Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской Академии Наук

На правах рукописи

Гиляров Владимир Леонович

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург 2006

Содержание

B	Введение. 5						
1	Par	авновесная термодинамика ангармонических кристаллов.					
15							
1.1		Основы термодинамического описания кристаллов с					
	ангармоническим межатомным взаимодействием						
	1.2 Термодинамические особенности поведения атомно						
	поверхности твердых тел						
	1.3 Термодинамические особенности поведения полимеря						
	кристаллов и макромолекул						
	1.4	Основные выводы 4	6				
2	He	равновесные свойства ангармонических систем:					
самоорганизованная критичность							
	2.1	Введение4	17				
	2.2	Замечания о теории фазовых переходов 4	8				
	2.3	Диссипативные структуры в неравновесных процессах5	51				
	2.4	Самоорганизованная критичность (СОК) 5	55				
	2.5	Фрактальные свойства поверхностей разрушения материало)B				
		68					
	2.6	Основные выводы	'5				
3	3 Образование самоорганизованного критического						
состояния при разрушении гетерогенных материалов7							
	3.1	Введение7	′6				

	3.2	Схема эксперимента по изучению акустической эмиссии					
	при	ри разрушении образцов из горных пород					
	3.3	Выявление временного самоподобия (1/f шума) в					
	акус	акустической эмиссии материалов8					
	3.4	Проявление пространственного самоподобия					
	(фра	ктальности) в процессе акустической эмиссии материалов 93					
	3.5	Основные выводы:					
4	Ис	следование трансформации поверхности твердых тел					
IJ	ри м	еханическом нагружении методом вейвлет-					
П	реоб	разований.					
	4.1	Введение104					
	4.2	Схема эксперимента по исследованию трансформации					
	пове	рхности методом СТМ106					
	4.3	Замечания о вычислении фрактальной размерности					
	пове	зерхностей107					
	4.4	Применение метода вейвлет преобразований для изучения					
	трансформации поверхностного рельефа под воздействием						
	механической нагрузки [202]11						
	4.5	Основные выводы122					
5	Te	мпературные несоизмеримости на поверхности					
K	рист	аллов [223,224].					
	5.1	Введение127					
	5.2	Модель Френкеля-Конторовой и ее модификация 128					
	5.3	Термодинамический расчет модели131					

	5.4	Обсуждение результатов13	6
6	М	икроскопические основы термоупругого эффекта в	
T	верд	ых телах.	2
	6.1	Введение14	.3
	6.2	Энергетика адиабатически нагружаемого ангармонического	I
	осци	иллятора [233]	.5
	6.3	Энергетика адиабатически нагружаемого квантового	
	осци	иллятора15	5
	6.4	Описание термоупругого эффекта в одномерном кристалле	
	метс	одом статистической термодинамики [236]16	51
	6.5	Об адиабатическом инварианте в термодинамике твердых	
	тел [240]	9
	6.6	Особенности микроскопики термоупругого эффекта в	
	ориє	ентированных жесткоцепных полимерах [243]17	'7
	6.7	Отрицательное продольное расширение и амплитуда	
	прод	дольных колебаний в кристаллах полиэтилена [244] 18	7
	6.8	Основные выводы	0
3	аклю	очение	1
C	Списс	ок литературы	15

Введение.

Примерно до середины XX века нелинейным эффектам в физике не придавалось серьезного значения. Предполагалось, что физические все описываются линейными явления дифференциальными уравнениями в пространстве и времени. Если же нелинейные эффекты и проявляются, то лишь как некие досадные поправки, для описания которых можно использовать приближенные методы типа теории возмущений. Этому в значительной степени способствовал тот факт, что не существует общей математической теории решения нелинейных алгебраических и дифференциальных уравнений.

Ситуация коренным образом изменилась во второй половине ХХ века. Исследования по обоснованию эргодической гипотезы принципиальную роль нелинейности вскрыли как основы стохастического поведения динамических систем. Появление компьютеров время привело построению В ЭТО же Κ отрасли физики – компьютерному принципиально новой которого эксперименту, В ходе оказалось возможным промоделировать нелинейные физические явления, описания которых наталкивалось непреодолимые на математические трудности.

Было обнаружено, что динамика даже, казалось бы, самых простых нелинейных систем оказывается весьма сложной.

Достаточно иметь в системе всего более двух степеней свободы, чтобы она вела себя стохастично. В таких системах были выявлены странные аттракторы, попадая внутрь которых, фазовые траектории ведут себя крайне нерегулярно и очень чувствительны к начальным условиям, в том смысле, что бесконечно малая вариация начальных условий приводит K значительному расхождению фазовых траекторий. Оказалось, ЧТО размерности многих странных аттракторов являются дробными, и системы с такими аттракторами обладают фрактальными свойствами. Нелинейные явления такого привели Κ созданию концепции маломерного вида xaoca, проявляющегося в системах с небольшим числом степеней свободы.

С другой стороны выяснилось, что в поведении крайне сложных нелинейных систем можно обнаружить весьма простые черты. Очень небольшим часто их эволюция описывается числом переменных, называемых обычно параметрами порядка. В этих системах рождаются временные пространственные И упорядоченные структуры, хаотического возникающие ИЗ движения.

Обнаружение принципиальной роли нелинейных эффектов при возникновении порядка из хаоса и наоборот дало толчок к изучению такого рода явлений в различных областях человеческого знания: физики, химии, биологии, социологии и т.д. Был достигнут значительный прогресс в понимании процессов эволюции, в основе которых лежат нелинейные эффекты.

В то же время наблюдается недостаток фундаментальных актуальной исследований по В настоящее время проблеме прогнозирования техногенных катастроф, базирующихся на современных физических принципах самоорганизации сложных систем. Предполагается, что настоящая работа как раз и относится к исследованиям такого типа и помогает выявить общую природу процессов, происходящих в механических системах перед их разрушением на различных масштабных уровнях.

Цель работы: Изучить реакции твердых тел на механические и термические воздействия, обусловленные нелинейными эффектами. К таким реакциям, изучаемым в настоящей работе, относятся:

1.Разрушение твердых тел при приложении механической нагрузки

2. Трансформация профиля поверхности твердых тел при механическом и термическом воздействии

3. Термоупругий эффект в твердых телах, заключающийся в изменении температуры тела при его адиабатическом нагружении.

Общее обсуждение нелинейных эффектов, по-видимому, многообразия. В лишено смысла, В виду ИХ ОСНОВНОМ рассматриваемые явления оказываются следствием далее нелинейности (ангармонизма) межатомного взаимодействия В твердом теле. Наряду с этим рассматриваются также явления являющееся следствием структурного ангармонизма В ориентированных полимерах, такие как термоупругий эффект и тепловое расширение.

Другой нелинейных эффектов, класс изучаемых В диссертации, упомянутой представляемой связан С выше самоорганизацией сложных систем. Речь идет о самоорганизванном критическом состоянии (СОКС). Исследуемый объект представляет собой механически нагружаемый гетерогенный материал, В котором под действием механических напряжений происходит трещинообразование. Процесс множественное трещинообразования сопровождается акустической эмиссией из объема материала, сигналы которой являются индикатором разрушения. Этот сложный статистический процесс, имеет тенденцию к самоорганизации в пространстве и времени, и на последних стадиях разрушения формируется самоорганизованное критическое состояние. Пространственные и временные аспекты такого рода самоорганизации и являются предметом изучения диссертации.

Самоорганизация процесса разрушения происходит не только в объеме материала, но и на его поверхности, которая, как известно, инициатором разрушения. сама часто является Поэтому исследование такого рода самоорганизации представляется весьма В актуальным. диссертации изучается мультифрактальная самоорганизация профиля латеральной поверхности аморфных сплавов под действием механической нагрузки.

Трансформация поверхности происходит не только при приложении механической нагрузки, но и при изменении температуры материала. Хорошо известным фактом является образование и трансформация поверхностных суперструктур при изменении температуры материала. Микроскопические аспекты формирования такого рода суперструктур также являются предметом изучения настоящей работы.

Следующие результаты были получены впервые и <u>выносятся на</u> защиту:

1. Проведенные исследования по изучению процесса трещинообразования при помощи метода акустической эмиссии нелинейная позволяют установить, что динамика трещинообразования в гетерогенных материалах (металлах и горных породах) представляет собой направленный процесс к самоорганизованному критическому состоянию, которое является масштабно инвариантным пространстве В И времени И характеризуется наличием пространственного И временного скейлинговых показателей. Такое состояние материала является его предразрывным состоянием. В процессе разрушения в материале происходит эволюция дефектной структуры на все более и более высоких масштабных уровнях, в результате которой материал исчерпывает все имеющиеся у него возможности сопротивления разрушению. Тогда и происходит потеря всех характерных

пространственных и временных масштабов дефектной структуры и образуется СОК.

2. Проведены исследования по изучению мультифрактальной трансформации латеральной поверхности материалов (аморфных механической сплавов) под воздействием нагрузки. Эти исследования основаны изучении изменения профиля на поверхности на нанометровом масштабе методом сканирующей туннельной микроскопии. Показано, что на начальной стадии нагружения происходит разглаживание поверхностного профиля. Это связано с тем, что исходная поверхность аморфных сплавов формировалась в сильно неравновесных условиях и исходно имеет повышенную шероховатость. На конечной стадии разрушения, на поверхности формируется самоафинная фрактальная структура, аналогично тому, как это происходит в объеме материала. Такое поведение системы позволяет предположить, что и в этом случае эволюция материала под нагрузкой приводит к формированию самоорганизованного критического состояния.

3. Построена микроскопическая модель трансформации поверхности материалов при изменении температуры. В основе модели лежат представления об отличии термодинамических свойств поверхности материала от свойств его объема, связанном с отсутствием соседних атомных Если слоев. В направлении перпендикулярном поверхности межплоскостных изменению расстояний ничто не препятствует, ПЛОСКОСТИ самой ТО В

поверхности избыточное над объемом тепловое расширение поверхностных затруднено наличием соседних атомов. Возникающая при этом несоизмеримость поверхностных И объемных слоев может быть устранена, если на поверхности суперструктура сформируется термических дислокаций физической несоответствия, причиной, которой является нелинейность взаимодействия. Это межатомного отличает рассматриваемую модель OT других ИЗВЕСТНЫХ описаний несоизмеримости в кристаллах, когда поверхностные атомы взаимодействуют по закону отличному от взаимодействия в объеме.

4. микроскопическая Выявлена причина термоупругого эффекта в низкомолекулярных твердых телах. Показано, что термоупругого эффекта определяется природа реакцией внутренних колебательных степеней свободы на внешнее механическое поле. В результате такой реакции внешнее поле создает деформацию, на которой внутренняя энтропийная сила теплового давления совершает работу, которая и приводит к изменению тепловой составляющей внутренней энергии.

5. Выявлены особенности термоупругого эффекта В ориентированных жесткоцепных полимерах. Показано, что в этом определяющим является взаимодействие внешнего случае механического поля с поперечными колебаниями (изгибными или определяют торсионными), которые знак И величину термоупругого эффекта. В основе этого взаимодействия лежит

структурный ангармонизм, связанный с нелинейной зависимостью модуля вектора от его декартовых координат.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитированной литературы.

В первой проанализированы главе равновесные термодинамические свойства кристаллов поверхностей И порожденных ангармонизмом кристаллов, межатомного взаимодействия. Рассмотрены также термодинамические свойства полимерных кристаллов, в основе которых находится структурный ангармонизм.

Во второй главе проведен обзор известных на сегодняшний день самоорганизации СЛОЖНЫХ систем. Рассмотрена видов самоорганизация при фазовых переходах, образовании диссипативных структур и самоорганизованного критического Сформулированы состояния. ОТЛИЧИЯ самоорганизованной критичности от других видов самоорганизации. Проанализированы многочисленные экспериментальные данные по фрактальным свойствам поверхностей разрушения материалов.

В третьей главе изучен процесс самоорганизации трещинообразования при механическом разрушении гетерогенных материалов. Выявлены эффекты пространственного и временного самоподобия, возникающие в процессе разрушения, позволяющие самоорганизации формированию отнести ЭТОТ Κ ВИД самоорганизованного критического состояния.

В четвертой главе изучены основные закономерности явления фрактальной трансформации поверхности материалов (аморфных сплавов) при их механическом нагружении.

B пятой термодинамическая главе построена модель формирования нанометровых поверхностных суперструктур за счет несоизмеримости поверхностных и атомных слоев, возникающей при температурах результате конечных В ОТЛИЧИЯ термодинамичесиких свойств поверхности кристалла от свойств его объема, порожденных межатомным ангармонизмом.

Шестая глава посвящена исследованию микроскопических основ термоупругого эффекта в твердых телах. В ней приведены баланса энергии при адиабатическом нагружении расчеты ангармонического классического И квантового осцилляторов, построена модель неравновесной термодинамики необратимых одномерного кристалла. Выведена процессов ДЛЯ форма адиабатического ансамбля инварианта В термодинамике ангармонических осцилляторов и рассчитаны коэффициенты термического расширения и СКА для полимерного кристалла в широкой области температур, начиная с квантовых.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

По результатам диссертации сделаны доклады на Всесоюзном совещани "Физические основы микромеханики разрушения", (Ленинград. 1980) Всесоюзной школе по физике поверхности

физике (Карпаты, 1986), Всесоюзной школа по поверхности. (Куйбышев, 1987), Первой Всесоюзной конференции «Сильновозбужденные состояния в кристаллах», (Томск, 1988), І Международном семинаре «Актуальные проблемы прочности» им. B.A. Лихачева XXXIII семинаре И «Актуальные проблемы прочности», (1997), на международном семинаре «New Approaches to Hi-Tech Materials, (Saint Petersburg, 1997), Международной конференции «Science for Materials in the Frontier of Centuries: Challenges», 4-8 November, (Kyiv 2002) Advantages and III Международной конференции «Аморфные И микрокристаллические полупроводники, (Санкт-Петербург, 2002), XL международном семинаре «Актуальные проблемы прочности (Великий Новгород, 2002), XIV Петербургских чтениях ПО проблемам прочности, посв. 300 летию Санкт-Петербурга (2003), Международных междисциплинарных симпозиумах «Фракталы и прикладная синергетика», (Москва, 2003, 2005), VI Международной конференции «Научно-технические прогнозирования надежности и долговечности конструкций и методы их решения RELMAS'2005», (Санкт-Петербург, 2005), VII Международной школе-семинаре «Физические основы прогнозирования разрушения горных пород», (Борок, 2005).

По материалам диссертации опубликовано более 30 работ в российских и международных журналах. Основное содержание диссертации отражено в 20 статьях, приведенных в списке

По материалам диссертации опубликовано более 30 работ в российских и международных журналах. Основное содержание диссертации отражено в 20 статьях, приведенных в списке литературы: [27-30], [36], [189-191], [199], [201,202], [223,224], [233], [236,237], [240], [243-245].

Равновесная термодинамика ангармонических кристаллов.

Основы термодинамического описания кристаллов с ангармоническим межатомным взаимодействием.

Нелинейные взаимодействия атомов в твердых телах и пространственные временные корреляции сильные И В ИХ динамическом поведении приводят к значительным трудностям при построении последовательного термодинамического описания таких систем. Действительно, построение статистической термодинамики для канонического ансамбля [1-3] начинается с определения статистической суммы вида:

$$Z = \sum_{n} e^{-\beta E_n} \tag{1.1}$$

В (1.1) производится суммирование по состояниям системы *n* с энергией *E_n*, β – обратная температура, измеряемая в

энергетических единицах ($\beta = \frac{1}{kT}$), k – постоянная Больцмана, Tабсолютная температура. Для системы частиц, подчиняющихся законам классической механики, состояние системы полностью определяется заданием координат и импульсов всех ее частиц. Тогда статистическая сумма заменяется в классическом пределе статистическим интегралом вида [1-4]

$$Z \sim \int \exp(-\beta \varphi(q)) dq \tag{1.2}$$

Здесь $\varphi(q)$ - потенциальная энергия системы, а величины q представляют собой полный набор обобщенных координат. Величина $\varphi(q)$ в общем случае нелинейна, что затрудняет расчет интеграла (2). Более того, корреляции в системе приводят к тому, что степени свободы в (2) «перепутаны» между собой.

Расчет термодинамических величин на основе выражений (1) или (2) упрощается, если для выражения потенциальной энергии используется гармоническое приближение. В этом приближении энергия системы представляется в виде ряда Тейлора по смещениям атомов из положения равновесия, с точностью до второго порядка. Смещения предполагаются при этом малыми. Тогда, путем замены переменных, можно перейти от системы взаимодействующих атомов к системе невзаимодействующих фононов – фононному газу, который ведет себя во многом аналогично обычному идеальному газу [5,6].

В то же время гармоническая модель не дает адекватного описания термодинамических свойств твердых тел, таких как расширение, теплопроводность, тепловое температурные зависимости силовых постоянных, эффекты поглощения звука твердыми телами. Прочностные свойства твердых тел и проблемы, связанные с рождением и эволюцией дефектной структуры могут быть материалов также не описаны гармоническим приближением, поскольку атомные смещения в этих случаях явно не малы.

Учет ангармонических членов разложения энергии по атомным смещениям приводит к тому, что атомную подсистему твердого тела нельзя больше рассматривать как газ невзаимодействующих фононов, поскольку фононы в этом случае взаимодействуют друг с Если ангармоничность другом. не очень велика, ТО ЭТО взаимодействие можно учесть в рамках теории возмущений, построенной по параметру ангармонизма [6,7]. Это взаимодействие характер многофононных процессов. Многофононные носит процессы подчиняются правилам отбора, являющимся следствиями законов сохранения энергии и квазиимпульса.

Такой подход позволяет рассчитать ангармонические поправки к силовым константам, тепловое расширение твердых тел, объяснить их конечную теплопроводность и т.д. Однако, если

ангармоничность оказывается не очень малой, то число фононных процессов становится очень большим, и такой подход не является эффективным.

Простейшее приближение для описания ангармонических эффектов в твердых телах было разработано Грюнайзеном и носит его имя (см., например [4,6,8]). Иногда это приближение называют также квазигармоническим. В приближении Грюнайзена силовые атомные постоянные (или частоты фононов) предполагаются зависящими от объема. Часто эта зависимость предполагается одинаковой ДЛЯ всех фононных частот (и тогда В термодинамическом описании фигурирует одна константа, носящая имя Грюнайзена), а иногда (преимущественно для спектроскопических аспектов описания) вводится набор модовых параметров Грюнайзена, различных в общем случае, для каждой ветви фононного спектра и каждого волнового числа на этой ветви. Такой подход позволяет получить для твердого тела уравнение состояния, соединяющее основные термодинамические величины; такие как связь механических напряжений с деформациями при температурах. В простейшем случае, конечных когда ДЛЯ изотропного твердого тела используется закон дисперсии фононов в форме Дебая, подобное уравнение состояния носит имя Дебая [9]. Ha основе уравнений состояния могут быть рассчитаны разнообразные термодинамические характеристики – коэффициент

теплового расширения (КТР), ангармонический вклад в теплоемкость твердых тел и т.д.

В то же время приближение Грюнайзена описывает ангармонические эффекты лишь частично, так как ангармонические члены в нем учитываются не явно, а только через зависимость фононных частот от объема [4]. В связи с этим был разработан ряд самосогласованных приближений, которые позволяли рассчитывать термодинамические характеристики при учете высоких порядков ангармонизма.

В псевдогармогническом приближении [10,11] многофононные функции Грина представляются в виде разложения по однофононным. Процесс распада фононных возбуждений не учитывается. Принимается во внимание перенормировка фононных частот в самосогласованном фононном поле.

В основе самосогласованного гармонического приближения [12,13] лежит вариационная теорема статистической механики [1]. Согласно этой теореме свободная энергия нелинейной системы *F* не превышает величины

$$F \le F_0 + < H - H_0 >_0 \tag{1.3}$$

Величина в правой части (1.3) представляет собой приближенное выражение для вычисления свободной энергии *F* при помощи разложения в ряд по состояниям вспомогательной

системы. Здесь величины с индексом 0 относятся именно к системы. Н – представляет характеристикам этой собой усреднение гамильтониан, <..>0 означает состояниям ПО вспомогательной Для наилучшего системы. приближения свободной энергии *F* в выражение (1.3) вводят набор параметров, по которым проводят минимизацию. В качестве вспомогательной системы обычно используют какую либо гармоническую систему. В работах [14,15] в качестве такой системы было предложено гармонических использовать систему осцилляторов С произвольными силовыми постоянными. Эти постоянные И представляют собой набор вспомогательных вариационных параметров, по которым проводят минимизацию с целью получения наилучшего приближения в (1.3).

приближений Наличие ДBVX близких ДЛЯ описания ангармонических эффектов породило появление работ, выясняющих связи между ними и области их применимости. Так, в [16,17] установлена эквивалентность псевдогармонического И самосогласованного гармонического приближений, [18] а В показано, что они учитывают все четные ангармонические порядки теории возмущений.

Сущность самосогласованных приближений заключается в том, что они заменяют исходную динамическую задачу для системы многих тел при конечных температурах статической задачей уравнений равновесия. При этом динамика системы сводится к

тому, что исходный потенциал межатомного взаимодействия заменяется так называемым «смягченным потенциалом» взаимодействия, глубина ямы которого меньше, а равновесное расстояние больше, чем у исходного потенциала (рис. 1.1)

Самосогласованные приближения широко использовались также для определения термодинамической прочности кристаллов [26-30]. Эта величина представляет собой зависящую от



Рис. 1.1 Температурное смягчение потенциала Морзе. При более высокой температуре (квадратики) энергия связи потенциала меньше, а межатомное расстояние (в безразмерных переменных) больше, чем для потенциальной кривой, построенной при более низкой температуры (кружочки)

температуры предельную механическую нагрузку, при которой уравнения термодинамического равновесия еще имеют решения. В статическом пределе эта величина соответствует силовому критерию прочности материалов [31].

Кроме того, самосогласованные приближения использовались для расчета прочностных характеристик твердых тел, таких как силовые и температурные зависимости энергии активации разрыва межатомных связей [32-36.] и влияния на эти характеристики точечных дефектов.

Возможность учета высших порядков теории возмущений по степени ангармонизма привела к применению самосогласованных приближений для решения широкого класса задач, в которых высшие порядки ангармонизма оказываются существенными. К таким задачам относятся задачи, связанные с прочностью И температурной устойчивостью твердых С тел, а также термодинамическими особенностями дефектной структуры В твердых телах.

Термодинамические особенности поведения атомной поверхности твердых тел

Хорошо известно, что физические и химические свойства поверхности твердых тел существенно отличаются от свойств

объема материала. Эти отличия проявляются на нескольких масштабных уровнях, в частности мезоскопическом (микронном) и атомном (нанометровом). На микронном уровне отличия определяются в основном механическими полями, вызванными поверхностными дефектами, такими как дислокационные ансамбли или микротрещины. На атомном уровне эти изменения связаны непосредственно с микроскопикой межатомного взаимодействия. Действительно, отсутствие соседей у атомов поверхности приводит к тому, что энергия связи поверхностных атомов отличается от энергии связи атомов в объеме.

Мы далее остановимся на изменении поверхностных свойств второго типа. Отсутствие соседних атомных слоев и изменение энергии связи атомов на поверхности приводит к изменению фононного спектра поверхности [37,38] и появлению в спектре кристалла поверхностных фононных мод. Характерная область локализации поверхностных фононов перпендикулярно поверхности определяется их длиной волны. Изменение фононного спектра приводит к изменению термодинамических свойств поверхности, таких как средние квадраты амплитуды колебаний (СКА) атомов и коэффициент термического расширения (КТР).

Основным экспериментальным методом для изучения поверхностной структуры кристаллов до недавнего времени был метод дифракции медленных электронов (ДМЭ). Многочисленные экспериментальные результаты, полученные этим методом на

поверхностях различных материалов, показывают [39,40], что СКА существенно (в 3-5 раз) превышают поверхностных атомов соответствующие значения атомов в объеме материала. В этих работах была отмечена анизотропия также поверхностных колебаний в направлениях параллельном и перпендикулярном поверхности. В работах [41-43] методом ДМЭ исследовалось тепловое расширение поверхности кристаллов. Было замечено, что, как и СКА поверхностных атомов, КТР поверхности также значительно отличается от объемного значения и превосходит его в 5-7 раз.

Существенным ограничением метода ДМЭ является тот факт, что поверхность должна иметь упорядоченную структуру, для того, чтобы можно было получить дифракцию электронного пучка. Однако подавляющее большинство природных и искусственных поверхностей отнюдь не упорядочены на атомном уровне. Поэтому возникает необходимость применения других методов, которые оказываются пригодными для исследования неупорядоченных поверхностей.

Одним из таких методов, применяемых для изучения КТР и СКА поверхности, является метод спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). Этот метод широко применялся для исследования структуры и термодинамических свойств поверхности в [44-49]. Предполагается, что в металлах и полупроводниках характеристические потери

энергии электронов связаны с возбуждением ко*лл*ективных колебаний электронной плотности – плазмонов. Основой для применения СХПЭЭ ДЛЯ расчета атомных характеристик поверхности является гипотеза о том, что изменение электронной плотности вблизи поверхности, которое входит в основную формулу Ленгмюра (1.3) для плазменных колебаний, обусловлено в основном изменением плотности ионного остова на поверхности материала, вызванного отсутствием соседних атомных слоев, и связанной с этим релаксацией поверхности.

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi e^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.4}$$

Здесь *n* - электронная плотность (электронов, принимающих участие в плазменных колебаниях), *m* – эффективная масса электронов, *e* – заряд электрона.

Методом СХПЭЭ были измерены СКА атомов в поверхностных слоях и КТР поверхности. Результаты, полученные этим методом, хорошо согласуются с результатами, полученными метод ДМЭ. В то же время метод СХПЭЭ позволяет изучать трансформацию поверхности при таких внешних воздействиях, которые приводят к ее существенному разупорядочению (ионная бомбардировка и механическое нагружение). В течение последней декады были разработаны и использованы прямые методы наблюдения поверхности материалов на атомном уровне с применением сканирующего туннельного микроскопа и атомно-силового микроскопа.

В сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) острие металлического электрода располагают на расстоянии в несколько ангстрем от исследуемой поверхности. Между поверхностью и острием прикладывают напряжение. Возникающее в результате электрическое поле заставляет электроны туннелировать сквозь воздушный зазор. Туннельный ток, достигающий величины в микроампер, испытывает резкие несколько изменения В зависимости от расстояния до поверхности. Зонд перемещают вдоль поверхности при помощи пьезоподвижки. В результате вариации тока повторяют рельеф поверхности, над которой прошла игла зонда. Для увеличения динамического диапазона СТМ, обеспечения линейности его отклика и предотвращения электрического пробоя между иглой и поверхностью в систему добавляют обратную связь, которая, регулируя расстояние между иглой и поверхностью образца, удерживает постоянной величину туннельного тока.

Атомно-силовой микроскоп (ACM), позволяет, в отличие от туннельного микроскопа, осуществлять взаимодействие с любыми материалами, а не только с проводящими. В ACM используется сверхтонкая игла, закреплённая консольно над исследуемой поверхностью. Между незаряженной иглой и исследуемой

поверхностью возникает силовое взаимодействие, основной вклад в которое СИЛЫ отталкивания, вызванные механическим дают контактом крайних атомов зонда и образца, силы Ван-дер-Ваальса, а также капиллярные силы, связанные с наличием пленки адсорбата (воды) на поверхности образца. При сканировании баланс сил взаимодействия зонда и образца приводит к изгибу упругой консоли; величина которого детектируется прецизионным датчиком. При сканировании поверхности упругая консоль с иглой испытывает изгибы, которые повторяют рельеф поверхности. Смещения иглы регистрируются по смещению расстояния между отражателями интерферометра (поверхностью консоли) и торца волокна, частично отражающего свет назад в волокно на границе раздела с воздухом. В результате свет, возвращаемый в волокно и регистрируемый фотодетектором, испытывает вариации, Смещения иглы, повторяющие рельеф поверхности образца регистрируются и записываются. [50,51].

Методы СТМ и АСМ позволяют непосредственно изучать атомный профиль поверхности материалов и его трансформацию при различных внешних воздействиях на поверхность, таких как механические, термические и радиационные. Пример топограммы, полученный методом СТМ для поверхности аморфного сплава *Fe*₅₈*Ni*₂₀*Si*₉*B*₁₃ представлен на рис. 1.2.

Отчетливо видно, что профиль поверхности выглядит крайне нерегулярно, что приводит к наводящим соображениям о

статистическом описании поверхностных рельефов подобного типа. Такого рода описание, основанное на фрактальной статистике, будет рассмотрено далее.

Теоретических исследований в области динамики решетки и термодинамических свойств поверхности существует сравнительно немного, что связано со сложностью построения адекватной модели, учитывающей изменение межатомного взаимодействия как вследствие перестройки электронной структуры вблизи поверхности, так и динамических корреляций поведения атомов в неоднородной системе при отсутствии соседних атомных слоев. В использование гармонического приближения частности С эффективным учетом силовой постоянной вблизи поверхности [38], наблюдаемые не позволило описать экспериментально температурные изменения СКА поверхностных атомов и КТР поверхности. Впервые такие температурные зависимости были получены теоретически в [52], когда в рассмотрение были привлечены ангармонические эффекты третьего порядка.

Для расчета термодинамических свойств поверхности представляется целесообразным использование самосогласованных приближений, о которых шла речь в предыдущем разделе. Так в [15] был проведен последовательный расчет релаксации поверхности (110) ГЦК кристаллов. Этот расчет показал эффективное усиление ангармонических эффектов вблизи поверхности кристалла,



рис. 1.2 Топограмма поверхности сплава *Fe58Ni20Si9B13*, полученная методом сканирующей туннельной микроскопии.

предсказал характер поведения температурных зависимостей поверхностной релаксации (изменения межатомных расстояний на поверхности) и поверхностного смягчения атомных колебаний (изменение силовых констант вблизи поверхности) и выявил анизотропный характер этих изменений.

Изменение термодинамических характеристик вблизи поверхности носит анизотропный характер и имеет место как перпендикулярно плоскости поверхности, так и в самой этой плоскости. При этом, если по нормали к плоскости атомы имеют возможность спокойно релаксировать вследствие ОТСУТСТВИЯ соседних атомных слоев, то в плоскости поверхности такая релаксация затруднена наличием соседних атомов и более глубоких атомных слоев. Возникающая за счет отличия тепловой релаксации в глубине материала и на его поверхности несоизмеримость должна сниматься путем образования суперструктур типа сеток дислокаций несоответствия. Модель образования таких температурных сеток дислокаций несоответствия является одним ИЗ защищаемых положений данной работы.

Термодинамические особенности поведения полимерных кристаллов и макромолекул.

Полимерные макромолекулы и полимерные кристаллы являются еще одним из типов систем, в которых анизотропия межатомного взаимодействия приводит к существенному отличию термодинамических свойств от соответствующих ИХ СВОЙСТВ низкомолекулярных веществ. Высокая продольная жесткость, обусловленная СИЛЬНЫМИ ковалентными СВЯЗЯМИ скелета полимерных молекул, по сравнению с относительно низкой поперечной жесткостью слабое межмолекулярное И взаимодействие приводят к тому, что фононные спектры таких систем сильно отличаются от спектров низкомолекулярных веществ, что и приводит к своеобразию термодинамических свойств. К таким своеобразным эффектам относится, прежде всего, отрицательное продольное термическое расширение, в то время как поперечное расширение остается положительным (как это обычно бывает в низкомолекулярных системах). Особыми оказываются также температурные зависимости теплоемкости полимерных кристаллов при низких температурах.

Впервые теоретический анализ тепловых свойств сильно анизотропных систем (цепных и слоистых систем) был проведен И.М. Лифшицем в рамках континуальной модели [53,54]. Основной метод заключается в отыскании закона дисперсии для длинноволновых мод слоистых и цепных структур с учетом поперечной жесткости атомных слоев или цепей. Полученные при помощи этого закона дисперсии термодинамические потенциалы, использовались для расчета теплоемкостей и коэффициентов теплового расширения.

Наличие конечной поперечной жесткости приводит к тому, что в системе появляются волны изгиба с дисперсией $\omega \sim k^2$, которая отличается от обычной дебаевской дисперсии, характерной для низкомолекулярных твердых тел $\omega \sim k$. Поэтому теплоемкость таких анизотропных систем при низких температурах отличается от теплоемкости, рассчитанной в модели Дебая. Для ее поведения при низких температурах характерна пропорциональность $T^{1/2}$ (цепные структуры) вместо закона T^3 характерного для модели Дебая.

Более того, наличие следующих членов разложения в законе дисперсии анизотропных структур приводит к тому, частоты длинных волн при растяжении возрастают, т.е. колебания становятся более жесткими (мембранный эффект). В обычных низкомолекулярных системах имеет место обратное явление, определяемое межчастичным ангармонизмом – частоты колебаний уменьшаются. Физическая растяжении интерпретация при мембранного эффекта становится наглядной, если учесть, что возбуждение волн изгиба может только уменьшить продольные размеры в плоскости слоя (слоистая структура) или вдоль цепи (цепная структура) [54]. Следовательно, коэффициенты теплового и силового расширения в таких системах должны быть отрицательны.

Дисперсионные зависимости фононного спектра содержат информацию, с помощью которой можно рассчитывать многие равновесные термодинамические свойства кристаллов (в частности полимерных). Поскольку термодинамические величины представляют собой средние значения динамических характеристик, эти величины можно выразить через средние значения по фононному спектру (моменты частотного спектра) [6]. Так, например, СКА атома в кристалле можно представить в виде:

$$< u_n^2 >= \frac{1}{N} \sum_n u_n^2 = \sum_{q,\alpha} U_{q,\alpha}^2$$
 (1.5)

где $U_{q,\alpha}$ – амплитуда нормальной моды ветви *α* с волновым вектором *q*. При этом [55]

$$|U_{q,\alpha}|^2 = \frac{\langle E_{q,\alpha} \rangle}{Nm\omega_{q,\alpha}^2}.$$
(1.6)

Здесь < *E*_{*q,α*} > энергия нормальной моды, которую можно записать через распределение Бозе-Эйнштейна в виде [9]:

$$< E_{q} >= \hbar \omega_{q,\alpha} \left[\left(\exp \frac{\hbar \omega_{q,\alpha}}{k_{B}T} - 1 \right)^{(-1)} + \frac{1}{2} \right]$$
(1.7)

Подставляя (1.7) в (1.6) получим:

$$U_{q,\alpha}(\omega_{q,\alpha},T) = \frac{\hbar}{Nm\omega_{q,\alpha}} \cdot \left[\left(\exp\frac{\hbar\omega_{q,\alpha}}{k_B T} - 1 \right)^{(-1)} + \frac{1}{2} \right]$$
(1.8)

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, N – полное число атомов в системе. При температурах выше температуры Дебая средняя энергия нормальной моды $\langle E_q \rangle = k_B T$ и выражение для СКА принимает наиболее простой вид:

$$\langle u_n^2 \rangle = \frac{k_B T}{Nm} \sum_{q,\alpha} \frac{1}{\omega_{q,\alpha}^2}$$
(1.9)

т.е. определяется минус вторым моментом частотного распределения [6].

Таким образом, для расчета СКА достаточно рассчитать спектр частот $\omega_{q,\alpha}$, определить при помощи (1.8) амплитуду нормальной моды, и подставив ее величину в (1.5) найти СКА.

Для расчета спектра частот полимерного кристалла часто используется модель кристалла, образованного полимерными цепями, разработанная Стокмейером и Хечтом [56]. В этой модели полимерные цепи образуют простую тетрагональную кристаллическую решетку, представленную на рис. 1.3. В узлах решетки сосредоточены повторяющие звенья одинаковой массы. В решетке присутствуют следующие типы взаимодействий: а) валентное взаимодействие вдоль оси макромолекулы z, задаваемое силовой константой β , б) изгибное (силовая константа κ), в) три константы межмолекулярного взаимодействия α , γ , γ' . Константы модели специально подобраны так, чтобы отразить сильную анизотропию кристалла и поперечную жесткость полимерных цепей.

Для этой модели в приближении Борна-Кармана был вычислен частотный спектр, С помощью которого рассчитана низкотемпературная теплоемкость. Модель в дальнейшем [57] была перерассчитана использованием аналитических детально С приближений вместо численных методов, использованных в [56]. Результаты этих расчетов показали адекватность применения континуального (длинноволнового) приближения Лифшица [53,54] для низкотемпературного изменения теплоемкости, если все низкочастотные вклады в теплоемкость учтены корректно.

В задачи настоящей работы не входит детальное исследование поведения теплоемкости твердых тел. Нас будут интересовать микроскопические механизмы температурного поведения среднеквадратичных амплитуд колебаний атомов и коэффициента теплового расширения полимеров, поэтому мы не останавливаемся на эффектах, связанных с теплоемкостью подробно. Модель Стокмейера и Хечта будет использована для анализа КТР и СКА в широком температурном диапазоне, поэтому представляется


рис. 1.3. Модель полимерного кристалла Стокмейера и Хечта.

целесообразным ее рассмотреть. Детальное же описание теплоемкости полимеров можно найти, например, в монографии [59].

Следует отметить, что модель Стокмейера и Хечта является сильно упрощенной моделью полимерного кристалла. В ней учитываются только скелетные моды колебаний кристалла и отсутствуют частоты колебаний боковых групп. Сами эти группы полимерной решетки сведены В точку И ИМ приписана локализованная точечная масса. Такое приближение, очевидно, будет справедливым ТОЛЬКО тогда, когда боковые группы макромолекул будут достаточно легкими, и их частоты колебаний колебаний значительно превосходят частоты скелета макромолекулы.

Модель Стокмейера-Хечта была использована в [59] для расчета КТР полимерного кристалла в продольном направлении (вдоль осей макромолекул полимерного кристалла). Такие КТР на различных полимерах неоднократно измерялись методом рентгеновской дифракции [58] и, в согласии с моделью Лифшица, являются отрицательными. В действительно то же время необходимо было иметь прямой термодинамический расчет КТР Примером такого ДЛЯ конкретных структур. прямого термодинамического расчета, стартующего решеточного С гамильтониана системы, и является расчет [59].

Модель полимерного кристалла [59] отличается от оригинальной модели [56] тем, что в ней опущены взаимодействия соседей, следующих за ближайшими (силовые константы γ и γ' на рис. 1.3. Гамильтониан модели имеет вид:

$$H = \sum_{n} \frac{1}{2} K_{s} e_{n}^{2} + \frac{1}{2} K_{b} \varphi_{n}^{2} + \text{межмол.взаимодействие}$$
(1.10)

Здесь *e_n* – отвечает деформации валентной связи, а *φ_n* – изменению валентного угла, которое выбиралось пропорциональным вторым производным поперечных смещений:

$$\varphi_n^2 = \frac{1}{a^2} \left[(x_{n+1} - 2x_n + x_{n-1})^2 + (y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1})^2 \right]$$
(1.11)

Выбор такой функции для изгиба валентного угла предполагает, что, во первых валентные связи недеформируемы, а во вторых, что изменение валентного угла мало. Первое из этих утверждений не соответствует (1.10), где в явном виде учтена деформация валентных связей. Второе утверждение может привести к потере вклада опущенных в (1.11) членов в рассчитываемые величины. В работе [59] рассчитывается продольный КТР полимерного кристалла в классическом диапазоне температур выше температуры Дебая. При этом основой вклад в него дает ангармоническая составляющая первого члена в (1.10). Эта составляющая представляет собой результат действия структурного ангармонизма, природа которого заключается в корневой зависимости радиус-вектора от своих декартовых проекций Евклидовой геометрии. Поэтому В выбранный исходно гармонический гамильтониан (1.11) (в том смысле, что в нем отсутствуют ангармонические межатомные взаимодействия) содержит, тем менее, ангармонические не составляющие В первом своем члене. Действительно, ДЛЯ деформации *n* – ной валентной связи (расположенной по оси *z*) можно получить:

$$e_{n} = |\mathbf{r}_{n} - \mathbf{r}_{n-1}| - a \approx (z_{n} - z_{n-1}) + \frac{1}{2a} [(x_{n} - x_{n-1})^{2} + (y_{n} - y_{n-1})^{2}] \quad (1.12)$$

Видно, что при подстановке (1.12) в (1.10) появляется ангармонический член, которого в исходном уравнении не было.

В [59] расчет КТР полимерного кристалла производился в пределе нерастяжимых связей. При этом использование выражения для деформации валентного угла в форме (1.12) оказывается оправданным, и численное значение КТР для полиэтилена $\alpha = -1.3 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ хорошо совпало С измеренным методом рентгеновской дифракции. Однако, как мы увидим далее, применение (1.12) для расчета, например, температурного контурной длины полимерной молекулы, (1.12)изменения оказывается неприменимым в силу указанных выше утверждений.

Хорошее согласие результатов расчета термодинамических характеристик в модели Стокмейера-Хечта с экспериментальными значениям может показаться странным ввиду того, что структуры реальных полимерных кристаллов не соответствуют этой модели. Полимерные молекулы не являются одномерными цепочками, как это предполагается в модели Стокмейера-Хечта, а представляют собой плоские или более зигзаги сложные конфигурации (например геликоидальные структуры). В таких конфигурациях присутствуют торсионные колебательные моды, которых нет в модели Стокмейера-Хечта, где присутствуют только изгибные моды. Поскольку торсионная упругая константа мала по сравнению с валентной и изгибной, эти моды могут иметь значительную колебаний значительный амплитуду И давать вклад В термодинамические характеристики кристалла. Для того, чтобы выявить этот вклад в продольный КТР полимерного кристалла [59] применили авторы СВОЮ расчетную модель ДЛЯ кристаллической решетки, составленной из плоских зигзагов, плоскостях [60]. Эта лежащих В параллельных решетка представлена на рис. 1.4

Основные итоги расчета продольного КТР [60] для решетки, изображенной на рис. 1.4 сводятся к следующему: торсионные моды дают вклад чуть больше половины в продольный КТР. Остальной вклад обеспечивается изгибными модами. Именно поэтому становится понятным, почему модель Стокмейера-Хечта давала



Рис.1.4 Модель кристалла полиэтилена – решетка планарных

зигзагов

хорошие результаты при расчете продольного КТР: несмотря на то, что в ней отсутствуют торсионные моды: в этой модели существует больше продольных мод (колебания в вдвое двух взаимно перпендикулярных оси макромолекулы направлениях), которые и KTP. обеспечивают разумный продольный Таким образом обосновывается применимость модели Стокмейера-Хечта ДЛЯ расчета термодинамических характеристик в кристаллах. Мы далее покажем, что не только продольный КТР, но и СКА атомов, а также температурная зависимость изменения контурной длины молекулы, рассчитанные в модели Стокмейера-Хечта хорошо согласуются с экспериментально измеренными значениями.

Полимерные материалы часто работают В условиях механического нагружения. При этом их термодинамические характеристики, такие как КТР и упругий модуль зависят от механической нагрузки. Выше уже указывалось, ЧТО термодинамические характеристики можно рассчитать, зная частотный спектр полимерной молекулы ИЛИ полимерного кристалла и его зависимость от внешней нагрузки. Этой проблеме посвящена серия работ [61-67]. Результаты влияния различных факторов на колебания полимеров суммированы в [68]. В работах использованы реальные структуры полимерных макромолекул и составленных полимерных кристаллов. В качестве ИЗ НИХ

потенциальной части гамильтониана взаимодействия выбрана нелинейная функция вида:

$$H = \sum_{i} D_{i} \left[1 - \frac{1}{2} \left(2e^{-\gamma_{i}R_{i}} - e^{-2\gamma_{i}R_{i}} \right) \sum_{j} f_{ij}(r_{0}\Delta\varphi_{ij}) \right] + \sum_{i} V_{t}(r_{0}\Delta\vartheta_{i}) + \sum_{ij} V_{q}(\Delta q_{ij})$$

$$(1.13)$$

где r_0 –длина валентной связи, q – расстояние между валентно несвязанными атомами, Δ – приращение соответствующих величин, $R=\Delta r$.

Здесь первый член представляет собой произведение потенциала Морзе на функцию от валентных углов. Второй член представляет собой вклад торсионного потенциала, а третий вклад от взаимодействия валентно-несвязанных атомов. Торсионный и валентно-несвязанный вклад в гамильтониан учитывался формулами Бреслера-Френкеля [69] и Китайгородского [70], соответственно:

$$V_{t} = \frac{1}{2} V_{t}^{0} (1 - \cos \Delta \tau) = K_{t}^{0} r_{0}^{2} \left(1 - \cos \frac{R_{t}}{r_{0}} \right)$$
(1.14a)

$$V_q = V_1 \left(e^{-\gamma_q q} - \frac{\beta}{q^6} \right) \tag{1.146}$$

Эта формула существенно отличается от (1.10), используемой в модели Стокмейера-Хечта. Помимо учета вклада торсионных мод в (1.13)использован мультипликативный радиального ВИД И изгибного взаимодействия [71]. Этот вид взаимодействия является эмпирическим и введен для того, чтобы учесть ангармонические эффекты, которые, по мнению авторов, отсутствуют в квадратичном гамильтониане вида (1.10). Мы, однако, видели, что, несмотря на отсутствие межчастичного ангармонизма В формуле (1.10)присутствует структурный ангармонизм, который и является ответственным, как отмечал еще в [54,55] Лифшиц, за своеобразное поведение термодинамических характеристик сильно анизотропных структур. Межчастичный ангармонизм, учтенный в (1.13), приводит к снижению частот колебаний при приложении нагрузки, в то время как структурный ангармонизм, наоборот приводит Κ увеличению частот колебаний, и, соответственно, к увеличению решающий жесткости системы И вносит вклад В термодинамические характеристики (СКА, КТР, теплоемкость). Поэтому для упрощения расчета можно во многих случаях опускать члены, отвечающие за межчастичный ангармонизм и сохранять структурно-ангармонический вклад. Так и будет сделано далее, когда мы будем вычислять термодинамические свойства полимеров.

Основные выводы

Несмотря на немалое число статей и монографий по термодинамическим свойствам твердого тела, многие аспекты, связанные с нелинейными эффектами в твердых телах остаются не до конца проясненными. Это связано с многообразием нелинейных эффектов и отсутствием единой теории их описания. В основном далее будут рассматриваться нелинейные эффекты двух типов: во первых это эффекты связанные с ангармонизмом межатомного взаимодействия. Так в главе 5 впервые поставлена и решена задача о температурных несоизмеримостях на поверхности кристаллов, обусловленной тем, что ангармонические свойства поверхности и объема отличны друг от друга. В главе 6, наряду с традиционным межатомным ангармонизмом, рассматривается ИНОЙ ТИП ангаромнизма, существенный в ориентированных полимерах. Это ангармонизма – структурный ангармонизм ВИД связан С особенностью вычисления нормы Евклидовом вектора В пространстве через проекции этого вектора по формуле

$$\|\vec{r}\| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \tag{1.15}$$

При этом эффекты, зависящие от расстояний, оказываются нелинейно зависящими от евклидовых координат даже при квадратичной зависимости энергии от этих расстояний. Этот тип

приводит ангармонизма Κ «аномальным» явлениям В ориентированных полимерах – тепловому сокращению при увеличении температуры повышению температуры И при адиабатическом упругом растяжении.

Неравновесные свойства ангармонических систем: самоорганизованная критичность.

Введение

В первой постарались главе МЫ выяснить Κ каким термодинамическим приводят нелинейные явлениям взаимодействия между частицами в твердых телах (межчастичный ангармонизм), а также, какие своеобразные эффекты порождает структурный ангармонизм. При этом мы рассматривали системы, находящиеся в термодинамическом равновесии. В настоящей главе будут рассмотрены системы вдали OT термодинамического равновесия. Хорошо известно, что в таких системах могут наблюдаться кооперативные явления, такие как образование диссипативных структур, самоорганизованных в пространстве и времени, и происходить неравновесные фазовые переходы между ними.

Основное внимание будет уделено особому типу самоорганизации - самоорганизованному критическому состоянию (СОКС), проявляющемуся в системах с большим числом степеней свободы и многими разрешенными метастабильными состояниями. Ho чтобы особенности того, оттенить ЭТОГО ЛЛЯ типа самоорганизации и его отличие от других кооперативных явлений в физических системах будут кратко рассмотрены традиционные виды самоорганизации – фазовые переходы второго рода и Bce структуры. диссипативные ЭТИ виды самоорганизации наблюдаются твердых различных внешних В телах при воздействиях.

Замечания о теории фазовых переходов

Фазовые переходы происходят в термодинамической системе, когда внешний параметр (как правило, температура) достигает критического значения $T=T_c$. Ниже T_c можно определить величины, называемые параметрами порядка, которые представляют собой монотонно убывающие функции температуры, стремящиеся к нулю при $T \rightarrow T_c$. Выше температуры T_c параметры порядка тождественно равны нулю.

При приближении к критической температуре термодинамические величины (и параметры порядка) меняются по степенному закону с показателями степени, которые называются критическими показателями (или критическими индексами). По степенному закону меняются также парная пространственная корреляционная функция корреляций, И радиус который стремится к бесконечности, когда температура приближается к критическому значению. Наличие корреляций с бесконечным означает, любой радиусом ЧТО поведение подсистемы В рассматриваемой системе определяется всеми составляющими этой взаимодействия системы, даже если В системе являются короткодействующими. Поскольку флуктуации в системе также определяются радиусом корреляции, то можно утверждать, что размер флуктуаций в таких системах также бесконечен (в реальности определяется размером системы). Т.е. вблизи точки фазового перехода в термодинамической системе проявляются крупномасштабные флуктуации.

Обычно рассмотрение В вводится девять критических описывают показателей: поведение два ИЗ НИХ удельной теплоемкости выше и ниже точки перехода, один определяет поведение параметра порядка, еще два характеризуют расходимость сжимаемости (или восприимчивости) выше и ниже точки перехода, и наконец, еще один показатель описывает уравнение состояния в критической точке (положение критической изотермы) [2,3]. Эта группа показателей задает поведение макроскопических свойств системы. К ним добавляются еще три микроскопических критических показателя: два из них описывают

поведение радиуса корреляции выше и ниже точки перехода, и еще один – поведение структурного фактора в точке перехода, который определяется фурье-образом парной пространственной корреляционной функции.

Поскольку вблизи критической точки в системе существуют крупномасштабные корреляции, размер которых намного превышает среднее расстояние между частицами и характерный радиус взаимодействия, свойства системы вблизи критической точки, и в частности критические показатели должны быть нечувствительными поведения Κ деталям потенциала взаимодействия, определяться И такими универсальными свойствами размерность системы как И симметрия Это утверждение, известное гамильтониана[2]. как гипотеза была сформулирована Кадановым [72] универсальности, И Покровским (см. обзор [73]) как Паташинским и гипотеза масштабной инвариантности (скейлинга). Анализ экспериментальных данных показывает, что значения критических показателей совпадают для систем, обладающих совершенно физическими различными свойствами (например газы И ферромагнетики).

Согласно гипотезе масштабной инвариантности при изменении пространственного масштаба в некоторое число раз, т.е. при преобразовании вида $r \rightarrow \lambda r$, можно подобрать изменение

масштабов для других параметров системы такое, что свойства системы останутся неизменными.

Не останавливаясь на деталях концепции скейлинга, заметим лишь, что требование масштабной инвариантности позволяет выразить все девять критических индексов только через два из них. Но наиболее интересным представляется вывод том, что значения критических индексов слабо зависят от физических свойств конкретных систем и определяются фундаментальными свойствами пространства и симметрии.

Диссипативные структуры в неравновесных процессах

Самоорганизация системы многих частиц при фазовых переходах, проявляющаяся в том, что эту систему, вследствие кооперативности ее поведения, можно описать небольшим набором параметров происходит в равновесных условиях и в *замкнутых* системах, т.е. таких системах, которые, оставаясь в состоянии термодинамического равновесия при постоянной температуре способны обмениваться энергией с окружающей средой. Другой тип самоорганизации, который привлек внимание значительного числа ученых в последнюю декаду XX века (см., например [74-77]), относится к *открытым* системам, способным обмениваться с окружающей средой не только энергией, но и веществом. В таких системах изменение энтропии можно представить в виде

$$dS = d_e S + d_i S \tag{2.1}$$

При этом первый член, обусловлен внешними факторами (обменом веществом и энергией с окружающей средой), а второй член представляет собой производство энтропии внутри системы, связанное с необратимыми процессами, такими как диффузия, теплопроводность или химические реакции. Второй член, в соответствии со вторым началом термодинамики, должен быть неотрицательным, т.е. $d_i S \ge 0$. В то же время первый член в соотношении (2.1) может быть любого знака. В результате суммарное изменение энтропии в (2.1) также может быть любого знака. Таким образом, система может в процессе эволюции отдавать энтропию окружающей среде. Поскольку энтропия представляет собой меру упорядоченности системы, то уменьшение энтропии в системе отражает возможность появления в системе упорядоченных структур. Эти структуры могут существовать как угодно долго, если система приходит в стационарное состояние, в котором dS = 0. Поскольку при этом изменение энтропии внутри системы всегда положительно $dS_i > 0$ (в отличие от состояния термодинамического равновесия, когда $dS_i = 0$), то протекающие в системе процессы будут сопровождаться диссипацией энергии. Поэтому структуры, появляющиеся В открытых системах от равновесия вдали $(dS_i = dS_e = 0)$ носят название диссипативных.

Образование структур в открытых системах вдали от равновесия носит критический характер, аналогично тому, как происходит самоорганизация фазовых переходах. При небольших при отклонениях OT состояния термодинамического равновесия, производство энтропии внутри системы всегда превышает ту часть, которую система может отдавать за счет обмена с окружением. Поэтому для структурообразования необходимо, чтобы отдача энтропии во внешнюю среду превысила некоторое критическое чтобы суммарное значение, изменение энтропии было неположительным.

Энтропия представляет собой функцию состояний системы и, в силу этого, зависит от набора параметров состояния этой системы. В случае однородных систем в качестве таких переменных могут быть выбраны различные пары величин, например, давление р и температура *Т*, или *Т* и объем *V* [78,79] (в зависимости от характера изучаемого процесса). В случае смесей из различных веществ энтропия зависит еще от концентраций составляющих смесь компонентов. В неоднородных неравновесных системах вводится понятие локального термодинамического равновесия, в котором термодинамические функции зависят от координат и времени. Такой уровень описания системы носит название гидродинамического (или термодинамики необратимых процессов) [80-83]. Иногда этот уровень описания называют мезоскопическим [85]. При этом имеется в виду, что динамические переменные,

описывающие систему на микроскопическом уровне (координаты и скорости отдельных атомов и молекул) усреднены по объему, состоящему из большого числа отдельных структурных элементов, который носит название физически бесконечно малого объема. В то же время масштаб этого усреднения очень мал по сравнению с характерным пространственным размером образующихся в системе диссипативных структур (например шестиугольников в неустойчивости Бенара).

Изменением некоторых параметров, от которых зависит энтропия, можно управлять (внешним давлением или внешней температурой). Тогда изменяя соответствующий параметр, можно достичь такого его значения, при котором окажется возможным образование диссипативных структур. В качестве характерного примера таких структур обычно приводится гидродинамическая неустойчивость Бенара. Эта неустойчивость возникает в слое жидкости, подогреваемом снизу, в то время как сверху температура поддерживается постоянной [см., например, 76, 84,85]. Если градиент температур невелик, то тепло переносится за счет процесса теплопроводности, и жидкость остается в покое. Когда же температурный градиент достигает критического значения, различные части жидкости не могут оставаться в покое. Нагретые области, имеющие за счет теплового расширения более низкую плотность, всплывают наверх, в то время как более холодные опускаются вниз. Это движение происходит строго упорядоченно в

пространстве. При взгляде сверху наблюдаются гексагональная ячеистая структура. Возникновение такой структуры представляет собой кооперативное явление.

Таким образом, самоорганизация в открытых неравновесных системах носит также как и в случае фазовых переходов, критический характер И происходит тогда, когда внешний управляющий параметр достигает критического значения (точки бифуркации). При достижении ЭТОЙ ТОЧКИ докритическое термодинамическое состояние становится не единственным разрешенным в системе, или теряет устойчивость, а система в окрестности точки бифуркации может перейти в новое состояние с пространственной и временной упорядоченностью [75].

Самоорганизованная критичность (СОК)

Концепция самоорганизованной критичности была сформулирована П.Баком, С. Тангом и К. Визенфельдом в двух фундаментальных статьях [86-87]. С самого начала этот вид самоорганизации позиционировался авторами как отличный от других ее видов: фазовых переходов и диссипативных структур. Основное отличие виделось в том, что и при фазовых переходах и в случае диссипативных структур самоорганизация происходит в критических точках, т.е. тогда, как уже указывалось выше, когда внешний параметр достигает критического значения. В случае же самоорганизованной критичности самоорганизация происходит в широком диапазоне изменения внешних параметров, не требуя никакой «тонкой подстройки» этих параметров.

В основе модели самоорганизованной критичности заложена нелинейная динамика систем с большим числом степеней свободы. Более того, эти системы обладают большим числом метастабильных состояний, число которых экспоненциально растет с размерами системы. В качестве его наглядной иллюстрации часто используется метафора с кучей песка. Рассматривается песчаная куча, на которую медленно насыпаются зерна песка.

Пока куча остается достаточно пологой происходит лишь увеличение крутизны ее склона за счет скатывания кластеров песчаных зерен сверху вниз. Если разница высот соседних плато критическую величину, превышает система становится неустойчивой и образуется лавина, изображенная на рис. 1. Процесс все величины Z_n станут продолжается пока не равными критическим. Когда крутизна склона достигает критического Количество картина качественно меняется. значения, (лавины) могут быть скатывающегося вниз песка самого разнообразного масштаба, – т.е. система становится масштабно инвариантной. Наклон, достигший критического значения, далее не меняется и сохраняет свое критическое значение. Распределение лавин по масштабам и спектр плотности мощности системы становятся степенными – т.е. система обладает масштабной

инвариантностью, как в пространстве, так и во времени. Модель с кучей



рис.2.1. Схематическая схема лавины в 1d модели СОК.

