

1. ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

1.1. Процессы обмена мест

Как известно из курсов «Материаловедение» и «Основы теоретической физики» атомы твердого тела колеблющиеся в узлах кристаллической решетки или в аморфной структуре, могут получать (в результате взаимодействия с ближайшими соседями) значения кинетической энергии $E_{кин}$, достаточные для преодоления:

1) «потенциального барьера» (сил взаимодействия с соседними атомами)

2) перемещения в междоузлия (перемещения в точку, где была вакансия) или обменяться местами с соседними атомами (одним или несколькими).

Такие процессы будем называть общим термином «*процессы обмена мест*».

Обмен мест атомами однородного вещества называется процессом **самодиффузии** и приводит к выравниванию концентраций атомов и дефектов в объеме.

Обмен мест атомами различных веществ называется процессом **гетеродиффузии** и происходит лишь в тех случаях, если вещества способны к образованию твердых растворов. Это легко установить по диаграммам состояния (рис.2.1).

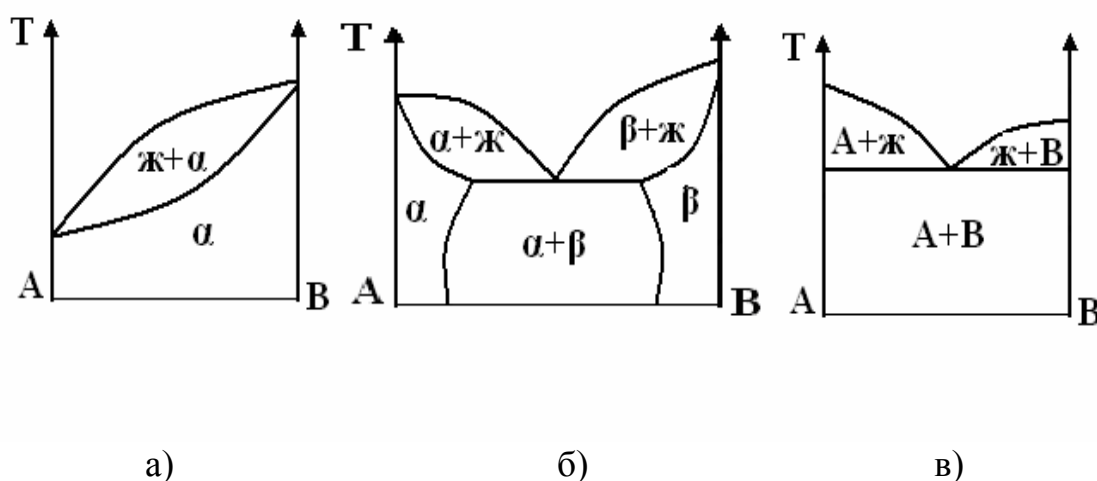


Рис. 1.1. Диаграммы состояния

а) системы с полной взаимной растворимостью компонентов в твердой фазе; б) системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердой фазе; в) системы с полной нерастворимостью компонентов в твердой фазе

К системам с полной взаимной растворимостью компонентов в твердой фазе относятся непрерывные твердые растворы (растворы замещения), которые образуются путем замещения атомов одного из компонентов в узлах кристаллической решетки атомами второго компонента.

Системы с ограниченной растворимостью компонентов подразделяются на твердые растворы замещения и внедрения.

К системам с полной нерастворимостью компонентов относятся механические смеси.

Процесс обмена мест в ходе гетеродиффузии проще всего представить на твердых растворах внедрения, где атомы примеси, содержащиеся обычно в избыточном количестве, перемещаются по междоузлиям решетки, в узлах которой расположены атомы основного металла (рис.1.2,б).

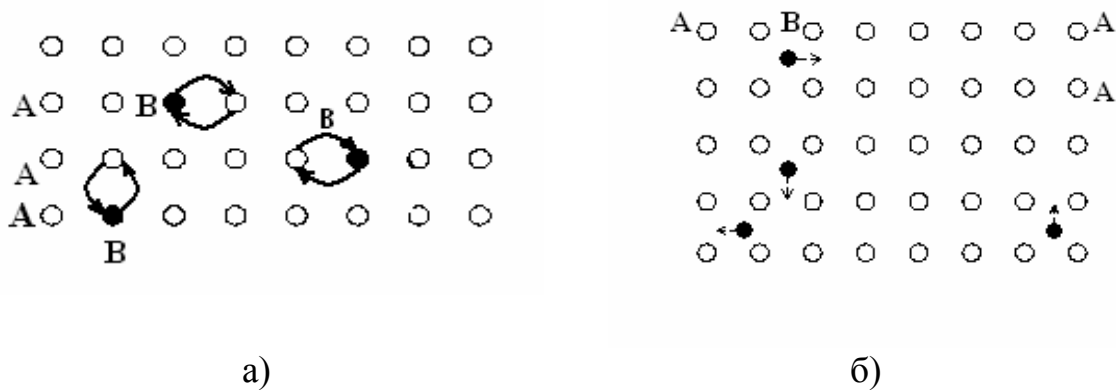


Рис. 1.2. Процессы обмена мест

а) в твердых растворах замещения; б) в твердых растворах внедрения

Значительно сложнее представить себе механизм обмена мест в твердых растворах замещения. Если предположить, что все узлы решетки заняты, то остается только возможность одновременного обмена мест между двумя соседними атомами (рис. 1.2,а).

Однако одновременный обмен местами двух соседних атомов требует одновременного получения каждым из них необходимого количества энергии, что маловероятно для хаотических случайных процессов. Вероятность такого события $W_{1,2}$ для независимых процессов равна произведению вероятностей активаций для каждого из соседних атомов 1 и 2, т.е.

$$W \sim W_i \cdot W_j \sim e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)_i} \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)_j} \quad (1.1)$$

Наличие вакансий в структуре решетки создает новый механизм поочередного замещения для процессов самодиффузии и гетеродиффузии.

Используя понятия, известные ранее из курсов термодинамики и статистической физики, попытаемся получить количественные соотношения, связывающие интенсивность процесса диффузии по вакансиям (дефекты Шоттки) с температурой системы.

Дефекты Шоттки (по имени немецкого физика Вальтера Шоттки) образуются, когда активизировавшиеся атомы уходят на поверхность или границу кристалла, а оставшиеся вакансии одиночны.

