

Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальная статья

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2837>

Поступила в редакцию 27.01.2020

Принята к публикации 15.04.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 538.975

Спектральный анализ тепловых флуктуаций в переходных областях предплавления KI

© 2020 Е. С. Машкина

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

Аннотация

В различных системах вблизи точек фазовых переходов наблюдаются неравновесные флуктуации по типу нелинейного броуновского шума. Такие неравновесные процессы, как правило, являются предвестниками разрушения и деградации материалов. Наблюдение вблизи точки плавления T_m переходных явлений предплавления, аномальное поведение с температурой некоторых физических параметров, указывают на то, что по мере приближения к точке плавления структура и свойства твердого тела претерпевают изменения, как правило, нелинейно зависящие от скорости нагревания. Для характеристики состояния сложных динамических систем необходимо рассчитать показатель формы флуктуационного спектра, который несет информацию о происходящих в системе процессах и взаимосвязях различных подсистем. По изменению спектральных характеристик флуктуационных процессов можно судить не только о состоянии системы, но и разрабатывать методики прогноза ее эволюции. Цель настоящей работы – параметризация тепловых флуктуаций в области предплавления ионных кристаллов KI и изучение зависимости спектральных параметров от кинетических режимов нагревания.

Для определения спектральных характеристик тепловых флуктуаций в области предплавления KI в различных кинетических режимах использовался вейвлет-анализ. Вейвлетный анализ соединяет возможности, присущие классическому спектральному Фурье-анализу, с возможностями локального исследования различных флуктуационных и колебательных процессов в частотном и временном пространстве. Это позволяет выявлять особенности процессов на различных временах и масштабах эволюции системы.

Вейвлет-преобразование колебательных процессов позволило получить информацию о динамике развития сложных систем в различных неравновесных условиях. Показано, что тепловые флуктуации в области предплавления KI представляют собой нелинейный броуновский шум с показателем самоподобия $\beta \sim 2$. С помощью показателя Херста определен тип флуктуационного процесса. Показано, что в динамических режимах нагревания ($\nu = 5, 10$ К/мин) флуктуационный процесс характеризуется колебательным характером эволюции по типу «устойчивое-неустойчивое» (свойство антиперсистентности), а квазистатических режимах ($\nu = 1$ К/мин) – поддерживается первоначальная тенденция эволюции системы (свойство персистентности).

Ключевые слова: йодид калия, предплавление, точка плавления, флуктуации, вейвлет-анализ, показатель самоподобия, нелинейный броуновский шум, показатель Херста, структурные перестройки.

Для цитирования: Машкина Е. С. Спектральный анализ тепловых флуктуаций в переходных областях предплавления KI. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(2): 238–244. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2837>

✉ Машкина Екатерина Сергеевна, e-mail: me22-1@phys.vsu.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Флуктуационные процессы со спектром типа $1/f^\beta$ (β – показатель формы спектра) наблюдаются в различных физических, химических и биологических системах [1–4]. Исследование таких процессов является одной из важнейших проблем в материаловедении. Так при деформации и разрушении материалов, а также при различных фазовых переходах вдали от термодинамического равновесия возникают неустойчивые динамические состояния, являющиеся предвестниками структурных изменений в системе [5–9].

Большое прикладное значение имеет изучение флуктуационных процессов в критических точках с целью получения новых материалов и систем с уникальными свойствами. В этом случае требуются новые технологические подходы, опирающиеся на концепцию нелинейных явлений, когда выбор конкретного пути развития системы в критической точке может осуществляться под влиянием малого управляющего воздействия.

Динамические методы анализа могут эффективно использоваться при изучении предвестников различных фазовых переходов [10, 11]. Анализ эволюции сложных возбужденных систем с установлением низкочастотных спектральных зависимостей динамических переменных позволяет приблизиться к пониманию особенностей формирования пространственно-временных структур в ходе такой эволюции.

Для характеристики состояния сложных флуктуирующих систем вводятся спектральные параметры, которые несут информацию о происходящих в системе динамических процессах и взаимосвязях различных подсистем. Изменение этих спектральных параметров на разных уровнях иерархии свидетельствует об изменении состояния системы. На основании этой информации можно разрабатывать методики прогноза эволюции сложных динамических систем.

