Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Ю. А. Кашлев, Н. М. Садыков, Неравновесная статистическая термодинамика канализированных частиц. Переход к частицам, движущимся с тепловыми скоростями, *ТМФ*, 1998, том 116, номер 3, 442–455

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf915>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.198.187.58

26 апреля 2023 г., 17:16:59

© 1998 г.

Ю. А. Кашлев*, Н. М. Садыков†

НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА КАНАЛИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ. ПЕРЕХОД К ЧАСТИЦАМ, ДВИЖУЩИМСЯ С ТЕПЛОВЫМИ СКОРОСТЯМИ

Методами неравновесной статистической термодинамики исследована скорость выхода атомных частиц из потенциальной ямы за счет их взаимодействия с тепловыми колебаниями решетки и электронным газом. Проанализирован ряд физических следствий теории.

1. Методы неравновесной статистической термодинамики позволяют с единой точки зрения описать диффузию атомных частиц в пространстве поперечных энергий и в конфигурационном пространстве. Первый из этих процессов реализуется при каналировании быстрых частиц в монокристаллах, второй – при миграции термализованных частиц в кристаллических решетках. В данной работе на основе результатов статьи [1] изучаются скорости выхода частиц из потенциальной ямы, что необходимо для описания элементарных актов деканалирования и скачкообразной диффузии.

В теории плоскостного каналирования кристаллическая решетка рассматривается как набор плотноупакованных атомных плоскостей. Предположим, что две кристаллографические плоскости, образующие канал, параллельны плоскости (y, z) . Тогда воздействие регулярной “жесткой” решетки на быстрые частицы, движущейся между этими плоскостями вдоль канала в условиях коррелированных столкновений, описывается эффективным периодическим потенциалом $U_{\text{eff}}(x)$. В каждой яме $U_2(x')$ этого потенциала имеется конечное число подбарьерных уровней $\omega_s = \Omega s^{1)}$. Здесь Ω – частота поперечных (относительно плоскости канала) колебаний частицы. Вершине потенциального барьера ямы $U_2(x')$ в квантовой теории соответствует величина ω_{s_0} – потенциал захвата частицы в режим направленного движения, т.е. каналирования. Полная энергетическая диаграмма системы, помимо потенциала $U_2(x')$, включает еще и $U_3(x'')$ – потенциал

¹⁾ Принята система единиц, в которой $\hbar = k_B = 1$.

* Институт металлургии им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия

† Актауский университет им. Ш. Е. Есенова, Актау, Республика Казахстан

частицы, движущейся в режиме квазиканалирования [1, 2]. Если минимум $U_2(x')$ находится в середине канала, то потенциал $U_3(x'')$ сдвинут относительно центра канала на Δ_x , так что его минимум расположен в непосредственной близости от атомной плоскости, причем уровень основного состояния квазиканалированной частицы примыкает к уровню ω_{s_0} . Таким образом, систему быстрых частиц, движущихся в кристалле, можно разделить на три части: а) термостат $\{i = 1\}$, включающий решетку и электроны; б) хаотическую часть пучка; в) направленный пучок, состоящий из каналированных частиц (КЧ) $\{i = 2\}$ в состояниях ям U_2 и квазиканалированных частиц $\{i = 3\}$ в основном состоянии $E_3^{(0)}$ ям U_3 .

Коэффициент скорости выхода частиц из ямы U_2 имеет следующий вид [1]:

$$R = \frac{\pi}{4} |J_{23}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega I(-\omega) K(\omega). \quad (1)$$

Здесь $I(\omega)$ – спектральная интенсивность корреляционной функции плотность-плотность $\langle \rho(X) \rho(X, t) \rangle$, $\rho(X)$ – плотность числа КЧ, $K(\omega)$ – спектральная интенсивность корреляционной функции, включающей переменные внешних степеней свободы, J_{23} – матричный элемент перехода $\{2\} \rightarrow \{3\}$. Резонансный переход частицы (резонанс по поперечной энергии) из состояния подсистемы $\{2\}$ в состояние подсистемы $\{3\}$ происходит, только если в результате случайных блужданий между уровнями ω_s (диффузия в пространстве поперечной энергии) частица достигает уровня ω_{s_0} , к которому примыкает уровень E_3^0 . Вычисление спектральных интенсивностей $I(\omega)$ и $K(\omega)$ после ряда преобразований [1] приводит к следующему результату:

$$R = (2\omega_{s_0})^{-2} |J_{23}|^2 \nu(F_{21}) \sum_{s''} \sum_{s \leq s_0} B_{s''} \gamma_{s''} {}_1F_1(-s'', 1; r'(s)). \quad (2)$$

Здесь коэффициент скорости (КС) деканализации записан в приближении слабого взаимодействия; $\nu(F_{21}) = \{\exp(F_{21}\omega_{s_0}) + 1\}^{-1}$, $1/F_{21}$ – поперечная квазitemпература КЧ [3]; $\gamma_s = (\omega_s/\omega_{s_0})(1/\tau)$ – затухание, $1/\tau$ – частота релаксации поперечной энергии, ${}_1F_1(\alpha, \gamma; x)$ – вырожденная гипергеометрическая функция. Коэффициенты $B_{s''}$, входящие в (2), удовлетворяют уравнению

$$\sum_{s''} B_{s''} {}_1F_1(-s'', 1; r') = 2n_s, \quad (3)$$

где n_s – функция распределения КЧ в состоянии квазиравновесия. Переменная r' положительна и связана с s трансцендентным уравнением

$$r' \{ {}_1F_1(s, 1; r') + \Delta_{sr'} \} = s {}_1F_1(s, 1; r') + \{1 - \exp(-\xi)\} \{ s {}_1F_1(s-1, 1; r') - (s+1) {}_1F_1(s, 1; r') \}, \quad (4)$$

где $\Delta_{sr'} = {}_1F_1(s+1, 2; r') - {}_1F_1(s, 2; r')$, $\xi = \beta_1 \Omega$, $1/\beta_1$ – температура.

