

УДК 53.01: 539.5

І.Г. Грабар<sup>1</sup>, М.М. Марчук<sup>2</sup>Житомирський національний агроекологічний університет<sup>1</sup>Національний університет водного господарства та природокористування<sup>2</sup>**МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ МАСШТАБУ НА ФРАКТАЛЬНУ РОЗМІРНІСТЬ ТА ПОРІГ ПЕРКОЛЯЦІЇ НАНООБ'ЄКТІВ**

*На прикладі стохастичного моделювання двохкомпонентної перколяції, як геометричного фазового переходу, виявлено та кількісно описано роль масштабу. Показано, що на кінцевомірних моделях має місце ряд особливостей, що визначаються характерним розміром області  $L$ . Встановлено, що при зменшенні  $L$  поріг перколяції  $P^*$  збільшується; полоса фазового переходу також збільшується, а фрактальна розмірність нанооб'єктів зменшується.*

*Показано, що ймовірність появи з'єднуючого кластера описується розподілом Фермі-Дірака-Грабара  $W(L) = 1/(1 + \exp((P^* - P)/L))$ . Експериментально підтверджено декартове наближення проф. Грабара залежності порога перколяції  $P^*$  від фрактальної розмірності простору  $D$ :  $P^* = 1 - \ln((D+1)/2)$ . Показано можливості його застосування для прогнозування властивостей наноматеріалів, наприклад, температури плавлення наночастинок.*

*Ключові слова:* наноматеріали; фазові переходи; поріг перколяції; фрактальна розмірність; з'єднуючий кластер.

И.Г. Грабар, М.М. Марчук

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАСШТАБА НА ФРАКТАЛЬНУЮ РАЗМЕРНОСТЬ И ПОРОГ ПЕРКОЛЯЦИИ НАНООБЪЕКТОВ**

*На примере стохастического моделирования двухкомпонентной перколяции, как геометрического фазового перехода, обнаружено и количественно описано роль масштаба. Показано, что на конечномерных моделях имеет место ряд особенностей, определяемых характерным размером области  $L$ . Установлено, что при уменьшении  $L$  порог перколяции  $P^*$  увеличивается; полоса фазового перехода также увеличивается, а фрактальная размерность нанообъектов уменьшается.*

*Показано, что вероятность появления соединяющего кластера описывается распределением Ферми-Дирака-Грабара  $W(L) = 1/(1 + \exp((P^* - P)/L))$ . Экспериментально подтверждено декартово приближение проф. Грабара зависимости порога перколяции  $P^*$  от фрактальной размерности пространства  $D$ :  $P^* = 1 - \ln((D + 1)/2)$ . показаны возможности его применения для прогнозирования свойств наноматериалов, например, температуры плавления наночастиц.*

*Ключевые слова:* наноматериалы; фазовые переходы; порог перколяции; фрактальная размерность; соединяющий кластер.

I.G. Grabar, M.M. Marchuk

**IMPACT ON DESIGN SCALE AND FRACTAL DIMENSION PERCOLATION THRESHOLD NANO-OBJECTS**

*For example, two-component stochastic modeling percolation as geometric phase transition revealed and quantitatively describe the role of scale. It is shown that the model is a final measure several features that define a typical size of  $L$ . determined that a decrease in  $L$  percolation threshold  $P^*$  increases; band phase transition also increases and decreases the fractal dimension of nano-objects.*

*It is shown that the probability of connecting cluster described distribution of Fermi-Dirac-Grabar  $W(L) = 1/(1 + \exp((P^* - P)/L))$ . Experimentally confirmed Cartesian approximation prof. Grabar depending percolation threshold  $P^*$  space of fractal dimension  $D$ :  $P^* = 1 - \ln((D + 1) / 2)$ . The possibilities of its use for predicting the properties of nanomaterials, such as the melting temperature of nanoparticles.*

*Keywords:* nanomaterials; phase transitions; percolation threshold; fractal dimension; clipping cluster.

