

FRACTALS IN SOLID STATE PHYSICS

I. V. ZOLOTUKHIN

A brief introduction to fractals and fractal structures in solid state physics is presented. A geometrical method of description of fractal dimension and methods of obtaining of fractal structures are considered. Perspectives of the usage of solid state fractal structures in practice are discussed.

Представлено краткое введение во фракталы и фрактальные структуры в физике твердого тела. Рассмотрены геометрический метод определения фрактальной размерности и методы получения фрактальных структур. Обсуждаются перспективы практического использования твердых тел с фрактальной структурой.

ФРАКТАЛЫ В ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

И. В. ЗОЛОТУХИН

Воронежский государственный технический университет.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что конденсированное состояние вещества может существовать не только в форме плотной сплошной среды, но и в виде сильно разрыхленных пористых структур. Такого рода структуры образуются, как правило, в результате конденсации в сложных неравновесных условиях, например при слиянии движущихся по определенному закону твердых частиц или в результате взаимодействия дислокаций при пластической деформации металлов. Подобного рода структуры получили название фрактальных агрегатов. Они в большинстве своем являются неупорядоченными, сложными для исследования, и их макроскопические свойства практически не изучены.

Интуитивно геометрические модели различных природных объектов традиционно строились на основе сравнительно простых геометрических фигур: прямых, окружностей, сфер, многогранников. Однако очевидно, что этот классический набор, вполне достаточный для описания структуры плотных кристаллических и аморфных твердых тел, недостаточен при рассмотрении рыхлых пористых структур. Поэтому в последние 15–20 лет для описания сложных объектов и систем самых различных размеров ученые все чаще используют новые геометрические представления.

Первым, кто ввел такие представления, пригодные для описания сложных структур, был Б. Мандельброт [1]. По определению, данному Мандельбротом, фракталом (от англ. fraction – доля или от лат. fractus – ломаный, разбитый) называется структура, состоящая из частей, подобных целому. Фракталы окружают нас повсюду: это очертания гор, извилины берегов морей и озер, контуры снежинок и хлопьев сажи, очертания облаков, пламя костра, контуры дерева, сосудистая система человека.

Фрактальный агрегат каждого вещества формируется при определенных физических условиях, которые до конца не поняты. Тем не менее то, что уже известно, дает возможность использовать законы образования фрактальных агрегатов для создания материалов с необычными физическими свойствами. Так, можно создавать материалы, способные поглощать электромагнитное излучение в достаточно широком диапазоне длин волн, новые красители, жидкокристаллические системы, наноструктуры, твердые вещества с пористостью до 99% и

новые технологии борьбы с накипью в паровых котлах и энергетических установках.

ПОНЯТИЕ О ФРАКТАЛАХ. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФРАКТАЛЬНАЯ РАЗМЕРНОСТЬ

Рассмотрим в качестве примера образование конденсированных сред, первая из которых имеет обычную компактную структуру, а вторая – рыхлую, фрактальную. Следуя [2], рассмотрим образование зародышей новой фазы в твердом состоянии. Если такое образование является компактным, то число структурных элементов (атомов, молекул или частиц), содержащихся в зародыше новой фазы размером R , определяется соотношением

$$N \propto R^d, \quad (1)$$

где d – размерность пространства. Такой же вид функциональной зависимости характерен для объема выделения $V = A_d R^d$, где A_d – геометрический фактор, учитывающий форму выделения. Если выделение имеет равноосную форму, то при размерности $d = 1, 2$ и 3 , $A_d = 2, \pi$ и $4\pi/3$ соответственно и плотность компактного выделения $\rho = N/V$ оказывается величиной, не зависящей от размера.

Совершенно другая ситуация наблюдается у некомпактных сред. Первые наблюдения фрактальной структуры вещества были связаны с образованиями, которые формируются в атмосфере инертных газов и состоят из микроскопических кластеров (скоплений) твердой фазы. Такие кластеры образуются в результате испарения, например, железа, цинка, оксида кремния и т. д. и последующей конденсации паров этих веществ при охлаждении в окружающем газе, гасящем кинетическую энергию атомов. Дифундируя и сталкиваясь, атомы соединяются между собой и образуют малые кластеры, которые затем слипаются в агрегаты, оседающие на стенках реакционной камеры. Средний размер кластеров находится в пределах 2–8 нм. Такие образования являются довольно рыхлыми и пористыми. Число частиц в фрактальном агрегате размером R

$$N \propto R^D, \quad (2)$$

где D – фрактальная размерность.

