

01

Динамический структурный переход

© Г.Е. Скворцов

С.-Петербургский государственный университет

Поступило в Редакцию 3 августа 1998 г.

Обсуждается феномен динамического структурного перехода. Указываются его основные характеристики и закономерности, а также некоторые эффекты и применения.

Структурный переход (СП) является основной формой качественно-го изменения систем вследствие воздействий.

Феномен СП рассматривался на основе законов неравновесных процессов [1,2] при условиях малого динамизма в [3,4].

Особый интерес представляют динамические СП (ДСП), которые демонстрируют чрезвычайное разнообразие структур. Многие из них могут служить, и уже являются, основой эффективных технологий (ВТСП и наноструктуры, фотосинтезирующие металлокомплексы и т.д.).

Неравновесным переходам посвящено множество исследований на основе синергетического подхода [5] и получены впечатляющие результаты.

Однако общая картина феномена ДСП пока отсутствует и многие актуальные вопросы остаются открытыми.

Далее рассматриваются общие закономерности ДСП, обсуждаются некоторые эффекты ДСП и их применения.

1. Охарактеризуем СП, дополняя приведенные в [3] признаки и свойства с учетом неравновесности.

1.1. Структурно-кинетическими элементами процесса СП являются флуктоны, которые с ростом воздействия приобретают возрастающую активность.

При достаточном потоке (вводе или выводе) энергии или другого ресурса флуктоны концентрируют ресурс, трансформируются подходящим образом, а затем в резкой форме дезактивируются. Имея в виду свойство активации, будем называть флуктоны ДСП "аксеонами".

Примерами аксеонов являются растущие кластеры, переходные комплексы химических реакций, очаги воспламенения, дилатоны [6].

Указанные три этапа преобразования аксеонов обуславливают три стадии СП, которые обнаруживаются в той или иной форме для различных переходов [7–9]. В общем случае ДСП могут иметь более трех стадий; например, при горении титана в азоте обнаружено шесть стадий [10].

1.2. Определяющие классификационные характеристики СП даны в [3]. Соответствующие степени неравновесности имеют вид

$$A_{12} = \left| \frac{a_{n2} - a_{n1}}{a_{n1}} \right|, \quad E = \left| \frac{e - e_0}{\mathcal{E}_s} \right|, \quad P = \left| \frac{\dot{e} - \dot{e}_0}{\dot{\mathcal{E}}_s} \right|,$$

$$\text{res} = \left[1 + k_n^\pm \left| \frac{a_n - a_{nc}}{a_{nc}} \right|^{\gamma^\pm} \right]^{-1}; \quad (1)$$

$$H = \tau_s |\partial_t \ln A|, \quad L = \lambda_s |\partial_x \ln A|, \quad (2)$$

$a_{n1,2}$ — значения определяющих величин в граничных точках СП; e — удельная энергия осуществления перехода, e_0 — квазиравновесное значение; \mathcal{E}_s — средняя внутренняя энергия флуктона; $\dot{e}, \dot{e}_0, \dot{\mathcal{E}}_s$ — соответствующие мощности; a_{nc} — значения в граничной точке стадии перехода; τ_s, λ_s — характерные средние время и размер флуктона.

1.3. Динамическими можно считать СП, результаты которых существенно зависят от величин P, H, L ; как показывает опыт, для этого их значения должны превышать 0.2.

Зависимость границ и результатов СП от скорости H и отношения масштабов L продемонстрирована для переходов разного рода: мартенсовых превращений [11], предплавления [8], детонации [12], стеклования [13], аномальной релаксации [14].

Как правило, повышение скорости увеличивает границу СП g_c , что можно отразить простыми соотношениями:

$$(g_c - g_{co})/\tau_s = \partial_t g_c, \quad \tau_s = \tau_s(g, s), \quad (3)$$

$$g_s \frac{\partial F}{\partial g} = k_F (F_c - F_{co}), \quad F = F(g, \Pi), \quad (4)$$

∂_{co}, F_{co} — граничные значения при малой скорости, τ_s — время трансформации аксона.