**Вступ.** Одна із визначних ознак 21 століття – надзвичайно широке застосування нанотехнологій та наноматеріалів. В тому числі – і для створення композитних покриттів, що працюють в екстремальних умовах. Особливістю застосування наноматеріалів є їх ряд унікальних фізико-механічних властивостей, що розкривають необмежені технологічні можливості. Показано, що принаймні частина цих унікальних властивостей наночастинок може бути пов'язана зі змінами їх фрактальної розмірності. Відомо, що окремо взятий атом не передає фізичних властивостей речовини. Так, щоб визначити температуру плавлення, необхідно досліджувати групу атомів. Причому, їх роль в процесі плавлення суттєво різна в залежності від їх розміщення – на поверхні чи в глибині об'єму. Очевидно, що при переході від макроскопічних до наномасштабів весь комплекс фізичних і технологічних властивостей зазнає змін. Навіть у випадку правильної геометричної форми – сфери, куба, циліндра чи конуса – для об'єктів з характерними розмірами  $10^{-9} \dots 10^{-7}$  м їх фрактальна розмірність  $D < 3$ . Показано, що це може приводити до суттєвої зміни

дії фізичних законів, особливо для випадків, коли в явному чи неявному вигляді розмірність простору присутня в цих законах.

**Постановка проблеми.** Сучасні досягнення теорії перколяції активно використовуються в матеріалознавстві, електропровідності, теорії фільтрації, хімії, біохімії, вірусології, фізиці міцності і надійності конструкцій, моделях поширення інформації, моделях маніпуляції свідомості і т.п.

Доступність потужних комп'ютерів та сучасних алгоритмів сприяють подальшому розширенню інтересу до задач перколяції в найрізноманітніших областях. Однак, оскільки задачі моделювання з'єднуючих кластерів є задачами  $D$ -мірної комбінаторики, то теоретичний аналіз можливих переборів навіть для двомірної ґратки  $5 \times 5$  містить  $\sim 25! \sim 10^{25}$  варіантів, і, зрозуміло, на сьогоднішній день доступними є лише числові методи дослідження. В той же час задачі  $5 \times 5$  чи навіть  $50 \times 50$  не мають особливої цінності для практичних задач фізики міцності, матеріалознавства, нанотехнологій, електропровідності, метеорології, розповсюдження інформації тощо.

З іншої сторони, накопичення значної кількості результатів числового моделювання для великих значень  $L$  має привести до серйозних теоретичних узагальнень, а, можливо і до теоретичних методів аналізу, як це було з розробкою методу ренорм-групи. Нами за останні 20 років розроблено ряд алгоритмів та виконані значні статичні дослідження перколяції [1-2] в найрізноманітніших задачах для  $3 \geq D \geq 1$ .

**Аналіз досліджень і публікацій.** Поштовхом даних досліджень послуговували незвичні результати, отримані нами при дослідженні кінетики фазових переходів в задачі перколяції [1-6]. Моделювання перколяції, як геометричного фазового переходу, успішно застосовується для кількісного дослідження фазових переходів та вивчення властивостей нанооб'єктів. Як правило, під фазовим переходом розуміють миттєву зміну стану системи при незначній зміні керуючих параметрів (рис.1). Дійсно, в задачах перколяції при розмірі області  $L \rightarrow \infty$  має місце кінетика типу рис.1. Але частіше при дослідженні реальних систем доводиться мати місце з кінцевомірними областями, де кінетика фазового переходу розмита в часі і просторі (рис.2), і це вимагає додаткового вивчення.

