

УДК 536.759, 537.312

М.І. Мар'ян, Н.В. Юркович

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

e-mail: marjan@univ.uzhgorod.ua

ФРАКТАЛЬНИЙ ПІДХІД ДО ФОРМУВАННЯ НЕКРИСТАЛІЧНОГО СТАНУ

На основі аналізу літературних першоджерел з дослідження некристалічних матеріалів та процесу переходу в некристалічний стан показана можливість фрактального підходу до їх опису. Обґрунтовано вивчення фрактальної структури з використанням системи динамічних нелінійних рівнянь, яка враховує потік від'ємної ентропії з оточуючого зовнішнього середовища та зміну частки атомів у м'яких конфігураціях.

Ключові слова: фрактал, процеси самоорганізації, м'які атомні конфігурації, некристалічні тіла, дисипативні структури.

Вступ

У зв'язку із потребами різних областей сучасної техніки у створенні нових матеріалів з попередньо заданими властивостями значна увага фундаментальних та прикладних досліджень прикута до вивчення взаємозв'язку структури та властивостей некристалічних напівпровідникових матеріалів, особливостей їх функціонування в приладах оптичної та електричної обробки інформації, голографії та космічної техніки, біосумісних середовищах, інформаційних технологіях.

В некристалічній системі, яка знаходиться в контакті з термостатом, статистичні середні, які описують систему в цьому стані, можуть бути отримані в рамках концепції квазісередніх Боголюбова [1] або з використанням нерівноважного статистичного оператора (НСО) Зубарева [2]. Слід зазначити, що вільна енергія, ентропія некристалічних тіл (НКТ) не є функціями стану (як у рівноважному випадку), оскільки залежать від зовнішнього контролюючого параметру q . Але, разом з тим, як показано Хакеном [3], вони можуть бути використані для опису поведінки сильно нерівноважних фрактальних систем, зокрема залежності від q , ґрунтуючись на формальній аналогії між нерівно-

важними перетвореннями та фазовими переходами 2-го роду [4]. В рамках даного підходу останнім часом активно розвиваються при дослідженні процесів самоорганізації у нерівноважних системах методи символічної динаміки [5], алгоритмічної складності.

Мета даної роботи – за результатами аналізу літературних даних з дослідження структури некристалічних матеріалів та процесу переходу в некристалічний стан показати можливість фрактального підходу до їх опису. Розглянути моделі некристалічних тіл, їх будову та вплив технологічних факторів на структуру, дослідити температурну зміну частки атомів в м'яких конфігураціях в залежності від швидкості охолодження, її взаємозв'язок з фрактальною структурою та фрактальною розмірністю.

1. Розгляд функціонального впорядкування некристалічних тіл

В нерівноважному некристалічному стані для неадіабатичного процесу, в якому одержують НКТ, кількість тепла dQ з оточуючого середовища (термостату) рівна $dQ = TdS$. В цьому випадку необхідно врахувати потік від'ємної ентропії з оточуючого зовнішнього середовища

$dS_e = f(q) \leq 0$, де q – зовнішній контролюючий параметр – швидкість зміни температури. Кінетика зміни температури $\frac{dT}{dt}$ системи визначається рівнянням, яке враховує процеси теплопровідності та теплообміну:

$$\rho \cdot C \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\chi \cdot \text{grad}T) - Q(T), \quad (1)$$

де C , ρ та χ – теплоємність, густина і теплопровідність системи, $Q(T)$ – теплообмін з оточуючим середовищем з коефіцієнтом теплообміну η_h . Початкові та граничні умови:

$$\begin{aligned} T(r, z, t)|_{t=0} &= T_0, T(r, z, t)|_{r=r_0} = T_0, \\ T(r, z, t)|_{z=0, d} &= T_0, \\ \chi \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} &= \eta_h (T(r, z, t) - T_{TS}(r, z, t)) \Big|_{z=0}, \end{aligned}$$

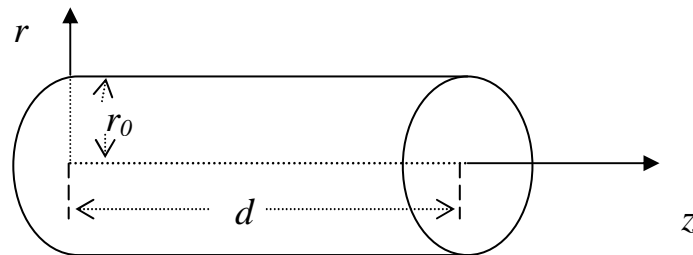


Рис. 1. Формування некристалічного стану в процесі охолодження.