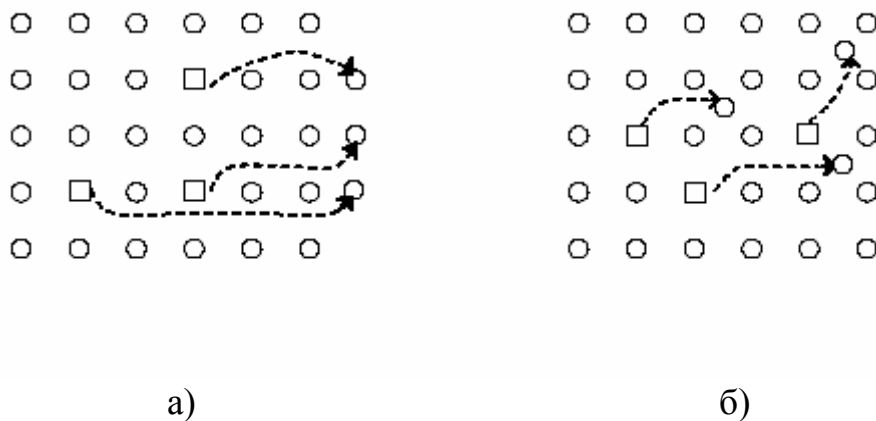


Рис. 1.3. Перемещение вакансий
а) на границе кристалла; б) в междоузлиях

Пусть E_S – энергия, необходимая для того, чтобы удалить атом из узла решетки внутри кристалла на его поверхность.

Чтобы образовать в единице объема кристалла « n » вакантных узлов необходимо затратить энергию $nE_S = U_{\text{внутренняя энергия}}$, N – число атомов в кристаллической решетке.

Полное число способов, которыми можно удалить « n » атомов из единицы объема кристаллической решетки можно выразить соотношением

$$H_{\text{способ.}} = \frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-n+1)}{n!} = \frac{N!}{(N-n)!n!}. \quad (1.2)$$

Оценим порядок этих величин.

Для металлов $E_i \approx 1\text{эВ}$, тогда при $T=1000\text{ К}$ получим

$$\frac{N_i}{N} \sim 1 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{При } T=T_{пл.} \quad \frac{N_i}{N} \approx 1 \cdot 10^{-4}.$$

Казалось бы весьма малая доля вакансий. Но, если учесть, что в 1 см^3 твердого тела содержится $\sim 1 \cdot 10^{23}$ атомов, то число вакансий в 1 см^3 составит $1 \cdot 10^{18} \div 1 \cdot 10^{19}$ единиц. *А это уже много!*

Из термодинамики известно, что если T и V в процессе практически неизменны, то можно использовать характеристическую функцию – свободную энергию.

$$F=U - TS = \Psi(T, V), \quad (1.3)$$

где F – свободная энергия.

Запишем уравнение Гиббса – Гельмгольца

$$F=U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (1.4)$$

Изменение свободной энергии

$$\Delta F|_{T,V} = F_1 - F_2 = U_1 - T_1 S_1 - U_2 + T_2 S_2 \quad (1.5)$$

при $T, V = const; T_2 = T_1 = T$

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \quad (1.6)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0,$$

где ΔS – изменение энтропии.

Потеря порядка в кристалле, обусловленная образованием вакансий, сопровождается увеличением его энтропии S на величину ΔS

$$\Delta S = K \cdot \ln W_{\text{деф.}} \cdot K \cdot \ln H_{\text{способ.}} = K \cdot \ln \frac{N!}{(N-n)! \cdot n!} \quad (1.7)$$

и $\Delta U = n E_s$.

Тогда

$$\Delta F = n E_s - T \cdot k \ln \frac{N!}{(N-n)! \cdot n!} \quad (1.8)$$

Если N и n достаточно большие числа для статистики, то для их факториалов можно воспользоваться формулой Стирлинга

$$\ln x! \approx x \cdot \ln x - x$$

Упростим второй член выражения

$$\begin{aligned} \ln \frac{N!}{(N-n_s)! \cdot n_s!} &\approx \ln N! - [\ln(N-n_s)! + \ln n_s!] = \\ &= N \cdot \ln N - N - [(N-n_s) \cdot \ln(N-n_s) - (N-n_s) + n_s \cdot \ln n_s - n_s] = \\ &= N \cdot \ln N - (N-n_s) \cdot \ln(N-n_s) - n_s \cdot \ln n_s. \end{aligned} \quad (1.9)$$

В системе с постоянным объемом свободная энергия будет иметь минимальное значение в состоянии теплового равновесия (минимум функции $F(n)$).

Для того, чтобы использовать условие минимума функции $F(n)$ продифференцируем $\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T$ при постоянной температуре T , т.е.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T &= E_s - kT \frac{\partial}{\partial n} \ln \frac{N!}{(N-n)! \cdot n!} \cong \\ &\cong E_s - kT \frac{\partial}{\partial n} [N \ln N - (N-n_s) \ln(N-n) - n \ln n] \approx \\ &\approx E_s - kT \cdot \left[0 - (-1) \ln(N-n_s) - \frac{N-n}{N-n} (-1) - 1 \ln n - \frac{n}{n} \right] \approx \\ &\approx E_s - kT \ln \frac{N-n}{n}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

В условиях теплового равновесия $F(n)_{min}$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = 0; \quad (1.11)$$

$$\ln \frac{N-n_s}{n_s} = \frac{E_s}{kT}. \quad (1.12)$$

Домножая левую и правую части на (-1) и переворачивая левую часть по ln, получим

$$\ln \frac{n_s}{N - n} \approx -\frac{E_s}{kT} \quad (1.13)$$

Учитывая, что $N \gg n_s$ запишем приближенно (пренебрегая n в знаменателе левой части)

$$\ln \frac{n_s}{N} \approx -\frac{E_s}{kT} \quad (1.14)$$

и потенцируя, получаем выражение для плотности вакансий n_s

$$\frac{n_s}{N} \approx \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right), \quad (1.15)$$

использовавшееся без вывода ранее в курсе материаловедения.

Аналогичным образом получается выражение для концентрации n_F дефектов Френкеля (пар вакансия – межузельный атом).

$$\frac{n_F}{N} \approx \exp\left(-\frac{E_F}{2kT}\right). \quad (1.16)$$

1.2. Оценка величины коэффициента диффузии

Обозначим расстояние между атомами простейшей кубической решетки через “ a ” (параметр решетки).

Рассмотрим перенос дефектов вида i (вакансий или примесных атомов внедрения или замещения) между параллельными плоскостями в кристалле.

