

К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ Я.И. ФРЕНКЕЛЯ

Микроскопия флуктуаций энергии атомов в твердых телах

А.И. Слуцкер, А.И. Михайлин, И.А. Слуцкер

Внутренняя атомно-молекулярная колебательная динамика твердых тел порождает кратковременные локализованные состояния атомов с резко повышенной энергией или амплитудой колебаний — флуктуации. Именно флуктуации играют определяющую роль в разнообразных физических процессах: диффузии, испарения, пластического деформирования, высокоэластического деформирования полимерных тел, разрушения, химических реакций, электронных переходов, биологического функционирования и многих других. Основы флуктуационной природы этих процессов были заложены в классических работах Я.И. Френкеля. В настоящее время успешно начала развиваться микроскопия флуктуаций энергии атомов. В статье излагаются (после краткого исторического введения) первые результаты (полученные методом компьютерного моделирования) по выяснению детальных характеристик флуктуаций: длительность флуктуационного состояния атомов, размер области флуктуации, миграция флуктуаций. Особое внимание отводится механизму формирования флуктуаций энергии.

PACS numbers: 31.70. Ks, 73.40. Gk, 79.20. Nc

Исследование флуктуационной динамики в конденсированных телах как новое и, в известной мере, самостоятельное направление физики жидких и твердых тел в решающей степени связано с фундаментальными работами Якова Ильича Френкеля. Он начал эти работы еще в 20-х годах и проводил их с выдающимися успехами на протяжении всей своей жизни. Представленное ниже исследование отражает стремление авторов продолжать развитие плодотворных идей Якова Ильича.

Важнейшая роль внутренней динамики тел, т.е. движения составляющих эти тела частиц: атомов, молекул или квазичастиц — фононов в определении физических свойств тел и проходящих в них процессов представляется очевидной.

На основе средних значений характеристик динамики (энергии, длины пробега, частоты и др.) как для газов, так и для конденсированных тел успешно объясняются: теплоемкость, теплопроводность, скорость звука, термическое расширение, температурная зависимость упругости и т.д.

В то же время на основе только средних значений (например, энергии) не может быть объяснено очень большое число процессов. Так, термическая люминесценция и ионизация в газах; испарение, диффузия, пластическое деформирование, вязкое течение, многие электронные процессы и т.д. в твердых телах требуют для осуществления элементарных актов энергии, на порядок и более превышающей среднюю.

Если не затрагивать вопроса о туннельной (подбарьерной) возможности переходов¹, то ясно, что элементарные акты атомно-молекулярных перегруппировок могут происходить лишь тогда, когда локально, в месте элементарного акта, сосредотачивается достаточно высокая (намного выше средней) энергия. Поэтому, говоря коротко, для реализации элементарных актов огромного числа процессов требуются флуктуации энергии, а именно — достаточно большие положительные флуктуации.

Наличие таких флуктуаций энергии во внутренней динамике тел непринужденно следует из неравномерности распределения энергии по составляющим тело элементам (подсистемам). Фундаментальные термодинамические работы Д. Гиббса и работы атомистического плана К. Максвелла и Л. Больцмана установили, что равновесное в целом состояние тела при температуре T характеризуется определенной функцией распре-

А.И. Слуцкер, А.И. Михайлин, И.А. Слуцкер. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
Тел. (812) 247-99-39

Статья поступила 22 декабря 1993 г.

¹ Вопрос о туннельном механизме атомно-молекулярных перегруппировок в конденсированных системах лишь недавно начал серьезно разрабатываться и является весьма интересным направлением [22].

деления частиц по энергии E , в которой доминирующее положение занимает множитель (фактор Больцмана)²

$$\exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (1)$$

Выражение (1), по существу, и характеризует распределение флуктуаций энергии в теле.

Следует отметить, что в подобном описании стационарного равновесного состояния системы отсутствовал кинетический аспект. Вопросы продолжительности локальных флуктуационных состояний, характера временной эволюции флуктуаций, частоты флуктуаций энергии атомов и т.п. не анализировались.

Впервые эти вопросы были поставлены и начали рассматриваться Яковом Ильичом Френкелем в 20-х годах. Он сосредоточил внимание на процессах флуктуационной природы в конденсированных системах: жидкостях и твердых телах и продолжал разработку этой проблемы вплоть до 50-х годов. Основные результаты подытожены Я.И. Френкелем в его монографии "Кинетическая теория жидкостей" [1]. Известно, что он собирался выпустить переработанное издание, назвав его "Кинетическая теория жидкостей и твердых тел", т.е. конденсированных систем.

Я.И. Френкель ввел понятие скачкового (или прыжкового) характера атомно-молекулярных перегруппировок; ввел понятие среднего времени ожидания акта такой перегруппировки как "... времени, необходимого для накопления данным атомом кинетической энергии, равной или большей потенциального барьера..." [1]; предложил гипотезу "мгновенного сбрасывания" кинетической энергии после преодоления барьера. Вывел выражение для среднего времени ожидания прыжка атома через потенциальный барьер [1] (формула Френкеля; см. ниже), которое имеет смысл времени ожидания соответствующей флуктуации энергии атома. Эта формула приобрела широчайшее распространение. Фактически идеи и работы Я.И. Френкеля означали переход от привычной до него "вибрационной динамики" к "флуктуационной динамике", определяющей многие особенности теплового поведения конденсированных систем.

Именно Я.И. Френкель положил начало разработке флуктуационной динамики, т.е. вопросов детализации флуктуаций энергии атомов: их статистики во времени, эволюции, степени пространственной локализации и др. Яков Ильич поставил, таким образом, вопросы микрофизики флуктуаций.

Флуктуационные состояния атомов и сами по себе представляют интересное физическое явление. А уже отмечавшаяся роль флуктуаций в огромном числе процессов, со своей стороны, делает исследование флуктуаций достаточно важной проблемой.

Для флуктуаций энергии атомов в конденсированных телах наряду с задачами детализации их характеристик выступает и такая принципиальная задача, как выяснение механизма формирования флуктуаций, т.е. механизма

сосредоточения повышенной энергии на атоме, которую данный атом может получить только от других атомов. Феноменологическое описание накопления энергии атомом за счет направленного потока энергии из окружения предложено в [2]. Однако динамические причины такого потока (если он вообще существует) не названы. Для конденсированной системы вопрос о передаче энергии и накоплении ее на одном атоме, естественно, затрудняется тем, что в такой системе каждый атом непосредственно взаимодействует с небольшим числом соседей (практически только с первой координационной сферой). Для газа ситуация проще. Там каждый атом (молекула) последовательно, путем соударений взаимодействует с большим числом атомов. Повышенную кинетическую энергию (флуктуацию энергии) атом может набрать, если на протяжении достаточного времени у него не будет "лобового" налета на другие атомы, а будут лишь "боковые" удары с их стороны. Тогда, получая и небольшие порции энергии, но от большого числа других атомов, данный атом приобретет достаточно большую кинетическую энергию, станет обладателем флуктуационного значения энергии. Подобной ситуации, — возможности взаимодействия с большим числом других атомов, — в конденсированном теле нет, и поэтому механизм концентрирования повышенной энергии здесь, очевидно, другой, что и требует выяснения.