Целью настоящей работы является изучение с помощью метода вейвлет-анализа спектральных характеристик флуктуационных процессов фаз предплавления KI в различных кинетических режимах нагревания.

2. Экспериментальная часть

Ранее в наших работах по исследованию плавления веществ с различным типом химической связи показано, что вблизи точки плавления в определенных температурно-временных интервалах возникают флуктуационные пе-

реходные процессы [12, 13]. Наблюдение тепловых флуктуаций (флуктуаций теплоты диссипации) в окрестности фазового перехода первого рода представляют в этом отношении особенный интерес, поскольку наличие такого рода процессов нельзя однозначно связывать с существованием в системе сплошного спектра времен релаксации.

Метод вейвлет-анализа [14–17] неравновесных колебательных процессов наряду с традиционным спектральными методами анализа используется для изучения динамики сложных систем с целью установления в них взаимосвязей и определенных возможных путей развития в условиях различных внешних воздействий.

Вейвлет-преобразование является одним из методов анализа и обработки нестационарных (во времени) или неоднородных (в пространстве) сигналов разных типов. Такой анализ используется, когда в результате исследования флуктуационного сигнала нужно получить не только простое перечисление его характерных частот, но получить информацию в определенных локальных точках, при которых проявляются эти частоты.

Для спектрального анализа флуктуаций теплоты диссипации и параметризации фаз предплавления KI в различных кинетических режимах использовалась полученная база данных – записи показаний дифференциальной термопары в динамическом режиме при скоростях нагревания $v = 5, 10$ К/мин и квазистатическом режиме ($v = 1$ К/мин). Постоянный шаг записи равен 1 с. Длина записи в файлах составляла от 500 до 1500 отсчетов.

Кривые ДТА предплавления KI в различных кинетических режимах представлены на рис. 1. Как видно из приведенного рисунка, на кривых ДТА в динамических и квазистатических режимах возникающие на этапе предплавления динамические состояния имеют четкие температурные границы.

Эффекты предплавления характеризуются системой экспериментально обнаруживаемых неравновесных термодинамических параметров: температуры начала и конца эффекта предплавления (T'_{pre-m} , T''_{pre-m}), температурный интервал предплавления (δT_{pre-m}), теплота диссипации предплавления (ΔQ_{pre-m}) [12]. Каждому режиму нагревания соответствуют свои значения термодинамических параметров переходных процессов. В зависимости от режима нагревания происходит формирование различных состояний, характеризующих эффекты предплавления.

