

Магомедов М.Н.

**Изучение
межатомного
взаимодействия,
образования
вакансий и
самодиффузии в
кристаллах**



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ ®

УДК 539.196, 539.219

541.182, 548.4

ББК 22.37

М 12



*Издание осуществлено при поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований по проекту 09-08-07014*

Магомедов М. Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 544 с. — ISBN 978-5-9221-1246-8.

Монография посвящена изучению теплофизических свойств вещества, в частности параметров межатомного (или межмолекулярного) взаимодействия, параметров образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. Излагаются современные методы расчета, а также оригинальные аналитические методики, разработанные автором. Впервые все параметры активационных процессов изучены, начиная от $T = 0$ К и заканчивая температурой перехода в жидкую фазу. Параметры как потенциала взаимодействия, так и активационных процессов рассчитаны для всех элементов Периодической таблицы, ряда молекулярных квантовых кристаллов, фуллеритов с различной массой фуллерена и бинарных кристаллов. Оценено изменение активационных параметров при вариации изотопного состава кристалла. Впервые эволюция параметров активационных процессов изучена как при уменьшении размера, так и при деформации формы нанокристаллов с различной структурой.

Для научных работников, специализирующихся в области теплофизики и материаловедения.

Табл. 56. Ил. 167. Библиогр. 649 назв.

ISBN 978-5-9221-1246-8

© ФИЗМАТЛИТ, 2010

© М. Н. Магомедов, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Введение	8
Глава 1. Аналитическая модель простого вещества, учитывающая вакансии в решетке и самодиффузию атомов	11
1.1. Трехфазная модель простого вещества: делокализация и локализация частиц	12
1.2. Гамильтониан и интеграл по фазовому пространству модели	14
1.3. Факторизация интеграла по фазовому пространству	18
1.4. Свободная энергия трехфазной модели простого вещества	23
1.5. Условия, которым должен удовлетворять формализм модели простого вещества	24
1.6. Энтропия трехфазной модели простого вещества	25
1.7. Условия для энергии образования вакансий и энергии делокализации	26
1.8. Проверка трехфазной модели простого вещества	30
1.9. Выводы	32
Глава 2. Метод расчета температуры Дебая и параметра Грюнайзена в кристаллах	33
2.1. Об учете температурной зависимости характеристической температуры	33
2.2. О соблюдении третьего начала термодинамики	35
2.3. О соблюдении закона Дюлонга–Пти	36
2.4. Метод вычисления характеристической температуры, предложенный автором	37
2.5. Расчет температуры Дебая и параметра Грюнайзена при $T = 0\text{ К}$	42
2.6. Расчеты температуры Дебая и параметра Грюнайзена для пятидесяти двух простых веществ	44
2.7. О вычислении температуры Дебая и параметра Грюнайзена для бинарных кристаллов	53
2.8. Об ангармонизме колебаний атомов в кристалле	54
2.9. О температуре Дебая и параметре Грюнайзена при различных давлениях	55

2.10. О влиянии вакансий на величины температуры Дебая и параметра Грюнайзена	57
2.11. Выводы	59
Глава 3. Метод самосогласованного определения параметров меж- атомного потенциала Ми–Леннарда-Джонса	60
3.1. Расчет координаты минимума потенциала	61
3.2. Расчет глубины минимума потенциала	65
3.3. Обзор методов определения степеней потенциала	66
3.4. Метод расчета параметров потенциала, предложенный автором	68
3.5. Расчет параметров межатомного потенциала для ван-дер-ваальсовых кристаллов	68
3.6. Расчет параметров межатомного потенциала для металлов	71
3.7. Интервалы допустимых значений параметров потенциала	81
3.8. Расчет параметров межатомного потенциала для подгруппы углерода	82
3.9. Тестирование потенциальных параметров подгруппы углерода	93
3.10. Прогноз параметров межатомного потенциала для радона	95
3.11. Прогноз потенциальных параметров для соединений элементов подгруппы углерода	97
3.12. Расчет параметров межионного потенциала для бинарных ионных кристаллов	100
3.13. Расчеты и прогнозы межмолекулярного потенциала для фуллеритов	101
3.14. Апробация потенциальных параметров фуллеритов	107
3.15. Использование потенциальных параметров при прогнозе свойств методом скейлинга	112
3.16. Изменение параметров потенциала при вариации изотопного состава кристалла	117
3.17. Прогноз параметров потенциала для T ₂ , HD, HT и DT	122
3.18. Об изменении фазовой диаграммы вещества при вариации изотопного состава	124
3.19. О корреляции параметров межатомного взаимодействия с положением элемента в Периодической системе	127
3.20. Корректировка параметров потенциала для лантаноидов	129
3.21. Оценка параметров потенциала для актиноидов	136
3.22. Выводы	144
Глава 4. Метод расчета параметров образования вакансий в структуре простого вещества	146
4.1. Метод расчета вакансионных параметров	146
4.2. Определение среднеквадратичного смещения для атома в Л- или Д-состоянии	149
4.3. Термодинамические параметры образования вакансий	152
4.4. Оценочные расчеты энергии создания вакансии	154

4.5. О проблемах расчета вакансионных параметров для кристаллов гелия	167
4.6. Расчет вакансионных параметров для квантовых криокристаллов . .	173
4.7. О корреляции вакансионных параметров с температурой плавления и массой атома	188
4.8. О корреляции вакансионных параметров криокристаллов друг с другом	194
4.9. Зависимость вакансионных параметров аргона от температуры . . .	195
4.10. О параметрах «нулевых вакансий» при $T = 0\text{ К}$	201
4.11. О некоторых эффектах, вызванных наличием «нулевых вакансий» при низких температурах	206
4.12. Об изменении концентрации вакансий при плавлении аргона	208
4.13. Расчет вакансионных параметров для металлов и полупроводников	216
4.14. Об эмпирических соотношениях для вакансионных параметров металлов	254
4.15. Изменение вакансионных параметров при плавлении металлов и полупроводников.	261
4.16. Зависимость параметров образования вакансий от изотопного состава кристалла	263
4.17. Выводы	265
Глава 5. Метод расчета параметров самодиффузии в структуре простого вещества	267
5.1. Метод расчета коэффициента самодиффузии в кристалле	267
5.2. Термодинамические параметры самодиффузии	272
5.3. О «компенсационных эффектах» для самодиффузии	275
5.4. Об эмпирических соотношениях для параметров самодиффузии . .	281
5.5. Особенности процесса самодиффузии при низких температурах . .	286
5.6. Об эффекте «вневакансионной самодиффузии»	289
5.7. Изменение параметров самодиффузии при плавлении металлов и полупроводников	293
5.8. Оценка доли делокализованных атомов при плавлении гелия	298
5.9. Зависимость параметров самодиффузии аргона от температуры . . .	301
5.10. Расчеты параметров самодиффузии для криокристаллов	310
5.11. Расчеты параметров самодиффузии для металлов и полупроводников	321
5.12. О величине самодиффузии в кристалле из D-атомов	374
5.13. Зависимость параметров самодиффузии от изотопного состава кристалла	377
5.14. О пределах выполнимости закона Аррениуса для самодиффузии изотопов.	383
5.15. Выводы	390

Глава 6. Зависимость свойств нанокристалла от размера и формы его поверхности	393
6.1. Модель нанокристалла с варьируемой формой поверхности	394
6.2. Зависимость среднего координационного числа от размера, формы поверхности и микроструктуры нанокристалла	396
6.3. О биморфизме и соотношении неопределенности для размера нанокристалла	401
6.4. Вычисление поверхностной энергии нанокристалла	409
6.5. Влияние температуры, размера и формы на величину поверхностной энергии	419
6.6. О поверхностной энергии криокристаллов при $T = 0\text{ К}$	426
6.7. Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от размера, формы и микроструктуры металлических нанокристаллов	432
6.8. Об условиях фрагментации и дендритизации нанокристалла	439
6.9. О поверхностном давлении (давлении Лапласа) в нанокристалле	448
6.10. О зависимости поверхностного давления от размера и температуры	452
6.11. О влиянии поверхностного давления на параметры плавления нанокристалла	461
6.12. Зависимость активационных параметров от размера и формы нанокристалла	469
6.13. О локализационном критерии фазового перехода «кристалл–жидкость»	476
6.14. Выводы	486
Заключение и основные выводы	489
Список основных обозначений	494
Список цитированных работ других авторов	504
Список цитируемых работ автора	533

Предисловие

Специализация науки привела к тому, что одни ученые работают в области низких температур, другие изучают плавление и жидкую фазу, третьи проводят исследования в области высоких давлений. В результате в настоящее время отсутствует единая аналитическая методика, позволяющая исходя из потенциала межатомного взаимодействия рассчитывать параметры активационных процессов (образования вакансии и самодиффузии), начиная от 0 К и до температуры плавления, при произвольном значении давления. В еще более зачаточном состоянии находится теория зависимости параметров активационных процессов от размера и формы нанокристалла. Один из вариантов решения указанных задач и предлагается в настоящей работе.

Монография обобщает в себе более 150 оригинальных научных работ автора (список которых для удобства читателей отдельно помещен в конце книги) и большой справочный материал по теплофизическим свойствам различных веществ. В ней представлены впервые полученные данные для активационных параметров многих веществ в различных термодинамических условиях, начиная от $T = 0$ К и до температуры плавления.

Часть включенных в монографию работ автора была выполнена при финансовой поддержке Фонда Сороса, РФФИ (грант № 02-03-33301 «Теоретическое изучение образования нанокристаллов углерода различной формы и размерности в различных P - T -условиях», 2002–2004 г.) и по программе фундаментальных исследований Отделения энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН (госконтракт № ИПГ-6-ОЭ «Устойчивость фазовых состояний и критические режимы тепломассопереноса», 2003–2006 г.). Во всех грантах автор являлся руководителем.

На разных этапах работы автору посчастливилось встретить людей, чьи бескорыстная помощь и доброжелательность способствовали написанию данной монографии. Хотелось бы отметить их здесь. Это Магомедов К. М., Зубов В. И., Магомедов К. Н., Панеш А. М., Асхабов А. М., Сурхаева З. М., Дибирова А. П., Асланова С. М., Филенко А. Д., Докучаева Т. И., Алхасов А. Б., Линников О. Д.

Автор благодарит всех участников семинара ОЛНИ: Агаларова А. М., Атаева Г. М., Абуева Я. К., Велиханова А. Р., Рабецкого М. Г., Петрик Г. Г., Гусейнова А. А. и других, поскольку в процессе дискуссий с ними он многому научился и прояснил многие задачи, рассматриваемые в настоящей монографии.

Автор с признательностью примет любые отзывы читателей, все пожелания и рекомендации по улучшению текста, графиков и численных данных из монографии по электронному адресу mahmag@dinet.ru.

Магомедов М. Н.
г. Махачкала, февраль 2009 г.

Введение

Природа с красоты своей
Покрова снять не позволяет,
И ты машинами не выудишь у ней,
Чего твой дух не угадает.

Владимир Соловьев — 1872

Процессы образования вакансий в решетке кристалла и миграции атомов по объему системы являются одними из самых загадочных в физике конденсированного состояния. Почему в плотной структуре твердого тела некоторые атомы покидают свои равновесные положения в узлах решетки (которые энергетически более устойчивы) и, образовав вакансии, начинают мигрировать по кристаллу? Фундаментальность этой проблемы обусловлена статистическими свойствами системы взаимодействующих частиц и универсальностью данного процесса для всех без исключения веществ. Прикладной характер задачи изучения вакансионных и диффузионных свойств вещества следует из необходимости как прогнозирования новых материалов с заданными свойствами, так и оценки диффузионных и прочностных характеристик уже известных веществ в труднодоступных для эксперимента областях P - T -диаграммы (здесь P — давление, T — температура).

На настоящий момент для теоретического изучения свойств материалов используются как численные методы (например, методы Монте-Карло и молекулярной динамики), так и аналитические подходы. При этом в последнее время работ, использующих аналитические методы, стало намного меньше, чем работ, в которых применяют «численный эксперимент». Среди аналитических методов можно условно выделить три подхода.

Первый, исходящий из атомного состава и кристаллической структуры вещества, основан на решении квантовомеханических уравнений типа уравнения Шредингера. Сложности, связанные с неоднозначностью выбора гамильтониана и с трудоемкими расчетами, привели к тому, что такой подход на сегодняшний день малоинформативен, поскольку реализация его сопряжена с решением системы многих взаимосвязанных уравнений. Поэтому сегодня данный подход позволяет получать лишь качественные результаты.