Возможности прямого экспериментального изучения деталей флуктуационных явлений атомного масштаба в настоящее время фактически отсутствуют. Реально большие флуктуации на атомах относительно редки, продолжительности флуктуационного состояния малы и поэтому экспериментально проследить эволюцию флуктуаций пока не удается.

Тем не менее, возможности подступиться к выяснению деталей эволюции флуктуаций энергии атомов, к выяснению механизма формирования флуктуаций имеются. Речь идет о методе компьютерного моделирования — методе молекулярной динамики [4]. Первая работа по моделированию динамики принадлежит Э. Ферми [3]. Затем число молекулярно-динамических работ быстро нарастало. Однако работ, направленных на выяснение физики флуктуаций, до последнего времени не было. Применение данного метода к разработке проблем флуктуационной динамики в твердых телах и полученные результаты составляют предмет данной статьи.

Методика компьютерного эксперимента

Метод молекулярной динамики заключается в численном интегрировании классических уравнений движения атомов с задаваемыми потенциалами межатомного взаимодействия при задаваемых же начальных и граничных условиях.

В данной работе рассматривались различные модели твердых тел: одномерные, двумерные и трехмерные кристаллы (рис. 1) и трехмерные аморфные структуры. Количество атомов в моделируемых системах варьировалось от 100 в цепочке атомов до 500 в трехмерных кристаллических и аморфных системах.

В одномерных кристаллах применялись три потенциала: Морзе, Тода [5] и гармонический, имеющие одинаковые равновесные межатомные расстояния, энергию связи и модуль линейной упругости (рис. 2). В

² Зависимости типа $\exp(-A/T)$ часто называют также и "аррениусовскими". Это связано с тем, что именно С. Аррениус в 1889 г. впервые экспериментально установил такого типа зависимость от температуры скорости химических реакций. Прямое экспериментальное подтверждение распределений Максвелла и Больцмана было сделано позже.

двумерных кристаллах использовался потенциал Морзе, а в трехмерных системах — парный потенциал Стильдинджера–Вебера [6].

Задание "температуры" осуществлялось путем случайного розыгрыша начальных значений скоростей атомов с последующей термализацией в течение примерно 20 периодов атомных колебаний. Температура определялась через среднюю кинетическую энергию атомов.

Для системы из N взаимодействующих частиц интегрировали уравнение движения:

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}_i}{dt^2} = - \frac{\partial U_i}{\partial \mathbf{x}_i},$$

где m — масса атома, \mathbf{x}_i — координаты атома i ,

$$U_i = \sum_{j \neq i} \Phi(r_{i,j})$$

— потенциальная энергия атома i , $\Phi(r_{i,j})$ — потенциал межатомного взаимодействия.

В результате интегрирования для каждого атома получали его траекторию в фазовом пространстве координат и скоростей.

Интегралом движения является внутренняя энергия системы. Во всех случаях для интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Нордсика пятого порядка точности [7]. Шаг интегрирования, который должен быть достаточно малым, выбирался от 1/20 до 1/50 периода атомных колебаний. Контроль точности осуществлялся по сохранению интегралов движения.

В результате для каждого атома в моделируемых системах находились мгновенные значения координат

$$x_q(t),$$

мгновенные значения скоростей

$$\dot{x}_q(t) = \frac{dx_q(t)}{dt},$$

мгновенные значения потенциальной энергии (определялась как полусумма потенциальных энергий связей одного атома с соседними)

$$E_{\text{пот}}(t) = \frac{1}{2} \sum_j U_j(x_i(t) - x_j(t)),$$

мгновенные значения кинетической энергии

$$E_{\text{кин}}(t) = \frac{1}{2} m \sum_q (\dot{x}_q(t))^2,$$

мгновенные значения полной энергии

$$E_{\text{полн}}(t) = E_{\text{пот}}(t) + E_{\text{кин}}(t).$$

Работоспособность моделей в отношении соответствия их динамическому поведению атомов в реальных телах проверялась путем расчетов по получаемым в компьютерных экспериментах данным таких характеристик как значения и температурные зависимости коэффициента термического расширения, модуля всестороннего сжатия и фактора Дебая–Валлера. Так, для случая моделирования никеля было получено вполне хорошее

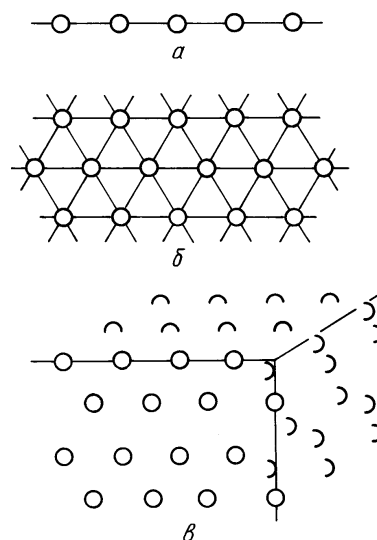


Рис. 1. Модели решеток в компьютерных экспериментах: a — одномерная, b — двумерная, c — трехмерная (ГЦК-решетка)

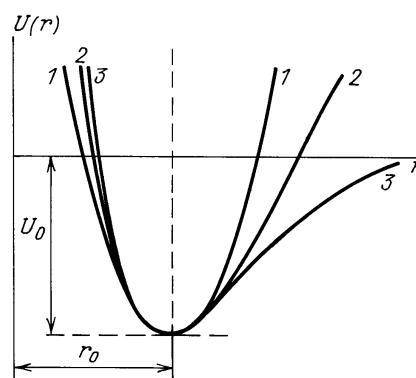


Рис. 2. Потенциалы парного межатомного взаимодействия в компьютерных экспериментах: 1 — гармонический, 2 — Тоды, 3 — Морзе

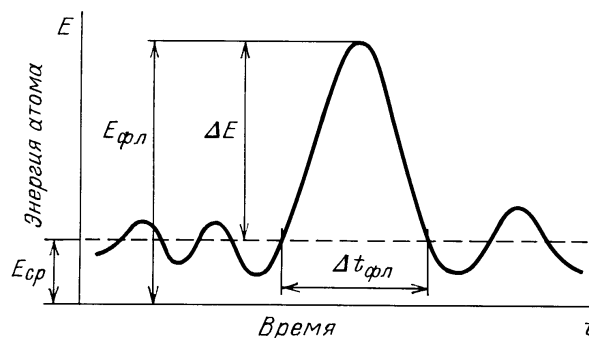


Рис. 3. Схема сильной флуктуации энергии атома

согласие с экспериментальными данными [12].

Возможности получения мгновенных значений характеристик динамики атомов позволили приступить к анализу динамических флуктуаций: флуктуаций энергии атомов.

Характеристики флуктуаций энергии, которые определялись в компьютерных экспериментах, поясняет рис. 3.