Згідно співвідношення Ареніуса [7], характерний період утворення кристалічного зародку

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{L_a}{RT}\right), \quad (2)$$

де L_a – енергія активації кристалізації, R – універсальна газова постійна. Продиференціювавши ліву та праву частини у співвідношенні по часу, отримуємо

$$\chi \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial r} \Big|_{r_0=0} = \eta_h (T(r, z, t) - T_{TS}(r, z, t)) \Big|_{r_0=0}.$$

Тут враховано, що зразок НКТ у вигляді циліндричного стержня радіусом r_0 та довжиною d розташовано вздовж осі z , T_{TS} – температура термостату (рис. 1).

Одержання НКТ охолодженням з розплаву є сукупністю складних фізико-хімічних процесів, які протікають в сильно нерівноважних умовах [6]. Нерівноважність системи обумовлена градієнтом температур між охолоджуваною поверхнею та оточуючим середовищем (термостатом). Перехід в некристалічний стан відбувається при швидкостях охолодження системи $q = \frac{dT}{dt} \geq q_c$, де q_c – гранична швидкість охолодження, при якій в системі не утворюється ні одного здатного до росту зародку кристалічної фази [6].

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau_0} \frac{RT^2}{L_a} \exp\left(-\frac{L_a}{RT}\right).$$

Гранична швидкість охолодження може бути визначена як гранична швидкість при температурі кристалізації $T = T_m$ і рівна

$$q_c = \frac{RT_m^2}{\tau_0 L_a} \exp\left(-\frac{L_a}{RT_m}\right). \quad (3)$$

Розподіл температури $T(r, z)$ та

швидкості її зміни $dT(r, z)/dt$ можна отримати згідно рівняння (3) використовуючи чисельні методи з врахуванням теплофізичних характеристик матеріалу та конкретних умов теплообміну, які відповідають методу одержання скла [8], а також значень технологічних параметрів процесу гартування та розмірів отриманого матеріалу НКТ. Розрахунок суттєво ускладнюється при врахуванні стану охолоджуваної поверхні (наявність випадкових забруднень або окислів), що впливає на процес теплообміну. Вплив відповідних факторів можна врахувати введенням при теоретичному розгляді феноменологічного коефіцієнту теплообміну η_h , який визначається на основі експериментальних досліджень при різних технологічних умовах одержання і має певний характерний для вибраного методу одержання діапазон значень [8].

Використовуючи визначення коефіцієнта температуропровідності $a_T = \chi / (\rho C)$, приведенного коефіцієнта теплопередачі $a_\eta = \eta_h / (\rho C d)$ [9], в одномодовому наближенні [9] перепишемо рівняння (3) наступним чином:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -a_T \frac{T}{L_\chi^2} + a_\eta (T_{TS} - T),$$

де L_χ – характерний масштаб теплопровідності.

Характерні інтервали часу зміни температури T системи в процесі охолодження задовільняють нерівності $t_T \ll t_{\text{exp}}$, де $t_T = L_\chi^2 / a_T$ – характерний час зміни температури, обумовлений температуропровідністю. Згідно визначення кінематичної в'язкості $\nu = \eta_{\text{viscosity}} / \rho$ та задаючи час релаксації стану системи $t_{\text{rel}} = \eta_{\text{viscosity}} / G$ і швидкість звуку $S_f = \sqrt{zfa_0^2 / 2M} = \sqrt{G / \rho}$, де $\eta_{\text{viscosity}}$ – в'язкість, G – модуль зсуву, умова $t_T \ll t_{\text{exp}}$ і $t_{\text{rel}} \approx t_{\text{exp}}$ набуває вигляду

$$a_T t_T \ll a_T \nu / S_f^2.$$

Оскільки характерний просторовий розмір теплопровідності $L_\chi = \sqrt{a_T t_T}$, то умова $t_T \ll t_{\text{exp}}$ означає, що L_χ повинно бути меншим за величину $L = \sqrt{a_T \nu} / S_f$.

