

DENDRITES, FRACTALS, AND MATERIALS

Yu. D. TRET'YAKOV

This paper deals with interrelation of dendrites, fractals and new generations of dendrite-like materials – dendrimers.

Рассмотрена взаимосвязь между дендритами, фракталами и новыми поколениями дендритоподобных материалов – дендримерами.

ДЕНДРИТЫ, ФРАКТАЛЫ И МАТЕРИАЛЫ

Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Свыше 200 лет назад член Российской академии наук Т.Е. Ловиц, впервые приготовивший ледяную уксусную кислоту, показал, что она, будучи охлаждена значительно ниже температуры плавления ($16,7^{\circ}\text{C}$), остается жидкой неопределенно долго, но стоит внести затравку (кристаллы той же уксусной кислоты), как происходит затвердевание массы вследствие быстрой массовой кристаллизации. Другим примером вещества, склонного к переохлаждению, является глицерин, имеющий температуру плавления 18°C . Твердый глицерин впервые получили случайно, перевозя его из Казани за границу во время сильных морозов. Тряска вагона, по видимому, благоприятствовала появлению в переохлажденном глицерине необходимых центров кристаллизации.

Расплавленные металлы, как правило, кристаллизуются без значительного переохлаждения, но в некоторых случаях удалось наблюдать их переохлажденными на 100°C (сплавы Fe с P). Т.Е. Ловиц был первым, кто показал, что для кристаллизации из раствора необходимо выполнить два условия: 1) создать переохлаждение, то есть охладить раствор ниже температуры равновесной кристаллизации; 2) создать в нем один или несколько центров кристаллизации.

Следует реализовать особые условия, чтобы жидкость затвердела в один кристалл с идеальной структурой – монокристалл. Недалеко от Москвы, в Александрове, есть уникальный институт, в коллекциях которого посетители поражают огромные кристаллы кварца, выращенные гидротермальным методом и предназначенные для создания пьезоэлектрических элементов различных технических систем. Чаще продуктом кристаллизации являются не монокристаллы, а поликристаллические продукты (соль, сахар).

Сами продукты кристаллизации обладают исключительным многообразием форм, которые поражают любого, кто хоть раз побывал в сталактитовых пещерах. Кстати, в этом случае сталактиты и сталагмиты являются продуктом кристаллизации солей из природных вод. Кристаллы могут расти не только из растворов или расплавов, но и из пара. Каждый может наблюдать этот процесс в морозную погоду, подышав на поверхность холодного стекла. Первые кристаллики льда на стекле – это всегда шестилучевые звездочки или шестигранные стебельки,

которые, разрастаясь и взаимодействуя друг с другом, образуют скелетные или ветвистые кристаллы, называемые *дендритами*.

Дендриты (от греч. дендрон – дерево) часто образуются при кристаллизации металлов. В музее Артиллерийской академии в Санкт-Петербурге хранится дендрит, который вырос в полости стотонного металлического слитка и был обнаружен выдающимся русским металлургом Д.К. Черновым в 1878 году. Знаменитый “кристалл Чернова”, самый большой из всех известных дендритов металлов, послужил в свое время убедительным доказательством кристаллической структуры металлов.

Дендритообразование характерно для веществ, мало склонных к переохлаждению и имеющих большую скорость кристаллизации. В противном случае от центров кристаллизации равномерно по всем направлениям растут кристаллические иголки, образуя так называемые сферолиты. Их никогда не наблюдали в металлических системах, но часто встречаются при затвердевании силикатов и органических веществ. Если кого-либо из читателей заинтересует возможность в условиях школьной лаборатории или дома наблюдать образование разнообразных кристаллических форм, включая дендриты, кристаллические спирали и так называемые кольца Лизеганга, рекомендуем обратиться к классической книге А.В. Шубникова и В.Ф. Первова “Зарождение и рост кристаллов” [2]. Из нее вы узнаете, что характер дендритного роста кристаллов из растворов резко изменяется при введении ничтожных количеств некоторых примесей. Например, введение в раствор хлористого аммония пектина приводит к образованию гигантских дендритов, а небольшая примесь мочевины в том же растворе способствует образованию кристаллов с закругленными гранями, получившими название “собачьего зуба”.

