

РАЗВИТИЕ ПРИКЛАДНОГО ВАРИАНТА ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОЛМОГОРОВА–ДЖОНСОНА–МЕЙЛА ДЛЯ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ТЕМПЕРАТУРЫ И ЭНТАЛЬПИИ ПЛАВЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ГЕРМАНИЯ

© 2024 г. А. М. Кутьин¹, А. Д. Плехович^{1,*}, В. А. Гавва¹,
член-корреспондент РАН А. Д. Буланов¹

Поступила 14.12.2023 г.
После доработки 26.04.2024 г.
Принята к публикации 20.05.2024 г.

Разработана прикладная кинетическая модель для обработки ДСК-пиков переходов между состояниями, определяющая температурно-временную зависимость степени перехода и объединяющая упрощенную для практики фундаментальную теорию кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мейла с полуэмпирической моделью Ерофеева. В развитие этой прикладной модели вводится понятие “термодинамического фактора”, разрешающего переход в кинетике фазовых превращений конденсированных сред. Применение нового подхода продемонстрировано на примере исследования зависимостей температуры и энтальпии плавления от средней атомной массы стабильных изотопов германия, данные о которых, как новых химических индивидах, имеют фундаментальный характер и могут служить справочной информацией.

Ключевые слова: термоанализ, прикладная теория кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мейла, плавление изотопов германия

DOI: 10.31857/S2686953524030046 EDN: ZIXTPC

ВВЕДЕНИЕ

Современная приборная база методов термического анализа [1] способствует их расширяющемуся использованию в определении термодинамических, кинетических свойств и характеристик материалов [2]. Наибольшее распространение в химическом материаловедении и разработке физико-химических основ технологии новых функциональных материалов получили методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), синхронного термоанализа, дилатометрии и др. Эффективность термоанализа как экспериментального экспресс-метода значительно повышается и дополняется возможностями прогнозирования характеристик процессов при использовании теоретически обоснованных компьютерных средств обработки результатов измерений. Развитие этого направления в первую очередь требует математически установленной взаимосвязи приборного сигнала с определяемым свойством материала или происходящим в нем процессом,

в свою очередь отражаемыми соответствующими теоретическими зависимостями [3].

Актуальность разработки необходимых, но отсутствующих или недостаточно развитых методик обработки данных термоанализа, базирующихся на физически обоснованных теориях и использующих фундаментальные термодинамические и кинетические характеристики, определяет цели работы: развитие методики обработки ДСК-сигнала путем установления его взаимосвязи с параметрами прикладной теории кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мейла (КДМ) и ее расширенного варианта фазовых превращений в конденсированных средах; применение нового подхода на примере исследования зависимостей температуры и энтальпии плавления от средней атомной массы стабильных изотопов германия.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Сигнал $S_{\text{ДСК}}$ в приборах ДСК теплового потока определяется по принятой [4] и широко используемой его пропорциональности удельному тепловому потоку $\left(\frac{d(H/m_0)}{dt}\right)$ – производной по времени (t) от энтальпии (H), деленной на

¹ Институт химии высокочистых веществ
им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
603951 Нижний Новгород, Россия
*E-mail:plekhovich@ihps-nnov.ru

массу образца (m_0). В результате температурная зависимость $S_{\text{ДСК}}$ выражается через удельную теплоемкость c_p термоанализируемого вещества и скорость его нагревания $\left(\dot{T} = \frac{dT}{dt}\right)$ в свободном от межфазных переходов интервале температур от начального значения T_0 :

$$S_{\text{ДСК}} = C(T) \frac{d(H/m_0)}{dt} = C(T) c_p \frac{dT}{dt} = C(T) \dot{T} c_p, \quad (1)$$

$$T = T_0 + \dot{T}t,$$

где $C(T)$ – приборная калибровочная функция.

Применение той же пропорциональности ДСК-сигнала $S_{\text{ДСК}}$ удельному тепловому потоку для реакции кристаллизации $A \rightarrow *A$ или фазового перехода (ФП) осуществляет взаимосвязь $S_{\text{ДСК}}$ с кинетическими теориями посредством определяемой ими скорости фазообразования $\dot{\alpha}$ с учетом удельной энтальпии реакции кристаллизации $Q_M = \Delta_r H/M$, где M – молярная масса образца. При этом сигнал ДСК над уровнем теплоемкости, определяемый скоростью степени изменения $\alpha = \xi/n_0$ текущей удельной энтальпии процесса $\Delta H/m_0$, выражаемой через координату реакции ξ и число молей исходной фазы n_0 , по цепочке преобразований приобретает вид:

$$S_{\text{ДСК}} = C(T) \frac{d(\Delta H/m_0)}{dt} = C \xi \Delta_r H/m_0 = \quad (2')$$

$$= C \dot{\alpha} n_0 \Delta_r H/m_0 = C \dot{\alpha} (\Delta_r H/M) = C Q_M \dot{\alpha}.$$

