

ПЕРЕХОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ОБЩИМ КАТИОНОМ

Е. С. Машкина

Воронежский государственный университет

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 флуктуаций диссипируемой энергии. На основе экспериментальных данных, полученных при изучении переходных процессов при плавлении KCl, KBr и KI проведены расчеты параметров кластерных систем фаз пред- и постплавления.

ВВЕДЕНИЕ

При изучении кинетики плавления KCl в различных кинетических режимах методом ДТА выше и ниже точки плавления T_m нами обнаружены отличные от плавления кооперативные переходные эффекты, имеющие экзотермический, скачкообразный, флуктуационный и неравновесный характер. Кооперативные эффекты пред- и постплавления являются новым типом неравновесных фазовых переходов, характеризующих кинетику плавления. Выделяемая теплота на этапе пред- и постплавления рассматривается как теплота диссипации, а флуктуации выделяющегося тепла являются флуктуациями теплоты диссипации. Скачкообразное изменение теплосодержания системы вблизи T_m приводит к возникновению возбужденных состояний, что свидетельствует о качественном фазовом преобразовании вещества на этапе пред- и постплавления и приводит к образованию особого структурного состояния вещества — фаз пред- и постплавления. Эти состояния характеризуются системой экспериментально обнаруживаемых неравновесных термодинамических параметров J , таких как T'_{pre-m} , T''_{pre-m} — температуры начала и конца эффекта предплавления; T'_{post-m} , T''_{post-m} — температуры начала и конца постплавления; $\Delta\tau_{pre-m}$, $\Delta\tau_{post-m}$ — длительности тепловых импульсов пред- и постплавления; температурный интервал эффектов пред- и постплавления δT_{pre-m} , δT_{post-m} и теплота диссипации пред- и постплавления ΔQ_{pre-m} , ΔQ_{post-m} [1, 2]. При этом флуктуации выделяющегося тепла являются флуктуациями теплоты диссипации.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей переходных процессов при плавлении ионных кристаллов с общим катионом.

© Машкина Е. С., 2007

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования переходных процессов при плавлении были выбраны ионные кристаллы с общим катионом: KCl, KBr, KI. Кинетика плавления KCl, KBr, KI изучалась методом цифрового ДТА [7—9], который визуализирует динамику изменения тепловыделения при равновесных и неравновесных фазовых переходах вдоль температурно-временной шкалы, включающий 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 нагревания $v = 5$ 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, дважды подвергнутые перекристаллизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характерные кривые ДТА переходных процессов при плавлении ионных кристаллов KCl, KBr, KI представлены на рис. 1. Как видно амплитуды тепловых импульсов пред- и постпереходных эффектов KBr, KI меньше амплитуд тепловых импульсов пред- и постплавления KCl и, если в случае пред- и постплавления KCl фронты теплового импульса переходных процессов имеют резкие границы, то для KBr и KI фронты более пологи. Типичные значения термодинамических параметров пред- и постпереходных процессов щелочно-галогенидных кристаллов приведены в табл. Значение теплот пред- и постплавления представлено в относи-