Противоположным «квантовомеханическому» подходу является использование эмпирических закономерностей. Данный метод основан на обнаруженных в экспериментах корреляциях различных измеримых параметров. Это позволяет предсказывать поведение вещества в равновесных условиях при условии определенности коэффициентов, входящих в корреляционные зависимости. Вместе с тем указанный метод

оказывается непригодным как в области фазового перехода первого рода (ФП1), так и в области высоких температур и давлений, где поведение корреляционных коэффициентов не определено. Неприменим он и при изучении размерных свойств, т. е. при переходе к нанокристаллам.

Третий подход, лежащий между «квантовомеханическим» и «эмпирическим», объединяет различные полуэмпирические методы, базирующиеся на использовании статистической теории с определенной моделью парного межатомного (межионного, межмолекулярного) взаимодействия. Именно он и является на сегодняшний день наиболее информативным, поскольку позволяет на основе параметров потенциала и структуры вещества изучать микроскопические процессы, приводящие к появлению и эволюции различных свойств, как в однофазной области, так и в области ФП либо при конечном размере системы.

К сожалению, специализация науки привела к тому, что одни ученые работают в области низких температур, другие изучают плавление и жидкую фазу, третьи проводят исследования в области высоких давлений, наноразмеров и т. д. В результате в настоящее время отсутствует единая аналитическая методика, позволяющая исходя из потенциала межатомного (межионного, межмолекулярного) взаимодействия рассчитывать параметры активационных процессов, начиная от $T = 0\text{ К}$ до температуры плавления, при произвольном значении давления. Один из вариантов решения этой задачи и предлагается в настоящей работе.

Особенность предлагаемой монографии заключается в том, что вакансионные и диффузионные параметры здесь исследованы в их непосредственной взаимосвязи. Исходя из термического и калорического уравнений состояния найдены условия, которым должны удовлетворять как вероятность активационного процесса, так и характеристическая температура системы частиц. Во второй главе получены выражения для температуры Дебая и параметра Грюнайзена. Указаны условия, которым должны удовлетворять данные функции для соблюдения третьего начала термодинамики при низких температурах и для соблюдения закона о равномерном распределении энергии по степеням свободы при высоких. Расчеты для пятидесяти двух простых веществ показали хорошее согласие с экспериментальными данными. Методика обобщена на случай бинарного кристалла типа АВ. Определены пределы ее применимости. В третьей главе предложена методика самосогласованного определения всех четырех параметров парного потенциала межатомного взаимодействия типа Ми–Леннарда–Джонса. Рассчитаны потенциальные параметры для четырех кристаллов инертных газов, девяти молекулярных кристаллов, семидесяти металлов, тридцати шести бинарных ионных кристаллов типа АВ, для фуллеренов C_{nc} при $nc = 15–120$. Изучены особенности взаимодействия атомов для элементов подгруппы углерода. Исследована корреляция параметров межатомного потенциала с положением атома в Периодической системе элементов. Осуществлен

прогноз потенциальных параметров для веществ, у которых отсутствуют необходимые для расчета экспериментальные данные (радон, лантаноиды, актиноиды). В четвертой и пятой главах разработаны методы расчета вероятности образования вакансий и коэффициента самодиффузии. С их помощью рассчитаны активационные параметры (термодинамический потенциал, энтальпия, энтропия, объем как образования вакансии, так и самодиффузии) для пяти кристаллов инертных газов, шести молекулярных кристаллов изотопов водорода, семи молекулярных криокристаллов и для семидесяти семи элементарных металлов и полупроводников в различных кристаллических модификациях. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными. Изучены активационные параметры при $T = 0\text{ К}$, и показано, что наличие вакансий и самодиффузии при $T = 0\text{ К}$ не противоречит третьему началу термодинамики. Исследована обоснованность ряда эмпирических соотношений для расчета активационных параметров. Показано, что энергетические параметры для активационных процессов возрастают с ростом доли тяжелого изотопа в кристалле, а энтропия и относительный объем изотопной зависимости не имеют. В шестой главе разработана модель нанокристалла в виде n -мерного прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности. Получены аналитические зависимости от размера, формы и структуры нанокристалла для следующих функций: среднего координационного числа; удельной поверхностной энергии; температуры Дебая; температуры плавления; температуры перехода в сверхпроводящее состояние; «поверхностного» давления. Апробация выражения для удельной поверхностной энергии показала хорошее согласие с экспериментальными данными для сорока шести веществ. Расчетные зависимости температуры Дебая, температуры плавления, температуры перехода в сверхпроводящее состояние от размера нанокристалла хорошо согласуются с экспериментальными. Впервые изучена зависимость активационных параметров от размера и формы нанокристалла. Предложен локализационный критерий для фазового перехода «кристалл–жидкость», согласно которому на границе «кристалл–жидкость» доля делокализованных атомов постоянна.

Все полученные в монографии основные расчетные формулы апробированы как путем изучения их согласования с известными физическими закономерностями, так и путем сопоставления результатов расчетов с экспериментальными данными либо с теоретическими оценками других авторов.

Глава 1

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА,
УЧИТЫВАЮЩАЯ ВАКАНСИИ В РЕШЕТКЕ
И САМОДИФФУЗИЮ АТОМОВ ¹⁾**

Весь предшествующий опыт убеждает нас в том, что природа представляет собой реализацию простейших математически мыслимых элементов.

А. Эйнштейн

Собрание научных трудов. Т. 4. с. 184. М.:
Наука, 1967.

Задача аналитического описания всей фазовой диаграммы простого вещества единой моделью (аналогично тому, как это сделано в модели Ван-дер-Ваальса ²⁾ при описании газовой области) восходит к началу XX века. Первые работы, позволившие аналитически описать твердую, жидкую и газовую фазы и фазовые переходы (ФП) между ними, принадлежат Леннарду-Джонсу и Девоншайру (J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire; 1937) [11–14] (см. также обзоры [15–18]). Учитывая позиционное разупорядочение кристалла при плавлении, эта модель, однако, не учитывала как делокализации атомов при плавлении, так и наличия вакантных узлов в решетке. Попытки улучшить ее путем учета корреляций в расположении атомов [19] или введения подгруппных констант [20] признаны неперспективными. В дальнейшем был предложен ряд других подходов к статистическому моделированию фазовой диаграммы простого вещества, среди которых можно выделить следующие направления:

- 1) метод коррелятивных функций условных распределений [21, 22];
- 2) метод корреляционных функций безусловных распределений [23, 24];

¹⁾ [1а–5а, 7а–9а, 11а, 15а, 18а, 21а–25а, 29а, 34а]

²⁾ Ян Дедерик Ван-дер-Ваальс (J. D. Van der Waals: 1837–1923) получил уравнение состояния реальных газов в 1873 г.

3) введение «твердоподобных» и «газоподобных» степеней свободы у атома [25];

4) модель Ван-дер-Ваальса со степенью кристаллического упорядочения [26];

5) метод самосогласованных фононов, где также вводится вероятность нахождения атома в «твердоподобном» и в «жидкоподобном» состояниях [27];

6) метод составной модели с введением параметра разупорядочения [28].

Несмотря на обилие предложенных подходов к решению проблемы аналитического описания фазовой диаграммы простого вещества, данная задача актуальна и по сей день. В основном это связано с отсутствием (даже для простого вещества) ясных представлений о физических причинах ФП первого рода типа «кристалл–жидкость» (ФПК-Ж).

1.1. Трехфазная модель простого вещества: делокализация и локализация частиц

Рассмотрим n -мерную систему, состоящую из N тождественных сферически-симметричных частиц, масса каждой из которых равна m . Пусть объем V и температура T системы известны из эксперимента, причем на величины V и T не накладывается никаких ограничений. Таким образом, частицы системы могут как быть локализованными в некоторой области объема, так и перемещаться по всему объему системы. При этом со временем локализованные частицы способны стать делокализованными, и наоборот. Очевидно, что в газовой фазе почти все частицы делокализованы, а в твердой фазе — локализованы.

Рассмотрим решеточную трехфазную модель вещества, в которой часть частиц ($N - N_d$) локализована в ячейках виртуальной решетки, а остальная их часть (N_d) делокализована, т.е. эти частицы могут перемещаться по всему объему системы V . Здесь будет использоваться термин «виртуальная решетка», поскольку структуру жидкости и даже газа мы представляем в виде некоторой регулярной решетки из вакантных (N_v) и занятых (N) ячеек.

Допустим, что распределение делокализованных частиц (Д-частиц) по энергии подчиняется распределению Больцмана¹⁾. Тогда для числа Д-частиц, имеющих энергию от E до $E + dE$, можно принять выражение [29, с. 79]

$$dN_d(E) = [A_n / (2\pi\hbar)^n] \exp[-E(\mathbf{r}, \mathbf{p}) / k_B T] d\mathbf{r} d\mathbf{p},$$

¹⁾ Людвиг Больцман (Ludwig Boltzmann: 1844–1906) обобщил распределение Максвелла на случай многоатомного молекулярного газа взаимодействующих молекул в 1868 г.

где \hbar и k_B — постоянные Планка ¹⁾ и Больцмана; $d\mathbf{r}$ и $d\mathbf{p}$ — изменение координаты и импульса Д-частицы в фазовом пространстве; постоянная A_n определяется из условия нормировки:

$$[A_n/(2\pi\hbar)^n] \int_V d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p} \exp[-E(\mathbf{r}, \mathbf{p})/k_B T] = N.$$

Заметим, что здесь мы считаем все N -частицы системы находящимися в делокализованном состоянии (т. е. им доступен весь объем системы). Именно поэтому интеграл по координате распространяется на весь объем системы, а интеграл по импульсу — от $-\infty$ до $+\infty$. В случае наличия в системе $N - N_d$ локализованных частиц (Л-частиц), которые имеют ограниченную область значений как для координаты, так и для импульса, использовать условие нормировки в вышеприведенном виде было бы уже нельзя. Во избежание этих математических трудностей при вычислении A_n мы и полагаем, что все N частиц системы находятся в Д-состоянии.

Представим энергию Д-частицы как сумму кинетической и потенциальной энергий:

$$E(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m + U(\mathbf{r}).$$

Интегрируя выражение для dN_d по \mathbf{r} , получим число Д-частиц, вектор импульса которых лежит в интервале от \mathbf{p} до $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$. Переходя к сферическим n -мерным координатам и интегрируя по углам, определим число Д-частиц, величина импульса которых лежит в интервале от p до $p + dp$. Переходя от импульса к кинетической энергии $E_k = p^2/2m$, найдем число Д-частиц, величина кинетической энергии которых лежит в интервале от E_k до $E_k + dE_k$:

$$dN_d(E_k) = [N/\Gamma(n/2)] \exp(-E_k/k_B T) (E_k/k_B T)^{(n/2)-1} d(E_k/k_B T).$$

Таким образом, для числа Д-частиц в n -мерной системе мы используем распределение Максвелла ²⁾, которое справедливо для любой классической системы с произвольными силами взаимодействия между частицами:

$$N_d = N[\Gamma(n/2)]^{-1} \int_{E_d/k_B T}^{\infty} \exp(-t)t^{(n/2)-1} dt = Nx(E_d/k_B T). \quad (1.1)$$

¹⁾ Макс Карл Эрнст Людвиг Планк (M. Planck: 1858–1947) в 1900 г., изучая излучение резонатора, ввел понятие о неделимых порциях энергии — квантах, а также универсальную постоянную $h = 2\pi\hbar$.

²⁾ Джеймс Кларк Максвелл (J. C. Maxwell: 1831–1879) открыл закон распределения молекул одноатомного идеального газа по скоростям в 1860 г.

Здесь функция $x(E_d/k_B T)$ определяет вероятность частицы иметь кинетическую энергию выше значения E_d («энергии делокализации» в n -мерной решеточной модели); $\Gamma(n/2)$ — гамма-функция [30]:

$$\Gamma(n/2) = \begin{cases} \pi^{1/2}/2 & \text{при } n = 3; \\ 1 & \text{при } n = 2; \\ \pi^{1/2} & \text{при } n = 1. \end{cases} \quad (1.2)$$

Заметим, что, как недавно было показано методом молекулярной динамики [478], в кристалле, аморфной и жидкой фазах распределение по скоростям является максвелловским.

1.2. Гамильтониан и интеграл по фазовому пространству модели

Определим гамильтониан модели, в которой N_d частиц делокализовано, а $N - N_d$ частиц локализовано и имеет j -ю конфигурацию в виртуальной решетке из $N + N_v$ ячеек, как

$$\begin{aligned} H_j(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \\ = K_D(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_{N_d}) + K_L(\mathbf{p}_{N_d+1}, \dots, \mathbf{p}_N) + \Pi_j(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \end{aligned} \quad (1.3)$$

Первое слагаемое в (1.3) представляет собой кинетическую энергию делокализованных частиц:

$$K_D(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_{N_d}) = \sum_{i=1}^{N_d} \mathbf{p}_i^2 / 2m, \quad (1.4)$$

где \mathbf{p}_i — импульс i -й частицы; m — масса частицы.

