

## ВЛИЯНИЕ АНИОНА НА ПЕРЕХОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2011 Е. С. Машкина

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 09.03.2011 г.

**Аннотация.** Выявлено влияние аниона на переходные процессы при плавлении ионных кристаллов KCl, KBr и KI. Установлено, что увеличение радиуса аниона приводит к увеличению температурно-временных интервалов существования переходных процессов пред- и постплавления и уменьшению интенсивности тепловых флуктуаций. Методом вейвлет-анализа проведена параметризация процессов формирования переходных фаз при плавлении ионных кристаллов. Проанализированы зависимости меры устойчивости кластерных структур переходных фаз при плавлении. Сценарий эволюции кластерной структуры имеет колебательный характер и зависит от радиуса аниона.

**Ключевые слова:** ионные кристаллы, предплавление, постплавление, тепловые флуктуации, вейвлет-анализ, кластер, устойчивость.

### ВВЕДЕНИЕ

В теоретических работах, начиная с работы Френкеля Я. И., показано, что коллективное поведение флуктуаций вблизи температуры плавления  $T_m$  приводит к разрушению кристаллической фазы и образованию особого фазового состояния, часто называемого фазой предплавления [1]. С помощью моделирования плавления методом Монте Карло проанализировано возникновение особых областей вблизи  $T_m$ . Показано, что термическое возбуждение линейных и точечных дефектов приводит к образованию кластеров различных размеров [2]. При моделировании плавления кластеров методами молекулярной динамики также показана принципиальная роль коллективных переходных процессов, динамический характер возбужденных состояний [3, 4]. Получено достаточно большое количество экспериментальных данных, подтверждающих наличие особых областей вблизи температуры плавления. Переходные области при плавлении идентифицируются по аномалиям структурных, термодинамических, электрофизических, оптических, акустических свойств [5—8].

При изучении кинетики плавления веществ с различным типом химической связи методом ДТА при  $T \geq 0.9 T_m$  нами выявлены термодинамические условия образования фаз пред- и постплавления [9—11]. Кооперативные переходные эффекты име-

ют экзотермический, скачкообразный, флуктуационный характер и рассматриваются как новый тип неравновесных фазовых переходов. Выделяемая теплота на этапе предплавления является теплотой диссипации  $\Delta Q_{\text{pre-m}}$ , а флуктуации выделяющегося тепла — флуктуациями теплоты диссипации. Низкочастотные макроскопические флуктуации теплоты диссипации переходных процессов при плавлении связаны с возникновением в системе долгоживущих временных корреляций, приводящих к структурированию вблизи  $T_m$  [12].

Целью настоящей работы является изучение влияния аниона на динамику структурирования фаз предплавления ионных кристаллов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования переходных процессов при плавлении были выбраны ионные кристаллы с различным анионом: KCl, KBr, KI. Кинетика плавления KCl, KBr, KI изучалась методом цифрового ДТА [9—11], который визуализирует динамику изменения тепловыделения при равновесных и неравновесных фазовых переходах вдоль температурно-временной шкалы, включающая как мелко- так и крупномасштабные эффекты. Контролируемая полоса пропускания низких частот позволяет идентифицировать экзотермические, скачкообразные, флуктуационные переходные процессы при плавлении.

Термографирование проводилось в кварцевых сосудах Степанова, откачанных до вакуума  $10^{-4}$  мм. рт.ст. при скорости нагрева  $\nu = 5$  К/мин, в качестве датчика использовались Pt-Pt/Rh (10 %) термопары. В эксперименте использовались ионные кристаллы KCl, KBr, KI с навесками 2 г марки ХЧ.

Типичные кривые ДТА пред- и постплавления KCl, KBr, KI представлены на рис. 1. Как видно пред- и постпереходные эффекты имеют одинаковые признаки: экзотермичность пред- и постплавления, выделение тепла происходит в виде флуктуационных «прямоугольных» импульсов с резкими фронтами начала и конца эффекта.

