

# Атомный уровень флуктуационного механизма разрушения твердых тел (модельно-компьютерные эксперименты)

© А.И. Слуцкер

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru

Экспериментальные исследования кинетики разрушения твердых тел привели к заключению, что процесс, приводящий нагруженное тело к разрыву, состоит из последовательности элементарных актов разрыва напряженных межатомных связей локальными флуктуациями энергии. Это определило необходимость исследования элементарных актов разрушения и самих флуктуаций, вызывающих разрывы связей. Возможности прослеживания детальной эволюции флуктуационных актов, отличающихся малой продолжительностью ( $\sim 10^{-13} - 10^{-12}$  s), имеются пока только у метода компьютерного моделирования динамики атомов. Излагаются полученные в компьютерных экспериментах результаты по временной и пространственной локализации флуктуаций энергии атомов и деформации межатомных связей, по миграции флуктуаций, по механизму формирования флуктуаций, по роли ангармонизма межатомного взаимодействия и по величине активационного объема в элементарном акте разрушения.

В созданном С.Н. Журковым кинетическом учении о природе прочности твердых тел ключевым выступает положение о том, что в классической области температур (выше дебаевских) элементарными актами процессов, ведущих к разрушению тела, являются разрывы напряженных межатомных связей локальными флуктуациями энергии. Этот вывод был сделан на основе анализа температурно-силовых зависимостей долговечности твердых тел при действии нагрузки [1,2] и подтвержден результатами применения многих прямых физических методов [2].

Положение о флуктуационном механизме разрушения, естественно, определило интерес к детализации флуктуационных элементарных актов и поставило целый ряд вопросов: степень пространственно-временной локализации самих флуктуаций энергии; механизм формирования флуктуаций энергии; детализация действия „разрывной“ флуктуации; роль ангармонизма межатомного взаимодействия в флуктуационно-разрывных актах; активационный объем элементарного акта разрушения.

Современные физические методы — методы натурального эксперимента — не дают возможности непосредственного выяснения названных вопросов. Эти методы успешно определяют средние характеристики атомной динамики, регистрируют „продукты“ действия флуктуационной динамики, но зарегистрировать сами локальные флуктуации энергии и проследить эволюцию флуктуационного акта во времени пока не удается.

Поэтому последовало обращение к методу, способному определенным образом служить выяснению названных и подобных вопросов — методу моделирования атомной динамики. Эффективному применению этого метода способствовало развитие компьютерной техники и систем программирования, что позволяло рассматривать детальное поведение каждого атома в многоатомных системах (в моделях, содержащих сотни, тысячи и более атомов).

В настоящей работе излагаются некоторые результаты исследования названных выше вопросов флуктуаци-

онной динамики, полученные методом компьютерного моделирования.

При обсуждении используются результаты, полученные автором в совместных работах [3–6], и результаты других авторов.

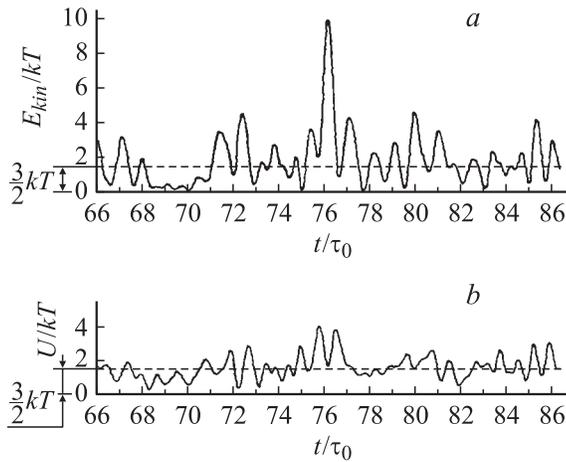
## 1. Метод компьютерного моделирования атомной динамики (кратко)

Этот метод и его применение широко описаны в многочисленных публикациях начиная с первых работ Э. Ферми в 1952 г. [7] и затем, например, в обзорах [8,9].

Прежде всего, задаются модель расположения атомов (координаты атомов  $r_i$ ) и потенциал межатомного взаимодействия  $U(r)$ . Вводится энергия (температура) путем „раздачи“ атомами импульсов или смещений. Далее ведется численное решение уравнений движения каждого атома с задаваемым шагом интегрирования. Этот шаг составляет малую долю (как правило, от 0.01 до 0.10) расчетного периода колебаний атомов  $\tau_0$ . В результате находятся мгновенные (с точностью до величины шага интегрирования) значения координаты каждого атома ( $r_i(t)$ ) и скорости каждого атома ( $\dot{r}_i(t)$ ).