Если концентрацию дефектов i в единице объема обозначить n_i , то в объеме слева от условной плоскости будет содержаться

$$N_{лев} = n_i \cdot V_{лев} = n_i \cdot a \cdot S_{ед}. \quad (1.17)$$

Справа, в аналогичном объеме содержится дефектов больше

$$N_{прав} = \left(n_i + a \frac{dn_i}{dx}\right) \cdot a \cdot S_{ед}. \quad (1.18)$$

Если бы они все (дефекты) менялись местами, то результирующий поток через единичную площадку был бы

$$N_{\text{прав}} - N_{\text{лев}} = a^2 \cdot S_{\text{ед}} \cdot \frac{dn_i}{dx} = a^2 \cdot \frac{dn_i}{dx} \cdot 1 \quad (1.19)$$

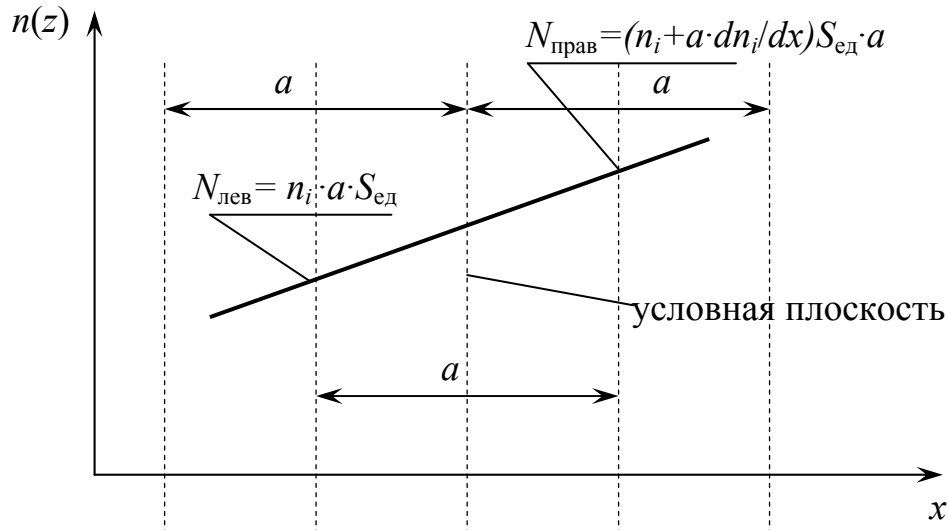


Рис. 1.4. Распределение концентрации дефектов вида i (вакансий примесных атомов внедрения или замещения) в кристаллической решетке

Но обмениваются местами лишь те атомы (дефекты), которые будут обладать энергией $E_I \geq E_{\text{пот.барьера}}$, т.е.

$$W_i \approx \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (1.20)$$

Кроме того, ввиду равной вероятности перескока в любом из шести направлений для примитивной кубической решетки вероятность перескока в рассматриваемом направлении (одном из 6 равновероятных) будет пропорциональна частоте их колебаний в решетке ν

$$W(x) \cong \frac{\nu}{6} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (1.21)$$

Тогда плотность потока частиц j_D определяется выражением

$$j_D = \frac{\nu}{6} a^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \cdot \frac{dn_i}{dx}. \quad (1.22)$$

Но из термодинамики и теории тепло- и массообмена известно феноменологическое выражение закона Фика для процессов диффузии

$$j_D = D_i \cdot \text{grad}n_i = D_i \frac{dn_i}{dx}. \quad (1.23)$$

Приравнивая правые части соотношений (1.22) и (1.23), получим выражение для коэффициента диффузии в виде

$$D_i = \frac{v}{6} a^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right), \quad (1.24)$$

где E_i – энергия активации отдельного атома в узле решетки, Q_i – энергия активации моля.

В первом приближении значение D (в литературе называется иногда “частотным фактором”, $(\text{м}^2/\text{с} \Rightarrow a^2 \cdot \nu, \left(\text{м}^2 \cdot \frac{1}{\text{с}}\right))$) совпадает по порядку величины с экспериментальными данными.

Более точное приближение должно учитывать, что интенсивность обмена дефектами типа i зависит и от наличия других дефектов, влияние которых можно учесть, учитывая изменение энтропии ΔS (из-за взаимодействия с другими дефектами).

С этой целью вместо величины Q (по существу это изменение энтальпии $-\Delta H$) надо учесть изменение соответствующей термодинамической функции – $\Psi(\ell, P)$.

При $p, T = \text{const}$ $\Psi(p, T) = \Phi(p, T)$ удельная величина свободной энтальпии совпадает с химическим потенциалом.

Вместо $Q \Rightarrow \Delta \Phi(p, T) = Q - T\Delta S$ и тогда

$$D_i = \frac{v}{6} a^2 \cdot \exp\left(-\frac{Q_i - T\Delta S}{RT}\right). \quad (1.25)$$

Обозначим

$$D_i = \frac{v}{6} a^2 \cdot \exp \frac{\Delta S}{R}, \quad (1.26)$$

$$D_i(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right),$$

учет энтропийного вклада несколько увеличивает интенсивность диффузии.

Логарифмируя (1.24) или (1.26) получим

$$\ln D_i = \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \quad (1.27)$$

Дифференцируя (1.27) по $\left(\frac{1}{T}\right)$, получаем линейную зависимость логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры

$$\frac{\partial(\ln D_i)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = 0 - \frac{Q}{R} = -\frac{Q}{R} \quad (1.28)$$

Если, используя экспериментальные данные, построить график (рис.1.5), то из этого графика можно найти (по наклону) и энергию активации Q , и постоянную D_0 .

