

3. Немцов В.Б. Флуктуации тензорного параметра порядка в неоднородных нематических жидких кристаллах и их равновесная ориентационная упругость//Теор. и прикл. механика. - Мн.: Вышэйшая школа. - 1987, вып. 14. - С.16-23.
4. Gay J.G., Berne B.J. Modification of the overlap potential to nematic a linear site-site potential//J. Chem. Phys., 1981. V. 74. P. 3316-3319.
5. Stelzer J., Lenga L., Trebir H.B. Molecular dynamics simulation of a Gay-Berne nematic liquid crystal: Elastic properties from direct correlation functions// J. Chem. Phys.-1995. V. 103, № 8. -P. 3098-3107.

УДК 531.19:541.

Г.С. Бокун, доцент;

В.С. Вихренко, профессор

### САМОДИФФУЗИЯ В СЛУЧАЙНО НЕОДНОРОДНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

The general expression for the self-diffusion coefficient of a particle in a randomly nonuniform thermodynamic system is obtained.

В твердых телах тепловые средние квадратичные отклонения частиц от узлов решетки малы по сравнению с параметром решетки, и для решения многих задач может быть применена решеточная модель. Эта модель часто используется для описания диффузии и самодиффузии частиц кристалла [1 - 3]. Ниже в ее рамках проанализируем взаимосвязь между статико-термодинамическими характеристиками твердого тела и случайными блужданиями его частиц при наличии микронеоднородностей структуры.

Не конкретизируя структуру кристалла, будем изучать поведение подсистемы дефектов, в качестве которых могут выступать примесные частицы, вакансии в кристаллической решетке или межузельные частицы основных компонентов, составляющих кристалл.

Равновесное распределение примесных частиц определяется гиббсовским распределением

$$F_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \left( Q_n^{(N)} \right)^{-1} \exp\{-\beta U_n\}, \quad (1)$$

где  $\beta = (k_B T)^{-1}$  - обратная температура,  $\mathbf{q}_j$  - радиус-вектор -  $j$ -го узла,  $U_n$  - энергия подсистемы  $n$  дефектов

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M \Phi_{ij}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) + \sum_{i=1}^N U(\mathbf{q}_i), \quad (2)$$

включающая энергию их межчастичного взаимодействия, описываемую парным потенциалом  $\Phi_{ij}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$ , и энергию взаимодействия с матрицей  $U(\mathbf{q}_i)$ , которая может зависеть как от вида узла  $i$ , так и от сорта дефекта, расположенного в этом узле. Парный потенциал  $\Phi_{ij}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$  зависит как от взаимного расположения узлов  $i$  и  $j$ , так и от сортов дефектов, расположенных в этих узлах. Последняя зависимость, с целью упрощения обозначений, явно в (2) не указывается.

Статистическая сумма решеточной системы определяется выражением

$$Q_n^{(N)} = \sum_{\{P_N^n\}} \exp\{-\beta U_n\}, \quad (3)$$

в котором суммирование выполняется по всем перестановкам  $n$  частиц подсистемы дефектов по  $N$  узлам и междоузлиям (если межузельные состояния учитываются) кристаллической решетки.

С помощью (1) могут быть получены функции распределения

$$F_s(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_s) = \sum_{\{P_{N-s}^{n-s}\}} F_n(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_n), \quad (4)$$

где суммирование выполняется по всем перестановкам  $n-s$  частиц по оставшимся  $N-s$  узлам решетки. Естественно,  $F_s$  зависит от сортов выделенных  $s$  частиц, но, как и ранее, эта зависимость явно не указывается.

При рассмотрении диффузионных процессов важное значение имеют вероятности переходов частиц между узлами, отнесенные к единице времени. В соответствии с представлениями теории переходного состояния, использованной для описания диффузии в кристаллах Виртцем и Вайнъярдом [4 - 6], вероятность перехода дефекта из узла  $i$  в узел  $j$  записывается в форме

$$W_{ji} = v_0 \exp\{-\beta G_{ij}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)\}, \quad (5)$$

где энергия активации миграции является термодинамической величиной и в наиболее простой, но достаточно хорошо работающей модели состоит из пропорционального температуре энтропийного вклада и не зависящего от температуры слагаемого, имеющего смысл высоты потенциального барьера, разделяющего  $i$ -й и  $j$ -й узлы:

$$G_{ij} = k_B T G_{ij}^{(s)} + G_{ij}^{(0)}, \quad (6)$$

$\nu_0$  - некоторая частота, обычно отождествляемая с частотой колебаний соответствующей частицы вблизи  $i$ -го узла кристаллической решетки. Для статистического вычисления  $\nu_0$  и  $G$  разработан ряд методов [6 - 8].

