

## Summary

The theory of a unified description of laminar and turbulent liquid flow in terms of the new dynamic formalism is presented. The starting hydrodynamic equations of hypothetical laminar flow are supplemented with the introduced probability functions of conditional distributions that has made it possible to avoid their traditional averaging in the field of turbulence. The latter is described as a consequence of probability estimates of the strong interaction of separate layers of the liquid flow. A transient region of the steady-state Poiseuille flow is considered in a detail.

## Литература

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика. М., 1986. 736 с.
2. Kadanoff L. P. // *Physics Today*, December 1983. P. 46; *Физика за рубежом*. Серия А. М. 1985.
3. Levich E. // *Phys. Rep.* 1987. Vol. 151, N 3—4. P. 129—238.
4. Климонтович Ю. Л. *Статистическая физика*. М., 1982. 608 с.
5. Заславский Г. М., Сагдеев Р. З. *Введение в нелинейную физику (От маятника до турбулентности и хаоса)*. М., 1988. 368 с.
6. Климонтович Ю. Л. // *Письма в ЖТФ*, 1983. Т. 9, вып. 18. С. 1089—1093; 1984. Т. 10, вып. 2. С. 80—83; *Z. Phys. B—Condensed Matter*. 1987. Vol. 66. P. 125—127; *Physica*. 1987. Vol. 142 A. P. 390—404.
7. De Dominicis C., Martin P. C. // *Phys. Rev. A*. 1979. Vol. 19. P. 419—421; Аджемян Л. Ц., Антонов Н. В., Васильев А. Н. // *ЖЭТФ*. 1989. Т. 95, вып. 4. С. 1272—1288.
8. *Современная гидродинамика (успехи и проблемы)*. М., 1984. С. 66—67.
9. Боголюбов Н. Н. *Избр. тр.* Т. 2. Киев, 1970. 520 с.
10. Kirkwood J. G. // *J. Chem. Phys.* 1946. Vol. 14, N 3. P. 180—201.
11. Green H. S. *Molecular Theory of Fluids*. Amsterdam, 1952.
12. Ротт Л. А. *Статистическая теория молекулярных систем*. М., 1979. 280 с.
13. Ротт Л. А. // *ИФЖ*. 1989. Т. 56, № 6. С. 894—900; Т. 57, № 3. С. 382—386.
14. Зубарев Д. Н. // *Теор. и мат. физ.* 1981. Т. 46, № 1. С. 71—85; 1982. Т. 53, № 1. С. 313—317.
15. Зубарев Д. Н., Морозов В. Г., Трошкин О. В. // *ДАН СССР*. 1986. Т. 290, № 2. С. 313—317.
16. Зубарев Д. Н. *Неравновесная статистическая термодинамика*. М., 1971. 415 с.
17. Монин А. С., Яглом А. М. *Статистическая гидромеханика*. Т. 2. М., 1967. 720 с.
18. Зельдович Я. Б., Молчанов С. А., Рuzмайкин А. А., Соколов Д. Д. // *ЖЭТФ*. 1985. Т. 89, вып. 6 (12). С. 2061—2072.
19. Ротт Л. А., Бокун Г. С., Труханович Л. И., Зайцева Н. В. // *Алгоритмы и программы: Информ. бюллетень ВНИИЦ*. 1986. № 1 (70). С. 43.
20. Гленсдорф М., Пригожин И. *Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций*. М., 1973. 280 с.
21. Климонтович Ю. Л., Энгель-Хербет Х. // *ЖТФ*. 1984. Т. 54, вып. 3. С. 440—449.

Белорусский технологический институт  
имени С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
29.05.89

УДК 532.542

Э. С. БРОДТ, В. С. ВИХРЕНКО

## СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИФФУЗИИ В КРИСТАЛЛЕ

Как известно, термодиффузия вакансий в кристалле приводит к явлению, аналогичному эффекту Киркендала, — вещество кристалла перемещается при наличии градиента температуры относительно лабораторной системы отсчета [1]. Очевидно, что этот процесс в значительной мере определяется характером распределения вакансий в кристалле. В большом количестве работ (например, в [2]) предполагается, что концентрация вакансий квазиравновесна. Существуют, однако, указания на то, что вакансии распределены в температурном поле по более сложному закону [2, 3]. Но в любом случае есть основания полагать, что неоднородное температурное поле создает в кристалле поле концентрации ва-



