



УДК 536.2

© 2009

Н. И. Никитенко

Молекулярно-радиационная теория фотонной, диффузионной и электронной теплопроводности

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. Н. Клименко)

Наведено аналітичні вирази для електронної, фотонної і дифузійної теплопровідності залежно від температури, густини і мікроскопічних характеристик середовищ. Одержано температурну залежність густини вільних електронів у провідниках. Подано результати зіставлення теоретичних і експериментальних даних.

К настоящему времени сформулировано нескольких механизмов переноса энергии в конденсированных телах, в частности электронный, фононный, фотонный, экситонный, резонансный. Коэффициент теплопроводности реального тела обычно считается равным сумме отдельных составляющих, обусловленных различными механизмами переноса. Обычно полагают, что перенос энергии в диэлектриках осуществляется в основном при помощи звуковых волн, каждой из которых ставится в соответствие квазичастица — фонон определенной частоты. Путем подстановки в выражение для теплопроводности $\lambda_T = n_T w_T l_T c_T / 3$, полученное на базе элементарной кинетической теории газов, вместо скорости газа w_T значения скорости звука w_3 , а вместо c_T — величины удельной теплоемкости конденсированного тела, приходят к выражению для теплопроводности диэлектриков. Однако фононы не являются материальными носителями энергии. Поэтому связанный с ними механизм теплопроводности нельзя считать в достаточной мере обоснованным.

Классическая теория электронной теплопроводности (теория Друде) базируется на предположении [6, 7], что все валентные электроны являются свободными, они не взаимодействуют с положительно заряженными ионами и подчиняются законам идеального газа. Если кинетическая энергия свободного электрона E_3 равна средней кинетической энергии атомов газа, т. е. $E_3 = 3kT/2 = m_3 w_3^2 / 2$, то теплоемкость электрона $c_3 = 3k/2$ и тогда $\lambda_3 = w_3 n_3 l_3 k / 2$. Полученное Друде выражение λ_3 удовлетворительно согласуется с экспериментом лишь в некотором интервале температур.

В квантовой теории электронной теплопроводности также считается, что все валентные электроны свободны и не взаимодействуют с ионами и другими электронами. Для получения выражений для λ_3 требуется задание зависимости скорости и энергии электронов от

волнового вектора. Используемые при этом допущения оправдываются лишь в ограниченном интервале температур.

Ни теория Друде, ни квантовая теория не смогли объяснить того, что в области весьма низких температур λ_3 имеет максимум, который может на порядок превышать значение теплопроводности при комнатной температуре.

Существенное влияние на теплопроводность λ конденсированных тел оказывают активационные процессы. Они характеризуются тем, что при возрастании температуры вследствие флуктуационных процессов быстро увеличивается число частиц, которые достигают энергетического уровня, достаточного для качественного изменения состояния частицы, в частности, для разрыва связей с соседними частицами и совершения диффузионного перескока в окружение других частиц. Природа флуктуационных процессов до недавнего времени оставалась неясной.

В работах автора [1–5] построены основы молекулярно-радиационной теории тепло- и массопереноса, базирующейся на концепции переноса энергии материальными носителями, непрерывно испускаемыми и поглощаемыми частицами вещества. В отличие от классической, эта теория позволяет получить как уравнения переноса, так и выражения для параметров переноса через характеристики частиц тела. На основе указанной концепции получено интегродифференциальное уравнение переноса энергии. В результате использования закона сохранения энергии и экспериментально установленного факта независимости отношения λ к удельной объемной теплоемкости c_V от температуры для аморфных тел, найден линейный закон зависимости интенсивности испускания энергии частицами тела от их энергии, отсчитываемой от нулевого уровня. При этом интегродифференциальное уравнение переноса в пределе переходит в уравнение теплопроводности Фурье.