песка чисто метафорична, реальная динамика таких систем может быть весьма разнообразной.

В качестве «динамических уравнений» в 2d пространстве, предложенных в [86,87], используются следующие:

а) в докритическом состоянии ($z(x, y) < z_c$)

$$z(x-1,y) \rightarrow z(x-1,y) - 1$$

$$z(x,y-1) \rightarrow z(x,y-1) - 1$$

$$z(x,y) \rightarrow z(x,y) + 2$$
(2.2)

б) в закритическом состоянии ($z(x, y) > z_c$)

$$z(x, y) \rightarrow z(x, y) - 4$$

$$z(x, y \pm 1) \rightarrow z(x, y \pm 1) + 1$$

$$z(x \pm 1, y) \rightarrow z(x \pm 1, y) + 1$$
(2.3)

В этом случае метафорическое соответствие с кучей песка не является столь очевидным, как в 1d.

Граничные условия в рассматриваемой модели играют важную роль в характере критического состояния (но не в его реализации), поскольку динамика системы существенно зависит от свойств границ (например, от того остается там материал или уносится оттуда). С этой точки зрения СОКС также отличается от самоорганизации при фазовых переходах, когда граничные эффекты исчезают в термодинамическом пределе. В классической модели [86, 87] исследовано два типа граничных условий: замкнутые граничные условия, когда материал не может покинуть систему, и открытые, когда, достигая границы, материал ее покидает. СОКС реализуется в обоих случаях, однако критические индексы для двух типов граничных условий различны.

На рис. 2.2 - 2.4 приведены иллюстрации масштабно инвариантных свойств модели в системе с замкнутыми граничными условиями:

Критические показатели в модели СОКС определяются соотношениями:

$$D(s) \approx s^{-\tau} \tag{2.4}$$

$$D(T) \approx T^{-\alpha} \tag{2.5}$$

$$S(f) \approx f^{-\beta} \tag{2.6}$$

Здесь D(S)- функция распределения по размерам, D(T)функция распределения по временам, S(f) - спектр плотности мощности. Критичекие показатели, рассчитанные в [86,87] равны:

в 2d пространстве: $\tau \approx 1, \alpha \approx 0.43, \beta \approx 1.57$

в 3d пространстве: $\tau \approx 1.37, \alpha \approx 0.92, \beta \approx 1.08$.

Если предположить, что для роста кластера размером s, происходящего за время T, существует соотношение $s \approx T^{1+\gamma}$, то



рис. 2.2 Типичная структура лавин в 2d системе 100х100



рис. 2.3. Распределение лавин по размерам в 2d модели СОКС





виден его $\frac{1}{f}$ характер.

аналогично теории фазовых переходов можно найти связь между критическими показателями вида

$$\alpha = 2 - \beta = (\gamma + 1)\tau - 2\gamma. \qquad (2.7)$$

Поскольку α и τ измеряются независимо, для показателя γ из (2.7) находим в 2d пространстве $\gamma \approx 0.57$, в 3d пространстве $\gamma \approx 0.71$. Различные модификации модели «песчаной кучи» опубликованы в [88-96]. Полный список литературы можно найти в [97].

С самого начала авторы концепции предполагали, что их быть использована может понимания модель ДЛЯ пространственного и временного скейлинга в диссипативных неравновесных системах. Поэтому модель СОК вызвала большой интерес в физическом сообществе и публикации по различным аспектам ее применения, равно как и модификации исходной модели за последнюю декаду лет исчисляются многими тысячами. Как оригинальная модель СОК, так и ее модификации стали активно применяться к различным процессам в природе и обществе. К таким процессам относятся [97]: физика землетрясений, лесные пожары, оползни, развитие эпидемий, биологическая эволюция, войны, биржевые обвалы и др.

Физика землетрясений была одной из первых областей, где применялась модель СОК. Дело в том, что для землетрясений выполняется закон Гутенберга-Рихтера [98]

$$\log N = a - bM \tag{2.8},$$

где *N* – число землетрясений с магнитудой больше, чем *M*, *a* и *b* коэффициенты. Зависимость (2.8) показывает, что распределение землетрясений обладает масштабной инвариантностью (самоподобием) по шкале магнитуд, наблюдаемой в широком диапазоне этой шкалы, как это требует условие СОКС.

Для описания проявления СОК в физике землетрясений была предложена модель скользящих блоков. Эта модель построена из представлений о том, что большинство землетрясений происходит на границах тектонических плит при перемещениях плит друг относительно друга. При этом в основу геофизических моделей землетрясений закладываются динамические модели С заторможенным скольжением (stick-slip). Впервые такая модель была использована в [99] и применена для описания СОК в [101]. Модель представляет собой набор массивных блоков массы т, движущихся с зависящим от скорости трением по шероховатой поверхности между собой гармоническими И связанным пружинами (рис. 4а). Блоки также связаны с верхней поверхностью торсионными пружинами. В различных модификациях модели



рис. 2.4 Динамические модели землетрясений

система выводится из равновесия посредством приложения бесконечно малой скорости либо к верхней поверхности, либо непосредственно к первому блоку, либо к нижней поверхности.

Нелинейная динамика модели сводится к следующему: За счет движения верхней поверхности увеличивается нагрузка на каждом из остальных блоков. Когда она превзойдет силу сухого трения, блок начнет двигаться с ускорением, т.к. сила кинематического трения значительно меньше силы сухого трения. Далее за счет сил взаимодействия блок тормозится и останавливается, так как сила превосходит равнодействующую СУХОГО трения обычно СИЛ взаимодействия. За счет взаимодействия ближайших соседей соседние блоки тоже могут начать двигаться. Это может привести к «землетрясению», которое в определении модели представляет собой скольжение всей цепочки в целом. Мощность этого «землетрясения» определяется по сумме смещений:

$$S = \sum_{j=1}^{N} |x_j^{after} - x_j^{before}|$$
(2.9)

В рассмотрение вводится также длина проскальзывания *L* равная числу блоков, участвующих в акте скольжения. На основе этих параметров строятся их пространственные и временные

распределения, которые могут оказаться масштабноинвариантными, т. е. демонстрировать СОК.

На рис. 2.4 приведены также некоторые модификации модели скользящих блоков: модель поезда (рис. 2.4b), модель Френкеля-Конторовой (рис. 2.4c), модифицированная модель Френкеля-Конторовой [244]. В моделях b и с СОК реализуется, а в моделях а и d нет. Различные модификации модели и их применение в физике землетрясений можно найти в [100-121].

Фрактальные свойства поверхностей разрушения материалов

Концепция самоорганизованной критичности (COK), рассмотренная В предыдущем параграфе, предполагает образование пространственных масштабно инвариантных фрактальных структур в самоорганизованном состоянии. Одной из основных гипотез настоящей работы является гипотеза о том, что СОК может формироваться в процессе разрушения материалов. Поэтому исследование структур, образовавшихся в процессе разрушения, представляет несомненный интерес.

Хорошо известно, что поверхности, образующиеся при разрушении большинства материалов сильно нерегулярны и шероховаты. Впервые наличие фрактальных структур на поверхности разрушения мартенситной стали, было исследовано в

[122]. Ha поверхность наносился слой никеля, после чего шлифовалась. В результате такой обработки поверхность острова стали, окруженные никелем. По ПОЯВЛЯЛИСЬ мере шлифовки острова росли и сливались друг с другом. Измерялись периметр и площадь полученных островов. Если береговая линия островов фрактальна, для них справедливо соотношение периметрплощадь, полученное Б. Мандельбротом [123]:

$$L(\delta) \sim S(\delta)^{\frac{D}{2}}.$$
 (2.10)

Здесь D' представляет собой фрактальную размерность (ФР) береговой линии островов, которая связана с фрактальной размерностью исследуемой поверхности соотношением D = D' + 1. Это соотношение отражает тот простой факт, что фрактальные острова получены пересечением фрактальной поверхности с плоскостью [124].

Здесь следует отметить, что поверхности разрушения не являются, вообще говоря, фрактальными объектами, а представляют собой объекты самоафинные. Фрактальные объекты представляют собой структуры, которые «выглядят одинаково» (статистически эквивалентны) при преобразовании подобия вида:

$$z(\lambda x) = \lambda \cdot z(x) (2.11)$$

т.е. при масштабировании координаты *х* вдоль одного направления и таком же масштабировании координаты *z* вдоль другого направления. Плоские поверхности с шероховатостью не обладают таким свойством, поскольку направления вдоль поверхности и поперек неё не эквивалентны. Эти поверхности остаются статистически эквивалентными при аффинном преобразовании вида:

$$z(\lambda x) = \lambda^H \cdot z(x) \qquad (2.12)$$

где величина коэффициента Херста *H* :0 ≤ *H* ≤1.

Самоафинные поверхности не обладают единой фрактальной размерностью. На больших масштабах их размерность по покрытию ~2, что соответствует размерности плоской поверхности. В то же время на малых масштабах фрактальная размерность определяется коэффициентом *H* (*D*=3-*H* или 1/*H*, в зависимости от определения).

В результате эксперимента [122] была определена фрактальная размерность поверхности разрушения. В широком диапазоне масштабов (10-10⁴ мкм) она оказалась равной $D \approx 2.28$. Для контроля полученного результата использовался независимый метод определения ФР, основанный на исследовании сечения поверхности перпендикулярной ей плоскостью. В результате такой процедуры получается поверхностный профиль вида z(x). Спектральная ФР, рассчитывается на основе спектра плотности мощности коррелятора этого профиля $C(\Delta x) = \langle z(x + \Delta x)z(x) \rangle$, т.е. величины

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C(\Delta x) \exp(i\omega\Delta x) d\Delta x$$
 (2.13)

Можно показать, [125], что для самоафиных поверхностей, справедливо соотношение

$$S(\omega) \sim \omega^{-(2H+1)} \tag{2.14}$$

откуда ФР D = 3 - H. Определенная таким образом спектральная ФР оказалась равной $D \approx 2.26$, что очень хорошо совпадает с результатом расчета по соотношению периметр-площадь (=2.28).

Следом за работой [122] последовала целая серия работ, в свойства изучались фрактальные поверхностей которых разрушения, используя различные экспериментальные методики на материалах различной структуры и для различных видов разрушения (хрупкого, пластического). Результаты, полученные на стеклах и керамиках, изложены в [126-140]. Фрактальные свойства поверхностей разрушения в металлах и сплавах изучались в [141-147]. Эти результаты получены для хрупкого разрушения. В случае пластического разрушения фрактальные свойства поверхностей

разрушения исследованы в [148-159]. Некоторые другие исследования отражены в обзоре [160]. Исследования последних лет можно найти в [161-169].

Пример фрактальной поверхности *MgO* и ее фрактальные характеристики из работы [131] приведены на рис. 2.5. В данном случае участок поверхности именно фрактален, поскольку спектральная фрактальная размерность совпадает с размерностью «по покрытию».

Основные вопросы, которые возникают при изучении фрактальных свойств поверхностей разрушения [160] – а почему собственно они фрактальны? Насколько универсальны их фрактальные характеристики, и как они связаны со структурой материала?

[122] Мандельброт с сотрудниками изучали влияние термообработки мартенситной стали ΦP поверхности на разрушения и связь ФР с энергией, которую необходимо вложить в разрушения. Была образец ДЛЯ его обнаружена линейная корреляция этих величин, однако связь этой зависимости с термообработкой осталась неясна.

Наиболее часто фрактальность поверхности разрушения связывают с неустойчивым развитием одиночной трещины, в результате которого и образуется эта поверхность. Для случая быстрого хрупкого продвижения трещины со скоростью порядка скорости звука, ее плоское распространение становится


рис. 2.5 Фрактальная поверхность разрушения *MgO* (a) и определение ее фрактальных характеристик «по покрытию» (b) и спектральной (c) из работы [131]

энергетически невыгодным, и она начинает ветвиться, порождая шероховатую поверхность [170-172]. В случае хрупкого распространения трещины по границам зерен расчет полей напряжений показал, что решения для движущейся границы являются масштабно-инвариантными и порождают масштабноинвариантные структуры [173].

При пластическом разрушении рост трещины определяется пластическими процессами, происходящими вблизи ее вершины. К таким процессам относятся движение дислокаций, их эмиссия и поглощение вершиной трещины, а также образование, рост и объединение микротрещин и микропор. В последнее время появился ряд свидетельств того, что пластическая деформация часто фрактальный характер [174-180]. также носит Поэтому фрактальность поверхности разрушения в этом случае может характер предшествующей образованию отражать этой поверхности пластической деформации.

Исходя из всего этого следует, что ФР поверхности разрушения должна сильно зависеть от структуры и свойств материала, поскольку она определяется различными динамическими процессами материале. В ТО же время измеряемая В В экспериментах ΦP оказывается близкой к $D \approx 2.2$ для пластического разрушения и $D \approx 2.13$ для хрупкого разрушения [160] на разных материалах. Этот факт вызывает сомнение в том, что существует связь ФР поверхности разрушения со структурой и механическими

свойствами материалов И позволяет предполагать, ЧТО ΦP более фундаментальными характеристиками определяется И существует универсальное значение ФΡ, не зависящее OT специфических СВОЙСТВ материала. Однако разброс экспериментальных данных по измерению ФР столь велик (коэффициент Херста $H \approx 0.6 - 1.0$), что окончательный вывод об универсальном значении ФР сделать все же нельзя. Мнения исследователей по этому поводу разделились.

Основные выводы

В настоящей работе мы будем исходить из концепции о том, что ФР поверхности разрушения определяется кинетическим процессом разрушения, конечной стадией которого является состояние самоорганизованной критичности, характеризующееся пространственной и временной масштабной инвариантностью. С этой точки зрения ФР поверхности разрушения является следствием фрактальных свойств СОКС, формирующегося в результате процесса разрушения.

Будут проанализированы экспериментальные данные, полученные различными экспериментальными методами на ряде материалов (металлов и горных пород) с целью выявления пространственных и временных масштабно-инвариантных свойств, присущих СОКС.

Образование самоорганизованного критического состояния при разрушении гетерогенных материалов.

Введение

Процесс разрушения твердых тел сопровождается целым комплексом идущих во времени процессов, таких как механолюминисценция, акустическая и электронная эмиссия и др. Эти процессы, связанные с атомными перестройками структуры несут информацию о том, что в данный момент происходит внутри разрушаемого тела, и поэтому могут служить индикатором или датчиком контроля процесса разрушения.

Интересные результаты были получены при изучении разрушения эпоксидной смолы и монокристаллов MgO при помощи статистических свойств процесса фотоэмиссии [181]; однако чаще всего в качестве такого индикатора выступает процесс акустической эмиссии (АЭ), обусловленный выделением упругой энергии в результате локальной перестройки структуры материала. Для гетерогенных материалов (горных пород) было показано [182-184], что основным источником сигналов АЭ в механически нагруженных горных породах являются трещины. Исходя из этого положения, будем предполагать, что экспериментальные данные по ΑЭ, рассматриваемые далее, связаны именно С трещинообразованием.

Для исследования характеристик самоорганизованной (COK) необходимо критичности исследовать статистические свойства сопутствующих процессов (в нашем случае АЭ) с целью временных пространственных выявления И масштабно-Этому закономерностей. будет инвариантных И посвящена настоящая глава. Основные ее результаты были получены при изучении разрушения горных пород. Поэтому схема эксперимента далее будет приведена именно для этого случая. Однако некоторые были получены результаты также ДЛЯ промышленных металлических конструкций.

Схема эксперимента по изучению акустической эмиссии при разрушении образцов из горных пород.

Рассматриваемые далее эксперименты, проводились в лаборатории геослужбы США при участии ОИФЗ им. О.Ю. Шмидта РАН и ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Поскольку подробное описание эксперимента можно найти в [185,186], здесь остановимся только на ключевых моментах.

Образцы представляли собой цилиндры с высотой h = 190.5 мм и диаметром d = 76.2 мм. Материалом для образцов служили горные породы из гранита Westerly, который является стандартным материалом для геослужбы США, и гранита Harcout. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 3.1.

Эксперименты проводились условиях постоянного В гидростатического давления Pc = 50 МПА и одноосного осевого сжатия Рах. Управление нагружающей системой осуществлялось подключенным компьютером так, чтобы активность АЭ по заданному амплитудному порогу (число сигналов заданной времени) амплитуды В единицу не превышала заранее установленного значения. При малой активности АЭ нагружающая система регулировалась таким образом, чтобы обеспечить скорость осевой деформации 0.1 – 1.0 мкм/с. При возрастании активности скорость осевой деформации уменьшалась. Такая схема управления механической нагрузкой позволила обеспечить близкий Κ AЭ стационарному процесс на протяжении длительного временного диапазона при незначительном изменении механической нагрузки, а также искусственно «растянуть» BO времени заключительный этап процесса разрушения с целью обеспечения наилучших условий его изучения.

Для регистрации сигналов АЭ, генерируемых рождающимися в процессе разрушения трещинами, к образцу прикреплялось 6 пьезоэлектрических датчиков с резонансной частотой 0.6 МГц. Сигналы с датчиков после усиления передавались на шестиканальную систему приема с частотным диапазоном 50 КГц –.



рис. 3.1 Схема эксперимента по изучению акустической эмиссии, сопровождающей процесс разрушения материалов



рис. 3.2. Временная последовательность сигналов АЭ



рис. 3.3. Результаты локации сигналов АЭ в разные моменты времени (увеличение времени слева направо)

1 Мгц. Максимальная скорость регистрации АЭ составляла 100 сигналов/с.

Для регистрации сигналов АЭ, генерируемых рождающимися в процессе разрушения трещинами, к образцу прикреплялось 6 пьезоэлектрических датчиков с резонансной частотой 0.6 МГц. Сигналы с датчиков после усиления передавались на шестиканальную систему приема с частотным диапазоном 50 КГц – 1 Мгц. Максимальная скорость регистрации АЭ составляла 100 сигналов/с.

Полученные таким способом банки данных по акустической эмиссии содержали следующую информацию: время прихода сигналов АЭ на каждый из датчиков, координаты источника каждого принятого сигнала (локация) и сведения об амплитудах сигналов (максимальная амплитуда в волновом пакете). Локация сигналов проводилась по традиционной для сейсмологии схеме определения координат гипоцентров на основании времен прихода сигналов на акустические датчики. Основанием для такого рода расчетов являются формулы

$$\Delta r_i = c \Delta t_i \tag{3.1}$$

где, Δr_i - расстояние от источника до i-го приемника, Δt_i - время распространения сигнала от источника до i-го приемника, с – скорость звука. Поскольку процесс разрушения сопровождается

трещинообразованием, даже исходный однородный и изотропный образец станет во время эксперимента неоднородным и, возможно, анизотропным. В таком образце скорость звука меняется со временем, по мере того как число дефектов растет. Чтобы учесть это изменение скорости звука и уточнить локацию на образец (4 устанавливали дополнительно еще несколько ИЛИ 8) пьезодатчиков, которые и использовали для определения скорости. Для этой цели время от времени производилось ультразвуковое прозвучивание образца и определялись скорости звука (Р-волны) по различным трассам по отношению к оси нагружения. Это позволяло вычислить поправку к скорости звука при его распространении в различных направлениях в различные моменты времени и, тем самым, уточнить расчеты по формулам типа (3.1). В результате точность определения координат источников составляла 3 объеме образца. Было лоцировано 20% $\mathbf{M}\mathbf{M}$ BO всем зарегистрированных сигналов. Такой процент зарегистрированных сигналов в настоящее время является наибольшим в данном частотном диапазоне.

Временная зависимость амплитуд сигналов акустической эмиссии предоставлена для одного из образцов на рис. 3.2, а результаты локации источников сигналов приведены на рис. 3.3

Помимо акустических в рассмотренной серии экспериментов измерялись также различные механические характеристики (напряжения и деформации).

Кроме рассмотренного выше эксперимента по измерению АЭ на горных породах нами анализировались эксперименты по измерению АЭ стальных заводских металлоконструкций сложной формы. В этих экспериментах локация не проводилась, что позволило рассчитать только временные характеристики процесса. Однако эта серия экспериментов представляется важной потому, что они выполнены на другом материале (сталь), а во-вторых, на другом масштабном уровне (размеры конструкций составляли несколько метров). Если результаты на гранитных образцах и сталях окажутся похожими, это позволит говорить о некоторой общности наблюдаемых эффектов.

Выявление временного самоподобия (1/f шума) в акустической эмиссии материалов.

Временная масштабная инвариантность ($^{1/f}$ шум) является самоорганизованной необходимым условием проявления критичности в изучаемом процессе. Для исследования временной масштабной инвариантности в процессе разрушения применялся корреляционный анализ В различных его интерпретациях. Временная автокорреляционная функция является важнейшей характеристикой случайного процесса, в качестве которого мы рассматриваем далее процесс АЭ, сопровождающий процесс разрушения. Эта функция стандартно определяется [187] выражением:

$$K(t_1, t_2) = \langle x(t_1)x(t_2) \rangle$$
(3.2)

В выражении (3.2) *x*(*t*) представляет собой анализируемый случайный сигнал, а усреднение производится по ансамблю.

Выше было отмечено, что в анализируемых экспериментах принимались специальные меры для того, чтобы процесс АЭ по возможности был бы стационарным. Он, конечно, не является стационарным на всем своем протяжении, но может быть с хорошей точностью разбит на квазистационарные участки. В этом случае, как известно, автокорреляционная функция (АКФ) зависит лишь от разности аргументов, т.е. $K(t_1,t_2) = K(t_1-t_2) = K(\Delta t)$. Кроме того, в дальнейшем будет предполагаться, что процесс АЭ является процессом эргодическим, для которого средние значения по ансамблю равны средним значениям по времени, которые определяются соотношением:

$$\overline{x} = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} x(t) dt$$
(3.3)

Вместо самой корреляционной функции оказывается удобнее [187,188]измерять ее Фурье спектр

$$S_{x}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K(\Delta t) \exp(i\omega t) dt$$
(3.4)

Удобство измерения этой величины, которая носит название спектральной плотности мощности, заключается в том, что она равна

$$S_{x}(\omega) = \frac{\langle x^{2}(t) \rangle_{\omega}}{d\omega}$$
(3.5)

где $\langle x^2(t) \rangle_{\omega}$ представляет собой среднюю плотность мощности на частоте ω . Таким образом, для измерения $S_x(\omega)$ достаточно, применяя квадратичный детектор, измерить среднюю плотность мощности на заданной частоте, пропуская сигнал через узкополосный фильтр с полосой пропускания $d\omega$. Изменяя частоту настройки, можно снять амплитудно-частотную характеристику.

Если корреляции в системе отсутствуют, то эта характеристика представляет собой белый шум (прямая параллельная оси частот). Для системы находящейся в СОКС характерен ^{1/f} шум, для которого зависимость

$$S_x(\omega) \propto \omega^{-\alpha}$$
 (3.6)

Расчеты $S_x(\omega)$ для процесса АЭ с целью определения скейлингового показателя α проводились тремя различными методами. Во-первых, использовался прямой метод с помощью формул (3.2), (3.4). Результат расчета спектра плотности мощности таким способом представлен на рис. 3.4.

Как видно из рисунка такой способ расчета дает весьма значительный разброс экспериментальных точек, который приводит к не очень надежному определению скейлингового показателя. Этот показатель α определяется по наклону прямой, аппроксимирующей зависимость $S_x(\omega)$, построенную в логарифмических координатах. В связи с этим применялись более точные методы расчета $S_x(\omega)$.

Второй метод расчета зависимости $S_x(\omega)$ основан на вычислении коэффициентов вейвлет преобразования исходного временного ряда и построении на основе этих коэффициентов глобального спектра энергии (скалограммы):

$$E_w(a) = \int W^2(a,b)db \tag{3.7}$$

Мы рассмотрим подробно применение вейвлет преобразования для определения масштабно инвариантных свойств систем ниже (при анализе фрактальных свойств поверхностей), здесь же отметим



рис. 3.4 Иллюстрация расчета спектра плотности мощности прямым методом (по формулам (3.2)-(3.4)). Результаты приведены в логарифмическом масштабе. На начальной стадии процесса разрушения (кривая 1) спектр имеет вид белого шума, а на конечной стадии (кривая 2) - $\frac{1}{f}$ шума.



рис. 3.5. Зависимость скалограммы $E_w(a)$ от масштаба (логарифмические координаты). Малые масштабы соответствуют высоким частотам на рис. 3.4, большие масштабы – низким частотам. В области низких частот отчетливо видно 1/f свойство спектра

только, что величина $E_w(a)$ представляет собой спектральную плотность мощности $S_x(\omega)$, сглаженную на каждом масштабе Фурье-спектром анализирующего вейвлета. Поэтому расчет этой характеристики эквивалентен расчету $S_x(\omega)$. Пример зависимости $E_w(a)$ представлен на рис. 3.5.

Третий метод расчета временного скейлингового показателя основан на алгоритме, примененном в [116]. Согласно этому алгоритму стационарный временной ряд сигналов АЭ со значением амплитуды больше заданной ($^{A > A_0}$) можно представить как сумму δ -функций Дирака:

$$y(t) = \sum_{i=1}^{n} \delta(t - t_i)$$
(3.8)

Число событий, произошедших за время $\Delta t = t_2 - t_1$, может быть рассчитано как

$$N(\Delta t) = \int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^{N} \delta(t - t_i) dt$$
(3.9)

Далее на рассматриваемом интервале времени вводится понятие дисперсно-временной зависимости – дисперсии зависимости (3.9) как функции времени Δt :

$$Var[N(\Delta t)] = \langle N^{2}(\Delta t) - \langle N(\Delta t) \rangle^{2}$$
(3.10)

Можно доказать, что эта зависимость связана со второй производной АКФ величины у соотношением:

$$K_{y}(\Delta t) = \frac{1}{2} (Var[N(\Delta t)]''$$
(3.11)

Таким образом, можно использовать (3.10) для расчета АКФ и, соответственно $S_y(\omega)$. В частности, если в системе существует 1/f шум, т.е. в каком то диапазоне частот выполнено соотношение (3.6), то зависимость (3.10) обладает скейлингом

$$Var[N(\Delta t)] \propto (\Delta t)^{1+\alpha}$$
(3.12)

и отсюда опять можно определить скейлинговый показатель α .

Практическое применение рассмотренных выше методов заключалось в следующем: Весь банк экспериментальных данных интервалы, внутри которых временные разбивался на И производился статистический анализ. Величины этих временных интервалов определяются акустической активностью и должны (>1000), достаточное количество сигналов чтобы содержать были статистически достоверными. Ha результаты рассматриваемых временных интервалах процесс предполагается стационарным. В качестве основной случайной величины выбирались паузы между приходами сигналов на приемники (или эквивалентная этой величина акустической активности – число сигналов, пришедших на приемник за единицу времени). Внутри каждого временного интервала рассчитывался скейлинговый показатель ^{*α*}.

Полученные при помощи такого рода расчетов результаты сводятся к следующему [189-191]: на начальной стадии процесса разрушения частотная зависимость спектральной плотности пауз в потоке трещинообразования имеет характер белого шума. По мере развития процесса характер шума меняется: в низкочастотной области наблюдается заметный подъем, становящийся наиболее ярко выраженным к моменту разрушения. Будучи построенной в логарифмических координатах, низкочастотная часть спектральной плотности мощности имеет вид 1/f шума. Для гранитных образцов и металлоконструкций эта часть спектра представлена на рис. 3.6 и 3.7 соответственно.

Таким образом, расчет временного коррелятора показывает, что на конечной стадии разрушения он обладает масштабноинвариантным свойством ^{1/ f} шума, как это требует условие самоорганизованной критичности.

Проявление пространственного самоподобия (фрактальности) в процессе акустической эмиссии материалов.

Фрактальные свойства трещинообразования, наблюдаемого в процессе акустической эмиссии, рассчитывались исходя из данных по локации акустических событий (координатам источника акустического сигнала). Чтобы получить изменение фрактальных характеристик во времени весь банк данных разбивался на отдельные временные интервалы (внутри которых в данном случае процесс уже не обязан быть стационарным) в течение которых рассчитывалась фрактальная размерность.

В качестве основной расчетной характеристики выбиралась корреляционная функция Грассбергера-Прокаччи [192] вида:

$$C(r) = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{j=1}^{N} \sum_{i=j+1}^{N} H(r - r_{ij})$$
(3.13)

Здесь ^{*r*_{ij}} - расстояние между парой акустических событий, N – число анализируемых событий, H –функция Хевисайда равная единице, если ее аргумент неотрицателен, и равная нулю в противоположном случае. Таким образом, функция (3.13) равна числу пар событий, расстояние между которыми не превосходит г.



Рис. 3.6 Низкочастотная часть спектра для гранитного образца



Рис. 3.7 Низкочастотная часть спектра для металлоконструкции

Если в системе присутствует масштабная инвариантность, зависимость C(r)~ r^d, т.е. представляет собой степенную функцию с показателем степени равным фрактальной размерности (ФР) множества. Размерность d в этом случае называется корреляционной фрактальной размерностью. Как показано в [192-193] эта величина равна размерности D_2 из набора фрактальных размерностей Реньи [194]:

$$D_{q} = \frac{1}{q-1} \lim_{l \to 0} \frac{\log \sum p_{i}^{q}(l)}{\log(l)}$$
(3.14)

Здесь $p_i(l)$ - вероятность попадания события в і –тую ячейку размера l, Показатели q изменяют вклад ячеек с различными вероятностями в соответствующую меру. Так большие положительные q способствуют увеличению вклада ячеек с большими $p_i(l)$ - наиболее плотным участкам рассматриваемого множества, в то время как большие отрицательные q отражают наименее плотные участки.

Если система однородна, например, представляет собой монофрактал, все размерности в (3.14) равны между собой. В [190] изучалась степень однородности рассматриваемых здесь фракталов, и было показано, что они в большой степени однородны, что позволяет использовать величину D_2 для оценки фрактальной размерности. Дело в том, что расчеты по формуле (3.13)

значительно проще и требуют значительно меньшего числа экспериментальных отсчетов, чем расчеты по формуле (3.14).

Результаты расчетов временных зависимостей корреляционной фрактальной размерности приведены на рис. 3.8(а-в) для трех различных экспериментов. На тех же рисунках приведены временные зависимости скейлингового коэффициента ^{*α*}, о котором шла речь в предыдущем параграфе.

Закономерности временного поведения скейлинговых показателей ^{*D*}² и ^{*α*} в экспериментах на рис. 3.8 аб сводятся к следующему:

На начальной стадии процесса разрушения временной коррелятор носит характер белого шума Найквиста. Это означает, что отдельные акты трещинообразования не коррелированны между собой. При этом пространственный коррелятор Грассбергера и Прокачи на этой стадии носит ярко выраженный степенной характер с показателем степени близким к 3 (размерности 3d евклидова пространства).

По мере развития процесса разрушения поведение корреляционных функций меняется. Так в низкочастотной области спектральной плотности мощности временного коррелятора образуется низкочастотный подъем, который принимает характер зависимости $^{1/f}$ к моменту разрушения. В это же самое время меняется и характер скейлинга пространственного коррелятора (2). Функция (2) остается степенной, однако показатель степени ее

падает и приближается к величине фрактальной размерности поверхности разрушения.

В ситуации на рис. 3.8 в в системе с самого начала работал очаг разрушения. На конечной стадии опять наблюдается падение корреляционной фрактальной размерности и рост временного скейлинглового показателя (^{1/ f} шум).

Такое поведение пространственного коррелятора объясняется тем, что на этой стадии образуется очаг разрушения, который развивается таким образом, что формирует будущую поверхность разрушения. Это подтверждается и прямым построением координат точек внутри образца, в которых появляются новые трещины. Данные точки образуют поверхность, близкую по своей топологии к плоской.

Можно проследить также за поведением другой физической концепцию напрямую входящей характеристики В самоорганизованной критичности – распределение «лавин» по их размерам. В качестве «лавин» здесь выступает образование дефектов различных размеров, что приводит к всплеску амплитуды акустоэмиссионного сигнала. Размер дефектов связан с амплитудой сигнала АЭ степенной зависимостью. В модели рождения трещины Гриффитса выделяющая упругая энергия пропорциональна квадрату размера рождающейся трещины. В структурированной гетерогенной среде существуют различные модели рождения



Рис. 3.8а Зависимости корреляционной фрактальной размерности и временного скейлингового показателя для экспериментальной серии 1 (AE42)



Рис. 3.8б Зависимости корреляционной фрактальной размерности и временного скейлингового показателя для экспериментальной серии 2 (AE43)



рис. 3.8в Зависимости корреляционной фрактальной размерности и временного скейлингового показателя для экспериментальной серии 3 (Exp1)

трещины, но связь ее размера с энергией всегда степенная. Следовательно распределение трещин по размерам И по амплитудам АЭ носит одинаковый с точки зрения самоподобия характер. На рис. 3.9 приведены зависимости амплитудных распределений трещин на начальной и конечной стадии процесса разрушения. Эти зависимости представлены В полулогарифмических и двойных логарифмических координатах ДЛЯ выявления скейлинговых закономерностей. Так, можно заметить, ЧТО на начальной стадии процесса ПЛОТНОСТЬ распределения дефектов по размерам носит экспоненциальный характер, поскольку она спрямляется в полулогарифмических координатах. Однако на конечной стадии процесса распределение становится степенным В полном согласии с концепцией о появлении СОКС на этой стадии процесса разрушения.

Основные выводы:

Т.о., на конечной стадии процесса разрушения пространственные и временные корреляционные функции носят ярко выраженный масштабно инвариантный характер, то есть удовлетворяют условиям образования СОКС. Это подтверждается также тем, что аналог распределения дефектов по размерам – закон повторяемости акустических событий (Гуттенберга-Рихтера, описываемый формулой аналогичной (2.8)), также носит на этой

стадии масштабно-инвариантный характер, как это требует СОКС. На этой стадии в системе отсутствуют выделенные пространственные и временные масштабы. Так же как и при фазовых переходах в системе могут появляться флуктуации от самых малых до самых больших, определяемых размерами системы. Состояние гетерогенных материалов перед разрушением под действием механической нагрузки является, по нашему мнению, самоорганизованным критическим состоянием.

Аналогичные результаты были получены в [116] при исследовании динамики землетрясений в Италии: корреляции временного поведения скейлинговых временных и пространственных показателей, а также достижения экстремумов этими показателями перед значительными землетрясениями. Это позволяет предположить, что достижение СОКС является универсальным в физике разрушения.



рис. 3.9 Распределение рождающихся дефектов по размерам на начальной слева и конечной стадии (справа) процесса разрушения

Исследование трансформации поверхности твердых тел при механическом нагружении методом вейвлетпреобразований.

Введение

Как уже отмечалось в 1.2, физические свойства поверхности материалов существенно отличаются от свойств их объема. На поверхности отличаются также и прочностные характеристики материала, определяющие его разрушение. Растворяя в воде поверхностные слои каменной соли, А.Ф. Иоффе с сотрудниками [196], как хорошо известно, добился увеличения прочности на два порядка. Это было подтверждено С.Н. Журковым А.П. И Александровым [197]. Обобщение такого рода данных 198 поверхность материала в значительной показало, ЧТО мере определяет его прочностные характеристики.

Отличие термодинамических свойств поверхности от свойств объема, рассмотренное в 1.2, также приводит к падению прочностных свойств материала, поскольку поверхность оказывается ослабленной не только в силу ее статических свойств (концентрации дефектов вблизи нее), но и потому, что она является динамическим концентратором напряжений, так как СКА и КТР вблизи поверхности значительно превышают объемные значения.

Данные факты обосновывают актуальность исследования поведения поверхности методами in situ в реальном времени при приложении к образцу механического напряжения. К таким методам относится метод СТМ. Из за крайней нерегулярности поверхностного профиля, получаемого CTM методом описания целесообразно применять трансформации ДЛЯ поверхности в процессе механического нагружения статистические

методы. В связи с проблемой самоорганизации системы дефектов в процессе разрушения, рассмотренной в предыдущей главе, среди статистических методов особое внимание нами будет уделено фрактальным методикам.

Схема эксперимента по исследованию трансформации поверхности методом СТМ

Образцами для эксперимента служили фольги из аморфных сплавов на железо-никелевой основе (*Fe77Ni1Si9B13, Fe58Ni20B13Si9*) [199]. Эти фольги получались методом спинингования из расплава на воздухе и в вакууме. Качественного отличия в поведении фольг различного происхождения обнаружено не было. В отдельных экспериментах испытывались также пленки металлов (*Cu, Mo*).

Образцы вырезались в виде узких полосок длиной 20 мм, шириной 8 мм и толщиной 20 мкм, которые закреплялись в специальном нагружающем устройстве, обеспечивающим постоянное одноосное растягивающее напряжение. Механическая нагрузка на образце менялась ступенчатым образом в пределах 0 – 3 ГПа. Для локализации места разрушения в средней части образца с краев вырезались полукруглые отверстия диаметром 3 мм, так что несущая нагрузку часть образца имела ширину 2 мм. При такой геометрии образца максимум продольной нагрузки локализован на пересечении продольной оси образца и линии, соединяющей центры полукруглых отверстий. Игла-зонд микроскопа подводилась именно к этой точке исследуемой поверхности. Поверхность не подвергалась какой либо предварительной обработке. Она лишь промывалась в спирте, затем в дистиллированной воде и сушилась. Эксперименты проводились в атмосфере сухого азота при комнатной температуре. Схема эксперимента аналогична описанной в [200,201], за исключением того, что в рассматриваемом эксперименте топограммы записывались в цифровом виде на Характерный пример профиля компьютер. поверхности, полученного таким методом, при различных значениях внешней механической нагрузки приведен на рис. 4.1.

Замечания о вычислении фрактальной размерности поверхностей.

На начальной стадии исследований по расчету фрактальных свойств поверхностей нами использовались традиционные способы



рис. 4.1 Поверхностные профили, получаемые в туннельном микроскопе при различных механических нагрузках
расчета фрактальной размерности (ФР), такие как расчет «по покрытию» (box counting) и расчет спектральной ФР. Первый из этих методов предполагает покрытие поверхности кубиками различного размера *a* и оценки числа кубиков *N*(*a*), необходимых для покрытия поверхности. Если поверхность фрактальна, то зависимость меры

$$N(a) = \propto a^{-D} \tag{4.1}$$

является степенной функцией размера кубической ячейки. ФР определяется из графика зависимости (4.1) построенного в логарифмических координатах. При этом использовался алгоритм [203], значительно ускоряющий компьютерный расчет ФР за счет битовых использования операций вместо арифметических. Результаты применения этого метода расчета изложены в [199]. Мы предполагаем, что такой метод определения ФР, не полностью отражает наблюдаемую картину рельефа поверхности. Топограммы, полученные методом СТМ, содержали обычно 200 точек вдоль вертикального сечения (скана) и максимум 200 сканов (всего 40000 точек). При покрытии поверхности размера *L* ячейками размера *l*, их число растет в зависимости от отношения размеров как $n = 2^{3i}$, где i = L/l. Отсюда при i=5 n=32768, то есть при уменьшении масштаба всего в 5 раз нам требуется число ячеек сравнимое с числом экспериментальных точек, и на более мелком масштабе ячейки будет заполнять нечем (база данных должна

содержать значительно большее число экспериментальных точек). Поэтому алгоритм «по покрытию» дает фрактальную размерность на больших масштабах, которая оказывается порядка 2.

Спектральная ФР, рассчитывается на основе спектра плотности мощности коррелятора (метод с) $C(\Delta x) = \langle z(x + \Delta x)z(x) \rangle$, т.е. величины

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C(\Delta x) \exp(i\omega\Delta x) d\Delta x. \qquad (4.2)$$

В качестве *х* выбирается координата вдоль скана топограммы, с последующим усреднением по всем сканам. Эта величина определяется ненадежно, поскольку величина S(w) имеет большой разброс точек (рис. 4.2). Рассчитанная таким образом спектральная фрактальная размерность существенно отличается от ФР покрытия и составляет величину $D_s \approx 2.5$. Такое различие результатов связано с тем, что поверхности не являются фрактальными объектами, а представляют собой объекты самоафинные. Фрактальные объекты структурами, которые являются «ВЫГЛЯДЯТ одинаково» (статистически эквивалентны) при преобразовании подобия вида:

$$z(\lambda x) = \lambda \cdot z(x) \ (4.3)$$

т.е. при масштабировании координаты *х* вдоль одного направления и таком же масштабировании координаты *z* вдоль другого направления. Плоские поверхности с шероховатостью не обладают



рис. 4.2. Пример зависимости спектра плотности мощности от частоты для поверхности аморфного сплава

таким свойством, поскольку направления вдоль поверхности и поперек неё не эквивалентны. Эти поверхности остаются статистически эквивалентными при аффинном преобразовании вида:

$$z(\lambda x) = \lambda^H \cdot z(x) \qquad (4.4)$$

где величина коэффициента Херста *H* :0 ≤ *H* ≤1.

Самоафинные поверхности не обладают единой фрактальной размерностью. На больших масштабах их размерность по покрытию ~2, что соответствует размерности плоской поверхности. В то же время на малых масштабах фрактальная размерность определяется коэффициентом *H* (*d*=2-*H* или 1/*H*, в зависимости от определения).

Применение метода вейвлет преобразований для изучения трансформации поверхностного рельефа под воздействием механической нагрузки [202]

Метод вейвлет-преобразований (wavelet transform), изложение которого можно найти в ряде обзоров (см., например, [204-206]) позволяет построить характеристики, аналогичные (4.2), для расчета ФР и лишён многих недостатков, имеющихся в методах расчета фрактальных характеристик, рассмотренных выше. В отличие от Фурье-преобразования, где в качестве базисных функций преобразования используются функции вида $\exp(ix) = \cos x + i \sin x$, являющиеся композицией синусоидальных волн с различными частотами, и делокализованные в пространстве, для вейвлет преобразования используются существенно локализованные солитонообразные функции. В качестве такой функции нами выбиралась функция вида «сомбреро», сконструированная из второй производной функции Гаусса:

$$\psi(x) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \exp(-\frac{x^2}{2}) \quad (4.5)$$

Применялись и другие виды вейвлетов, в частности Морле и Добеши четвертого порядка, но на конечные результаты влияния выбора вейвлета отмечено не было. Аналогичный вывод для вейвлетов семейства Добеши был получен в [207].

Базис вейвлет-преобразования, строится путем непрерывных масштабных преобразований и переносов $\psi(x)$ вида:

$$\psi_{a,b}(x) = \psi(\frac{x-b}{a}) \tag{4.6}$$

Коэффициент *а* называют масштабным коэффициентом, коэффициент *b* параметром сдвига. Тогда вейвлет-преобразование определяется как интегральное преобразование вида:

$$W(a,b) = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} z(x)\psi\left(\frac{x-b}{a}\right) dx$$
(4.7)

Результатом вейвлет-преобразования является функция двух переменных (*a u b*), несущая информацию о распределении неоднородностей различных масштабов (размеров дефектов) в пространстве. Пример wavelet преобразования для исходной поверхности, изображенной на рис. 1.2 из главы I представлен на рис. 4.3.

Непосредственно коэффициентов вейвлет-ИЗ вида преобразования СУДИТЬ наличии разнообразных можно 0 статистических закономерностях дефектной структуры поверхности. Существуют характерные «отпечатки» различных типов дефектов в спектре коэффициентов вейвлет преобразования, полученные для модельных систем и описанные в многочисленных обзорах (см., например, [208]). Не вдаваясь детали, заметим, что на рис. 4.3 видна характерная древовидная структура, которая свойственна для самоподобных фрактальных систем.

Наличие единой фрактальной размерности предполагает, что система представляет собой монофрактал. Это предположение эквивалентно тому, что шероховатость поверхности не зависит от места, выбранного на этой поверхности. Очевидно, что это упрощенное предположение реально вряд ли выполняется, поскольку более вероятно, что существуют пространственные флуктуации шероховатости. Это подтверждается и детальным рассмотрением рис. 4.3, на котором наблюдается наличие нескольких структур в различных точках поверхности. При этом, как известно [209], систему нельзя больше характеризовать единым параметром регулярности (фрактальной размерностью) и вместо нее следует вводить локальную характеристику, меняющуюся от точки к точке – показатель Гельдера h(x). Такие системы называются мультифракталами. Мультифракталы широко самоафинными применялись для исследования структуры материалов в работах Г.В. Встовского [210-213 и др.]. Вейвлет анализ позволяет эффективно исследовать такие системы. Если функция, описывающая систему, имеет в точке x_0 особенность с показателем Гельдера $h(x_0)$, то ее вейвлет преобразование на малых масштабах обладает скейлингом вида [214-217]:

$$W(x_0,b) \sim b^{h(x_0)}$$
 (4.8)

Такой скейлинг имеет место в том случае, если анализирующий вейвлет выбран «удачно», то есть число его нулевых моментов $n_{w} > h(x_0)$, т.е.

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^m \psi(x) dx = 0 \qquad \forall m: \ 0 \le m < n_{\psi}$$
(4.9)



рис. 4.3. Вейвлет преобразование поверхностного рельефа

Вейвлет анализ позволяет выявлять количественные характеристики мультифрактальных систем, такие как спектр мультифрактальных размерностей D(q), мультифрактальный спектр f(h) и другие с ними связанные. Для этой цели был использован аппарат фрактальной термодинамики, развитый в работах Арнеодо с сотрудниками [217-221]. Этот аппарат основан на принципе максимума модуля вейвлет-преобразования. В основе его лежит построение функции распределения вейвлет-коэффициентов вида:

$$Z(q,a) = \sum_{b_i(a)} |W(a,b)|^q \propto a^{\tau(q)}$$
(4.10)

Сумма в (4.10) берется по тем точкам пространства, в которых модуль вейвлет-преобразования принимает максимальные значения (по локальным максимумам модуля). Показано [215], что скелет, построенный из линий максимума модуля, содержит всю информацию о распределении особенностей исходной поверхности.

В работах [219,220] и др. указано, что существует глубокая аналогия между мультифрактальным формализмом и термодинамикой. Так величина $\tau(q)$ играет роль свободной энергии, а величина q – роль обратной температуры. Роль энергии играет величина показателя Гельдера h, а роль энтропии спектр сингулярностей f(h).

Расчет мультифрактальных свойств профилей поверхностей, полученных методом СТМ, проводился вдоль сканов топограмм с последующим усреднением по сканам. Из (4.10) можно рассчитать $\tau(q)$ используя линейную зависимость аппроксимацию $\log Z(q,a) - \log a$, а по известной зависимости $\tau(q)$ найти спектр f(h). Для этой цели использовался пакет программ Wavelab 8.02 разработки Стэндфордского университета [222]. Пример рассчитанных зависимостей $\tau(q)$ приведен на рис. 4.4и f(h) – на рис. 4.5.

Для приведенного примера зависимость $\tau(q)$ не является линейной, а спектр f(h) является уширенным, по сравнению со спектром для Броуновской кривой. Значение максимума спектра $f(h)\approx 1$, что свидетельствует о том, что носителем меры выступает прямая линия, а сама поверхность представляет собой самоафинный мультифрактал.

Можно приложении образцам ожидать, ЧТО при Κ механического напряжения мультифрактальные спектры будут претерпевать изменения. В качестве численных характеристик, описывающих эти изменения выбирались следующие параметры: размерность $D_{s} = 1 - \tau(1)$ фрактальная И полуширина мультифрактального спектра $\Delta = h_0 - h_{\min}$.

Зависимости от нагрузки ФР приведены на рис. 4.6. Несмотря на сильный разброс данных, вызванный как чисто экспериментальными ограничениями (таких как уход иглы СТМ из



рис. 4.4 Зависимость спектра показателей массы $\tau(q)$



рис. 4.5 Зависимость мультифрактального спектра *f*(*h*)

области наблюдения, измерения на воздухе) так и расчетными (200 сигналов на скан дают не очень хорошую статистику), можно отметить некоторые закономерности поведения ФР от приложенной нагрузки. На начальных стадиях механического нагружения наблюдается падение ФР размерности поверхности. При дальнейшем увеличении механической нагрузки наблюдается увеличение ФР.

Зависимость от нагрузки полуширины и положения максимума мультифрактального спектра приведена на рис. 4.7.

Из рисунка видно, что при приложении механического напряжения весь спектр сингулярностей смещается в сторону больших значений показателя Гельдера на начальной стадии нагружения. При этом ширина спектра увеличивается. Это этой стадии происходит разглаживание означает, ЧТО на поверхности (повышение её регулярности), однако этот процесс идет неоднородно по плоскости поверхности, так как степень неоднородности, характеризуемая шириной спектра, также увеличивается.

При дальнейшем увеличении механической нагрузки характер поведения спектра сингулярностей, как правило, меняется на обратный – ширина и положение спектра смещаются в сторону меньших значений. Это говорит о том, что на этой стадии нагружения система стремится к образованию новой монофрактальной структуры.

121

Так же как и в случае объемного разрушения, рассмотренного в предыдущей главе, были построены распределения образующихся дефектов по размерам на разных стадиях процесса разрушения. Эти распределения были построены для поверхности меди в условиях постоянной приложенной нагрузки. Аналогично тому, как это имеет место в объеме материала, на поверхности также происходит качественное изменение функций распределения дефектов по размерам BO времени. Ha начальных стадиях процесса распределение дефектов по размерам носит экспоненциальный характер. По мере развития процесса ширина этого распределения растет, поскольку увеличивается вклад крупных дефектов и, на последней стадии ОНО ИЗ экспоненциального наконец, превращается в степенное, что также свидетельствует о тенденции образования монофрактальной структуры на этой стадии процесса (рис. 4.8)

Основные выводы

Таким образом, при приложении небольших механических нагрузок к пленкам из аморфного сплава наблюдается разглаживание поверхности этих пленок. При дальнейшем увеличении механической нагрузки поверхности имеет тенденцию к формированию монофрактольной структуры.

поверхности Представляется, ЧТО разглаживание при приложении небольших механических напряжениях связано с тем, что исходная поверхность аморфного сплава формировалась в сильно неравновесных условиях (методом спинингования из Поэтому она расплава). имеет повышенную шероховатость. Действие растягивающего механического напряжения на такую поверхность аналогично разглаживанию смятого листа бумаги при его растяжении за края. Стремление к формированию новой фрактальной структуры при более высоких напряжениях отражает начальную стадию разрушения поверхности. Конечной стадией разрушения часто является состояние самоорганизованной критичности, для которого характерны самоподобные фрактальные структуры.



Рис. 4.6. Зависимости ФР от нагрузки



Рис. 4.7 Зависимости от нагрузки полуширины и положения максимума мультифрактального спектра



рис. 4. 8. Изменение характера функции распределения дефектов по размерам во времени (увеличение времени слева направо и сверху вниз).

Температурные несоизмеримости на поверхности кристаллов [223,224].

Введение

В предыдущих главах рассматривались неравновесные эффекты возникающие в твердых телах под действием механической нагрузки. Здесь же мы остановимся на нелинейном эффекте, проявляющемся во вполне равновесной ситуации – на поверхности В классическом диапазоне температуры. Основой кристалла анализируемого эффекта является рассмотренное в 2.1 отличие термодинамических свойств поверхности кристалла (средние квадраты амплитуд колебаний (СКА), коэффициент термического (KTP) расширения межплоскостные состояния) И OT соответствующих объемных значений. Если В направлении перпендикулярном поверхности изменению межплоскостных расстояний ничто не препятствует, ТО ПЛОСКОСТИ самой В поверхности избыточное над объемом тепловое расширение затруднено соседних поверхностных наличием атомов. Возникающая при этом несоизмеримость поверхностных И объемных слоев может быть устранена, если на поверхности образуется суперструктура термических типа дислокаций физической несоответствия, причиной, которой является нелинейность межатомного взаимодействия. Построению модели такой структуры и посвящается настоящая глава. Потенциал взаимодействия на поверхности предполагается таким же, как и в объеме кристалла. Это отличает рассматриваемую модель от других известных описаний несоизмеримости в кристаллах, (см., например, [225]) когда поверхностные атомы взаимодействуют по закону отличному от взаимодействия в объеме.

При этом оказывается удобным использовать известную модель дислокации Френкеля-Конторовой (ФК) [226], модифицировав ее учетом ангармонических членов между атомами цепочки. Эта модификация принципиально отличает настоящую модель от термодинамической модели [227]. В последнюю декаду число работ посвященных модели Френкеля-Конторовой существенно возросло. Одна из причин такого роста была отмечена выше (пункт 2.4) модель Френкеля и Конторовой позволяет описать формирование самоорганизованной критичности. Вторая причина связана с тем, что дислокация Френкеля-Конторовой по существу представляет собой солитон, научный интерес к которым в нелинейной механике обострился в 80е годы XX века. Действительно континуальное приближение модели ФК представляет собой уравнение синус-Гордона (sin-Gordon) столь популярное в физике солитонов. Примеры применения модели ФК для исследования солитонов можно найти в [228-230]. Мы же рассмотрим канонический ансамбль цепочек ФК и построим для него термодинамическую модель.

Модель Френкеля-Конторовой и ее модификация

Модель Френкеля-Конторовой представляет собой одномерную цепочку атомов, находящуюся в синусоидальном потенциальном рельефе подложки (рис. 5.1).



рис. 5.1. Классическая модель Френкеля-Конторовой

Для исследования свойств ядра дислокации число атомов на единицу превосходит число потенциальных ям, однако для исследования релаксации поверхности естественным является предположение о том, что каждый атом в статическом пределе находится на дне соответствующей ему потенциальной ямы. Предполагается, что между атомами действуют упругие силы, изображенные пружинами на рис. 5.1. Равновесная длина пружин равна расстоянию между соседними потенциальными ямами синусоидального рельефа. В отличие от традиционной модели Френкеля-Конторовой предполагается, что пружины обладают нелинейной упругостью. С учетом ЭТИХ предположений гамильтониан системы имеет вид:

$$H = \sum_{n} \frac{p_{n}^{2}}{2m} + \sum_{n} \left\{ \frac{f}{2} (x_{n+1} - x_{n} + u_{n+1} - u_{n})^{2} - \frac{g}{3} (x_{n+1} - x_{n} + u_{n+1} - u_{n})^{3} \right\}$$

+ $\frac{V_{0}}{2} \sum_{n} \left\{ 1 - \cos Q (na + x_{n} + u_{n}) \right\}$ (5.1)

Здесь *m* - массы атомов, p_n - их импульсы, f,g - упругие константы пружин (гармоническая и ангармоническая соответственно), x_n - средние положения атомов, отсчитанные от дна соответствующей потенциальной ямы, u_n - динамические смещения атомов, отсчитанные от средних значений, V_0 - амплитуда потенциала подложки, $Q = 2\pi/a$ - волновой вектор этого потенциала, a - равновесные расстояния в статическом пределе, когда каждый атом находится на дне соответствующей ему потенциальной ямы подложки.

Для расчета термодинамических характеристик поверхности разумно использовать самосогласованные методы, рассмотренные в главе 1. В качестве вспомогательной системы используем систему гармонических осцилляторов с гамильтонианом

$$H_{0} = \sum_{n} \frac{p_{n}^{2}}{2m} + \sum_{n} \left\{ \frac{\phi_{n}}{2} u_{n}^{2} \right\}$$
(5.2),

где ϕ_n - набор вариационных силовых констант, по которым проводится минимизация свободной энергии.

Задачей расчета является определение равновесных положений атомов в системе.

Термодинамический расчет модели.

Сущность термодинамического расчета модели заключается в вычислении свободной энергии по формуле

$$F \approx F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0, \tag{5.3}$$

определении вариационных силовых констант из уравнений самосогласования вида

$$\frac{\partial F}{\partial \phi_n} = 0 \tag{5.4},$$

и нахождении искомых положений атомов из уравнений равновесия вида

$$\frac{\partial F}{\partial x_n} = 0 \tag{5.5}.$$

Поскольку кинетические части гамильтонианов (5.1) и (5.2) одинаковы, в (5.3) по сути фигурируют только потенциальные части:

$$F \approx F_0 + \langle U - U_0 \rangle_0$$
 (5.6)

В рассматриваемой модели член $<U>_0$ равен

$$_{0}=\sum_{n}\psi(x_{n+1}-x_{n})+\frac{V_{0}}{2}\sum_{n}\left\{1-\cos Q(na+x_{n})\exp\left(-\frac{Q^{2}kT}{2\phi_{n}}\right)\right\}$$
(5.7)

Здесь *k* - постоянная Больцмана, *T* - абсолютная температура, *ψ*(*x*) - смягченный потенциал с кубической ангармоничностью, равный, согласно [27]:

$$\psi_{n,n-1}(x) = \frac{f}{2}x^2 - \frac{g}{3}x^3 + \left(\frac{f}{2} - gx\right)\left(\frac{1}{\phi_n} + \frac{1}{\phi_{n-1}}\right)kT$$
(5.8)

Величины *F*₀ и *<U*₀*>*₀, входящие в (5.6), представляют собой свободную энергию и среднюю потенциальную энергию системы гармонических осцилляторов и определяются выражениями

$$F_0 = kT \sum_n \ln \frac{\hbar}{kT} \sqrt{\frac{\phi_n}{m}}$$
(5.9)

$$< U_o >_0 = \frac{1}{2} NkT$$
 (5.10)

N - полное число атомов в системе.

