



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. З. Рогинский, Ю. Л. Хаит, К теории компенсационного эффекта в диффузионных процессах в твердых телах,
Докл. АН СССР, 1963, том 153, номер 1, 147–150

<https://www.mathnet.ru/dan28789>

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

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

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.85

13 мая 2025 г., 10:49:55



Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ, Ю. Л. ХАИТ

К ТЕОРИИ КОМПЕНСАЦИОННОГО ЭФФЕКТА В ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССАХ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

При сравнении констант скоростей, изменяющихся с температурой по уравнениям аррениусовского типа, для многих процессов, протекающих с участием конденсированных фаз, наблюдается сильное возрастание предэкспоненциального множителя K_0 при увеличении энергии активации E (1^{-5}). В зависимости от температуры T и конкретной формы связи между K_0 и E возрастание K_0 приводит к более или менее полной компенсации (а иногда и к перекомпенсации) уменьшения K , обусловленного убыванием выборочного множителя $\exp(-E/kT)$ (при возрастании E и $T = \text{const}$). Подобный эффект часто называют компенсационным эффектом (кэф). Несмотря на большое число работ, посвященных кэф, его причины изучены еще недостаточно и, вероятно, не во всех случаях одинаковы. В последнее время нами ($^5, ^6$) была показана принципиальная возможность появления кэф в активационных процессах из-за коллективной природы элементарного акта случайной концентрации энергии на отдельных частицах (связях) конденсированного тела. При этом мы в явном виде учитывали, что элементарный акт перехода через потенциальный барьер в конденсированном теле происходит с участием многих взаимодействующих частиц системы, коллективное движение которых обеспечивает перенос энергии со средней скоростью v_0 к месту ее случайной концентрации (7). В связи с этим возникновение случайного «всплеска» энергии на отдельных частицах сопровождается некоторым понижением энергии окружающей области, имеющей объем Ω , который обладает многими степенями свободы. Эти обстоятельства существенно влияют на вероятность элементарного акта активационного процесса. В работах ($^5, ^6$) предэкспоненциальный множитель K_0 вычисляется в предположении адиабатической изоляции области Ω в течение «времени жизни всплеска» энергии на отдельных частицах. Как отмечалось (6), более удовлетворительных результатов можно ожидать, если отказаться от допущения адиабатической замкнутости объема Ω . Изучение этого вопроса привело к более детальному исследованию кинетики образования значительного всплеска энергии на отдельных частицах конденсированных тел, его пространственно-временных масштабов и вероятности возникновения ($^8, ^9$). Это исследование, проведенное с помощью методов теории стационарных случайных функций (10), позволило сделать некоторые дальнейшие шаги в направлении учета коллективных эффектов в теории активационных процессов и кэф и привело к предэкспоненциальному множителю, находящемуся в качественном согласии с экспериментальными данными.

Для проверки концепции, изложенной в работах ($^{5-9}$), а также для установления условий появления кэф рассматриваемого типа и критериев, отличающих его от кэф другого происхождения, представляется интересным применить эту концепцию к анализу величины кэф для определенных типов активационных процессов. В настоящей работе это делается для самодиффузии в твердых телах.

Экспериментальные значения предэкспоненциального множителя D_0 в формуле для коэффициента диффузии¹

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

для различных твердых тел охватывают весьма широкую область (1, 2, 11, 12). При этом часто наблюдается экспоненциальный рост D_0 с увеличением E , который можно описать соотношениями

$$D_0 = D_{00} \exp(aE^s) \text{ или } D = D_{00} \exp(aE^s) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (2)$$