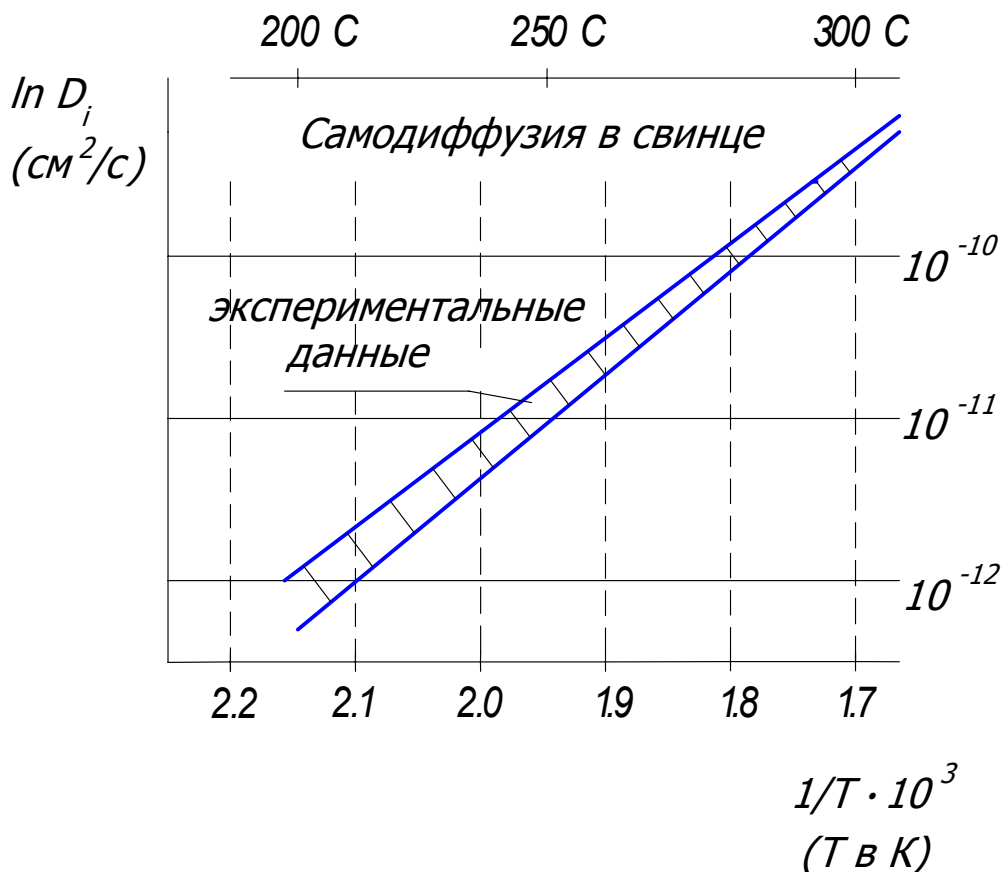


Рис. 1.5. Зависимость коэффициента диффузии в свинце от температуры

Для свинца $Q \approx 27900$ кал/моль (при $R = 1,987$), $D_0 = 6,7$.

Значения теплот активации, полученные для различных элементов, существенно превосходят теплоту плавления, но меньше чем теплота испарения.

Для свинца :

теплота плавления	1300	кал/г · атом
энергия активации	27900	кал/г · атом
теплота испарения	42000	кал/г · атом

1.3. Групповые процессы обмена мест

Помимо рассмотренных выше одиночных и парных процессов обмена мест возможны так называемые “кольцевые” или “групповые” процессы, энергетически более выгодные в объемно-центрированных (ОЦ) и гранецентрированных (ГЦ) решетках (рис.1.6,а,б,в).

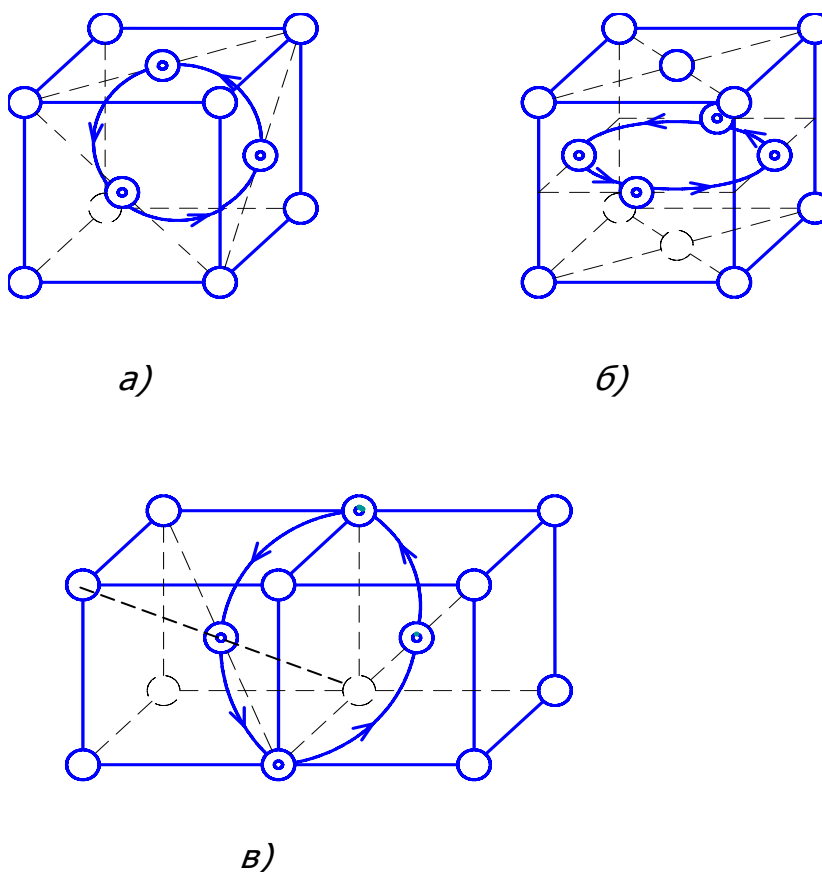


Рис. 1.6. Групповые процессы обмена мест

- а) трех атомов в гранецентрированной решетке;
- б) четырех атомов в гранецентрированной решетке;
- в) четырех атомов в объемно-центрированной решетке

Рассмотренные кольцевые механизмы диффузии могут иметь место как в однородных, так и в гетерогенных системах (твердых растворах) и при определенных условиях (структура, p , T, \dots). Энергия активации групповых процессов оказывается хотя и больше чем для одиночных, но сопоставима. Оценочные расчеты показывают, что кольцевые процессы диффузии более вероятны для ОЦК решеток, в то время как для ГЦК решеток энергетически более вероятен дырочный механизм диффузии (вакансии).

1.4. Диффузия по поверхности и по границам кристаллов

Как отмечалось ранее, для элементарного акта диффузии в наиболее простом механизме – диффузии по вакансиям – необходимо сочетание двух случайных событий: во-первых, наличие вакансии рядом с атомом, который будет диффундировать, а, во-вторых, чтобы энергия именно этого атома возросла до уровня достаточного для преодоления потенциального барьера.

Если вероятность хотя бы одного из необходимых составляющих возрастет, то соответственно возрастет и вероятность результирующего процесса.

Такие условия возникают на поверхности твердого тела (пустота рассматривается как сплошная плоскость вакансий, примыкающих к решетке), вблизи границ раздела между различно ориентированными участками кристаллической решетки (зерна), либо в пределах одного зерна вдоль границ между идеальными микроблоками (рис. 1.7).

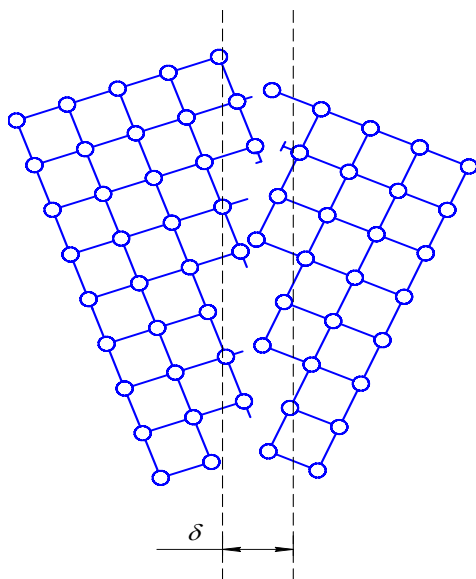


Рис. 1.7. Схематическое изображение границы микрорешетки

Строение межзеренных границ и поверхности на атомном уровне изучено пока недостаточно подробно. Однако, в грубом приближении можно полагать, что неидеальность “стыковки” микроблоков кристалла создает повышенную концентрацию вакансий (“рыхлость”) вблизи границ микроблоков и зерен.