Аномальный характер зависимости (2) обусловлен тем, что фрактальная размерность D не совпадает с размерностью пространства d в соотношении (1) для плотного выделения. В соответствии с этим плотность $\rho \propto R^{-(d-D)}$, $d > D$, является убывающей функцией размера, что и отражает некомпактный характер фрактала [2]. Очевидно, что, чем больше различаются топологическая размерность d и фрактальная размерность D , тем более рыхлой является фрактальная система.

Таким образом, одной из основных характеристик фрактальной системы является фрактальная размерность, которая не совпадает с размерностью

того пространства, в котором образуется фрактал. Поясним это положение на следующем примере [3]. Пусть у нас имеется озеро диаметром R . Площадь поверхности этого озера $S \propto R^2$. Проведем измерение периметра этого озера. Интуитивно кажется ясным, что длина береговой линии озера L не должна зависеть от того, какой линейкой мы ее измеряем. Однако, как будет показано ниже, ситуация оказывается не такой уж простой. Возьмем 10-метровую линейку в виде длинной стальной ленты (рулетка) и проведем измерение таким образом, чтобы концы линейки были на границе раздела вода–суша. Полная длина ломаной линии – это периметр озера. А теперь возьмем метровую линейку и с ее помощью также будем измерять периметр озера. В этом случае он будет большим. Если же измерить периметр озера 10-сантиметровой линейкой, то он увеличится еще больше. Таким образом, мы видим, что периметр озера зависит от масштаба измерения. По мере того как длина линейки (масштаб измерения) уменьшается, длина ломаной линии возрастает как $L = l(R/l)^D$, где l – величина используемого масштаба. Параметр D является фрактальной размерностью береговой линии.

Береговая линия является множеством, занимающим промежуточное положение между обычной линией ($D = 1$) и поверхностью ($D = 2$), причем величина $1 < D < 2$ тем больше, чем более изрезанным является берег. Для более ясного понимания фрактальной размерности рассмотрим геометрические модели простейшего множества Кох. Для построения фигуры Кох (рис. 1) берется отрезок единичной длины. Это нулевой шаг: $n = 0$. При следующем шаге $n = 1$ посередине отрезка вырезается другой отрезок длиной в $1/3$ первого, на котором строится равносторонний треугольник. При следующем шаге на каждом из полученных отрезков вырезается интервал длиной в $1/3$ от него и проводится точно такое же построение, как и при $n = 1$. Далее процедура построения повторяется при $n \rightarrow \infty$. Определим длину L полученной сложной геометрической фигуры. Так как после каждого шага она увеличивается в $4/3$ раза, то при n -м шаге получаем $L_n = (4/3)^n$. Поскольку длина каждого звена составляет $l_n = (1/3)^n$, то $n = -\ln l_n / \ln 3$. Легко видеть, что между полной длиной L_n и элементарной l_n выполняется соотношение $L \propto l^{-D}$, где фрактальная размерность $D = \ln 4 / \ln 3 = 1,263\dots$ При этом число отрезков $N_n = L_n / l_n$, составляющих фигуру Кох, определяется соотношением

$$N(l) \propto l^{-D}. \quad (3)$$

Фигура Кох представляет собой самоподобное множество, то есть фрактал. На рис. 1 видно, что при каждом шаге воспроизводится одно и то же построение в уменьшенном масштабе.