Определялись основные характеристики:

— максимальная энергия флуктуации — $E_{\text{фл}}$ (при этом по отдельности кинетической, потенциальной и их сумм — полной),

— превышение энергии флуктуации над уровнем соответствующей средней энергии ΔE ,

— продолжительность флуктуации $\Delta t_{\text{фл}}$,

— число флуктуаций в зависимости от их энергии при разных температурах (выход на статистику флуктуаций).

Эти и ряд других характеристик (локализация в пространстве, скорость движения флуктуаций, длина пробега флуктуаций и др.) и представляют основные элементы микроскопии флуктуаций.

Результаты компьютерного моделирования динамических флуктуаций в атомных системах

Приводимые ниже данные описаны в [8—13]. На рис. 4 представлен фрагмент "тепловой жизни" одного из атомов в одномерной модели (цепочке) с ангармоническим потенциалом взаимодействия (потенциал Морзе). Моделировались одномерные колебания — только вдоль оси цепочки. Здесь выделен фрагмент сравнительно "спокойной жизни". Можно видеть колебания кинетической энергии, но амплитуды колебаний мало отличаются от уровня средней кинетической энергии ($kT/2$). Сильных флуктуаций энергии на этом отрезке времени (несколько периодов колебаний) не наблюдается.

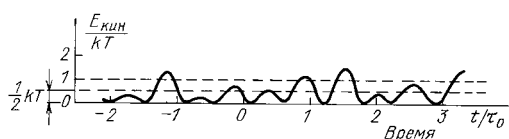


Рис. 4. Фрагмент тепловой жизни атома. Одномерная модель. 100 атомов. Потенциал Морзе. Участок без сильных флуктуаций кинетической энергии. Здесь и далее τ_0 — средний период колебаний атомов

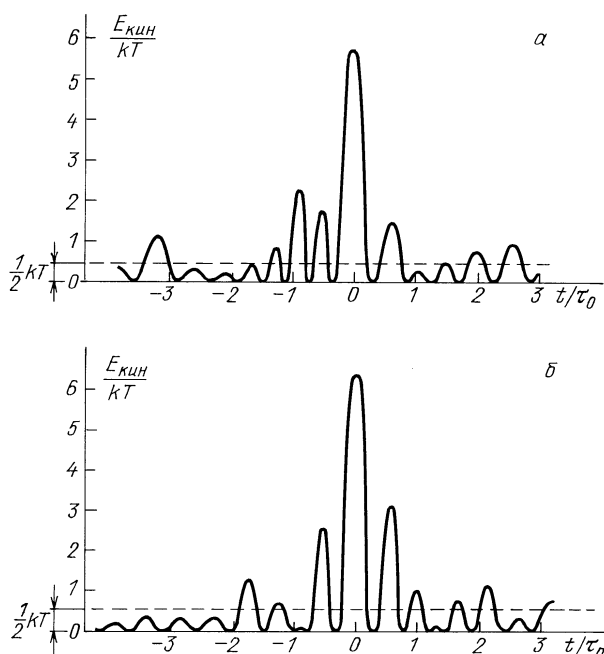


Рис. 5. Фрагменты тепловой жизни атомов. Одномерные модели. 100 атомов. Участки с сильными флуктуациями кинетической энергии. а — Потенциал Морзе. б — Гармонический потенциал

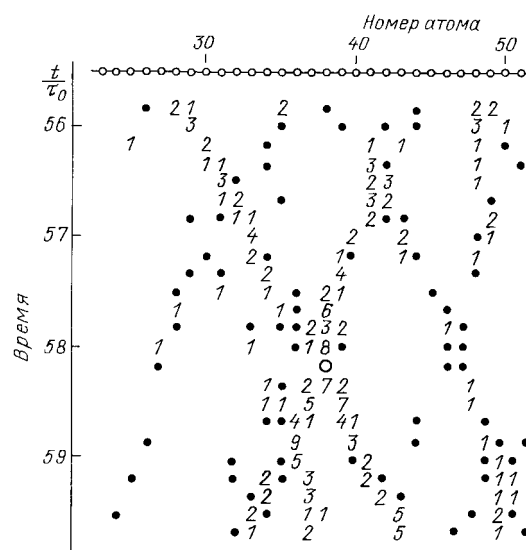


Рис. 6. Пространственно-временная развертка полной энергии атомов. Одномерная модель. 100 атомов. Гармонический потенциал. $E_{\text{фл}}$ — величина флуктуации полной энергии атома. Пробел: $E_{\text{фл}} < 1,5 kT$, \bullet : $E_{\text{фл}} = 1,5 - 2,0 kT$, 1: $E_{\text{фл}} = 2,0 - 2,5 kT$, 2: $E_{\text{фл}} = 2,5 - 3,0 kT$, 3: $E_{\text{фл}} = 3,0 - 3,5 kT$, 4: $E_{\text{фл}} = 3,5 - 4,0 kT$, 5: $E_{\text{фл}} = 4,0 - 4,5 kT$, 6: $E_{\text{фл}} = 4,5 - 5,0 kT$, 7: $E_{\text{фл}} = 5,0 - 5,5 kT$, 8: $E_{\text{фл}} = 5,5 - 6,0 kT$, 9: $E_{\text{фл}} = 6,0 - 6,5 kT$, \circ : $E_{\text{фл}} > 7,0 kT$

На рис. 5, а показан другой фрагмент динамики того же атома. На этом отрезке времени можно видеть достаточно сильную флуктуацию кинетической энергии атома. Данные рис. 5, а позволяют получить ответ на вопрос о продолжительности флуктуационного состояния атома. Видно, что большая флуктуация энергии весьма быстротечна. Вся флуктуация "разыгрывается" за время около одного периода колебаний атома.

Подобные результаты получены и для дву-, и трехмерных моделей (см. ниже). Во всех случаях флуктуации энергии выступают как очень острые всплески энергии. Как отмечалось выше, Я.И. Френкель, первым поставив вопрос об эволюции флуктуаций, для стадии нарастания энергии пользовался термином "накопление", а для ее рассасывания ввел гипотетическое представление о "мгновенном сбрасывании" энергии. Об этой гипотезе Яков Ильич писал: "Ее строгое обоснование представляет собой сложную задачу, которую до сих пор никто еще не пытался решить" [1]. Теперь можно сказать, что "накопление" происходит очень быстро. Нарастание энергии носит характер всплески. Что же касается "мгновенного сбрасывания", то эта гипотеза, как можно видеть, вполне хорошо подтвердилась.

Установив высокую временную локализацию флуктуаций энергии, обратимся к выяснению степени их пространственной локализации.

На рис. 6 представлена пространственно-временная развертка для энергии атомов в цепочке. По горизонтали — значения энергии каждого атома. Пробелы, точки и цифры отвечают соответствующим значениям энергии (см. подпись к рис. 6). По вертикали — время. Каждая строчка отвечает моментальному распределению энергии по атомам цепочки. Строчки следуют через $1/6$ среднего периода колебаний атома (τ_0). На этом рисунке фигурирует полная энергия атомов (кинетическая плюс полусумма потенциальных энергий двух прилегающих

связей). Потенциал взаимодействия взят гармоническим (о причине использования гармонического потенциала см. ниже).

