

УДК 536.75

**МНОГОУРОВНЕВЫЙ СИСТЕМНЫЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ,
МУЛЬТИФРАКТАЛЬНЫЙ И ВЕЙВЛЕТ-АНАЛИЗ
ИЗОБРАЖЕНИЙ СТРУКТУР НАНОМАТЕРИАЛОВ И ИХ СВОЙСТВ**

*акад., д-р техн. наук, проф. П.А. ВИТЯЗЬ,
д-р техн. наук, проф. М.Л. ХЕЙФЕЦ, канд. техн. наук В.Т. СЕНЮТЬ
(ГНПО «Центр» НАН Беларуси, Минск);
д-р техн. наук, проф. А.Г. КОЛМАКОВ,
канд. техн. наук В.И. АНТИПОВ, канд. техн. наук Л.В. ВИНОГРАДОВ
(Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва)*

Исследование состояний физико-химической системы по элементам диаграмм состояний согласно предложенной топологической модели позволило выявить принципы самоорганизации при образовании структур и фаз. Изучены элементы топологической модели на основе выделения стадий формирования недиссоциированного соединения из диссоциированного с образованием сингулярной точки на диаграмме состояний. Показана со структурно-энергетических позиций целесообразность последовательность этапов развития поверхностей раздела структур, фаз и слоев: рост фрактальных структур поверхности; увеличение числа элементов основы фрактала; усложнение фрактальных меандров; перколяция слоев на поверхности раздела; вырождение фракталов. Рекомендован мультифрактальный подход к количественному описанию структур различной природы, заключающийся в построении меры множества, аппроксимирующей изучаемую структуру. Предложено использовать вейвлет-анализ для описания наноструктур материалов. Определены свойства и параметры вейвлет-анализа, влияющие на описание материалов.

Введение. В качестве перспективы развития многоуровневого системного подхода в материаловедении можно рассматривать мультифрактальный и вейвлетный анализ [1; 2]. Изучение отклика структуры наноматериала на внешнее воздействие позволяет рассматривать нестационарные сигналы во времени или в пространстве и выделять локальные особенности процессов структурообразования, например, распределение полей температуры, давления, профили поверхности разрушения, профили распределения химических элементов, и др. [3; 4]. Вместе с тем необходимо отметить, что традиционные методы, такие как физико-химический анализ, не изжили себя и находят широкое применение при изучении наноструктурных материалов. Осознание существенного влияния дисперсности материалов и особенностей их микроструктуры позволило в последнее время дополнить физико-химический анализ принципами самоорганизации диссипативных структур в неравновесных условиях синтеза и деструкции материалов [5; 6]. В настоящее время физико-химический анализ, мультифрактальный и вейвлет-анализ составляют основу системного подхода к анализу структурообразования наноматериалов, технологий их синтеза и деструкции [7; 8].

1. Физико-химический анализ в процессах синтеза наноматериалов

Основой получения и рационального применения наноматериалов являются необратимые фазовые превращения их компонентов при экстремальных условиях, высоких давлениях, температурах и др. Для управляемой кристаллизации наноматериалов особо важен анализ фазовых диаграмм состояния, согласно которому можно выбирать параметры, прежде всего режимы давления, температуры и их временные изменения [9].

Однако ввиду неравновесности процессов синтеза наноматериалов их диаграммы состояния носят метастабильный характер [4; 5]. Анализ диаграмм состояния особо усложняется тем, что процессы протекают в короткие промежутки времени, в весьма ограниченном объеме, при высоких градиентах давления и температур, в присутствии активных примесей, зачастую играющих роль катализаторов. Вследствие этого сложно определить на диаграммах состояния не только положение точек и линий, описывающих фазовые переходы, но и их количество, возрастающее в результате образования промежуточных фаз или переходных структур. Поэтому для изучения процессов синтеза и применения наноматериалов по диаграммам состояния целесообразно рассмотреть связь степеней свободы физико-химической системы с создаваемыми фазами, определять рациональное число и структуру взаимосвязей степеней свободы системы [5; 6]. Исследовать формирующиеся структуры и фазы, определить их количество позволяет физико-химический анализ сложных систем по диаграммам – геометрическим образам соотношений: состав – свойство системы [10]. Основными принципами анализа физико-химических диаграмм являются предложенные Н.С. Курнаковым принципы непрерывности и соответствия [11].

Принцип непрерывности свойств физико-химической системы. При непрерывном изменении параметров, выражающих состояние системы, согласно указанному принципу свойства отдельных ее фаз

изменяются непрерывно, в то время как свойства системы, взятой в целом, изменяются также непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают старые [11].

Принцип непрерывности затрагивает процессы образования и распада фаз физико-химической системы, описываемые уравнением Гиббса [12]:

$$\Phi = K + P - C,$$

где Φ – число однородных фаз, под которыми подразумеваются массы, отличающиеся по составу и по термодинамическим свойствам; K – число компонентов, т.е. число веществ, достаточных для того, чтобы определить состав любой фазы; P – число переменных налагаемых полей (давления, температуры, гравитационных, электрических, магнитных и др.); C – число степеней свободы, т.е. число параметров, которые можно произвольно изменять без изменения числа фаз системы.

Уравнение Гиббса получено для замкнутой равновесной системы исходя из того, что

$$E = e - T\varepsilon^* = const; \quad E = e - T\varepsilon^* = const \quad \text{или} \quad W = h^* - T\varepsilon^* = const,$$

где E – свободная энергия системы; e – внутренняя энергия; T – абсолютная температура; ε^* – энтропия; W – термодинамический потенциал; h^* – энтальпия.

Вместе с тем условия постоянства выполнимы и для открытой системы, когда дополнительные потоки энергии и вещества полностью рассеиваются диссипативными структурами. Функция диссипации ψ^* и производство энтропии σ^* [13]

$$\psi^* = T\sigma^* = Td\varepsilon^* / d\tau$$

вследствие второго начала термодинамики возрастают ($\psi^* \geq 0$; $\sigma^* \geq 0$) во времени τ .

В замкнутых условиях в процессе эволюции с $d\varepsilon^* \geq 0$ система движется к состоянию равновесия, в котором $\varepsilon^* = max$, $d\varepsilon^* = 0$; при этом производство энтропии не возрастает $d\sigma^* \leq 0$. В открытой системе условие эволюции сохраняется $d\sigma^* \leq 0$, а условие равновесия предполагает $\sigma^* = min$, $d\sigma^* = 0$; при производной по времени

$$d\sigma^* / d\tau \leq 0.$$

Согласно фундаментальной теореме Пригожина – Гленсдорфа [13], при эволюции во времени τ к стационарному состоянию произвольные системы с неизменяемыми по времени краевыми условиями выполняют: $d\sigma^* \leq 0$ – условие эволюции; $d\sigma^* = 0$ – условие стационарности; $\delta\sigma^* \geq 0$ – условие устойчивости. Следовательно, условия постоянства выполняются как для замкнутых, так и для открытых равновесных систем, причем для последних появляется дополнительное условие, описывающее диссипацию энергии и вещества. Это означает, что уравнение Гиббса с ограничениями по производству энтропии позволяет рассматривать открытые системы.

