

## Физика твердого тела

УДК 530.145+538.9

Д. М. ГУРЕЕВ, С. И. МЕДНИКОВ

### КВАНТОВЫЙ ПОДХОД К ПРОЦЕССАМ ПЕРЕСТРОЙКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

*На основе квантовых представлений, базирующихся на концепции волн перестройки решетки, проведен анализ процессов перестройки кристаллической решетки, происходящих на движущемся фронте (границе) перестройки кристалла. Для введения и квантования последних использован метод акустико-механической аналогии и квантового уравнения Зоммерфельда. Рассчитаны энергии и скорости распространения волн перестройки решетки. Наряду с квантами, обладающими определенным импульсом, введены в рассмотрение кванты, обладающие определенным методом количества движения. На основе развитых представлений предложено новое выражение для расчета вероятности термофлуктуационных процессов в кристалле. Проведен численный анализ скорости роста  $\gamma$ -фазы в железе в процессе  $\alpha$ - $\gamma$ -превращения. Получено удовлетворительное согласие с экспериментом. Обсуждены ограничения и перспективы дальнейшего развития предлагаемой концепции. Для прямой экспериментальной проверки концепции предложено исследовать дифракцию электронов и т.п. на волнах перестройки решетки, т.е. в процессе фазовых превращений или разрушения кристаллов.*

При теоретическом анализе физических процессов, протекающих в кристаллах при фазовых превращениях первого рода, рекристаллизации, деформации, разрушении, при ударном нагружении и т. п., стержневым вопросом является характер перестройки кристаллической решетки. Перечисленные процессы объединяет то, что перестройка решетки при их протекании происходит путем перемещения границ, разделяющих исходную и конечную области кристалла — исходную и конечную фазы. В настоящее время для анализа подвижности границ используются различные атомистические модели, основанные на дислокационных представлениях о строении границ [1—5]. Однако, несмотря на известные достижения такого подхода, необходимо отметить и его ограниченность, не позволяющую рассматривать природу физических процессов на элементарном уровне. Действительно, во-первых, известные атомистические теории основываются на статической модели границы и не учитывают динамическую структуру последней [6—8], которая принципиальна для понимания кинетики процесса, а, во-вторых, игнорируют основанные на квантовой механике представления о кристалле как о системе особых волн — квазичастиц.

Целью данной работы является развитие квантового подхода к процессам перестройки решетки, определение энергий и скоростей распространения волн перестройки решетки и применение полученных результатов для анализа ряда принципиальных вопросов физики фазовых превращений.

Предваряя дальнейшее изложение, отметим принципиальное отличие развиваемой концепции от результатов работ [9—11], в которых процессы упорядочения в твердых растворах анализировались при помощи метода, развитого Боголюбовым в теории неидеального бозе-

газа [12], т. е. метода теории фазовых превращений второго рода. В этом случае не было необходимости в анализе механики движения границ раздела, поскольку превращение происходит одновременно по всему объему. По этой же причине не вызывают затруднений введение волн флуктуаций параметра порядка и, что принципиально в данном методе, возможность проводить вычисления в импульсном представлении.

В данной работе волны перестройки решетки вводятся для описания широко распространенного случая, когда перестройка решетки происходит на движущемся фронте превращения. Для введения таких волн используется метод акустико-механической аналогии [13, 14]. С точки зрения акустики [15, 16] движущуюся границу раздела фаз можно рассматривать как поверхность разрыва, что, впрочем, очевидно, так как последняя разделяет фазы с разными физическими свойствами. В то же время из результатов работ [14, 17] следует, что поверхность разрыва, распространение которой описывается уравнением гиперболического типа, является также волновым фронтом, который на основании акустико-механической аналогии является поверхностью постоянного действия. Последнее обстоятельство и позволяет по аналогии с ходом рассуждений Де-Бройля [18, 19] ввести волны перестройки решетки.

