

PACS: 05.70.-a, 62.50.-p

И.Р. Венгеров

ТЕПЛОФИЗИКА ДЕФОРМИРУЕМЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

(Обзор)

II. МОДЕЛИ МИКРОУРОВНЯ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 27 января 2006 года

Статья представляет собой продолжение (вторую часть) обзора «Теплофизика деформируемых твердых тел» (см. ФТВД № 1 за 2006 г.). Рассмотрены типичные модели процессов микроуровня в рамках физической механики, твердотельной диффузии и теплофизики конденсированного состояния.

1. Физическая механика

1.1. Классическая механика

Для описания движений объектов микроуровня – атомов (молекул) и их групп, имеющих характерные размеры от 1 до 100 Å (0.1–10 nm), часто использование методов классической механики оказывается более эффективным, чем квантовой. Наиболее типичен, видимо, характерный размер $d \sim 30a \sim 30\text{--}75 \text{ Å}$ [115]* (a – постоянная решетки). Кубическая область решетки объемом $V \sim d^3$ содержит $\sim 3 \cdot 10^4$ атомов. Поскольку такое количество динамических уравнений решить (даже применяя современные ЭВМ) затруднительно, используют методы статистической физики [4,5,18]. Прямые динамические методы применяют к системам с числом частиц $10^2\text{--}10^3$ [141–143].

Метод молекулярной динамики [141,142] позволяет решать задачи о движении отдельных атомов – материальных точек с конечной массой в полях сил взаимодействия атомов, инерциальных и внешних сил. Потенциал взаимодействия атомов постулируется и записывается обычно в виде [141]:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi(|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)|), \quad (1)$$

* В данной и последующих частях обзора используется сквозная нумерация литературных источников, формул и таблиц (начало см. в № 1 ФТВД за 2006 г.).

где $\mathbf{r}_i(t)$ – радиус-вектор i -го атома, $\varphi(|\mathbf{r}|)$ – потенциальная функция парного взаимодействия. Используются уравнения ньютоновской механики, для атома в трехмерной решетке имеющие вид [17]:

$$m\ddot{u}_k(n) = -\frac{\partial U}{\partial u_k(n)} = -\sum_{n'} \beta_{kj}(n, n') u_j(n'), \quad (2)$$

где m – масса атома; $u_k(n)$ – k -я компонента вектора смещения n -го атома, точка над символом обозначает производную по времени; $\beta_{kj}(n, n')$ – элементы динамической силовой матрицы (коэффициенты линейной части разложения потенциальной функции U по степеням смещений атомов).

Уравнения типа (2) используются и в более сложных случаях (решетки, содержащие дефекты или (и) примеси, состоящие из атомов с различными массами, и т.д. [17]). Решение уравнений типа (2) осуществляется методом функций Грина [47] или численно. Цель таких расчетов – получение следствий из принятых физических предпосылок, а не выявление каких-либо новых закономерностей [114].

К наиболее характерным задачам этого типа можно отнести: исследование колебаний простой решетки и определение спектра частот; колебания сложных решеток и длинноволновое приближение (переход к теории упругости); определение энергии миграции вакансий; динамику решетки с дефектами или (и) примесными атомами; рассеивание на неоднородностях решетки коротких упругих волн [17,18,47]. Решение таких задач позволяет объяснить механизм процессов на микроуровне, связывая наблюдаемые явления со свойствами и структурой кристаллов, свойствами атомов и межатомных связей.

Кроме объяснения, любая наука решает, с тем или иным успехом, задачи описания протекающих процессов, а также их прогноза. В методе молекулярной динамики две последние задачи решаются лишь на микроуровне, поскольку возможности описания и прогноза поведения макроскопического образца (получение количественных характеристик его деформирования и разрушения) отсутствуют. Нет и способов анализа одновременно протекающих процессов деформирования и тепломассопереноса [10,12,13].