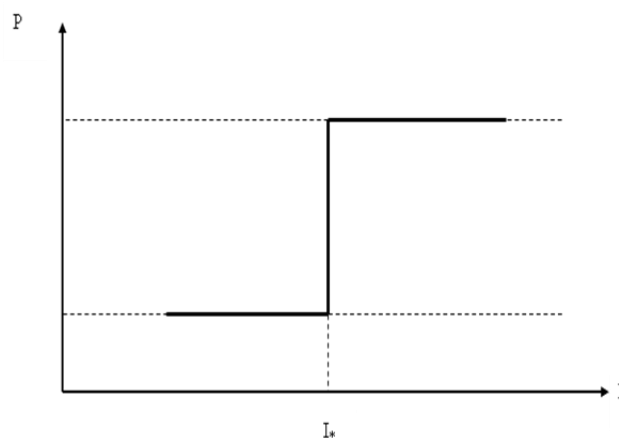


Рис.1. Фазовий перехід, як критична подія

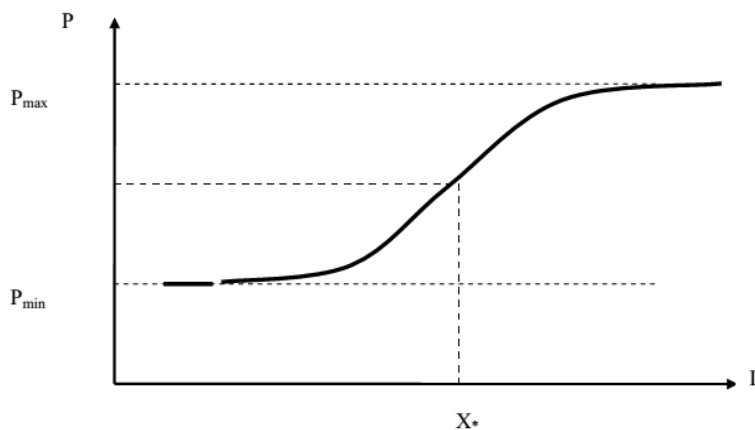


Рис.2. Фазовий перехід, як розмитий кінетичний процес

Результати величезної кількості статистичних розіграшів появи з'єднуючого кластера для різноманітних областей з розмірністю простору  $3 \geq D \geq 1$  завжди приводили до протиріччя – поріг перколяції ніяк не бажав залишатись постійним, і проявляв певні закономірності в своїй поведінці: збільшувався при зменшенні розміру області і її фатальної розмірності [1-6]. Власне, в результаті цих досліджень і було отримане декартове наближення проф. Грабара, що дозволяє для декартового розбиття області будь-якої розмірності  $D$  теоретично оцінити поріг перколяції  $P^*$ :

$$P_* = 1 - \ln \frac{D+1}{2} \quad (1)$$

Наявність функціональної залежності між порогом перколяції та фрактальною розмірністю простору дозволяє ініціювати наступну задачу – дослідити можливості визначення фрактальної розмірності простору за результатами моделювання ймовірності з'єднуючого кластера на цій області при багатократних ( $10^5 \dots 10^7$ ) повторах розіграшів.

**Ціль роботи.** Отримати кількісні оцінки впливу масштабу нанооб'єктів на кінетику фазових переходів в задачах перколяції, на поріг перколяції та фрактальну розмірність наночастинок та порівняти з експериментальними даними.

#### Перколяція на обмеженій області, як конкуренція за обмежені ресурси.

Нехай на деякій області розвивається двохкомпонентна перколяція: наприклад, початкова компонента  $A$  поступово замінюється проникненням в неї мікрочастинок компоненти  $B$ . Тоді ймовірність  $W$  виникнення нових з'єднуючих кластерів компоненти  $B$  від ймовірності заповнення  $P$  даної локальної підмножини на заданій (кінцево-мірній) області  $L^D$  пропорційна кількості вже утворених кластерів (аналог моделі Мальтуса):

$$\frac{dW}{dp} = L \cdot W \quad \text{для } p < p_* \quad (5)$$

Граничні умови:

$$W|_{p=0} = 0 \quad W|_{p=p_*} = \frac{1}{2}$$

Звідки:

$$W(p) = \frac{1}{2} e^{L(p-p_*)} \quad (6)$$

Однак, оскільки область кінцево-мірна (обмежені ресурси вільних клітин), то скористаємось наближенням, що враховує конкуренцію за обмежені ресурси:

$$\begin{cases} \frac{dW}{dp} = L \cdot W(W_{\max} - W) \\ W|_{p=p_*} = \frac{1}{2} \\ W_{\max} = 1 \end{cases} \quad (7)$$

Розділимо змінні:

$$\frac{dW}{W(1-W)} = L dp \quad (8)$$

Звідки:

$$\ln \frac{W}{1-W} = Lp + C \quad (9)$$

Підставимо в (5) граничну умову  $W|_{p=p_*} = \frac{1}{2}$

Тоді:

$$\ln \frac{\frac{1}{2}}{1 - \frac{1}{2}} = Lp_* + C = \ln 1 = 0$$

Звідки

$$C = -Lp_*$$

Це дозволяє отримати:

$$\ln \frac{W}{1-W} = Lp - Lp_*$$

Після перетворень

$$W = \frac{e^{L(p-p_*)}}{1 + e^{L(p-p_*)}} \quad (10)$$

Або, розділивши на чисельник, будемо мати:

$$W = \frac{1}{1 + e^{L(p-p_*)}} \quad (11)$$

Таким чином, ми отримали видозмінений варіант розподілу Фермі-Дірака. Варто відзначити, що даний вид розподілу ймовірності з'єднуючих кластерів проф. Грабар отримав в числових дослідженнях перколяції більше 20 років тому. До аналогічних результатів в інших задачах фазових переходів прийшли проф. Алієв С.А. [7] та проф. Ролов Б.Н. [8].

На рис. 3-6 наведені результати апроксимації результатів числового моделювання перколяції на декартових множинах  $L^D$  при  $L = 5; 20; 80; 320$  залежністю (11).