При этом a и D_{00} практически не зависят от E и T , а показатель s обычно полагают равным единице. Для объяснения наблюдаемой на опыте зависимости D_0 от E некоторые авторы (12-15) пытались применить теорию абсолютных скоростей реакций (16) и теорию Я. И. Френкеля (17). При этом предполагалась линейная зависимость между E и T , предложенная Френкелем (17), и вводилось допущение о «локальном плавлении»*. Однако, несмотря на достигнутые успехи, причины кэф, наблюдаемого при изучении диффузии в твердых телах, нельзя считать выясненными. Ниже показано, что учет коллективной природы элементарного акта диффузии в твердом теле позволяет установить характерную для предлагаемого подхода зависимость фактора D_0 от E , от дебаевской температуры θ , от скорости v_0 , координационного числа κ , объема элементарной ячейки кристалла Q и числа степеней свободы в ней γ и тем самым получить структурно чувствительные формулы для коэффициента диффузии D . Следуя схеме, развитой в работах (8, 9) в отношении термических активационных процессов, оценим вначале пространственно-временные масштабы элементарного акта диффузии, воспользовавшись для этого статистической теорией колебаний с непрерывным спектром, обрывающимся практически на дебаевской частоте ν_D . Считаем, что элементарный акт диффузии происходит с вероятностью порядка единицы, когда энергия одной (или нескольких) частицы случайно возрастает до величины $E' \geq E \gg kT$. При этом импульс в области всплеска энергии принимает значения $p(E') \gg p(E)$. Среднее время $\bar{\tau}^{(1)}$ между моментом t' начала всплеска и моментом $t' + \bar{\tau}^{(1)}$ достижения наибольшего значения импульса $p(E')$ будем называть средней длительностью образования всплеска. Среднее время «жизни» всплеска $\bar{\tau} = \bar{\tau}^{(1)} + \bar{\tau}^{(2)}$ называем средней длительностью элементарного акта диффузии; здесь $\bar{\tau}^{(2)}$ — среднее время от момента $t' + \bar{\tau}^{(1)}$ до момента $t' + \bar{\tau}$ окончания всплеска (сбрасывания частицами избыточной энергии). За время $\bar{\tau}^{(1)}$ энергия, необходимая для образования всплеска, доставляется в среднем из окружающей области, имеющей объем (8, 9)

$$\Omega \approx \frac{4\pi}{3} l^3, \quad \text{где } l \approx v_0 \bar{\tau}^{(1)}. \quad (3)$$

При вычислении $\bar{\tau}^{(1)}$ считаем (8, 9), что $3N_0$ координат $q_i(t)$ образуют $3N_0$ -мерную, непрерывную, стационарную, почти всюду дважды дифференцируемую случайную векторную функцию $\mathbf{R}(t, \xi) = \{q_i(t, \xi)\}$, $i = 1, \dots, 3N_0$, обладающую эргодическим свойством; случайные колебания $3N_0$ компонент импульса $p_i(t)$ и $3N_0$ компонент сил $p_i(t)$, действующих на N_0 частиц, образуют соответственно $3N_0$ -мерные непрерывные стационарные случайные векторные функции $\mathbf{P}(t, \zeta) = \{p_i(t, \zeta)\}$, $\mathbf{F}(t, \eta) = \{p_i(t, \eta)\}$, обладающие эргодическим свойством; здесь t — время; ξ, ζ, η — «номера» реализаций соответствующих случайных функций (10). Примем, что спектры рассматриваемых случайных функций практически обрываются на дебаевской частоте ν_D (8, 9). Соответствующие этой частоте величины с размерностью времени, длины, импульса и силы равны

$$t_0 = \frac{h}{k\theta}, \quad \lambda_D = \frac{hv_0}{k\theta}, \quad s = \sqrt{mk\theta}, \quad \sigma = \frac{s}{t_0} = \frac{k\theta}{h} \sqrt{mk\theta}, \quad (4)$$

* Объяснения, основанные на задании определенной зависимости между E и T , предлагались и для других процессов (18, 19).

где m — масса частиц. Для расчета $\bar{\tau}^{(1)}$, l воспользуемся энергетическим определением длительности всплеска, примененным в (8, 9). Тогда, учитывая, что каждый атом имеет κ ближайших соседей, которые являются каналами для подвода к нему необходимой энергии, получим соотношения*

$$\bar{\tau}^{(1)} = \beta \frac{h}{\kappa k \theta} \sqrt{\frac{E}{k \theta}}, \quad \bar{\tau} \approx 2\bar{\tau}^{(1)}, \quad (5)$$

которые характеризуют длительность элементарного акта диффузии; здесь β — безразмерный коэффициент порядка единицы, отражающий неточность произведенного расчета. Из (3) и (5) получаем следующие выражения для l и Ω и числа степеней свободы n в объеме Ω

$$l = \beta \frac{\lambda_D}{\kappa} \sqrt{\frac{E}{k \theta}}, \quad \Omega = 4\beta^3 \frac{\lambda_D^3}{\kappa^3} \left(\frac{E}{k \theta}\right)^{3/2}; \quad (6)$$

$$n = \gamma \frac{\Omega}{Q} = 4\gamma\beta^3 \frac{\lambda_D^3}{\kappa^3 Q} \left(\frac{E}{k \theta}\right)^{3/2}, \quad (7)$$

