

05;12

ВКЛАД ЭНЕРГИИ ДОМЕННЫХ СТЕНОК В ТЕПЛОТУ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ KN_2PO_4 И KD_2PO_4

© В.А.Кузнецов, А.Г.Липсон, Е.И.Саунин, Т.С.Иванова

Институт физической химии РАН,
117915 Москва, Россия
(Поступило в Редакцию 23 февраля 1995 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы количественные изменения теплоты фазового перехода (ΔH) в кристаллах KN_2PO_4 и KD_2PO_4 при переходе через точку Кюри с заданной скоростью охлаждения и нагрева образцов. Сделан вывод о вкладе в величину ΔH упругой энергии доменных стенок в кристаллах KD_2PO_4 , который не наблюдается в KN_2PO_4 .

Введение

Дигидрофосфат калия KN_2PO_4 и изоморфное ему соединение дидейтерофосфат калия KS_2PO_4 , которые часто сокращенно обозначают как KDP и DKDP, представляют собой сегнетоэлектрические кристаллы, существующие в виде двух фаз: нецентросимметричной параэлектрической выше температуры фазового перехода (T_C) и полярной сегнетоэлектрической ниже T_C . Поляризованное состояние в этих кристаллах возникает за счет образования доменов, средний размер которых составляет $d \simeq 1500\text{--}2000 \text{ \AA}$ [1].

Теплота сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах KDP и DKDP, определяемая путем соответствующего интегрирования температурных зависимостей теплоемкости при постоянном давлении, измерялась в ряде работ [1,2]. При этом между результатами различных исследователей обнаруживаются значительные расхождения как в форме кривой зависимости теплоемкости от температуры, так и в величине суммарной теплоты перехода ΔH .

Существенно подчеркнуть, что измерения теплоемкости (теплоты перехода) в KDP и DKDP, выполненные в цитированных выше работах, осуществлялись в заведомо равновесных условиях. Поэтому суммарная теплота перехода ΔH , связанная лишь с перестройкой кристаллической структуры при фазовом переходе, оказывается одинаковой по модулю как при нагреве, так и при охлаждении образцов. Вместе

тем следует ожидать, что при измерении теплоты перехода в заведомо неравновесных условиях (при линейном охлаждении и нагреве образцов с различной скоростью) величины ΔH в экзо- (охлаждение) и эндофазе (нагрев) могут существенно различаться по величине и иметь ярко выраженную зависимость от скорости нагрева. При этом из-за наличия в образце температурного градиента некоторая доля поверхностной энергии доменных стенок, величина которой достигает $W' = 40$ эрг/см² [2], может превращаться в тепло, обуславливая аномалии теплоты фазового перехода при термоциклировании образцов через точку Кюри. Другими словами, этот процесс должен быть эквивалентен появлению в решетке кристалла дополнительного источника тепла ("холодильника"), вносящего положительный или отрицательный вклад в истинную теплоту перехода.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование возможности дополнительного выхода тепла на сегнетоэлектрическом фазовом переходе в кристаллах KDP и DKDP и количественных изменений теплоты перехода в процессе многократного термоциклирования (охлаждение и нагрев) образцов в окрестности T_C методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Экспериментальная часть

Теплота сегнетоэлектрического фазового перехода измерялась методом ДСК с помощью микрокалориметра METTLER TA 3000 SYSTEM, позволяющего осуществлять охлаждение и нагрев образцов в линейном режиме с заданной скоростью ($v_1 = 4.8$ К/мин и $v_2 = 0.5$ К/мин) в интервале температур 100–250 К, а также проводить интегрирование пиков, определение базовой линии и температурных положений максимумов пиков в автоматическом режиме.

В качестве образцов использовали монокристаллы KDP массой $m_H = 6.5 \cdot 10^{-2}$ г и DKDP (содержание дейтерия 97.0%) массой $m_D = 5 \cdot 10^{-2}$ г), а также для контроля образцы DKDP с содержанием дейтерия $\sim 70\%$ массой $m_{HD} = 5.0 \cdot 10^{-2}$ г. Все образцы вырезались из монокристаллов, выращенных из соответствующих растворов и ориентированных в направлении (001). Термоциклирование образцов осуществляли в одинаковых стандартных кюветах. Существенно при этом, что на протяжении всего процесса многократного термоциклирования каждый кристалл постоянно находился в одной и той же кювете.

Экспериментальные значения параметров теплового эффекта в кристаллах KDP и DKDP представлены в таблице. В кристаллах KDP при любом числе термоциклов ($n = 1-82$) теплота перехода в экзоэффекте (ΔH_{exo}) существенно (более чем вдвое) превосходит ее значение в эндоэффекте (ΔH_{endo}). При этом увеличение числа термоциклов до $n = 80$ приводит лишь к незначительному ($\sim 5\%$) сужению термопиков и некоторому понижению ΔH_{exo} (рис. 1). В процессе термоциклирования в кристаллах появляются микротрещины, что в конечном счете приводит даже к разрушению образцов (процесс генерации дефектов).