Здесь в процессе преобразований использованы следующие соотношения: $\Delta H = \xi \Delta_r H$, $\xi = \alpha n_0$, $m_0/n_0 = M$. Заметим также, что ξ и $\dot{\alpha}$ – это производные по времени или скорости соответствующих величин. При размерностях приборного сигнала $[S_{\text{ДСК}}]$ (мкВ мГ⁻¹) и удельного теплового потока $[Q_M]$ (мДж мГ⁻¹) размерность коэффициента пропорциональности $[C]$ (мкВ мВт⁻¹). Складывая (1) и (2') получаем:

$$S_{\text{ДСК}} = C \dot{T} c_p + (C Q_M) \dot{\alpha} = C (\dot{T} c_p + Q_M \dot{\alpha}). \quad (2)$$

Надежность экспериментального определения удельной теплоты ФП методом ДСК повышается, поскольку она, с одной стороны, является калибровочной величиной, а с другой, – в виде $\Delta_r H = M Q_M$ входит в модель ФП (см. заключительную часть статьи).

Прикладная кинетическая модель для обработки ДСК-пиков кристаллизации вещества из

переохлажденного расплава, определяющая температурно-временную зависимость степени кристаллизации $\alpha(T, t)$, объединяет упрощенный для практики фундаментальный подход к кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мейла [5–7]:

$$\alpha(T, t) = 1 - \exp(-\tau^n), \quad (\tau = kt), \quad (3)$$

$$\dot{\alpha} = \frac{d\alpha}{dt} = k \alpha'(\alpha) = kn [-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n} (1 - \alpha) \quad (4)$$

с наиболее точной [8] полуэмпирической моделью Ерофеева [9]:

$$\dot{\alpha} = k_{\text{eff}} \alpha^a (1 - \alpha)^b. \quad (5)$$

При этом обоснованная модификация выражения (4) КДМ в области развития пика ($\alpha < 0.5$) (с сохранением первого члена разложения в ряд сомножителя в (4) $[-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n} \approx \alpha^{1-1/n}$) и введение параметра p в последний сомножитель уравнения (5), характеризующего процесс кристаллизации на заключительной его стадии, позволили определить параметры полуэмпирической модели (5):

$$k_{\text{eff}} = kn,$$

$$k = A \exp[-E_a/(RT)], \quad (5')$$

$$a = 1 - 1/n,$$

$$b = 1 + p/n.$$

Прикладная кинетическая модель (ПКМ) (6, 7) с расшифрованными параметрами полуэмпирической модели (5) обладает принятыми средствами кинетической характеристики процесса кристаллизации: энергией активации E_a и предэкспоненциальным множителем A в составе аррениусовой константы скорости k ; n – степенной параметр, соответствующий так называемому размерному параметру теории КДМ. Параметр p детализирует кристаллизационный процесс на конечной стадии диффузионного формирования фазы.

Дифференциальная форма ПКМ:

$$\dot{\alpha} = kn \alpha^{1-1/n} (1 - \alpha^{1/p})^{1+p/n}. \quad (6)$$

Интегральная форма ПКМ:

$$\alpha(t, T) = \frac{1}{(1 + 1/\tau^{n/p})^p}. \quad (\tau = kt). \quad (7)$$

Характеризация процесса кристаллизации изотермическими кинетическими параметрами по неизотермическим измерениям при линейно изменяющейся температуре $T = T_0 + \dot{T}t$ со скоростью нагревания $\dot{T}$ достигается путем дифференцирования по времени аналитически выраженной интегральной формы (7), что вместо выражения (6) ведет к использованию выражения (8) для обработки ДСК-пика кристаллизации с соответствующей заменой исходной константы скорости k на ее «неизотермический» вариант (9):

$$\dot{\alpha} = \bar{k} n \alpha^{1-1/n} (1 - \alpha^{1/p})^{1+p/n}, \quad (8)$$

$$\bar{k} = k \left[1 + \frac{(1 - T_0/T) E_a}{RT} \right], \quad (9)$$

где T_0 – начальная температура интервала, в пределах которого обрабатывается пик кристаллизации.

