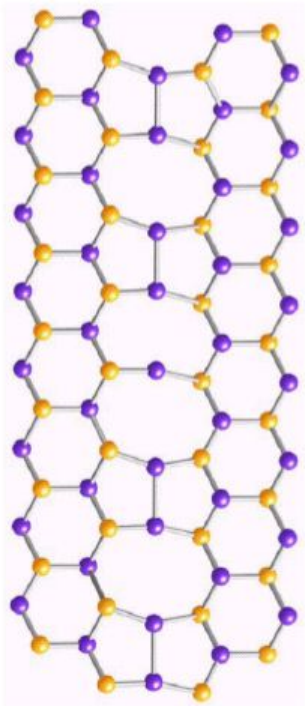


Физика реального кристалла



2. Точечные дефекты.

Термодинамика кристаллов.

*Равновесная концентрация
точечных дефектов.*

Профессор Б.И.Островский

ostr@cea.ru

Классификация дефектов по их размерности

Классификацию дефектов решетки удобно проводить по чисто геометрическому признаку - по числу измерений, в которых нарушения совершенного строения кристалла простираются на макроскопические расстояния.

Нульмерные (точечные) дефекты — вакантные узлы решетки, атомы в междоузлиях, атомы в узлах «чужой» подрешетки, примесные атомы в различных положениях и т. д.

Одномерные (линейные) дефекты — цепочки точечных дефектов, а также дислокации — специфические дефекты, нарушающие правильное чередование атомных плоскостей.

Двухмерные (поверхностные) дефекты — поверхность кристалла, дефекты упаковки — неправильно уложенные слои атомов, границы блоков, зерен, двойников, доменов и т. д.

Трехмерные (объемные) дефекты — поры, включения, выделения и другие макроскопические образования.

Дефект в жизни



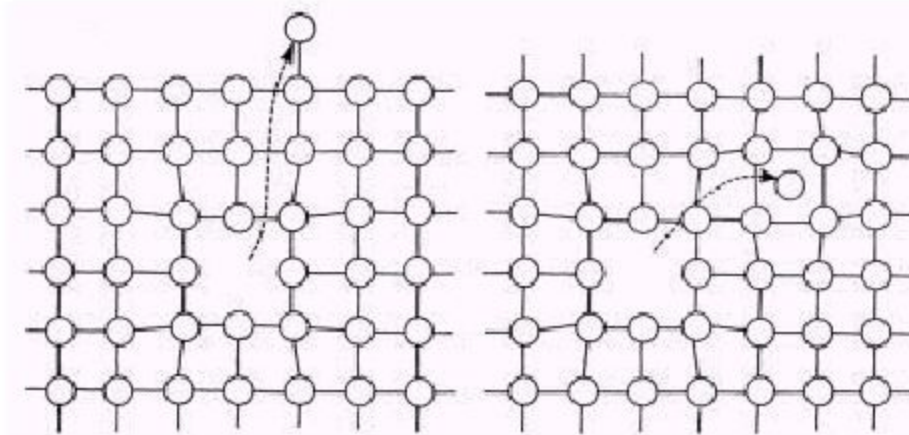
Точечные дефекты: вакансии и межузельные атомы

2.1. Вакансии и межузельные атомы. *Вакансии*, т. е. незанятые узлы решетки, и *межузельные атомы*, т. е. атомы, внедренные в междоузлия, являются дефектами-антиподами: аннигиляция вакансии и межузельного атома восстанавливает правильность кристаллической решетки. Энергия образования вакансии определяется работой по переносу атома из узла решетки на поверхность кристалла и оказывается обычно порядка электронвольта. Энергия образования межузельного атома определяется работой по переносу атома с поверхности кристалла в междоузлие и достигает нескольких электрон-

вольт

Дефекты в кристаллах - устойчивые нарушения правильного расположения атомов или ионов в узлах кристаллической решетки

Вакансии



Дефект Шоттки

*Дефект Френкеля
(Френкелевская пара)*

- note: relaxation of lattice at vacancy
- vacancies:
 - dominating defect at high temperature
 - most important (primary) irradiation defect
 - generated during plastic deformation (but often not stable)
- in compounds and intermetallic phases: two different types of vacancies with different properties

а) **Типы точечных дефектов.** Точечными дефектами называются дефекты, размеры которых сравнимы с размерами атомов. На рис. 6.1, а показаны их основные типы: *A* — *вакансия* (незанятый узел), *B* — *внедрение* (атом в междоузлии), *C* —

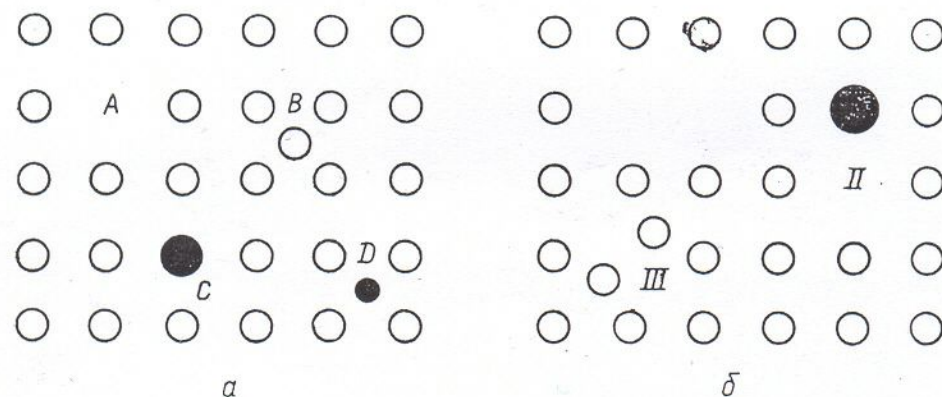


Рис. 6.1. Точечные дефекты

атом *примеси* в позиции замещения, *D* — атом примеси в позиции *внедрения*. Вакансии составляют особый класс структурных дефектов, которые могут существовать в условиях *термодинамического равновесия*. Равновесная концентрация вакансий зависит от температуры и определяется законом Больцмана.

Точечные дефекты могут объединяться в простые комплексы и более сложные группы — *кластеры*. Простейшие комплексы дефектов изображены на рис. 6.1, б: I — *бивакансия* (соединение двух вакансий), II — *вакансия и примесный атом*, III — *краудион* (от crowd — толпа, переуплотнение) — лишний атом на узловой прямой. На рис. 6.1, б показан краудион, состоящий из двух атомов, расположенных на прямой [110]. Вакансии и внедрения могут образовывать *плоские кластеры*, располагающиеся в определенных кристаллографических плос-

Плоские скопления точечных дефектов

костях, и *объемные* в виде пор и включений. На рис. 6.2, *а* показано скопление вакансий, вырезающее круг в атомной плоскости, а на рис. 6.2, *б* — скопление междоузельных атомов в виде плоского круга, вставленного между двумя соседними плоскостями матрицы, и на рис. 6.2, *в* — скопление атомов примеси

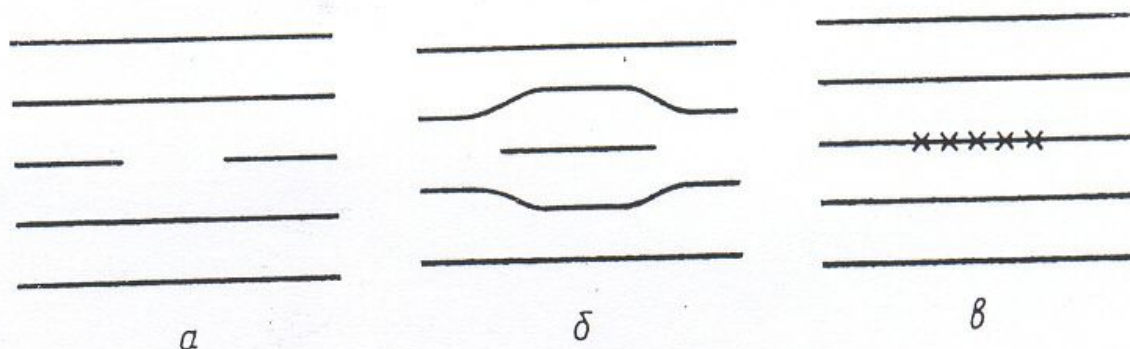


Рис. 6.2. Плоские скопления точечных дефектов:
а) вакансий; б) внедрений; в) атомов замещения

замещения (крестики) в плоскости матрицы (зона Гинье—Престона), обычно предшествующее стадии выделения новой фазы.

Механизм образования точечных дефектов

б) Механизм образования точечных дефектов. Механизм образования вакансий, предложенный Я. И. Френкелем, состоит в «растворении» кристаллом окружающей его пустоты. Он проходит в две стадии. Первая (рис. 6.3, а) заключается в выбросе из поверхностного слоя атома А и адсорбции его на поверхности кристалла. Вторая стадия (рис. 6.3, б) состоит из объемной диффузии образовавшейся вакансии в глубь кристалла и поверхностной диффузии адсорбированного атома А. На рис. 6.4, а показано образование френкелевской пары дефектов (вакансия + внедрение) путем внутреннего «испарения» — тепловых флуктуационного перебора.