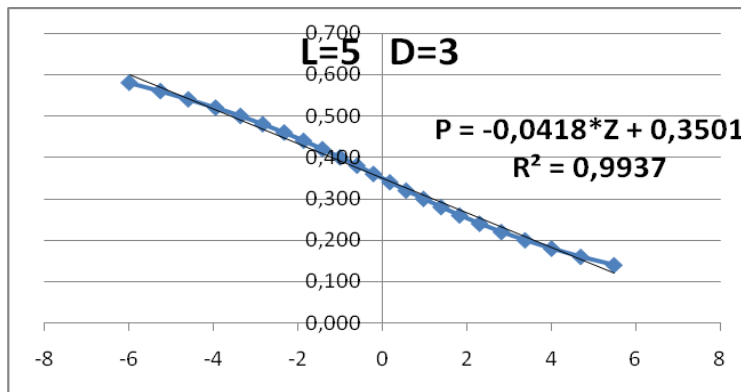


Рис. 3.

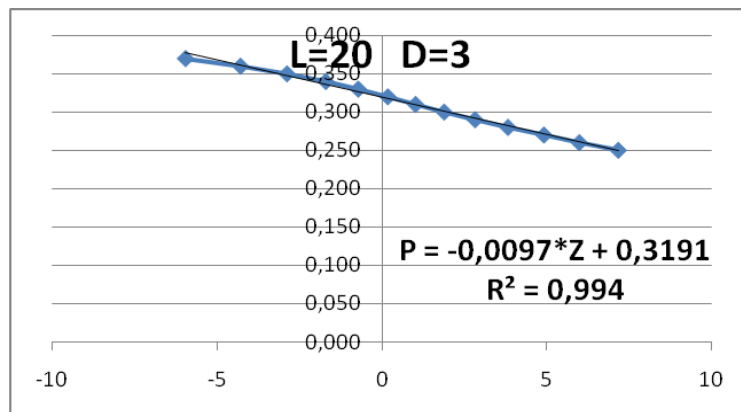


Рис. 4.

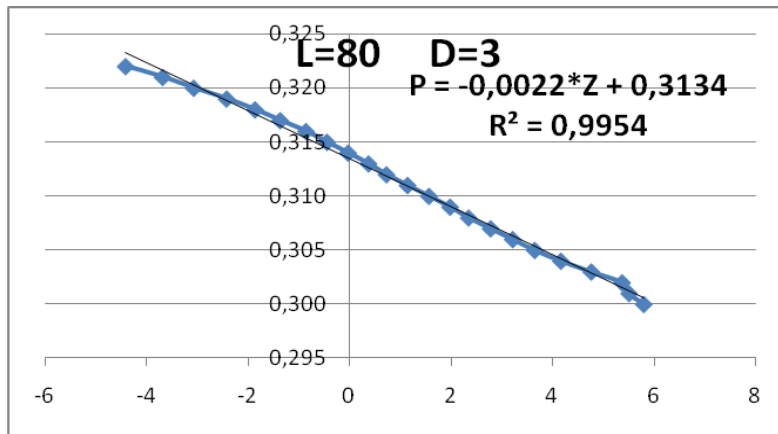


Рис. 5.

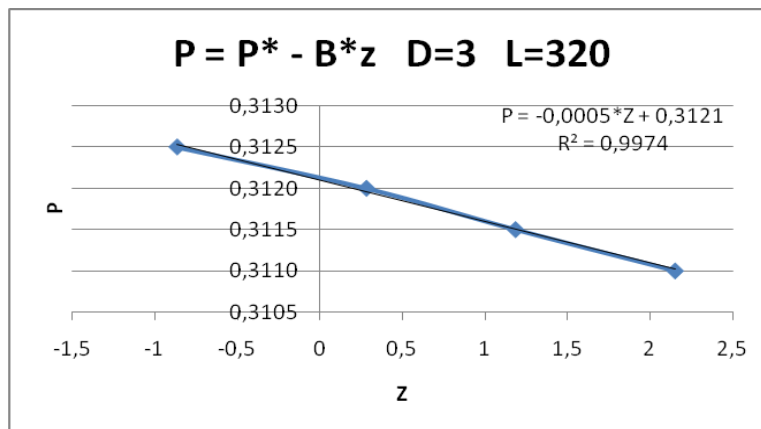


Рис. 6.

Легко бачити, що залежності рис.3-6 побудовані в координатах, що «лінеаризують» залежність (11), а саме:

$$P^* - P = \frac{1}{L} \ln\left(\frac{1}{W} - 1\right)$$

Або:

$$P = P^* - b * Z$$

де:

$$Z = \ln\left(\frac{1}{W} - 1\right); b = \frac{1}{L}$$

На рис.7 наведено залежність порога перколяції від розміру L кінцевої області, побудованими за даними рис.3-6. Як слідує з рис.7, при  $L > 20 \dots 40$  практично зникає вплив масштабу на поріг перколяції  $P^*$ .