В рамках молекулярно-радиационной теории для систем, в которых носителями энергии являются фотоны, найден [1] следующий закон интенсивности спектрального излучения частиц тела: частицы единичного объема тела, находящиеся на энергетическом уровне i по частоте колебаний ν , излучают за единицу времени квантами энергии $q_{i\nu}$, величина которой пропорциональна энергетическому уровню i , энергии кванта $h\nu$ и плотности находящихся на этом уровне частиц $n_{i\nu}$, т. е.

$$q_{i\nu} = \varepsilon_\nu i h \nu n_{i\nu}. \quad (1)$$

Из закона Никитенко (1) вытекают [2] формула Планка для спектрального излучения черного макроскопического тела в состоянии равновесия и закон Максвелла–Больцмана о распределении частиц тела по энергиям. Закон (1) справедлив для случая, когда $n_{i\nu} = 1$, поэтому он является элементарным. Из интегродифференциального уравнения переноса энергии фотонами следует формула для удельной теплоемкости многокомпонентного тела, которая хорошо согласуется с экспериментом и в пределе переходит в формулу Дебая.

На базе (1) найдена [2] функция распределения частиц, поглощающих и излучающих фотоны частоты ν , по энергиям в активационных процессах

$$W_{\beta i\nu} = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{(I_{\beta\nu} + 1)h\nu}{kT}\right) \right]^{-1} \exp\left(-\frac{i h \nu}{kT}\right), \quad i = 0, 1, \dots, I_{\beta\nu}. \quad (2)$$

Предельный уровень энергии $I_{\beta\nu}$, на котором может находиться частица компонента β в активационных процессах, определяется из условия $I_{\beta\nu} h \nu < A_\beta \leq (I_{\beta\nu} + 1) h \nu$. После поглощения фотона $h\nu$ частица, расположенная на уровне $I_{\beta\nu}$, активизируется и, отдавая

энергию $(I_{\beta\nu} + 1)h\nu$, совершает диффузионный перескок. При $I_{\beta\nu} \rightarrow \infty$ функция распределения Никитенко (2) переходит в закон распределения Максвелла-Больцмана. На основе (1), (2) получены [2] формула для массы частиц компонента β из единичного объема, достигающих в единицу времени энергии активации:

$$G_{\beta} = \frac{\varepsilon_{\beta}\rho_{\beta}}{\exp(A_{\beta}/kT) - 1}, \quad (3)$$

и формула для коэффициента диффузии в конденсированных средах

$$D_{\beta} = \frac{a_{\beta}^2\varepsilon_{\beta}}{3[\exp(A_{\beta}/kT) - 1]}. \quad (4)$$

При $A_{\beta}/RT \gg 1$ формула Никитенко (4) переходит в эмпирическую формулу Аррениуса для твердых, а при $A_{\beta}/RT \ll 1$ — в формулу Эйнштейна для жидких сред. С помощью (1)–(3) автором получены [3–5] формулы для интенсивности испарения жидких и твердых сред в зависимости от температуры и толщины испаряющегося слоя, для равновесного давления пара, для равновесной толщины конденсированного слоя на твердой поверхности.

Ниже излагаются результаты исследования механизмов теплопроводности в диэлектриках и металлах на базе молекулярно-радиационной теории переноса.

Фотонный механизм теплопроводности. Для определения коэффициента теплопроводности однородного изотропного многокомпонентного тела в зависимости от температуры и микроскопических характеристик его частиц достаточно рассмотреть плоскую пластину в стационарном неравновесном состоянии. Направим ось x вдоль нормали к граничной поверхности пластины, а ось y — вдоль этой поверхности. Температурное поле в пластине выражается зависимостью $T = T(x)$. Плотность потока энергии q через площадку ΔS , которая лежит в плоскости x и ее центральная точка имеет координаты $(x, y = 0)$, определяется следующим образом. Вначале находится плотность потока энергии dq , испускаемой элементарным изотермическим слоем $d\eta$ с координатой $x + \eta$, который удален от площадки ΔS на расстояние η . Средняя энергия частицы в слое $d\eta$, излучающей и поглощающей фотоны $h\nu$, равна [1] $e_{\nu} = h\nu\{\exp[h\nu/[kT(x + \eta)] - 1]\}^{-1}$. Выделим в слое $d\eta$ элемент в виде кольца радиуса y , толщиной dy и шириной $d\eta$. Плотность потока энергии $d^2q_{\beta\nu}$ через площадку ΔS , который обусловлен испусканием фотонов $h\nu$ частицами сорта β , расположенными в объеме элемента $2\pi y dy d\eta$, составит

$$d^2q_{\beta\nu} = -\cos(\alpha)2\pi y dy d\eta n_{\beta\nu}\varepsilon_{\beta\nu}e_{\nu}\Phi_{\nu}(\eta). \quad (5)$$