В кристаллах DKDP с содержанием дейтерия 97% величина эндоэффекта превосходит величину экзоэффекта до тех пор, пока еще в образце не накопилось определенное количество дефектов, т.е. на протяжении $\sim 10-20$ начальных термоциклов (см. таблицу; рис. 2, кри-

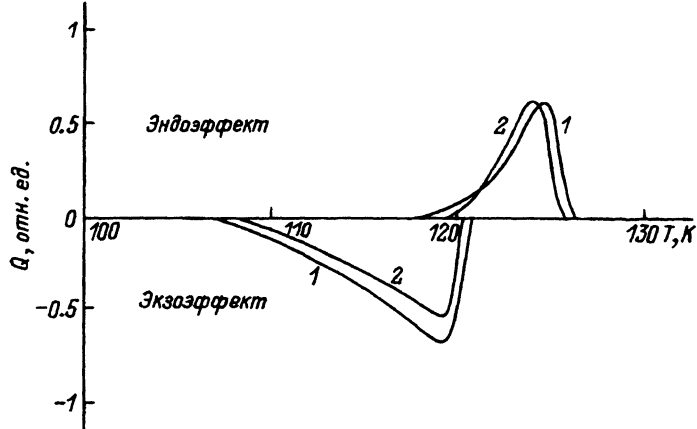


Рис. 1. Кинетика теплового эффекта при фазовом переходе в кристаллах KDP. 1 — цикл 2; 2 — цикл 82; $V = 4.8$ К/мин.

вая 1). Кроме того, в отличие от KDP при большом числе термоциклов образца DKDP у него происходит инверсия абсолютной величины теплового эффекта, так что теплота перехода в экзоэффекте начинает превышать ее значение в эндозффекте (рис. 2, кривые 2). Кристаллы DKDP с содержанием дейтерия $\sim 70\%$ демонстрируют поведение теплоты перехода, во многом аналогичное DKDP с максимальной степенью дейтерирования (см. таблицу; рис. 2, кривые 3), но вследствие эффекта изотопического замещения они имеют иные температурные положения термопиков и несколько меньшие (на $\sim 10-20\%$) величины теплоты перехода.

Отметим, что при термоциклировании образцов KDP и DKDP (97%) в условиях, близких к равновесным, т.е. при меньшей на порядок скорости охлаждения и нагрева образцов ($v_2 = 0.5$ К/мин), происходит существенное уменьшение величин теплоты перехода как в экзо-, так и в эндозффекте (рис. 3), которые приближаются к своим равновесным

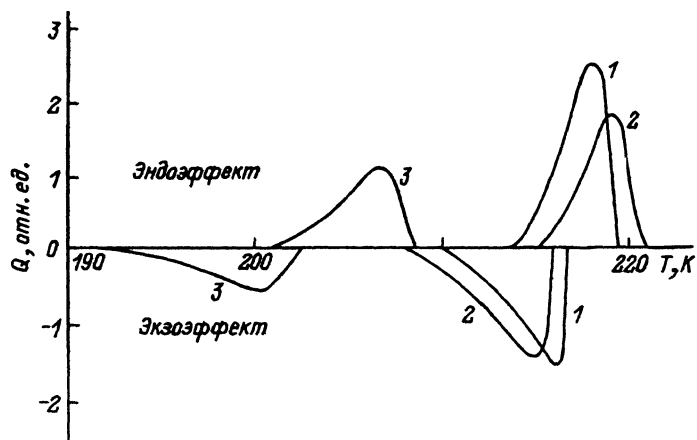


Рис. 2. Кинетика теплового эффекта при фазовом переходе в кристаллах DKDP. 1 — 97%, цикл 2; 2 — 97%, цикл 82; 3 — 70% цикл 2; $V = 4.8$ К/мин.

Тип кристалла	Номер цикла n	Экзоэффект (охлаждение)			Эндоэффект (нагрев)		
		ΔH , Дж/г	T_m , К	$\Delta T_{1/2}$, К	ΔH , Дж/г	T_m , К	$\Delta T_{1/2}$, К
KDP	1	3.52 ± 0.11	118.8	6.1	1.63 ± 0.05	124.4	2.4
	2	4.10 ± 0.12	119.3	6.0	1.80 ± 0.06	124.4	2.8
	⋮						
	81	3.10 ± 0.10	119.0	5.0	1.88 ± 0.06	124.0	2.5
	82	3.24 ± 0.10	119.5	6.0	1.61 ± 0.05	124.1	2.4
DKDP (97%)	1	5.90 ± 0.10	216.3	3.1	6.25 ± 0.12	218.1	2.5
	2	5.43 ± 0.16	216.3	3.2	6.41 ± 0.19	218.1	2.5
	3	5.62 ± 0.17	215.8	3.3	6.60 ± 0.23	218.7	2.6
	4	5.69 ± 0.12	215.8	3.2	6.43 ± 0.15	218.5	2.5
	⋮						
DKDP (70%)	81	6.27 ± 0.19	214.8	3.9	5.56 ± 0.17	219.3	3.0
	82	6.10 ± 0.18	214.9	4.0	5.49 ± 0.18	219.3	2.8
DKDP (70%)	1	4.68 ± 0.11	200.1	6.5	4.95 ± 0.12	206.9	4.3
	2	4.30 ± 0.13	200.4	6.3	5.11 ± 0.15	206.9	4.2

Примечание. ΔH — экспериментальное значение теплоты перехода, T_m — температурное положение максимума пика, $\Delta T_{1/2}$ — полуширина пика.