Количество теплоты, выделяемое при пред- и постплавлении, оценивалось относительно основного эффекта и определялось как модуль отношения площадей пред- и постэффекта  $P_1$  и  $P_3$  к площади основного эффекта  $P_2$ . Расчет площади пика ДТА пред- и постэффекта проводился методом трапеции. Затем площади приводились на единицу массы.

Переходные состояния характеризуются системой неравновесных термодинамических параметров:  $T'_{pre-m}$ ,  $T''_{pre-m}$  — температуры начала и конца эффекта предплавления;  $\delta T_{pre-m}$  — температурный интервал предплавления;  $T'_{post-m}$ ,  $T''_{post-m}$  — температуры начала и конца эффекта постплавления;

$\delta T_{post-m}$  — температурный интервал постплавления;  $\Delta \tau_{pre-m}$ ,  $\Delta \tau_{post-m}$  — длительности тепловых импульсов пред- и постплавления;  $\Delta Q_{pre-m}$ ,  $\Delta Q_{post-m}$  — теплота диссипации предплавления и постплавления, соответственно.

Хотя переходные процессы имеют одинаковое проявление для KCl, KBr и KI, выявляется существенная роль аниона в пред- и постплавлении. Судить о влиянии иона на переходные процессы при плавлении позволяют полуэмпирические корреляции между термодинамическими параметрами пред- и постплавления и отношением радиусов катиона и аниона ( $r^+/r^-$ ) (рис. 2—3). Так, увеличение радиуса аниона в ряду кристаллов KCl, KBr, KI приводит к увеличению температурных интервалов переходных процессов  $\delta T_{pre-m}$ ,  $\delta T_{post-m}$  и теплот диссипации пред- и постплавления  $\Delta Q_{pre-m}$ ,  $\Delta Q_{post-m}$ . При этом выявлено, что в случае предплавления зависимости  $\delta T_{pre-m}(r^+/r^-)$ ,  $\Delta Q_{pre-m}(r^+/r^-)$  имеют линейный характер, а в случае постплавления  $\delta T_{post-m}(r^+/r^-)$ ,  $\Delta Q_{post-m}(r^+/r^-)$  — нелинейный. Таким образом, выявляется существенная роль анионной подрешетки в большей степени в переходных процессах постплавления.

Временные ряды флуктуаций теплоты диссипации предплавления исследовались методом вейвлет-анализа, который позволяет выявлять ло-

