызывало изменение хода всех других зависимостей, построенных по первичным данным (рис. 2–6).

Поскольку быстрые вариации величин $h, \dot{h}, \dot{\varepsilon}$ и др. имели место на фоне их глобального изменения по мере погружения индентора, в дальнейшем будем различать их мгновенные значения и усредненные на интервале, охватывающем несколько локальных вариаций. Последние обозначены буквами, заключенными в треугольные скобки. В отличие от стадии нерегулярных скачков во всех скоростных режимах, приводящих к деформированию упорядоченными ступеньками, наблюдался линейный рост глубины скачков Δh с увеличением $\langle h \rangle$ (рис. 2), что означает неизменность отношения $\Delta \sigma/\langle \sigma \rangle = \Delta H/\langle H \rangle$ при фиксированном значении μ

(здесь $\sigma=H=0.0379P(t)/h^2(t)$ — среднее контактное напряжение на поверхности отпечатка, равное твердости H по Мейеру). При изменении μ на четыре порядка величины $\Delta H/\langle H \rangle$ менялось меньше чем в 2 раза. Упорядоченный режим возникал при достижении некоторой критической глубины погружения h_c , которая

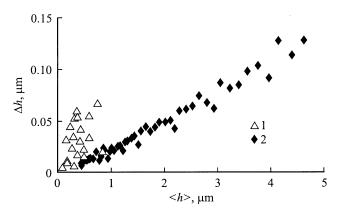


Рис. 2. Зависимость амплитуды скачков Δh от глубины $\langle h \rangle$ для нерегулярных (I) и регулярных (2) скачков неустойчивой пластической деформации $(P_m = 250 \, \mathrm{mN}, \, \mu = 1.25 \, \mathrm{mN/s}).$

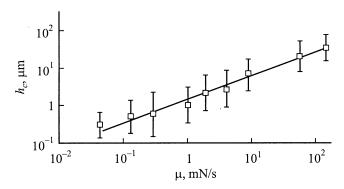


Рис. 3. Зависимость критической глубины отпечатка h_c , после достижения которой устанавливается режим формирования регулярных скачков, от скорости нарастания силы μ .

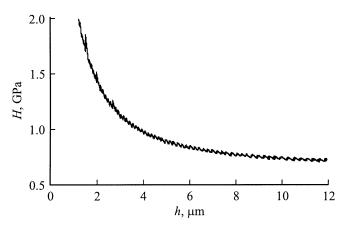


Рис. 4. Зависимость значения твердости H от глубины погружения h. $P_m = 2.5$ N, $\mu = 12.5$ mN/s.

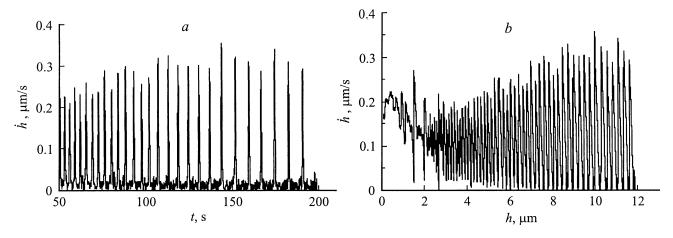


Рис. 5. Зависимость линейной скорости погружения индентора от времени t (a) и от текущей глубины отпечатка h (b).

также слабо зависела от скорости роста нагрузки на инденторе μ (рис. 3). Зависимость $\langle P \rangle = f \langle h \rangle$ становилась при этом близкой к квадратичной, вследствие чего сглаженное значение твердости $\langle H \rangle$ практически переставало зависеть от $\langle h \rangle$ (рис. 4).

