УДК 538.953:538.975

И. Н. Алиев, С. В. Резник,
С. О. Юрченко

О ФРАКТОННОЙ МОДЕЛИ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУР

Рассмотрена модель теплоемкости самоподобных структур на основе фрактонного представления локальных движений групп атомов. Получены определяющие соотношения для свободной энергии Гельмгольца, тепловой энергии и теплоемкости системы в зависимости от температуры, аналогичные соотношениям теории теплоемкости кристаллов Дебая. Анализируются предельные случаи полученных соотношений, а также условия теплового равновесия однородных наноструктур фрактальной размерности (с нулевой связностью). Найдена единственная стабильная структура для однородного фрактала с нулевой связностью.

Исследованию теплофизических свойств материалов в структурных состояниях с дробной размерностью уделяется значительно меньшее внимание, чем изучению фрактальной механики деформирования и разрушения [1–3]. Возможно это связано с тем, что в обычных условиях и температурных режимах эксплуатации тепловые свойства материалов изменяются относительно слабо. Однако трудно переоценить важность теоретических моделей и анализа свойств и структурных превращений материалов, которые неизбежны уже с наномасштабного уровня для широкого круга применений пористых и нанокристаллических материалов.

Примером конструкций, для которых важно прогнозирование тепловых и структурных свойств материала, являются теплозащитные конструкции аэрокосмических систем. В последнее время в связи с их разработкой возрос интерес к углерод-керамическим композиционным материалам (УККМ) [4]. Вместе с тем для некоторых карбидов были обнаружены фрактальные модификации структуры [5, 6], которые приведены ниже:

Исходный материал	*poly*-SiC	*poly*-TiC	*poly*-Mo_2C	6H-SiC
Фрактальная размерность D	1,97–2,97	1,64–2,57	2,36–2,70	2,34–2,71

Настоящая работа посвящена анализу тепловых свойств кристаллических тел фрактальной структуры с учетом различной размерности и связности. Физическая сущность теплоемкости предполагается аналогичной фононной, а электронная составляющая при этом не рассматривается.

Решение задачи о теплоемкости фрактального кристалла, приведенное в работе [7], по ряду причин можно считать некорректным. Во-первых, рассмотрены фрактальные структуры только с нулевой связностью, что справедливо лишь для достаточно плотных структур; во-вторых, при исследовании условий стационарности состояния структуры не учитывается изменение характеристической температуры Дебая, что приводит впоследствии к ошибочному выводу о стационарности структуры с размерностью 2,18.

В самом общем случае можно рассмотреть нанокластер фрактальной размерности, а затем перейти к относительно непрерывным и достаточно протяженным структурам. В предположении, что кластер можно считать изотропным, в теле возможны собственные локальные движения, описываемые мнимыми частицами — фрактонами [1, 8]. Частота фрактонов связана с абсолютной величиной волнового вектора k нелинейным дисперсионным соотношением

$$\omega = \Lambda k^{\sigma}, \quad \sigma = \frac{2+\theta}{2}, \quad \Lambda \approx u_0 \left(\frac{\xi}{2\pi}\right)^{\theta/2},$$

где u_0 — скорость низкочастотных (фононных колебаний); ξ — размер нанокластера; θ — индекс связности фрактальной структуры кластера. Примеры структур с различной связностью приведены на рис. 1.

Число собственных состояний в спектре волн с абсолютной величиной волнового вектора от k до $k + dk$ есть

$$V \frac{4\pi k^{\frac{2D}{3}}}{(2\pi)^3} dk = V \frac{D}{2\pi^2 \sigma} \frac{\omega^{\frac{D-\sigma}{\sigma}}}{\Lambda^{\frac{D}{\sigma}}} d\omega. \tag{1}$$