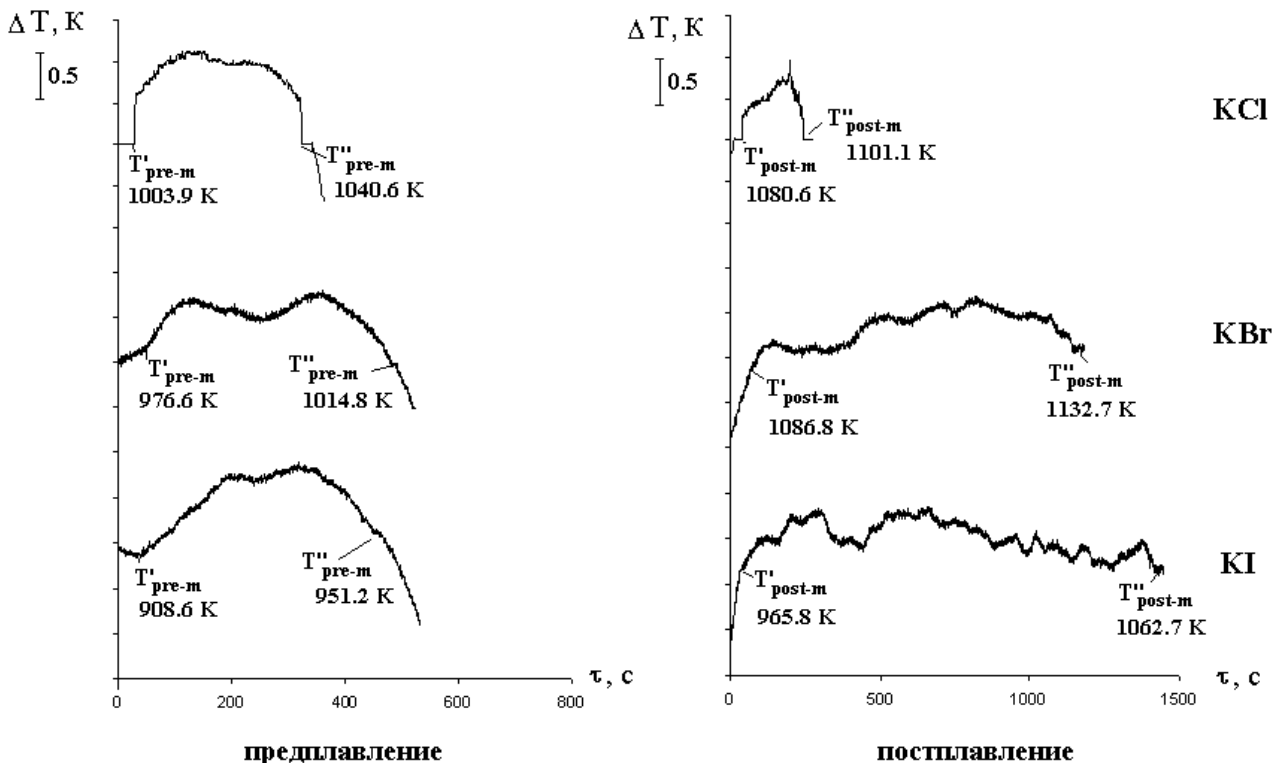


Рис. 1. Кривые ДТА переходных процессов при плавлении ионных кристаллов с общим катионом

кальные особенности сигнала на разных масштабах, а, следовательно, изучать локальные свойства процесса, выделяя характеристические частоты флуктуационного процесса [13]. Каждый масштаб содержит информацию о сигнале в виде вейвлет-коэффициентов  $W(a, b)$ , где  $b$  — параметр сдвига вейвлет-преобразования (или время  $\tau$ ),  $a$  — частотный масштаб вейвлета. В качестве базисной функции был выбран вейвлет Symlet8.

С помощью спектра энергии коэффициентов (интенсивности) вейвлет-преобразования  $E_w(a, b) = W^2(a, b)$  — скейлограммы определялся коэффициент самоподобия  $\beta$  как угол наклона зависимости  $\lg(E_w)$  к  $\lg(a)$  (рис. 4). Скейлограмма соответствует сглаженному спектру мощности Фурье-преобразования. Для исследуемой группы веществ коэффициент самоподобия  $\beta \sim 2$ , что характерно для нелинейного броуновского шума [14]. Представление скейлограмм в линейном масштабе

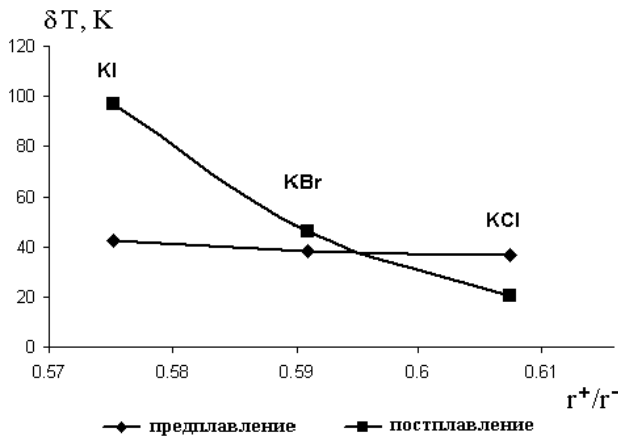


Рис. 2. Корреляции между температурным интервалом пред- и постплавления KCl, KBr, KI и отношением радиусов катиона и аниона ( $r^+/r^-$ )