Согласно принципу наименьшего действия траектория механической системы (для простоты речь идет о консервативной системе с одной степенью свободы) определяется из условия экстремума действия

$$\delta \int (P\delta Q - E\delta t) = 0, \quad (1)$$

где  $P$  — импульс,  $E$  — энергия,  $\delta Q$  и  $\delta t$  — вариации обобщенной координаты и времени соответственно. Этому принципу должны, очевидно, удовлетворять и траектории, пересекающие волновой фронт, т. е. переводящие механическую систему в другое состояние. Согласно анализу [20, 21] такие траектории должны соответствовать обобщенному условию Вейерштрасса-Эрдманна

$$[P\delta Q - E\delta t] = 0. \quad (2)$$

Здесь квадратные скобки отражают скачок величин при переходе через фронт. Запишем (2) в ином виде:

$$p\delta q - \varepsilon\delta\tau = \text{const}, \quad (3)$$

где  $p = [P]$ ,  $\delta q = [\delta Q]$ ,  $\varepsilon = [E]$ ,  $\delta\tau = [\delta t]$ . Очевидно,  $\varepsilon$  есть разность энергий системы в различных фазовых состояниях, а  $\delta\tau$  — время перехода системы из одного квантового состояния в другое. Поэтому на основании принципа соответствия Бора-Зоммерфельда [22, 19]  $\varepsilon$  можно отождествить с энергией кванта перестройки решетки, а  $\delta\tau^{-1}$  — с его частотой. Отсюда следует, что для элементарного процесса поглощения одного кванта перестройки решетки константа в выражении (3) должна быть равной постоянной Планка  $h$ . Такой вывод согласуется с квантовым условием Зоммерфельда [22, 19], согласно которому укороченное действие  $p\delta q$  меняется на постоянную Планка  $h$  всякий раз, когда система переходит из одного квантового состояния в другое.

Для определения величины  $\varepsilon$  примем величину  $\delta q$  равной естественному параметру кристалла — периоду кристаллической решетки  $a$ . В результате получаем

$$p = h/a = \hbar G, \quad (4)$$

где  $G$  — вектор обратной решетки. Полагая, что масса кванта перестройки решетки равна массе иона  $M$ , получаем следующий результат для скорости кванта перестройки решетки:

$$v_i = \hbar G/M. \quad (5)$$

Для металлов характерные значения  $v_i$  составляют 1—10 м/с. Заметим, что численно равная  $v_i$  скорость  $v_B$  была умозрительно введена ранее в работах [15, 16] как критическая групповая скорость атомов, при превышении которой пластическое течение кристалла приобретает стохастический (турбулентный) характер. В рамках данной концепции этот результат очевиден, поскольку при  $v > v_i$ , становится возможным процесс генерации волн перестройки решетки.

Аналогичные рассуждения можно провести для описания перестройки электронной подсистемы кристалла и записать для скорости кванта перестройки выражение

$$v_e = \hbar G/M. \quad (6)$$

Здесь  $m$  — эффективная масса электрона.

Выражения (3)—(6) позволяют сделать следующие оценки величин  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon_e$ :

$$\varepsilon_i = \hbar v_i/a = \hbar^2/a^2 M = M v_i^2, \quad (7)$$

$$\varepsilon_e = \hbar v_e/a = \hbar^2/a^2 m = m v_e^2. \quad (8)$$

Очевидно,  $v_e$  и  $\varepsilon_e$  близки к характерным параметрам электронной подсистемы кристалла — скорости и энергии Ферми соответственно.

Оценка величины  $\varepsilon_i$  есть  $(m/M)^{1/2} \hbar \omega_D = 10^{-2} - 10^{-3} \hbar \omega_D$ , где  $\omega_D$  — частота Дебая.

Между  $v_i$  и  $v_e$  существует определенная корреляция. Действительно, используя соотношение Боме-Ставера для скорости звука [23], с учетом (4)—(8) получаем

$$v_i v_e = c_s^2, \quad (9)$$

где  $c_s$  — скорость звука.

Подобным образом можно построить целую иерархию характерных скоростей. Например,

$$v_i c_s = v_M^2. \quad (10)$$

Согласно [15, 16]  $v_M$  — максимальная групповая скорость атомов, при превышении которой происходит разрушение кристалла, поскольку давление  $p_0 = \rho c_s v_M$  (здесь  $\rho$  — плотность) в такой волне превышает теоретическую прочность.

Полученные результаты позволяют оценить и характерные размеры областей кристалла, в которых возможна корреляция в движении атомов. В этом случае, очевидно, наибольший интерес представляет максимально возможная корреляционная длина

$$l = \hbar v_e/\varepsilon_i. \quad (11)$$

Оценки дают  $l \approx 0.1 \div 1.0$  мкм, что согласуется с размерами дислокационной сетки Франка [3], а также с экспериментально регистрируемыми размерами зародышей новой фазы в кристаллах [24, 25, 6].