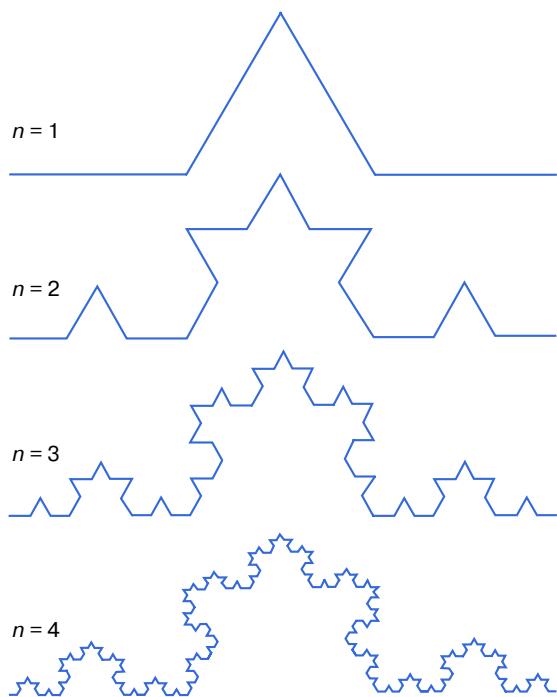


Рис. 1. Построение триадной фигуры Кох

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ

Рассмотрим пример определения фрактальной размерности плоской кривой, которая может быть, например, участком береговой линии на карте, контуром чернильной кляксы или фрактального агрегата. Для этого изображение кривой покрывается сеткой, состоящей из квадратов со стороной l_1 . Затем подсчитывается число квадратов, через которые проходит кривая $N(l_1)$. Путем изменения масштаба сетки и, следовательно, сторон квадрата, равных $l_2 > l_3 > \dots > l_n$, каждый раз вновь подсчитывается число квадратов, пересекающих кривую $N(l_2), N(l_3) \dots N(l_n)$. Затем в двойных логарифмических координатах строится зависимость $N(l)$, по углу наклона которой определяется фрактальная размерность (рис. 2).

Такой метод определения фрактальной размерности называется геометрическим. Его недостатком является необходимость эмпирического подбора величины l . С одной стороны, она не должна быть настолько мала, чтобы стал невозможным подсчет числа элементов $N(l)$ в предлагаемом масштабе, а с другой стороны – не настолько велика, чтобы выйти за область применимости выражения (3).

Другой разновидностью геометрического метода является определение D из соотношения между характеристиками множеств с разной размерностью [2]. Для фигуры, ограниченной фрактальной границей, необходимо измерить площадь $S \propto R^2$ и

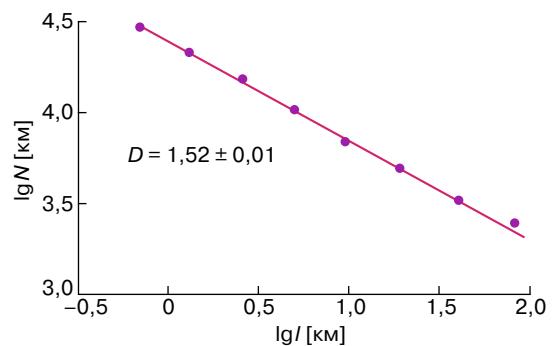


Рис. 2. График зависимости длины типичной фрактальной кривой от шага покрывающей квадратной решетки (на примере участка береговой линии Норвегии)

длину периметра $L \propto R^D$. Здесь R – характерный размер фигуры. Из соотношения $S^{1/2} \propto R \propto L^{1/D}$ следует, что фрактальную размерность D границы фигуры можно определить как тангенс угла наклона зависимости квадрата периметра L^2 от площади S , построенной в двойных логарифмических координатах.

В зависимости от размера объекта (фрактального агрегата) его изображение можно получить фотографированием в обычном оптическом либо электронном микроскопе. Дальнейший анализ изображения для получения фрактальных характеристик сводится к тому, что поле изображения фотографии разбивается на конечное число элементов, в простейшем случае квадратиков. Яркость изображения в пределах каждого элемента считается одинаковой. Минимальный размер изображения l_0 определяется разрешающей способностью аппаратуры, что, в свою очередь, определяет качество фрактального анализа.

Оптимальным является случай, когда размер элемента изображения l_0 соответствует размеру частицы r , из которых затем образуется фрактальный агрегат. Размер кадра должен приблизительно соответствовать размеру фрактального агрегата. Число дискретных элементов изображения не должно быть малым (не менее 10^4), чтобы масштабную инвариантность можно было проверить в достаточно широком диапазоне размеров.

В тех случаях, когда фрактальные свойства проявляются на масштабах, не превышающих 1 мкм, для измерений следует использовать излучение с короткими длинами волн – рентгеновское или нейтронное.

МОДЕЛЬ АГРЕГАЦИИ С ОГРАНИЧЕНИЕМ ДИФФУЗИИ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД С ФРАКТАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

В 1981 году Т. Виттен и Л. Сандер [4] предложили простую модель диффузионной агрегации частиц. В рамках этой модели фрактальная структура

из частиц формируется следующим образом. Пусть ограниченное двумерное пространство разделено на множество квадратных ячеек. В одну из ячеек помещается частица, которая служит зародышем фрактальной структуры. В математическом смысле это точка, в физическом — атом, молекула или кластер, состоящий из 10^2 — 10^4 атомов. Затем в случайно выбранную ячейку помещается другая частица, которая начинает двигаться по клеткам также случайным образом. Если частица при своем движении достигла границы пространства, то она отражается от нее и продолжает движение до тех пор, пока не окажется в соседстве с первой частицей. Тогда она останавливается и закрепляется в данной ячейке, а в пространство запускается следующая частица. После многократного повторения описанного процесса образуется структура, показанная на рис. 3, где каждая частица после соответствующего блуждания нашла своего соседа. Такая ветвистая структура, состоящая из частичек, получила название фрактального агрегата. Модель блестящие подтверждается многочисленными экспериментами, к изложению которых мы переходим.