Последнее приведет как к понижению границ потенциального барьера, который нужно преодолеть атому за счет тепловой или иной активации, так и к повышению вероятности перемены мест за счет большего числа соседних вакансий.

Эти простейшие представления о влиянии неидеальности границ на интенсивность процесса диффузии хорошо подтверждаются расчетными соотношениями (1.29), (1.30) и экспериментальными данными измерения концентрации примесей вдоль границ зерен и на поверхности (рис. 1.7 и рис. 1.8).

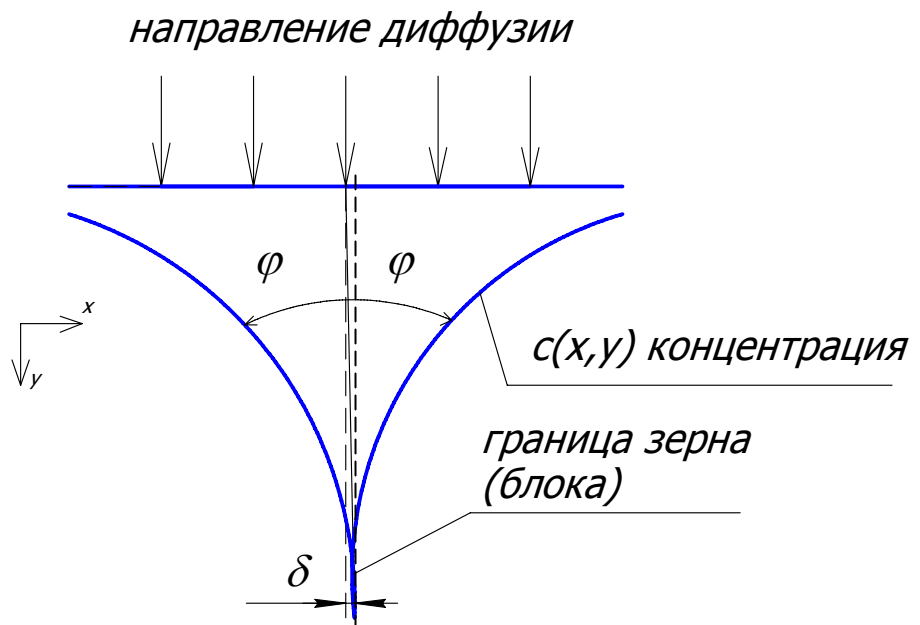


Рис. 1.8. Поля концентрации диффундирующих компонентов на стыке зерен

Концентрация дефектов $C(x, y, t)$ определяется формулой

$$C(x, y, t) = C_0 \cdot \exp \left(-\frac{y}{\delta} \sqrt{\frac{D_B}{D_V}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{\sqrt[4]{\pi \frac{D_V t}{\delta^2}}} \right) \cdot \left[1 - \exp \left(-\frac{x/\delta}{2\sqrt{\frac{D_V t}{\delta^2}}} \right) \right]. \quad (1.29)$$

где D_V - коэффициент объемной диффузии; D_B - коэффициент диффузии вдоль границ; δ - “ширина” межзеренной границы, t - время,

Обработка результатов измерений позволила установить соотношение между концентрацией дефектов $C(x, y, t)$ и интенсивностью коэффициента объемной диффузии D_V и коэффициента диффузии вдоль границ D_B в виде

$$\frac{D_B}{D_V} = \frac{1}{\delta} \cdot 2 \cdot (\pi \cdot D_V \cdot t)^{\frac{1}{2}} \cdot ctg^2, \quad (1.30)$$

где δ - “ширина” межзеренной границы, t - время, φ - угол между поверхностью предельно-малой концентрации и границей раздела.

Измерения диффузии олова в меди при температуре 1000°C дали величину отношения $\frac{D_B}{D_V} \cong 8 \cdot 10^5$.

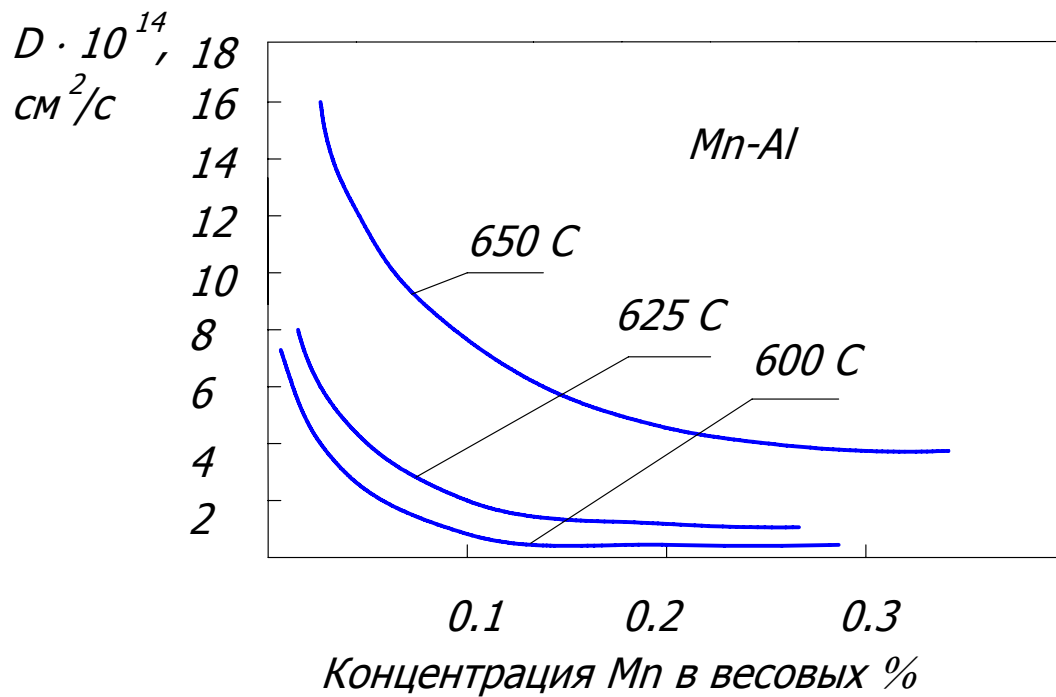
Естественно предположить, что это различие в коэффициентах диффузии будет уменьшаться с ростом температуры (когда экспоненциально возрастает концентрация одиночных вакансий) и увеличиваться с её понижением.

Ещё более интенсивно процесс диффузии происходит вдоль свободной поверхности твердого тела.