Известно, что большинство физических процессов в кристаллах происходит термофлуктуационно [1, 2]. В основе расчета вероятностей термофлуктуационных процессов лежит теория абсолютных скоростей реакций [1]. Для скорости перемещения фазовых границ известна следующая оценка:

$$v_{ph} = c_s \exp(-U/kT). \quad (12)$$

Здесь  $W = \exp(-U/kT)$  — вероятность флуктуации;  $U$  — энергия активации перестройки решетки, которая трактуется как энергия, необходимая для преодоления потенциального барьера, разделяющего различные фазы. Вывод формулы (12) основан на том, что движение границы происходит скачкообразно, причем  $c_s$  — ее фактическая скорость, а  $v_{ph}$  — средняя. Основная проблема при использовании выражений типа (12) для конкретных расчетов состоит в определении величины энергии активации  $U$ . Действительно, согласно теории абсолютных скоростей реакций активированный комплекс состоит только из одного атома, что противоречит современным представлениям о переносе тепловой энергии в кристаллах, поскольку за время жизни активированного комплекса происходит его взаимодействие с  $10^2 \div 10^3$  окружающими его атомами, т. е. процесс является коллективным [5, 26]. В рамках квантовой концепции перестройки решетки можно развить новый, свободный от указанных недостатков, подход к анализу термофлуктуационных процессов, основанный на теории стохастических свойств энергетического спектра квантовых систем [27].

Согласно (2), (3) действие при переходе квантовой системы из одного состояния в другое получает конечное приращение  $\hbar$ , в то время, как ее энергия изменяется на малую величину  $\delta E = E_i$ ,  $\delta E/E \ll 1$ , где  $E$  — характерная энергия системы (кристалла). В работе [27] показано, что для устойчивых фазовых траекторий динамических систем бесконечно малое изменение энергии  $\delta E$  не приводит к конечному приращению действия  $\rho \delta q \gg \hbar$ . Для того, чтобы приращение действия имело конечную величину, необходимо, чтобы фазовые траектории, отвечающие энергиям  $E$  и  $E + \delta E$ , были статистически независимыми. Для этого, по крайней мере, по одной обобщенной координате системы должно происходить стохастическое перемешивание. Согласно [27] вероятность такого процесса подчиняется следующей закономерности:

$$W = \exp(-\text{const}N), \quad (13)$$

где  $N$  — число столкновений (рассеиваний), необходимое системе для того, чтобы фазовая траектория с энергией  $E + \delta E$  стала статистически независимой от траектории с энергией  $E$ .

При вычислении  $N$  будем исходить из волновой концепции перестройки решетки. В этом случае задача определения  $N$  сводится к стандартной задаче теории рассеяния элементарных возбуждений в кристалле. Поэтому согласно [23]  $N$  можно оценить как отношение длины рассеяния  $\Lambda$  к периоду решетки  $a$ :

$$N = \Lambda/a. \quad (14)$$

Для определения  $\Lambda$  используем приближение Грюнайзена [23]. В результате для длины рассеяния фононов с волновым вектором, равным  $G$ , получаем (рассматривается случай высоких температур  $T > T_D$ )

$$\Lambda = \text{const}/\Gamma_{\epsilon T}. \quad (15)$$

Здесь  $\Gamma \approx 2$  — параметр Грюнайзена,  $\varepsilon_T$  — термическая дилатация решетки. Окончательно для вероятности флуктуации получаем

$$W = \exp(-\text{const}/\Gamma\varepsilon_T). \quad (16)$$

В дальнейшем согласно анализу [28] примем в (16)  $\text{const}=1$ . Уточнение численного значения этой величины требует развития более детальной теории. Сравнивая выражения (12) и (16), для логарифма вероятности термофлуктуационного процесса получаем

$$U/kT = 1/\Gamma\varepsilon_T. \quad (17)$$

Заметим, что результат (17) можно получить, формально проводя тождественные преобразования левой части выражения (17) и учитывая, что  $U \approx a^2$ ,  $kT \approx f\bar{x}_T^2$ ,  $\varepsilon_T \approx x_T^2/a^2$ , где  $f$  — квазиупругая сила,  $x_T^2$  — средний квадрат тепловых атомных колебаний [29].