На конкретных операциях процесса при неизменном числе компонентов K используемых веществ и потоков P вносимой энергии управлять формирующимися фазами Φ , согласно уравнению Гиббса, позволяют степени свободы C системы.

Возникновение новых и исчезновение старых фаз и структур прерывисто, скачком, изменяющих состояние системы, при использовании принципа непрерывности ставят вопрос о структурно-фазовой устойчивости физико-химической системы. Это требует исследования состояния системы в окрестностях замечательных точек диаграмм (минимумов, максимумов, точек перегиба, эвтектических, эвтонических) и особенно сингулярных точек, в которых физико-химический состав сохраняется с изменением внешних условий.

Принцип соответствия модели физико-химической системе. Согласно этому принципу, каждому составу фаз, находящемуся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ. Физико-химическая диаграмма представляет собой замкнутый комплекс точек, линий, поверхностей и других геометрических образов; причем понятию комплекса в диаграмме соответствует понятие системы, и разные элементы комплекса находятся во взаимном однозначном соответствии с элементами системы [11].

Следуя принципу соответствия, представляем традиционно: компоненты K физико-химической системы – точками диаграммы, которые образуют для комплекса узлы графа или вершины B многогранника; переменные, налагаемые на систему поля P , – поверхностями или гранями Γ комплексов. Образующиеся при появлении новых и исчезающие при распаде старых фаз Φ линии соединения вершин B или пересечения граней Γ целесообразно обозначить ребрами P формируемого графа или многогранника. При этом необходимо отметить, что вместо соответствий $K \rightarrow B$ и $P \rightarrow \Gamma$ можно рассматривать $K \rightarrow \Gamma$ и $P \rightarrow B$. Это возможно в силу того, что образующиеся ребра P графа могут быть получены как соединением вершин B , так и пересечением граней Γ .

Формирующийся геометрический образ можно рассматривать как многомерный граф или многогранник, проекция которого на плоскость – многоугольник – также представляет собой замкнутый граф. Если граф вложим в плоскость и он состоит из связанных кусков, общее число которых C_g , то граф разбивает плоскость на определенное число областей, граней Γ [14]:

$$\Gamma = C_g - B + P + 1.$$

Тогда для связного графа, начерченного на сфере ($C_g = 1$), справедливо равенство:

$$B + \Gamma - P = 2 = C_g + 1 = X,$$

называемое формулой Эйлера. В частности, это соотношение справедливо для любого выпуклого многогранника. Число X называется эйлеровой характеристикой многогранника и показывает, сколько вмятин, заканчивающихся дырками, или сквозных отверстий имеет многогранник. Число дырок $d_0 = 1 - X/2$.

Распространяя формулу Эйлера на случай любого числа измерений, в рамках предложенной модели можно рассматривать неограниченное число компонент K , полей Π и фаз Φ физико-химической системы.

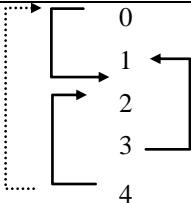
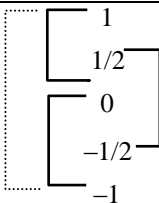
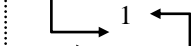
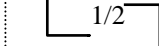

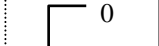

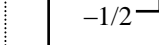
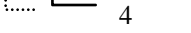
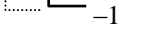
Таким образом, между физико-химической системой произвольного, неограниченного состава, описываемой уравнением Гиббса: $K + \Pi - \Phi - C = 0$, и диаграммой состояния – геометрическим образом – системы любой размерности, описываемой формулой Эйлера: $B + \Gamma - P - X = 0$, существует соответствие, позволяющее рассматривать степени свободы C системы как эйлеровы характеристики: $X = C = C_g + 1 = 2 - 2d_0$.

Число связанных кусков C_g и число дырок d_0 геометрического образа C_g позволяют выделить группы взаимозависимых параметров в физико-химической системе.

Анализ топологической модели физико-химической системы. Проведем анализ соответствия степеней свободы физико-химической системы числу связанных кусков C_g , составляющих диаграмму в виде графа, и количеству дырок d_0 , впадин и выступов графического образа в виде многогранника (табл. 1).

Таблица 1

Анализ соответствия степеней свободы C числу связанных кусков C_g и количеству дырок d_0 , выраженных через эйлеровы характеристики X

Степени свободы C системы, эйлеровы характеристики X , $C = X$	Число связанных кусков C_g , составляющих граф, $C_g = X - 1$	Количество дырок d_0 , впадин ($1/2$) и выступов ($-1/2$) многогранника, $d_0 = 1 - X/2$
	-1	
	0	
	1	
	2	
	3	

$C = 0$: При отсутствии степеней свободы системы число связанных кусков $C_g = -1$, а количество дырок $d_0 = 1$. Это означает, что при $C = 0$ в многограннике образуется сквозное отверстие, а связный граф единым куском может быть расположен на поверхности дырки (во внутренней полости, так как получен знак « \leftarrow »). Следовательно, при $C = 0$ происходит смена рассматриваемых структурных уровней – переход от наружных (внешних) к внутренним (вложенным) структурам.

$C = 1$: При единственной степени свободы, число связанных кусков отсутствует $C_g = 0$, т.е. поверхность вырождается в линию, а дырка превращается во впадину $d_0 = 1/2$.

$C = 2$: Двум степеням свободы системы соответствует единый связный граф $C_g = 1$, расположенный на наружной поверхности, у которой нет ни впадин, ни выступов $d_0 = 0$, и описываемый согласно формуле Эйлера выпуклым многогранником.

$C = 3$: Третья степень свободы системы создает бифуркацию, раздвоение в системе и обеспечивает распад единого связного графа на два куска $C_g = 2$ – два независимых состояния системы, это сопровождается образованием выступа на многограннике $d_0 = -1/2$.

$C = 4$: Четвертая степень свободы обеспечивает распад графа на три куска $C_g = 3$ – три различных состояния, что сопровождается образованием двух выступов. Это можно представить как образование нового многогранника, насквозь пересекающего прежний, т.е. формирование «антидырки» $d_0 = -1$ на многограннике.

