

УДК 543.572.3

ТЕПЛОВЫЕ ФЛУКТУАЦИИ НА СТАДИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БОРАТА ЖЕЛЕЗА FeBO_3

Чуклов В.А., Ягунов С.В., Стругацкий М.Б., Постывей Н.С.

*Таврический национальный университет им. В.И.Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: solidstat@crimea.edu*

В работе предложен способ определения спектральной плотности тепловых флуктуаций в области кристаллизации бората железа, основанный на связи спектральной плотности с корреляционной функцией. Наблюдаемые тепловые флуктуации идентифицируются нами как фликкер-шум, что свидетельствует о флуктуационной природе самого физического процесса.

Ключевые слова: флуктуации, фликкер-шум, дисперсия, стационарный случайный процесс, спектральная плотность, преобразование Фурье, корреляционная функция, эргодическая гипотеза, кристаллизация, самоорганизация, дифференциальный термический анализ (ДТА).

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1-4] обнаружены тепловые флуктуации фликкерного типа, возникающие при неравновесных фазовых переходах, а именно при плавлении кристаллических веществ в динамических режимах. Физическая природа данных флуктуаций не ясна. Целью настоящей работы является спектральный анализ тепловых флуктуаций в изотермических условиях на стадии кристаллизации бората железа FeBO_3 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Исследование переходного процесса при кристаллизации проводилась по специальной методике цифрового дифференциального термического анализа (ДТА) [5]. При охлаждении исследуемого вещества с постоянными скоростями (1 К/мин) и фиксированных массах исследуемого образца, в окрестности нескольких десятков градусов, обнаружены процессы, которые сопровождалось выделением тепла. Эти процессы проявлялись на термограммах в виде тепловых «импульсов» с резкими границами. На фоне этих «импульсов» наблюдались низкочастотные флуктуации выделения тепла, регистрируемые дифференциальной термопарой как изменение температуры ΔT (рис. 1). Дисперсия регистрируемых тепловых флуктуаций значительно превышает дисперсию собственного шума аппаратуры, равную 0,13 мкВ, что свидетельствует о флуктуационной природе рассматриваемых явлений. Изотермические флуктуации исследовались методом цифрового спектрального анализа с обработкой данных по специальной программе.

Пусть $x(t)$ – регистрируемый в течение времени T стационарный случайный процесс. Соответствующее ему преобразование Фурье есть $X(i\omega)$. Спектральная плотность определяется так [4]:

$$S(i\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2|X(i\omega)|^2}{T}.$$

При цифровой обработке результатов, связанных с предельным переходом возникают определенные трудности. Поэтому для расчета спектральной плотности нами был предложен иной подход. Учитывая то обстоятельство, что корреляционная функция случайного процесса и спектральная плотность связаны между собой преобразованием Фурье, мы сначала строим корреляционную функцию, которая позволяет определить дисперсию и высказать некоторые суждения о стационарности рассматриваемого процесса. Далее, используя цифровое преобразование Фурье, строим спектральную плотность.