Зная выражение для свободной энергии можно получить явные выражения для уравнений (5.5), (5.4):

$$(2x_{n} - x_{n-1} - x_{n+1}) \left[f - g(x_{n+1} - x_{n-1}) \right] - gkT \left(\frac{1}{\phi_{k-1}} - \frac{1}{\phi_{k+1}} \right) + \frac{QV_{0}}{2} \sin Q(na + x_{n}) \exp \left(-\frac{Q^{2}kT}{2\phi_{n}} \right) = 0$$
(5.11)

$$\phi_n = 2[f - g(x_{n+1} - x_{n+1})] + f_0 \exp\left(-\frac{Q^2 kT}{2\phi_n}\right) \cos Q(na + x_n)$$
(5.12)

Здесь $f_0 = \frac{V_o}{2}Q^2$ - силовая константа синусоидальной подложки.

Полученная система уравнений имеет ясный физический смысл: (5.11) представляет собой систему уравнений равновесия атомов в смягченном потенциале подложка+нелинейная упругость; система (5.12) определяет силовые постоянные по кривизне смягченного потенциала на дне его ямы.

Система уравнений (5.11)-(5.12) сильно нелинейна. Для получения аналитических оценок ее можно заменить эквивалентной континуальной системой. При этом предполагается, что атомные смещения представляют собой гладкие функции положений атомов, которые можно разложить в ряд Тейлора. Тогда, заменяя дискретные величины x_n на непрерывные u(x), и раскладывая их с точностью до второго порядка находим континуальное представление (5.11)-(5.12):

$$a^{2}\frac{d^{2}u}{dx^{2}}\left(f-2ga\frac{du}{dx}\right)-2gakT\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{f^{*}(x)}\right)-\frac{f_{0}}{Q}\sin Qu=0$$
(5.13)

$$f^{*}(x) = 2\left(f - 2g\frac{du}{dx}\right) + f_{0} \exp\left(-\frac{Q^{2}kT}{2f^{*}(x)}\right) \cos Qu$$
 (5.14)

При переходе от (5.11)-(5.12) к (5.13)-(5.14) использовалась цепочка соотношений:

$$\frac{1}{f_{k-1}} - \frac{1}{f_k} = \frac{f_{k+1} - f_k + f_k - f_{k-1}}{f_{k+1} f_{k-1}} \approx \frac{2a}{(f^*)^2} \frac{df^*}{dx} = -2a \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{f^*}\right)$$
(5.15)

Таким образом, от системы 2*N* конечноразностных уравнений мы перешли к системе двух дифференциальных уравнений.

Вводя безразмерные переменные

$$\varepsilon^* = \frac{f}{2ga}, \quad A = \frac{f_0}{f(Qa)^2}, \quad \lambda^2(u, u') = \frac{kT}{f^*a^2},$$
 (5.16)

где ε^{*} - соответствует разрывной деформации межатомной связи в потенциале с кубической ангармоничностью, а λ^2 представляет собой безразмерный средний квадрат амплитуды колебаний атома, уравнение (5.13) преобразуется к виду:

$$\frac{d^2u}{dx^2}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon^*}\frac{du}{dx}\right) - \frac{1}{\varepsilon^*}\frac{d}{dx}\lambda^2 - AQ\sin Qu = 0$$
(5.17)

Интегрируя один раз, понижаем порядок производных:

$$(u')^{2} - \frac{2}{3\varepsilon^{3}} - \frac{2}{\varepsilon^{*}}J(u,u') = C - 2A\cos Qa$$
(5.18)

Здесь
$$J(u,u') = \int du \frac{d}{dx} \lambda^2(u,u')$$
.

В выражении (5.18) мы пренебрегли слабым смягчением потенциала подложки. *С* - константа интегрирования, которая определяется из граничных условий.

Решение (5.18) можно найти в первом порядке теории возмущений по ангармонической константе $1/\varepsilon^* = 2ga/f$. Оно имеет вид:

$$\varepsilon(x) = \varepsilon_0(x) \left\{ 1 + \frac{1}{\varepsilon^*} \left[\frac{1}{3} \varepsilon_0(x) + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_T}{1 + \frac{C}{4A} - \pi^2 \varepsilon_0(x)} \right] \right\}$$
(5.19)

Здесь $\varepsilon_T = \frac{gkT}{f^2 a}$ - тепловая деформация свободной атомной цепочки (без подложки), $\varepsilon_0(x) = \sqrt{C+2A} \operatorname{dn}(x) = \sqrt{C-2A} \frac{1}{\operatorname{dn}(x)}$, $\operatorname{dn}(x)$ - дельта-амплитуда Якоби, $\varepsilon = u'$ - деформация. При этом учтено граничное условие u(x=0)=0. Второе граничное условие для константы *С* можно получить из условия равновесия N- ного атома цепочки:

$$\psi'(x_N - x_{N-1}) + \frac{f_0}{Q} \sin Q x_n = 0$$
(5.20)

Предположим, что число N выбрано так, что N-ный атом находится на дне потенциальной ямы подложки (cos*Qu* = 1). Тогда в первом порядке по ангармонической константе находим:

$$\varepsilon_N = \frac{gkT}{fa} \left(\frac{1}{f_N} + \frac{1}{f_{N-1}} \right)$$
(5.21)

Пренебрегая краевым эффектом, спадающим на длине в несколько межатомных расстояний, положим $f_N \approx f_{N-1} = 2f + f_0$. Тогда величина $\varepsilon_a = \sqrt{C - 2A}$ определяется положительным корнем квадратного уравнения

$$\varepsilon_a^2 + \varepsilon_a (3\varepsilon^* + \varepsilon_T) - 2\varepsilon^* \varepsilon_T = 0 \tag{5.22}$$

Таким образом задача о нахождении тепловых деформаций атомов цепочки в модели Френкеля Конторовой решена.

Обсуждение результатов

Поскольку решение (5.19) содержит эллиптическую функцию Якоби, продольная деформация атомной цепочки, моделирующей поверхностный слой атомов, является периодической функцией координат, причем период поверхностной структуры зависит от температуры. Его величина может быть рассчитана по формуле

$$\frac{x_{nep}}{a} = \frac{2K(k)}{\pi\sqrt{C+2A}} \tag{5.23}$$

где $k = \sqrt{\frac{4A}{C+2A}}$, K(k)- полный эллиптический интеграл первого рода. Зависимость периода, рассчитанного по формуле (5.23) представлена на рис. 5.2. Деформация поверхностной структуры при *T* = 300*K* приведена на рис. 5.3.

В области комнатной температуры и выше зависимость периода повехностной структуры от температуры слабая (период составляет 13*a* при T = 300K и 10*a* при T = 1200K. Это соответствует линейной плотности дислокаций несоответствия примерно $2 \cdot 10^6$ на сантиметр.

В рассмотренном континуальном пределе период поверхностной структуры термических дислокаций несоответствия меняется непрерывно, в то время как в дискретном случае он обязан быть целым числом. Это отвечает физической ситуации, когда при изменении температуры между критическими точками в системе происходит накопление термических напряжений, которые снимаются в критических точках фазовыми переходами с образованием поверхностных суперструктур.

В области низких температур зависимость периода от температуры более сильная. Следует, однако, иметь в виду, что термодинамический расчет был проведен в классическом случае без учета квантовой статистики, учет которой может поправить результаты.

Амплитудные значения деформаций в максимумах и минимумах равны соответственно:

$$\varepsilon_{\min} = \sqrt{C - 2A}$$
 $\varepsilon_{\max} = \sqrt{C + 2A}$ (5.24)

Таким образом показано, что нелинейные эффекты взаимодействия атомов на поверхности кристаллов оказываются весьма существенными и могут быть ответственны за структурные перестройки поверхности кристаллов.

экспериментально наблюдаемой Пример суперструктуры приведен на рис. 5.4. Такая суперструктура (7х7) наблюдается в туннельном микроскопе на грани Si (111) после отжига при температуре 1250°С. Лишние на каждые 6 межатомных расстояний атомы приподняты над плоскостью грани. В то же время при температуры наблюдается закалке такой более С же мелкомасштабная суперструктура (2x1), отвечающая термодинамическому равновесию при высокой температуре. Эти

результаты качественно согласуются с представленной моделью, в частности с уменьшением периода суперструктуры при увеличении температуры.



рис. 5.2 Зависимость периода поверхностной структуры от

температуры



рис. 5.3. Деформация поверхностной структуры при T = 300K



рис. 5.4 равновесная суперструктура 7х7, Si (111), I. Hwang et al Phys.Rev. **83**, 1, 120 (1999)

Микроскопические основы термоупругого эффекта в твердых телах.

Введение

Термоупругим эффектом называют изменение температуры твердого тела при его упругом адиабатическом деформировании. Он был теоретически описан лордом Кельвином еще в конце 19 века (см., например [231]). В результате была получена формула Кельвина вида:

$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{\alpha \sigma}{C} \tag{6.1}$$

Здесь Δ*T* - изменение температуры при приложении к материалу одноосного механического напряжения *σ*; *α* - линейный коэффициент термического расширения, *С* - удельная теплоемкость.

Существует множество способов термодинамического получения (6.1), простейший из которых, по-видимому, следующий. Предполагая энтропию зависящей от двух параметров состояния – деформации ε (или объема V) и абсолютной температуры T, полное изменение энтропии можно записать в виде

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$$
(6.2)

Поскольку при адиабатическом процессе изменения энтропии не происходит, слагаемые в правой части (6.2) равны друг другу с обратным знаком. Тогда изменение температуры определяется формулой

$$dT = -\frac{\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}}{\frac{\partial S}{\partial T}}d\varepsilon$$
(6.3)

из которой выражение (6.1) получается подстановкой выражений для термодинамических производных через теплоемкость, КТР и механическое напряжение.

В настоящей главе исследуется микроскопическое обоснование термоупругого эффекта. Сначала рассматривается энергетика ангармонического осциллятора, как ОСНОВНОГО элемента колебательной динамики низкомолекулярных твердых тел, при его адиабатическом механическом нагружении. Полученные обобщаются случай результаты на квантового осциллятора, подвергающегося механическому воздействию при нулевой абсолютной температуре. Поскольку изменение температуры в этом случае невозможно, результат такого воздействия a priori неизвестен. Далее строится термодинамика необратимых процессов ансамбля одномерных ДЛЯ атомных цепочек (одномерных кристаллов). Выводятся уравнения состояния для такого ансамбля.
Полученные уравнения применяются для случая адиабатического деформирования одномерного кристалла. В результате получается формула, аналогичная (6.1) в которой величины выражаются непосредственно через микроскопические параметры. Более того, детализируется энергетика термоупругого эффекта. На основе этих результатов выводится адиабатический инвариант в термодинамике твердого тела, аналогичный инварианту механическому [232]. И, наконец, рассматриваются особенности термоупругого эффекта в полимерных макромолекулах и кристаллах, в которых основным элементом динамики простой осциллятор, является не а трехатомная молекула, способная к растяжению и изгибу.

Энергетика адиабатически нагружаемого ангармонического осциллятора [233].

Рассматривается осциллятор, потенциальная энергия которого имеет вид кубической параболы:

$$U(x) = \frac{f}{2}x^2 - \frac{g}{3}x^3 \tag{6.4}$$

Здесь *f* - упругая силовая постоянная, *g* - коэффициент ангармонизма, *x* - смещение осциллятора из положения равновесия. Это выражение описывает разложение потенциальной энергии в ряд вблизи дна потенциальной ямы. Использование такого рода разложения оправдано, поскольку рассматриваются малые отклонения осциллятора из положения равновесия.

Из (6.4) можно найти такие параметры как $D = \frac{f^3}{6g^2}$ - энергию диссоциации и $F_m = \frac{f^2}{4g}$ - прочность связи.

Κ осциллятору прикладывается зависящая времени OT механическая сила F(t), которая предполагается нарастающей во времени от 0 до некоего конечного значения $F_0 << F_m$ (чтобы смещения осциллятора оставались малыми). Эта сила прикладывается к осциллятору «адиабатически» в том смысле, что характерное время ее изменения много больше периода колебаний добавкой осциллятора. Действие СИЛЫ описать МОЖНО ee потенциала к (6.5). Тогда полная энергия осциллятора в поле силы равна:

$$E(t) = E_{kin} + U(x) - F(t) \cdot x \tag{6.5}$$

где E_{kin} - кинетическая энергия осциллятора, U(x)потенциальная энергия вида (6.4). Нужно заметить, что в силу явной зависимости силы от времени энергия системы не сохраняется.

Выражение (6.5) можно преобразовать к виду [234]

$$E(t) = E_{kin} + \frac{f_F}{2} (x - x_0)^2 - \frac{g}{3} (x - x_0)^3 - U_0$$
(6.6)

$$\mathbf{FAe} \ x_0 = \frac{f}{2g} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{F}{F_m}} \right), \ f_F = f \left(\sqrt{1 - \frac{F}{F_m}} \right) \ U_0 = \frac{f_F}{2} x_0^3 + \frac{g}{3} x_0^3.$$

Выражение (6.6) отражает тот факт, что действие силы F приводит к тому, что осциллятор колеблется относительно смещенного положения равновесия x_0 со смягченной силовой постоянной f_F в потенциальной яме, дно которой смещено относительно исходной на величину U_0 . При этом величина $E_{vibr} = E + U_0$ имеет смысл колебательной энергии системы.

Вводя безразмерные переменные

$$W = \frac{E}{D}$$
, $P = \frac{F}{F_m}$, $z = \frac{g}{f}x$,

выражение (6.5) можно переписать в виде:

$$W(t) = W_{kin} + 3z^2 - 2z^3 - 1.5P(t)z$$
(6.7)

Задачей является определение зависимости энергии от силы.

Система участвует в двух видах движения: быстром колебательном процессе, связанным с начальным возбуждением осциллятора и медленном процессе, вызванном временной зависимостью приложенной силы. Для описания такого типа движения можно использовать адиабатическое приближение (в его механическом представлении [232]).На периоде колебаний τ_0

изменение энергии системы связано именно с медленным процессом и составляет $\Delta W = \langle dW/dt \rangle_{\tau_0}$ (усреднение производится по периоду колебаний). Изменение силы при этом составляет $\Delta P = (dP/dt) \cdot \tau_0$. Вследствие очевидной малости ΔP и ΔW можно принять, что

$$\frac{dW}{dP} \cong \frac{\Delta W}{\Delta P} = <\frac{dW}{dt} > /\frac{dP}{dT}$$
(6.8)

Для нахождения $\langle \frac{dW}{dt} \rangle$ можно использовать известное положение о том, что полная временная производная неконсервативной системы равна ее частной производной, в силу того, что члены, содержащие координаты И импульсы, гамильтоновским уравнениям удовлетворяют движения, И, вследствие этого, не дают вклад при дифференцировании. Поэтому из (6.8) следует:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{\partial W}{\partial t} = -1.5 \frac{dP}{dt} z(t)$$
(6.9)

В силу адиабатичности процесса при усреднении (6.9) можно вынести производную силу за знак усреднения. Тогда из (6.8) с учетом (6.9) получаем:

$$\frac{dW}{dP} = -1.5 < z(t) > \tag{6.10}$$

При небольших значениях внешней силы *P* и начальных значениях энергии возбуждения осциллятора *W*₀ (*P*,*W*₀ <<1), среднее значение координаты *z* можно считать равным сумме двух составляющих:

$$\langle z(t) \rangle \cong z_0(P) + z_a(W_{vibr}),$$
 (6.11)

где $z_0(P)$ - статическое смещение дна потенциальной ямы, которое при малых нагрузках составляет величину $\frac{P}{4}$ (это следует из 6.6); $z_a(W_{vibr})$ - динамическое смещение среднего положения осциллятора за счет ассиметрии потенциальной ямы. Эта величина, согласно [232] составляет $z_a(W_{vibr}) \cong \frac{W_{vibr}}{6}$. Поскольку $W_{vibr} = W + \frac{U_0}{D} \cong W + O(P^2)$, можно пренебречь в (6.11) квадратичным по силе членом по сравнению с линейным, считая $W_{vibr} \approx W$. С учетом этих величин уравнение (6.10) приобретает вид:

$$\frac{dW}{dP} + \frac{W}{4} = -\frac{3}{8}P \tag{6.12}$$

решение которого при начальном условии $W(P=0) = W_0$ имеет вид (с точностью до членов II порядка малости по силе):

$$W(P) \cong W_0 - \frac{1}{4}W_0P - \frac{3}{16}P^2$$
(6.13)

Отсюда для колебательной энергии $W_{vibr} = W(P) + \frac{U_0}{D} \cong W(P) + \frac{3P^2}{16}$ находим

$$W_{vibr} \cong W_0 - \frac{1}{4} W_0 P \tag{6.14}$$

Два последних члена в выражении (6.13) равны изменению потенциала внешней силы на динамическом и статическом адиабатического нагружения), смещении (в **УСЛОВИЯХ** Изменение быть соответственно. энергии системы может непосредственно усреднением (6.7). T.o., рассчитано при приложении к осциллятору внешнего поля вида (6.5) энергия системы меняется в меру потенциала поля, причем упругая часть энергии в меру статической составляющей поля, а колебательная часть – в меру динамической составляющей.

Аналогичный результат нетрудно получить численно, интегрируя уравнения движения осциллятора при заданном законе изменения нагружающей силы. Это было сделано для временной зависимости силы вида:

$$P(t) = P_0 \cdot \left(1 - \exp(-\frac{t}{t_0})\right) \tag{6.15}$$

при значениях $W_0 = 0.2$, $-0.2 \le P_0 \le 0.2$. Результаты расчета представлены на рис. 6.1 и 6.2.

Из рис. 6.1 следует, что сделанное предположение об аддитивности статического и динамического смещений, равно как и независимости последнего от внешней силы, действительно оправдывается.

Для энергии самого осциллятора в конечном состоянии выполняется закон сохранения вида:

$$E_2 - E_1 = \int_0^t F(t)\dot{x}(t)dt$$
 (6.16)

Вычислениями, аналогичными (6.8-6.13) можно показать, что в безразмерных переменных в стационарном состоянии

$$W_2 - W_0 = 1.5 \cdot P \cdot z(t) - \frac{3}{16}P^2 - \frac{1}{4}P \cdot W_0$$
(6.17)



рис. 6.1 Силовые зависимости полного (1) и статического (2) средних смещений осциллятора в конечном состоянии. Линия представляет расчетное значение по формуле (6.6)



рис. 6.2 Силовые зависимости энергий: (1) – средней кинетической, (2) средней потенциальной, (3) – колебательной, (4) – смещение дна ямы (6.6). Линия представляет значение, рассчитанное по формуле (6.14).

Для среднего значения этой величины равной сумме его кинетической и потенциальной энергии нетрудно получить в конечном состоянии (в безразмерных единицах)

$$< W_2 > = < W_{kin} + W_{pot} > \approx W_0 + W_{stat}$$
 (6.18)

т.е. среднее значение энергии осциллятора изменяется на величину равную средней работе внешней силы при адиабатическом нагружении. Поскольку при этом, как видно из рис. 6.2 меняются кинетическая и потенциальная составляющая энергии осциллятора, можно сделать вывод о том, что при адиабатическом нагружении происходит перераспределение составляющих энергии внутри осциллятора.

Таким образом, мы имеем два эквивалентных описания поведения ангармонического осциллятора при адиабатическом нагружении. Первое описание, основанное на перенормировке потенциальной энергии (6.6) относится к системе, в которую включен потенциал внешнего поля. При этом мы рассчитываем изменение уровня энергии относительно дна потенциальной ямы и трактуем это изменение как изменение колебательной энергии осциллятора. Энергия системы в этом случае не сохраняется. При втором описании мы рассчитываем энергию осциллятора исходя из сохранения (6.16). В этом случае закона средняя энергия осциллятора изменяется лишь в меру упругой составляющей работы внешней происходит перераспределение СИЛЫ И

кинетической и потенциальной составляющих энергии внутри самого осциллятора.

Энергетика адиабатически нагружаемого квантового осциллятора

Результаты расчета энергетики классического осциллятора несложно обобщить на квантовый случай. Это представляет интерес, поскольку адиабатическое растяжение при абсолютном нуле температур не может привести к изменению температуры.

Для выяснения особенностей энергетического баланса в этом случае рассматривается квантовый осциллятор при приложении к нему механической нагрузки. Нами был рассмотрен осциллятор, находящийся в основном состоянии с наинизшей энергией. Этот осциллятор в стационарном состоянии описывается обычным стационарным уравнением Шредингера

$$H\psi = E\psi \tag{6.19}$$

В качестве потенциальной функции выбирается кубическая парабола, описывающая ангармонический осциллятор (6.4). Как и в классическом случае действие внешней силы учитывалось введением в потенциальную энергию дополнительного потенциала внешней силы. Вводя безразмерную единицу длины $\xi = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$,

уравнение Шредингера можно преобразовать к безразмерному виду:

$$-\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi + \left(\frac{1}{2} \xi^2 - \frac{\xi^3}{3\xi_0} - \frac{1}{4} P \xi \xi_0\right) = \lambda \psi$$
(6.20)

В этих соотношениях $\omega = \sqrt{\frac{f}{m}}$ - частота колебаний эквивалентного гармонического осциллятора, $P = \frac{4g}{f^2}F$ - внешняя сила, измеренная в единицах предельной силовой прочности осциллятора, $\xi_0 = \sqrt{\frac{6U}{\hbar\omega}}$ - безразмерная длина, равная расстоянию от дна ямы до вершины барьера, $U = \frac{f^3}{6g^2}$ - величина энергетического барьера для рассматриваемого осциллятора, $\lambda = \frac{E}{\hbar\omega}$ собственное значение энергии, измеренное в относительных единицах.

Уравнение (6.20) необходимо дополнить граничными условиями. Здесь, однако, возникает проблема. Если потребовать ограничение волновой функции на бесконечности, осциллятор окажется неустойчивым, в том смысле, что за счет туннелирования система покинет рано или поздно потенциальную яму. Чтобы это предотвратить и искусственно ограничить ее в пределах ямы выбирались граничные условия равенства нулю волновой функции достаточно глубоко под барьером. Следует отметить, что аналогичная проблема возникает и в термодинамике, когда мы рассматриваем ансамбль кубических осцилляторов. Функция распределения для такого ансамбля

$$\rho(x) \propto \exp(-\frac{V(x)}{kT})$$
(6.21)

также стремится к бесконечности при больших положительных х. Это говорит о нестабильности осциллятора по отношению к тепловым флуктуациям. Чтобы обойти расходимость обычно предполагают, ЧТО смещения осциллятора ИЗ положения равновесия малы и, оставляя в экспоненте гармоническую часть, ангармоническую добавку раскладывают В ряд. Сделанное предположение о занулении волновой функции под барьером, также ограничивает смещения осциллятора малыми значениями.

Уравнение Шредингера (3) вместе с граничными условия $\psi(-\frac{\xi_0}{2}) = \psi(\frac{\xi_0}{2}) = 0$ решалось численно при различных значениях внешней силы. К рассчитанному в основном состоянии собственному значению λ добавлялась энергия смещения дна потенциальной ямы, чтобы получить собственное значение энергии, отсчитанное от дна ямы, аналог колебательной энергии в [233].

Результаты представлены на рис. 6.3. Как и в случае классического осциллятора, уровень энергии квантового осциллятора линейно меняется в зависимости от приложенной нагрузки. Можно предположить, что это изменение, как и в классическом случае, равно изменению потенциала внешней силы на среднем «динамическом» смещении осциллятора, вызываемом ангармонизмом. Как было показано в [233], данное смещение не зависит в первом приближении от нагружающей силы. Оно было рассчитано при нулевой нагрузке по стандартной формуле расчета средних значений в квантовой механике:

$$\langle \xi \rangle = \frac{\int \xi \psi(\xi) \psi^{*}(\xi) d\xi}{\int \psi(\xi) \psi^{*}(\xi) d\xi}$$
(6.22)

Изменение потенциала поля силы на этом смещении представлено на рис. 6.4 вместе с изменением уровня энергии по отношению к его значению при нулевой нагрузке. Видно, что, как и в классическом случае, изменение уровня энергии с хорошей точностью совпадает с величиной изменения потенциала поля.

Т.о. как и для классического осциллятора, при приложении к квантовому осциллятору внешнего поля энергия системы меняется в меру этого поля: колебательная энергия обусловливается динамической составляющей деформации, а упругая энергия – статической.



рис. 6.3 Зависимость энергии основного состояния квантового осциллятора (в единицах *ħ*ω от внешней силы)



рис. 6.4 Изменение энергии основного состояния при механическом нагружении квантового ангармонического осциллятора (точки) и работа внешней силы на динамическом перемещении.

Описание термоупругого эффекта в одномерном кристалле методом статистической термодинамики [236]

Во введении к настоящей главе была рассмотрена энтропийная природа термоупругого эффекта в твердых телах в рамках феноменологической термодинамики. Однако микроскопические детали эффекта при таком рассмотрении остаются завуалированы. Для выявления этих деталей необходима теория, построенная непосредственно микроскопики. Такой теорией, ИЗ устанавливающей связь между микроскопическими параметрами и макроскопическим описанием, является статистическая механика. Ha статистической языке макроскопические механики наблюдаемые получаются усреднением в фазовом пространстве динамических функций. Техника микроскопических таких усреднений описана в [80,82].

В работе [237] аппарат статистической механики был применен для построения синергетической модели одномерного кристалла – линейной цепочки атомов, связанных нелинейными взаимодействиями. Было отмечено, что основные полевые уравнения, отвечающие законам сохранения энергии и импульса, имеют вид гидродинамических

$$\frac{\partial \rho \, \overline{v}}{\partial t} + \nabla \, \cdot \left(\rho \, \overline{v} \, \overline{v} + \overline{\overline{P}} \right) = 0 \tag{6.23}$$

$$\frac{\partial \rho w}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \overline{v} w + \overline{S}) + \overline{\overline{P}} : \nabla \overline{u} = 0$$
(6.24),

где ρ - плотность материала, \bar{v} - вектор скорости деформации, \bar{P} - тензор напряжений, *w* - плотность внутренней энергии, Входящие в эти уравнения функции плотности внутренней энергии и тензора напряжений должны быть дополнительно определены через основные независимые переменные плотности массы, температуры и тензора деформации, и содержать вклад взаимодействия частиц в конкретной рассматриваемой системе. Третью величину такого типа вектор теплового определить потока можно его феноменологическим теплопроводность: выражением через $\overline{S} = -\lambda \nabla T$, где λ - коэффициент теплопроводности.

Наиболее просто определение вышеупомянутых функций производится в приближении термодинамики необратимых процессов, основывающейся на гипотезе локального равновесия, и эти функции представляют собой уравнения состояния вида: $w = w(\overline{\varepsilon}, T), \ \overline{P} = \overline{P}(\overline{\varepsilon}, T)$

Уравнения для *w* и *P* можно получить исходя из термодинамических потенциалов, рассчитанных при помощи рассмотренных в главе 1 самосогласованных приближений, основанных на вариационном принципе статистической физики. Используя самосогласованное эйнштейновское приближение, свободная энергия одномерного кристалла может быть представлена в виде [14,27,29]:

$$F = -N \frac{kT}{2} + N \frac{kT}{2} \ln \frac{\hbar}{2kT} \sqrt{\frac{\phi}{m}} + (N - 1)\psi(\Delta a)$$
(6.25)

где $\psi(x)$ - смягченный потенциал парного взаимодействия, Δa равновесное отклонение межатомного расстояния от его механического значения, *N* -число атомов в системе. Выражение для смягченного кубического потенциала находим, используя его фурьеразложение

$$\psi(\Delta a) = \int \varphi(q) e^{iq\Delta a} e^{-\frac{q^2 kT}{\phi}} dq$$
(6.26)

а силовая постоянная *ф* определяется уравнением самосогласования

$$\phi = 2\psi''(x) = 2\frac{d}{dx}\int \varphi(q)e^{iqx}e^{-\frac{q^2kT}{\phi}}dq$$
(6.27)

На масштабах, значительно превышающих величину *kT/ø*, которая представляет собой средний квадрат амплитуды колебаний

атомов, для потенциала ψ и силовой постоянной ϕ справедливы длинноволновые разложения [237]

$$\psi(x) \approx \frac{kT}{2} + \varphi(x) + O(\varphi^{IV} / \varphi''), \quad \phi(x) \approx 2\varphi''(x) + O(\varphi^{IV} / \varphi'').$$
 (6.28)

Тогда для основных термодинамических функций внутренней энергии, тензора напряжений и энтропии:

$$w = F + TS$$
, $\sigma = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon}$, $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\varepsilon}$

получаем:

$$w = kT + \varphi(\Delta a), \quad P = -\frac{1}{a^2} \left[\varphi' + \frac{1}{2} kT \frac{\varphi''}{\varphi''} \right]; \quad S = k \left(1 - \ln \frac{\hbar}{2kT} \sqrt{\frac{\phi}{m}} \right). \tag{6.29}$$

Тензор напряжений сводится в одномерном случае к давлению *Р.* Характерной особенностью внутренней энергии *w* является ее аддитивность по отношению к двум физическим компонентам тепловой энергии и потенциальной энергии взаимодействия. Такое выражение является точным для кубического потенциала парного взаимодействия. Характерной особенностью давления в системе является его аддитивность по отношению к тем же ДBVM составляющим – потенциальной, отражающей упругость, И тепловой, связанной с энтропийной силой теплового давления.

Подставляя полученные уравнения состояния (6.29) в систему уравнений (6.23,6.24), окончательно получаем явный вид уравнений термодинамики необратимых процессов:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{1}{a} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} [\varphi'' + \frac{1}{2} k T (\frac{\varphi^{(4)}}{\varphi''} - \frac{\varphi'''^2}{\varphi''^2})] + \frac{k}{2a^2} \frac{\varphi'''}{\varphi''} \frac{\partial T}{\partial x}$$
(6.30)

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \chi \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{1}{2} a T \frac{\varphi''}{\varphi''} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} = 0$$
(6.31)

Первое из этих уравнений представляет собой уравнение колебаний нелинейной струны с зависящей от температуры скоростью звука и дополнительным затуханием за счет градиента температур. Второе уравнение является уравнением теплопроводности с учетом деформации.

Хотя общий вид уравнений (6.30,6.31) в феноменологической механике сплошных сред известен давно (см., например, [238, 239]), однако, выражения для феноменологических коэффициентов через микроскопические параметры потенциала взаимодействия получен, по-видимому, впервые.

Таким образом, оказывается построенной задача необратимых термодинамики процессов одномерного ДЛЯ кристалла со всеми ее основными особенностями: 1) наличие уравнений эволюции, отражающих основные законы сохранения, 2) гипотеза о существовании локального равновесия, в котором определяется термодинамический потенциал, 3) следующие из этой гипотезы уравнения состояния, связывающие феноменологические параметры с микроскопическими.

Для рассмотрения термоупругого эффекта адиабатически деформируем рассматриваемую систему. Это означает выполнение

165

двух условий: 1) деформирование происходит столь быстро, что успевает релаксировать тепло не И можно пренебречь теплопроводностью В уравнении (6.31); 2) деформирование происходит столь медленно, что нормальные моды струны не возбуждаются. Таким образом, в каждом сечении струны деформация однородна и равна внешней заданной. При этом Тогда смещение $u(x,t) = \varepsilon_0(t)x$. уравнение теплопроводности принимает вид:

$$\frac{dT}{dt} - \frac{aT}{2} \frac{\varphi'''}{\varphi''} \frac{d\varepsilon}{dt} = 0$$
(6.32)

Предполагая температурные изменения малыми, и линеаризуя это уравнение, имеем

$$\frac{d}{dt}\left[\delta T + \frac{gaT_1}{f}\varepsilon_0(t)\right] = 0 \tag{6.33}$$

Поскольку в начальный момент времени внешней деформации нет (хотя при конечных температурах есть тепловое расширение) и температура равна исходной - *T*₁, константа интегрирования равна нулю и для изменения температуры находим

$$\frac{\delta T}{T_1} = -\frac{g}{f} a \varepsilon_0(t) \tag{6.34}$$

Выражение (6.34) представляет собой формулу для термоупругого эффекта, в которую явно входят микроскопические константы парного потенциала взаимодействия. Таким образом, показана эффективность применения термодинамики необратимых процессов для явления неравновесного деформирования материалов.

Рассмотрим теперь детали энергетики при адиабатическом деформировании одномерной атомной цепочки в условиях постоянства энтропии. Основой рассматриваемой здесь энергетики адиабатического деформирования является закон сохранения энергии, имеющий в данном случае вид первого начала термодинамики

$$dQ = TdS = dw + Pa^{3}d\varepsilon = 0.$$
(6.35)

Для конечных изменений величин выражение (6.35) следует проинтегрировать между начальным и конечным состоянием. Начальным состоянием является состояние термодинамического равновесия с температурой T_1 , и соответствующей ей тепловой деформацией $\varepsilon_1 \cong gkT_1/af^2$. Конечное состояние, вызванное внешней деформацией, характеризуется температурой T_2 и деформацией ε_2 , которую можно в общем случае представить в виде:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_f \,. \tag{6.36}$$

При этом выражение (6.36) определяет механическую деформацию *є* _f в адиабатическом процессе.

Интегрируя (6.35) с учетом (6.29) получаем

$$k\Delta T + \Delta \varphi = -a^{3} \int_{\varepsilon_{1}}^{\varepsilon_{2}} P(\varepsilon, T) d\varepsilon = a \int_{\varepsilon_{1}}^{\varepsilon_{2}} \left(\varphi'(\varepsilon) + \frac{kT\varphi''}{\varphi''} \right) d\varepsilon = \Delta \varphi + kT \ln \sqrt{\frac{\phi_{2}}{\phi_{1}}} .$$
(6.37)

В левой части (6.37) стоит изменение внутренней энергии в адиабатическом процессе, состоящее из тепловой и потенциальной частей. В правой части стоит работа деформации, также состоящая из двух частей - механической, в точности компенсирующей изменение потенциальной части внутренней энергии, И энтропийной, представляющей собой работу теплового давления. При этом неявно опять использован принцип виртуальных перемещений – выражение (6.35) можно записывать как через работу внешних сил, так и внутренних [79], учитывая, что их сумма равна нулю. Фигурирующие в (6.38) силовые постоянные можно найти из (6.28).

Спецификой нагретого ангармонического тела является тепловое расширение связей, в котором проявляется баланс сил в положении термодинамического равновесия, когда сила теплового уравновешивается Внешняя давления упругостью связей. деформация приводит к дополнительному растяжению связей, и на перемещении энтропийная ЭТОМ сила теплового давления совершает дополнительную работу до установления нового положения равновесия.

При небольших изменениях состояния, в первом порядке по ангармонической силовой постоянной из (6.37) опять находим, что

$$\frac{\Delta T}{T_1} = -\frac{ga\varepsilon_f}{f}.$$
(6.38),

в полном согласии с (6.34).

Изменение внутренней энергии ансамбля ангармонических цепочек определяется двумя составляющими – тепловой и упругой. Изменение упругой составляющей определяется статической частью работы деформации, а изменение тепловой составляющей – работой энтропийной силы теплового давления.

Об адиабатическом инварианте в термодинамике твердых тел [240]

Понятие адиабатического инварианта введено для механических систем [232]. В частности, для гармонического осциллятора инвариант заключается в постоянстве отношения колебательной энергии осциллятора к его частоте колебаний при адиабатическом (в данном случае медленном) изменении частоты [232]. Вопрос о существовании термодинамического адиабатического инварианта не очевиден. Этот вопрос тесно перекликается с рассматриваемым в настоящей главе термоупругим эффектом.

Термодинамические свойства твердых тел В первом приближении часто описываются В модели независимых гармонических осцилляторов. В том случае, когда осцилляторы имеют одну и ту же собственную частоту, реализуется модель Эйнштейна. Если принять внимание же BO межатомное взаимодействие в виде гармонического приближения, можно придти к термодинамической модели твердого тела как фононного газа. В обоих случаях не учитываются эффекты, связанные с ангармонизмом межатомного взаимодействия.

Эти эффекты включаются при использовании рассмотренных приближений в качестве нулевых в более общих моделях. В простейшем случае, считая фононные частоты зависящими от деформации, приходим теории Грюнайзена Κ описания ангармонических эффектов в кристаллах (квазигармоническое приближение) [4]. Более точные приближения, рассмотренные в главе 1, получаются при использовании вариационной теоремы статистической физики [1], в качестве исходной для построения самосогласованных приближений различного типа самосогласованного гармонического [12,13], псевдогармонического [10,19], самосогласованного эйнштейновского [14]. Во всех этих случаях осцилляторная модель играет ключевую роль.

Далее используется самосогласованное эйнштейновское приближение для построения адиабатического инварианта твердого тела – величины, сохраняющейся постоянной при адиабатическом (изоэтропийном) процессе.

В качестве исходного пункта воспользуемся выражением для свободной энергии ансамбля гармонических осцилляторов [1]

$$F_0 = kT \sum_n \ln(2\operatorname{sh} \frac{\hbar\omega_n}{2kT})$$
(6.39)

При этом энтропия системы S_0 равна

$$S_0 = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k \sum_n \left(x_n \operatorname{cth} x_n - \ln(2 \operatorname{sh} x_n)\right).$$
(6.40)

В этих выражениях k – постоянная Больцмана, Т – абсолютная температура, \mathcal{O}_n - собственная частота n-ного осциллятора, $x_n = \hbar \omega_n / 2kT$. Если осцилляторы имеют одинаковую собственную частоту, суммирование по n заменяется просто умножением на число осцилляторов в системе. При этом энтропия зависит от единственного параметра x.

Условием адиабатичности процесса является постоянство энтропии, что выполняется при условии x = const, откуда следует, что

$$\frac{\omega}{T} = const, \qquad (6.41)$$

т.е. отношение основной частоты (или энергии нулевых колебаний) к температуре остается инвариантным для ансамбля гармонических осцилляторов.

По видимому, для модели твердого тела как ансамбля гармонических осцилляторов трудно назвать реальную возможность изменения частоты спектра каким либо воздействием на тело. Изменение же температуры за счет подвода (отвода) тепла не будет отвечать условиям адиабатичности процесса. Поэтому адиабатический инвариант в форме (6.41) для гармонического тела имеет скорее символическое (важное в качестве опорного) значение. Поведение же ангармонического тела имеет больший реальный интерес, поскольку для такого тела возможно изменение частотного спектра в адиабатических условиях.

Рассмотрим ангармоническую атомную цепочку В самосогласованном Эйнштейновском приближении [14], аналогично тому, как это было сделано в предыдущем параграфе. Однако в отличие от предыдущего рассмотрения будут учтены эффекты квантовой статистики, позволяющие рассчитывать термодинамические свойства системы ниже температуры Дебая. Термодинамические свойства такой системы определяются при помощи свойств вспомогательной системы (с индексом 0), в качестве которой выбирается рассмотренный выше ансамбль гармонических осцилляторов. Силовые постоянные (или частоты) ЭТИХ осцилляторов определяются вариационными уравнениями самосогласования. Свободная энергия однородной цепочки, вариационной теоремы [1], вычисленная при помощи В приближении ближайших соседей имеет вид

$$F \approx F_0 + \langle U - U_0 \rangle_0 = F_0 + (N - 1)\psi(T, \Delta a) - \frac{\hbar\omega}{4} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$$
(6.42)

Здесь F_0 определяется выражением(6.39), U –потенциальная энергия системы, U_0 – потенциальная энергия вспомогательной (эйнштейновской) системы, ψ – представляет собой смягченный потенциал парного взаимодействия (межатомный потенциал, усредненный по состояниям вспомогательной системы), $\Delta a = a\varepsilon$ - среднее смещение атома от положения равновесия a, ε – относительная деформация связей. Усреднение производится по состояниям вспомогательной на один атом получаем (при N>>1):

$$S = S_0 - \psi_T' + \frac{\hbar^2 \omega^2}{8kT^2} \frac{1}{\operatorname{sh}^2 x} \quad . \tag{6.43}$$

Используя фурье-разложение смягченного потенциала можно показать, что его температурные производные связаны с производными по координатам соотношением

$$\psi_T' = \frac{\hbar^2}{4mkT^2} \frac{1}{\operatorname{sh}^2 x} \psi_{\Delta a}''$$
(6.44)

где

$$\phi = m\omega^2 = 2\psi''_x(T, \Delta a) \tag{6.45}$$

- самосогласованная силовая постоянная. Подставляя выражение (6.44) в (6.43) для энтропии находим

$$S = S_0 + \frac{\hbar^2}{8mkT^2} \frac{1}{\mathrm{sh}^2 x} [m\omega^2 - 2\psi''(T, \Delta a)], \qquad (6.46)$$

В силу условия самосогласования (6.45) получаем $S = S_0$, т.е. энтропия совпадает с выражением (6.40), которое получено в чисто гармоническом пределе. Это связано с тем, что энтропия, не имеющая динамического аналога, не содержит в своем выражении особенностей, связанных тонкостями межатомного С Данное обстоятельство взаимодействия. позволяет при рассмотрении адиабатического (изоэнтропийного) поведения распространить ангармонической системы на нее условие постоянства энтропии в виде соотношения (6.41). Таким образом,

приходим к важному заключению о существовании адиабатического инварианта для ангармонических систем в форме (6.41).

Справедливость инварианта (6.41) подтверждается и положением о том, что заселенность уровней энергии осцилляторов в квантовой механике не меняется при адиабатически медленном изменении состояния системы [242]. Это связано с тем, что заселенность уровней определяется только введенным выше фактором *x*_n, и условие ее постоянства связано опять с сохранением

этого фактора.

Применим в качестве примера полученный инвариант к нахождению между температурой деформацией СВЯЗИ И адиабатически нагружаемого твердого тела, т.е. к описанию термоупругого эффекта. Для нахождения этой связи нужно подставить (6.45) в выражение для адиабатического инварианта (6.41).При требуется ЭТОМ явное задание потенциала взаимодействия. В [12] показано, что для потенциала с кубической ангармоничностью вида

$$\varphi(x) = \frac{f}{2}(a\varepsilon^2) - \frac{g}{3}(a\varepsilon)^3$$

выражение (6.45) переходит в

$$\phi = 2(f - 2ga\varepsilon) \,.$$

Подставляя это в(6.40) получаем

$$\frac{T_2}{T_1} = \sqrt{\frac{f - 2ga\varepsilon_2}{f - 2ga\varepsilon_1}}.$$
(6.47)

Предполагая изменения температур и деформаций небольшими и, производя разложения в (6.47) находим

$$\frac{\Delta T}{T} \cong -\frac{g}{f} a \varepsilon_f \tag{6.48}$$

где $\varepsilon_f = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, $\Delta T = T_2 - T_1$. Это выражение совпадает с (6.34) и (6.38).

Выражение (6.48) легко приводится к известной формуле Кельвина для термоупругого эффекта. Действительно, механическое напряжение в рассматриваемой атомной цепочке определяется соотношением $\sigma = \frac{f\varepsilon_f}{a}$, линейный коэффициент термического расширения $\alpha \cong \frac{gk}{af^2}$ [13] а удельная теплоемкость на одну степень свободы $c = \frac{k}{a^3}$. Тогда приближенно получаем:

$$\frac{\Delta T}{T} \cong -\frac{g}{f} a \varepsilon_f \cong -\frac{\alpha}{c} \sigma$$
 - формула Кельвина.

Таким образом, использование адиабатического инварианта позволяет быстро и просто получать выражения для описания поведения системы осцилляторов в адиабатических процессах.

Особенности микроскопики термоупругого эффекта в ориентированных жесткоцепных полимерах [243]

Цепная молекулярная структура полимеров обусловливает особенности их внутренней динамики и связанных с ней эффектов. Высокая продольная жесткость карбоцепных скелетов макромолекул при сравнительно низкой изгибной жесткости и малой жесткости поперечных связей приводит в полимерных кристаллах к доминированию поперечных колебаний и за счет этого - к отрицательному продольному термическому расширению эффект) (мембранный положительном при термическом расширении в поперечном направлении. Такое поведение решетки кристаллов характерно гибкоцепных, как ДЛЯ так И ДЛЯ жесткоцепных полимеров. В ориентированных образцах аморфнокристаллических полимеров при температурах выше температуры стеклования в термическое расширение включается и механизм конформационных переходов в аморфных частях таких полимеров. Ориентированные образцы жесткоцепных полимеров, которые в 500-600 K) широкой области температуры (до остаются



Рис. 6.5 Термоупругий эффект при продольном растяжении ориентированного образца полипиромеллитимида. Точки – результат измерений, линия – расчет по формуле Кельвина

застеклованными, должны проявлять температурное поведение, близкое к составляющим их кристаллитам.

Термоупругий эффект (изменение температуры при упругом адиабатическом нагружении) в полимерах также отличается спецификой по сравнению с низкомолекулярными телами. Этот эффект описывается термодинамической формулой Кельвина (6.1). Поскольку вдоль осей макромолекул КТР полимера отрицателен, знак термоупругого эффекта при растяжении в этом направлении также оказывается отрицательным. Это иллюстрируется рис. 6.5 для полипиромеллитимида. Сплошная ЛИНИЯ ЭТОМ рисунке на представляет собой данные, рассчитанные по формуле Кельвина (6.1). Описание термоупругости в полимерном материале с мембранным механизмом теплового расширения при помощи формулы Кельвина достаточно хорошо выполняется. Теперь требуется микроскопический выявить механизм изменения тепловой энергии такого материала при его нагружении.

Особенности динамики молекул в ориентированных жескоцепных полимерах (и в кристаллах любых полимеров), связанные с доминирующей ролью поперечных колебательных мод, не могут быть удовлетворительно описаны в модели одиночного осциллятора, рассмотренной выше. Поэтому представляется достаточно адекватным использование модели, учитывающей поперечные колебания (рис. 6.6).



Рис. 6.6. Модель элемента, учитывающая поперечные колебания: А – исходное состояние; Б – смещения атомов при заданных граничных условиях.
Рассматриваемый элемент представляет собой линейную трехатомную молекулу (атомы 1,2,3), расположенную по оси y с исходным межатомным расстоянием a. Граничные условия можно в соответствии со смыслом задачи взять в следующем виде: атом 1 закреплен, атом 3 может совершать только продольные колебания по оси y, а средний атом 2 способен колебаться как в продольном, так и в поперечном направлении. Таким образом, система имеет три степени свободы: по x и y атома 2 и по y атома 3.Потенциальная энергия системы в приближении линейной связи деформаций и сил для элементов такова:

$$U = \frac{1}{2} f \delta l_1^2 + \frac{1}{2} f \delta l_2^2 + \frac{1}{2} f_b (x_3 - 2x_2 + x_1)^2.$$
 (6.49)

Здесь f и f_b –жесткости связей на растяжение и изгиб, δl_1 и δl_2 – удлинения связей между атомами 1-2 и 2-3, $x_1 x_2 x_3$ –смещения по xатомов 1,2,3. Изгибная энергия вводится стандартным образом через вторую производную поперечных смещений. Разлагая потенциальную энергию (6.49) в ряд по смещениям атомов с точностью до третьего порядка, и принимая во внимание граничные условия(x1=0, x3=0 смещение атома 1 по оси у y1=0), получаем:

$$U \approx \frac{1}{2} f y_2^2 + \frac{1}{2} f (y_3 - y_2)^2 + 2 f_b x_2^2 + \frac{1}{2a} f x_2^2 y_3.$$
 (6.50)

Здесь x₂, y₂ –смещения атома 2, y₃ – смещение атома 3. Важно отметить, что в выражении (6.50) наряду с гармоническими,

квадратичными по смещениям слагаемыми, появился ангармонический положительный кубичный член.

По оси у к системе прикладывается адиабатическая (медленно нарастающая по сравнению с характерными периодами колебаний системы) внешняя сила F(t),потенциал, которой имеет вид $U_F(t) = -F(t)y_3$. Полная энергия системы в поле силы F выражается суммой

$$E(t) = E_{_{KUH}} + U + U_{_{F}}(t). \tag{6.51}$$

Задачей нахождение E(F)является зависимости В адиабатическом приближении. Выражение (6.51)подобно описывающему полную энергию нагружаемого выражению, ангармонического осциллятора, В TOM смысле, ЧТО явная зависимость от времени фигурирует только в члене $U_F(t)$. Поэтому для нахождения зависимости *E*-*F* в рассматриваемом случае применяем процедуру анализа, подробно изложенную выше. Для силовой производной полной энергии получим

$$\frac{dE}{dF} = -\langle y_3(t) \rangle \tag{6.52}$$

Среднее по времени значение $\langle y_3(t) \rangle$ находим из естественного условия равенства нулю средней силы $\langle \partial E / \partial y_3 \rangle$, действующей на атом 3

$$\langle y_{3} \rangle = \frac{2F}{f} - \frac{\langle x_{2}^{2} \rangle}{a}$$
 (6.53)

При этом учтено, что в положении статического равновесия <у3>=2<y2>. Из соотношения (6.53) видно, что составляющая среднего смещения атома 3, связанная с поперечными колебаниями, всегда отрицательна. Это и является микроскопической основой отрицательного продольного КТР в ориентированных полимерных системах.

Фигурирующий соотношении (6.53)средний В квадрат амплитуды поперечных колебаний может быть найден исходя из реальных свойств полимерных молекул. Скелеты карбоцепных макромолекул обладают весьма высокой жесткостью. Поэтому (дебаевские) характеристические температуры продольных колебаний в таких молекулах высоки (~1000 К и выше) [58], и при комнатных температурах продольные колебания практически не возбуждены. Тогда можно считать, что вся колебательная энергия в рассматриваемой модели сосредоточена в поперечном колебании атома 2 и имеет значение

$$E_{\kappa o n} = 4f_b < x_2^2 > \tag{6.54}$$

Поскольку полная энергия системы может быть представлена в виде трех составляющих $E = E_{xon} + E_{de\phi} + E_F$, где второй и третий член представляют собой статический вклад упругой энергии и потенциала внешней силы, и представляют собой члены второго порядка по силе, то при подстановке значения (6.54) в соотношение (6.53) ввиду наличия в соотношении (6.53) члена первого порядка по силе, ими можно пренебречь. Тогда из соотношения (6.53) и выражения (6.54) получаем

$$\langle y_{3} \rangle = \frac{2F}{f} - \frac{E}{4f_{b}a}$$
 (6.55)

Подставляя выражение (6.55) в формулу (6.52) приходим к линейному дифференциальному уравнению для энергии

$$\frac{dE}{dF} - \frac{E}{4f_b a} = -\frac{2F}{f},\tag{6.56}$$

решение которого при начальном условии *E*(0)=*E*⁰ имеет вид

$$E(F) = 8\frac{f_b aF}{f} + 32\frac{f_b^2 a^2}{f} - \frac{1}{f}(32f_b^2 a^2 - E_0 f)\exp(\frac{F}{4f_b a})$$
(6.57)

При небольших нагрузках (*F* << 4*f*_{*b*}*a*) из выражения (6.57) в первом порядке находим:

$$E \approx E_0 + \frac{E_0}{4f_b a} F \tag{6.58}$$

Как отмечено выше, колебательная энергия системы равна полной в этом приближении.

Из формулы (6.58) видно, что в рассматриваемой модели при растяжении колебательная энергия возрастает пропорционально силе, а при сжатии уменьшается. График $\Delta E_{\kappaor}(F) = E_{\kappaor}(F) - E_{\kappaor}(0)$ показан на рис.6.7. Такая зависимость энергии от силы противоположна по знаку силовой зависимости, полученной для ангармонического осциллятора. Это связано с тем, что структурный ангармонизм в рассматриваемой модели противоположен по знаку межатомному (см. выражение (6.50)).

Рассмотренное поведение колебательной энергии указанной системы при адиабатическом нагружении является микроскопической основой описания термоупругого эффекта при



Рис. 6.7. Изменение колебательной энергии в зависимости от знака и величины приложенной силы.

мембранном механизме термического расширения, поскольку колебательная энергия определяется температурой материала. Действительно, экспериментальная зависимость ΔТ-σ (рис.6.5) имеет тот же самый характер, что и расчетный график ΔЕкол-F (рис.6.7). Таким образом, термоупругость ориентированных жесткоцепных полимеров получила микроскопическое обоснование.

Термодинамическую формулу, описывающую термоупругий эффект в полимерах можно получить, комбинируя (6.2) и (6.40):

$$dT = T \frac{\sigma}{K_T} \frac{\sum_{q\alpha} \gamma_{q\alpha} x_{q\alpha}^2 (\operatorname{cth}^2 x_{q\alpha} - 1)}{\sum_{q\alpha} x_{q\alpha}^2 (\operatorname{cth}^2 x_{q\alpha} - 1)}$$
(6.60)

Здесь учтено, что $\frac{dV}{V} = \frac{\sigma}{K_T}$, где σ - внешнее приложенное напряжение, K_T - модуль всестороннего сжатия, $\gamma_{q\alpha} = -\partial \ln \omega_{q\alpha} / \partial \ln V$, - модовые коэффициенты Грюнайзена, $x_{q\alpha} = \hbar \omega_{q\alpha} / kT$ определяется через частоту нормальной моды, а индексы соответствуют волновому вектору и номеру ветви. Поскольку при комнатных температурах возбуждены лишь поперечные колебания, для которых коэффициенты $\gamma_{q\alpha}$ положительны, из (6.60) следует, что при приложении внешнего механического напряжения изменение температуры будет также положительно.

Во многих случаях знание спектра частот оказывается достаточным для определения термодинамических свойств системы. В следующем параграфе будет показано, как на основании этого спектра рассчитать КТР полимерного кристалла и СКА атомов в широком диапазоне температур.

Отрицательное продольное расширение и амплитуда продольных колебаний в кристаллах полиэтилена [244]

Особенностью работы [244] является то, что измерения и расчет были выполнены в очень широком диапазоне температур, начиная с низких, при которых существенной становится квантовая статистика.

В качестве модели полимерного кристалла выбирается известная модель Стокмейера-Хечта (рис. 1.3). Она позволяет рассчитать амплитуды продольных и поперечных колебаний и, что важно подчеркнуть, учесть влияние сдвиговой жесткости решетки (коэффициент γ). Важно также, что для этой модели известен фононный спектр. Это позволяет проводить численные расчеты исследуемых термодинамических характеристик непосредственно на основе общих положений физики твердого тела.

Поскольку продольная жесткость карбоцепного скелета макромолекулы очень высока (для ПЭ продольный модуль упругости ~250 GPa и соответственно жесткость *β≈*300 н/м), то

молекулу полиэтилена можно считать температурно нерастяжимой при расчете продольного КТР. Действительно, в [59,60] показано, что продольный КТР полимерного кристалла может быть представлен в виде асимптотического разложения по параметру $1/\beta$, причем основной вклад в него определяется членом вообще независящим от β . Тогда температурное изменение осевой длины молекулы (проекции контура молекулы на ее ось) обусловлено в основном поперечными колебаниями скелетных атомов. Следует отметить, что растяжение связей в полимере имеет место [245], однако его вклад в продольный КТР и СКА невелик. Такая модель показана на рис. 6.8.

Здесь проекция каждого звена (ан – длина звена) на ось макромолекулы определяется в основном квадратом разности поперечных смещений соседних атомов:

$$l_n \approx a_{\parallel} - \frac{(x_n - x_{n-1})^2}{2a_{\parallel}}$$
(6.61)

Добавка к $<l_n>$ за счет собственного удлинения a_{11} из за конечной жесткости β , как раз и оказывается $\sim 1/\beta$, в то время как второй член в (4) значительно превосходит эту величину [59,60].

Тогда продольный КТР :

$$\alpha_{\parallel} = \frac{1}{a_{\parallel}} \cdot \frac{d < l_n >}{dT} = -\frac{1}{2a_{\parallel}^2} \cdot \frac{d < (x_n - x_{n-1})^2 >}{dT}$$
(6.62)

Т.о. для нахождения продольного КТР требуется определить коррелятор поперечных смещений в (6.62).



Рис. 6.8 Модель динамики нерастяжимой скелетной связи

Для расчетов естественно перейти от колебаний отдельных атомов к нормальным колебаниям решетки (фононам).

Для среднего квадрата амплитуды колебаний атомов вдоль i той оси $\langle u_n^2 \rangle_i$ из [55] следует:

$$< u_n^2 >_i = \frac{1}{N} \sum_n u_{i,n}^2 = \sum_{q,\alpha} U_{q,\alpha}^2$$
 (6.63)

где $U_{q,\alpha}$ – амплитуды нормальных мод ветви α с волновым вектором q, дающих вклад в $\langle u_n^2 \rangle_i$, N – число атомов в кристалле. Для поперечных колебаний $u_n=x_n$.

В случае слабого взаимодействия между полимерными цепями (очень малая константа γ) спектр в модели [56] расщепляется на три акустические ветви: две поперечных и одну продольную. В этом формулами случае можно пользоваться ДЛЯ расчета термодинамических характеристик, опуская в (6.63) суммирование по ветвям, и выбирая именно ту ветвь спектра, которая дает основной вклад в рассчитываемую величину. Здесь нужно отметить, что в общем случае такое разделение невозможно: смещения в продольном и перпендикулярном направлении коррелированны и нормальные моды системы содержат как продольные, так и поперечные компоненты смещений.

Согласно [55]:

$$|U_{q}|^{2} = \frac{\langle E_{q} \rangle}{Nm\omega_{q}^{2}},$$
 (6.64)

где m – масса атома, в качестве которой выбирается масса CH_2 группы, а Nm – соответственно масса всего кристалла, $\langle E_q \rangle$ - средняя энергия моды (т.е. набора фононов с волновым вектором q. Поскольку

$$< E_q >= \hbar \omega_q \left[\left(\exp \frac{\hbar \omega_q}{k_B T} - 1 \right)^{(-1)} + \frac{1}{2} \right],$$

то из (6.64) следует:

$$U_q(\omega_q, T) = \frac{\hbar}{Nm\omega_q} \cdot \left[\left(\exp \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} - 1 \right)^{(-1)} + \frac{1}{2} \right]$$
(6.65)

Дисперсионная зависимость для поперечной моды в направлении 1, согласно [56] имеет вид:

$$\omega_{\perp}^{2} = \frac{2}{m} \left[\frac{\alpha}{2} (1 - \cos \phi_{1}) + \gamma (2 - \cos \phi_{1} \cos \phi_{2} - \cos \phi_{1} \cos \phi_{3}) + \chi (1 - \cos \phi_{3})^{2} \right]$$
(6.66)

Здесь *α*,*β*,*γ*,*χ* – силовые постоянные, указанные на рис. 1.3.