По данным рис. 6 можно установить следующие свойства флуктуаций энергии атомов:

— флуктуации остро локализованы и в пространстве. Повышенная энергия сосредоточена чаще всего на одном только атоме. Соседние с ним атомы возбуждены слабо. В меньшем числе случаев и, как правило, для несильных флуктуаций встречается размывание повышенной энергии на 2, 3 или несколько соседних атомов. Но в основном — флуктуации энергии имеют одноатомный масштаб;

— имеет место определенная миграция флуктуаций. На развертке можно видеть трансляцию повышенной энергии от атома к атому. Скорость этой трансляции близка к скорости звука. Следует подчеркнуть, что перемещение флуктуаций не носит чисто солитонного характера (в гармонической системе, кстати, солитонов вообще не должно быть), когда локальное возбуждение движется с сохранением постоянной величины энергии. Здесь, как видно, величина флуктуации при ее движении колебательно изменяется и размах этих изменений достаточно значителен;

— наиболее сильные флуктуации возникают при "столкновениях" движущихся флуктуаций (при "пересечении" линий движения флуктуаций).

Подобные результаты получены при моделировании динамики и в ангармонической цепочке. В двумерных ангармонической и гармонической и в трехмерных системах регистрируются столь же остро локализованные (одноатомного масштаба) энергетические всплески — флуктуации. В двумерной и трехмерной системах также прослеживаются миграции флуктуаций, проходящие по линиям плотной упаковки атомов.

Определив острую временную и пространственную локализацию флуктуаций энергии, рассмотрим вопрос о механизме их формирования. Именно с целью выяснения этого важного вопроса и проводились модельно-компьютерные эксперименты, когда наряду с реалистическими ангармоническими потенциалами брались гармонические потенциалы. Например, наряду с потенциалом Морзе

$$U(x) = U_0[\exp(-2\alpha x) - 2 \exp(-\alpha x)]$$

выбирался гармонический потенциал:

$$U(x) = U_0 \alpha^2 (x^2 - 1).$$

Здесь x — отклонение расстояния между двумя атомами от равновесного. Параметры обоих потенциалов: U_0 и α задавались одинаковыми, так что значения потенциала и его первой, и второй производных по смещению x (т.е. значения упругой силы и коэффициента линейной упругости) при $x = 0$ совпадали.

Было важно установить, будет ли характер флуктуационной динамики при ангармоническом и гармоническом взаимодействии атомов близким, или же существенно различным. Сравнение можно сделать по рис. 5, а и рис. 5, б, где представлен фрагмент с флуктуацией для гармонической цепочки; видно, что:

1. "Всплески" энергии атомов наблюдаются и для гармонического взаимодействия атомов.

2. Характер флуктуационной картины практически такой же, как и при ангармоническом взаимодействии.

Подобные результаты, демонстрирующие большую степень сходства флуктуационно-динамического поведения ангармонических и гармонических систем, получены и для дву-, и трехмерных моделей. Такое сходство позволяет сделать заключение о механизме формирования флуктуаций.

В ангармонической системе возможны два вида явлений, приводящих к локальным повышениям энергии:

— интерференция упругих волн (нормальных колебаний),

— перераспределение энергии различных мод колебаний (переход энергии из одних мод в другие).

В гармонической системе второе исключено, и поэтому остается только возможность интерференции упругих волн, локальное фазирование которых и приводит к "всплескам" энергии³.

В итоге, на основе сходства флуктуационной динамики для ангармонических и гармонических систем следует заключить, что механизмом формирования флуктуаций энергии атомов во всех случаях является интерференция упругих волн. Этому выводу соответствует отмеченное выше достаточно сильное изменение энергии флуктуации при ее миграции (рис. 6). Такое изменение, очевидно, обусловлено различными интерференционными соотношениями фаз вдоль траектории движения флуктуации.

Интерференционно-волновая природа флуктуаций энергии позволяет назвать их своеобразными "волновыми пакетами". И, если считать, что компьютерные эксперименты действительно моделируют реальные тепловые процессы в твердых телах, то можно заключить, что флуктуации энергии атомов в реальных телах являются результатом интерференции фононов. В этом случае позволительно сказать (никак не умаляя значения фононов для многих динамических процессов в твердых телах), что едва ли не основная роль фононов заключается в создании флуктуаций энергии атомов.

Здесь будет уместно вспомнить, что соображения о фононной природе флуктуаций высказывались и ранее. Так, в [15] встречаем: "... Флуктуации есть результат интерференции дебаевских волн". Представляется, что результаты компьютерного моделирования хорошо обосновывают высказанное соображение.

Итак, есть основание заключить, что флуктуации энергии атомов являются результатом волнового характера внутренней динамики твердого тела. Картину тогда можно описать следующим образом.

Нормальные колебания (с их спектром частот) представляют собой протяженные (на много длин волн или до размера тела, а в ангармонической системе — на длину пробега фонона) бегущие или стоячие волны. За

³ Строго говоря, в гармонической системе результаты интерференции волн не отвечают понятию флуктуаций как случайных событий, а представляют собой детерминированные начальными условиями "биения". Но поскольку критерий стохастичности связан с параметром ангармоничности и числом частиц в системе так, что с увеличением числа частиц уменьшается требующаяся для стохастичности ангармоничность [14], то представляется допустимым при достаточно большом числе частиц пользоваться понятием флуктуаций для гармонических систем так же, как и для ангармонических.