Для вычисления коэффициента самодиффузии воспользуемся зависимостью среднего квадратичного смещения частицы от времени  $t$ .

По определению

$$\langle q^2(t) \rangle = \sum_{\{P_{N-1}^n\}} \sum_j (\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_{j_0})^2 F_n(\mathbf{q}_j, t | \mathbf{q}_{1,0}, \dots, \mathbf{q}_{n-1,0}, \mathbf{q}_{j_0}), \quad (7)$$

где суммирование выполняется по перестановкам  $n - 1$  частиц по  $N - 1$  узлу решетки в начальный момент времени, одна из частиц является пробной и в начальный момент занимает узел  $j_0$ . Функция  $F_n$  в (7) определяет вероятность того, что в момент времени  $t$  пробная частица занимает узел с радиус-вектором  $\mathbf{q}_j$  при заданном распределении частиц в начальный момент времени. Таким образом, усреднение в (7) ведется по начальному равновесному ансамблю при фиксированном положении пробной частицы как в начальный момент, так и в момент времени  $t$ . Положение остальных частиц (кроме пробной) в момент времени  $t$  существенного значения не имеет и поэтому в (7) явно не указано.

Введем в рассмотрение одночастичную условную функцию распределения

$$F_1(\mathbf{q}_j, t | \mathbf{q}_0) = \sum_{\{P_{N-1}^n\}} F_n(\mathbf{q}_j, t | \mathbf{q}_{1,0}, \dots, \mathbf{q}_{n-1,0}, \mathbf{q}_0), \quad (8)$$

определяющую вероятность того, что пробная частица в момент времени  $t$  находится в узле  $j$  при условии, что в начальный момент времени она занимала узел  $\mathbf{q}_0$ , а остальные частицы были распределены по узлам, за исключением  $\mathbf{q}_0$ , в соответствии с равновесным распределением. Расположим начало координат в узле  $\mathbf{q}_0$  и тогда с учетом  $\mathbf{q}_0 = 0$  соотношение (7) перепишем в виде

$$\langle q^2(t) \rangle = \sum_{j=1}^{N-1} q_j^2 F_1(\mathbf{q}_j, t | \mathbf{q}_0). \quad (9)$$

Для ограниченной системы на поведение  $\langle q^2(t) \rangle$  существенное влияние оказывают условия на границе, особенно при достаточно больших  $t$ . Чтобы избежать проявления этого влияния, сперва перейдем к термодинамическому пределу  $N \rightarrow \infty$ ,  $n \rightarrow \infty$  при  $(n/N) = const$ , а затем исследуем

дугем поведение  $\langle q^2(t) \rangle$  при больших временах. Теория случайных блужданий показывает, что

$$\langle q^2(t) \rangle \rightarrow 2dD_0t \quad \text{при} \quad t \rightarrow \infty, \quad (10)$$

где  $D_0$  - коэффициент самодиффузии;  $d$  - размерность пространства (при  $d=2$  можно исследовать, например, самодиффузию адсорбированных частиц).

Дифференцируя (9) по времени и учитывая при этом (10), в пределе получим

$$D_0 = \frac{1}{2d} \sum_{j=0}^{\infty} q_j^2 \frac{dF_1(\mathbf{q}_j, t | \mathbf{q}_0)}{dt} \quad (11)$$

В соответствии с постановкой задачи в начальный момент времени

$$F_1(\mathbf{q}_j, 0 | \mathbf{q}_0) = \delta_{j0}, \quad (12)$$

где  $\delta_{j0}$  - символ Кронекера.

При малых временах вклад в сумму правой части (11) вносит, в основном, ближайшая окрестность начала координат, в которой функция  $F_1(\mathbf{q}_j, t | 0)$  и ее производная по времени велики. С течением времени существенная для нахождения этой суммы область увеличивается, а сама функция  $F_1(\mathbf{q}_j, t | 0)$  "забывает" о положении пробной частицы в начальный момент времени и стремится к равновесному распределению. Поэтому важно найти процедуру, которая позволила бы эффективно просуммировать малые вклады в (11) по большой области пространства. С этой целью воспользуемся кинетическим уравнением

$$\frac{dF_1(\mathbf{q}_j, t | \mathbf{q}_0)}{dt} = \sum_{i \neq j} [W_{ij} F_2(\mathbf{q}_i, 0 | \mathbf{q}_0, t | \mathbf{q}_0) - W_{ji} F_2(\mathbf{q}_j, 0 | \mathbf{q}_0, t | \mathbf{q}_0)]. \quad (13)$$