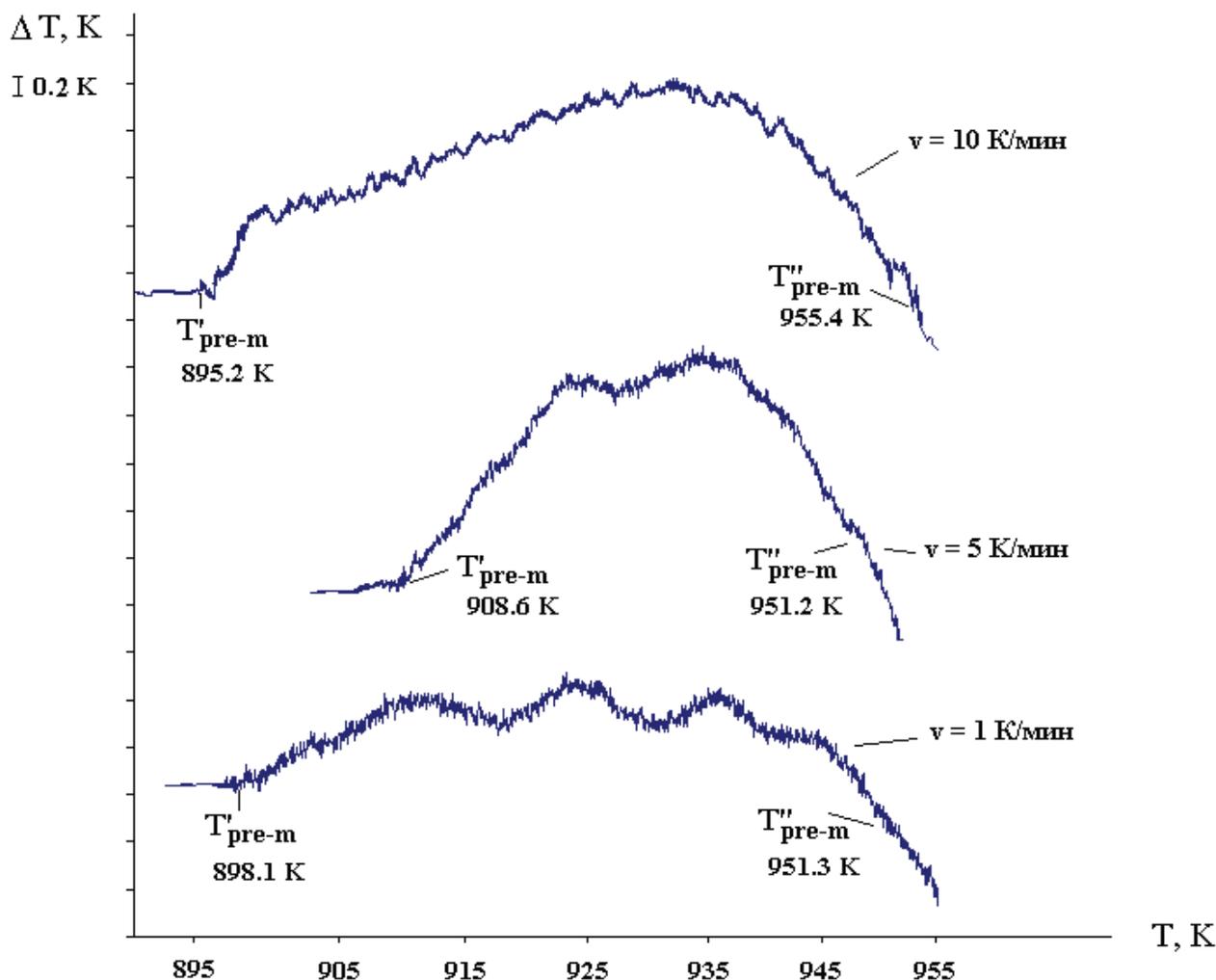


Рис. 1. Кривые ДТА предплавления KI в различных кинетических режимах

ния. Так, по сравнению с динамическим режимом нагревания ($v = 5, 10$ К/мин) в квазистатическом режиме ($v = 1$ К/мин) амплитуда теплового импульса предплавления KI уменьшается, а тепловые флуктуации приобретают колебательный характер.

Спектральный анализ флуктуационных процессов предплавления KI проводилась в программной среде MatLab методом непрерывного вейвлет-преобразования с базисной функцией Symlet8. Непрерывное вейвлет-преобразование позволяет получать более наглядную и ясную интерпретацию результатов анализа сигнала, а сведения об изменении характерных частот флуктуационных процессов и их взаимодействии легче анализировать. Кроме того, при изучении флуктуационного процесса существует возможность рассмотрения семейства фаз этого процесса, соответствующих различным независимым спектральным компонентам.

3. Результаты и обсуждение

Вейвлет-диаграмма эффекта предплавления KI в динамическом режиме при скорости нагревания 5 К/мин представлена на рис. 2. По оси абсцисс отложено время τ (или параметр сдвига b), по оси ординат – временной масштаб вейвлета a . Положительным значениям коэффициентов $W(a, b)$ на диаграмме соответствуют темные области, отрицательным значениям – светлые. Диапазоны значений $W(a, b)$ выделены оттенками цвета. На приведенной вейвлет-диаграмме отчетливо видна воспроизводимая на разных масштабах иерархическая арочная структура локальных экстремумов коэффициентов $W(a, b)$, демонстрирующее масштабное самоподобие флуктуаций теплоты диссипации предплавления KI.

