

Исследование процессов релаксации в механизме высокотемпературной теплоемкости вольфрама

© М.М. Якункин

Московский государственный институт электроники и математики,
109028 Москва, Россия

E-mail: Yakunkin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 13 мая 2003 г.)

Экспериментально показано, что в высокотемпературную теплоемкость C_p вольфрама кроме быстрого вклад вносит также и медленный релаксационный процесс, контролируемый диффузией вакансий. Для объяснения существования вкладов двух релаксационных процессов в C_p предложено учесть конечное время установления равновесной концентрации переходных комплексов.

В феноменологической модели диффузии вакансий в твердых телах [1,2] переходные комплексы (ПК) вводятся на основе теории Эйринга абсолютных скоростей реакций. В этой модели скачкообразному переходу вакансии в новое положение предшествует образование ПК — возбужденного метастабильного состояния атомов вблизи вакансии. Возникает вопрос, являются ли ПК реальным дефектом кристаллической решетки или вводятся извне, как виртуальная конфигурация атомов, наиболее просто объясняющая наблюдаемую экспоненциальную зависимость коэффициента диффузии вакансий от температуры [3].

Хотя представление о ПК в теориях, описывающих скачок атомов через барьер, используется достаточно давно [2,4], впервые надежное обоснование их существования было получено при изучении быстрой кинетики химических реакций [5]. На возможность экспериментального обнаружения ПК при исследованиях диффузионной кинетики обращалось внимание в [6]. Было отмечено, что если для описания процесса миграции вакансий под действием градиента концентрации вводится равновесная концентрация ПК $N_a^e = N_0 \exp(-E_a^f/kT)$, то для того, чтобы обеспечить подвижность вакансий в состоянии термодинамического равновесия, необходимо предположить наличие N_a^e в отсутствие их градиента. Таким образом, если модель [1,2] описывает диффузионный процесс адекватно реальному физическому процессу, то должен существовать равновесный вклад ПК в теплоемкость C_a^e , экспоненциально зависящий от температуры.

При построении [1] принималось, что равновесная концентрация N_a^e устанавливается мгновенно и в любой момент времени t удовлетворяет распределению Больцмана. В [2] для учета кинетики установления N_a^e было предложено использовать уравнение кинетического баланса с коэффициентами Γ_{12} и Γ_{21} , равными частоте образования и распада ПК. Тем самым в теорию вводится быстрый релаксационный процесс установления $N_a^e = \Gamma_{12}/\Gamma_{21}$ с характерным временем $\tau_a = (\Gamma_{12} + \Gamma_{21})^{-1}$, которое превышает время термической релаксации, но значительно меньше времени релаксации вакансий $\tau_v \sim L^2/D_v$, определяемого диффу-

зионной кинетикой и зависящего от расстояния L между источниками–стоками вакансий.

В [6] было предложено связать быстрый релаксационный процесс установления нелинейной составляющей теплоемкости C_p^n с $\tau_a \sim 7 \cdot 10^{-9}$ s при температуре плавления T_m [7] с кинетикой установления N_a^e и принять $C_p^n \approx C_p^a$. Это позволяет объяснить расхождение более чем на два порядка величин равновесной концентрации вакансий N_v^e , полученных для вольфрама закалочными методами [8] и путем измерения C_p^n [9]. Однако такая интерпретация означает, что в высокотемпературной теплоемкости вольфрама C_p кроме быстрого должен наблюдаться медленный релаксационный процесс установления равновесного вакансионного вклада в теплоемкость C_v^e с временем $\tau_v(T_m) \sim 10^{-4}$ s [8], характерным для принятой плотности дислокационных источников (стоков) в отожженных образцах $\sim 10^7$ cm⁻².

В настоящей работе обнаружен и исследован вклад медленного релаксационного процесса в C_p вольфрама. Показано, что термодинамические и кинетические свойства дефектов, обуславливающие процесс, в пределах погрешности эксперимента совпадают с рассчитанными для вакансий из закалочных экспериментов. Предложен способ учета „быстрого“ τ_a и „медленного“ τ_v времен релаксации при описании диффузионной кинетики вакансий.