Здесь  $F_2(\mathbf{q}_j, 0 | \mathbf{q}_0, t | \mathbf{q}_0)$  - двухузловая функция распределения, определяющая вероятность того, что в момент времени  $t$  пробная частица находится в узле  $j$ , узел  $i$  свободен и доступен для пробной частицы, а сама она в начальный момент находилась в узле  $\mathbf{q}_0$ . Вероятности перехода  $W_{ij}$  определяются соотношением (5) и должны удовлетворять условию детального баланса

$$W_{ij} F_2(\mathbf{q}_i, 0 | \mathbf{q}_0, t | \mathbf{q}_0) = W_{ji} F_2(\mathbf{q}_j, 0 | \mathbf{q}_0, t | \mathbf{q}_0). \quad (14)$$

Отметим, что в (14) фигурируют равновесные функции распределения и определенные для равновесного состояния вероятности перехода. В кинетическое уравнение (13) входят неравновесные функции распределения и, соответственно, вероятности перехода также определены для неравновесных условий.

С учетом (13) выражение (11) перепишем в виде

$$D_0 = \frac{1}{2d} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{i \neq j}^{\infty} q_j^2 [W_{ij} F_2(q_i, 0, j, t | q_0) - W_{ji} F_2(q_j, 0, i, t | q_0)] = \\ = \frac{1}{2d} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j \neq i}^{\infty} (q_j^2 - q_i^2) W_{ij} F_2(q_j, 0, i, t | q_0). \quad (15)$$

Здесь при преобразовании правой части во втором слагаемом переобозначены индексы и изменен порядок суммирования по  $i$  и  $j$ .

Пусть  $a_{ij}$  - вектор, соединяющий узлы  $i$  и  $j$ . Тогда

$$q_j = q_i + a_{ij} \quad (16)$$

и для коэффициента самодиффузии находим

$$D_0 = \frac{1}{2d} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j \neq i}^{\infty} a_{ij}^2 W_{ij} F_2(q_i, 0, j, t | q_0) - \frac{1}{d} \sum_{i=1}^{\infty} q_i \cdot \left( \sum_{j \neq i}^{\infty} a_{ij} W_{ij} F_2(q_i, 0, j, t | q_0) \right). \quad (17)$$

Вероятности перехода  $W_{ij}$  быстро убывают по мере роста расстояния между узлами  $i$  и  $j$ . Как правило, рассматриваются модели, когда разрешены переходы только между ближайшими соседями. Следовательно, суммирование по  $j$  в (16) ограничивается только ближайшей окрестностью узла  $i$ , в пределах которой отклонения функции распределения  $F_2(q_i, 0, j, t | q_0)$  от равновесного значения пренебрежимо малы (рассматривается предел  $t \rightarrow \infty$ ), так что их можно заменить равновесными распределениями. По соображениям симметрии второе слагаемое правой части (17) обращается в нуль и, следовательно,

$$D_0 = \frac{1}{2d} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j \neq i}^{\infty} a_{ij}^2 W_{ij} F_2(q_i, 0, j). \quad (18)$$

В этом выражении фигурируют равновесные двухузловые функции распределения и вероятности перехода. Для однородной изотропной среды при учете перескоков частицы только в ближайшие  $z$  соседних узлов получим известное выражение

$$D_0 = \frac{W a^2 z}{2d}, \quad (19)$$

где  $W$  - вероятность перехода, одинаковая для любой пары соседних узлов.

Во многих случаях среда является микронеоднородной и вероятности перехода  $W_{ij}$  зависят от расположения узлов  $i$  и  $j$ . Такая зависимость может быть, в частности, обусловлена случайным распределением малоподвижных примесей в твердых электролитах, создающих случайное поле, в котором движутся ионы, осуществляющие электроперенос. Взаимодействие между носителями электричества приводит к флуктуациям поля не только в пространстве, но и во времени.

Входящие в (18) вероятности перехода являются фактически усредненными по состояниям остальных частиц (кроме пробной) и определяются соотношением

$$W_{ij} F_2(\mathbf{q}_i, 0_j) = \sum_{\{\mathcal{P}_{N-2}^{n-1}\}} \tilde{W}_{ij}(\mathbf{q}_i, 0_j; \mathbf{q}_\alpha, \mathbf{q}_\beta, \dots, \mathbf{q}_\xi) F_{n+1}(\mathbf{q}_i, 0_j; \mathbf{q}_\alpha, \mathbf{q}_\beta, \dots, \mathbf{q}_\xi) \quad (20)$$