Здесь косинус угла α между осью x и радиусом-вектором r , направленным из центра площадки ΔS в точку $(x + \eta, y)$ рассматриваемого элемента, равен $\cos \alpha = \eta/\sqrt{y^2 + \eta^2}$; $\Phi_{\beta\nu}(\eta) = \xi_{\beta\nu} \exp(-\xi_{\beta\nu}F_{\nu}\eta)/(4\pi\eta^2)$; $F_{\nu} = \sum_{\beta} \sigma_{\beta\nu}n_{\beta\nu}$; ξ — коэффициент перекрытия, $0 < \xi < 1$.

Для аморфных тел $\xi \approx 1$.

Производя интегрирование (5) по переменной y во всем возможном ее изменении $0 < y < \infty$, находим плотность теплового потока $dq_{\beta\nu}$ через площадку ΔS , обусловленного излучением фотонов $h\nu$ частицами сорта β из слоя $d\eta$

$$dq_{\beta\nu} = \int_{y=0}^{\infty} d^2q_{\beta\nu} = -\frac{1}{2}n_{\beta\nu}\varepsilon_{\beta\nu}e_{\nu}[\exp(-\xi_{\beta\nu}F_{\nu}\eta) + \xi_{\beta\nu}F_{\nu}\eta Ei(-\xi_{\beta\nu}F_{\nu}\eta)] d\eta. \quad (6)$$

Результирующая плотность теплового потока $q_{\beta\nu}$ определяется как разность потоков энергии, проходящих через площадку ΔS в положительном и отрицательном направлении оси x . Нахождение $q_{\beta\nu}$ связано с интегрированием (6) по толщине пластины. Однако благодаря тому, что входящие в (6) экспоненциальная функция и интегральная показательная функция Ei весьма быстро убывают при возрастании их аргумента, можно интегрирование по толщине пластины заменить интегрированием в неограниченном интервале. Тогда получаем

$$q_{\beta\nu} = \frac{1}{2} c_{\nu} n_{\beta\nu} \varepsilon_{\beta\nu} \int_0^{\infty} [e_{\nu}(x + \eta) - e_{\nu}(x - \eta)] [\exp(-\xi_{\beta\nu} F_{\nu} \eta) + \xi_{\beta\nu} F_{\nu} \eta Ei(-\xi_{\beta\nu} F_{\nu} \eta)] d\eta.$$

Принимая во внимание, что в соответствии с формулой Тейлора $e_{\nu}(x + \eta) - e_{\nu}(x - \eta) \approx 2\eta \partial e_{\nu}(x) / \partial x = 2\eta c_{\nu} \partial T(x) / \partial x$, где теплоемкость, приходящаяся на одну степень свободы

$$c_{\nu} = \frac{\partial e_{\nu}(x)}{\partial T} = h\nu \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]^{-2} \left(\frac{h\nu}{kT^2}\right) \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right), \quad (7)$$

находим

$$q_{\beta\nu} = -\frac{1}{3} \frac{n_{\beta\nu} \varepsilon_{\beta\nu} c_{\nu}}{\xi_{\beta\nu}^2 F_{\nu}^2} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (8)$$

Общая плотность потока энергии фотонов через площадку ΔS определяется путем интегрирования по всем частотам в интервале $[0, \nu_{\beta \max}]$ выражения (8), в предположении, что плотность степеней свободы частиц компонента β , колеблющихся с частотой ν , равна [2] $dn_{\beta\nu} = \gamma_{\beta} 8\pi\nu^2 d\nu / c^3$, а затем суммирования по всем компонентам тела

$$q = \frac{8\pi}{3c^3} \frac{\partial T}{\partial x} \sum_{\beta=1}^B \gamma_{\beta} \int_{\nu=0}^{\nu_{\beta \max}} \frac{\varepsilon_{\beta\nu} \nu^2 c_{\nu}}{\xi_{\beta\nu}^2 F_{\nu}^2} d\nu. \quad (9)$$