Високі значення коефіцієнта кореляції ( $r > 0,99$ ) дозволяють стверджувати, що модель (11) адекватно описує кінетику  $W(p)$  - ймовірності виникнення з'єднуючого кластера на кінцевій області в умовах декартового розбиття. Легко бачити, що розв'язок (11) є одним з варіантів видозміненої моделі Ферхлюйста. Відомо, що модель Ферхлюйста гарно себе зарекомендувала в задачах динаміки популяцій саме в умовах обмежених ресурсів.

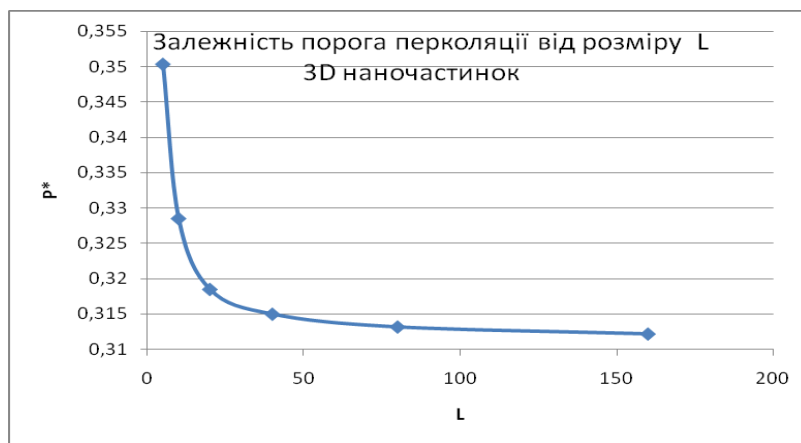


Рис. 7. Залежність порога перколяції  $P^*$  від розміру  $L$  (за результатами моделювання)

Саме залежність  $P^*(L)$  та декартове наближення проф. Грабара (1) дозволили отримати кількісну залежність фрактальної розмірності наночастинок  $L \times L \times L$  від масштабної змінної  $L$  (рис.8).

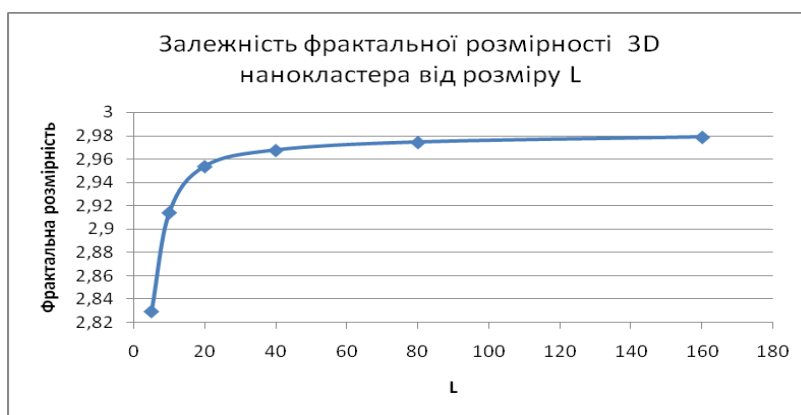


Рис. 8. Фрактальна розмірність нанокластера  $L \times L \times L$

При  $L \rightarrow \infty$  (11) гарно описує сингулярну функцію типу «сходінки» (рис.1). При цьому виявилася залежність від  $L$  не тільки нахилу кривої ФП (ширина розмиття ФП), а й порога перколяції  $P^*$ .

Отримана функція розподілу  $W(p)$  (11) (функція розмиття перколяційного фазового переходу) порівнювалась за точністю з інтегралом Рімана (рис.9) для апроксимації результатів високоточного комп'ютерного моделювання ( $10^6$ - $10^7$  повторів) виникнення з'єднуючого кластера.

Як слідує з рис. 3-6, можна говорити про рівноцінність апроксимації даних результатів як функцією (11), так і інтегралом Рімана (інтегралом з функції нормального розподілу (12):

$$F(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left[-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right] dx \quad (12)$$

Однак при рівних значеннях достовірності прогнозу (11) має беззаперечні переваги перед (12):

- має просту й зрозумілу фізичну трактовку;
- легко диференціюється та інтегрується в квадратурах;
- не вимагає громіздких числових методів;
- дозволяє при  $L \rightarrow \infty$  коректно описати ФП навіть у випадку сходінки (критичні явища).