В качестве первого примера рассмотрим более подробно образование фрактальных агрегатов кобальта [5]. Малые частицы кобальта получали при испарении металла в атмосфере аргона при давлении 0,25—10 торр. Испарение металла осуществлялось с помощью нагретой вольфрамовой спирале. Конденсат металлических частиц в виде фрактальных образований собирался на медной сетке, покрытой углеродом. Средняя толщина металлического осадка составляла 10—200 мкм, причем относительный объем частиц кобальта в этом слое был в пределах 10^{-2} — 10^{-4} , то есть осадок имел пористую структуру и основной объем занимали поры. Средний радиус частиц в этих образованиях увеличивался с ростом давления аргона. Фрактальная

размерность агрегатов была в пределах 1,75—1,9 при давлении аргона в 0,9—8 торр, средний радиус частиц — менее 0,8 нм.

Фрактальные агрегаты могут быть получены также путем сжигания смеси в горячем пламени, если обеспечиваются условия конденсации и образования твердых частиц. Этот метод используется для получения фрактальных агрегатов SiO_2 . С этой целью в водородно-кислородном пламени сжигался SiH_4 . Образующийся при сжигании порошок содержит фрактальные агрегаты, состоящие из $\approx 10^3$ частиц, радиус которых был в пределах 8—10 нм. Фрактальная размерность агрегатов $D = 1,8$ — $2,0$. Самы частицы имели внутреннюю структуру, поскольку удельная поверхность образующихся частиц в 1,8—3,0 раза превышает поверхность частиц, являющихся сплошными. С ростом размера фрактального агрегата падают его плотность и прочность. Максимальный размер фрактальных агрегатов — микроны, а максимальное число частиц в них $\approx 10^4$.

Полученные путем конденсации в газовой среде фрактальные агрегаты имеют очень высокую степень пористости. Объемная доля твердого вещества обычно составляет 10^{-2} — 10^{-4} . Определение каких-либо свойств твердого тела становится при этом чрезвычайно затруднительным и в большинстве случаев даже невозможным. Поэтому актуальным является поиск способов и методов создания в твердых телах управляемой фрактальной структуры.

Фрактальные агрегаты можно еще получить путем изменения дислокационной структуры в металле при всевозрастающих степенях деформации, приводящих к созданию ячеистой структуры (рис. 4). В начальной стадии пластической деформации образуется значительное количество дислокаций, равномерно распределенных по объему. При более высоких степенях деформации образуются скопления в виде клубков и рыхлых стенок ячеек. В конце концов образуется четко выраженная ячеистая структура. Считается, что скопления дислокаций, формирующие стенки ячеек, являются фракталами, размерность которых сначала увеличивается от $D = 1$ (равномерное распределение дислокаций) до $1 < D < 2$ (рыхлые скопления) и затем достигает $D = 2$ (геометрические стенки ячейки) [6]. Эти примеры показывают возможность создания фрактальных структур в твердых телах, компактность которых близка к равновесной.

К фрактальным структурам также относятся твердые тела, имеющие высокие значения пористости. Распределение пор по размерам в пористом веществе определяется выражением

$$C(r) = \frac{\text{const}}{r^a} \quad \text{при } a \ll r \ll R,$$

где R — размер фрактального агрегата, a — минимальный масштаб структуры (минимально возможная пора), $a = d - D_n$, где d — размерность пространства и

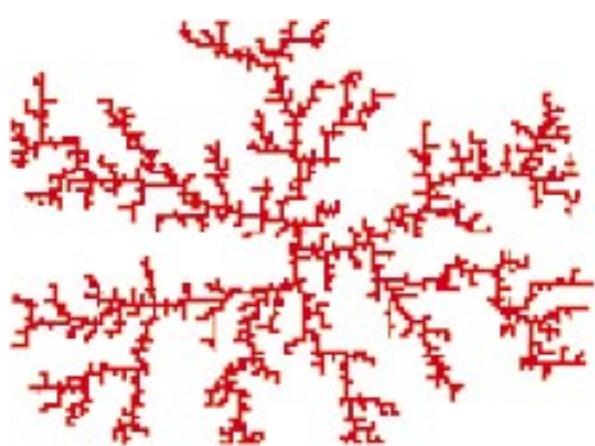


Рис. 3. Фрактальный агрегат, полученный в результате компьютерного моделирования диффузии частиц (модель Виттена-Сандера)