или

$$W_{ij} = \sum_{\{\mathcal{P}_{N-2}^{n-1}\}} \tilde{W}_{ij}(\mathbf{q}_i, 0_j; \mathbf{q}_\alpha; \mathbf{q}_\beta, \dots, \mathbf{q}_\xi) F_{n+1}(\mathbf{q}_\alpha, \mathbf{q}_\beta, \dots, \mathbf{q}_\xi | \mathbf{q}_i, 0_j), \quad (21)$$

где условная функция распределения

$$F_{n+1}(\mathbf{q}_\alpha, \mathbf{q}_\beta, \dots, \mathbf{q}_\xi | \mathbf{q}_i, 0_j) = F_{n+1}(\mathbf{q}_i, 0_j, \mathbf{q}_\alpha, \mathbf{q}_\beta, \dots, \mathbf{q}_\xi) / F_2(\mathbf{q}_i, 0_j) \quad (22)$$

определяет вероятность распределения  $n - 1$  частицы по узлам  $\alpha, \beta, \dots, \xi$  при условии, что узел  $\mathbf{q}_i$  занят пробной частицей, а узел  $0_j$  вакантен. Индекс  $n+1$  означает, что функция  $F_{n+1}$  определена на  $n+1$  узле. Собственно, если подсистема дефектов состоит из  $n$  частиц (в том числе и эффективных типа вакансии) и определены  $n$  узлов  $i, \alpha, \beta, \gamma, \dots, \xi$ , занятых частицами, то нет необходимости указывать дополнительно, что узел  $j$  не занят частицей подсистемы дефектов. Принятое в (20) - (23) обозначение  $0_j$  просто указывает, что узел  $j$  не принадлежит множеству  $(i, \alpha, \beta, \dots, \xi)$ .

Таким образом, задача определения коэффициента самодиффузии распадается на два этапа. Сначала в соответствии с (21) необходимо найти распределение вероятностей перехода  $W_{ij}$ , а затем выполнить их усреднение согласно (18) с помощью двухузловой функции распределения. Иногда удобно объединить оба этапа, подставив определение (20) в соотношение (18):

$$D_o = \frac{1}{2d} \sum_i \sum_{j=i} a_{ij}^2 \sum_{\{P_{N-1}^n\}} \tilde{W}_{ij}(q_i, 0j; q_\alpha, \dots, q_\varepsilon) F_{n+1}(q_i, 0j; q_\alpha, q_\beta, \dots, q_\xi). \quad (23)$$

Общие соотношения (18) - (22) или (23) сводят задачу нахождения коэффициента самодиффузии к процедуре равновесного усреднения микроскопических вероятностей перехода и составляют основу для дальнейших вычислений в рамках конкретных моделей неоднородных сред.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Flinn C.P. Point defects and diffusion. - Oxford: Clarendon Press, 1972.
2. Allnatt A.R., Lidiard A.B. Statistical theories of atomic transport in crystalline solids // Rep. Progr. Phys. - 1987. - V.50. - P.373 - 472.
3. Zaluska-Kotur M.A., Turski L.A. Diffusion in disordered medium // Phys. Rev. B. - 1994. - V.50, no.21. - P.16102 - 16104.
4. Wert C.A., Zener C. Interstitial atomic diffusion coefficients // Phys. Rev. - 1949. - V.76, no.8. - P.1169 - 1175.
5. Vineyard G.H. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes // Journ. Phys. Chem. Solids. - 1957. - V.3, no.1/2. - P.121 - 127.
6. Glyde H.R. Rate processes in solids // Rev. Mod. Phys. - 1967. - V.39, no.2. - P.121 - 127.
7. Вихренко В.С. К статистической теории диффузии в твердых телах // Докл. Акад. наук БССР. - 1985. - Т.29, № 3. - С.219 - 221.
8. Jacucci G., de Lorenzi G., Marchese M., Flinn C.P., Toller M. Theory of classical diffusion jump in solids // Phys. Rev. B. - 1987. - V.36, no.6. - P.3086 - 3094.

УДК 532.517.2 : 532.62

А.М.Волк., ст. преподаватель

#### ПЛЕНОЧНОЕ ТЕЧЕНИЕ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ НА ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЗАКРУЧЕННОГО ГАЗОВОГО ПОТОКА

A two-phase film movement of viscous liquid at the cylinder surface was elaborated. The exact automodel solution of the Navier-Stokes equation for axis and axial component of velocity was considered. The hydrodynamic characteristics and regime of stream was received.

Пленочные течения широко используются в газожидкостных реакторах, теплообменных аппаратах и других технических устройствах [1-4]. Гидродинамика пленочных течений имеет важное значение при изучении ряда физико-химических процессов, для расчета оптимальных режимов работы технических устройств. В двухфазных потоках возникает