но вместо потенциалов средних сил здесь фигурируют их аналоги  $\bar{\varphi}$ , зависящие не только от температуры в рассматриваемой ячейке, но и от ее градиента. Верхний индекс используется в том случае, если соответствующая ячейка вакантна.  $\Phi_{kl} = \Phi_{kl}(|\mathbf{q}_k - \mathbf{q}_l|)$  — потенциал парного межчастичного взаимодействия,  $\beta_{kl}$  — обратная температура в некоторой точке отрезка между центрами ячеек  $k$  и  $l$ , которую из условий симметрии следует выбрать посередине этого отрезка. Величины  $\bar{D}$  являются нормировочными, и из условий нормировки первых двух функций из (2) находим

$$\begin{aligned} \bar{D}_k^{-1} &= \int_{v_k} \exp \left\{ -\beta_k \sum_{m \neq k} (1 - c_m) \bar{\varphi}_{km} \right\} d\mathbf{q}_k, \\ \bar{D}^k &= \exp \left\{ \beta_k \sum_{m \neq k} (1 - c_m) \bar{\varphi}_m^k \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

Условия нормировки бинарных функций имеют вид

$$\begin{aligned} \bar{F}_{11}(\mathbf{q}_k) &= (1 - c_l) \int_{v_l} \bar{F}_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_k, \mathbf{q}_l) d\mathbf{q}_l + c_l \bar{F}_{11}^{(0)}(\mathbf{q}_k, 0l), \\ \bar{F}_{01}(0k) &= (1 - c_l) \int_{v_l} \bar{F}_{11}^{(0)}(0k, \mathbf{q}_l) d\mathbf{q}_l + c_l \bar{F}_{01}^{(0)}(0k, 0l). \end{aligned} \quad (4)$$

После использования в последних соотношениях (2), (3) приходим к системе интегральных уравнений относительно аналогов потенциалов средних сил

$$\begin{aligned} \exp \left\{ -\beta_k (1 - c_l) \bar{\varphi}_{kl} \right\} &= c_l \exp \left\{ \beta_l (1 - c_k) \bar{\varphi}_k^l \right\} + \\ + (1 - c_l) \bar{D}_l \int_{v_l} \exp \left\{ -\beta_{kl} \Phi_{kl} - \beta_l \sum_{m \neq k, l} (1 - c_m) \bar{\varphi}_{lm} \right\} d\mathbf{q}_l, \\ \exp \left\{ -\beta_k (1 - c_l) \bar{\varphi}_l^k \right\} &= c_l \exp \left\{ \beta_l (1 - c_k) \bar{\varphi}_k^l \right\} + \\ + (1 - c_l) \bar{D}_l \int_{v_l} \exp \left\{ -\beta_l \sum_{m \neq k, l} (1 - c_m) \bar{\varphi}_{lm} \right\} d\mathbf{q}_l. \end{aligned} \quad (5)$$

Эта система уравнений не является трансляционно инвариантной вследствие неоднородности температурного поля. Чтобы перейти к трансляционно инвариантным величинам, выполним разложение по градиенту обратной температуры и ограничимся линейными слагаемыми:

$$\beta_k = \beta_l + \mathbf{a}_{lk} \nabla \beta, \quad c_k = c_l + \lambda_l \mathbf{a}_{lk} \nabla \beta, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}_{km}(\mathbf{q}_k, \beta_k, \nabla \beta) &= \varphi_{km}(\mathbf{q}_k, \beta_l) + \eta_{km} \mathbf{a}_{lk} \nabla \beta + \psi_{km} \nabla \beta, \\ \bar{\varphi}_m^k(\beta_k, \nabla \beta) &= \varphi_m^k(\beta_l) + \eta_m^k \mathbf{a}_{lk} \nabla \beta + \psi_m^k \nabla \beta. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь  $\mathbf{a}_{lk}$  — вектор, соединяющий центры  $l$ -й и  $k$ -й ячеек,  $\lambda_l$  определяется производной концентрации вакансий по температуре в направлении вектора  $\mathbf{a}_{lk}$  и зависит от характера распределения вакансий в температурном поле. При условии их локально-равновесного распределения  $\lambda_l = \partial c_l / \partial \beta = -c_l E_v$ , где  $E_v$  — энтальпия образования вакансий.  $\varphi_{km}$  и  $\varphi_m^k$  — равновесные потенциалы средних сил, вычисленные при обратной температуре  $\beta_l$ ;  $\eta_{km}$  и  $\eta_m^k$  — их производные по  $\beta$ . В целом первые два слагаемые в (7) определяют локально-равновесные значения потенциалов средних сил, найденные при температуре в центре  $k$ -й ячейки. Последние слагаемые, включающие неизвестные векторные функции  $\psi_{km}$  и  $\psi_m^k$ , описывают отклонение микроструктуры кристалла от локально-равновесной. Уравнения для этих векторных функций получим, используя разложения (6), (7) в системе уравнений (5):