При $C = 4$ два пересекающихся многогранника целесообразно рассматривать отдельно, так как их можно расцепить на независимые фигуры, в результате чего $d_0 = -1$ стремится к $d_0 = 0$ или к $d_0 = 1$, когда одна из фигур остается с дыркой. Происходит это путем соединения образовавшихся третьим двух кусков несвязных графов или путем разрыва и вырождения третьего куска (т.е. $C_g = 3$ превращается в $C_g = 1$

или $2C_6 = 2$). Структуры образующихся систем с $C = 2$ по первому пути усложняются, но становятся аналогичными, а по второму – упрощаются, но в общем случае различны.

При отсутствии у системы степеней свободы $C = 0$ образовавшаяся сквозная дырка $d_0 = 1$ стремится захлопнуться $d_0 = 0$, аналогично предыдущему случаю с «антидыркой» $d_0 = -1$, а связный кусок из внутренней полости $C_6 = -1$ стремится перейти на наружную поверхность $C_6 = 1$. Происходит это в силу того, что при $C = 2$ выпуклый многогранник обладает наивысшим порядком, а следовательно система – максимальной устойчивостью ($\delta\sigma^* \geq 0$), в отличие от квазиустойчивых стационарных состояний ($d\sigma^* = 0$) с $C = 0$ и $C = 4$, при минимальных отклонениях из которых начинается процесс эволюции ($d\sigma^* \leq 0$) к состоянию с $C = 2$.

При $C = 3$ система стремится перейти в состояние с $C = 1$ так, чтобы выступ на многограннике $d_0 = -1/2$ превратился во впадину $d_0 = 1/2$, т.е. к эволюции ($d\sigma^* \leq 0$), переходу из одного квазиустойчивого стационарного состояния (с $d\sigma_1^* = 0$) в другое (с $d\sigma_2^* = 0$). При этом, несмотря на то, что устойчивость системы повышается, как первое, так и второе состояние не обладают ею в достаточной мере (при которой $\delta\sigma^* \geq 0$). Происходит этот переход путем слияния и вырождения двух несвязных кусков графа (т.е. $C_6 = 2$ превращается в $C_6 = 0$).

Обратный переход из состояния с $C = 1$ в состояние с $C = 3$ возможен при определенных пороговых энергзатратах, но формирующиеся раздвоение и последующие бифуркации в системе могут привести ее в режим хаоса [15]. Это возможно вследствие того, что даже смена состояний с $C = 1$ на $C = 3$ при изменении выступа во впадину придает некоторую неопределенность геометрическому образу в результате потери жесткости многогранником [15].

Вследствие чувствительной зависимости от начальных условий (ЧЗНУ) состояние системы рационально представить в виде аттрактора. Эта зависимость требует размерности аттрактора, удовлетворяющей неравенству $C > 2$. Вместе с тем в случае диссипативной системы (т.е. системы, обладающей аттрактором) объемы в фазовом пространстве со временем сокращаются. Следовательно, объем аттрактора должен быть равен нулю, что в трехмерном фазовом пространстве приводит к неравенству $C < 3$. Аттрактор, который может представлять хаотический режим (и тем самым обладать ЧЗНУ), должен быть таким, чтобы выполнялось неравенство $2 < C < 3$ [15]. Такое условие должно исключать существование аттракторов, поскольк евклидова размерность должна быть целым числом. Однако аттракторы, удовлетворяющие неравенству $2 < C < 3$, существуют. Они обладают нецелой размерностью, которая называется фрактальной. Из-за своих необычных свойств [13] такие аттракторы получили название странных аттракторов.

Таким образом, можно утверждать, что диссипативная динамическая система может стать хаотической, если размерность фазового пространства больше или равна трем. Такой хаос (с малым числом степеней свободы) обусловлен ЧЗНУ траекторий на странном аттракторе. В результате во избежание непредсказуемости поведения детерминированных потоков энергии и вещества для их диссипации системе нужно предоставлять не более двух степеней свободы.

Исследование сингулярных элементов топологической модели. Особым образом следует рассматривать сингулярные точки, показывающие на диаграмме образование новых, недиссоциированных, химических соединений – дальтонилов. В отличие от дальтонилов частично диссоциированные соединения – бертолиды – формируют максимумы и минимумы на линиях, но не образуют особых точек на диаграмме [10; 11].

Согласно принципу соответствия на диаграмме каждой фазе должен отвечать определенный геометрический образ, а в соответствии с принципом непрерывности этот образ должен быть непрерывным. Однако при образовании недиссоциированного соединения жидкой фазе соответствует не одна, а две кривых, сингулярная точка пересечения которых показывает состав образующегося химического соединения.

Для устранения этого противоречия Н.С. Курнаковым и С.Ф. Жемчужным было предложено [11] считать эти две линии за две ветви одной и той же кривой, которая пересекает сама себя. В этом случае точка пересечения является двойной узловой и в ее окрестности следует рассматривать устойчивость формирующихся состояний системы [15].

Необходимо отметить, что петля, добавленная в сингулярной точке, не является чисто гипотетической, как принималось ранее [10]. Образование петли показывает, согласно топологической модели, процесс формирования нового недиссоциированного химического соединения из диссоциированного в растворе, т.е. превращение бертолидов в дальтонилов, с образованием сингулярной точки, при котором число степеней свободы C системы не изменяется. Но вместе с тем образование сингулярных точек создает предпосылки для формирования новых связей (фаз, структур и т.п.), что отражается на числе ребер P , влияет и может изменять число степеней свободы C системы [4; 5].

Таким образом, в точке, отвечающей образованию химического соединения, касательная становится неопределенной и имеет два предельных положения (т.е. эта точка становится особой). Введение петли у сингулярной точки снимает эту неопределенность путем назначения для касательной конкретного предельного положения при первоначально заданном направлении обхода кривой [11] и описывает,

согласно модели [4; 5], механизмы формирования химических соединений, обособленных фаз, структур и других образований в физико-химической системе.

Самоорганизация структурных изменений и фазовых переходов. Исследование состояний физико-химической системы по элементам диаграмм, согласно предложенной модели, позволило выявить принципы самоорганизации при образовании структур и фаз [5; 6]:

- 1) физико-химическая система находится в состояниях, которым вследствие чувствительной зависимости от начальных условий достаточно трех степеней свободы ($C \geq 3$) для возникновения хаотического режима;
- 2) при числе степеней свободы $C \geq 3$ система переходит в неустойчивый режим, стабилизация которого достигается снижением числа степеней свободы ($C \leq 2$) в нескольких ($C_e = C - 1$) стационарных состояниях;
- 3) стабилизация состояний системы при неустойчивых режимах может быть обеспечена переходом физико-химических превращений на иные структурные уровни ($C = 0 \rightarrow C_e = -1$);

4) существуют основные пути эволюции физико-химической системы: на одном последовательность наследуемых состояний имеет нечетное число степеней свободы ($C = 2n + 1$, где $n = 0, 1, 2, \dots$), а на другом – состояния с нечетным числом ($C = 2n$);

5) переход системы с одного пути эволюции на другой возможен при формировании в системе особых или сингулярных элементов с их последующим обособлением (т.е. при введении новых структур или образовании в системе недиссоциированных структур из диссоциированных).