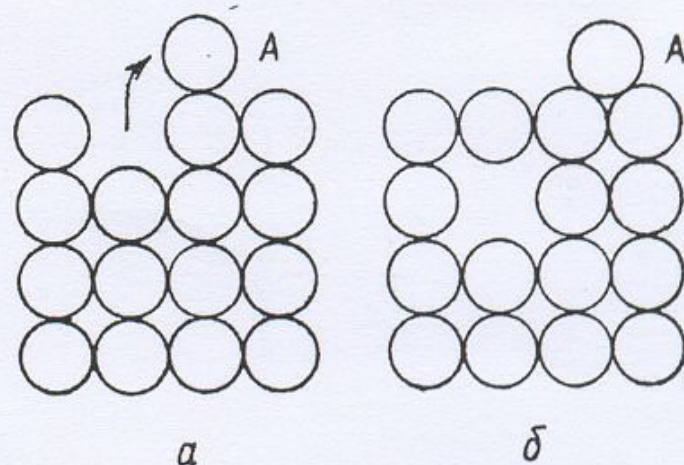


Рис. 6.3. Растворение кристаллом «окружающей пустоты»

Образование френкелевской пары

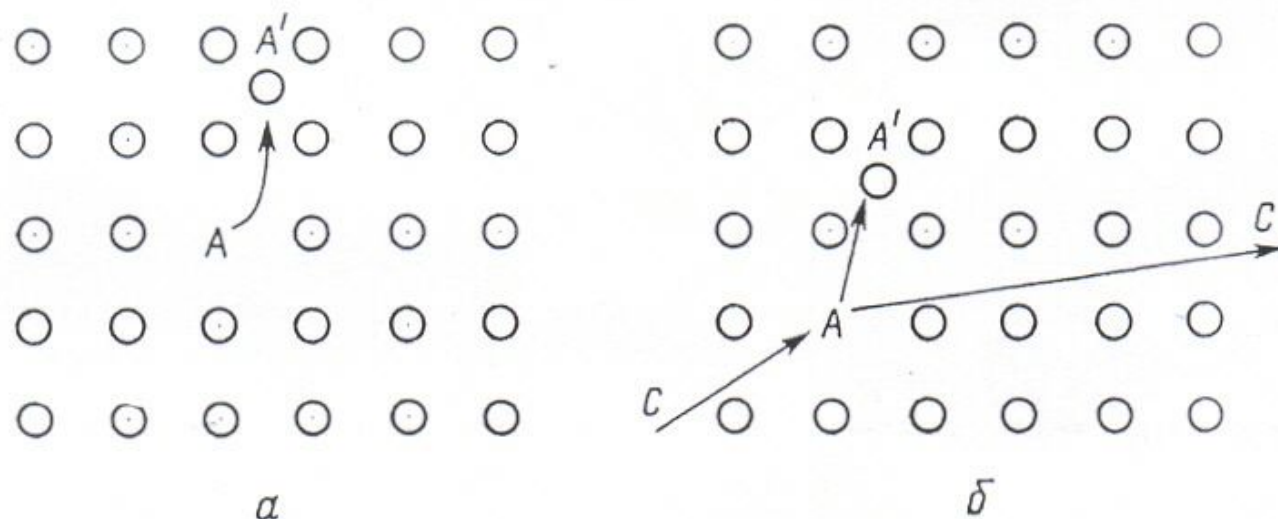
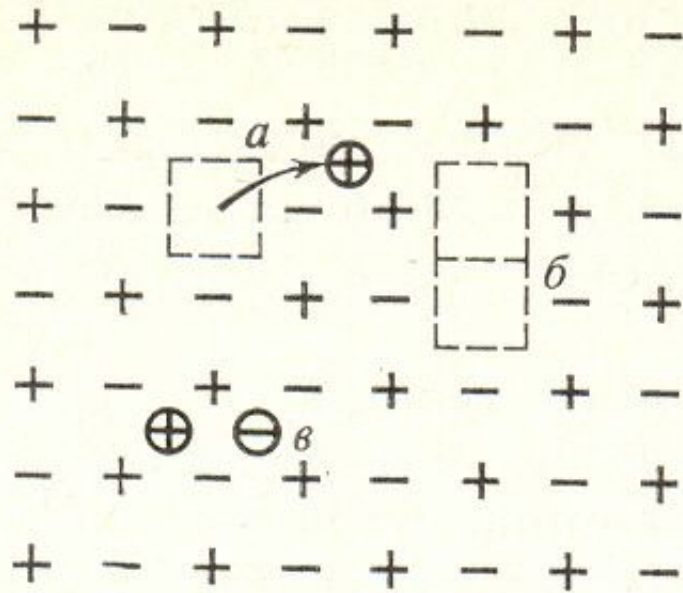


Рис. 6.4. Образование френкелевской пары:
а) внутреннее испарение; б) бомбардировка кристалла частицей C

Заряженные точечные дефекты

Сохранение электрической
нейтральности кристалла

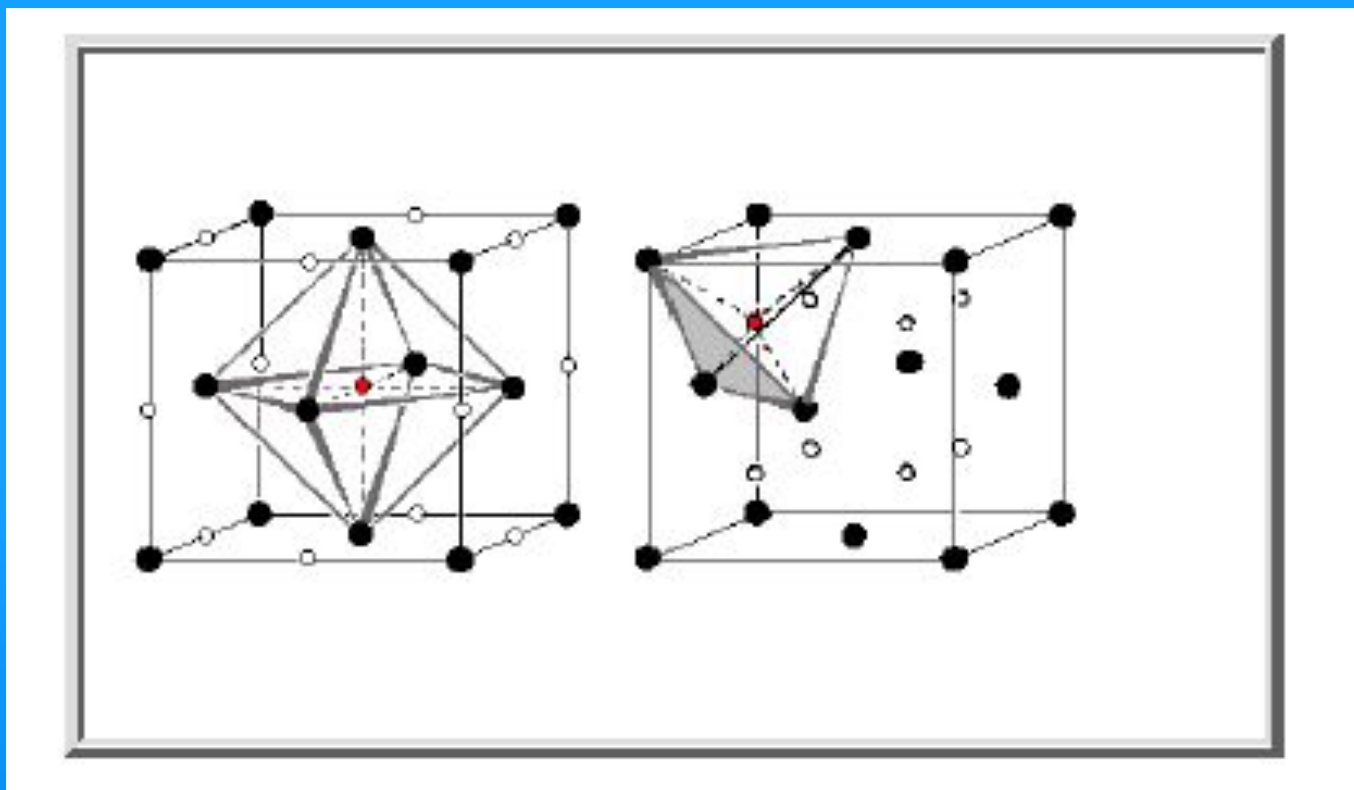


Р и с. 209

Точечные дефекты в кристалле типа NaCl

a — дефект Френкеля; *б* — дефект Шоттки; *в* — антипод дефекта Шоттки. Вакансии обозначены квадратами, межузельные ионы — кружками

Тетраэдрические и октаэдрические пустоты в гранецентрированном кубическом кристалле



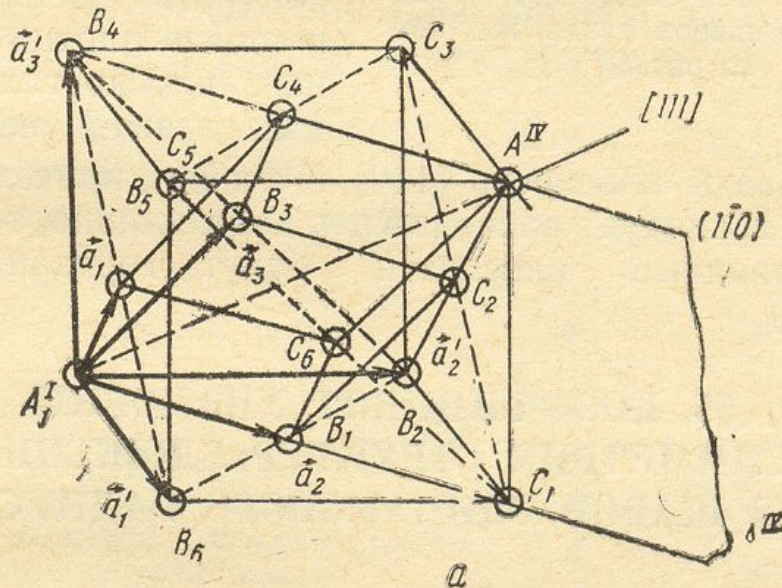
Плотнейшая упаковка в гранцентрированной кубической решетке



The atoms of the second layer (black, or **B**) sit in the holes formed by the atoms of the first layer (labeled **A**). If the atoms of the third layer are placed in positions labeled **C** and the structure is repeated (**ABCABC...**), the face centered cubic lattice is formed. If the third layer is placed directly over the atoms of the first layer (**A**) and the structure is repeated (**ABABAB...**), the hexagonal closest-packed arrangement is obtained.

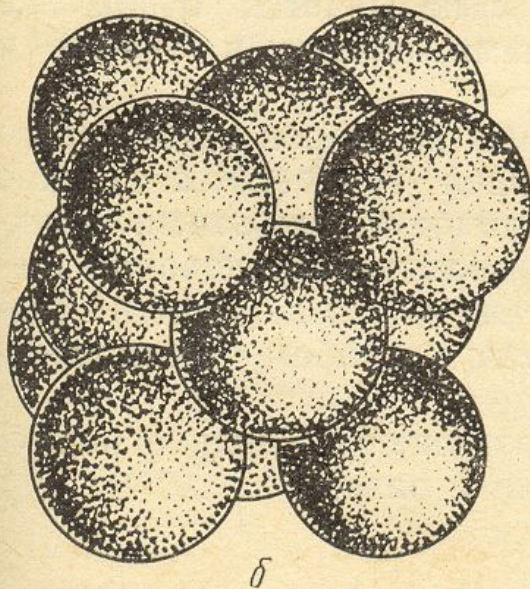
[Encyclopedia Britannica 1994]

ГЦК структура



Коэффициент упаковки
 $\kappa = 0.74$.