2. В квазиклассическом приближении дискретная переменная ω_s в соотношениях (2) и (3) заменяется на непрерывную – поперечную энергию $\varepsilon_{\perp}$, а ω_{s_0} – на вершину потенциального барьера U_0 . Что касается переменной r' в (2) и (3), то численное интегрирование уравнения (4) показало, что оно имеет только один положительный корень $r' = \alpha(\rho)s$, где $\rho = \exp \xi$, коэффициент $\alpha(\rho)$ является слабоменяющейся функцией. В наиболее интересном интервале $2 \leq \xi \leq 5$ допустима аппроксимация $\alpha(\rho) = 1/2$, поэтому в квазиклассическом приближении r' заменяется безразмерной переменной $\varepsilon_{\perp}/2\Omega$.

Для того чтобы обеспечить быструю сходимость рядов по s'' , используем прием, который ранее [4] применялся при решении краевых задач с поглощающим барьером. Заменим s'' дискретной нецелочисленной величиной μ_r – корнем трансцендентного уравнения, которое будет определено ниже. Тогда уравнение (3), представляющее собой разложение функции $2n(\varepsilon_{\perp})$ в равномерно сходящийся ряд, принимает вид

$$2n(\varepsilon_{\perp}) = \sum_r B(\mu_r) {}_1F_1\left(-\mu_r, 1; \frac{\varepsilon_{\perp}}{2\Omega}\right). \quad (5)$$

Вырожденную гипергеометрическую функцию, входящую в выражение (5), можно представить [5] в виде ряда по функциям Бесселя $J_n(x)$,

$${}_1F_1\left(-\mu_r, 1; \frac{\varepsilon_{\perp}}{2\Omega}\right) = \left\{ \exp\left(\frac{\varepsilon_{\perp}}{4\Omega}\right) \right\} \sum_m A_m \frac{1}{2} \left\{ \frac{\varepsilon_{\perp}}{2\Omega\mu_r} \right\}^{m/2} J_m\left(2\sqrt{\frac{\varepsilon_{\perp}\mu_r}{2\Omega}}\right),$$

где $A_0 = 1$, а рекуррентные соотношения для остальных коэффициентов A_m ($h = 1/2$) приведены в [5].

На глубине проникновения порядка длины когерентности $L_c \sim 10^4 \text{ \AA}$ [6] квазиравновесное распределение (5) имеет вид [3] $n(\varepsilon_{\perp}) = \Lambda_1 \exp(-F_{21}\varepsilon_{\perp})$, где Λ_1 – абсолютная активность. Что касается полного распределения КЧ [3] $p(\varepsilon_{\perp}) d\varepsilon_{\perp} = G(\varepsilon_{\perp}) n(\varepsilon_{\perp}) d\varepsilon_{\perp}$, то, помимо $n(\varepsilon_{\perp})$, оно включает $G(\varepsilon_{\perp})$ – плотность числа состояний с поперечной энергией в интервале $(\varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\perp} + d\varepsilon_{\perp})$.

На рисунке жирные точки (под номером 1) – результат численного расчета [1] плотности в широком интервале $\varepsilon_{\perp}$. Кривая 2 – функция $G(\varepsilon_{\perp})$ для КЧ, которая, как показано на рисунке, имеет максимум при $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_m$, поэтому величина $p(\varepsilon_{\perp})$ (кривая 3, где $1/F_{21} = 10 \text{ эВ}$ [3]) также имеет пик, сдвинутый относительно максимума $G(\varepsilon_{\perp})$ в область меньших энергий. Распределение $p(\varepsilon_{\perp}) d\varepsilon_{\perp}$ заметно отличается от нуля лишь в областях малых $\varepsilon_{\perp}$. Учитывая это обстоятельство, будем искать решение уравнения (5) в области $r' = (\varepsilon_{\perp}/2\Omega) < 1$.

Результаты исследования диффузии в конфигурационном пространстве [7] свидетельствуют о том, что форма начального распределения частиц слабо влияет на диффузионные потоки. Гораздо более существенна с этой точки зрения глубина x_m , на которой расположен максимум начального распределения. Аналогично при анализе диффузии в $\varepsilon_{\perp}$ -пространстве важно правильно учесть расположение максимума плотности $G(\varepsilon_{\perp})$. Этого мы можем достичь и в упрощенном варианте расчета, аппроксимируя плотность состояний ступенчатой функцией вида

$$\tilde{G}(\lambda) = \begin{cases} g(0) & \text{при } \lambda \leq \lambda_1, \\ 0 & \text{при } \lambda > \lambda_1, \end{cases} \quad (6)$$

где $\lambda = \varepsilon_{\perp}/U_0$, $\lambda_1 = \varepsilon'_{\perp}/U_0$ (функция $\tilde{G}(\lambda)$ изображена кривой 4 на рисунке). Если выбрать $\varepsilon'_{\perp} = 2\varepsilon_m$, то средняя поперечная энергия КЧ равна $\langle \varepsilon_{\perp} \rangle = \varepsilon_m(1 - \varepsilon_m F_{21})^{-1}$. Как показано в [3], для перехода от соотношений статистической термодинамики к соотношениям теории, основанной на принципах квантовой или классической механики, нужно выполнить предельный переход $(1/F_{21}) \rightarrow \infty$. В результате предельного перехода получаем среднюю энергию в лндхардовском случае $\langle \varepsilon_{\perp} \rangle = \varepsilon_m$. Очевидно, что такое значение $\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$ является следствием ступенчатого вида плотности (6) и хорошо согласуется с общими положениями статистической физики. При указанном выше значении $\varepsilon'_{\perp}$ из условия нормировки числа КЧ на единицу нетрудно получить, что

$$g(0) = \frac{1}{\lambda_2}, \quad \frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda_1} \left\{ 1 - \frac{\lambda_1}{2} F_{21} U_0 \right\}^{-1}.$$

Здесь параметр $1/\lambda_1$ определяется начальными условиями, а параметр $1/\lambda_2$ сдвинут относительно $1/\lambda_1$ в область больших поперечных энергий. Этот сдвиг можно интерпретировать как “потерю памяти” на глубине проникновения пучка в кристалл $L \sim L_c$ о первоначальном направлении влета частиц в плоскостной канал.