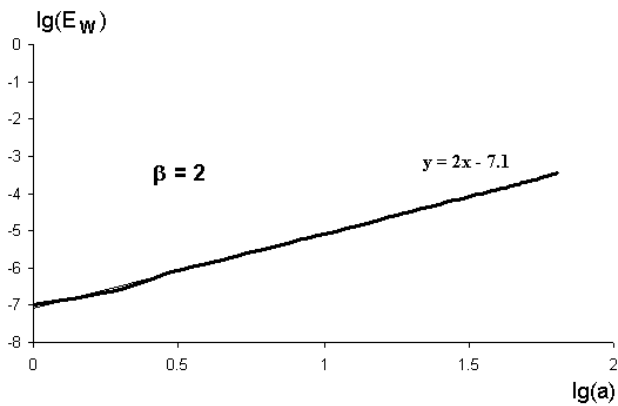


Рис. 4. Скейлограмма флуктуаций теплоты диссипации предплавления KCl ( $v=5$  К/мин)

позволило выявить различие интенсивности процессов диссипации в исследуемых веществах (рис. 5). Полученные данные показывают, что с увеличением радиуса аниона в ряду KCl, KBr, KI интенсивность флуктуаций теплоты диссипации закономерно уменьшается.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для моделирования фаз пред- и постплавления ионных кристаллов будем использовать подход, основанный на приближении Френкеля-Хайта [15] и развитый нами в [9—11, 16]. В основе данного подхода лежат представления о коллективных процессах, возбужденных состояниях и структурных перестройках в конденсированных средах вблизи точки плавления.

Перераспределение энергии вблизи  $T_m$  происходит спонтанно в малых объемах  $\delta V_i$ , в результате возникновения коррелированных тепловых

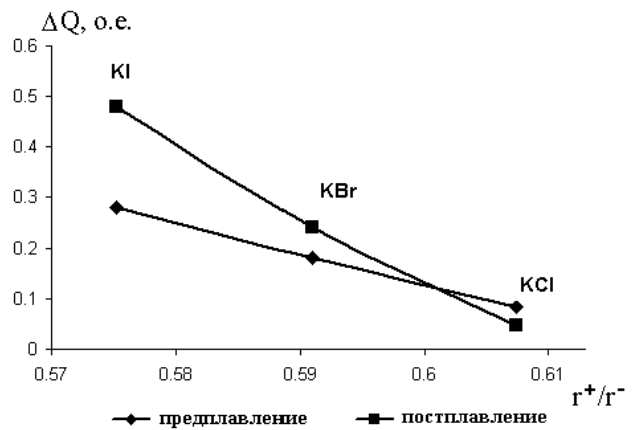


Рис. 3. Корреляции между теплотой диссипации пред- и постплавления KCl, KBr, KI и отношением радиусов катиона и аниона ( $r^+/r^-$ )

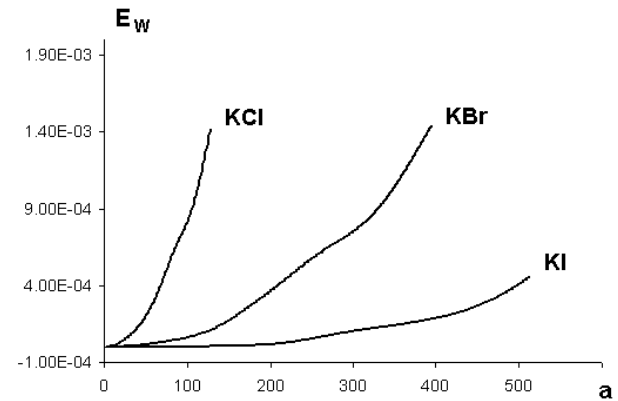


Рис. 5. Временная эволюция интенсивности флуктуаций теплоты диссипации эффектов предплавления ионных кристаллов

флуктуаций. Частота тепловых флуктуаций определяется через их время жизни:

$$f = \Delta t_{01}^{-1} \exp \left[ -\frac{3A_i^3 z(T) \left( \frac{\delta T_{pre-m}}{T} \right)^2}{2} \right], \quad (1)$$

$$\Delta t_{01} \approx \frac{A_i^2 a}{c_0},$$

где  $t_{01}$  — время жизни тепловой флуктуации,  $A_i$  — характеристическая длина корреляции,  $z$  — теплоемкость на одну степень свободы,  $a$  — межатомное расстояние,  $\delta T_{pre-m}$  — температурный интервал предплавления,  $c_0$  — скорость перераспределения энергии.