Характеризует все
структуры, построенные
по принципу плотнейшей
упаковки (в том числе ГПУ)



a

Рис. 97. Гранецентрированная кубическая структура:

a — описание плотнейшей трехслойной укладки шаров при помощи ромбоэдрической P -ячейки (оси $\{\vec{a}_i\}$) и при помощи кубической F -ячейки (оси $\{\vec{a}'_i\}$). Плотнупакованные плоскости («этажи») структуры являются плоскостями (111) в обоих базисах. Шар первого этажа обозначен A_1^I ; второго — $B_1 \div B_6$; третьего $C_1 \div C_6$; четвертого A_1^{IV} (указаны только центры шаров); б — укладка шаров в ячейке; направление [001] вертикально

б

Тетраэдрические поры в ячейке ГЦК структуры

шими шарами основной кладки (рис. 99). В тетраэдрическую пору можно поместить малый шар радиуса $r = 0,225 R$. Координаты пор в г.ц.к. ячейке: $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$ (рис. 100).

$$r = 0.225R,$$

8 пустот на
ячейку

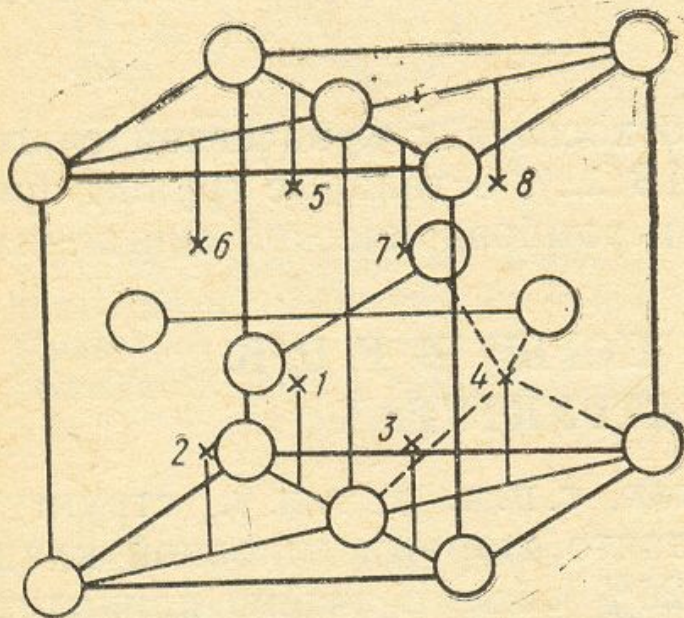


Рис. 100. Расположение тетраэдрических пор (X) в ячейке г.ц.к. структуры. Восемь пор (1—8) расположены в центрах восьми малых кубиков, образующих основную ячейку. Указаны четыре ближайших шара, составляющих тетраэдрическое окружение поры 4

Октаэдрические поры в ячейке ГЦК структуры

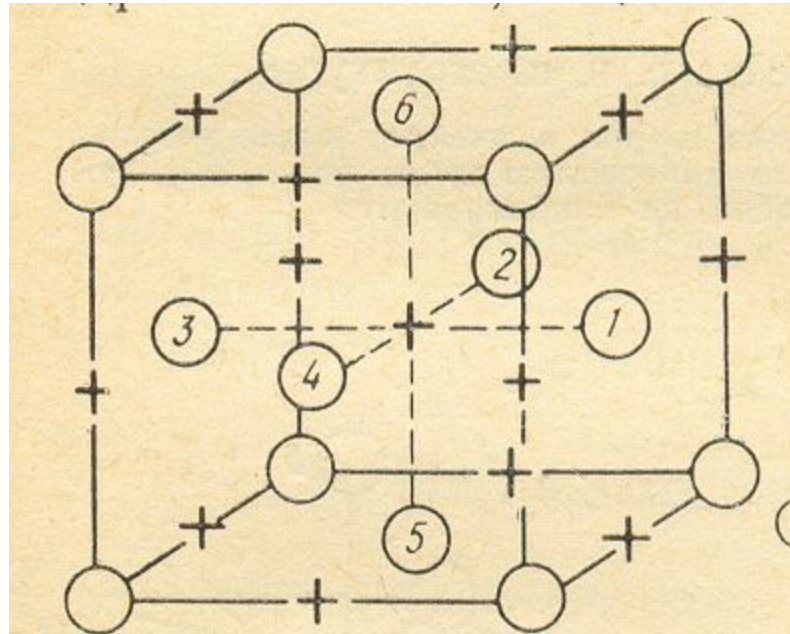
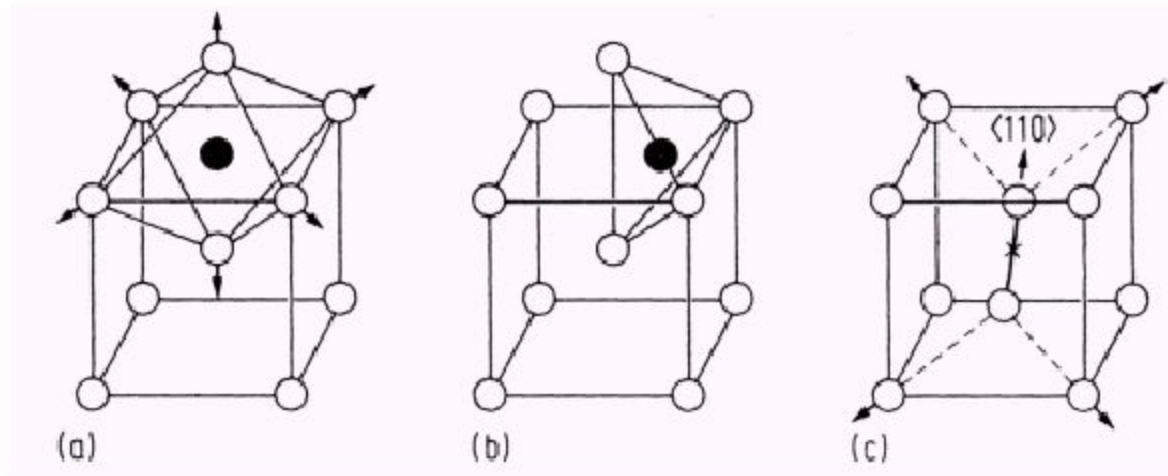


Рис. 102. Расположение октаэдрических пор (+) в ячейке г. ц. к. структуры. Для поры с координатами $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ указаны шесть ближайших шаров (1—6) основной кладки, занумерованные в соответствии с рис. 101

$$r = 0.41R,$$

4 пустоты на
ячейку

Межузельные атомы в объемноцентрированном кубическом кристалле



- a) and b) interstitial in octahedral and tetrahedral position in a bcc crystal (bcc... body centered cubic)
- c) interstitial as dumbbell (deutsch: Hantel)

- interstitial atoms are often small (e.g. B, C, N, O in metals)
- often built-in in octahedral position (C in Fe): lattice distortion leads to increased hardness
- H is always built-in as interstitial

Упрочнение стали

ОЦК структура

Коэффициент упаковки
 $k = 0.68$

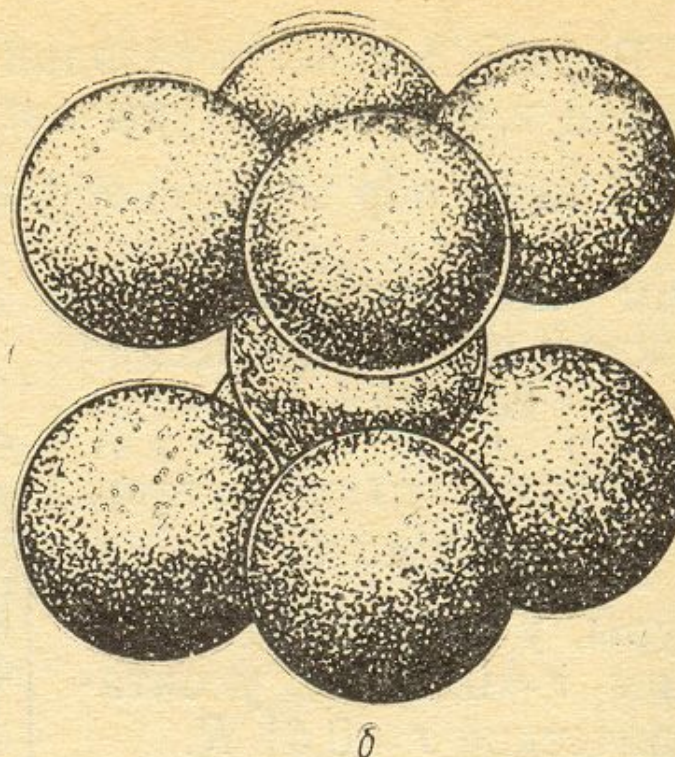
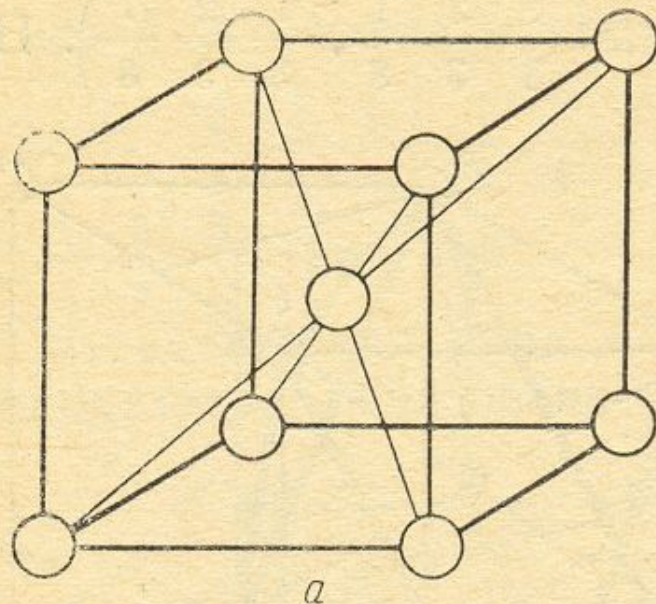


Рис. 104. Элементарная ячейка о. ц. к. структуры

a — положения центров шаров; b — укладка шаров в ячейке; шары соприкасаются друг с другом по пространственным диагоналям куба; шары, образующие грани куба, между собой не соприкасаются

