

3. Forte M. Nuovo cimento. 18A. 1973. P. 727—731.
4. Барышевский В. Г. Ядерная оптика поляризованных сред. Минск, 1976.
5. Барышевский В. Г. // Ядерная физика. 1983. № 36. С. 1162—1173.
6. Барышевский В. Г. Капалирование, излучение и реакции в кристаллах при высоких энергиях. Минск, 1982.
7. Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. // Ядерная физика. 1976. Т. 24. С. 214—219.
8. Любошиц В. Л. // Ядерная физика. 1978. Т. 27. С. 948—956.

НИИ ядерных проблем при Белгосуниверситете
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
10.05.91

УДК 532.542

Э. С. БРОДТ, В. С. ВИХРЕНКО

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИФфуЗИИ ВАКАНСИЙ В МОЛЕКУЛЯРНОМ КРИСТАЛЛЕ

Диффузионные процессы в кристаллах могут сопровождаться макроскопическими эффектами, связанными с изменением структуры кристалла и его физических свойств. Примером такого эффекта может служить обнаруженное при исследовании термодиффузии индия в теллуриде свинца явление, заключающееся в аномальном накоплении атомов индия вблизи некоторого сечения образца, перпендикулярного градиенту температуры [1]. Явление напоминает эффект Киркендалла—Френкеля [2, 3], возникающий при химической диффузии по вакансионному механизму в бинарных металлических системах и состоящий в том, что вблизи некоторого сечения, перпендикулярного градиенту состава, наблюдается накопление вакансий и, как следствие, усиленное порообразование. В качестве одного из объяснений эффектов такого типа может служить зависимость диффузионных характеристик от термодинамических параметров, изменяющихся от точки к точке образца при проведении процесса. Ниже рассматривается термодиффузия вакансий в простом молекулярном кристалле и анализируются условия, при которых возможно проявление аномалий в распределении вакансий и атомов в системе.

Ранее в рамках метода условных распределений [4] были исследованы особенности микроструктуры кристалла при наложенном на него градиенте температуры и получено выражение для коэффициента термодиффузии [5, 6]. Как известно [7], феноменологическое выражение для термодиффузионного потока вакансий или частиц по вакансионному механизму удобно представить в виде

$$J = c \mathcal{D} Q^* \nabla \beta, \quad (1)$$

где c — концентрация вакансий, $\mathcal{D}$ — коэффициент их самодиффузии, Q^* — теплота переноса, $\beta = (k_B T)^{-1}$ — обратная температура, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, оператор $\nabla = \partial/\partial q$ обозначает градиент по координатам q .

Выражение для входящего в (1) кинетического коэффициента, соответствующего термодиффузии частиц, согласно [5, 6], может быть записано как

$$\mathcal{D} Q^* = \frac{2a^2}{V 2\pi m \beta} \int_{s_{kl}} H_{kl} \left\{ \frac{1-c}{2\beta} - \lambda - 2\beta \lambda c (1-c) \sum_{t \neq k, l} \varphi_{ht} n_{ht} \cdot n_l + \right. \\ \left. + (1-c + \beta \lambda c) (1-c) \left(\sum_{t \neq k, l} \varphi_{ht} + \varphi_k^l - \int_{v_h} H_h \sum_{t \neq h} \varphi_{ht} d\varphi_h \right) + \right.$$

$$+ \beta (1 - c)^2 \left(\sum_{t \neq k, l} \eta_{kt} + \eta_k^l - \int_{v_k} H_k \sum_{t \neq k} \eta_{kt} dq_k \right) + \\ + (1 - c)^2 [\psi_k^l - S_k(r) \rho_{kl} + \psi_{kl}^n] \Big\} dq_k; \quad (2)$$

$$H_k = \exp \left[-\beta (1 - c) \sum_{t \neq k} \varphi_{kt} \right] / \int_{v_k} \exp \left[-\beta (1 - c) \sum_{t \neq k} \varphi_{kt} \right] dq_k,$$

$$H_{kl} = H_k \exp [\beta (1 - c) (\varphi_{kl} - \varphi_k^l)], \quad \lambda = E + \beta \frac{\partial E}{\partial \beta}. \quad (3)$$