Последние выводы могут быть получены и из рассуждений, связанных с масштабной инвариантностью фрактальных структур и процессов фрактонных колебаний в них. Характерно, что атомы фрактального нанокластера могут иметь менее трех степеней свободы. Размерность же фрактального кластера остается постоянной, по крайней мере, в течение малого промежутка времени. Составляющие части фрактала движутся во фрактальном пространстве, не нарушая геометрии кластера, т.е. не пересекаясь друг с другом. При высоких температурах возбуждены все $DN_A\nu$ колебаний, поэтому целесообразо построить интерполяционную теорию, в которой на всем протяжении спектра колебаний частоты распределены по закону (1), который в действительности справедлив для малых частот. Спектр начинается с частоты

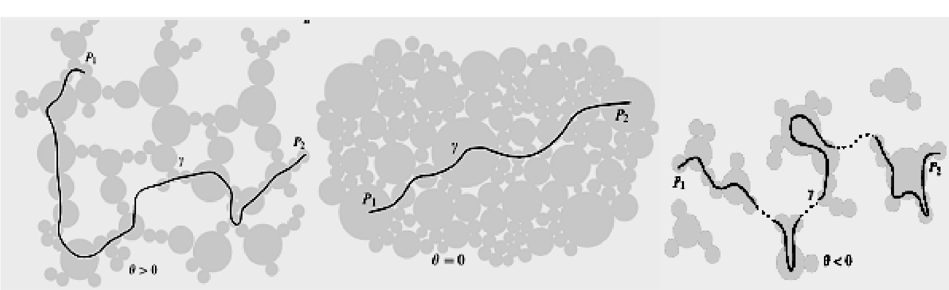


Рис. 1. Вид структур с разной фрактальной связностью [8]

$\omega = 0$ и обрывается на некоторой частоте ω_m; последняя может быть определена условием равенства полного числа колебаний предельному значению $DN_A\nu$, откуда

$$\omega_m = \Lambda\left(\frac{2\pi^2 DN_A\nu}{V}\right)^{\frac{\sigma}{D}}.$$

Таким образом, распределение частот в данной модели задается формулой

$$g(\omega) = \frac{N_A D^2\nu}{\sigma}\frac{\omega^{\frac{D-\sigma}{\sigma}}}{\omega_m^{\frac{D}{\sigma}}}.$$

Свободная энергия системы определяется соотношением [9]

$$F = N\varepsilon_0 + kT\sum_\alpha \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/kT}\right) =$$
$$= N\varepsilon_0 + kT\frac{ND^2\nu}{\sigma\omega_m^{\frac{D}{\sigma}}}\int\limits_0^{\omega_m}\omega^{\frac{D-\sigma}{\sigma}}\ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/kT}\right)d\omega.$$

Можно ввести обобщенную фрактонную дебаевскую температуру тела Θ, тогда

$$F = N\varepsilon_0 + N_A D^2\nu kT\left(\frac{T}{\Theta}\right)^{\alpha}\int\limits_0^{\frac{\Theta}{T}} z^{\alpha-1}\ln(1-e^{-z})dz, \quad \Theta = \frac{\hbar\omega_m}{k}, \quad \alpha = \frac{D}{\sigma}. \tag{2}$$

Вводя обобщенную функцию Дебая порядка α и интегрируя (2) по частям, для энергии Гельмгольца получаем выражение

$$F = N\varepsilon_0 + \nu RT\sigma\left(D\ln\left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}\right) - D_\alpha\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right);$$

$$D_\alpha(x) = \frac{D}{x^\alpha}\int\limits_0^x \frac{z^\alpha}{e^z - 1}\,dz.$$