Тетраэдрические и октаэдрические поры в ячейке ОЦК структуры

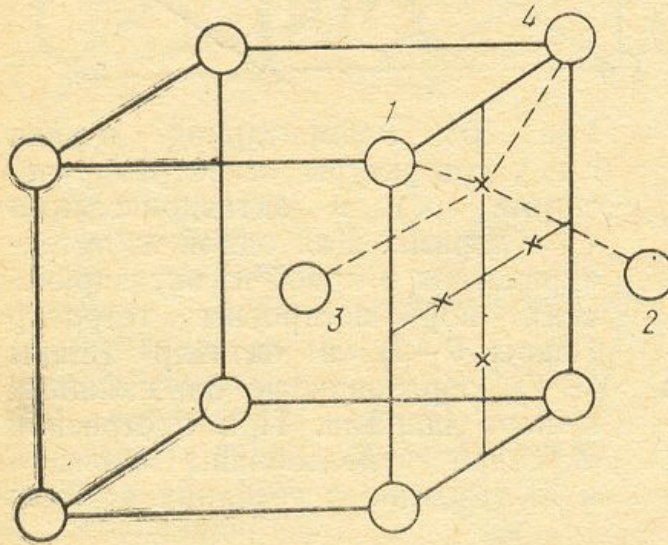


Рис. 105. Расположение четырех тетраэдрических пор (X) на одной из трех граней элементарной ячейки структуры. Для одной из пор обозначены шесть ближайших шаров, образующих тетраэдрическое окружение. Шары занумерованы в соответствии с рис. 99. Шар 2 принадлежит соседней ячейке

$$r = 0.291R,$$

12 пустот на ячейку

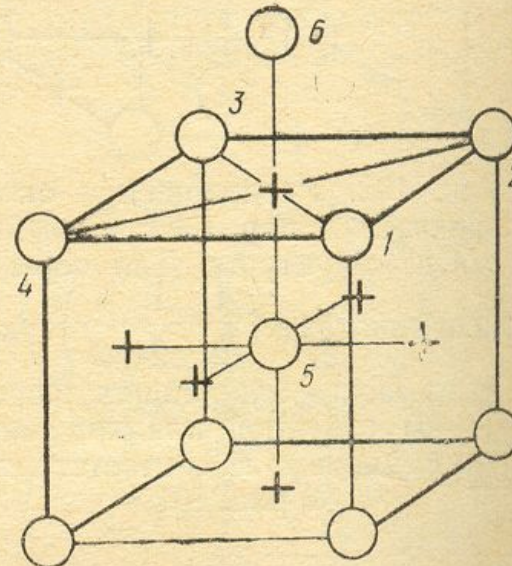


Рис. 106. Октаэдрические поры (+) в о.ц.к. структуре. Для одной из пор обозначены шесть ближайших шаров, образующих октаэдрическое окружение. Нумерация шаров соответствует рис. 101. Шар 6 принадлежит соседней ячейке. В о.ц.к. структуре грани октаэдра не являются плоскостями с плотнейшей укладкой

$$r = 0.154R,$$

3 поры на ячейку

Коэффициенты упаковки различных кубических ячеек

$$Z = N_i + (1/8)N_c + (1/2) N_f,$$

где Z - число атомов, приходящихся на ячейку;

N_i - число атомов внутри ячейки;

N_c - число атомов в вершинах ячейки;

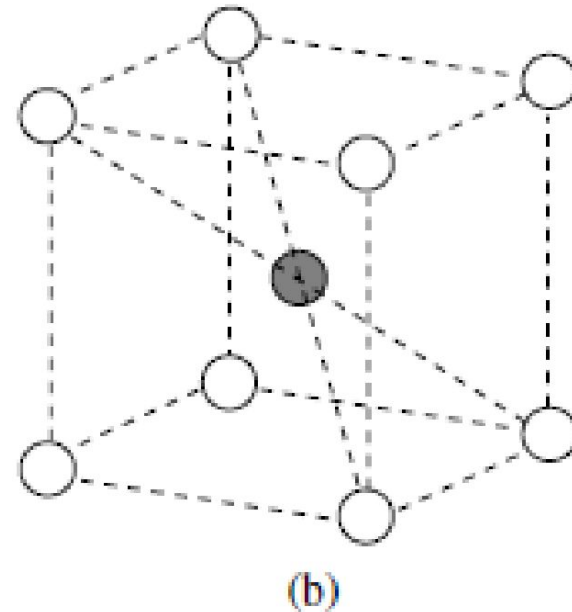
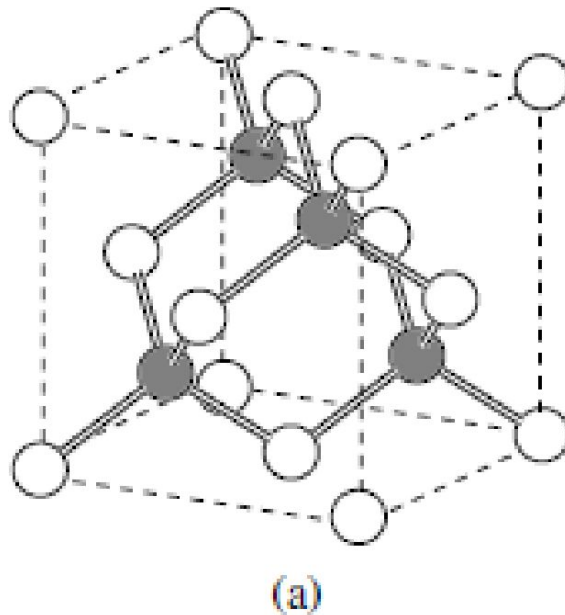
N_f - число атомов на ее гранях

$$\eta = V_{\text{at}}/V_{\text{cell}} = V_{\text{at}}/a^3 = Z (4\pi r^3/3)/a^3$$

	Z	$a(r)$	η	Кремний? Алмаз?
P	1	$a = 2r$	0.524	
I	2	$a\sqrt{3} = 4r$	0.680	
F	4	$a\sqrt{2} = 4r$	0.740	

Сложные кристаллические структуры

ZnS
GaAs



CsCl

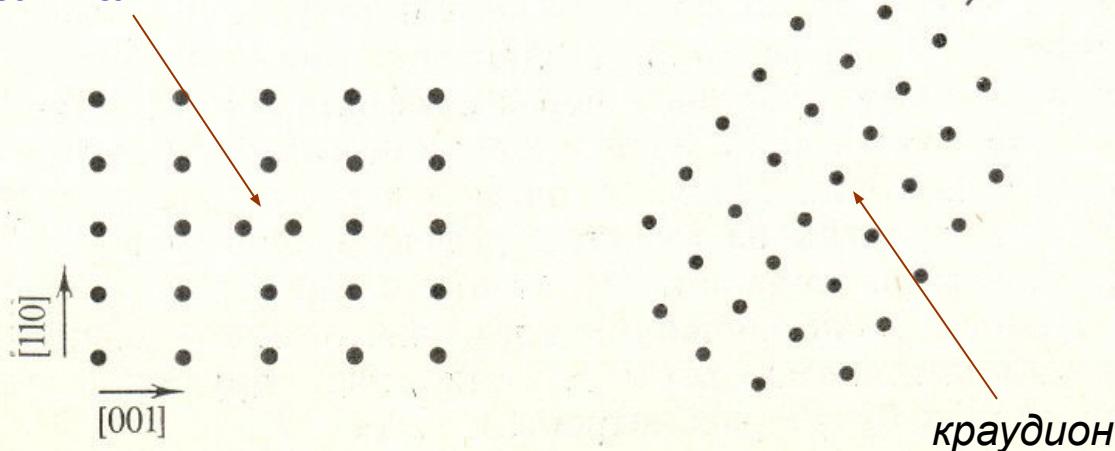
Diamond-cubic (DC) crystal structure, i.e. the structure of diamond, Si and Ge crystals, is a combination of the FCC lattice with a two-atom basis. Separated by $\mathbf{a}/4 + \mathbf{b}/4 + \mathbf{c}/4$, the two atoms are shown in (a) in different colors. In the DC structure, two atoms of the basis are chemically identical (e.g. two Si atoms).

On the other hand, when the atoms in this basis are chemically distinct, the zinc-blende (ZnS) crystal structure results. For example, if one atom in the basis is Ga and the other is As, the resulting GaAs crystal has a zinc-blende structure.

Межузельные атомы (1)

Переходя к межузельным атомам, следует оговорить, что это название само по себе не очень удачно. Межузельные атомы далеко не всегда располагаются в характерных для решетки данного кристалла междоузлиях. В градиентированных кубических металлах, например, межузельные атомы не внедряются ни в тетраэдрические ($1/4, 1/4, 1/4$), ни в октаэдрические ($1/2, 1/2, 1/2$) междоузлия, а вытесняют из узла какой-либо атом (рис. 271) и образуют с ним пару (гантель), ориентированную вдоль одного из направлений $\langle 100 \rangle$. В этих металлах межузельный атом может образовывать также *краудион* (сгущение): в направлении $\langle 110 \rangle$ на длине в несколько межатомных расстояний располагается один лишний атом (рис. 272). Плоские скопления межузельных атомов (рис. 270, в) образуют дислокационные петли, сходные

гантель



Р и с. 271

Межузельный атом в гантельной конфигурации (плоскость $\{110\}$ ГЦК-решетки)

Р и с. 272

Краудионная конфигурация межузельного атома вдоль оси $\langle 110 \rangle$. Показана плоскость $\{001\}$ ГЦК-решетки

краудион

Межузельные атомы (2)

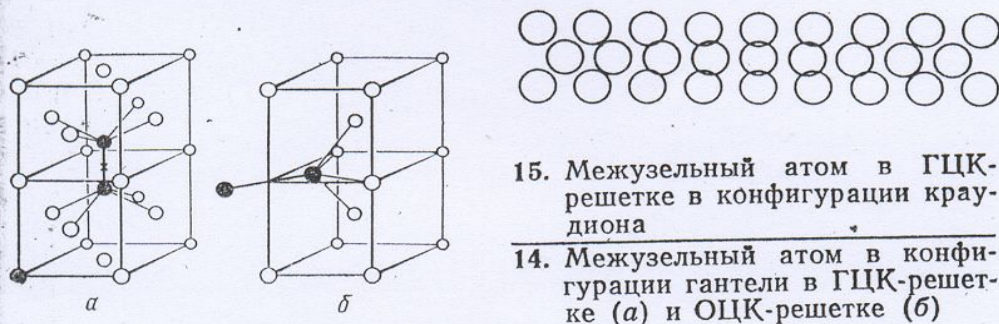
Энергия межузельных атомов обычно в несколько раз больше, чем у вакансий, поэтому их равновесная концентрация даже вблизи температуры плавления ничтожно мала. Исключение составляют некоторые кристаллы с рыхлой решеткой, например кремний, а также суперионные проводники, в решетках которых ионы одного знака образуют жесткий каркас, по междоузлиям которого свободно перемещаются ионы другого знака.