По этим данным находятся мгновенные значения кинетической энергии каждого атома  $E_k(t) = \frac{1}{2} m \cdot \dot{r}_i^2(t)$  ( $m$  — масса атома), деформации каждой межатомной связи  $\Delta r_i(t) = r_{i+1}(t) - r_i(t)$ , и потенциальной энергии каждой межатомной связи  $U[\Delta r_i(t)]$ .

В процессе счета требуется осуществлять контроль сохранения интегралов движения, контроль термализации системы, т.е. прихода системы после ввода в нее энергии в термодинамически равновесное состояние, контроль устойчивости фазовой траектории системы. Таким образом, можно с высоким разрешением проследивать для каждого атома и для каждой межатомной связи эволюцию во времени основных динамических



**Рис. 1.** Фрагмент тепловой жизни атома. Трехмерная модель. 864 атома. Потенциал Стиллинджера–Вебера с параметрами для никеля.  $T = 500$  К. Шаг интегрирования  $0.05\tau_0$ . *a* — кинетическая энергия атома, *b* — потенциальная энергия, отнесенная к атому.

характеристик: энергии атома и деформации (и растяжения, и сжатия) связей.

Типичный пример развертки „тепловой жизни“ атома во времени приведен на рис. 1. Здесь можно видеть участки колебания кинетической энергии атома с амплитудами в районе значения средней энергии ( $\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT$ ) и участок со значительной флуктуацией кинетической энергии (рис. 1, *a*), а также колебания потенциальной энергии, относимой к тому же атому (рис. 1, *b*). Отметим, что метод моделирования динамики дает очень широкие возможности варьирования характеристик модели и условий ее функционирования. Можно варьировать структуру, потенциалы взаимодействия, начальные и граничные условия, нагружение модели внешними силами и т. д. Это и было использовано в излагаемых далее результатах, что привело к выяснению ряда вопросов.

## 2. Проверка работоспособности метода моделирования в отношении флуктуаций

Работоспособность модели в отношении соответствия ее средним значениям динамических характеристик в реальном твердом теле проверялась путем получения из компьютерных данных: значений и температурных зависимостей коэффициента термического расширения, модуля всестороннего сжатия, фактора Дебая–Валлера и температурной зависимости теплоемкости.

Моделирование динамики для системы, отвечающей ГЦК решетке с потенциалом межатомного взаимодействия и массой атомов никеля, дало вполне удовлетворительное согласие по всем этим характеристикам с экспериментальными данными для никеля [10].

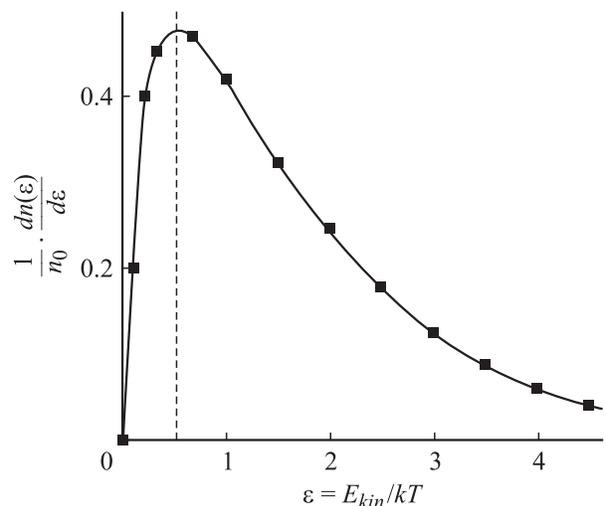
Обратимся теперь к проверке „флуктуационной“ работоспособности модели. Для этого на модели кри-

сталла находилось распределение мгновенных значений кинетической энергии атомов. Такое распределение определялось для разных моментов времени (всего 300 раз), и результаты усреднялись по 300 наборам данных. Полученное дифференциальное распределение  $\frac{1}{n_0} \cdot \frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon}$  (где  $n_0 = 864$  — число атомов в модели;  $\varepsilon = \frac{E_k}{kT}$ ,  $E_k$  — кинетическая энергия атома) показано точками на рис. 2. На этом же рисунке линия отвечает теоретической зависимости плотности вероятности атому иметь кинетическую энергию вблизи  $\varepsilon = E_k/kT$  [11]

$$\frac{dW}{d\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \varepsilon^{1/2} \exp(-\varepsilon). \quad (1)$$

Можно видеть фактически полное совпадение компьютерно-модельных и теоретических данных. Такое совпадение имеет двойное значение. С одной стороны, оно служит подтверждением того, что компьютерные эксперименты дают разумные результаты не только в отношении средних характеристик динамики (что подтверждено сравнением с измеренными в натуральных экспериментах характеристиками), но и в отношении распределения энергии атомов (т.е. относительно флуктуирования энергии).