где γ — число степеней свободы в ячейке кристалла с объемом Q . Вычислим коэффициент диффузии. Для этого рассмотрим энергетический баланс процессов, протекающих в объеме Ω и сопровождающих образование случайного всплеска энергии. Энергия частиц, окружающих всплеск, претерпевает двоякие изменения (8, 9): а) она уменьшается на величину $E' \geq E$ из-за ухода энергии в область всплеска; б) она возрастает на величину $\Delta U(\bar{\tau}^{(1)})$ за счет притока в объем Ω энергии из других частей системы, что в определенной мере (если не полностью) компенсирует убыль. Эти обстоятельства были учтены в работах (8, 9) путем описания флуктуаций энергии с помощью 4-мерного (пространственно-временного) стационарного по t и однородного по координатам случайного нормального поля объемной плотности энергии. Пользуясь развитым там методом и найденными при этом соотношениями, а также приняв во внимание выражения (6) и (7) и формулу $D = f\rho^2/6\tau_d$, получим окончательное выражение

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (8)$$

где предэкспоненциальный множитель D_0 рассчитывается по формулам

$$D_0 = D_{00} \exp\left[g\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \sqrt{\frac{E}{k\theta}}\right] \exp\left[-\frac{\theta}{\delta T} \left(\frac{E}{k\theta}\right)^{1/4}\right] \exp\left[\delta \left(\frac{E}{k\theta}\right)^{3/4}\right]; \quad (9)$$

$$D_{00} = \frac{f\kappa^4 Q \rho^2 k \theta}{16\beta^3 \lambda_D^3 \gamma h} \left(\frac{k\theta}{E}\right)^2, \quad g = \frac{\kappa^3 Q}{8\beta^3 \gamma \lambda_D^3}; \quad \delta = 2\beta^{1/2} \left(\frac{\lambda_D^3 \gamma}{\kappa^3 Q}\right)^{1/2}; \quad (10)$$

ρ^2 — средний квадрат смещения в элементарном акте диффузии, f — величина, зависящая от типа кристаллической решетки; τ_d — среднее время между двумя последовательными всплесками энергии на одних и тех же частицах. Ввиду того, что $\sqrt{n} \gg 1$, из трех показательных функций-множителей в (9) основную роль играет множитель

$$\exp\left[\delta \left(\frac{E}{k\theta}\right)^{3/4}\right] = e^{\gamma \bar{n}}. \quad (11)$$

Это позволяет в некоторых случаях представить выражение для D_0 в следующем упрощенном виде:

$$D_0 \approx D_{00} \exp\left[\delta \left(\frac{E}{k\theta}\right)^{3/4}\right] = D_{00} \exp(a' E^{3/4}), \quad (12)$$

где $a' = \delta/(k\theta)^{3/4}$. Формулы (8) — (12) связывают D и D_0 с экспериментально измеренными величинами: E , θ , κ , v_0 , Q и γ , характеризующими структуру твердого тела, взаимодействие между его частицами и спектр их коллективных колебаний. Единственной величиной, которая нами точно не определена, является безразмерный параметр $\beta \approx 1$. Величину β для разных

* В работах (8, 9) для простоты при оценке $\bar{\tau}^{(1)}$ и Ω учитывались не κ каналов подвода энергии, а один; поэтому κ не фигурирует в формулах.

тел будем выбирать так, чтобы вычисленные значения $D_{0в}$ фактора D_0 совпали с его значениями $D_{0э}$, найденными экспериментально. Расчет по формулам (8), (9) коэффициентов самодиффузии металлов с кубическими кристаллическими решетками (о.ц.к. и г.ц.к.) приводит к совпадению $D_{0в}$ и $D_{0э}$ при $\beta \approx 1,1 \div 1,3$. Следовательно, β мало изменяется при переходе от одного вещества к другому и поэтому практически не мешает применению формул (8) — (12) для анализа экспериментальных данных.

