

В.М. Кузнецов, В.И. Хромов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Фрактальное описание фазовых переходов в конденсированных средах

На основе фрактальных представлений разработаны квантовые континуальные модели вещества, пригодные для описания свойств макро- и наноструктур, для изучения их теплофизических свойств, а также фазовых переходов.

Ключевые слова: квантовые континуальные модели, наноструктуры, теплофизические свойства, фазовые переходы.

Изучение физико-химических свойств материальных тел с помощью континуальных моделей предполагает наличие непрерывных пространств, геометрия которых формируется исследуемой средой и может быть евклидовой, римановой или фрактальной.

Природа на всех её масштабах от кварков и генов до галактик и их скоплений наполнена «неправильными», изломанными, так называемыми фрактальными формами, которые в математике описываются непрерывными недифференцируемыми функциями. Это контуры берегов озёр, рек и морей, формы облаков, рельефы различных поверхностей, кровеносные, нервные и дыхательные системы, структура тканей живой плоти и т. д. В целом, как писал основатель фрактальной геометрии Б. Мандельброт, «... у геометрии природы фрактальное лицо» [1].

Пространственная размерность фрактальных структур, как правило, дробная. Кроме того, они обладают свойством самоподобия, то есть их части подобны целому, и они выглядят одинаково, вне зависимости от того, в каком масштабе ведётся наблюдение. Следует отметить, что последнее условие в строгом смысле выполняется лишь для математических множеств, моделирующих те или иные природные объекты.

В конденсированных средах фрактальность возникает не только потому, что матрица или каркас структуры могут являться фрактальными, но таковым может быть и обратное (спектральное) пространство — вследствие анизотропии ковалентных, ионковалентных, металлических

и других типов химической связи между различными атомными слоями или цепочками. Невозможность строгого учёта указанных обстоятельств в рамках евклидова пространства долгое время ограничивала область применимости континуальных моделей (например, теории Дебая) узким классом тел с простым строением кристаллической решётки. В общем случае, как показано в [2–5], структуру фононного спектра следует представлять в фрактальной форме, после чего континуальные модели становятся пригодными для материалов сложного химического состава, в том числе для различных наноматериалов, а также, как показано в настоящей работе, и для исследования фазовых переходов.

В случае, когда существенны ограничения по размерам образца (например, в наноматериалах), необходимо проводить «обрезание фононного спектра снизу». В этом случае выражение для плотности фононного спектра $g(\omega)$ имеет вид [5]:

$$g(\omega) = \frac{3Nd_f\omega^{d_f-1}}{\omega_{\max}^{d_f} - \omega_{\min}^{d_f}}, \quad (1)$$

где N — число атомов; d_f — показатель размерности фононного спектра; ω_{\max} , ω_{\min} — частоты, соответствующие его границам (верхняя и нижняя соответственно).

В связи с влиянием размера нанобъекта на нижнюю границу его фононного спектра наименьшей частоте колебаний ω_{\min} целесообразно поставить в соответствие температуру $\theta_N = \hbar\omega_{\min}/k_B$ независимо от того, является объект фрактальным или нет [6]. Таким об-

разом, физико-химические характеристики нанобъектов, в отличие от бесконечных по спектру длин волн образцов, зависят от двух характерных температур $\theta_H = \hbar\omega_{\max}/k_B$ и θ_N — температуры, соответствующей наибольшей длине волны колебаний $\lambda_{\max} = 2\pi v/\omega_{\min}$ в образце.

Введение фрактальной размерности d_f существенным образом расширяет возможности моделирования реальных фоновых спектров твёрдых тел по сравнению с теорией Дебая (рис. 1) и обеспечивает возможность исследования материалов с низкочастотной расходимостью фононного спектра ($d_f < 1$). К подобным объектам могут относиться, например, рыхлые фрактальные структуры [7].