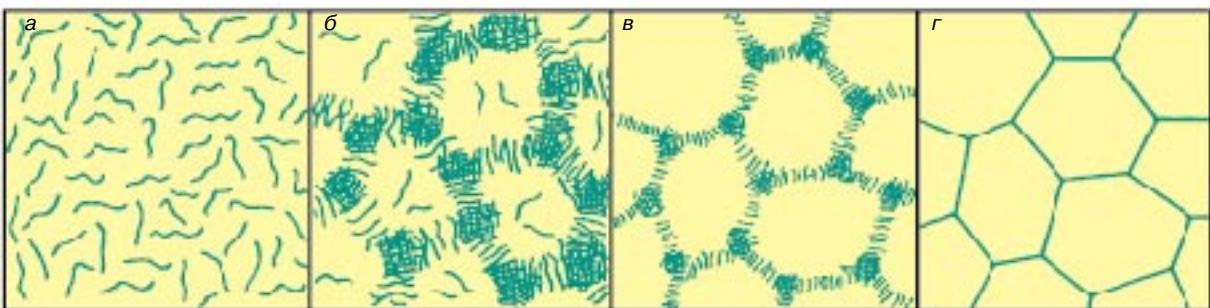


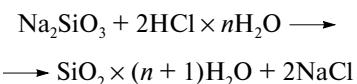
Рис. 4. Схематическое представление перестройки однородной дислокационной структуры в ячеистую: а – хаотическое распределение дислокаций; б, в – образование дислокационных клубков и рыхлых стенок; г – ячеистая структура [6]

D_n – фрактальная размерность пористости. Поэтому характеристикой пористого вещества может быть не только сама пористость, связанная в большей степени с размером пор, но и фрактальная размерность пористого вещества, определяемая расположением пор. Отсюда следует, что адсорбционная способность пористых тел по отношению к молекулам разного размера будет определяться фрактальной размерностью пор.

АЭРОГЕЛИ

К фрактальным структурам также относятся так называемые аэрогели. Аэрогель – это макроскопическое твердое тело, состоящее из связанных между собой микрочастиц, образующих жесткий каркас, который занимает лишь малую часть общего объема. В названии “аэро” (воздух) отражен малый удельный вес вещества.

Способ производства аэрогеля SiO_2 был разработан в 30-х годах нашего столетия. В качестве исходного вещества берется силикат натрия Na_2SiO_3 , который помещается в водный раствор соляной кислоты. При этом протекает химическая реакция



Образование аэрогеля происходит следующим образом. На первой стадии выделяется одно из веществ (SiO_2) из раствора в твердую фазу в виде микроскопических частичек на многих центрах конденсации. Диаметр таких микрочастиц на порядок и более превышает диаметр входящих в ее состав молекул. Растущая микрочастица должна приобретать заряд, который препятствует присоединению к ней молекул SiO_2 , которые сами заряжены. Такой процесс возможен в небольшом интервале кислотностей раствора. Входящие в состав частицы молекулы должны быть прочно связаны, тогда как в растворе они должны находиться в виде ионов или молекул. Все это может осуществиться, если молекулы в растворе появляются в результате медленных хи-

мических процессов и микроскопическая частица образуется в результате химического прилипания отдельных молекул. Химический характер процесса образования аэрогеля играет важную роль.

По мере образования частиц в растворе начинается объединение отдельных частиц, определяющее структуру аэрогеля. Оно идет достаточно медленно, ибо зависит от диффузии микрочастиц в растворе. Очень важное значение имеет последняя стадия процесса формирования аэрогеля, связанная с удалением жидкости, находящейся в его порах. Молекулы жидкости создают высокие давления в порах. Расчеты показывают, что в порах аэрогеля SiO_2 диаметром 2 нм молекулы воды создают давление порядка 20 кбар. Высушивание аэрогеля на воздухе или в вакууме создает большие внутренние напряжения в каркасе, приводящие к его разрушению. Высущенный таким образом аэрогель получил название ксерогеля. Твердый каркас ксерогеля в значительной степени разрушается при удалении воды, и удельный объем внутренних пор в нем значительно ниже, чем у аэрогеля. Чтобы предотвратить разрушение структуры каркаса аэрогеля, воду в порах заменяют этиловым спиртом, молекулы которого создают меньшее напряжение, а удаление спирта облегчается благодаря более низким, чем у воды, критическим точкам. После этого аэрогель высушивается в автоклаве. К настоящему времени получены аэрогели на основе Li_2O , Ba_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_3O_4 , Cu_2O , ZrO_2 .