Через характеристическую длину корреляции  $A_i$  оценивался средний радиус кластеров  $r$ :

$$A_i = \sqrt[3]{\frac{(T'_{pre-m})^2}{\delta T_{pre-m}^2 z(T'_{pre-m})}}, \quad (2)$$

$$r = A_i \cdot a.$$

где  $T''_{pre-m}$  — температура начала эффекта предплавления.

Поскольку  $f \sim A_i$ , то изменение частоты  $f$  будет характеризовать изменение размеров кластеров. При температурах ниже точки плавления  $T \ll T'_{pre-m} < T_m$  время жизни тепловых флуктуаций  $\Delta t_{01}$  мало и существуют только единичные тепловые флуктуации. При возрастании температуры частота тепловых флуктуаций возрастает экспоненциально, в результате возникающих корреляций в фононной подсистеме происходит формирование кластеров объемом  $\delta V_i \approx (A_i a)^3$ . Оценки параметров фаз предплавления по формуле (1) для единичного объема при экспериментально определяемом нами  $\delta T_{pre-m} = 30\text{—}50$  К дают следующие значения интервала частот тепловых флуктуаций  $f \sim 0.02\text{—}9$  Гц.

Увеличение радиуса аниона  $r^-$  в ряду ионных кристаллов KCl ( $r^- = 1.81 \text{ \AA}$ ), KBr ( $r^- = 1.96 \text{ \AA}$ ), KI ( $r^- = 2.2 \text{ \AA}$ ) приводит к уменьшению радиусов кластеров в предплавлении. Радиус кластеров, формирующихся на этапе предплавления, рассчитанный по (2), составляет  $23.1 \text{ \AA}$  (KCl),  $21.4 \text{ \AA}$  (KBr),  $20.4 \text{ \AA}$  (KI). Частотный интервал тепловых флуктуаций, рассчитанный по (1), совпадает частотным интервалом флуктуаций теплоты диссипации предплавления, определяемым методом вейвлет-анализа. В фазе постплавления ионных кристаллов KCl, KBr и KI происходит незначительное ослабление корреляций и уменьшение размеров кластеров. Для расчета радиусов кластеров, формирующихся на этапе постплавления, в (2) подставляем  $T'_{post-m}$ ,

$\delta T_{post-m}$  и  $z(T'_{post-m})$ . Радиус кластеров постплавления KCl составляет в среднем  $\sim 20 \text{ \AA}$ , радиус кластеров постплавления KBr  $r \sim 19 \text{ \AA}$ , радиус кластеров постплавления KI  $r \sim 17 \text{ \AA}$ . Следовательно, кластерные структуры пред- и постплавления достаточно близки между собой. Таким образом, частота тепловых флуктуаций отражает структурирование переходных фаз при плавлении и ее можно рассматривать как управляющий параметр.

Переход системы в неравновесное состояние связан с нарушением устойчивости системы. Для количественного описания устойчивости и адаптивности кластеризованных фаз предплавления к структурным перестройкам нами использован универсальный алгоритм самоорганизации структур в системах с управляемой обратной связью, примененный Ивановой В. С. для конденсированных сред [17]. Диссипативное состояние характеризуется функцией самоподобия  $F$ , определяемой через меру устойчивости системы  $\Delta_i$  и показатель способности структуры к перестройке  $m$ :

$$F = \Delta_i^{1/m} \quad (3)$$

Функция самоподобия  $\Delta_i^{1/m}$  базируется на законе деления целого на части и законе кумулятивной обратной связи. В качестве меры устойчивости структуры  $\Delta_i$ , определяющей бифуркационные переходы, выделяется ряд универсальных мер устойчивости, отвечающих спектру чисел обобщенной золотой пропорции (обратные величины):  $0.618, 0.465, 0.38, 0.324, 0.285, 0.255, 0.232, 0.213$ . Функция самоподобия контролирует адаптивность структуры к внешнему воздействию. Значение  $m = 1$  отвечает линейной обратной связи, при которой реализуются мультипликативные свойства системы, а  $m \geq 2$  — нелинейной обратной связи, при которой реализуются репликативные свойства системы.