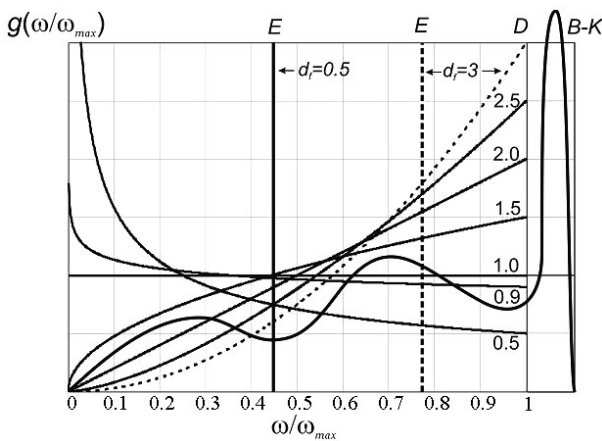


Рис. 1. Частотные зависимости фононного спектра $g(\omega/\omega_{\max})$ при $\omega_{\min} = 0$ для структур различной размерности d_f . Обозначения E , D и $B-K$ указывают на спектры эйнштейновской, дебаевской и борн-кармановской модели соответственно

На рис. 2 для различных температур (рис. 2 а — $T = 5$ К, б — $T = \theta_H = 162$ К и с — при температуре плавления $T = T_m = 1337$ К) приведены результаты расчётов относительного среднеквадратичного смещения $\langle r^2 \rangle^{1/2}/a$ атома Au в зависимости от масштабного параметра $\lg(\theta_H/\theta_N) \approx \lg(L/a)$, где L/a — отношение линейных размеров тела к среднему межатомному расстоянию (пунктирные линии). При этом использовано выражение для температурной зависимости среднего квадрата $\langle r^2 \rangle$ атомных смещений при произвольных значениях d_f и θ_H/θ_N , нормированное на один атом [8]:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 d_f T^{d_f-1}}{Mk_B (\theta_H^{d_f} - \theta_N^{d_f})} \times$$

$$\times \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{e^x - 1} \right) x^{d_f-2} dx. \quad (2)$$

Здесь $x = \hbar\omega/k_B T$, $x_{\max} = \theta_H/T$, $x_{\min} = \theta_N/T$, M — масса атома (в расчётах принимались значения $M = 327 \cdot 10^{27} \text{ kg}$, $a = 0.408$ нм, $\theta_H = 162$ К (золото).

