

## Краткие сообщения

01

### Незатухающие колебания спекания

© В.А. Титов

Волгоградский государственный университет,  
400062 Волгоград, Россия  
e-mail: Detruanto@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 27 декабря 2011 г.)

Колебания спекания в стеклообразной пленке метана с хлором быстро затухают. Изменение граничного условия делает их слабозатухающими, а дозированные синхронизованные инъекции вакансий высокоэнергетическими частицами позволяют получить автоколебательную систему. Детализирован механизм колебаний спекания. В активной среде неравновесного стекла, сверхпересыщенного вакансиями, при жидкоподобном поведении возникает осциллирующая диссипативная структура. В ее эволюциях особая роль принадлежит капиллярному движению среды.

#### 1. Введение

1.1. Применение к открытой термодинамической системе закритического внешнего воздействия приводит к выполнению необходимых и достаточных условий явления самоорганизации, при котором проявляется новый режим функционирования системы с образованием диссипативной структуры. Возможно эволюционирование диссипативной структуры в простых случаях в монотонном режиме или с осцилляциями.

1.2. В опыте Эванса [1] при исследовании микроструктуры молибдена, облученного ионами азота, в кристаллической решетке металла образовывались точечные дефекты и межузельные атомы. При повышении температуры эти вакансии, двигаясь в кристалле, образовывали кластеры дефектов в виде сферических вакансионных пор. При определенных условиях облучения вакансионные поры располагались в виде правильных „сверхрешеток“. Образование упорядоченных структур вакансионных пор было следствием когерентного динамического взаимодействия дефектов с кластерами и диффузионного взаимодействия между порами.

1.3. Описаны опыты по наблюдению явления колебаний спекания в стеклообразной пленке конденсата метана с хлором (5:1), приготовленного из отдельных молекулярных потоков средней интенсивности на холодной подложке из плавленого кварца при гелиевых температурах [2]. На любом участке пленки сменяли друг друга оптически-прозрачные и оптически-мутные состояния. Рассеивающие свет структуры вакансионных пор осциллировали с затуханием. Обнаруживались они не только по светорассеянию, но и по резонансному отклику на наложение ультразвукового поля.

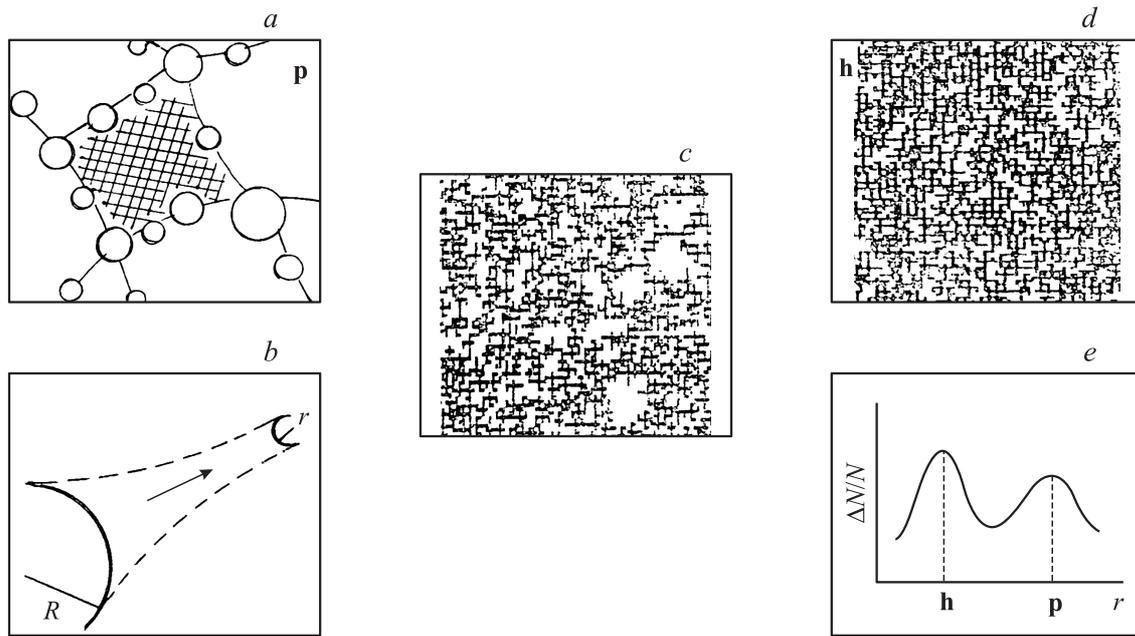
Особенностями структурообразования при формировании пленки на подложке были реализация дальней агрегации [2], приводящей к однократному сверхпересыщению структуры вакансиями (закритическому воздействию на структуру) и формирование разнообразных