В области поперечных энергий $\varepsilon_\perp < 2\Omega$ величина $(1/2 + \mu_r)(\varepsilon_\perp/2\Omega)$ ограничена и в разложении функции ${}_1F_1(-\mu_r, 1; \varepsilon_\perp/2\Omega)$, входящей в (5), можно [8] ограничиться старшим членом. Тогда уравнение (5) запишется в более простом виде

$$2n(\varepsilon_\perp) \exp\left\{-\frac{\varepsilon_\perp}{4\Omega}\right\} = \sum_r B(\mu_r) J_0\left(2\sqrt{\frac{\varepsilon_\perp \mu_r}{2\Omega}}\right). \quad (7)$$

Полученное уравнение (7) содержит только функции Бесселя нулевого порядка. Учитывая, что в принятой модели [1] распределение $n(\varepsilon_\perp)$ в квазиклассическом приближении следует считать “обрезанным” при значении пороговой энергии $\varepsilon_\perp^* = U_0 + \bar{\varepsilon}$ (здесь $\bar{\varepsilon} > 0$), а также принимая во внимание (7), уравнение для корней можно записать в виде

$$J_0\left(2\sqrt{\frac{\varepsilon_\perp \mu_r}{2\Omega}}\right)\Big|_{\varepsilon_\perp = \varepsilon_\perp^*} = 0.$$

Решение последнего уравнения очевидно:

$$\mu_1(\zeta) = \frac{1}{2} j_{01}^2 \zeta, \quad \mu_r(\zeta) = \mu_1(\zeta) \left(\frac{j_{0r}}{j_{01}}\right)^2, \quad (8)$$

где $\zeta = (\Omega/\varepsilon_\perp^*) \ll 1$, j_{0r} – r -й корень функции Бесселя нулевого порядка. Таким образом, суммирование в (7) проводится по бесконечному множеству вещественных корней $\mu_r(\zeta)$ (8), а $B(\mu_r)$ – это коэффициенты в разложении заданной функции в ряд Фурье–Бесселя. Используя общие выражения теории рядов Фурье–Бесселя, получаем

$$B(\mu_r) = 4\Lambda [J_1(j_{0r})]^{-2} \mu_1\left(\frac{2}{j_{01}}\right)^2 (1 + 4\Omega F_{21})^{-1} \exp(-2\mu_r). \quad (9)$$

Перейдем непосредственно к вычислению КС (2). Как и при расчете $B_{s''}$, заменим индекс s'' в (2) дискретной величиной $\mu_r(\zeta)$. Переходя к безразмерным переменным, получаем

$$R = |J_{23}|^2 \frac{1}{(2\Omega)^2} \nu(F_{21}) \frac{1}{\tau} \zeta^3 \sum_r B(\mu_r) \mu_r \int_0^1 d\lambda \tilde{G}(\lambda) {}_1F_1\left(-\mu_r, 1; \frac{\lambda}{2\zeta}\right). \quad (10)$$

Подставим $B(\mu_r)$ (9) в КС (10) и, учитывая (6), проинтегрируем полученное выражение по $d\lambda$. Затем подставим в КС частоту релаксации в условиях фоонного и электронного рассеяния [1]

$$\frac{1}{\tau} = \begin{cases} \frac{\Omega}{\tilde{\omega}} \mathcal{G}\left(\frac{\tilde{\omega}}{\zeta_E}\right) \frac{1}{\tau_1(v_0)} \varphi(\beta_1 \zeta_E) & (\text{фононы}), \\ \Omega^2 \left(\frac{l}{v_F}\right)^2 \frac{1}{\tau_2(v_0)} & (\text{электроны}). \end{cases}$$

Здесь использованы обозначения работы [1]: $\tilde{\omega}$ – частота колебаний атомов решетки, ζ_E – минимальная энергия межзонного перехода, l – полуширина канала, v_0 – продольная скорость КЧ,

$$\mathcal{G}(x) = \Theta(1 - x^2) \left\{ \left(1 + 4 \frac{g_c}{\tilde{g}_c} \right) - x^{-2} \right\}^{-1/2}, \quad \varphi(x) = \{1 - \exp(-x)\}^{-1},$$

$$\frac{1}{\tau_i(v_0)} = \chi_i \Psi_i(v_0) \begin{cases} \chi_1 = \frac{|\varkappa_0|^2 l^2}{(2\pi)^2 g_c}, & (4\pi)^{-2} \Psi_1(v_0) = \theta^{(n)}(v_0), \\ \chi_2 = \frac{5}{8} \frac{1}{\Omega} (Z_1 e^2)^2 N \tilde{Z}_2 \bar{d}, \\ \Psi_2(v_0) = 10^{-1} \ln \left(\frac{2m_e v_0 v_F}{\omega_{pl}} \right) \theta^{(e)}(v_0), \end{cases}$$

$\theta(v_0)$ – минимальный угол рассеяния [9], $\bar{d} = (N2l)^{-1/2}$, $\varkappa_0$ – константа связи частиц с решеткой, g_c и $\tilde{g}_c$ – силовые постоянные. Остальные обозначения стандартны. Учитывая, что $\Omega F_{21} \ll 1$ [3], КС (10) при наличии фононного рассеяния $R^{(\text{ph})}$ и рассеяния на электронах $R^{(e)}$ в пределе $\varepsilon \rightarrow 0$ можно записать в виде

$$R^{(\text{ph})} = 2^{2/3} |J_{23}|^2 k_3(F_{21}) \frac{1}{\tau_1(v_0)} \zeta^4 \frac{1}{\tilde{\omega} \Omega} \varphi(\beta_1 \zeta_E) \mathcal{G}\left(\frac{\tilde{\omega}}{\zeta_E}\right) \left(\frac{1}{\lambda_2}\right)^{3/4}, \quad (11a)$$

$$R^{(e)} = 2^{5/2} |J_{23}|^2 k_3(F_{21}) \frac{1}{\tau_2(v_0)} \zeta^4 \left(\frac{l}{v_F}\right)^2 \left(\frac{1}{\lambda_2}\right)^{3/4}. \quad (11b)$$

Не зависящая от плотности частиц величина

$$k_3(F_{21}) = \nu(F_{21}) \sum_r \eta_r(\zeta) \quad (12)$$

характеризует кинетику деканализирования.