Тогда для энергии $E = F = T\dfrac{\partial F}{\partial T} = -T^2\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{F}{T}\right)$ имеем

$$E = N\varepsilon_0 + \nu DRT\,D_\alpha\left(\frac{\Theta}{T}\right),$$

где R — универсальная газовая постоянная. Отсюда для теплоемкости

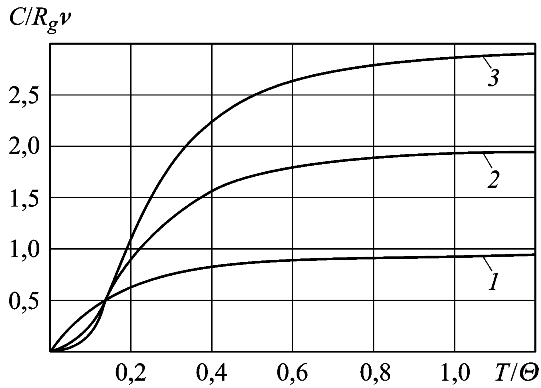


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости фрактальных кластеров различной размерности при нулевой связности ($\theta = 0$):
1, 2, 3 — $D = 1; 2; 3$ соответственно

справедлив ряд соотношений:

$$C = \nu D R_g \left(D_\alpha \left(\frac{\Theta}{T} \right) - \frac{\Theta}{T} D'_\alpha \left(\frac{\Theta}{T} \right) \right);$$

$$D_\alpha (x) = \frac{D}{x^\alpha} \int\limits_0^x \frac{z^\alpha}{e^z - 1} dz; \qquad (3)$$

$$\alpha = \frac{2D}{2 + \theta}.$$

На рис. 2 показан вид зависимостей (3) теплоемкости от безразмерной температуры при параметре связности $\theta = 0$.

Уменьшение размерности системы сопровождается уменьшением ее теплоемкости при повышенных температурах, что, однако, становится неверным для некоторых структур со связностью $\theta > 1$. Последнее обстоятельство проиллюстрировано на рис. 3, где фрактал с размерностью 2,5 обладает большей теплоемкостью, чем таковая для 3D-кристалла.

При пониженных температурах теплоемкость фракталов с меньшей размерностью становится выше, чем у фракталов с большей размерностью. Увеличение связности должно приводить к увеличению теплоемкости. Вместе с тем, изменение фрактальной размерности и связности приводит к изменению обобщенной температуры Дебая. Эволюция фрактальных кластеров может осуществляться двумя путями — либо изменением фрактальной размерности системы, либо изменением связности фрактального ансамбля.

В случае однородной фрактальной структуры с нулевой связностью функция свободной энергии принимает вид

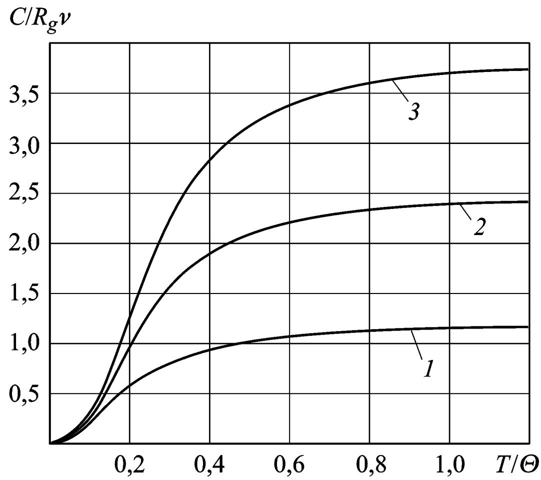


Рис. 3. Зависимость теплоемкости фрактальной структуры ($D = 2{,}5$) от температуры в случае различной связности:
1, 2, 3 — $\theta = -1$, 0, 1 соответственно

$$F = N\varepsilon_0 + \nu RTD^2 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^D \int\limits_0^{\frac{\Theta}{T}} z^{D-1} \ln\left(1 - e^{-z}\right) dz = \\ = N\varepsilon_0 + \nu RTD^2 \int\limits_0^1 z^{D-1} \ln\left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}z}\right) dz;$$

$$\Theta = \frac{\hbar u_0}{k}\left(\frac{2\pi^2 N_A \nu}{V} D\right)^{\frac{1}{D}}.$$