структурных ловушек. Молекулы на метастабильных дистанционных связях с неоптимальной ориентацией отдают в фононную подсистему только часть своей энергии. Среда в целом приобретает свойство энергоемкости и способности к коллективным эффектам типа энергетических цепей, транспортирующих порции энергии к неоднородностям структурной сетки, на которых, благодаря синергии, эффективность воздействия усиливается. В активной среде такого типа проявляются эффекты самовоздействия. Генерируемые энергетические цепи становятся эффективными активаторами процессов массопереноса, процессов химического превращения. При этом сами они в нелинейной среде проявляют гистерезис — запаздывание.

Стеклованию смеси способствует присутствие молекул хлора в указанной пропорции. Принципиально важной отметкой на температурной шкале является температура стеклования  $T_g$ , разделяющая области твердоподобного поведения стекла  $T < T_g$  и жидкоподобного поведения при  $T > T_g$ . Приготовление стеклообразного пленочного образца производилось при температуре подложки  $T_0$ , приближающейся к  $T_g$  снизу. Охлаждение пленки приводило к фиксации — замораживанию фазы колебания спекания  $\Phi_1$  в области твердоподобного поведения. При нагревании выше  $T_g$  фаза колебания вновь становилась функцией времени  $\Phi(t) = 2\pi t/T_s + \Phi_1$ , где  $\Phi_1$  — „замороженная“ фаза,  $T_s$  — временной интервал от „просветления“ до „просветления“, условно именуемый периодом колебания, зависящим от активности среды, от температуры и от наличия внешних воздействий (например, ультразвукового поля).

#### 2. Эксперимент и обсуждение

2.1. Возникающие в пленке метана с хлором колебания спекания затухают, обнаружив три полных колебания спекания, и далее переходят в асимптотический



**Рис. 1.** Иллюстрации к феноменологической модели колебаний спекания в области аномального стеклования при  $T \geq T_g$  для конденсата метана с хлором, пересыщенного вакансиями и обладающего экстремальной структурной неравновесностью: *a, d* — поворотные точки при колебаниях спекания: *p* (pore) и *h* (homogeneous); *p* — диссипативная структура с крупными порами, *h* — равномерное распределение малых агрегатов вакансий; *c* — промежуточное состояние, соответствующее наибольшей плотности потока капиллярного движения жидкоподобной среды (на *c* и *d* представлены фрагменты машинно-симулированных по ОДА-модели перколяционных кластеров); *b* — кривые поверхности границ раздела, приводящие при жидкоподобном поведении среды к капиллярному течению; поток увлекает и вакансии, прекращая рост крупной поры и приводя к последующему ее развалу на малые агрегаты вакансий; *e* — модельное совмещение двух распределений  $(\Delta N/N)_1$  и  $(\Delta N/N)_2$  пор и агрегатов вакансий по размерам *r* для поворотных точек *h* и *p*.

режим спекания. В [2] дается объяснение быстрого затухания посредством условного выделения трех зон по толщине пленки и определения их функционирования при осцилляциях диссипативной структуры. В частности, это связано с наличием макроскопических диффузионных потоков в верхней зоне, вблизи границы „пленка-вакуум“, на которой имеется полная проницаемость (прозрачность) для вакансий. Функционирование верхней зоны как „насоса“, удаляющего вакансии из среды и выбрасывающего их в вакуум, — основная причина быстрого затухания. Изменение граничного условия посредством размещения барьерного слоя, непроницаемого для вакансий, т.е. замена границы „пленка-вакуум“ на границу „пленка-кристалл“, резко уменьшит коэффициент затухания благодаря прекращению „откачки“ вакансий из среды, но он не станет нулевым. Для получения незатухающих колебаний спекания потребуются дозированная и синхронизованная инъекция новых порций вакансий.

2.2. В опыте Эванса принципиально иначе создавалось первоначальное пересыщение вакансиями — посредством облучения высокоэнергетическими частицами. Это могут быть ионы, нейтроны, гамма-кванты. Детализация в этой части оставлена за пределами работы и далее не рассматривается. Возникновение сверхрешетки вакансионных пор, с последующей ее стабилизацией

соответствует случаю  $T_s \rightarrow \infty$ , что наблюдалось и в стеклообразной пленке метан-хлор при охлаждении ниже  $T_g$ .