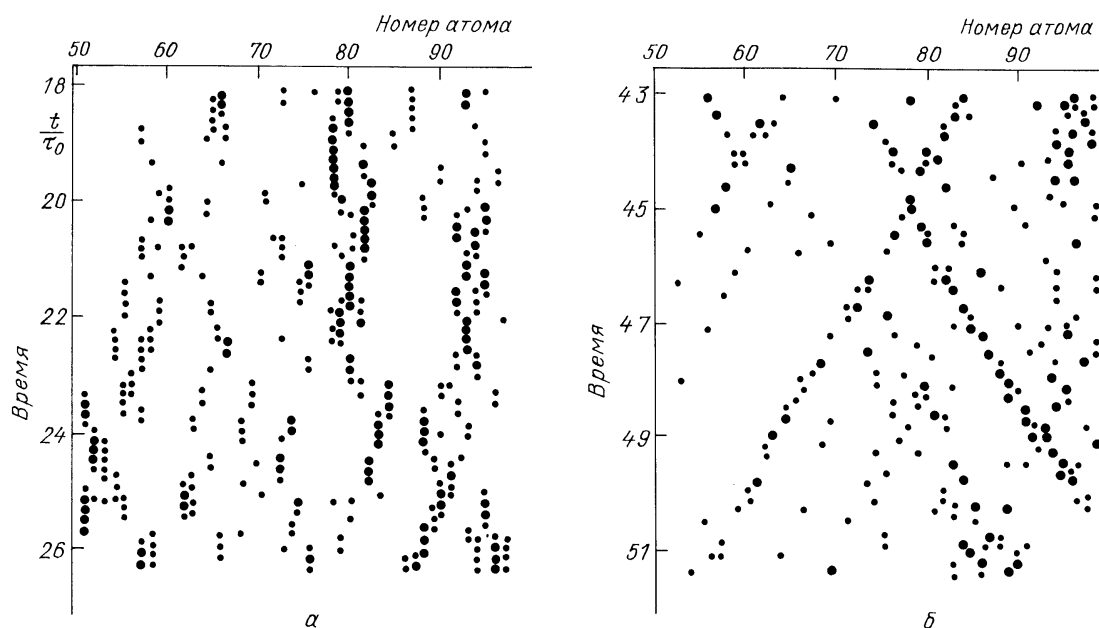


Рис. 7. Пространственно-временные развертки деформаций межатомных связей. Одномерная модель. 100 атомов. Потенциал Морзе. ε — относительная деформация связи. *а* — Деформация растяжения. Пробел: $\varepsilon < 10\%$, \bullet : $\varepsilon = 10 - 16\%$, \bullet : $\varepsilon > 16\%$. *б* — Деформация сжатия. Пробел: $\varepsilon < 4\%$, \bullet : $\varepsilon = 4 - 7\%$, \bullet : $\varepsilon > 7\%$

счет их интерференции возникают уединенные волновые образования ("пакеты"), приводящие к флуктуациям энергии атомов. Как показывает компьютерное моделирование, эти пакеты могут проявиться и как кратковременное повышение энергии только в данном месте (на одном атоме), и в виде бегущего уединенного образования (мигрирующей флуктуации) с отмеченной выше переменностью величины энергии флуктуации. Тогда наряду с интерференцией протяженных волн нормальных колебаний (интерференцией самих фононов) возникают возможности своеобразной интерференции движущихся уединенных волновых образований (интерференции "пакетов" — флуктуаций) при их "столкновении". Именно тогда (как видно из рис. 6) возникают особенно сильные флуктуации энергии атомов. Компьютерное моделирование позволяет и здесь получить детальную картину событий.

Упругие волны в твердом теле, естественно, связаны с колебаниями плотности. Л.И. Мандельштам показал [16], что введенные еще А. Эйнштейном [17] волны плотности (компоненты пространственного разложения Фурье) и дебаевские тепловые упругие волны — это одни и те же волны.

Изменение плотности упругого тела однозначно связано с изменением потенциальной энергии в этом месте. Движение волны плотности и приводит к колебаниям атомов: периодическим переходам потенциальной энергии в кинетическую и обратно. Это для обычных периодических процессов. Для уединенных волновых образований — флуктуаций — ситуация, очевидно, несколько иная. Здесь нет периодичности (все "разыгрывается" за один период), вряд ли в этом случае стоит оперировать понятием фазы (что определяет результат интерференции обычных волн). Зато для данного конкретного пакета можно увидеть, доминирует ли в нем положительная или отрицательная дилатация, т.е. упругое сжатие или растяжение межатомных связей. Результат столкновения пакетов в виде соотношения кинетиче-

ской и потенциальной энергии атома в момент "суммарной" флуктуации и будет зависеть от знаков дилатации сталкивающихся пакетов.

На рис. 7 показаны пространственно-временные развертки флуктуационной динамики в ангармонической цепочке атомов, но не для энергии атомов (как на рис. 7), а отдельно для флуктуаций растяжения и флуктуаций сжатия. Видно, что характер миграции дилатаций такой же, как и для миграции флуктуаций энергии (ср. с рис. 6), что естественно следует из связи волн энергии с волнами плотности. Можно отметить некоторые количественные отличия в развертках для миграции растяжений и сжатий. Это связано с ангармоничностью цепочки. Для гармонической цепочки, как следует из результатов моделирования, различий нет. Влияние ангармоничности будет отмечено ниже.

Примеры компьютерных результатов по столкновению флуктуаций с одинаковыми и разными знаками дилатации приведены на рис. 8. Видно, что столкновение двух флуктуаций с одним знаком дилатации (рис. 8, *а*) (здесь — растяжение) приводит к сильной флуктуации энергии, причем эта флуктуация практически целиком оказывается флуктуацией потенциальной энергии. Кинетическая энергия составляет здесь малую часть полной энергии флуктуации.

В отличие от этого при столкновении двух флуктуаций с разными знаками дилатации (рис. 8, *б*) возникающая сильная флуктуация энергии атома является в подавляющей степени флуктуацией кинетической энергии. Это понятно, так как двигающиеся навстречу друг другу разноименные по знаку дилатации флуктуации имеют импульсы, направленные в одну сторону (параллельно), и при столкновении эти импульсы просто суммируются, давая сильную вспышку кинетической энергии при падении потенциальной энергии за счет взаимной компенсации растяжения и сжатия.

Следовательно, сильные флуктуации энергии атомов могут иметь разное соотношение кинетической и потен-

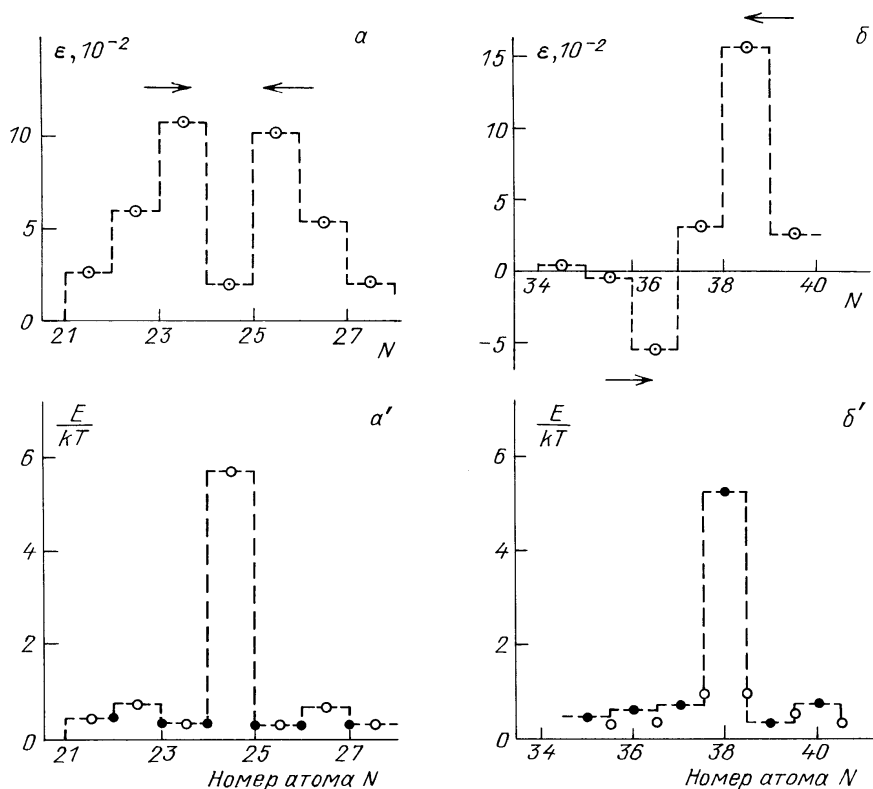


Рис. 8. Столкновение флуктуаций. Одномерная модель. 100 атомов. Потенциал Морзе. a — Движущиеся навстречу друг другу флуктуации одного знака деформации (растяжения) за $0,5 \tau_0$ до совмещения на одной связи. a' — Момент совмещения. Сильная флуктуация потенциальной энергии связи (\circ) при малой кинетической энергии атомов (\bullet). b — Движущиеся навстречу друг другу флуктуации разных знаков деформации за $0,5 \tau_0$ до совмещения на одной связи. b' — Момент совмещения. Сильная флуктуация кинетической энергии атома (\bullet) при малой потенциальной энергии (\circ)