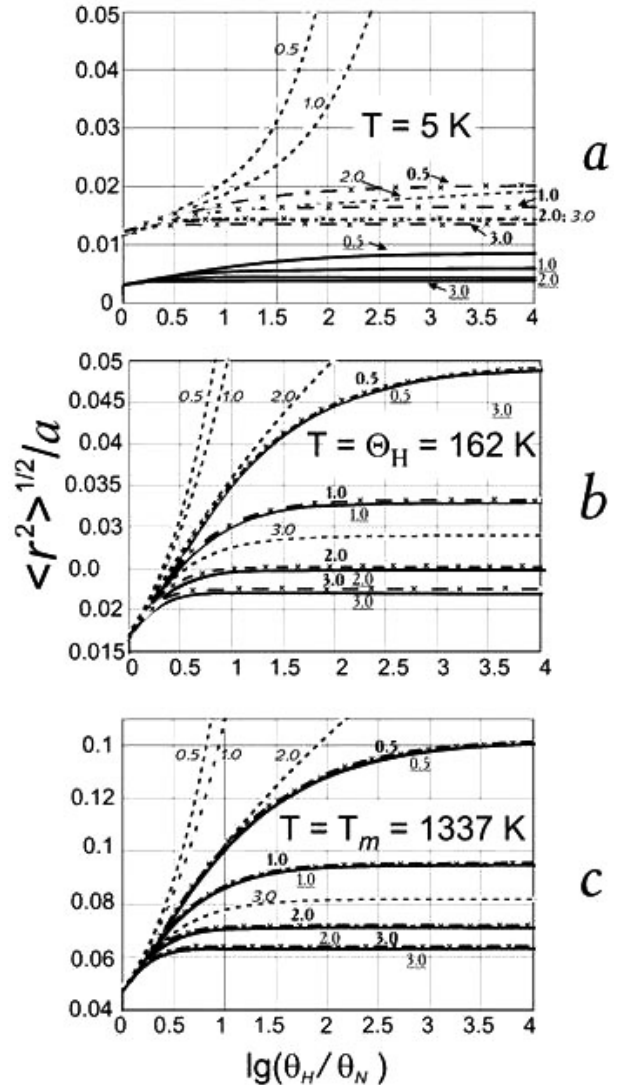


Рис. 2. Рассчитанная зависимость относительного среднеквадратичного смещения $\langle r^2 \rangle^{1/2}/a$ от $\lg(\theta_H/\theta_N)$ для Au при различных температурах: а) $T = 5$ К; б) $T = \theta_H = 162$ К; в) $T = T_m = 1337$ К. Пунктирными кривыми представлена дебаевская модель, штрих-пунктир — модель Эйнштейна, сплошные линии — классическая модель колебательных смещений. Цифрами 0,5, 1,0, 2,0 и 3,0 обозначены соответствующие значения параметра d_f

Полученные данные свидетельствуют о том, что для твердотельных структур, осреднённый фононный спектр которых описывается дебаевским законом ($d_f = 3$),

модель бесконечного по спектру длин волн образца пригодна вплоть до наномасштаба, независимо от температуры T . Однако при $d_f \leq 2$ она становится неприменимой, и соответствующее относительное смещение $\langle r^2 \rangle^{1/2}/a$ уже зависит от L (или отношения θ_H/θ_N). Возникает низкочастотная расходимость фононного спектра или «инфракрасная катастрофа» — своеобразный аналог «ультрафиолетовой катастрофы» в теории излучения. Для функции (1), если $\omega_{\min} = 0$, эта расходимость имеет место при $d_f < 1$, для функции (2) — при $d_f < 2$.

В связи с этим целесообразно обратиться к эйнштейновскому представлению величины $\langle r^2 \rangle$ при произвольных значениях d_f . В этом приближении все квантовые осцилляторы колеблются с некоторой характерной частотой $\langle \omega \rangle$. Поэтому вместо соотношения (2) будем иметь

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{M} \left[\frac{\hbar \langle \omega \rangle}{2} + \frac{\hbar \langle \omega \rangle}{\exp(\hbar \langle \omega \rangle / k_B T) - 1} \right] \frac{1}{\langle \omega \rangle^2}, \quad (3)$$

где $\langle \omega \rangle$ — эйнштейновская частота, определённая как средняя по всему спектру:

$$\begin{aligned} \langle \omega \rangle &= \frac{1}{3N} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \omega g(\omega) d\omega = \\ &= \frac{d_f}{d_f + 1} \omega_{\max} \frac{1 - \left(\frac{\theta_N}{\theta_H}\right)^{d_f+1}}{1 - \left(\frac{\theta_N}{\theta_H}\right)^{d_f}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Зависимость (4) можно использовать также в случае классического осциллятора, для которого

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3k_B T}{M \langle \omega \rangle^2}. \quad (5)$$

На рис. 2 представлены результаты расчётов $\langle r^2 \rangle^{1/2}/a$ для золота по соотношениям (3) — (5). Видно, что в этом приближении расходимость отсутствует, и независимо от размерности фононного спектра d_f наблюдается характерная «полка» для зависимости $\langle r^2 \rangle^{1/2}/a$ от (θ_H/θ_N) .

Таким образом, вопрос о роли, которую играют в физике твёрдого тела континуальные модели Эйнштейна и Дебая, приобретает новые аспекты. Если в теории теплоёмкости приоритет модели Дебая не вызывает сомнений, то в задаче о динамике колебаний решётки он далеко не очевиден. Известно, что в мёсбауэровской спектроскопии при анализе температурной зависимости фактора Дебая–Валлера модель Дебая даёт другое, по сравнению с теорией теплоёмкости, значение характеристической (дебаевской) температуры θ_H . Вероятно, это связано с изменением частотной зависимости подынтегральной функции в (2), которая при $d_f < 2$ ведёт к расходимости («инфракрасная катастрофа»).

Известно, что твёрдые тела при определённых условиях могут переходить из одной аллотропной модификации в другую, а при интенсивном нагревании — в стадию плавления. При этом средний квадрат колебательного смещения атома достигает некоторого критического значения $\langle r_m^2 \rangle = (\gamma a)^2$, где $\gamma \sim 0.1$ (критерий Линдемана). Общее выражение для γ можно получить из соотношения (2) при $T \gg \theta_H$ в пренебрежении нулевыми колебаниями. Для произвольных значений d_f , θ_H и θ_N оно имеет следующий вид [8]:

$$\begin{aligned} \gamma &= \left\{ \frac{3\hbar^2 d_f T_m}{M k_B \theta_H^2 a^2 (d_f - 2)} \times \right. \\ &\times \left. \frac{[1 - (\theta_N/\theta_H)^{d_f-2}]}{[1 - (\theta_N/\theta_H)^{d_f}]^{1/2}} \right\}^{1/2}, \end{aligned} \quad (6)$$

где T_m — температура плавления.