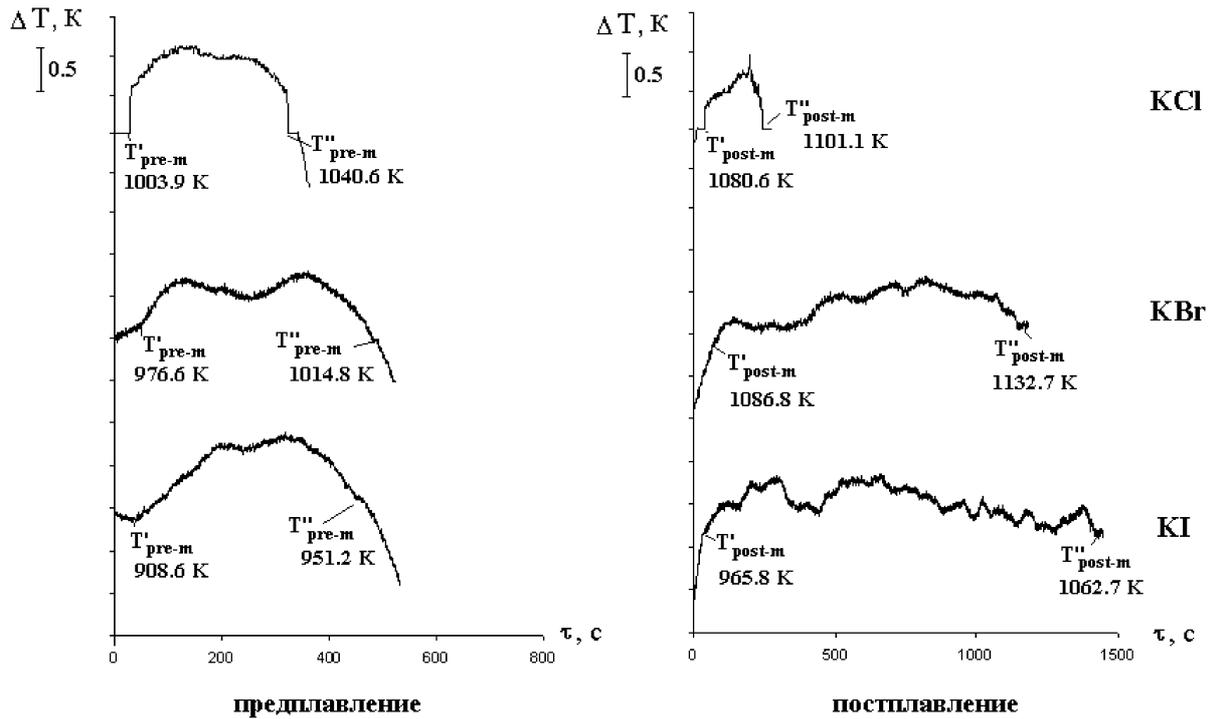


Рис. 1. Кривые ДТА переходных процессов при плавлении ионных кристаллов с общим катионом

Таблица
Термодинамические параметры переходных процессов при плавлении щелочно-галлоидных кристаллов с общим катионом ($v = 5 \text{ K/мин}$)

Вещество	Предплавление				Постплавление			
	T'_{pre-m} , K	T''_{pre-m} , K	$\Delta\tau_{pre-m}$, c	ΔQ_{pre-m} , o.e.	T'_{post-m} , K	T''_{post-m} , K	$\Delta\tau_{post-m}$, c	ΔQ_{post-m} , o.e.
KCl	1003.9	1040.6	312	0.085	1080.6	1101.1	248	0.048
KBr	976.6	1014.8	456	0.185	1086.8	1132.7	615	0.24
KI	908.6	951.2	506	0.315	965.8	1062.7	1272	0.72

тельных единицах (o.e.), являющихся модулем отношения площади переходного эффекта к площади основного эффекта плавления.

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 δT_{pre-m} , δT_{post-m} и теплот диссипации пред- и постплавления ΔQ_{pre-m} , ΔQ_{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 $\delta T_{post-m}(r^+ / r^-)$, $\Delta Q_{post-m}(r^+ / r^-)$ — нели-

нейный. Таким образом, выявляется существенная роль анионной подрешетки в большей степени в переходных процессах постплавления.

В настоящее время методы спектральной обработки (Фурье и вейвлет-анализ) представляет интерес для изучения флуктуационных диссипативных процессов и нерегулярных фрактальных структур [12, 13]. Методы Фурье и вейвлет-анализа нами использованы для исследования временных рядов флуктуаций теплоты диссипации предплавления ионных кристаллов. Исследование неравновесных фазовых переходов методом Фурье показало, флуктуации теплоты диссипации могут быть идентифицированы как двухуровневый фликкер-шум [14].