Здесь индексы k, l, t обозначают номера ячеек, на которые в методе условных распределений разбит объем кристалла. В используемом F_{10} -приближении метода количество таких ячеек равно числу узлов кристаллической решетки, т. е. суммарному количеству частиц и вакансий; a — расстояние между двумя ближайшими соседними узлами; S_{kl} — поверхность, по которой граничат соседние k -я и l -я ячейки; $\mathbf{n}_{kl}$ — вектор единичной нормали к этой поверхности, внешней по отношению к k -й ячейке; $m, \mathbf{q}_k$ и $\mathbf{p}_k$ — соответственно масса, координата и импульс частицы, находящейся в k -й ячейке; $\rho_{kl} = \mathbf{q}_k \mathbf{n}_{kl} / |\mathbf{q}_k|$, Ω_p — часть импульсного пространства частицы, в котором $\mathbf{p}_k \mathbf{n}_{kl} \geq 0$. Функции $\varphi_{kl}(\mathbf{q}_k)$ являются потенциалами средних сил (ПСС) [4]. Верхний индекс при φ означает, что соответствующая ячейка вакантна. Величины η определяются как производные ПСС по обратной температуре

$$\eta_{kt}(\mathbf{q}_k, \beta) = \partial \varphi_{kt}(\mathbf{q}_k, \beta) / \partial \beta, \\ \eta_k^l(\beta) = \partial \varphi_k^l(\beta) / \partial \beta, \quad (4)$$

E — энергия образования вакансии ($c = c_0 \exp(-\beta E)$).

Кроме равновесных величин φ и η , формула (2) содержит неравновесные добавки к ним ψ_k^l , $S_k(r)$ и ψ_{kl}^n , возникающие вследствие искажения микроструктуры кристалла при наложении градиента температуры. Так, в неравновесном случае аналоги ПСС $\tilde{\varphi}$ содержат добавки, пропорциональные градиенту обратной температуры

$$\tilde{\varphi}_{kl}(\mathbf{q}_k, \beta, \nabla \beta) = \varphi_{kl}(\mathbf{q}_k, \beta) + \psi_{kl} \nabla \beta, \\ \tilde{\varphi}_k^l(\beta, \nabla \beta) = \varphi_k^l(\beta) + \psi_k^l \nabla \beta. \quad (5)$$

Здесь β соответствует макроскопической температуре в центре k -й ячейки. Входящая в (2) величина ψ_{kl}^n является составляющей вектора $\boldsymbol{\psi}_{kl}$, направленной вдоль линии, соединяющей узлы k и l решетки, а вектор $\boldsymbol{\psi}_i^h$, как следует из соображений симметрии, направлен вдоль этого направления и ψ_i^h определяет его величину. Кроме того,

$$S_k(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \int_{\Omega_q} \sum_{t \neq k} \varphi_{kt} \mathbf{q}_k d\Omega_q, \quad r = |\mathbf{q}_k|. \quad (6)$$

Интегрирование в (6) выполняется по угловым переменным вектора $\mathbf{q}_k$.

Коэффициент самодиффузии определяется выражением [7]

$$\mathcal{D} = 2a^2 (2\pi m \beta)^{-\frac{1}{2}} \int_{S_{kl}} H_{kl} d\mathbf{q}_k. \quad (7)$$

Ранее [5] были получены и решены интегральные уравнения для ПСС $\varphi_{kl}(\mathbf{q}_k)$, их производных по температуре $\eta_{kl}(\mathbf{q}_k)$ и неравновесных добавок к ним. Эти результаты позволяют оценить теплоты переноса вакансий в кристаллах благородных газов, взаимодействие между ато-

мами которых может быть описано потенциалом Леннарда—Джонса. Однако предварительно выполним анализ выражения (2).