Существование различных путей развития процессов в физико-химической системе при определенных вариантах наследования свойств дает возможность использовать приведенные принципы для изучения процессов синтеза и деструкции наноматериалов как в метастабильных, так и в неравновесных условиях.

2. Фрактальное описание комплекса структур наноматериалов

Для сравнения подобных друг другу структур и для сопоставления их с характеристиками материалов необходимо провести количественное описание изучаемых структур – параметризацию [16].

Описание структур в материаловедении до последнего времени основывалось на их приближенном представлении геометрическими объектами с целыми размерностями. С другой стороны, при обычных подходах к количественному описанию структуры материала используются параметры, характеризующие отдельные элементы структуры, а не структуру в целом. Примерами таких параметров могут быть размер зерен, субзерен, блоков или частиц, степень их вытянутости, локальные характеристики шероховатости поверхности и др. Современные компьютерные технологии обработки изображений структур позволяют использовать эти параметры с дополнительной статистической обработкой [17].

Оправданные в ряде случаев такие подходы недостаточны при описании систем со сложной и неоднородной структурой, какими являются наноматериалы. В частности, они не учитывают одно из важнейших качеств систем – целостность. Одним из перспективных путей решения задачи количественного описания структур материалов является их параметризация, основанная на использовании теории фракталов [18].

Фрактальная размерность. Согласно Мандельброту, фракталом условно принято называть структуру, состоящую из частей, которые в каком-то смысле подобны целому [19; 20]. В материаловедении примерами фрактальных структур могут служить: изрезанные границы фаз или зерен, совокупность пор или трещин, поверхности разрушения и др. Вид таких структур при разных увеличениях выглядят сходным образом. Свойство самоподобия можно выразить алгебраически при введении понятия фрактальной размерности: если структуру можно разбить на N подобных друг другу и самой структуре частей в $1/r$ раз ($r < 1$) меньшего размера, то ее размерность определяется формулой:

$$D = \lg(N)/\lg(1/r),$$

где D – фрактальная размерность.

В случае обычных плотных структур (отрезка, квадрата куба, сферы и т.п.) эта формула дает целые значения, и фрактальная размерность D равна евклидовой размерности D_e . Примером типичной регулярной фрактальной структуры на плоскости является ковер Серпинского (рис. 1).

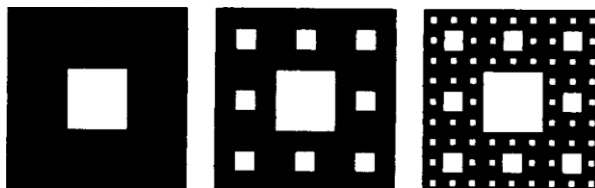


Рис. 1. Построение квадратного ковра Серпинского бесконечным удалением средних частей квадратов – $N = 8$, $r = 1/3$, $D = \lg 8 / \lg 3 = 1,8928$ (матрица показана черным цветом, а вырезаемые элементы – белым)

Образование поверхностей со сложным микро-, мезо- и макрорельефом, разделяющих структуры, фазы и слои изделия, происходит поэтапно при различных масштабах и на разных структурных уровнях

материала. Поэтому для описания процессов формирования этих поверхностей целесообразно использовать фрактальную параметризацию [21; 22].

Фрактальная параметризация и перколяция. Фрактальные структуры весьма разнообразны. Методами фрактальной геометрии предложено множество способов моделирования неоднородностей поверхности [21], среди которых наиболее просты и часто используются способы построения неоднородных поверхностей, основанные на моделях регулярных фракталов – кривой Коха и фрактала Минковского [22].

Кривая Коха состоит из частей, каждая из которых имеет бесконечную длину (рис. 2). Построение кривой начинается с отрезка-основы: сначала удаляется его средняя третья часть и заменяется сторонами равностороннего треугольника. Если основа имеет длину 1 (рис. 2, а), то фрагмент будет состоять из четырех отрезков, каждый длиной $1/3$, следовательно, общая длина фрагмента составит $4/3$. На следующем шаге получается ломаная, состоящая из 16 отрезков и имеющая общую длину $16/9$, или $(4/3)^2$, и т.д. Кривая Коха самоподобна – каждая ее часть является миниатюрной копией целого (рис. 2, б).

Вариацией кривой Коха является фрактал Минковского (рис. 3). Четырехэлементная основа и восьмиэлементный фрагмент – меандр (рис. 3, а) позволяют после нескольких шагов построить фрактал (рис. 3, б).

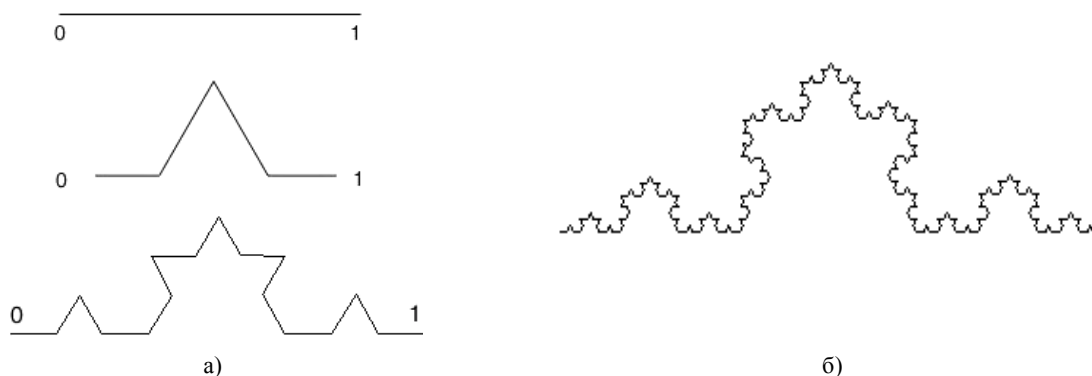


Рис. 2. Последовательные приближения кривой (а) и кривая Коха (б)