Крім того, застосування статистики ФДГ (11) для моделювання випадкових подій дозволяє пояснити фізичну природу всюдисущого розповсюдження нормального закону розподілу випадкових величин, трактуючи його як результат внутрішньо видової конкуренції в задачах живої і неживої природи в умовах обмежених ресурсів.

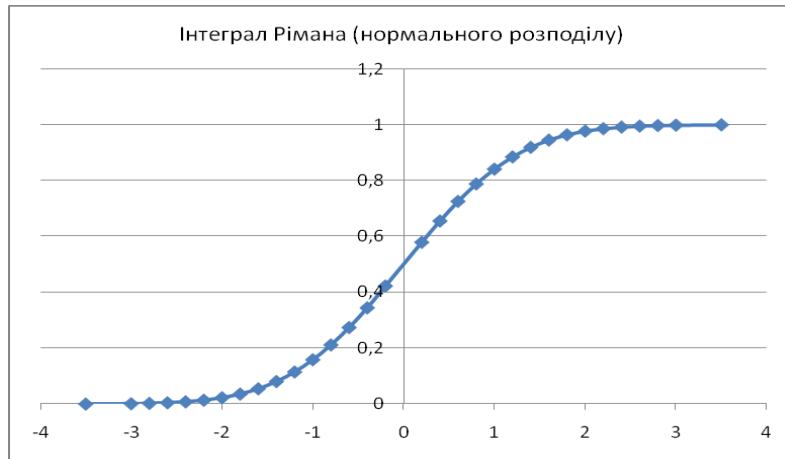


Рис. 9. Інтеграл Рімана для  $x_* = \bar{x} = 0; \sigma = 1$

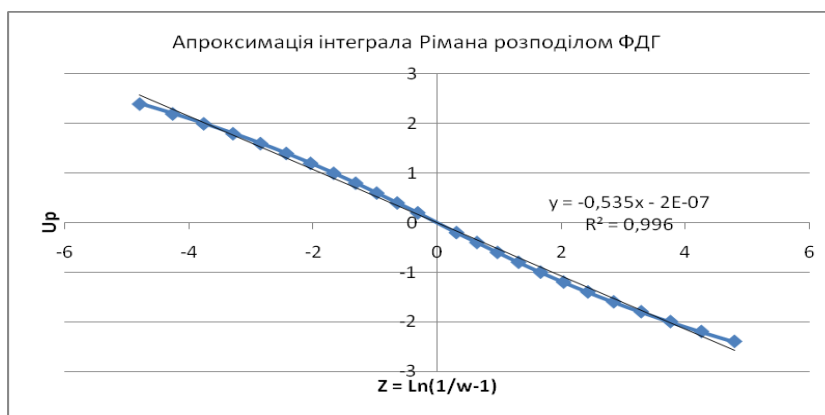


Рис. 10. Апроксимація інтеграла Рімана розподілом функцією ФДГ (в діапазоні значень  $Z=[-5 +5]$ )

Таблиця 1.

**Оцінки  $L^*$  для наночастинок металів**

№п/п	Метал	$a_0, \text{Å}$	$L^* = (20 \dots 40)a_0, \text{Å}$	Кількість атомів в елементарній ґратці $r$	$L^{**} = (20 \dots 40)a_0 / \sqrt[3]{r}, \text{Å}$
1	Ti	2,95	59...118	-	-
2	V	3,02	60...120	2	47...94
3	Cr	2,88	58...116	2	46...92
4	Fe	2,87	57...114	2	45...90
5	Co	2,51	50...100	-	-
6	Ni	3,52	70...140	4	44...88
7	Cu	3,61	72...144	4	45...90
8	Nb	3,30	66...132	2	52...104
9	Mo	3,15	63...126	2	50...100
10	Ag	4,09	82...164	4	52...104
11	Al	4,05	81...162	4	51...102
12	Au	4,08	82...164	4	52...104
13	Pt	3,92	78...157	4	49...98
14	W	3,16	63...126	2	50...100

Як слідує з рис.8, при  $L \geq L^*$  подальше збільшення області не впливає на фрактальну розмірність нанокластерів. Таким чином,  $L = L^*$ , назване вище кореляційним радіусом, є деяким пороговим значенням кінцевомірної області, перевищення якої не змінює кінетику процесу. В кінетиці об'єктів живої і неживої природи є велика кількість аналогів: критична маса урану в ядерній реакції; максимальна кількість друзів – число Данбара, гранична щільність популяції (ФП розмноження саранчі, роїння бджіл і т.п.); температура спалаху пального, критична маса снігу на схилі гори, що приводить до сходу снігової лавини і т.п.