1.2. Квантовая механика

Квантовомеханические модели широко используются в ФТТ, так как для описания процессов на электронно-атомном уровне (микроуровне) они более адекватны, чем модели классической механики [1,5,47]. Многие важные величины (например, энергия взаимодействия пар атомов друг с другом, частоты собственных колебаний атомов и др.) могут быть найдены исключительно квантовыми методами [18]. Ими также решают следующие характерные задачи: определение движения электронов в периодическом поле кристалла, в деформированной решетке и твердом растворе; квантование колебаний кристалла и определение энергии его основного состояния; по-

строение термодинамики слабозбужденного кристалла и вероятностного описания локализованного движения атома в кристалле, описания взаимодействий возбуждений в кристалле и рассеяния квазичастиц локальными неоднородностями; определение структуры энергетического спектра и флуктуационных уровней неупорядоченных систем [3,5,17,18,47].

Все, сказанное в последнем абзаце подразд. 1.1., справедливо и в настоящем случае.

1.3. Компьютерный эксперимент

Этот метод давно и с успехом используется в ФТТ [19,143]. Поскольку моделирование механических процессов базируется на классических и квантовомеханических моделях, совокупность решаемых им задач соответствует перечисленным в подразд. 1.1. и 1.2. Рассмотрим характерные размеры моделируемых систем.

При моделировании дефектов в кристаллах (методом молекулярной динамики) возникает проблема ограничения размеров системы (т.е. обоснования представительного объема кристалла) [141]. Число N атомов в расчетной ячейке не может превышать возможности компьютера. Типичным приемом является разбиение кристаллической решетки на три области [144]: 1) внутреннюю – расчетную ячейку из подвижных атомов, взаимодействующих между собой в соответствии с выбранным потенциалом; 2) пограничную – моделирующую неподвижную часть кристалла, атомы которой, взаимодействуя с атомами области 1, «погружены» в упругую сплошную среду; 3) внешнюю – сплошную упругую среду. Расчетная ячейка 1, состоящая более чем из 250 атомов, считается «большой» [144]. Если считать решетку кубической, то ребро такого куба составят ~ 6 атомов, а длина этого ребра $\sim 12\text{--}15 \text{ \AA}$ (1.2–1.5 nm).

Моделирование ядра дислокации – линейного дефекта протяженностью в $10^3\text{--}10^6$ межатомных расстояний [145] – требует исследования расчетной ячейки, содержащей лишь небольшой отрезок дислокации длиной в 1–2 периода идентичности (количества атомных плоскостей, нормальных к линии дислокации, с неповторяющимся расположением атомов). В ОЦК-решетке для краевой дислокации типа $a/2 \langle 111 \rangle$ период идентичности составляет шесть атомных плоскостей, а для винтовой дислокации – три. Таким образом, характерный размер расчетной ячейки составляет $\sim 12\text{--}24 \text{ \AA}$ (1.2–2.4 nm). Для радиуса дислокации r_c в [145] дается оценка $r_c \sim 4.5\text{--}5.5 \text{ \AA}$.

Трехмерная модель флуктуаций энергии атомов в кристаллической решетке в [143] включала 864 атома. Ребро соответствующего куба содержит ~ 9 атомов (длина $\sim 18\text{--}22 \text{ \AA}$). Если учесть быстрое совершенствование ЭВМ и их программного обеспечения, то можно считать (с запасом!), что максимально возможный характерный размер расчетной ячейки составляет $\sim 10 \text{ nm}$ (10^{-6} cm). Эту величину можно, видимо, считать «верхней границей» микроуровня, поскольку она согласуется с данными табл. 1 и 2. Следовательно, методами физической механики, включая компьютерный экспери-

мент, прогнозировать механическое поведение макрообразцов невозможно, и сфера ее применения исчерпывается системами микроуровня.

2. Диффузия в твердых телах

2.1. Механизмы диффузионных процессов

В твердых телах существуют многочисленные механизмы диффузии (массопереноса) [2,7,8,15,32,39,41–43,112,114,146,147]. Они определяются типом элементарного скачка атома. К основным из них можно отнести [2]: обмен атомов местами; кольцевой механизм; перемещение атомов по междоузлиям; краудионный; вакансионный и дивакансионный механизмы; релаксационный механизм; диффузию по дислокационным трубкам; диффузию по границам зерен и по поверхности тела.