Для определения коэффициента самоподобия β или показателя формы спектра используется скейлограмма, которая представляется как

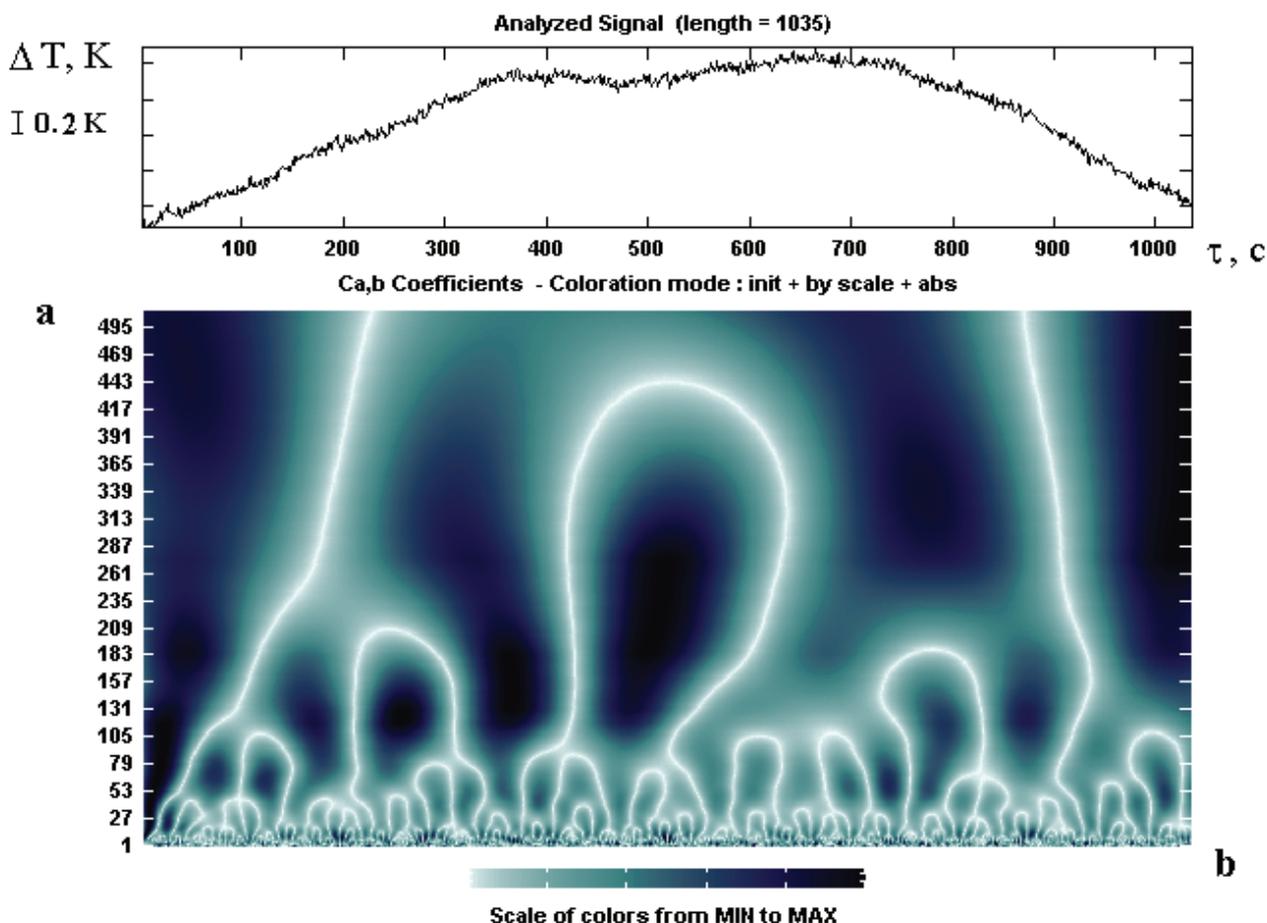


Рис. 2. Кривая ДТА флуктуаций теплоты диссипации и вейвлет-диаграмма эффекта предплавления КІ (динамический режим, $v = 5$ К/мин)

среднее квадратов вейвлетных коэффициентов $E_w \sim W^2(a, b)$ на заданном масштабе a . Скейлограмма отражает ту же информацию, что и спектральная плотность мощности Фурье, являющаяся функцией от частоты, т. е. соответствует сглаженному спектру мощности Фурье-преобразования. Коэффициент самоподобия β определяется как угол наклона зависимости $\lg E_w$ от $\lg a$ (рис. 3) и указывает на степень коррелированности частотных компонент флуктуационного сигнала.