В отличие от одноосного сжатия или растяжения в жесткой машине типа Instron при наноиндентировании $\langle \dot{h} \rangle \neq$ const и $\langle \dot{\varepsilon} \rangle \neq$ const. В процессе погружения они уменьшаются ($\langle \dot{h} \rangle$ слабо, $\langle \dot{\varepsilon} \rangle$ сильно), испытывая, так же как и другие переменные, осцилляции около средних (на данном этапе) значений. Из рис.5 и 6 следует, что на зависимостях $\dot{h}(t), \dot{h}(\langle h \rangle)$ и $\dot{\varepsilon}$ ($\langle h \rangle$) также можно выделить три участка: с гладким ходом (с точностью до шумов установки), нерегулярным скачкообразным и упорядоченными квазипериодическими вариациями. В связи с этим кроме очевидного влияния масштабного фактора необходимо установить и роль скоростного. Из рис. 6

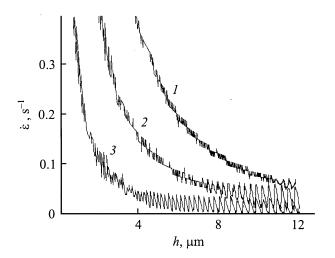


Рис. 6. Зависимость скорости относительной деформации ε от текущей глубины отпечатка h в области смены режимов пластического течения при разных скоростях нарастания силы μ . μ , mN/s: I — 125, 2 — 50, 3 — 12.5. Максимальная нагрузка одинакова для всех случаев: $P_m = 2.5$ N.

следует, что для перехода в режим упорядоченных скачков необходимо выполнение двух связанных условий: $\langle h \rangle > h_c$ и $\langle \dot{\varepsilon} \rangle < \dot{\varepsilon}_c$.

3. Обсуждение результатов

Наличие в общем случае трех стадий в кинетике погружения очевидно означает смену условий и механизмов пластического течения по мере роста $\langle h \rangle$ и одновременного падения $\langle \dot{\varepsilon} \rangle$. Ввиду отсутствия скачков, надежно превышающих по величине уровень шума в канале измерения глубины при малых h, трудно с определенностью ответить на вопрос о том, имеют ли место скачки в самом начале погружения. В установках с лучшей виброзащищенностью, чем в использованной в данной работе, резкие изменения h наблюдались при $h \approx 5 - 10 \, \mathrm{nm}$ и малой скорости нагружения даже в таких пластичных материалах, как Al, Cu [26,27]. При этом в фазе замедления роста h зависимость P(h)была близка к чисто упругой в соответствии с законом Герца $P \sim h^{3/2}$ [26,27], а во время скачка h величина Р оставалась практически неизменной, т.е. материал деформировался без упрочнения, как ньютоновская жидкость. Авторы [26,27] связывают генерацию таких скачков амплитудой $\Delta h \sim 10-20\,\mathrm{nm}$ с зарождением и эволюцией малых дислокационных скоплений или линий скольжения, содержащих $\Delta h/b \approx 10^2$ дислокаций (где **b** — вектор Бюргерса), что представляется вполне обоснованным. Не исключено, что и в нашем случае в сплаве Al-3% Mg такие скачки имели место при малых h, но были замаскированы или разрежены и измельчены вибрациями установки до уровня, сопоставимого с уровнем шума.

При h > 50-200 nm (в зависимости от величины μ) амплитуда скачков становилась значительно выше уровня шума, что позволяло надежно идентифицировать скачки и анализировать их параметры. Разумеется, это не снимает принципиального вопроса о роли шумов в

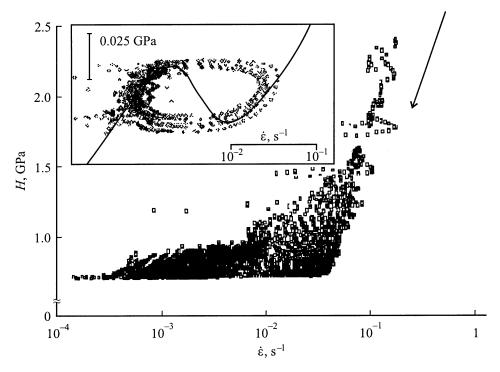


Рис. 7. Фазовый портрет процесса погружения индентора для всего цикла внедрения (стрелка указывает направление изменения H с увеличением текущей глубины h). На вставке приведена часть фазовой траектории из пяти последовательных пульсаций на стадии регулярных скачков; сплошной линией показана реконструкция N-образной зависимости твердости H от скорости относительной деформации $\dot{\varepsilon}$.