Анализ диффузионных процессов на микроуровне, т.е. движения (скачков) атомов, позволяет установить связи между характеристиками атомов (частотами скачков, типами кристаллической решетки, энергией активации и т.д.) и макроскопическими характеристиками диффузии (коэффициентами диффузии, потоками массы). Это позволяет экспериментально проверить различные гипотезы относительно диффузионных механизмов.

При наличии в твердом теле точечных дефектов (вакансий, междоузельных атомов) скорость диффузии пропорциональна их числу. Частоту скачков атомов Γ для твердого раствора внедрения (простая кубическая решетка, диффузия в объеме кристалла [2]) можно найти по формуле:

$$\Gamma = C_v K \nu \exp(-\Delta\Phi_m/RT), \quad (3)$$

где C_v – концентрация вакансий, K – число ближайших соседних узлов, ν – средняя частота колебаний атомов в выделенном направлении, $\Delta\Phi_m$ – изменение термодинамического потенциала решетки, R – газовая постоянная, T – температура. Концентрация вакансий

$$C_v = \exp(-\Delta\Phi_v/RT), \quad (4)$$

где $\Delta\Phi_v$ – аналог $\Delta\Phi_m$ для вакансий. Вблизи температуры плавления ($T \approx T_{\text{melt}}$) $C_v \sim 10^{-4}$. В частности, в меди при $T = 300$ К $C_v \approx 10^{-19}$, а при $T = 1350$ К $C_v \approx 1.3 \cdot 10^{-4}$ [41].

Рассматривая две смежные атомные плоскости кристалла и разлагая разницу концентраций в них в ряд (по непрерывной пространственной переменной x , проведенной вдоль атомной цепочки), получаем в линейном по градиенту концентрации приближении [2,32,93]:

$$I_m = -\alpha \Gamma a^2 \frac{\partial C}{\partial x} = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (5)$$

где I_m – плотность потока массы, α – геометрический фактор (определяется типом кристаллической решетки), a – расстояние между смежными атомными плоскостями, $D = \alpha \Gamma a^2$ – коэффициент диффузии, C – концентрация

диффузанта. Выражение (5) многократно проверено экспериментально, его называют 1-м законом Фика. Из (3)–(5) следует, что

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (6)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель (определяется видом кристаллической решетки), E – энергия активации диффузии. Для D_0 известна [32] зависимость: $D_0 = A \exp(E/B)$, где $E, B = \text{const}$ для данного металла, а E различна для вакансионного и междоузельного коэффициентов диффузии. Для чистых металлов известна эмпирическая формула $E \approx 33T_{\text{melt}}$. Для плотноупакованной решетки $D_0 \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$, а для кубической объемно-центрированной $D_0 \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}$. Различают три основных вида коэффициентов диффузии: для меченых атомов; самодиффузии; взаимной диффузии. Наиболее важен первый тип, поскольку эти коэффициенты выражаются непосредственно через частоты атомных скачков [2]. Согласно экспериментальным данным [2,7,32] параметры D_0 и E в (6) от температуры не зависят. Зависимость коэффициента диффузии меченых атомов от давления получена методами термодинамики и подтверждена экспериментально [2,41]:

$$D \sim \exp\left(-\frac{\Delta VP}{kT}\right) \Big|_{T=\text{const}}, \quad (7)$$

где P – давление, ΔV – активационный объем, k – константа Больцмана.

Скачки атомов в противоположных направлениях в отсутствие действующих на них сил равновероятны. При этом поток атомов (5) обусловлен градиентом их концентрации. При наличии «движущей силы» энергетические барьеры для скачков «влево» и «вправо» становятся различными, это повышает вероятность скачка в направлении более низкого барьера. «Движущей силой» F является любое воздействие, приводящее к появлению более вероятного направления скачка. Пример: кулоновская сила $F = qE$, где q – заряд иона, а E – напряженность электрического поля. Возможны и другие силы (гравитационные, упругие и др.). При наличии градиента химического потенциала в неидеальных твердых растворах и градиента температуры появляются «эффективные силы». Движущая сила F придает атомам среднюю скорость $\langle v \rangle_F$ и обуславливает тем самым вклад $\langle v \rangle_F$ в полный поток атомов $I_{m,\Sigma}$:

$$I_{m,\Sigma} = I_m + \langle v \rangle_F C = -D \frac{\partial C}{\partial x} + \langle v \rangle_F C. \quad (8)$$

Уравнение 1-го закона Фика (5) и его модификация (8) приводят соответственно к уравнениям 2-го закона Фика (уравнениям диффузии):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \langle v \rangle_F \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (9)$$

В (9) принято, что $D = \text{const}$ (в противном случае уравнения (9) имели бы несколько более сложный вид). Уравнения (9) являются макроскопическими, их микроскопические аналоги легко записать, перейдя от концентрации C к числу атомов N и от дифференциальных операторов – к конечно-разностным.