Обобщенная температура Дебая выражается через обычную характеристическую температуру Дебая для 3D-кристаллов как

$$\Theta_0 = \frac{\hbar u_0}{k}\left(\frac{6\pi^2 N_A \nu}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \Rightarrow \Theta = \left(\frac{k}{\hbar u_0}\right)^{\frac{3-D}{D}} \left(\frac{D}{3}\right)^{\frac{1}{D}} \Theta_0^{\frac{3}{D}}$$

и зависит от структуры, так как связана с размерностью; при скорости звука $u_0 \sim 10^3$ м/с имеем

$$\Theta = \tilde{T}\Theta_0, \quad \tilde{T} = 10^{\frac{8(3-D)}{D}} \left(\frac{D}{3}\right)^{\frac{1}{D}} \Theta_0^{\frac{3-D}{D}}.$$

Характерный вид функции $\tilde{T}$ приведен на рис. 4. Даже малое уменьшение фрактальной размерности структуры приводит к существенному увеличению обобщенной температуры Дебая.

При характерных значениях фрактальной размерности для кластеров карбидных материалов обобщенная температура Дебая может отличаться от обычной характеристической температуры Дебая в несколько десятков раз.

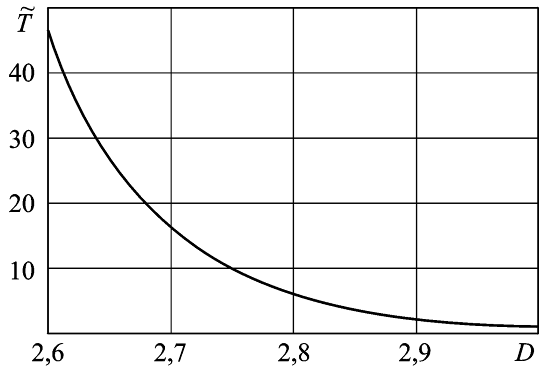


Рис. 4. Вид функции безразмерной обобщенной температуры Дебая в зависимости от фрактальной размерности ($\Theta = 10^3$ K)

Таким образом, температуры порядка тысяч градусов для наноструктур с фрактальной размерностью $D < 3$ оказываются “низкими”. В этом случае верхний предел в выражении для свободной энергии можно заменить на бесконечность, откуда

$$F = N\varepsilon_0 + \nu RTD \left(\frac{T}{\Theta}\right)^D \Gamma\left(D+1\right) \zeta\left(D+1\right).$$

где $\Gamma(z)$ — гамма-функция Эйлера; $\zeta(z)$ – дзета-функция Римана.

В состоянии термодинамического равновесия тепловая энергия имеет максимальное значение

$$E \to \max .$$

Подстановкой оценочных выражений для обобщенной температуры Дебая легко получить характерный вид зависимости тепловой энергии однородного фрактально-структурного материала от его фрактальной размерности, который показан на рис. 5.

В работе [7] рассматривалась аналогичная задача о теплоемкости фрактальной структуры и ее состояниях равновесия. Однако при

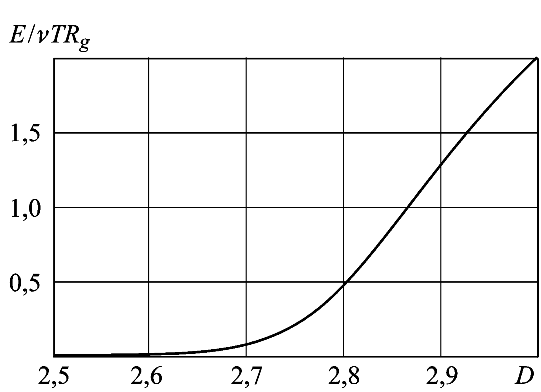


Рис. 5. Зависимость тепловой энергии от фрактальной размерности для однородной структуры

выводе условий равновесия не учитывалось изменение обобщенной температуры Дебая при уменьшении фрактальной размерности, которое ощутимо сказывается на тепловой энергии системы. Стабильность структур с размерностью меньше 3 при этом оказывается невозможной.