Выберем в качестве управляющего параметра частоту тепловых флуктуаций  $f$ . В этом случае мера устойчивости кластерной структуры фаз пред- и постплавления представляется в виде:

$$\Delta_i^{1/m} = f_i / f_{i+1}, \quad (4)$$

где  $f_i$  и  $f_{i+1}$  — предыдущее и последующее значение характерной частоты флуктуаций теплоты диссипации;  $m$  — показатель способности структуры к перестройке. Характерные частоты определяются программно сечением вейвлет-диаграммы по экстремумам для каждого временного интервала (рис. 6).

Определим меру устойчивости  $\Delta_i$  и показатель обратной связи  $m$  кластерной структуры фазы пред-

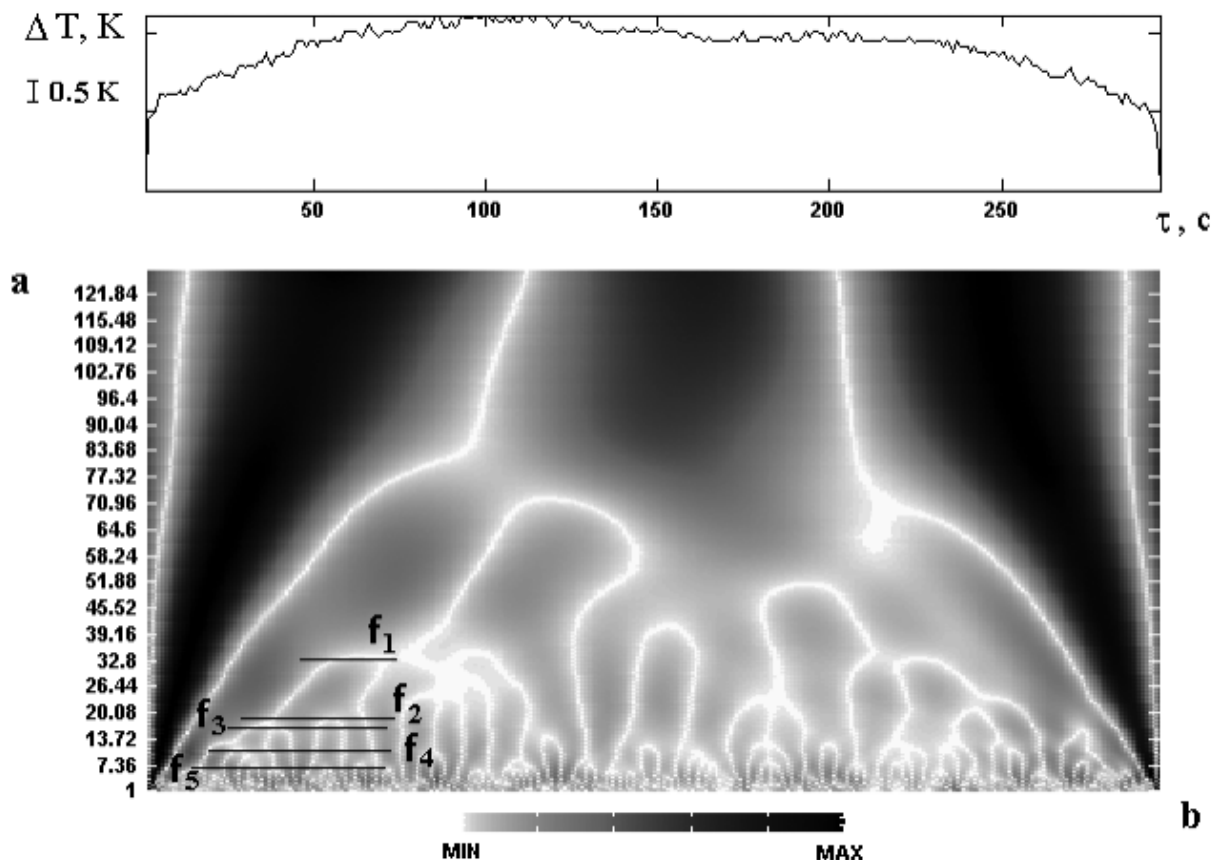


Рис. 6. Кривая ДТА эффекта предплавления КСl и вейвлет-диаграмма флуктуаций теплоты диссипации ( $v=5$  К/мин)

плавления ионных кристаллов КСl, КВr, Кl. На рис. 7 приведены изменение меры устойчивости  $\Delta_i$  кластерной структуры предплавления КСl, КВr, Кl. Как видно из рис. 7, значения  $\Delta_i$ , характеризующие образование кластерной структуры предплавления, имеют осциллирующий характер и отвечают спектру чисел обобщенной золотой пропорции. Для всех ионных кристаллов  $\Delta_{i\text{cp}}=0.324$ .