$$\beta(1-c)\psi_{kl} = (1-c)(\varphi_{kl} + \beta\eta_{kl})a_{kl} - (1-c) \int_{v_l} H_l \exp(-\beta\Delta\Phi_{kl}) \times \\ \times \left[ \frac{1}{2} \Phi_{hl} a_{kl} + \beta \sum_{m \neq k,l} (\lambda\varphi_{lm} a_{lm} - (1-c)\psi_{lm}) \right] dq_l - \\ - \beta c \exp[\beta(1-c)(\varphi'_k + \varphi_{kl})] [\varphi'_k a_{kl} + (1-c)\psi'_k], \quad (8)$$

$$\beta(1-c)\psi'_k = (1-c)(\varphi'_k + \beta\eta'_k) a_{kl} - \beta(1-c) \int_{v_l} H_l \exp[\beta(1-c) \times \\ \times (\varphi_{lk} + \varphi'_k)] \sum_{m \neq k,l} [\lambda\varphi_{lm} a_{lm} - (1-c)\psi_{lm}] dq_l - \\ - \beta c \exp[\beta(1-c)(\varphi'_k + \varphi'_k)] [\lambda\varphi'_k a_{kl} + (1-c)\psi'_k], \quad (9)$$

$$\Delta\Phi_{kl} = \Phi_{kl} - (1-c)(\varphi_{kl} + \varphi_{lk}),$$

$$H_l = \exp \left[ -\beta(1-c) \sum_{m \neq l} \varphi_{lm} \right] / \int_{v_l} \exp \left[ -\beta(1-c) \sum_{m \neq l} \varphi_{lm} \right] dq_l. \quad (10)$$

В системе уравнений (8), (9) при  $\beta$  и  $c$  опущены индексы ввиду трансляционно инвариантного характера величин  $\psi_{kl}$  и  $\psi'_k$ . Естественно, они являются функциями температуры, однако эта зависимость вносит вклад в нелинейные слагаемые разложения системы уравнений (5).

Из рассмотрения свойств симметрии при инверсии пространства следует, что  $\psi'_k = -\psi'_k$ . Это позволяет разрешить уравнение (9) относительно  $\psi'_k$  и после подстановки полученного соотношения в (8) приходим к замкнутой системе линейных интегральных уравнений относительно векторных функций  $\psi_{kl}(q_h, \beta, c)$ . Их удобно представить через скалярные инварианты, например, в виде

$$\psi_{kl} = \psi_{kl}^n n_{kl} + \psi_{kl}^b b_{kl}, \quad (11)$$

где единичные векторы определены как [5]:

$$b_{kl} = [\rho_k - (\rho_k n_{kl}) n_{kl}] / \sqrt{1 - (\rho_k n_{kl})^2}; \\ n_{kl} = a_{kl}/a_{kl}, \rho_k = q_h/q_h, n_{kl} b_{kl} = 0, \quad (12)$$

а вектор  $q_h$  отсчитывается от центра  $k$ -й ячейки.

Учитывая, что концентрация вакансий в кристалле мала ( $c \ll 1$ ), в

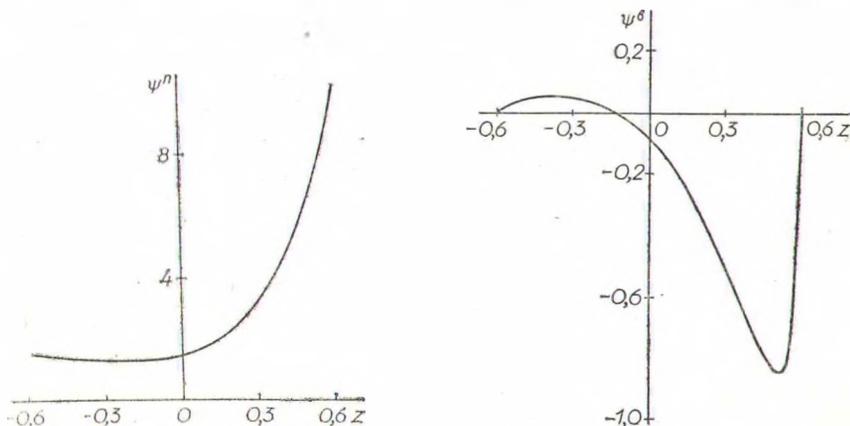


Рис. 1. Продольная составляющая векторной добавки к потенциалу средней силы

Рис. 2. Поперечная составляющая векторной добавки к потенциалу средней силы

нулевым порядке по  $c$  получим систему уравнений для определения  $\psi_{kl}^a$  и  $\psi_{kl}^b$ , совпадающую с полученной ранее [6] для кристалла, в котором отсутствуют вакансии. На рис. 1, 2 приведены результаты вычислений функций  $\psi_{kl}^a$  и  $\psi_{kl}^b$  для этого случая. Рассматривалась система частиц, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Леннарда—Джонса