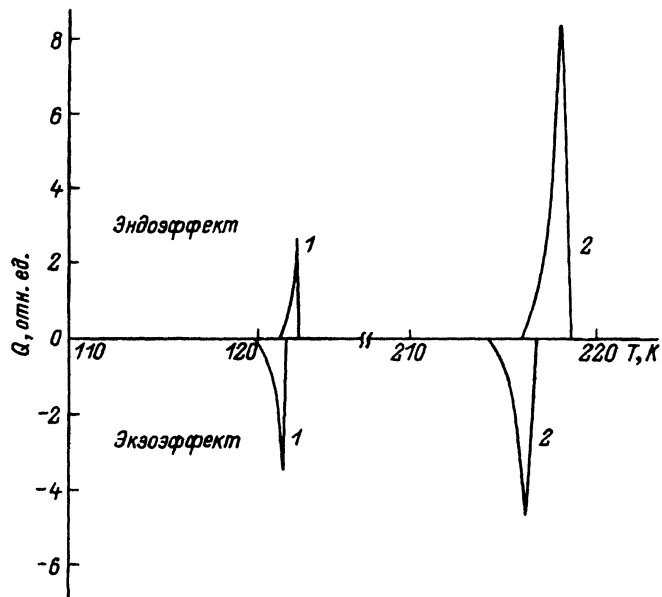


Рис. 3. Кинетика теплового эффекта при фазовом переходе в кристаллах KDP при $n = 3$ (1) и DKDP при $n = 3$ (2) ($V = 0.5$ К/мин).

значениям [1,2]. Одновременно происходит сближение температурных положений термопиков экзо- и эндоэффектов и резкое сужение их полуширины. Существенно, что при этом не происходит инверсии абсолютной величины пиков по отношению к термопикам, полученным при большой скорости нагрева-охлаждения.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные показывают, что сегнетоэлектрики со структурой KDP, содержащие дейтерий и не имеющие его в своем составе, демонстрируют совершенно разное поведение теплоты фазового перехода при термоциклировании в окрестности T_C .

Из полученных данных следует, что в отсутствие дополнительных внутренних источников тепла (или "холодильников") истинная теплота перехода, связанная лишь с перестройкой кристаллической структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, должна была бы быть одинаковой по модулю как при охлаждении, так и при нагреве образцов. Поскольку в действительности $\Delta H_{\text{exo}} \neq \Delta H_{\text{endo}}$, то следует предположить, что вклад в суммарную теплоту перехода вносят дополнительные "источники" энергии, размещенные в кристаллической решетке образцов.

В случае кристаллов DKDP природа этих источников, очевидно, различна для образцов, подвергнутых нескольким начальным термоциклам (малодефектные кристаллы), и для многократно циклированных образцов с уже сильно развитой дефектной структурой. Будем полагать, что в случае охлаждения и нагрева образцов DKDP при малом числе термоциклов ($n \leq 5-10$) соответствующие экспериментальные значения теплоты перехода (ΔH_{exo} и ΔH_{endo}) могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} -\Delta H_{\text{exo}} &= -\Delta H_0 + \Delta H_p + \Delta H_e, \\ +\Delta H_{\text{endo}} &= +\Delta H_0 + \Delta H_p + \Delta H_e, \end{aligned} \quad (1)$$

где ΔH_0 — истинная теплота перехода, связанная исключительно с перестройкой структуры идеального кристалла DKDP; ΔH_p — теплота пластических деформаций, выделяемая при трении доменных стенок друг о друга вследствие чрезвычайно низкой подвижности доменов в DKDP [2]; ΔH_e — теплота, в которую может переходить "упругая энергия" доменных стенок (энергия, выделяющаяся при упругом взаимодействии доменных стенок).

Поскольку теплоты ΔH_p и ΔH_e выделяются как при охлаждении, так и при нагреве образцов, то в обоих уравнениях системы (1) им приписан положительный знак. Система (1) качественно верно описывает поведение теплоты перехода в DKDP в эндо- и экзоэффекте при малом числе термоциклов.

При увеличении числа термоциклов до $n \simeq 80$ образец перегружается неравновесными точечными дефектами и дислокациями, локализованными на доменных границах [4], в результате чего подвижность домена становится практически нулевой. В этих условиях энергия пластических деформаций ΔH_p , ранее выделявшаяся за счет трения доменов, теперь должна диссипироваться при образовании трещин в образце. Поэтому знак величины ΔH_p изменится на "минус" (что означает поглощение энергии). Что касается "упругой энергии" доменных

стенки ΔH_e , то ее величина при большом числе термоциклов становится пренебрежимо малой по сравнению с ΔH_p из-за сильного уменьшения эффективной толщины доменных стенок.