Функция $\eta_r(\zeta) = \zeta j_{0r}^{3/2} \exp(-\zeta j_{0r}^2)$ содержит экспоненциальный множитель, спадающий с ростом r . Этот множитель обеспечивает быструю сходимость ряда в (12), что свидетельствует об эффективности приема работы [4], использованного нами при записи (5) и (10).

3. Если характерное время процесса меньше времени установления равновесия в системе, то система в целом находится в состоянии, далеком от термодинамического равновесия. В частности, для системы, состоящей из трех подсистем, в этом случае имеем

$$F_{21} = F_{31} \ll \beta_1. \quad (13a)$$

Такая физическая ситуация реализуется в процессе каналирования, когда в качестве времени процесса можно выбрать время движения быстрых частиц в канале. Последнее оценивается как $10^{-11} - 10^{-12}$ сек [10, 11]. В противоположном случае, когда характерное время процесса превышает время установления равновесия, система в целом близка к термодинамическому равновесию. Такая ситуация имеет место после того, как быстрые частицы выходят из режима каналирования, теряют энергию из-за электронного и

ядерного (фононного) торможения и в конечном счете термализуются. Равновесному (в конфигурационном пространстве) распределению частиц соответствуют локализованные состояния в межузельных позициях кристалла. Время оседлой жизни такой частицы при температуре $1/\beta_1 \sim 10^3$ К по порядку величины составляет $10^{-8} - 10^{-9}$ сек [12]. В результате термодинамические условия диффузионной миграции частиц

$$F_{21} = F_{31} \simeq \beta_1 \quad (136)$$

соответствуют случаю малого отклонения от равновесия.

Используя общее выражение (1), получим КС процесса при выполнении условий (136). Сначала рассмотрим миграцию легкой частицы в одномерной модели кристалла, для этого введем потенциал двойной ямы. Мигрирующая частица может находиться либо в одном из состояний левой многоуровневой ямы (подсистема $\{2\}$), либо правой (подсистема $\{3\}$). Для описания этой альтернативы достаточно использовать переменные внешних степеней свободы, а именно операторы числа заполнения состояний правой и левой гармонических ям $+\hat{c}c$ и $+\hat{d}d$, соответственно. Эти операторы имеют собственные значения, равные 0 и 1, и удовлетворяют условию $+\hat{c}c + +\hat{d}d = 1$. Истечение частиц, первоначально локализованных в левой яме, будем изучать в предположении, что часть их, перешедшая путем надбарьерного перехода в правую яму, мала, так что выполняется условие малой плотности $+\hat{c}c \simeq 1$. Тогда в пренебрежении взаимодействием между частицами и атомами решетки нетрудно показать, что корреляционная функция, включающая числа заполнения, т.е. переменные внешних степеней свободы, имеет вид

$$\langle +\hat{c}d \exp(iH_0 t) d +\hat{c} \exp(-iH_0 t) \rangle^{(0)} = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp(-i\omega t) K(\omega).$$

Здесь $\langle \dots \rangle^{(0)}$ означает усреднение в пренебрежении взаимодействием частиц с термостатом $\{1\}$, H_0 – гамильтониан подсистем $\{2\}$ и $\{3\}$. Из записанного выше соотношения следует, что спектральная интенсивность $K(\omega) = \delta(\omega - \Omega)$ и нетрудно выполнить интегрирование по $d\omega$ в (1). Далее осуществим расчет корреляционной функции плотность-плотность в соответствии с подходом, представленным в статье [1]. В результате КС истечения частиц из потенциального минимума подсистемы $\{2\}$ в случае слабого взаимодействия, если $\gamma_s^2 \ll \Omega^2$, принимает вид

$$\tilde{R} = \frac{1}{8} |\tilde{J}_{23}|^2 \frac{1}{\Omega^2} \sum_{s''} \sum_{s \leq s_0} \tilde{B}_{s''} \tilde{\gamma}_{s''} {}_1F_1(-s'', 1; r'(s)), \quad (14)$$

здесь

$$\tilde{\gamma}_{s''} = \frac{\omega_{s''}}{\Omega} \frac{1}{\tau_3}, \quad \frac{1}{\tau_3} = 2\pi \sum_q |\tilde{I}_q|^2 \tilde{\varphi}(\beta_1 \omega_q) \delta(\Omega - \omega_q)$$

– затухание [13],

$$\tilde{I}_q = \kappa_0 (\tilde{N} M m \Omega \omega_q)^{-1/2} \cos\left(q \frac{\tilde{d}}{2}\right), \quad \tilde{\varphi}(x) = (\exp x - 1)^{-1},$$

M и m — масса атома решетки и мигрирующей частицы, $\tilde{N}$ — число атомов в одномерной цепочке, ω_q — энергия фонона.