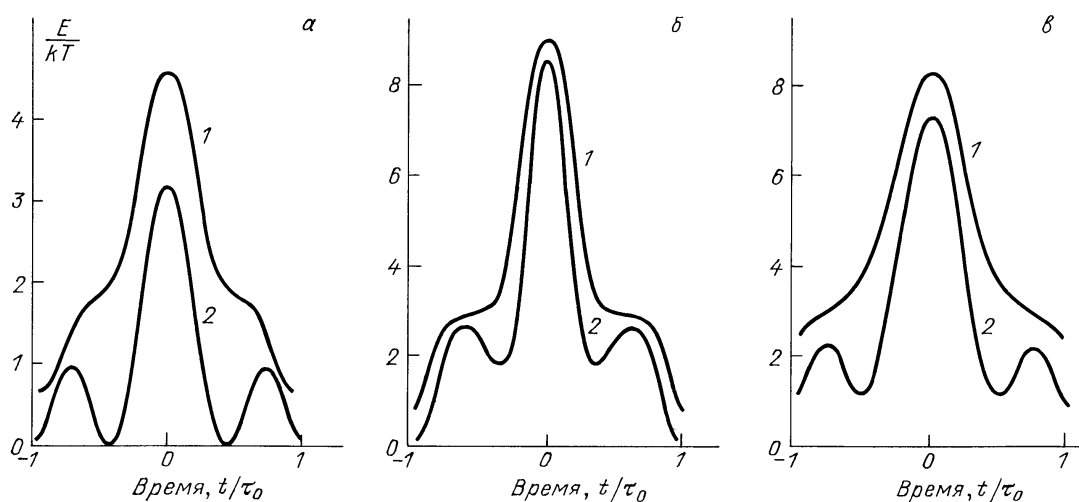


Рис. 9. Флуктуации энергии атомов в решетках различной размерности. 1 — полная энергия, 2 — кинетическая энергия. a — Одномерная модель. 100 атомов. Потенциал Морзе. Усреднение по 7 реализациям. b — Двумерная модель. 271 атом. Потенциал Морзе. Усреднение по 8 реализациям. v — Трехмерная модель. 500 атомов. ГЦК-решетка. Потенциал Стиллинджера–Вебера. Усреднение по 22 реализациям

циальной энергии. Представляет интерес статистический анализ флуктуаций с целью выяснения характерных соотношений обоих видов энергии в полной энергии флуктуации атома. С этой целью были проведены усреднения по ряду реализаций для полной, потенциальной и кинетической энергий атомов в одномерной системе (7 реализаций), двумерной системе (8 реализаций) и трехмерной системе (22 реализации). Для каждого из трех случаев выбирались временные развертки флук-

туаций с одинаковыми значениями полной энергии и усреднялись составляющие: потенциальные и кинетические энергии.

Полученные результаты представлены на рис. 9, где показаны полная и кинетическая энергии. Потенциальная энергия составляет разность между полной и кинетической. Все системы ангармонические. Видно, что характер усредненной временной развертки полной энергии атома для систем разной размерности единообразен:

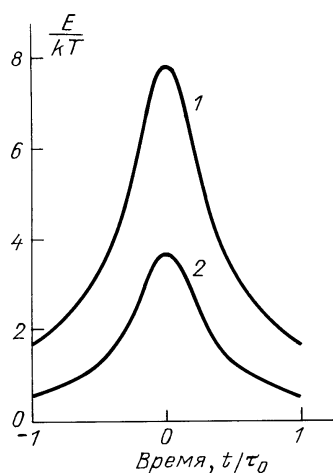


Рис. 10. Флуктуация энергии атома в аморфной системе. Трехмерная модель. 500 атомов. Потенциал Стиллинджера–Вебера. Усреднение по 43 реализациям. 1 — полная энергия, 2 — кинетическая энергия

временное "ядро" флуктуации, занимающее время около одного периода колебаний (τ_0), и несколько более длительное подножие (около двух периодов). Видно также, что для всех трех случаев кинетическая энергия занимает большую долю в пике флуктуации. Для одномерной системы эта доля составляет около 70%; а для дву- и трехмерной — около 90–95%. Следовательно, статистически во флуктуациях энергии атомов доминирует кинетическая энергия. По-видимому, это происходит в результате того, что статистически более вероятно столкновение флуктуаций с разными знаками дилатации, что и приводит, как показано выше, к превалированию в среднем кинетической энергии в сильной флуктуации энергии атома. Впрочем, этот вопрос нуждается в дальнейшем анализе.

К полученной информации о флуктуациях интересно добавить и данные для модели иной атомной структуры. До сих пор приводились результаты компьютерного моделирования динамики систем с кристаллическим порядком расположения атомов. Для моделирования аморфной системы задавалась исходно трехмерная ГЦК-решетка (кристаллит из 500 атомов), затем этот кристалл компьютерно "расплавлялся" и резко "охлаждался" (эквивалентная скорость охлаждения составляла 10^{13} К/с). Таким образом фиксировалось расположение атомов, отвечающее аморфной структуре. Аморфная структура подтверждалась компьютерным определением функции радиального распределения атомов. Для такой системы при ряде температур и проводилось измерение динамических характеристик атомов так же, как это делалось ранее для кристаллических систем. В аморфной системе также наблюдались флуктуации энергии атомов.

На рис. 10 показана временная развертка сильной флуктуации энергии атома, усредненная по 43 реализациям. Общий характер развертки полной энергии в достаточной мере схож с развертками для кристаллических систем (ср. с рис. 9). Следует, однако, обратить внимание на то, что здесь доля кинетической энергии заметно меньше — менее 50%. Как показывают компьютерные эксперименты, это может быть связано с некоторой разницей в поведении и состоянии окружающих атомов в моменты, предшествующие сильной флуктуа-

ции энергии на данном атоме и в момент пика флуктуации на нем. Для аморфных систем, как выяснилось, имеет место охват флуктуационным возбуждением несколько большего числа атомов, чем в кристаллических системах. Но и здесь требуется дальнейшее выяснение.