Вейвлет-анализ позволил получить дополнительную информацию к Фурье-анализу — выявить характерные частоты флуктуаций теплоты диссипации предплавления KCl, KBr,

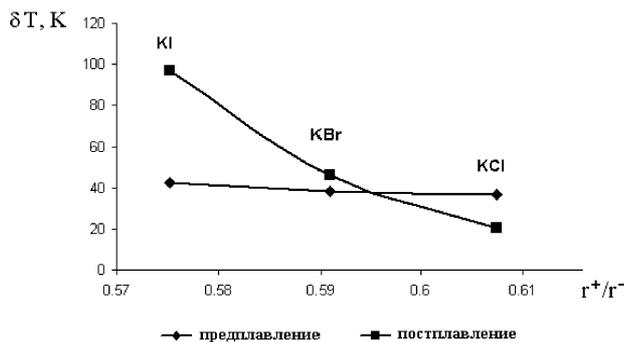


Рис. 2. Корреляции между температурным интервалом пред- и постплавления KCl, KBr, KI и отношением радиусов катиона и аниона (r^+ / r^-)

KI как индикаторы динамической кластеризации. Одной из особенностей вейвлет-анализа является возможность выявлять локальные особенности сигнала на разных масштабах, а, следовательно, изучать локальные свойства процесса [13]. В качестве базисной функции был выбран вейвлет Symlet8.

Типичная вейвлет-диаграмма предплавления KCl в динамическом режиме при $v = 5$ К/мин представлена на рис. 4. Оси абсцисс соответ-

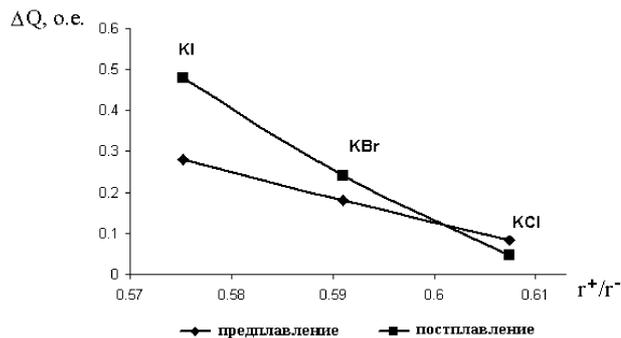


Рис. 3. Корреляции между теплотой диссипации пред- и постплавления KCl, KBr, KI и отношением радиусов катиона и аниона (r^+ / r^-)

ствует время τ (или параметр сдвига b), оси ординат — частотный масштаб вейвлета a . На приведенной вейвлет-диаграмме отчетливо проявляется воспроизводимая на разных масштабах иерархическая самоподобная структура локальных экстремумов поверхности $W(a,b)$, что демонстрирует масштабное самоподобие флуктуаций теплоты диссипации предплавления KCl. На вейвлет-диаграммах KBr, KI также как и для KCl на разных масштабах воспроиз-