Преобразуем выражение (14). Во-первых, определим значение величины r' , входящей в (14). В задачах высокотемпературной диффузии наибольший интерес представляют значения $\xi \ll 1$, при которых коэффициент $\alpha(\rho)$ слабо зависит от температуры. Поэтому, ограничиваясь случаем $\xi \ll 1$, будем считать, что $\alpha(\rho) \simeq 1$ и, следовательно, $r' \simeq s$. Во-вторых, в квазиклассическом приближении заменим ω_s и r' соответствующими непрерывными переменными ε и $r' = \beta_1 \varepsilon$. Для обеспечения быстрой сходимости ряда по s'' в (14) воспользуемся процедурой, которая уже использовалась нами при выводе (11), (12). А именно, заменим s'' дискретной величиной $\tilde{\eta}_r$ — корнем указанного ниже трансцендентного уравнения. Тогда сумма по s'' и s в (14) принимает вид

$$\frac{1}{\tau_3} \sum_r \tilde{B}(\tilde{\eta}_r) \tilde{\eta}_r \int_0^{U_0} d\varepsilon \tilde{g}(\varepsilon) {}_1F_1(-\tilde{\eta}_r, 1; r'(\varepsilon)), \quad (15)$$

где $\tilde{g}(\varepsilon)$ — плотность числа состояний мигрирующих частиц.

Определяя область изменения свободной переменной $r'(\varepsilon)$ в (14), мы должны учесть следующее обстоятельство. Согласно результатам работы [12] в состоянии, близком к равновесию (13б), распределение частиц по уровням ямы является бoльцмановским, “обрезанным” на значении ε , равном пороговой энергии $\varepsilon^* = U_0 + \bar{\varepsilon}$, т.е.

$$\tilde{n}(\varepsilon) = \begin{cases} \exp\{\beta_1(\mu_2 - \varepsilon)\} & \text{при } \varepsilon \leq \varepsilon^*, \\ 0 & \text{при } \varepsilon > \varepsilon^*. \end{cases}$$

Химический потенциал мигрирующих частиц μ_2 находится из условия нормировки числа частиц. Поскольку “обрезание” функции $n(\varepsilon)$ приходится на область больших значений ε , будем считать, что в уравнении для $\tilde{B}(\tilde{\eta}_r)$ безразмерная энергия $\beta_1 \varepsilon$ такова, что выполняется условие $r'(\varepsilon) \gg 1$. Тогда в уравнении (3), где при переходе к задаче миграции коэффициент $B_{s''}$ заменяется на функцию $\tilde{B}(\tilde{\eta}_r)$, гипергеометрическая функция может быть заменена ее асимптотическим значением $\{ {}_1F_1(-\tilde{\eta}_r, 1; r'(\varepsilon)) \}_{\text{asympt}}$ при $r'(\varepsilon) \rightarrow \infty$. В результате получаем модифицированное уравнение для коэффициентов

$$2\Lambda_2 \exp\{-r'(\varepsilon)\} = \sum_r \tilde{B}(\tilde{\eta}_r) \{ {}_1F_1(-\tilde{\eta}_r, 1; r'(\varepsilon)) \}_{\text{asympt}}, \quad (16)$$

где $\Lambda_2 = \exp(\beta_1 \mu_2)$. Трансцендентное уравнение для $\tilde{\eta}_r$ нетрудно получить исходя из вида правой части (16) и ступенчатого вида функции распределения $\tilde{n}(\varepsilon)$:

$$\{ {}_1F_1(-\tilde{\eta}_r, 1; r'(\varepsilon^*)) \}_{\text{asympt}} = 0.$$

Если в разложении $\{ {}_1F_1(-\eta_r, 1; r') \}_{\text{asympt}}$ сохранить старшие члены и отбросить поправки порядка $1/(\varepsilon^* \beta_1)$, то корни трансцендентного уравнения можно записать в виде

$$\tilde{\eta}_r(\tilde{\zeta}) = (r-1) + \{(r-1)!\}^{-2} (\tilde{\zeta})^{2r-1} \exp(-\tilde{\zeta}), \quad (17)$$

где $\tilde{\zeta} = \beta_1 \varepsilon^*$.

Очевидно, что первый корень (17) $\tilde{\eta}_1$ является наименьшим. В частности, при $\tilde{\zeta} \sim 10$ порядок величины наименьшего корня $\tilde{\eta}_1$ относительно последующих корней $\tilde{\eta}_2, \tilde{\eta}_3, \dots$ не превышает $10^{-3} - 10^{-4}$. Этот факт предопределяет существенную особенность суммы в (15). Дело в том, что корреляционная функция плотность-плотность, входящая в (1), связана с функцией Грина $G_{ss'm'm}(t)$ [1]. Последняя имеет асимптотический вид, характерный для временных функций стохастической теории в пределе больших времен t , для которых оправдан сам метод вычисления кинетических коэффициентов путем составления кинетического уравнения. При столь больших t и при условии $(\tilde{\eta}_1/\tilde{\eta}_{r''}) \lesssim 10^{-3} - 10^{-4}$, где $r'' = 2, 3, 4, \dots$, сумма членов ряда (15), соответствующих $\tilde{\eta}_2, \tilde{\eta}_3, \dots$, пренебрежимо мала по сравнению с первым членом. Сохранив в (15) первый член, приходим к заключению, что для расчета КС достаточно найти первый коэффициент $\tilde{B}(\tilde{\eta}_1)$ (а не полный набор $\tilde{B}(\tilde{\eta}_r)$).