Межузельные атомы (3)

Атомные конфигурации. В отличие от вакансий межузельные атомы могут обладать различными равновесными конфигурациями, а смещения окружающих атомов из узлов идеальной решетки значительно больше, чем вблизи вакансии. В ГЦК-, ГПУ- и ОЦК-решетках имеются два типа межузлий (октаэдрические и тетраэдрические), в которых могут располагаться внедренные межузельные атомы (рис. 9). Однако эти межузлия являются устойчивыми положениями равновесия только для примесных атомов малого радиуса (H, He, N, C, O и др): Собственные межузельные атомы в металлах располагаются в решетке в виде *гантелей*, вытесняя частично один из атомов из своего узла и образуя с ним симметричную пару с центром тяжести в этом узле (рис. 14). В ГЦК-решетке ось гантели направлена вдоль $\langle 100 \rangle$, а расстояние между атомами в гантели составляет около $0,6 d_0$ (d_0 — постоянная решетки), в ОЦК-решетке ось гантели лежит вдоль $\langle 110 \rangle$, в ГПУ-решетке —

вдоль оси c . Эти результаты получены расчетами с использованием различных парных потенциалов межатомного взаимодействия и подтверждены различными экспериментальными методами.

Другая равновесная конфигурация межузельного атома — *краудион* — представляет собой цепочку атомов в направлении плотной упаковки (в ГЦК-решетке — $\langle 110 \rangle$), содержащую лишний атом на участке длиной 5—10 межатомных расстояний (рис. 15). Такая уплот-



ненная конфигурация обладает высокой подвижностью в направлении своей оси.

Какая из равновесных конфигураций — гантель определенной ориентации или краудион — реализуется в данном металле определяется значением ее свободной энергии при данных условиях. Обсуждается, в частности, возможность самопроизвольного перехода в некоторых ГЦК-металлах при 30—50 К (при нагреве) краудиона в гантель.

В двухатомных металлических кристаллах (твердых растворах замещения) межузельные атомы образуют различные гантельные конфигурации, о краудионах достоверных данных пока нет.

В ионных кристаллах межузельные атомы могут находиться как в нейтральном, так и в заряженном состоянии. Зарядовые эффекты приводят к большому разнообразию атомных конфигураций дефектов, в том числе гантелей, вносящих в решетку искажения, понижающие ее симметрию [13].

Упругие искажения вокруг точечных дефектов

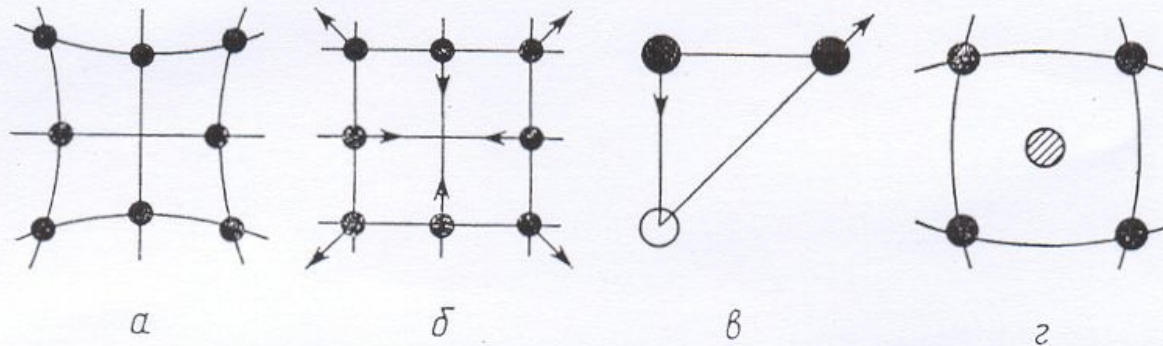


Рис. 6.5. Локальные искажения структуры, вызванные вакансией (а—в) и внедрением (г)

центра вакансии (рис. 6.5, б, в). Образование вакансий вызывает локальное уменьшение объема $\Delta v/v \sim 0,3$, где v — атомный объем. Локальное искажение структуры при внедрении атома А в матрицу В показано на рис. 6.5, г. В плотноупакованных структурах металлов радиусы тетраэдрических и октаэдрических пустот равны соответственно 0,22 и 0,41 радиуса атомов матрицы. Поэтому внедрение атомов А в междоузлия сопровождается локальным раздвижением атомов ближайшего окружения. Относительное увеличение объема в этом случае $\Delta v/v \sim +1,2$.

Упругие поля искажений вокруг точечных дефектов

Избыточный объём. При образовании точечных Д. после перенесения лишнего атома в кристалл (или удаления атома из узла) окружающие Д. атомы и все последующие атомы вплоть до поверхности кристалла смещаются (релаксируют) в положения с мин. энергией (ближайшие атомы вокруг вакансии сдвигаются к ней, междоузельный атом, наоборот, расталкивает окружающие атомы). В результате объём кристалла изменяется на ΔV . Напр., для вакансии $\Delta V = -(0,3-0,6)\Omega$, для междоузельного атома в конфигурации гайтели $\Delta V = (1,7-2,2)\Omega$, где Ω — атомный объём для недостающего атома.

Напряжение σ на расстоянии r от точечного Д. мощности C , определяемой разностью объёмов Д. — включения и полости в кристалле, в которую он вставлен, равно:

$$\sigma \sim GC/r^3, \quad (1)$$

т. е. спадает с r сравнительно быстро. В отличие от этого, упругое поле дислокации

$$\sigma \sim Gb/r \quad (2)$$

является дальнодействующим. Для поверхностных Д. σ спадает с r быстрее; так, для малоугловой дислокац. границы при $r > h$ (h — расстояние между дислокациями):

$$\sigma \approx \frac{Gbr}{h^2} e^{-2\pi r/h}. \quad (3)$$

Упругие поля напряжений вокруг точечных дефектов

$$\sigma \sim CG/r^3$$

G - модуль упругости кристалла; C – мощность дефекта

$$C \sim \Delta V/V_{am}$$

Равновесная концентрация точечных дефектов

$$c = n/N \approx e^{-E/kT}$$

Для меди, например, энергия образования вакансии составляет около 1 эв, а межузельного атома — 3,4 эв. По формуле (3) концентрация вакансий при температуре плавления ($T = 1356^\circ \text{ K}$) должна достигать $2 \cdot 10^{-4}$, а межузельных атомов — всего $2 \cdot 10^{-13}$.

$$k_B T = 1.4 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/K } 1200 \text{ K} = 1.6 \cdot 10^{-13} \text{ эрг} \approx 10^{-1} \text{ эв} \quad \longrightarrow \quad e^{-10}$$

Термодинамика кристаллов

Термодинамические потенциалы

Первое начало термодинамики: $dU = \delta Q - dR$; $\delta Q = TdS$

$$dU = TdS - dR$$

U - внутренняя энергия системы

Q - количество тепла; R - работа системы; S - энтропия

pdV - работа расширения системы

$$dR = \longrightarrow (1/4\pi) E_i dD_i = (1/4\pi) \mathbf{E} d\mathbf{D} - \text{работа переполяризации диэлектрика}$$

$\sigma_{ij} d\epsilon_{ij}$ - работа по упругой деформации среды

V, S, D_i, ϵ_{ij} - термодинамические координаты (*внутренние параметры*)

p, T, E_i, σ_{ij} - термодинамические силы (*внешние параметры*, сопряженное поле)

Например, выберем в качестве *независимых переменных* S и V ; $U = U(S, V)$

$U=U(S, V)$. Из соотношения

$$dU=TdS-pdV$$

видно, что изменение внутренней энергии dU является полным дифференциалом и термодинамические параметры T и p можно найти дифференцированием

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S.$$

Таким образом, для независимых переменных S и V внутренняя энергия U является характеристической функцией, или термодинамическим потенциалом.

Для других независимых переменных внутренняя энергия не является термодинамическим потенциалом, однако можно подобрать другую функцию, которая будет характеристической функцией этих независимых переменных.

В случае независимых переменных T и V такой функцией будет свободная энергия Гельмгольца *)

$$F=U-TS,$$

$$dF=-SdT-pdV,$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T.$$

Для независимых переменных T и p характеристической функцией является *термодинамический потенциал Гиббса*

$$G = U - TS + pV,$$

$$dG = -SdT + Vdp,$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T.$$

Основное уравнение термодинамики связывает пять физических величин T , p , V , S , U . Для каждой пары из этих пяти величин существует характеристическая функция. Кроме перечисленных, термодинамическим потенциалом может быть энтальпия $H(S, p) = U + pV$, а также энтропия и объем системы. При этом практически наиболее удобными являются свободная энергия Гельмгольца и термодинамический потенциал Гиббса, поскольку переменные (V, T) и (p, T) могут быть экспериментально измерены.

В дальнейшем чаще придется иметь дело с системами с переменным числом частиц. Внутренняя энергия такой системы может меняться за счет изменения числа частиц какого-либо сорта на величину dN_i . Основное уравнение термодинамики для систем с переменным числом частиц принимает вид

$$TdS = dU + pdV - \sum \mu_i dN_i,$$

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dN_i,$$

(8.2)

величина $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_1, N_2, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_n}$ называется химическим потенциалом i -го сорта частиц (энергия, приходящаяся на одну частицу).

Химический потенциал



Свободная энергия Гельмгольца

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dU = TdS - dR = TdS - pdV - \sum dR_i$$

$$dF = -SdT - pdV - \sum dR_i$$

$$dF = -\sum dR_i ; T, V = \text{const}$$

Свободная энергия - работа, произведенная над системой при бесконечно малом обратимом изменении ее состояния при условии $T, V = \text{const}$

Энтропия

(статистическое истолкование)

Выражение

$$S = k_B \ln \Omega$$

связывающее энтропию с логарифмом статистического веса данного состояния Ω , выгравировано на могиле Больцмана.

Людвиг Больцман (Boltzmann) 1844 - 1906

Ω - число способов, которым может быть реализовано данное состояние

k_B - физическая постоянная, равная отношению универсальной газовой постоянной R к числу Авогадро N_A : $k_B = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Легко показать, что энтропия S обладает свойством **аддитивности**. Действительно, если система состоит из двух подсистем, взаимодействием которых можно пренебречь, то $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$;

$$\ln \Omega = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2.$$

Этим свойством обладают экстенсивные величины типа внутренней энергии, свободной энергии, т.д.