Отметим, что наиболее сильной стороной теории КДМ является оригинальное геометрико-вероятностное решение [7] сложнейшей с физической точки зрения [10] задачи формирования новой фазы на стадии коагуляции. При этом теория КДМ, с учетом размерности задачи, включает в себя варианты описания начальной стадии роста новой фазы как на уже имеющихся центрах, так и по механизму зародышеобразования [7]. Вместе с тем теория кристаллизации КДМ и ее прикладной вариант ПКМ (7)–(9) охватывает лишь термодинамически разрешенные процессы кристаллизации из метастабильного переохлажденного расплава. Успешное применение ПКМ к практическим задачам минимизации кристаллизационных проявлений с расчетом температурно-временных диаграмм, рекомендуемых режимы вытягивания оптических волокон, представлено в работах [11–13]. Однако многочисленные фазовые, химические и их совместные превращения при нагревании или охлаждении материалов должны содержать в себе “встроенный в теорию” термодинамический фактор.

Термодинамический фактор (ТФ), разрешающий фазовый переход в кинетике фазовых превращений конденсированных сред, можно получить по аналогии, рассматривая гетерогенную обратимую реакцию превращения веществ $A \leftrightarrow A^*$ со скоростью, определяемой потоком J , выраженным через разность приведенных химических потенциалов конечного и исходного

компонентов, а также их диффузионных потоков на поверхность реагирования. Первое из выражений (10) для реакционного потока J [14] преобразуется в симметризованную формулу умножением числителя и знаменателя на $\exp[-(\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu})]$. При прямом течении реакции этот сомножитель в знаменателе выражения (10) “автоматически” увеличивает вес диффузионного потока реагента ($\beta_A c_A$) и уменьшает соответствующую величину ($\beta_{A^*} c_{A^*}$) для продукта реакции, позволяя для последнего допустить его равенство с исходным $\beta_{A^*} c_{A^*} = \beta_A c_A = \beta c$, что приводит к формуле (10’):

$$J = \frac{1 - \exp(\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu})}{\frac{1}{\beta_A c_A} + \frac{\exp(\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu})}{\beta_{A^*} c_{A^*}}} = \frac{\exp[-(\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu})/2] - \exp[(\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu})/2]}{\frac{\exp[-(\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu})/2]}{\beta_A c_A} + \frac{\exp[(\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu})/2]}{\beta_{A^*} c_{A^*}}}, \quad (10)$$

$$J = \beta c \operatorname{th} \left(-\frac{\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu}}{2} \right). \quad (10')$$

Полученная формула (10’), являясь нелинейным и ограниченным по пересыщению $(\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu})$ аналогом известного из неравновесной термодинамики выражения для диффузионного потока

$$J = -\frac{Dc}{RT} \nabla \mu = -\frac{Dc}{\Delta x} (\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu}) = -\beta c (\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu}),$$

позволяет определить термодинамический фактор F , при условии его положительной определенности, выражением

$$F = (1 + \operatorname{th} X)/2 = 1/[1 + \exp(-2X)],$$

$$\text{где } X = -\frac{\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu}}{2}, \quad (11)$$

где пересыщение X на протекание ФП определено разностью приведенных, т.е. деленных на RT , химических потенциалов конечной и исходной фаз. По смыслу фактор (11) характеризует термодинамически разрешенную долю от диффузионно-определяемого реакционного потока βc .

Отнесение реакционного потока $J = \beta c F$ через поверхность образца S к начальному количеству вещества n_0 в образце преобразует J в простую, но согласованную с термодинамикой

форму для скорости межфазного перехода с размерностью c^{-1} :

$$JS/n_0 = \dot{\kappa} = (\beta Sc/n_0)F = \frac{DSn}{\Delta x V n_0} F = \kappa \alpha F,$$

а ее сопоставление со скоростью перехода в прикладной теории КДМ дает возможность модификации выражения (6) для описания кинетики ФП:

• Введение термодинамического фактора с заменой аррениусовой кинетики на диффузионную математически соответствует замене k в уравнении (6) на κ с превращением его в уравнение (12):

$$\dot{\alpha} = \kappa n \alpha^{1-1/n} (1 - \alpha^{1/p})^{1+p/n} \quad \kappa = \kappa F, \quad (12)$$

где диффузионная природа $\kappa = \frac{DS}{\Delta x V}$ отражена коэффициентом диффузии D , дополненным толщиной межфазного слоя Δx и отношением площади поверхности к объему образца.