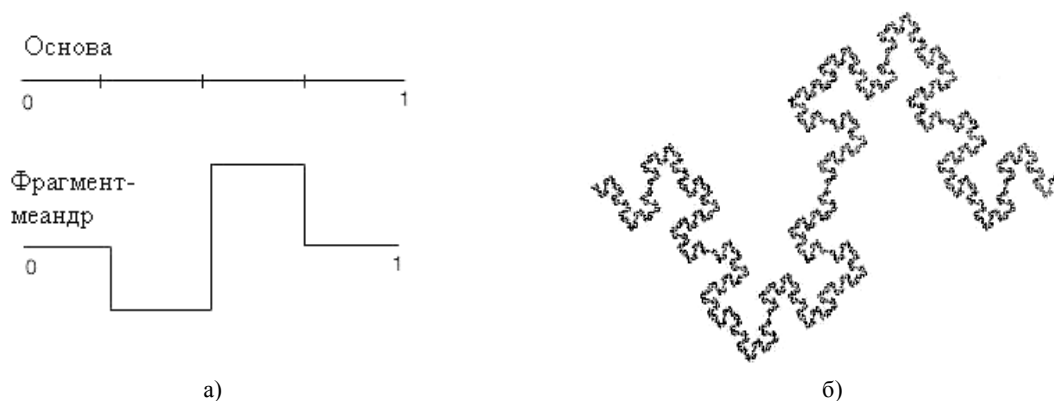


Рис. 3. Основа и фрагмент для построения фрактала (а) и фрактал Минковского (б)

Фракталы используются для генерации объектов квазипериодического характера, а их применение позволяет моделировать процессы, носящие нерегулярный во времени и пространстве или хаотический характер [21; 22].

Теория фракталов хорошо отражает специфику структуры кластеров и перспективна для описания свойств сильно неоднородных материалов [23]. По своей исходной постановке ей подобна теория перколяции, предназначенная для описания поведения систем вблизи топологических фазовых переходов. По физической природе эти переходы могут быть совершенно разнообразными.

Обычно перколяционную модель рассматривают для решеточной системы, в которой выделяют с вероятностью x узлы или связи [24]. При малой x выделенные узлы в основном изолированы, но с ростом их концентрации появляются кластеры – группы связанных выделенных частиц. При дальнейшем росте x агрегация принимает лавинообразный характер и будет происходить одновременно по нескольким схемам: частица – частица, частица – кластер и кластер – кластер.

Важнейшая характеристика перколяционной системы – порог перколяции x_c , при прохождении через который количество переходит в качество. В системе выделенных узлов связность, вызванная появлением перколяционного гиперкластера, простирающегося через всю систему, становится глобальной [24].

Многомасштабность агрегации подразумевает, что различные иерархические уровни процесса взаимосвязаны. Поэтому в системе, используя радиус корреляции r при агрегации, вводится характерный пространственный масштаб [24]. В свою очередь плотность фрактального кластера ρ изменяется по степенному закону [21]:

$$\rho r = \rho_0 r / r_0^{D-d},$$

где ρ_0 – плотность материала частиц кластера; r – средний радиус частиц; D – фрактальная размерность; d – евклидова размерность пространства.

В результате критические показатели теории перколяции позволяют определить фрактальную размерность перколяционных кластеров: для двумерного пространства $D(2) = 1,90$; для трехмерного пространства $D(3) = 2,54$ [23].

Трансформация фракталов на поверхностях раздела. Анализ фрактальных размерностей при изменении основы и увеличении сложности ее меандра (табл. 2), позволил сформировать основные принципы трансформации фракталов, их перколяции и вырождения при формировании поверхностей раздела структур, фаз и слоев изделия.

Таблица 2

Анализ фрактальных размерностей при изменении основы и увеличении сложности меандра

n-номер меандра		1	2	3	4	5	6
Фрактальные фрагменты	(3+n)-элементов: 3-х элементная основа						
	(4 + 2n)-элементов: 4-х элементная основа						
Размерности	$D_3^n = \frac{\lg(4 + 2n)}{\lg 4}$	1,262	1,465	1,631	1,772	1,893	2,000
	$D_4^n = \frac{\lg(4 + 2n)}{\lg 4}$	1,293 (1,404)*	1,500	1,661	1,793	1,904	2,000
Изменение размерности	$\Delta^n = D_4^n - D_3^n$	0,031 (0,142)*	0,035	0,030	0,021	0,011	0,000
	$\Delta_3 = D_3^n - D_3^{n-1}$	–	0,203	0,166	0,141	0,121	0,107
	$\Delta_4 = D_4^n - D_4^{n-1}$	– (0,111)*	0,207 (0,096)*	0,161	0,132	0,111	0,096

В результате анализа установлено, что рост числа элементов основы происходит проще, чем увеличение сложности меандра. При 6-ти или 10-ти элементных меандрах, с трех- и четырехэлементной основой процесс начинает развиваться по перколяционному сценарию. При 8-ми или 14-ти элементных меандрах, с трех- или четырехэлементной основой, фрактал приближается к вырождению.

Таким образом, со структурно-энергетических позиций целесообразной представляется следующая последовательность этапов развития поверхностей раздела структур, фаз и слоев: рост фрактальных структур поверхности; увеличение числа элементов основы фрактала; усложнение фрактальных меандров; перколяция слоев на поверхности раздела; вырождение фракталов.

В результате по мере роста фрактальных структур, вследствие появления дефектов при сбое механизма роста увеличивается число элементов основы. С накоплением дефектов происходит изменение механизма трансформации поверхностей раздела путем усложнения фрактальных меандров. Когда ре-

зервы такого усложнения исчерпываются, происходит трансформация поверхностей по перколяционному сценарию, сопровождающемуся срастанием структур, формированием фаз и взаимопроникновением слоев. В конечном итоге трансформация приводит к вырождению фракталов, образованию новых структур и фаз при смешении слоев. При этом смена механизмов трансформации поверхностей раздела в материале от усложнения фракталов, через их перколяцию к вырождению, вследствие многомасштабной агрегации, сопровождается на всех этапах как ростом фракталов и увеличением числа элементов основы, так и возможным усложнением фрактальных меандров.

Мультифрактальный анализ. Методы определения фрактальных размерностей с использованием представлений о регулярных фракталах для описания или моделирования природных структур достаточно разнообразны [16; 18; 19]. Однако модельные регулярные фрактальные структуры, которые можно построить с помощью рекуррентных (повторных) процедур разбиения или сложения и описать с помощью величины D мало пригодны для моделирования природных объектов, так как, обладая дискретным набором размерностей, они не могут охватить всего имеющегося разнообразия. Реальные структуры наноматериалов являются стохастическими фракталами, т.е. самоподобными только в среднем. Поэтому считается, что самоподобные диссипативные структуры не поддаются простому анализу на основе исследования одного только геометрического самоподобия с использованием величины фрактальной размерности [16 – 18]. В природе нет абсолютно фрактальных или не фрактальных структур. Все структуры рассматриваются как потенциально мультифрактальные с той или иной степенью адекватности применения мультифрактального описания [19 – 22].