Второе слагаемое — это кинетическая энергия локализованных частиц, а третье — потенциальная энергия взаимодействия всех частиц между собой.

Объем n -мерной системы равен сумме объемов, приходящихся на одну (занятую либо вакантную) ячейку (v_a), форму которой мы будем считать сферической:

$$V = v_a(N + N_v)/k_y; \quad v_a = \Omega_n (c/2)^n = k_y [V/(N + N_v)], \quad (1.5)$$

где c — расстояние между центрами ближайших ячеек; k_y — коэффициент упаковки структуры из $N + N_v$ n -мерных сферических ячеек;

$$\Omega_n = 2\pi^{n/2}/n\Gamma(n/2) = \begin{cases} 4\pi/3 & \text{при } n = 3; \\ \pi & \text{при } n = 2; \\ 2 & \text{при } n = 1. \end{cases} \quad (1.6)$$

Запишем первое координационное число (среднее по системе) в виде

$$\begin{aligned} k_n &= k_n^0 [N/(N + N_v)] = k_n^0 (1 - \phi) = k_n^0 / (1 + z); \\ \phi &= N_v / (N + N_v); \quad z = N_v / N; \\ \phi &= z / (1 + z); \quad z = \phi / (1 - \phi), \end{aligned} \quad (1.7)$$

где k_n^0 — первое координационное число при $N_v = 0$, т. е. число соседних ячеек в исходной виртуальной решетке.

Вероятность ϕ образования вакансии в решеточной модели простого вещества предлагается описывать выражением (более детально оно будет получено в гл. 4) [14a]:

$$\phi = N_v / (N + N_v) = 1 - \operatorname{erf} [(E_v / k_B T)^{1/2}], \quad (1.8)$$

где E_v — энергия, необходимая для создания вакантного узла; интеграл вероятностей имеет обычный вид [30]:

$$\operatorname{erf}(x) = (2/\pi^{1/2}) \int_0^x \exp(-t^2) dt. \quad (1.9)$$

Представим потенциальную энергию взаимодействия частиц системы в виде

$$\begin{aligned} \Pi_j(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) &= \\ &= U^0(\mathbf{r}_1^0, \dots, \mathbf{r}_N^0) + \Delta_D(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_d})_j + \Delta_L(\mathbf{r}_{N_d+1}, \dots, \mathbf{r}_N)_j. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Здесь первое слагаемое представляет собой потенциальную энергию статического взаимодействия, т. е. взаимодействия, при котором все частицы находятся в центрах ячеек виртуальной решетки. Второе слагаемое — это поправочный член к статической энергии взаимодействия делокализованных частиц со своим окружением, возникающий за счет смещения Д-частиц от центров ячеек. Аналогично второму возник и третий член суммы (1.10): это поправка, возникающая из-за смещения локализованных частиц от центров ячеек при совершении ими колебательных движений. Здесь и далее мы используем для Д-частиц номера от 1 до N_d , а для Л-частиц — от $N_d + 1$ до N . Индекс j указывает конфигурацию Л-частиц в виртуальной решетке из $N + N_v$ ячеек.

Представим Δ_D в виде суммы членов, зависящих от координаты одной частицы (предположение о «сепарабельности» гамильтониана Д-частиц [31, с. 69]). При этом если Д-частица находится в центре ячейки (т. е. если $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^0$), то поправка в ее взаимодействие с окружением равна нулю:

$$\Delta_D(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_d})_j \cong \sum_{i=1}^{N_d} E_j(\mathbf{r}_i); \quad E_j(\mathbf{r}_i^0) \equiv 0. \quad (1.11)$$

Тогда гамильтониан системы можно представить как

$$H_j = \sum_{i=1}^{N_d} \mathbf{p}_i^2/2m + U^0(\mathbf{r}_1^0, \dots, \mathbf{r}_N^0) + \Phi_j + \sum_{i=1}^{N_d} E_j(\mathbf{r}_i), \quad (1.12)$$

где Φ_j — функция (зависящая от координат и импульсов Л-частиц, а также от размещения Л-частиц в решетке из $N + N_v$ ячеек), которая описывает энергию колебаний Л-частиц в ячейках:

$$\Phi_j = K_L(\mathbf{p}_{N_d+1}, \dots, \mathbf{p}_N)_j + \Delta_L(\mathbf{r}_{N_d+1}, \dots, \mathbf{r}_N)_j. \quad (1.13)$$

Как известно, при описании статистической системы необходимо учитывать только физически различные ее состояния, т.е. пользоваться «правильным бoльцмановским подсчетом» состояний системы [29, с. 75; 31, с. 78]. Число & возможных перестановок частиц, которые не изменяют состояния системы, равно произведению числа возможных перестановок Д-частиц между собой (поскольку Л-частицы не могут участвовать в перестановках из-за их локализованности) и числа возможных размещений (конфигураций) Д-частиц по $N + N_v$ ячейкам виртуальной решетки (F_{dv}):

$$\& = N_d! F_{dv}, \quad \text{где } F_{dv} = \{N!/[N_d!(N - N_d)!]\}[(N + N_v)!/(N!N_v!)]. \quad (1.14)$$

Первый сомножитель в F_{dv} представляет собой число возможных размещений N_d Д-частиц по всем N частицам системы, а второй — число возможных размещений N неразличимых частиц среди $N + N_v$ ячеек решетки при условии, что каждая ячейка виртуальной решетки содержит не более одной частицы.

Поскольку центр Д-частицы может перемещаться по всему объему системы, а центр Л-частицы — только в пределах ячейки, в которой она локализована, для интеграла по фазовому пространству (иногда называемому статистическим интегралом [35, с. 64; 39, с. 110], интегралом состояний [29], фазовым интегралом [38, с. 116] или функцией состояний [47, с. 196]) n -мерной системы можно записать

$$Q(V, T) = (2\pi\hbar)^{-nN} \&^{-1} \int_V \dots \int_V d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N_d} \int_{p_m}^{\infty} \dots \int_{p_m}^{\infty} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_{N_d} \times \\ \times \sum_{j=1}^{F_{dv}} \int_{v_{N_d+1}(j)} \dots \int_{v_N(j)} d\mathbf{r}_{N_d+1} \dots d\mathbf{r}_N \int_0^{p_m} \dots \int_0^{p_m} d\mathbf{p}_{N_d+1} \dots d\mathbf{p}_N \exp\left(-\frac{H_j}{k_B T}\right), \quad (1.15)$$

где $p_m = (2mE_d)^{1/2}$ — величина импульса, разделяющего Л- и Д-частицы; $v_i(j)$ — область доступности для i -го атома при j -й конфигурации Л-частиц. Сумма по j берется по всем конфигурациям Л-частиц, т.е. от 1 до F_{dv} .

Выражение (1.15) для интеграла по фазовому пространству было введено нами впервые. В подходах других авторов либо не учитывались пределы возможных значений импульсов Л- и Д-частиц, либо некорректно определялась величина $\&$.

Подставив (1.12) в (1.15), можно получить

$$Q(V, T) = Q_i Q_s Q_k (1/F_{dv}) \sum_{j=1}^{F_{dv}} Q_d(j) Q_w(j). \quad (1.16)$$

Входящий сюда первый множитель представляет собой функцию «трансляционного движения» Д-частиц:

$$Q_i = [(mk_B T / 2\pi \hbar^2)^{n/2} (eV/N)]^{N_d}, \quad (1.17)$$

где e — основание натурального логарифма. Множитель N/e возникает из-за использования приближения Стирлинга ¹⁾ [29, с. 74]: $N! \cong (N/e)^N (2\pi N)^{1/2} \cong (N/e)^N$.

Второй множитель — это функция статического взаимодействия частиц:

$$Q_s = \exp[-U^0(\mathbf{r}_1^0, \dots, \mathbf{r}_N^0) / k_B T] \cong \exp[-U^0(\rho, k_n) / k_B T]; \quad (1.18)$$

$$\rho = N/V = N k_y / \{(N + N_v) \Omega_n (c/2)^n\}. \quad (1.19)$$

Третий множитель — функция «перестановочного движения» частиц, имеющая вид

$$Q_k = (xN/e)^{N_d} (1/N_d!) \cong (2\pi N_d)^{-1/2}. \quad (1.20)$$

Необходимо подчеркнуть, что множитель N/e появился в Q_i из-за применения формулы Стирлинга в виде $N! \cong (N/e)^N (2\pi N)^{1/2} \cong (N/e)^N$, хотя здесь должно стоять $N_d!$. Член Q_k учитывает так называемую коллективную энтропию, т.е. описывает возникновение множителя $1/N!$ в интеграле по фазовому пространству при переходе от твердой фазы (где частицы локализованы и перестановок нет) к газу.

Отметим, что при вычислении Q_i мы учитывали, что интегралы по импульсам для Д-частиц в (1.15) начинаются не от нуля, а от $p_m = (2mE_d)^{1/2}$ (величины импульса, разделяющего Л- и Д-частицы). Тогда

$$\begin{aligned} I n_p &= (2\pi \hbar)^{-n} \int_{p_m}^{\infty} d\mathbf{p} \exp(-\mathbf{p}^2 / 2mk_B T) = \\ &= (2\pi \hbar)^{-n} n \Omega_n \int_{p_m}^{\infty} p^{n-1} \exp(-p^2 / 2mk_B T) dp, \end{aligned}$$

¹⁾ Джеймс Стирлинг (James Stirling: 1692–1770) получил данное приближение в 1730 г.

где множитель $n\Omega_n$ есть результат интегрирования по углам. Переходя к безразмерной энергетической переменной $t = p^2/2mk_B T$, получаем

$$In_p = (2\pi\hbar)^{-n} (2\pi mk_B T)^{n/2} [\Gamma(n/2)]^{-1} \int_{E_d/k_B T}^{\infty} \exp(-t) t^{(n/2)-1} dt = \\ = (mk_B T/2\pi\hbar)^{n/2} x(E_d/k_B T).$$

Если производить интегрирование по импульсам Д-частиц не от $p_m = (2mE_d)^{1/2}$, а от нуля (что обычно и делается для газа), то множитель $x(E_d/k_B T)$ в функции In_p будет отсутствовать. Однако поскольку Д-частицы по определению не могут иметь кинетическую энергию меньше E_d , множитель $x(E_d/k_B T)$ войдет в функцию In_p , а далее — в Q_k из (1.20).

Четвертый сомножитель в (1.16) представляет собой функцию «динамического взаимодействия» Д-частиц. Он возникает из-за миграции Д-частиц по всему объему системы при j -й конфигурации Л-частиц:

$$Q_d(j) = \left\{ (1/V) \int_V d\mathbf{r} \exp[-E_j(\mathbf{r})/k_B T] \right\}^{N_d}. \quad (1.21)$$

Пятый сомножитель — это функция «колебательного движения» Л-частиц при j -й их конфигурации (т.е. расположении по $N + N_v$ ячейкам виртуальной решетки):

$$Q_w(j) = (2\pi\hbar)^{-n(N-N_d)} \int_{v_{N_d+1}(j)} \dots \int_{v_N(j)} d\mathbf{r}_{N_d+1} \dots d\mathbf{r}_N \times \\ \times \int_0^{p_m} \dots \int_0^{p_m} d\mathbf{p}_{N_d+1} \dots d\mathbf{p}_N \exp(-\Phi_j/k_B T). \quad (1.22)$$

Здесь, как и в выражениях (1.15) и (1.17), $p_m = (2mE_d)^{1/2}$ — величина импульса, разделяющего Л- и Д-состояния частицы.

1.3. Факторизация интеграла по фазовому пространству

Представим энергию колебательного движения Л-частиц в виде суммы энергий отдельных колеблющихся частиц (независимые осцилляторы):

$$\Phi_j = \sum_{i=1}^{N-N_d} \nu_{\omega}(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i). \quad (1.23)$$

Подобное приближение («сепарабельности гамильтониана» Л-частиц [29, с. 93; 31, с. 69]) позволяет нам избавиться от зависимости «коле-

бательной энергии» от размещения Л-атомов по различным ячейкам виртуальной решетки. В результате (1.22) преобразуется к выражению

$$Q_w = \left\{ (2\pi\hbar)^{-n} \int_{v_a} d\mathbf{r} \int_0^{p_m} d\mathbf{p} \exp[-\nu_\omega(\mathbf{p}, \mathbf{r})/k_B T] \right\}^{N-N_d}. \quad (1.24)$$

Пусть частицы взаимодействуют посредством парного потенциала типа Ми-Леннарда-Джонса [11–15] (более детально данный потенциал будет рассмотрен в гл. 3):

$$\varphi(r) = D[a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a]/(b-a), \quad (1.25)$$

где D и r_0 — глубина и координата минимума потенциала; a и b — параметры «дальнодействия» и «жесткости». Схематичный вид такого потенциала представлен на рис. 1.1.