Все слагаемые, входящие в (2), после деления на $\mathcal{D}$ и с учетом (3) могут быть представлены в виде

$$E_{\alpha} = \frac{\int_{\Gamma} f_{\alpha} \exp(-\beta \varphi_{\alpha}) dq_k}{\int_{\Gamma} \exp(-\beta \varphi_{\alpha}) dq_k}, \quad (8)$$

где область интегрирования Γ является либо объемом ячейки v , либо площадью грани S_{hl} между ячейками. Функция $(-\beta \varphi_{\alpha})$ в центре области интегрирования имеет четко выраженный максимум и поэтому для оценки интегралов можно использовать метод перевала [8]. Удерживая в этой оценке два первых слагаемых, для (8) получим

$$E_{\alpha} \simeq f_{\alpha}(q_m) + \frac{1}{2\beta} (\nabla \nabla \varphi_{\alpha})^{-1} : (\nabla \nabla f_{\alpha})|_{q=q_m}. \quad (9)$$

Здесь ∇ — оператор градиента в векторном пространстве q , q_m — точка, в которой функция φ_{α} экстремальна, верхний индекс (-1) определяет обратную матрицу, а двоеточие — двукратную свертку тензоров.

Выделяя из (2) некоторые группы слагаемых, введем величины E_S и E_v :

$$E_S = \frac{\int_{S_{hl}} (1-c) \left(\sum_{t \neq k, l} \varphi_{ht}(q_h) + \varphi_k^l \right) H_{kl} dq_k}{\int_{S_{hl}} \exp \left\{ -\beta (1-c) \left[\sum_{t \neq k, l} \varphi_{ht}(q_h) + \varphi_k^l \right] \right\} dq_k} = \quad (10)$$

Сопоставляя (10) с (8), находим, что в данном случае функции φ_S и f_S совпадают и поэтому

$$E_S = \varphi_S(q_{mS}) + \frac{1}{\beta}, \quad \varphi_S(q_{mS}) = (1-c) \left[\sum_{t \neq k, l} \varphi_{ht}(q_h) + \varphi_k^l \right]_{q_h=q_{mS}}, \quad (11)$$

где $\varphi_S(q_{mS})$ — значение ПСС в точке на грани S_{hl} , в которой он достигает экстремального (минимального) значения;

$$E_v = \frac{\int_{v_k} (1-c) \sum_{t \neq k} \varphi_{kt}(q_k) \exp \left\{ -\beta (1-c) \sum_{t \neq k} \varphi_{kt}(q_k) \right\} dq_k}{\int_{v_k} \exp \left\{ -\beta (1-c) \sum_{t \neq k} \varphi_{kt}(q_k) \right\} dq_k} = \quad (12)$$

$$= \varphi_v(q_{mv}) + \frac{3}{2\beta},$$

$$\varphi_v(q_{mv}) = (1-c) \sum_{t \neq k} \varphi_{kt}(q_k)|_{q_k=q_{mv}}. \quad (13)$$

где q_{mv} — точка в объеме ячейки, в которой потенциал $\varphi_v(q_k)$ достигает экстремального значения.

Из соображений симметрии следует, что q_{mv} определяет центр ячейки, а q_{ms} — центр грани.

Далее рассмотрим слагаемые, содержащие производные ПСС по температуре. Здесь ограничимся первым слагаемым разложения (9), поскольку второе слагаемое будет содержать производную по температуре от логарифма ПСС и, очевидно, будет мало. Тогда

$$E_{S\beta} = \frac{\int_{S_{hl}} \beta (1-c) \left(\sum_{t=k,l} \eta_{ht} + \eta_h^l \right) \exp \left\{ -\beta (1-c) \left(\sum_{t=k,l} \varphi_{ht} + \varphi_h^l \right) \right\} dq_h}{\int_{S_{hl}} \exp \left\{ -\beta (1-c) \left(\sum_{t=k,l} \varphi_{ht} + \varphi_h^l \right) \right\} dq_h} =$$

$$= \beta \frac{\partial \varphi_S(q_{ms})}{\partial \beta} - \beta \frac{c}{1-c} \left(E + \beta \frac{\partial E}{\partial \beta} \right) \varphi_S(q_{ms}), \quad (14)$$

$$E_{v\beta} = \frac{\int_{v_h} \beta (1-c) \sum_t \eta_{ht} \exp \left\{ -\beta (1-c) \sum_t \varphi_{ht} \right\} dq_h}{\int_{v_h} \exp \left\{ -\beta (1-c) \sum_t \varphi_{ht} \right\} dq_h} =$$

$$= \beta \frac{\partial \varphi_v(q_{mv})}{\partial \beta} - \frac{\beta c \lambda}{1-c} \varphi_v(q_{mv}). \quad (15)$$