Фізичний зміст цієї нерівності виражається гідродинамічним співвідношенням [10] $t_T t_\epsilon \omega_k^2 \ll 1$, згідно з яким значення добутку часу теплопровідності t_T і конвекції t_ϵ значно менше квадрату оберненої частоти звуку ω_k (тут було враховано, що

$kL \approx 1$, $\tau_\epsilon^{-1} = \nu k^2$, $\omega_k \approx S_f k$, $\tau_{\text{rel}} \tau_\epsilon \omega_k^2 = 1$, k – хвильовий вектор [9]). Для НКТ систем $As - S(Se)$ при характерних значеннях параметрів ($S_f \approx 10^5 \text{ см/с}$, $\rho \approx (3 \div 4.5) \text{ г/см}^3$, $C \approx (0.5 \div 0.9) \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\chi \approx (10^{-3} \div 10^{-2}) \text{ Вт/(К} \cdot \text{см)}$, $\eta_h \approx (10^{-3} \div 10^{-2}) \text{ Вт/(см}^2 \cdot \text{К)}$, $a_T \approx (2.4 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-2}) \text{ см}^2 / \text{с}$, $\nu \approx (10^{11} \div 10^{14}) \text{ см}^2 / \text{с}$ [10-12]) отримуємо $L_\chi / L \approx 10^{-3} \div 10^{-2}$. Отже, умова $L_\chi / L \ll 1$ виконується для НКТ систем $As - S(Se)$.

2. Самоузгоджена система рівнянь та дисипативні структури некрystalічних структур

Проаналізуємо кінетику зміни параметрів системи – частки атомів у м'яких конфігураціях σ , приведених середньо-квадратичних зміщень атомів вздовж зв'язку y_l та в нормальному до нього напрямку y_t у сильно нерівноважних умовах. Параметри системи σ , y_l , y_t визначають особливості поведінки структурно-чутливих властивостей НКТ [11]: модуля зсуву $\left(\approx y_t \right)$, величини деформації $\left(\approx y_l \right)$, середнього порядку $\left(\approx \sigma \right)$. Розклавши F в ряд по степенях відхилен-

ня системи від стану рівноваги та обмежуючись першими членами розкладу,

маємо:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{ij} \eta_i \eta_j + \frac{1}{3} \sum_{i,j,k} c_{ijk} \eta_i \eta_j \eta_k + \frac{1}{4} \sum_{i,j,k,l} b_{ijkl} \eta_i \eta_j \eta_k \eta_l, \quad (4)$$

де введено такі позначення:

$$\eta = \sigma - \sigma_e, \eta_{y_l} = y_l - y_l|_e, \quad \eta_{y_t} = y_t - y_t|_e,$$

$$a_{ij} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \right)_e, \quad c_{ijk} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 F}{\partial \eta_i \partial \eta_j \partial \eta_k} \right)_e,$$

$$b_{ijkl} = \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 F}{\partial \eta_i \partial \eta_j \partial \eta_k \partial \eta_l} \right)_e \text{ та враховано, що}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \eta_i} \right)_e = 0 \quad (\text{індекс "e" відповідає}$$

рівноважному стану). Оскільки, як показує чисельний аналіз, квадратичні та вищого порядку члени розкладу F по η_y незначні ($\approx 10^{-6} \div 10^{-9}$) порівняно з η^3 ($\approx 10^{-2}$) та η^4 ($\approx 10^{-3}$), то в розкладі (4) можна обмежитись квадратичними по η_{y_t} та η_{y_l} членами:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{ij} \eta_i \eta_j + \frac{c}{3} \eta^3 + \frac{b}{4} \eta^4. \quad (5)$$

Тут $c = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 F}{\partial \eta^3} \right)_e$, $b = \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 F}{\partial \eta^4} \right)_e$.

