

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  $\sim 6$  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  $\sim 9$  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  $\sim 10 \text{ nm}$  ( $10^{-6} \text{ cm}$ ). 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  $\Gamma$  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,  $\nu$  – 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,  $\alpha$  – 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,  $\Delta V$  – 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  $\tau$  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  $\tau$  (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  $\tau$ ):

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

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  $D \sim V_{\text{def}}^l$  ( $V_{\text{def}}$  – 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,  $\Theta_D$  – 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,  $\Delta E$  – 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  $\Delta E$  (ширины полосы энергии дефекта) для атома  $\text{He}^3$  («примесона» в твердом  $\text{He}^4$ ) 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  $\lambda$  – 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  $\lambda$  [92,154,155], отмечается, что известные теории не позволяют вычислять  $\lambda$  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  $\lambda$  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  $\lambda_l$  получено  $\lambda_l \sim C_l \rho (E/\rho)^{1/2}$ , т.е.  $\lambda_l \sim P$ .

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

параметра: групповая скорость фононов  $\vartheta_{ph}$  (которую при оценке считают равной скорости звука  $\vartheta_s$ ) 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  $\vartheta_s$  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  $\lambda_{ph}$  через температуру плавления  $T_{melt}$  и плотность  $\rho$  [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  $\lambda_{ph}$  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;  $\omega_E, \omega_D$  – 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  $\Theta_D$  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;  $\beta$  – 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  $\beta$ , 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  $\rho$ , модуль всестороннего сжатия  $K$ , модуль Юнга  $E$ , модуль сдвига  $G$ , коэффициент объемного расширения  $\beta$ .

Уравнение состояния твердого тела Дебая может быть представлено [93] в виде, аналогичном уравнению Ван-дер-Ваальса. Отсюда следует, что  $\rho$  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  $\rho$ ,  $\vartheta_s$ ,  $K$ ,  $E$  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  $\sigma$  слабо чувствителен к изменению температуры и давления.

С ростом температуры коэффициент  $\beta$  (как и  $C_V$ ) увеличивается [118,159,160]. Это верно приближенно, поскольку «постоянная» Грюнайзена все же зависит от температуры [163]. С ростом давления коэффициент  $\beta$  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.