Таким образом, получаем, что для расчета КС необходимо вычислить выражение

$$\tilde{B}(\tilde{\eta}_1) \int d\varepsilon \tilde{g}(\varepsilon) \{ {}_1F_1(-\tilde{\eta}_1, 1; r'(\varepsilon)) \}. \quad (18)$$

Чтобы выразить (18) через основные параметры теории, оставим первый член в сумме из правой части (16), а затем проинтегрируем по $d\varepsilon$ обе части полученного таким образом уравнения с весовым множителем $\tilde{g}(\varepsilon)$. Учитывая результат этих преобразований, КС (14) в пределе $\bar{\varepsilon} \rightarrow 0$ запишем в виде

$$\tilde{R} = |\tilde{J}_{23}|^2 k_4(\beta_1) \frac{1}{\tau_4} (2\Omega^2)^{-1} \tilde{\varphi}(\xi). \quad (19)$$

В (19) вошла не зависящая от плотности частиц величина

$$k_4(\beta_1) = \sum_r \tilde{\eta}_r(\beta_1 U_0), \quad (20)$$

характеризующая кинетику миграции, а также частота релаксации

$$\frac{1}{\tau_4} = \left\{ \frac{(\bar{d})^3}{2\pi} \right\} \left\{ \frac{\kappa_0^2}{M m v_s^3} \right\}.$$

Область применимости последнего выражения для $1/\tau_4$, как следует из анализа затухания $\tilde{\gamma}_{s''}$, ограничена условием $\Omega \bar{d} < v_s$, где v_s – скорость звука. Это условие выполняется в большинстве реальных ситуаций, в том числе при диффузии лития и более тяжелых атомов в металлах, имеющих ГЦК-решетку. С этой точки зрения учет однофононных процессов рассеяния в теории миграции не является таким жестким ограничением, как в теории каналирования, и не требует учета уширения уровней, как в статье [1].

Уточним некоторые параметры задачи при переходе от одномерной модели диффузии к трехмерной. В трехмерной ГЦК-решетке имеется глубокая потенциальная яма в октаэдрической (О) позиции и мелкая – в тетраэдрической (Т). Энергетическая разность между дном ямы в Т- и О-позициях есть U_0 – энергия активации при переходе О–Т–О.

Этой энергии следует сопоставить энергию активации при переходе $\{2\} \rightarrow \{3\}$ в модели одномерного потенциала. Для возбужденной частицы, совершающей надбарьерный переход, проницаемость барьера считается равной единице. Поэтому матричный элемент перехода О–Т–О принимает очень простой вид $\tilde{J} = 4(2\pi\Omega)$, где множитель 4 связан с учетом четырех вариантов перехода О–Т–О в реальной решетке. Отметим также, что для кристалла кубической симметрии коэффициент диффузии D является тензором второго ранга, который можно представить в виде произведения скалярной величины $(1/2)(\bar{d})^2 \bar{R}$ и единичного тензора.

Обсудим основные результаты описанной выше теории.

1. *Две ветви скорости процессов.* На основе единого определения (1), которое дает неравновесная статистическая термодинамика, получены КС деканализирования быстрых заряженных частиц (11) и КС миграции частиц (19), движущихся с тепловыми скоростями. В случае диффузионной миграции подсистема частиц $\{2\}$ является больцмановской с распределением $\tilde{n}(\varepsilon)$, “обрезанным” в области больших энергий. Полное распределение по энергиям $\tilde{p}(\varepsilon) d\varepsilon = \tilde{n}(\varepsilon) \tilde{g}(\varepsilon) d\varepsilon$ также является больцмановским. Система в целом состоит из двух²⁾ больцмановских подсистем $\{i = 1, 2\}$. Квазиравновесное распределение КЧ существенно иное. Хотя функция $n(\varepsilon_\perp)$ и представляет собой экспоненциальное распределение, по форме совпадающее с больцмановским, модуль его $1/F_{21}$ не имеет смысла температуры [3]. В анализе эффекта каналирования большую роль сыграло быстрое изменение плотности состояний $G(\varepsilon_\perp)$. Эта плотность $G(\varepsilon_\perp)$ (см. рисунок, кривая 2) уменьшает долю высокоэнергетической части распределения КЧ и формирует пик $p(\varepsilon_\perp)$ в области поперечной энергии влета в канал $\varepsilon_\perp \sim \varepsilon_m$ (кривая 3). Небольцмановский характер распределения КЧ приводит к тому, что среднее значение энергии КЧ фактически определяется энергией влета. В результате в задаче каналирования полная система состоит из двух подсистем, а именно больцмановской подсистемы, т.е. термостата, и небольцмановской – подсистемы КЧ. Так что система в условиях каналирования аналогична той, что реализуется при втекании газовой струи в объем, заполненный равновесным газом [14].

Характерные параметры теории каналирования и миграции также различны, в частности, определения корней (8) и (17) даны на основе параметров $\zeta \ll 1$ и $\tilde{\zeta} \gg 1$, соответственно. Большие значения $\tilde{\zeta}$ характерны для скачкообразного процесса вблизи равновесия [4], тогда как малые значения ζ отражают слабую дискретность энергетического спектра КЧ и как следствие квазинепрерывный характер движения КЧ в $\varepsilon_\perp$ -пространстве. Указанные выше различия приводят к появлению двух констант, характеризующих кинетику. Ограничиваясь первыми членами в (12) и (20), имеем

$$k_3(F_{21}) = \nu(F_{21}) \zeta j_{01}^{3/2} \exp(-\zeta j_{01}^2), \quad (21a)$$

$$k_4(\beta_1) = \chi_A \exp(-\chi_A). \quad (21b)$$

²⁾ Для простоты будем говорить о двух подсистемах, поскольку подсистемы $\{2\}$ и $\{3\}$ термодинамически эквивалентны.

Если диффузионное деканалирование (21а) – это процесс без активации, то высокотемпературная миграция (21б) – активированный процесс с безразмерной энергией активации $\chi_A = \beta_1 U_0 \gg 1$.