2.3. Соединение двух экспериментальных фактов: наблюдение затухающих колебаний спекания в стекле метана с хлором и управляемого образования точечных дефектов в кристаллической решетке молибдена (или структурной сетке стекла) позволяет обсуждать получение незатухающих колебаний спекания. Для этого потребуются уточнения и дополнения к механизму колебаний спекания в пленке метан-хлор.

2.4. На рис. 1 частично иллюстрируются составляющие состояния и процессы предлагаемой модели явления колебаний спекания. Не только наблюдение оптически-мутного состояния при светорассеянии вакансионными порами, но в большей степени достижение резонансного отклика при внешнем воздействии ультразвуком на структурную реорганизацию конденсата стали экспериментальным обоснованием для привлечения представлений о диссипативной структуре. Многократное ускорение процессов (более чем на порядок) в спекающемся конденсате обосновывает предположение о возрастании участия энергетических цепей, увеличивающих коэффициент диффузии до „предплавленных“ значений и соответственно воздействующих на вязкое течение среды. Далее такой смысл вкладывается в

понятие „самовоздействие на собственное перетекание“ самой активной среды. Для единичного объема среды обозначим работу самовоздействия —  $A^*$ . Резонансный отклик дает основание для предположения о существовании характерного размерного параметра, возникающей в пространстве образца и исчезающей через половину периода  $T_s$  диссипативной структуры, создаваемой крупными порами. На рис. 1, *a* эта поворотная точка колебательного процесса названа „р“ (pore). Она соответствует наблюдаемому оптически-мутному состоянию. Вторая поворотная точка иллюстрируется на рис. 1, *d* и соответствует оптически-прозрачному состоянию образца. В этом состоянии крупные поры уже „рассыпаны“ (с значительным увеличением площади поверхности и соответствием поверхностной энергии) на распределенные равномерно малые агрегаты вакансий. Между ними уже нет градиента кривизны поверхностей границ раздела фаз. Обозначение этого состояния на рисунке — „h“ (homogeneous), поверхностная энергия в единичном объеме среды —  $q_\pi$ . Колебательной эволюции из р в h присуще  $q_{\pi 2} > q_{\pi 1}$ .

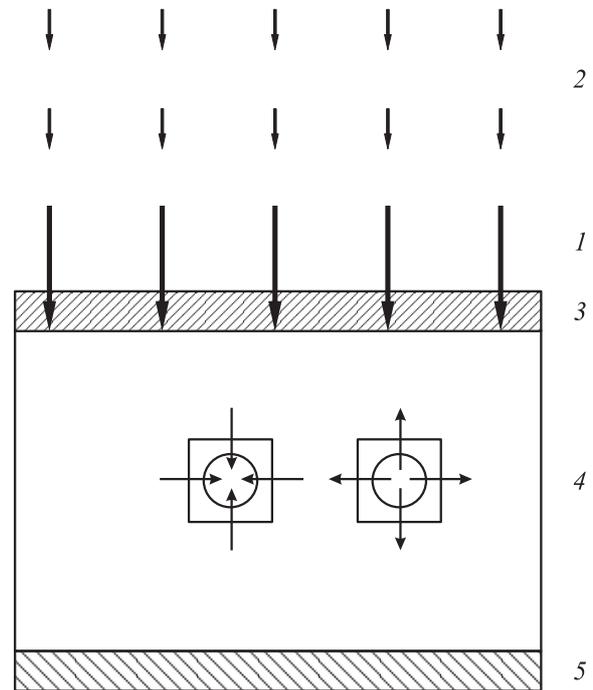
На рис. 1, *c, d* представлены фрагменты машинно-симулированных перколяционных кластеров, полученных на квадратной решетке по ОДА (DLA, ограниченная диффузией агрегация) модели [3]. Предполагается, что они удовлетворительно иллюстрируют этапы эволюции структуры, при определенных  $\Phi$ . На рис. 1, *c* показано состояние колебательного процесса, наиболее соответствующее наличию капиллярного течения жидкоподобной среды конденсата.