Тогда статическая потенциальная энергия примет вид

$$U^0(\rho, k_n) = N(k_n D/2)[a(r_0/c)^b - b(r_0/c)^a]/(b-a) = N(k_n D/2)U_0(y), \quad (1.26)$$

где введены обозначения:

$$U_0(y) = (ay^{b/n} - by^{a/n})/(b-a); \quad (1.27)$$

$$y = (r_0/c)^n = (\rho/\rho_0)(1+z) = (\rho/\rho_0)(1-\phi)^{-1}; \quad \rho_0 = (k_y/\Omega_n)(2/r_0)^n. \quad (1.28)$$

Для нахождения входящей в (1.21) функции $E(r)$ используем метод определения среднего поля, в котором движется Д-частица, предложенный еще Дж. Е. Леннардом-Джонсом и А. Ф. Девоншайром (J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire) [11–14] и использовавшийся в работах [15, с. 243; 16, с. 216].

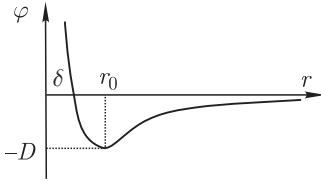


Рис. 1.1. Схематичный вид парного потенциала типа Ми-Леннарда-Джонса: $\delta = r_0(a/b)^{1/(b-a)}$; $\varphi(\delta) = 0$; $\varphi(r_0) = -D$

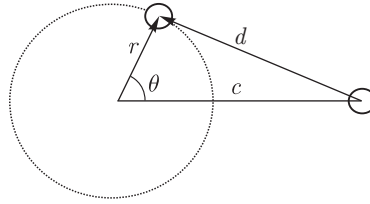


Рис. 1.2. Схема, поясняющая вычисление среднего потенциально-го поля $\varphi_n(r)$, в котором движется взаимодействующая со своим окружением Д-частица

Рассмотрим две частицы (рис. 1.2), одна из которых (правая) находится в центре своей ячейки, а вторая (левая) — на расстоянии r от центра своей ячейки и на расстоянии d от центра правой ячейки. Проведем усреднение по углам функции взаимодействия (1.23). Для

трехмерного случая имеем

$$\overline{\varphi_3(r)} = (4\pi r^2)^{-1} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\Psi \varphi(d) r^2 \sin \theta,$$

где расстояние между частицами $d = (c^2 + r^2 - 2cr \cos \theta)^{1/2}$.

Для двух- и одномерного случаев можно записать

$$\overline{\varphi_2(r)} = (2\pi r)^{-1} \int_0^{2\pi} d\theta \varphi(d) r; \quad \overline{\varphi_1(r)} = [\varphi(c-r) + \varphi(c+r)]/2.$$

Произведя интегрирование, для n -мерного случая получаем

$$\overline{\varphi_n(r)} = [D/(b-a)] \{ ay^{b/n} [l_n(b,t) + 1] - by^{a/n} [l_n(a,t) + 1] \}, \quad (1.29)$$

где $t = r/c$; функция $l_n(k,t)$ для трех-, двух- и одномерной системы имеет вид

$$l_3(k,t) = \{ [(1+t)^{k-2} - (1-t)^{k-2}] / [2(k-2)t(1-t^2)^{k-2}] \} - 1;$$

$$l_2(k,t) = (1/2\pi) \int_0^{2\pi} d\theta (1+t^2 - 2t \cos \theta)^{-k/2} - 1;$$

$$l_1(k,t) = \{ [(1+t)^k + (1-t)^k] / [2(1-t^2)^k] \} - 1.$$

При таком способе счета среднего потенциального поля $\overline{\varphi_n(r)}$, в котором движется Д-частица, взаимодействующая со своим окружением, должно выполняться неравенство $b > a > n - 1$.

Отняв от полученной функции $\overline{\varphi_n(r)}$ величину статической потенциальной энергии $\overline{\varphi_n(r=0)} = \varphi(c)$, найдем среднюю поправку к статической энергии взаимодействия двух частиц, возникающую за счет смещения одной из них (в данном случае Д-частицы) от центра своей ячейки. Умножая полученное выражение на число ближайших занятых ячеек, мы и определим функцию $E(r)$.

Таким образом, для функции $E(r)$ и интеграла из (1.21) имеем

$$E(r) = k_n [\overline{\varphi_n(r)} - \varphi(c)] = k_n^0 (1 - \phi) [D/(b-a)] [ay^{b/n} l_n(b,t) - by^{a/n} l_n(a,t)]; \quad (1.30)$$

$$In = (1/V) \int_V d\mathbf{r} \exp[-E(r)/k_B T] = [(N + N_v)/V] \int_{V/(N+N_v)} dr \exp[-E(r)/k_B T] \Omega_n n r^{n-1}, \quad (1.31)$$

где $t = r/c$.

Поведение функции $E(r)$ для трехмерного случая ($n = 3$) при $a = 6$, $b = 12$, $Dk_n^0(1 - \phi) = 1$ и разных значениях относительной плотности $r_0/c = y^{1/3} = [(\rho/\rho_0)/(1 - \phi)]^{1/3}$ показано на рис. 1.3.

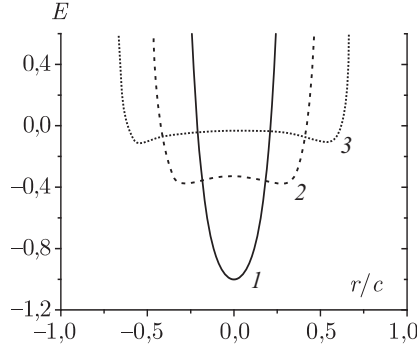


Рис. 1.3. Поведение функции $E(r/c)$ для $n = 3$ и параметров потенциала $a = 6$, $b = 12$, $Dk_n^0(1 - \phi) = 1$: 1 — кристалл ($r_0/c = 1$); 2 — жидкая фаза ($r_0/c = 0,75$); 3 — газовая фаза ($r_0/c = 0,5$)

Легко показать, что функции $l_3(k, t)$ и $l_1(k, t)$ инвариантны относительно t , т. е. не меняют своего вида при замене t на $-t$. В связи с этим функция $E(r)$ симметрична по $t = r/c$ (рис. 1.3). Поэтому интеграл (1.31) можно представить в виде

$$In = 2^n k_y n \int_0^{\alpha_n} dt t^{n-1} \exp[-E(t)/k_b T], \quad (1.32)$$

где постоянная, определяющая относительный размер области доступности для Д-частицы, находится из предельного условия, которому должна удовлетворять функция In в пределе «идеального газа»: $\lim_{E/k_b T \rightarrow 0} In = 1$. Отсюда

$$\alpha_n = 0,5 k_y^{-1/n}. \quad (1.33)$$

В результате для функции «динамического взаимодействия» Д-частицы (1.21) получаем

$$Q_d = \left\{ 2^n k_y n \int_0^{\alpha_n} dt t^{n-1} \exp[-E(t)/k_b T] \right\}^{N_d}, \quad (1.34)$$

где введено обозначение

$$\begin{aligned} E(t) &= k_n^0(1 - \phi) DU(y, t); \\ U(y, t) &= [ay^{b/n} l_n(b, t) - by^{a/n} l_n(a, t)] / (b - a). \end{aligned} \quad (1.35)$$

Если все частицы локализованы, т.е. если $N_d = 0$ или $x = 0$, из (1.16) имеем

$$\lim_{N_d=0} Q(V, T) = Q_s (1/F_{dv}) \sum_{j=1}^{F_{dv}} Q_w(j), \quad (1.36)$$

где согласно (1.14) $F_{dv} = (N + N_v)! / (N! N_v!)$. Допустив, что вакансий в структуре нет, т.е. $N_v = 0$ и поэтому $F_{dv} = 1$, мы получим выражение для функции состояния идеального (безвакансионного) кристалла [31, с. 378].

В другом предельном случае, когда все частицы делокализованы ($N_d = N$ или $x = 1$), с учетом того что Q_d не будет зависеть от конфигурации Л-частиц, легко получить

$$\lim_{N_d=N} Q(V, T) = Q_i Q_s Q_d. \quad (1.37)$$

Последнее выражение совпадает с интегралом по фазовому пространству для газа в приближении «свободного объема» [15, с. 231]. В данном случае «свободный объем» имеет вид

$$v_f = [V/(N + N_v)] Q_d^{1/N_d} = \int_{V/(N+N_v)} dr \exp[-E(r)/k_b T] \Omega_n n r^{n-1}. \quad (1.38)$$

Поскольку в предельных случаях (1.16) переходит в выражения для функции состояния кристалла и газа, можно утверждать, что оно полностью учитывает «коллективную энтропию» [15, с. 227; 32; 33]. «Коллективная энтропия» определяет собой ту поправку, которую необходимо было включать в «твердоподобные» или в «газоподобные» теории жидкого состояния для корректного учета в них как разницы в областях доступности у Л- и Д-частиц, так и числа возможных перестановок в системе, где одна часть частиц локализована, а другая их часть может диффундировать по всему объему системы. В нашем случае «параметр коллективной энтропии»

$$\sigma_s = \left(\frac{N_d^{N_d}}{N_d!} \right)^{1/N} = \left(\frac{N_d! e^{N_d}}{N_d!} \right)^{1/N} = \exp[x(V/N, T)]. \quad (1.39)$$

Легко убедиться, что данный параметр равен e при $x = 1$ (т.е. для идеального газа) и становится равным 1 при $x = 0$ (т.е. для идеального кристалла). Таким образом, «коллективная энтропия» в рассматриваемом подходе учитывается полностью, что еще раз подтверждает охват в рамках данного подхода всех трех фаз простого вещества и фазовых переходов между ними.

1.4. Свободная энергия трехфазной модели простого вещества

Определим удельную (на частицу) свободную энергию (свободную энергию Гельмгольца¹⁾, или изотермо-изохорический потенциал стандартным выражением [29, 31, 34]:

$$f = -(k_B T/N) \ln Q = f_i + f_s + f_k + f_d + f_w. \quad (1.40)$$

Первое слагаемое в (1.40) представляет собой свободную энергию трансляционного движения Д-частиц:

$$f_i = -x k_B T \ln [(T/A_d)^{n/2} (\rho_0/\rho)]; \quad A_d = (2\pi \hbar^2/m k_B) (\rho_0/e)^{2/n}. \quad (1.41)$$

Второе слагаемое — это свободная энергия «статического взаимодействия» всех частиц между собой:

$$f_s = (k_n^0/2)(1 - \phi) D U_0(y); \quad U_0(y) = (ay^{b/n} - by^{a/n})/(b - a). \quad (1.42)$$

Третье слагаемое — удельная свободная энергия «перестановочного движения» частиц, которая при $N \rightarrow \infty$ близка к нулю:

$$f_k = -(k_B T/N) \ln [(N_d/e)^{N_d} (1/N_d!)] \cong (k_B T/2N) \ln (2\pi N_d) \cong 0,$$

где применена формула Стирлинга: $N! \cong (N/e)^N (2\pi N)^{1/2}$. Отметим, что при $N_d = 0$ имеем $N_d! = 1$ и поэтому $f_k(N_d = 0) = 0$. Фактически, функция f_k отлична от нуля только в конечной системе ($N \neq \infty$), а также при $N_d = N$, т. е. для газовой фазы. Поэтому в «термодинамическом пределе», т. е. при $N \rightarrow \infty$, слагаемое f_k можно считать равным нулю.

Член f_d представляет собой свободную энергию «динамического взаимодействия Д-частиц»:

$$f_d = -x k_B T \ln [2^n k_y n g_n(\rho, T)];$$

$$g_n(\rho, T) = \int_0^{\alpha_n} dt t^{n-1} \exp [-E(t)/k_B T]. \quad (1.43)$$

Пятое слагаемое в (1.40) — это удельная свободная энергия «колебательного движения» Л-частиц. Из (1.22)–(1.24) имеем

$$f_w = -(k_B T/N) \ln \left[F_{dv}^{-1} \sum_{j=1}^{F_{dv}} Q_w(j) \right] =$$

$$= -[k_B T(N - N_d)/N] \ln \left\{ (2\pi \hbar)^{-n} \int_{v_a} dr \int_0^{p_m} d\mathbf{p} \exp [-\nu_\omega(\mathbf{p}, \mathbf{r})/k_B T] \right\}.$$

¹⁾ Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольц (F. L. F. Helmholtz: 1821–1894).