Условия термодинамического равновесия

В наиболее общей форме условия равновесия можно получить исходя из первого и второго начал термодинамики. Само второе начало в формулировке Клаузиуса дает ключ для получения условий равновесия: при равновесии энтропия изолированной системы максимальна. Это означает, что все самопроизвольные процессы, протекающие в изолированной системе, сопровождаются увеличением энтропии. Например, диффузия атомов и химические реакции приводят к увеличению энтропии.

$$dS \geq 0$$

$$S = k_B \ln \Omega$$

*Статистическое истолкование **второго начала термодинамики**: природные процессы стремятся перевести термодинамическую систему из состояний менее вероятных в состояния более вероятные - т.е. привести систему в равновесное состояние, для которого значения S и Ω максимальны.*

Природа необратимости

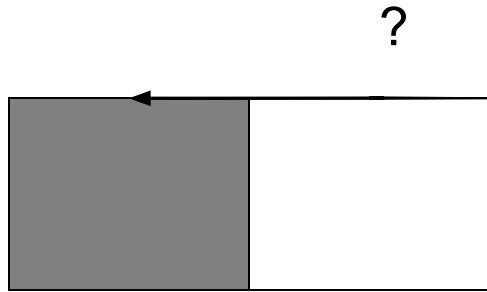
*Статистическое истолкование **второго начала термодинамики**: природные процессы стремятся перевести термодинамическую систему из состояний менее вероятных в состояния более вероятные - т.е. привести систему в равновесное состояние, для которого значения S и Ω максимальны.*

$$S = k_B \ln \Omega$$

*Самопроизвольный выход системы из состояния равновесия **подавляюще маловероятен**.*

Можно получить представление о том, сколь маловероятно самопроизвольное отклонение тела из состояния равновесия, хотя бы на примере расширения газа в пустоту. Пусть газ находится первоначально в одной из половин сосуда, разделенного перегородкой на две равные части. При открытии отверстия в перегородке газ распространится равномерно по обеим частям сосуда. Обратный же переход газа в одну из половин сосуда без постороннего вмешательства никогда не произойдет. Причину этого легко выяснить простым подсчетом. Каждая молекула газа при своем движении в среднем проводит одинаковое время в обеих частях сосуда; можно сказать, что вероятность ее нахождения в каждой из половин сосуда равна $1/2$. Если газ можно считать идеальным, то его молекулы движутся независимо друг от друга. Поэтому вероятность найти две данные молекулы одновременно в одной половине сосуда составляет

Расширение газа в пустоту (и обратно ?)



Подсчет вероятности нахождения молекул
в левой половине сосуда (идеальный газ):

2 мол.: $1/2 \times 1/2$;

3 мол.: $1/2 \times 1/2 \times 1/2$

$$W_N = 2^{-N}; W_{\text{моль}} = 2^{-10^{23}} \quad (!!)$$

$$\Omega = 1/W$$
$$S = k_B \ln \Omega$$

$$W \text{ (во всем сосуде)} = 1$$

$$\Delta S = -k_B N \ln 2; \text{ один моль: } \Delta S = -R \ln 2$$

*Необратимость тепловых процессов имеет
вероятностный характер*

H – теорема Больцмана, и ее критика

у сторонников молекулярной теории концы с концами не сходятся. Наиболее серьезные возражения были связаны с *теоремой возврата* Пуанкаре и с обратимостью уравнений механики по времени.

Пуанкаре была доказана теорема, что любая механическая система, заданная гамильтонианом, не зависящим явно от времени, и совершающая финитное движение, рано или поздно приблизится как угодно близко к исходному состоянию.

Цермело заметил, что, согласно этой теореме, должны были бы происходить невиданные явления, скажем, все молекулы газа могли бы сами собой собраться в одной половине сосуда.

Больцман ответил: — Вам придется слишком долго ждать.

Термодинамические неравенства (1)

Объединение первого и второго начала термодинамики приводит к следующему неравенству: $TdS > dU + pdV$

Если рассматривать изотермические процессы, протекающие при постоянном объеме, и перейти к независимым переменным V и T , основное неравенство термодинамики принимает вид

$$dF < -SdT - pdV, (dF)_{T, V} < 0,$$

где индексы T и V означают, что система находится при постоянных температуре и объеме. Следовательно, в рассматриваемой системе с заданным общим количеством вещества могут протекать лишь такие процессы, при которых свободная энергия Гельмгольца не растет. Они прекращаются, как только F достигает минимума. Прекращение изменений в системе свидетельствует о достижении термодинамического равновесия. Таким образом, при постоянных температуре и объеме состоянию равновесия системы отвечает минимум свободной энергии Гельмгольца

$$F = F_{\min}. \quad (8.6)$$

Аналогичным образом можно получить условия равновесия при постоянных температуре и давлении: основное неравенство термодинамики для переменных p и T принимает вид

$$dG < -SdT + Vdp, (dG)_{T, p} < 0.$$

В этом случае равновесному состоянию отвечает минимум термодинамического потенциала Гиббса

$$G = G_{\min}. \quad (8.7)$$

Термодинамические неравенства (2)

Будем рассматривать систему, находящуюся в контакте с термостатом ($T = \text{const}$), объем которой неизменен ($V = \text{const}$).

$$F = U - TS \text{ - свободная энергия системы}$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dU = TdS - pdV \text{ - первое начало термодинамики}$$

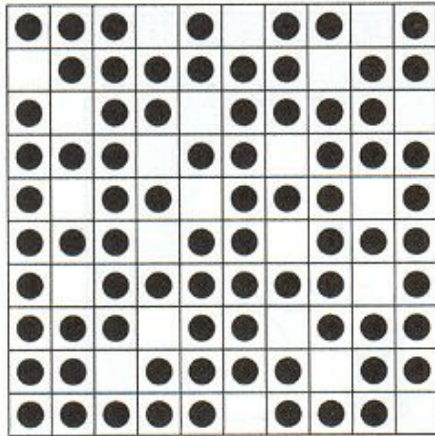
$$dF = -SdT - pdV$$

При приближении к равновесию энтропия системы S , растет, следовательно

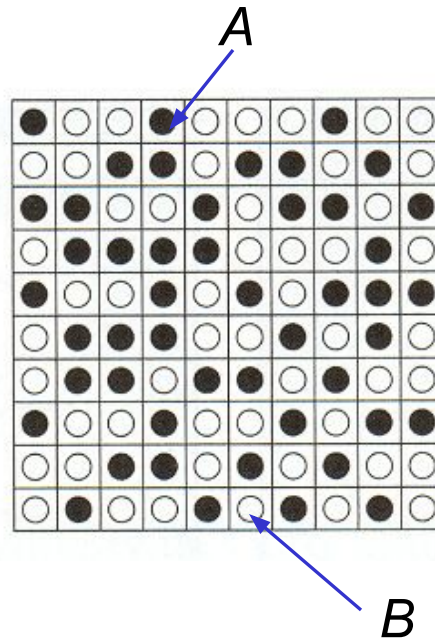
$$dF \leq -SdT - pdV \quad \text{или} \quad (dF)_{T,V} \leq 0$$

Таким образом, в рассматриваемой системе протекают лишь такие процессы, при которых свободная энергия убывает. Они прекращаются, как только F достигает минимума - состояние равновесия.

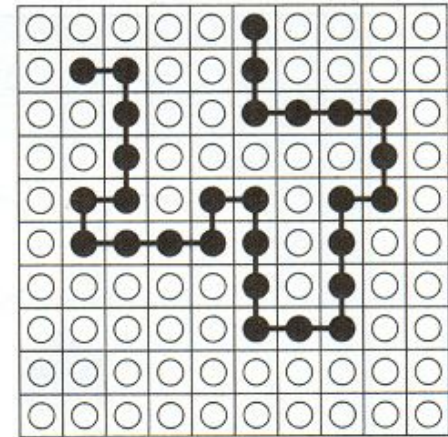
«Решеточные» модели



«Кристалл» с вакансиями



Бинарный сплав



Модель случайных блужданий,
Броуновское движение
(диффузия), полимер в
растворе.

Можно точно подсчитать энтропию системы!

Немного комбинаторики

1. Найти вероятность вытащить подряд две бубновые карты при последовательном вытаскивании двух карт из одной колоды (52 листа).
2. Сколькими способами N различных (!!) частиц (шариков) можно разложить по N ящичкам?

$$\Omega = N \times (N-1) \times (N-2) \times \dots \times 3 \times 2 \times 1 = N!$$

А если частицы неразличимые?

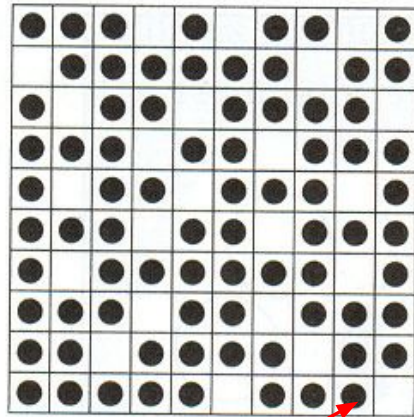
3. Сколько различных размещений (отличающихся последовательностей) можно составить из 4-х букв: а б в г ?

Подсказка: первая буква в последовательности может быть одна из 4-х, вторая – одна из трех, и т.д.

4. **Буквы алфавита.** В мешке находятся 26 шариков с буквами латинского алфавита. Какова вероятность вытащить все буквы строго в алфавитном порядке от А до Z?

$$(1/26)^{26} \quad \text{или} \quad 1/26 \times 1/25 \times 1/24 \times \dots \times 1/3 \times 1/2 \times 1 = 1/N! \quad ?$$

Сколько способами можно разложить n шаров по N лузам?



n

n молекул можно распределить по N ячейкам

C_N^n способами:

$$\Omega = C_N^n = N!/n!(N-n)!$$

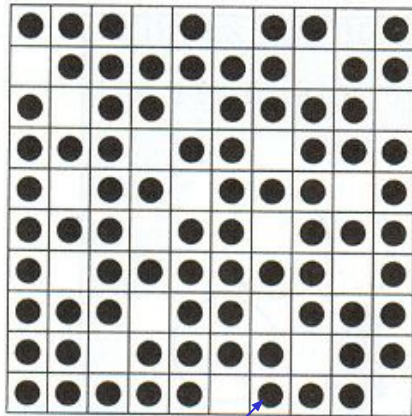
Действительно, число возможных размещений (*неразличимых!*) атомов по решетке составляет:

$n=1$	$n=2$	$n=3$		n
N	$N(N-1)/2$	$N(N-1)(N-2)/1 \cdot 2 \cdot 3$		$N(N-1)(N-2) \dots (N-n+1)/n!$

$$\{N(N-1) \dots (N-n+1)\} (N-n)!/n! (N-n)! \equiv N!/n!(N-n)! = C_N^n$$

Решеточная модель кристалла с вакансиями

N



n

Рассмотрим сосуд, разделенный на большое число, скажем N ячеек, объем каждой из которых порядка объема атома (молекулы) - V_c . Каждая ячейка может быть пустой или содержать одну молекулу.