Основой мультифрактального подхода к количественному описанию структур различной природы является построение тем или иным способом меры множества, аппроксимирующей изучаемую структуру. Разбивая на ячейки евклидово пространство, охватывающее изучаемую структуру, можно приписать каждой ячейке свою меру (вес) соответственно природе объекта (доли массы, площади, энергии и др.).

Кратко суть наиболее простого варианта методологии мультифрактальной параметризации можно свести к следующему [17; 18]. Изучаемые структуры аппроксимируются цифровыми компьютерными изображениями, которые представляют собой матрицы точек – пикселей. Например, элементарным ячейкам-пикселям, приходящимся на элементы структуры, присваиваются значения «1», а на область, не занятую элементами изучаемой структуры, – значения «0». Далее число ячейки делят на сумму всех чисел на изображении структуры и получают меру для каждого пикселя. На основе этой меры генерируются меры огрубленных разбиений изображения на большие ячейки из 2×2 , 3×3 и т.д. пикселей, просто складывая меры отдельных пикселей в укрупненных ячейках. В результате получают несколько (много) равнозначных разбиений с размерами ячеек из заданного набора $\{l_k\}$ и мерами $\{\mu_{ik}, i = 1, \dots, N_k\}$, определенными по заданным мерам элементарных ячеек.

Таким образом, для каждого разбиения на более крупные ячейки размером $l_k \times l_k$ строится характеристическая мера в виде равнозначного распределения единиц:

$$\mu_i = M_i / \Sigma M_i,$$

где M_i – количество единиц в i -й крупной ячейке; ΣM_i – общее количество единиц в матрице крупных ячеек, $i = 1, 2, 3, \dots, N$.

Далее для набора величин q из определенного интервала (максимально $[-200; 200]$) производится вычисление как традиционных мультифрактальных характеристик – $f(\alpha)$ -спектров и D_q -спектров размерностей Реньи [25], так и мультифрактальных характеристик из так называемых псевдоспектров [17; 18] (рис. 4), с последующей проверкой их на корректность. Конечные выходные мультифрактальные характеристики вычисляются как средние величины по всем корректным спектрам.

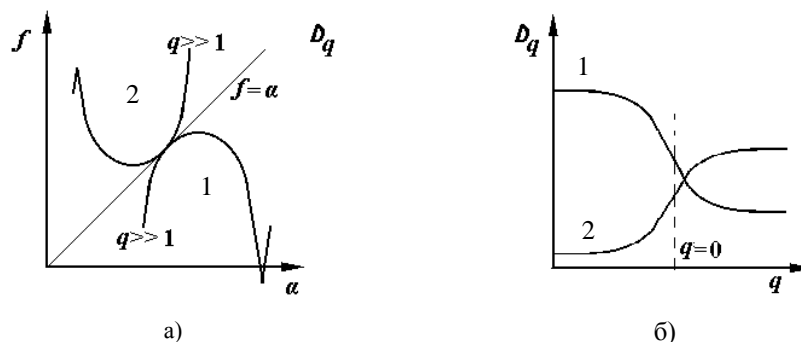


Рис. 4. Мультифрактальные характеристики $f(\alpha)$ -спектров (а) и D_q -спектров (б) размерностей Реньи: 1 – типичный вид канонических спектров; 2 – псевдомультифрактальных спектров

Согласно проведенным теоретическим и экспериментальным исследованиям [18], для количественной параметризации целесообразно использовать мультифрактальные характеристики (при $q \gg 1$), такие как обобщенные энтропии (размерности) Реньи D_q и эффективные количественные характеристики однородности f_q и упорядоченности Δ_q . По изменению этих характеристик можно получать дополнительную информацию о темпах протекания процессов структурообразования, смене механизмов формирования структур и другом. При этом используются «нисходящие» ветви канонических мультифрактальных спектров и «восходящие» ветви псевдомультифрактальных спектров.

Характеристики D_q позволяют оценить термодинамические условия формирования изучаемых структур. Большим значениям D_q соответствуют более неравновесные условия формирования структур. Для структуры поверхности разрушения это может быть связано с повышением скорости роста трещины, а для структуры растущего покрытия с наложением дополнительного облучения ионами и, соответственно, различающимися механизмами формирования покрытия. Часто большим значениям D_q (при $q \gg 1$) соответствуют также большие значения энтропии.

В связи с этим величина D_q может применяться в качестве эффективного средства при распознавании структур материалов, не различимых или слабо различимых при использовании традиционных количественных методов. Иначе говоря, существует возможность, с одной стороны, опознавать структуры, полученные в одних и тех же условиях, а с другой – устанавливать взаимосвязь с условиями формирования структур.

Характеристика f_q позволяет оценить степень однородности изучаемой структуры. Чем больше канонических вариантов, тем более равномерно распределены единичные элементы рассматриваемой структуры в евклидовом пространстве, охватывающем эту структуру. Например, при сравнении двух структур пор большие значения f_q будут у структуры, отличающейся более близкими по размеру небольшими порами, равномерно распределенными на изображении данной структуры. Для псевдоспектров, наоборот, более однородной структуре свойственны меньшие значения f_q .

Показатель Δ_q отражает степень упорядоченности и нарушения симметрии для общей конфигурации исследуемой структуры в целом. Увеличение Δ_q (по модулю) для исследуемой серии структур показывает, что в структурах становится больше периодической составляющей и в них возрастает степень нарушения симметрии. Например, для структуры растрескивания это может означать усложнение формы трещин и выделение дополнительных направлений роста трещин; для дендритных структур – более выраженный характер ветвления; для зеренных – появление дополнительных групп зёрен со своими размерами и ориентировкой.

Величины Δ_q , полученные из канонических и псевдоспектров, отражают несколько разную упорядоченность. Показатель Δ_q , полученный из канонических спектров, отражает степень упорядоченности и нарушения симметрии для макроконфигурации исследуемой структуры. Для псевдомультифрактального варианта расчета показатель Δ_q отражает степень нарушения локальной симметрии меры изучаемой структуры по отношению к мультифрактальному преобразованию меры, усредненной по всей структуре.

3. Описание структур наноматериалов с использованием вейвлет-анализа

Вейвлетный анализ представляет собой особый тип линейного преобразования сигналов и отображаемых этими сигналами физических данных о процессах и физических свойствах природных сред и объектов. Вейвлетные функции базиса позволяют сконцентрировать внимание на тех или иных локальных особенностях анализируемых процессов, которые не могут быть выявлены с помощью традиционных преобразований Фурье и Лапласа [1; 2]. В первую очередь это касается полей температуры, давления, различных профилей, рельефа и других физических величин. Принципиальное значение имеет возможность вейвлетов анализировать нестационарные сигналы с изменением компонентного содержания во времени или в пространстве.