• Существенно, что выполненное преобразование затрагивает не только внешнюю часть дифференциальной модели ФП (12), но и включает соответствующую замену в ее интегральной форме:

$$\alpha(t, T) = \frac{1}{(1 + 1/\tau^{n/p})^p}, \quad \tau = \kappa t. \quad (13)$$

В небольшом, согласно наблюдаемому ДСК-пику, интервале температур вблизи T_{tr} энтальпию перехода $\Delta_{tr}H$ можно считать постоянной. При этом пересыщение X (вторая из формул (11)) выражается в работе [15] через T_{tr} и безразмерную энтропию перехода $\Delta_{tr}\tilde{S} = \frac{\Delta_{tr}H}{RT_{tr}}$ или $\Delta_{tr}H$:

$$\begin{aligned} X &= -\frac{\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu}}{2} = \frac{\Delta_{tr}\tilde{S}}{2} \left(1 - \frac{T_{tr}}{T}\right) = \\ &= \frac{\Delta_{tr}H}{2R} \left(\frac{1}{T_{tr}} - \frac{1}{T}\right). \end{aligned} \quad (14)$$

Модификация термодинамического фактора F (11), удовлетворяющая граничным условиям в начале и конце пика, отсчитываемого от наблюдаемой температуры его начала T_0 , приводит к следующему выражению:

$$\begin{aligned} 0 \leq F &= \frac{1}{1 + \exp \left[h \Delta_{tr} \tilde{S} \ln \left(\frac{T_{tr} - T_0}{T - T_0} \right) \right]} = \\ &= \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{T_{tr} - T_0}{T - T_0} \right)^{h \Delta_{tr} \tilde{S}} \right]} \leq 1. \end{aligned} \quad (15)$$

Учет неізотермического характера ДСК-измерений на основе развиваемой модели фазовых превращений сводится к дифференцированию интегральной формы (13) по времени и температуре, в свою очередь линейно зависящей от времени ($T = T_0 + \dot{T}t$), с учетом входящих в α величин $\tau = \kappa t$, $\kappa = \kappa F$. Последовательные действия по цепочке

$$\begin{aligned} \dot{\alpha} &= \alpha'_{\tau} \tau'_{\tau} = \alpha'_{\tau} (\kappa + t \kappa') = \\ &= \alpha'_{\tau} (\kappa + t \kappa F') = \alpha'_{\tau} (\kappa + t \kappa F' \dot{T}) = \dots \end{aligned}$$

при ее продолжении приводят к дифференциальной форме модели (16), определяющей ДСК-пик с учетом постоянства κ в небольшом интервале температур ФП:

$$\dot{\alpha} = \bar{\kappa} n \alpha^{1-1/n} (1 - \alpha^{1/p})^{1+p/n}, \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{\kappa} &= \kappa F \left[1 + h \Delta_{tr} \tilde{S} (1 - F) \right] = \\ &= \kappa F \left[1 + h \frac{\Delta_{tr}H}{RT_{tr}} (1 - F) \right]. \end{aligned} \quad (16')$$

Обработке экспериментальной кривой пика ФП с использованием формул (16) и (16'), согласно выражению (2), методом наименьших квадратов должно предшествовать вычитание значений $S_{ДСК}$, соответствующих теплоемкости под пиком.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предложенные новые подходы к обработке данных ДСК были использованы для изучения зависимости температуры и энтальпии плавления от атомной массы стабильных изотопов германия.

Природный германий представляет собой смесь пяти стабильных изотопов: ^{70}Ge (20.57%), ^{72}Ge (27.45%), ^{73}Ge (7.75%), ^{74}Ge (36.50%), ^{76}Ge (7.73%) [16]. Свойства германия с природным изотопным составом подробно исследованы и их значения приведены в справочной ли-

Таблица 1. Изотопный состав образцов германия

Образец	Содержание изотопов, ат. %				
	70	72	73	74	76
⁷⁰ Ge	99.99329	0.00669	0.00002	<0.00001	<0.00001
⁷² Ge	0.00009	99.98439	0.01191	0.00356	0.00005
^{nat} Ge	20.57	27.45	7.75	36.50	7.73
⁷³ Ge	0.0001	0.0391	99.8995	0.0611	0.0002
⁷⁴ Ge	0.0001	0.0009	0.0595	99.9365	0.0030
⁷⁶ Ge	0.06	0.09	0.05	11.59	88.21

температуре. В то же время сведения о температурах и энтальпиях плавления его моноизотопных разновидностей ограничены.