Введем упаковочную плотность системы: $\eta = n/N$

Объем системы $V = NV_c$

n молекул можно распределить по N ячейкам C_N^n способами

$$\Omega = C_N^n = N! / n!(N-n)!$$

Соответствующая энтропия равна (по Больцману!):

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \{ \ln N! - \ln n! - \ln (N-n)! \} \approx$$

По формуле Стирлинга $\ln N! \approx N \ln N - N \approx N \ln N$

$$\approx k_B \{ N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n) \}$$

Используя одно из термодинамических **соотношений Максвелла** можно написать:

$$\begin{aligned}(dP/dT)_V &= (dS/dV)_T = (1/V_c)(dS/dN)_T = \\ &= (k_B/V_c)\{\ln N - \ln(N - n)\} = - (k_B/V_c)\{\ln(N - n)/N\}\end{aligned}$$

Следовательно, **уравнение состояния** нашей системы имеет вид:

$$P = - (k_B/V_c)T \ln(1 - n/N) = - (k_B/\eta V)nT \ln(1 - \eta)$$

$$P = (nk_B T/V)(1 + \eta/2 + \eta^2/3 + \dots)$$

$\ln(1+x) \approx x - x^2/2 + x^3/3 \dots$

$X \ll 1$

Уравнение состояния **идеального газа** + «**вириальные**» поправки, описывающие отклонения газа от идеальности

Система из N молекул, обладающих двумя уровнями энергии; соотношение Больцмана

ε

0

Примем уровни энергии частиц равными 0 и ε . Пусть система имеет энергию E . $L = E/\varepsilon$ порций энергии распределяются между N частицами. Число способов, какими это можно сделать, и определяет статистический вес:

$$\Omega = C_N^L = \frac{N!}{L!(N-L)!}, \quad S = k_B \ln \Omega \quad (3)$$

Имея в виду, что числа N и L очень большие, будем далее пользоваться приближенной формулой $\frac{d}{dL} \ln L! \approx \ln L$. Связь температуры с энергией системы определяется равенством

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k_B}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial L} \ln \frac{N!}{L!(N-L)!} = \frac{k_B}{\varepsilon} \ln \frac{N-L}{L}.$$

Отсюда

$$\frac{L}{N-L} = e^{-\varepsilon/kT} \quad (4)$$

L — число частиц на верхнем уровне, $N - L$ — на нижнем, так что мы получили известное соотношение Больцмана.

По формуле Стирлинга $\ln N! \approx N \ln N$

Понятие о тепловой энергии

$$\frac{\varepsilon}{0}$$

$$E = k_B T$$

$$n_\varepsilon / n_0 = e^{-\varepsilon / k_B T}$$

$$k_B T = 1.4 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К} \times 300 \text{ К} = 4.2 \cdot 10^{-14} \text{ эрг} \approx 0.026 \text{ эВ}$$

$$\varepsilon \leq k_B T \quad n_\varepsilon \approx n_0 \quad (\text{«высокие» температуры})$$

$$\varepsilon \gg k_B T \quad n_\varepsilon \ll n_0 \quad (\text{«низкие» температуры})$$

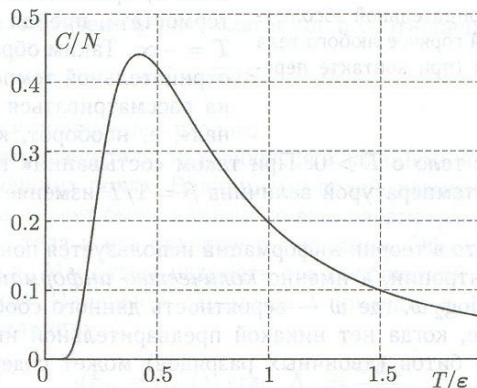


Рис. 1. Теплоемкость двухуровневой системы

Найдем энергию и теплоемкость рассматриваемой системы частиц:

$$E = \varepsilon L = \frac{N \varepsilon}{e^{\varepsilon/T} + 1},$$

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{N \cdot e^{\varepsilon/T}}{(1 + e^{\varepsilon/T})^2} \cdot \frac{\varepsilon^2}{T^2}.$$

Теплоемкость обращается в нуль как при малых температурах («в обращении» слишком малые порции энергии), так и при очень больших (населенности обоих уровней уже сравнялись). При $T \approx 0,42 \varepsilon$ теплоемкость достигает максимального значения $C \approx 0,44 N$ (рис. 1).

$$(1 \text{ эВ} \approx 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг})$$

Обобщение на квантовую теорию

Простенький результат классической механики, что $n = n_0 \exp(-\text{энергия}/kT)$, становится в квантовой теории весьма важной теоремой: если набор молекулярных состояний характеризуется энергиями $E_0, E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$, то в случае теплового равновесия вероятность найти молекулу в состоянии с энергией E_i пропорциональна $\exp(-E_i/kT)$. Так определяется вероятность пребывания в различных состояниях. Иначе говоря, относительный шанс — вероятность нахождения в состоянии E_1 по сравнению с вероятностью нахождения в состоянии E_0 равен

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{e^{-E_1/kT}}{e^{-E_0/kT}}; \quad (40.10)$$

это, конечно, то же самое, что и

$$n_1 = n_0 e^{-(E_1 - E_0)/kT}, \quad (40.11)$$

потому что $P_1 = n_1/N$, а $P_0 = n_0/N$. Таким образом, состояния с большей энергией менее вероятны, чем состояние с меньшей энергией. Отношение числа атомов в верхнем состоянии к числу атомов в нижнем состоянии равно e в степени (разность энергий, деленная на kT , с обратным знаком) — очень простая теорема.

Принцип Больцмана

Использование выражения

$$w \propto \exp(-F/k_B T)$$

для определения равновесных конфигураций термодинамических систем и вычисления средних значений флуктуирующих величин часто называют *принципом Больцмана*

$$F = U - TS = F_{min}$$

Это относится к системе, находящейся в контакте с термостатом ($T = \text{const}$), объем которой неизменен ($V = \text{const}$).

Физика упорядочения

$$F = U - TS = F_{min}$$

минимум свободной энергии - равновесная конфигурация:

$$w \propto \exp(-F/k_B T) - \text{принцип Больцмана}$$

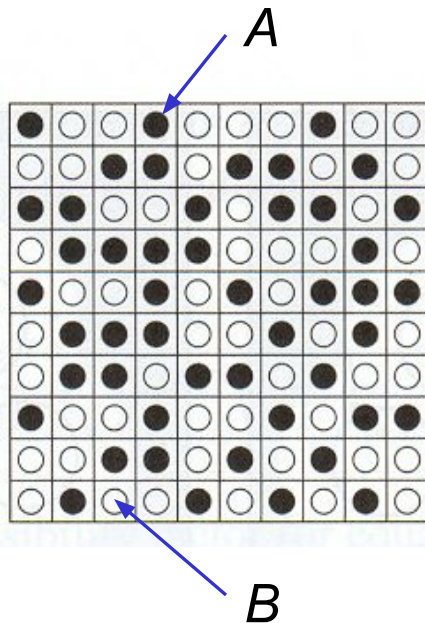
При высоких температурах F минимизируется за счет увеличения энтропии S , т.е. устойчива фаза (состояние) с **максимальным разупорядочиванием (беспорядком), отвечающим максимуму энтропии.**

При низких температурах внутренняя энергия U доминирует над энтропией S и **устойчиво состояние, отвечающее минимуму энергии.**

При некоторой температуре T_c происходит фазовый переход из неупорядоченного состояния в упорядоченное (**entropy dominated - energy dominated**).

Подобным образом описываются эффекты упорядочения в самых разнообразных системах - бинарные сплавы, магнетики, сегнетоэлектрики, жидкие кристаллы, блок-сополимеры и т.д.

Решеточная модель и процессы упорядочения в твердых растворах (сплавах)



Хорошей основой для изучения процессов упорядочения в бинарных смесях (твердых растворах замещения) является **решеточная модель**.

Каждая ячейка может быть заполнена молекулой A или молекулой B, так что среди возможных N позиций имеется N_A молекул первого и N_B молекул второго вида. Обозначим посредством C концентрацию молекул типа A: $C = N_A/N$. Так как $N = N_A + N_B$, концентрация молекул типа B равна $1 - C$

Полное число различных конфигураций на решетке очевидно равно:

$$\Omega = C_N^{N_A} = N! / N_A! N_B!$$

Энтропия системы ("энтропия смешения") может быть записана в виде

$$S = k_B \ln \Omega \approx k_B (N \ln N - N - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B)$$

$$= k_B \{ (N_A + N_B) \ln (N_A + N_B) - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B \}$$

$$= - N k_B [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)]$$

Здесь мы воспользовались формулой Стирлинга $\ln N! \approx N \ln N - N$

Отметим, что $S > 0$, поскольку c и $(1 - c)$ меньше единицы.

На рис. 9.2 изображена зависимость энтропии смешения от концентрации при N , равном числу Авогадро. Кривая симметрична относительно ординаты $c=0,5$.

Производная от энергии смешения по концентрации

$$\frac{dS_{см}}{dc} = -kN \{\ln c - \ln(1-c)\}$$

стремится к бесконечности при $c \rightarrow 0$ и $c \rightarrow 1$. Это означает, что в чистом металле при незначительном загрязнении увеличение

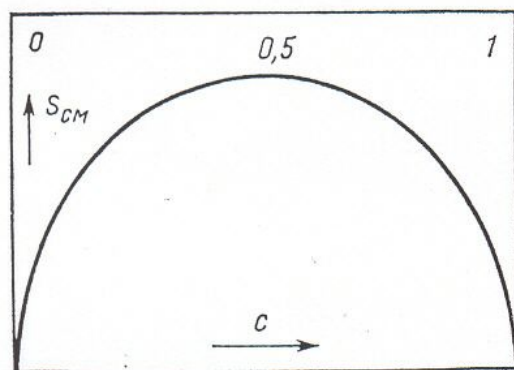


Рис. 9.2. Зависимость энтропии смешения от концентрации

энтропии и, следовательно, уменьшение термодинамического потенциала будет крайне велико. Практическим следствием этого являются существенные трудности получения чистых веществ и освобождение от примесей малых концентраций.