2.2. Модель случайных блужданий

Диффузия в кристаллах представляет собой простейший вид случайных блужданий – со скачками определенной длины и в определенных направлениях. Известны более сложные модели случайных блужданий [148–151]. Модель случайных блужданий применима непосредственно к механизму междоузельной диффузии, а при некоторой ее коррекции и к другим механизмам [2].

Возможны следующие модификации модели:

1. Концентрации и потоки массы определяются для выделенной атомной плоскости через частоты скачков из смежных плоскостей;

2. Постулируется, что для выделенной атомной плоскости ($x = X$) атомы «вылетают» в момент времени t , а через интервал времени τ они оказываются распределенными вдоль кристалла (одномерный случай) с плотностью вероятности $W(X, \tau)$, явного знания которой не требуется;

3. То же, что в 2, но функция $W(X, \tau)$ вычисляется в явном виде.

Первый подход уже кратко излагался (перед формулой (5)). Для простой кубической решетки (5) принимает вид

$$I_m = -\frac{1}{6}\Gamma a^2 \frac{\partial C}{\partial x}; \quad D = \frac{1}{6}a^2\Gamma. \quad (10)$$

Детализация (9) дает

$$I_{m,\Sigma} = -D \frac{\partial C}{\partial x} + \left(\frac{DF}{kT} \right) C, \quad \langle \vartheta \rangle_F = \frac{DF}{kT}. \quad (11)$$

В рамках второго подхода коэффициент диффузии выражается через функцию $W(X, \tau)$, которая предполагается не зависящей от x и t . Это есть ограничение однородных систем (D и F в них также не зависят от x и t). Функция $W(X, \tau)$ имеет смысл вероятности того, что атом, находившийся в момент времени t в точке $x = X$, в момент времени $t + \tau$ окажется в точке $X + x$, что формулируется условием

$$C(x, t + \tau) = \sum_X C(x - X, t) W(X, \tau). \quad (12)$$

Разложение в (12) концентраций в ряды дает

$$C(x, t) + \tau \frac{\partial C}{\partial t} + \dots = \sum_X \left\{ C(x, t) - X \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{X^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \dots \right\} W(X, \tau). \quad (13)$$

По определению

$$\sum_X W(X, \tau) = 1, \quad \sum_X X^m W(X, \tau) = \langle X^m \rangle. \quad (14)$$

При малых τ (13) упрощается и принимает, в силу (14), вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\langle X \rangle}{\tau} \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (15)$$

Сопоставив (15) со вторым уравнением (9), находим (при малых τ):

$$D = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau}, \quad \langle \vartheta \rangle_F = \frac{\langle X \rangle}{\tau}. \quad (16)$$

Соотношения (16) допускают экспериментальную проверку, и моменты первого ($\langle X \rangle$), второго ($\langle X^2 \rangle$) и более высоких порядков могут быть вычислены; в частности, $\langle X \rangle = DF\tau/kT$.

При третьем подходе определяют явный вид $W(X, \tau)$. Рассмотрение последовательности N случайных скачков, приводящих в итоге к перемещению частицы m , дает (при $m \ll N, N^{-2} \ll 1$):

$$W(m, N) = \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m^2}{2N} \right). \quad (17)$$

Формула (17) получена с использованием формулы Стирлинга. Переходя от дискретных перемещений m, N к непрерывным x, t , из (17) получаем

$$W(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt} \right), \quad (18)$$

что совпадает с выражением для функции Грина одномерной задачи Коши для уравнения диффузии [131]. По (18) легко находятся величины

$$\langle |X| \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |x| W(x, t) dx = \left(\frac{4Dt}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (19)$$

$$\langle X^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 W(x, t) dx = 2Dt.$$

Аналогично рассматриваются и многомерные случайные блуждания [2].