В связи с этим возникает вопрос, как происходит кристаллизация в более сложных системах (в простейшем случае двухкомпонентных). Многочисленные примеры этих процессов описаны в книге В.Я. Аносова и С.А. Погодина “Основные начала физико-химического анализа”, написанной учениками и соратниками Н.С. Курнакова. Остановимся только на простейшем примере двухкомпонентной системы $\text{AgBr}-\text{KBr}$, состояние которой изображено на рис. 1 и соответствует наличию простой эвтектики¹, координаты которой отвечают 33 мол. % KBr и 285°C. Поэтому сплавы, содержащие менее 33 мол. % KBr , являются доэвтектическими. В них наблюдаются первичные кристаллы бромистого серебра, окруженные эвтектикой, количество которой возрастает по мере приближения состава сплава к эвтектической концентрации. При 5% бромистого калия

¹ Эвтектика – состояние системы, при котором находятся в равновесии расплав и механическая смесь двух твердых фаз, характеризующиеся одинаковым валовым составом.

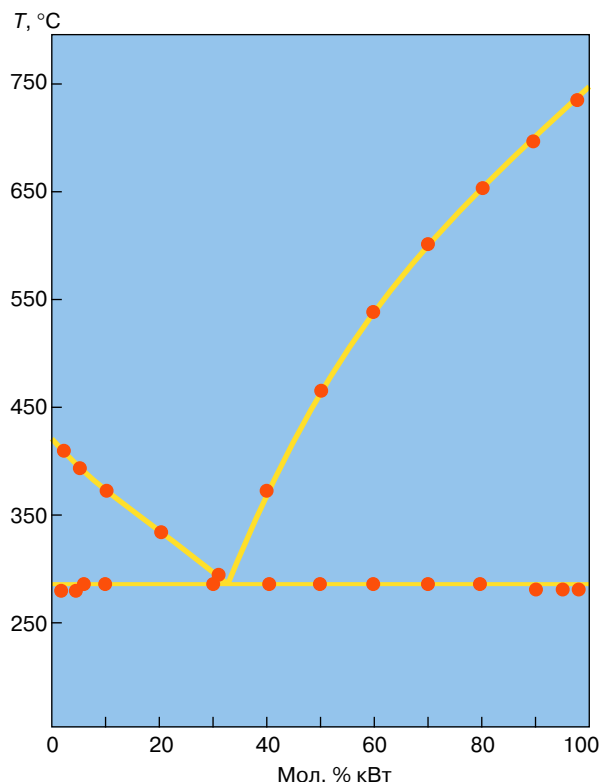


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы бромистое серебро–бромистый калий

(рис. 2, а) почти все поле зрения занято светлыми выделениями бромистого серебра. Эвтектики очень немного, и ее двухфазная структура при малом увеличении неразличима. При 25% бромистого калия первичные дендриты бромистого серебра (рис. 2, б) расположены на фоне эвтектики, двухфазное строение которой теперь видно вполне отчетливо, а сплав с 32% бромистого калия (рис. 2, в) почти точно отвечает эвтектическому составу. Последняя имеет сферолитовое строение и кристаллизуется лучами, идущими от ясно видимых центров кристаллизации. В заэвтектических сплавах (рис. 2, г–е) первично выделяются дендриты бромистого калия, причем количество эвтектики по мере удаления состава от эвтектической точки уменьшается.

Ситуация значительно усложняется, когда компоненты кристаллизующейся системы растворимы друг в друге не только в жидком, но и в твердом состоянии. Неконгруэнтность подавляющего большинства систем означает, что состав твердой и жидкой фаз изменяется непрерывно по мере кристаллизации, изменяя ее условия и, следовательно, влияя на процесс дендритообразования. Тем, кто интересуется процессами кристаллизации и дендритообразования в металлических системах, особенно полезной будет книга Б. Чалмерса “Теория затвердевания” [3].