Величины ϕ_1 и ϕ_2 связаны с волновыми векторами q поперечных колебаний.

$$\begin{split} \phi_1 &= q_i \cdot a_\perp = 2\pi \cdot \frac{i}{N_\perp}, \qquad \qquad -\frac{N_\perp}{2} \le i \le \frac{N_\perp}{2} \\ \phi_2 &= q_j \cdot a_\perp = 2\pi \cdot \frac{j}{N_\perp} \qquad \qquad -\frac{N_\perp}{2} \le j \le \frac{N_\perp}{2} \end{split}$$

Величина ϕ_3 связана с волновым вектором в продольном направлении:

$$\phi_3 = q_k \cdot a_{\parallel} = 2\pi \cdot \frac{k}{N_{\parallel}} \qquad \qquad -\frac{N_{\parallel}}{2} \le k \le \frac{N_{\parallel}}{2},$$

 a_{\perp} и $a_{||}$ - межатомные расстояния, а N_{\perp} и $N_{||}$ - числа атомов в каждом из поперечных и продольном направлениях в кристалле соответственно. Т.о. суммирование по волновым векторам в (6.64), (6.65) и (6.66) сводится к суммированию по индексам *i*,*j*,*k*.

Продольный КТР определяется не поперечным СКА, а коррелятором (6.62), в силу того, что смещения соседних атомов не являются статистически независимыми. Этот коррелятор легко вычисляется в нормальных координатах и равен

$$<(x_n - x_{n-1})^2 >= 4 \sum_q U_q^2 (1 - \cos \phi_3)$$
 (6.67)

Здесь учтено, что имеется две моды колебаний в поперечном направлении.

С учетом (6.65) и (6.66) для численного расчета коррелятора (10) получаем:

$$<(x_{n}-x_{n-1})^{2}>(T)=32\sum_{i=1}^{N_{\perp}/2}\sum_{j=1}^{N_{\perp}/2}\sum_{k=1}^{N_{\perp}/2}U_{q}^{2}[\omega_{1}(q),T]\cdot(1-\cos\phi_{3}) \qquad (6.68)$$

При расчете использовались силовые константы для ПЭ [4]: α =3.2 μ /M, β =300 μ /M, γ =0.16 μ /M, χ =35 μ /M и межатомные расстояния аз=0.13 μ M, a1=a2=0.4 μ M. Расчет был выполнен для двух размеров кристаллитов. В соответствии с экспериментальными значениями размеров кристаллитов для расчета были приняты следующие значения числа атомов: N_{11} =800, N_{\perp} =140 - для крупного кристалла, N_{11} =100, N_{\perp} =40 – для мелкого кристалла.

Температурная зависимость продольного КТР получалась дифференцированием (6.68) по температуре. Рассчитанные значения $\alpha_{11}(T)$ для обоих кристаллов приведены на рис.6.9, где они сопоставлены с соответствующими экспериментальными зависимостями. Можно отметить:

- расчетные зависимости $\alpha_{11}(T)$ показали значительное изменение продольного КТР от температуры в области до 200К.

- расчетные значения для крупного и мелкого кристалла различаются слабо. Оценки показали, что коррелятор (6.68) слабо зависит от поперечных размеров кристалла при N_{\perp} >20 и практически не зависит от продольного размера при N_{\perp} >100.

Расчетные и экспериментальные зависимости $\alpha_{11}(T)$ практически совпали в области до Т<200К. Выше 200К видно нарастающее превышение экспериментальных значений ан над расчетными. Причинами ЭТОГО могут являться: грубое приближение модели Стокмейера-Хечта кристаллу ΠЭ Κ (скелеты молекул ПЭ имеют форму плоского зигзага, и эти плоскости расположены перпендикулярно друг другу в ячейке ΠЭ); кристалла



Рис. 6.9 Температурная зависимость отрицательного продольного КТР решеток кристаллов. 1 – образец с крупными кристаллитами, эксперимент, 1' – то же расчет. 2- образец мелкими кристаллитами эксперимент, 2' – то же расчет.



Рис. 6.10. Температурная зависимость СКА продольных колебаний в решетках кристаллитов. образец с крупными кристаллитами, эксперимент, 1′ – то же расчет. 2- образец мелкими кристаллитами эксперимент, 2′ – то же расчет.

- отсутствие в модели торсионных колебаний; и ангармонизма межмолекулярного взаимодействия. По видимому все эти факторы не являются существенными при низких температурах, но при повышении температуры (*T*>~200*K*) начинают играть все более заметную роль.

Расчет среднеквадратичной амплитуды продольных колебаний в кристалле ПЭ.

Интерес к рассмотрению этой характеристики вызван тем, что ее экспериментальные значения (рис. 6.10) оказались неожиданно высокими. Действительно, если произвести заведомо завышенную оценку амплитуды продольных колебаний скелетных атомов в молекуле ПЭ, пользуясь классическим выражением цепной $\langle z_n^2 \rangle \approx kT/\beta$, то получим при *T*=300*K* значение $\langle z_n^2 \rangle \approx 1.0 \cdot 10^{-4} \mu m^2$. Это значение завышено, поскольку из за высокой характеристической температуры продольных колебаний (~1000К) при комнатной температуре эти колебания возбуждены далеко не полностью и поэтому средняя амплитуда существенно ИХ меньше «классической». Из данных же на рис. 6.10 следует, что при *T*=300*K* $< z_n^2 > \approx 0.1 \cdot 10^{-3} н M^2$, т.е примерно на порядок выше сделанной оценки. Следовательно, амплитуда продольных колебаний скелетных атомов в кристалле ПЭ определяется не внутренними продольными колебаниями атомов в молекуле, а другими типами колебаний.

Расчет амплитуды продольных колебаний атомов в решетке ПЭ проводился по формуле (6.63). При этом, в отличие от расчета КТР здесь необходимо использовать продольную ветвь фононного спектра, дисперсионная зависимость для которой согласно [56] имеет вид:

$$\omega_{\parallel}^{2} = \frac{2}{m} \cdot \left[\frac{\beta}{2} (1 - \cos \phi_{3}) + \gamma (2 - \cos \phi_{3} \cos \phi_{1} - \cos \phi_{3} \cos \phi_{2})\right]$$
(6.69)

обозначения те же, что и выше. Можно отметить, что в (6.69) не дают вклад изгибные константа χ и константа поперечного взаимодействия между ближайшими соседями в соседних цепях *а*.

Расчетная формула имеет вид:

$$<\delta_{\parallel}^{2}>(T) = 8\sum_{i=1}^{N_{\perp}/2}\sum_{j=1}^{N_{\perp}/2}\sum_{k=1}^{N_{\parallel}/2}U_{q}^{2}[\omega_{\parallel}(q), T]$$
(6.70)

Значения входящих в (6.70) констант брались те же, что и выше.

Рассчитанные значения < δ_{\parallel}^2 > для обоих рассматриваемых размеров кристаллов приведены на рис. 6.10. При этом из расчетных значений вычтена составляющая, связанная с нулевыми колебаниями и равная приблизительно 0.2 · 10⁻⁴ нм². Можно отметить:

- расчетные значения $< \delta_{\parallel}^2 > для$ крупного и мелкого кристаллов заметно различаются. Расчетные оценки показали, что СКА продольных колебаний практически не зависит от поперечных размеров при N_1 , $N_2>20$. Поэтому полученное различие связано с разницей продольных размеров кристаллов - расчетные и экспериментальные зависимости $<\delta_{\parallel}^2 >$ практически совпали в области температур приблизительно до *T*<200*K*. Выше ~200*K* видно нарастающее расхождение экспериментальных и расчетных данных, но не столь резкое как для продольного KTP (рис. 3). Причины этого расхождения, по видимому те же, что рассмотрены для продольного KTP (см. выше).

Решающую роль в расчете $\langle \delta_{\parallel}^2 \rangle$ играет константа «косого» взаимодействия атомов в соседних цепях γ (см. рис. 1.3). Собственная продольная жесткость молекул (константа β , рис. 1.3) весьма высока и поэтому вклад внутримолекулярных продольных колебаний атомов в СКА продольных колебаний мал (см. выше). Низкое же значение константы $\gamma \approx 0.16 h/m$ [59] обеспечивает возможность сдвиговых продольных смещений атомов в соседних цепях. Это и может приводить к наблюдавшемуся значительному размытию брэгговских плоскостей (002).

Таким образом, можно предполагать, что выявилась значительная роль колебаний сдвигового типа (продольных смещений цепей относительно друг друга) в динамике решетки кристаллов цепного строения. Вклад таких колебаний в динамику решетки ранее не подчеркивался.

Несколько слов нужно сказать о методике эксперимента. Экспериментальные исследования проводились на образцах ориентированного ПЭ двух типов: образцы с крупными кристаллитами, обозначаемые далее - ПЭК, образцы с мелкими кристаллитами - ПЭМ.

Образцы ПЭК были получены отжигом под высоким давлением предварительно ориентированных пластин. Из рентгенодифракционных измерений следовало, что кристаллиты имели линейные размеры вдоль осей молекул 90-100 нм, а в поперечном направлении 50-60 нм.

Образцы ПЭМ были получены простой ориентационной вытяжкой пленки ПЭ в 5 раз при температуре 350К. Размеры кристаллитов в продольном направлении составляли 12-14 нм, в поперечном 16-18 нм.

Выбор образцов ΠЭ двумя С достаточно СИЛЬНО различающимися размерами кристаллитов обусловлен тем, что теоретические оценки (см. выше) давали основание ожидать кристаллитов (особенно влияние размеров В продольном направлении) на термодинамические характеристики.

Температурные зависимости КТР и СКА для решеток кристаллитов в продольном направлении определяли по температурному изменению характеристик меридиональных (т.е. по оси ориентации образцов) рентгеновских рефлексов.

По угловому сдвигу центра тяжести рефлекса с температурой Т находили температурное расширение решетки єп, а затем КТР :

$$\alpha_{\parallel}(T) = \frac{d\varepsilon_{\parallel}(T)}{dT}$$

По изменению интенсивности рефлекса с температурой I(T), применяя выражение для фактора Дебая-Уэллера, находили температурную зависимость среднеквадратичной амплитуды колебаний атомов в продольном направлении $< \delta_{\parallel}^2 > (T)$.

Основные выводы

микроскопическое обоснование Проведено термоупругого эффекта в твердых телах. Показано, что природа термоупругого эффекта определяется (взаимодействием) «спариванием» внутренних колебательных степеней свободы C внешним механическим полем. В результате этого взаимодействия в энергии системы появляется мультипликативный член, пропорциональный как внешней силе, так и внутренней колебательной энергии, который можно трактовать как работу внутренних динамических сил (теплового давления) на перемещении, создаваемом внешним полем. Именно этот член и определяет изменение колебательной энергии (температуры) твердого тела. Эффект проявляется как в классических, так и квантовых системах.

Выявлены особенности термоупругого эффекта в ориентированных жесткоцепных полимерах. Показано, что в этом случае определяющим является взаимодействие внешнего механического поля с поперечными колебаниями (изгибными или

торсионными), которые определяют знак и величину термоупругого эффекта.

Впервые рассчитан термодинамический инвариант для термодинамики твердого тела. Показано, что величина ω/T сохраняется для ансамбля ангармонических осцилляторов при адиабатических возмущениях системы.

Впервые в широком диапазоне температур, начиная с квантовых, были рассчитаны КТР и СКА полимерных кристаллов. Расчетные характеристики хорошо совпадают с экспериментально измеренными в области температур T < 200K и превышение экспериментальных значений над расчетными при более высоких температурах. Отмечены возможные причины такого расхождения.

Впервые выявлена роль низкочастотных сдвиговых колебаний в CKA) термодинамических характеристиках (продольных полимерного кристалла. Собственная продольная жесткость молекул весьма высока и поэтому вклад внутримолекулярных продольных колебаний атомов в СКА продольных колебаний мал. Низкое ү≈0.16н/м обеспечивает же значение константы возможность сдвиговых продольных смещений атомов в соседних цепях.

Заключение

На основе описанных в представляемой диссертации результатов можно сформулировать основные итоги работы:

1. Данные, полученные при анализе акустической эмиссии, сопровождающей процесс разрушения материалов, позволяют сделать вывод о том, что для гетерогенных материалов процесс разрушения представляет собой направленную эволюцию, В результате которой формируется самоорганизованное критическое состояние, для которого характерны пространственная и временная масштабная инвариантность. Это состояние является результатом эволюции дефектной структуры, как реакции материалов на приложенное механическое напряжение. По Κ НИМ мере исчерпания возможностей сопротивления нагружению на каком то одном масштабном уровне в системе включаются следующие более высокие масштабные уровни, пока материал не исчерпывает все возможности сопротивления разрушению на всех масштабных уровнях.

2. Формирование СОКС в процессе разрушения материалов позволяет выявить физическую причину фрактальности поверхностей разрушения, которая наблюдается при разрушении многих материалов. Эта фрактальность является следствием фрактального характера трещирнообразования на конечной стадии разрушения.

3. Масштабно инвариантные состояния формируются не только в объеме материала, но и на его поверхности при приложении к

материалу механических нагрузок. На примере трансформации поверхности аморфных сплавов и металлов под действием механических напряжений, исследованной методом сканирующей туннельной микроскопии, показано, что эволюция поверхностного профиля имеет тенденцию к формированию самоафинной фрактальной структуры на конечной стадии этой эволюции. Такая структура характеризуется степенным распределением дефектов по размерам. Все это позволяет предполагать, что и в этом случае эволюция системы приводит к формированию СОКС

4. Формирование СОКС в процессе разрушения материалов быть использовано предотвращения может ДЛЯ аварий промышленных конструкций, поскольку представляет собой COKC заключительную стадию разрушения. Выявление В работающих конструкциях свидетельствует об их нахождении в предразрывном состоянии И, следовательно опасности ИХ разрушения, поэтому может служить предвестником техногенных катастроф

5. Построенная термодинамическая модель позволила изучить трансформацию поверхности под действием температуры. Показано, что нелинейные эффекты взаимодействия атомов на поверхности кристаллов оказываются весьма существенными и могут быть ответственны за структурные перестройки поверхности кристаллов при изменении температуры. При этом на поверхности образуются суперструктуры термических дислокаций

несоответствия. Рассчитаны параметры образующейся суперструктуры, такие как ее период и поверхностные деформации, и построены их температурные зависимости

6. Показано, что микроскопическая природа термоупругого определяется реакцией внутренних колебательных эффекта степеней свободы системы на внешнее механическое поле. В мультипликативный энергии системы появляется член, пропорциональный как внешней силе, так И внутренней колебательной энергии, который можно трактовать как работу внутренних динамических СИЛ (теплового давления) на перемещении, создаваемом внешним полем. Именно этот член и определяет изменение колебательной энергии (температуры) твердого тела. Эффект проявляется как в классических, так и квантовых системах.

Выявлены особенности термоупругого эффекта В ориентированных жесткоцепных полимерах. Показано, что в этом случае определяющую роль играет структурный ангармонизм (нелинейная зависимость модуля вектора от его декартовых проекций) проявляющийся в поперечных колебаниях (изгибных) торсионных), которые определяют ИЛИ знак величину И термоупругого эффекта.

Список литературы

- 1. Фейнман Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1978, 408с.
- 2. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1, М.: Мир, 1978, 406 с.
- Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. ч. 1, М.: Наука, 1976,584 с.
- Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975, 384 с.
- 5. Харрисон У. Теория твердого тела. М.: Мир, 1972, 616 с.
- 6. Рейсленд Дж. Физика фононов. М.:Мир, 1975, 365 с.
- Хакен Х. Квантовополевая теория твердого тела. М.: Наука, 1980, 342 с.
- 8. Цянь Сюэ-Сень. Физическая механика. М.: Мир, 1965, 544 с.
- 9. Китель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: гос. изд. физ.мат. литературы, 1963, 696 с.
- Plakida N.M., Siklos T. On the stability of one-dimensional lattice. -Phys. Lett. 1967, A26, n8, p. 342-343
- Плакида Н.М. Условия устойчивости одномерного кристалла. -ФТТ, 1969, т. 11, в. 3, с. 700-707
- Gills N.S., Werthamer N.R., Koehler T.R. Properties of Crystalline Argon and Neon in the Self-Consistent Phonon Approximation. -Phys. Rev., 1968, 165, n. 3, p. 951-959

- 13. Kugler A.K. Anharmonic contributions to vibrational properties of the Vigner Electron Lattice. Ann. of Phys., 1969, **53**, p.133-142
- 14. Matsubara T., Kamia K. Self-consistent Einstein Model and Theory of Anharmonic Vibrations I. Pr. Theor. Phys., 1977, **58**, n. 3, p. 767-776
- Hama T., Matsubara T. Self-consistent Einstein Model and Theory of anharmonic Surface Vibration II. – Pr. Theor. Phys., 1978, 59, p. 1407-1417
- Werthamer N.R. Self-consistent phonon formulation of anharmonic lattice dynamics. – Phys. Rev., 1970, **B1**, n. 2, p. 572-581
- 17. Плакида Н.М. Свободная энергия ангармонического кристалла.– Препринт ОИЯИ Р4-5948, Дубна, 1971, 19 с.
- Плакида Н.М., Шиклош Т. Учет ангармонических эффектов высших порядков в кристаллах. – Препринт ОИЯИ, Р-3449, Дубна, 1967, 20 с.
- 19. Plakida N.M., Siklos T. Theory of anharmonic crystals I. General formulation. Phys. Stat. Sol., 1969, **33**, p. 103-112
- Plakida N.M., Siklos T. Theory of one-dimensional lattice in pseudoharmonic approximation. – Acta Phys. Hungarica, 1969, 26, p. 387-400
- 21. Плакида Н.М. Условия устойчивости ангармонического кристалла. ФТТ, 1969, т. 11, вып. 3, с. 700-707
- 22. Siklos T., Aksienov V.L. Thermodynamics of strongly anharmonic crystals. Phys. Stat. Sol., 1972, **50b**, p. 171-178
- Takens S.A. A theory of lattice vibrations of anharmonic solids. Pr. Theor. Phys. Suppl., 1970, 45, p.137-175

- 24. Moleko L.K., Glyde H.R. Crystal stability, thermal vibrations and vacancies. Phys. Rev., 1984, **B30**, n. 8, p. 4215-4229
- 25. Fukuyama H., Platsman P.M. Mean Field theory of melting. Solid State Comm., 1974, **15**, n. 4, p. 677-81
- K. Nishioka, S. Nakamura, T. Shimamoto, H. Fujiwara. Lattice instability theory of fracture. – Scripta Metallurgica, 1980, vol. 14, pp. 497-502.
- Гиляров В.Л., Пахомов А.Б. Анализ механизмов потери устойчивости в модели одномерного кристалла. – ФТТ, 1981, 23, №6, 1569-1572.
- Гиляров В.Л. Температурная зависимость теоретической прочности простых кубических решеток. – ФТТ, 1983, т. 25, в. 3, с. 944-946
- 29., Петров В.А, Гиляров В.Л. Температурно-силовая неустойчивость атомной цепочки. ФТТ, 1981, т. 23, в. 11, 3372-3375.
- 30. Гиляров В.Л., Петров В.А., Сабиров Р.Х., Лукьяненко А.С. Влияние квантовой статистики на низкотемпературную прочность одномерных кристаллов. – ФТТ, 1986, т. 28, в. 5, с. 1332-1337.
- Регель В.В., Слуцкер А.И., Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. – М.: Наука, 1978, 61с.
- 32. Бартенев Г.М., Савин Е.С. Механизм распада механически напряженных химических связей в полимерных волокнах. – ВМС, 1980, т. 22А, №6, с. 1420-1423.

- 33. Бартенев Г.М., Савин Е.С. Влияние фононной подсистемы на вероятность распада полимерной цепи. – ВМС, 1981, т. 23А, №12, с. 2257-2764
- 34. Бартенев Г.М., Савин Е.С. Влияние «слабых» связей в полимерных цепях на разрушение полимеров. – ВМС, 1977, т.Б19, с. 710-713
- 35. Бартенев Г.М., Савин Е.С. Влияние дефектов химической структуры макромолекул на разрушение полимеров. ВМС, 1981, т. Б23, №4, с. 306-308
- 36. Гиляров В.Л., Петров В.А. Неустойчивость атомной цепочки в температурно-силовом поле. ФТТ, 1983, т. 25, в. 2, с. 472-478.
- Maradudin A.A., Montroll E.W, Weiss G.H., Ipatova I.P. Theory of lattice dynamics in harmonic approximation. – 2nd ed., N.Y.: Acad. Press, 1971, 306p.
- 38. Wallis R.F. Lattice dynamics of Crystal Surfaces. In: Progress in Surface Science/ Ed. S.G. Davidson. Oxford etc.: Pergamon, 1974, vol. 4, p. 233-367
- 39. Surface Physics of Materials (ed. J.M. Bastow). 1975, v. II, Academic Press, 548 c.
- 40. Нестеренко Б.А., Снитко О.В. Физические свойства атомарно чистой поверхности полупроводников. Киев, Наукова Думка, 1983, 264 с.
- 41. Нестеренко Б.А., Бородкин А.Д., Снитко О.В. Динамические свойства поверхностных решеток полупроводников. ФТТ, 1973, т. 17, №9, с. 3602-3608.

- 42. Нестеренко Б.А., Бородкин А.Д. Особенности атомарных колебаний и и термическое расширение чистых и адсорбированных граней (100) и (111) кремния. ФТТ, 1977, т. 19, №1, с. 223-228.
- 43. Wilson I.M., Bastow T.I. Surface thermal expansion for Cr (111) and Mo (100) single crystals. – Surface Sci., 1971, v. 26, n. 2, p. 461-470
- 44. Корсуков В.Е., Лукьяненко А.С., Светлов В.Н. Электронная плотность и термическое расширение поверхности алюминия, измеренные методом характеристических потерь энергии электронов. Поверхность, 1983, №11, с. 28-37.
- Korsukov V.E., Lukyanenko A.S. The surface relaxation of Al as determined by Electron Energy Loss Spectroscopy. – Z. Phys., 1983, B53, p. 143-150.
- 46. Корсуков В.Е., Лукьяненко А.С., Патриевский П.В., Светлов В.Н. Среднеквадратичные амплитуды колебаний атомов на поверхности Al (111), измеренные методом спектроскопии поверхностных плазмонов. – Поверхность, 1987, №5, с. 27-31.
- 47. Корсуков В.Е. Лукьяненко А.С., Назаров Р.Р., Патриевский П.В., Чивиксин Я.Е. Изучение деформации поверхности Ge (111) под действием внешней нагрузки методами характеристических потерь энергий электронов и дифракции медленных электронов. Поверхность, 1988, №2, с. 69-76
- 48. Назаров Р.Р., Корсуков В.Е., Лукьяненко А.С., Шерматов М. Определение коэффициента термического расширения поверхности (111) германия методом спектроскопии

характеристических потерь энергии электронов. – Поверхность, 1990, №1, с. 97-101.

- 49. Горобей Н.Н., Корсуков В.Е., Лукьяненко А.С., Назаров Р.Р., Обидов Б.А. Особенности структуры грани Ge (111) 2х8, измеренные методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов. – Письма в ЖТФ, 2003, т. 29, в. 7, с.
- 50. Галлямов М.О., Яминский И.В. Сканирующая зондовая микроскопия: основные принципы, анализ искажающих эффектов. http://www.spm.genebee.msu.su/members/gallyamov/gal_yam/gal_

yam1.html

- 51. Физика в анимациях, вер. 4.1. http://physics.nad.ru/physics.htm
- 52. Dobrzynski L., Maradudin A.A. Thermal Expansion of a Crystal Surface. Phys. Rev., 1973, v. B7, n. 4, p. 1207-1223.
- 53. Лифшиц И.М. О теплоемкости тонких пленок и игл при низких температурах. ЖЭТФ, 1952, т. 22, вып. 4, с. 471-474.
- 54. Лифшиц И.М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур при низких температурах. ЖЭТФ, 1952, т. 22, вып. 4, с. 475-486.
- 55.Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1966, 416 с.
- 56. Stockmayer W.H., Hecht C.E. Heat capacity of chain polymeric crystals. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, no. 11, p. 1954-1958
- 57. Genensky S.M., Newell. Vibration Spectrum and Heat Capacity of a Chain Polymer Crystal. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, no. 3, p. 486-497.

- 58. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982, 280 с.
- 59. Chen F.C., Choy C.L., Young K. Negative thermal expansion of Polymer Crystals: Lattice Model. – J. Polymer Sci.: Polymer Physics Ed., 1980, v. 18, p. 2313-2322
- 60. Chen F.C., Choy C.L., Wong S.P., Young K. Negative thermal expansion of Polymer Crystals: Planar Zig-Zag Chain Model. J. Polymer Sci.: Polymer Physics Ed., 1981, v. 19, p. 971-981
- 61. Губанов А.И. Смещение частот колебаний винтовой молекулы полимера при ее растяжении. – Механика полимеров, 1967, вып. 5, с. 771-776.
- 62. Губанов А.И., Кособукин В.А. Смещение колебательных частот молекулы полипропилена при ее растяжении. – Механика полимеров, 1968, вып. 4, с. 586-594.
- 63. Кособукин В.А. Влияние нагружения на колебания молекул некоторых полимеров с плоским зигзагообразным скелетом. – Механика полимеров, 1970, вып. 6, с. 971-978
- 64. Кособукин В.А. К теории нелинейных колебаний свободных и нагруженных полимерных молекул. Механика полимеров, 1971, вып. 4, с. 579-585
- 65. Кособукин В.А. Полуширины полос скелетных колебаний свободной и нагруженной молекулы полиэтилена. Механика полимеров, 1972, вып. 1, с. 3-11
- 66. Кособукин В.А. Изменение интенсивности полос поглощения при нагружении полимерных цепей. – Оптика и спектроскопия, 1973, т.34, вып. 2, с. 273-277

- 67. Кособукин В.А. Смещение колебательных частот при статическом растяжении молекулы полиэтилена. – Оптика и спектроскопия, 1974, т. 37, вып. 6, с. 1077-1083
- 68. Губанов А.И., Кособукин В.А. Влияние некоторых факторов на колебания полимеров. – Механика полимеров, 1975, вып. 1, с. 33-46
- 69. Бреслер С.Е., Френкель Я.И. О характере теплового движения длинных органических цепей и о причинах эластических свойств каучука. – ЖЭТФ, 1939, т. 9, вып. 9, сс. 1094-1106.
- 70. Китайгородский А.И. ДАН, 1961, т. 137, с. 116
- 71. Губанов А.И. Потенциальная энергия деформации молекулы полимера в нелинейном приближении. – Механика полимеров, 1967, вып. 4, с. 608-614
- 72. Kadanoff L.P. et al. Static Phenomena Near Critical Points: Theory and Experiment. Rev. Mod. Phys., 1967, vol. 39, p. 395-431.
- 73. Паташинский А.Е., Покровский В.Л. Метод ренормализационной группы в теории фазовых переходов. – УФН, 1977, т. 121, вып. 1, с.
- 74. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973, 280с.
- 75. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979, 512 с.
- 76. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. -М.: Мир, 1979, 280 с.
- 77. Пригожин И. От существующего к возникающему. М.: Наука, 1985, 328 с.

- 78. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике для инженеров и студентов ВУЗОВ. М.: Наука, 1979, 943 с.
- 79. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973, 423 с.
- 80. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982, 608 с.
- 81. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М. Мир, 1990, 607 с.
- 82. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 2.- М.: Мир, 1978, 400 с.
- Пригожин И., Кандепуди Д. Современная термодинамика, М.: Мир, 2002, 408 с.
- 84. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980, 404 с.
- 85. Хакен Г. Синергетика.: Иерархии неустойчивостей, образующихся в самоорганизующихся системах и устройствах. – М.: Мир, 1985, 423 с.
- 86. P. Bak, C. Tang, K. Wiesenfeld. Self-Organized Criticality: An Explanation of 1/f noise. - Physical Review Letters, 1987, v. 59, no. 4, p. 381- 384
- 87. P. Bak, C. Tang, K. Wiesenfeld. Self-Organized Criticality. Phys. Rev. A, 1988, v. 38, p. 364-373
- 88. D. Chang, S. Lee, and W. Tzeng. . Phys. Rev. E, 1995, v. 51, n.6, pp. 5515-5519
- 89. B. Kutnjak-Urbanc, S. Havlin, and H. E. Stanley. . Phys. Rev. Lett.
 E, 1996, v. 54, n. 6, pp. 6109-6113

- 90. D. A. Head and G. J. Rodgers. Crossover to self-organized criticality in an inertial sandpile model. – Phys. Rev. E, 1997, v. 55, n. 3, pp. 2573-2579
- 91. P. A. Robinson. Scaling properties of self-organized criticality. Phys. Rev. E, 1994, v. 49, n. 5, pp. 3919-3926
- 92. H. Ceva, J. Luzuriaga. Correlations in the sand pile model: From the log-normal distribution to self-organized criticality. Physics Letters A, 250 (1998), 275-280
- 93. Mario Casartelli, Massimo Zerbini. Metric features of self-organized criticality states in sandpile models. - Journal of Physics A: Mathematical and General, 33 (2000), 5 (февраль 11), 863-872
- 94. C. Rives, D.J. Lacks. Avalanches and self-organized criticality in simulations of particle piles. Chemical Physics Letters, 370 (2003), 5-6 (март 21), 700-705
- 95. P. Bak, K. Chen. Self-organized criticality. Scientific American, 264 (1991), 1 (январь 01), 46-53
- 96. J. Feder. The Evidence for Self-Organized Criticality in Sandpile Dynamics. Fractals, 3 (1995), 3 (сентябрь), 431-443
- 97. D. L. Turcotte. Self-organized criticality. Rep. Prog. Phys, 1999, v.62, pp. 1377-1429
- 98. B.Gutenberg, C.F. Richter. Seismisity on the Earth and associated phenomena. Prinston Univ. Press, Prinston, 2nd ed., 1954
- 99. R. Burridge, L. Knopoff. Model and theoretical seismisity. Bull. Seismol. Soc. Am., 1967, v. 57, p. 341

- 100. K. Chen, P. Bak, S. Obukhov. Self-Organized Criticality in a crack propagation model of earthquakes. Phys. Rev A, 1988, v. 43, pp. 625-630
- 101. J.M. Carlson, J.S. Langer. Mechanical Model of an earthquake fault. Phys.Rev. A, 1989, v. 40, n. 11, pp. 6470-6484
- 102. J. M. Carlson. Two-dimensional model of a fault. Phys. Rev.A, 1991, v. 44, n. 10, pp. 6266-6232
- 103. J. M. Carlson, J. S. Langer, B. E. Shaw, and C. Tang. Intrinsic properties of a Burridge-Knopoff model of an earthquake fault. – Phys. Rev. A, 1991, v. 44, n. 2, pp. 884-897
- J. M. Carlson, E. R. Grannan, C. Singh, and G. H. Swindlepp.
 Fluctuations in self-organizing systems. Phys. Rev. E, 1993, v. 48, n.2, pp. 688-698
- 105. J. M. Carlson, E. R. Grannan, and G. H. Swindlepp. Selforganizing systems at finite driving rates. – Phys. Rev. E, 1993, v. 47, n.1, pp. 93-105
- 106. H. Takayasu and H. Inaoka. New type of self-organized criticality in a model of erosion. Phys. Rev. Lett., 1993, v. 68, n. 7, pp. 966-969
- 107. Z. Olami and K. Christensen. Temporal correlations, universality, and multifractality in a spring-block model of earthquakes. – Phys. Rev. A, 1992, **46**, n. 4, pp. 1720-1723
- 108. K. Christensen and Z. Olami. Scaling, phase transitions, and nonuniversality in a self-organized critical cellular-automaton model. Phys. Rev. A, 1992, 46, n. 4, pp.1829-1838

- 109. L. Knopoff, J. A. Landoni, and M. S. Abinante. Dynamical model of an earthquake fault with localization. Phys. Rev.A, 1992, **46**, n. 12, pp. 7445-7449
- 110. P. Bak, C. Tang. Earthquakes as a self-organized critical phenomena, J. Geophys.Res., 1989, v. 94, B11, pp. 15635-15637,
- H. Feder, J. Feder. Self-Organized Criticality in Stick-Slip process. – Phys. Rev. Lett., 1991, 66, n. 20pp. 2669-272
- J.M. Carlson, J.S. Langer, B.E. Shaw. Dynamics of Earthquake faults. – Review Modern Phys., 1994, 60, pp. 537-571
- H.-M. Bröker, P. Grassberger. Random Neighbor Theory of the
 Olami-Feder-Christensen Earthquake Model. adap-org/9707002 16
 Sept 1997, pp.1-18
- 114. G. Zöller, R. Engbert, S. Hainzl, J. Kurthz. Characteristic Spatial Scales in Earthquake Data. – chao-dyn/9701025 30 Jan 1997
- L. Chunchenberg, H. Takayasu, A. Tretyakov, M. Takayasu, S. Yumoto. Self-Organized Criticality in a block lattice model of a brittle crust. Phys. Lett. A, (1998), 242, pp. 349-354
- V. Lapenna, M. Macciato, L. Telesca. 1/f^β Fluctuations and self-similarity in earthquake dynamics: observational evidences in Southern Italy. Phys. Of Earth and Planetary Interiors, 1998, pp. 115-127
- 117. S. Lise, M. Paczuski. Self-organized criticality and universality in nonconservative earthquake model. – Phys. Rev. E, 2001, 63, 03611, pp. 1-5
- 118. S. Lise, M. Paczuski. A Nonconcervative Earthquake Model of Self-Organized Criticality on a Random Graph, arXive: condmat/0204491 23 Apr 2002
- 119. D.L. Turcotte. Seismicity and self-organized criticality. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 111 (1999), 3-4 (март 08), 275-293
- 120. E.M. Blanter, M.G. Shnirman, J.L. Le Mouel, C.J. Allegre. Scaling laws in blocks dynamics and dynamic self-organized criticality. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 99 (1997), 3-4 (февраль), 295-307
- 121. S. Hainzl, G. Zoller, J. Kurths. Self-organized criticality model for earthquakes: quiescence, foreshocks and aftershock. International Journal of Bifurcation and Chaos, 9 (1999), 11&12 (ноябрь), 2249-2255
- 122. B.B. Mandelbrot, D.E. Passoja, A.J. Paullay. Fractal character of fracture surfaces of metals. Nature, 1984, **48**, pp. 721-722.
- 123. B.B. Mandelbrot. The fractal Geometry of Nature. W.H. Freeman, N.Y., 1982, 468 pp.
- 124. B.B. Mandelbrot. Self-affine fractals and fractal dimension. Phys. Scr., 1985, v. 32, pp.257-260.
- M. Berry, J. Hannay. Topography of random surfaces. Nature, 1978, v. 273, p. 573.
- 126. K.K. Ray, G. Mandal. Study of correlation between fractal dimension and impact energy in a high strength low alloy steel. – Acta Metall. Mater., 1992 40, 3, p.463-469
- 127. J. Noguers, J.L. Costa, K.V. Rao. Fractal dimension of thin film surfaces of gold sputter deposited on mica: a scanning tunneling microscopic study – Physica, 1992, A182, p. 532-541

- 128. Z.H. Huang, J.F. Tian, Z.G. Wang. A study of the slit island analysis as a method for measuring fractal dimension of fractured surface. – Scr. Metall. Mater, 1990, **24**, 6, p. 967-972
- 129. Z.H. Huang, J.F. Tian, Z.G. Wang. Analysis of fractal characteristics of fractured surfaces by secondary electron line scanning – Mater. Sci. Eng., 1989, A118, p. 19-24
- K.J. Måløy, A. Hansen, E.L. Hinrichsen, S. Roux. Experimental measurements of the roughness of brittle cracks – Phys. Rev. Lett., 1991, 68, p. 213-215
- S.C. Langford, Ma.Zhenyi, L.C. Jensen, J.T. Dickinson. Scanning tunneling microscope observations of Mg0 fracture surfaces. – J. Vac. Sci. Technol., 1990, A8, p. 3470-3480
- J.J. Mecholsky, Jr. S.W. Frieman. Relationship between Fractal Geometry and Fractography– J. Amer. Ceram. Soc., 1991, 74, 12, pp. 3136-3138
- J.J. Mecholsky, D.E. Passoja, K.S. Feiberg-Ringel. –Quantitative Analysis of Brittle Fracture Surfaces Using Fractal Geometry J. Amer. Ceram. Soc.,1989, 72, p. 60-65
- 134. J.J. Mecholsky, J.R. Plaia. J. Non-Chryst. Solids, 1992, 146, p.
 249
- M.W. Mitchel, D.A. Bonnel. Quantitative topographic analysis of fractal surfaces by scanning tunneling microscopy. – J. Mate r. Res., 1990, 5, 11, pp. 2244-2255
- Y.L. Tsay, J.J. Mecholsky. Fractal fracture of single crystal silicon. – J. Mater. Res., 1991, 6, 6, pp. 1248-1263

- 137. G.R. Baran, C. Roques-Carmes, D. Wahbi, M. Degrange. J.Amer. Ceram. Soc., 1992, 75, p. 47
- 138. G.M. Lin, J.K.L. Lai. J. Mater. Sci. Lett., 1993, **12**, p. 470
- Ma.Zhenyi, S.C. Langford, J.T. Dickinson, M.H. Engelhard, D.R.
 Bayer. Fractal character of crack propagation in epoxy and epoxy composites as revealed by photon emission during fracture. J.
 Mater. Res., 1991, 6, 1, p. 183-195
- 140. A. M. Brandt, G. Prokopsky. J. Mater. Sci., 1993, 28, p. 4762
- 141. R.H. Dauskardt, F. Haubensak, R.O. Ritchie. On the interpretation of the fractal character of fracture surfaces Acta Metall. Mater., 1990, **38**, 2, p. 143-159
- Q.Y. Long, S. Li, C.W. Lung. Studies on the fractal dimension of a fracture surface formed by slow stable crack propagation. – J. Phys.
 D: Appl. Phys., 1991, 24, 4, p. 602-607
- 143. Z.Q. Mu, C.W. Lung. Perimeter–maximum-diameter method for measuring the fractal dimension of a fractured surface. – Phys. Rev. B, 1993, 48, p. 7679-7681
- 144. K.K. Ray, G. Mandal. Study of correlation between fractal dimension and impact energy in a high strength low alloy steel. –
 Acta Metall. Mater., 1992 40, 3, p.463-469
- 145. Yu. A. Krupin, I.K. Kiselev. On statistical properties of the estimations of fractal dimensions of the corrosion fracture surfaces of low-alloy high-strength steel. – Scr. Metall. Mater., 1990, 24, 11, p. 2113-2118
- 146. Q.Y. Long, Jun Chen, Jizhi Chen, Z.Q. Mu, C.W. Lung. A study on fractal dimension of fracture surface created by stress corrosion

cracking in high strength steels. – Scr. Metall. Mater., 1992, 27, p. 1319-1324

- 147. Y. Fahmy, J.C. Ross, C.C. Koch. Application of fractal geometry measurements to the evaluation of fracture toughness of brittle intermetallics. J. Mater. Res., 1991, **6**, 9, pp. 1856-1861
- 148. M. Tanaka. <u>Characterization of grain-boundary configuration</u> <u>and fracture surface roughness by fractal geometry and creep-</u> <u>rupture properties of metallic materials</u> – J. Mater. Sci., 1992, **27**, 17, p. 4717-4725
- 149. M. Tanaka. The fractal dimension of grain-boundary fracture in high-temperature creep of heat-resistant alloys J. Mater. Sci., 1993, 28, 21, p. 5753-5758
- 150. Z.G. Wang, D.L. Chen, X.X. Jiang, S.H. Ai, C.H. Shih. Scr. Metall., 1988, 22, p. 827
- P. McAnulty, L.V. Miesel, P.J. Cote. Hyperbolic distributions and fractal character of fracture surfaces. – Phys. Rev.A, 1992, 46, p. 3523-3526
- 152. K. Ishikava. Fractals in dimple patterns of ductile fracture J.Mater. Sci. Lett., 1990, 9, 4, p. 400-402
- 153. E. Bochard, G. Lapasset, J. Planès, S. Naveos. Statistics of branched fracture surfaces. Phys. Rev. B, 1993, **48**, p. 2917-2928
- X.J. Jiang, W.Y. Chu, C.M. Hsiao. Relationship between J_{1c} and fractal value of fracture surface of ductile materials Acta Metall. Mater., 1994, 42, 1, p. 105-108
- 155. D.L. Davidson. J. Mater. Sci., 1989, 24, p. 681

- 156. C.S. Pande, L.R. Richards, S. Smith. J. Mater.Sci. Lett., 1987, 6, p.
 295
- C.S. Pande, L.R. Richards, N. Louat, B.D. Dempsey, A.J.
 Schwoeble. Fractal characterization of fractured surfaces. Acta Metall., 1987, 35, 7, p. 1633-1637
- L.E. Richards, B.D. Dempsey. Fractal characterization of fractured surfaces in Ti-4.5 Al-5.0 Mo-1.5 Cr (Corona 5) – Scr. Metall., 1988, 22, 5, p. 687-689
- 159. X.J. Jiang, J.Z. Cui, L.X. Ma. Fractal dimension of fracture surface and superplasticity of 7475 Al alloy J. Mater. Sci. Lett., 1993, 12, 20, p. 1616-1618
- 160. V.Y. Milman, N.A. Stelmashenko, R. Blumenfeld. Fracture surfaces: A critical review of fractal studies and novel morphological analysis of scanning tunneling microscopy measurements. – Progr. Mater. Sci., 1994, **38**, pp. 425-474
- 161. Yan Su, Wei-Sheng Lei. Relationship between Fracture Toughness and Fractal Dimension of Fracture Surface of Steel. -International Journal of Fracture, 2000, 106, 3 (декабрь), pp. 41-46
- S. Stach, J. Cybo, J. Chmiela. Fracture surface fractal or multifractal? - Materials Characterization, 2001, 46, 2-3, pp. 163-167
- 163. M. Tanaka, A. Kayama. Automated image processing for fractal analysis of fracture surface profiles in high-temperature materials. -Journal of Materials Science Letters, 2001, 20, 10, 907-909
- 164. F.J. Elorza, C. Paredes. Fractal and multifractal analysis of fractured geological media: surface-subsurface correlation. -Computers & Geosciences, 1999, 25, 9, pp. 1081-1096

- 165. T. Ikeshoji, T. Shioya. Brittle-Ductile Transition And Scale Dependence: Fractal Dimension Of Fracture Surface Of Materials. -Fractals, 1999,7, 2, pp. 159-168
- 166. M. Tanaka, A. Kayama, R. Kato, Y. Ito. Estimation Of The Fractal Dimension Of Fracture Surface Patterns By Box-Counting Method. - Fractals, 1999, 7, 3, pp. 335-340
- 167. J.C Hsiung, Y.T Chou. Fractal characterization of the fracture surface of a high-strength low-alloy steel. - Journal of Materials Science, 1998, 33, 11,pp. 2949-2953
- J. Waisen, E. Heier, T. Hansson. Fractal analysis of fracture surfaces in ceramic materials. – Scr. Mater., 1998, 35, 6, pp.953-957
- D. Dutta, P. Barat, S.N. Ganguly. Acoustic characterization of fractal crack surface. – Physica D, 1998, **122**, pp. 155-160
- 170. Р.В. Гольдштейн. А.Б. Мосолов. ДАН СССР, 1991, **319**, сс. 840
- 171. V.V. Silberschmidt. Europhys. Lett., 1993, 23, pp. 593-
- 172. A.B. Mosolov. Europhys. Lett., 1993 24, pp.673-
- 173. R.C. Ball, R. Blumenfeld. Universal scaling of the stress field at the vicinity of a wedge crack in two dimensions and oscillatory selfsimilar corrections to scaling – Phys.Rev. Lett., 1990, **65**, pp. 1784-1787
- 174. В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.К. Бунин, А.А. Оксогоев. Синергетика и фракталы в материаловедении. – М., Наука, 1994, 383 с.
- 175. В.С. Иванова. От дислокаций к фракталам. Материаловедение, (200), №12, сс.19-25

- 176. П.В. Кузнецов, В.Е. Панин, Ю. Шрайбер. Фрактальная размерность как характеристика стадий деформации на мезоуровне при циклическом и активном нагружении. – В сб.: Фракталы и прикладная синергетика, М., 1999, сс. 142-143
- 177. Ю.Г. Гордиенко, Е.Э. Засимчук. Фрактальные свойства самоорганизующихся деформационных структур. В сб.: Фракталы и прикладная синергетика, М.: изд. МГОУ, 2001, сс. 118-119
- 178. В.А. Петрунин, В.Я. Целлермайер, В.Е. Громов. Фрактальность дислокационных структур в условиях электропластической деформации. Фракталы и прикладная синергетика, М.: изд. МГОУ, 2003, сс. 224-226
- 179. М.А. Лебедкин. Самоорганизация и коллективные эффекты при неустойчивости пластической деформации кристаллов. Докт. диссер., 2002, Черноголовка, 248 с.
- 180. А.И. Олемской, А.А. Канцельсон. Синергетика конденсированной среды. – М.: УРСС, 2003, 335 с.
- S.C. Langford, Ma Zhenyi, J.T. Dickinson. Photon Emission as a probe of chaotic processes accompanying fracture. – J. Mat. Res., 1989, 4, no 5, pp. 1272-1279
- 182. В.И. Мячкин, Б.В. Костров, Г.А. Соболев, О.Г. Шамина. Лабораторные и теоретические исследования процесса подготовки землетрясения. – Изв. АН ССР, Физика Земли, 1974, №10, сс. 2526-2530
- 183. Г.А. Соболев, А.В. Кольцов. Исследование процесса микротрещинообразования в образцах высокопластичной

горной породы. В кн.: Физические процессы в очагах землетрясений. – М., Наука, 1980, сс. 99-103

- 184. У. Султонов. Изучение разрушения хрупких гетерогенных материалов методом акустической эмиссии. – Автореф. канд. дисс., Л, ФТИ АН СССР, 1979
- D.A. Lockner, J.D. Byerlee, V. Kuksenko, A. Ponomarev, A. Sidorin. Observations of quasistatic fault growth from acoustic emission. In: Fault Mechanics and Transport Properties of Rocks, ed B. Evans and T.-F. Wong, Academic Press, London, 1992, pp. 3-31
- 186. Е. Е. Дамаскинская. Формирование очага разрушения в гетерогенных материалах (горных породах). Канд. дисс., 1996, Санкт-Птербург, 125 с.
- 187. А. Ван дер Зил. ШУМ. Источники, описание, измерение. М.: Сов. Радио, 1973, 228с.
- 188. M.B. Weissman. 1/f noise and other slow, nonexponentional kinetics in condensed matter. – Rev. Mod. Phys., 1988, 60, 2, pp. 537-571
- 189. В.Л. Гиляров. Фликкер-эффект, фрактальные свойства разрушающихся материалов и проблема прогнозирования разрушения. – ФТТ, 1994, 36, 8, сс. 2247-2252
- 190. V.L. Hilarov. Self-similar crack generation effects in the fracture process in brittle materials. Modeling Simul. Mater. Sci. Eng., *6*, 337-342
- 191. V.L. Hilarov. Self-Organized Criticality in Fracture Process of Materials. In: the Proceedings of the International Conference:

"Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges", 4-8 November, 2002, Kyiv, Ukraine, pp. 62-63

- 192. P. Grassberger, I. Procaccia. Characterization of strange attractors. Phys. Rev. Lett., 1983, **50**, 5, pp. 346-349
- 193. Г. Шустер. Маломерный хаос. М.:Мир, 1988, 240 с.
- 194. T.C. Halsey, M.H. Jensen, L.P. Kadanoff, I. Procaccia, B.I. Shairman. Fractal measures and their singularities: The characterization of strange sets. Phys. Rev., B, 1986, **33**, 2, pp.1141-1151
- 195. В.Б. Смирнов, А.В. Пономарев, А.Д. Завьялов. Структура акустического режима в образцах горных пород и сейсмический процесс. Физика Земли, 1995, №1, сс.38-58
- 196. А.Ф. Иоффе, М.В. Кирпичева, М.А. Левицкая. ЖРФХО, 56,
 489
- 197. А.П. Александров, С.Н. Журков. Явление хрупкого разрыва.– ГТТИ, 1933.
- 198. Ф.Ф. Витман, В.А. Берштейн, В.П. Пух. В сб. Прочность стекла. – М.: Мир, 1969 с.7
- 199. В.И. Бетехтин, П.Н. Бутенко, В.Л. Гиляров, В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко, Б.А. Обидов, В.Е. Харциев. Влияние одноосного растяжеия на геометрические параметры рельефа поверхности аморфного сплава *Fe77Ni1Si9B13*. – Письма в ЖТФ, 2002, **28**, 1, сс. 60-66
- 200. С.Н. Журков, В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко, Б.А. Обидов,В.Н. Светлов, А.П. Смирнов. Трансформация механической

нагруженной поверхности Ge (111). – Письма в ЖЭТФ, 1990, **51**, 6, cc. 324-326

- 201. В.И. Веттегрень, В.Л. Гиляров, С.Ш. Рахимов, В.Н. Светлов. Механизм образования нанодефектов на поверхности нагруженных металлов. – ФТТ, 1998, 40, 4, сс. 668- 672.
- 202. В.Л. Гиляров, В.Е. Корсуков, П.Н. Бутенко, В.Н. Светлов. Применение вейвлет преобразования для изучения изменения фрактальных свойств поверхностей аморфных металлов под воздействием механической нагрузки. – ФТТ, 2004, 46, 10, 1806-1811
- 203. L.S. Liebovitch, T. Toth. A fast algorithm to determine fractal dimensions by box counting. Phys. Lett. A, **141**, no8,9, pp. 386-390
- 204. Н.М. Астафьева. Вейвлет-анализ: основы теории и примеры применения. УФН, Н.М. Астафьева. УФН, 1996, 166, , 11, 1145-1170
- 205. A. Graps. An Introduction to Wavelets. –www.amara.com, 1996, pp. 1-18
- 206. И.М. Дремин, О.В. Иванов, В.А. Нечитайло. Вейвлеты и их использование. УФН, 2001, **171**, №5, 465-501
- 207. I. Simonsen, A. Hansen. Determination of the Hurst exponent by use of wavelet transforms. – Phys. Rev E, 1998, **58**, 3, pp. 2779-2787
- 208. V.V. Zverev, A.G. Zalazinski, V.I. Novozhonov, A.P. Polyakov.
 J. Appl. Mechanics and Tech. Physics, 2001, 42, 2, pp.363-370
- 209. Е. Федер. Фракталы. М., Мир, 1991, 254 с.
- 210. Г.В. Встовский, Колмаков А.Г., Бунин И.Ж., Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. –

Ижевск: Нау.-изд. центр "Регулярная и хаотическая динамика", 2001, 116 с.

- 211. Г.В. Встовский, Ф.А. Летников,, Е.М. Пономарев. Применение мультифрактального формализма для классификации магматических пород. – В сб. Фракталы и прикладная синергетика., М.: изд. МГОУ, 2003, с. 339-340
- 212. Г.В. Встовский. Информационно-симметричный подход к мультифрактальной параметризации изображений структур в металлах и сплавах. – В сб.:Прикладная синергетика, фракталы и компьютерное моделирование структур., Томск, Томский гос. университет, сс. 191-221
- 213. Г.В. Встовский, А.Г. Колмаков, В.Ф. Терентьев. Мультифрактальный анализ особенностей разрушения приповерхностных слоев молибдена. – Металлы, 1993, 4, сс. 164-178
- S. Mallat, W.L., Hwang. Characterization of Self-Similar Multifractals with Wavelet Maxima. – Technical Report 641, July 1993, pp. 1-23
- S. Mallat, W.L., Hwang. Singularity detection and processing with wavelets. – IIEEE Trans. Inf. Theory 38, 617, (1992)
- E. Bacry, J. Muzzy, A. Arneodo. Singularity spectrum of fractal signals from wavelet analysis: exact results. Journ. Stat. Phys., 1993, 70, 314, pp. 635-
- A. Arneodo, Y. d'Aubenton-Carafa, E. Bacry, P.V. Graves, J.F.
 Muzy, C. Thermes. Wavelet based fractal analysis of DNA sequences.
 Physica D, 1996, 96, pp. 291-320

- 218. J.F. Muzzy, E. Bacry, A. Arneodo. Multifractal formalism for fractal signals: The structure –function approach versus the wavelettransform modulus-maxima method. – Phys. Rev. E, 1993, 47, 2, pp. 875-884
- A. Arneodo, E. Bacry, J.F. Muzy. The thermodynamics of fractal revisited with wavelets. – Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 1995, 213, 1-2, pp. 232-275
- E. Bacry, A. Arneodo, S. Manneville, S.G. Roux, B. Audit, J.F. Muzy. Thermodynamics of fractal signals based on wavelet analysis: application to fully developed turbulence data and DNA sequences. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 1998, 254, 1-2, pp. 24-45
- 221. Y. D'Aubenton-Carafa, C. Thermes, E. Bacry, B. Audit, J.F. Muzy, A. Arneodo. What can we learn with wavelets about DNA sequences?. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 1998 249, 1-4, 439-448
- J. Buckheit, S. Chen, D. Donoho, I. Johnstone, J. Scargle.
 Wavelab Reference Manual, Version 0.700, 1995. http://www-stat.stanford.edu/~wavelab
- 223. В.Л. Гиляров. Ангармоническая модель Френкеля-Конторовой для температурной соизмеримости в кристаллах. – ФТТ, 1987, 29, №4, сс. 1055-1060
- 224. В.Л. Гиляров. Описание поверхностных наноструктур в модели Френкеля-Конторовой. – В сб. Аморфные и микрокристаллические полупроводники., СПб.: Изд. СПбГТУ, 2002, с. 158

- 225. И.Ф. Люскутов, А.Г. Наумовец, В.Л. Покровский. Двумерные кристаллы. – Киев, Наукова Думка, 1988, 220 с.
- А.Н. Орлов. Введение в теорию дефектов в кристаллах. М.: Высшая школа, 1983, 144с.
- 227. В.Л. Покровский, А.Л. Талапов. Фазовые переходы и спектры колебаний почти соизмеримых структур. – ЖЭТФ, 1978, т. 75, вып. 3, с.1151-1157
- O.M. Braun, Yu. S. Kivshar, I.I. Zelenskaya. Kinks in Frenkel-Kontorova model with long range interparticle interactions. – Phys. Rev. B, 1990, 41, 10, pp. 7118-7138
- 229. L. L. Bonilla. Motion of kinks in the ac-driven damped Frenkel-Kontorova chain. – Phys. Rev. B, 1991, **43**, 13, pp. 11539-11541
- 230. O.M. Braun. Nonlinear dynamics of the Frenkel-Kontorova model with impurities. Phys. Rev. B, 1991, **43**, 1, 1060-1073
- 231. W. Thomson (Lord Kelvin). Mathematical and Physical Papers.– London, 1890, 592 p.
- 232. *Л.Д. Ландау,* Е.М. *Ли*фшиц. Механика, М.: Наука, 1965, 204 с.
- 233. В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер, В.П. Володин, Л.А. Лайус. Энергетика адиабатически нагружаемого возбужденного ангармонического осциллятора. – ФТТ, 1997, **39**, №1, сс.153 – 158
- 234. Р.Х. Сабиров. ФТТ, 1984, **26**, №5, сс. 1358-
- 235. А.И. Лурье. Теория упругости. М., Наука, 1970, 940 с.
- 236. В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер, В.П. Володин, А.И. Лайус.
 Энергетика термоупругого эффекта в твердых телах. ФТТ, 1998,
 40, №8, сс. 1548-1551

- 237. В.Л. Гиляров. Статистико-механические методы для описания деформации и разрушения твердых тел. – В сб. Нелинейные эффекты в кинетике разрушения, Ленинград, ФТИ, 1988, 181 с.
- А.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости, М.: Наука, 1965, 202 с.
- 239. *Л.*И. Седов, Механика сплошной среды. Т. 1. М.: Наука, 1970, 492 с.
- 240. В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер, Л.А. Лайус. Об адиабатическом инварианте в термодинамике твердых тел. – ФТТ, 1999, 41, №1, сс. 134-136
- 241. А. Марадудин, З. Монтроллл, Дж. Вейсс. Динамическая теория кристаллических решеток в гармоническом приближении. – М.: Мир, 1965, 383 с.
- 242. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. М.: Наука, 1989, 78 с.
- 243. А.И. Слуцкер, Л.А. Лайус, В.Л. Гиляров, И.В. Гофман. Продольное термическое расширение и термоупругий эффект в ориентированных жесткоцепных полимерах. – ВМС, 2002, 44, №9, сс. 1543-1549.
- 244. А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, Г. Дадобаев, Л.А. Лайус, И.В. Гофман, Ю.И. Поликарпов. Отрицательное продольное расширение и амплитуда продольных колебаний в кристаллах полиэтилена (эксперимент и теория). – ФТТ, 2002, 44, №5, сс. 923-929

- 245. В.И. Веттегрень, А.И.Слуцкер, В.Л.Гиляров, В.Б.Кулик, Л.С.Титенков. Термическое расширение скелета цепных молекул в кристаллах полимеров. – ФТТ, 2003, 45, №8, сс. 1528-1534
- 246. F.J. Elmer. Is self-organized criticality possible in dry friction?, in B.N.J. Persson and E. Tosatti (eds.) Physics of Sliding Friction , (Kluwer Academic Publishers,Dordrecht), (1996).