1. Эксперимент

Если предположить существование N_a^e и учесть кроме медленного времени τ_v установления равновесной концентрации вакансий быстрое время τ_a установления равновесной концентрации ПК, то уравнение теплового баланса в тонкой металлической проволоке, нагреваемой периодическими импульсами электрического тока, примет вид

$$\alpha_l \dot{\Theta} + \beta_a \dot{N}_a + \beta_v \dot{N}_v = P(t) - \bar{P}, \quad (1)$$

где

$$\dot{N}_a = -(N_a - N_a^e)/\tau_a, \quad N_a^e = \bar{N}_a^e + \delta_a \Theta, \quad \delta_a = \bar{N}_a^e E_a^f / k\bar{T}^2,$$

$$\dot{N}_v = -(N_v - N_v^e)/\tau_v, \quad N_v^e = \bar{N}_v^e + \delta_v \Theta, \quad \delta_v = \bar{N}_v^e E_v^f / k\bar{T}^2,$$

$$\alpha_l = mC_l, \quad \beta_a = mE_a^f, \quad \beta_v = mE_v^f,$$

$$\tau_{a,v} = \tau_0^{a,v} \exp(E_{a,v}^m / k\bar{T}),$$

$$P(t) = \begin{cases} P_0, & 0 \leq t \leq t_u, \\ 0, & t_u \leq t \leq t_n, \end{cases}$$

$$P(t) = P(t + vt_n), \quad v = 1, 2, \dots$$

Здесь индексы a и v относятся к ПК и вакансиям соответственно; $N_{a,v}$ и $N_{a,v}^e$ — их текущая и равновесная концентрации при температуре $T(t) = \bar{T} + \Theta(t)$; $E_{a,v}$ и $\bar{N}_{a,v}^e$ — энергия образования ПК и вакансий и их равновесная концентрация при температуре \bar{T} ; $\Theta(t)$ и \bar{T} — осциллирующая и постоянная составляющие температуры; C_l — решеточная составляющая теплоемкости; $P(t)$, $\bar{P} = \gamma P_0$, P_0 — мгновенная, средняя и импульсная мощности, выделяемые при периодическом импульсном нагреве; t_u и t_n — длительность и период следования импульсов электрического тока; $\gamma = t_u/t_n$ — коэффициент заполнения.

В уравнении (1) величины τ_v и τ_a определяют крупный и мелкий масштабы времени при измерении теплоемкости C_p , а его решение существенно зависит от выбранной шкалы t . Если пренебречь релаксационными эффектами, при $t \gg \tau_v$, $(\tau_v, \tau_a) \rightarrow 0$ из (1) получается расчетная формула измерения значений равновесной теплоемкости $C_p^e = C_l + C_a^e + C_v^e$ методом периодического импульсного нагрева [10]. Выбор масштаба времени $\sim \tau_v$ ($\tau_a \rightarrow 0$) соответствует крупнозернистому огрублению и переходу к гидродинамической шкале времени, с помощью которой (1) описывает макроскопический процесс установления равновесной концентрации вакансий N_v^e и изменения теплоемкости от $(C_l + C_a^e)$ до C_p^e [6,11]. Наконец, на малых временах $\sim \tau_a$ ($\tau_v \rightarrow \infty$) концентрация вакансий почти не отличается от равновесной $N_v \approx \bar{N}_v^e$, а скорость ее изменения равна нулю. Поэтому переход в (1) к мелкому масштабу времени позволяет исследовать микроскопический процесс изменения C_p от C_l до $(C_l + C_a^e)$, связанный с кинетикой установления N_a^e .

Возникает ситуация, при которой измеренное значение C_p будет зависеть от выбранной в эксперименте шкалы времени t , а возможность обнаружения релаксационного процесса — от соотношения между ее масштабом τ_a или τ_v и временными параметрами процесса нагрева t_u и t_n . Основная трудность таких исследований состоит в необходимости использования двух разных (отличающихся на несколько порядков) частот колебаний температуры $\Theta(t)$ и измерении малых величин $C_{a,v}(t)$ на фоне большой постоянной составляющей C_l .