Распространенный в природе процесс капиллярного передвижения жидкости применительно к колебаниям спекания иллюстрируется на рис. 1, *b*. Представление поры как почти сферической границы раздела аморфной среды, способной перетекать при жидкоподобном поведении, и ее насыщенного пара приводит к представлениям о кластере со многими встроенными кривыми поверхностями разной кривизны, под которыми возникает лапласово снижение давления. На рис. 1, *b* показан условный капилляр (ограничен пунктирными линиями), на концах которого поддерживаются разные давления. Стрелка соответствует вектору плотности потока переноса массы. Стрелка направлена от крупной поры к мелкой. Возникающий поток молекул увлекает все структурные элементы надмолекулярной организации, в том числе вакансии и структурные ловушки. Интенсификация выходов молекул из структурных ловушек и развития цепей, обрывающихся на неоднородностях текущей структуры, доводит энергетические инъекции до значений, соответствующих особенностям в количественных показателях плотностей потоков, а именно: при  $T = 0.3 T_m$ , они могут быть такими, как при  $T = 0.9 T_m$ , где  $T_m$  — температура плавления матрицы. Поток молекул, увлекший малые агрегаты вакансий, продвигает их в направлении от крупной поры к более мелкой и приводит к тому, что рост крупной поры прекращается. К мелкой поре, наоборот, подтекают новые агрегаты вакансий. При этом действующие градиенты кривизны

уменьшаются. Полный „развал“ крупной поры напоминает движение физического маятника по инерции к точке поворота, в рассматриваемом случае — через положение равновесия к точке поворота h. Проследим превращения энергии при эволюции структуры от точки поворота р, присвоив ей индекс 1, к h, которой припишем индекс 2:  $-[(q_{\pi 2} + q_{st 2}) - (q_{\pi 1} + q_{st 1})] = A^*$ . Отметим, что  $q_{\pi 2} > q_{\pi 1}$ , при этом  $q_{st 2} < q_{st 1}$ , но  $|\Delta q_\pi| < |\Delta q_{st}|$ . Состоянию р соответствует минимальная поверхностная энергия и наибольший градиент кривизны поверхностей. Однако это не приводит к немедленному достижению максимальной плотности потока текущей среды из-за эффекта запаздывания при самовоздействии (гистерезиса).

На рис. 1, *d* показано модельное совмещение двух распределений неоднородностей структуры по величине их эффективного размера  $r$  для состояний р и h. Полное колебание — это движение h—р—h, что соответствует наблюдавшейся эволюции от оптически-прозрачного через оптически-мутное, вновь к оптически-прозрачному.

Модельные представления, развитые в настоящей работе, дополняют деталями ранее предложенный подход [2] к изучению явления колебаний спекания.



**Рис. 2.** Диаграмма взаимодействующих элементов для получения незатухающих колебаний спекания: 1 — схематически показано первое закритическое возмущение системы метан-хлор, соответствующее начальному сверхпересыщению вакансиями при росте пленки; 2 — синхронизованное с состоянием h при колебаниях спекания дозированное инжектирование вакансий для поддержания незатухающих колебаний; 3 — барьерный слой для вакансий; 4 — расширенная область с осциллирующей диссипативной структурой (кружками показаны стоки и истоки вакансий в среде); 5 — подложка, охлажденная до гелиевых температур.

### 3. Заключение

3.1. Проводя аналогию с процессами в электрическом колебательном контуре, отметим, что аналогом явления самоиндукции выступает капиллярное движение нелинейной жидкоподобной среды с выраженными эффектами самовоздействия на активацию собственного вязкого течения и проявлением гистерезиса.

3.2. Для восполнения энергии, диссипируемой посредством самовоздействия среды и отводимой в резервуар (подложку), и поддержания колебаний спекания незатухающими требуются дозированные и синхронизованные с фазами этих колебаний инъекции вакансий в структурную сетку стекла. Для обеспечения положительной обратной связи инжектирование следует производить в состоянии  $h$ . Элементы системы с незатухающими колебаниями спекания приведены на диаграмме, представленной на рис. 2. Область среды с переключающимися стоками-истоками вакансий [2] расширена посредством изменения граничного условия для вакансий. Жирными стрелками показано первое закритическое возмущение открытой системы, соответствующее начальному сверхпересыщению структурной сетки вакансиями, как следствие дальней агрегации при росте пленки. Последующие „порции стрелок“ изображают дозированные и синхронизованные инъекции вакансий потоками высокоэнергетических частиц.

### Список литературы

- [1] Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. М.: МГУ, 1989. 240 с.
- [2] Титов В.А. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 127–131.
- [3] Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1987. 254 с.