Для выявления влияния аниона на формирование кластерной структуры предплавления ионных кристаллов КСl, КВr и Кl проанализируем зависимости меры устойчивости  $\Delta_i$  от  $f_i/f_{i+1}$ , т.е. спектр мер устойчивости кластерной структуры фазы предплавления, отражающий тип обратной связи. Анализ спектра мер устойчивости кластерной структуры фазы предплавления КСl показывает, что показатель обратной связи  $m$  изменяется в пределе от 2 до 8. Значения показателя обратной связи  $m \geq 2$  свидетельствуют о возникновении нелинейной обратной связи и образовании структур предплавления КСl в условиях сильной корреляции по репликативному механизму (с улучшением структуры). Для КВr показатель обратной связи  $m$  изменяется в пределе от 2 до 16, т.о. для КВr также

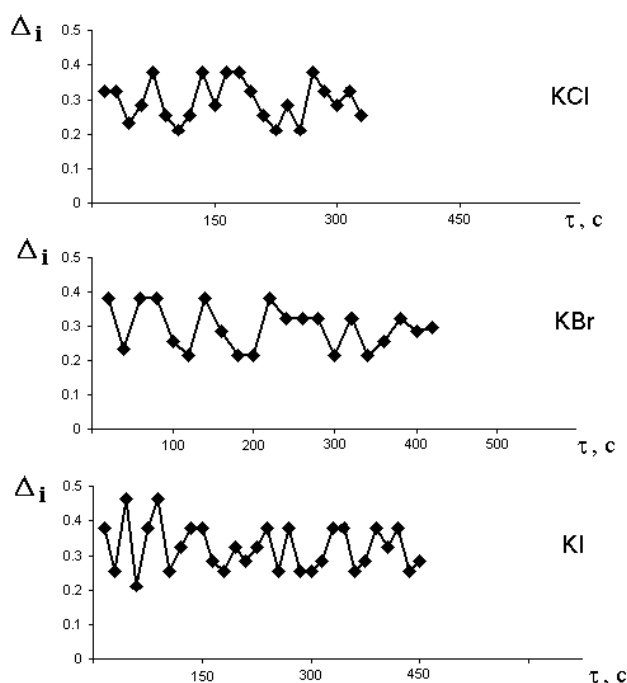


Рис. 7. Зависимость управляющего параметра  $\Delta_i$  кластерной структуры фаз предплавления ионных кристаллов КСl, КВr, Кl от показателя способности структуры к перестройке  $m$

характерно образование кластерных структур предплавления по репликативному механизму, как и в случае КС1. Дальнейшее увеличение радиуса аниона приводит к изменению спектра мер устойчивости кластерной структуры фазы предплавления. Для К1, имеющим наибольший радиус аниона, помимо нелинейной ( $m \geq 2$ ) обратной связи возникает линейная ( $m=1$ ) и образование структур предплавления К1 происходит как по репликативному, так и мультипликативному механизмам.