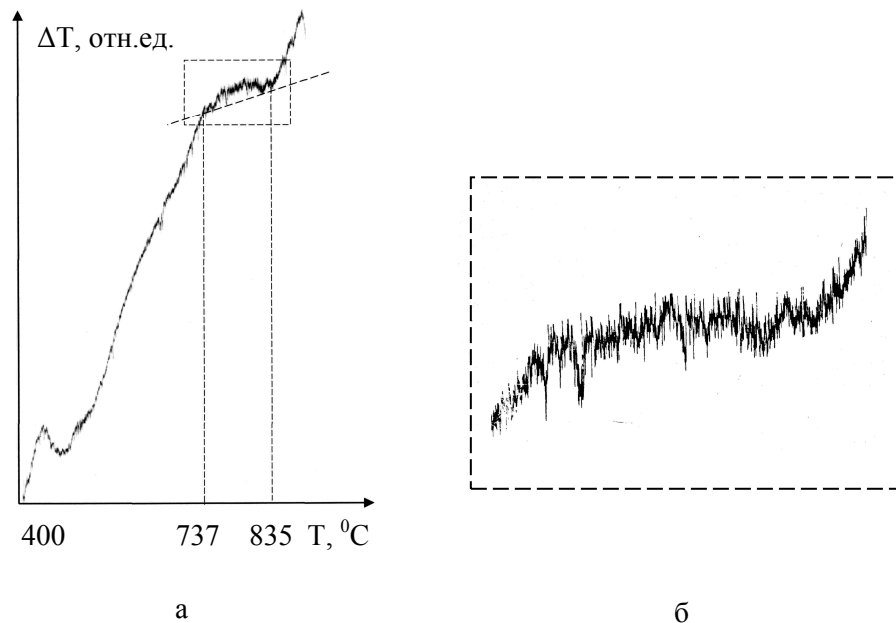


Рис. 1. Кривые ДТА: а – полная запись кривой ДТА при охлаждении состава; б – участок кривой ДТА (тепловые флуктуации фазового перехода)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для стационарного случайного процесса с учетом эргодичности корреляционная функция имеет вид:

$$R(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t) \cdot x(t + \tau) dt. \quad (1)$$

Для $\tau = 0$ и $\tau \rightarrow \infty$ получаем:

$$R(0) = \overline{x^2}, \quad R(\infty) = (\overline{x})^2. \quad (2)$$

Дисперсия находится так:

$$D = R(0) - R(\infty). \quad (3)$$

Спектральная плотность в нашем подходе имеет следующий вид:

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R(\tau) e^{-i\omega\tau} \cdot d\tau. \quad (4)$$

Поскольку корреляционная функция является четной, получаем

$$S(\omega) = 2 \int_0^{\infty} R(\tau) e^{-i\omega\tau} \cdot d\tau. \quad (5)$$

Для анализа поведения корреляционной функции $R(\tau)$ при больших τ и вычисления дисперсии построена центральная корреляционная функция

$$R^0(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T [x(t) - \overline{x}] \cdot [x(t + \tau) - \overline{x}] dt. \quad (6)$$

Сканирование кривой ДТА производилось следующим образом. Весь интервал записи кривой ДТА разбивался на 1000 равных частей. Длительность интервала:

$\Delta t = \frac{T}{N}$. Корреляционную функцию (5) вычисляем по формуле:

$$R(m) = \frac{1}{N - m} \sum_{n=1}^{N-m} x_n x_{n+m} \quad (7)$$

Для различных τ находятся средние значения произведений ординат. По этим значениям строится корреляционная функция. При реализации (6) использовалась математическая программа Origin 7.0. Корреляционная функция и центральная корреляционная функция представлены на рис. 2 и рис. 3. Соотношение $R^0(\tau) = 0$ при $\tau \rightarrow \infty$ соответствует физическому смыслу и является необходимым условием стационарности процесса.

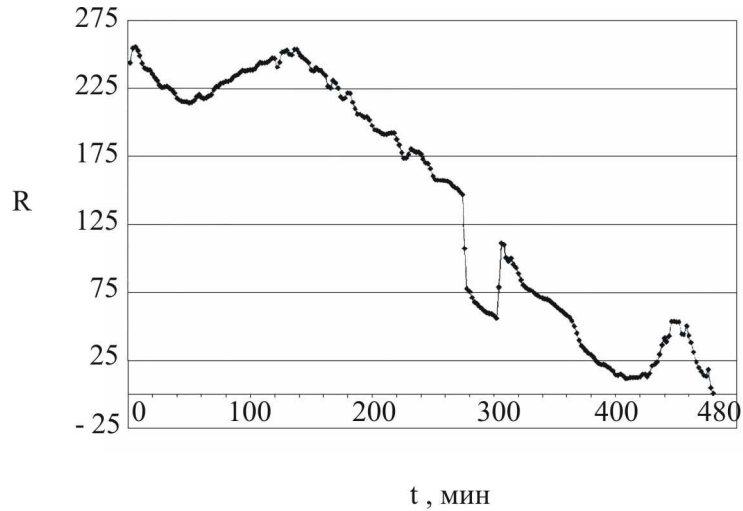


Рис. 2. Корреляционная функция тепловых флуктуаций при кристаллизации бората железа.