С учетом сделанных замечаний при большом числе термоциклов ($n > 80$) система уравнений (1) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} -\Delta H_{\text{exo}} &= -\Delta H_0 - \Delta H_p, \\ +\Delta H_{\text{endo}} &= +\Delta H_0 - \Delta H_p. \end{aligned} \quad (2)$$

Отсюда легко оценить среднее значение ΔH_p (энергия пластических деформаций в кристалле DKDP), которое с учетом данных таблицы составляет $(\Delta H_p) \simeq 0.33$ Дж/г. Полагая вклад ΔH_p в суммарную теплоту перехода в начальных термоциклах таким же, как при $n > 80$, получим решение системы (1) относительно величины $\Delta H_e = 0.16$ Дж/г при $n = 2, 3$. Уже при $n = 4$ величина ΔH_e существенно уменьшается и составляет всего $\Delta H_e = 0.04$ Дж/г. При $n > 5$ вклад ΔH_e в теплоту перехода становится практически нулевым. Отметим, что в первом термоцикле ($n = 1$) вкладом ΔH_p можно пренебречь по сравнению с вкладом ΔH_e , поскольку дефектов в кристалле практически нет. Поэтому, полагая при $n = 1$ $\Delta H_p \ll \Delta H_e$, получим $\Delta H_e = 0.17$ Дж/г.

Рассчитанные по экспериментальным данным значения ΔH_p и ΔH_e позволяют оценить энергию доменной стенки (W') в кристалле DKDP. Поскольку средний размер (радиус) доменов в DKDP $r \simeq 1000 \text{ \AA}$ [1], то энергия доменной стенки, являющаяся поверхностной энергией, составит $W' = \Delta H_d/S \simeq 40$ эрг/см² при $n = 2; 3$, где $\Delta H_d = \Delta H_p + \Delta H_e$, S — суммарная поверхность всех доменов в 1 г DKDP. При увеличении числа термоциклов $n > 5$ величина W' несколько понижается и составляет $W' \simeq 25$ эрг/см². Полученные оценки энергии доменных стенок в DKDP удовлетворительно согласуются с литературными данными [1,2].

Для кристаллов KDP (см. таблицу; рис. 1) система уравнений энергетического баланса при любом числе термоциклов, описывающая экспериментальные результаты, будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} -\Delta H_{\text{exo}} &= -\Delta H_0 - \Delta H_d, \\ +\Delta H_{\text{endo}} &= +\Delta H_0 - \Delta H_d, \end{aligned} \quad (3)$$

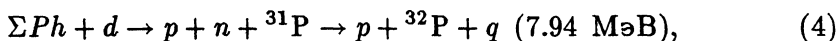
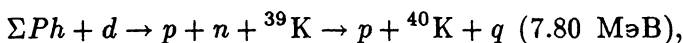
где $\Delta H_d = \Delta H_p + \Delta H_e$ представляет собой энергию доменной стенки, равную сумме энергий пластических и упругих деформаций; минус перед величинами ΔH_p и ΔH_e в системе (3) означает отсутствие выделения энергии как пластических, так и упругих деформаций, поскольку она расходуется, очевидно, на вращение доменов, подвижность которых в KDP примерно на 6 порядков выше, чем в DKDP [2].

Именно по этой причине за 82 термоцикла величина ΔH_d меняется незначительно — от 95 (при $n = 1$) до 0.73 Дж/г (при $n = 82$). Кристалл KDP в отличие от DKDP имеет ярко выраженную петлю гистерезиса на низких частотах, вследствие чего величина, диэлектрических потерь, т.е. электрической энергии доменов, переходящей в тепло, должна быть в случае KDP существенно выше, чем в DKDP, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные на контрольных образцах KDP, показывают, что при термоциклировании этих кристаллов в окрестности T_C для них отсутствует механизм выделения энергии упругих и пластических деформаций, наличие которого установлено для кристаллов DKDP. Очевидно, что подобное различие в поведении изоморфных кристаллов-сегнетоэлектриков связано лишь с заменой дейтерия в DKDP на водород в KDP, поскольку другие структурные характеристики этих кристаллов весьма близки. В то же время отсутствие канала выделения упругой энергии доменных стенок в KDP невозможно объяснить чисто изотопным эффектом, так как наличие этого эффекта приводит только к изменению температуры Кюри и теплоты перехода, практически не влияя на упругие характеристики доменов (за исключением их подвижности, которая не является в общем смысле упругой характеристикой). Поэтому можно предположить, что природа различия тепловыделения в кристаллах DKDP и KDP связана с особыми свойствами ядер дейтерия в DKDP, которыми не обладают протоны в KDP.