На рис.11 [9-12] наведені залежності температури плавлення від розміру nano-Al, nano-Au та nano-Ti:

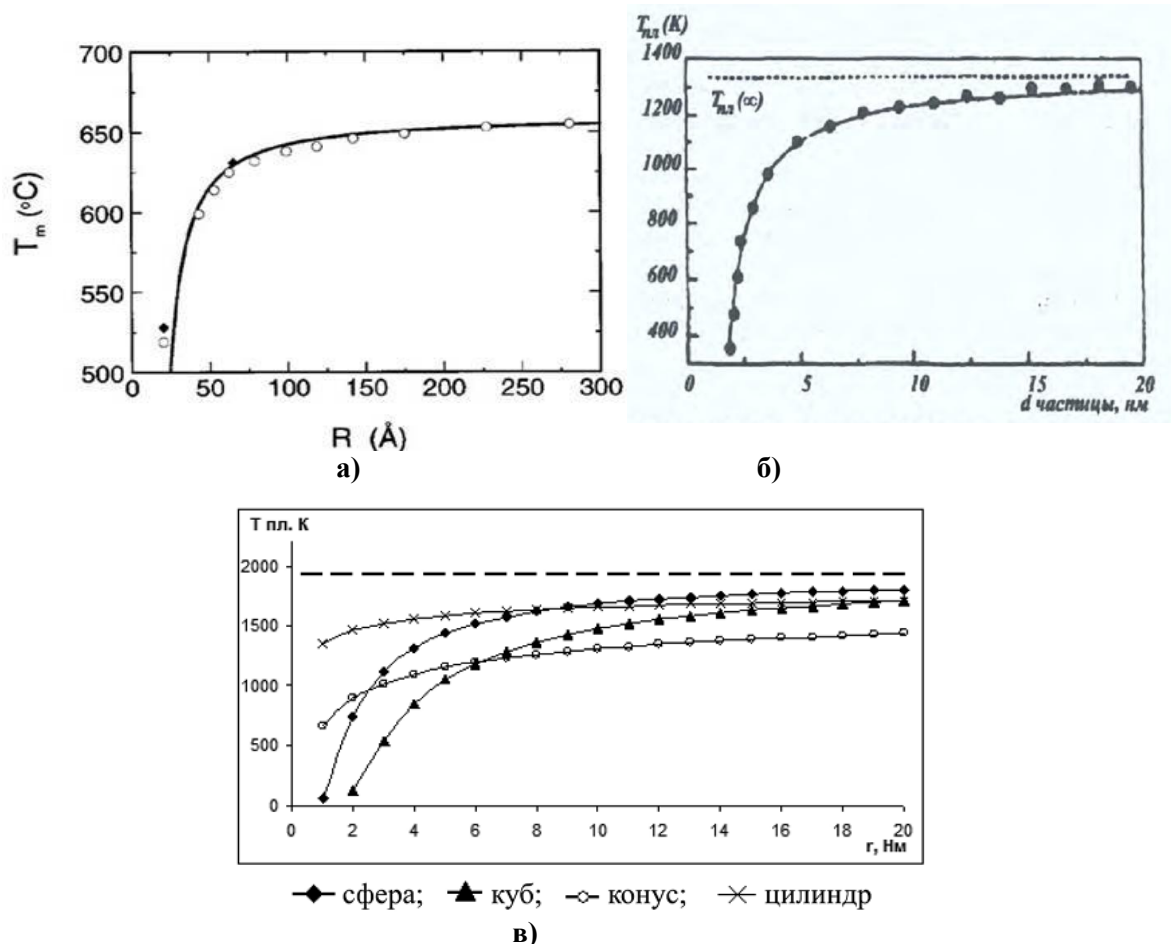


Рис. 11. Масштабні залежності температури плавлення наночастинок алюмінію (а), золота (б) та титану (різної геометрії) [9-12].

Співставлення даних таблиці 1 з рис.11 показує, що залежність температури плавлення наночастинок, більших 50...100 Å, практично наближається до температури плавлення макрооб'єктів.

#### Висновки:

На основі узагальнення результатів комп'ютерного моделювання та декартового наближення проф. Грабара встановлено кількісний вплив масштабу на поріг перколяції та фрактальну розмірність нанооб'єктів.