В отличие от Д-частиц (которые движутся по всему объему системы V и энергия которых меняется непрерывно от E_d до ∞), энергия колеблющихся в потенциальных ямах Л-частиц изменяется квантованным образом. Поэтому расчет энергии колебаний мы будем производить квантовым методом [31, главы 3 и 10]:

$$(2\pi\hbar)^{-n} \int_{v_a} d\mathbf{r} \int_0^{p_m} d\mathbf{p} \exp[-\nu_\omega(\mathbf{p}, \mathbf{r})/k_B T] \cong \prod_{i=1}^n \sum_{k=0} \exp(-\nu_{k,i}/k_B T). \quad (1.44)$$

Используем для описания колебаний частиц модель независимых гармонических осцилляторов. Положим для простоты, что все частицы колеблются с одинаковой частотой ($\omega_{k,i} = \omega_e$, где ω_e — частота Эйнштейна; модель колебательного спектра Эйнштейна¹⁾):

$$\nu_{k,i} = \hbar\omega_{k,i}(k + 0,5) = \hbar\omega_e(k + 0,5). \quad (1.45)$$

Подставляя (1.45) в (1.44) и суммируя данное выражение как бесконечно убывающую геометрическую прогрессию, получаем

$$\sum_{k=0} \exp[-y(k + 0,5)] = \exp(-0,5y)/[1 - \exp(-y)];$$

$$y = \hbar\omega_e/k_B T = \Theta_e/T.$$

Тогда для f_w можно получить выражение для удельной свободной энергии «колебательного движения» Л-частиц [34, с. 104]:

$$f_w = n(1 - x)k_B T \{0,5(\Theta_e/T) + \ln [1 - \exp(-\Theta_e/T)]\}, \quad (1.46)$$

где $\Theta_e = \hbar\omega_e/k_B$ — характеристическая температура Эйнштейна.

Таким образом, для проведения конкретных вычислений необходимо определить три входящие в формализм вышеописанной модели функции:

- 1) $\Theta_e(\rho, T)$ — температуру Эйнштейна;
- 2) $E_d(\rho, T)$ — энергию делокализации частицы из ячейки;
- 3) $E_v(\rho, T)$ — энергию образования вакансии в виртуальной решетке модели.

1.5. Условия, которым должен удовлетворять формализм модели простого вещества

Вышеперечисленные функции должны быть определены так, чтобы формализм модели удовлетворял следующим термодинамическим закономерностям.

¹⁾ Альберт Эйнштейн (A. Einstein: 1879–1955) разработал квантовую теорию теплоемкости твердого тела в 1907 г.

1. *Согласованность термического и калорического уравнений состояния* [21, с. 71]:

$$-\rho^2(\partial E/\partial\rho)_T = T(\partial P/\partial T)_\rho - P, \quad (1.47)$$

где $P = \rho^2(\partial f/\partial\rho)_T$ — термическое уравнение состояния; $E = f - T(\partial f/\partial T)_\rho$ — калорическое уравнение состояния; P — давление; E — внутренняя энергия (на частицу) системы. Условие (1.47) сводится к следующему условию для указанных трех функций:

$$[\partial(\partial \text{fun}/\partial\rho)_T/\partial T]_\rho = [\partial(\partial \text{fun}/\partial T)_\rho/\partial\rho]_T, \quad (1.48)$$

где функция fun есть либо $k_B\Theta_e$, либо E_d , либо E_v .

2. *Третье начало термодинамики* ¹⁾, которое в «сильной» формулировке Планка имеет вид [31, с. 121; 35]

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} s = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} c_\rho = 0, \quad (1.49)$$

где $s = -(\partial f/\partial T)_\rho$ и $c_\rho = -T(\partial^2 f/\partial T^2)_\rho$ — удельные (на частицу) энтропия и изохорная теплоемкость системы.

3. *Условие «трехфазности»*. При определении входящих в формализм модели функций нельзя использовать приближений, справедливых только для одной (твердой или газовой) фазы. Нельзя, например, считать, что $\text{fun}/k_B T$ больше (как это делают в теориях твердого тела) либо меньше (как делают в газовых моделях) единицы. Здесь в качестве величины fun может выступать любой из энергетических параметров (D , $k_B\Theta_e$, E_d или E_v).

1.6. Энтропия трехфазной модели простого вещества

Условие (1.49) накладывает определенные требования на поведение функций x , ϕ , Θ_e при $T \rightarrow 0\text{K}$. Для удельной энтропии системы из (1.40) можно получить выражение

$$s = -(\partial f/\partial T)_\rho = s_i + s_s + s_d + s_w. \quad (1.50)$$

Здесь удельная энтропия трансляционного движения D -частиц имеет вид

$$s_i = k_B [T(\partial x/\partial T)_\rho] \ln [AD(T)] + k_B x [(\partial\{T \ln [AD(T)]\}/\partial T)_\rho], \quad (1.51)$$

где введено обозначение $AD(T) = (T/A_d)^{n/2}(\rho_0/\rho)$, а $A_d = (2\pi\hbar^2/mk_B)(\rho_0/e)^{2/n}$.

¹⁾ Вальтер Герман Нернст (W. H. Nernst: 1864–1941) сформулировал принцип недостижимости абсолютного нуля в 1912 г.

Второе слагаемое в (1.50) представляет собой энтропию «статического взаимодействия» частиц:

$$s_s = [k_n^0 D(\partial\phi/\partial T)_\rho] [b(a/n - 1)y^{a/n} - a(b/n - 1)y^{b/n}] / (b - a). \quad (1.52)$$

Третье слагаемое — это удельная энтропия «динамического взаимодействия Д-частиц»:

$$s_d = k_b [T(\partial x/\partial T)_\rho] \ln [In(T)] + k_b (\partial\{T \ln [In(T)]\}/\partial T)_\rho, \quad (1.53)$$

где введена функция $In(T) = 2^n k_y n g_n(\rho, T)$ из (1.32).

Четвертое слагаемое — это свободная энергия «колебательного движения» Л-частиц:

$$s_w = -nk_b [1 - x - T(\partial x/\partial T)_\rho] \{0,5(\Theta_e/T) + \ln [1 - \exp(-\Theta_e/T)]\} + \\ + nk_b (1 - x) \{0,5 + [\exp(\Theta_e/T) - 1]^{-1}\} [(\Theta_e/T) - (\partial\Theta_e/\partial T)_\rho]. \quad (1.54)$$

Из выражений (1.49)–(1.54) легко получить условия (достаточные) выполнимости третьего начала термодинамики в данной модели:

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} (\partial\Theta_e/\partial T)_\rho = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} (\partial\phi/\partial T)_\rho = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} [T(\partial x/\partial T)_\rho] = 0; \quad (1.55)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} x (\{\partial[T \ln AD(T)]/\partial T\}_\rho + \{\partial[T \ln In(T)]/\partial T\}_\rho) = 0. \quad (1.56)$$

Из (1.55) следуют условия для характеристической температуры, вероятности образования вакансий и вероятности делокализации атома: при $\rho = \text{const}$ функции Θ_e и ϕ должны либо не зависеть от температуры при $T \rightarrow 0\text{K}$, либо иметь при $T = 0\text{K}$ экстремум, а функция x должна удовлетворять условию $\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} (\partial x/\partial T)_\rho < \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} (1/T)$.

1.7. Условия для энергии образования вакансий и энергии делокализации

Согласно (1.1), (1.7) и (1.8) вероятность образования вакансии и вероятность делокализации атома имеют вид (гамма-функция $\Gamma(n/2)$ определена в (1.2)):

$$\phi[E_v(\rho, T)/k_b T] = N_v / (N + N_v) = \\ = (2/\pi^{1/2}) \int_{(E_v/k_b T)^{1/2}}^{\infty} \exp(-t^2) dt = 1 - \text{erf} [(E_v/k_b T)^{1/2}];$$

$$x[E_d(\rho, T)/k_b T] = N_d / N = [\Gamma(n/2)]^{-1} \int_{E_d/k_b T}^{\infty} \exp(-t) t^{(n/2)-1} dt.$$

Отсюда легко получить условия для энергии образования вакансий и энергии делокализации атома:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} (\partial\phi/\partial T)_\rho &= \\ &= \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \{ \exp(-E_v/k_b T) (E_v/\pi k_b T)^{1/2} [(\partial \ln E_v/\partial T)_\rho - (1/T)] \} = 0; \end{aligned} \quad (1.57)$$

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} [T(\partial x/\partial T)_\rho] &= \\ &= \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \{ \exp(-E_d/k_b T) T (E_d/k_b T)^{n/2} [(\partial \ln E_d/\partial T)_\rho - (1/T)] \} = 0. \end{aligned} \quad (1.58)$$

Очевидно, что указанные условия удовлетворяются в двух случаях:

1) условия (1.55) и (1.56) будут соблюдены, если принять, что функция E_i не зависит от температуры при $T \rightarrow 0\text{K}$ (где $i = v$ либо d). Это соответствует широко известной активационной зависимости Аррениуса¹⁾. В результате $\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} (E_i/k_b T) = \infty$. При этом $\phi(T = 0\text{K}) \equiv 0$ и $x(T = 0\text{K}) \equiv 0$ и условие (1.56) удовлетворяется тривиальным образом. В данном случае для соблюдения третьего закона термодинамики (в «сильной» формулировке Планка) ни вакансий, ни делокализованных атомов при $T = 0\text{K}$ быть не должно. Однако эксперименты показывают, что это не соответствует реальности: при $T = 0\text{K}$ наблюдаются как наличие вакансий, так и диффузия атомов [36];

2) условие (1.55) будет выполнено, если функция E_i (где $i = v$ либо d) при $T \rightarrow 0\text{K}$ меняется с температурой по линейному закону: $E_i = C_E k_b T$, где C_E — безразмерная не зависящая от температуры положительная функция плотности или численный коэффициент. Данная зависимость соответствует квантовым закономерностям образования вакансий и самодиффузии [61a, 64a]. Однако при этом доля делокализованных атомов (так же как и доля вакантных узлов) оказывается отличной от нуля и для выполнения (1.56) необходимо обращение в нуль второго сомножителя:

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \{ (\partial\{T \ln[AD(T)]\}/\partial T)_\rho + (\partial\{T \ln[In(T)]\}/\partial T)_\rho \} = 0. \quad (1.59)$$

Согласно теореме о среднем интегрального исчисления определенный интеграл (если он существует) можно представить в виде [37, с. 451]

$$\int_a^b f(x) dx = (b - a) f(\xi_p), \quad \text{где } a \leq \xi_p \leq b.$$

Тогда выражение (1.43) можно преобразовать как

¹⁾ Сванте Август Аррениус (S. A. Arrhenius: 1859–1927).

$$GD(T) = 2^n k_y n \int_0^{\alpha_n} dt t^{n-1} \exp[-E(t)/k_b T] = \\ = 2^n k_y n \alpha_n \xi_p^{n-1} \exp[-E(\xi_p)/k_b T]. \quad (1.60)$$

Для выполнения равенства $\lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} \{(\partial\{T \ln[In(T)]\}/\partial T)_\rho\} = 0$ достаточно, чтобы функция $T \ln[In(T)]$ не менялась с температурой при $\rho = \text{const}$ по крайней мере вблизи $T = 0 \text{ К}$. Для этого достаточно, чтобы соблюдалось равенство

$$2^n k_y n \alpha_n \xi_p^{n-1} = 2^{n-1} k_y^{(n-1)/n} n \xi_p^{n-1} = 1, \quad (1.61)$$

где $\alpha_n = 0,5 k_y^{-1/n}$.

Легко видеть, что при $n = 1$ равенство (1.61) соблюдается тождественно при любом значении ξ_p . Вместе с тем при $n > 1$ для величины «средней точки», которая не зависит от P - T -условий, получаем

$$\xi_p = (r/c)_p = (1/2)(1/k_y)^{1/n} (1/n)^{1/(n-1)} = \\ = \begin{cases} (0,5/3^{1/2})(1/k_y)^{1/3} & \text{при } n = 3; \\ 0,25(1/k_y)^{1/2} & \text{при } n = 2; \\ 0,5 & \text{при } n = 1. \end{cases} \quad (1.62)$$

Для одномерной цепи величина «средней точки» лежит точно в середине расстояния между центрами ближайших частиц, а при $n > 1$ имеем $\xi_p < 0,5$ и величина ξ_p оказывается больше для «рыхлых» структур. Функция $E(\xi_p)$, как это видно из рис. 1.3, симметрична по ξ_p . С учетом этого, а также выражения (1.61) можно записать неравенства

$$\xi_p(n = 1) = 0,5 > \xi_p(n = 2) > \xi_p(n = 3); \quad (1.63)$$

$$1 > \{0,5/[k_y(n = 2)]^{1/2}\} > (1/3^{1/2})\{1/[k_y(n = 3)]^{1/3}\}.$$

Отсюда нетрудно получить нижний предел для коэффициента упаковки:

$$k_y(n = 2) > 0,25; \\ k_y(n = 3) > \{2[k_y(n = 2)]^{1/2}/3^{1/2}\}^3 > 3^{-3/2} = 0,19245. \quad (1.64)$$

Как будет показано в гл. 3, данные неравенства справедливы, поскольку строго доказано [97], что в общем n -мерном случае первое координационное число для устойчивой системы должно удовлетворять неравенствам $n + 1 \leq k_n^0 \leq n(n + 1)$. Неравенства (1.64) выполняются при $k_{n=2}^0 > 1,7$ (см. рис. 3.3) и при $k_{n=3}^0 > 2-2,5$ (см. рисунки 3.1 и 3.2).