При использовании модели (3) — (5) выражение (6) изменяется

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\langle r^2 \rangle^{1/2}}{a} = \frac{(d_f + 1) \hbar \sqrt{3T_m/k_B M}}{d_f \theta_H a} \times \\ &\times \frac{[1 - (\theta_N/\theta_H)^{d_f}]}{[1 - (\theta_N/\theta_H)^{d_f+1}]}. \end{aligned} \quad (7)$$

В отличие от моделей Дебая и Эйнштейна, с помощью фрактальных континуальных моделей можно анализировать явления, связанные со скачками производных термодинамических потенциалов, то есть

фазовые переходы. Формально это связано с тем, что фрактальные модели — многопараметрические, и значения описываемых ими функций, например, температурных изменений теплоёмкости, фактора Дебая–Валлера и др., могут заполнять всё пространство соответствующих термодинамических переменных.

Так, например, при нагревании наночастиц Eu_2O_3 в порах селикагеля было экспериментально обнаружено резкое температурное изменение фактора Дебая–Валлера $2W$ в случае, когда вместе с Eu_2O_3 в порах формировались частицы окисла Fe_2O_3 , задерживающие рост кластеров Eu_2O_3 [9]. Соответствующее anomальное падение вероятности эффекта Мёссбауэра $f' = e^{t2W}$ свидетельствует о возможности фазового перехода, в частности, плавления. Экспериментальные данные работы [9] по температурному изменению f' (или $2W = 4\pi^2 \langle r^2 \rangle / 3\lambda^2$, где λ — длина волны мёссбауэровского кванта) были пересчитаны на зависимость $\langle r^2 \rangle^{1/2}/a$ от T и представлены на рис. 3.

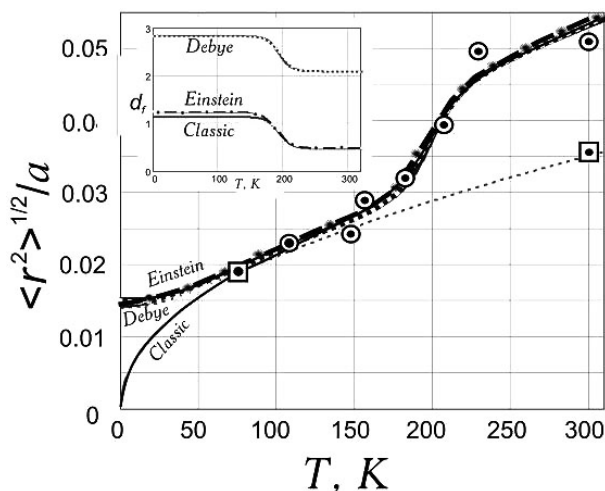


Рис. 3. Зависимость относительного среднеквадратичного смещения $\langle r^2 \rangle^{1/2}/a$ от $\lg(\theta_H/\theta_N)$ для разных моделей: кривая «- · - · -» — модель Эйнштейна; пунктирные кривые «- - -» — модель Дебая; «-» — классическая модель. Экспериментальные точки — данные из работы [9]

Пунктирная кривая, проходящая через две экспериментальные точки (отмечены прямоугольниками), соответствует образцу, содержащему в порах только массивные частицы Eu_2O_3 ($\theta_N = 0$ К) и удовлетворяет дебаевскому приближению ($d_f = 3$) с расчётным значением $\theta_H = 190$ К [9]. Используя данные [10]

о температуре плавления $T_m = 2340$ К такого образца при значении критерия $\gamma = 0.1$ из (6), можно получить усреднённое значение межатомного расстояния $a = 0,44$ нм. Далее по соотношениям (2)–(7) можно построить параметрическое семейство функций при различных значениях d_f и фиксированной величине отношения $\theta_H/\theta_N \approx L/a = 10$, устанавливающего размер частиц $L = 4,4$ нм. Наличие именно таких частиц окисла Eu_2O_3 в порах материала, содержащего также крупные частицы Fe_2O_3 окисла, следует из результатов эксперимента [9]. Коридор размерностей, в который «укладываются» экспериментальные данные для различных моделей (2-6), показан на вставке к рис. 3.