Обсуждение результатов

Ранее [5,6] в кристаллах DKDP нами была обнаружена генерация продуктов ядерного dd -синтеза (нейтронов и трития) при фазовом переходе через точку Кюри. Если в кристаллической решетке DKDP помимо процессов, ведущих к генерации нейтронов и трития, существует возможность когерентной передачи виртуального нейтрона от ядер дейтерия, взаимодействующих с гигантскими флуктуациями плотности упругой энергии, на соседние ядра-акцепторы (^{39}K , ^{31}P и др.) [7], то при фазовом переходе через T_C суммарная теплота перехода будет претерпевать изменения, обусловленные появлением дополнительного источника тепла (или "холодильника") в решетке DKDP. При этом одним из возможных каналов тепловыделения могут быть следующие экзоэнергетические реакции:



в которых $q = 7.80$ и 7.94 МэВ соответствуют энергии связи нейтрона в ядрах ${}^{40}\text{K}$ и ${}^{32}\text{P}$ [8]. Условием же "расщепления" дейтерона в реакции $\Sigma Ph + d$ будет $E_{\Sigma Ph} > 2.22$ МэВ, т.е. энергия многофононного возбуждения (ΣPh) должна быть больше энергии связи дейтерона. Схема процесса представлена на рис. 4. Наличие механизма выделения упругой энергии доменных стенок в кристаллах DKDP и его отсутствие у кристаллов KDP связаны, на наш взгляд, именно с возможностью протекания ядерных реакций типа (4) в кристаллической решетке DKDP при расщеплении дейтеронов, взаимодействующих с гигантскими флуктуациями плотности упругой энергии доменной стенки, т.е. с когерентными многофононными возбуждениями, образующимися при концентрировании упругой энергии в отдельных доменах.

Рассмотрим в общем виде процесс взаимодействия потока упругой энергии с высокодисперсной кристаллической средой, в частности системой доменов DKDP. Будем предполагать, что при достижении кри-

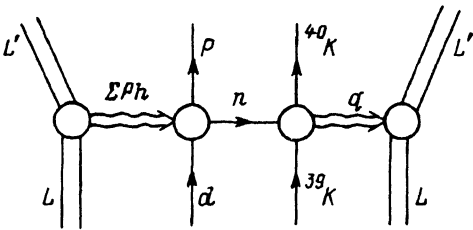


Рис. 4. Фейнмановская диаграмма предполагаемого когерентного процесса тепловыделения (выделения упругой энергии доменной стенки) в кристалле DKDP, который соответствует реакции (4).

L и L' — домен DKDP соответственно в невозбужденном и возбужденном состоянии.

сталлическими частицами достаточно малого размера (r_{crit}) и определенной скорости подвода энергии при импульсном механическом нагружении поглощение упругой энергии приобретает квантовый характер. Это означает, что вся порция упругой энергии, подводимой к частице, будет поглощаться каждым ее атомом не равномерно, а концентрироваться в отдельных микрообластях частиц, которые мы назвали ранее суперконденсатами (СК) [9,10].

Для описания упругих процессов, происходящих внутри частиц, введем коэффициент β , представляющий собой долю упругой энергии, поглощенной частицей, от всей подводимой к ней энергии $E_{el} = \beta E_t$ (где E_t — полная мощность механического воздействия, подводимая к единице массы кристаллов, или удельная подводимая мощность). С физической точки зрения коэффициент β представляет собой вероятность возбуждения фоновой подсистемы в частице, подвергаемой механическому воздействию. Для описания процессов концентрирования упругой энергии введем коэффициент α трансформации упругой энергии в энергию оптических фононов решетки с дебаевской частотой ω_D , который представляет собой вероятность возбуждения в частице фоновых мод с частотой ω_D . В первом приближении этот коэффициент можно рассматривать так же, как вероятность концентрирования оптических фононов в СК в частице с размером $r < r_{\text{crit}}$ ($r_{\text{crit}} \approx 10^{-5} - 10^{-4}$ см) в условиях ее сферически симметричного сжатия. При достижении частицами размера $r \approx r_{\text{crit}}$ (когда создаются условия для сферически симметричного сжатия частиц) передаваемая частице упругая энергия преобразуется в энергию фононов, которые концентрируются к центру симметрии частицы в виде сходящейся упругой волны [9]. Этот процесс реализуется, когда частица перестает быть прозрачной для оптических фононов с частотой ω_D , т.е. при уменьшении ее размера до $r_{\text{min}} \leq r_{\text{crit}}$, отвечающего условию параметрического резонанса системы с собственной частотой $\omega = \omega_D$. Как известно, в этом случае собственная частота системы определяется как $\omega = \sqrt{a/l}$. Отсюда, принимая во внимание, что $\omega = \omega_D$, параметр l представляет собой в данном случае критический размер частицы r_{crit} , а параметр a имеет смысл ускорения колеблющихся атомов решетки, получим

$$r_{\text{crit}} = a/\omega_D^2. \quad (5)$$

В нашем случае $a \approx x_0/(\Delta t)^2$, где x_0 — смещение колеблющегося атома за время, равное периоду колебаний электромагнитного поля виртуального фотона $T = 2\pi \cdot \Delta t$, испущенного оптическим фононом, который рождается на фронте упругой волны; Δt — время испускания виртуального фотона. Поскольку $\dot{x}_0 = v_s$ (v_s — средняя скорость звука

в кристалле), то x_0 определяется как $x_0 = \int_0^T v_s dt = 2\pi \cdot v_s \cdot \Delta t$. С учетом коэффициента α , представляющим собой в данном случае вероятность возбуждения колебаний с частотой ω_D , время Δt реально увеличивается в $1/\alpha$ раз, поскольку условие $\alpha < 1$ влечет за собой отличную же от единицы вероятность возбуждения колебаний данного атома с частотой ω_D . Тогда смещение x_0 можно записать в виде $x_0 = \frac{2\pi}{\alpha} v_s \cdot \Delta t$.