Здесь $\gamma_{\beta\nu} = f(\nu)$ — вероятное число степеней свободы атомов компонента β , образующих стоячую волну с частотой ν [2], $\gamma_{\beta\nu} = 9n_{\beta} c^3 / (8\pi\nu_{\beta \max})$; $\nu_{\beta \max}$ — максимальная частота стоячих электромагнитных волн, реализуемых в конденсированном теле. Подставим в (9) значение γ_{β} и выражение (7) для c_{ν} , введем осредненное по частотам выражение комплекса величин согласно соотношению

$$\frac{\varepsilon_{\beta}}{\xi_{\beta}^2 F^2} = \int_{\nu=0}^{\nu_{\beta \max}} \frac{\varepsilon_{\beta\nu} \nu^2 c_{\nu}}{\xi_{\beta\nu}^2 F_{\nu}^2} d\nu / \int_{\nu=0}^{\nu_{\beta \max}} \nu^2 c_{\nu} d\nu,$$

новую переменную $z = h\nu_{\beta \max} / kT$ и обозначение $\vartheta_{\beta} = h\nu_{\beta \max} / k$, затем разделим (9) на градиент температуры $\partial T / \partial x$. В результате приходим к формуле для коэффициента фотонной теплопроводности

$$\lambda_{\Phi} = 3k \sum_{\beta=1}^B \frac{n_{\beta} \varepsilon_{\beta}}{\xi_{\beta}^2 F^2} \frac{T^3}{\vartheta_{\beta}^3} \int_0^{\vartheta_{\beta}/T} \frac{z^4 \exp z dz}{(\exp z - 1)^2} = \frac{1}{3} \sum_{\beta=1}^B \frac{\varepsilon_{\beta} c_{\nu} \beta}{\xi_{\beta}^2 F^2}. \quad (10)$$

Коэффициент теплопроводности аморфных тел, согласно экспериментальным данным [1], изменяется пропорционально удельной теплоемкости. Так как для аморфных тел $\xi \approx 1$, то из (10) следует, что λ_{Φ} пропорциональна теплоемкости. В кристаллических телах с ростом температуры ξ возрастает и поэтому λ_{Φ} при значении T , близком к ϑ_{β} , достигает максимума. Это находится в соответствии с экспериментальными данными для теплопроводности диэлектриков [6].

Диффузионный механизм теплопроводности. В результате обмена энергией между частицами при помощи носителей энергии — фотонов возникает неравномерное распределение частиц по энергиям. Это распределение определяется законом (2). Те частицы тела, которые достигают энергии активации, совершают диффузионный перескок в окружение других атомов. При перескоке частицы переносят ранее накопленную энергию. Масса G_{β} частиц компонента β из единичного объема, которые за единицу времени достигают энергии активации, находится по формуле (3). Средняя диффузионная скорость атома w_{β} пропорциональна числу перескоков G_{β}/ρ_{β} , совершаемых атомом за единицу времени, и среднему расстоянию a_{β} , которое он преодолевает за один перескок, $w_{\beta} = a_{\beta}G_{\beta}/\rho_{\beta}$. Согласно элементарной кинетической теории, плотность потока энергии, переносимой атомами сорта β через плоскость z в положительном направлении, составит

$$q_{\beta}^{+}(z) = \frac{\rho_{\beta}(z - a_{\beta})w_{\beta}(z - a_{\beta})E_{\beta}(z - a_{\beta})}{6} = \frac{a_{\beta}G_{\beta}(z - a_{\beta})E_{\beta}(z - a_{\beta})}{6}$$

а в обратном —

$$q_{\beta}^{-}(z) = \frac{a_{\beta}G_{\beta}(z + a_{\beta})E_{\beta}(z + a_{\beta})}{6}.$$

Средняя удельная внутренняя энергия E_{β} компонента β равна [1]

$$E_{\beta} = 9kT^4 \frac{n_{\beta}}{\vartheta_{\beta}^3} \int_0^{\vartheta_{\beta}T} \frac{z^3 dz}{\exp z - 1}. \quad (11)$$