Содержание

Введение

1. Равновесная термодинамика ангармонических кристаллов.

1.1. Основы термодинамического описания кристаллов с ангармоническим

межатомным взаимодействием

1.2. Термодинамические особенности поведения атомной поверхности

твердых тел

1.3 Термодинамические особенности поведения полимерных кристаллов и

макромолекул

1.4. Основные выводы

2. Неравновесные свойства ангармонических систем:

самоорганизованная критичность.

- 2.1. Введение
- 2.2. Замечания о теории фазовых переходов
- 2.3. Диссипативные структуры в неравновесных процессах
- 2.4. Самоорганизованная критичность (СОК)
- 2.5. Фрактальные свойства поверхностей разрушения материалов

3. Образование самоорганизованного критического состояния

при

разрушении гетерогенных материалов.

- 3.1. Введение
- 3.2 Схема эксперимента по изучению акустической эмиссии при

разрушении образцов из горных пород.

3.3 Выявление временного самоподобия (1/f шума) в акустической эмиссии

материалов.

3.4. Проявление пространственного самоподобия (фрактальности) в процессе акустической эмиссии материалов.

3.5. Основные выводы

4. Исследование трансформации поверхности аморфных сплавов

при механическом нагружении методом вейвлетпреобразований.

4.1 Введение

4.2. Схема эксперимента по исследованию трансформации поверхности

методом СТМ

4.3. Замечания о вычислении фрактальной размерности поверхностей.

4.4. Применение метода вейвлет преобразований для изучения

трансформации поверхностного рельефа под воздействием

механической нагрузки [202]

4.5. Основные выводы

5. Температурные несоизмеримости на поверхности кристаллов.

5.1. Введение

5.2. Модель Френкеля-Конторовой и ее модификация

5.3. Термодинамический расчет модели.

5.4. Обсуждение результатов

6. Микроскопические основы термоупругого эффекта в твердых телах

6.1. Введение

6.2. Энергетика адиабатически нагружаемого ангармонического

осциллятора

6.3. Энергетика адиабатически нагружаемого квантового осциллятора

6.4. Описание термоупругого эффекта в одномерном кристалле методом

статистической термодинамики

6.5. Об адиабатическом инварианте в термодинамике твердых тел

6.6. Особенности микроскопики термоупругого эффекта в

ориентированных жесткоцепных полимерах

6.7. Отрицательное продольное расширение и амплитуда продольных

колебаний в кристаллах полиэтилена

6.8. Основные выводы

Заключение

Аббревиатуры

- АКФ автокорреляционная функция
- АЭ акустическая эмиссия
- КТР коэффициент теплового расширения
- СКА средний квадрат амплитуды колебаний
- СОКС самоорганизованное критическое состояние
- СОК самоорганизованная критичность
- СТМ сканирующая туннельная микроскопия
- ФК Френкеля Конторовой (модель)
- $\Phi P-\varphi$ рактальная размерность

Введение.

Примерно до середины XX века нелинейным эффектам в физике не придавалось серьезного значения. Предполагалось, что физические все описываются линейными явления дифференциальными уравнениями в пространстве и времени. Если же нелинейные эффекты и проявляются, то лишь как некие досадные поправки, для описания которых можно использовать приближенные методы типа теории возмущений. Этому в значительной степени способствовал тот факт, что не существует общей теории математической решения нелинейных алгебраических и дифференциальных уравнений.

Ситуация коренным образом изменилась во второй половине ХХ века. Исследования по обоснованию эргодической гипотезы принципиальную роль нелинейности вскрыли как основы Появление стохастического поведения динамических систем. компьютеров время привело построению В ЭТО же Κ отрасли физики – компьютерному принципиально новой которого эксперименту, В ходе оказалось возможным промоделировать нелинейные физические явления, описания которых наталкивалось непреодолимые на математические трудности.

Было обнаружено, что динамика даже, казалось бы, самых простых нелинейных систем оказывается весьма сложной.

Достаточно иметь в системе всего более двух степеней свободы, чтобы она вела себя стохастично. В таких системах были выявлены странные аттракторы, попадая внутрь которых, фазовые траектории ведут себя крайне нерегулярно и очень чувствительны к начальным условиям, в том смысле, что бесконечно малая вариация начальных значительному расхождению условий приводит Κ фазовых траекторий. размерности Оказалось, ЧТО многих странных аттракторов являются дробными, и системы с такими аттракторами обладают фрактальными свойствами. Нелинейные явления такого вида привели Κ созданию концепции маломерного xaoca, проявляющегося в системах с небольшим числом степеней свободы.

С другой стороны выяснилось, что в поведении крайне сложных нелинейных систем можно обнаружить весьма простые черты. Очень часто их эволюция описывается небольшим числом переменных, называемых обычно параметрами порядка. В этих рождаются временные системах пространственные И упорядоченные структуры, возникающие хаотического ИЗ движения.

Обнаружение принципиальной роли нелинейных эффектов при возникновении порядка из хаоса и наоборот дало толчок к изучению такого рода явлений в различных областях человеческого знания: физики, химии, биологии, социологии и т.д. Был достигнут значительный прогресс в понимании процессов эволюции, в основе которых лежат нелинейные эффекты.

В то же время наблюдается недостаток фундаментальных актуальной В настоящее время проблеме исследований по прогнозирования техногенных катастроф, базирующихся на современных физических принципах самоорганизации сложных систем. Предполагается, что настоящая работа как раз и относится к исследованиям такого типа и помогает выявить общую природу процессов, происходящих в механических системах перед их разрушением на различных масштабных уровнях.

Цель работы: Изучить реакции твердых тел на механические и термические воздействия, обусловленные нелинейными эффектами. К таким реакциям, изучаемым в настоящей работе, относятся:

1.Разрушение твердых тел при приложении механической нагрузки

2. Трансформация профиля поверхности твердых тел при механическом и термическом воздействии

3. Термоупругий эффект в твердых телах, заключающийся в изменении температуры тела при его адиабатическом нагружении.

Общее обсуждение нелинейных эффектов, по-видимому, многообразия. В лишено смысла, В виду ИХ ОСНОВНОМ рассматриваемые явления оказываются следствием далее нелинейности (ангармонизма) межатомного взаимодействия В твердом теле. Наряду с этим рассматриваются также явления структурного являющееся следствием ангармонизма В ориентированных полимерах, такие как термоупругий эффект и тепловое расширение.

Другой нелинейных эффектов, изучаемых класс В представляемой диссертации, связан упомянутой С выше самоорганизацией сложных систем. Речь идет о самоорганизванном критическом состоянии (СОКС). Исследуемый объект представляет собой механически нагружаемый гетерогенный материал, в котором под действием механических напряжений происходит трещинообразование. множественное Процесс трещинообразования сопровождается акустической эмиссией из объема материала, сигналы которой являются индикатором разрушения. Этот сложный статистический процесс, имеет тенденцию к самоорганизации в пространстве и времени, и на последних стадиях разрушения формируется самоорганизованное критическое состояние. Пространственные и временные аспекты такого рода самоорганизации и являются предметом изучения диссертации.

Самоорганизация процесса разрушения происходит не только в объеме материала, но и на его поверхности, которая, как известно, инициатором разрушения. Поэтому сама часто является исследование такого рода самоорганизации представляется весьма В мультифрактальная актуальным. диссертации изучается самоорганизация профиля латеральной поверхности аморфных сплавов под действием механической нагрузки.

Трансформация поверхности происходит не только при приложении механической нагрузки, но и при изменении температуры материала. Хорошо известным фактом является образование и трансформация поверхностных суперструктур при изменении температуры материала. Микроскопические аспекты формирования такого рода суперструктур также являются предметом изучения настоящей работы.

Следующие результаты были получены впервые и <u>выносятся на</u> защиту:

1. Проведенные исследования по изучению процесса трещинообразования при помощи метода акустической эмиссии установить, нелинейная позволяют что динамика трещинообразования в гетерогенных материалах (металлах и горных породах) представляет собой направленный процесс к самоорганизованному критическому состоянию, которое является масштабно инвариантным пространстве В И времени И характеризуется наличием пространственного И временного скейлинговых показателей. Такое состояние материала является его предразрывным состоянием. В процессе разрушения в материале происходит эволюция дефектной структуры на все более и более высоких масштабных уровнях, в результате которой материал исчерпывает все имеющиеся у него возможности сопротивления разрушению. Тогда и происходит потеря всех характерных пространственных и временных масштабов дефектной структуры и образуется СОК.

2. Проведены исследования по изучению мультифрактальной трансформации латеральной поверхности материалов (аморфных воздействием механической нагрузки. сплавов) под Эти исследования основаны на изучении изменения профиля поверхности на нанометровом масштабе методом сканирующей туннельной микроскопии. Показано, что на начальной стадии нагружения происходит разглаживание поверхностного профиля. Это связано с тем, что исходная поверхность аморфных сплавов формировалась в сильно неравновесных условиях и исходно имеет повышенную шероховатость. На конечной стадии разрушения, на поверхности формируется самоафинная фрактальная структура, аналогично тому, как это происходит в объеме материала. Такое поведение системы позволяет предположить, что и в этом случае эволюция материала под нагрузкой приводит к формированию самоорганизованного критического состояния.

3. Построена микроскопическая модель трансформации поверхности материалов при изменении температуры. В основе модели лежат представления об отличии термодинамических свойств поверхности материала от свойств его объема, связанном с отсутствием соседних атомных слоев. Если в направлении перпендикулярном поверхности изменению межплоскостных препятствует, то расстояний ничто не в плоскости самой

поверхности избыточное над объемом тепловое расширение соседних поверхностных затруднено наличием атомов. Возникающая при этом несоизмеримость поверхностных И объемных слоев может быть устранена, если на поверхности сформируется суперструктура термических дислокаций физической причиной, которой несоответствия, является нелинейность межатомного взаимодействия. Это отличает рассматриваемую модель OT других ИЗВЕСТНЫХ описаний несоизмеримости в кристаллах, когда поверхностные атомы взаимодействуют по закону отличному от взаимодействия в объеме.

4. Выявлена микроскопическая причина термоупругого эффекта в низкомолекулярных твердых телах. Показано, что термоупругого эффекта определяется природа реакцией колебательных свободы внутренних степеней на внешнее механическое поле. В результате такой реакции внешнее поле создает деформацию, на которой внутренняя энтропийная сила теплового давления совершает работу, которая и приводит к изменению тепловой составляющей внутренней энергии.

5. Выявлены особенности термоупругого эффекта В ориентированных жесткоцепных полимерах. Показано, что в этом взаимодействие случае определяющим является внешнего механического поля с поперечными колебаниями (изгибными или которые определяют торсионными), знак И величину термоупругого эффекта. В основе этого взаимодействия лежит структурный ангармонизм, связанный с нелинейной зависимостью модуля вектора от его декартовых координат.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитированной литературы.

В первой проанализированы главе равновесные термодинамические свойства кристаллов поверхностей И кристаллов, порожденных ангармонизмом межатомного взаимодействия. Рассмотрены также термодинамические свойства полимерных кристаллов, в основе которых находится структурный ангармонизм.

Во второй главе проведен обзор известных на сегодняшний день самоорганизации Рассмотрена СЛОЖНЫХ систем. видов самоорганизация при фазовых переходах, образовании диссипативных структур и самоорганизованного критического Сформулированы **ОТЛИЧИЯ** самоорганизованной состояния. критичности от других видов самоорганизации. Проанализированы многочисленные экспериментальные данные по фрактальным свойствам поверхностей разрушения материалов.

В третьей главе изучен процесс самоорганизации трещинообразования при механическом разрушении гетерогенных материалов. Выявлены эффекты пространственного и временного самоподобия, возникающие в процессе разрушения, позволяющие самоорганизации формированию отнести ЭТОТ Κ ВИД самоорганизованного критического состояния.

В четвертой главе изучены основные закономерности явления фрактальной трансформации поверхности материалов (аморфных сплавов) при их механическом нагружении.

B пятой главе построена термодинамическая модель формирования нанометровых поверхностных суперструктур за счет несоизмеримости поверхностных и атомных слоев, возникающей при конечных температурах результате В ОТЛИЧИЯ термодинамичесиких свойств поверхности кристалла от свойств его объема, порожденных межатомным ангармонизмом.

Шестая глава посвящена исследованию микроскопических основ термоупругого эффекта в твердых телах. В ней приведены баланса энергии при адиабатическом нагружении расчеты классического ангармонического И квантового осцилляторов, построена модель неравновесной термодинамики необратимых процессов одномерного кристалла. Выведена форма ДЛЯ адиабатического инварианта термодинамике ансамбля В ангармонических осцилляторов и рассчитаны коэффициенты термического расширения и СКА для полимерного кристалла в широкой области температур, начиная с квантовых.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

По результатам диссертации сделаны доклады на Всесоюзном совещани "Физические основы микромеханики разрушения", (Ленинград. 1980) Всесоюзной школе по физике поверхности

физике (Карпаты, 1986), Всесоюзной школа по поверхности. Первой (Куйбышев, 1987), Всесоюзной конференции «Сильновозбужденные состояния в кристаллах», (Томск, 1988), І Международном семинаре «Актуальные проблемы прочности» им. B.A. Лихачева XXXIII семинаре «Актуальные И проблемы прочности», (1997), на международном семинаре «New Approaches to Hi-Tech Materials, (Saint Petersburg, 1997), Международной конференции «Science for Materials in the Frontier of Centuries: Challenges», 4-8 November, (Kyiv 2002) Advantages and III Международной конференции «Аморфные И микрокристаллические полупроводники, (Санкт-Петербург, 2002), XL международном семинаре «Актуальные проблемы прочности (Великий Новгород, 2002), XIV Петербургских чтениях ПО проблемам прочности, посв. 300 летию Санкт-Петербурга (2003), Международных междисциплинарных симпозиумах «Фракталы и прикладная синергетика», (Москва, 2003, 2005), VI Международной конференции «Научно-технические прогнозирования надежности и долговечности конструкций и методы их решения RELMAS'2005», (Санкт-Петербург, 2005), VII Международной школе-семинаре «Физические основы прогнозирования разрушения горных пород», (Борок, 2005).

По материалам диссертации опубликовано более 30 работ в российских и международных журналах. Основное содержание диссертации отражено в 20 статьях, приведенных в списке литературы: [27-30], [36], [189-191], [199], [201,202], [223,224], [233], [236,237], [240], [243-245].

По материалам диссертации опубликовано более 30 работ в российских и международных журналах. Основное содержание диссертации отражено в 20 статьях, приведенных в списке литературы: [27-30], [36], [189-191], [199], [201,202], [223,224], [233], [236,237], [240], [243-245].

По материалам диссертации опубликовано более 30 работ в российских и международных журналах. Основное содержание диссертации отражено в 20 статьях, приведенных в списке литературы: [27-30], [36], [189-191], [199], [201,202], [223,224], [233], [236,237], [240], [243-245].

Равновесная термодинамика ангармонических кристаллов.

Основы термодинамического описания кристаллов с ангармоническим межатомным взаимодействием.

Нелинейные взаимодействия атомов в твердых телах и сильные пространственные и временные корреляции в их динамическом поведении приводят к значительным трудностям при построении последовательного термодинамического описания таких систем. Действительно, построение статистической термодинамики для канонического ансамбля [1-3] начинается с определения статистической суммы вида:

$$Z = \sum_{n} e^{-\beta E_n} \tag{1.1}$$

В (1.1) производится суммирование по состояниям системы n с энергией E_n , β – обратная температура, измеряемая в энергетических единицах ($\beta = \frac{1}{kT}$), k – постоянная Больцмана, T- абсолютная температура. Для системы частиц, подчиняющихся законам классической механики, состояние системы полностью определяется заданием координат и импульсов всех ее частиц. Тогда статистическая сумма заменяется в классическом пределе статистическим интегралом вида [1-4]

$$Z \sim \int \exp(-\beta \varphi(q)) dq \tag{1.2}$$

Здесь $\varphi(q)$ - потенциальная энергия системы, а величины q представляют собой полный набор обобщенных координат. Величина $\varphi(q)$ в общем случае нелинейна, что затрудняет расчет интеграла (2). Более того, корреляции в системе приводят к тому, что степени свободы в (2) «перепутаны» между собой.

Расчет термодинамических величин на основе выражений (1) или (2) упрощается, если для выражения потенциальной энергии используется гармоническое приближение. В этом приближении энергия системы представляется в виде ряда Тейлора по смещениям атомов из положения равновесия, с точностью до второго порядка. Смещения предполагаются при этом малыми. Тогда, путем замены переменных, можно перейти от системы взаимодействующих атомов к системе невзаимодействующих фононов – фононному газу, который ведет себя во многом аналогично обычному идеальному газу [5,6]. В то же время гармоническая модель не дает адекватного описания термодинамических свойств твердых тел, таких как тепловое расширение, теплопроводность, температурные зависимости силовых постоянных, эффекты поглощения звука твердыми телами. Прочностные свойства твердых тел и проблемы, связанные с рождением и эволюцией дефектной структуры материалов также не могут быть описаны гармоническим приближением, поскольку атомные смещения в этих случаях явно не малы.

Учет ангармонических членов разложения энергии по атомным смещениям приводит к тому, что атомную подсистему твердого тела нельзя больше рассматривать как газ невзаимодействующих фононов, поскольку фононы в этом случае взаимодействуют друг с другом. Если ангармоничность не очень велика, то это взаимодействие можно учесть в рамках теории возмущений, построенной по параметру ангармонизма [6,7]. Это взаимодействие носит характер многофононных процессов. Многофононные процессы подчиняются правилам отбора, являющимся следствиями законов сохранения энергии и квазиимпульса.

Такой подход позволяет рассчитать ангармонические поправки к силовым константам, тепловое расширение твердых тел, объяснить их конечную теплопроводность и т.д. Однако, если ангармоничность оказывается не очень малой, то число фононных процессов становится очень большим, и такой подход не является эффективным.

Простейшее приближение для описания ангармонических эффектов в твердых телах было разработано Грюнайзеном и носит его имя (см., например [4,6,8]). Иногда это приближение называют также квазигармоническим. В приближении Грюнайзена силовые атомные постоянные (или частоты фононов) предполагаются зависящими от объема. Часто эта зависимость предполагается одинаковой для всех фононных частот (и тогда В термодинамическом описании фигурирует одна константа, носящая имя Грюнайзена), а иногда спектроскопических аспектов (преимущественно ДЛЯ описания) вводится набор модовых параметров Грюнайзена, различных в общем случае, для каждой ветви фононного спектра и каждого волнового числа на этой ветви. Такой подход позволяет получить для твердого тела уравнение состояния, соединяющее основные термодинамические величины; такие как СВЯЗЬ механических напряжений с деформациями при конечных температурах. В простейшем случае, когда ДЛЯ изотропного твердого тела используется закон дисперсии фононов в форме Дебая, подобное уравнение состояния носит имя Дебая [9]. На основе уравнений состояния могут быть рассчитаны разнообразные термодинамические характеристики – коэффициент теплового расширения (KTP), ангармонический вклад в теплоемкость твердых тел и т.д.

В то же время приближение Грюнайзена описывает ангармонические эффекты лишь частично, так как ангармонические члены в нем учитываются не явно, а только через зависимость фононных частот от объема [4]. В связи с этим был разработан ряд самосогласованных приближений, которые позволяли рассчитывать термодинамические характеристики при учете высоких порядков ангармонизма.
В псевдогармогническом приближении [10,11] многофононные функции Грина представляются в виде разложения по однофононным. Процесс распада фононных возбуждений не учитывается. Принимается во внимание перенормировка фононных частот в самосогласованном фононном поле.

В основе самосогласованного гармонического приближения [12,13] лежит вариационная теорема статистической механики [1]. Согласно этой теореме свободная энергия нелинейной системы *F* не превышает величины

$$F \le F_0 + < H - H_0 >_0 \tag{1.3}$$

Величина в правой части (1.3) представляет собой приближенное выражение для вычисления свободной энергии *F* при помощи разложения в ряд по состояниям вспомогательной системы. Здесь величины с индексом 0 относятся именно к характеристикам этой системы. Н – представляет собой гамильтониан, <..>о означает усреднение по состояниям вспомогательной системы. Для наилучшего приближения свободной энергии F в выражение (1.3) вводят набор параметров, по которым проводят минимизацию. В качестве вспомогательной системы обычно используют либо какую гармоническую систему. В работах [14,15] в качестве такой системы было предложено использовать систему гармонических осцилляторов с произвольными силовыми постоянными. Эти постоянные и представляют собой набор вспомогательных вариационных параметров, по которым проводят минимизацию с целью получения наилучшего приближения в (1.3).

Наличие двух близких приближений для описания ангармонических эффектов породило появление работ, выясняющих связи между ними и области их применимости. Так, в [16,17] установлена эквивалентность псевдогармонического и самосогласованного гармонического приближений, а в [18] показано, что они учитывают все четные ангармонические порядки теории возмущений.

Сущность самосогласованных приближений заключается в том, что они заменяют исходную динамическую задачу для системы многих тел при конечных температурах статической задачей уравнений равновесия. При этом динамика системы сводится к тому, что исходный потенциал межатомного взаимодействия заменяется так называемым «смягченным потенциалом» взаимодействия, глубина ямы которого меньше, а равновесное расстояние больше, чем у исходного потенциала (рис. 1.1)

Самосогласованные приближения широко использовались также для определения термодинамической прочности кристаллов [26-30]. Эта величина представляет собой зависящую от



Рис. 1.1 Температурное смягчение потенциала Морзе. При более высокой температуре (квадратики) энергия связи потенциала меньше, а межатомное расстояние (в безразмерных переменных) больше, чем для потенциальной кривой, построенной при более низкой температуры (кружочки)

температуры предельную механическую нагрузку, при которой уравнения термодинамического равновесия еще имеют решения. В статическом пределе эта величина соответствует силовому критерию прочности материалов [31].

Кроме того, самосогласованные приближения использовались для расчета прочностных характеристик твердых тел, таких как силовые и температурные зависимости энергии активации разрыва межатомных связей [32-36.] и влияния на эти характеристики точечных дефектов.

Возможность учета высших порядков теории возмущений по степени ангармонизма привела к применению самосогласованных приближений для решения широкого класса задач, в которых высшие порядки ангармонизма оказываются существенными. К таким задачам связанные прочностью и температурной относятся задачи, С термодинамическими устойчивостью твердых тел, а также С особенностями дефектной структуры в твердых телах.

Термодинамические особенности поведения атомной поверхности твердых тел

Хорошо известно, что физические и химические свойства поверхности твердых тел существенно отличаются от свойств объема материала. Эти отличия проявляются на нескольких масштабных уровнях, в частности мезоскопическом (микронном) и атомном (нанометровом). На микронном уровне отличия определяются в основном механическими полями, вызванными поверхностными дефектами, такими как дислокационные ансамбли или микротрещины. На атомном уровне эти изменения связаны непосредственно с микроскопикой межатомного взаимодействия. Действительно, отсутствие соседей у атомов поверхности приводит к тому, что энергия связи поверхностных атомов отличается от энергии связи атомов в объеме.

Мы далее остановимся на изменении поверхностных свойств второго типа. Отсутствие соседних атомных слоев и изменение энергии связи атомов на поверхности приводит к изменению фононного спектра поверхности [37,38] и появлению в спектре кристалла поверхностных фононных мод. Характерная область локализации поверхностных фононов перпендикулярно поверхности определяется их длиной волны. Изменение фононного спектра приводит к изменению термодинамических свойств поверхности, таких как средние квадраты амплитуды колебаний (СКА) атомов и коэффициент термического расширения (КТР).

Основным экспериментальным методом изучения ДЛЯ поверхностной структуры кристаллов до недавнего времени был метод дифракции медленных электронов (ДМЭ). Многочисленные экспериментальные результаты, полученные ЭТИМ методом на поверхностях различных материалов, показывают [39,40], что СКА 3-5 поверхностных атомов существенно (в раз) превышают соответствующие значения атомов в объеме материала. В этих работах была отмечена также анизотропия поверхностных колебаний в направлениях параллельном и перпендикулярном поверхности. В работах [41-43] методом ДМЭ исследовалось тепловое расширение

поверхности кристаллов. Было замечено, что, как и СКА поверхностных атомов, КТР поверхности также значительно отличается от объемного значения и превосходит его в 5-7 раз.

Существенным ограничением метода ДМЭ является тот факт, что поверхность должна иметь упорядоченную структуру, для того, чтобы можно было получить дифракцию электронного пучка. Однако подавляющее большинство природных и искусственных поверхностей отнюдь не упорядочены на атомном уровне. Поэтому возникает необходимость применения других методов, которые оказываются пригодными для исследования неупорядоченных поверхностей.

Одним из таких методов, применяемых для изучения КТР и СКА поверхности, является метод спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). Этот метод широко применялся исследования структуры термодинамических свойств ДЛЯ И [44-49]. Предполагается, поверхности В ЧТО В металлах И полупроводниках характеристические потери энергии электронов связаны с возбуждением коллективных колебаний электронной плотности – плазмонов. Основой для применения СХПЭЭ для расчета атомных характеристик поверхности является гипотеза о том, что изменение электронной плотности вблизи поверхности, которое основную формулу Ленгмюра (1.3) для плазменных входит В колебаний, обусловлено в основном изменением плотности ионного остова на поверхности материала, вызванного отсутствием соседних атомных слоев, и связанной с этим релаксацией поверхности.

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi e^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.4},$$

Здесь *n* - электронная плотность (электронов, принимающих участие в плазменных колебаниях), *m* – эффективная масса электронов, *e* – заряд электрона.

Методом СХПЭЭ были измерены СКА атомов в поверхностных слоях и КТР поверхности. Результаты, полученные этим методом, хорошо согласуются с результатами, полученными метод ДМЭ. В то же время метод СХПЭЭ позволяет изучать трансформацию поверхности при таких внешних воздействиях, которые приводят к ее существенному разупорядочению (ионная бомбардировка и механическое нагружение).

В течение последней декады были разработаны и использованы прямые методы наблюдения поверхности материалов на атомном уровне с применением сканирующего туннельного микроскопа и атомно-силового микроскопа.

В сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) острие металлического электрода располагают на расстоянии в несколько ангстрем от исследуемой поверхности. Между поверхностью и острием прикладывают напряжение. Возникающее в результате электрическое поле заставляет электроны туннелировать сквозь воздушный зазор. Туннельный ток, достигающий величины в несколько микроампер, испытывает резкие изменения в зависимости от расстояния до поверхности. Зонд перемещают вдоль поверхности при помощи пьезоподвижки. В результате вариации тока повторяют рельеф поверхности, над которой прошла игла зонда. Для увеличения динамического диапазона СТМ, обеспечения линейности его отклика электрического И предотвращения пробоя между иглой И систему добавляют обратную поверхностью В СВЯЗЬ, которая, регулируя расстояние между иглой и поверхностью образца, удерживает постоянной величину туннельного тока.

Атомно-силовой микроскоп (АСМ), позволяет, в отличие от туннельного микроскопа, осуществлять взаимодействие с любыми материалами, а не только с проводящими. В АСМ используется сверхтонкая игла, закреплённая КОНСОЛЬНО над исследуемой поверхностью. Между незаряженной иглой исследуемой И поверхностью возникает силовое взаимодействие, основной вклад в которое дают силы отталкивания, вызванные механическим контактом крайних атомов зонда и образца, силы Ван-дер-Ваальса, а также капиллярные силы, связанные с наличием пленки адсорбата (воды) на поверхности образца. При сканировании баланс сил взаимодействия зонда и образца приводит к изгибу упругой консоли; величина которого детектируется прецизионным датчиком. При сканировании поверхности упругая консоль с иглой испытывает изгибы, которые повторяют рельеф поверхности. Смещения иглы регистрируются по расстояния отражателями интерферометра смещению между (поверхностью консоли) и торца волокна, частично отражающего свет назад в волокно на границе раздела с воздухом. В результате свет, волокно и регистрируемый фотодетектором, возвращаемый В повторяющие рельеф испытывает вариации, Смещения иглы, поверхности образца регистрируются и записываются. [50,51].

Методы СТМ и АСМ позволяют непосредственно изучать атомный профиль поверхности материалов и его трансформацию при различных внешних воздействиях на поверхность, таких как механические, термические и радиационные. Пример топограммы, полученный методом СТМ для поверхности аморфного сплава *Fe*₅₈*Ni*₂₀*Si*₉*B*₁₃ представлен на рис. 1.2.

Отчетливо видно, что профиль поверхности выглядит крайне нерегулярно, что приводит к наводящим соображениям о статистическом описании поверхностных рельефов подобного типа. Такого рода описание, основанное на фрактальной статистике, будет рассмотрено далее.

Теоретических исследований в области динамики решетки и термодинамических свойств поверхности существует сравнительно немного, что связано со сложностью построения адекватной модели, учитывающей изменение межатомного взаимодействия как вследствие перестройки электронной структуры вблизи поверхности, так и динамических корреляций поведения атомов в неоднородной системе при отсутствии соседних атомных слоев. В частности использование гармонического приближения с эффективным учетом силовой постоянной вблизи поверхности [38], не позволило описать наблюдаемые экспериментально температурные изменения СКА KTP поверхностных атомов поверхности. Впервые И такие температурные зависимости были получены теоретически в [52], когда в рассмотрение были привлечены ангармонические эффекты третьего порядка.

Для расчета термодинамических свойств поверхности представляется целесообразным использование самосогласованных приближений, о которых шла речь в предыдущем разделе. Так в [15] был проведен последовательный расчет релаксации поверхности (110) ГЦК кристаллов. Этот расчет показал эффективное усиление ангармонических эффектов вблизи поверхности кристалла,



рис. 1.2 Топограмма поверхности сплава *Fe58Ni20Si9B13*, полученная методом сканирующей туннельной микроскопии.

предсказал характер поведения температурных зависимостей поверхностной релаксации (изменения межатомных расстояний на поверхности) и поверхностного смягчения атомных колебаний (изменение силовых констант вблизи поверхности) и выявил анизотропный характер этих изменений.

Изменение термодинамических характеристик вблизи поверхности носит анизотропный характер и имеет место как перпендикулярно плоскости поверхности, так и в самой этой плоскости. При этом, если по нормали к плоскости атомы имеют возможность спокойно релаксировать вследствие отсутствия соседних атомных слоев, то в плоскости поверхности такая релаксация затруднена наличием соседних атомов и более глубоких атомных слоев. Возникающая за счет отличия тепловой релаксации в глубине материала и на его поверхности несоизмеримость должна сниматься образования суперструктур путем типа сеток дислокаций несоответствия. Модель образования таких температурных сеток дислокаций несоответствия является ОДНИМ защищаемых ИЗ положений данной работы.

Термодинамические особенности поведения полимерных кристаллов и макромолекул.

Полимерные макромолекулы полимерные И кристаллы являются еще одним из типов систем, в которых анизотропия межатомного взаимодействия приводит к существенному отличию их термодинамических СВОЙСТВ соответствующих свойств OT Высокая низкомолекулярных веществ. продольная жесткость, обусловленная сильными ковалентными связями скелета полимерных с относительно низкой молекул, ПО сравнению поперечной жесткостью и слабое межмолекулярное взаимодействие приводят к тому, что фононные спектры таких систем сильно отличаются от спектров низкомолекулярных веществ, что и приводит к своеобразию термодинамических свойств. К таким своеобразным эффектам относится, прежде всего, отрицательное продольное термическое расширение, в то время как поперечное расширение остается положительным (как это обычно бывает в низкомолекулярных системах). Особыми оказываются также температурные зависимости теплоемкости полимерных кристаллов при низких температурах.

Впервые теоретический анализ тепловых свойств сильно анизотропных систем (цепных и слоистых систем) был проведен И.М. Лифшицем в рамках континуальной модели [53,54]. Основной метод заключается в отыскании закона дисперсии для длинноволновых мод слоистых и цепных структур с учетом поперечной жесткости атомных слоев или цепей. Полученные при помощи этого закона дисперсии термодинамические потенциалы, использовались для расчета теплоемкостей и коэффициентов теплового расширения.

Наличие конечной поперечной жесткости приводит к тому, что в системе появляются волны изгиба с дисперсией $\omega \sim k^2$, которая отличается от обычной дебаевской дисперсии, характерной для низкомолекулярных твердых тел $\omega \sim k$. Поэтому теплоемкость таких анизотропных систем при низких температурах отличается от теплоемкости, рассчитанной в модели Дебая. Для ее поведения при низких температурах характерна пропорциональность $T^{1/2}$ (цепные структуры) вместо закона T^3 характерного для модели Дебая.

Более того, наличие следующих членов разложения в законе дисперсии анизотропных структур приводит к тому, частоты длинных волн при растяжении возрастают, т.е. колебания становятся более жесткими (мембранный эффект). В обычных низкомолекулярных системах имеет место обратное явление, определяемое межчастичным ангармонизмом – частоты колебаний при растяжении уменьшаются. Физическая интерпретация мембранного эффекта становится наглядной, если учесть, что возбуждение волн изгиба может только уменьшить продольные размеры в плоскости слоя (слоистая структура) или вдоль цепи (цепная структура) [54]. Следовательно, коэффициенты теплового и силового расширения в таких системах должны быть отрицательны.

Дисперсионные зависимости фононного спектра содержат информацию, с помощью которой можно рассчитывать многие равновесные термодинамические свойства кристаллов (в частности полимерных). Поскольку термодинамические величины представляют собой средние значения динамических характеристик, эти величины можно выразить через средние значения по фононному спектру (моменты частотного спектра) [6]. Так, например, СКА атома в кристалле можно представить в виде:

$$< u_n^2 >= \frac{1}{N} \sum_n u_n^2 = \sum_{q,\alpha} U_{q,\alpha}^2$$
 (1.5)

где *U*_{*q,α*} – амплитуда нормальной моды ветви *α* с волновым вектором *q*. При этом [55]

$$|U_{q,\alpha}|^2 = \frac{\langle E_{q,\alpha} \rangle}{Nm\omega_{q,\alpha}^2}.$$
(1.6)

Здесь < *E*_{*q,α*} > энергия нормальной моды, которую можно записать через распределение Бозе-Эйнштейна в виде [9]:

$$< E_q >= \hbar \omega_{q,\alpha} \left[\left(\exp \frac{\hbar \omega_{q,\alpha}}{k_B T} - 1 \right)^{(-1)} + \frac{1}{2} \right]$$
(1.7)

Подставляя (1.7) в (1.6) получим:

$$U_{q,\alpha}(\omega_{q,\alpha},T) = \frac{\hbar}{Nm\omega_{q,\alpha}} \cdot \left[\left(\exp\frac{\hbar\omega_{q,\alpha}}{k_B T} - 1 \right)^{(-1)} + \frac{1}{2} \right]$$
(1.8)

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, N – полное число атомов в системе. При температурах выше температуры Дебая средняя энергия нормальной моды $\langle E_q \rangle = k_B T$ и выражение для СКА принимает наиболее простой вид:

$$< u_n^2 >= \frac{k_B T}{Nm} \sum_{q,\alpha} \frac{1}{\omega_{q,\alpha}^2}$$
(1.9)

т.е. определяется минус вторым моментом частотного распределения [6].

Таким образом, для расчета СКА достаточно рассчитать спектр частот $\omega_{q,\alpha}$, определить при помощи (1.8) амплитуду нормальной моды, и подставив ее величину в (1.5) найти СКА.

Для расчета спектра частот полимерного кристалла часто используется модель кристалла, образованного полимерными цепями, разработанная Стокмейером и Хечтом [56]. В этой модели полимерные цепи образуют простую тетрагональную кристаллическую решетку, представленную на рис. 1.3. В узлах решетки сосредоточены повторяющие звенья одинаковой массы. В решетке присутствуют следующие типы взаимодействий: а) валентное взаимодействие вдоль оси макромолекулы z, задаваемое силовой константой β, б) изгибное (силовая константа к), в) три константы межмолекулярного взаимодействия α, γ, γ' . Константы модели специально подобраны так, чтобы отразить сильную анизотропию кристалла и поперечную жесткость полимерных цепей.

Для этой модели в приближении Борна-Кармана был вычислен частотный спектр, с помощью которого рассчитана низкотемпературная теплоемкость. Модель в дальнейшем [57] была детально перерассчитана с использованием аналитических приближений вместо численных методов, использованных в [56]. Результаты этих расчетов показали адекватность применения континуального (длинноволнового) приближения Лифшица [53,54] для низкотемпературного изменения теплоемкости, если все низкочастотные вклады в теплоемкость учтены корректно.

В задачи настоящей работы не входит детальное исследование поведения теплоемкости твердых тел. Нас будут интересовать микроскопические механизмы температурного поведения среднеквадратичных амплитуд колебаний атомов и коэффициента теплового расширения полимеров, поэтому мы не останавливаемся на эффектах, связанных с теплоемкостью подробно. Модель Стокмейера и Хечта будет использована для анализа КТР и СКА в широком температурном диапазоне, поэтому представляется



рис. 1.3. Модель полимерного кристалла Стокмейера и Хечта.

целесообразным ее рассмотреть. Детальное же описание теплоемкости полимеров можно найти, например, в монографии [59].

Следует отметить, что модель Стокмейера и Хечта является сильно упрощенной моделью полимерного кристалла. В ней скелетные моды колебаний кристалла учитываются ТОЛЬКО И отсутствуют частоты колебаний боковых групп. Сами эти группы сведены В точку полимерной решетки И приписана ИМ локализованная точечная масса. Такое приближение, очевидно, будет справедливым только тогда, когда боковые группы макромолекул будут достаточно легкими, и их частоты колебаний значительно превосходят частоты колебаний скелета макромолекулы.

Модель Стокмейера-Хечта была использована в [59] для расчета КТР полимерного кристалла в продольном направлении (вдоль осей макромолекул полимерного кристалла). Такие КТР на различных полимерах неоднократно измерялись методом рентгеновской дифракции [58] и, в согласии с моделью Лифшица, действительно являются отрицательными. В то же время необходимо было иметь прямой термодинамический расчет КТР для конкретных структур. Примером такого прямого термодинамического расчета, стартующего с решеточного гамильтониана системы, и является расчет [59].

Модель полимерного кристалла [59] отличается от оригинальной модели [56] тем, что в ней опущены взаимодействия соседей, следующих за ближайшими (силовые константы γ и γ' на рис. 1.3. Гамильтониан модели имеет вид:

$$H = \sum_{n} \frac{1}{2} K_s e_n^2 + \frac{1}{2} K_b \varphi_n^2 + \text{межмол} \text{взаимодействие}$$
(1.10)

Здесь *e_n* – отвечает деформации валентной связи, а ϕ_n – изменению валентного угла, которое выбиралось пропорциональным вторым производным поперечных смещений:

$$\varphi_n^2 = \frac{1}{a^2} \left[(x_{n+1} - 2x_n + x_{n-1})^2 + (y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1})^2 \right]$$
(1.11)

Выбор такой функции для изгиба валентного угла предполагает, что, во первых валентные связи недеформируемы, а во вторых, что изменение валентного угла мало. Первое из этих утверждений не соответствует (1.10), где в явном виде учтена деформация валентных связей. Второе утверждение может привести к потере вклада опущенных в (1.11) членов в рассчитываемые величины. В работе [59] KTP рассчитывается продольный полимерного кристалла В классическом диапазоне температур выше температуры Дебая. При этом основой вклад в него дает ангармоническая составляющая первого члена в (1.10). Эта составляющая представляет собой результат действия структурного ангармонизма, природа которого заключается в корневой зависимости радиус-вектора от своих декартовых проекций в Евклидовой геометрии. Поэтому выбранный исходно гармонический гамильтониан (1.11) (в том смысле, что в нем отсутствуют ангармонические межатомные взаимодействия) содержит, тем не менее, ангармонические составляющие в первом

своем члене. Действительно, для деформации *n* –ной валентной связи (расположенной по оси *z*) можно получить:

$$e_{n} = |\mathbf{r}_{n} - \mathbf{r}_{n-1}| - a \approx (z_{n} - z_{n-1}) + \frac{1}{2a} \left[(x_{n} - x_{n-1})^{2} + (y_{n} - y_{n-1})^{2} \right] \quad (1.12)$$

Видно, что при подстановке (1.12) в (1.10) появляется ангармонический член, которого в исходном уравнении не было.

В [59] расчет КТР полимерного кристалла производился в пределе нерастяжимых связей. При этом использование выражения деформации валентного угла в форме (1.12) оказывается ДЛЯ оправданным, численное значение KTP полиэтилена И ДЛЯ $\alpha = -1.3 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ хорошо совпало С измеренным методом рентгеновской дифракции. Однако, как мы увидим далее, применение (1.12) для расчета, например, температурного изменения контурной длины полимерной молекулы, (1.12) оказывается неприменимым в силу указанных выше утверждений.

Хорошее согласие результатов расчета термодинамических характеристик в модели Стокмейера-Хечта с экспериментальными значениям может показаться странным ввиду того, что структуры реальных полимерных кристаллов не соответствуют этой модели. Полимерные молекулы не являются одномерными цепочками, как это предполагается в модели Стокмейера-Хечта, а представляют собой плоские зигзаги или более сложные конфигурации (например геликоидальные структуры). В таких конфигурациях присутствуют торсионные колебательные моды, которых нет в модели СтокмейераХечта, где присутствуют только изгибные моды. Поскольку торсионная упругая константа мала по сравнению с валентной и изгибной, эти моды могут иметь значительную амплитуду колебаний и давать значительный вклад в термодинамические характеристики кристалла. Для того, чтобы выявить этот вклад в продольный КТР полимерного кристалла авторы [59] применили свою расчетную модель для кристаллической решетки, составленной из плоских зигзагов, лежащих в параллельных плоскостях [60]. Эта решетка представлена на рис. 1.4

Основные итоги расчета продольного КТР [60] для решетки, изображенной на рис. 1.4 сводятся к следующему: торсионные моды дают вклад чуть больше половины в продольный КТР. Остальной вклад обеспечивается изгибными модами. Именно поэтому становится понятным, почему модель Стокмейера-Хечта давала



Рис.1.4 Модель кристалла полиэтилена – решетка планарных

зигзагов

хорошие результаты при расчете продольного КТР: несмотря на то, что в ней отсутствуют торсионные моды: в этой модели существует больше продольных МОД (колебания вдвое В ДBVX взаимно перпендикулярных оси макромолекулы направлениях), которые и KTP. обеспечивают разумный продольный Таким образом обосновывается применимость модели Стокмейера-Хечта для расчета термодинамических характеристик в кристаллах. Мы далее покажем, что не только продольный КТР, но и СКА атомов, а также температурная зависимость изменения контурной длины молекулы, рассчитанные в модели Стокмейера-Хечта хорошо согласуются с экспериментально измеренными значениями.

материалы работают Полимерные часто В условиях механического нагружения. При этом ИХ термодинамические характеристики, такие как КТР и упругий модуль зависят от нагрузки. механической Выше указывалось, уже ЧТО термодинамические характеристики можно рассчитать, зная частотный спектр полимерной молекулы или полимерного кристалла и его зависимость от внешней нагрузки. Этой проблеме посвящена серия работ [61-67]. Результаты влияния различных факторов на колебания полимеров суммированы в [68]. В работах использованы реальные структуры полимерных макромолекул и составленных из них полимерных кристаллов. В качестве потенциальной части гамильтониана взаимодействия выбрана нелинейная функция вида:

$$H = \sum_{i} D_{i} \left[1 - \frac{1}{2} \left(2e^{-\gamma_{i}R_{i}} - e^{-2\gamma_{i}R_{i}} \right) \sum_{j} f_{ij}(r_{0}\Delta\varphi_{ij}) \right] + \sum_{i} V_{i}(r_{0}\Delta\vartheta_{i}) + \sum_{ij} V_{q}(\Delta q_{ij})$$

$$(1.13)$$

где r_0 –длина валентной связи, q – расстояние между валентно несвязанными атомами, Δ – приращение соответствующих величин, $R=\Delta r$.

Здесь первый член представляет собой произведение потенциала Морзе на функцию от валентных углов. Второй член представляет собой торсионного потенциала, третий вклад а вклад OT взаимодействия валентно-несвязанных Торсионный атомов. И валентно-несвязанный вклад в гамильтониан учитывался формулами Бреслера-Френкеля [69] и Китайгородского [70], соответственно:

$$V_{t} = \frac{1}{2} V_{t}^{0} (1 - \cos \Delta \tau) = K_{t}^{0} r_{0}^{2} \left(1 - \cos \frac{R_{t}}{r_{0}} \right)$$
(1.14a)
$$V_{q} = V_{1} \left(e^{-\gamma_{q}q} - \frac{\beta}{q^{6}} \right)$$
(1.146)

Эта формула существенно отличается от (1.10), используемой в модели Стокмейера-Хечта. Помимо учета вклада торсионных мод в (1.13) использован мультипликативный вид радиального и изгибного взаимодействия [71]. Этот вид взаимодействия является эмпирическим и введен для того, чтобы учесть ангармонические эффекты, которые, по мнению авторов, отсутствуют в квадратичном гамильтониане вида (1.10). Мы, однако, видели, что, несмотря на отсутствие межчастичного ангармонизма формуле (1.10)В присутствует структурный ангармонизм, который и является ответственным, как отмечал еще в [54,55] Лифшиц, за своеобразное поведение термодинамических характеристик сильно анизотропных структур. Межчастичный ангармонизм, учтенный в (1.13), приводит к снижению частот колебаний при приложении нагрузки, в то время как структурный ангармонизм, наоборот приводит к увеличению частот колебаний, и, соответственно, к увеличению жесткости системы и вносит решающий вклад в термодинамические характеристики (СКА, КТР, теплоемкость). Поэтому для упрощения расчета можно во многих случаях опускать члены, отвечающие за межчастичный ангармонизм и сохранять структурно-ангармонический вклад. Так и будет сделано далее, когда мы будем вычислять термодинамические свойства полимеров.

Основные выводы

Несмотря на немалое число статей и монографий по термодинамическим свойствам твердого тела, многие аспекты, связанные с нелинейными эффектами в твердых телах остаются не до конца проясненными. Это связано с многообразием нелинейных эффектов и отсутствием единой теории их описания. В основном далее будут рассматриваться нелинейные эффекты двух типов: во первых это эффекты связанные с ангармонизмом межатомного взаимодействия. Так в главе 5 впервые поставлена и решена задача о температурных несоизмеримостях на поверхности кристаллов, обусловленной тем, что ангармонические свойства поверхности и объема отличны друг от друга. В главе 6, наряду с традиционным межатомным ангармонизмом, рассматривается иной тип ангаромнизма, существенный в ориентированных полимерах. Это вид ангармонизма – структурный ангармонизм связан с особенностью вычисления нормы вектора в Евклидовом пространстве через проекции этого вектора по формуле

$$\|\vec{r}\| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \tag{1.15}$$

При этом эффекты, зависящие от расстояний, оказываются нелинейно зависящими от евклидовых координат даже при квадратичной зависимости энергии от этих расстояний. Этот тип ангармонизма приводит Κ «аномальным» В явлениям ориентированных полимерах – тепловому сокращению при увеличении температуры повышению температуры И при адиабатическом упругом растяжении.

Неравновесные свойства ангармонических систем: самоорганизованная критичность.

Введение

В первой главе МЫ постарались выяснить Κ каким термодинамическим явлениям приводят нелинейные взаимодействия между частицами в твердых телах (межчастичный ангармонизм), а также, какие своеобразные эффекты порождает структурный ангармонизм. При этом мы рассматривали системы, находящиеся в равновесии. термодинамическом В настоящей главе будут рассмотрены системы вдали от термодинамического равновесия. Хорошо известно, В таких системах могут наблюдаться ЧТО как образование диссипативных кооперативные явления, такие структур, самоорганизованных В пространстве И времени, И происходить неравновесные фазовые переходы между ними.

Основное внимание будет уделено особому типу самоорганизации – самоорганизованному критическому состоянию (СОКС), проявляющемуся в системах с большим числом степеней свободы и многими разрешенными метастабильными состояниями. Но для того, чтобы оттенить особенности этого типа самоорганизации и его отличие от других кооперативных явлений в физических рассмотрены будут кратко традиционные системах виды

самоорганизации – фазовые переходы второго рода и диссипативные структуры. Все эти виды самоорганизации наблюдаются в твердых телах при различных внешних воздействиях.

Замечания о теории фазовых переходов

Фазовые переходы происходят в термодинамической системе, когда внешний параметр (как правило, температура) достигает критического значения $T=T_c$. Ниже T_c можно определить величины, называемые параметрами порядка, которые представляют собой монотонно убывающие функции температуры, стремящиеся к нулю при $T \rightarrow T_c$. Выше температуры T_c параметры порядка тождественно равны нулю.

При приближении Κ критической температуре термодинамические величины (и параметры порядка) меняются по степенному закону с показателями степени, которые называются критическими показателями (или критическими индексами). По степенному закону меняются также парная пространственная корреляционная функция и радиус корреляций, который стремится к бесконечности, когда температура приближается к критическому значению. Наличие корреляций с бесконечным радиусом означает, что поведение любой подсистемы в рассматриваемой системе определяется всеми составляющими этой системы, даже если короткодействующими. взаимодействия В системе являются Поскольку флуктуации в системе также определяются радиусом

корреляции, то можно утверждать, что размер флуктуаций в таких системах также бесконечен (в реальности определяется размером системы). Т.е. вблизи точки фазового перехода в термодинамической системе проявляются крупномасштабные флуктуации.

Обычно рассмотрение В вводится критических девять показателей: два из них описывают поведение удельной теплоемкости выше и ниже точки перехода, один определяет поведение параметра порядка, еще два характеризуют расходимость сжимаемости (или восприимчивости) выше и ниже точки перехода, и наконец, еще один показатель описывает уравнение состояния в критической точке (положение критической изотермы) [2,3]. Эта группа показателей поведение макроскопических свойств системы. Κ задает НИМ добавляются еще три микроскопических критических показателя: два из них описывают поведение радиуса корреляции выше и ниже точки перехода, и еще один – поведение структурного фактора в точке фурье-образом перехода, который определяется парной пространственной корреляционной функции.

Поскольку вблизи критической точки в системе существуют крупномасштабные корреляции, размер которых намного превышает среднее расстояние между частицами и характерный радиус взаимодействия, свойства системы вблизи критической точки, и в частности критические показатели должны быть нечувствительными к деталям поведения потенциала взаимодействия, и определяться такими универсальными свойствами как размерность системы и симметрия гамильтониана[2]. Это утверждение, известное как гипотеза универсальности, была сформулирована Кадановым [72] и Паташинским и Покровским (см. обзор [73]) как гипотеза масштабной инвариантности (скейлинга). Анализ экспериментальных данных показывает, что значения критических показателей совпадают для систем, обладающих совершенно различными физическими свойствами (например газы и ферромагнетики).

Согласно гипотезе масштабной инвариантности при изменении пространственного масштаба в некоторое число раз, т.е. при преобразовании вида $r \rightarrow \lambda r$, можно подобрать изменение масштабов для других параметров системы такое, что свойства системы останутся неизменными.

Не останавливаясь на деталях концепции скейлинга, заметим лишь, что требование масштабной инвариантности позволяет выразить все девять критических индексов только через два из них. Но наиболее интересным представляется вывод том, что значения критических индексов слабо зависят от физических свойств конкретных систем и определяются фундаментальными свойствами пространства и симметрии.

Диссипативные структуры в неравновесных процессах

Самоорганизация системы многих частиц при фазовых переходах, проявляющаяся в том, что эту систему, вследствие кооперативности ее поведения, можно описать небольшим набором параметров происходит в равновесных условиях и в *замкнутых* системах, т.е. таких системах, которые, оставаясь в состоянии термодинамического равновесия при постоянной температуре способны обмениваться энергией с окружающей средой. Другой тип самоорганизации, который привлек внимание значительного числа ученых в последнюю декаду ХХ века (см., например [74-77]), относится к *открытым* системам, способным обмениваться с окружающей средой не только энергией, но и веществом. В таких системах изменение энтропии можно представить в виде

$$dS = d_e S + d_i S \tag{2.1}$$

При этом первый член, обусловлен внешними факторами (обменом веществом и энергией с окружающей средой), а второй член представляет собой производство энтропии внутри системы, связанное с необратимыми процессами, такими как диффузия, теплопроводность или химические реакции. Второй член, В соответствии со вторым началом термодинамики, должен быть неотрицательным, т.е. $d_i S \ge 0$. В то же время первый член в соотношении (2.1) может быть любого знака. В результате суммарное изменение энтропии в (2.1) также может быть любого знака. Таким образом, система может в процессе эволюции отдавать энтропию окружающей среде. Поскольку энтропия представляет собой меру упорядоченности системы, то уменьшение энтропии в системе отражает возможность появления в системе упорядоченных структур. Эти структуры могут существовать как угодно долго, если система приходит в стационарное состояние, в котором dS = 0. Поскольку при

этом изменение энтропии внутри системы всегда положительно $dS_i > 0$ (в отличие от состояния термодинамического равновесия, когда $dS_i = 0$), то протекающие в системе процессы будут сопровождаться диссипацией энергии. Поэтому структуры, появляющиеся в открытых системах вдали от равновесия ($dS_i = dS_e = 0$) носят название *диссипативных*.

Образование структур в открытых системах вдали от равновесия носит критический характер, аналогично тому, как происходит самоорганизация при фазовых переходах. При небольших отклонениях термодинамического OT состояния равновесия, производство энтропии внутри системы всегда превышает ту часть, которую система может отдавать за счет обмена с окружением. Поэтому для структурообразования необходимо, чтобы отдача энтропии во внешнюю среду превысила некоторое критическое суммарное было значение, чтобы изменение энтропии неположительным.

Энтропия представляет собой функцию состояний системы и, в силу этого, зависит от набора параметров состояния этой системы. В случае однородных систем в качестве таких переменных могут быть выбраны различные пары величин, например, давление p и температура T, или T и объем V [78,79] (в зависимости от характера изучаемого процесса). В случае смесей из различных веществ энтропия зависит еще от концентраций составляющих смесь компонентов. В неоднородных неравновесных системах вводится понятие локального термодинамического равновесия, в котором

термодинамические функции зависят от координат и времени. Такой уровень описания системы носит название гидродинамического (или термодинамики необратимых процессов) [80-83]. Иногда этот уровень описания называют мезоскопическим [85]. При этом имеется в виду, ЧТО динамические переменные, описывающие систему на микроскопическом уровне (координаты и скорости отдельных атомов и молекул) усреднены по объему, состоящему из большого числа отдельных структурных элементов, который носит название физически бесконечно малого объема. В то же время масштаб этого усреднения очень мал сравнению С характерным по пространственным размером образующихся в системе диссипативных структур (например шестиугольников в неустойчивости Бенара).

Изменением некоторых параметров, OT которых зависит энтропия, можно управлять (внешним давлением или внешней температурой). Тогда изменяя соответствующий параметр, можно достичь такого его значения, при котором окажется возможным образование диссипативных структур. В качестве характерного примера таких структур обычно приводится гидродинамическая Эта неустойчивость возникает в неустойчивость Бенара. слое жидкости, подогреваемом снизу, в то время как сверху температура поддерживается постоянной [см., например, 76, 84,85]. Если градиент температур невелик, то тепло переносится за счет процесса Когда теплопроводности, И жидкость остается В покое. же температурный градиент достигает критического значения, различные части жидкости не могут оставаться в покое. Нагретые области, имеющие за счет теплового расширения более низкую плотность,

всплывают наверх, в то время как более холодные опускаются вниз. Это движение происходит строго упорядоченно в пространстве. При взгляде сверху наблюдаются гексагональная ячеистая структура. Возникновение такой структуры представляет собой кооперативное явление.

Таким образом, самоорганизация в открытых неравновесных системах носит также как и в случае фазовых переходов, критический характер и происходит тогда, когда внешний управляющий параметр достигает критического значения (точки бифуркации). При достижении этой точки докритическое термодинамическое состояние становится не единственным разрешенным в системе, или теряет устойчивость, а система в окрестности точки бифуркации может перейти в новое состояние с пространственной и временной упорядоченностью [75].

Самоорганизованная критичность (СОК)

Концепция самоорганизованной критичности была сформулирована П.Баком, С. Тангом и К. Визенфельдом в двух фундаментальных статьях [86-87]. С самого начала этот вид самоорганизации позиционировался авторами как отличный от других ее видов: фазовых переходов и диссипативных структур. Основное отличие виделось в том, что и при фазовых переходах и в случае диссипативных структур самоорганизация происходит в критических точках, т.е. тогда, как уже указывалось выше, когда внешний параметр достигает критического значения. В случае же самоорганизованной критичности самоорганизация происходит в широком диапазоне изменения внешних параметров, не требуя никакой «тонкой подстройки» этих параметров.

В основе модели самоорганизованной критичности заложена нелинейная динамика систем с большим числом степеней свободы. Более того, эти системы обладают большим числом метастабильных состояний, число которых экспоненциально растет с размерами системы. В качестве его наглядной иллюстрации часто используется метафора с кучей песка. Рассматривается песчаная куча, на которую медленно насыпаются зерна песка.

Пока куча остается достаточно пологой происходит лишь увеличение крутизны ее склона за счет скатывания кластеров песчаных зерен сверху вниз. Если разница высот соседних плато превышает критическую величину, система становится неустойчивой И образуется лавина, изображенная на рис. 1. Процесс продолжается пока все величины *z*^{*n*} не станут равными критическим. Когда крутизна склона достигает критического значения, картина качественно меняется. Количество скатывающегося вниз песка (лавины) могут быть самого разнообразного масштаба, – т.е. система становится масштабно инвариантной. Наклон, достигший критического значения, далее не меняется и сохраняет свое критическое значение. Распределение лавин по масштабам и спектр плотности мощности системы степенными – система обладает масштабной становятся т.е. инвариантностью, как в пространстве, так и во времени. Модель с кучей


рис.2.1. Схематическая схема лавины в 1d модели СОК.