Разность энергий частицы в центре грани и в центре ячейки является энергией активации миграции [7]

$$E_m = \varphi_S(q_{ms}) - \varphi_v(q_{mv}). \quad (16)$$

Здесь только следует отметить, что φ_S определяется на грани с вакантной ячейкой, тогда как при определении φ_v каких-либо ограничений на соседние ячейки не накладывается. Поэтому по своему смыслу E_m учитывает не только энергетический барьер, который частица должна преодолеть в момент прыжка в соседнюю вакантную ячейку, но и то изменение ее энергии, которое происходит при перемещении из узла, удаленного от вакансии, но лежащего в одной с ней плоскости, перпендикулярной градиенту температуры, в ее ближайшее окружение.

В целом вклад в теплоту переноса слагаемых, в которые не входят векторные добавки, может быть записан в виде

$$Q_w^* = (E_m - E) + \beta \frac{\partial}{\partial \beta} (E_m - E) -$$

$$- c \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\beta \left(E_m + \frac{1}{2} E \right) + 2\beta \lambda (1-c) e_S \right] \right\}, \quad (17)$$

$$e_S = \frac{\int_{S_{hl}} H_{hl} \sum_{t=k,l} \varphi_{ht} n_{ht} n_\beta dq_h}{\int_{S_{hl}} H_{hl} dq_h}.$$

Первое слагаемое правой части (17) представляет собой результат полуфеноменологической теории Вирца для теплоты переноса [9—11]. Второе слагаемое включает производные по температуре от энергии активации миграции и энергии образования вакансии. Как известно, эти величины слабо зависят от температуры и вклад этого слагаемого мал. Он возникает вследствие неэквивалентности локально-равновесных функций распределения частиц в соседних ячейках, расположенных по разные стороны плоскости, перпендикулярной градиенту температуры. Концентрация вакансий c мала, так что последнее слагаемое правой части (17) также мало. В целом выражение (17) может рассматриваться как обоснование теории Вирца, которую часто подвергают критике

из-за используемого предположения о дискретном распределении энергетических характеристик мигрирующих частиц [11].

Оставшееся слагаемое в выражении для теплоты переноса

$$Q_N^* = \frac{2\beta(1-c)^2}{a^2} \frac{\int_{S_{hl}} H_{hl} [\psi_h^l - S_h(r) \rho_{hl} + \psi_{hl}^r] dq_h}{\int_{S_{hl}} H_{hl} dq_h} \quad (18)$$

связано с существенно неравновесными добавками к потенциалам средних сил и в иной интерпретации [12] объясняется наличием фононного ветра.

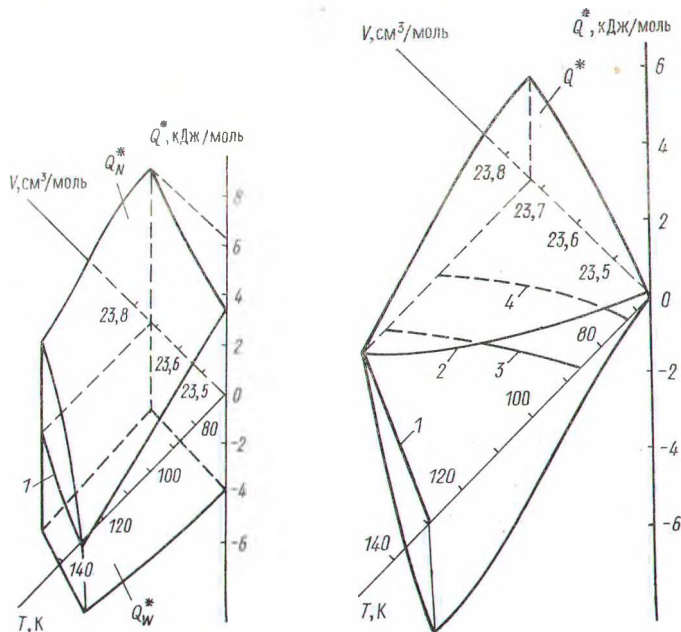


Рис. 1. Составляющие теплоты переноса вакансий в аргоне: 1 — линия плавления

Рис. 2. Зависимость теплоты переноса вакансий в аргоне от температуры и объема: 1 — линия плавления, 2 — линия нулей теплоты переноса, 3 — изобара 150 МПа, 4 — изобара 120 МПа

Результаты непосредственных вычислений на ЭВМ интегралов, входящих в (2) — (4), с использованием значений параметров потенциала Леннарда—Джонса для аргона представлены на рис. 1 для Q_W^* и Q_N^* . Вирцевская часть теплоты переноса, как это следует из рис. 1, слабо зависит от термодинамических параметров, тогда как для Q_N^* такая зависимость достаточно сильная.