2.3. Квантовая диффузия

В ФТТ это относительно новое направление [7,17,112]. Квантовомеханический эффект нулевых колебаний ведет к отказу отождествления узлов кристаллической решетки с атомами, оставляя для последнего лишь случай малости амплитуды нулевых колебаний по сравнению с межатомными расстояниями. Дефекты решетки при низких температурах делокализуются за счет квантового туннелирования. Коэффициент диффузии дефекта при этом определяется газокинетическим выражением $D \sim V_{\text{def}}^l$ (V_{def} – скорость дви-

жения дефекта, l – длина свободного пробега). Температурная зависимость коэффициента диффузии

$$D(T) \sim \frac{\hbar V_{\text{def}}}{\Theta_D} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^9, \quad \Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k}, \quad (20)$$

где \hbar – постоянная Планка, Θ_D – дебаевская температура. С ростом температуры степень локализации дефекта возрастает, и вероятность его перехода в соседний узел $W = 1/\tau$ ($\tau \sim \hbar/\Delta E$ – «время жизни» дефекта в узле, ΔE – ширина энергетической зоны). Коэффициент диффузии локализованных дефектов

$$D \sim a^2 \Delta E / \hbar. \quad (21)$$

Переход от свободного движения дефектов к их локализации происходит при температуре $T \sim \Theta_D (\Delta E / \Theta_D)^{1/9}$. С повышением температуры вероятность перехода дефекта в соседний узел возрастает, достигая классического значения.

При понижении температуры коэффициент диффузии дефектов убывает экспоненциально в соответствии с закономерностью классической диффузии, но в низкотемпературной области, когда начинается квантовая диффузия, он возрастает. Делокализованный дефект в квантовом кристалле ведет себя как свободная квазичастица – дефектон (А.Ф. Андреев, И.М. Лифшиц, 1969 г.). Экспериментальная оценка ΔE (ширины полосы энергии дефекта) для атома He^3 («примесона» в твердом He^4) имеет значение $\sim 10^{-21} - 10^{-20}$ erg, что даже в атомных масштабах является весьма малой величиной. Это ведет к существенным отличиям в динамике во внешних неоднородных полях дефектов и обычных свободных частиц.

При квантовомеханическом описании специфично также движение краудионов: краудионная волна движется сквозь кристалл как свободная частица. Квантовая теория диффузионных скачков атомов при низких температурах приводит [7] к выражению для частоты скачков $\Gamma \sim (T/\Theta_D)^7$.

В целом квантовое описание диффузии, углубляя представление о ее механизмах при низких температурах, малопродуктивно с точки зрения описания взаимодействия процессов деформирования, диффузии и теплопроводности.

3. Теплофизика конденсированного состояния

3.1. Теплопроводность твердых тел

Перенос энергии (тепла) в твердых телах осуществляется частицами (электронами, фотонами) и квазичастицами (фононами, экситонами и т.д.) [3–6, 16, 22, 25, 31, 92]. Кроме того, теплоперенос может осуществляться диффузией (так называемые «перекрестные» эффекты) [16, 25, 93]. Плотность потока тепла q_T определяется законом Фурье:

$$q_T = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (22)$$

где λ – коэффициент теплопроводности ($\lambda > 0$), T – температура. В макроскопических моделях (в теории теплопроводности) встречаются случаи: $\lambda = \lambda_0 = \text{const}$; $\lambda = \lambda(x)$ – неоднородная среда; $\lambda = \lambda(t)$ – нестационарная среда; $\lambda = \lambda(x,t)$ – неоднородная и нестационарная среда; $\lambda = \lambda(T)$ – нелинейная среда [11,25,28,29,31].