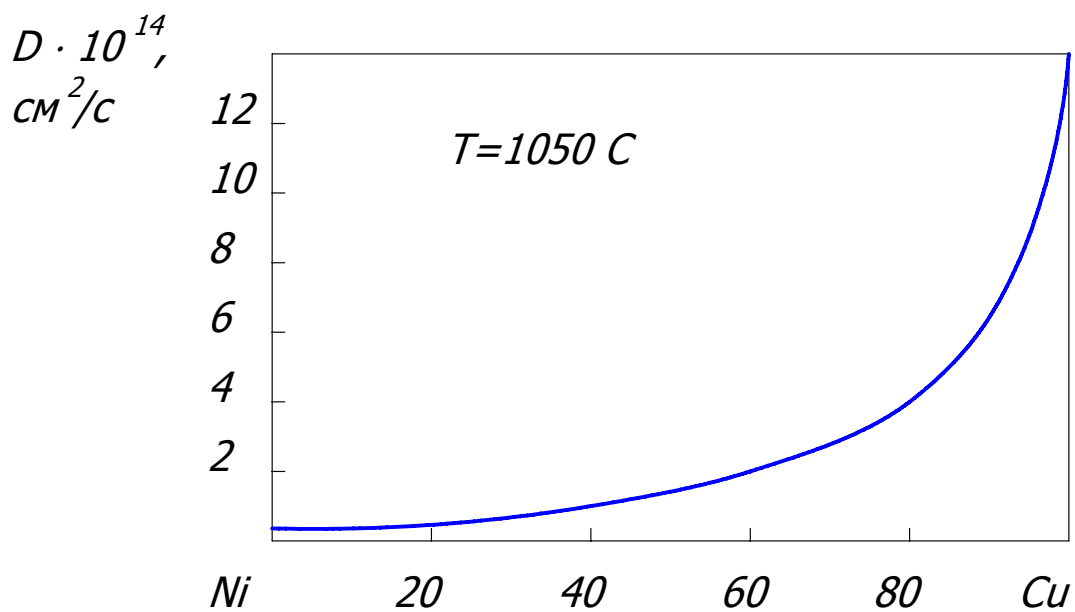
1.5. Зависимость коэффициента гетеродиффузии от концентрации компонентов

При обработке результатов измерения коэффициентов гетеродиффузии в твердых растворах в большинстве случаев предполагается, что величина коэффициента диффузии не зависит от концентрации, так как известные из курса теории тепло- и массообмена решения уравнения Фика получены именно в предположении $D \neq D(C_i)$. Это допущение оправдывает себя в ряде случаев обработки результатов измерений (в условиях малой концентрации примесей).

Если же концентрация компонентов твердых растворов изменяется в широких пределах, то и интенсивность диффузионных процессов может существенно изменяться (рис.1.9).



a)



б)

Рис. 1.9. Зависимость коэффициента диффузии в твердых растворах от концентрации компонентов

а) в системе Mn-Al; б) в системе Ni-Cu

Совокупность результатов измерений $D=f(C_i)$ может быть выражена в виде

$$D_{эф}(C_i) = D_i C_j + D_j C_i, \quad (1.31)$$

то есть

$$D(C_i) = \bar{D} \cdot \exp(\beta[C - 0.5(C_1 - C_2)]), \quad (1.32)$$

$$\beta = \frac{(d \ln D)}{dC_i},$$

где C_1 и C_2 - исходные концентрации компонентов, здесь $0 \leq C_i \leq 1$.

При отсутствии экспериментальных данных $D = f(C_i)$ зависимость $D(C_i)$ можно рассчитать по упрощенным формулам

$$D_a = \sqrt{D(C') \cdot D(C'')},$$

$$C' = 0.5 \cdot (C_1 + C_2) + 0.25(C_2 - C_1),$$

$$C'' = 0.5 \cdot (C_1 + C_2) - 0.25(C_2 - C_1), \quad (1.33)$$

$$\beta = \frac{2}{C_2 - C_1} \ln \frac{D(C')}{D(C'')}.$$

Используя изложенные выше сведения и приближенные соотношения, можно составить хотя бы грубое представление об основных механизмах (способах) диффузии и самодиффузии и зависимости этих процессов от температуры и концентрации компонентов. Более детальное изучение процесса диффузии потребует самостоятельной работы студента с литературой.

2. ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Как уже отмечалось ранее в разделе «Теплоемкость решетки» (И.А.Васильева, Д.П.Волков, Ю.П.Заричняк, *Теплофизические свойства твердых тел. Учебное пособие.* – СПб: СПб ГУ ИТМО, 2008), в модели Дебая тепловые колебания в рамках первого приближения рассматривались как гармонические осцилляторы с квадратичной зависимостью потенциальной энергии $E_{\text{пот}}$ от смещения X атома по отношению к среднему его положению (равновесному).

$$E_{\text{пот}} \approx A \cdot X^2 \quad (2.1)$$

При таком потенциале, симметричном относительно равновесного положения атома (рис. 2.1, штриховая линия), тело не должно изменять свои размеры (объем) с изменением температуры, ибо колебания атомов симметричны относительно положения равновесия и, следовательно, межатомные расстояния сохраняются неизменными.

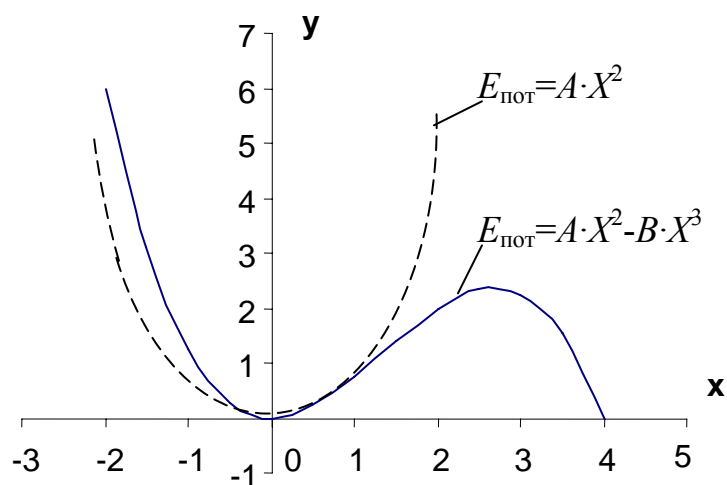


Рис.2.1. Потенциальная энергия колебаний для квадратической и квадратично-кубической потенциальной функции

Однако реальные тела (за исключением специальных сплавов типа «инвар» и т.п.) увеличивают, как правило, свои размеры с ростом температуры. Объяснение механизма теплового расширения может быть предложено с помощью новой модели несимметричного потенциала взаимодействия, изображенного сплошной линией на рис.3.1.