1.4. Увеличение неравновесности выявляет трехуровневый характер ДСП. Микро-, мезо- и макроуровни эволюции флуктонов согласуются с их энергетическими этапами и связаны со стадиями ДСП.

Например, аномальная релаксация в ударной волне, рассматриваемая как ДСП, идет в последовательности: макро, микро, мезо, макро, которой соответствуют активация, трансформация и дезактивация.

1.5. Важной характеристикой СП является связь прямого и обратного переходов (прямому соответствует ввод энергии, обратному — вывод).

Квазиравновесные соотношения Клаузиуса–Клапейрона и правило Максвелла теряют силу с увеличением неравновесности, а прямой и обратный переходы становятся все более асимметричны. Качественную связь между ними можно выявить, если использовать закономерность изменения числа степеней свободы при СП (см. далее).

2. Укажем основные закономерности ДСП и ряд их следствий.

2.1. Для процесса СП в полной мере справедливы все законы воздействий [1–3].

Границами качества являются значения меры действия $g_{1,2}$ соответствующие началу и концу СП [3], а также точка перегиба $g_3 \approx (g_1 + g_2)/2$, соответствующая стадии трансформации аксеонов.

Закон аномальности [1] для этой границы будет иметь место по отношению к первой производной определяющей величины. Закон чередования неравновесности [2] проявляется в виде колебательного режима вблизи g_1 [7,15].

2.2. В соответствии с п. 1.1. можно считать, что имеет место закономерность трансформации энергии при ДСП.

Эта закономерность утверждает, что преобразование флюктонов ДСП идет в три стадии; первые две — активация, третья — дезактивация.

Активация включает локализацию и поглощение энергии и сопровождается ростом флюктонов. Аккумуляция энергии охватывает вводимую энергию, освобождающуюся структурную, а также внешнюю полевою.

Поскольку последняя, как известно, в целом на порядки превосходит свободную энергию массовой формы материи, имеют основания факты обнаружения избытка энергии в процессах, включающих ДСП. Примером может служить специальный режим электролиза воды [16].

Следует полагать, что таковы же истоки феномена Чижевского — влияние на живые объекты космоса. Достаточно принять во внимание факт СП природы процессов жизни.

2.3. Одной из основных закономерностей процесса СП является резкое увеличение числа степеней свободы в ходе СП и увеличение или уменьшение их в итоге при вводе или выводе энергии.

Эта закономерность объясняет существенное возрастание теплоемкости, затухания звука, диэлектрических потерь, возрастание и уменьшение электропроводности, уменьшение скорости звука и т.д. в ходе и соответствующее их изменение в итоге прямого или обратного СП.

Изменение числа степеней свободы Δn_f можно определять, используя пропорциональную величину — изменение скорости звука v_s

$$\frac{\Delta n_f}{n_f} = k \frac{\Delta v_s}{v_s} \approx \frac{k}{v_s} \frac{\partial v_s}{\partial g} \Delta g. \quad (5)$$

Выражая v_s с помощью уравнения состояния, получим критерий СП, аналогичный газодинамическому для АР [14].

С точки зрения обсуждаемой закономерности представляется естественным использование ДСП-эрозионного разряда [15] для эффективного поглощения энергии мощных электрических импульсов (С.Е. Емелин).

2.4. Существенной закономерностью ДСП является асимметрия прямого и обратного переходов.

Асимметрия возрастает с увеличением неравновесности. Ее можно измерять величиной относительной площади петли гистерезиса.

Например, для изотермического цикла пар (1), (2) — жидкость (3), (4) — пар (1) с использованием уравнения состояния ВДВ асимметрия as приближенно равна

$$as \approx (V_1 - V_4)(p_2 - p_1)/p_2 V_1, \quad p = p_{ВВ}(V), \quad (6)$$

согласно (3,4) $p_2 > p_M > p_1$, $V_2 < V_{M1}$, $V_4 > V_{M2}$;

p_M , $V_{M1,2}$ — значения, предписываемые правилом Максвелла.