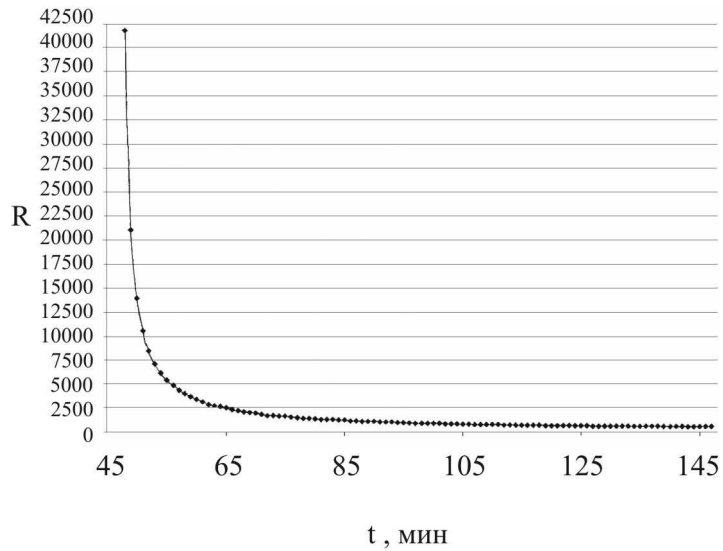


Рис. 3. Центральная корреляционная функция тепловых флуктуация при кристаллизации бората железа.

На рис. 4 приведен график спектральной плотности, построенный с помощью быстрого преобразования Фурье [7,8]. Анализ показал, что рассматриваемые тепловые флуктуации не являются «белым шумом», характерным для аппаратурных процессов. В этом случае можно предположить, что тепловые флуктуации на стадии кристаллизации бората железа $FeBO_3$ связаны именно с кристаллообразованием.

Спектральная плотность представляется в виде двух участков А и В, аппроксимирующихся прямыми линиями значения тангенсов углов наклона которых $\alpha_A > 1$, $\alpha_B < 1$. Критическая частота ω_k , при которой происходит смена наклона угла, определяется как абсцисса точки пересечения этих прямых.

Зависимость величины спектральной плотности от частоты характерна для флуктуационного процесса, известного как фликкер-шум. Наличие двух приближенно прямолинейных участков А и В (рис.4) позволяет утверждать, что изотермические тепловые флуктуации в интервале температур предкристаллизации бората железа $FeVO_3$ может быть идентифицирована как двухуровневый тепловой фликкер-шум.

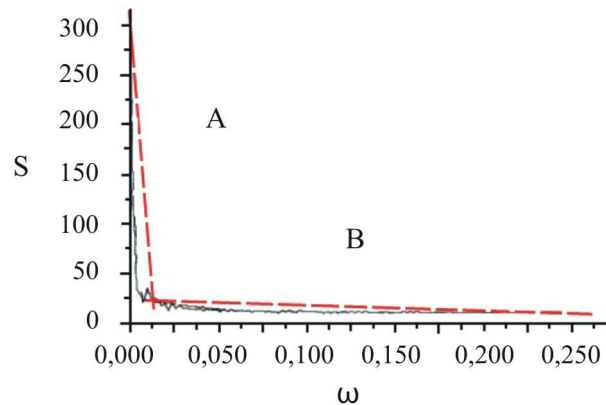


Рис. 4. Спектральная плотность тепловых флуктуаций при кристаллизации бората железа.