Одна из главных и особенно плодотворных идей вейвлетного представления сигналов на различных уровнях декомпозиции (разложения) заключается в разделении функций приближения к сигналу на две группы: аппроксимирующую – грубую, с достаточно медленной временной динамикой изменений, и детализирующую – с локальной и быстрой динамикой изменений на фоне плавной динамики, с последующим их дроблением и детализацией на других уровнях декомпозиции сигналов [3]. Это возможно как во временной, так и в частотной областях представления сигналов вейвлетами.

Определение вейвлета. Строго с математических позиций в качестве вейвлетных базисов можно использовать любые локализованные функции $\psi(t) \in L^2(\mathbb{R})$, если для них существуют такие функции (парные функции) $\psi''(t)$, что семейства $\{\psi_{ab}(t)\}$ и $\{\psi''_{ab}(t)\}$ (параметр a – масштаб, задает ширину вейвлета, параметр b – локализация, положение на временной оси) могут образовывать парные базисы функционального пространства $L^2(\mathbb{R})$.

Вейвлеты, определенные таким образом, позволяют представить любую произвольную функцию в пространстве $L^2(R)$ в виде ряда (разложения по базису $\psi_{ab}(t)$):

$$s(t) = \sum_{a,b} C(a, b) \psi_{ab}(t),$$

где коэффициенты $C(a, b)$ – проекции сигнала на базис пространства, которые определяются скалярным произведением:

$$C(a, b) = \langle s(t), \psi_{ab}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} s(t) \psi_{ab}(t) dt.$$

Если вейвлет $\psi(t)$ обладает свойством ортогональности, то $\psi''(t) \equiv \psi(t)$, и вейвлетный базис ортогонален, при этом вейвлет может быть и неортогональным.

Принципиально важные свойства вейвлета:

- 1) *локализация*. Вейвлет должен быть локализован и во времени (в пространстве), и по частоте;
- 2) *регулярность*. Выполнение условия для нулевого момента и нулевых значений определенного количества последующих моментов;
- 3) *ограниченность*. Оценка хорошей ограниченности и локализации может выполняться с использованием выражений:

$$|\psi(t)| < 1/(1+|t|^n), \text{ или } |\psi(\omega)| < 1/(1+|k-\omega_0|^n),$$

где ψ_0 – средняя частота вейвлета. Число n должно быть как можно больше;

- 4) *самоподобие*. Автомодельность базиса или форма базисной функции должна оставаться одной и той же при сдвигах и масштабировании (растяжении/сжатии).

Отображение преобразования. Результатом вейвлет-преобразования одномерного числового ряда (сигнала) является двумерный массив значений коэффициентов $C(a, b)$. Распределение этих значений в пространстве (a, b) – временной масштаб, временная локализация – дает информацию об изменении во времени относительного вклада в сигнале вейвлетных компонент разного масштаба и называется спектром коэффициентов вейвлет-преобразования, масштабно-временным (частотно-временным) спектром или просто вейвлет-спектром. Спектр $C(a, b)$ одномерного сигнала представляет собой поверхность в трехмерном пространстве. Наиболее распространенный способ отображения – проекция на плоскость ab с изолиниями (изоуровнями), что позволяет проследить изменения коэффициентов на разных масштабах во времени, а также выявить картину локальных экстремумов этих поверхностей («холмов» и «впадин»), так называемый «скелет» (skeleton) структуры анализируемого процесса.

При анализе сигналов вейвлетами четного типа гармоническим сигналам обычно соответствуют яркие горизонтальные полосы вейвлетных спектров на доминирующих частотах вейвлетов, совпадающих с частотой гармоник сигналов. Нарушения гладкости сигналов фиксируются вертикальными полосами, пики в сигналах выделяются максимумами, а впадины – минимумами вейвлетных коэффициентов. Вейвлеты нечетного типа более резко реагируют на скачки и быстрые изменения в сигналах, отмечая их максимумами или минимумами в зависимости от знака дифференциалов. Чем резче выражены особенности сигналов, тем сильнее они выделяются на спектрограммах.

WAVE-вейвлет:

$$\psi(t, a, b) = \frac{-1,786}{\sqrt{2}} \cdot \frac{t-b}{a} \cdot \exp\left[-\left(\frac{t-b}{a}\right)^2\right],$$

относится к нечетным функциям, его спектр является мнимым.

МНАТ-вейвлет:

$$\psi(t, a, b) = \frac{1,031}{\sqrt{2}} \cdot \left\{ \exp\left[-\left(\frac{t-b}{a}\right)^2\right] - 2\left(\frac{t-b}{a}\right) \cdot \exp\left[-\left(\frac{t-b}{a}\right)^2\right] \right\},$$

симметричен, его спектр представлен только действительной частью и хорошо локализован по частоте, нулевой и первый моменты вейвлета равны нулю. Применяется для анализа сложных сигналов.

Вейвлет спектр исходного сигнала сильно зависит от материнского вейвлета и является разложением исходного сигнала по масштабам частоты и времени материнского вейвлета. Поэтому выбор материнского вейвлета является одной из самых важных задач исследователя, так как при ненадлежащем выборе материнского вейвлета можно просто не увидеть искомые особенности исходного сигнала.

Для дальнейшего анализа вейвлет-спектра введем так называемый «идеальный» сигнал, представляющий собой постоянный профиль с высотой, принятой для удобства равной среднему значению по всем сигналам, участвующим в эксперименте. Выбор константы высоты «идеального» профиля не имеет принципиального значения, однако для корректного сравнения результатов различных исследований следует полагать ее одинаковой, более того, сравнение результатов с разными константами не имеет смысла.

Использование вейвлет-спектра, получающегося в результате дискретного или непрерывного вейвлет-преобразования временного ряда, позволяет получать информацию об эволюции во времени относительного вклада подструктур различного масштаба в свойства материала. Так, вейвлет-анализ снимаемых с изображений образцов материала одномерных сигналов может быть использован для исследования самоподобия и иерархичности протекающих в материале процессов.

Заключение. Для изучения процессов синтеза и применения наноматериалов по диаграммам состояния рассмотрена связь степеней свободы физико-химической системы с создаваемыми фазами, определены рациональное число и структура взаимосвязей степеней свободы системы. Исследование состояний физико-химической системы по элементам диаграмм согласно *топологической модели* позволило выявить принципы самоорганизации при образовании структур и фаз.