Расчёты показывают, что область плавления частиц Eu_2O_3 ($\gamma \approx 0,1$) находится при температурах $T_m \sim 900$ К и лежит за пределами температурного диапазона экспериментального измерения f' ($80 \leq T \leq 300$ К). Отметим также, что наблюдаемое anomальное изменение f' может быть следствием аллотропных превращений вещества и уже затем плавлением.

Расчётная методика описания фазовых переходов может быть дополнена использованием дискретных комбинаций выражений для $\langle r^2 \rangle$, каждое из которых имеет своё значение d_f , или с помощью введения соответствующей функции распределения $f(d_f, T)$ — модулирующей зависимости (2)–(6) с мультифрактальным спектром в непрерывном пределе. Весовой вклад компонентов такого спектра или вид соответствующей функции распределения можно определить из МНК-аппроксимации экспериментальных данных температурной зависимости f' , $\langle r^2 \rangle$ и т. п. Пример такого расчёта приведён на рис. 3. Сплошная кривая представляет результат моделирования мультифрактального фазового перехода в модели Дебая и Эйнштейна с использованием модулирующей функции больцмановского типа:

$$d_f(T) = d_{f2} + \frac{d_{f1} - d_{f2}}{1 + \exp[(T - T_t) D]},$$

где d_{f1} и d_{f2} — показатели размерности фоновонного спектра до и после фазового перехода соответственно; T_t — температура перехода; $D \sim \frac{\partial d_f(T)}{\partial T}$ — параметр, определяющий его крутизну.

В целом, результаты данной работы показывают то, что фрактальные континуальные модели дают принципиальную возможность исследовать фазовые переходы различной физической природы, связанные с изменением структуры фононного спектра вещества. При этом температурные зависимости термодинамических функций в фазовых переходах при различных d_f с помощью данного подхода также могут быть получены.

Литература

1. *Мандельброт Б.* Фрактальная геометрия природы. М.: ИКИ, 2002.
2. *Alexander S., Laermans C., Orbach R. and Rosenberg H.M.* Fracton interpretation of vibrational properties of cross-linked polymers, glasses and irradiated quartz // *Phys. Rev.* № 8. — 1983. — В28. — P. 4615–4619.
3. *Якубов Т.С.* О теплоёмкости твёрдых тел, проявляющих фрактальный характер // *ДАН СССР.* — 1990. — Т. 310. — С. 145–149.
4. *Lazarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S., Shebershneva O.V.* Fractal model of heat capacity for substances with diamond-like structures // *Termochimica Acta.* — 269/270. — 1995. — P. 109–116.
5. *Кузнецов В.М., Хромов В.И.* Фрактальное представление теории Дебая для исследования теплоёмкости макро- и наноструктур // *ЖТФ.* — Т. 78, вып. 11. — 2008. — С. 11–16.
6. *Кузнецов В.М.* Концепции мироздания в современной физике. — М.: ИКЦ Академкнига, 2006.
7. *Уэбман И.* Упругое поведение фрактальных структур // *Фракталы в физике.* — М.: Мир, 1988.
8. *Кузнецов В.М., Хромов В.И.* Влияние структуры и спектральных границ фононного спектра твёрдого тела на динамику атомных колебаний и критерий Линдемана // *Письма в ЖТФ.* — Т. 35, вып. 10. — 2009. — С. 66–72.
9. *Суздаев И.П., Буравцев В.Н.* [и др.]. Атомная динамика нанокластеров оксидов европия и железа // *ЖФХ.* — 2001. — Т. 75, № 10. — С. 1832–1836.
10. *Gin-ya Adachi, Nobuhito Imanaka.* The Binary Rare Earth Oxides // *Chem. Rev.* — 1998. — 98 (4). — P. 1479–1514.

Поступила в редакцию 10.02.2009.