Как и в случае предплавления значения  $\Delta_i$ , характеризующие образование кластерной структуры постплавления КС1, КВг и К1, отвечают спектру чисел обобщенной золотой пропорции и имеют колебательный характер. Анализ мер устойчивости кластерной структуры фаз постплавления ионных кристаллов показал, что при переходе кристалл-расплав уменьшение радиусов кластеров связано с понижением устойчивости системы. Так для КС1 и КВг средняя мера устойчивости кластеров в постплавлении становится 0.285. Однако для К1 средняя мера устойчивости при переходе кристалл-расплав остается неизменной  $\Delta_{i\text{cp}}=0.324$ , что вероятно связано с достаточно протяженной температурной областью существования эффекта постплавления.

Спектры мер устойчивости кластерных структур фаз постплавления ионных кристаллов КС1, КВг и К1 показывают, что в фазе постплавления КС1, КВг наряду с нелинейной обратной связью ( $m \geq 2$ ) возникает линейная обратная связь ( $m=1$ ), которая в случае предплавления отсутствует. Для К1 характерно существование нелинейной и линейной обратной связи и для пред-, и для постплавления. Следовательно, в фазе постплавления у ионных кристаллов кластерная структура формируется по двум механизмам — репликативному и мультипликативному.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увеличение радиуса аниона в ряду ионных кристаллов КС1, КВг, К1 приводит к уменьшению радиусов кластеров, формирующихся в пред- и постплавлении. При этом в условиях сильной кор-

реляции значения показателя обратной связи  $m \geq 2$ , что свидетельствует о возникновении нелинейной обратной связи и образовании кластерных структур переходных процессов, происходит по репликативному механизму (качественное изменение структуры вещества). В условиях слабой корреляции возникает как линейная ( $m=1$ ), так и нелинейная ( $m \geq 2$ ) обратная связь, и образование кластерных структур пред- и постплавления происходит как по мультипликативному (геометрическое подобие системы), так и репликативному механизмам.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. Л.: 1975. 592 с.
2. Gomez L., Dobry A., Geuting Ch., et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. № 9. P. 095701-1—095701-4.
3. Dinda P. T., Vlastou-Tsinganos G., Flytsanis N., et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 19. P. 13697—13704.
4. Иванов-Шуц А. К., Мазо Г. Н., Поволоцкая Е. С. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 3. С. 498—501.
5. Жукова Л. А., Манов В. П., Попель С. И. и др. // Расплавы. 1992. № 5. С. 15—20.
6. Hiroaki K. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 8. P. 2784—2789.
7. Kojima S. // Jap J. Appl. Phys. Pt. 1. 1989. V. 28. P. 228—230.
8. Майборода В. П., Шнак А. П., Куницкий Ю. А. // Успехи физ. мет. 2003. Т. 4. № 3. С. 123—233.
9. Bityutskaya L. A., Mashkina E. S. // Phase Transition. 2000. V. 71. P. 317—330.
10. Битоцкая Л. А., Машкина Е. С. // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 12. С.57—61.
11. Битоцкая Л. А., Машкина Е. С. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 7. С.1189—1194.
12. Grigera T. S., Israeloff N. E. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. № 24. P. 5038—5041.
13. Астафьева Н. М. // УФН. 1996. Т. 166. № 11. С.1145—1170.
14. Малинецкий Г. Г., Подлазов А. В. // Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика. 1997. Т. 5. № 5. С.89—106.
15. Khait Yu.L. // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 131. P. K19-K22.
16. Lev B., Yokoyama H. // Int. J. Modern Physics B. 2003. V. 17. № 27. P. 4913—4933.
17. Иванова В. С. Введение в междисциплинарное материаловедение. М.: Сайнс-пресс. 2005. 208 с.

---

Машкина Екатерина Сергеевна — к.ф.-м.н, доцент, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

Mashkina Ekaterina S. — PhD (physical and mathematical sciences), lecturer of semiconductor physic chair, Voronezh State University; e-mail: me22-1@phys.vsu.ru