Рассмотрена схема этапов формирования новых связей в физико-химической системе на многомерной модели в зависимости от числа степеней свободы. Исследованы *сингулярные элементы* топологической модели на основе выделения стадий формирования недиссоциированного соединения из диссоциированного с образованием сингулярной точки на диаграмме состояний.

Показана со структурно-энергетических позиций, целесообразная последовательность этапов развития поверхностей раздела структур, фаз и слоев: рост фрактальных структур поверхности; увеличение числа элементов основы фрактала; усложнение фрактальных меандров; перколяция слоев на поверхности раздела; вырождение фракталов. При этом смена механизмов трансформации поверхностей раздела в материале *от усложнения фракталов, через их перколяцию к вырождению*, вследствие многомасштабной агрегации, сопровождается на всех этапах как ростом фракталов и увеличением числа элементов основы, так и возможным усложнением фрактальных меандров.

Рекомендован *мультифрактальный подход* к количественному описанию структур различной природы, заключающийся в построении меры множества, аппроксимирующей изучаемую структуру. Разбивая на ячейки евклидово пространство, охватывающее изучаемую структуру, можно приписать каждой ячейке свою меру соответственно природе объекта.

Предложено использовать *вейвлет-анализ* для описания наноструктур материалов. Определены свойства и параметры вейвлет-анализа, влияющие на описание материалов. Показано, что использование вейвлет-спектра, полученного в результате дискретного или непрерывного вейвлет-преобразования временного ряда, позволяет получать информацию об эволюции во времени относительного вклада подструктур различного масштаба.

Представленные материалы – результат исследований по выполняемым совместным российско-белорусским проектам фондов фундаментальных исследований БРФФИ № Т10Р-067 и РФФИ 10-08-90015-Бел_а «Синтез наноструктурных алмазных и подобных материалов и определение рациональных условий их применения на основе комплексного анализа и параметризации неравновесных процессов формирования фаз».

ЛИТЕРАТУРА

1. Блаттер, К. Вейвлет-анализ. Основы теории / К. Блаттер. – М., 2004. – 280 с.
2. Левкович-Маслюк, Л. Введение в вейвлет-анализ / Л. Левкович-Маслюк, А. Переберин. – М.: Графи-Кон'99, 1999. – 280 с.
3. Колмаков, А.Г. Применение современных математических методов для системного описания структур материалов / А.Г. Колмаков, А.А. Зверев // Институту металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 70 лет: сб. науч. тр. под ред. акад. К.А. Солнцева. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – С. 660 – 675.
4. Технологические основы управления качеством машин: Библиотека технолога / А.С. Васильев [и др.]. – М.: Машиностроение, 2003. – 256 с.
5. Хейфец, М.Л. Проектирование процессов комбинированной обработки: Библиотека технолога / М.Л. Хейфец. – М.: Машиностроение, 2005. – 272 с.
6. Хейфец, М.Л. Формирование свойств материалов при послыном синтезе деталей / М.Л. Хейфец. – Новополоцк: ПГУ, 2001. – 156 с.

7. Синергетические аспекты физико-химических методов обработки / А.И. Гордиенко [и др.]. – Минск: ФТИ НАНБ, 2000. – 172 с.
8. Акулович, Л.М. Самоорганизация процессов упрочняющей обработки / Л.М. Акулович, В.С. Ивашко, М.Л. Хейфец. – Минск: Народная книга, 2008. – 236 с.
9. Научные основы материаловедения / Б.Н. Арзамазцев [и др.]. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1994. – 366 с.
10. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 504 с.
11. Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ / Н.С. Курнаков. – М.-Л.: АН СССР, 1940. – 562 с.
12. Гиббс, Дж.В. Термодинамические работы / Дж.В. Гиббс. – М.-Л.: Гостехтеориздат, 1950. – 492 с.
13. Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации / П. Гленсдорф, И. Пригожин. – М.: Мир, 1973. – 280 с.
14. Понтрягин, Л.С. Основы комбинаторной топологии / Л.С. Понтрягин. – М.: Наука, 1986. – 118 с.
15. Берже, П. Порядок в хаосе: О детерминистическом подходе к турбулентности / П. Берже, И. Помо, К. Видаль. – М.: Мир, 1991. – 368 с.
16. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С. Иванова [и др.]. – М.: Наука, 1994. – 383 с.
17. Встовский, Г.В. Элементы информационной физики / Г.В. Встовский. – М.: МГИУ, 2002. – 260 с.
18. Встовский, Г.В. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов / Г.В. Встовский, А.Г. Колмаков, И.Ж. Бунин. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 116 с.
19. Mandelbrot, B.B. The fractal geometry of nature / B.B. Mandelbrot. – New York: Freeman, 1983.
20. Feder, J. Fractals, Plenum / J. Feder. – New York, 1988.
21. Шредер, М. Фракталы, хаос, степенные законы. Миниатюры из бесконечного рая / М. Шредер. – Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2001. – 528 с.
22. Морозов, А.Д. Введение в теорию фракталов / А.Д. Морозов. – Нижний Новгород: Нижегородский университет, 1999. – 140 с.
23. Кулак, М.И. Фрактальная механика материалов / М.И. Кулак. – Минск: Беларус. навука, 2002. – 280 с.
24. Челидзе, Т.Л. Методы протекания в механике геоматериалов / Т.Л. Челидзе. – М.: Наука, 1987. – 276 с.
25. Vinogradov, A.Yu. Nanocrystalline Materials: Fatigue / A.Yu. Vinogradov, S.R. Agnew // Encyclopedia of Nanotechnology. – N.Y.: Marcel Dekker, 2004. – P. 2269 – 2288.

Поступила 15.02.2011

MULTILEVEL SYSTEM PHYSICO-CHEMICAL, MULTIFRACTAL AND WAVELET ANALYSIS OF THE NANOSTRUCTURES AND THEIR PROPERTIES IMAGES

P. VITIAZ, M. KHEIFETZ, V. SENUT, A. KOLMAKOV, V. ANTIPOV, L. VINOGRADOV

The state diagrams elements analysis of the physicochemical system states according to the suggested topological model enabled to define the self-organization principles at pattern and phase formation. The topological model elements have been studied on the ground of the undissociated compound stages being isolated from the dissociated ones with a singular point formed on the state diagram. The rational stage sequence of structures, phases and layers interfacing has been viewed from the structure and energy positions: fractal surface structure growth; an increased number of fractal base elements; fractal meander complication; layer percolation in the interfacial area; fractal degeneration. A multifractal approach to the different structures quantification has been recommended which was realized through the measure of set approximating the structure under study. Wavelet analysis has been suggested to describe the nanostructures of the materials with the features and parameters of the wavelet analysis influencing the material description being defined.