На рис. 2 представлена суммарная теплота переноса

$$Q^* = Q_W^* + Q_N^*. \quad (19)$$

В выбранной области изменения термодинамических переменных $Q^*(\beta, v)$ имеет лишь нулей. Здесь же показаны изобары, пересекающие эту линию.

Эксперимент по термодиффузии производится при условиях, когда давление вдоль образца постоянно, а температура и, следовательно, молекулярный объем изменяются. Если температуры концов образца соответствуют на термодинамической плоскости точкам, лежащим по разные стороны линии нулей теплоты переноса, то в образце найдется критическое сечение, в котором теплота переноса будет равной нулю.

По разные стороны этого сечения теплота переноса и, следовательно, коэффициент термодиффузии будут иметь разные знаки. Это означает, что потоки частиц по разные стороны критического сечения будут иметь противоположные направления.

Расположение изобар на рис. 2 показывает, что для более холодной части образца характерны отрицательные коэффициенты термодиффузии, а для нагретой — положительные. Согласно (1), такая ситуация соответствует потокам частиц, направленным к критическому сечению образца ($\nabla\beta = -\nabla T/T^2$). Потоки вакансий при этом будут направлены в противоположные стороны. Под эффектом Френкеля понимают явление усиленного порообразования вблизи некоторого сечения многокомпонентного образца при наличии градиента состава. В данном случае должен наблюдаться обратный эффект заживления пор в однокомпонентном кристалле при наличии градиента температур. Отметим также, что, согласно проведенным вычислениям, в кристаллах аргона этот эффект может наблюдаться при достаточно высоких давлениях ($P \sim 100$ МПа и выше).

Summary

The earlier deduced microscopic expression for the thermal diffusion coefficient is analysed. Two parts of the expression result from symmetric and nonsymmetric deviations of one-particle distribution function from equilibrium form when temperature gradient is put over a crystal. Laplace's estimation of integrals reduces the first part to the well known semi-phenomenological Wirtz expression for the heat of transport in solids. Computations show that the first part slightly and the second part strongly depend on temperature and molecular volume. As they have opposite signs to each other, there is a line of zero values of the heat of transport in the plane of thermodynamic variables.

Литература

1. Дедсгаев Т. Т., Дугужев Ш. Н., Ефимова Б. А. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28, № 6. С. 1953—1955.
2. Le Claire A. D. Diffusion of metals in metals // Ed. B. Chalmers. London, 1949. P. 306—379.
3. Mrowec S. Defects and diffusion in solids. Warszawa, 1980.
4. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М., 1979.
5. Бродт Э. С., Вихренко В. С. // Вестн АН БССР. Сер. физ.-энерг. 1990. № 1. С. 53—59.
6. Бродт Э. С. Структурные и кинетические свойства кристаллов и их описание на основе статистического метода условных распределений: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Минск, 1990.
7. Вихренко В. С. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29, № 3. С. 219—222.
8. Федорюк М. В. Метод перевала. М., 1977.
9. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. М., 1966.
10. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. 1971.
11. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. Э., Жуховицкий А. А. Термодинамика и диффузия в твердых телах. М., 1974.
12. Кузьменко П. П. // Укр. физич. журн. 1970. Т. 15. С. 1982—1991.

Белорусский технологический институт

Поступила в редакцию
17.10.91

УДК 539.12

В. В. ТИХОМИРОВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА БЫСТРОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ФУРЬЕ ДЛЯ РАСЧЕТА ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ (ПОЗИТРОНОВ) ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ В ПОЛЯХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛОСКОСТЕЙ

1. Введение. В последнее десятилетие был проведен обширный цикл теоретических и экспериментальных исследований процессов магнитотормозного излучения и образований пар в кристаллах при энергиях электронов, позитронов и фотонов, достигающих 100—200 ГэВ [1—4].