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left( \frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right). \quad (13)$$

Вычисления выполнены при  $v=0,98\sigma^3$ ,  $(k_B T/\epsilon)=1$ . Значения функций  $\psi$  приведены в единицах  $\epsilon^2\sigma$ . По горизонтальной оси откладывается проекция вектора  $q_k$  на направление  $a_{hl}$ , выраженная в долях  $b=V/2$  половины расстояния  $V$  между ближайшими соседями гранецентрированной решетки:  $z=q_k a_{hl}/(b a_{hl})$ ,  $y=q_k/b$ ,  $b=(\sqrt{2}\sigma)^{1/3}/2$ . Ячейки  $k$  и  $l$  являются ближайшими соседями,  $y=0,6$ , положительное направление оси  $z$  совпадает с направлением вектора  $a_{hl}$ .

Из сопоставления рис. 1 и 2 следует, что основной вклад в векторную функцию

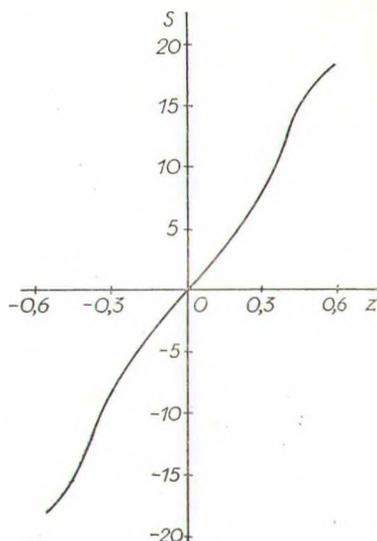


Рис. 3. Неравновесная добавка к сумме локально-равновесных потенциалов средних сил при единичном градиенте обратной температуры

$\psi_{kl}$  вносит составляющая  $\psi_{kl}^a$ . Второй составляющей можно пренебречь.

После суммирования векторных функций  $\psi_{kl}$  по двенадцати ближайшим соседям результирующий вектор должен быть выражен через  $q_k$ . Пренебрегая тензорными составляющими четвертого и более высоких рангов, возмущение локально-равновесного распределения в неоднородном температурном поле будем характеризовать величиной

$$S(y, z) = \sum_{l=1}^{12} \psi_{kl} \rho_k z / y. \quad (14)$$

График этой функции представлен на рис. 3.

Зная возмущенные функции распределения, можно вычислить коэффициент термодиффузии, рассматривая разность потоков плотности вероятности через границу между двумя соседними ячейками, одна из которых занята частицей, а вторая вакантна:

$$J_{kl} = c_l (1 - c_k) \int_{\Omega'_p} \int_{S_{hl}} \frac{p_k n_{hl}}{m} F_{11}^{(0)}(k, 0l) dq_k dp_k - \\ - c_k (1 - c_l) \int_{\Omega'_p} \int_{S_{hl}} \frac{p_l n_{lh}}{m} F_{11}^{(0)}(l, 0k) dq_l dp_l. \quad (15)$$

Здесь  $S_{hl}$  — поверхность, разделяющая ячейки  $k$  и  $l$ ,  $m$  — масса частицы,  $n_{hl}$  — вектор внешней по отношению к объему  $v_k$  нормали к поверхности  $S_{hl}$ ,  $\Omega'_p$  — часть импульсного пространства, соответствующая условно  $p_n n_{hl} \geq 0$  или  $p_l n_{lh} \geq 0$  [6].

В феноменологической теории термодиффузионный поток обычно записывается в виде

$$\mathbf{J} = -c \frac{DQ}{k_B T^2} \nabla T = c D Q \nabla \beta, \quad (16)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $Q$  — теплота переноса.