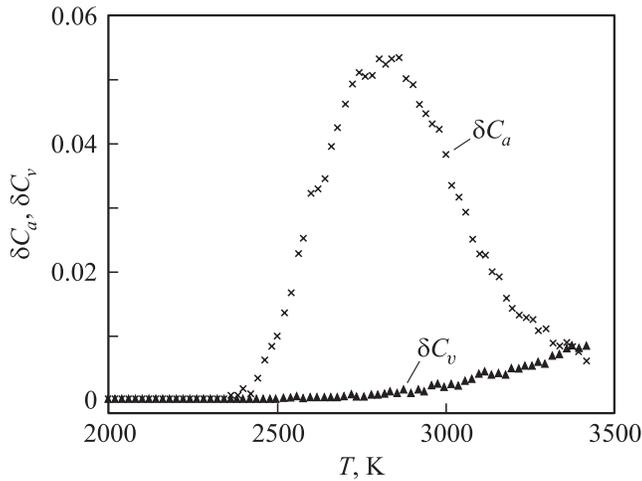
Однако, поскольку на каждой временной шкале выделяется соответствующий только ей релаксационный процесс, кинетика установления равновесных значений $C_{a,v}^e$ может быть исследована методом, предложенным в [6].

Он состоит в выборе временного интервала (t_u, t_n) , концы которого соответствуют равным масштабам временной шкалы, и использовании при организации эксперимента двойственного характера метода периодического импульсного нагрева, который позволяет в одном акте измерения получить значения теплоемкости, зависящие от длительности импульсов $C_p(t_u)$, частоты следования импульсов $C_p(\omega)$, $\omega = 2\pi/t_n$, и величину их относительного несовпадения $\delta C_{a,v} = (C_p(\omega) - C_p(t_u))/C_p(\omega) = 1 - A\Theta_a^1/\Theta_a$, обусловленную наличием вкладов релаксационных эффектов в C_p . Здесь $A = \pi^2\gamma(1-\gamma)/\sin\pi\gamma$; Θ_a^1 и Θ_a — амплитуды первой гармоники и осцилляций температуры $\Theta(t)$. По найденной зависимости $\delta C_{a,v}(T)$ с помощью уравнения (1) вычисляются температурная зависимость времени релаксации дефектов $\tau_{a,v}$ и величины их равновесных вкладов в теплоемкость $C_{a,v}^e = (E_{a,v}^f/kT^2)N_{a,v}^e$.

Эксперименты проводились на установке, принципиальная схема которой аналогична описанной в [6]. С целью автоматизации эксперимента измерительный комплекс установки был выполнен в микросхемном исполнении как программируемый модуль (PM), данные с которого — значения $\Theta(t_i)$, $1 \leq i \leq 4096$, на периоде t_n , преобразованные контроллером ввода-вывода, — передавались через параллельный порт персонального компьютера (PC). С помощью PC осуществлялись расчет $\delta C_{a,v}$, $\tau_{a,v}$ и $C_{a,v}^e$, визуализация результатов измерений, а также управление PM.

Измерения проводились в вакууме $2 \cdot 10^{-8}$ Торр на проволочных образцах (диаметр $25 \mu\text{m}$, длина 100mm , $\rho(273 \text{K})/\rho(4.2 \text{K}) = (2.2-2.8) \cdot 10^3$) в интервале температур $2000-3420 \text{K}$. В эксперименте временной интервал выбирался, исходя из данных по времени релаксации вакансий в вольфраме, равным $(t_u, t_n) = (10^{-3} \text{s}, 10^{-2} \text{s})$ [8]. Относительная погрешность измерения δC_v определялась погрешностью измерения отношения Θ_a^1/Θ_a и не превышала 0.1% , что почти на порядок меньше величины вклада в теплоемкость закаленных вакансий вблизи T_m . Для получения замкнутого эксперимента на установке были воспроизведены результаты исследования вклада быстрого релаксационного процесса в C_p вольфрама [6] с $(t_u, t_n) = (0.8 \cdot 10^{-6} \text{s}, 10^{-4} \text{s})$. Результаты эксперимента приведены на рисунке.

Как видно из рисунка, вклады в высокотемпературную теплоемкость вольфрама вносят два релаксационных эффекта с характерными временами $\tau_a = (1.2 \cdot 10^{-16} \text{s}) \times \exp(5.4 \text{eV}/kT)$ и $\tau_v = (1.82 \cdot 10^{-6} \text{s}) \exp(1.84 \text{eV}/kT)$, отличающимися вблизи T_m на пять порядков. Дефекты, вызывающие медленный релаксационный эффект, имеют величину равновесного вклада в теплоемкость $C_v^e = (4.82 \cdot 10^8 \text{J/g} \cdot \text{K})T^{-2} \exp(-2.82 \text{eV}/kT)$ и время релаксации $\tau_v(T_m) \sim 6 \cdot 10^{-4} \text{s}$, характерные



Зависимость относительного изменения теплоемкости δC_a с $(t_u, t_n) = (0, 8 \cdot 10^{-6} \text{ s}, 10^{-4} \text{ s})$ и δC_v с $(t_u, t_n) = (10^{-3} \text{ s}, 10^{-2} \text{ s})$ от температуры.