Аналитическое выражение для потенциальной энергии должно включать хотя бы один член, содержащий нечетную степень от смещения X , например,

$$E_{\text{пот}}(X) \approx A \cdot X^2 - B \cdot X^3 \quad (2.2)$$

Равновесное положение определяется координатой

$$r(T) = r_0(T=0) + \bar{X}(T) \quad (2.3)$$

Амплитуда колебаний в состоянии с энергией $E'(T)$ определяется отклонениями $r' - r_1 = r_2 - r'$ от равновесного положения $r'(E')$.

С увеличением энергии $E'' > E'$ симметричный характер потенциала взаимодействия (2.2) приводит к смещению равновесного положения вправо $r'' > r'$, в сторону возрастания $r(T)$, что наглядно представлено на рисунке.

Для вычисления средней статистической величины смещения \bar{X} (относительного $X_i(a)$) вероятность W такого смещения будем считать пропорциональной фактору Больцмана (характеризующему вероятность пребывания колеблющегося атома в состоянии с энергией $E_{\text{пот}}(T)$ при температуре T), т.е. $X = f(E_{\text{пот}})$.

$$W(E_{\text{пот}}) \approx \exp[-E_{\text{пот}} / kT]. \quad (2.4)$$

В этом случае для среднего смещения \bar{X} можно записать

$$\bar{X} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} X \cdot e^{-\frac{E_{\text{пот}}}{kT}} dX}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{E_{\text{пот}}}{kT}} dX} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} X \cdot W(E_{\text{пот}}(X)) dX}{\int_{-\infty}^{+\infty} W(E_{\text{пот}}(X)) dX}. \quad (2.5)$$

Подставим (2.2.) в (2.4)

$$W(E_{\text{пот}}) = \exp[-(AX^2 - BX^3) / kT] = \exp(-AX^2 / kT) \cdot \exp(BX^3 / kT). \quad (2.6)$$

Учет малости смещений X (обычно $(\bar{X} / r(T)) < 0.2$) позволяет вместо второго экспоненциального множителя, содержащего X^3 , записать его разложение в ряд, ограничившись первым членом разложения

$$\exp(X) \approx 1 + X \Big|_{X \rightarrow 0}.$$

$$W(E_{\text{пот}}) \approx [\exp(-AX^2/kT)] \cdot (1 + BX^3/kT). \quad (2.7)$$

Тогда интеграл в числителе (2.5) можно выразить в виде

$$\int_{-\infty}^{+\infty} X[\exp(-AX^2/kT)] \cdot (1 + BX^3/kT) dX = \quad (2.8)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} (X + BX^4/kT) \cdot \exp(-AX^2/kT) dX = \frac{3}{4} B \sqrt{\frac{\pi(kT)^3}{A^5}}.$$

Интеграл в знаменателе можно представить в виде

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (1 + BX^3/kT) \cdot \exp(-AX^2/kT) dX = \sqrt{\frac{\pi kT}{A}}. \quad (2.9)$$

В ходе интегрирования учитывалось (принималось), что слагаемые с нечетными степенями X не дают вклада в интеграл; использовались рекуррентные соотношения вида

$$\int X^n e^{-AX^2} = -\frac{1}{2A} [X^{n-1} e^{-AX^2} - (n-1) \int X^{n-2} e^{-AX^2} dX],$$

$$\text{и что } \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-AX^2} dX = \sqrt{\frac{\pi}{A}}.$$

Подставляя (2.8) и (2.9) в (2.5), получаем для средней величины смещения \bar{X} (относительной к среднему расстоянию a между атомами в решетке)

$$\bar{X} = \frac{3}{4} B \frac{kT}{A^2} \quad (2.10)$$

Отсюда находим коэффициент (линейный) термического расширения

$$\alpha = \frac{d\bar{X}}{dT}$$

$$\alpha = \frac{d\bar{X}}{dT} = \frac{3}{4} \frac{B}{A^2} k = \text{const} \neq f(T) \quad (2.11)$$

Видно, что в случае симметричного потенциала взаимодействия $E=0$ (2.2) величина α равна 0, как и следовало ожидать.

В случае асимметричного потенциала $A, B \neq 0$ величина $\alpha > 0$, но не зависит от температуры T (2.11).

При температуре T , близкой к нулю шкалы Кельвина, асимметричность потенциала исчезает и величина линейного коэффициента теплового расширения становится равной нулю (в рамках рассматриваемого приближения!).

Если же в (2.4) вместо классического среднего значения энергии колебаний, приходящейся на одну степень свободы $\bar{E} \approx kT$, подставить квантово-механическое распределение энергии колебаний

$\bar{E} = \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}$, можно получить зависимость (более точную) от

температуры для коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$.

Персоналии

Больцман (Boltzmann) Людвиг (1844-1906) - австрийский физик, один из основателей статистической физики и физической кинетики. Вывел функцию распределения, названную его именем, и основное кинетическое уравнение газов. Дал статистическое обоснование второго начала термодинамики. Вывел один из законов теплового излучения (закон Стефана-Больцмана).

Гиббс (Gibbs) Джозайя Уиллард (1839—1903) — американский математик, физик и химик, один из создателей векторного анализа и математической теории термодинамики. Его имя присвоено многим величинам и понятиям химической термодинамики: энергия Гиббса, правило фаз Гиббса–Гельмгольца, треугольник Гиббса.

Фон Гельмгольц (von Helmholtz) Герман Людвиг Фердинанд (1821 - 1894) — немецкий физик, физиолог и психолог. Сформулировал законы сохранения энергии в химических процессах и ввел в 1881 году понятие свободной энергии — энергии, которую необходимо сообщить телу для приведения его в термодинамическое равновесие с окружающей средой.

Дебай (Debye) Петер (1884-1966) - физик. Фундаментальные труды по квантовой теории твердых тел (модель твердого тела Дебая, температура Дебая, закон теплоемкости Дебая). Автор дипольной теории диэлектриков. Разработал рентгеновский метод исследования поликристаллических материалов. Лауреат Нобелевской премии (1936).

Дирак (Dirac) Поль Адриен Морис (1902-1984) - английский физик-теоретик, один из создателей квантовой механики. Разработал квантовую статистику; релятивистскую теорию движения электрона; написал уравнение Дирака для электронов. Разработал статистическое поведение элементарных частиц с полуцелым спином - статистику Ферми-Дирака. Заложил основы квантовой электродинамики и квантовой теории гравитации. Лауреат Нобелевской премии (1933).

Пайерлс (Peierls) Рудольф Эрнст (р.1907) - английский физик-теоретик. Основные труды по квантовой теории твердого тела, физике элементарных частиц, ядерной физике. Развил приближённую квантово-механическую теорию движения электронов в трёхмерной решётке (1929—30); ввёл представление о так называемых процессах переброса при взаимодействии электронов с волнами решётки (1930).