Полученные данные по компьютерному моделированию систем с ангармоническим и гармоническим взаимодействием позволяют оценить роль ангармоничности во флуктуационной динамике.

Как уже отмечалось выше, ангармоничность не является принципиально необходимой для возникновения локальных "вспышек" энергии — флуктуаций. Картины флуктуационной динамики (временные и пространственные развертки флуктуаций для систем всех трех размерностей) для ангармонических и гармонических моделей в существенных чертах схожи.

Нелинейность потенциала межатомного взаимодействия приводит к тому, что при одной и той же флуктуации потенциальной энергии растяжение и сжатие связей разное: растяжение больше, чем сжатие (в гармонической системе этого, естественно, нет). Это, очевидно, и приводит к наблюдаемым в компьютерных экспериментах отличиям характеристик флуктуаций как между ангармоническими и гармоническими моделями, так и для ангармонических моделей при рассмотрении флуктуаций растяжения и сжатия.

Если пользоваться таким понятием, как продолжительность флуктуации, — временем, когда энергия атома E превышает среднюю энергию $E_{\text{ср}}$ (см. рис. 3), то эта величина $\Delta t_{\text{фл}}$ для флуктуаций растяжения заметно выше, чем для флуктуаций сжатия. Например, в цепочке с потенциалом Морзе для флуктуаций полной энергии величиной $\Delta E/kT = 3$ флуктуации растяжения имеют $\Delta t_{\text{фл}} = 1,7\tau_0$, а флуктуации сжатия — $\Delta t_{\text{фл}} = 0,8\tau_0$.

По пространственно-временным разверткам (типа рис. 6, 7) можно оценить "длину пробега" или "время жизни" уединенного волнового образования (пакета, флуктуации) — по линии движения флуктуации от ее более или менее надежного зарождения и до диссипации. Усредненные результаты можно видеть из таблицы (цепочка из 100 атомов).

Времена жизни движущихся флуктуаций разных знаков дилатации

Потенциал	Флуктуации растяжения	Флуктуации сжатия
Гармонический	$(46 \pm 3)\tau_0$	$(46 \pm 3)\tau_0$
Морзе	$(25 \pm 10)\tau_0$	$(90 \pm 10)\tau_0$

Видно, что для гармонической системы времена жизни не зависят от знака дилатации, а в ангармонической системе разница значительная.

Движущиеся флуктуации сжатия значительно более устойчивы, чем флуктуации растяжения. При этом флуктуации растяжения имеют меньшую (в 1,5–2 раза) скорость движения, так что "длины пробега" для них еще сильнее уменьшены по сравнению с флуктуациями сжатия.

Полученные компьютерные данные позволяют рассмотреть и вопросы статистики флуктуаций энергии. Одной стороной этого вопроса является установление

распределения флуктуаций по величине их энергии. Для этого производился подсчет мгновенных значений энергии атомов. В системе, прошедшей период термализации, определялось полное число случаев n_0 , когда превышался уровень средней энергии. Это отвечает числу атомов, обладающих в данный момент положительными флуктуациями энергии различной величины (от малых до больших). Затем находились числа случаев, когда превышались более высокие значения энергии, т.е. находилась зависимость $n(\Delta E)$ (напомним $\Delta E = E_{\text{фл}} - E_{\text{ср}}$; см. рис. 3). Получаемые нормированные зависимости $n(\Delta E)/n_0$ усреднялись по нескольким десяткам подсчетов распределения мгновенных значений энергии атомов.

Результаты определения функции распределения флуктуаций полной энергии атомов для двумерной ангармонической модели представлены на рис. 11, а. Видно, что достаточно хорошо в полулогарифмических координатах выполняется линейная зависимость с наклоном, близким к единице. Это означает, что распределение описывается функцией $\exp(-\Delta E/kT)$, т.е. отвечает распределению Больцмана.

Компьютерные эксперименты показали, что такое распределение устойчиво. На него не влияет вариация начальных условий после того, как пройден период термализации системы, т.е. после того, как система пришла в динамически равновесное состояние. Поскольку распределение Больцмана следует считать естественным в энергетике атомно-динамической системы, то непосредственное проявление его в компьютерных экспериментах может служить дополнительным подтверждением надежности методики и адекватности модельных результатов тепловому состоянию реальных тел.

Обратимся теперь к другой стороне статистических данных — к вопросу о распределении флуктуаций по частоте их появления или по времени ожидания. Разумеется, частотное распределение и стационарное распределение флуктуаций по энергии связаны между собой. Но наряду с этим такая, например характеристика, как среднее время ожидания флуктуации, связана еще и с временными характеристиками самих флуктуаций: их продолжительностью, формой временной развертки энергии.

Именно время ожидания флуктуаций является важнейшей характеристикой, определяющей кинетику тех многочисленных явлений, в основе которых лежит флуктуационная динамика. Поэтому Я.И. Френкель, первым начавший разработку микроскопии флуктуационных процессов, уделил особое внимание этой характеристике. Он произвел теоретическую оценку среднего времени ожидания флуктуации энергии атома на основе простого и естественного предположения о том, что продолжительность возбужденного флуктуацией состояния атома близка к периоду колебаний атома τ_0 . Отношение времени пребывания атома в состоянии с повышенной потенциальной энергией (ΔU) ко времени "спокойного" состояния (τ) обратно отношению вероятностей этих состояний, описываемому фактором Больцмана $\exp(-\Delta U/kT)$. Отсюда и последовала формула Френкеля

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \exp \frac{\Delta U}{kT}. \quad (2)$$

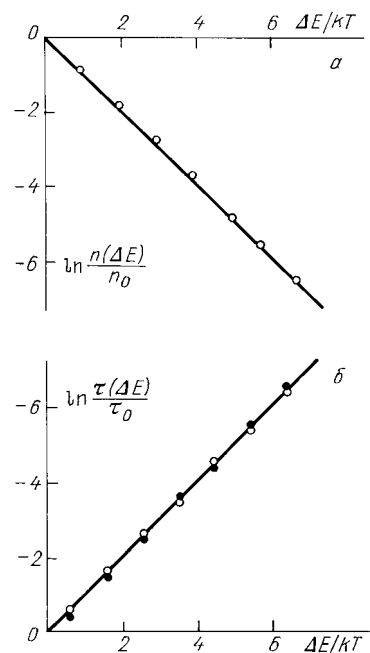


Рис. 11. а — Распределение мгновенных значений полной энергии атомов в двумерной модели. 271 атом. Потенциал Морзе. б — Зависимость среднего времени ожидания флуктуации энергии от величины флуктуации. Одномерная модель. 100 атомов. Потенциал Морзе. Усреднение по 10 реализациям с различными начальными условиями. ● — кинетическая энергия атома, ○ — потенциальная энергия межатомной связи

Поскольку, по трактовке самого Я.И. Френкеля, для "заброса" атома на потенциальный барьер высотой ΔU требуется флуктуация энергии атома $\Delta E \geq \Delta U$, то формула (2) прямо ведет к выражению для среднего времени ожидания флуктуации энергии атома ΔE :

$$\tau \cong \tau_0 \exp \frac{\Delta E}{kT}. \quad (3)$$

Отметим, что среднее время ожидания флуктуации энергии атома ΔE является и средним временем между двумя последовательными флуктуациями одинаковой величины ΔE на одном атоме. Такое толкование времени позволяет осуществить методом компьютерного моделирования и прямую проверку справедливости выражения (3). Допущения Я.И. Френкеля, как уже отмечалось, определяли величину предэкспоненты, только лишь близкой среднему периоду колебаний атомов.