На основі (5), ми отримуємо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \sigma} &= a_{11} \eta + a_{12} \eta_{y_l} + a_{13} \eta_{y_t} + c \eta^2 + b \eta^3, \\ \frac{\partial F}{\partial \eta_{y_t}} &= a_{12} \eta + a_{22} \eta_{y_t} + a_{23} \eta_{y_l}, \\ \frac{\partial F}{\partial \eta_{y_l}} &= a_{13} \eta + a_{23} \eta_{y_t} + a_{33} \eta_{y_l}. \end{aligned} \quad (6)$$

З метою опису кінетики зміни параметрів порядку скористаємось рівнянням

Ландау–Халатнікова [2] $\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = -\gamma_i \left(\frac{\partial F}{\partial \eta_i} \right)$,

яке дозволяє перейти у співвідношеннях (6) до наступної системи нелінійних кінетичних рівнянь:

$$\begin{aligned} \gamma_1 \frac{\partial \eta}{\partial t} &= -a_{11} \eta - a_{12} \eta_{y_t} - a_{13} \eta_{y_l} - c \eta^2 - b \eta^3, \\ \gamma_2 \frac{\partial \eta_{y_t}}{\partial t} &= -a_{12} \eta - a_{22} \eta_{y_t} - a_{23} \eta_{y_l}, \\ \gamma_3 \frac{\partial \eta_{y_l}}{\partial t} &= -a_{13} \eta - a_{23} \eta_{y_t} - a_{33} \eta_{y_l}. \end{aligned} \quad (7)$$

Перші члени в рівняннях (7) описують дисипативний процес релаксації частки атомів у м'яких конфігураціях, деформації та зсуву до рівноважного значення з часом релаксації $\tau_{ij} = a_{ij}^{-1}$, другі члени – визначають процес взаємодії колективних мод [12].

Скористаємось принципом фрактальної ієрархії часових масштабів М.М. Боголюбова [1] та підпорядкування мод Пригожина для сильно нерівноважних систем [4]. Характерні інтервали часу зміни поля деформацій та міжатомної відстані системи в процесі охолодження задовільняють нерівностям $t_{y_l} \ll t_{\text{exp}}$, $t_{y_t} \ll t_{\text{exp}}$ та $t_{\text{rel}} \approx t_{\text{exp}}$, $t_{y_l}, t_{y_t} \leq t_{\text{loc}}$ і завжди виконуються, оскільки $t_{y_l}, t_{y_t} \approx 10^{-12} \text{ c}$ [11]. Враховуючи наведені вище оцінки, можемо наближено вважати

$$\frac{\partial \eta_{y_t}}{\partial t} \approx 0, \quad \frac{\partial \eta_{y_l}}{\partial t} \approx 0, \quad \frac{\partial T}{\partial t} \approx 0.$$

Це дозволяє скоротити число параметрів

порядку: $\eta_{y_t} \approx - \left(\frac{a_{23} a_{13} - a_{12} a_{23}}{a_{22} a_{33} - a_{23}^2} \right) \eta$,

$$\eta_{y_l} \approx - \left(\frac{a_{13} a_{22} - a_{12} a_{23}}{a_{23}^2 - a_{33} a_{22}} \right) \eta, \quad T \approx \frac{T_{TS}}{\frac{a_T}{L_\chi^2} + a_\eta} \quad \text{і}$$

розглядати температурне поле, поля деформацій та зсуву атомів самоузгодже-

ними з полем розподілу по м'яких атомних конфігураціях та записати (7) у вигляді:

$$\gamma_1 \frac{\partial \eta}{\partial t} = -a_0 \eta - c \eta^2 - b \eta^3, a_0 = -\left(a_{11}^2 - \frac{a_{12}}{a_{22}^2} - \frac{a_{13}}{a_{33}^2} \right)$$

Обмежимося у даному випадку розглядом зовнішнього керуючого параметру – швидкості охолодження: $dS_e = f(q)$. Тоді коефіцієнти розкладу є функціями температури, тиску та керуючого параметру – швидкості охолодження: $a_0 = a_0(T, P, q)$. Оскільки в стані рівноваги $\delta F = 0$, $dS_e = 0$, $\delta^2 F > 0$ та $\eta = 0$, то, для виконання цього коефіцієнт $a_0(T, P, q)$ повинен бути додатнім, тобто $a_0(T, P, q) > 0$. У нерівноважному стані