При выборе значения $In(T) = \exp[-E(\xi_p)/k_b T]$ величина $T \ln[In(T)]$ будет зависеть от температуры только через функцию $\phi(T)$ (см. (1.35)), производная которой по T обращается в нуль при

$T = 0\text{ К}$ (см. (1.55)). Поэтому второе слагаемое в (1.59) при таком вычислении интеграла в (1.60) равно нулю.

Таким образом, с учетом (1.60) условие (1.59) сводится к виду

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{ К}} x(\partial\{T \ln[AD(T)]\}/\partial T)_\rho = 0, \quad (1.65)$$

где согласно (1.41) $AD(T) = (T/A_d)^{n/2}(\rho_0/\rho) = (mk_b T/2\pi\hbar^2)^{n/2}(e/\rho)$.

Произведя в (1.65) дифференцирование, находим условие, которое должно выполняться для соблюдения третьего начала термодинамики:

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{ К}} x\{\ln[AD(T)] + n/2\} = 0. \quad (1.66)$$

Условие (1.66) выполняется, если при $T \rightarrow 0\text{ К}$ вдоль изохоры функция $x(T)$ стремится к нулю быстрее, чем растет функция $\ln(T/A_d)$. В случае независимости функции E_d в (1.1) от температуры при $T \rightarrow 0\text{ К}$ имеем $\lim_{T \rightarrow 0\text{ К}} (E_d/k_b T) = \infty$. При этом

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{ К}} x(T) = \lim_{T \rightarrow 0\text{ К}} 2(E_d/\pi k_b T)^{1/2} \exp(-E_d/k_b T) \equiv 0$$

и условие (1.65) удовлетворяется тривиальным образом. В этом случае для соблюдения третьего закона термодинамики (в «сильной» формулировке Планка) ни вакансий, ни делокализованных атомов при $T = 0\text{ К}$ быть не должно. Однако эксперименты показывают, что это не соответствует реальности: вблизи $T = 0\text{ К}$ наблюдаются как наличие вакансий, так и диффузия атомов [36]. Таким образом, мы должны принять для температуры некое предельное значение, которое позволит избежать расходимости в свободной энергии и в энтропии трансляционного движения Д-частиц (1.51) при $T = 0\text{ К}$. Из выражения (1.66) и условия $\lim_{T \rightarrow 0\text{ К}} s_i \geq 0$ легко получить следующие неравенства:

$$(T/A_d)^{n/2}(\rho_0/\rho) \geq \exp(-n/2); \quad T \geq (A_d/e)(\rho/\rho_0)^{2/n} = (A_d/e)(r_0/c)^2. \quad (1.67)$$

Учитывая, что $A_d = (2\pi\hbar^2/mk_b)(\rho_0/e)^{2/n}$ (см. (1.41)) и $\rho_0 = (k_y/\Omega_n)(2/r_0)^n$ (см. (1.28)), находим

$$A_d = (8\pi K_R)(k_y/\Omega_n e)^{2/n}; \quad (1.68)$$

$$K_R = \hbar^2/(k_b r_0^2 m) = 48,51 [\text{К}]/\{(r_0/[\text{Å}])^2(m/[\text{а. е. м.]})\}.$$

В результате даже для гелия ($m = 3\text{ а. е. м.}$; $r_0 > 3\text{ Å}$ ($1\text{ Å} = 10^{-10}\text{ м}$)) имеем $K_R < 2\text{ К}$. Для трехмерной системы получаем $A_d = 4,966 K_R k_y^{2/3} \leq 4,065 K_R$. Тогда предельное значение температуры для вышеописанной решеточной модели

$$T_{\min} = (A_d/e)(\rho/\rho_0)^{2/n} = (A_d/e)(r_0/c)^2 < < 1,495 K_R (r_0/c)^2 < 3(r_0/c)^2 [\text{К}]. \quad (1.69)$$

Таким образом, для исключения расходимости в свободной энергии и энтропии трансляционного движения Д-частиц в данной решеточной модели при $T \rightarrow 0\text{ К}$ необходимо ограничиться нижним пределом температуры, определенным в (1.69). Последнее связано с тем, что мы рассчитывали трансляционное движение Д-частиц методами классической статистики Больцмана, полагая, что энергия Д-частицы меняется непрерывным образом, а ее кинетическая энергия при $T = 0\text{ К}$ равна нулю. На самом деле частицы могут переходить в Д-состояние и при $T = 0\text{ К}$ из-за наличия «нулевых колебаний» Л-частиц кристалла.

Именно тот факт, что при $T \rightarrow 0\text{ К}$ движение частиц уже не описывается классической статистикой, а подчиняется квантовым закономерностям, и привел к необходимости введения ограничения температуры, $T \geq T_{\min}$, позволяющего исключить расходимость в свободной энергии и энтропии трансляционного движения Д-частиц в данной решеточной модели при $T \rightarrow 0\text{ К}$. Невыполнение третьего начала термодинамики при использовании непрерывного спектра энергии Д-частицы нередко отмечалось и ранее [35, 38, 39]: в соответствующих формулах появляется пропорциональность $\ln T$.

1.8. Проверка трехфазной модели простого вещества

Условие (1.59) эквивалентно тому, что свободная энергия Д-частицы (см. выражения (1.41) и (1.43)) при $T = 0\text{ К}$ имеет минимум, поэтому оно должно выполняться автоматически согласно физическому смыслу третьего начала термодинамики [35, с. 96]. Таким образом, для выполнения третьего начала термодинамики достаточно соблюдения условия (1.55). При этом величины $\Theta_e(T = 0\text{ К})$, $\phi(T = 0\text{ К})$ и $x(T = 0\text{ К})$ могут принимать любые положительные значения, причем $0 \leq \{\phi(T = 0\text{ К}) \text{ или } x(T = 0\text{ К})\} \leq 1$.

Из (1.40)–(1.46) видно, что функция свободной энергии является аддитивной функцией числа Л- и Д-частиц. Таким образом, удельная свободная энергия $f(x)$ в нашем формализме трехфазной модели является линейной функцией x . В результате определить величину $x(\rho, T)$ из условия минимума $f(x)$ невозможно. С другой стороны, условие минимальности функции $f(\rho, T)$ явно нарушается в области спинодалей фазового перехода первого рода. Именно поэтому входящие в формализм модели функции Θ_e , E_d и E_v мы определяли эвристическим путем, считая критерием справедливости их нахождения совпадение рассчитанных результатов с экспериментальными зависимостями.

Первоначально, для того чтобы проверить работоспособность модели применительно к описанию всех трех фаз и ФП между ними, указанные три функции определялись простым путем:

1) температура Эйнштейна считалась зависящей только от плотности и бралась в виде

$$\Theta_e(\rho, T) = \Theta_e(\rho) = (\rho/\rho_0)^\gamma; \quad \gamma = (b+2)/2n; \quad \rho_0 = (k_y/\Omega_n)(2/r_0)^n, \quad (1.70)$$

где ρ_0 — плотность числа частиц, при которой все они находятся в минимумах потенциальных ям ($c = r_0$) и вакантных ячеек в решетке нет ($N_v = 0$); γ — параметр Грюнайзена¹⁾. Другими словами, ρ_0 — это плотность числа частиц в твердой фазе при $P = 0$ и $T = 0$ К для «неквантового кристалла». Здесь под «неквантовым кристаллом» мы понимаем кристалл, в котором энергия «нулевых колебаний» мала по сравнению с глубиной потенциальной ямы;

2) энергия делокализации определялась как минимальное значение флуктуации кинетической энергии, которое позволяет частице покинуть ячейку в решетке: $E_d = \min[(\Delta p)^2]/2m$, где $(\Delta p)^2$ — среднеквадратичное значение флуктуации импульса, которое в соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга²⁾ связано с линейным размером области доступности Л-частицы ($2d$) соотношением $(\Delta p)^2 \geq (2\pi\hbar/2d)^2$. Тогда для энергии делокализации имеем $E_d = (\pi\hbar)^2/2m[\max(d)]^2$. Здесь \min и \max обозначают минимальное и максимальное из всех возможных значений аргумента. При делокализации Л-частицы ее энергия колебаний должна быть достаточной для разрыва связей с окружающими ее частицами, т. е. амплитуда колебаний Л-частицы (с учетом приближения Эйнштейна) при делокализации должна определяться из условия

$$(nm/2)[\omega \max(d)]^2 = \max\{k_n^0(1-\phi)(D/2)[1+U_0(y)]\}H(1-y) = \\ = k_n^0(D/2)[1+U_0(y)]H(1-y),$$

где, как и в (1.27), $U_0(y) = (ay^{b/n} - by^{a/n})/(b-a)$. Прибавление к $U_0(y)$ единицы связано с тем, что потенциальную энергию мы отсчитываем от минимума ямы. Функция $H(1-y)$ является ступенчатой:

$$H(1-y) = \begin{cases} 1 & \text{при } y < 1, \quad \text{т. е. когда } \rho < \rho_0; \\ 1/2 & \text{при } y = 1, \quad \text{т. е. когда } \rho = \rho_0; \\ 0 & \text{при } y > 1, \quad \text{т. е. когда } \rho > \rho_0. \end{cases}$$

Введение данной функции обусловлено тем, что при $\rho > \rho_0$ Л-частица не может делокализоваться из-за эффекта «затора», или «автолокализации» частиц (в иностранной литературе используется термин «jamming» [40]). Таким образом, для E_d было получено выражение,

¹⁾ Эдвард Грюнайзен (E. Grüneisen: 1877–1949) описал взаимосвязь коэффициента теплового расширения с отношением теплоемкости к модулю упругости в 1908 г.

²⁾ Вернер Гейзенберг (W. Heisenberg: 1901–1975) вывел «соотношение неопределенностей» в 1927 г.

которое не зависело от температуры:

$$E_d = (n/2)[\pi k_b \Theta_e(y)]^2 / \{k_n^0 D [1 + U_0(y)] H(1 - y)\}; \quad (1.71)$$

3) для энергии образования вакансий первоначально полагалось $E_v = \infty$, т. е. считалось, что вакансий в системе нет.

Очевидно, что такие определения функций удовлетворяют условиям (1.48) и (1.55). Даже это «первое приближение» позволило нам получить всю фазовую диаграмму простого вещества (в качественном виде) и описать фазовый переход «плавление» (с точностью до процентов, поскольку вакансий в этой области мало) для аргона, алюминия и молекулярного дейтерия. Уравнение состояния $P(\rho, T)$ было получено обычным путем на основании свободной энергии. Расчеты позволили получить S-петли на изотермах $P(\rho)$ для ФП «плавление», «кипение», «сублимация» [3а–5а, 7а–9а, 11а, 15а, 21а–25а]. Были изучены не только бинодали, но и спинодали фазовых переходов, а главное были исследованы причины появления S-петли для плавления. В литературе высказывалось мнение о том, что для фазового перехода первого рода (ФП) типа «кристалл–жидкость» S-петли существовать не может, поскольку ФП К–Ж критической точки не имеет. Критической точки у плавления действительно нет, однако S-петля у данного ФП (как и у всех других ФП) присутствует. Именно для того, чтобы точнее изучить влияние вакансий и делокализации (самодиффузии) атомов в рассматриваемой трехфазной модели вещества и была поставлена задача вывода формул для расчета вакансионных и диффузионных параметров, которые были бы справедливы в любой области температур и давлений.

1.9. Выводы

В настоящей главе:

1) сформулирована n -мерная модель простого вещества, в которой частицы могут являться как делокализованными (с вероятностью x), так и локализованными в ячейках виртуальной решетки (с вероятностью $1 - x$). При этом часть ячеек в виртуальной решетке модели с вероятностью ϕ может быть вакантна, а другая их часть (с вероятностью $1 - \phi$) — занята частицами. Дано определение функций $x[E_d(\rho, T)/k_b T]$ и $\phi[E_v(\rho, T)/k_b T]$;

2) на основании потенциала межатомного взаимодействия Ми–Леннарда–Джонса (1.25) получены выражения для свободной энергии и энтропии модели. Показано, что данная модель описывает твердую, жидкую, газовую фазы и фазовые переходы между ними, полностью учитывая «коллективную энтропию»;

3) определены условия, которым должны удовлетворять входящие в формализм модели функции: температура Эйнштейна $\Theta_e(\rho, T)$; энергия делокализации частицы из ячейки $E_d(\rho, T)$; энергия образования вакансии в виртуальной решетке модели $E_v(\rho, T)$.