Асимметрия ДСП имеет самые разные проявления: для горения, разрушения и т.п., очевидно, обратные СП отсутствуют; для мартенситных превращений при охлаждении имеет место пластичность и сильное акустическое излучение, при нагреве — эффект памяти формы и слабое излучение [11,17].

Заметим, что циклы ДСП при достаточной неравновесности и подходящей их реализации предоставляют возможность эффективного преобразования и получения энергии. Оригинальный способ такого рода предложил Г.В. Скорняков [18].

2.5. При действии двух или более факторов СП проявляется "радикальная" закономерность, обусловленная присущей СП неустойчивостью.

Эта закономерность содержит два утверждения, которые относятся к двум случаям: малые по сравнению с основным воздействием и близкие по величине факторы СП. В первом случае процесс СП и его результат существенно изменяется (предсказуемым образом). Во втором — результат ДСП радикально отличается от "составляющих" СП и предсказуем с той или иной вероятностью.

Примеры "малой радикальности": эффекты влияния шумов на СП, химический катализ, интенсификация и устранение пламени электрическим полем, влияние примесей на явление АР, устранение флуктонов полем [19].

Проведение исследований в области двух-трехфакторных СП чрезвычайно перспективно (хотя и требует преодоления "неопределенности результата"). Имеющиеся отдельные опыты подтверждают это.

В заключение ограничимся двумя замечаниями. Представленные в работе закономерности имеют множество продуктивных следствий и применений. Применения их к отмеченным выше процессам ДСП обнаруживают их новые стороны. Использование этих закономерностей позволяет сформировать весьма общую модель описания ДСП.

Список литературы

- [1] Скворцов Г.Е. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 7. С. 23.
- [2] Скворцов Г.Е. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 10. С. 17.
- [3] Скворцов Г.Е. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 3. С. 80.
- [4] Скворцов Г.Е. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 19. С. 7.
- [5] Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М., 1979. 512 с.
- [6] Веттегрень В.И., Новак И.И., Тохметов А.Т., Порецкий С.А., Якименко Ю.И. Нелинейные эффекты в кинетике разрушения. Сб. Л., 1988. С. 106.
- [7] Смирнов А.П. Системы особых температурных точек твердых тел. М., 1986. С. 210.
- [8] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 21. С. 1.
- [9] Зув Л.Б., Данилов В.И., Горбатенко В.В. // ЖТФ. 1995. Т. 65. В. 5. С. 91.
- [10] Хоменко И.О., Мукасян А.С., Мержанов А.Г. // ДАН СССР. 1992. Т. 326. В. 4. С. 673.
- [11] Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Эффект памяти формы. Л., 1987. 216 с.
- [12] Баланкин С.А., Любомудров А.А., Севрюков И.Г. // ЖТФ. 1989. Т. 59. В. 12. С. 102.

- [13] *Siney R.N.* In Phase Transitions and Relaxation in Systems with Competing Energy Scales. 1993. P. 259.
- [14] *Мишин Г.И., Бедин А.П., Юценкова Н.И., Скворцов Г.Е., Рязин А.П.* // ЖТФ. 1981. Т. 51. В. 11. С. 2315.
- [15] *Емелин С.Е., Пирозерский А.Л., Семенов В.С., Скворцов Г.Е.* // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 19. С. 54.
- [16] *Ляхов Б.Ф.* // ЖФХ. 1998. Т. 72. В. 4. С. 765.
- [17] *Плотников В.А.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 1. С. 31.
- [18] *Скорняков Г.В.* // ЖТФ. 1995. Т. 65. В. 1. С. 35.
- [19] *Зельдович Я.Б., Михайлов А.С.* // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. В. 2. С. 70.