$\delta F \neq 0$, $dS_e \leq 0$, $\eta \neq 0$ та $a_0(T, P, q) < 0$. Стаціонарні стани з відмінним від нуля па-

раметром порядку $\eta = \frac{-2c \pm \sqrt{4c^2 - 4a_0 b}}{6b}$

реалізуються при $a_0(T, P, q) < 0$. Отже, при переході в нерівноважний стан з відмінним від нуля параметром порядку коефіцієнт розкладу $a_0(T_c, P_c, q_c) = 0$. При цьому також повинні виконуватись умови: $c(T_c, P_c, q_c) = 0$, $b(T_c, P_c, q_c) > 0$, так як при підході до точки T_c, P_c, q_c з боку рівноважного стану повинна бути позитивно визначеною форма друга похідна. Таким чином, в процесі охолодження розплаву та при переході в склоподібний стан величина $a_0(T_c, P_c, q_c)$ може бути апроксимована виразом:

$$a_0(T_c, P_c, q_c) = -\tilde{a}_0 \cdot \arctan(\ln(\tilde{q})), \tilde{q} = \frac{q - q_c}{q_c}, \quad (8)$$

яке переходить в $a_0(T_c, P_c, q_c) \approx -a_0 \tilde{q}$ при $\tilde{q} \ll 1$ (рис. 2). В (8) використовується приведена до критичної q_c швидкість, яка визначається з умови (7) і залежить від характеристик системи, зокрема характеру міжатомної взаємодії. Головний акцент в запропонованому підході зроблено на спільних рисах переходу в некристалічний стан, а саме на дослідженні впливу нерівноважності на формування неодно-

рідних фрактальних структур. З цією метою і розглядається приведена швидкість \tilde{q} , яка не залежить від типу хімічного зв'язку. Слід відмітити, що характер залежностей $a_0(T, P, q)$, dS_e корелює з емпіричним співвідношенням Адама-Гібса для зміни конфігураційної ентропії:

$$\Delta S_c \approx \left(\frac{T - T_g}{T_g} \right)^\beta, \quad \beta = 0.41 [7].$$

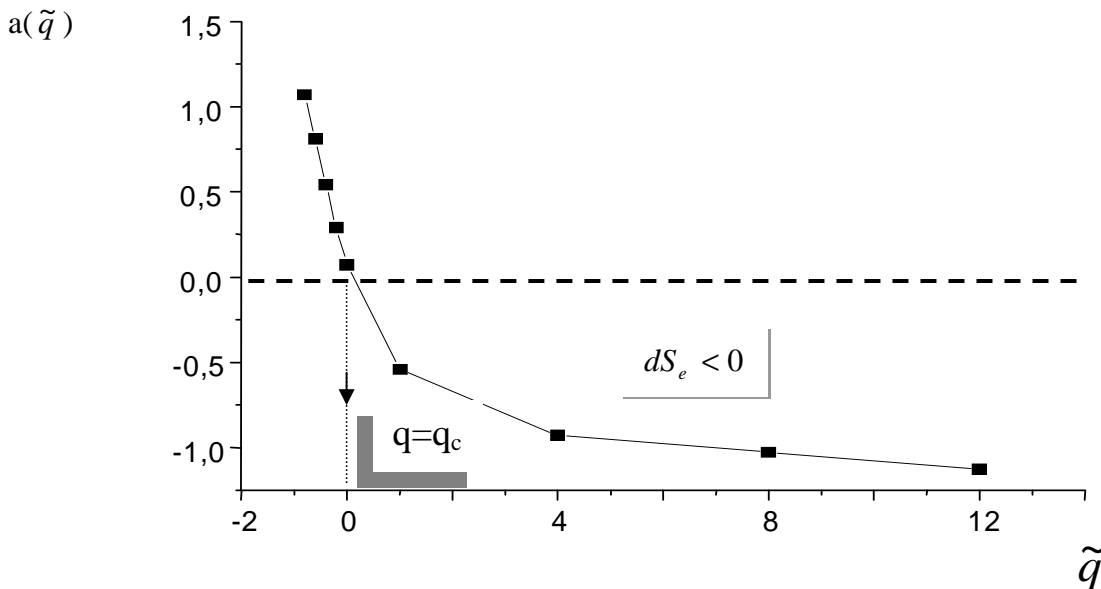


Рис. 2. Залежність $a(\tilde{q})$.