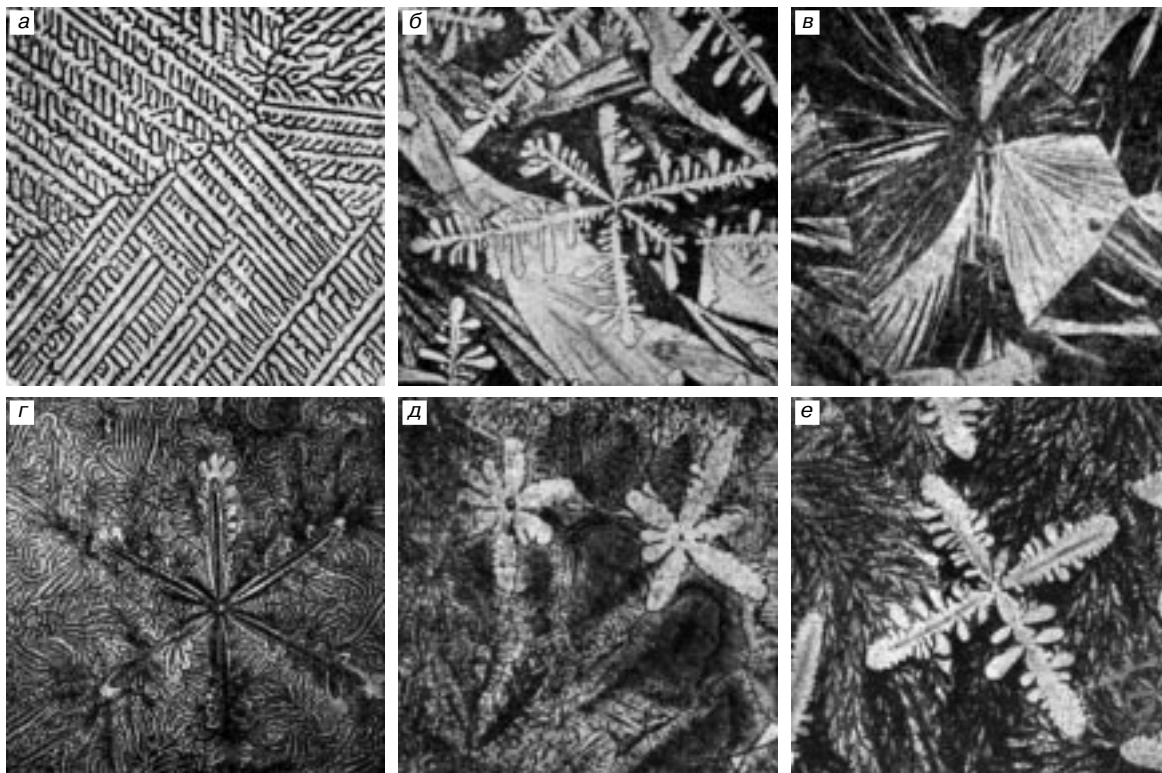


Рис. 2. Микроструктура сплавов бромистого серебра с бромистым калием. Увеличение $\times 1000$

При обсуждении вопросов теории затвердевания полезно помнить, что: 1) дендритный рост наблюдается тогда и только тогда, когда расплав переохлажден; 2) рост дендритов идет в строго определенных направлениях; 3) ветвление происходит приблизительно через одинаковые промежутки, которые становятся все короче с повышением порядка ветвей; 4) дендритно затвердевает лишь небольшая доля расплава.