Ферми (Fermi) Энрико (1901-1954) – итальянский физик, один из создателей ядерной и нейтронной физики. Разработал квантовую статистику Ферми-Дирака (1925), теорию бета-распада (1934). Открыл радиоактивность, вызванную нейтронами (1934). Построил первый ядерный реактор и первым осуществил в нем (02.12.1942) цепную ядерную реакцию. Лауреат Нобелевской премии (1938).

Шоттки (Schottky) Вальтер (1886-1976) – немецкий физик. Основные труды по физике твердого тела, термодинамике, статистике, электронике, физике полупроводников. Открыл явление возрастания тока насыщения под действием внешнего ускоряющего электрического поля (эффект Шоттки) и разработал теорию этого эффекта. В 1930 году исследовал пустые узлы кристаллической решетки, нескомпенсированные атомом в междоузлии ("дефекты Шоттки"). Исследовал потенциальный барьер, возникающий в приконтактном слое полупроводник-металл, разработал теорию полупроводниковых диодов с таким барьером (диоды Шоттки или диоды с барьером Шоттки).

Эйнштейн (Einstein) Альберт (1879-1955) - физик-теоретик, создал частную (1905) и общую (1907-1916) теории относительности. Автор основополагающих трудов по квантовой теории света: ввел понятие фотона (1905), установил законы фотоэффекта, основной закон фотохимии (закон Эйнштейна). Развил статистическую теорию броуновского движения, заложив основы теории флуктуаций, создал квантовую статистику Бозе Эйнштейна. Один из инициаторов создания Государства Израиль. Лауреат Нобелевской премии (1922) за труды по теоретической физике.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин и др. Материаловедение. (под общ. ред. Б. Н. Арзамасова, Г. Г. Мухина) .— М.: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004 .— 648 с.
2. Займан Дж. Электроны и фононы. М.:ИЛ, 1962.
3. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: ФМ,1963.
4. Оскотский З.А., Смирнов И.А. Теплопроводность и дефекты кристаллической решетки. Л.: ФМ,1972,.
5. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М.: “Мир”, 1968.
6. Радужкевич П.В. Курс статистической физики. М.: "Наука", 1966.
7. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: "Энергия", 1974.

Дополнительная

1. Холден А. Что такое ФТТ. М.: "Мир",1971.
2. Ансельм А.Н. Основы статистической физики и термодинамики. М.: "Наука",1973.
3. Румер Ю.Б. Ривкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: "Наука", 1972.
4. Беккер Р. Теория теплоты. М.. "Энергия",1974.
5. Могилевский Б.М., Чудновский А.Ф. Теплопроводности полупроводников, М., "Наука", 1972.
6. Смирнов И.А., Тамарченко В.И. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. Л.: "Наука", 1977.
7. Физика твердого тела: [Электронный журнал]: Научный журнал/РАН, – Режим доступа к журналу: <http://www.ioffe.ru/journals/ftt/>



В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

История кафедры компьютерной теплофизики и энергофизического мониторинга

Начало теплофизической научной школы в университете было положено организацией в 1938 году кафедры приборов теплосилового контроля, заведующим которой стал профессор, доктор технических наук Г.М.Кондратьев (1887-1958). В 1954 году вышла в свет его монография «Регулярный тепловой режим». Изложенные в ней идеи впоследствии были успешно применены в различных областях, например, при создании нового типа приборов для исследования теплофизических свойств веществ и параметров теплообмена. В начале 50-х годов началась разработка методов теплового расчета радиоэлектронных устройств, а в дальнейшем и других приборов – оптических, оптико-электронных, гироскопических. Серия этих работ была выполнена под руководством Заслуженного деятеля науки и техники РФ, профессора, доктора технических наук Дульнева Г.Н., возглавлявшего кафедру с 1958 года по 1995 год. В результате был создан новый математический аппарат анализа теплового режима сложных технических систем и приборов, разработаны методы проектирования приборов с заданным тепловым режимом. Комплекс этих работ признается и в нашей стране, и за рубежом как новое научное направление в теплофизике. Кафедра приборов теплосилового контроля за свою многолетнюю историю не раз изменяла свое название. Так, с 1947 года она именовалась кафедрой тепловых и контрольно-измерительных приборов, с 1965 года – кафедрой теплофизики, с 1991 года – кафедрой компьютерной теплофизики и энергофизического мониторинга. Однако основным направлением ее научной и педагогической деятельности оставалось применение учения о теплообмене в физике и

приборостроении. С 1995 года заведующим кафедрой является профессор, доктор технических наук А.В.Шарков.

Многолетняя деятельность кафедры привела к созданию научной и педагогической школы теплофизиков-приборостроителей, из которой вышли доктора наук А.Н.Гордов, А.И.Лазарев, Г.Н.Дульнев, Б.Н.Олейник, Е.С.Платунов, Н.А.Ярышев, В.Н.Васильев, Ю.П.Заричняк, А.В.Шарков и другие ученые-теплофизики.

Сотрудники кафедры принимали участие в разработке нового поколения вычислительных машин, исследовании термооптических явлений в космических комплексах, в реализации международных программ космических исследований. Так, предложенные на кафедре методы были использованы при проектировании телевизионных камер космических аппаратов в проекте «ВЕГА», при создании лазерного устройства в проекте «ФОБОС». Возможности разработанных на кафедре методов математического моделирования тепловых процессов в сложных системах и технике теплофизического эксперимента были продемонстрированы при анализе процессов теплообмена в организме человека; при создании электрогенераторов, работа которых использует явления сверхпроводимости; при создании оригинальных образцов оборонной, медицинской и измерительной техники.

В рамках традиционных направлений развиваются работы по созданию методов и приборов для измерения температуры, тепловых потоков, теплофизических свойств веществ, исследования коэффициентов переноса в неоднородных средах, а также работы по созданию принципиально новых композиционных материалов – особо прочных, термостойких, теплоизоляционных и т.д.

В последние годы наряду с традиционными научными направлениями появился ряд новых направлений, связанных с экологическим мониторингом, энергосберегающими технологиями, биологией и медицинским теплофизическим приборостроением. На базе ведущихся на кафедре научных исследований осуществляется обучение молодых специалистов, первый выпуск которых по специальности «Теплофизика» состоялся в 1969 году. В 1998 году кафедра получила право обучения по направлению – «Техническая физика». В июне 1998 года состоялся первый выпуск бакалавров, а в 2000 году – магистров.

На кафедре ведется подготовка научных кадров высшей квалификации в аспирантуре и докторантуре по специальностям 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника» и 05.11.01 «Приборы и методы измерения тепловых величин». Сейчас коллектив кафедры продолжает развитие как ставших уже традиционными научных направлений и направлений подготовки специалистов, так и ведет поиск в новых областях науки и техники.