Изотопы германия получены центробежным разделением исходного летучего моногермана, глубокой очисткой изотопнообогащенных моногерманов их последующим пиролизом, зонной очисткой и выращиванием монокристаллических образцов ⁷⁰Ge, ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge [17].

Удельное электросопротивление полученных монокристаллов при комнатной температуре составляло 45–50 Ом см⁻¹, тип проводимости — дырочный. По данным масс-спектрометрического анализа, содержание 66 определяемых примесей не превышало (10⁻⁵)–(10⁻⁶) мас. %. Изотопный состав образцов германия представлен в табл. 1.

Термический анализ. Образцы изотопнообогащенного германия исследовались на приборе DSC 404 F1 Pegasus (Netzsch, Германия) в атмосфере высокочистого аргона. Скорость термостатирования составляла 5 К мин⁻¹. Плавление шести образцов (табл. 1) проводилось по температурной программе в серии 4-х повторяющихся циклов нагревание—охлаждение, результаты первого из них при усреднении пиков для обработки по прикладной модели отбрасывались.

Калибровка прибора осуществлялась заданием значений температуры и энтальпии плавления образца Ge природного изотопного состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены термограммы плавления — пиковые по характеру температурно-временные зависимости, которые в соответствии

с ДСК экспериментом (символы) отражают скорость плавления и теоретически описываются сплошными линиями. На том же рисунке пунктирная линия того же цвета отображает степень превращения кристалла в расплав.

Найденные методом наименьших квадратов параметры плавления изотопов германия приведены в табл. 2. Рассчитанные с использованием новой модели, значения температуры плавления T_{tr} изотопов ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge, из табл. 2 хорошо соответствуют ранее полученным данным [18] (рис. 2). Значение температуры плавления линейно увеличивается с уменьшением атомной массы изотопа. Вновь измеренное значение T_{tr} для изотопа ⁷⁰Ge также хорошо вписывается в зависимость температуры плавления от атомной массы изотопа.

Предложенный подход к обработке и интерпретации пиков позволяет рассчитать из данных ДСК значения энтропии и энтальпии плавления. Впервые были определены их значения для всех изотопных разновидностей германия (рис. 3). Видно, что энтропия и энтальпия плавления практически не зависят от атомной массы изотопа германия, в отличие от температуры плавления.

При отсутствии явно выраженной изотопной зависимости значения энтальпии $\Delta_{tr}H$ расположены в узком интервале 0.8 кДж моль⁻¹ (табл. 2) при погрешности ее экспериментального измерения 0.21 кДж моль⁻¹, найденной по площадям пиков при трехкратном термостатировании. Соответствующая условию $\Delta_{tr}G(M) = \Delta_{tr}H(M) - T_{tr}(M) \Delta_{tr}S(M) = 0$ энтропия фазового перехода $\Delta_{tr}S(M) = \Delta_{tr}H(M)/T_{tr}(M)$ при установленных в работе изотопных зависимостях температуры (рис. 2) и энтальпии пе-