для вакансий [8]. Величина C_v^e/C_p при T_m не превышает 2%. Поэтому аномальный рост высокотемпературной теплоемкости C_p^n в основном обусловлен дефектами с быстрым временем релаксации, вклад которых в теплоемкость составляет $C_a^e = (1.02 \cdot 10^{10} \text{ J/g} \cdot \text{K}) T^{-2} \exp(-2.77 \text{ eV}/kT)$. Не рассматривая возможных причин расхождения экспериментальных величин E_a^f и E_v^m , отметим, что полученные значения энергий образования E_a^f и E_v^f согласуются с известными представлениями [3,12]: их сумма близка к энергии активации самодиффузии в вольфраме [13], а сами энергии образования почти совпадают.

2. Теория

Если принять предлагаемый подход к объяснению вклада релаксационных эффектов в C_p , возникает проблема, связанная с введением быстрой кинетики установления N_a^e в описание процесса переноса и, как следствие, учета малого времени τ_a в уравнении диффузии. Такое смещение разных временных шкал не вполне соответствует известной процедуре вывода уравнений дифференциального баланса [14], согласно которой быстрые временные флуктуации усредняются в масштабе гидродинамической шкалы и исключаются из рассмотрения. Однако оно часто используется при построении моделей, в которых при переходе к гидродинамическому приближению сохраняются члены, характеризующие мелкомасштабный процесс [15,16]. Типичным примером является учет „быстрого“ времени τ установления чепмен-энскоговского режима в кинетической теории газов [17].

В предлагаемом подходе выравнивание концентрации вакансий в кристалле происходит за счет флуктуационного процесса перераспределения атомов между основным и метастабильным состояниями. Очевидно,

что если существует инерция τ_a установления N_a^e , то всегда в процессе диффузии вакансий текущая концентрация $N_a(t)$ будет отставать от равновесной. Связь между двумя явлениями — диффузией вакансий $N_v(t)$ и быстрой кинетикой переходов атомов между двумя состояниями — можно установить, рассматривая их как единый флуктуационно-диссипационный процесс. Однако в твердых телах переход к количественному описанию этого процесса с использованием первых принципов связан с известными трудностями [18]. Поэтому, чтобы упростить получение аналитических выражений, описывающих стремление концентраций $N_a(t)$ и $N_v(t)$ к равновесным, в работе рассмотрена полуфеноменологическая модель.

Для построения модели сначала придем к известному результату, рассмотрев выражение для потока

$$J = -D_v dn_v/dx, \quad D_v = \lambda^2 \nu N_a, \quad \nu = kT/h, \quad (2)$$

в котором, исходя из результатов эксперимента, вместо равновесной N_a^e использована текущая концентрация ПК $N_a(t)$. Отсюда и из выражения для $N_a = N_2/N_1$ [2], определяемого уравнением кинетического баланса

$$\dot{\mathbf{N}} = \mathbf{\Gamma} \mathbf{N}, \quad \mathbf{\Gamma} = \begin{pmatrix} -\Gamma_{12} & \Gamma_{21} \\ \Gamma_{12} & -\Gamma_{21} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{N} = \begin{pmatrix} N_1(t) \\ N_2(t) \end{pmatrix}, \quad (3)$$

при очевидном соотношении $N_a \ll 1$ имеем

$$\tau_a \dot{J} + J = -D_v^e dn_v/dx, \quad D_v^e = \lambda^2 \nu N_a^e. \quad (4)$$

Применяя к (4) уравнение непрерывности, получим

$$\hat{L} n_v = 0,$$

$$\hat{L} = \tau_a \partial^2 / \partial t^2 + \partial / \partial t - D_v^e \partial^2 / \partial x^2, \quad n_v = n_v(t, x). \quad (5)$$

Здесь n_v — текущая концентрация вакансий, N_1, N_2 — число атомов в основном и метастабильном состоянии, D_v, D_v^e — коэффициенты диффузии вакансий, соответствующие текущей и равновесной концентрации ПК, ν — частота колебаний атомов в основном состоянии, λ — длина перескока.