Предложено много моделей возникновения дендритов. Вот одна из них. Из-за флуктуационного характера процесса кристаллизации и механизма роста граней граница кристаллов с переохлажденным раствором не может быть абсолютно гладкой, а характеризуется наличием некоторых выступов (бугорков) (рис. 3, а). Поскольку кристаллизация сопровождается выделением тепла, то исходное распределение температуры соответствует изображенному на рис. 3, б. Следовательно, у кончика бугорка температура ниже, а степень пересыщения выше, чем у основания. Поэтому бугорок удлинится и станет остроконечным. В то же самое время рост плоскости у его основания затормозится из-за выделения скрытой теплоты таким эллипсоидом. Начнут образовываться и другие остроконечные бугорки на расстояниях, определяемых радиусом зоны действия первого отростка. Таким образом, в

конце концов вырастают ряды остроконечных отростков. Их боковой рост задерживается благодаря выделению скрытой теплоты плавления в соседних отростках, так что они растут преимущественно

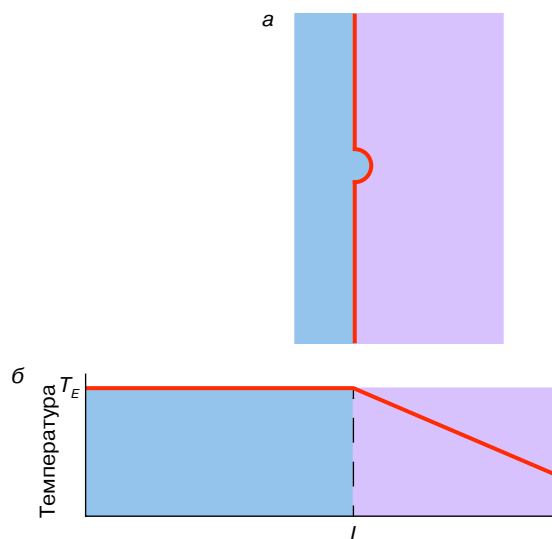


Рис. 3. Неустойчивость поверхности раздела в условиях температурной инверсии

перпендикулярно поверхности раздела. Возникновение ветвящихся отростков объясняется во многом сходными причинами. Первичный отросток, образовавшийся изложенным выше путем, находится в зоне температурной инверсии. Равномерный радиальный рост приблизительно цилиндрического первичного отростка должен быть неустойчивым, благодаря чему через промежутки, длина которых определяется количеством выделяющейся в ответвлениях скрытой теплоты плавления, станут возникать ряды новых отростков. Подобный процесс расчленения можно продолжать все дальше и дальше, пока переохладение не станет недостаточным для развития неровностей на поверхности раздела в ответвляющиеся отростки.

Доля затвердевшей при дендритном росте массы может быть выражена уравнением

$$S = \frac{200C_L\Delta T}{2L - (C_L - C_S)\Delta T},$$

где L – скрытая теплота плавления, C_L и C_S – удельные теплоемкости твердых и жидких фаз соответственно, а ΔT – переохладение. Если пренебречь различиями в теплоемкости твердых и жидких фаз, то получают более простое соотношение:

$$S = \frac{100C_L\Delta T}{L}.$$

Используя его, легко убедиться, что для свинца, у которого $C_L \approx 0,126$ Дж/г град, а $L = 26,21$ Дж/г, при переохладении $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ доля затвердевшей при дендритном росте массы $S = 0,5\%$, а при максимально возможном переохладении ($\Delta T = 80^\circ\text{C}$) величина $S = 40\%$, тогда как остальная масса раствора (60%) затвердевает не по дендритному механизму.

Периодичность возникновения ветвлений в дендритах металлов или льда заставляет предполагать, что объем кончика дендрита и распределение температуры вокруг последнего подвержены периодическим изменениям. Кончик дендрита растет до тех пор, пока не станет неустойчивым, после чего он делится на несколько отдельных кончиков, каждый из которых имеет меньший радиус кривизны. Всякий такой вновь образовавшийся кончик опять растет до тех пор, пока не обратится в неустойчивое состояние и т.д.