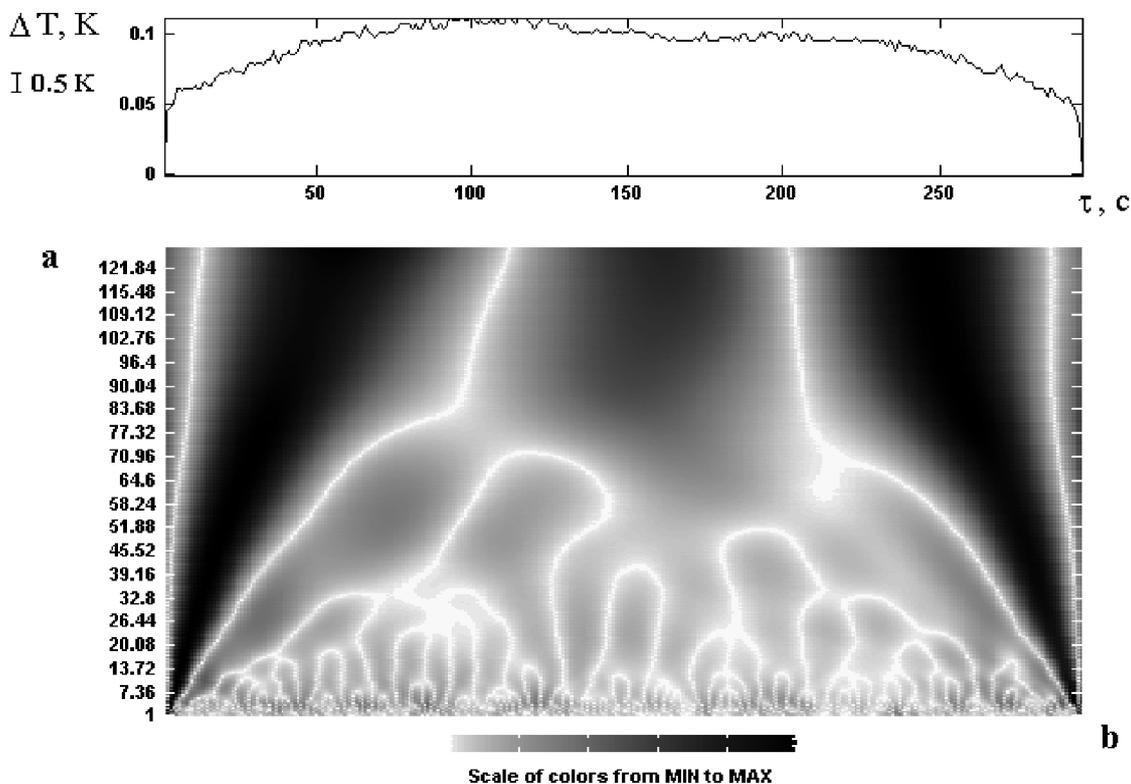


Рис. 4. Кривая ДТА эффекта предплавления KCl и вейвлет-диаграмма флуктуаций теплоты диссипации (динамический режим, $v = 5$ К/мин)

водится иерархическая самоподобная структура локальных экстремумов $W(a, b)$ — ветвящихся «арок».

С помощью спектра энергии коэффициентов (интенсивности) вейвлет-преобразования $E_W(a, b) = W^2(a, b)$ — скейлограммы определялся коэффициент самоподобия β как угол наклона зависимости $\lg(E_W)$ к $\lg(a)$ (рис. 5). Скейлограмма соответствует сглаженному спектру мощности Фурье-преобразования. Коэффициент самоподобия указывает на степень коррелированности разных частотных компонент. Для исследуемой группы веществ коэффициент самоподобия $\beta \sim 2$. Это позволяет интерпретировать переходные флуктуационные процессы предплавления как нелинейный броуновский шум [15]. Представление скейлограмм в линейном масштабе позволило выявить различие интенсивности процессов диссипации в исследуемых веществах (рис. 6). Полученные данные показывают, что с увеличением радиуса аниона в ряду KCl, KBr, KI интенсивность флуктуаций теплоты диссипации закономерно уменьшается.

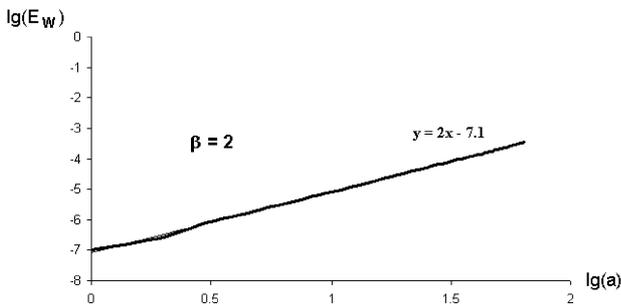


Рис. 5. Скейлограмма флуктуаций теплоты диссипации предплавления KCl (динамический режим, $v = 5$ К/мин)