Такая модификация уравнения диффузии (и теплопроводности) подробно исследовалась в математической и физической литературе. По-видимому, впервые для описания диффузионных процессов она была предложена в [19]. Ее вероятностная трактовка приведена в [20]. В [21] эта модификация была использована для исследования особенностей переноса в локально-неравновесных системах. Возможность введения инерционного члена $\tau_a \dot{J}$ в уравнения неравновесной термодинамики обсуждалась в [22]. Можно лишь добавить, что в самом уравнении закон сохранения, который определяет характер получаемых решений, отсутствует (см. Приложение 1). Он должен быть привнесен в него извне, исходя из других независимых физических соображений.

Заметим, что потеря закона сохранения связана с тем, что уравнение (5) учитывает две имеющие разный масштаб временные шкалы. Действительно, оно допускает

факторизацию, т.е. представление оператора \hat{L} в виде произведения двух дифференциальных выражений

$$\hat{L} = \hat{L}_- \hat{L}_+,$$

$$\hat{L}_\mp = \partial/\partial t + \frac{1}{2\tau_a} \left(I \mp \sqrt{I + 4D_v^e \tau_a \partial^2/\partial x^2} \right), \quad (6)$$

которым соответствуют быстрый и медленный релаксационные процессы с параметрами τ_a и τ_v , фиксирующими временную шкалу. Здесь I — операторная единица.

Уравнение $\hat{L}_- n_v = 0$ описывает медленный релаксационный процесс, протекающий в масштабе гидродинамической шкалы. При $\tau_a \rightarrow 0$ оно переходит в классическое диффузионное уравнение. Именно его решение $n_v^-(t, x)$, записанное через функцию Бесселя, приводится в большинстве работ и считается решением (5).

В результате до сих пор не рассматривалось уравнение $\hat{L}_+ n_v = 0$, никак не связанное с диффузионным процессом, характер изменения решения которого во времени определяется τ_a . Поскольку в представлении (6) оператор \hat{L} дифференциальные выражения \hat{L}_- и \hat{L}_+ входят равноправным образом, устранить его из рассмотрения, положив $\tau_a \rightarrow 0$, не удастся. Но именно это уравнение приводит к потере закона сохранения в (5).

Если пренебречь этим обстоятельством, то подобный отход от классического описания позволяет наиболее просто объяснить существование двух вкладов релаксационных процессов в C_p вольфрама. Однако операторы \hat{L}_\mp действуют на одну и ту же функцию $n_v(t, x)$. Иными словами, при таком описании вакансии в зависимости от выбранного в эксперименте масштаба временной шкалы τ_a и τ_v должны обладать разными кинетическими характеристиками и вносить различающиеся почти на два порядка вклады в теплоемкость, что плохо согласуется с известными представлениями о свойствах точечных дефектов в кристаллах [3].

Чтобы отделить быстрый релаксационный процесс от медленного диффузионного, проведем разделение двух временных шкал в уравнении (5). Для этого перейдем от интегрального (3) к дифференциальному уравнению кинетического баланса для двухкомпонентной вектор-функции \mathbf{n}

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} n_1(t, x) \\ n_2(t, x) \end{pmatrix}, \quad N_{1,2}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} n_{1,2}(t, x) dx,$$

такой, чтобы для каждой компоненты этого решения было справедливо исходное уравнение (5). Если выбрать в качестве условия связи между n_1 и n_2 закон сохранения, определяемый (3),

$$N = N_1(t) + N_2(t)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} (n_1(t, x) + n_2(t, x)) dx, \quad \dot{N} = 0 \quad (7)$$

и ограничиться действительными элементами матричных коэффициентов, то уравнение для вектор-функции \mathbf{n} будет иметь вид

$$\partial \mathbf{n} / \partial t + \partial(\mathbf{Vn}) / \partial x = \mathbf{\Gamma n}, \quad (8)$$

где

$$\mathbf{V} = \lambda \left(\frac{v\Gamma_{12}}{2\Gamma_{21}} \frac{\Gamma_{12} + \Gamma_{21}}{\Gamma_{12}^2 + \Gamma_{21}^2} \right)^{1/2} \begin{pmatrix} -\Gamma_{12} - \Gamma_{21} & -\Gamma_{12} + \Gamma_{21} \\ -\Gamma_{12} + \Gamma_{21} & \Gamma_{12} + \Gamma_{21} \end{pmatrix}.$$