В кристаллах кубической сингонии термодиффузия характеризуется скалярным коэффициентом и поток вещества не зависит от ориентации градиента температуры по отношению к кристаллографическим осям. Рассматривая в качестве примера гранецентрированную кубическую решетку, удобно предположить, что градиент температуры совпадает с одной из кристаллографических осей. Тогда из каждой ячейки атомной плоскости, перпендикулярной градиенту температуры, возможен переход частицы в четыре соседних ячейки параллельной ей плоскости. Используя (2), (3) и (6)–(10) в выражении (15) после умножения результата на 4 и сопоставления с (16), находим

$$\begin{aligned} DQ = & 2a^2 (2\pi m \beta)^{-1/2} \int_{S_{kl}} \left\{ \frac{\lambda}{c} \left[ 1 - \beta c (1 - c) \times \right. \right. \\ & \times \left. \left( \frac{1}{a} \sum_{m \neq k, l} \varphi_{km} \mathbf{a}_{km} \mathbf{n}_\beta + \sum_{m \neq k, l} (\varphi_{km} - \varphi_m^l) - 2\varphi_k^l \right) \right] + \\ & + (1 - c)^2 \left[ \sum_{m \neq k} (\varphi_{km} + \beta \eta_{km}) - \int_{v_k} \sum_{m \neq k} (\varphi_{km} + \beta \eta_{km}) H_k d\mathbf{q}_k \right] - \\ & - (1 - c)^2 [(\varphi_{kl} - \varphi_k^l) + \beta (\eta_{kl} - \eta_k^l)] - \\ & \left. - \beta (1 - c)^2 \left( \psi_l^k + \sum_{m \neq k, l} \psi_{km} \right) \mathbf{n}_\beta \right\} H_{kl} d\mathbf{q}_k, \quad (17) \end{aligned}$$

$$H_{kl} = H_k \exp \{ \beta (1 - c) (\varphi_{kl} + \varphi_k^l) \}, \quad \mathbf{n}_\beta = \nabla \beta / |\nabla \beta|.$$

Здесь определен коэффициент термодиффузии частиц кристалла. Коэффициент термодиффузии вакансий отличается от записанного здесь лишь знаком.

Слагаемое в (17), пропорциональное  $\lambda/c$ , возникает вследствие неоднородности распределения вакансий в неоднородном температурном поле, причем члены, содержащие  $\beta c (1 - c)$ , обязаны своим появлением различию концентраций вакансий в окружении ячеек  $k$  и  $l$ , а единица — непосредственно в ячейках  $k$  и  $l$ . Учитывая, что  $c \ll 1$ , а  $\beta \varphi \sim 1$ , квадратные скобки при  $\lambda/c$  можно принять равными единице. Поскольку  $\lambda$  пропорциональна концентрации вакансий, все оставшиеся слагаемые в выражении для  $DQ$  имеют нулевой по  $c$  порядок. Члены, содержащие  $\varphi$  и  $\eta$ , отражают влияние изменения локальноравновесных характеристик функций распределения в неоднородном температурном поле, тогда как слагаемые, включающие векторные функции  $\psi$ , носят существенно неравновесный характер.

Учитывая, что коэффициент самодиффузии определяется [7, 8] соотношением

$$D = 2a^2 (2\pi m \beta)^{-1/2} \int_{S_{kl}} H_{kl} d\mathbf{q}_k, \quad (18)$$

нетрудно получить выражение для теплоты переноса  $Q$ . Если полагать, что вакансии распределены квазиравновесно, то эта величина включает, помимо энтальпии образования вакансий  $E_V$ , усредненные значения потенциалов средних сил и векторных функций  $\psi$ . Последние существенным образом влияют на величину  $Q$  и могут быть причиной наблюдаемого в некоторых экспериментах изменения ее знака [9].

## Summary

Thermodiffusion flow and vacancy thermodiffusion coefficient have been deduced in terms of conditional nonequilibrium particle distribution functions. The thermodiffusion coefficient includes contributions from variations of the local-equilibrium characteristics of the distribution functions as well nonequilibrium additional terms.

## Литература

1. Ле Клер А. Д. // Успехи физики металлов / Пер. с англ. М.: ИЛ, 1956.
2. Oriani R. A. // J. Phys. Chem. Solids. 1969. Vol. 30. P. 339—351.
3. Stark J. P. Solid State Diffusion. N.-Y., 1976. P. 237.
4. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М., 1979. 280 с.
5. Наркевич И. И. // Сорбция и хроматография. М., 1979. С. 24—28.
6. Бродт Э. С., Вихренко В. С. // Теорет. и прикл. механика. Минск, 1989. Вып. 16. С. 30—33.
7. Вихренко В. С. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29, № 3. С. 219—222.
8. Бродт Э. С., Вихренко В. С. // Высокочистые вещества. 1989. № 3. С. 96—100.
9. Smith J. F., Peterson T. // J. Less-Common Metals. 1985. Vol. 106, N 1. P. 19—26.

*Белорусский технологический институт  
имени С. М. Кирова*

*Поступила в редакцию  
27.03.89*