Результирующая плотность теплового потока атомов в направлении z равна

$$q_{\beta} = q_{\beta}^{+} - q_{\beta}^{-} = -\frac{1}{3}a_{\beta}^2 \frac{\partial(G_{\beta}E_{\beta})}{\partial z} = -\lambda_{D\beta} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (12)$$

Отсюда следует, что диффузионная теплопроводность

$$\lambda_{D\beta} = \frac{1}{3}a_{\beta}^2 \frac{\partial(G_{\beta}E_{\beta})}{\partial T} = \frac{1}{3}a_{\beta}^2 \left(G_{\beta} \frac{\partial E_{\beta}}{\partial T} + E_{\beta} \frac{\partial G_{\beta}}{\partial T} \right). \quad (13)$$

Объемная удельная теплоемкость $c_{V\beta}$ и производная $\partial G_{\beta}/\partial T$ равны

$$c_{V\beta} = \frac{\partial E_{\beta}}{\partial T} = 9kn_{\beta} \left\{ 4 \frac{T^3}{\vartheta_{\beta}^3} \int_0^{\vartheta_{\beta}T} \frac{z^3 dz}{\exp z - 1} + \frac{\vartheta_{\beta}}{T} \left[\exp\left(\frac{\vartheta_{\beta}}{T}\right) - 1 \right]^{-1} \right\}, \quad (14)$$

$$\frac{\partial G_{\beta}}{\partial T} = \varepsilon_{\beta} \rho_{\beta} \left[\exp\left(\frac{A_{\beta}}{kT}\right) - 1 \right]^{-2} \frac{A_{\beta}}{kT^2} \exp\left(\frac{A_{\beta}}{kT}\right). \quad (15)$$

Таким образом, функциональная зависимость $\lambda_{D\beta} = f(T)$ полностью определена. Диффузионная теплопроводность многокомпонентного тела λ_D приближенно определяется путем суммирования $\lambda_{D\beta}$ по всем его компонентам. Трудность расчета $\lambda_{D\beta}$ связана с нахождением средней длины диффузионного перескока a_β . Наличие границ кристаллов, примесей, дислокаций, механических и тепловых воздействий приводит к уменьшению величины a_β вследствие рассеяния частиц, совершающих диффузионный перескок. Поэтому полагают, что в твердых телах, образованных крупными кристаллами, величина a_β возрастает при понижении температуры. Это подтверждается тем, что для температур, превышающих ϑ_β , когда теплоемкость c_V близка к значению $3k$, наблюдается увеличение теплопроводности кристаллических тел при понижении температуры. Когда температура приближается к значению ϑ_β , величина $\lambda_{D\beta}$ достигает максимального значения. С понижением температуры a_β возрастает до размера кристалла. Дальнейшее снижение температуры не приводит к изменению a_β . Поэтому при низких температурах $\lambda_{D\beta}$ изменяется качественно так же, как и $c_{V\beta}$. Увеличение температуры (когда $T > \vartheta_\beta$) ведет к монотонному снижению величины a_β до значения, имеющего порядок периода кристаллической решетки. Соответственно $\lambda_{D\beta}$ асимптотически приближается к своему минимальному значению.

Если зерна кристалла настолько малы, что приближаются к размерам ячеек кристаллической решетки, что характерно для аморфных тел, то величина a_β приближенно может рассматриваться как постоянная величина. Для таких тел $\lambda_{D\beta}$ изменяется подобно величине $c_{V\beta}$.

Механизм электронной теплопроводности. Принимается, что при температурах, близких к нулю по шкале Кельвина, все электроны связаны с атомами и находятся на нулевом энергетическом уровне. Степени свободы атома отвечает один электрон. При поводе к телу энергии внутри тела возникает электромагнитное поле. Поглощая фотоны $h\nu$ вследствие внутреннего фотоэффекта, валентные электроны частиц конденсированных тел распределяются по энергиям, согласно закону (2)

$$W_{i\nu\varepsilon} = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{A_\varepsilon}{kT}\right) \right]^{-1} \exp\left[-\frac{i h\nu}{kT}\right], \quad i = 0, 1, \dots, I_{\beta\nu}. \quad (16)$$

Достигнув энергии A_ε , электрон отрывается от атома и становится свободным.