В этом уравнении матричный оператор скорости \mathbf{V} имеет собственные значения $V_a = \pm(D_v^e/\tau_a)^{1/2}$. В силу инвариантности уравнения (8) относительно группы линейных ортогональных преобразований это предельная скорость изменения пространственных неоднородностей в системе. Матрица $\mathbf{\Gamma}$ источника $\mathbf{\Gamma n}$ приведена в (3). Она обеспечивает выполнение закона сохранения в уравнении (8) в виде (7).

Уравнение (8) описывает эволюцию вектор-функции распределения атомов \mathbf{n} , находящихся в основном и метастабильном состояниях, к равновесной \mathbf{n}^e . При временах $t \gg \tau_a$ отношение компонент решения стремится к константе $n_2^e/n_1^e = \Gamma_{12}/\Gamma_{21}$, равной $N_a^e = \exp(-\Delta F_a/kT)$. Из уравнения первого порядка для вектор-функции \mathbf{n} следует уравнение второго порядка для ее компонент n_1 и n_2

$$\hat{L} n_{1,2} = 0, \quad \hat{L} = -\partial^2/\partial t^2 + \text{Sp}\mathbf{\Gamma}\partial/\partial t - \text{Det}\mathbf{V}\partial^2/\partial x^2.$$

Сравнивая его с (5), получим связь между коэффициентами уравнений $\tau_a = -(\text{Sp}\mathbf{\Gamma})^{-1}$, $D_v^e = (\text{Det}\mathbf{V}/\text{Sp}\mathbf{\Gamma})$. Согласно сделанным предположениям, уравнение (8) описывает быструю кинетику установления равновесной концентрации ПК в C_p вольфрама с характерным временем $\tau_a = (\Gamma_{12} + \Gamma_{21})^{-1}$.

Чтобы ввести гидродинамическую шкалу и получить описание вклада медленного релаксационного процесса в C_p , удобно рассматривать (8) как систему с двумя базисными состояниями, используя векторную аналогию [23],

$$\partial \mathbf{n} / \partial t = \hat{\mathbf{H}} \mathbf{n}, \quad \hat{\mathbf{H}} = \mathbf{\Gamma} - \mathbf{V}\partial/\partial x. \quad (9)$$

Возможность такого рассмотрения основана на том, что переход к уравнению (8) вводит для изучаемого процесса представление кристалла как двухуровневой невырожденной системы, находящейся в контакте с термостатом, воздействие которого на систему индуцирует переходы между уровнями.

При таком подходе недиагональные элементы $\hat{H}_{ij}(\partial/\partial x)$, $i \neq j$, матричного оператора $\hat{\mathbf{H}}$ описывают переходы атомов между основным $\langle 1|$ и метастабильным $\langle 2|$ состояниями, а мелкомасштабный процесс представляет суперпозиционное состояние $\langle n| = n_1\langle 1| + n_2\langle 2|$, в котором концентрации $n_{1,2}(t, x)$ имеют смысл плотности вероятности нахождения атомов в различных состояниях. Полная вероятность нахождения атомов

хотя бы в одном из базисных состояний определяется законом сохранения (7) и (после нормировки $N = 1$) равна единице.

Аналог гидродинамического приближения для данного случая получается путем перехода к новой системе базисных состояний $\langle I |$ и $\langle II |$ и новому вектору состояния $\langle n_v | = n_v^- \langle I | + n_v^+ \langle II |$, для которых матричный оператор \hat{N} будет диагональным. Выполнив для этого в системе (9) каноническое преобразование $\hat{N} = \mathbf{T}\hat{L}\mathbf{T}^{-1}$, где \mathbf{T} — унитарная матрица, имеем уравнение для стационарных состояний

$$\frac{\partial \mathbf{n}_v}{\partial t} = \hat{L}\mathbf{n}_v, \quad \mathbf{n}_v = \begin{pmatrix} n_v^-(t, x) \\ n_v^+(t, x) \end{pmatrix}, \quad \hat{L} = \begin{pmatrix} \hat{L}_- & 0 \\ 0 & \hat{L}_+ \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Здесь $\mathbf{n}_v = \mathbf{T}^{-1}\mathbf{n}$, а операторы \hat{L}_{\mp} заданы равенством (6). Оператор \hat{L} действует на вектор-функцию \mathbf{n}_v , компоненты $n_v^{\mp}(t, x)$ которой, согласно (5), имеют смысл концентрации вакансий или (для вектора состояния $\langle n_v |$) плотности вероятности нахождения вакансии в стационарном состоянии $\langle I |$ или $\langle II |$.