С другой стороны, из приведенного выше сценария концентрирования энергии оптических фононов следует, что

$$r_{\text{crit}} = \frac{c \cdot T}{4} = \frac{2\pi}{4\alpha} c \cdot \Delta t. \quad (6)$$

При этом за время Δt испущенный оптическим фононом виртуальный фотон должен достигнуть противоположной поверхности частицы. Коэффициент 4 в знаменателе означает, что виртуальный фотон должен пройти всю частицу по диаметру и вернуться обратно в колеблющуюся точку. Поскольку $\Delta t = 2ar_{\text{crit}}/\pi c$, то с учетом формулы (5) окончательно получим

$$r_{\text{crit}} \simeq \frac{\pi(v_s \cdot c)^{1/2}}{\alpha \cdot \omega_D}. \quad (7)$$

Поскольку движение сходящейся сферической упругой волны заведомо когерентно, то концентрирование энергии оптических фононов может привести к созданию в частице суперконденсата только в том случае, если ее размер $r \leq r_{\text{crit}}$.

На основе предложенного подхода условия концентрирования упругой энергии в кристаллических частицах с размером $r < r_{\text{crit}}$, в частности, для случая "жесткого" концентрирования (т.е. при $E' \leq E_{Ph}(\omega)$, где $E'_{\text{упр}}$ — гигантская флуктуация плотности упругой энергии, $E_{Ph}(\omega)$ — плотность энергии оптических фононов с частотой ω), когда величина α близка к 1, можно записать в виде

$$\begin{aligned} E'_{el} &= \alpha^2 E_{Ph}(\omega), \\ \alpha E_{Ph}(\omega) \cdot V_r &= W_s, \end{aligned} \quad (8)$$

откуда $\alpha = W_s/E_{Ph}(\omega) \cdot V_r$, где V_r — объем частицы с радиусом r_{min} ; W_s — энергия СК.

Энергетический баланс процесса концентрирования фононов можно выразить через параметры упругой волны в частице с радиусом r_{min} исходя из соотношения (8), т.е. $E'_{el} = \alpha^2 E_{Ph}(\omega)$. Учтем при этом, что приращение энергии, приходящейся на площадь поверхности частицы с размером r_{min} за время $\Delta\tau$, определится как [11]

$$dW_f = 16\pi\rho V_s \omega da_r da_r r dr \Delta\tau, \quad (9)$$

где ρ — плотность кристалла, a_r — амплитуда упругой волны на расстоянии r от поверхности частицы, ω — частота упругой волны.

Приращение суммарной энергии фононов в той же частице кристалла с решеткой типа NaCl можно записать в виде [12]

$$dW_{Ph}(\omega) = \frac{3(K-1)\hbar d\omega}{(2r_0)^3} 4\pi r^2 dr, \quad (10)$$

где \hbar — постоянная Планка, $(2r_0)^3$ — объем элементарной ячейки, K — число частиц в элементарной ячейке ($K = 27$).

Приравнивая выражения (9) и (10) с учетом условия (8), получим следующее уравнение энергобаланса процесса концентрирования фононов в частице с размером r_{\min}

$$16\pi\rho V_s \Delta\tau \int_0^{\omega_D} \int_0^{r_0} \int_0^{r_{\min}} \omega a_r r d\omega da_r dr = \alpha^2 \frac{3\pi(K-1)\hbar}{2r_0^3} \int_0^{r_{\min}} \int_0^{\omega_D} r^2 dr d\omega, \quad (11)$$

где интегрирование по амплитуде упругой волны проводится в пределах от 0 до r_0 , т.е. до максимально возможного значения амплитуды упругой волны в кристалле, равного постоянной решетке r_0 .

Интегрирование же по частоте упругой волны (т.е. по частоте фононов) проводится от 0 до максимально возможной частоты фононов в кристалле, равной дебаевской частоте ω_D . Нетрудно показать, что промежуток времени $\Delta\tau$ в соотношениях (9) и (11) составляет $\Delta\tau = \frac{16\pi^2 r_0}{\alpha V_s}$ [12] и является по физическому смыслу временем максимального атомного смещения, т.е. временем, необходимым для того, чтобы упругая волна достигла центра симметрии частицы (раскачала бы все атомы частицы), в котором амплитуда колебаний максимальна и, как указывалось выше, равна параметру элементарной ячейки r_0 .