Приведем некоторые следствия, вытекающие из полученных соотношений. Во-первых, формулы (8) — (12) качественно согласуются с формулой (2), ибо при существующей точности эксперимента нельзя отличить значения $s' = 3/4$ в (8) — (12) от значения $s' = 1$ и величины δ и a' в (9) — (12) не зависят от T и E . Во-вторых, из (9) — (12) следует, что D_0 экспоненциально зависит от θ и определяется в основном безразмерной энергией активации $\varepsilon = E/k\theta$. Ввиду того, что у различных веществ θ варьирует в широком диапазоне (например, у Fe $\theta_{Fe} = 420^\circ$, а у Pb $\theta_{Pb} = 88^\circ$), из (9) — (12) следует, что D_0 может изменяться весьма сложным образом. При прочих равных условиях уменьшение θ связано с возрастанием D_0 . В соответствии с этим, например, $D_{0в}$ для самодиффузии γ -Fe и Pb отличаются незначительно (при $\beta \approx 1,2$), хотя $E_{Fe} \approx 74$ ккал/г·моль, а $E_{Pb} \approx 28$ ккал/г·моль. В-третьих, так как, согласно (10), $\delta \sim 1/\kappa^{3/2}$, то у о.ц.к. металлов ($\kappa_1 = 8$) при прочих равных условиях можно ожидать больших значений D_0 , чем у г.ц.к. металлов ($\kappa_2 = 12$). Это обстоятельство позволяет, например, объяснить большую разницу в экспериментальных значениях $D_{0\alpha}$ и $D_{0\gamma}$ при самодиффузии в α -Fe и γ -Fe ($D_{0\alpha} = 3,4 \cdot 10^4 \div \div 2,3 \cdot 10^3$ см²/сек, $D_{0\gamma} = 5,8$ см²/сек), которая наблюдается при энергиях активации $E_\alpha \approx E_\gamma \approx 77 \div 73$ ккал/г·моль (^{1,12}). При этом $\beta \approx 1,2$.

Предложенное нами объяснение не может, конечно, относиться ко всем наблюдаемым случаям кэф, ибо оно не учитывает ряда факторов, которые могут оказаться существенными в некоторых конкретных системах (ограничения, приводящие к тому, что не каждый всплеск энергии вызывает акт диффузии; одновременную диффузию по двум и более механизмам и т. д.). Однако в ряде случаев найденные соотношения позволяют с новой точки зрения подойти к пониманию некоторых причин кэф в твердых телах, более тесно связывают его со структурой и спектром колебаний их частиц.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
12 VI 1963

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. З а й т, Диффузия в металлах, ИЛ, 1958. ² В. И. Бол т а к с, Диффузия в полупроводниках, 1961. ³ Е. С т е м е г, Adv. Catal., 7, 7 (1955). ⁴ Г. М. Ж а б р о в а, Усп. хим., 24, 598 (1955). ⁵ С. З. Р о г и н с к и й, Ю. Л. Х а и т, ДАН, 130, 366 (1960). ⁶ С. З. Р о г и н с к и й, Ю. Л. Х а и т, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 771 (1961); № 7, 1198 (1961). ⁷ Ю. Л. Х а и т, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 202 (1960); ДАН, 134, 883 (1960). ⁸ Ю. Л. Х а и т, В монографии: Радиолит углеводородов, раздел Б, гл. VI, Изд. АН СССР, 1962, стр. 158. ⁹ Ю. Л. Х а и т, Тр. II Всесоюзн. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1962, стр. 28. ¹⁰ А. М. Я г л о м, УМН, 7, № 5 (1952). ¹¹ Р. Б е р р е р, Диффузия в твердых телах, ИЛ, 1948. ¹² С. Д. Г е р п р и к е н, Д. Я. Д е х т я р, Диффузия в металлах и сплавах, 1960. ¹³ Я. И. Д е х т я р, Вопросы физ. мет. и металловед., № 3, 122 (1952). ¹⁴ G. J. D i n e s, Phys. Rev., 79, 123 (1950); J. Appl. Phys., 21, 1189 (1950). ¹⁵ К. А. О с н и о в, Некоторые активизируемые процессы в металлах и сплавах, Изд. АН СССР, 1962. ¹⁶ С. Г л е с т о н, К. Л е й д л е р, Г. Э й р и н г, Теория абсолютных скоростей реакций, 1949. ¹⁷ Я. И. Ф р е н к е л ь, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945. ¹⁸ Я. С. Л е б е д е в, Ю. Д. Ц в е т к о в, В. В. В о е в о д с к и й, Кинетика и катализ, № 1, 496 (1960). ¹⁹ Г. Л и х т е н ш т е й н, Кинетика и катализ, № 2 (1963).