Отримано кількісні оцінки значень характерних розмірів наночастинок металів  $L^*$  та  $L^{**}$ , де зникає вплив масштабу на їх властивості. Показано, що для більшості ОЦК і ГЦК металів  $L^* \sim 50 \dots 100$  Å. Показано, що при цих значеннях розмірів наночастинок зникає, наприклад, вплив розміру на їх температуру плавлення.

Для характерних розмірів наночастинок  $d \leq (20 \dots 40) a_0$  їх фрактальна розмірність менше трьох ( $D < 3$ ), що дозволяє по новому підійти до пояснення феноменальних властивостей наночастинок та наноматеріалів.

Статистичне моделювання перколяції підтвердило достовірність декартового наближення проф. Грабара про функціональну залежність порога перколяції від фрактальної розмірності простору:

$$P_* = 1 - \ln \frac{D+1}{2} .$$



Доведено, що в умовах конкуренції за обмежені ресурси (вільні клітини) задача перколяції дає коректний розв'язок – розподіл Фермі-Дірака-Грабара (ФДГ). ФДГ не тільки кількісно описує розподіл випадкової величини, близької до нормального розподілу, а й розкриває фізичну природу такої «нормальності», як наслідок перколяційного росту кластерів (чи їх аналогів) в умовах конкуренції за обмежені ресурси.

**Перспективи подальших досліджень.** З нашої точки зору, подальші дослідження варто зосередити на вивченні впливу фрактальної розмірності наночастинок в технологічних задачах:

- на якість композиційних покриттів, що працюють в екстремальних умовах;
- на характеристики міцності та довговічності наноматеріалів.

#### Література:

1. Грабар І.Г., Грабар О.І., Гутніченко О.А., Кубрак Ю.О. Перколяційно-фрактальні матеріали. – Житомир. – ЖДТУ. – 2007. – 354 с.
2. Грабар І.Г. Перколяційно-фрактальні моделі в сучасному матеріалознавстві. - Наукові нотатки ЛНТУ. – Луцьк. – 2015
3. Грабар І.Г., Грабар О.І. МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ ХАОТИЗАЦІЇ АТТРАКТОРА ФЕЙГЕНБАУМА І ДИНАМІКА НЕЛІНІЙНИХ СИСТЕМ. - Вісник ЖДТУ . - №3. – 2012
4. Грабар І.Г. Макромодель взаємодії атомів легуючих елементів з матрицею. - В кн.: Доповіді Міжнародної науково – практичної конференції «РЕОЛОГІЧНІ МОДЕЛІ І ПРОЦЕСИ ДЕФОРМУВАННЯ СТРУКТУРНО – НЕОДНОРІДНИХ МАТЕРІАЛІВ». – Луцьк. – ЛНТУ. – 2016.
5. Ivan G. Grabar. NANOCHAOS in raising a machine reliability and the creation of "eternal" STRUCTURES : CHAOS 2017 Chaotic Modeling and Simulation International <http://www.cmsim.org/>
6. Ivan G. Grabar, Olga I. Grabar, Yuri O. Kubrak, Mykola M. Marchuk. Chaos and a quantitative modeling of the kinetics of phase transitions on the final measure areas: CHAOS 2017 Chaotic Modeling and Simulation International Conference Barcelona, Spain, 30 May – 2 June 2017 <http://www.cmsim.org/>
7. Алиев С.А. “Размытие фазовых переходов в полупроводниках и высокотемпературных сверхпроводниках” Монография- Баку, Элм, 2007 - 286с.
8. Ролов Б.Н. Размытие фазовые переходы Рига, 1972, 311с.
9. Алымов А.И., Шоршоров М.Х. Влияние размерных факторов на температуру плавления и поверхностное натяжение ультрадисперсных частиц. - Изв.РАН. Металлы. 1999, №2, с.29-31
10. Безносок С.А., Бандин А.Е. Компьютерное моделирование плавления сферических наночастиц металлов // Полифункциональные химические материалы и технологии : сб. статей. – Томск, 2007. – Т. 1
11. Головенько Ж.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Исследование структурных состояний нанокластеров золота методом молекулярной динамики.// Известия вузов. Физика. – 2008, т. 51, №11/3, с. 186-190.
12. Ph.Buffat,J.-P.Borei.Size effect on the melting temperature of gold particles //Phys.Rev.1976,v.13,p.2287-2298.

#### Рецензенти:

**ЛОСЬ Леонід Васильович**, доктор технічних наук, професор кафедри механіки та інженерії агроecosистем Житомирського національного агроecологічного університету;

**РУДЬ Віктор Дмитрович**, доктор технічних наук, професор кафедри прикладної механіки Луцького національного технічного університету.

Стаття надійшла до редакції 05.05.2017