Видно, что в системе (10) инвариантная n_v^- и неинвариантная n_v^+ во времени части решения уравнения (5) оказываются отнесенными к разным стационарным состояниям. Но вероятность обнаружения вакансии в том или ином стационарном состоянии не должна меняться со временем. Поэтому, даже не проводя вычислений, можно утверждать, что вектор состояния $\langle n_v |$ совпадает с вектором базисного состояния $\langle I |$, а вероятность обнаружения вакансии в этом состоянии равна единице (см. Приложение 2). В новой системе оператор \hat{L}_+ , который приводит к нарушению закона сохранения в уравнении (5), исключается из рассмотрения, а релаксационный процесс, контролируемый диффузией вакансий, описывается только уравнением $\hat{L}_- n_v = 0$.

Таким образом, в высокотемпературной теплоемкости вольфрама обнаружено существование двух релаксационных процессов с характерными временами, различающимися при температуре плавления почти на пять порядков. Медленный релаксационный процесс описывает диффузионную кинетику установления равновесной концентрации вакансий в образце. Для объяснения существования быстрого релаксационного процесса предложено учесть конечное время образования и распада ПК. Показано, что оба эффекта можно рассматривать как единый флуктуационно-диссипационный процесс в рамках одного кинетического уравнения для двухкомпонентной вектор-функции.

Приложение 1

Выполнив в (5) преобразование Фурье по переменной x , получим

$$\begin{aligned} \hat{n}_v(t, \xi) &= \hat{n}_v^-(t, \xi) + \hat{n}_v^+(t, \xi), \\ \hat{n}_v^{\mp}(t, \xi) &= N_v^{\mp}(\xi) \exp[-t(1 \mp \varphi)], \\ \varphi &= \sqrt{1 - \xi^2}, \quad D_v^e = \tau_a = 1/2. \end{aligned}$$

Отсюда для полной концентрации вакансий, выраженной через Фурье-образ решения при $\xi = 0$, имеем

$$\begin{aligned} N_v &= \int_{-\infty}^{\infty} n_v(t, x) dx = \hat{n}_v(t, 0) \\ &= N_v^-(0) + N_v^+(0) \exp(-2t), \quad \dot{N}_v \neq 0, \end{aligned}$$

т. е. полная концентрация диффундирующего компонента не сохраняется. Устранить из рассмотрения решение $\hat{n}_v^+(t, \xi)$ по физическим соображениям не представляется возможным: оба решения $\hat{n}_v^{\mp}(t, \xi)$ ограничены и ведут себя одинаково при $\xi \rightarrow \pm\infty$.

В этом проявляется различие между решениями уравнения (5) и связанной с ним системы

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} J \\ n_v \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & -D_v^e/\tau_a \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \begin{pmatrix} J \\ n_v \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} -1/\tau_a & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J \\ n_v \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

состоящей из уравнения непрерывности и выражения для потока (4). Фурье-образ компоненты решения n_v системы имеет вид $\hat{n}_v = \hat{n}_v^-(t, \xi)$. Следовательно, $\hat{n}_v^-(t, 0) = \dot{N}_v^- = 0$, т. е. в системе в отличие от уравнения закон сохранения выполняется. Заметим, что, поскольку с точностью до размерного множителя $\hat{J} = \hat{n}_v^+(t, \xi)$, компонента $J \propto \exp(-t/\tau_a)$ и в масштабе гидродинамической шкалы $t \sim \tau_v \gg \tau_a$ поток становится равным нулю независимо от внешних условий.