Глава 2

МЕТОД РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕБАЯ И ПАРАМЕТРА ГРЮНАЙЗЕНА В КРИСТАЛЛАХ ¹⁾

Все ритм и бег. Бесцельное стремленье!
Но страшен миг, когда стремленье нет.

Иван Бунин
«Ритм» — 1912

Характеристическая температура Дебая ²⁾ (или Эйнштейна) входит во все полученные соотношения для вакансионных и диффузионных параметров. Вместе с тем используемые в литературе [15, 41–44] методы расчета температуры Дебая (Θ) являются не только весьма приближенными, но и не вполне термодинамически обоснованными, что и было указано в наших работах [65а, 66а, 69а, 74а, 78а]. Именно поэтому встала задача получения термодинамически обоснованной зависимости $\Theta(\rho, T)$, которая позволяла бы рассчитывать функцию $\Theta(\rho, T)$ непосредственно из параметров межатомного потенциала (1.25).

2.1. Об учете температурной зависимости характеристической температуры

В традиционной теории Дебая, предполагая, что величина Θ не зависит от температуры, выражения для свободной энергии (F_D), энтропии ($S_D = -(\partial F_D / \partial T)_\rho$) и изохорной теплоемкости ($C_D = -(\partial^2 F_D / \partial T^2)_\rho$) трехмерного молекулярного кристалла получают в виде [41]

$$\begin{aligned} f_D^* &= F_D / 3N_A n_i k_B = 3\Theta / 8 + T \ln[1 - \exp(-\Theta/T)] - (T/3) \mathcal{D}_3(\Theta/T); \\ s_D^* &= S_D / 3N_A n_i k_B = -\ln[1 - \exp(-\Theta/T)] + (4/3) \mathcal{D}_3(\Theta/T); \\ c_D^* &= C_D / 3N_A n_i k_B = 4\mathcal{D}_3(\Theta/T) - 3(\Theta/T) / [\exp(\Theta/T) - 1], \end{aligned} \quad (2.1)$$

¹⁾ [6а, 12а, 36а, 46а, 63а, 65а, 66а, 69а, 74а, 78а, 83а, 95а, 150а, 152а, 153а, 157а, 158а].

²⁾ Петер Йозеф Вильгельм Дебай (P. I. W. Debye: 1884–1959) развил квантовую теорию теплоемкости твердого тела в 1912 г.

где N_A — число Авогадро¹⁾; n_i — число ионов в молекуле; $\mathcal{D}_n(x)$ — функция Дебая для n -мерного кристалла [30, гл. 27]:

$$\mathcal{D}_n(x) = (n/x^n) \int_0^x \{t^n / [\exp(t) - 1]\} dt. \quad (2.2)$$

Последняя в пределе высоких и низких температур преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_n(x \ll 1) &\cong 1 - nx/[2(n+1)] + nx^2/[22(n+2)]; \\ \mathcal{D}_n(x \gg 1) &\cong nA_n/x^n - n \exp(-x), \end{aligned}$$

где коэффициент A_n для $n = 1-4$ равен $A_1 = \pi^2/6$, $A_2 = 2,404114$, $A_3 = \pi^4/15$ и $A_4 = 24,8722$.

Вместе с тем у некоторых веществ обнаруживается зависимость параметра Θ от температуры. Если принять во внимание наличие такой зависимости, то выражения (2.1) будут содержать производные от функции $\Theta(T)$ и иметь более сложный вид:

$$\begin{aligned} s^* &= S/3N_A n_i k_B = s_D^* - [3/8 + (T/\Theta)\mathcal{D}_3(\Theta/T)](\partial\Theta/\partial T)_\rho; \\ c_\rho^* &= C_\rho/3N_A n_i k_B = c_D^* [1 - (T/\Theta)(\partial\Theta/\partial T)_\rho]^2 - \\ &\quad - [3/8 + (T/\Theta)\mathcal{D}_3(\Theta/T)]T(\partial^2\Theta/\partial T^2)_\rho. \end{aligned} \quad (2.3)$$

При высоких температурах ($T \gg \Theta(T)$) функция c_ρ^* должна удовлетворять классическому закону равномерного распределения энергии по степеням свободы [15], частным случаем которого является закон Дюлонга–Пти²⁾ [31, 41]:

$$\lim_{T/\Theta \rightarrow \infty} c_\rho^* = 1. \quad (2.4)$$

При низких же температурах зависимость $\Theta(T)$ должна быть такой, чтобы выражения (2.3) удовлетворяли третьему началу термодинамики в «сильной» формулировке Планка (см. (1.49)):

$$\lim_{T/\Theta \rightarrow \infty} (S/3N_A n_i k_B) = 0; \quad \lim_{T/\Theta \rightarrow \infty} (C_\rho/3N_A n_i k_B) = 0. \quad (2.5)$$

Для области низких температур ($T \ll \Theta(T)$) выражения (2.2) и (2.3) упрощаются:

$$\int_0^\infty \{t^n / [\exp(t) - 1]\} dt = n! \zeta(n+1); \quad (2.6)$$

¹⁾ Амадео Авогадро (A. Avogadro: 1776–1856) сформулировал законы Авогадро в 1811 г. Жан Батист Перрен (J. V. Perrin: 1870–1942) экспериментально определил число Авогадро в 1909 г.

²⁾ Пьер Луи Дюлонг (P. L. Dulong: 1785–1837) и Алексис Терез Пти (A. T. Petit: 1791–1820) открыли закон теплоемкости твердых тел в 1818 г.

$$\begin{aligned} s^* &= (S/3N_A n_i k_B)_{\text{low}} \cong s_D^* - (3/8)(\partial\Theta/\partial T)_\rho; \\ c_\rho^* &= (C_\rho/3N_A n_i k_B)_{\text{low}} \cong \\ &\cong c_D^* [1 - (T/\Theta)(\partial\Theta/\partial T)_\rho]^2 - (3/8)T(\partial^2\Theta/\partial T^2)_\rho, \end{aligned} \quad (2.7)$$

где $\zeta(n+1)$ — дзета-функция Римана; s_D^* и c_D^* соответствуют теории Дебая, в которой величина Θ не зависит от температуры [41]:

$$s_D^* = (S_D/3N_A n_i k_B)_{\text{low}} \cong (4\pi^4/15)[T/\Theta(T)]^3; \quad (2.8)$$

$$c_D^* = (C_D/3N_A n_i k_B)_{\text{low}} \cong (4\pi^4/5)[T/\Theta(T)]^3. \quad (2.9)$$

Примем для зависимости $\Theta(T)$ при низких температурах

$$\Theta(T)_{\text{low}} \cong \Theta(0)[1 - \chi_3(T/\Theta(0))^k], \quad \text{где } \Theta(0) = \lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} \Theta(T). \quad (2.10)$$

Тогда из (2.6) и (2.7) при $T \ll \Theta(0)$ легко получить

$$s^* \cong (4\pi^4/15)(T/\Theta(0))^3 + (3/8)k\chi_3(T/\Theta(0))^{k-1}; \quad (2.11)$$

$$c_\rho^* \cong (4\pi^4/5)(T/\Theta(0))^3 + (3/8)k(k-1)\chi_3(T/\Theta(0))^{k-1}. \quad (2.12)$$

2.2. О соблюдении третьего начала термодинамики

Если в случае $\chi_3 > 0$ взять $k = 1$, то будет нарушено третье начало термодинамики (2.5). Если же принять $k = 2$, то из (2.11) и (2.12) следует, что решеточная энтропия и теплоемкость при низких температурах изменяются по линейному закону: s и $c_v \sim T$. Это противоречит экспериментальным данным и делает некорректным экспериментальное определение электронного вклада в теплоемкость, который при $T \rightarrow 0 \text{ К}$ предполагается доминирующим (из-за линейной зависимости по температуре) над решеточным [45]. Взяв $k = 3$, получаем s и $c_v \sim T^2$. Это также противоречит экспериментальным данным о кубической зависимости решеточной теплоемкости трехмерных кристаллов от температуры в области $0 \text{ К} \leq T < \Theta(0)$.

При $k = 4$ зависимость в (2.12) соответствует экспериментальной, однако вычисление $\Theta(0)$ необходимо производить уже с помощью не (2.9), а выражения, которое следует из формулы (2.12): $(C_\rho/3N_A n_i k_B)_{\text{low}} \cong [4\pi^4/5 + (9/2)\chi_3](T/\Theta(0))^3$. Это приводит к поправке в рассчитанную из (2.9) температуру Дебая:

$$\Theta(0) = \Theta(0)^s [1 + (45\chi_3/8\pi^4)]^{1/3}, \quad (2.13)$$

где $\Theta(0)^s$ — величина, определенная из экспериментальных значений теплоемкости без учета зависимости $\Theta(T)_{\text{low}}$, т. е. $\Theta(0)^s$ рассчитывается непосредственно из (2.9).

Если же при $\chi_3 > 0$ выполняется неравенство $k > 4$, то функции $s^*(T)$ и $c_\rho^*(T)$ будут следовать дебаевским зависимостям (2.8) и (2.9), а величина $\Theta(0)$ совпадет со значением $\Theta(0)^s$ ввиду исчезновения поправок к дебаевским членам при $T = 0 \text{ К}$.

Как было указано в [46, гл. E], возможны случаи, когда при росте температуры от $T = 0\text{ К}$ температура Дебая возрастает от значения $\Theta(0)$. При этом коэффициент в (2.10) будет отрицателен: $\chi_3 < 0$. В таком случае, как видно из (2.11) и (2.12), функции $s^*(T)$ и $c_\rho^*(T)$ имеют минимумы:

$$\begin{aligned} s_{\min}^* &= (4\pi^4/15)[(k-4)/(k-1)](T_{\min(s)}/\Theta(0))^3; \\ c_{\rho\min}^* &= (4\pi^4/5)[(k-4)/(k-1)](T_{\min(c)}/\Theta(0))^3. \end{aligned}$$

Температуры, при которых образуются указанные минимумы, равны

$$\begin{aligned} T_{\min(s)}/\Theta(0) &= \{32\pi^4/[15k(k-1)|\chi_3|]\}^{1/(k-4)}; \\ T_{\min(c)}/\Theta(0) &= \{32\pi^4/[5k(k-1)^2|\chi_3|]\}^{1/(k-4)}. \end{aligned}$$

Согласно третьему началу термодинамики (2.5) должны строго выполняться равенства

$$s_{\min}^* = s^*(T = 0\text{ К}) = 0 \quad \text{и} \quad c_{\rho\min}^* = c_\rho^*(T = 0\text{ К}) = 0.$$

Они соблюдаются только при $k = 4$. При этом если $|\chi_3| > 8\pi^4/45 = 17,3172$, то $T_{\min(s)} = T_{\min(c)} = 0\text{ К}$. В таком случае величину $\Theta(0)$ необходимо определять по формуле (2.13), где $\chi_3 < 0$. Поскольку $\Theta(0) > 0$, при $k = 4$ из (2.13) имеем следующее ограничение для $\chi_3 < 0$: $\chi_3 > -8\pi^4/45 = -17,3172$.

Отметим, что некоторые авторы использовали для восстановления функции $\Theta(T)_{\text{low}}$ методы, исходя из которых при $k = 2$ получают $\chi_3 < 0$ (например, в [41, гл. 4] подобный результат был получен для свинца). Последнее не вполне корректно. Если допустить возможность выполнения при $k = 2$ неравенства $\chi_3 < 0$, то из (2.12) следует наличие на зависимостях $s(T)_{\text{low}}$ и $c_\rho(T)_{\text{low}}$ минимумов. При этом величины функций в точках минимумов при $1 < k < 3$ лежат в отрицательной области значений. Именно поэтому для (2.11) и (2.12) необходимо принять ограничения $\chi_3 \geq 0$ и $k \geq 4$.

2.3. О соблюдении закона Дюлонга–Пти

При высоких температурах ($T \gg \Theta(T)$) функцию Дебая можно представить в виде [41]

$$\mathcal{D}_3(\Theta/T) \cong 1 - (3/8)(\Theta/T) + (1/20)(\Theta/T)^2.$$

Тогда (2.3) преобразуется в выражение

$$\begin{aligned} (c_\rho^*)_{\text{high}} \cong & [1 - (1/20)(\Theta/T)^2][1 - (T/\Theta)(\partial\Theta/\partial T)_\rho]^2 - \\ & - (T^2/\Theta)(\partial^2\Theta/\partial T^2)_\rho. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Высокотемпературное поведение функции $\Theta(T)$ обычно оценивают, приравнивая полученную в эксперименте зависимость $c_\rho^*(T)_{\text{high}}$ к выра-

жению $1 - (1/20)[\Theta(T)/T]^2$ (см., например, [31]). Таким образом, полностью игнорируется вклад как от первой, так и от второй производных зависимости $\Theta(T)$ в решеточную теплоемкость при $T \gg \Theta(T)$.