Следуя [7], рассмотрим некоторые свойства аэрогеля. Удельная площадь внутренней поверхности аэрогеля S выражается через радиус частиц r_0 в виде $S = 3/(\rho_0 r_0)$, где ρ_0 – плотность материала, из которого построен аэрогель. Для аэрогеля SiO_2 ($\rho_0 = 2,2 \text{ г}/\text{см}^3$) при $r_0 = 2 \text{ нм}$ имеем $S = 700 \text{ м}^2/\text{г}$. Для большинства реальных аэрогелей SiO_2 $S = 300–1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Структура аэрогеля состоит из фрактальных агрегатов, строение которых обусловлено диффузионным процессом и слипанием отдельных микрочастиц, дви-

жушихся в растворе. Средняя плотность вещества $\bar{\rho}$ в сфере радиуса r

$$\bar{\rho}(r) = \rho_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{3-D}. \quad (4)$$

Выражение (4) показывает, что с ростом r в объеме фрактального агрегата будут возникать пустоты и уменьшаться объем, занятый веществом. В реальном случае фрактальность структуры аэрогеля проявляется в ограниченных размерах при $r \ll R$. Границный размер может быть получен из выражения

$$R \propto r_0 \left(\frac{\rho_0}{\bar{\rho}} \right)^{\frac{1}{3-D}},$$

которое показывает, какими могут быть размеры фрактального агрегата в структуре аэрогеля. В процессе образования отдельные агрегаты будут соприкасаться между собой и рост их при этом прекращается. Поэтому при расстояниях $r > \bar{R}$ фрактальность структуры не возобновляется, а совокупность фрактальных агрегатов становится в среднем однородной.

Фрактальная размерность аэрогеля SiO_2 , определяемая по интенсивности рассеяния рентгеновского излучения, оказалась равной $D = 2,12 \pm 0,05$. Радиус частиц находится в пределах 4–10 нм, а максимальный размер пор 35–120 нм.

Наиболее характерным свойством аэрогеля является гигантский объем внутренних пор. Поэтому аэрогель можно использовать для хранения различных веществ. В частности, аэрогели Al_2O_3 и SiO_2 могут быть использованы для хранения компонент ракетного топлива: азотной кислоты, оксидов азота и диметилгидразина. Кислота и оксиды азота служат окислителями, а диметилгидразин – топливом. Проведенные эксперименты показали, что можно хранить 20 г азотной кислоты и 40 г диметилгидразина в одном грамме аэрогеля.

Аэрогель SiO_2 является прозрачным веществом с низкой теплопроводностью, поэтому его можно использовать в качестве прозрачных теплоизолирующих стен и перегородок, например в космических кораблях. Поскольку в аэрогелях скорость звука ниже, чем в воздухе, они могут найти применение в акустических линиях задержки, звуконепроницаемых перегородках и т.д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение фракталов и твердотельных фрактальных структур только начинается. К первоочередным проблемам и задачам, которые необходимо решить, прежде всего относится разработка методов получения веществ с управляемой фрактальной структурой. Ожидается создание материалов с необычными волновыми свойствами, плотностью, пористостью, адгезией, диффузией, термически устойчивых фрактальных структур и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. N.Y.: Freeman, 1982.
2. Олемский А.И., Флат А.Я. // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163, № 12. С. 1–50.
3. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 134 с.
4. Witten T.A., Sander L.M. // Phys. Rev. Lett. 1981. Vol. 47, № 19. P. 1400–1403.
5. Niklasson G.A., Torbering A., Larsson C., Grangqvist C.Y. // Ibid. 1988. Vol. 60. P. 1735–1738.
6. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Новосибирск: Наука, 1990. 205 с.
7. Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 152, № 1. С. 133–157.
8. Жиков В.В. Фракталы // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 12. С. 109–117.

* * *

Иван Васильевич Золотухин, доктор технических наук, профессор Воронежского государственного технического университета, заслуженный деятель науки Российской Федерации. Область научных интересов – физика неупорядоченных конденсированных сред. Автор двух монографий и более 230 статей. В последние годы научные усилия направлены на разработку методов получения и изучение физических свойств нанокристаллических сплавов, фрактальных структур и фуллеренов.