Приложение 2

Выразив вероятности $N_{1,2}$ и N_v^{\mp} нахождения атомов в базисных состояниях $\langle 1 |$, $\langle 2 |$ и $\langle I |$, $\langle II |$ через Фурье-образ плотности вероятности $N_{1,2}(t) = \hat{n}_{1,2}(t, 0)$ и $N_v^{\mp}(t) = \hat{n}_v^{\mp}(t, 0)$, найдем связь между вектор-функциями вероятностей \mathbf{N} и \mathbf{N}_v для состояний $\langle n |$ и $\langle n_v |$

$$\mathbf{N} = \exp(\mathbf{\Gamma}t)\mathbf{N}_0 = \mathbf{P}(\exp \mathbf{R}t)(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{N}_0) = \mathbf{P}(\exp \mathbf{R}t)\mathbf{N}_v^0.$$

Здесь $\mathbf{N}_0, \mathbf{N}_v^0$ — начальные условия для вектор-функций \mathbf{N} и \mathbf{N}_v ; \mathbf{R} — диагональна форма матрицы $\mathbf{\Gamma}$; $\mathbf{P}, \mathbf{P}^{-1}$ — матрица собственных векторов и обратная ей.

Отсюда следует выражение для вектор-функции \mathbf{N} через вероятности N_v^{\mp} нахождения вакансии в стационарных базисных состояниях $\langle I |$ и $\langle II |$

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} N_1(t) \\ N_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Gamma_{21}\tau_a N_v^-(0) + N_v^+(0) \exp(-t/\tau_a) \\ \Gamma_{12}\tau_a N_v^-(0) - N_v^+(0) \exp(-t/\tau_a) \end{pmatrix}.$$

Из него, используя равенство (7), получим искомый результат

$$N_1(t) + N_2(t) = N_v^- = \int_{-\infty}^{\infty} n_v^-(t, x) dx = 1.$$

Видно, что в системе (10) в отличие от уравнения (5) решение $n_v^+(t, x)$ никак себя не проявляет: оно не вносит вклада в закон сохранения, а определяемая им вероятность нахождения вакансии в состоянии $\langle \Pi \rangle$ равна нулю.

Список литературы

- [1] G.H. Vineyard. *J. Phys. Chem. Sol.* **3**, 2, 121 (1957).
- [2] P. Haggi. *J. Stat. Phys.* **42**, 1/2, 105 (1986).
- [3] А. Дамаск, Дж. Динс. Точечные дефекты в металлах. Мир, М. (1966). С. 291.
- [4] P. Haggi, P. Talkner, M. Borcovec. *Rev. Mod. Phys.* **62**, 2, 251 (1990).
- [5] M. Gruebele, A.H. Zewail. *Phys. Today* **33**, 5, 24 (1990).
- [6] М.М. Якункин. *ФТТ* **33**, 9, 2682 (1991).
- [7] Я.А. Крафтмахер. *ФТТ* **27**, 1, 235 (1985).
- [8] Bu K.-D. Rasch, R.W. Siegel, G. Schultz. *Phil. Mag.* **41A**, 1, 91 (1980).
- [9] Я.А. Крафтмахер, П.Г. Стрелков. *ФТТ* **4**, 8, 2271 (1962).
- [10] М.М. Якункин. *ТВТ* **21**, 6, 1115 (1983).
- [11] J. Van den Syre. *Phys. Stat. Sol.* **39**, 2, 659 (1970).
- [12] Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. Металлургия. М. (1974). 280 с.
- [13] W. Danneberg. *Metall* **15**, 4, 977 (1961).
- [14] К.П. Гуров. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. Наука, М. (1978). 128 с.
- [15] R.A. Guyer, J.A. Krumhansl. *Phys. Rev. B* **148**, 3, 778 (1966).
- [16] D.D. Joseph, L. Preziosi. *Rev. Mod. Phys.* **61**, 1, 41 (1989); **62**, 2, 375 (1990).
- [17] С. Чепмен, Т. Каулинг. Математическая теория неоднородных газов. ИЛ, М. (1961).
- [18] Р. Балеску. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 2. Мир, М. (1978). 399 с.
- [19] В.А. Фок. *Тр. ГОИ* **4**, 34, 1 (1920).
- [20] М. Кац. Несколько вероятностных задач физики и математики. Наука, М. (1967). 176 с.
- [21] С.В. Соколов. *УФН* **161**, 3, 5 (1991).
- [22] L. Onsager, S. Machlup. *Phys. Rev.* **91**, 6, 1512 (1953); D. Jou, J. Casas-Vazquez, G. Lebon. *Rep. Prog. Phys.* **51**, 8, 1105 (1988).
- [23] Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. Фейнмановские лекции по физике. Т. 8. Мир, М. (1966). 271 с.