Кривая зависимости энтропии смешения от концентрации во всех точках выпукла вверх; следовательно, энтропия любого неомогенного твердого раствора увеличивается в процессе гомогенизации.

Максимальное значение энтропии смешения для моля вещества

$$S_{см}^{max} = R \ln 2$$

сравнимо со значениями энтропии твердых тел, т. е. энтропия смешения составляет существенную долю энтропии твердого тела.



С точки зрения энтропии компонентам выгодно перемешиваться!

Для свободной энергии системы имеем:

$$F = U - TS = U + k_B T N [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]$$

Энергия системы в приближении молекулярного поля может быть записана в виде:

$$U = N \varepsilon z c (1 - c)$$

здесь z число ближайших соседей, а параметр ε записывается в виде:

$$\varepsilon = [\varepsilon_{AB} - (1/2)(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})]$$

Здесь ε_{AB} , ε_{AA} и ε_{BB} энергии, относящиеся к парным взаимодействиям соответствующих молекул;

В итоге для свободной энергии системы имеем:

$$f = F/N = \varepsilon z c (1 - c) + k_B T [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]$$

В случае, когда $\varepsilon < 0$ оба вклада в свободную энергию системы отрицательны и при всех температурах дают вогнутую функцию с единственным минимумом при $C = 0.5$. Это отвечает полной смешиваемости компонентов твердого раствора.

При $\varepsilon > 0$ энергетический и энтропийный члены конкурируют друг с другом: первый член дает положительную и выпуклую функцию ε , а второй, как и ранее, вогнутую функцию S . В результате ниже некоторой температуры, $T < T_c$, свободная энергия имеет вид кривой с двумя минимумами в точках $C = C_1$ и $C = C_2 = 1 - C_1$, разделенных энергетическим барьером.

Это свидетельствует о разделении фаз (см. рисунок): при любой концентрации $C_1 < C < C_2$ система уменьшает свою свободную энергию за счет разделения на фазу "богатую компонентом А" с концентрацией C_1 и фазу "богатую компонентом В" с концентрацией C_2 .

Свободная энергия твердого раствора

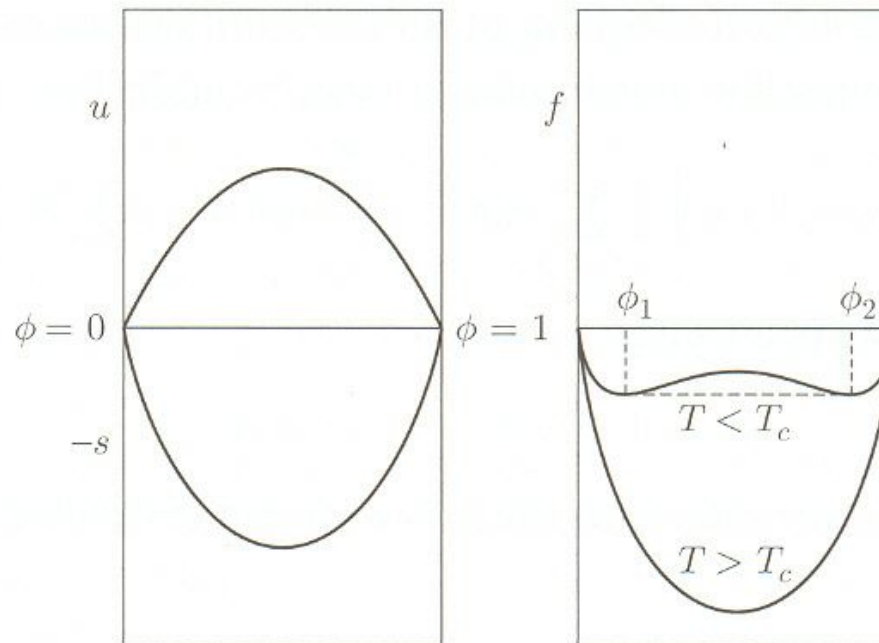


Figure 4.1. Free energy of a symmetric mixture. The left panel shows the entropic (convex) and energetic (concave) contributions, $-s$ and u , to the free energy. The resulting free energy per particle, $f = u - Ts$ is shown on the right for $T > T_c$ and $T < T_c$. For $T < T_c$, systems with $\phi_1 < \phi < \phi_2$ are not thermodynamically stable.

Упорядочение в сплаве β -латуни

водит смещение атомов, поэтому такие переходы называются *переходами типа смещения*. Совсем иной механизм понижения симметрии действует в фазовых переходах второго рода типа «порядок — беспорядок». Ознакомимся с ним на примере перехода второго рода в сплаве CuZn.

При достаточно высоких температурах этот сплав (рис. 64.2) образует объемноцентрированную кубическую структуру (структурный тип α -Fe): атомы меди и цинка с совершенно равной

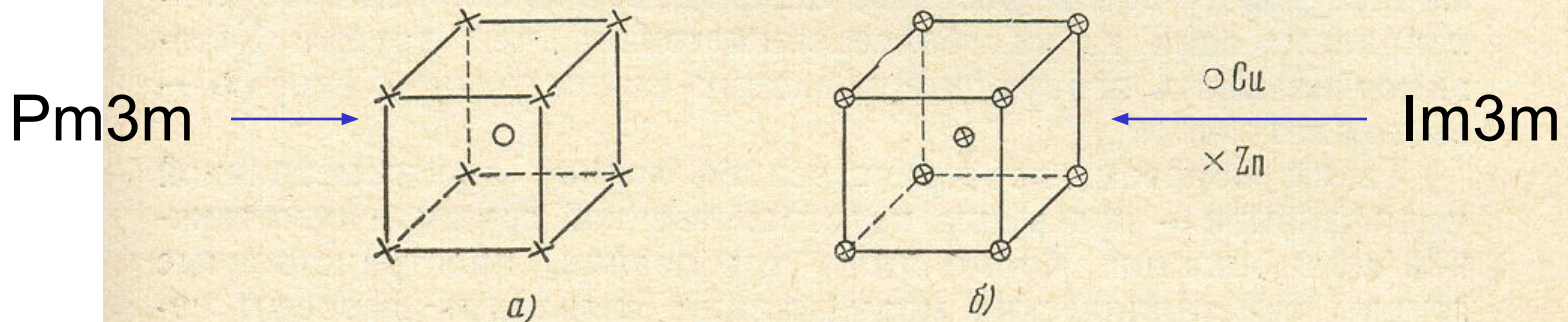


Рис. 64.2. Упорядоченная (а) и разупорядоченная (б) модификации латуни.

вероятностью занимают узлы объемно-центрированной кубической решетки Бравэ; пространственная группа этой структуры $Im\bar{3}m$. Однако при некотором понижении температуры термодинамически более устойчивым оказывается такое расположение атомов, когда в первой координационной сфере данного атома больше вероятность встретить атом противоположного сорта, чем того же. Именно в этот момент симметрия кристалла изменяется, хотя изменение расположения атомов крайне незначительно. Тенденция каждого атома окружать себя ближайшими

Термодинамика образования точечных дефектов

Равновесная концентрация точечных дефектов

Возможность существования дефектов со столь высокой энергией в условиях термодинамического равновесия объясняется тем, что образование точечных дефектов намного повышает энтропию кристалла. Из кристалла, содержащего N одинаковых атомов, можно удалить n атомов

$$C_N^n = \frac{N!}{n! (N - n)!}$$

различными способами. По формуле Больцмана соответствующее приращение конфигурационной энтропии равно

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{n! (N - n)!} . \quad (1)$$

Если энергия образования одного дефекта равна E , то образование n дефектов при температуре T изменяет свободную энергию кристалла на

$$\Delta F = nE - T\Delta S. \quad (2)$$

$$\Omega = C_N^n = N!/n!(N-n)!$$

Формула Стирлинга: $\ln N! \approx N \ln N$

$$\Delta S = k_B \ln \Omega = k_B \{\ln N! - \ln n! - \ln (N-n)!\} \approx$$

$$\approx k_B \{N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)\}$$

$$\Delta F = nE - T\Delta S = nE - k_B T \{N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)\}$$

$$d(\Delta F)/dn = 0 \quad - \text{условие минимума свободной энергии}$$

$$d(\Delta F)/dn = E + k_B T \{\ln n + 1 - \ln(N-n) - 1\} = 0$$

$$\ln\{(N-n)/n\} = E/k_B T; \quad n \ll N$$

$$n/N \approx e^{-E/k_B T}$$

$$c = n/N \approx e^{-E/kT}$$

Для меди, например, энергия образования вакансии составляет около 1 эв, а межузельного атома — 3,4 эв. По формуле (3) концентрация вакансий при температуре плавления ($T = 1356^\circ \text{ K}$) должна достигать $2 \cdot 10^{-4}$, а межузельных атомов — всего $2 \cdot 10^{-13}$.

$$k_B T = 1.4 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/K} \times 1200 \text{ K} = 1.6 \cdot 10^{-13} \text{ эрг} \approx 10^{-1} \text{ эв} \longrightarrow e^{-10}$$

Таблица 16. Энергия и энтропия образования вакансий

Вещество	$c \cdot 10^4$	E , эв	$\Delta S'/k$
Au	$7,2 \pm 0,6$	0,98	1,22
Ag	$1,7 \pm 0,5$	1,04	0,9
Cu	$2,0 \pm 0,5$	1,07	0,5

Выражение (3) показывает, что в термодинамическом равновесии концентрация вакансий отнюдь не равна нулю. Это означает, что *бездефектных кристаллов в природе не существует*. Согласно (5.5) c_v экспоненциально растет с температурой. При типичном значении $E = 1$ эВ (см. § 6) получаем при комнатной температуре $c_v = e^{-40} \approx 10^{-17}$, т. е. чрезвычайно низкую концентрацию, отвечающую среднему расстоянию между вакансиями почти в миллиметр. Однако для металла с температурой плавления $T_{пл} = 1000$ °С вблизи $T_{пл}$ $c_v = 10^{-4}$.

Следует отметить, что при выводе формулы (3) не было учтено изменение колебательной энтропии кристалла: вблизи точечных дефектов атомы колеблются с измененными частотами и амплитудами, что повышает энтропию кристалла на некоторую величину $n\Delta S'$, пропорциональную числу дефектов. В формулу (3) должен быть поэтому введен поправочный множитель $\exp(\Delta S'/k)$, который, однако, не меняет результат по порядку величины. В качестве примера приведем данные о плотности вакансий $c = n/N$ при температуре плавления для золота, серебра и меди и соответствующие значения величин E и $\Delta S'/k$ (табл. 16).