Из условия энергобаланса (11) следует выражение для минимально возможного размера частицы

$$r_{\min} = \frac{\omega_D^2 (2r_0)^3 \rho r_0^3}{2\alpha(K-1)\hbar\omega_D}. \quad (12)$$

Отметим, что величина $2(K-1)\hbar\omega_D/r_0^3$ является равновесным модулем всестороннего сжатия B_0 кристалла, который можно выразить через энергию оптических фононов в элементарной ячейке с объемом $V = r_0^3$ [12],

$$B_0 = \frac{2(K-1)\hbar\omega_D}{r_0^3}. \quad (13)$$

Тогда выражение (12) для r_{\min} можно представить в виде

$$r_{\min} = \omega_D^2 / \alpha L, \quad (14)$$

где введенная нами величина L определена как

$$L = B_0 / \rho (2r_0)^3. \quad (15)$$

Представляя собой комбинацию фундаментальных параметров кристалла, величина L (L -фактор) имеет смысл предельно возможной удельной плотности упругой энергии, концентрируемой в частице в условиях ее сферически симметричного сжатия. Другими словами, это — плотность энергии, необходимой для преодоления всех кулоновских (электромагнитных) связей в 1 г кристалла в условиях его сферически симметричного сжатия, следствием которого является переход кристалла в состояние нейтронной материи (вырожденного нейтронного ферми-газа [13]) с ядерной плотностью $\rho \approx 10^{14}$ г/см³. Нетрудно показать, что L -фактор щелочно-галогидного кристалла (ШГК) с решеткой типа NaCl может быть записан в виде

$$L = \frac{(n-1)\alpha_M e^2 n}{18 N_A r_0^4 m_p}, \quad (16)$$

где m — показатель степени в выражении для полной энергии ШГК в расчете на одну ионную пару, α_M — постоянная Маделунга ($\alpha_M = 1.75$), e — заряд электрона, N_A — число Авогадро, m_p — масса протона, n — число элементарных ячеек $(2r_0)^3$ в 1 г кристалла.

Как видно из (16), очень сильная зависимость L -фактора от r_0 ($L \sim 1/r_0^4$) обуславливает огромную величину L (в частности, для кристалла LiF эта величина составляет $L = 4 \cdot 10^{33}$ эрг/см³·г).

Грубая оценка энергии суперконденсата для частицы с размером r_{\min} приводит к величине $W_s \sim 10^7$ эВ, что позволяет рассматривать СК как виртуальное электромагнитное возбуждение некоторого ядра, находящегося в центре симметрии кристаллической частицы с размером r_{\min} . В этом случае энергия СК, приходящаяся на один нуклон (W'_s), может быть найдена из уравнения состояния вырожденного нейтронного газа [13] с учетом того, что давление в СК определяется L -фактором

$$W'_s = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^{6/5}}{m_n^{3/5}} (\alpha L)^{2/5}, \quad (17)$$

где m_n — нейтронная масса.

При $r \leq r_{\text{crit}}$ предполагается, что при уничтожении СК его энергия в виде виртуальных γ -квантов передается ионам окружающей решетки. В этом случае эффективный процесс разрыва связей в частице становится возможным лишь на поверхности сферы радиуса r_{\min} , окружающей СК [9]

$$r_{\min} = c\hbar/\alpha U_0, \quad (18)$$

где U_0 — когезионная энергия кристалла.

Поскольку $0 < \alpha \leq 1$, то выражения (14) и (18) при $\alpha \rightarrow 1$ представляют собой квантовый предел разрушения (измельчения) кристаллов исключительно под действием упругих сил.

Из второго условия “жесткого” концентрирования (8) можно получить выражение для вероятности концентрирования упругой энергии в частице с размером $r \leq r_{\text{crit}}$ [10]

$$\alpha \simeq \frac{1}{\pi^{5/2}} \frac{m_n c^2}{(\hbar\omega_D)^2} (\hbar m_n)^{1/2} E_{el}^{1/2}. \quad (19)$$

При этом коэффициент β , представляющий собой долю упругой энергии от всей подведенной ($E = \beta E_t$), выражается как

$$\beta \simeq E_f V_{el} / E_f V = 4\pi r_{\min}^2 H / 4 / 3\pi r_{\min}^3 = 3H / r_{\min}, \quad (20)$$

где E_f — средняя плотность энергии в частице с размером r_{\min} , V_{el} — объем упругого слоя в частице, H — толщина слоя, V — объем частицы.