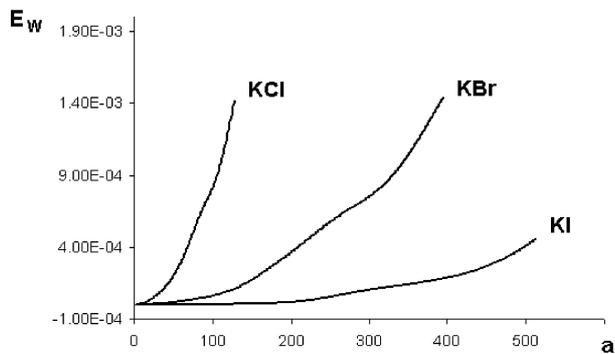


Рис. 6. Временная эволюция интенсивности флуктуаций теплоты диссипации эффектов предплавления ионных кристаллов с общим катионом

Впервые определяющая роль частотного фактора на образование наномасштабных фаз предплавления теоретически была показана Ю. Л. Хайтом [16], а затем развита в работах [7—9, 17]. Перераспределение энергии вблизи T_m происходит спонтанно в малых объемах δV_i , в результате возникновения коррелированных тепловых флуктуаций. Частота тепловых флуктуаций определяется через их время жизни:

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

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

где t_{01} — время жизни тепловой флуктуации, A_i — характеристическая длина корреляции, z — теплоемкость на одну степень свободы, a — межатомное расстояние, δT_{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 Δt_{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 $T_{pre-m} = 30 - 50$ дают следующие значения интервала частот тепловых флуктуаций $f \sim 0.02 - 9$ Гц. Увеличение радиуса аниона r^- в ряду ионных кристаллов KCl ($r^- = 1.81$ Å), KBr ($r^- = 1.96$ Å), KI ($r^- = 2.2$ Å), приводит к уменьшению радиусов кластеров в предплавлении. Радиус кластеров, формирующихся на этапе предплавления, рассчитанный по (2) составляет 23.1 Å (KCl), 21.4 Å (KBr), 20.4 Å (KI). Частотный интервал тепловых флуктуаций,

рассчитанный по (1), совпадает частотным интервалом флуктуаций теплоты диссипации предплавления в динамических режимах, 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} , δT_{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, интегральная частота тепловых флуктуаций, регистрируемая методом ДТА, выступает как индикатор динамической кластеризации фаз предплавления. Увеличение радиуса аниона в ряду ионных кристаллов KCl, KBr, KI приводит к уменьшению радиусов кластеров, формирующихся в пред- и постплавлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. Л.: 1975. — 592 с.
2. Abramczyk H., Paradowska-Moszkowska, Wiosna G. // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. № 9. P. 4169—4175.
3. Жукова Л.А., Манов В.П., Попель С.И., Разикова Н.И. // Расплавы. 1992. № 5. С. 15—20.
4. Hiroaki K. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. Vol. 8. P. 2784—2789.
5. Kojima S. // Jap J. Appl. Phys. Pt. 1. 1989. Vol. 28. P. 228—230.
6. Майборода В.П. // Расплавы. 1997. № 1. С. 82—89.
7. Bityutskaya L.A., Mashkina E.S. // Phase Transition. 2000. Vol. 71. P. 317—330.
8. Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 12. С. 57—61.
9. Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 7. С. 1189—1194.
10. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф. М.: Мир. 1980. — 608 с.
11. Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир. 1978. — 526 с.
12. Марпл С.Л. Цифровой спектральный анализ и его приложения. М.: Мир. 1990. — 584 с.
13. Астафьева Н.М. // УФН. 1996. Т. 166. № 11. С. 1145—1170.
14. Битюцкая Л.А., Селезнев Г.Д. // ФТТ. 1999. Т. 41. Т. 9. С. 1679—1682.
15. Малинецкий Г.Г., Подлазов А.В. // Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика. 1997. Т. 5. № 5. С. 89—106.
16. Khait Yu.L. // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. Vol. 131. P. K19—K22.
17. Lev B., Yokoyama H. // Int. J. Modern Physics B. 2003. Vol. 17. № 27. P. 4913—4933.