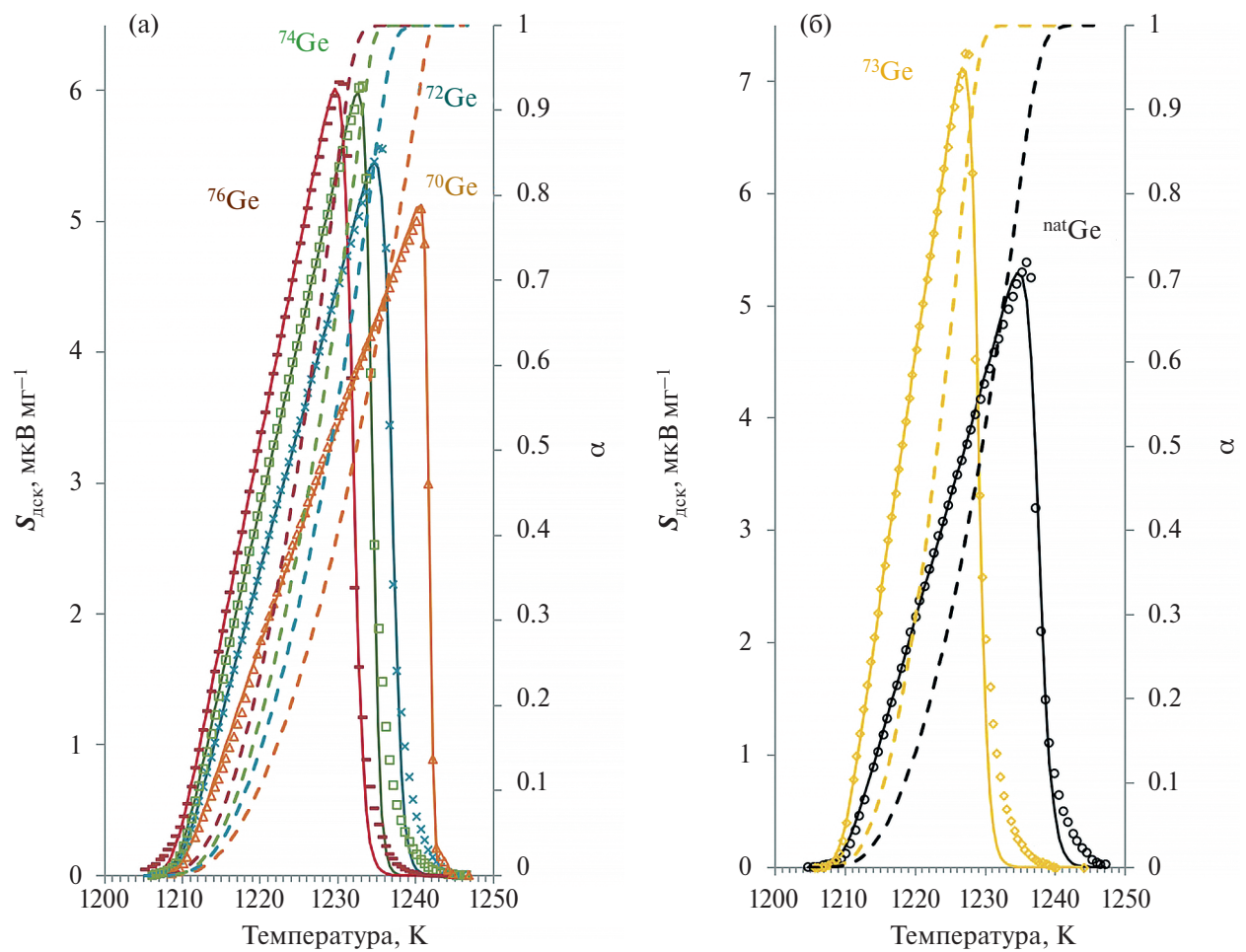


Рис. 1. Пики плавления изотопов германия. Символами обозначены экспериментальные значения ДСК: ⁷⁶Ge – черта, ⁷⁴Ge – квадрат, ⁷²Ge – крестик, ⁷⁰Ge – треугольник (а); ⁷³Ge – ромб, ^{nat}Ge – круг (б); сплошные линии (по цвету соответствующие значкам) – результат обработки экспериментальных значений ДСК по уравнениям (2), (13), (15), (16), (16') методом наименьших квадратов с найденными параметрами из табл. 1; α – штриховые линии.

Таблица 2. Параметры прикладной модели фазового превращения (плавления) изотопов германия. Искомые (варьируемые) значения выделены жирным шрифтом

Параметр	⁷⁰ Ge	⁷² Ge	^{nat} Ge	⁷³ Ge	⁷⁴ Ge	⁷⁶ Ge
T_{tr}, K	1212.0	1211.6	1211.4	1211.3	1211.1	1210.8
$\Delta_{tr}H, кДж моль^{-1}$	36.472	36.147	36.945	36.009	36.784	36.337
$\left(\Delta_{tr}\tilde{S} = \frac{\Delta_{tr}H}{RT_{tr}}\right)_a$	(3.6192)	(3.5883)	(3.6679)	(3.5753)	(3.6528)	(3.6096)
$\kappa \times 10^{3\delta}, c^{-1}$	4.7650	5.3305	5.0190	7.2419	5.7913	6.4955
n^a	2.1031	2.1989	2.3309	2.1902	2.2142	2.1153
p^c	0.0163	0.0454	0.0657	0.0679	0.0384	0.0572
h^d	0.5377	0.6188	0.6638	0.6219	0.6161	0.5087
$\underline{C}^d, мкВ мВт$	0.3537	0.3990	0.3789	0.3448	0.3961	0.4455

Таблица 2. Окончание

T_0^e, K	1205.5	1200.2	1204.1	1203.6	1205.2	1204.7
T_e^e, K	1246.9	1246.0	1247.9	1244.0	1246.4	1243.8
Относительное стандартное отклонение ω , %	0.19	0.22	0.11	0.17	0.09	0.20