песка чисто метафорична, реальная динамика таких систем может быть весьма разнообразной.

В качестве «динамических уравнений» в 2d пространстве, предложенных в [86,87], используются следующие:

а) в докритическом состоянии ($z(x, y) < z_c$)

$$z(x-1, y) \rightarrow z(x-1, y) - 1$$

$$z(x, y-1) \rightarrow z(x, y-1) - 1$$

$$z(x, y) \rightarrow z(x, y) + 2$$
(2.2)

б) в закритическом состоянии ($z(x, y) > z_c$)

$$z(x, y) \rightarrow z(x, y) - 4$$

$$z(x, y \pm 1) \rightarrow z(x, y \pm 1) + 1$$

$$z(x \pm 1, y) \rightarrow z(x \pm 1, y) + 1$$
(2.3)

В этом случае метафорическое соответствие с кучей песка не является столь очевидным, как в 1d.

Граничные условия в рассматриваемой модели играют важную роль в характере критического состояния (но не в его реализации), поскольку динамика системы существенно зависит от свойств границ (например, от того остается там материал или уносится оттуда). С этой точки зрения СОКС также отличается от самоорганизации при фазовых переходах, когда граничные эффекты исчезают в термодинамическом пределе. В классической модели [86, 87] исследовано два типа граничных условий: замкнутые граничные условия, когда материал не может покинуть систему, и открытые, когда, достигая границы, материал ее покидает. СОКС реализуется в обоих случаях, однако критические индексы для двух типов граничных условий различны.

На рис. 2.2 - 2.4 приведены иллюстрации масштабно инвариантных свойств модели в системе с замкнутыми граничными условиями:

Критические показатели в модели СОКС определяются соотношениями:

$$D(s) \approx s^{-\tau} \tag{2.4}$$

$$D(T) \approx T^{-\alpha} \tag{2.5}$$

$$S(f) \approx f^{-\beta} \tag{2.6}$$

Здесь D(S) - функция распределения по размерам, D(T) - функция распределения по временам, S(f) - спектр плотности мощности. Критичекие показатели, рассчитанные в [86,87] равны:

в 2d пространстве: $\tau \approx 1, \alpha \approx 0.43, \beta \approx 1.57$

в 3d пространстве: $\tau \approx 1.37, \alpha \approx 0.92, \beta \approx 1.08$.

Если предположить, что для роста кластера размером s, происходящего за время T, существует соотношение $s \approx T^{1+\gamma}$, то



рис. 2.2 Типичная структура лавин в 2d системе 100х100



рис. 2.3. Распределение лавин по размерам в 2d модели СОКС



рис. 2.3. Спектр плотности мощности в 3d системе. Отчетливо

виден его $\frac{1}{f}$ характер.

аналогично теории фазовых переходов можно найти связь между критическими показателями вида

$$\alpha = 2 - \beta = (\gamma + 1)\tau - 2\gamma. \qquad (2.7)$$

Поскольку α и τ измеряются независимо, для показателя γ из (2.7) находим в 2d пространстве $\gamma \approx 0.57$, в 3d пространстве $\gamma \approx 0.71$. Различные модификации модели «песчаной кучи» опубликованы в [88-96]. Полный список литературы можно найти в [97].

С самого начала авторы концепции предполагали, что их модель может быть использована для понимания пространственного и временного скейлинга в диссипативных неравновесных системах. Поэтому модель СОК вызвала большой интерес в физическом сообществе и публикации по различным аспектам ее применения, равно как и модификации исходной модели за последнюю декаду лет исчисляются многими тысячами. Как оригинальная модель СОК, так и ее модификации стали активно применяться к различным процессам в природе и обществе. К таким процессам относятся [97]: физика землетрясений, лесные пожары, оползни, развитие эпидемий, биологическая эволюция, войны, биржевые обвалы и др.

Физика землетрясений была одной из первых областей, где применялась модель СОК. Дело в том, что для землетрясений выполняется закон Гутенберга-Рихтера [98]

$$\log N = a - bM \tag{2.8},$$

где N – число землетрясений с магнитудой больше, чем M, a и b коэффициенты. Зависимость (2.8) показывает, что распределение землетрясений обладает масштабной инвариантностью (самоподобием) по шкале магнитуд, наблюдаемой в широком диапазоне этой шкалы, как это требует условие СОКС.

Для описания проявления СОК в физике землетрясений была предложена модель скользящих блоков. Эта модель построена из представлений о том, что большинство землетрясений происходит на границах тектонических плит при перемещениях плит друг относительно друга. При этом в основу геофизических моделей землетрясений закладываются динамические модели С заторможенным скольжением (stick-slip). Впервые такая модель была использована в [99] и применена для описания СОК в [101]. Модель представляет собой набор массивных блоков массы т, движущихся с зависящим от скорости трением по шероховатой поверхности и связанным между собой гармоническими пружинами (рис. 4а). Блоки также связаны с верхней поверхностью торсионными пружинами. В различных модификациях модели



рис. 2.4 Динамические модели землетрясений

система выводится из равновесия посредством приложения бесконечно малой скорости либо к верхней поверхности, либо непосредственно к первому блоку, либо к нижней поверхности.

Нелинейная динамика модели сводится к следующему: За счет движения верхней поверхности увеличивается нагрузка на каждом из остальных блоков. Когда она превзойдет силу сухого трения, блок начнет двигаться с ускорением, т.к. сила кинематического трения значительно меньше силы сухого трения. Далее за счет СИЛ взаимодействия блок тормозится и останавливается, так как сила обычно превосходит равнодействующую сухого трения СИЛ взаимодействия. ближайших соседей Зa взаимодействия счет соседние блоки тоже могут начать двигаться. Это может привести к «землетрясению», которое в определении модели представляет собой скольжение всей цепочки в целом. Мощность этого «землетрясения» определяется по сумме смещений:

$$S = \sum_{j=1}^{N} |x_{j}^{after} - x_{j}^{before}|$$
(2.9)

В рассмотрение вводится также длина проскальзывания *L* равная числу блоков, участвующих в акте скольжения. На основе этих параметров строятся их пространственные и временные распределения, которые могут оказаться масштабно-инвариантными, т. е. демонстрировать СОК. На рис. 2.4 приведены также некоторые модификации модели скользящих блоков: модель поезда (рис. 2.4b), модель Френкеля-Конторовой (рис. 2.4c), модифицированная модель Френкеля-Конторовой [244]. В моделях b и с СОК реализуется, а в моделях а и d нет. Различные модификации модели и их применение в физике землетрясений можно найти в [100-121].

Фрактальные свойства поверхностей разрушения материалов

Концепция самоорганизованной критичности (COK), рассмотренная в предыдущем параграфе, предполагает образование пространственных масштабно инвариантных фрактальных структур в Одной самоорганизованном состоянии. ИЗ ОСНОВНЫХ гипотез настоящей работы является гипотеза о том, что СОК может формироваться в процессе разрушения материалов. Поэтому исследование структур, образовавшихся в процессе разрушения, представляет несомненный интерес.

Хорошо известно, что поверхности, образующиеся при разрушении большинства материалов СИЛЬНО нерегулярны И шероховаты. Впервые наличие фрактальных структур на поверхности разрушения мартенситной стали, было исследовано в [122]. На после поверхность наносился слой никеля, чего поверхность шлифовалась. В результате такой обработки появлялись острова стали, окруженные никелем. По мере шлифовки острова росли и друг с другом. Измерялись периметр и площадь сливались

полученных островов. Если береговая линия островов фрактальна, для них справедливо соотношение периметр-площадь, полученное Б. Мандельбротом [123]:

$$L(\delta) \sim S(\delta)^{\frac{D'}{2}}.$$
 (2.10)

Здесь D' представляет собой фрактальную размерность (ФР) береговой линии островов, которая связана с фрактальной размерностью исследуемой поверхности соотношением D = D' + 1. Это соотношение отражает тот простой факт, что фрактальные острова получены пересечением фрактальной поверхности с плоскостью [124].

Здесь следует отметить, что поверхности разрушения не являются, вообще говоря, фрактальными объектами, а представляют собой объекты самоафинные. Фрактальные объекты представляют собой структуры, которые «выглядят одинаково» (статистически эквивалентны) при преобразовании подобия вида:

$$z(\lambda x) = \lambda \cdot z(x) \ (2.11)$$

т.е. при масштабировании координаты *х* вдоль одного направления и таком же масштабировании координаты *z* вдоль другого направления. Плоские поверхности с шероховатостью не обладают таким свойством, поскольку направления вдоль поверхности и поперек неё не эквивалентны. Эти поверхности остаются статистически эквивалентными при аффинном преобразовании вида:

$$z(\lambda x) = \lambda^H \cdot z(x) \qquad (2.12)$$

где величина коэффициента Херста *H* :0 ≤ *H* ≤1.

Самоафинные поверхности не обладают единой фрактальной размерностью. На больших масштабах их размерность по покрытию ~2, что соответствует размерности плоской поверхности. В то же время на малых масштабах фрактальная размерность определяется коэффициентом *H* (*D*=3-*H* или 1/*H*, в зависимости от определения).

В результате эксперимента [122] была определена фрактальная размерность поверхности разрушения. В широком диапазоне масштабов (10-10⁴ мкм) она оказалась равной $D \approx 2.28$. Для контроля полученного результата использовался независимый метод определения ФР, основанный на исследовании сечения поверхности перпендикулярной ей плоскостью. В результате такой процедуры получается поверхностный профиль вида z(x). Спектральная ФР, рассчитывается на основе спектра плотности мощности коррелятора этого профиля $C(\Delta x) = \langle z(x + \Delta x)z(x) \rangle$, т.е. величины

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C(\Delta x) \exp(i\omega\Delta x) d\Delta x$$
 (2.13)

Можно показать, [125], что для самоафиных поверхностей, справедливо соотношение

$$S(\omega) \sim \omega^{-(2H+1)} \tag{2.14}$$

откуда ФР D = 3 - H. Определенная таким образом спектральная ФР оказалась равной $D \approx 2.26$, что очень хорошо совпадает с результатом расчета по соотношению периметр-площадь (=2.28).

Следом за работой [122] последовала целая серия работ, в которых изучались фрактальные свойства поверхностей разрушения, используя различные экспериментальные методики на материалах различной структуры и для различных видов разрушения (хрупкого, пластического). Результаты, полученные на стеклах и керамиках, изложены В [126-140]. Фрактальные свойства поверхностей разрушения в металлах и сплавах изучались в [141-147]. Эти получены хрупкого разрушения. В результаты ДЛЯ случае пластического разрушения фрактальные свойства поверхностей разрушения исследованы в [148-159]. Некоторые другие исследования отражены в обзоре [160]. Исследования последних лет можно найти в [161-169].

Пример фрактальной поверхности *MgO* и ее фрактальные характеристики из работы [131] приведены на рис. 2.5. В данном случае участок поверхности именно фрактален, поскольку спектральная фрактальная размерность совпадает с размерностью «по покрытию».

Основные вопросы, которые возникают при изучении фрактальных свойств поверхностей разрушения [160] – а почему собственно они фрактальны? Насколько универсальны их фрактальные характеристики, и как они связаны со структурой материала? Мандельброт с сотрудниками [122] изучали влияние термообработки мартенситной стали на ФР поверхности разрушения и связь ФР с энергией, которую необходимо вложить в образец для его разрушения. Была обнаружена линейная корреляция этих величин, однако связь этой зависимости с термообработкой осталась неясна.

Наиболее часто фрактальность поверхности разрушения связывают с неустойчивым развитием одиночной трещины, в результате которого и образуется эта поверхность. Для случая быстрого хрупкого продвижения трещины со скоростью порядка скорости звука, ее плоское распространение становится



рис. 2.5 Фрактальная поверхность разрушения *MgO* (a) и определение ее фрактальных характеристик «по покрытию» (b) и спектральной (c) из работы [131] энергетически невыгодным, и она начинает ветвиться, порождая шероховатую поверхность [170-172]. В случае хрупкого

распространения трещины по границам зерен расчет полей напряжений показал, что решения для движущейся границы являются масштабно-инвариантными и порождают масштабноинвариантные структуры [173].

При пластическом разрушении рост трещины определяется пластическими процессами, происходящими вблизи ее вершины. К таким процессам относятся движение дислокаций, их эмиссия и поглощение вершиной трещины, а также образование, рост и объединение микротрещин и микропор. В последнее время появился ряд свидетельств того, что пластическая деформация часто также носит фрактальный характер [174-180]. Поэтому фрактальность поверхности разрушения в этом случае может отражать характер предшествующей образованию этой поверхности пластической деформации.

Исходя из всего этого следует, что ФР поверхности разрушения должна сильно зависеть от структуры и свойств материала, поскольку она определяется различными динамическими процессами В материале. В то же время измеряемая в экспериментах ФР оказывается близкой к $D \approx 2.2$ для пластического разрушения и $D \approx 2.13$ для хрупкого разрушения [160] на разных материалах. Этот факт вызывает сомнение в том, что существует связь ФР поверхности разрушения со структурой и механическими свойствами материалов предполагать, ЧТО ΦP определяется более позволяет И фундаментальными характеристиками и существует универсальное значение ФР, не зависящее от специфических свойств материала. Однако разброс экспериментальных данных по измерению ФР столь

велик (коэффициент Херста *H* ≈ 0.6 – 1.0), что окончательный вывод об универсальном значении ФР сделать все же нельзя. Мнения исследователей по этому поводу разделились.

Основные выводы

В настоящей работе мы будем исходить из концепции о том, что ФР поверхности разрушения определяется кинетическим процессом разрушения, конечной стадией которого является состояние самоорганизованной критичности, характеризующееся пространственной и временной масштабной инвариантностью. С этой точки зрения ФР поверхности разрушения является следствием фрактальных свойств СОКС, формирующегося в результате процесса разрушения. Будут проанализированы экспериментальные данные, полученные различными экспериментальными методами на ряде материалов (металлов и горных пород) с целью выявления пространственных и временных масштабно-инвариантных свойств, присущих СОКС.

Образование самоорганизованного критического состояния при разрушении гетерогенных материалов.

Введение

Процесс разрушения твердых тел сопровождается целым комплексом идущих во времени процессов, таких как механолюминисценция, акустическая и электронная эмиссия и др. Эти процессы, связанные с атомными перестройками структуры несут информацию о том, что в данный момент происходит внутри разрушаемого тела, и поэтому могут служить индикатором или датчиком контроля процесса разрушения.

Интересные результаты были получены при изучении разрушения эпоксидной смолы и монокристаллов MgO при помощи статистических свойств процесса фотоэмиссии [181]; однако чаще всего в качестве такого индикатора выступает процесс акустической эмиссии (АЭ), обусловленный выделением упругой энергии в результате локальной перестройки структуры материала. Для гетерогенных материалов (горных пород) было показано [182-184], что основным источником сигналов АЭ в механически нагруженных горных породах являются трещины. Исходя из этого положения, будем предполагать, что экспериментальные данные по АЭ, рассматриваемые далее, связаны именно с трещинообразованием.

Для исследования характеристик самоорганизованной критичности (СОК) необходимо исследовать статистические свойства сопутствующих процессов (в нашем случае АЭ) с целью выявления временных и пространственных масштабно-инвариантных закономерностей. Этому и будет посвящена настоящая глава. Основные ее результаты были получены при изучении разрушения горных пород. Поэтому схема эксперимента далее будет приведена именно для этого случая. Однако некоторые результаты были также получены для промышленных металлических конструкций.

Схема эксперимента по изучению акустической эмиссии при разрушении образцов из горных пород.

Рассматриваемые далее эксперименты, проводились в лаборатории геослужбы США при участии ОИФЗ им. О.Ю. Шмидта РАН и ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Поскольку подробное описание эксперимента можно найти в [185,186], здесь остановимся только на ключевых моментах.

Образцы представляли собой цилиндры с высотой h = 190.5 мм и диаметром d = 76.2 мм. Материалом для образцов служили горные породы из гранита Westerly, который является стандартным материалом для геослужбы США, и гранита Harcout. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 3.1.

Эксперименты проводились условиях постоянного В гидростатического давления *Pc* = 50 МПА и одноосного осевого сжатия *Pax*. Управление нагружающей системой осуществлялось подключенным компьютером так, чтобы активность АЭ по заданному амплитудному порогу (число сигналов заданной амплитуды в единицу времени) не превышала заранее установленного значения. При малой активности АЭ нагружающая система регулировалась таким образом, чтобы обеспечить скорость осевой деформации 0.1 -1.0 мкм/с. При возрастании активности скорость осевой деформации уменьшалась. Такая схема управления механической нагрузкой позволила обеспечить близкий к стационарному процесс АЭ на протяжении длительного временного диапазона при незначительном изменении механической нагрузки, а также искусственно «растянуть» во времени заключительный этап процесса разрушения с целью обеспечения наилучших условий его изучения.

Для регистрации сигналов АЭ, генерируемых рождающимися в процессе разрушения трещинами, к образцу прикреплялось 6 пьезоэлектрических датчиков с резонансной частотой 0.6 МГц. Сигналы с датчиков после усиления передавались на шестиканальную систему приема с частотным диапазоном 50 КГц –.



рис. 3.1 Схема эксперимента по изучению акустической эмиссии, сопровождающей процесс разрушения материалов



рис. 3.2. Временная последовательность сигналов АЭ



рис. 3.3. Результаты локации сигналов АЭ в разные моменты времени (увеличение времени слева направо)

1 Мгц. Максимальная скорость регистрации АЭ составляла 100 сигналов/с.

Для регистрации сигналов АЭ, генерируемых рождающимися в процессе разрушения трещинами, к образцу прикреплялось 6 пьезоэлектрических датчиков с резонансной частотой 0.6 МГц. Сигналы с датчиков после усиления передавались на шестиканальную систему приема с частотным диапазоном 50 КГц – 1 Мгц. Максимальная скорость регистрации АЭ составляла 100 сигналов/с.

Полученные таким способом банки данных по акустической эмиссии содержали следующую информацию: время прихода сигналов АЭ на каждый из датчиков, координаты источника каждого принятого сигнала (локация) и сведения об амплитудах сигналов (максимальная амплитуда в волновом пакете). Локация сигналов проводилась по традиционной для сейсмологии схеме определения координат гипоцентров на основании времен прихода сигналов на акустические датчики. Основанием для такого рода расчетов являются формулы

$$\Delta r_i = c \Delta t_i \tag{3.1}$$

где, Δr_i - расстояние от источника до i-го приемника, Δt_i - время распространения сигнала от источника до i-го приемника, с – скорость звука. Поскольку процесс разрушения сопровождается трещинообразованием, даже исходный однородный и изотропный образец станет во время эксперимента неоднородным и, возможно,

анизотропным. В таком образце скорость звука меняется со временем, по мере того как число дефектов растет. Чтобы учесть это изменение скорости звука и уточнить локацию на образец устанавливали дополнительно еще несколько (4 или 8) пьезодатчиков, которые и использовали для определения скорости. Для этой цели время от времени производилось ультразвуковое прозвучивание образца и определялись скорости звука (Р-волны) по различным трассам по отношению к оси нагружения. Это позволяло вычислить поправку к скорости звука при его распространении в различных направлениях в различные моменты времени и, тем самым, уточнить расчеты по формулам типа (3.1). В результате точность определения координат источников составляла 3 мм во всем объеме образца. Было лоцировано 20% зарегистрированных сигналов. Такой процент сигналов зарегистрированных настоящее время является В наибольшим в данном частотном диапазоне.

Временная зависимость амплитуд сигналов акустической эмиссии предоставлена для одного из образцов на рис. 3.2, а результаты локации источников сигналов приведены на рис. 3.3

Помимо акустических в рассмотренной серии экспериментов измерялись также различные механические характеристики (напряжения и деформации).

Кроме рассмотренного выше эксперимента по измерению АЭ на горных породах нами анализировались эксперименты по измерению АЭ стальных заводских металлоконструкций сложной формы. В этих экспериментах локация не проводилась, что позволило рассчитать только временные характеристики процесса. Однако эта серия экспериментов представляется важной потому, что они выполнены на другом материале (сталь), а во-вторых, на другом масштабном уровне (размеры конструкций составляли несколько метров). Если результаты на гранитных образцах и сталях окажутся похожими, это позволит говорить о некоторой общности наблюдаемых эффектов.

Выявление временного самоподобия (1/f шума) в акустической эмиссии материалов.

Временная масштабная инвариантность ($^{1/f}$ шум) является необходимым условием проявления самоорганизованной критичности в изучаемом процессе. Для исследования временной масштабной инвариантности в процессе разрушения применялся корреляционный анализ в различных его интерпретациях. Временная автокорреляционная функция является важнейшей характеристикой случайного процесса, в качестве которого мы рассматриваем далее процесс АЭ, сопровождающий процесс разрушения. Эта функция стандартно определяется [187] выражением:

$$K(t_1, t_2) = \langle x(t_1)x(t_2) \rangle$$
(3.2)

В выражении (3.2) *x*(*t*) представляет собой анализируемый случайный сигнал, а усреднение производится по ансамблю.

Выше было отмечено, что в анализируемых экспериментах принимались специальные меры для того, чтобы процесс АЭ по

возможности был бы стационарным. Он, конечно, не является стационарным на всем своем протяжении, но может быть с хорошей точностью разбит на квазистационарные участки. В этом случае, как известно, автокорреляционная функция (АКФ) зависит лишь от разности аргументов, т.е. $K(t_1, t_2) = K(t_1 - t_2) = K(\Delta t)$. Кроме того, в дальнейшем будет предполагаться, что процесс АЭ является процессом эргодическим, для которого средние значения ПО ансамблю равны средним значениям ПО времени, которые определяются соотношением:

$$\overline{x} = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} x(t) dt$$
(3.3)

Вместо самой корреляционной функции оказывается удобнее [187,188]измерять ее Фурье спектр

$$S_{x}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K(\Delta t) \exp(i\omega t) dt$$
(3.4)

Удобство измерения этой величины, которая носит название спектральной плотности мощности, заключается в том, что она равна

$$S_{x}(\omega) = \frac{\langle x^{2}(t) \rangle_{\omega}}{d\omega}$$
(3.5)

где $\langle x^2(t) \rangle_{\omega}$ представляет собой среднюю плотность мощности на частоте ω . Таким образом, для измерения $S_x(\omega)$ достаточно, применяя квадратичный детектор, измерить среднюю плотность мощности на заданной частоте, пропуская сигнал через узкополосный фильтр с полосой пропускания $d\omega$. Изменяя частоту настройки, можно снять амплитудно-частотную характеристику.

Если корреляции в системе отсутствуют, то эта характеристика представляет собой белый шум (прямая параллельная оси частот). Для системы находящейся в СОКС характерен ^{1/ f} шум, для которого зависимость

$$S_x(\omega) \propto \omega^{-\alpha}$$
 (3.6)

Расчеты $S_x(\omega)$ для процесса АЭ с целью определения скейлингового показателя α проводились тремя различными методами. Во-первых, использовался прямой метод с помощью формул (3.2), (3.4). Результат расчета спектра плотности мощности таким способом представлен на рис. 3.4.

Как видно из рисунка такой способ расчета дает весьма значительный разброс экспериментальных точек, который приводит к не очень надежному определению скейлингового показателя. Этот показатель α определяется по наклону прямой, аппроксимирующей зависимость $S_x(\omega)$, построенную в логарифмических координатах. В связи с этим применялись более точные методы расчета $S_x(\omega)$. Второй метод расчета зависимости $S_x(\omega)$ основан на вычислении коэффициентов вейвлет преобразования исходного временного ряда и построении на основе этих коэффициентов глобального спектра энергии (скалограммы):

$$E_w(a) = \int W^2(a,b)db \tag{3.7}$$

Мы рассмотрим подробно применение вейвлет преобразования для определения масштабно инвариантных свойств систем ниже (при анализе фрактальных свойств поверхностей), здесь же отметим



рис. 3.4 Иллюстрация расчета спектра плотности мощности прямым методом (по формулам (3.2)-(3.4)). Результаты приведены в логарифмическом масштабе. На начальной стадии процесса разрушения (кривая 1) спектр имеет вид белого шума, а на конечной стадии (кривая 2) - $\frac{1}{f}$ шума.



рис. 3.5. Зависимость скалограммы $E_w(a)$ от масштаба (логарифмические координаты). Малые масштабы соответствуют высоким частотам на рис. 3.4, большие масштабы – низким частотам. В области низких частот отчетливо видно 1/f свойство спектра

только, что величина $E_w(a)$ представляет собой спектральную плотность мощности $S_x(\omega)$, сглаженную на каждом масштабе Фурьеспектром анализирующего вейвлета. Поэтому расчет этой характеристики эквивалентен расчету $S_x(\omega)$. Пример зависимости $E_w(a)$ представлен на рис. 3.5.

Третий метод расчета временного скейлингового показателя основан на алгоритме, примененном в [116]. Согласно этому алгоритму стационарный временной ряд сигналов АЭ со значением амплитуды больше заданной ($^{A > A_0}$) можно представить как сумму δ -функций Дирака:

$$y(t) = \sum_{i=1}^{n} \delta(t - t_i)$$
(3.8)

Число событий, произошедших за время $\Delta t = t_2 - t_1$, может быть рассчитано как

$$N(\Delta t) = \int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^{N} \delta(t - t_i) dt$$
(3.9)

Далее на рассматриваемом интервале времени вводится понятие дисперсно-временной зависимости – дисперсии зависимости (3.9) как функции времени Δt :

$$Var[N(\Delta t)] = \langle N^{2}(\Delta t) - \langle N(\Delta t) \rangle^{2}$$
(3.10)

Можно доказать, что эта зависимость связана со второй производной АКФ величины у соотношением:

$$K_{y}(\Delta t) = \frac{1}{2} (Var[N(\Delta t)]''$$
(3.11)

Таким образом, можно использовать (3.10) для расчета АКФ и, соответственно $S_y(\omega)$. В частности, если в системе существует 1/f шум, т.е. в каком то диапазоне частот выполнено соотношение (3.6), то зависимость (3.10) обладает скейлингом

$$Var[N(\Delta t)] \propto (\Delta t)^{1+\alpha}$$
 (3.12)

и отсюда опять можно определить скейлинговый показатель α .

Практическое применение рассмотренных выше методов заключалось в следующем: Весь банк экспериментальных данных разбивался на временные интервалы, внутри которых и производился статистический анализ. Величины этих временных интервалов определяются акустической активностью и должны содержать достаточное количество сигналов (>1000), чтобы результаты были достоверными. На рассматриваемых статистически временных интервалах процесс предполагается стационарным. В качестве основной случайной величины выбирались паузы между приходами сигналов на приемники (или эквивалентная ЭТОЙ величина акустической активности – число сигналов, пришедших на приемник за единицу времени). Внутри каждого временного интервала рассчитывался скейлинговый показатель *α*.

Полученные при помощи такого рода расчетов результаты сводятся к следующему [189-191]: на начальной стадии процесса разрушения частотная зависимость спектральной плотности пауз в потоке трещинообразования имеет характер белого шума. По мере развития процесса характер шума меняется: в низкочастотной области наблюдается заметный подъем, становящийся наиболее ярко моменту разрушения. Будучи построенной выраженным Κ В логарифмических координатах, низкочастотная часть спектральной плотности мощности имеет вид 1/f шума. Для гранитных образцов и металлоконструкций эта часть спектра представлена на рис. 3.6 и 3.7 соответственно.

Таким образом, расчет временного коррелятора показывает, что на конечной стадии разрушения он обладает масштабноинвариантным свойством ^{1/ f} шума, как это требует условие самоорганизованной критичности.

Проявление пространственного самоподобия (фрактальности) в процессе акустической эмиссии материалов.

Фрактальные свойства трещинообразования, наблюдаемого в процессе акустической эмиссии, рассчитывались исходя из данных по локации акустических событий (координатам источника акустического сигнала). Чтобы получить изменение фрактальных характеристик во времени весь банк данных разбивался на отдельные временные интервалы (внутри которых в данном случае процесс уже не обязан быть стационарным) в течение которых рассчитывалась фрактальная размерность.

В качестве основной расчетной характеристики выбиралась корреляционная функция Грассбергера-Прокаччи [192] вида:

$$C(r) = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{j=1}^{N} \sum_{i=j+1}^{N} H(r - r_{ij})$$
(3.13)

Здесь ^{*r*_{ij}} - расстояние между парой акустических событий, N – число анализируемых событий, H –функция Хевисайда равная единице, если ее аргумент неотрицателен, и равная нулю в противоположном случае. Таким образом, функция (3.13) равна числу пар событий, расстояние между которыми не превосходит г.


Рис. 3.6 Низкочастотная часть спектра для гранитного образца



Рис. 3.7 Низкочастотная часть спектра для металлоконструкции

Если в системе присутствует масштабная инвариантность, зависимость C(r)~ r^d, т.е. представляет собой степенную функцию с показателем степени равным фрактальной размерности (ФР) множества. Размерность d в этом случае называется корреляционной фрактальной размерностью. Как показано в [192-193] эта величина равна размерности ^D₂ из набора фрактальных размерностей Реньи [194]:

$$D_{q} = \frac{1}{q-1} \lim_{l \to 0} \frac{\log \sum p_{i}^{q}(l)}{\log(l)}$$
(3.14)

Здесь $p_i(l)$ - вероятность попадания события в і –тую ячейку размера l, Показатели q изменяют вклад ячеек с различными вероятностями в соответствующую меру. Так большие положительные q способствуют увеличению вклада ячеек с большими $p_i(l)$ - наиболее плотным участкам рассматриваемого множества, в то время как большие отрицательные q отражают наименее плотные участки.

Если система однородна, например, представляет собой монофрактал, все размерности в (3.14) равны между собой. В [190] изучалась степень однородности рассматриваемых здесь фракталов, и было показано, что они в большой степени однородны, что позволяет использовать величину D_2 для оценки фрактальной размерности. Дело в том, что расчеты по формуле (3.13) значительно проще и требуют значительно меньшего числа экспериментальных отсчетов, чем расчеты по формуле (3.14).

Результаты расчетов временных зависимостей корреляционной фрактальной размерности приведены на рис. 3.8(а-в) для трех различных экспериментов. На тех же рисунках приведены временные зависимости скейлингового коэффициента ^{*α*}, о котором шла речь в предыдущем параграфе.

Закономерности временного поведения скейлинговых показателей ^{*D*²} и ^{*α*} в экспериментах на рис. 3.8 аб сводятся к следующему:

На начальной стадии процесса разрушения временной коррелятор носит характер белого шума Найквиста. Это означает, что отдельные акты трещинообразования не коррелированны между собой. При этом пространственный коррелятор Грассбергера и Прокачи на этой стадии носит ярко выраженный степенной характер с показателем степени близким к 3 (размерности 3d евклидова пространства).

По развития процесса разрушения поведение мере корреляционных функций меняется. Так в низкочастотной области спектральной ПЛОТНОСТИ мощности временного коррелятора образуется низкочастотный подъем, который принимает характер зависимости 1/f к моменту разрушения. В это же самое время меняется и характер скейлинга пространственного коррелятора (2). Функция (2) остается степенной, однако показатель степени ее падает и приближается к величине фрактальной размерности поверхности разрушения.

В ситуации на рис. 3.8 в в системе с самого начала работал очаг разрушения. На конечной стадии опять наблюдается падение корреляционной фрактальной размерности и рост временного скейлинглового показателя (^{1/ f} шум).

Такое поведение пространственного коррелятора объясняется тем, что на этой стадии образуется очаг разрушения, который развивается таким образом, что формирует будущую поверхность разрушения. Это подтверждается и прямым построением координат точек внутри образца, в которых появляются новые трещины. Данные точки образуют поверхность, близкую по своей топологии к плоской.

Можно проследить также за поведением другой физической характеристики напрямую входящей В концепцию самоорганизованной критичности – распределение «лавин» по их размерам. В качестве «лавин» здесь выступает образование дефектов различных размеров, приводит всплеску ЧТО Κ амплитуды акустоэмиссионного сигнала. Размер дефектов связан с амплитудой сигнала АЭ степенной зависимостью. В модели рождения трещины Гриффитса выделяющая упругая энергия пропорциональна квадрату размера рождающейся трещины. В структурированной гетерогенной среде существуют различные модели рождения



Рис. 3.8а Зависимости корреляционной фрактальной размерности и временного скейлингового показателя для экспериментальной серии 1 (AE42)



Рис. 3.8б Зависимости корреляционной фрактальной размерности и временного скейлингового показателя для экспериментальной серии 2 (AE43)



рис. 3.8в Зависимости корреляционной фрактальной размерности и временного скейлингового показателя для экспериментальной серии 3 (Exp1)

трещины, но связь ее размера с энергией всегда степенная. Следовательно распределение трещин по размерам и по амплитудам АЭ носит одинаковый с точки зрения самоподобия характер. На рис. 3.9 приведены зависимости амплитудных распределений трещин на начальной и конечной стадии процесса разрушения. Эти зависимости представлены в полулогарифмических и двойных логарифмических координатах для выявления скейлинговых закономерностей. Так, можно заметить, что на начальной стадии процесса плотность распределения дефектов по размерам носит экспоненциальный характер, поскольку она спрямляется в полулогарифмических координатах. Однако на конечной стадии процесса распределение становится степенным в полном согласии с концепцией о появлении СОКС на этой стадии процесса разрушения.

Основные выводы:

Т.о., на конечной стадии процесса разрушения пространственные и временные корреляционные функции носят ярко выраженный масштабно инвариантный характер, то есть удовлетворяют условиям образования СОКС. Это подтверждается также тем, что аналог распределения дефектов по размерам – закон повторяемости акустических событий (Гуттенберга-Рихтера, описываемый формулой аналогичной (2.8)), также носит на этой стадии масштабноинвариантный характер, как это требует СОКС. На этой стадии в системе отсутствуют выделенные пространственные и временные масштабы. Так же как и при фазовых переходах в системе могут появляться флуктуации от самых малых до самых больших, определяемых размерами системы. Состояние гетерогенных материалов перед разрушением под действием механической нагрузки является, по нашему мнению, самоорганизованным критическим состоянием.

Аналогичные результаты были получены в [116] при исследовании динамики землетрясений в Италии: корреляции временного поведения скейлинговых временных и пространственных показателей, а также достижения экстремумов этими показателями перед значительными землетрясениями. Это позволяет предположить, что достижение СОКС является универсальным в физике разрушения.



рис. 3.9 Распределение рождающихся дефектов по размерам на начальной слева и конечной стадии (справа) процесса разрушения

Исследование трансформации поверхности твердых тел при механическом нагружении методом вейвлет-преобразований.

Введение

Как уже отмечалось в 1.2, физические свойства поверхности материалов существенно отличаются от свойств их объема. На поверхности отличаются также и прочностные характеристики материала, определяющие его разрушение. Растворяя в воде поверхностные слои каменной соли, А.Ф. Иоффе с сотрудниками [196], как хорошо известно, добился увеличения прочности на два порядка. Это было подтверждено С.Н. Журковым и А.П. Александровым [197]. Обобщение такого рода данных [198] показало, что поверхность материала в значительной мере определяет его прочностные характеристики.

Отличие термодинамических свойств поверхности от свойств объема, рассмотренное в 1.2, также приводит к падению прочностных свойств материала, поскольку поверхность оказывается ослабленной не только в силу ее статических свойств (концентрации дефектов вблизи нее), но и потому, что она является динамическим концентратором напряжений, так как СКА и КТР вблизи поверхности значительно превышают объемные значения.

Данные факты обосновывают актуальность исследования поведения поверхности методами in situ в реальном времени при приложении к образцу механического напряжения. К таким методам относится метод СТМ. Из за крайней нерегулярности поверхностного профиля, получаемого методом СТМ целесообразно применять для описания трансформации поверхности в процессе механического В нагружения статистические методы. проблемой СВЯЗИ С самоорганизации системы дефектов В процессе разрушения, рассмотренной в предыдущей главе, среди статистических методов особое внимание нами будет уделено фрактальным методикам.

Схема эксперимента по исследованию трансформации поверхности методом СТМ

Образцами для эксперимента служили фольги из аморфных сплавов на железо-никелевой основе (*Fe77Ni1Si9B13, Fe58Ni20B13Si9*) [199]. Эти фольги получались методом спинингования из расплава на воздухе и в вакууме. Качественного отличия в поведении фольг различного происхождения обнаружено не было. В отдельных экспериментах испытывались также пленки металлов (*Cu, Mo*).

Образцы вырезались в виде узких полосок длиной 20 мм, шириной 8 мм и толщиной 20 мкм, которые закреплялись в специальном нагружающем устройстве, обеспечивающим постоянное одноосное растягивающее напряжение. Механическая нагрузка на образце менялась ступенчатым образом в пределах 0 – 3 ГПа. Для локализации места разрушения в средней части образца с краев вырезались полукруглые отверстия диаметром 3 мм, так что несущая нагрузку часть образца имела ширину 2 мм. При такой геометрии образца максимум продольной нагрузки локализован на пересечении продольной оси образца и линии, соединяющей центры полукруглых отверстий. Игла-зонд микроскопа подводилась именно к этой точке исследуемой поверхности. Поверхность не подвергалась какой либо предварительной обработке. Она лишь промывалась в спирте, затем в дистиллированной воде и сушилась. Эксперименты проводились в атмосфере сухого комнатной температуре. азота при Схема эксперимента аналогична описанной в [200,201], за исключением того, что в рассматриваемом эксперименте топограммы записывались в цифровом виде на компьютер. Характерный пример профиля поверхности, полученного таким методом, при различных значениях внешней механической нагрузки приведен на рис. 4.1.

Замечания о вычислении фрактальной размерности поверхностей.

На начальной стадии исследований по расчету фрактальных свойств поверхностей нами использовались традиционные способы



рис. 4.1 Поверхностные профили, получаемые в туннельном микроскопе при различных механических нагрузках

расчета фрактальной размерности (ФР), такие как расчет «по покрытию» (box counting) и расчет спектральной ФР. Первый из этих методов предполагает покрытие поверхности кубиками различного размера *а* и оценки числа кубиков *N*(*a*), необходимых для покрытия поверхности. Если поверхность фрактальна, то зависимость меры

$$N(a) = \propto a^{-D} \tag{4.1}$$

является степенной функцией размера кубической ячейки. ФР графика определяется ИЗ зависимости (4.1) построенного В логарифмических координатах. При этом использовался алгоритм [203], значительно ускоряющий компьютерный расчет ФР за счет битовых операций использования вместо арифметических. Результаты применения этого метода расчета изложены в [199]. Мы предполагаем, что такой метод определения ФР, не полностью отражает наблюдаемую картину рельефа поверхности. Топограммы, полученные методом СТМ, содержали обычно 200 точек вдоль вертикального сечения (скана) и максимум 200 сканов (всего 40000 точек). При покрытии поверхности размера *L* ячейками размера *l*, их число растет в зависимости от отношения размеров как $n = 2^{3i}$, где i = L/l. Отсюда при i=5 n=32768, то есть при уменьшении масштаба всего в 5 раз нам требуется число ячеек сравнимое с числом экспериментальных точек, и на более мелком масштабе ячейки будет заполнять нечем (база данных должна содержать значительно большее число экспериментальных точек). Поэтому алгоритм «по

покрытию» дает фрактальную размерность на больших масштабах, которая оказывается порядка 2.

Спектральная ФР, рассчитывается на основе спектра плотности мощности коррелятора (метод с) $C(\Delta x) = \langle z(x + \Delta x)z(x) \rangle$, т.е. величины

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C(\Delta x) \exp(i\omega\Delta x) d\Delta x. \qquad (4.2)$$

В качестве *х* выбирается координата вдоль скана топограммы, с последующим усреднением по всем сканам. Эта величина определяется ненадежно, поскольку величина *S*(*ω*) имеет большой разброс точек (рис. 4.2). Рассчитанная таким образом спектральная фрактальная размерность существенно отличается от ФР покрытия и составляет величину $D_s \approx 2.5$. Такое различие результатов связано с тем, ЧТО поверхности ЯВЛЯЮТСЯ фрактальными объектами, не а представляют собой объекты самоафинные. Фрактальные объекты являются структурами, которые «выглядят одинаково» (статистически эквивалентны) при преобразовании подобия вида:

$$z(\lambda x) = \lambda \cdot z(x) \ (4.3)$$

т.е. при масштабировании координаты *х* вдоль одного направления и таком же масштабировании координаты *z* вдоль другого направления. Плоские поверхности с шероховатостью не обладают



рис. 4.2. Пример зависимости спектра плотности мощности от частоты для поверхности аморфного сплава

таким свойством, поскольку направления вдоль поверхности и поперек неё не эквивалентны. Эти поверхности остаются статистически эквивалентными при аффинном преобразовании вида:

$$z(\lambda x) = \lambda^H \cdot z(x) \qquad (4.4)$$

где величина коэффициента Херста *H* :0 ≤ *H* ≤1.

Самоафинные поверхности не обладают единой фрактальной размерностью. На больших масштабах их размерность по покрытию ~2, что соответствует размерности плоской поверхности. В то же время на малых масштабах фрактальная размерность определяется коэффициентом *H* (*d*=2-*H* или 1/*H*, в зависимости от определения).

Применение метода вейвлет преобразований для изучения трансформации поверхностного рельефа под воздействием механической нагрузки [202]

Метод вейвлет-преобразований (wavelet transform), изложение которого можно найти в ряде обзоров (см., например, [204-206]) позволяет построить характеристики, аналогичные (4.2), для расчета ФР и лишён многих недостатков, имеющихся в методах расчета фрактальных характеристик, рассмотренных выше. В отличие от Фурье-преобразования, базисных где В качестве функций преобразования используются функции вида exp(ix) = cos x + i sin x, являющиеся композицией синусоидальных волн с различными и делокализованные в пространстве, для частотами, вейвлет

преобразования используются существенно локализованные солитонообразные функции. В качестве такой функции нами выбиралась функция вида «сомбреро», сконструированная из второй производной функции Гаусса:

$$\psi(x) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \exp(-\frac{x^2}{2}) \quad (4.5)$$

Применялись и другие виды вейвлетов, в частности Морле и Добеши четвертого порядка, но на конечные результаты влияния выбора вейвлета отмечено не было. Аналогичный вывод для вейвлетов семейства Добеши был получен в [207].

Базис вейвлет-преобразования, строится путем непрерывных масштабных преобразований и переносов $\psi(x)$ вида:

$$\Psi_{a,b}(x) = \Psi(\frac{x-b}{a}) \tag{4.6}$$

Коэффициент *а* называют масштабным коэффициентом, коэффициент *b* параметром сдвига. Тогда вейвлет-преобразование определяется как интегральное преобразование вида:

$$W(a,b) = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} z(x)\psi\left(\frac{x-b}{a}\right) dx$$
(4.7)

Результатом вейвлет-преобразования является функция двух переменных (*a u b*), несущая информацию о распределении неоднородностей различных масштабов (размеров дефектов) в пространстве. Пример wavelet преобразования для исходной поверхности, изображенной на рис. 1.2 из главы I представлен на рис. 4.3.

коэффициентов Непосредственно ИЗ вида вейвлетпреобразования можно судить наличии разнообразных 0 статистических закономерностях дефектной структуры поверхности. Существуют характерные «отпечатки» различных типов дефектов в спектре коэффициентов вейвлет преобразования, полученные для модельных систем и описанные в многочисленных обзорах (см., например, [208]). Не вдаваясь детали, заметим, что на рис. 4.3 видна характерная древовидная структура, которая свойственна ДЛЯ самоподобных фрактальных систем.

Наличие единой фрактальной размерности предполагает, что система представляет собой монофрактал. Это предположение эквивалентно тому, что шероховатость поверхности не зависит от места, выбранного на этой поверхности. Очевидно, что это упрощенное предположение реально вряд ли выполняется, поскольку более вероятно, что существуют пространственные флуктуации шероховатости. Это подтверждается и детальным рассмотрением рис. 4.3, на котором наблюдается наличие нескольких структур в различных точках поверхности. При этом, как известно [209], систему нельзя больше характеризовать единым параметром регулярности (фрактальной размерностью) и вместо нее следует вводить локальную

характеристику, меняющуюся от точки к точке – показатель Гельдера h(x). Такие системы называются самоафинными мультифракталами. Мультифракталы широко применялись для исследования структуры материалов в работах Г.В. Встовского [210-213 и др.]. Вейвлет анализ позволяет эффективно исследовать такие системы. Если функция, описывающая систему, имеет в точке x_0 особенность с показателем Гельдера $h(x_0)$, то ее вейвлет преобразование на малых масштабах обладает скейлингом вида [214-217]:

$$W(x_0,b) \sim b^{h(x_0)}$$
 (4.8)

Такой скейлинг имеет место в том случае, если анализирующий вейвлет выбран «удачно», то есть число его нулевых моментов $n_{\psi} > h(x_0)$, т.е.

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^m \psi(x) dx = 0 \qquad \forall m: \ 0 \le m < n_{\psi}$$
(4.9)



рис. 4.3. Вейвлет преобразование поверхностного рельефа

Вейвлет анализ позволяет количественные ВЫЯВЛЯТЬ характеристики мультифрактальных систем, такие как спектр мультифрактальных размерностей *D*(*q*), мультифрактальный спектр f(h) и другие с ними связанные. Для этой цели был использован аппарат фрактальной термодинамики, развитый в работах Арнеодо с сотрудниками [217-221]. Этот аппарат основан на принципе максимума модуля вейвлет-преобразования. В основе его лежит построение функции распределения вейвлет-коэффициентов вида:

$$Z(q,a) = \sum_{b_i(a)} |W(a,b)|^q \propto a^{\tau(q)}$$
(4.10)

Сумма в (4.10) берется по тем точкам пространства, в которых модуль вейвлет-преобразования принимает максимальные значения (по локальным максимумам модуля). Показано [215], что скелет, построенный из линий максимума модуля, содержит всю информацию о распределении особенностей исходной поверхности.

В работах [219,220] и др. указано, что существует глубокая мультифрактальным формализмом аналогия между И термодинамикой. Так величина $\tau(q)$ играет роль свободной энергии, а величина q – роль обратной температуры. Роль энергии играет Гельдера *h*, величина показателя а роль энтропии спектр сингулярностей *f*(*h*).

Расчет мультифрактальных свойств профилей поверхностей, полученных методом СТМ, проводился вдоль сканов топограмм с последующим усреднением по сканам. Из (4.10) можно рассчитать

зависимость $\tau(q)$ используя линейную аппроксимацию $\log Z(q,a) - \log a$, а по известной зависимости $\tau(q)$ найти спектр f(h). Для этой цели использовался пакет программ Wavelab 8.02 разработки Стэндфордского университета [222]. Пример рассчитанных зависимостей $\tau(q)$ приведен на рис. 4.4и f(h) – на рис. 4.5.

Для приведенного примера зависимость $\tau(q)$ не является линейной, а спектр f(h) является уширенным, по сравнению со спектром для Броуновской кривой. Значение максимума спектра $f(h)\approx 1$, что свидетельствует о том, что носителем меры выступает прямая линия, а сама поверхность представляет собой самоафинный мультифрактал.

Можно ожидать, что при приложении к образцам механического напряжения мультифрактальные спектры будут претерпевать изменения. В качестве численных характеристик, описывающих эти изменения выбирались следующие параметры: фрактальная размерность – $D_s = 1 - \tau(1)$ и полуширина мультифрактального спектра $\Delta = h_0 - h_{\min}$.

Зависимости от нагрузки ФР приведены на рис. 4.6. Несмотря на сильный разброс данных, вызванный как чисто экспериментальными ограничениями (таких как уход иглы СТМ из



рис. 4.4 Зависимость спектра показателей массы $\tau(q)$



рис. 4.5 Зависимость мультифрактального спектра *f*(*h*)

области наблюдения, измерения на воздухе) так и расчетными (200 сигналов на скан дают не очень хорошую статистику), можно отметить некоторые закономерности поведения ФР от приложенной нагрузки. На начальных стадиях механического нагружения наблюдается падение ФР размерности поверхности. При дальнейшем увеличении механической нагрузки наблюдается увеличение ФР.

Зависимость от нагрузки полуширины и положения максимума мультифрактального спектра приведена на рис. 4.7.

Из рисунка видно, ЧТО при приложении механического напряжения весь спектр сингулярностей смещается в сторону больших значений показателя Гельдера на начальной стадии нагружения. При этом ширина спектра увеличивается. Это означает, происходит разглаживание поверхности ЧТО на ЭТОЙ стадии (повышение её регулярности), однако этот процесс идет неоднородно плоскости поверхности, так как степень неоднородности, по характеризуемая шириной спектра, также увеличивается.

При дальнейшем увеличении механической нагрузки характер поведения спектра сингулярностей, как правило, меняется на обратный – ширина и положение спектра смещаются в сторону меньших значений. Это говорит о том, что на этой стадии нагружения система стремится к образованию новой монофрактальной структуры.

Так же как и в случае объемного разрушения, рассмотренного в предыдущей главе, были построены распределения образующихся дефектов по размерам на разных стадиях процесса разрушения. Эти распределения были построены для поверхности меди в условиях постоянной приложенной нагрузки. Аналогично тому, как это имеет место в объеме материала, на поверхности также происходит качественное изменение функций распределения дефектов по размерам во времени. На начальных стадиях процесса распределение дефектов по размерам носит экспоненциальный характер. По мере развития процесса ширина этого распределения растет, поскольку увеличивается вклад крупных дефектов и, наконец, на последней стадии оно из экспоненциального превращается в степенное, что также свидетельствует о тенденции образования монофрактальной структуры на этой стадии процесса (рис. 4.8)

Основные выводы

Таким образом, при приложении небольших механических нагрузок к пленкам из аморфного сплава наблюдается разглаживание поверхности этих пленок. При дальнейшем увеличении механической нагрузки поверхности имеет тенденцию к формированию монофрактольной структуры.

поверхности Представляется, ЧТО разглаживание при приложении небольших механических напряжениях связано с тем, что исходная поверхность аморфного сплава формировалась в сильно неравновесных условиях (методом спинингования из расплава). Поэтому она имеет повышенную шероховатость. Действие растягивающего механического напряжения на такую поверхность аналогично разглаживанию смятого листа бумаги при его растяжении за края. Стремление к формированию новой фрактальной структуры при более высоких напряжениях отражает начальную стадию разрушения поверхности. Конечной стадией разрушения часто является состояние самоорганизованной критичности, для которого характерны самоподобные фрактальные структуры.



Рис. 4.6. Зависимости ФР от нагрузки



Рис. 4.7 Зависимости от нагрузки полуширины и положения максимума мультифрактального спектра



рис. 4. 8. Изменение характера функции распределения дефектов по размерам во времени (увеличение времени слева направо и сверху вниз).

Температурные несоизмеримости на поверхности кристаллов [223,224].

Введение

В предыдущих главах рассматривались неравновесные эффекты возникающие в твердых телах под действием механической нагрузки. Здесь же мы остановимся на нелинейном эффекте, проявляющемся во вполне равновесной ситуации – на поверхности кристалла В классическом диапазоне температуры. Основой анализируемого эффекта является рассмотренное в 2.1 отличие термодинамических поверхности кристалла (средние СВОЙСТВ квадраты амплитуд колебаний (СКА), коэффициент термического расширения (КТР) и межплоскостные состояния) от соответствующих объемных значений. Если в направлении перпендикулярном поверхности изменению межплоскостных расстояний ничто не препятствует, то в плоскости самой поверхности избыточное над объемом тепловое расширение затруднено наличием соседних поверхностных атомов. Возникающая при этом несоизмеримость поверхностных и объемных слоев может быть устранена, если на поверхности образуется суперструктура типа термических дислокаций несоответствия, физической причиной, которой является нелинейность межатомного взаимодействия. Построению модели такой структуры и посвящается настоящая глава. Потенциал взаимодействия на поверхности предполагается таким же,

как и в объеме кристалла. Это отличает рассматриваемую модель от других известных описаний несоизмеримости в кристаллах, (см., например, [225]) когда поверхностные атомы взаимодействуют по закону отличному от взаимодействия в объеме.

При этом оказывается удобным использовать известную модель дислокации Френкеля-Конторовой (ФК) [226], модифицировав ее учетом ангармонических членов между атомами цепочки. Эта модификация принципиально отличает настоящую модель OT термодинамической модели [227]. В последнюю декаду число работ посвященных модели Френкеля-Конторовой существенно возросло. Одна из причин такого роста была отмечена выше (пункт 2.4) – модель Френкеля И Конторовой позволяет описать формирование самоорганизованной критичности. Вторая причина связана с тем, что дислокация Френкеля-Конторовой по существу представляет собой солитон, научный интерес к которым в нелинейной механике обострился в 80е годы XX века. Действительно континуальное приближение модели ФК представляет собой уравнение синус-Гордона (sin-Gordon) столь популярное в физике солитонов. Примеры применения модели ФК для исследования солитонов можно найти в [228-230]. Мы же рассмотрим канонический ансамбль цепочек ФК и построим для него термодинамическую модель.

Модель Френкеля-Конторовой и ее модификация

Модель Френкеля-Конторовой представляет собой одномерную цепочку атомов, находящуюся в синусоидальном потенциальном рельефе подложки (рис. 5.1).



рис. 5.1. Классическая модель Френкеля-Конторовой

Для исследования свойств ядра дислокации число атомов на единицу превосходит число потенциальных ЯΜ, однако ДЛЯ исследования релаксации поверхности естественным является предположение о том, что каждый атом в статическом пределе соответствующей ему потенциальной находится на дне ЯМЫ. Предполагается, что между атомами действуют упругие силы, изображенные пружинами на рис. 5.1. Равновесная длина пружин равна расстоянию между соседними потенциальными ямами синусоидального рельефа. В отличие от традиционной модели Френкеля-Конторовой предполагается, что пружины обладают нелинейной С упругостью. учетом ЭТИХ предположений гамильтониан системы имеет вид:

$$H = \sum_{n} \frac{p_{n}^{2}}{2m} + \sum_{n} \left\{ \frac{f}{2} (x_{n+1} - x_{n} + u_{n+1} - u_{n})^{2} - \frac{g}{3} (x_{n+1} - x_{n} + u_{n+1} - u_{n})^{3} \right\} + \frac{V_{0}}{2} \sum_{n} \left\{ 1 - \cos Q (na + x_{n} + u_{n}) \right\}$$
(5.1)

Здесь *m* - массы атомов, p_n - их импульсы, f,g - упругие константы пружин (гармоническая и ангармоническая соответственно), x_n - средние положения атомов, отсчитанные от дна соответствующей потенциальной ямы, u_n - динамические смещения атомов, отсчитанные от средних значений, V_0 - амплитуда потенциала подложки, $Q = 2\pi/a$ - волновой вектор этого потенциала, *a* - равновесные расстояния в статическом пределе, когда каждый атом находится на дне соответствующей ему потенциальной ямы подложки.

Для расчета термодинамических характеристик поверхности разумно использовать самосогласованные методы, рассмотренные в главе 1. В качестве вспомогательной системы используем систему гармонических осцилляторов с гамильтонианом

$$H_{0} = \sum_{n} \frac{p_{n}^{2}}{2m} + \sum_{n} \left\{ \frac{\phi_{n}}{2} u_{n}^{2} \right\}$$
(5.2),

где ϕ_n - набор вариационных силовых констант, по которым проводится минимизация свободной энергии.

Задачей расчета является определение равновесных положений атомов в системе.
Термодинамический расчет модели.

Сущность термодинамического расчета модели заключается в вычислении свободной энергии по формуле

$$F \approx F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0, \tag{5.3}$$

определении вариационных силовых констант из уравнений самосогласования вида

$$\frac{\partial F}{\partial \phi_n} = 0 \tag{5.4},$$

и нахождении искомых положений атомов из уравнений равновесия вида

$$\frac{\partial F}{\partial x_n} = 0 \tag{5.5}.$$

Поскольку кинетические части гамильтонианов (5.1) и (5.2) одинаковы, в (5.3) по сути фигурируют только потенциальные части:

$$F \approx F_0 + \langle U - U_0 \rangle_0 \tag{5.6}$$

В рассматриваемой модели член $<\!U\!>_{\scriptscriptstyle 0}$ равен

$$_{0}=\sum_{n}\psi(x_{n+1}-x_{n})+\frac{V_{0}}{2}\sum_{n}\left\{1-\cos Q(na+x_{n})\exp\left(-\frac{Q^{2}kT}{2\phi_{n}}\right)\right\}$$
 (5.7)

Здесь *k* - постоянная Больцмана, *T* - абсолютная температура, *ψ*(*x*) - смягченный потенциал с кубической ангармоничностью, равный, согласно [27]:

$$\psi_{n,n-1}(x) = \frac{f}{2}x^2 - \frac{g}{3}x^3 + \left(\frac{f}{2} - gx\right)\left(\frac{1}{\phi_n} + \frac{1}{\phi_{n-1}}\right)kT$$
(5.8)

Величины *F*₀ и <*U*₀ >₀, входящие в (5.6), представляют собой свободную энергию и среднюю потенциальную энергию системы гармонических осцилляторов и определяются выражениями

$$F_0 = kT \sum_n \ln \frac{\hbar}{kT} \sqrt{\frac{\phi_n}{m}}$$
(5.9)

$$< U_o >_0 = \frac{1}{2} NkT$$
 (5.10)

N - полное число атомов в системе.

Зная выражение для свободной энергии можно получить явные выражения для уравнений (5.5), (5.4):

$$(2x_{n} - x_{n-1} - x_{n+1}) \left[f - g(x_{n+1} - x_{n-1}) \right] - gkT \left(\frac{1}{\phi_{k-1}} - \frac{1}{\phi_{k+1}} \right) + \frac{QV_{0}}{2} \sin Q(na + x_{n}) \exp \left(-\frac{Q^{2}kT}{2\phi_{n}} \right) = 0$$
(5.11)

$$\phi_n = 2[f - g(x_{n+1} - x_{n+1})] + f_0 \exp\left(-\frac{Q^2 kT}{2\phi_n}\right) \cos Q(na + x_n)$$
(5.12)

Здесь $f_0 = \frac{V_o}{2}Q^2$ - силовая константа синусоидальной подложки.