Анализ скейлограмм тепловых флуктуации предплавления КІ в динамических ($v = 5, 10$ К/мин) показал, что коэффициент $b \sim 2$, а в квазистатическом режиме ($v = 1$ К/мин) коэффициент самоподобия незначительно уменьшается. Значения коэффициентов самоподобия β и частотных интервалов флуктуаций теплоты диссипации переходных процессов при плавлении КІ в различных кинетических режимах приведены в табл. 1.

Такой вид картины вейвлет-преобразования и значение коэффициента самоподобия указывают, что флуктуационные процессы в области

предплавления КІ представляют собой нелинейный броуновский шум (шум типа $1/f^2$), т. е. являются случайным процессом с независимыми приращениями.

Представление скейлограмм в линейном масштабе позволило выявить различие интенсивности процессов диссипации предплавления КІ в различных кинетических режимах (рис. 4). На основе данного анализа видно, что с уменьшением скорости нагревания при переходе от динамического к квазистатическому режиму интенсивность тепловых флуктуаций снижается. Снижение интенсивности тепловых флуктуаций в области предплавления КІ в квазистати-

Таблица 1. Параметры флуктуаций теплоты диссипации переходных процессов при плавлении КІ

v , К/мин	β	Δf_{pre-m} , Гц	H
1	1.9	0.007–0.03	0.58
5	2.2	0.01–0.07	0.42
10	2.1	0.02–0.18	0.4

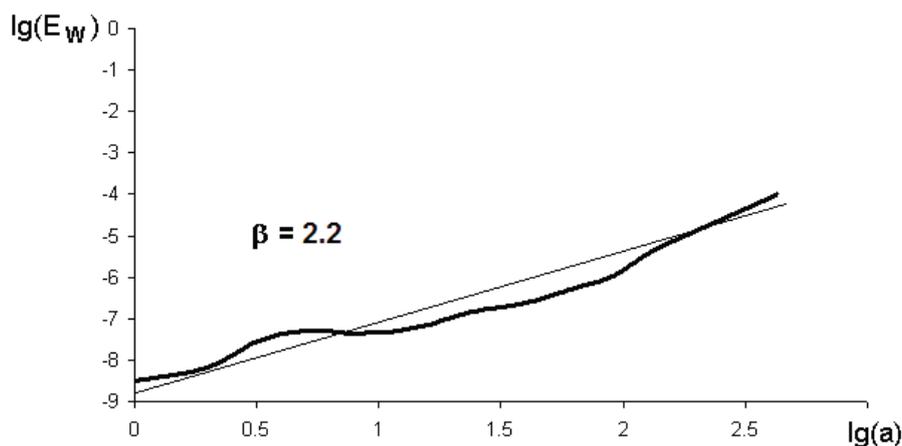


Рис. 3. Скейлограмма эффекта предплавления KI (динамический режим, $v = 5$ К/мин)

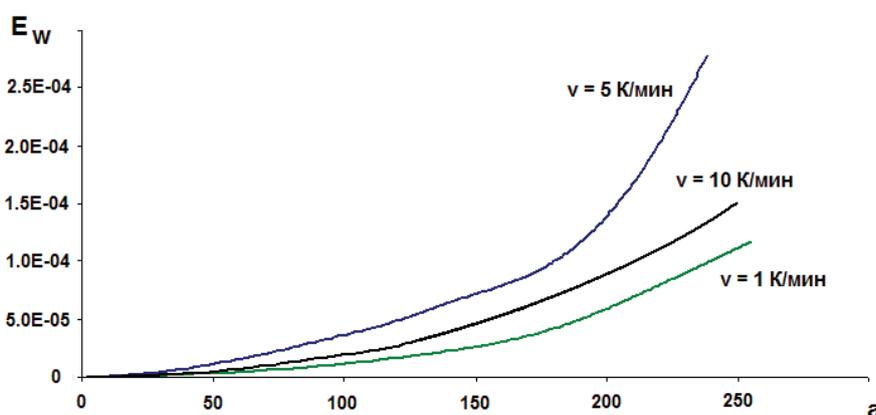


Рис. 4. Эволюция интенсивности тепловых флуктуаций эффектов предплавления KI в различных кинетических режимах

ческом режиме приводит к ослаблению корреляций в системе, на что также указывает уменьшение коэффициента самоподобия β .