Для выяснения зависимости $\tau(\Delta E)$ в термализованной системе производился за достаточно большой промежуток времени $\Delta t = M\tau_0$ (M — число периодов колебаний) подсчет $n_{\text{фл}}$ — числа флуктуаций энергии, величины которых превышали задаваемые уровни энергии, начиная от $E_{\text{ср}}$. В результате получали зависимости $n_{\text{фл}}(\Delta E)$, по которым находили зависимости среднего времени между флуктуациями кинетической энергии одного (любого) атома и флуктуациями потенциальной энергии одной связи от величины энергии флуктуации:

$$\tau(\Delta E) = \frac{M\tau_0}{n_{\text{фл}}(\Delta E)N},$$

N — число атомов (связей) в модели.

Для одномерной ангармонической системы результаты представлены на рис. 11, б. Зависимость $\ln(\tau(\Delta E)/\tau_0)$ оказалась линейной с наклоном практически равным единице (при аргументе $\Delta E/kT$) и не только линейной, но и с достаточной точностью прямо пропорциональной. Следовательно, и для флуктуаций кинетической энергии атомов, и потенциальной энергии связей хорошо выполняется соотношение:

$$\tau \cong \tau_0 \exp \frac{\Delta E}{kT}.$$

Это означает, что формула Френкеля и функционально, и количественно получила прямое подтверждение результатами компьютерных экспериментов.

Итак, компьютерное моделирование атомной динамики в твердых телах дало целый ряд детальных данных о флуктуациях энергии атомов: о продолжительности флуктуаций, об их пространственной локализации, о соотношении кинетической и потенциальной энергий в момент флуктуации, о миграции флуктуаций и их взаимодействии, о статистике флуктуаций энергии. Установлен механизм формирования флуктуаций энергии атомов: интерференция нормальных колебаний (фононов). Эти данные требуются для развития микроскопической теории флуктуационной динамики и процессов, идущих на основе флуктуационных элементарных актов.

Разумеется, представленные данные по компьютерному моделированию оставляют много вопросов. Здесь и вопросы адекватности реальности выбираемых потенциальных полей вокруг атомов, и ограничение описания динамики только классической, и исключение процессов в электронной подсистеме тел (атомы — жесткие шарики на пружинках) и т.д. В то же время метод компьютерного моделирования позволяет сравнительно легко варьировать параметры моделей и тем самым двигаться к решению, по крайней мере, ряда подобных вопросов.

Следует отметить, что компьютерное моделирование все более интенсивно привлекается к анализу не только самих флуктуаций, но (и еще в большей степени) и к анализу флуктуационных актов атомно-молекулярных перегруппировок. Успешно моделируются акты диффузии, испарения, движения дислокаций, имплантации атомов и т.д. [18—21].

Можно полагать, что появление детальных микроскопических данных по флуктуациям энергии и по флуктуационным данным приведут к выяснению уже давно поставленных вопросов: об энергии активации

процессов в конденсированных телах, о так называемом компенсационном эффекте (связи предэкспонент с показателями экспонент в выражениях для скорости процессов), о предэкспонентах в выражениях больцмановского типа и т.д.

Идущее развитие флуктуационной проблемы для конденсированных систем решающим образом порождено идеями и работами Якова Ильича. Круг рассматриваемых вопросов флуктуационной природы расширяется. Сюда вошли механическое и электрическое разрушение, деструкция полимеров, сложные процессы в стеклах и др. Особо следует подчеркнуть выясняющуюся все более важную роль флуктуационных процессов в биологическом функционировании. Все это повышает значение основанного Яковым Ильичом направления — флуктуационной динамики и делает очень желательным дальнейшее развитие этого направления.

Список литературы

1. Френкель Я.И. *Кинетическая теория жидкостей* (М.: Наука, 1975).
2. Khait Y.L. *Physica A* **103** (1), 1 (1980).
3. Ферми Э. *Научные труды* (М.: Наука, 1972), т. 2.
4. Хеерман Д.В. *Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике* (М.: Наука, 1990).
5. Тола М. *Теория нелинейных решеток* (М.: Мир, 1984).
6. Weber T.A., Stillinger F.H. *Phys. Rev. B* **31** (4), 1954 (1989).
7. Nordsieck A. *Math. Comput.* **16** (77), 22 (1962).
8. Ракитский Ю.В. и др., Слущер А.И. *ДАН СССР* **285** (4), 941 (1985).
9. Слущер А.И., Аверкин Б.А. *Флуктуационная динамика* (Л.: ЛПИ, 1989).
10. Михайлин А.И., Слущер И.А. *ФТТ* **31** (2), 80 (1989).
11. Михайлин А.И., Слущер И.А. *Письма ЖТФ* **16** (1), 3 (1990).
12. Слущер И.А. *Молекулярно-динамическое исследование мощных флуктуаций энергии в твердых телах*. Автореф. дисс. (Л.: ЛГТУ, 1990).
13. Михайлин А.И., Слущер И.А. *Изв. вузов. Физика* № 5, 47 (1991).
14. Заславский Г.М., Чириков Б.В. *УФН* **105** (1), 3 (1971).
15. Фабелинский И.Л. *Молекулярное рассеяние света* (М.: Наука, 1965).
16. Мандельштам Л.И. *ЖРФХО. Ч. физ.* **58**, 381 (1926); Полн. собрание трудов (М.: Изд. АН СССР, 1957), т. 1.
17. Einstein A. *Ann. d. Phys.* **33**, 1275 (1910).
18. Computer Simulation of Condensed Matter. *Physica B* **131** (1—3) (1985).
19. *Computer Simulation of Solids* (Berlin a.o.: Springer-Verlag, 1982).
20. Кирсанов В.В., Суворов А.Л., Трушин Ю.В. *Процессы радиационного дефектообразования в металлах* (М.: Энергоатомиздат, 1985).
21. Мелькер А.И., Михайлин А.И., Байгузин Е.Я. *ФММ* **64** (5), 1066 (1987).
22. Гольдманский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. *Туннельные явления в химической физике* (М.: Наука, 1986).

MICROSCOPICS OF ENERGY FLUCTUATIONS OF ATOMS IN SOLIDS

A.I. Slutsker, A.I. Mikhailin, I.A. Slutsker

A.F. Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences
26, Politekhnikeskaya Ulitsa, 194021, St. Petersburg, Russian Federation
Tel. (812) 247-9939

Bibliography — 22 references

Received 22 December 1993