Отже, на основі співвідношень (3)–(8), ми отримуємо наступну самоузгоджену систему рівнянь відносно частки

$$F_1(\sigma) = -\tilde{a}_0 \tilde{q} \eta + c \eta^2 + b \eta^3, \quad F_2(y_t) = \frac{\eta_{y_t}}{\tau_{y_t}}, \quad F_3(y_t) = \frac{\eta_{y_t}}{\tau_{y_t}}. \quad (9)$$

Тут функції $F_1(\sigma)$, $F_2(y_t)$, $F_3(y_t)$ визначається згідно рівнянь (3). Дана самоузгоджена система рівнянь (9) дає можливість дослідити динамічну стійкість та температурну поведінку системи при нерівноважних ($q \neq 0$) фазових перетвореннях, використовуючи результати розрахунку, які отримані для рівноважних перетворень ($q = 0$).

Розв'язок отриманої системи рівнянь

атомів у м'яких атомних конфігураціях, середньоквадратичних зміщень $D_1^{\alpha\alpha}$ та $D_t^{\alpha\alpha}$:

(9) проведено чисельно з використанням ітераційної процедури [11] в середовищі Delphi. Результати розрахунку температурної залежності частки атомів у м'яких атомних конфігураціях у випадку різних швидкостей охолодження, приведених середньоквадратичних зміщень атомів вздовж зв'язку y_t та нецентральної взаємодії y_t у випадку різних швидкостей охолодження буде представлено в наступній статті.