При анализе сложных флуктуационных сигналов можно оценить степень их хаотичности с помощью такой стохастической характеристики как показатель Херста (H) [18, 19]. Показатель Херста представляет собой меру склонности процесса к трендам (в отличие от обычного броуновского движения). Значение $H > 0.5$ свидетельствует, что динамика процесса в прошлом, направленная в определенную сторону, вероятнее всего, продолжит развитие в том же направлении. Если $H < 0.5$, то прогнозируется, что процесс изменит направленность, случай $H = 0.5$ означает неопределенность.

Оценка показателя Херста тепловых флуктуаций в области предплавления KI в динамических режимах нагрева дает значения $H < 0.5$ (табл. 1), что указывает на систему более подверженную перестройкам с изменением тенденции

развития. Такие флуктуационные сигналы характеризуется отсутствием устойчивости (антиперсистентностью) – рост в прошлом означает уменьшение в будущем, а тенденция к уменьшению в прошлом делает вероятным увеличение в будущем. Расчет параметра Херста для квазистатического режима дает значение $H \sim 0.58$. Такое значение H свидетельствует, что данная временная зависимость обладает устойчивой тенденцией к изменению (персистентностью). Иными словами, наличие в системе флуктуаций типа $1/f^2$ свидетельствует о структурных изменениях в системе. В таких случаях, как правило, происходит колебательное изменение по типу «устойчивость–неустойчивость–устойчивость».

Вдали от критической точки система отличается довольно высокой устойчивостью, и флуктуации не будут оказывать заметного воздействия на поведение системы. Но если система находится вблизи критической точки (точки фазового перехода T_m), то следствием ее чувствитель-

ности к малым изменениям начальных условий является усиление флуктуаций. Усиление флуктуаций может приводить к образованию упорядоченных или так называемых диссипативных структур. Это важное явление известно как упорядочение через флуктуации [20]. Приближение системы к точке фазового перехода T_m сопровождается появлением характерных особенностей – флуктуационных предвестников нелинейных неустойчивостей.

4. Заключение

Таким образом, вейвлет-преобразование позволяет выявить сложную иерархию масштабов в процессе перераспределения энергии флуктуационного процесса. Энергия, представленная крупномасштабным «плато», в некотором диапазоне масштабов перераспределяется между несколькими «хребтами», в промежутках между которыми также обнаруживаются энергетические максимумы. Аналогичный процесс наблюдается на меньших масштабах. Следовательно, определенное сочетание упорядоченности и хаоса в случае нелинейного броуновского шума, выявляемое при вейвлет-обработке, отражает наличие корреляций в системе с флуктуирующей динамической переменной.

На основании вейвлет-анализа установлено, что переходные флуктуационные процессы предплавления КИ в различных кинетических режимах представляют собой нелинейный броуновский шум и характеризуются такими характеристиками как частотный интервал, показатель самоподобия тепловых флуктуаций предплавления и показатель Херста. В квазистатических режимах при скоростях нагревания $v \sim 1$ К/мин в области предплавления КИ возникают состояния с более слабой корреляцией, и флуктуационный процесс в этом случае характеризуется эффектом долговременной памяти со склонностью следовать трендам. В динамических режимах тепловые флуктуации в области предплавления КИ происходит усиление корреляций в системе, и возникающие перестройки в системе приводят к качественному изменению структуры. В связи с этим появляется возможность не только описать поведение исследуемого флуктуационного процесса, но и прогнозировать его динамику. При этом можно получить представления о свойствах флуктуирующих систем и отличить шум (случайный процесс) от определенного детерминированного поведения.