^a Энтропия перехода объединяет две наиболее значимые характеристики ФП – температуру T_{tr} и энтальпию плавления $\Delta_{tr}H$ (см. формулы (15), (16), (16'), включая (13)). ^b Расшифровка диффузионно-определяемого кинетического параметра k приведена в абзаце после формулы (12). ^c Значение т. н. размерного параметра теории КДМ n , незначительно превышающее 2, соответствует образованию расплава по двумерной межфазной границе исчезающих частиц [7] исходной кристаллической фазы. ^d Основной параметр n , характеризующий начальный этап развитие ФП, дополняется параметром p для отражения деталей плавления на завершающей его стадии. ^e Параметр h индивидуализирует кинетические детали, а C – различия в деталях тепловых контактов образцов с тиглем. ^f Температуры начала пика ФП (T_0) и его окончания (T_e), значения которых, участвуя в обработке пика, необходимы еще при вычитании линейно интерполированных в интервале T_0 – T_e значений теплоемкости под пиком. ^ж Относительные погрешности (%) теоретического описания ДСК-пиков получены делением стандартных отклонений по точкам пика на его высоту; они также характеризуют воспроизводимость измерений при трехкратном термоциклировании каждого образца.

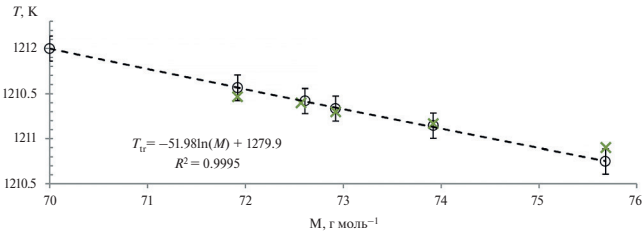


Рис. 2. Зависимость температуры плавления ^{nat}Ge и его изотопов от атомной массы M (кружки с соответствующей линией тренда и ее уравнением). Данные измерений из работы [18] обозначены крестиками. Интервалы погрешностей экспериментального измерения температуры, установленные по смещению пиков при трехкратном термоциклировании (0.14 K) нанесены на значения рассчитанных по модели ФП T_{tr} .

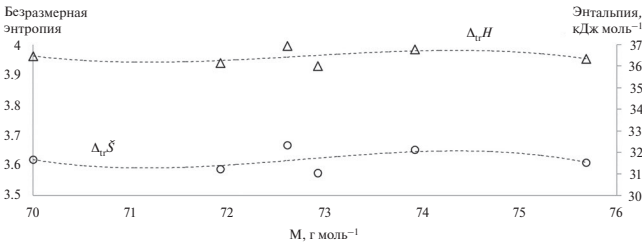


Рис. 3. Энтальпии ($\Delta_{tr}H$) и безразмерные энтропии плавления $\left(\Delta_{tr}\tilde{S} = \frac{\Delta_{tr}H}{RT_{tr}}\right)$, рассчитанные по модели ФП в зависимости от атомной массы $M^{nat}\text{Ge}$ и его изотопов.

рехода (верхняя часть рис. 3 и шкала справа) представлена нижней кривой на рис. 3. Левая шкала соответствует рассчитанной безразмерной форме энтропии плавления, т. е. энтропии, деленной на универсальную газовую постоянную R $\left(\Delta_{tr}\tilde{S} = \frac{\Delta_{tr}H}{RT_{tr}}\right)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана прикладная кинетическая модель для обработки ДСК пиков кристаллизации вещества из переохлажденного расплава, определяющая температурно-временную зависимость степени кристаллизации и объединяющая упрощенный для практики фундаментальный подход к процессу кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мейла с полуэмпирической моделью Ерофеева.
2. Установлена математическая взаимосвязь сигнала ДСК $S_{ДСК}$ с произведением скорости нагревания на удельную теплоемкость c_p термоанализируемого вещества в свободном от межфазных переходов интервале температур, а в области перехода между состояниями – с произведением удельной энтальпии Q_M на определяемую кинетической теорией скорость фазообразования $\dot{\alpha}$.
3. Необходимое для описания фазового перехода дополнение прикладной теории КДМ термодинамическим фактором приводит к замене ее аррениусовой кинетики на диффузионно-контролируемую, которая определяется нелинейным, но ограниченным по пересыщению вариантом выражения, известного из неравновесной термодинамики. При соответствии развитой модели ФП диффузионным представлениям как исходной теории КДМ [7], так и физической теории фазовых переходов [10], ведущими параметрами вместо аррениусовых становятся температура и энтальпия ФП.
4. Разработанная модель использована для обработки ДСК-пиков плавления изотопов гер-

мания. Проведенные исследования позволили установить зависимость температуры плавления от атомной массы изотопа и впервые определить значения энтропии и энтальпии плавления изотопов германия.