Полученная система уравнений имеет ясный физический смысл: (5.11) представляет собой систему уравнений равновесия атомов в смягченном потенциале подложка+нелинейная упругость; система (5.12) определяет силовые постоянные по кривизне смягченного потенциала на дне его ямы.

Система уравнений (5.11)-(5.12) сильно нелинейна. Для получения аналитических оценок ее можно заменить эквивалентной континуальной системой. При этом предполагается, что атомные смещения представляют собой гладкие функции положений атомов, которые можно разложить в ряд Тейлора. Тогда, заменяя дискретные величины x_n на непрерывные u(x), и раскладывая их с точностью до второго порядка находим континуальное представление (5.11)-(5.12):

$$a^{2} \frac{d^{2} u}{dx^{2}} \left(f - 2ga \frac{du}{dx} \right) - 2gakT \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{f^{*}(x)} \right) - \frac{f_{0}}{Q} \sin Qu = 0$$
(5.13)

$$f^{*}(x) = 2\left(f - 2g\frac{du}{dx}\right) + f_{0}\exp\left(-\frac{Q^{2}kT}{2f^{*}(x)}\right)\cos Qu$$
(5.14)

При переходе от (5.11)-(5.12) к (5.13)-(5.14) использовалась цепочка соотношений:

$$\frac{1}{f_{k-1}} - \frac{1}{f_k} = \frac{f_{k+1} - f_k + f_k - f_{k-1}}{f_{k+1} f_{k-1}} \approx \frac{2a}{(f^*)^2} \frac{df^*}{dx} = -2a \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{f^*}\right)$$
(5.15)

Таким образом, от системы 2*N* конечноразностных уравнений мы перешли к системе двух дифференциальных уравнений.

Вводя безразмерные переменные

$$\varepsilon^* = \frac{f}{2ga}, \quad A = \frac{f_0}{f(Qa)^2}, \quad \lambda^2(u, u') = \frac{kT}{f^*a^2},$$
 (5.16)

где ε^{*} - соответствует разрывной деформации межатомной связи в потенциале с кубической ангармоничностью, а λ² представляет собой безразмерный средний квадрат амплитуды колебаний атома, уравнение (5.13) преобразуется к виду:

$$\frac{d^2u}{dx^2}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon^*}\frac{du}{dx}\right) - \frac{1}{\varepsilon^*}\frac{d}{dx}\lambda^2 - AQ\sin Qu = 0$$
(5.17)

Интегрируя один раз, понижаем порядок производных:

$$(u')^{2} - \frac{2}{3\varepsilon^{3}} - \frac{2}{\varepsilon^{*}}J(u,u') = C - 2A\cos Qa$$
(5.18)

Здесь
$$J(u,u') = \int du \frac{d}{dx} \lambda^2(u,u')$$
.

В выражении (5.18) мы пренебрегли слабым смягчением потенциала подложки. *С* - константа интегрирования, которая определяется из граничных условий.

Решение (5.18) можно найти в первом порядке теории возмущений по ангармонической константе $1/\varepsilon^* = 2ga/f$. Оно имеет вид:

$$\varepsilon(x) = \varepsilon_0(x) \left\{ 1 + \frac{1}{\varepsilon^*} \left[\frac{1}{3} \varepsilon_0(x) + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_T}{1 + \frac{C}{4A} - \pi^2 \varepsilon_0(x)} \right] \right\}$$
(5.19)

Здесь $\varepsilon_T = \frac{gkT}{f^2 a}$ - тепловая деформация свободной атомной цепочки (без подложки), $\varepsilon_0(x) = \sqrt{C + 2A} \operatorname{dn}(x) = \sqrt{C - 2A} \frac{1}{\operatorname{dn}(x)}$, $\operatorname{dn}(x)$ - дельтаамплитуда Якоби, $\varepsilon = u'$ - деформация. При этом учтено граничное условие u(x=0)=0. Второе граничное условие для константы *С* можно получить из условия равновесия N- ного атома цепочки:

$$\psi'(x_N - x_{N-1}) + \frac{f_0}{Q} \sin Q x_n = 0$$
(5.20)

Предположим, что число N выбрано так, что N-ный атом находится на дне потенциальной ямы подложки (cos*Qu* = 1). Тогда в первом порядке по ангармонической константе находим:

$$\varepsilon_N = \frac{gkT}{fa} \left(\frac{1}{f_N} + \frac{1}{f_{N-1}} \right)$$
(5.21)

Пренебрегая краевым эффектом, спадающим на длине в несколько межатомных расстояний, положим $f_N \approx f_{N-1} = 2f + f_0$. Тогда

величина $\varepsilon_a = \sqrt{C - 2A}$ определяется положительным корнем квадратного уравнения

$$\varepsilon_a^2 + \varepsilon_a (3\varepsilon^* + \varepsilon_T) - 2\varepsilon^* \varepsilon_T = 0 \tag{5.22}$$

Таким образом задача о нахождении тепловых деформаций атомов цепочки в модели Френкеля Конторовой решена.

Обсуждение результатов

Поскольку решение (5.19) содержит эллиптическую функцию Якоби, продольная деформация атомной цепочки, моделирующей поверхностный слой атомов, является периодической функцией координат, причем период поверхностной структуры зависит от температуры. Его величина может быть рассчитана по формуле

$$\frac{x_{nep}}{a} = \frac{2K(k)}{\pi\sqrt{C+2A}} \tag{5.23}$$

где $k = \sqrt{\frac{4A}{C+2A}}$, K(k)- полный эллиптический интеграл первого рода. Зависимость периода, рассчитанного по формуле (5.23) представлена на рис. 5.2. Деформация поверхностной структуры при T = 300K приведена на рис. 5.3. В области комнатной температуры и выше зависимость периода повехностной структуры от температуры слабая (период составляет 13*a* при T = 300K и 10*a* при T = 1200K. Это соответствует линейной плотности дислокаций несоответствия примерно 2.10⁶ на сантиметр.

В рассмотренном континуальном пределе период поверхностной структуры термических дислокаций несоответствия меняется непрерывно, в то время как в дискретном случае он обязан быть целым числом. Это отвечает физической ситуации, когда при изменении температуры между критическими точками в системе происходит накопление термических напряжений, которые критических точках фазовыми переходами снимаются В С образованием поверхностных суперструктур.

В области низких температур зависимость периода от температуры более сильная. Следует, однако, иметь в виду, что термодинамический расчет был проведен в классическом случае без учета квантовой статистики, учет которой может поправить результаты.

Амплитудные значения деформаций в максимумах и минимумах равны соответственно:

$$\varepsilon_{\min} = \sqrt{C - 2A}$$
 $\varepsilon_{\max} = \sqrt{C + 2A}$ (5.24)

Таким образом показано, что нелинейные эффекты взаимодействия атомов на поверхности кристаллов оказываются весьма существенными и могут быть ответственны за структурные перестройки поверхности кристаллов.

Пример экспериментально наблюдаемой суперструктуры приведен на рис. 5.4. Такая суперструктура (7х7) наблюдается в туннельном микроскопе на грани Si (111) после отжига при температуре 1250°С. Лишние на каждые 6 межатомных расстояний атомы приподняты над плоскостью грани. В то же время при закалке с такой же температуры наблюдается более мелкомасштабная суперструктура (2х1), отвечающая термодинамическому равновесию при высокой температуре. Эти результаты качественно согласуются с представленной моделью, в частности с уменьшением периода суперструктуры при увеличении температуры.



рис. 5.2 Зависимость периода поверхностной структуры от

температуры



рис. 5.3. Деформация поверхностной структуры при T = 300K



рис. 5.4 равновесная суперструктура 7х7, Si (111), I. Hwang et al Phys.Rev. **83**, 1, 120 (1999)

Микроскопические основы термоупругого эффекта в твердых телах.

Введение

Термоупругим эффектом называют изменение температуры твердого тела при его упругом адиабатическом деформировании. Он был теоретически описан лордом Кельвином еще в конце 19 века (см., например [231]). В результате была получена формула Кельвина вида:

$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{\alpha\sigma}{C} \tag{6.1}$$

Здесь Δ*T* - изменение температуры при приложении к материалу одноосного механического напряжения *σ*; *α* - линейный коэффициент термического расширения, *C* - удельная теплоемкость.

Существует множество способов термодинамического получения (6.1), простейший из которых, по-видимому, следующий. Предполагая энтропию зависящей от двух параметров состояния – деформации ε (или объема V) и абсолютной температуры T, полное изменение энтропии можно записать в виде

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$$
(6.2)

Поскольку при адиабатическом процессе изменения энтропии не происходит, слагаемые в правой части (6.2) равны друг другу с обратным знаком. Тогда изменение температуры определяется формулой

$$dT = -\frac{\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}}{\frac{\partial S}{\partial T}}d\varepsilon$$
(6.3)

из которой выражение (6.1) получается подстановкой выражений для термодинамических производных через теплоемкость, КТР и механическое напряжение.

В настоящей главе исследуется микроскопическое обоснование эффекта. термоупругого Сначала рассматривается энергетика ангармонического осциллятора, как ОСНОВНОГО элемента колебательной динамики низкомолекулярных твердых тел, при его адиабатическом механическом нагружении. Полученные результаты обобщаются на случай квантового осциллятора, подвергающегося механическому воздействию при нулевой абсолютной температуре. Поскольку изменение температуры в этом случае невозможно, результат такого воздействия *а priori* неизвестен. Далее строится термодинамика необратимых процессов для ансамбля одномерных атомных цепочек (одномерных кристаллов). Выводятся уравнения состояния для такого ансамбля. Полученные уравнения применяются для случая адиабатического деформирования одномерного кристалла.

В результате получается формула, аналогичная (6.1) в которой величины выражаются непосредственно через микроскопические параметры. Более того, детализируется энергетика термоупругого эффекта. На основе этих результатов выводится адиабатический инвариант в термодинамике твердого тела, аналогичный инварианту механическому [232]. И, наконец, рассматриваются особенности термоупругого эффекта в полимерных макромолекулах и кристаллах, в которых основным элементом динамики является не простой осциллятор, а трехатомная молекула, способная к растяжению и изгибу.

Энергетика адиабатически нагружаемого ангармонического осциллятора [233].

Рассматривается осциллятор, потенциальная энергия которого имеет вид кубической параболы:

$$U(x) = \frac{f}{2}x^2 - \frac{g}{3}x^3 \tag{6.4}$$

Здесь *f* - упругая силовая постоянная, *g* - коэффициент ангармонизма, *x* - смещение осциллятора из положения равновесия. Это выражение описывает разложение потенциальной энергии в ряд вблизи дна потенциальной ямы. Использование такого рода разложения оправдано, поскольку рассматриваются малые отклонения осциллятора из положения равновесия. Из (6.4) можно найти такие параметры как $D = \frac{f^3}{6g^2}$ - энергию диссоциации и $F_m = \frac{f^2}{4g}$ - прочность связи.

К осциллятору прикладывается зависящая от времени механическая сила *F*(*t*), которая предполагается нарастающей во времени от 0 до некоего конечного значения *F*₀ << *F*_m (чтобы смещения осциллятора оставались малыми). Эта сила прикладывается к осциллятору «адиабатически» в том смысле, что характерное время ее изменения много больше периода колебаний осциллятора. Действие силы можно описать добавкой ее потенциала к (6.5). Тогда полная энергия осциллятора в поле силы равна:

$$E(t) = E_{kin} + U(x) - F(t) \cdot x$$
(6.5)

где E_{kin} - кинетическая энергия осциллятора, U(x) - потенциальная энергия вида (6.4). Нужно заметить, что в силу явной зависимости силы от времени энергия системы не сохраняется.

Выражение (6.5) можно преобразовать к виду [234]

$$E(t) = E_{kin} + \frac{f_F}{2} (x - x_0)^2 - \frac{g}{3} (x - x_0)^3 - U_0$$
(6.6)
FAR $x_0 = \frac{f}{2g} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{F}{F_m}} \right), \ f_F = f \left(\sqrt{1 - \frac{F}{F_m}} \right) \ U_0 = \frac{f_F}{2} x_0^3 + \frac{g}{3} x_0^3.$

Выражение (6.6) отражает тот факт, что действие силы *F* приводит к тому, что осциллятор колеблется относительно смещенного положения равновесия *x*0 со смягченной силовой

постоянной f_F в потенциальной яме, дно которой смещено относительно исходной на величину U_0 . При этом величина $E_{vibr} = E + U_0$ имеет смысл колебательной энергии системы.

Вводя безразмерные переменные

$$W = \frac{E}{D}$$
, $P = \frac{F}{F_m}$, $z = \frac{g}{f}x$,

выражение (6.5) можно переписать в виде:

$$W(t) = W_{kin} + 3z^2 - 2z^3 - 1.5P(t)z$$
(6.7)

Задачей является определение зависимости энергии от силы.

Система участвует в двух видах движения: быстром колебательном процессе, связанным с начальным возбуждением осциллятора и медленном процессе, вызванном временной зависимостью приложенной силы. Для описания такого типа движения можно использовать адиабатическое приближение (в его механическом представлении [232]).На периоде колебаний τ_0 изменение энергии системы связано именно с медленным процессом и составляет $\Delta W = \langle dW/dt \rangle_{\tau_0}$ (усреднение производится по периоду колебаний). Изменение силы при этом составляет $\Delta P = (dP/dt) \cdot \tau_0$. Вследствие очевидной малости ΔP и ΔW можно принять, что

$$\frac{dW}{dP} \cong \frac{\Delta W}{\Delta P} = \frac{dW}{dt} > \frac{dP}{dT}$$
(6.8)

Для нахождения $\langle \frac{dW}{dt} \rangle$ можно использовать известное положение о том, что полная временная производная неконсервативной системы равна ее частной производной, в силу того, что члены, содержащие координаты и импульсы, удовлетворяют гамильтоновским уравнениям движения, и, вследствие этого, не дают вклад при дифференцировании. Поэтому из (6.8) следует:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{\partial W}{\partial t} = -1.5 \frac{dP}{dt} z(t)$$
(6.9)

В силу адиабатичности процесса при усреднении (6.9) можно вынести производную силу за знак усреднения. Тогда из (6.8) с учетом (6.9) получаем:

$$\frac{dW}{dP} = -1.5 < z(t) >$$
(6.10)

При небольших значениях внешней силы *P* и начальных значениях энергии возбуждения осциллятора *W*₀ (*P*,*W*₀ <<1), среднее значение координаты *z* можно считать равным сумме двух составляющих:

$$\langle z(t) \rangle \cong z_0(P) + z_a(W_{vibr}),$$
 (6.11)

где $z_0(P)$ - статическое смещение дна потенциальной ямы, которое при малых нагрузках составляет величину $\frac{P}{4}$ (это следует из 6.6); $z_a(W_{vibr})$ - динамическое смещение среднего положения осциллятора за счет ассиметрии потенциальной ямы. Эта величина, согласно [232] составляет $z_a(W_{vibr}) \cong \frac{W_{vibr}}{6}$. Поскольку $W_{vibr} = W + \frac{U_0}{D} \cong W + O(P^2)$, можно пренебречь в (6.11) квадратичным по силе членом по сравнению с линейным, считая $W_{vibr} \approx W$. С учетом этих величин уравнение (6.10) приобретает вид:

$$\frac{dW}{dP} + \frac{W}{4} = -\frac{3}{8}P \tag{6.12}$$

решение которого при начальном условии $W(P=0) = W_0$ имеет вид (с точностью до членов II порядка малости по силе):

$$W(P) \cong W_0 - \frac{1}{4}W_0P - \frac{3}{16}P^2$$
(6.13)

Отсюда для колебательной энергии $W_{vibr} = W(P) + \frac{U_0}{D} \cong W(P) + \frac{3P^2}{16}$ находим

$$W_{vibr} \cong W_0 - \frac{1}{4} W_0 P$$
 (6.14)

Два последних члена в выражении (6.13) равны изменению потенциала внешней силы на динамическом и статическом смещении (в условиях адиабатического нагружения), соответственно. Изменение энергии системы может быть рассчитано непосредственно усреднением (6.7). Т.о., при приложении к осциллятору внешнего поля вида (6.5) энергия системы меняется в меру потенциала поля, причем упругая часть энергии в меру статической составляющей поля, а колебательная часть – в меру динамической составляющей.

Аналогичный результат нетрудно получить численно, интегрируя уравнения движения осциллятора при заданном законе изменения нагружающей силы. Это было сделано для временной зависимости силы вида:

$$P(t) = P_0 \cdot \left(1 - \exp(-\frac{t}{t_0})\right) \tag{6.15}$$

при значениях $W_0 = 0.2$, $-0.2 \le P_0 \le 0.2$. Результаты расчета представлены на рис. 6.1 и 6.2.

Из рис. 6.1 следует, что сделанное предположение об аддитивности статического и динамического смещений, равно как и независимости последнего от внешней силы, действительно оправдывается.

Для энергии самого осциллятора в конечном состоянии выполняется закон сохранения вида:

$$E_2 - E_1 = \int_0^t F(t)\dot{x}(t)dt$$
 (6.16)

Вычислениями, аналогичными (6.8-6.13) можно показать, что в безразмерных переменных в стационарном состоянии

$$W_2 - W_0 = 1.5 \cdot P \cdot z(t) - \frac{3}{16}P^2 - \frac{1}{4}P \cdot W_0$$
 (6.17)



рис. 6.1 Силовые зависимости полного (1) и статического (2) средних смещений осциллятора в конечном состоянии. Линия представляет расчетное значение по формуле (6.6)



рис. 6.2 Силовые зависимости энергий: (1) – средней кинетической, (2) средней потенциальной, (3) – колебательной, (4) – смещение дна ямы (6.6). Линия представляет значение, рассчитанное по формуле (6.14).

Для среднего значения этой величины равной сумме его кинетической и потенциальной энергии нетрудно получить в конечном состоянии (в безразмерных единицах)

$$< W_2 > = < W_{kin} + W_{not} > \approx W_0 + W_{stat}$$
 (6.18)

т.е. среднее значение энергии осциллятора изменяется на величину равную средней работе внешней силы при адиабатическом нагружении. Поскольку при этом, как видно из рис. 6.2 меняются кинетическая и потенциальная составляющая энергии осциллятора, можно сделать вывод о том, что при адиабатическом нагружении происходит перераспределение составляющих энергии внутри осциллятора.

Таким образом, мы имеем два эквивалентных описания поведения ангармонического осциллятора при адиабатическом нагружении. Первое описание, основанное на перенормировке потенциальной энергии (6.6) относится к системе, в которую включен потенциал внешнего поля. При этом мы рассчитываем изменение уровня энергии относительно дна потенциальной ямы и трактуем это изменение как изменение колебательной энергии осциллятора. Энергия системы в этом случае не сохраняется. При втором описании мы рассчитываем энергию осциллятора исходя из закона сохранения (6.16). В этом случае средняя энергия осциллятора изменяется лишь в меру упругой составляющей работы внешней силы и происходит перераспределение кинетической и потенциальной составляющих энергии внутри самого осциллятора.

Энергетика адиабатически нагружаемого квантового осциллятора

Результаты расчета энергетики классического осциллятора несложно обобщить на квантовый случай. Это представляет интерес, поскольку адиабатическое растяжение при абсолютном нуле температур не может привести к изменению температуры.

Для выяснения особенностей энергетического баланса в этом случае рассматривается квантовый осциллятор при приложении к нему механической нагрузки. Нами был рассмотрен осциллятор, находящийся в основном состоянии с наинизшей энергией. Этот осциллятор в стационарном состоянии описывается обычным стационарным уравнением Шредингера

$$H\psi = E\psi \tag{6.19}$$

В качестве потенциальной функции выбирается кубическая парабола, описывающая ангармонический осциллятор (6.4). Как и в классическом случае действие внешней силы учитывалось введением в потенциальную энергию дополнительного потенциала внешней силы. Вводя безразмерную единицу длины $\xi = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$, уравнение Шредингера можно преобразовать к безразмерному виду:

$$-\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi + \left(\frac{1}{2} \xi^2 - \frac{\xi^3}{3\xi_0} - \frac{1}{4} P \xi \xi_0\right) = \lambda \psi$$
(6.20)

В этих соотношениях $\omega = \sqrt{\frac{f}{m}}$ - частота колебаний эквивалентного гармонического осциллятора, $P = \frac{4g}{f^2}F$ - внешняя сила, измеренная в единицах предельной силовой прочности осциллятора, $\xi_0 = \sqrt{\frac{6U}{\hbar\omega}}$ безразмерная длина, равная расстоянию от дна ямы до вершины барьера, $U = \frac{f^3}{6g^2}$ - величина энергетического барьера для рассматриваемого осциллятора, $\lambda = \frac{E}{\hbar\omega}$ собственное значение энергии, измеренное в относительных единицах.

Уравнение (6.20) необходимо дополнить граничными условиями. Здесь, однако, возникает проблема. Если потребовать ограничение волновой функции на бесконечности, осциллятор окажется неустойчивым, в том смысле, что за счет туннелирования система покинет рано или поздно потенциальную яму. Чтобы ЭТО предотвратить и искусственно ограничить ее в пределах ямы выбирались граничные условия равенства нулю волновой функции достаточно глубоко под барьером. Следует отметить, что аналогичная проблема возникает и в термодинамике, когда мы рассматриваем ансамбль кубических осцилляторов. Функция распределения для такого ансамбля

$$\rho(x) \propto \exp(-\frac{V(x)}{kT}) \tag{6.21}$$

также стремится к бесконечности при больших положительных *x*. Это говорит о нестабильности осциллятора по отношению к тепловым флуктуациям. Чтобы обойти расходимость обычно предполагают, что смещения осциллятора из положения равновесия малы *и*, оставляя в экспоненте гармоническую часть, раскладывают ангармоническую добавку в ряд. Сделанное предположение о занулении волновой функции под барьером, также ограничивает смещения осциллятора малыми значениями.

Уравнение Шредингера (3) вместе с граничными условия $\psi(-\frac{\xi_0}{2}) = \psi(\frac{\xi_0}{2}) = 0$ решалось численно при различных значениях внешней силы. К рассчитанному в основном состоянии собственному значению λ добавлялась энергия смещения дна потенциальной ямы, чтобы получить собственное значение энергии, отсчитанное от дна ямы, аналог колебательной энергии в [233].

Результаты представлены на рис. 6.3. Как и в случае классического осциллятора, уровень энергии квантового осциллятора линейно приложенной меняется В зависимости от нагрузки. Можно предположить, что это изменение, как и в классическом случае, равно изменению потенциала внешней силы на среднем «динамическом» смещении осциллятора, вызываемом ангармонизмом. Как было показано в [233], данное смещение не зависит в первом приближении от нагружающей силы. Оно было рассчитано при нулевой нагрузке по формуле расчета средних стандартной значений В квантовой механике:

$$\langle \xi \rangle = \frac{\int \xi \psi(\xi) \psi^*(\xi) d\xi}{\int \psi(\xi) \psi^*(\xi) d\xi}$$
(6.22)

Изменение потенциала поля силы на этом смещении представлено на рис. 6.4 вместе с изменением уровня энергии по отношению к его значению при нулевой нагрузке. Видно, что, как и в классическом случае, изменение уровня энергии с хорошей точностью совпадает с величиной изменения потенциала поля.

Т.о. как и для классического осциллятора, при приложении к квантовому осциллятору внешнего поля энергия системы меняется в меру этого поля: колебательная энергия обусловливается динамической составляющей деформации, а упругая энергия – статической.



рис. 6.3 Зависимость энергии основного состояния квантового осциллятора (в единицах *ħω* от внешней силы)



рис. 6.4 Изменение энергии основного состояния при механическом нагружении квантового ангармонического осциллятора (точки) и работа внешней силы на динамическом перемещении.

Описание термоупругого эффекта в одномерном кристалле методом статистической термодинамики [236]

Во введении к настоящей главе была рассмотрена энтропийная термоупругого эффекта в природа твердых телах в рамках микроскопические феноменологической термодинамики. Однако детали эффекта при таком рассмотрении остаются завуалированы. Для выявления этих деталей необходима теория, построенная непосредственно из микроскопики. Такой теорией, устанавливающей связь между микроскопическими параметрами и макроскопическим Ha описанием, является статистическая механика. языке статистической механики макроскопические наблюдаемые получаются усреднением в фазовом пространстве микроскопических динамических функций. Техника таких усреднений описана в [80,82].

В работе [237] аппарат статистической механики был применен для построения синергетической модели одномерного кристалла – линейной цепочки атомов, связанных нелинейными взаимодействиями. Было отмечено, что основные полевые уравнения, отвечающие законам сохранения энергии и импульса, имеют вид гидродинамических

$$\frac{\partial \rho \, \overline{v}}{\partial t} + \nabla \, \cdot \left(\rho \, \overline{v} \, \overline{v} + \overline{\overline{P}} \right) = 0 \tag{6.23}$$

$$\frac{\partial \rho w}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \overline{v} w + \overline{S}) + \overline{\overline{P}} : \nabla \overline{u} = 0$$
(6.24),

где р - плотность материала, \bar{v} - вектор скорости деформации, \bar{P} - тензор напряжений, w - плотность внутренней энергии, Входящие в эти уравнения функции плотности внутренней энергии и тензора напряжений должны быть дополнительно определены через основные независимые переменные плотности массы, температуры и тензора деформации, и содержать вклад взаимодействия частиц в конкретной рассматриваемой системе. Третью величину такого типа – вектор теплового потока можно определить его феноменологическим выражением через теплопроводность: $\bar{S} = -\lambda \nabla T$, где λ - коэффициент теплопроводности.

Наиболее просто определение вышеупомянутых функций производится в приближении термодинамики необратимых процессов, основывающейся на гипотезе локального равновесия, и эти функции представляют собой уравнения состояния вида: $w = w(\vec{\varepsilon}, T)$, $\vec{P} = \vec{P}(\vec{\varepsilon}, T)$

Уравнения ДЛЯ Р получить w И МОЖНО ИСХОДЯ ИЗ термодинамических потенциалов, рассчитанных при помощи 1 самосогласованных приближений, рассмотренных В главе основанных на вариационном принципе статистической физики. Используя самосогласованное эйнштейновское приближение, свободная энергия одномерного кристалла может быть представлена в виде [14,27,29]:

$$F = -N \frac{kT}{2} + N \frac{kT}{2} \ln \frac{\hbar}{2kT} \sqrt{\frac{\phi}{m}} + (N-1)\psi(\Delta a)$$
(6.25)

где $\psi(x)$ - смягченный потенциал парного взаимодействия, Δa равновесное отклонение межатомного расстояния от его механического значения, *N* -число атомов в системе. Выражение для смягченного кубического потенциала находим, используя его фурьеразложение

$$\psi(\Delta a) = \int \varphi(q) e^{iq\Delta a} e^{-\frac{q^2 kT}{\phi}} dq$$
(6.26)

а силовая постоянная *ф* определяется уравнением самосогласования

$$\phi = 2\psi''(x) = 2\frac{d}{dx}\int \varphi(q)e^{iqx}e^{-\frac{q^2kT}{\phi}}dq$$
(6.27)

На масштабах, значительно превышающих величину kT/ϕ , которая представляет собой средний квадрат амплитуды колебаний атомов, для потенциала ψ и силовой постоянной ϕ справедливы длинноволновые разложения [237]

$$\psi(x) \approx \frac{kT}{2} + \varphi(x) + O(\varphi^{IV} / \varphi''), \quad \phi(x) \approx 2\varphi''(x) + O(\varphi^{IV} / \varphi'').$$
 (6.28)

Тогда для основных термодинамических функций внутренней энергии, тензора напряжений и энтропии:

$$w = F + TS$$
, $\overline{\sigma} = \frac{\partial F}{\partial \overline{\varepsilon}}$, $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\varepsilon}$

получаем:

$$w = kT + \varphi(\Delta a), \quad P = -\frac{1}{a^2} [\varphi' + \frac{1}{2} kT \frac{\varphi''}{\varphi''}]; \quad S = k \left(1 - \ln \frac{\hbar}{2kT} \sqrt{\frac{\phi}{m}}\right).$$
(6.29)

Тензор напряжений сводится в одномерном случае к давлению *P*. Характерной особенностью внутренней энергии *w* является ее аддитивность по отношению к двум физическим компонентам тепловой энергии и потенциальной энергии взаимодействия. Такое выражение является точным для кубического потенциала парного взаимодействия. Характерной особенностью давления в системе является его аддитивность по отношению к тем же двум составляющим – потенциальной, отражающей упругость, и тепловой, связанной с энтропийной силой теплового давления.

Подставляя полученные уравнения состояния (6.29) в систему уравнений (6.23,6.24), окончательно получаем явный вид уравнений термодинамики необратимых процессов:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{1}{a} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} [\varphi'' + \frac{1}{2} k T (\frac{\varphi^{(4)}}{\varphi''} - \frac{\varphi'''^2}{\varphi''^2})] + \frac{k}{2a^2} \frac{\varphi'''}{\varphi''} \frac{\partial T}{\partial x}$$
(6.30)

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \chi \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{1}{2} a T \frac{\varphi'''}{\varphi''} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} = 0$$
(6.31)

Первое из этих уравнений представляет собой уравнение колебаний нелинейной струны с зависящей от температуры скоростью звука и дополнительным затуханием за счет градиента температур. Второе уравнение является уравнением теплопроводности с учетом деформации. Хотя общий вид уравнений (6.30,6.31) в феноменологической механике сплошных сред известен давно (см., например, [238, 239]), однако, выражения для феноменологических коэффициентов через микроскопические параметры потенциала взаимодействия получен, по-видимому, впервые.

Таким образом, оказывается построенной задача термодинамики необратимых процессов для одномерного кристалла со всеми ее ОСНОВНЫМИ особенностями: 1) наличие уравнений ЭВОЛЮЦИИ, сохранения, 2) отражающих основные законы гипотеза 0 существовании локального равновесия, в котором определяется термодинамический потенциал, 3) следующие из этой гипотезы уравнения состояния, связывающие феноменологические параметры с микроскопическими.

Для рассмотрения термоупругого эффекта адиабатически деформируем рассматриваемую систему. Это означает выполнение двух условий: 1) деформирование происходит столь быстро, что тепло не успевает релаксировать и можно пренебречь теплопроводностью в уравнении (6.31); 2) деформирование происходит столь медленно, что нормальные моды струны не возбуждаются. Таким образом, в каждом сечении струны деформация однородна и равна внешней заданной. При этом смещение $u(x,t) = \varepsilon_0(t)x$. Тогда уравнение теплопроводности принимает вид:

$$\frac{dT}{dt} - \frac{aT}{2} \frac{\varphi'''}{\varphi''} \frac{d\varepsilon}{dt} = 0$$
(6.32)

Предполагая температурные изменения малыми, и линеаризуя это уравнение, имеем

$$\frac{d}{dt}\left[\delta T + \frac{gaT_1}{f}\varepsilon_0(t)\right] = 0 \tag{6.33}$$

Поскольку в начальный момент времени внешней деформации нет (хотя при конечных температурах есть тепловое расширение) и температура равна исходной - *T*₁, константа интегрирования равна нулю и для изменения температуры находим

$$\frac{\delta T}{T_1} = -\frac{g}{f} a \varepsilon_0(t) \tag{6.34}$$

Выражение (6.34) представляет собой формулу для термоупругого эффекта, в которую явно входят микроскопические константы парного потенциала взаимодействия. Таким образом, показана эффективность применения термодинамики необратимых процессов для явления неравновесного деформирования материалов.

Рассмотрим теперь детали энергетики при адиабатическом деформировании одномерной атомной цепочки В **УСЛОВИЯХ** постоянства энтропии. Основой рассматриваемой здесь энергетики адиабатического деформирования является закон сохранения имеющий энергии, В данном случае ВИД первого начала термодинамики

$$dQ = TdS = dw + Pa^{3}d\varepsilon = 0.$$
(6.35)

Для конечных изменений величин выражение (6.35) следует проинтегрировать между начальным и конечным состоянием. Начальным состоянием является состояние термодинамического равновесия с температурой T_1 , и соответствующей ей тепловой деформацией $\varepsilon_1 \cong gkT_1/af^2$. Конечное состояние, вызванное внешней деформацией, характеризуется температурой T_2 и деформацией ε_2 , которую можно в общем случае представить в виде:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_f \,. \tag{6.36}$$

При этом выражение (6.36) определяет механическую деформацию *є* _{*f*} в адиабатическом процессе.

Интегрируя (6.35) с учетом (6.29) получаем

$$k\Delta T + \Delta \varphi = -a^{3} \int_{\varepsilon_{1}}^{\varepsilon_{2}} P(\varepsilon, T) d\varepsilon = a \int_{\varepsilon_{1}}^{\varepsilon_{2}} \left(\varphi'(\varepsilon) + \frac{kT\varphi''}{\varphi''} \right) d\varepsilon = \Delta \varphi + kT \ln \sqrt{\frac{\phi_{2}}{\phi_{1}}} .$$
(6.37)

В левой части (6.37) стоит изменение внутренней энергии в адиабатическом процессе, состоящее из тепловой и потенциальной частей. В правой части стоит работа деформации, также состоящая из двух частей - механической, в точности компенсирующей изменение потенциальной части внутренней энергии, и энтропийной, представляющей собой работу теплового давления. При этом неявно опять использован принцип виртуальных перемещений – выражение (6.35) можно записывать как через работу внешних сил, так и внутренних [79], учитывая, что их сумма равна нулю. Фигурирующие в (6.38) силовые постоянные можно найти из (6.28).
Спецификой нагретого ангармонического тела является тепловое расширение связей, в котором проявляется баланс сил в положении термодинамического равновесия, когда сила теплового давления уравновешивается упругостью связей. Внешняя деформация приводит к дополнительному растяжению связей, и на этом перемещении энтропийная сила теплового давления совершает дополнительную работу до установления нового положения равновесия.

При небольших изменениях состояния, в первом порядке по ангармонической силовой постоянной из (6.37) опять находим, что

$$\frac{\Delta T}{T_1} = -\frac{ga\varepsilon_f}{f}.$$
(6.38),

в полном согласии с (6.34).

Изменение внутренней энергии ансамбля ангармонических цепочек определяется двумя составляющими – тепловой и упругой. Изменение упругой составляющей определяется статической частью работы деформации, а изменение тепловой составляющей – работой энтропийной силы теплового давления.

Об адиабатическом инварианте в термодинамике твердых тел [240]

Понятие адиабатического инварианта введено для механических систем [232]. В частности, для гармонического осциллятора инвариант заключается в постоянстве отношения колебательной энергии осциллятора к его частоте колебаний при адиабатическом (в данном случае медленном) изменении частоты [232]. Вопрос о существовании термодинамического адиабатического инварианта не очевиден. Этот вопрос тесно перекликается с рассматриваемым в настоящей главе термоупругим эффектом.

Термодинамические свойства твердых тел в первом приближении описываются независимых часто модели гармонических В осцилляторов. В том случае, когда осцилляторы имеют одну и ту же собственную частоту, реализуется модель Эйнштейна. Если же принять BO внимание межатомное взаимодействие В виде гармонического приближения, можно придти к термодинамической модели твердого тела как фононного газа. В обоих случаях не учитываются эффекты, связанные с ангармонизмом межатомного взаимодействия.

Эти эффекты включаются при использовании рассмотренных приближений в качестве нулевых в более общих моделях. В простейшем случае, считая фононные частоты зависящими от деформации, Грюнайзена приходим Κ теории описания ангармонических эффектов В кристаллах (квазигармоническое приближение) [4]. Более точные приближения, рассмотренные в главе 1, получаются при использовании вариационной теоремы статистической физики [1], в качестве исходной для построения самосогласованных приближений различного типа самосогласованного гармонического [12,13], псевдогармонического [10,19], самосогласованного эйнштейновского [14]. Во всех этих случаях осцилляторная модель играет ключевую роль.

Далее используется самосогласованное эйнштейновское приближение для построения адиабатического инварианта твердого тела – величины, сохраняющейся постоянной при адиабатическом (изоэтропийном) процессе.

В качестве исходного пункта воспользуемся выражением для свободной энергии ансамбля гармонических осцилляторов [1]

$$F_0 = kT \sum_n \ln(2\operatorname{sh} \frac{\hbar\omega_n}{2kT})$$
(6.39)

При этом энтропия системы S_0 равна

$$S_0 = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k \sum_n \left(x_n \operatorname{cth} x_n - \ln(2 \operatorname{sh} x_n)\right).$$
(6.40)

В этих выражениях k – постоянная Больцмана, Т – абсолютная температура, \mathcal{O}_n - собственная частота n-ного осциллятора, $x_n = \hbar \omega_n / 2kT$. Если осцилляторы имеют одинаковую собственную частоту, суммирование по n заменяется просто умножением на число осцилляторов в системе. При этом энтропия зависит от единственного параметра x.

Условием адиабатичности процесса является постоянство энтропии, что выполняется при условии *x* = *const*, откуда следует, что

$$\frac{\omega}{T} = const, \qquad (6.41)$$

т.е. отношение основной частоты (или энергии нулевых колебаний) к температуре остается инвариантным для ансамбля гармонических осцилляторов.

По видимому, для модели твердого тела ансамбля как гармонических осцилляторов трудно назвать реальную возможность изменения частоты спектра каким либо воздействием на тело. Изменение же температуры за счет подвода (отвода) тепла не будет адиабатичности **УСЛОВИЯМ** процесса. Поэтому отвечать адиабатический инвариант в форме (6.41) для гармонического тела имеет скорее символическое (важное в качестве опорного) значение. Поведение же ангармонического тела имеет больший реальный интерес, поскольку для такого тела возможно изменение частотного спектра в адиабатических условиях.

Рассмотрим ангармоническую атомную цепочку В самосогласованном Эйнштейновском приближении [14], аналогично тому, как это было сделано в предыдущем параграфе. Однако в отличие от предыдущего рассмотрения будут учтены эффекты квантовой статистики, позволяющие рассчитывать термодинамические свойства системы ниже температуры Дебая. Термодинамические свойства такой системы определяются при помощи свойств вспомогательной системы (с индексом 0), в качестве которой выбирается рассмотренный выше ансамбль гармонических осцилляторов. Силовые постоянные (или частоты) этих осцилляторов определяются вариационными уравнениями самосогласования. Свободная энергия однородной цепочки, вычисленная при помощи вариационной теоремы [1], в приближении ближайших соседей имеет вид

$$F \approx F_0 + \langle U - U_0 \rangle_0 = F_0 + (N - 1)\psi(T, \Delta a) - \frac{\hbar\omega}{4} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$$
(6.42)

Здесь F₀ определяется выражением(6.39), U –потенциальная энергия системы, Ио – потенциальная энергия вспомогательной (эйнштейновской) системы, ψ – представляет собой смягченный потенциал парного взаимодействия (межатомный потенциал, усредненный по состояниям вспомогательной системы), $\Delta a = a\varepsilon$ среднее смещение атома OT положения равновесия а, є – относительная деформация связей. Усреднение производится по состояниям вспомогательной системы. Для энтропии на один атом получаем (при *N*>>1):

$$S = S_0 - \psi'_T + \frac{\hbar^2 \omega^2}{8kT^2} \frac{1}{\operatorname{sh}^2 x} \quad . \tag{6.43}$$

Используя фурье-разложение смягченного потенциала можно показать, что его температурные производные связаны с производными по координатам соотношением

$$\psi_T' = \frac{\hbar^2}{4mkT^2} \frac{1}{\operatorname{sh}^2 x} \psi_{\Delta a}'' \tag{6.44}$$

где

$$\phi = m\omega^2 = 2\psi_x''(T,\Delta a) \tag{6.45}$$

- самосогласованная силовая постоянная.

Подставляя выражение (6.44) в (6.43) для энтропии находим

$$S = S_0 + \frac{\hbar^2}{8mkT^2} \frac{1}{\mathrm{sh}^2 x} [m\omega^2 - 2\psi''(T, \Delta a)], \qquad (6.46)$$

В силу условия самосогласования (6.45) получаем $S = S_0$, т.е. энтропия совпадает с выражением (6.40), которое получено в чисто гармоническом пределе. Это связано с тем, что энтропия, не имеющая динамического содержит аналога, не В своем выражении особенностей, связанных с тонкостями межатомного взаимодействия. Данное обстоятельство позволяет при рассмотрении адиабатического (изоэнтропийного) ангармонической поведения системы распространить на нее условие постоянства энтропии в виде соотношения (6.41). Таким образом, приходим к важному заключению о существовании адиабатического инварианта для ангармонических систем в форме (6.41).

Справедливость инварианта (6.41) подтверждается и положением о том, что заселенность уровней энергии осцилляторов в квантовой механике не меняется при адиабатически медленном изменении состояния системы [242]. Это связано с тем, что заселенность уровней определяется только введенным выше фактором *x*_n, и условие ее постоянства связано опять с сохранением этого фактора. Применим в качестве примера полученный инвариант к нахождению связи между температурой и деформацией адиабатически нагружаемого твердого тела, т.е. к описанию термоупругого эффекта. Для нахождения этой связи нужно подставить (6.45) в выражение для адиабатического инварианта (6.41).При этом требуется явное задание потенциала взаимодействия. В [12] показано, что для потенциала с кубической ангармоничностью вида

$$\varphi(x) = \frac{f}{2}(a\varepsilon^2) - \frac{g}{3}(a\varepsilon)^3$$

выражение (6.45) переходит в

$$\phi = 2(f - 2ga\varepsilon) \,.$$

Подставляя это в(6.40) получаем

$$\frac{T_2}{T_1} = \sqrt{\frac{f - 2ga\varepsilon_2}{f - 2ga\varepsilon_1}}.$$
(6.47)

Предполагая изменения температур и деформаций небольшими и, производя разложения в (6.47) находим

$$\frac{\Delta T}{T} \cong -\frac{g}{f} a \varepsilon_f \tag{6.48}$$

где $\varepsilon_f = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, $\Delta T = T_2 - T_1$. Это выражение совпадает с (6.34) и (6.38).

Выражение (6.48) легко приводится к известной формуле Кельвина для термоупругого эффекта. Действительно, механическое напряжение в рассматриваемой атомной цепочке определяется соотношением $\sigma = \frac{f\varepsilon_f}{a}$, линейный коэффициент термического расширения $\alpha \cong \frac{gk}{af^2}$ [13] а удельная теплоемкость на одну степень свободы $c = \frac{k}{a^3}$. Тогда приближенно получаем:

$$\frac{\Delta T}{T} \cong -\frac{g}{f} a \varepsilon_f \cong -\frac{\alpha}{c} \sigma$$
 - формула Кельвина.

Таким образом, использование адиабатического инварианта позволяет быстро и просто получать выражения для описания поведения системы осцилляторов в адиабатических процессах.

Особенности микроскопики термоупругого эффекта в ориентированных жесткоцепных полимерах [243]

Цепная молекулярная структура полимеров обусловливает особенности их внутренней динамики и связанных с ней эффектов. Высокая продольная жесткость карбоцепных скелетов макромолекул при сравнительно низкой изгибной жесткости и малой жесткости поперечных связей приводит в полимерных кристаллах к доминированию поперечных колебаний и за счет этого – к отрицательному продольному термическому расширению (мембранный эффект) при положительном термическом расширении в поперечном направлении. Такое поведение решетки кристаллов характерно как для гибкоцепных, так и для жесткоцепных полимеров. В ориентированных образцах аморфно-кристаллических полимеров при температурах выше температуры стеклования в термическое расширение включается и механизм конформационных переходов в аморфных частях таких полимеров. Ориентированные образцы жесткоцепных полимеров, которые в широкой области температуры (до 500-600 K) остаются



Рис. 6.5 Термоупругий эффект при продольном растяжении ориентированного образца полипиромеллитимида. Точки – результат измерений, линия – расчет по формуле Кельвина

застеклованными, должны проявлять температурное поведение, близкое к составляющим их кристаллитам.

Термоупругий эффект (изменение температуры при упругом нагружении) адиабатическом В полимерах также отличается спецификой по сравнению с низкомолекулярными телами. Этот эффект описывается термодинамической формулой Кельвина (6.1). Поскольку вдоль осей макромолекул КТР полимера отрицателен, знак термоупругого эффекта при растяжении в этом направлении также оказывается отрицательным. Это иллюстрируется рис. 6.5 для полипиромеллитимида. Сплошная ЛИНИЯ ЭТОМ рисунке на представляет собой данные, рассчитанные по формуле Кельвина (6.1). Описание термоупругости в полимерном материале с мембранным механизмом теплового расширения при помощи формулы Кельвина Теперь требуется достаточно хорошо выполняется. выявить микроскопический механизм изменения тепловой энергии такого материала при его нагружении.

Особенности динамики молекул в ориентированных жескоцепных полимерах (и в кристаллах любых полимеров), связанные C доминирующей ролью поперечных колебательных мод, не могут быть удовлетворительно описаны в модели одиночного осциллятора, рассмотренной Поэтому выше. представляется достаточно адекватным использование модели, учитывающей поперечные колебания (рис. 6.6).



Рис. 6.6. Модель элемента, учитывающая поперечные колебания: А – исходное состояние; Б – смещения атомов при заданных граничных условиях.

Рассматриваемый элемент представляет собой линейную трехатомную молекулу (атомы 1,2,3), расположенную по оси у с исходным межатомным расстоянием *а*. Граничные условия можно в соответствии со смыслом задачи взять в следующем виде: атом 1 закреплен, атом 3 может совершать только продольные колебания по оси *y*, а средний атом 2 способен колебаться как в продольном, так и в поперечном направлении. Таким образом, система имеет три степени свободы: по *x* и *y* атома 2 и по *y* атома 3.Потенциальная энергия системы в приближении линейной связи деформаций и сил для элементов такова:

$$U = \frac{1}{2} f \delta l_1^2 + \frac{1}{2} f \delta l_2^2 + \frac{1}{2} f_b (x_3 - 2x_2 + x_1)^2.$$
 (6.49)

Здесь f и f_b –жесткости связей на растяжение и изгиб, δl_1 и δl_2 – удлинения связей между атомами 1-2 и 2-3, $x_1 x_2 x_3$ –смещения по xатомов 1,2,3. Изгибная энергия вводится стандартным образом через вторую производную поперечных смещений. Разлагая потенциальную энергию (6.49) в ряд по смещениям атомов с точностью до третьего порядка, и принимая во внимание граничные условия(x1=0, x3=0 смещение атома 1 по оси у y1=0), получаем:

$$U \approx \frac{1}{2} f y_2^2 + \frac{1}{2} f (y_3 - y_2)^2 + 2 f_b x_2^2 + \frac{1}{2a} f x_2^2 y_3.$$
 (6.50)

Здесь x₂, y₂ –смещения атома 2, y₃ – смещение атома 3. Важно отметить, что в выражении (6.50) наряду с гармоническими, квадратичными по смещениям слагаемыми, появился ангармонический положительный кубичный член. По оси у к системе прикладывается адиабатическая (медленно нарастающая по сравнению с характерными периодами колебаний системы) внешняя сила F(t), потенциал, которой имеет вид $U_F(t) = -F(t)y_3$. Полная энергия системы в поле силы F выражается суммой

$$E(t) = E_{_{KUH}} + U + U_F(t).$$
 (6.51)

Задачей является нахождение зависимости E(F) в адиабатическом приближении. Выражение (6.51) подобно выражению, описывающему полную энергию нагружаемого ангармонического осциллятора, в том смысле, что явная зависимость от времени фигурирует только в члене $U_F(t)$. Поэтому для нахождения зависимости *E*-*F* в рассматриваемом случае применяем процедуру анализа, подробно изложенную выше. Для силовой производной полной энергии получим

$$\frac{dE}{dF} = -\langle y_3(t) \rangle \tag{6.52}$$

Среднее по времени значение $\langle y_3(t) \rangle$ находим из естественного условия равенства нулю средней силы $\langle \partial E / \partial y_3 \rangle$, действующей на атом 3

$$\langle y_{3} \rangle = \frac{2F}{f} - \frac{\langle x_{2}^{2} \rangle}{a}$$
 (6.53)

При этом учтено, что в положении статического равновесия <y₃>=2<y₂>. Из соотношения (6.53) видно, что составляющая среднего смещения атома 3, связанная с поперечными колебаниями, всегда отрицательна. Это и является микроскопической основой отрицательного продольного КТР в ориентированных полимерных системах.

Фигурирующий в соотношении (6.53) средний квадрат амплитуды поперечных колебаний может быть найден исходя из реальных свойств полимерных молекул. Скелеты карбоцепных макромолекул обладают весьма высокой жесткостью. Поэтому характеристические (дебаевские) температуры продольных колебаний в таких молекулах высоки (~1000 К и выше) [58], и при комнатных температурах продольные колебания практически не возбуждены. Тогда можно считать, что вся колебательная энергия в рассматриваемой модели сосредоточена в поперечном колебании атома 2 и имеет значение

$$E_{_{\kappa o x}} = 4f_b < x_2^2 > \tag{6.54}$$

Поскольку полная энергия системы может быть представлена в виде трех составляющих $E = E_{xos} + E_{de\phi} + E_F$, где второй и третий член представляют собой статический вклад упругой энергии и потенциала внешней силы, и представляют собой члены второго порядка по силе, то при подстановке значения (6.54) в соотношение (6.53) ввиду наличия в соотношении (6.53) члена первого порядка по силе, ими можно пренебречь. Тогда из соотношения (6.53) и выражения (6.54) получаем

$$\langle y_{3} \rangle = \frac{2F}{f} - \frac{E}{4f_{b}a}$$
 (6.55)

Подставляя выражение (6.55) в формулу (6.52) приходим к линейному дифференциальному уравнению для энергии

$$\frac{dE}{dF} - \frac{E}{4f_b a} = -\frac{2F}{f},\tag{6.56}$$

решение которого при начальном условии $E(0)=E_0$ имеет вид

$$E(F) = 8\frac{f_b a F}{f} + 32\frac{f_b^2 a^2}{f} - \frac{1}{f}(32f_b^2 a^2 - E_0 f)\exp(\frac{F}{4f_b a})$$
(6.57)

При небольших нагрузках (*F* << 4*f*_b*a*) из выражения (6.57) в первом порядке находим:

$$E \approx E_0 + \frac{E_0}{4f_b a} F \tag{6.58}$$

Как отмечено выше, колебательная энергия системы равна полной в этом приближении.

Из формулы (6.58) видно, что в рассматриваемой модели при растяжении колебательная энергия возрастает пропорционально силе, а при сжатии уменьшается. График $\Delta E_{\kappa o \pi}(F) = E_{\kappa o \pi}(F) - E_{\kappa o \pi}(0)$ показан на рис.6.7. Такая зависимость энергии от силы противоположна по знаку силовой зависимости, полученной для ангармонического осциллятора. Это связано с тем, что структурный ангармонизм в рассматриваемой модели противоположен по знаку межатомному (см. выражение (6.50)).

Рассмотренное поведение колебательной энергии указанной системы при адиабатическом нагружении является микроскопической основой описания термоупругого эффекта при



Рис. 6.7. Изменение колебательной энергии в зависимости от знака и величины приложенной силы.

мембранном механизме термического расширения, поскольку колебательная энергия определяется температурой материала. Действительно, экспериментальная зависимость ΔТ-σ (рис.6.5) имеет тот же самый характер, что и расчетный график ΔЕкол-F (рис.6.7). Таким образом, термоупругость ориентированных жесткоцепных полимеров получила микроскопическое обоснование.

Термодинамическую формулу, описывающую термоупругий эффект в полимерах можно получить, комбинируя (6.2) и (6.40):

$$dT = T \frac{\sigma}{K_T} \frac{\sum_{q\alpha} \gamma_{q\alpha} x_{q\alpha}^2 (\operatorname{cth}^2 x_{q\alpha} - 1)}{\sum_{q\alpha} x_{q\alpha}^2 (\operatorname{cth}^2 x_{q\alpha} - 1)}$$
(6.60)

Здесь учтено, что $\frac{dV}{V} = \frac{\sigma}{K_{x}}$, где σ - внешнее приложенное напряжение, K_T - модуль всестороннего сжатия, $\gamma_{q\alpha} = -\partial \ln \omega_{q\alpha} / \partial \ln V$, модовые коэффициенты Грюнайзена, $x_{q\alpha} = \hbar \omega_{q\alpha} / kT$ определяется через частоту нормальной моды, а индексы соответствуют волновому вектору и номеру ветви. Поскольку при комнатных температурах колебания, возбуждены ЛИШЬ поперечные ДЛЯ которых $\gamma_{q\alpha}$ положительны, из (6.60) следует, что коэффициенты при приложении внешнего механического напряжения изменение температуры будет также положительно.

Во многих случаях знание спектра частот оказывается достаточным для определения термодинамических свойств системы. В следующем параграфе будет показано, как на основании этого спектра

рассчитать КТР полимерного кристалла и СКА атомов в широком диапазоне температур.

Отрицательное продольное расширение и амплитуда продольных колебаний в кристаллах полиэтилена [244]

Особенностью работы [244] является то, что измерения и расчет были выполнены в очень широком диапазоне температур, начиная с низких, при которых существенной становится квантовая статистика.

В качестве модели полимерного кристалла выбирается известная модель Стокмейера-Хечта (рис. 1.3). Она позволяет рассчитать амплитуды продольных и поперечных колебаний и, что важно подчеркнуть, учесть влияние сдвиговой жесткости решетки (коэффициент γ). Важно также, что для этой модели известен фононный спектр. Это позволяет проводить численные расчеты исследуемых термодинамических характеристик непосредственно на основе общих положений физики твердого тела.

Поскольку продольная жесткость карбоцепного скелета макромолекулы очень высока (для ПЭ продольный модуль упругости ~250 GPa и соответственно жесткость $\beta \approx 300$ н/м), то молекулу полиэтилена можно считать температурно нерастяжимой при расчете продольного КТР. Действительно, в [59,60] показано, что продольный КТР полимерного кристалла может быть представлен в виде асимптотического разложения по параметру $1/\beta$, причем основной вклад в него определяется членом вообще независящим от β . Тогда температурное изменение осевой длины молекулы (проекции

контура молекулы на ее ось) обусловлено в основном поперечными колебаниями скелетных атомов. Следует отметить, что растяжение связей в полимере имеет место [245], однако его вклад в продольный КТР и СКА невелик. Такая модель показана на рис. 6.8.

Здесь проекция каждого звена (ан – длина звена) на ось макромолекулы определяется в основном квадратом разности поперечных смещений соседних атомов:

$$l_n \approx a_{\parallel} - \frac{(x_n - x_{n-1})^2}{2a_{\parallel}}$$
(6.61)

Добавка к $\langle l_n \rangle$ за счет собственного удлинения $a \parallel$ из за конечной жесткости β , как раз и оказывается $\sim 1/\beta$, в то время как второй член в (4) значительно превосходит эту величину [59,60].

Тогда продольный КТР:

$$\alpha_{\parallel} = \frac{1}{a_{\parallel}} \cdot \frac{d < l_n >}{dT} = -\frac{1}{2a_{\parallel}^2} \cdot \frac{d < (x_n - x_{n-1})^2 >}{dT}$$
(6.62)

Т.о. для нахождения продольного КТР требуется определить коррелятор поперечных смещений в (6.62).



Рис. 6.8 Модель динамики нерастяжимой скелетной связи

Для расчетов естественно перейти от колебаний отдельных атомов к нормальным колебаниям решетки (фононам).

Для среднего квадрата амплитуды колебаний атомов вдоль i той оси $\langle u_n^2 \rangle_i$ из [55] следует:

$$< u_n^2 >_i = \frac{1}{N} \sum_n u_{i,n}^2 = \sum_{q,\alpha} U_{q,\alpha}^2$$
 (6.63)

где $U_{q,\alpha}$ – амплитуды нормальных мод ветви α с волновым вектором q, дающих вклад в $\langle u_n^2 \rangle_i$, N – число атомов в кристалле. Для поперечных колебаний $u_n = x_n$.

В случае слабого взаимодействия между полимерными цепями (очень малая константа γ) спектр в модели [56] расщепляется на три акустические ветви: две поперечных и одну продольную. В этом случае можно пользоваться формулами для расчета термодинамических характеристик, опуская в (6.63) суммирование по ветвям, и выбирая именно ΤV ветвь спектра, которая дает ОСНОВНОЙ вклад В рассчитываемую величину. Здесь нужно отметить, что в общем случае такое разделение невозможно: смещения В продольном И перпендикулярном направлении коррелированны и нормальные моды системы содержат как продольные, так и поперечные компоненты смещений.

Согласно [55]:

$$|U_{q}|^{2} = \frac{\langle E_{q} \rangle}{Nm\omega_{q}^{2}},$$
 (6.64)

где m – масса атома, в качестве которой выбирается масса CH_2 группы, а Nm – соответственно масса всего кристалла, $\langle E_q \rangle$ - средняя энергия моды (т.е. набора фононов с волновым вектором q. Поскольку

$$< E_q >= \hbar \omega_q \left[\left(\exp \frac{\hbar \omega_q}{k_B T} - 1 \right)^{(-1)} + \frac{1}{2} \right],$$

то из (6.64) следует:

$$U_q(\omega_q, T) = \frac{\hbar}{Nm\omega_q} \cdot \left[\left(\exp \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} - 1 \right)^{(-1)} + \frac{1}{2} \right]$$
(6.65)

Дисперсионная зависимость для поперечной моды в направлении 1, согласно [56] имеет вид:

$$\omega_{\perp}^{2} = \frac{2}{m} [\frac{\alpha}{2} (1 - \cos \phi_{1}) + \gamma (2 - \cos \phi_{1} \cos \phi_{2} - \cos \phi_{1} \cos \phi_{3}) + \chi (1 - \cos \phi_{3})^{2}]$$
(6.66)

Здесь *α*,*β*,*γ*,*χ* – силовые постоянные, указанные на рис. 1.3.