Энергия активации каждого из последовательно отрываемых от атома электронов существенно выше, чем у предыдущего. Это обусловлено тем, что отрицательно заряженные свободные электроны, а также положительный результирующий заряд иона препятствуют отрыву связанных электронов. Принимая во внимание экспоненциальную зависимость плотности свободных электронов от энергии A_ε , можно положить, что атомы являются одновалентными. При этом величина n_β равна плотности атомов в металле $n_M = \rho_M/m_M$, плотность ионов n_i равна плотности свободных электронов, т. е. $n_\beta = n_M$, $n_i = n_c$. Плотность связанных валентных электронов равна $n_{св} = n_\beta - n_c$.

Кинетическая энергия электрона в момент отрыва от атома должна быть ниже средней энергии свободной частицы газа при той же температуре. В дальнейшем энергия оторвавшегося электрона может возрастать вследствие поглощения фотонов электромагнитного поля. Будем полагать, что средняя кинетическая энергия свободного движения электрона пропорциональна кинетической энергии атома в газовой среде

$$E_c = \zeta(T) \frac{3kT}{2} = \frac{m_\varepsilon w_c^2}{2}, \quad (17)$$

где $m_{\text{э}}$ — масса электрона; ς — коэффициент неравновесности, учитывающий отклонение кинетической энергии электрона от энергии свободной нейтральной частицы системы в состоянии равновесия; $0 < \varsigma \leq 1$. Это соотношение позволяет определить среднюю скорость w_c свободных электронов. Поскольку со скоростью w_c движутся только n_c электронов, а остальные валентные электроны находятся в связанном состоянии, т. е. неподвижны, то средняя скорость валентных электронов $w_{\text{в}} = n_c w_c / [n_c + (n_{\text{в}} - n_c)] = n_c w_c / n_{\text{в}}$.

Число валентных электронов из единичного объема, которые за единицу времени достигают энергии активации, находится, согласно (3), по формуле

$$g_{\text{э}} = \varepsilon_{\text{э}} n_{\text{св}} \left[\exp\left(\frac{A_{\text{э}}}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (18)$$

Число переходов связанного валентного электрона в свободное состояние за единицу времени составит $\Gamma = g_{\text{э}}/n_{\text{в}} = \varepsilon_{\text{э}}(1 - n_c/n_{\text{в}})[\exp(A_{\text{э}}/kT) - 1]^{-1}$.

Среднее число переходов валентного электрона в связанное состояние вследствие столкновения с положительно заряженными ионами за единицу времени, в течение которого он проходит путь $w_{\text{в}}$, равно $\Gamma' = w_{\text{в}} n_c \sigma_{\text{иэ}}$, где $\sigma_{\text{иэ}}$ — эффективное сечение поглощения иона по отношению к электрону. Средний путь, проходимый электроном от момента отрыва от атома до момента его поглощения ионом: $l_{\text{э}} = w_{\text{в}} / (w_{\text{в}} n_c \sigma_{\text{иэ}}) = 1 / (n_c \sigma_{\text{иэ}})$.

При равновесии системы числа переходов свободных валентных электронов Γ' в связанное состояние и в обратном направлении совпадают, т. е. $\Gamma = \Gamma'$. Тогда из полученных выражений для Γ и Γ' находим

$$\frac{n_c}{n_{\text{в}}} = \frac{1}{1 + \phi}, \quad \phi = n_{\text{в}} \sigma_{\text{иэ}} w_c \frac{\exp(A_{\text{э}}/kT) - 1}{\varepsilon_{\text{э}}}. \quad (19)$$

Из (19) следует, что при $T \rightarrow 0$ плотность свободных электронов $n_c \rightarrow 0$, а при $T \rightarrow \infty$ плотность $n_c \rightarrow n_{\text{в}}$. Это соответствует современным представлениям о термоэлектронной эмиссии. По (19) определяется плотность n_c , а затем и $g_{\text{э}}$.