Здесь и наступает момент, когда в нашем повествовании должно появиться второе ключевое слово – *фракталы*, без которых невозможно современное осмысление проблемы дендритов, начиная с механизма их образования и кончая пониманием роли в формировании свойств разнообразных конструкционных и функциональных материалов. Термин “фрактал” еще совсем молод. Он введен Б. Мандельбротом в 1975 году, то есть на столетие позже, чем в науке появились дендриты. Фрактал происходит от латинского слова “fractus”, что означает ломаный, разбитый. И хотя в литературе не найти

строгого определения фрактала, он означает структуру, возникающую, когда обломки (части) целого соединяются друг с другом так, что возникает инвариантность (неизменность) по отношению к масштабу. Поэтому иногда фракталом называют объект, состоящий из частей, подобных целому, то есть обладающий самоподобием. Понятие “фракталы” буквально ворвалось в сознание математиков, ученых и многих людей, совершенно не связанных с наукой, в 1982 году, когда была опубликована основополагающая книга Б. Мандельброта “Фрактальная геометрия природы”. Рассмотрим для примера одну из базовых фрактальных структур, называемую кривой Коха (рис. 4, а). Эта кривая возникает в результате простейшей операции, повторяемой многократно. Сплошная горизонтальная прямая на рис. 4, б разделяется на три равные части, и средний участок заменяется двумя для ему равными, так что вместо прямой (0,1) возникает ломаная линия (0, 1/3, 1/2, 2/3, 1) (рис. 4, в). Если ту же операцию разбиения повторить еще раз применительно к каждому прямому участку ломаной линии, то возникает кривая, изображенная на рис. 4, г, которая трансформируется в настоящую кривую Коха, показанную на рис. 4, а.

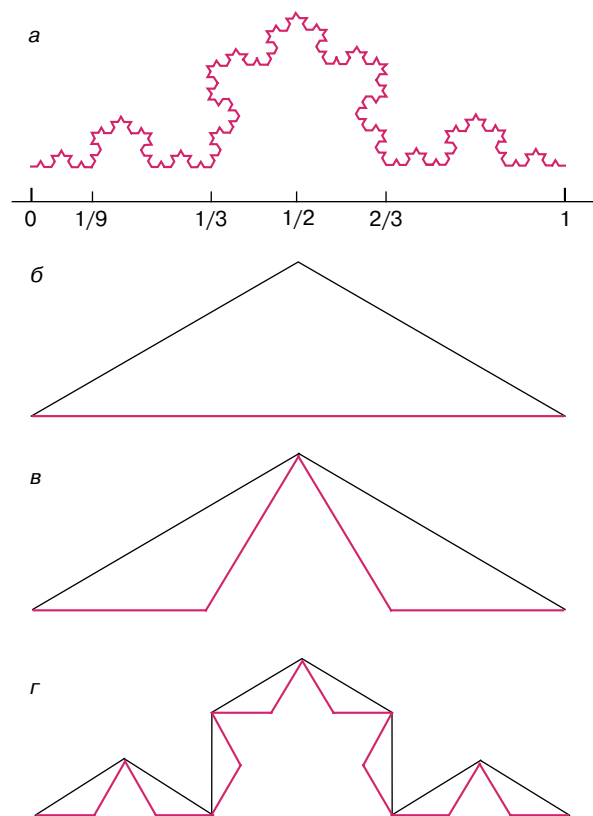


Рис. 4. Кривая Коха (а) и этапы ее формирования (б–г)

Фракталы окружают нас повсюду как в системах, созданных природой (очертание гор, рек, морского берега, деревьев и сосудистой системы), так и искусственным путем (кластеры). Для характеристики фрактальных структур фундаментальным параметром является так называемая фрактальная размерность. Последняя показывает степень заполненности пространства объектом или структурой. Чтобы произвести такую оценку, объект следует (хотя бы мысленно) разбить на элементы, число которых N будет тем больше, чем меньше размер каждого элемента (n). В общем случае справедливо уравнение $N = (1/n)^D$, в котором показатель степени D является фрактальной размерностью. В отличие от обычных геометрических образов: точка, линия, квадрат, куб, имеющих целочисленную размерность (0, 1, 2 и 3 соответственно), фрактальные структуры имеют нецелочисленную размерность. Можно показать, что для кривой Коха $D = \lg 4 / \lg 3 = 1,2618$. Фрактальная размерность снежинки равна 1,71, то есть, как и кривая Коха, она занимает промежуточное положение между одно- и двумерными объектами. Принято различать регулярные и нерегулярные фракталы, из которых первые являются плодом воображения, подобным кривой Коха, а вторые — продуктом природы или деятельности человека. Нерегулярные фракталы в отличие от регулярных сохраняют способность к самоподобию в ограниченных пределах, определяемых реальными размерами системы.