2. *Зависимость КС деканалирования от поперечной квазitemпературы КЧ.* “Квазихимическая реакция” представляет собой последовательность стадий, переводящих один тип частиц в другой $A_i \rightarrow A_j$, где символ A_i соответствует частице i -й подсистемы с заданной минимальной потенциальной энергией. “Квазихимическая реакция”, описывающая элементарный акт диффузионного деканалирования, имеет две стадии, протекающие последовательно,

Здесь символ $S\{A_1\}$ соответствует совокупности атомов термостата. Согласно (22) акт деканалирования, помимо перехода КЧ на уровень возбуждения (константа k_1), включает обратный процесс релаксации (константа k_{-1}) и “квазихимического превращения” $\{2\} \rightarrow \{3\}$ (константа k_2). Если концентрация $S\{A_1\}$ значительно превышает концентрацию частиц, стационарное течение реакции (22) наступает достаточно быстро. В стационарном режиме переходы $\{2\} \rightarrow \{3\}$ и релаксация (реакция k_{-1}) уравниваются образованием возбужденных частиц по реакции k_1 . В условиях (13а), когда термодинамические параметры КЧ оторваны от параметров термостата, $(k_1/k_{-1}) = \exp(-F_{21}U_0)$. Что же касается k_2 , то согласно [1] имеем

$$k_2 = J_{23} = 2\pi\Omega(2\tilde{b})^{1/2} \exp(-2\tilde{b}),$$

где $\tilde{b} = m\Omega(\Delta_x/2)^2$. Естественно, что рассматриваемая система отдает предпочтение релаксации, а не более “трудному” резонансному переходу $\{2\} \rightarrow \{3\}$, так что $k_2 \ll k_{-1}$. При этом условии скорость суммарной реакции (22) описывается константой [15]

$$k_{\text{tot}} = k_2 \left\{ \frac{k_{-1}}{k_1} + 1 \right\}^{-1}. \quad (23a)$$

Подставляя k_1/k_{-1} и k_2 в (23а), находим

$$k_{\text{tot}} = C_1 \nu(F_{21}), \quad (23б)$$

где C_1 не зависит от поперечной квазitemпературы. Полученный результат (23б) является доказательством в рамках химической кинетики [15] того, что КС включает квазitemпературу КЧ только в виде, который дает функция $\nu(F_{21})$. А это полностью согласуется с результатом (12), полученным на основе неравновесной статистической термодинамики.

При плоскостном каналировании протонов с энергией порядка 1 МэВ, когда $1/F_{21} \sim 10$ эВ [3], выполняется условие $F_{21}U_0 < 1/2$. Оценка U_0 здесь сделана в гармоническом приближении [16]. Принимая во внимание это условие, аппроксимируем функцию $\nu(F_{21})$ дробно-линейной функцией. Тогда выражения (11) и (12) дают

$$R \sim k_3 \sim \frac{\left(\frac{1}{F_{21}}\right)}{\left(\frac{U_0}{2}\right) + \left(\frac{1}{F_{21}}\right)}. \quad (24a)$$

Для сравнения запишем температурную зависимость коэффициента диффузии молекул выделенного сорта в смеси двух газов, полученную в модели Сюзерленда [17],

$$D \sim \frac{\left(\frac{1}{\beta_1}\right)^{3/2}}{C_2 + \left(\frac{1}{\beta_1}\right)}. \quad (24б)$$

Сходство (24а) и (24б) обусловлено тем, что оба кинетических коэффициента связаны с непрерывной диффузией. А именно, КС (24а) описывает непрерывный диффузионный процесс в $\varepsilon_{\perp}$ -пространстве при выполнении условий (13а), а (24б) – непрерывный диффузионный процесс в конфигурационном пространстве, но уже при условиях, близких к равновесию (13б). Подчеркнем, что в отличие от непрерывного процесса скачкообразная диффузия дает экспоненциальную зависимость от температуры. Например, вблизи равновесия согласно (21б) имеем $D \sim \tilde{R} \sim k_4 \sim \exp(-\beta_1 U_0)$.

3. Обобщенный изотопический эффект в случае быстрых заряженных частиц. До сих пор мы считали E_0 свободным параметром теории. Теперь рассмотрим другую физическую ситуацию, когда частицы разного сорта – протоны, дейтроны и α -частицы, имеют одинаковую, фиксированную энергию. Именно в этих условиях обобщенный изотопический эффект, т.е. зависимость КС $R = R^{(e)} + R^{(ph)}$ от массы m и заряда Z_1 КЧ, был исследован в работе [18]. В соответствии с определениями этой работы введем безразмерную величину

$$\Phi = \left(\frac{m}{m_e}\right) \Big|_{E_0=\text{const}}. \quad (25)$$

Выражение для критического угла каналирования ψ_{cr} , вошедшего в (25), можно взять из статьи [19], а вид электронных энергетических потерь $(-dE/dt)_e$ определить на основе (11б) и соотношения [20]

$$R_e = 0,63 \frac{1}{E_0 \psi_{cr}^2} \frac{m_e}{m} \left(-\frac{dE}{dt}\right)_e \left\{ \lim_{1/F_{21} \rightarrow \infty} k_3(F_{21}) \right\}.$$

Для того чтобы найти зависимость Φ (25) от m и Z_1 , кроме знания ψ_{cr} , $(-dE/dt)_e$, χ_1 , χ_2 , необходим также явный вид углов $\theta^{(e)}$ и $\theta^{(n)}$. Поскольку безразмерная величина $\Gamma = 2Z_1Z_2e^2/v_0$ (в случае быстрых частиц с энергией порядка 1 МэВ) по порядку величины равна единице, сделать выбор между борновским выражением для угла

и соответствующим классическим выражением не представляется возможным. Однако известно [9], что в случае электронного рассеяния борновское выражение является достаточно хорошим приближением, даже если традиционный критерий, основанный на оценке для Γ , не выполняется. Поэтому при заданном значении E_0 в борновском приближении имеем $\theta^{(e)} = (m_e/m)^{1/2} C_3$. Здесь и далее C_i , где $i = 3, 4, 5$, – величины, не зависящие от параметров m и Z_1 . Что касается угла $\theta^{(n)}$, то при записи явного вида этой величины учтем неприменимость борновского приближения в условиях ядерного рассеяния частиц [9]. Исключение составляют лишь частицы очень высоких энергий порядка 10^2 МэВ, которые в данной работе не рассматриваются. Поэтому, выбирая классическое выражение, получаем $\theta^{(n)} = Z_1 C_4$.