Полученные выше соотношения позволяют дать достаточно строгое описание процессов взаимодействия потока упругой энергии с высокодисперсной кристаллической средой. В частности, предложенный подход позволяет рассчитать вклад упругой энергии доменных стенок в суммарную теплоту фазового перехода в DKDP. Будем полагать, что при разбиении кристалла DKDP на домены с размером $r \simeq 1000 \text{ \AA}$ в точке сегнетоэлектрического фазового перехода (реально в окрестности T_C шириной $\Delta T \simeq 3 \text{ K}$) упругая энергия доменных стенок может концентрироваться внутри отдельных доменов. Этот процесс приводит к созданию внутри доменов высокоэнергетических флуктуаций — суперконденсатов. Систему доменов в окрестности T_C можно рассматривать как коллектив частиц, подвергающихся воздействию внешней упругой энергии за короткие промежутки времени ($\sim 10^{-9} - 10^{-6} \text{ с}$), что аналогично диспергированию исходного кристалла до частиц с размерами $r \simeq 1000 \text{ \AA}$. Удельную подводимую мощность (E_t) процесса концентрирования энергии в доменах с размером $r \simeq 1000 \text{ \AA}$ определим как $E_t = W' S' / \rho V'$, где $W' = 40 \text{ эрг/см}^2$ — энергия доменной стенки в кристаллах DKDP, S' — площадь поверхности домена с радиусом r , V' — объем домена, ρ — плотность DKDP. Из соотношения (20) определим коэффициент $\beta = 3H / r = 9 \cdot 10^{-2}$, где $H \simeq 30 \text{ \AA}$ — толщина доменной стенки, $r = 1000 \text{ \AA}$ — средний размер домена в DKDP. Величину упругой энергии доменных стенок $E_{el} = \beta E_t$ находим из соотношения $E_{el} = 9H \cdot W' / \rho r^2$.

Из приведенных выше соотношений (19) и (17) определим коэффициент $\alpha = 0.23$ и энергию СК $W'_s = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ эрг}$, т.е. примерно 11 МэВ/нуклон .

Количество СК, т.е. число когерентных многофононных возбуждений (ΣPh), образованных в доменах DKDP в процессе фазового перехода, с учетом условия жесткого концентрирования энергии (8) составит $N_s = E_{el} / \alpha \cdot W'_s \simeq 1.2 \cdot 10^{11} \text{ СК/г-переход}$. Полагая, что образование одного СК приводит к осуществлению одной реакции типа (4), получим для вклада упругой энергии доменных стенок в суммарную теплоту перехода величину $\Delta Q = N_s \cdot q$ или с учетом соотношений (17), (19) и выражения для E_{el} в общем виде

$$\Delta Q = 5\pi^{3/2} \left[\frac{\hbar^9 \omega_D^{28}}{m_n^{15} c^{28} L^4} \right]^{1/10} q \left[\frac{9HW'}{\pi r^2} \right]^{3/10}, \quad (21)$$

где $\omega_D = 6 \cdot 10^{13} \text{ Гц}$ — дебаевская частота кристалла DKDP, $L = 2 \times 10^{33} \text{ эрг/см}^3 \cdot \text{г}$ — величина L -фактора DKDP, q — теплота реакции (4), $\rho = 2.35 \text{ г/см}^3$ — плотность DKDP.

Расчет ΔQ по формуле (21) приводит к величине $\Delta Q \approx 0.15$ Дж/г, что удовлетворительно совпадает с экспериментально определенным выше вкладом упругой энергии доменных стенок ΔH_{el} в суммарную теплоту фазового перехода в кристаллах DKDP.

В заключение отметим, что энергия ΔQ ни в коей мере не является "избыточной", поскольку она не превосходит величину полной поверхностной энергии доменных стенок в DKDP. Выбор в качестве размера домена в DKDP величины $r \approx 1000 \text{ \AA}$, использованной в расчетах, следует признать разумным, поскольку ее оценка по соотношению (14) приводит к тому же значению $r_{\min} \sim 1000 \text{ \AA}$. Существенно подчеркнуть также, что в кристаллах KDP реакции типа (4) невозможны, поскольку в них отсутствуют ядра элементов с малой энергией связи нейтронов. В результате упругая энергия доменных стенок в случае KDP не может быть выделена в виде тепла.

Авторы благодарны Г.В. Федоровичу за полезное обсуждение.

Работа выполнена при поддержке гранта № РФФИ-94-02-04895.

Список литературы

- [1] Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 552 с.
- [2] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 539 с.
- [3] Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1973. 665 с.
- [4] Атрещенко Л.В., Бородич М.П., Сало В.И. и др. // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 5. С. 661.
- [5] Липсон А.Г., Саков Д.М., Калинин В.Б., Дерягин Б.В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 16. С. 90-95.
- [6] Липсон А.Г., Саков Д.М., Саунин Е.И. и др. // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. Вып. 6. С. 2142.
- [7] Hagelstein P.L. // Anomalous Nuclear Effects in Deuterium/Solid Systems. AIP Conf. Proc. № 228. New York, 1991. P. 734.
- [8] Власов Н.А. Нейтроны. М.: Наука, 1971. 551 с.
- [9] Кузнецов В.А., Липсон А.Г., Саков Д.М. // ЖФХ. 1993. Т. 67. № 4. С. 782.
- [10] Липсон А.Г., Кузнецов В.А. // ДАН. 1993. Т. 332. № 2. С. 172.
- [11] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. М.: Наука, 1965. 203 с.
- [12] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир. 1979. Т. 2. 399 с.
- [13] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 526 с.