Конфликт интересов

Автор декларирует отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Список литературы

1. Битюцкая Л. А., Селезнев Г. Д. Тепловой фликкер-шум в диссипативных процессах предплавления. *ФТТ*. 1999;41(9): 1679–1682. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/35546>
2. Геращенко О. В., Матвеев В. А., Плешанов Н. К., Байрамуков В. Ю. Электрическое сопротивление и $1/f$ -флуктуации в тонких пленках титана. *ФТТ*. 2014; 56(7): 1386–1390. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/26940>
3. Ключихин В. Л., Лакеев С. Г., Тимашев. С. Ф. Фликкер-шум в химической кинетике (микроскопическая кинетика и флуктуации в стационарных химических процессах). *ЖФХ*. 1999; 73(2): 224–231.
4. Павлов А. Н., Храмов А. Е., Короновский А. А., Ситникова Е. Ю., Макаров В. А., Овчинников А. А. Вейвлет-анализ в нейродинамике. *УФН*. 2012; 182(9): 905–939. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.0182.201209a.0905>
5. Копосов Г. Д., Бардюг Д. Ю. Анализ предплавления льда во влагосодержащих дисперсных средах. *Письма ЖТФ*. 2007;33(14): 80–86. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/13605>
6. Шибков А. А., Гасанов М. Ф., Золотов А. Е., Желтов М. А., Денисов А. А., Кольцов Р. Ю., Кочегаров С. С. Электрохимическая эмиссия при деформировании и разрушении алюминий-магниевого сплава в водной среде. *ЖТФ*. 2020;90(1): 85–93. DOI: <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.01.48666.151-19>
7. Feychuk P., Bityutskaya L., Mashkina E., Shcherbak L. Heat processes oscillations in the molten and solid CdTe. *J. Cryst. Growth*. 2005;275(1–2): e1827–e1833. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.256>
8. Umeno Y., Shimada T., Kitamura T. Dislocation nucleation in a thin Cu film from molecular dynamics simulations: Instability activation by thermal fluctuations. *Phys. Rev. B*. 2010;82(10): 104108/1–104108/11. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.104108>
9. Уракаев Ф. Х., Массалимов И. А. Флуктуации энергии и эмиссионные явления в устье трещины. *ФТТ*. 2005;47(9): 1614–1618. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/3966>
10. Коверда В. П., Скоков В. Н. Масштабные преобразования $1/f$ флуктуаций при неравновесных фазовых переходах. *ЖТФ*. 2004;74(9): 4–8. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/8357>
11. Жигальский Г. П. *Флуктуации и шумы в электронных твердотельных приборах*. М.: Физматлит; 2012. 512 с.

12. Bityutskaya L. A., Mashkina E. S. System of kinetic parameters of the transition processes under melting of crystalline substances. *Phase Transition*. 2000;71: 317–330. DOI: <https://doi.org/10.1080/01411590008209312>
13. Машкина Е. С. Влияние аниона на переходные процессы при плавлении ионных кристаллов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011;13(3): 309–314. Режим доступа: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_3_2011_010.pdf
14. Астафьева Н. М. Вейвлет-анализ: основы теории и примеры применения. *УФН*. 1996;166(11): 1145–1170. DOI: <https://doi.org/10.1070/PU1996v039n11ABEH000177>
15. Дремин И. М., Иванов О. В., Нечитайло В. А. Вейвлеты и их использование. *УФН*. 2001;171(5): 465–501. DOI: <https://doi.org/10.1070/PU-2001v044n05ABEH000918>
16. Arby P., Goncalves P., Vehel J. L. *Scaling, fractals and wavelets*. London: John Wiley & Sons; 2009. 464 p.
17. Смоленцев Н. К. *Основы теории вейвлетов. Вейвлеты в MATLAB*. М.: ДМК Пресс; 2014. 628 с.
18. Hurst H. E., Black R. P., Simaika Y. M. *Long-term storage: An experimental study*. London: Constable; 1965. 145 p.
19. Чен Б. Б., Имашев С. А. Оценка параметра Херста по наклону энергетического спектра на основе вейвлет-преобразования. *Вестник КРСУ*. 2007;7(8): 65–75. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13519890>
20. Зульпукаров М.-Г. М., Малинецкий Г. Г., Подлазов А. В. Пример решения обратной задачи теории бифуркации в динамической системе с шумом. *Изв. вузов. ПНД*. 2005;13(5–6): 3–23. Режим доступа: <file:///C:/Users/%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D1%8C%D0%B7%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C/Downloads/2005no5-6p003.pdf>

Информация об авторе

Машкина Еатерина Сергеевна, к. ф.-м. н., доцент, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: me22-1@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9911-5208>.

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.