Продемонстрируем полученные результаты на примере расчета скорости роста  $\gamma$ -фазы при  $\alpha$ - $\gamma$ -превращении в железе. Заметим, что несмотря на то, что эта задача долгое время являлась предметом дискуссий среди металлургов, ее нельзя признать разрешенной [1, 30]. Оценим вначале фактическую скорость границы. При этом будем исходить из концепции кооперативной перестройки решетки [28, 31], согласно которой при переходе в новую фазу каждый атом смещается на расстояние  $a\varepsilon_{ph}$ , где  $\varepsilon_{ph}$  — фазовая дилатация. Время, за которое происходит фазовая перестройка решетки, оценим как  $\delta t_{ph} = h/\varepsilon_e$ , где  $\varepsilon_e$  — определяется (8). Окончательно с учетом (12), (16), (17) получаем

$$v_{ph} = (a\varepsilon_{ph}\varepsilon_e/h)\exp(-1/\Gamma\varepsilon_T). \quad (18)$$

В выражении (18) комплекс  $a\varepsilon_{ph}\varepsilon_e/h$  определим как скорость звука  $v_e \approx 3 \cdot 10^3$  м/с, а комплекс  $\Gamma\varepsilon_T$  — как  $(\beta_\alpha + \beta_\gamma)T$ , где  $\beta_\alpha$  и  $\beta_\gamma$  — коэффициенты линейного термического расширения  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы соответственно. Согласно [32]  $\beta_\alpha = 1,9 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ ,  $\beta_\gamma = 2,2 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ . Окончательно из выражения (18) получаем, что скорость роста  $\gamma$ -фазы в железе при  $T = 1195$  К составляет  $v_{ph} \approx 5 \cdot 10^{-3}$  мм/с, находясь в хорошем соответствии с экспериментальными данными [33].

Можно и дальше продолжить список экспериментов, относящихся к различным физическим процессам в кристаллах, и конструктивно рассмотреть их в рамках развиваемой концепции. Однако более актуальным представляется провести анализ ограничений и путей дальнейшего развития последней. В данной работе квантование волн перестройки решетки проводится путем наложения квантовых условий, аналогично тому, как это делалось в «старой квантовой механике», а не при помощи решения задачи на собственные значения, как в методе Шредингера. В результате мы имеем наглядность при интерпретации процессов — волновой фронт, что позволяет на основе интуитивных соображений непосредственно получать многие результаты, но теряется глубина анализа. Поэтому в перспективе волны перестройки решетки должны анализироваться как решения уравнения Шредингера для кристалла.

Говоря об экспериментальном подтверждении развиваемой концепции, необходимо отметить, что прямым доказательством существования волн перестройки решетки будут эксперименты, в которых имеют место явления интерференции или дифракции последних. Такие данные можно получать, применяя стандартные методы анализа структуры и энер-

гетического спектра элементарных возбуждений кристалла. Эксперименты в этой области немногочисленны. Например, авторами [34] обнаружено аномальное уменьшение фактора Дебая-Уоллера вблизи точки мартенситного превращения. Интересные данные получены в работах [15, 16] на основе акустической эмиссии из зон разрушения кристаллов. В частности, сделан вывод о том, что разрушение кристаллов происходит спиралеобразно, т. е. путем образования дисковых трещин. Детальный анализ этого явления выходит за рамки данной работы, тем не менее следует сказать, что эта проблема может быть конструктивно проанализирована на основе развиваемой концепции. Для этого, однако, надо предположить, что наряду с введенными выше квантами перестройки решетки, обладающими определенным импульсом, существуют также кванты с определенным моментом количества движения (кратным постоянной Планка  $\hbar$ ). Для анализа таких (вращательных) квантов применима методология, развитая выше. Поэтому для угловых частот вращательных квантов можно сразу записать

$$\Omega_i = \varepsilon_i/\hbar, \quad (19)$$

$$\Omega_e = \varepsilon_e/\hbar. \quad (20)$$

Основные выводы и результаты предложенной квантовой концепции перестройки решетки сводятся к следующему.

1. Перестройка кристаллической решетки происходит дискретно путем испускания квантов перестройки решетки одной фазой и поглощения их другой.

2. Энергии и скорости распространения квантов перестройки решетки выражаются через параметры элементарных возбуждений.

3. В рамках квантовой концепции перестройки решетки хорошо описываются термофлуктуационные процессы. Показано, что логарифм вероятности термофлуктуационных процессов определяется обратной величиной дилатации решетки.