А теперь следует обратить внимание на невероятное сходство структур, созданных в нашем сознании путем реализации принципа самоподобия (кривая Коха) и в результате природных или сознательно осуществляемых человеком процессов (дендриты). Иначе говоря, фракталы оказались не математической забавой, а могущественным средством описания сложных структур и процессов. Понятия фрактальных и дендритных структур тесно переплетаются, а некоторыми авторами даже отождествляются. Дендриты как специфический продукт кристаллизации из растворов, несомненно, обладают фрактальными свойствами, хотя этими свойствами обладают фактически любые сложные продукты природы и человеческой деятельности. Кстати, в последнее время понятие дендрита вышло далеко за пределы области кристаллообразования. Примером фракталоподобной структуры являются нейроны (нервные клетки). Если их рассматривать в микроскопе с небольшим увеличением, то можно отчетливо видеть отходящие от тела клетки асимметрично разветвляющиеся отростки, названные дендритами. При большом увеличении можно наблюдать еще меньшие ответвления, отходящие от крупных ветвей. При еще более сильном увеличении обнаруживается новый уровень структуры — ответвления от ответвлений и т.д. На некотором уровне ветвление отростков нейрона заканчивается, что соответствует нерегулярным фракталам. Уместно отметить, что

фрактальные самоподобные структуры по существу описывают различные пути возникновения порядка в сложных системах, то есть продукты самоорганизации из хаоса в открытых системах.

Обратимся к третьему и последнему по счету ключевому понятию, содержащемуся в названии статьи. Что такое *материал*? В широком смысле слова это любое вещество или совокупность веществ, из которых изготавливают элементы конструкций, приборов и машин. Выбор материала определяется его свойствами, которые, в свою очередь, регулируют в широких пределах путем изменения состава или способа осуществления процесса переработки исходного сырья или промежуточных продуктов (так называемого прекурсора) в материал. Можно выделить две категории процессов на пути от прекурсора к материалу: 1) равновесные и квазиравновесные процессы, 2) неравновесные процессы.

Первые используются материаловедами относительно в ограниченном масштабе (например, при выращивании из растворов или расплавов), а вторые — повсеместно как в замкнутых, так и в открытых системах, отличающихся друг от друга отношением к окружающей среде и характером эволюции, то есть происходящих во времени изменений. В замкнутой системе (системе, у которой полностью отсутствует обмен с окружающей средой) эволюция приводит к исчезновению порождающих ее причин и установлению равновесия. Представим себе систему, состоящую из двух сосудов, первоначально заполненных азотом и парами иода соответственно. При удалении разделяющей их перегородки в результате самопроизвольной диффузии азот и иод полностью смешиваются (градиент концентрации равен нулю, $\text{grad } C = 0$), а энтропия системы (степень беспорядка) увеличивается, достигая максимума в состоянии равновесия. Если теперь открыть систему, то есть обеспечить возможность взаимодействия с окружающей средой, например, путем подвода или отвода энергии из одного из сосудов, то возникает градиент температуры ($\text{grad } T$). Он заставляет компоненты системы разделяться, так как более легкие молекулы N_2 концентрируются в горячем сосуде, а более тяжелые I_2 — в холодном. Возникает так называемое *стационарное состояние*, для которого $\text{grad } C$ пропорционален $\text{grad } T$, а энтропия (степень беспорядка) понижена по сравнению с равновесным состоянием первоначально замкнутой системы. Заметим, что за возникший в системе порядок приходится расплачиваться энергией, выступающей в качестве движущей силы термодиффузии. Итак, в стационарном состоянии благодаря подводу тепла наблюдается отрицательный поток (отдача) энтропии в окружающую среду. Самое примечательное состоит в том, что, увеличивая движущую силу процесса в открытой системе, создают возможность перехода последней в качественно новое состояние. Если величина отрицательной энтропии (ее иногда называют неэнтропией) превысит