Время между двумя переходами валентного электрона в свободное состояние равно $t_{\text{пер}} = 1/\Gamma = l_{\text{э}}/w_{\text{в}}$. Это время складывается из времени пребывания валентного электрона в свободном t_c и связанном $t_{\text{св}}$ состояниях, т. е. $t_{\text{пер}} = t_c + t_{\text{св}}$. Если средняя скорость движения свободного электрона равна w_c , а длина его свободного пробега — $l_{\text{э}}$, то $t_c = l_{\text{э}}/w_{\text{в}}$.

Приведенные выше уравнения представляют собой замкнутую систему уравнений, позволяющую определить величины $n_{\text{в}}$, $n_{\text{св}}$, n_c , $n_{\text{и}}$, $t_{\text{пер}}$, t_c , $t_{\text{св}}$, $w_{\text{в}}$, w_c , $l_{\text{э}}$, $g_{\text{э}}$, Γ , Γ' , E_c в зависимости от температуры T , плотности атомов в металле $n_{\text{м}}$ и параметров $A_{\text{э}}$, $\varepsilon_{\text{э}}$, ς , $\sigma_{\text{иэ}}$, содержащихся в этих уравнениях. В том случае, когда информация о некоторых из указанных параметров отсутствует, необходимо привлечение дополнительных условий, например экспериментальных данных о теплопроводности металла при некоторых значениях температуры, число которых равно числу неизвестных параметров.

Плотность потока энергии, переносимой свободными электронами через плоскость z в положительном и отрицательном направлении оси z в соответствии с элементарной кинетической теорией теплопроводности и уравнением (19) определяются соотношениями

$$q_{\text{э}}^+(z) = \frac{n_c(z - l_{\text{э}})w_c(z - l_{\text{э}})E_c(z - l_{\text{э}})}{6}, \quad q_{\text{э}}^-(z) = \frac{n_c(z + l_{\text{э}})w_c(z + l_{\text{э}})E_c(z + l_{\text{э}})}{6}.$$

Результирующая плотность теплового потока в направлении z равна

$$q_{\beta} = q_{\beta}^+ - q_{\beta}^- = -\frac{1}{3}l_{\text{э}}\partial(n_c w_c E_c)/\partial z = -\lambda_{\text{э}}\frac{\partial T}{\partial z}. \quad (20)$$

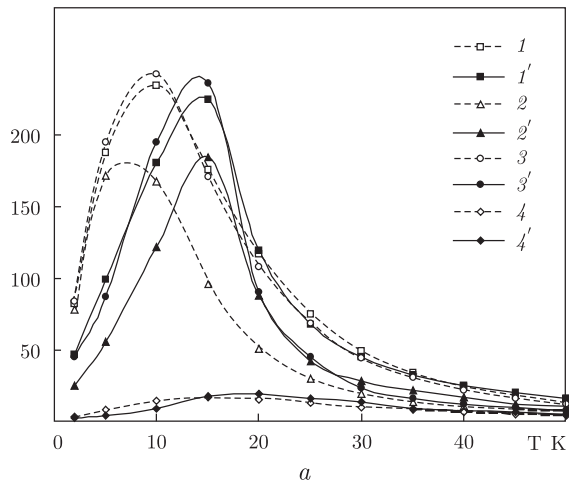
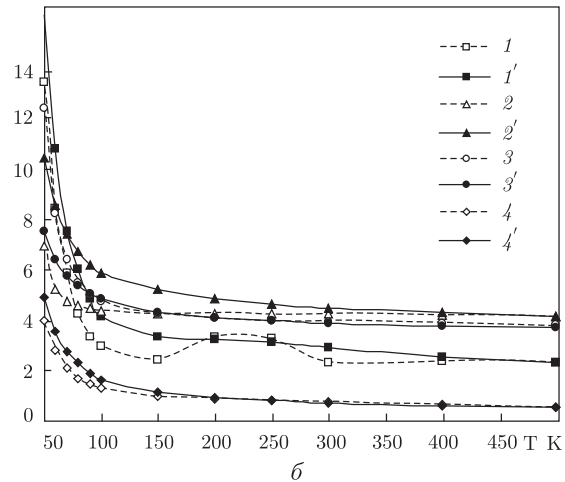
$\lambda_3 \cdot 10^{-2}, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  $\lambda_3 \cdot 10^{-2}, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ 