Итак, величину (25) с учетом сделанных замечаний запишем в виде

$$\Phi = 0,63 + \left(\frac{m}{m_e}\right)^{1/2} Z_1 C_5. \quad (26)$$

Как следует из (26), величина Φ возрастает линейно с ростом комбинации параметров $(m/m_e)^{1/2} Z_1$. Обобщенный изотопический эффект (26) полностью согласуется с результатами работы [18], в которой исследована изотопическая зависимость, наблюдаемая при каналировании протонов, дейтронов и α -частиц с энергией $E_0 = 1,5$ МэВ в плоскостном канале (110) кристалла германия при комнатной температуре.

4. *Классический изотопический эффект в случае атомов, движущихся в кристаллическом твердом теле с тепловыми скоростями.* После термализации пучка хаотические заряженные частицы захватывают электроны проводимости и в дальнейшем мигрируют в кристалле в форме квазиатома [21]. Поэтому в случае квазиатомов, мигрирующих с тепловыми скоростями, всегда рассматривается классический изотопический эффект – зависимость КС миграции только от массы атома. Принимая во внимание соотношения (19), (20), а также то, что $\Omega \sim (m)^{-1/2}$, в области высоких температур имеем

$$\tilde{R} \sim \frac{1}{m} \tilde{\varphi}(\xi) \sim \frac{1}{m\Omega} \sim (m)^{-1/2}.$$

Полученная зависимость коэффициента диффузии легкого атома от его массы $D \sim \tilde{R} \sim (m)^{-1/2}$ неоднократно наблюдалась экспериментально [22]. Для сравнения представим результаты других теоретических исследований: $D \sim 1/m^2$ [4], $D \sim 1/m$ [12] и $D \sim (m)^{-1/2}$ [23]. Причем последний результат был получен при некотором специальном предположении о виде энергии примесного атома.

5. *Зависимость КС деканализования от температуры термостата.* В данной работе исследована подсистема КЧ {2} с фиксированным числом подбарьерных уровней. Поэтому в квазиклассическом приближении зависимость КС от температуры термостата $1/\beta_1$ анализируется нами при заданном значении параметра ζ . Ограничимся рассмотрением области средних температур, которая наиболее интересна с точки зрения реальной физической ситуации. В этой области, как показывают оценки, выполня-

ется условие $1/2 \leq 1/(\beta_1 \zeta_E) < 3$. Учитывая последнее, КС (11а) можно аппроксимировать выражением

$$R^{(ph)} = \frac{C_6}{\beta_1 \zeta_E} \exp\left(\frac{1}{2} \beta_1 \zeta_E\right), \quad (27)$$

где C_6 — величина, не зависящая от $1/\beta_1$. Ясно, что величина КС (11б), обусловленная электронным рассеянием, от температуры также не зависит. Согласно (27) в рассматриваемой области температурная зависимость КС слабее линейной. Слабый рост КС деканализирования при увеличении температуры наблюдался и в ряде экспериментальных исследований [24, 25], однако какие-либо систематические данные, указывающие на конкретную (например, степенную) зависимость R от температуры, авторам не известны.

Список литературы

- [1] Ю. А. Кашилев, Н. М. Садыков. ТМФ. 1998. Т. 116. № 1. С. 146.
- [2] Ю. А. Кашилев, Н. М. Садыков. ТМФ. 1997. Т. 111. № 3. С. 483.
- [3] Yu. A. Kashlev. Phys. Stat. Sol. (b). 1995. V. 190. P. 379.
- [4] I. Prigogine, T. Bak. J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1368.
- [5] Г. Бейтмен, А. Эрдейи. Высшие трансцендентные функции. М.: Мир, 1973.
- [6] Ю. Казан, Ю. В. Кононец. ЖЭТФ. 1974. Т. 66. № 5. С. 1693.
- [7] D. K. Brice, B. L. Doyle. J. Nucl. Mat. 1984. V. 120. № 1. P. 230.
- [8] W. Taylor. J. Math. Phys. Mass. Inst. Tech. 1939. V. 18. № 1. P. 34.
- [9] Д. Бом. Квантовая теория. М.: ГИФМЛ, 1961.
- [10] Л. И. Пранявичюс. ЖТФ. 1978. Т. 48. № 5. С. 999.
- [11] P. Sigmund. Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. № 3. P. 169.
- [12] P. Gosar. Nuovo Cimento. 1964. V. 31. № 10. P. 781.
- [13] Ю. А. Кашилев. ФММ. 1971. Т. 31. № 6. С. 1149.
- [14] Л. С. Полак. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979.
- [15] Т. Келети. Основы ферментативной кинетики. М.: Мир, 1990.
- [16] G. Kutcher, M. Mittleman. Phys. Rev. B. 1975. V. 11. № 1. P. 125.
- [17] С. Чепмен, Т. Каулинг. Математическая теория неоднородных газов. М.: ИЛ, 1960.
- [18] K. Morita. Rad. Eff. 1971. V. 14. № 1. P. 195.
- [19] Й. Лундхарт. УФН. 1969. Т. 99. № 2. С. 248.
- [20] D. V. Morgan, D. Jackson. Rad. Eff. 1976. V. 28. № 1. P. 5.
- [21] Ю. А. Кашилев, Г. С. Соловьев. ТМФ. 1982. Т. 50. № 1. С. 127.
- [22] E. Pell. Phys. Rev. 1960. V. 119. P. 1014.
- [23] G. F. Nardelli, L. Reatto. Physica 1965. V. 31. P. 541.
- [24] D. V. Morgan, D. P. Jackson. Rad. Eff. 1976. V. 29. № 1. P. 99.
- [25] S. U. Campisano, G. Foti, E. Rimini. Nucl. Instr. Methods. 1976. V. 132. P. 169.

Поступила в редакцию 4.III.1998 г.