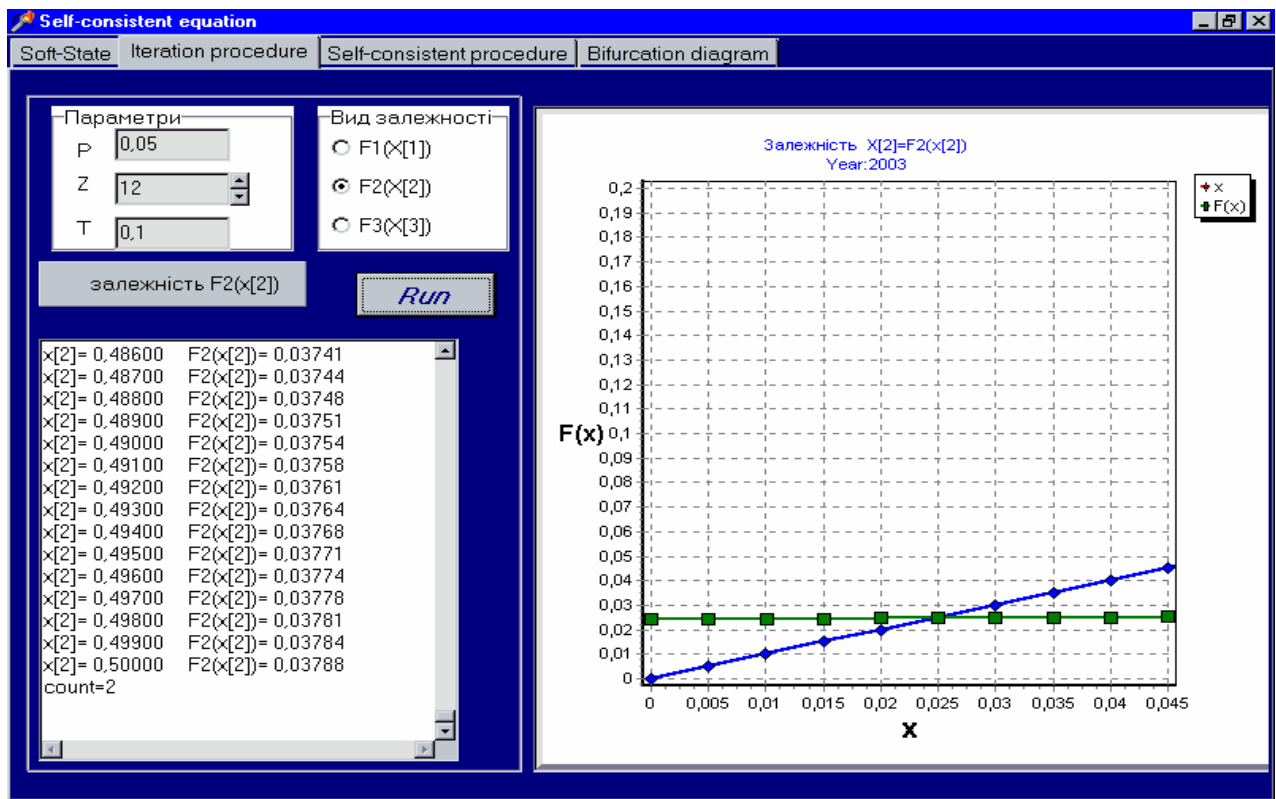


Рис. 3. Візуальний інтерфейс програми розрахунку самоузгодженої системи рівнянь (9) в середовищі Delphi.

Висновки

На основі аналізу літературних першоджерел з дослідження некристалічних матеріалів та процесу переходу в некристалічний стан проаналізовано моделі некристалічних тіл, їх будову та вплив технологічних факторів. Обґрунтовано

можливість фрактального підходу до формування некристалічних тіл, отриманих через процеси самоорганізації. Показано опис фрактальної структури з використанням системи динамічних рівнянь, яка враховує потік від'ємної ентропії з оточуючого зовнішнього середовища.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Боголюбов Н.Н.(мл.), Садовников Б.И. Некоторые вопросы статистической механики. – М.: Высшая школа, 1975. – 352 с.
2. Зубарев Д.Н. Современные методы статической теории неравновесных процессов // Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ, 1980. Т.15. – С. 131-226.
3. Хакен Г. Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 240 с.
4. Пригожин И., Стенгерс И. Время, хаос, квант: Пер. с англ. – М.: Прогресс, 1999. – 268 с.
5. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 556 с.
6. Дембовский С.А., Чечеткина Е.А. Стеклообразование. – М.: Наука, 1990. – 279 с.
7. Haken H. Information and Self-Organization. – Berlin-Heidelberg-Stuttgart: Springer-Verlag, 1999. – 222 p.
8. Олемской А.И., Хоменко А.В. Феноменологические уравнения Стеклования жидкости // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70, № 6. – С. 6-9.
9. Mar'yan M., Kurik M., Kikineshy A., Watson L.M., Szasz A. Two-structure model of liquid water // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. – 1999. – Vol. 7. – P. 321-331.
10. Mar'yan M.I., Kikineshy A.A., Szasz A. Self-organizing processes and dissipative structure formation in non-crystalline materials // Физика и химия твердого тела. – 2001. – Т. 2, N4. – С. 585-593.
11. Mar'yan M., Szasz A., Szendro P., Kikineshy A. Synergetic model of the formation of non-crystalline structures // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2005. – Vol. 351, №2. – P. 189-193.

Стаття надійшла до редакції 24.05.2013

M.I. Mar'yan, N.V. Yurkovych

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

FRACTAL APPROACH TO NON-CRYSTALLINE STATES

Based on the analysis of literary sources for the study of non-crystalline materials and the transition to non-crystalline state of the possibility fractal approach to describe them. Shows a description of the fractal structure using the system dynamic equations, which takes into account the flow of negative entropy of the surrounding environment.

Keywords: fractal, self-organization processes, soft atomic configurations, non-crystalline materials, the dissipative structures.

М.И. Марьян, Н.В. Юркович

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ФРАКТАЛЬНЫЙ ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

На основе анализа литературных первоисточников по исследованию некристаллических материалов и процесса перехода в некристаллическое состояние показана возможность фрактального подхода к их описанию. Обосновано изучение фрактальной структуры с использованием системы динамических нелинейных уравнений, которая учитывает поток отрицательной энтропии из окружающей внешней среды и изменение части атомов в мягких конфигурациях.

Ключевые слова: фрактал, процессы самоорганизации, мягкие атомные конфигурации, некристаллические тела, диссипативные структуры.