5. Развита кинетическая модель ФП может быть использована для термоаналитического исследования не только фазовых, но и широкого круга химических превращений в конденсированных средах с надежной характеристикой кинетических свойств материалов, а также процессов их получения.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИХВВ РАН, тема FFSR-2022-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gabbott P.L.* Principles and Applications of Thermal Analysis. 1st edn. Blackwell Publishing Ltd., 2008. P. 484.
<https://doi.org/10.1002/9780470697702>
2. *Jackson K.A.* Kinetic processes crystal growth, diffusion, and phase transitions in materials. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004. p. 426.
3. *Хеммингер В., Хене Г.* Калориметрия. Теория и практика. Пер. с англ. М.: Химия, 1990. с. 176.
4. *Borchard H.J., Daniels F.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 41–46
<https://doi.org/10.1021/ja01558a009>
5. *Колмогоров А.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. матем. Т. 1937. № 3. С. 355–359.
6. *Johnson W.A., Mehl R.F.* // Trans. AIME. 1939. V. 135. P. 416–442.
7. *Беленький В.З.* Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. М.: Наука, 1980. с. 88.
8. *Sestaik J., Berggren G.* // Thermochim. Acta. 1971. V. 3. P. 1–12.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(71\)85051-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(71)85051-7)
9. *Янг Д.* Кинетика разложения твердых веществ. Пер. с англ. М.: Мир, 1969. с. 263.
10. *Лифшиц Е.М., Путаевский Л.П.* Физическая кинетика, М.: Физматлит, 2001. Т. 10. с. 536.
11. *Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Balueva K.V., Sukhanov M.V., Evdokimov I.I.* // J. Non-Cryst. Solids. 2022. V. 582. 121440.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121440>
12. *Кутин А.М., Плехович А.Д., Суханов М.В., Балueva К.В.* // Неорг. матер. 2019. Т. 55. № 10. С. 1101–1107.
<https://doi.org/10.1134/S0020168519080053>
13. *Кутин А.М., Плехович А.Д., Дорофеев В.В.* // Неорг. матер. 2016. Т. 52. № 6. С. 656–663.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16060063>
14. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. с. 502.
15. *Кубо Р.* Термодинамика. Пер. с англ. М.: Мир, 1970. С. 264.
16. *Berglund M., Wieser M.E.* // Pure Appl. Chem. 2011. V. 83. № 2. P. 397–410.
<http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REP-10-06-02>
17. *Churbanov M.F., Gavva V.A., Bulanov A.D., Abrosimov N.V., Kozyrev E.A., Andryushchenko I.A., Lipskii V.A., Adamchik S.A., Troshin O.Yu., Lashkov A.Yu., Gusev A.V.* // Cryst. Res. Technol. 2017. V. 52. № 4. P. 1700026.
<https://doi.org/10.1002/crat.201700026>
18. *Gavva V.A., Bulanov A.D., Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Churbanov M.F.* // Phys. B Cond. Matter. 2018. V. 537. P. 12–14.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.056>

DEVELOPMENT OF AN APPLIED VARIANT OF THE KOLMOGOROV–JOHNSON–MEHL THEORY OF CRYSTALLIZATION FOR PROCESSING THERMAL ANALYSIS DATA. TEMPERATURES AND ENTHALPIES OF MELTING GERMANIUM ISOTOPES

A. M. Kutin^a, A. D. Plekhovich^{a,#}, V. A. Gavva^a,
Corresponding Member of the RAS A. D. Bulanov^a

^a*G. G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances, Russian Academy of Sciences,
603951 Nizhny Novgorod, Russian Federation*

[#]*E-mail: plekhovich@ihps-nnov.ru*

An applied kinetic model has been developed for processing DSC peaks of transitions between states, determining the temperature–time dependence of the degree of transition and combining the fundamental theory of Kolmogorov–Johnson–Mehl crystallization, simplified for practice, with the semi-empirical Erofeev model. In the development of this applied model, the concept of a “thermodynamic factor” is introduced, which allows a transition in the kinetics of phase transformations of condensed matter. The application of the new approach is demonstrated by the example of studying the dependences of temperature and enthalpy of fusion on the average atomic mass of stable germanium isotopes, data on which, as new chemical individuals, are of a fundamental nature and can serve as reference information.

Keywords: Kolmogorov–Johnson–Mehl (KDM) theory of crystallization, DSC, melting of germanium isotopes