Определение аналитического вида этих зависимостей осуществляется на основе моделей микроуровня (как и выражений для различных коэффициентов диффузии), причем чаще всего интересуются зависимостью $\lambda = \lambda(T)$ [22,92]. Поскольку движение носителей энергии в твердом теле рассматривается как движение газа (электронов – в металлах, фононов – в изоляторах, тех и других – в полупроводниках), используется известная газокинетическая формула [36,118]:

$$\lambda = \frac{1}{3} C_V \bar{v} l, \quad (23)$$

где C_V – удельная объемная теплоемкость, \bar{v} – средняя скорость носителей, l – длина их свободного пробега. Формулы типа (23) (при записи правой части в виде суммы или интеграла) записываются для различных подсистем твердого тела (электронной, решеточной) с последующим использованием правила аддитивности (Р. Пайерлс) [6,152]. Методами физической кинетики получено большое количество зависимостей $\lambda = \lambda(T)$, в частности [153]: для бесконечного кристалла при низких температурах $\lambda \sim \exp(\Theta_D/2T)$; для конечного идеального кристалла при низких температурах $\lambda \sim T^3$; для кристалла с точечными примесями $\lambda \sim T^{-1}$; для кристалла с дислокациями $\lambda \sim T^2$. Для большинства твердых тел $\lambda \sim T^{-1}$ [154].

В справочной литературе, где приводятся значения коэффициентов теплопроводности различных твердых тел в широком диапазоне температур и эмпирические формулы для λ [92,154,155], отмечается, что известные теории не позволяют вычислять λ с требуемой точностью, и рекомендуется использовать экспериментальные данные и обобщающие их эмпирические формулы [156,157]. Согласно [23] теплопроводность газов от давления не зависит. Для твердых тел такие данные в литературе отсутствуют. Попробуем оценить характер зависимости $\lambda = \lambda(P)$ по приближенным формулам, выражающим λ через другие физические величины, зависимости которых от давления (будь они аналитические или экспериментальные) известны [5,88,92,118,154,158].

Для металлов коэффициент теплопроводности пропорционален коэффициенту электропроводности (закон Видемана–Франца–Лоренца). Последний же для большинства металлов с повышением давления растет (почти линейно) [158]. А.С. Предводителевым [88] для решеточной составляющей λ_l получено $\lambda_l \sim C_l \rho (E/\rho)^{1/2}$, т.е. $\lambda_l \sim P$.

Большое число формул для фононной (решеточной) теплопроводности λ_{ph} приведено в [92]. «Ответственными» за зависимость $\lambda_{ph} = \lambda_{ph}(P)$ в них два

параметра: групповая скорость фононов ϑ_{ph} (которую при оценке считают равной скорости звука ϑ_s) и элементарный объем V_0 , обратно пропорциональный плотности ($V_0 \sim 1/\rho$). Для случая рассеивания фононов на точечных дефектах $\lambda_{ph} \sim \rho\vartheta_s$; при рассеивании их на нуклидах $\lambda_{ph} \sim \rho\vartheta_s^2$; при рассеивании длинноволновых фононов на дислокациях $\lambda_{ph} \sim \rho\vartheta_s^{-1}$; при учете влияния границ кристалла $\lambda_{ph} \sim \vartheta_s^{-2}$; при рассеивании фононов на флуктуациях плотности (ангармоничность тепловых колебаний) $\lambda_{ph} \sim \rho\vartheta_s$. Так как ϑ_s слабо изменяется с ростом P , можно считать, что $\lambda_{ph} \sim P$ в двух первых случаях (поскольку $\rho \sim P$, как следует из уравнения состояния твердого тела Дебая).

Известны также формулы, выражающие λ_{ph} через температуру плавления T_{melt} и плотность ρ [92,154]. Кейес, в частности, получил

$$\lambda_{ph} = CT_{melt}^{3/2} \rho^{2/3} / M^{2/3} T, \quad (24)$$

где $C = \text{const}$, M – молекулярная масса кристалла, T – температура. Аналогичные формулы были предложены Лейбфридом, Шлоеманом, Тавернье и др. Поскольку T_{melt} с ростом P возрастает (как это следует из уравнения Клапейрона–Клаузиуса [118]), из (24) следует возрастание λ_{ph} с увеличением давления.