динамике потенциально неустойчивой системы, склонной к скачкообразной релаксации метастабильных состояний. Быстродействие нашей установки позволило определить реальную длительность фронта подобных скачков: при h>100 nm она составляла $t_f=10^{-4}-10^{-3}$ s. В совокупности с глубиной скачка $\Delta h=10-100$ nm это дает оценку средней скорости дислокаций в скоплениях $\Delta h/t_f\approx 10^{-4}$ m/s, что согласуется с обычными представлениями о подвижности дислокаций вблизи предела текучести. Подчеркнем, что найденная величина t_f является физической характеристикой процесса деформирования данного материала, а не отражением переходных процессов в механике или электронике наноиндентометра, длительность которых была меньше t_f .

Как уже упоминалось, переход к стадии упорядоченных скачков сопровождался изменениями различных параметров деформирования. В частности, отдельный скачок становился более плавным, скорость на фронте уменьшалась, а на плато увеличивалась (вставка c на рис. 1). Амплитуда скачков, нормируемая на текущие значения $\langle h \rangle$, становилась при этом близкой к постоянной. Эти особенности свидетельствуют о том, что изменился механизм неустойчивости.

Отметим, что это не обязательно должно быть обусловлено изменением условий движения отдельных дислокаций. Изменение вида кинетических кривых погружения индентора может быть связано с изменением характера коллективных процессов в их системе. На-

пример, в условиях одноосной деформации проявления эффекта Портевена—Ле Шателье очень разнообразны и, в частности, как и в данной работе, нерегулярные скачкообразные кривые сменяются квазипериодическими при уменьшении скорости деформации. Динамический анализ показал, что при одноосной деформации эта тенденция связана с переходом между динамическими режимами детерминированного хаоса и самоорганизующейся критичности [28].

Как известно, в сплавах Al-Mg существует диапазон $\dot{\varepsilon}$, в котором скоростная зависимость напряжений течения имеет отрицательный наклон [4,8,11], что создает предпосылки для возникновения автоколебательного процесса. Микроскопическая причина такого поведения заключается в деформированном старении — блокировании скользящих дислокаций примесными атомами [1,4–12] в определенном диапазоне скоростей движущихся дислокаций. Динамические и статистические характеристики ступенек несут информацию о подвижности примесных атомов и дислокаций, о корреляционных связях между ними и являются предметом следующей статьи. Как видно из рис. 7, развитие неустойчивостей для процесса нагружения в целом напоминает случайный процесс. Однако на стадии регулярных скачков фазовая траектория приобретает вид, характерный для нелинейных периодических колебаний (вставка на рис. 7), дающий возможность реконструировать N-образную кривую скоростной чувствительности твердости

(или средних напряжений течения под индентором). Заметим, что размах петли на фазовой диаграмме этих упорядоченных колебаний при наноиндентировании гораздо меньше, чем для нерегулярных, и согласуется по порядкам величин с диапазоном $\dot{\varepsilon}$ неустойчивости течения, приведенным в [10] для макрообразцов, деформируемых одноосным сжатием. Очевидно, лучшего совпадения трудно ожидать, поскольку конкретная форма экспериментальной петли зависит не только от свойств материала, но и от схемы нагружения, геометрии образца и инерционных свойств испытательной машины. Действительно, регистрируемые скорости $\dot{\varepsilon}$ являются в любом случае заниженными, так как они отнесены схемой испытаний и методом расчета ко всей нагруженной области (в наноиндентировании) или ко всему образцу (при одноосном испытании). Ясно, что чем больше отличается локально деформируемый объем материала (например, в голове дислокационного скопления) от объема образца, тем сильнее усредняется величина $\dot{\varepsilon}$, тем больше она отличается от локального значения $\dot{\varepsilon}_{\mathrm{loc}}$, определяющего положение "рабочей точки" на скоростной зависимости. С этой точки зрения нанотестер, безусловно, обеспечивает большую локальность, т.е. приближенность измеряемой величины $\dot{\varepsilon}$ к $\dot{\varepsilon}_{loc}$, чем при испытаниях в машине типа Instron, а также (ввиду меньшей массы подвижных частей) меньшие искажения временных характеристик скачка.

Приведенные выше результаты и обсуждение не оставляют сомнений в том, что регулярные скачки являются результатом деформационного старения и могут считаться проявлением эффекта Портевена—Ле Шателье в условиях непрерывного индентирования (или Савара, поскольку использованный нанотестер является "мягкой" испытательной машиной).