некоторое критическое значение, то в системе становится возможным образование новых упорядоченных структур, названных И. Пригожиным диссипативными.

Процесс спонтанного образования и развития сложных упорядоченных структур в открытых системах получил название самоорганизации. Наглядными примерами самоорганизации является образование ячеек Бенара и колец Лизеганга, реакция Белоусова–Жаботинского и биологические часы. Но нас сейчас интересуют явления самоорганизации, происходящие на пути к формированию материалов. Движущей силой образования диссипативных структур в физико-химических системах могут быть градиенты температур, давлений, химических или электрохимических потенциалов. Дендрит Чернова вырос в массивном металлическом слитке благодаря градиенту температуры. Когда начинается процесс кристаллизации в переохлажденном расплаве на зародыше, то энергия системы изменяется в двух противоположных направлениях — она

увеличивается за счет образования новой поверхности раздела, то есть за счет поверхностного натяжения, и уменьшается за счет выделения теплоты кристаллизации. Оба эти процесса нелинейны, и если при определенных условиях их характеристические времена оказываются близкими друг к другу, то возникают благоприятные условия для взаимосогласованного поведения частей системы в процессе кристаллизации и образования в ней дендритных структур с фрактальными свойствами.

Не следует думать, что дендритообразование можно наблюдать лишь при кристаллизации из расплавов, растворов или паровой фазы. Нередко дендриты являются продуктом электролиза. Красивые плоские дендриты цинка с фрактальной размерностью ~1,7 удалось вырастить при электролизе раствора $ZnSO_4$ на границе раздела с *n*-бутилацетатом. Эффектные дендритные структуры серебра были получены М. Мартином с сотрудниками при твердофазном электролизе в гальванической ячейке $+Pt|AgBr|Ag-$. Эксперименты показали, что при