3.2. Теплоемкость твердых тел

Согласно закону Дюлонга–Пти при средних температурах (выше дебаевской) атомная теплоемкость при постоянном объеме $C_V = 3R \approx 5.96 \text{ cal/}^\circ\text{C}$. Молярная теплоемкость твердых химических соединений аддитивна. Теплоемкости по теориям Эйнштейна и Дебая равны соответственно

$$C_{VE} = 3NkF_E(x_E), \quad C_{VD} = 3NkF_D(x_D), \quad x_E = \hbar\omega_E/kT, \quad x_D = \hbar\omega_D/kT, \quad (25)$$

где F_E, F_D – функции Эйнштейна и Дебая, табулированные с шагом в 0.1 для $x \in [0;10.9]$ [3]; N – число атомов твердого тела; k – константа Больцмана; \hbar – постоянная Планка; ω_E, ω_D – частоты Эйнштейна и Дебая. Величину x_D часто записывают в виде $x_D = \Theta_D/T$, где $\Theta_D = \hbar\omega_D/k$ – характеристическая температура Дебая (при $T \approx \Theta_D$ $C_{VD} \approx C_V$). Параметр Θ_D отделяет область низких температур ($T < \Theta_D$) от областей средних ($T > \Theta_D$) и высоких ($T \gg \Theta_D$) температур.

В области $T > \Theta_D$, вплоть до $T \approx 0.8T_{melt}$ теплоемкость, следуя закону Дюлонга–Пти, практически не меняется с ростом температуры [88]. При $T \gtrsim 0.8T_{melt}$ теплоемкость, как показывают эксперименты [88,158,159], возрастает с ростом T . В эксперименте, как правило, измеряется C_P , а C_V определяют, используя известное термодинамическое соотношение [36]:

$$C_P - C_V = K\beta^2 T, \quad \frac{1}{K} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (26)$$

где C_P, C_V – теплоемкости при постоянных давлении и объеме соответственно; K – модуль всестороннего сжатия; β – коэффициент объемного тем-

пературного расширения. Наряду с (26), известны формулы Нернста–Линдемана [118]:

$$C_P - C_V = AC_P^2 T, \quad A = 0.0214/T_{\text{melt}} \quad (27)$$

и Б.Н. Ощерина [88]:

$$\frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{\beta T}{a}. \quad (28)$$

В (28) $a = \text{const}$ ($a = 0.74$ для гранецентрированной решетки). Расчеты Э. Шредингера показали [118], что $\frac{C_P}{C_V} \approx 1$ (в частности, для меди $\frac{C_P}{C_V} = 1.025$, для платины $\frac{C_P}{C_V} = 1.019$). Принято считать, что для твердого тела $C_P \approx C_V$ [36].

Зависимость C_P (и C_V) от температуры и давления можно определить, зная соответствующие зависимости для коэффициента объемного температурного расширения β , поскольку из закона Грюнайзена следует, что $\beta/C_P \approx \text{const}$ [118].

3.3. Влияние температуры и давления на другие параметры

К таковым относим, в соответствии с целью данной работы, плотность твердого тела ρ , модуль всестороннего сжатия K , модуль Юнга E , модуль сдвига G , коэффициент объемного расширения β .

Уравнение состояния твердого тела Дебая может быть представлено [93] в виде, аналогичном уравнению Ван-дер-Ваальса. Отсюда следует, что ρ убывает с ростом температуры (при фиксированном давлении) и возрастает с повышением давления (при данной температуре). Поскольку упругие постоянные E и G с ростом давления увеличиваются, а с повышением температуры уменьшаются [158,160–162], с учетом известных взаимосвязей между ρ , ϑ_s , K , E и G [36] заключаем: 1) скорость звука ($\vartheta_s \sim (E/\rho)^{1/2}$) при увеличении температуры или давления меняется слабо; 2) модуль всестороннего сжатия K , как и модуль Юнга E , с ростом температуры уменьшается, а с повышением давления увеличивается; 3) модуль сдвига G ведет себя аналогично E ; 4) коэффициент Пуассона σ слабо чувствителен к изменению температуры и давления.

С ростом температуры коэффициент β (как и C_V) увеличивается [118,159,160]. Это верно приближенно, поскольку «постоянная» Грюнайзена все же зависит от температуры [163]. С ростом давления коэффициент β убывает (в первом порядке по ангармоничности [164]), поскольку $\beta \sim K^{-1}$, а $K \sim P$.