4. Для экспериментальной проверки и уточнения положений квантовой концепции перестройки решетки предложено исследовать дифракцию элементарных частиц (электронов, нейтронов) или рентгеновских лучей на волнах перестройки решетки, т. е. в процессе фазовых превращений или разрушения.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
2. Физическое металловедение. М.: Металлургия, 1987. Т. 1, 638 с., т. 2, 621 с., т. 3, 659 с.
3. Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967. 640 с.
4. Ройтбурд А. Л. Особенности развития фазовых превращений в кристаллах//Проблемы современной кристаллографии. М.: Наука, 1975. С. 345—369.
5. Бокштейн Б. С., Копецкий Ч. В., Швиндлерман Л. С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1986. 223 с.
6. Лифшиц И. М. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем. М.: Наука, 1987. 550 с.
7. Штремель М. А. Прочность сплавов Ч. I. Дефекты решетки. М.: Металлургия, 1982. 278 с.
8. Каганов М. И., Кравченко В. Я., Нацик В. Д. Электронное торможение дислокаций в металлах//Успехи физических наук. 1973. Т. 111. № 4. С. 655—682.
9. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 283 с.
10. Георгушкин В. Е., Панин В. Е., Совушкин Е. В., Хон Ю. А., Сильновозбужденные состояния в кристаллах//Изв. вузов. 1978. № 1. С. 9—23.

11. Кацнельсон А. А., Олемской А. И. Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: МГУ, 1987. 336 с.
12. Левич В. Г., Вдовин Ю. А., Мямлин В. А. Курс теоретической физики. Т. 2. М.: Физматгиз, 1962. 819 с.
13. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
14. Предводителев А. С. Механика движений. Минск: БГУ, 1975. 143 с.
15. Бовенко В. Н. Закономерности автоакустической эмиссии при деформировании металлических кристаллов//Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 1. С. 129—137.
16. Бовенко В. Н. Синергетические эффекты при пластической деформации и разрушении кристаллов//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. № 3. С. 509—512.
17. Курант Р. Уравнения с частными производными. М.: Мир, 1964. 830 с.
18. De Broglie L. Ondes et quanta//Comptes Rendus. 1923. Vd. 177. P. 507—510.
19. Джеммер М. Эволюция понятий квантовой механики. М.: Наука, 1985. 378 с.
20. Гельфанд И. М., Фомин С. В. Вариационное исчисление. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. 228 с.
21. Ткалич В. С. Теоретические основы оптимальных взаимодействий. Ч. I. Аналитическая динамика. Киев: Наукова Думка, 1971. 114 с.
22. Sommerfeld A. Zur Theorie der Balmer'schen Serie//Münchener Berichte. 1915. S. 425—458; Die Feinstruktur der Wasserstoff und Wasserstoffähnlichen Linien. Ibid. S. 459—500; Zur Quantentheorie der Spektrallinien//Annalen der Physik. 1916. Bd. 51. S. 1—94, 125—167.
23. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. 472 с.
24. Архаров В. И., Крысов В. И. О механизме перемещения межкристаллитных границ при собирательной рекристаллизации//Физика металлов и металловедение. 1970. Т. 29. № 1. С. 131—137.
25. Кидин И. Н., Штремель М. А., Лезунов В. И. Структурные превращения безуглеродистого аустенита с 8% хрома//Физика металлов и металловедение. 1965. Т. 19. № 2. С. 241—250.
26. Осипов К. А. Новые идеи и факты в металловедении. М.: Наука, 1986. 70 с.
27. Заславский Г. М. Стохастичность динамических систем. М.: Наука, 1984. 270 с.
28. Медников С. И., Гуреев Д. М. К теории фазовых превращений в металлах//Журнал технической физики. 1991. Т. 61. № 12. С. 53—58.
29. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
30. Дьяченко С. С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах. М.: Металлургия, 1982. 127 с.
31. Курдюмов Г. В., Утевский Л. М., Энтин Р. И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 238 с.
32. Григорович В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Наука, 1970. 237 с.
33. Кидин И. Н., Андрюшечкин В. И., Волков В. А., Холин А. С. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978. 320 с.
34. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Клиггер Л. М., Разумовский И. М. Исследование нестабильности решетки металлических сплавов в предмартенситном состоянии// Диффузия, фазовые превращения, механические свойства металлов и сплавов. М.: Изд-во ВЗМИ, 1978. С. 52—60.

УДК 539.219.3

**А. Д. ВАСИЛЬЕВ**

### **ДИФФУЗИЯ ПО ДВИЖУЩИМСЯ ДЕФЕКТАМ РЕШЕТКИ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ**

*Рассмотрены вопросы диффузии по движущимся дефектам кристаллической решетки: по границам зерен, по границам фаз, по дислокациям. Основное внимание уделено описанию диффузии по движущимся границам зерен и связанным с этим процессом твердотельным реакциям: прерывистому выделению, прерывистому огрублению, прерывистому растворению. Отдельно рассмотрен вопрос миграции границ зерен, вызванной диффузией.*