Таким образом, в настоящей работе показано, что в условиях непрерывного наноиндентирования (или микроконтактного взаимодействия) в сплаве Al–3% Mg могут развиваться два вида неустойчивости пластического деформирования, контролируемые разными механизмами. При переходе от неупорядоченного скачкообразного деформирования к упорядоченному, возникающему при выполнении двух взаимосвязанных условий: $\langle h \rangle > h_c$ и $\langle \dot{\varepsilon} \rangle < \dot{\varepsilon}_c$, нормированные глубина скачков $\Delta h/\langle h \rangle$ и твердость $\Delta H/\langle H \rangle$ приобретают постоянные значения, слабо зависящие от скорости внедрения, что соответствует появлению на фазовой диаграмме повторяющихся предельных циклов.

Список литературы

- [1] М.А. Штремель. Прочность сплавов. Ч. II. Деформация. МИСИС, М. (1997), 556 с.
- [2] Г.А. Малыгин. УФН 169, 9, 979 (1999).
- [3] B.J. Brindley, P.J. Worthington, Met. Rev. 15, 101 (1970).
- [4] P. Penning. Acta Met. 20, 1169 (1972).
- [5] L.P. Kubin, Y. Estrin. Acta Met. 33, 397 (1985).
- [6] Y. Estrin, P.L. Kubin. Acta Met. 34, 12, 2455 (1986).

- [7] K. Chihab, Y. Estrin, L.P. Kubin, J. Vergnol. Scripta Met. 21, 203 (1987).
- [8] L.P. Kubin, K. Chihab, Y. Estrin. Acta Met. 36, 10, 2707 (1988).
- [9] L.P. Kubin, Y. Estrin. Acta Met. Mater. 38, 5, 697 (1990).
- [10] J. Balic, P. Lukac. Acta Met. Mater. 41, 5, 1447 (1993).
- [11] М.А. Лебёдкин, Л.Р. Дунин-Барковский. ЖЭТФ 113, 5, 1816 (1998).
- [12] M. Lebyodkin, Y. Brechet, Y. Estrin, L. Kubin. Acta Mater. 44, 11, 4531 (1996).
- [13] G. Berges, N.Q. Chinh, A. Juhash, J. Lendvai. J. Mater. Res. 13, 6, 1411 (1998).
- [14] G. Berges, N.Q. Chinh, A. Juhash, J. Lendvai. Acta Mater. 46, 6, 2029 (1998).
- [15] С.И. Булычев, В.П. Алехин. Испытание материалов непрерывным вдавливанием интентора. Машиностроение, М. (1990). 224 с.
- [16] P. Grau, G. Berg, H. Meinhard, S. Mosch. J. Am. Cer. Soc. 81, 1557 (1998).
- [17] J.B. Pethica, R. Hutchings, W.C. Oliver. Phil. Mag. A48, 4, 593 (1983).
- [18] M.F. Doerner, W.D. Nix. J. Mater. Res. 1, 4, 601 (1986).
- [19] D.L. Joslin, W.C. Oliver. J. Mater. Res. 5, 1, 123 (1990).
- [20] G.M. Pharr, W.C. Oliver, F.R. Brotzen. J. Mater. Res. 7, 3, 613 (1992).
- [21] W.C. Oliver, G.M. Pharr. J. Mater. Res. 7, 6, 1564 (1992).
- [22] T.F. Page, W.C. Oliver, C.J. McHargue. J. Mater. Res. 7, 450 (1992).
- [23] B.N. Lucas, W.C. Oliver, Mat. Res. Soc. Proc. 358, 645 (1995).
- [24] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин. Письма в ЖТФ 23, 15 (1997).
- [25] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин. ЖТФ 70, 5, 82 (2000).
- [26] S. Suresh, T.-G. Nieh, B.W. Choi. Scripta Mater. 41, 9, 951 (1999).
- [27] A. Gouldstone, H.-J. Koh, K.-Y. Zeng, A.E. Giannakopoulos, S. Suresh. Acta Mater. 48, 2277 (2000).
- [28] M. Bharathi, M. Lebyodkin, G. Ananthakhrishna, C. Fressengeas, L.P. Kubin. Submitted to Phys. Rev. Lett.