Основные величины теплофизики (температура, плотность, давление) – это коллективные термодинамические переменные, в отличие от переменных индивидуальных (координаты, импульсы, энергии частиц), характеризуют системы с большим числом частиц – макроскопические. При статистическом обосновании термодинамики используется понятие «термодинами-

ческого предела»: $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const}$ [165]. Тем не менее классическая термодинамика (строго говоря – термостатика) широко применяется в моделях микроуровня, где вводят энергию, энтропию, теплоемкость и т.д., отнесенные к одной частице, и используют их с методами физической механики (классической и квантовой) и статистической физики [160,164,165].

В моделях мезоуровня использование термодинамики также обосновано (мезосистемы, характерные размеры которых $\sim 10\text{--}10^3$ nm, содержат от $\sim 10^4$ до $\sim 10^{10}$ частиц). Используют в мезомоделях и методы неравновесной (необратимой) термодинамики.

141. Ю.М. Плишкин, в кн.: Дефекты и их моделирование на ЭВМ, Наука, Ленинград (1980), с. 77–93.
142. В.Я. Антонченко, Физика воды, Наукова думка, Киев (1986).
143. А.И. Слуцкер, ФТТ **47**, 777 (2005).
144. Ю.М. Плишкин, в кн.: Дефекты и их моделирование на ЭВМ, Наука, Ленинград (1980), с. 100–114.
145. В.С. Бойко, в кн.: Дефекты и их моделирование на ЭВМ, Наука, Ленинград (1980), с. 156–177.
146. И.Б. Боровский, К.П. Гуров, И.Д. Марчукова, Ю.И. Угасте, Процессы взаимной диффузии в сплавах, Наука, Москва (1973).
147. А.А. Смирнов, Теория диффузии в сплавах внедрения, Наукова думка, Киев (1982).
148. А. Эйнштейн, М. Смолуховский, Броуновское движение, ОНТИ НК ТП СССР, Москва (1936).
149. С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, Госинлитиздат, Москва (1947).
150. М. Кац, Несколько вероятностных задач физики и математики, Наука, Москва (1967).
151. И.А. Квасников, Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем, Изд-во МГУ, Москва (1987).
152. А.Ф. Чудновский, в кн.: Проблемы современной физики, Наука, Ленинград (1980), с. 199–211.
153. А.В. Лыков, Теплообмен. Справочник, Энергия, Москва (1972).
154. А. Миснар, Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций, Мир, Москва (1968).
155. В.Е. Аметистов, В.А. Григорьев, Б.Т. Емцев и др., Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент. Справочник, Энергоиздат, Москва (1982).
156. Н.В. Березникова, А.Н. Борзяк, Ю.Д. Лепешкин и др., в кн.: Физико-механические и теплофизические свойства металлов, Наука, Москва (1986), с. 13–22.
157. А.Н. Борзяк, Ю.Д. Лепешкин, И.И. Новиков, Н.В. Цепяева, в кн.: Физико-механические и теплофизические свойства металлов, Наука, Москва (1986), с. 59–80.
158. Р. Вейсс, Физика твердого тела, Атомиздат, Москва (1968).

159. Я.А. Крафтмахер, в кн.: Физика твердого тела и термодинамика, Наука, Новосибирск (1971), с. 68–74.
160. Г. Лейбфрид, В. Людвиг, Теория ангармонических эффектов в кристаллах, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
161. Б.А. Гончаренко, А.Г. Денисов, В.С. Михеев и др., в кн.: Физико-механические и теплофизические свойства металлов, Наука, Москва (1986), с. 42–46.
162. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, ФТВД **12**, № 2, 13 (2002).
163. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, ФТВД **12**, № 3, 7 (2002).
164. В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов, Наукова думка, Киев (1990).
165. И.П. Базаров, П.Н. Николаев, Теория систем многих частиц, Изд-во МГУ, Москва (1984).

I.R. Vengerov

THERMAL PHYSICS OF DEFORMABLE SOLIDS

(Review)

II. MICROLEVEL MODELS

The paper is a continuation (the second part) of the review «Thermal physics of deformable solids» (see HPPT № 1, 2006). Typical models of microlevel processes are treated within the framework of physical mechanics, solid-state diffusion and thermal physics of a condensed state.