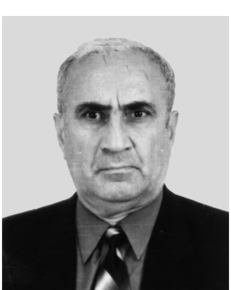
Проведенный анализ особенностей тепловых свойств фрактальных структур кристаллических тел позволяет сделать вывод о том, что единственной термодинамически устойчивой структурой, находящейся в тепловом равновесии при характерных значениях параметров для твердых тел, в случае однородного фрактального кластера является 3D-кристаллическая решетка. По всей видимости, устойчивые структуры с размерностью, отличной от 3, следует искать в случае ненулевой связности.

Отдельные результаты работы получены при финансовой поддержке РФФИ по гранту РФФИ 06-08-01516а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зосимов В. В., Лямшев Л. М. Фракталы в волновых процессах // УФН. 1995. – № 4. – С. 361–402.
2. Бобылев С. В., Морозов Н. Ф., Овидько И. А. Испускание дислокации порами в нанокристаллических металлах // Физика твердого тела. – 2007. – № 6. – С. 1044–1049.
3. Веттегрень В. И., Башкарев А. Я., Барусов А. В. и др. Температурная зависимость прочности углеродного волокна и трехмерно армированного углерод-углеродного композита // Журнал технической физики. – 2008. – № 1. – С. 63–67.
4. Материалы и покрытия в экстремальных условиях. Взгляд в будущее: В 3 т. / Под ред. С.В. Резника. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002.
5. Сморгонская Э. А., Кютт Р. Н., Гордеев С. К. О фрактальном характере структуры нанопористого углерода, полученного из карбидных материалов // ФТТ. – 2000. – № 6. – С. 1141–1146.
6. Чмель А. Е., Семенов А. Д., Смирнов А. Н. Проявление в рамановском спектре фрактальной геометрии трещины в стекле // ФТТ. – 1999. – № 6. – С. 1030–1034.
7. Рехвиашвили С. Ш. К вопросу о теплоемкости нанокристаллических веществ // ЖТФ. – 2004. – № 11. – С. 65–69.
8. Зеленый Л. М., Милованов А. В. Фрактальная топология и странная кинетика // УФН. – 2004. – № 8. – С. 809–852.
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. – М.: Физматлит, 2002. – 616 с.

Статья поступила в редакцию 29.10.2007



Исмаил Новрузович Алиев родился в 1945 г., окончил в 1969 г. Московский инженерно-физический институт (МИФИ). Д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры “Физика” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 60 научных работ в различных областях физики.

I.N. Aliev (b. 1945) graduated from the Moscow Engineering and Physical Institute in 1969. D. Sc. (Phys.-Math.), professor of “Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of over 60 publications in the various fields of physics.

Сергей Васильевич Резник родился в 1947 г., окончил МВТУ им. Н.Э. Баумана в 1971 г. Д-р техн. наук, профессор, заместитель зав. кафедрой “Ракетно-космические композитные конструкции” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 200 научных работ в области теплового проектирования, производства и испытания объектов ракетно-космической техники.

S.V. Reznik (b. 1947) graduated from the Bauman Moscow Higher Technical School in 1971. D. Sc. (Eng.), professor, deputy head of “Rocket and Space Composite Structures” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 200 publications in the field of thermal design, manufacturing and testing of objects of rocket and space technology.

Станислав Олегович Юрченко родился в 1985 г. Бакалавр техники и технологии по направлению “Авиа- и ракетостроение”, магистрант кафедры “Ракетно-космические композитные конструкции” МГТУ им. Н.Э. Баумана.

S.O. Yurchenko (b. 1985) – bachelor in engineering and technology for areas of aircraft and rocket building, undergraduate of of “Rocket and Space Composite Constructions” of the Bauman Moscow State Technical University.