Двухуровневый фликкер-шум наблюдался в [1-4]. Можно предположить, что наличие двух участков А и В на спектре изотермических тепловых флуктуаций вызвано наличием двух уровней единого физического процесса возникновения этих флуктуаций, и связаны с возникновением в системе долгоживущих временных корреляций, приводящих к упорядочению, самоорганизации. Как правило, фликкер-шум приводит к деградации, деформации и разрушению материалов. В нашем случае фликкер-шум, наоборот связан со структурной перестройкой, приводящей к упорядочению, самоорганизации.

ВЫВОДЫ

- 1) Эффект возникновения теплового фликкер-шума в неравновесных, диссипативных процессах фазового перехода является неотъемлемой его частью.
- 2) Величины α_A , α_B , ω_k являются характеристическими параметрами фазовых переходов, сопровождающихся структурной перестройкой с образованием фрактальной мезофазы предкристаллизации.

Список литературы:

1. Битюцкая Л.А. Кооперативные эффекты пред- и постпереходных состояний при плавлении ионных кристаллов / Л.А. Битюцкая, Е.С. Машкина // Письма в ЖТФ. – 1995. – Т. 21, вып. 17. – с. 85.
2. Битюцкая Л.А. Влияние анизотропии кристаллической структуры на переходные процессы при плавлении сурьмы / Л.А. Битюцкая, Е.С. Машкина // Письма в ЖТФ. – 1995. – Т. 21, вып. 20. – с. 30.
3. Битюцкая Л.А. Особенности пред- и постпереходных состояний при плавлении меди / Л.А. Битюцкая, Е.С. Машкина // Письма в ЖТФ. – 1995. – Т. 21, вып. 24. – с. 90.
4. Битюцкая Л.А. Тепловой фликкер-шум в диссипативных процессах предплавления кристаллических веществ / Л.А. Битюцкая, Г.Д. Селезнев // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, вып. 9. – с. 1979.
5. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – Мир. М., 1978 – 526 с.
6. Климантович Ю.Л. Статистическая теория открытых систем / Ю.Л. Климантович. – ТОО «Янус». М., 1995. – 624 с.
7. Ярославский Л.П. Введение в цифровую обработку изображений / Л.П. Ярославский. – М.: Советское радио, 1979. – 311 с.
8. Марпл С.Л. Цифровой спектральный анализ и его приложения / С.Л. Марпл. – М.: Мир, 1990. – 584 с.

Чуклов В.О. Теплові флуктуації на стадії кристалізації бората заліза FeBO_3 / В.О. Чуклов, С.В. Ягупов, М.Б. Стругацький, Н.С. Постивей // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія: Фізико-математичні науки. – 2010. – Т. 23(62), № 1. Ч. I. – С. 115-120.

У роботі запропонований спосіб визначення спектральної щільності теплових флуктуацій в зоні кристалізації борату заліза, заснований на зв'язку спектральної щільності з кореляційною функцією. Спостережувані теплові флуктуації ідентифікуються нами як фліккер-шум, що свідчить про флуктуаційну природу самого фізичного процесу.

Ключові слова: флуктуації, фліккер-шум, дисперсія, стаціонарний випадковий процес, спектральна щільність, перетворення Фур'є, кореляційна функція, ергодична гіпотеза, кристалізація, самоорганізація, диференціальний термічний аналіз (ДТА).

Chuklov V.A. Thermal fluctuations on the stage of Iron Borate FeBO_3 crystallization / V.A. Chuklov, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky, N.S. Postivey // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2010. – Vol. 23(62), No. 1. P. I. – P. 115-120.

In the work the way of determination of spectral density of thermal fluctuations in the field of Iron Borate crystallisation, based on connection of spectral density with correlation function is offered. Observed thermal fluctuations are identified as flicker-noise that testifies to the fluctuation nature of the physical process

Keywords: fluctuations, flicker-noise, a dispersion, stationary casual process, phase transition, spectral density, Fourier transform, correlation function, ergodic hypothesis, crystallisation, self-organization, the differential thermal analysis (DTA).

Поступила в редакцію 24.01.2010 г.