Рис. 1. Зависимости электронной теплопроводности λ_3 от температуры T , полученные на базе формулы (36) (сплошные линии) и экспериментально [8] (штриховые линии) в интервалах $0 < T \leq 50$ (а) и $50 < T \leq 500$ К (б) для алюминия (кривые 1 и 1'), серебра (кривые 2 и 2'), меди (кривые 3 и 3') и железа (кривые 4 и 4')

Отсюда следует, что электронная теплопроводность

$$\lambda_3 = \frac{1}{3} l_3 \frac{\partial(n_c w_c E_c)}{\partial T}. \quad (21)$$

Если в формуле (21) положить, что $n_c = n_v$, $\partial(w_c E_c) \approx w_3 \partial E_3 / \partial T = 3w_3 k / 2$, тогда она переходит в формулу, полученную в классической теории Друде.

Результаты численных экспериментов, связанных с согласованием формулы (21) с экспериментальными данными, показали, что отклонение скорости свободного электрона w_c от средней скорости w_3 электронного газа в состоянии равновесия при различных температурах может быть описано следующей линейной зависимостью: $w_c = w_3(1 - \beta_3 T)$, $\beta_3 = \text{const}$, $0 < \beta_3 < 1$.

Величина β_3 имеет порядок $1/T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления проводника. При этом $\zeta(T)$ в (17) принимает вид $\zeta(T) = (1 - \beta_3 T)^2$.

Результаты расчетов на базе уравнений (20)–(37) показали, что длина свободного пробега электронов l_3 возрастает с понижением температуры. Однако величина l_3 ограничена размерами зерен кристалла $L_{\text{кр}}$, и если температура понижается дальше, то l_3 должна сохранять значение $L_{\text{кр}}$. На рис. 1 сплошными линиями представлены результаты расчета по формуле (21) температурных зависимостей электронной теплопроводности λ_3 для различных металлов — железа, меди, алюминия, серебра, штриховыми — экспериментальные результаты [8]. Расчетные и экспериментальные данные качественно и количественно согласуются в широком диапазоне температур, включающем и очень низкие.

1. Никитенко Н. И. Теория теплопереноса. — Киев: Наук. думка, 1983.
2. Никитенко Н. И. Проблемы радиационной теории тепло- и массопереноса в твердых и жидких средах // Инж.-физ. журн. — 2000. — **73**, № 4. — С. 851–860.
3. Никитенко Н. И. Исследование динамики испарения конденсированных тел на основе закона интенсивности спектрального излучения частиц // Там же. — 2002. — **75**, № 3. — С. 128–134.

4. *Никитенко Н. И.* Закон интенсивности спектрального излучения частиц и связанные с ним проблемы тепло- и массопереноса. – Пятый Минский междунар. форум по тепло- и массообмену. – Т. 1. Тез. докл. – Минск, 2004. – С. 204–206.
5. *Никитенко Н. И.* О взаимосвязи между радиационными характеристиками частиц тела и поля теплового излучения // Доп. НАН України. – 2004. – № 10. – С. 100–108.
6. *Мучник Г. Ф., Рубишов И. Б.* Методы теории теплообмена. – Москва: Высш. шк., 1970. – 286 с.
7. *Яворский Б. М., Детлаф А. А.* Справочник по физике. – Москва: Наука, 1974. – 943 с.
8. *Теплопроводность твердых тел.* Справочник / Под ред. А. С. Охотина. – Москва: Энергоатомиздат, 1984. – 321 с.

*Институт технической теплофизики
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 15.06.2009

N. I. Nikitenko

The molecular-radiative theory of photonic, diffusive, and electronic heat conductivities

Analytic expressions for electronic, photonic, and diffusive heat conductivities depending on the temperature, density, and microscopic characteristics of the environment are given. The temperature dependence of the density of free electrons in conductors is obtained. The results of the comparison of theoretical and experimental data are presented.