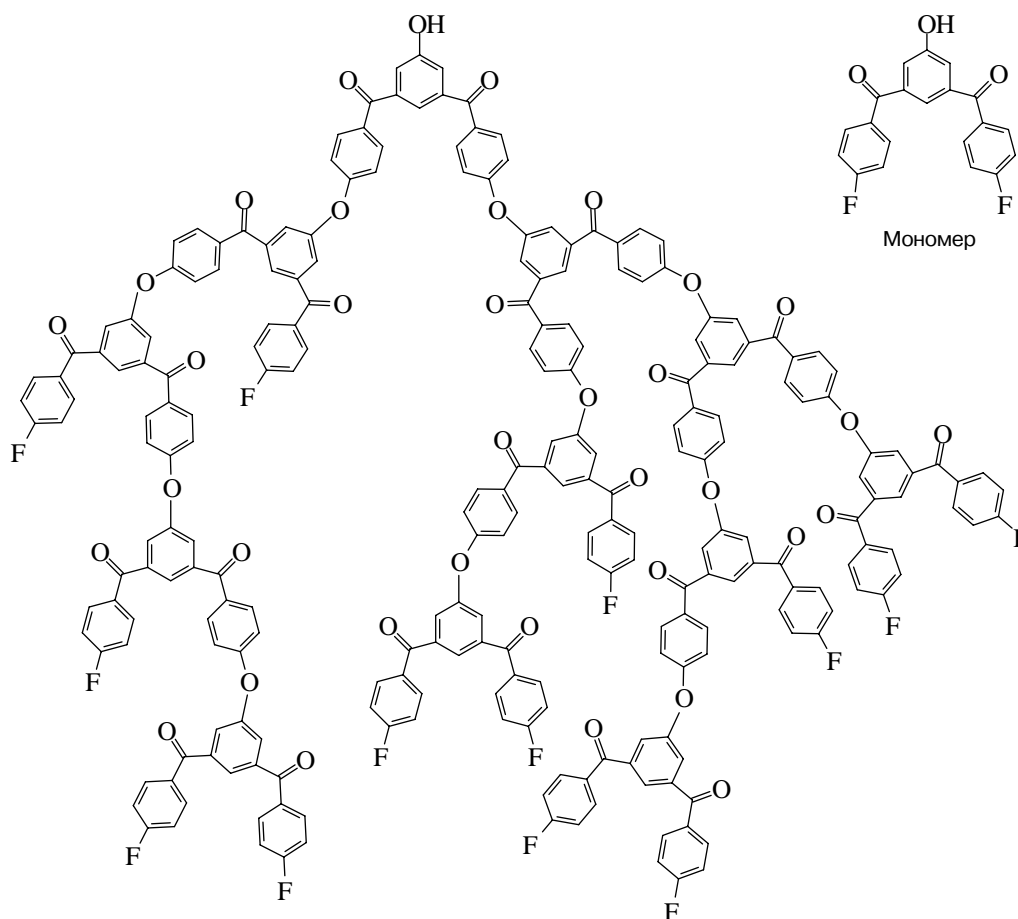


Рис. 5. Дендритная форма полиарильных эфиров, полученная из мономера (структура показана в верхнем правом углу)

увеличении напряжения структура серебра, выделяемого в кристалле AgBr при электролизе последнего, изменяется от пальце- к дендритоподобной. Форму дендритов с другой размерностью – от 1,3 до 1,6 имеет след диэлектрического пробоя в композициях на основе эпоксидной смолы. То же самое можно сказать о форме перколяционных переходов, джозефсоновских контактов в сверхпроводниках и многих других макросистем, описанных профессором Такаясу в книге “Фракталы в физических науках”, переведенной еще в 1990 году с японского на английский язык, и, к сожалению, до сих пор недоступной широкому кругу читателей в России. Но, пожалуй, наиболее интересны для будущего материаловедения попытки создания дендритоподобных макромолекул, которые в последнее время были синтезированы как в органических, так и в неорганических системах и получили название *дендримеров*, арборолов или каскадных молекул. В качестве примера можно привести дендритный полиарильный эфир (рис. 5), являющийся сильно-разветвленным аналогом линейных полиарильных эфиров – одного из самых распространенных классов пластмасс. В отличие от линейных аналогов их легче обработать механически, можно использовать при высоких напряжениях и температурах, они лучше растворимы и при кристаллизации способны формировать изотропные пленки. Настоящим подвигом явилось создание дендримера неорганического сверхмолекулярного комплекса из 1090 атомов, включая 22 иона рутения. Эти синтезы были осуществлены в последние несколько лет на фоне

подлинного взрыва активности в области химии дендримеров. Теперь можно со всей определенностью утверждать, что химики научились конструировать фрактальные супермолекулы.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Шаскольская М.П.* Кристаллы. М.: Наука, 1978.
2. *Шубников А.В., Первов В.Ф.* Зарождение и рост кристаллов. М.: Наука, 1969.
3. *Чалмерс Б.* Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968.
4. *Пайтген Х.-О., Рихтер П.Х.* Красота фракталов. М.: Мир, 1993.
5. *Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А.* Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994.
6. *Tomalia D.A.* Dendrimer Molecules // *Sci. Amer.* 1995. May. P. 42–46.
7. *Жиков В.В.* Фракталы // *Соросовский Образовательный Журнал.* 1996. № 12. С. 109–117.

* * *

Юрий Дмитриевич Третьяков, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ, действительный член РАН. Область научных интересов – неорганическая химия и химическая синергетика. Автор десяти монографий и свыше 500 научных статей и изобретений.