С помощью закона Дюлонга–Пти (2.4) и выражения (2.14) легко получить дифференциальное уравнение, которому должна удовлетворять функция $\Theta(T)$ при $T/\Theta(T) \rightarrow \infty$:

$$T(\partial^2\Theta/\partial T^2)_\rho - (T/\Theta)[(\partial\Theta/\partial T)_\rho]^2 + 2(\partial\Theta/\partial T)_\rho = 0. \quad (2.15)$$

Тривиальным решением данного уравнения является не зависящая от T постоянная величина Θ_∞ . В общем же случае уравнению (2.15) удовлетворяет функция вида

$$\Theta(T)_{\text{high}} = \Theta_\infty \exp(-\alpha_t \Theta_\infty/T), \quad \text{где} \quad \Theta_\infty = \lim_{T/\Theta_\infty \rightarrow \infty} \Theta(T), \quad (2.16)$$

причем величина α_t представляет собой подгоночный параметр, задающий скорость роста функции $\Theta(T)_{\text{high}}$ при $T/\Theta_\infty \rightarrow \infty$.

2.4. Метод вычисления характеристической температуры, предложенный автором

Итак, функция $\Theta(T)$ плавно спадает от $\Theta(0)$ (при $T = 0$ К) до минимума, а потом плавно возрастает, стремясь при $T/\Theta(T) \rightarrow \infty$ к асимптотическому значению Θ_∞ . Для ее вычисления необходимо определить пять параметров: $\Theta(0)$, χ_3 , k , Θ_∞ и α_t . При этом результат не будет противоречить законам термодинамики: третьему началу при $T \ll \Theta(T)$ и закону Дюлонга–Пти при $T \gg \Theta(T)$.

Для простых одноатомных ($n_i = 1$) n -мерных кристаллов функцию $\Theta(T)$ можно определить по разработанной в [6а] методике, если известны параметры межатомного потенциала Ми–Леннарда–Джонса (1.25), который мы запишем как

$$\varphi(r) = [D/(b-a)]\{a[r_0/(c+r)]^b - b[r_0/(c+r)]^a\}, \quad (2.17)$$

где c — расстояние между центрами ближайших атомов в n -мерном кристалле (см. (1.5)).

Рассмотрим трехатомную модель кристалла, предложенную еще Я. И. Френкелем¹⁾ [16, 47]. Пусть крайние атомы фиксированы на расстоянии $2c$ друг от друга, а центральный атом колеблется в потенциальной яме, образованной «отталкивательными ветвями» парных потенциалов его взаимодействия с двумя крайними атомами [6а]:

$$\mathcal{V}(r) = [D^*a/2(b-a)]\{[r_0/(c-r)]^b - 4(r_0/c)^b + [r_0/(c+r)]^b\}. \quad (2.18)$$

¹⁾ Яков Ильич Френкель (1894–1952).

Здесь D^* — эффективная глубина потенциальной ямы. Примем для нее выражение

$$D^* = D - E_n / (k_n^0 / 2), \quad (2.19)$$

где E_n — энергия колебательного движения атома в n -мерном кристалле; k_n^0 — первое координационное число в n -мерной решетке, т. е. $k_n^0 / 2$ — это число окружающих данный атом диаметрально противоположных пар атомов, между которыми он колеблется. Приведенные выражения были записаны исходя из соображений, которые возникают при рассмотрении рис. 2.1. Центральный атом колеблется в *симметричной потенциальной яме*, поскольку условия как справа, так и слева для него одинаковы. Все эффекты ангармонизма возникают либо на границе кристалла, либо на различных нарушениях структуры.

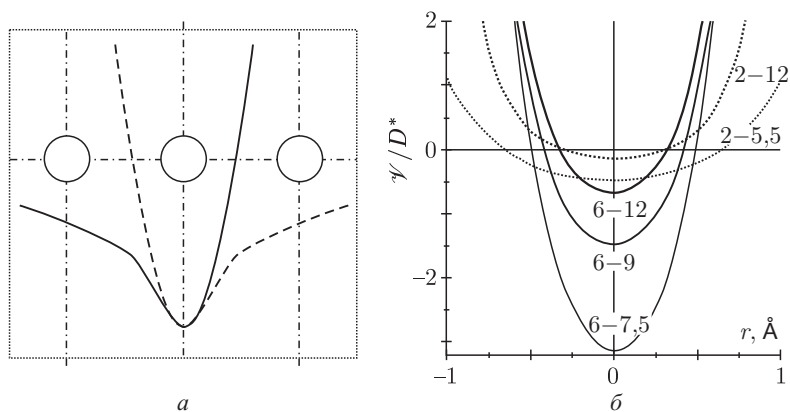


Рис. 2.1. Образование симметричной потенциальной ямы из двух отталкивательных ветвей парных потенциалов (2.17) (а): сплошная линия — парное взаимодействие центрального Л-атома с правым Л-соседом; пунктир — потенциал парного взаимодействия с левым Л-соседом. Поведение потенциальной функции (2.18), образованной двумя крайними Л-атомами, между которыми колеблется центральный Л-атом при $c = 3,1$ и $r_0 = 3,0 \text{ \AA}$ (б). Около линий указаны параметры a и b потенциала

В случае идеальной бесконечной решетки ангармонизм невозможен при любом виде парного межатомного потенциала. Минимума потенциальной энергии атом не достигает в силу того, что реализуется тепловое возбуждение колебаний, а при $T = 0 \text{ К}$ существуют «нулевые колебания». Именно это и учтено в выражении (2.19). Отметим, что потенциальная яма (2.19) подобна представленной на рис. 1.3 (при плотностях кристалла $y = 1$).

Рассмотрим n -мерный кристалл. Используя модель Дебая с зависящей от T характеристической температурой Дебая $\Theta(T)$, для

внутренней энергии (на атом) E_n можно получить выражение [41]

$$E_n = nk_B \Theta \{n/[2(n+1)] + (T/\Theta) \mathcal{D}_n(\Theta/T)\} [1 - (T/\Theta)(\partial\Theta/\partial T)_\rho], \quad (2.20)$$

где первое слагаемое представляет собой энергию «нулевых колебаний», а второе — энергию теплового возбуждения гармонических осцилляторов с дебаевским спектром распределения частот.

Отметим, что в [6а], рассматривая колебание атома между двумя крайними атомами в n -мерном кристалле как одномерное, мы вместо (2.19) использовали выражение $D^* = D - E_{n=1}$, где во второе слагаемое входила одномерная функция Дебая. Именно поэтому в [6а] мы получили для n -мерного кристалла зависимость (2.10) с $k = 2$ и $\chi_3 = (4/3)\pi^2 = 13,16$. Как будет показано ниже, использование (2.19) и (2.20) приводит к более корректной зависимости функции $\Theta(T)$ со значением $k = n + 1$.

Для малых колебаний атомов квадрат их средней частоты в n -мерном кристалле (т.е. частота Эйнштейна) определяется выражением [15, с. 796; 46, с. 202]

$$\nu^2 = (2\pi^2 nm)^{-1} \sum_i k_i [(1/r_i)\varphi'(r_i) + (1/2)\varphi''(r_i)],$$

где m — масса атома; k_i — i -е координационное число; r_i — координата узла решетки; суммирование идет по координационным сферам. Учитывая взаимодействие только ближайших соседей и тот факт, что $\mathcal{V}(r)$ — это потенциал взаимодействия центрального атома сразу с двумя соседними, т.е. $k_n \varphi(r) = (k_n/2)\mathcal{V}(r)$, находим $\nu^2 = (k_n/8\pi^2 nm)\mathcal{V}''(r=0)$.

Температура Дебая связана с температурой Эйнштейна в n -мерном кристалле соотношением [15, с. 796; 34, с. 116] $\Theta^2 = [(n+2)/n](2\pi\hbar\nu/k_B)^2 = [(n+2)/n]\Theta_e^2$.

Используя (2.18)–(2.20), получаем для функции $\Theta(T)$ квадратное уравнение вида

$$\Theta^2 + 2A_w \xi_n \Theta - [8(A_w D/k_B) - 2A_w T \mathcal{S}_n] = 0.$$

Решая его, легко найти выражение для функции $\Theta(T)$:

$$\Theta(T) = A_w \xi_n (-1 + \{1 + (8D/k_B A_w \xi_n^2)[1 - (k_B T/4D)\mathcal{S}_n]\}^{1/2}), \quad (2.21)$$

где введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} A_w &= K_R [(n+2)k_n ab(b+1)/16n^2(b-a)](r_0/c)^{b+2}; \\ K_R &= \hbar^2/k_B r_0^2 m; \quad \xi_n = 4n^2/k_n^0(n+1); \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_n &= \xi_n \eta + (8n/k_n)[1 + (T/\Theta)\eta] \mathcal{D}_n(\Theta/T); \\ \eta &= -(\partial\Theta/\partial T)_\rho = [\mathcal{S}_n + T(\partial\mathcal{S}_n/\partial T)_\rho] / \{\xi_n [1 + (8\mathcal{D}/k_B A_w \xi_n^2)]^{1/2}\}. \end{aligned}$$

Из полученных выражений при $T = 0\text{ К}$ имеем $\mathcal{S}_n(T = 0\text{ К}) = \xi_n \eta(T = 0\text{ К})$. Подставляя это значение в выражение для функции η , находим $\eta(T = 0\text{ К}) = 0$. Последнее означает, что функция $\Theta(T)$ при $T = 0\text{ К}$ имеет экстремум. Поэтому в качестве нулевого приближения для определения $\Theta(T)$ возьмем $\eta_0 = 0$. При температурах, близких к $T = 0\text{ К}$, функцию Дебая можно представить в виде [30, 41]

$$\mathcal{D}_n(\Theta/T) \cong \delta_n(T/\Theta)^n.$$

Здесь $\delta_n = nn! \zeta(n+1)$; $\zeta(n+1)$ — дзета-функция Римана [30, гл. 23]: $\zeta(2) = \pi^2/6$ для одномерной системы; $\zeta(3) = 1,202$ для двумерной системы; $\zeta(4) = \pi^4/90$ для трехмерной системы. Тогда из (2.21) и (2.22) получаем первую итерацию в виде

$$\eta_1 = C_1(T/\Theta)^n; \quad C_1 = 8(n/k_n)(n+1)\delta_n/\{\xi_n[1 + (8D/k_B A_w \xi_n^2)]^{1/2}\}.$$

Подставив η_1 в (2.22), получаем вторую итерацию:

$$\eta_2 = C_2(T/\Theta)^n; \quad C_2 = C_1\{1 + (n+1)/[1 + (8D/k_B A_w \xi_n^2)]^{1/2}\}.$$

Повторяя итерационную процедуру и далее, можно получить рекуррентное соотношение для коэффициентов:

$$C_{k+1} = C_k\{1 + (C_k/C_1)(n+1)/[1 + (8D/k_B A_w \xi_n^2)]^{1/2}\}.$$

Видно, что итерационный ряд сходится при условии малости энергии «нулевых колебаний» по сравнению с глубиной потенциала (2.17):

$$D/k_B A_w \gg (\xi_n^2/8)[(n+1)^2 - 1]. \quad (2.23)$$

Данное условие сходимости ряда в соответствии с (2.22) можно связать с параметром де Бюра (Λ_B), определяющим роль «нулевых колебаний» в кристалле [15; 34, с. 7; 36]:

$$D/k_B A_w = (2\zeta_p \Lambda_B^2)^{-1} \gg [(n+1)^2 - 1](\xi_n^2/8);$$

$$\Lambda_B = \lambda_B/r_0 = \hbar/r_0(2mD)^{1/2} = (k_B K_R/2D)^{1/2};$$

$$\zeta_p = A_w/K_R = [(n+2)k_n ab(b+1)/16n^2(b-a)](r_0/c)^{b+2},$$

где $\lambda_B = \hbar/(2mD)^{1/2}$ — длина волны де Бройля ¹⁾ для атома.

Условие (2.23) можно преобразовать к виду

$$(D/k_B K_R)[(b-a)/ab(b+1)](c/r_0)^{b+2} \gg (n^3/8k_n)[(n+2)/(n+1)]^2. \quad (2.24)$$

Правая часть данного неравенства изменяется от 0,141 (при $n = 1$ и $k_1 = 2$) до 1,318 (при $n = 3$ и $k_3 = 4$). Функция $f_a = (b-a)/ab(b+1)$

¹⁾ Луи Виктор Пьер Реймон, 7-й герцог Брولли, более известный как Луи де Бройль (Louis-Victor-Pierre-Raymond, 7ème duc de Broglie, Louis de Broglie: 1892–1987), в своей докторской диссертации сопоставил движение частицы с распространением волны в 1924 г.