Величины ϕ_1 и ϕ_2 связаны с волновыми векторами *q* поперечных колебаний.

$$\begin{split} \phi_1 &= q_i \cdot a_\perp = 2\pi \cdot \frac{i}{N_\perp}, \qquad \qquad -\frac{N_\perp}{2} \le i \le \frac{N_\perp}{2} \\ \phi_2 &= q_j \cdot a_\perp = 2\pi \cdot \frac{j}{N_\perp} \qquad \qquad -\frac{N_\perp}{2} \le j \le \frac{N_\perp}{2} \end{split}$$

Величина *ф*₃ связана с волновым вектором в продольном направлении:

$$\phi_3 = q_k \cdot a_{\parallel} = 2\pi \cdot \frac{k}{N_{\parallel}} \qquad \qquad -\frac{N_{\parallel}}{2} \le k \le \frac{N_{\parallel}}{2}$$
 ,

 a_{\perp} и $a_{||}$ - межатомные расстояния, а N_{\perp} и $N_{||}$ - числа атомов в каждом из поперечных и продольном направлениях в кристалле соответственно. Т.о. суммирование по волновым векторам в (6.64), (6.65) и (6.66) сводится к суммированию по индексам *i*,*j*,*k*. Продольный КТР определяется не поперечным СКА, а коррелятором (6.62), в силу того, что смещения соседних атомов не являются статистически независимыми. Этот коррелятор легко вычисляется в нормальных координатах и равен

$$<(x_n - x_{n-1})^2 >= 4 \sum_q U_q^2 (1 - \cos \phi_3)$$
 (6.67)

Здесь учтено, что имеется две моды колебаний в поперечном направлении.

С учетом (6.65) и (6.66) для численного расчета коррелятора (10) получаем:

$$<(x_{n}-x_{n-1})^{2}>(T)=32\sum_{i=1}^{N_{\perp}/2}\sum_{j=1}^{N_{\perp}/2}\sum_{k=1}^{N_{\perp}/2}U_{q}^{2}[\omega_{1}(q),T]\cdot(1-\cos\phi_{3}) \qquad (6.68)$$

При расчете использовались силовые константы для ПЭ [4]: α =3.2 μ/m , β =300 μ/m , γ =0.16 μ/m , χ =35 μ/m и межатомные расстояния аз=0.13 μ , a1=a2=0.4 μ m. Расчет был выполнен для двух размеров кристаллитов. В соответствии с экспериментальными значениями размеров кристаллитов для расчета были приняты следующие значения числа атомов: N_{11} =800, N_{\perp} =140 - для крупного кристалла, N_{11} =100, N_{\perp} =40 – для мелкого кристалла.

Температурная зависимость продольного КТР получалась дифференцированием (6.68) по температуре.

Рассчитанные значения *α*п(*T*) для обоих кристаллов приведены на рис.6.9, где они сопоставлены с соответствующими экспериментальными зависимостями. Можно отметить:

- расчетные зависимости $\alpha_{11}(T)$ показали значительное изменение продольного КТР от температуры в области до 200К.

- расчетные значения для крупного и мелкого кристалла различаются слабо. Оценки показали, что коррелятор (6.68) слабо зависит от поперечных размеров кристалла при $N_{\perp} > 20$ и практически не зависит от продольного размера при $N_{\parallel} > 100$.

Расчетные И экспериментальные зависимости $\alpha \square (T)$ практически совпали в области до Т<200К. Выше 200К видно нарастающее превышение экспериментальных значений ан над расчетными. Причинами ЭТОГО могут являться: грубое приближение модели Стокмейера-Хечта к кристаллу ПЭ (скелеты молекул ПЭ имеют форму плоского зигзага, и эти плоскости расположены перпендикулярно друг другу в ячейке кристалла ПЭ);



Рис. 6.9 Температурная зависимость отрицательного продольного КТР решеток кристаллов. 1 – образец с крупными кристаллитами, эксперимент, 1' – то же расчет. 2- образец мелкими кристаллитами эксперимент, 2' – то же расчет.



Рис. 6.10. Температурная зависимость СКА продольных колебаний в решетках кристаллитов. образец с крупными кристаллитами, эксперимент, 1' – то же расчет. 2- образец мелкими кристаллитами эксперимент, 2' – то же расчет.

- отсутствие в модели торсионных колебаний; и ангармонизма межмолекулярного взаимодействия. По видимому все эти факторы не являются существенными при низких температурах, но при повышении температуры (*T*>~200*K*) начинают играть все более заметную роль.

Расчет среднеквадратичной амплитуды продольных колебаний в кристалле ПЭ.

Интерес к рассмотрению этой характеристики вызван тем, что ее экспериментальные значения (рис. 6.10) оказались неожиданно высокими. Действительно, если произвести заведомо завышенную оценку амплитуды продольных колебаний скелетных атомов в цепной молекуле ПЭ, пользуясь классическим выражением $\langle z_n^2 \rangle \approx kT/\beta$, то при *T=300K* значение $\langle z_n^2 \rangle \approx 1.0 \cdot 10^{-4} \mu M^2$. Это значение получим завышено, поскольку из за высокой характеристической температуры продольных колебаний (~1000К) при комнатной температуре эти колебания возбуждены далеко не полностью и поэтому их средняя амплитуда существенно меньше «классической». Из данных же на рис. 6.10 следует, что при $T=300K < z_n^2 > \approx 0.1 \cdot 10^{-3} \, \text{нм}^2$, т.е примерно на порядок выше сделанной оценки. Следовательно, амплитуда продольных колебаний скелетных атомов в кристалле ПЭ определяется не внутренними продольными колебаниями атомов в молекуле, а другими типами колебаний.

Расчет амплитуды продольных колебаний атомов в решетке ПЭ проводился по формуле (6.63). При этом, в отличие от расчета КТР

здесь необходимо использовать продольную ветвь фононного спектра, дисперсионная зависимость для которой согласно [56] имеет вид:

$$\omega_{\parallel}^{2} = \frac{2}{m} \cdot \left[\frac{\beta}{2} (1 - \cos \phi_{3}) + \gamma (2 - \cos \phi_{3} \cos \phi_{1} - \cos \phi_{3} \cos \phi_{2})\right]$$
(6.69),

обозначения те же, что и выше. Можно отметить, что в (6.69) не дают вклад изгибные константа χ и константа поперечного взаимодействия между ближайшими соседями в соседних цепях α.

Расчетная формула имеет вид:

$$<\delta_{\parallel}^{2}>(T) = 8\sum_{i=1}^{N_{\perp}/2} \sum_{j=1}^{N_{\perp}/2} \sum_{k=1}^{N_{\parallel}/2} U_{q}^{2} \left[\omega_{\parallel}(q), T\right]$$
(6.70)

Значения входящих в (6.70) констант брались те же, что и выше.

Рассчитанные значения $< \delta_{\parallel}^2 > для$ обоих рассматриваемых размеров кристаллов приведены на рис. 6.10. При этом из расчетных значений вычтена составляющая, связанная с нулевыми колебаниями и равная приблизительно $0.2 \cdot 10^{-4} \, \text{нм}^2$. Можно отметить:

- расчетные значения $< \delta_{\parallel}^2 > для$ крупного и мелкого кристаллов заметно различаются. Расчетные оценки показали, что СКА продольных колебаний практически не зависит от поперечных размеров при *N*₁, *N*₂>20. Поэтому полученное различие связано с разницей продольных размеров кристаллов

- расчетные и экспериментальные зависимости $< \delta_{\parallel}^2 >$ практически совпали в области температур приблизительно до *T*<200*K*. Выше ~200*K* видно нарастающее расхождение экспериментальных и расчетных данных, но не столь резкое как для продольного КТР (рис. 3). Причины этого расхождения, по видимому те же, что рассмотрены для продольного КТР (см. выше).

Решающую роль в расчете $\langle \delta_{\parallel}^2 \rangle$ играет константа «косого» взаимодействия атомов в соседних цепях γ (см. рис. 1.3). Собственная продольная жесткость молекул (константа β , рис. 1.3) весьма высока и поэтому вклад внутримолекулярных продольных колебаний атомов в СКА продольных колебаний мал (см. выше). Низкое же значение константы $\gamma \approx 0.16 h/m$ [59] обеспечивает возможность сдвиговых продольных смещений атомов в соседних цепях. Это и может приводить к наблюдавшемуся значительному размытию брэгговских плоскостей (002).

Таким образом, можно предполагать, что выявилась значительная роль колебаний сдвигового типа (продольных смещений цепей относительно друг друга) в динамике решетки кристаллов цепного строения. Вклад таких колебаний в динамику решетки ранее не подчеркивался.

Несколько слов нужно сказать о методике эксперимента. Экспериментальные исследования проводились образцах на ΠЭ образцы ориентированного ДBVX типов: С крупными кристаллитами, обозначаемые далее - ПЭК, образцы с мелкими кристаллитами - ПЭМ.

Образцы ПЭК были получены отжигом под высоким давлением предварительно ориентированных пластин. Из рентгенодифракционных измерений следовало, что кристаллиты имели линейные размеры вдоль осей молекул 90-100 нм, а в поперечном направлении 50-60 нм.

Образцы ПЭМ были получены простой ориентационной вытяжкой пленки ПЭ в 5 раз при температуре 350К. Размеры кристаллитов в продольном направлении составляли 12-14 нм, в поперечном 16-18 нм.

Выбор образцов ПЭ с двумя достаточно сильно различающимися размерами кристаллитов обусловлен тем, что теоретические оценки (см. выше) давали основание ожидать влияние размеров кристаллитов (особенно в продольном направлении) на термодинамические характеристики.

Температурные зависимости КТР и СКА для решеток кристаллитов в продольном направлении определяли по температурному изменению характеристик меридиональных (т.е. по оси ориентации образцов) рентгеновских рефлексов.

По угловому сдвигу центра тяжести рефлекса с температурой Т находили температурное расширение решетки єп, а затем КТР :

$$\alpha_{\parallel}(T) = \frac{d\varepsilon_{\parallel}(T)}{dT}$$

По изменению интенсивности рефлекса с температурой I(T), применяя выражение для фактора Дебая-Уэллера, находили температурную зависимость среднеквадратичной амплитуды колебаний атомов в продольном направлении $< \delta_{\parallel}^2 > (T)$.

Основные выводы

Проведено микроскопическое обоснование термоупругого эффекта в твердых телах. Показано, что природа термоупругого

эффекта определяется «спариванием» (взаимодействием) внутренних колебательных степеней свободы с внешним механическим полем. В результате этого взаимодействия в энергии системы появляется мультипликативный член, пропорциональный как внешней силе, так и внутренней колебательной энергии, который можно трактовать как работу внутренних динамических сил (теплового давления) на перемещении, создаваемом внешним полем. Именно этот член и определяет изменение колебательной энергии (температуры) твердого тела. Эффект проявляется как в классических, так и квантовых системах.

Выявлены особенности термоупругого эффекта в ориентированных жесткоцепных полимерах. Показано, что в этом случае определяющим является взаимодействие внешнего механического поля с поперечными колебаниями (изгибными или торсионными), которые определяют знак и величину термоупругого эффекта.

Впервые рассчитан термодинамический инвариант для термодинамики твердого тела. Показано, что величина ω/T сохраняется для ансамбля ангармонических осцилляторов при адиабатических возмущениях системы.

Впервые в широком диапазоне температур, начиная с квантовых, были рассчитаны КТР и СКА полимерных кристаллов. Расчетные характеристики хорошо совпадают с экспериментально измеренными в области температур *T* < 200*K* и превышение экспериментальных значений над расчетными при более высоких температурах. Отмечены возможные причины такого расхождения. Впервые выявлена роль низкочастотных сдвиговых колебаний в термодинамических характеристиках (продольных СКА) полимерного кристалла. Собственная продольная жесткость молекул весьма высока и поэтому вклад внутримолекулярных продольных колебаний атомов в СКА продольных колебаний мал. Низкое же значение константы *γ≈0.16н/м* обеспечивает возможность сдвиговых продольных смещений атомов в соседних цепях.

Заключение

На основе описанных в представляемой диссертации результатов можно сформулировать основные итоги работы:

1. Данные, полученные при анализе акустической эмиссии, сопровождающей процесс разрушения материалов, ПОЗВОЛЯЮТ сделать вывод о том, что для гетерогенных материалов процесс разрушения представляет собой направленную ЭВОЛЮЦИЮ, В результате которой формируется самоорганизованное критическое состояние, для которого характерны пространственная и временная масштабная инвариантность. Это состояние является результатом эволюции дефектной структуры, как реакции материалов на приложенное к ним механическое напряжение. По мере исчерпания возможностей сопротивления нагружению на каком то одном масштабном уровне в системе включаются следующие более высокие масштабные уровни, пока материал не исчерпывает все возможности сопротивления разрушению на всех масштабных уровнях.

2. Формирование СОКС в процессе разрушения материалов позволяет выявить физическую причину фрактальности поверхностей разрушения, которая наблюдается при разрушении многих материалов. Эта фрактальность является следствием фрактального характера трещирнообразования на конечной стадии разрушения.

3. Масштабно инвариантные состояния формируются не только в объеме материала, но и на его поверхности при приложении к материалу механических нагрузок. На примере трансформации поверхности аморфных сплавов И металлов действием ПОД механических напряжений, исследованной методом сканирующей туннельной микроскопии, показано, что эволюция поверхностного профиля имеет тенденцию формированию самоафинной Κ фрактальной структуры на конечной стадии этой эволюции. Такая структура характеризуется степенным распределением дефектов по размерам. Все это позволяет предполагать, что и в этом случае эволюция системы приводит к формированию СОКС

4. Формирование СОКС в процессе разрушения материалов быть может использовано предотвращения аварий ДЛЯ промышленных конструкций, поскольку представляет собой COKC заключительную стадию разрушения. Выявление В работающих конструкциях свидетельствует об их нахождении в предразрывном состоянии И, следовательно опасности ИХ разрушения, поэтому может служить предвестником техногенных катастроф

5. Построенная термодинамическая модель позволила изучить трансформацию поверхности под действием температуры. Показано,

что нелинейные эффекты взаимодействия атомов на поверхности кристаллов оказываются весьма существенными и могут быть ответственны за структурные перестройки поверхности кристаллов при изменении температуры. При этом на поверхности образуются суперструктуры термических дислокаций несоответствия. Рассчитаны параметры образующейся суперструктуры, такие как ее период и поверхностные деформации, и построены их температурные зависимости

6. Показано, что микроскопическая природа термоупругого эффекта определяется реакцией внутренних колебательных степеней свободы системы на внешнее механическое поле. В энергии системы мультипликативный член, пропорциональный появляется как внешней силе, так и внутренней колебательной энергии, который трактовать как работу внутренних динамических МОЖНО СИЛ (теплового давления) на перемещении, создаваемом внешним полем. Именно этот член и определяет изменение колебательной энергии (температуры) твердого тела. Эффект проявляется как в классических, так и квантовых системах.

Выявлены особенности термоупругого эффекта В ориентированных жесткоцепных полимерах. Показано, что в этом случае определяющую роль играет структурный ангармонизм (нелинейная зависимость модуля вектора от его декартовых проекций) проявляющийся в поперечных колебаниях (изгибных или торсионных), которые определяют знак и величину термоупругого эффекта.

Список литературы

- 1. Фейнман Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1978, 408с.
- 2. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1, М.: Мир, 1978, 406 с.
- Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. ч. 1, М.: Наука, 1976,584 с.
- Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975, 384 с.
- 5. Харрисон У. Теория твердого тела. М.: Мир, 1972, 616 с.
- 6. Рейсленд Дж. Физика фононов. М.:Мир, 1975, 365 с.
- Хакен Х. Квантовополевая теория твердого тела. М.: Наука, 1980, 342 с.
- 8. Цянь Сюэ-Сень. Физическая механика. М.: Мир, 1965, 544 с.
- Китель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: гос. изд. физ.мат. литературы, 1963, 696 с.
- Plakida N.M., Siklos T. On the stability of one-dimensional lattice. -Phys. Lett. 1967, A26, n8, p. 342-343
- Плакида Н.М. Условия устойчивости одномерного кристалла. -ФТТ, 1969, т. 11, в. 3, с. 700-707
- Gills N.S., Werthamer N.R., Koehler T.R. Properties of Crystalline Argon and Neon in the Self-Consistent Phonon Approximation. -Phys. Rev., 1968, 165, n. 3, p. 951-959
- 13. Kugler A.K. Anharmonic contributions to vibrational properties of the Vigner Electron Lattice. Ann. of Phys., 1969, **53**, p.133-142
- 14. Matsubara T., Kamia K. Self-consistent Einstein Model and Theory of Anharmonic Vibrations I. Pr. Theor. Phys., 1977, **58**, n. 3, p. 767-776
- Hama T., Matsubara T. Self-consistent Einstein Model and Theory of anharmonic Surface Vibration II. – Pr. Theor. Phys., 1978, 59, p. 1407-1417
- Werthamer N.R. Self-consistent phonon formulation of anharmonic lattice dynamics. – Phys. Rev., 1970, **B1**, n. 2, p. 572-581
- 17. Плакида Н.М. Свободная энергия ангармонического кристалла.
 Препринт ОИЯИ Р4-5948, Дубна, 1971, 19 с.
- Плакида Н.М., Шиклош Т. Учет ангармонических эффектов высших порядков в кристаллах. – Препринт ОИЯИ, Р-3449, Дубна, 1967, 20 с.
- 19. Plakida N.M., Siklos T. Theory of anharmonic crystals I. General formulation. Phys. Stat. Sol., 1969, **33**, p. 103-112
- 20. Plakida N.M., Siklos T. Theory of one-dimensional lattice in pseudoharmonic approximation. Acta Phys. Hungarica, 1969, **26**, p. 387-400
- 21. Плакида Н.М. Условия устойчивости ангармонического кристалла. ФТТ, 1969, т. 11, вып. 3, с. 700-707
- 22. Siklos T., Aksienov V.L. Thermodynamics of strongly anharmonic crystals. Phys. Stat. Sol., 1972, **50b**, p. 171-178
- Takens S.A. A theory of lattice vibrations of anharmonic solids. Pr. Theor. Phys. Suppl., 1970, 45, p.137-175

- 24. Moleko L.K., Glyde H.R. Crystal stability, thermal vibrations and vacancies. Phys. Rev., 1984, **B30**, n. 8, p. 4215-4229
- 25. Fukuyama H., Platsman P.M. Mean Field theory of melting. Solid State Comm., 1974, **15**, n. 4, p. 677-81
- 26. K. Nishioka, S. Nakamura, T. Shimamoto, H. Fujiwara. Lattice instability theory of fracture. – Scripta Metallurgica, 1980, vol. 14, pp. 497-502.
- Гиляров В.Л., Пахомов А.Б. Анализ механизмов потери устойчивости в модели одномерного кристалла. – ФТТ, 1981, 23, №6, 1569-1572.
- Гиляров В.Л. Температурная зависимость теоретической прочности простых кубических решеток. ФТТ, 1983, т. 25, в. 3, с. 944-946
- 29., Петров В.А, Гиляров В.Л. Температурно-силовая неустойчивость атомной цепочки. ФТТ, 1981, т. 23, в. 11, 3372-3375.
- 30. Гиляров В.Л., Петров В.А., Сабиров Р.Х., Лукьяненко А.С. Влияние квантовой статистики на низкотемпературную прочность одномерных кристаллов. – ФТТ, 1986, т. 28, в. 5, с. 1332-1337.
- Регель В.В., Слуцкер А.И., Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. – М.: Наука, 1978, 61с.
- 32. Бартенев Г.М., Савин Е.С. Механизм распада механически напряженных химических связей в полимерных волокнах. – ВМС, 1980, т. 22А, №6, с. 1420-1423.

- 33. Бартенев Г.М., Савин Е.С. Влияние фононной подсистемы на вероятность распада полимерной цепи. – ВМС, 1981, т. 23А, №12, с. 2257-2764
- 34. Бартенев Г.М., Савин Е.С. Влияние «слабых» связей в полимерных цепях на разрушение полимеров. – ВМС, 1977, т.Б19, с. 710-713
- 35. Бартенев Г.М., Савин Е.С. Влияние дефектов химической структуры макромолекул на разрушение полимеров. – ВМС, 1981, т. Б23, №4, с. 306-308
- 36. Гиляров В.Л., Петров В.А. Неустойчивость атомной цепочки в температурно-силовом поле. ФТТ, 1983, т. 25, в. 2, с. 472-478.
- Maradudin A.A., Montroll E.W, Weiss G.H., Ipatova I.P. Theory of lattice dynamics in harmonic approximation. – 2nd ed., N.Y.: Acad. Press, 1971, 306p.
- 38. Wallis R.F. Lattice dynamics of Crystal Surfaces. In: Progress in Surface Science/ Ed. S.G. Davidson. Oxford etc.: Pergamon, 1974, vol. 4, p. 233-367
- 39. Surface Physics of Materials (ed. J.M. Bastow). 1975, v. II, Academic Press, 548 c.
- 40. Нестеренко Б.А., Снитко О.В. Физические свойства атомарно чистой поверхности полупроводников. Киев, Наукова Думка, 1983, 264 с.
- 41. Нестеренко Б.А., Бородкин А.Д., Снитко О.В. Динамические свойства поверхностных решеток полупроводников. ФТТ, 1973, т. 17, №9, с. 3602-3608.

- 42. Нестеренко Б.А., Бородкин А.Д. Особенности атомарных колебаний и и термическое расширение чистых и адсорбированных граней (100) и (111) кремния. ФТТ, 1977, т. 19, №1, с. 223-228.
- 43. Wilson I.M., Bastow T.I. Surface thermal expansion for Cr (111) and Mo (100) single crystals. – Surface Sci., 1971, v. 26, n. 2, p. 461-470
- 44. Корсуков В.Е., Лукьяненко А.С., Светлов В.Н. Электронная плотность и термическое расширение поверхности алюминия, измеренные методом характеристических потерь энергии электронов. Поверхность, 1983, №11, с. 28-37.
- Korsukov V.E., Lukyanenko A.S. The surface relaxation of Al as determined by Electron Energy Loss Spectroscopy. – Z. Phys., 1983, B53, p. 143-150.
- 46. Корсуков В.Е., Лукьяненко А.С., Патриевский П.В., Светлов В.Н. Среднеквадратичные амплитуды колебаний атомов на поверхности Al (111), измеренные методом спектроскопии поверхностных плазмонов. Поверхность, 1987, №5, с. 27-31.
- 47. Корсуков В.Е. Лукьяненко А.С., Назаров Р.Р., Патриевский П.В., Чивиксин Я.Е. Изучение деформации поверхности Ge (111) под действием внешней нагрузки методами характеристических потерь энергий электронов и дифракции медленных электронов. Поверхность, 1988, №2, с. 69-76
- 48. Назаров Р.Р., Корсуков В.Е., Лукьяненко А.С., Шерматов М. Определение коэффициента термического расширения поверхности (111) германия методом спектроскопии

характеристических потерь энергии электронов. – Поверхность, 1990, №1, с. 97-101.

- 49. Горобей Н.Н., Корсуков В.Е., Лукьяненко А.С., Назаров Р.Р., Обидов Б.А. Особенности структуры грани Ge (111) 2х8, измеренные методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов. – Письма в ЖТФ, 2003, т. 29, в. 7, с.
- 50. Галлямов М.О., Яминский И.В. Сканирующая зондовая микроскопия: основные принципы, анализ искажающих эффектов. http://www.spm.genebee.msu.su/members/gallyamov/gal_yam/gal_

yam1.html

- 51. Физика в анимациях, вер. 4.1. http://physics.nad.ru/physics.htm
- 52. Dobrzynski L., Maradudin A.A. Thermal Expansion of a Crystal Surface. – Phys. Rev., 1973, v. B7, n. 4, p. 1207-1223.
- 53. Лифшиц И.М. О теплоемкости тонких пленок и игл при низких температурах. ЖЭТФ, 1952, т. 22, вып. 4, с. 471-474.
- 54. Лифшиц И.М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур при низких температурах. ЖЭТФ, 1952, т. 22, вып. 4, с. 475-486.
- 55.Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1966, 416 с.
- 56. Stockmayer W.H., Hecht C.E. Heat capacity of chain polymeric crystals. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, no. 11, p. 1954-1958
- 57. Genensky S.M., Newell. Vibration Spectrum and Heat Capacity of a Chain Polymer Crystal. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, no. 3, p. 486-497.

- 58. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982, 280 с.
- 59. Chen F.C., Choy C.L., Young K. Negative thermal expansion of Polymer Crystals: Lattice Model. – J. Polymer Sci.: Polymer Physics Ed., 1980, v. 18, p. 2313-2322
- 60. Chen F.C., Choy C.L., Wong S.P., Young K. Negative thermal expansion of Polymer Crystals: Planar Zig-Zag Chain Model. J. Polymer Sci.: Polymer Physics Ed., 1981, v. 19, p. 971-981
- 61. Губанов А.И. Смещение частот колебаний винтовой молекулы полимера при ее растяжении. – Механика полимеров, 1967, вып. 5, с. 771-776.
- 62. Губанов А.И., Кособукин В.А. Смещение колебательных частот молекулы полипропилена при ее растяжении. – Механика полимеров, 1968, вып. 4, с. 586-594.
- 63. Кособукин В.А. Влияние нагружения на колебания молекул некоторых полимеров с плоским зигзагообразным скелетом. – Механика полимеров, 1970, вып. 6, с. 971-978
- 64. Кособукин В.А. К теории нелинейных колебаний свободных и нагруженных полимерных молекул. Механика полимеров, 1971, вып. 4, с. 579-585
- 65. Кособукин В.А. Полуширины полос скелетных колебаний свободной и нагруженной молекулы полиэтилена. Механика полимеров, 1972, вып. 1, с. 3-11
- 66. Кособукин В.А. Изменение интенсивности полос поглощения при нагружении полимерных цепей. – Оптика и спектроскопия, 1973, т.34, вып. 2, с. 273-277

- 67. Кособукин В.А. Смещение колебательных частот при статическом растяжении молекулы полиэтилена. – Оптика и спектроскопия, 1974, т. 37, вып. 6, с. 1077-1083
- 68. Губанов А.И., Кособукин В.А. Влияние некоторых факторов на колебания полимеров. – Механика полимеров, 1975, вып. 1, с. 33-46
- 69. Бреслер С.Е., Френкель Я.И. О характере теплового движения длинных органических цепей и о причинах эластических свойств каучука. – ЖЭТФ, 1939, т. 9, вып. 9, сс. 1094-1106.
- 70. Китайгородский А.И. ДАН, 1961, т. 137, с. 116
- 71. Губанов А.И. Потенциальная энергия деформации молекулы полимера в нелинейном приближении. – Механика полимеров, 1967, вып. 4, с. 608-614
- 72. Kadanoff L.P. et al. Static Phenomena Near Critical Points: Theory and Experiment. Rev. Mod. Phys., 1967, vol. 39, p. 395-431.
- 73. Паташинский А.Е., Покровский В.Л. Метод ренормализационной группы в теории фазовых переходов. – УФН, 1977, т. 121, вып. 1, с.
- 74. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973, 280с.
- 75. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979, 512 с.
- 76. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. -М.: Мир, 1979, 280 с.
- 77. Пригожин И. От существующего к возникающему. М.: Наука, 1985, 328 с.

- 78. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике для инженеров и студентов ВУЗОВ. М.: Наука, 1979, 943 с.
- 79. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973, 423 с.
- 80. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982, 608 с.
- 81. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М. Мир, 1990, 607 с.
- 82. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 2.- М.: Мир, 1978, 400 с.
- Пригожин И., Кандепуди Д. Современная термодинамика, М.: Мир, 2002, 408 с.
- 84. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980, 404 с.
- 85. Хакен Г. Синергетика.: Иерархии неустойчивостей, образующихся в самоорганизующихся системах и устройствах. – М.: Мир, 1985, 423 с.
- 86. P. Bak, C. Tang, K. Wiesenfeld. Self-Organized Criticality: An Explanation of 1/f noise. - Physical Review Letters, 1987, v. 59, no. 4, p. 381- 384
- 87. P. Bak, C. Tang, K. Wiesenfeld. Self-Organized Criticality. Phys. Rev. A, 1988, v. 38, p. 364-373
- 88. D. Chang, S. Lee, and W. Tzeng. Phys. Rev. E, 1995, v. 51, n.6, pp. 5515-5519
- 89. B. Kutnjak-Urbanc, S. Havlin, and H. E. Stanley. . Phys. Rev. Lett.
 E, 1996, v. 54, n. 6, pp. 6109-6113

- 90. D. A. Head and G. J. Rodgers. Crossover to self-organized criticality in an inertial sandpile model. – Phys. Rev. E, 1997, v. 55, n. 3, pp. 2573-2579
- 91. P. A. Robinson. Scaling properties of self-organized criticality. Phys. Rev. E, 1994, v. 49, n. 5, pp. 3919-3926
- 92. H. Ceva, J. Luzuriaga. Correlations in the sand pile model: From the log-normal distribution to self-organized criticality. - Physics Letters A, 250 (1998), 275-280
- 93. Mario Casartelli, Massimo Zerbini. Metric features of self-organized criticality states in sandpile models. - Journal of Physics A: Mathematical and General, 33 (2000), 5 (февраль 11), 863-872
- 94. C. Rives, D.J. Lacks. Avalanches and self-organized criticality in simulations of particle piles. Chemical Physics Letters, 370 (2003), 5-6 (март 21), 700-705
- 95. P. Bak, K. Chen. Self-organized criticality. Scientific American, 264 (1991), 1 (январь 01), 46-53
- 96. J. Feder. The Evidence for Self-Organized Criticality in Sandpile Dynamics. Fractals, 3 (1995), 3 (сентябрь), 431-443
- 97. D. L. Turcotte. Self-organized criticality. Rep. Prog. Phys, 1999, v. 62, pp. 1377-1429
- 98. B.Gutenberg, C.F. Richter. Seismisity on the Earth and associated phenomena. Prinston Univ. Press, Prinston, 2nd ed., 1954
- 99. R. Burridge, L. Knopoff. Model and theoretical seismisity. Bull. Seismol. Soc. Am., 1967, v. 57, p. 341

- 100. K. Chen, P. Bak, S. Obukhov. Self-Organized Criticality in a crack propagation model of earthquakes. Phys. Rev A, 1988, v. 43, pp. 625-630
- 101. J.M. Carlson, J.S. Langer. Mechanical Model of an earthquake fault. Phys.Rev. A, 1989, v. 40, n. 11, pp. 6470-6484
- 102. J. M. Carlson. Two-dimensional model of a fault. Phys. Rev.A, 1991, v. 44, n. 10, pp. 6266-6232
- 103. J. M. Carlson, J. S. Langer, B. E. Shaw, and C. Tang. Intrinsic properties of a Burridge-Knopoff model of an earthquake fault. – Phys. Rev. A, 1991, v. 44, n. 2, pp. 884-897
- J. M. Carlson, E. R. Grannan, C. Singh, and G. H. Swindlepp.
 Fluctuations in self-organizing systems. Phys. Rev. E, 1993, v. 48, n.2, pp. 688-698
- 105. J. M. Carlson, E. R. Grannan, and G. H. Swindlepp. Selforganizing systems at finite driving rates. – Phys. Rev. E, 1993, v. 47, n.1, pp. 93-105
- 106. H. Takayasu and H. Inaoka. New type of self-organized criticality in a model of erosion. Phys. Rev. Lett., 1993, v. 68, n. 7, pp. 966-969
- 107. Z. Olami and K. Christensen. Temporal correlations, universality, and multifractality in a spring-block model of earthquakes. – Phys. Rev. A, 1992, **46**, n. 4, pp. 1720-1723
- 108. K. Christensen and Z. Olami. Scaling, phase transitions, and nonuniversality in a self-organized critical cellular-automaton model. Phys. Rev. A, 1992, 46, n. 4, pp.1829-1838

- 109. L. Knopoff, J. A. Landoni, and M. S. Abinante. Dynamical model of an earthquake fault with localization. Phys. Rev.A, 1992, **46**, n. 12, pp. 7445-7449
- 110. P. Bak, C. Tang. Earthquakes as a self-organized critical phenomena, J. Geophys.Res., 1989, v. 94, B11, pp. 15635-15637,
- H. Feder, J. Feder. Self-Organized Criticality in Stick-Slip process. – Phys. Rev. Lett., 1991, 66, n. 20pp. 2669-272
- J.M. Carlson, J.S. Langer, B.E. Shaw. Dynamics of Earthquake faults. – Review Modern Phys., 1994, 60, pp. 537-571
- H.-M. Bröker, P. Grassberger. Random Neighbor Theory of the
 Olami-Feder-Christensen Earthquake Model. adap-org/9707002 16
 Sept 1997, pp.1-18
- 114. G. Zöller, R. Engbert, S. Hainzl, J. Kurthz. Characteristic Spatial Scales in Earthquake Data. – chao-dyn/9701025 30 Jan 1997
- L. Chunchenberg, H. Takayasu, A. Tretyakov, M. Takayasu, S. Yumoto. Self-Organized Criticality in a block lattice model of a brittle crust. Phys. Lett. A, (1998), 242, pp. 349-354
- V. Lapenna, M. Macciato, L. Telesca. 1/f^β Fluctuations and self-similarity in earthquake dynamics: observational evidences in Southern Italy. Phys. Of Earth and Planetary Interiors, 1998, pp. 115-127
- 117. S. Lise, M. Paczuski. Self-organized criticality and universality in nonconservative earthquake model. – Phys. Rev. E, 2001, 63, 03611, pp. 1-5

- 118. S. Lise, M. Paczuski. A Nonconcervative Earthquake Model of Self-Organized Criticality on a Random Graph, arXive: condmat/0204491 23 Apr 2002
- 119. D.L. Turcotte. Seismicity and self-organized criticality. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 111 (1999), 3-4 (март 08), 275-293
- 120. E.M. Blanter, M.G. Shnirman, J.L. Le Mouel, C.J. Allegre. Scaling laws in blocks dynamics and dynamic self-organized criticality. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 99 (1997), 3-4 (февраль), 295-307
- 121. S. Hainzl, G. Zoller, J. Kurths. Self-organized criticality model for earthquakes: quiescence, foreshocks and aftershock. International Journal of Bifurcation and Chaos, 9 (1999), 11&12 (ноябрь), 2249-2255
- 122. B.B. Mandelbrot, D.E. Passoja, A.J. Paullay. Fractal character of fracture surfaces of metals. Nature, 1984, **48**, pp. 721-722.
- 123. B.B. Mandelbrot. The fractal Geometry of Nature. W.H.Freeman, N.Y., 1982, 468 pp.
- B.B. Mandelbrot. Self-affine fractals and fractal dimension. –Phys. Scr., 1985, v. 32, pp.257-260.
- M. Berry, J. Hannay. Topography of random surfaces. Nature, 1978, v. 273, p. 573.
- 126. K.K. Ray, G. Mandal. Study of correlation between fractal dimension and impact energy in a high strength low alloy steel. – Acta Metall. Mater., 1992 40, 3, p.463-469
- 127. J. Noguers, J.L. Costa, K.V. Rao. Fractal dimension of thin film surfaces of gold sputter deposited on mica: a scanning tunneling microscopic study – Physica, 1992, A182, p. 532-541

- 128. Z.H. Huang, J.F. Tian, Z.G. Wang. A study of the slit island analysis as a method for measuring fractal dimension of fractured surface. – Scr. Metall. Mater, 1990, **24**, 6, p. 967-972
- 129. Z.H. Huang, J.F. Tian, Z.G. Wang. Analysis of fractal characteristics of fractured surfaces by secondary electron line scanning – Mater. Sci. Eng., 1989, A118, p. 19-24
- K.J. Måløy, A. Hansen, E.L. Hinrichsen, S. Roux. Experimental measurements of the roughness of brittle cracks – Phys. Rev. Lett., 1991, 68, p. 213-215
- S.C. Langford, Ma.Zhenyi, L.C. Jensen, J.T. Dickinson. Scanning tunneling microscope observations of Mg0 fracture surfaces. – J. Vac. Sci. Technol., 1990, A8, p. 3470-3480
- J.J. Mecholsky, Jr. S.W. Frieman. Relationship between Fractal Geometry and Fractography– J. Amer. Ceram. Soc., 1991, 74, 12, pp. 3136-3138
- J.J. Mecholsky, D.E. Passoja, K.S. Feiberg-Ringel. –Quantitative Analysis of Brittle Fracture Surfaces Using Fractal Geometry J. Amer. Ceram. Soc.,1989, 72, p. 60-65
- 134. J.J. Mecholsky, J.R. Plaia. J. Non-Chryst. Solids, 1992, 146, p.
 249
- M.W. Mitchel, D.A. Bonnel. Quantitative topographic analysis of fractal surfaces by scanning tunneling microscopy. – J. Mate r. Res., 1990, 5, 11, pp. 2244-2255
- Y.L. Tsay, J.J. Mecholsky. Fractal fracture of single crystal silicon. – J. Mater. Res., 1991, 6, 6, pp. 1248-1263

- G.R. Baran, C. Roques-Carmes, D. Wahbi, M. Degrange. J.
 Amer. Ceram. Soc., 1992, 75, p. 47
- 138. G.M. Lin, J.K.L. Lai. J. Mater. Sci. Lett., 1993, **12**, p. 470
- Ma.Zhenyi, S.C. Langford, J.T. Dickinson, M.H. Engelhard, D.R.
 Bayer. Fractal character of crack propagation in epoxy and epoxy composites as revealed by photon emission during fracture. J.
 Mater. Res., 1991, 6, 1, p. 183-195
- 140. A. M. Brandt, G. Prokopsky. J. Mater. Sci., 1993, 28, p. 4762
- 141. R.H. Dauskardt, F. Haubensak, R.O. Ritchie. On the interpretation of the fractal character of fracture surfaces Acta Metall. Mater., 1990, **38**, 2, p. 143-159
- Q.Y. Long, S. Li, C.W. Lung. Studies on the fractal dimension of a fracture surface formed by slow stable crack propagation. – J. Phys.
 D: Appl. Phys., 1991, 24, 4, p. 602-607
- I43. Z.Q. Mu, C.W. Lung. Perimeter–maximum-diameter method for measuring the fractal dimension of a fractured surface. – Phys. Rev. B, 1993, 48, p. 7679-7681
- 144. K.K. Ray, G. Mandal. Study of correlation between fractal dimension and impact energy in a high strength low alloy steel. Acta Metall. Mater., 1992 40, 3, p.463-469
- 145. Yu. A. Krupin, I.K. Kiselev. On statistical properties of the estimations of fractal dimensions of the corrosion fracture surfaces of low-alloy high-strength steel. – Scr. Metall. Mater., 1990, 24, 11, p. 2113-2118
- 146. Q.Y. Long, Jun Chen, Jizhi Chen, Z.Q. Mu, C.W. Lung. A study on fractal dimension of fracture surface created by stress corrosion

cracking in high strength steels. – Scr. Metall. Mater., 1992, 27, p. 1319-1324

- 147. Y. Fahmy, J.C. Ross, C.C. Koch. Application of fractal geometry measurements to the evaluation of fracture toughness of brittle intermetallics. J. Mater. Res., 1991, **6**, 9, pp. 1856-1861
- 148. M. Tanaka. Characterization of grain-boundary configuration and fracture surface roughness by fractal geometry and creeprupture properties of metallic materials – J. Mater. Sci., 1992, **27**, 17, p. 4717-4725
- 149. M. Tanaka. The fractal dimension of grain-boundary fracture in high-temperature creep of heat-resistant alloys J. Mater. Sci., 1993, 28, 21, p. 5753-5758
- 150. Z.G. Wang, D.L. Chen, X.X. Jiang, S.H. Ai, C.H. Shih. Scr.
 Metall., 1988, 22, p. 827
- P. McAnulty, L.V. Miesel, P.J. Cote. Hyperbolic distributions and fractal character of fracture surfaces. – Phys. Rev.A, 1992, 46, p. 3523-3526
- 152. K. Ishikava. Fractals in dimple patterns of ductile fracture J.Mater. Sci. Lett., 1990, 9, 4, p. 400-402
- E. Bochard, G. Lapasset, J. Planès, S. Naveos. Statistics of branched fracture surfaces. – Phys. Rev. B, 1993, 48, p. 2917-2928
- X.J. Jiang, W.Y. Chu, C.M. Hsiao. Relationship between J_{1c} and fractal value of fracture surface of ductile materials Acta Metall. Mater., 1994, 42, 1, p. 105-108
- 155. D.L. Davidson. J. Mater. Sci., 1989, 24, p. 681

- 156. C.S. Pande, L.R. Richards, S. Smith. J. Mater.Sci. Lett., 1987, 6, p.
 295
- C.S. Pande, L.R. Richards, N. Louat, B.D. Dempsey, A.J. Schwoeble. Fractal characterization of fractured surfaces. Acta Metall., 1987, 35, 7, p. 1633-1637
- L.E. Richards, B.D. Dempsey. Fractal characterization of fractured surfaces in Ti-4.5 Al-5.0 Mo-1.5 Cr (Corona 5) – Scr. Metall., 1988, 22, 5, p. 687-689
- 159. X.J. Jiang, J.Z. Cui, L.X. Ma. Fractal dimension of fracture surface and superplasticity of 7475 Al alloy J. Mater. Sci. Lett., 1993, 12, 20, p. 1616-1618
- 160. V.Y. Milman, N.A. Stelmashenko, R. Blumenfeld. Fracture surfaces: A critical review of fractal studies and novel morphological analysis of scanning tunneling microscopy measurements. – Progr. Mater. Sci., 1994, **38**, pp. 425-474
- 161. Yan Su, Wei-Sheng Lei. Relationship between Fracture Toughness and Fractal Dimension of Fracture Surface of Steel. -International Journal of Fracture, 2000, 106, 3 (декабрь), pp. 41-46
- S. Stach, J. Cybo, J. Chmiela. Fracture surface fractal or multifractal? - Materials Characterization, 2001, 46, 2-3, pp. 163-167
- 163. M. Tanaka, A. Kayama. Automated image processing for fractal analysis of fracture surface profiles in high-temperature materials. -Journal of Materials Science Letters, 2001, 20, 10, 907-909
- 164. F.J. Elorza, C. Paredes. Fractal and multifractal analysis of fractured geological media: surface-subsurface correlation. -Computers & Geosciences, 1999, 25, 9, pp. 1081-1096

- 165. T. Ikeshoji, T. Shioya. Brittle-Ductile Transition And Scale Dependence: Fractal Dimension Of Fracture Surface Of Materials. -Fractals, 1999,7, 2, pp. 159-168
- 166. M. Tanaka, A. Kayama, R. Kato, Y. Ito. Estimation Of The Fractal Dimension Of Fracture Surface Patterns By Box-Counting Method. - Fractals, 1999, 7, 3, pp. 335-340
- 167. J.C Hsiung, Y.T Chou. Fractal characterization of the fracture surface of a high-strength low-alloy steel. - Journal of Materials Science, 1998, 33, 11,pp. 2949-2953
- 168. J. Waisen, E. Heier, T. Hansson. Fractal analysis of fracture surfaces in ceramic materials. Scr. Mater., 1998, **35**, 6, pp.953-957
- D. Dutta, P. Barat, S.N. Ganguly. Acoustic characterization of fractal crack surface. – Physica D, 1998, **122**, pp. 155-160
- 170. Р.В. Гольдштейн. А.Б. Мосолов. ДАН СССР, 1991, **319**, сс. 840
- 171. V.V. Silberschmidt. Europhys. Lett., 1993, 23, pp. 593-
- 172. A.B. Mosolov. Europhys. Lett., 1993 24, pp.673-
- 173. R.C. Ball, R. Blumenfeld. Universal scaling of the stress field at the vicinity of a wedge crack in two dimensions and oscillatory selfsimilar corrections to scaling – Phys.Rev. Lett., 1990, **65**, pp. 1784-1787
- 174. В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.К. Бунин, А.А. Оксогоев. Синергетика и фракталы в материаловедении. – М., Наука, 1994, 383 с.
- 175. В.С. Иванова. От дислокаций к фракталам. Материаловедение, (200), №12, сс.19-25

- 176. П.В. Кузнецов, В.Е. Панин, Ю. Шрайбер. Фрактальная размерность как характеристика стадий деформации на мезоуровне при циклическом и активном нагружении. – В сб.: Фракталы и прикладная синергетика, М., 1999, сс. 142-143
- 177. Ю.Г. Гордиенко, Е.Э. Засимчук. Фрактальные свойства самоорганизующихся деформационных структур. В сб.: Фракталы и прикладная синергетика, М.: изд. МГОУ, 2001, сс. 118-119
- 178. В.А. Петрунин, В.Я. Целлермайер, В.Е. Громов. Фрактальность дислокационных структур в условиях электропластической деформации. Фракталы и прикладная синергетика, М.: изд. МГОУ, 2003, сс. 224-226
- 179. М.А. Лебедкин. Самоорганизация и коллективные эффекты при неустойчивости пластической деформации кристаллов. Докт. диссер., 2002, Черноголовка, 248 с.
- 180. А.И. Олемской, А.А. Канцельсон. Синергетика конденсированной среды. – М.: УРСС, 2003, 335 с.
- 181. S.C. Langford, Ma Zhenyi, J.T. Dickinson. Photon Emission as a probe of chaotic processes accompanying fracture. J. Mat. Res., 1989, 4, no 5, pp. 1272-1279
- 182. В.И. Мячкин, Б.В. Костров, Г.А. Соболев, О.Г. Шамина. Лабораторные и теоретические исследования процесса подготовки землетрясения. – Изв. АН ССР, Физика Земли, 1974, №10, сс. 2526-2530
- 183. Г.А. Соболев, А.В. Кольцов. Исследование процесса микротрещинообразования в образцах высокопластичной

горной породы. В кн.: Физические процессы в очагах землетрясений. – М., Наука, 1980, сс. 99-103

- 184. У. Султонов. Изучение разрушения хрупких гетерогенных материалов методом акустической эмиссии. – Автореф. канд. дисс., Л, ФТИ АН СССР, 1979
- D.A. Lockner, J.D. Byerlee, V. Kuksenko, A. Ponomarev, A. Sidorin. Observations of quasistatic fault growth from acoustic emission. In: Fault Mechanics and Transport Properties of Rocks, ed B. Evans and T.-F. Wong, Academic Press, London, 1992, pp. 3-31
- 186. Е. Е. Дамаскинская. Формирование очага разрушения в гетерогенных материалах (горных породах). Канд. дисс., 1996, Санкт-Птербург, 125 с.
- 187. А. Ван дер Зил. ШУМ. Источники, описание, измерение. М.: Сов. Радио, 1973, 228с.
- 188. M.B. Weissman. 1/f noise and other slow, nonexponentional kinetics in condensed matter. Rev. Mod. Phys., 1988, 60, 2, pp. 537-571
- 189. В.Л. Гиляров. Фликкер-эффект, фрактальные свойства разрушающихся материалов и проблема прогнозирования разрушения. – ФТТ, 1994, 36, 8, сс. 2247-2252
- 190. V.L. Hilarov. Self-similar crack generation effects in the fracture process in brittle materials. Modeling Simul. Mater. Sci. Eng., *6*, 337-342
- 191. V.L. Hilarov. Self-Organized Criticality in Fracture Process of Materials. In: the Proceedings of the International Conference:

"Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges", 4-8 November, 2002, Kyiv, Ukraine, pp. 62-63

- 192. P. Grassberger, I. Procaccia. Characterization of strange attractors. Phys. Rev. Lett., 1983, **50**, 5, pp. 346-349
- 193. Г. Шустер. Маломерный хаос. М.:Мир, 1988, 240 с.
- 194. T.C. Halsey, M.H. Jensen, L.P. Kadanoff, I. Procaccia, B.I. Shairman. Fractal measures and their singularities: The characterization of strange sets. Phys. Rev., B, 1986, **33**, 2, pp.1141-1151
- 195. В.Б. Смирнов, А.В. Пономарев, А.Д. Завьялов. Структура акустического режима в образцах горных пород и сейсмический процесс. – Физика Земли, 1995, №1, сс.38-58
- 196. А.Ф. Иоффе, М.В. Кирпичева, М.А. Левицкая. ЖРФХО, 56,
 489
- 197. А.П. Александров, С.Н. Журков. Явление хрупкого разрыва.– ГТТИ, 1933.
- 198. Ф.Ф. Витман, В.А. Берштейн, В.П. Пух. В сб. Прочность стекла. – М.: Мир, 1969 с.7
- 199. В.И. Бетехтин, П.Н. Бутенко, В.Л. Гиляров, В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко, Б.А. Обидов, В.Е. Харциев. Влияние одноосного растяжеия на геометрические параметры рельефа поверхности аморфного сплава *Fe77Ni1Si9B13*. – Письма в ЖТФ, 2002, **28**, 1, сс. 60-66
- 200. С.Н. Журков, В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко, Б.А. Обидов,В.Н. Светлов, А.П. Смирнов. Трансформация механической

нагруженной поверхности Ge (111). – Письма в ЖЭТФ, 1990, **51**, 6, cc. 324-326

- 201. В.И. Веттегрень, В.Л. Гиляров, С.Ш. Рахимов, В.Н. Светлов. Механизм образования нанодефектов на поверхности нагруженных металлов. – ФТТ, 1998, 40, 4, сс. 668- 672.
- 202. В.Л. Гиляров, В.Е. Корсуков, П.Н. Бутенко, В.Н. Светлов. Применение вейвлет преобразования для изучения изменения фрактальных свойств поверхностей аморфных металлов под воздействием механической нагрузки. – ФТТ, 2004, 46, 10, 1806-1811
- 203. L.S. Liebovitch, T. Toth. A fast algorithm to determine fractal dimensions by box counting. Phys. Lett. A, **141**, no8,9, pp. 386-390
- 204. Н.М. Астафьева. Вейвлет-анализ: основы теории и примеры применения. УФН, Н.М. Астафьева. УФН, 1996, 166, , 11, 1145-1170
- 205. A. Graps. An Introduction to Wavelets. –www.amara.com, 1996, pp. 1-18
- 206. И.М. Дремин, О.В. Иванов, В.А. Нечитайло. Вейвлеты и их использование. УФН, 2001, **171**, №5, 465-501
- 207. I. Simonsen, A. Hansen. Determination of the Hurst exponent by use of wavelet transforms. – Phys. Rev E, 1998, **58**, 3, pp. 2779-2787
- 208. V.V. Zverev, A.G. Zalazinski, V.I. Novozhonov, A.P. Polyakov.
 J. Appl. Mechanics and Tech. Physics, 2001, 42, 2, pp.363-370
- 209. Е. Федер. Фракталы. М., Мир, 1991, 254 с.
- 210. Г.В. Встовский, Колмаков А.Г., Бунин И.Ж., Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. –

Ижевск: Нау.-изд. центр "Регулярная и хаотическая динамика", 2001, 116 с.

- 211. Г.В. Встовский, Ф.А. Летников,, Е.М. Пономарев. Применение мультифрактального формализма для классификации магматических пород. – В сб. Фракталы и прикладная синергетика., М.: изд. МГОУ, 2003, с. 339-340
- 212. Г.В. Встовский. Информационно-симметричный подход к мультифрактальной параметризации изображений структур в металлах и сплавах. – В сб.:Прикладная синергетика, фракталы и компьютерное моделирование структур., Томск, Томский гос. университет, сс. 191-221
- 213. Г.В. Встовский, А.Г. Колмаков, В.Ф. Терентьев. Мультифрактальный анализ особенностей разрушения приповерхностных слоев молибдена. – Металлы, 1993, 4, сс. 164-178
- S. Mallat, W.L., Hwang. Characterization of Self-Similar Multifractals with Wavelet Maxima. – Technical Report 641, July 1993, pp. 1-23
- S. Mallat, W.L., Hwang. Singularity detection and processing with wavelets. – IIEEE Trans. Inf. Theory 38, 617, (1992)
- E. Bacry, J. Muzzy, A. Arneodo. Singularity spectrum of fractal signals from wavelet analysis: exact results. Journ. Stat. Phys., 1993, 70, 314, pp. 635-
- A. Arneodo, Y. d'Aubenton-Carafa, E. Bacry, P.V. Graves, J.F.
 Muzy, C. Thermes. Wavelet based fractal analysis of DNA sequences.
 Physica D, 1996, 96, pp. 291-320

- 218. J.F. Muzzy, E. Bacry, A. Arneodo. Multifractal formalism for fractal signals: The structure –function approach versus the wavelettransform modulus-maxima method. – Phys. Rev. E, 1993, **47**, 2, pp. 875-884
- A. Arneodo, E. Bacry, J.F. Muzy. The thermodynamics of fractal revisited with wavelets. – Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 1995, 213, 1-2, pp. 232-275
- E. Bacry, A. Arneodo, S. Manneville, S.G. Roux, B. Audit, J.F. Muzy. Thermodynamics of fractal signals based on wavelet analysis: application to fully developed turbulence data and DNA sequences. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 1998, 254, 1-2, pp. 24-45
- 221. Y. D'Aubenton-Carafa, C. Thermes, E. Bacry, B. Audit, J.F. Muzy, A. Arneodo. What can we learn with wavelets about DNA sequences?. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 1998 249, 1-4, 439-448
- J. Buckheit, S. Chen, D. Donoho, I. Johnstone, J. Scargle.
 Wavelab Reference Manual, Version 0.700, 1995. http://www-stat.stanford.edu/~wavelab
- 223. В.Л. Гиляров. Ангармоническая модель Френкеля-Конторовой для температурной соизмеримости в кристаллах. – ФТТ, 1987, 29, №4, сс. 1055-1060
- 224. В.Л. Гиляров. Описание поверхностных наноструктур в модели Френкеля-Конторовой. – В сб. Аморфные и микрокристаллические полупроводники., СПб.: Изд. СПбГТУ, 2002, с. 158

- 225. И.Ф. Люскутов, А.Г. Наумовец, В.Л. Покровский. Двумерные кристаллы. – Киев, Наукова Думка, 1988, 220 с.
- А.Н. Орлов. Введение в теорию дефектов в кристаллах. М.:
 Высшая школа, 1983, 144с.
- 227. В.Л. Покровский, А.Л. Талапов. Фазовые переходы и спектры колебаний почти соизмеримых структур. – ЖЭТФ, 1978, т. 75, вып. 3, с.1151-1157
- O.M. Braun, Yu. S. Kivshar, I.I. Zelenskaya. Kinks in Frenkel-Kontorova model with long range interparticle interactions. – Phys. Rev. B, 1990, 41, 10, pp. 7118-7138
- 229. L. L. Bonilla. Motion of kinks in the ac-driven damped Frenkel-Kontorova chain. – Phys. Rev. B, 1991, **43**, 13, pp. 11539-11541
- 230. O.M. Braun. Nonlinear dynamics of the Frenkel-Kontorova model with impurities. Phys. Rev. B, 1991, **43**, 1, 1060-1073
- W. Thomson (Lord Kelvin). Mathematical and Physical Papers.– London, 1890, 592 p.
- 232. *Л.Д. Ландау,* Е.М. *Ли*фшиц. Механика, М.: Наука, 1965, 204 с.
- 233. В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер, В.П. Володин, Л.А. Лайус. Энергетика адиабатически нагружаемого возбужденного ангармонического осциллятора. – ФТТ, 1997, **39**, №1, сс.153 – 158
- 234. Р.Х. Сабиров. ФТТ, 1984, **26**, №5, сс. 1358-
- 235. А.И. Лурье. Теория упругости. М., Наука, 1970, 940 с.
- 236. В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер, В.П. Володин, А.И. Лайус.
 Энергетика термоупругого эффекта в твердых телах. ФТТ, 1998,
 40, №8, сс. 1548-1551

- 237. В.Л. Гиляров. Статистико-механические методы для описания деформации и разрушения твердых тел. – В сб. Нелинейные эффекты в кинетике разрушения, Ленинград, ФТИ, 1988, 181 с.
- А.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости, М.: Наука, 1965, 202 с.
- 239. Л.И. Седов, Механика сплошной среды. Т. 1. М.: Наука, 1970, 492 с.
- 240. В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер, Л.А. Лайус. Об адиабатическом инварианте в термодинамике твердых тел. – ФТТ, 1999, 41, №1, сс. 134-136
- 241. А. Марадудин, З. Монтроллл, Дж. Вейсс. Динамическая теория кристаллических решеток в гармоническом приближении. – М.: Мир, 1965, 383 с.
- 242. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. М.: Наука, 1989, 78 с.
- 243. А.И. Слуцкер, Л.А. Лайус, В.Л. Гиляров, И.В. Гофман. Продольное термическое расширение и термоупругий эффект в ориентированных жесткоцепных полимерах. – ВМС, 2002, 44, №9, сс. 1543-1549.
- 244. А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, Г. Дадобаев, Л.А. Лайус, И.В. Гофман, Ю.И. Поликарпов. Отрицательное продольное расширение и амплитуда продольных колебаний в кристаллах полиэтилена (эксперимент и теория). – ФТТ, 2002, 44, №5, сс. 923-929

- 245. В.И. Веттегрень, А.И.Слуцкер, В.Л.Гиляров, В.Б.Кулик, Л.С.Титенков. Термическое расширение скелета цепных молекул в кристаллах полимеров. – ФТТ, 2003, 45, №8, сс. 1528-1534
- 246. F.J. Elmer. Is self-organized criticality possible in dry friction?, in B.N.J. Persson and E. Tosatti (eds.) Physics of Sliding Friction , (Kluwer Academic Publishers,Dordrecht), (1996).