С другой стороны, можно отметить следующее. После вывода Максвеллом распределения энергии атомов в газе (1859 г.) прямое экспериментальное подтверждение этого распределения было сделано только через 60 лет О. Штерном (1920 г.). Прямое экспериментальное подтверждение распределения (1) для твердых тел остается нереализуемым до сих пор в силу ограниченных возможностей натурального эксперимента с регистрацией флуктуаций энергии атомов в твердых телах. Поэтому представленные на рис. 2 результаты можно рассматривать



**Рис. 2.** Дифференциальное распределение мгновенных значений кинетической энергии атомов. Трехмерная модель. 864 атома. Потенциал Стиллинджера–Вебера с параметрами для никеля.  $T = 500$  К. Шаг интегрирования  $0.05\tau_0$ . Точки — результат компьютерного эксперимента, линия — теоретическое распределение [11].

и как своеобразное „экспериментальное“ подтверждение теоретического распределения (1).

После приведенных аргументов в пользу работоспособности компьютерного моделирования обратимся к рассмотрению ряда вопросов флуктуационно-динамических явлений, выясняемых на основе результатов компьютерного моделирования динамики атомов.

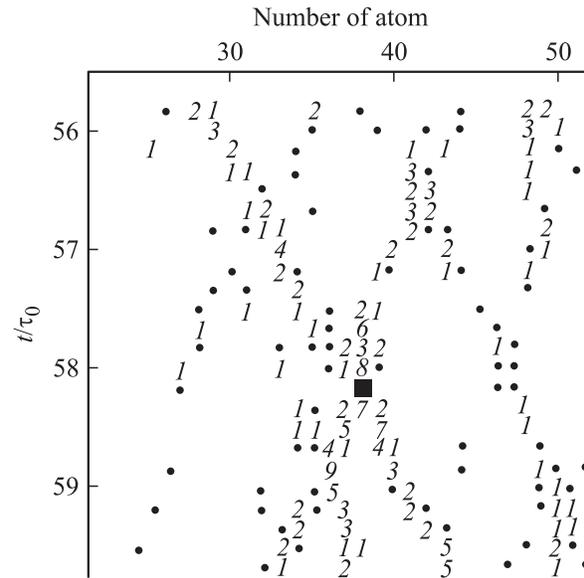
### 3. Степень пространственно-временной локализации флуктуаций

Степень локализации флуктуаций во времени, т.е. продолжительность флуктуации кинетической энергии, можно оценить по рис. 1, *a*. Видно, что продолжительность флуктуации, которую определим как время пребывания атома с энергией, превышающей уровень средней энергии, составляет около одного периода колебаний ( $\tau_0$ ). Подобные данные были получены для многих флуктуаций кинетической энергии атомов в одно-, двух- и трехмерных моделях. Во всех случаях флуктуации кинетической энергии атомов являются остро локализованными по времени (около одного периода колебаний). Такое положение представляется естественным для периодических (или квазипериодических) колебаний атома между также колеблющимися соседними атомами.

Потенциальная энергия характеризуется состоянием межатомной связи: упругим растяжением или сжатием. С известной условностью вводится понятие „потенциальной энергии атома“, выражая ее полусуммой потенциальных энергий связей данного атома с ближайшими соседями. На рис. 1, *b* показана развертка во времени определенной таким образом потенциальной энергии того же атома и в те же моменты времени, что и на рис. 1, *a* (где дана развертка кинетической энергии). Наблюдаются различного уровня флуктуации потенциальной энергии. Продолжительность таких флуктуаций также близка к периоду колебаний атома. Таким образом, можно заключить, что и флуктуации потенциальной энергии также остро локализованы во времени.

Вопрос о пространственной локализации флуктуаций, т.е. о количестве атомов или связей, одновременно „охваченных“ флуктуацией, удобно рассмотреть на пространственно-временной развертке. На такой развертке будет отражена и локализация флуктуаций во времени, и появится новая информация о поведении флуктуаций.

Наиболее простой такая развертка выглядит для одномерной модели (цепочки атомов) с колебаниями атомов вдоль оси цепочки. На рис. 3 показана развертка полной энергии атомов (т.е. суммы кинетической и потенциальной энергии каждого атома) в цепочке с гармоническими связями (о применении такого потенциала см. далее), а на рис. 4 — развертка деформаций межатомных связей (растяжения и сжатия отдельно), т.е. флуктуаций деформации, а следовательно, флуктуаций потенциальной энергии связей.



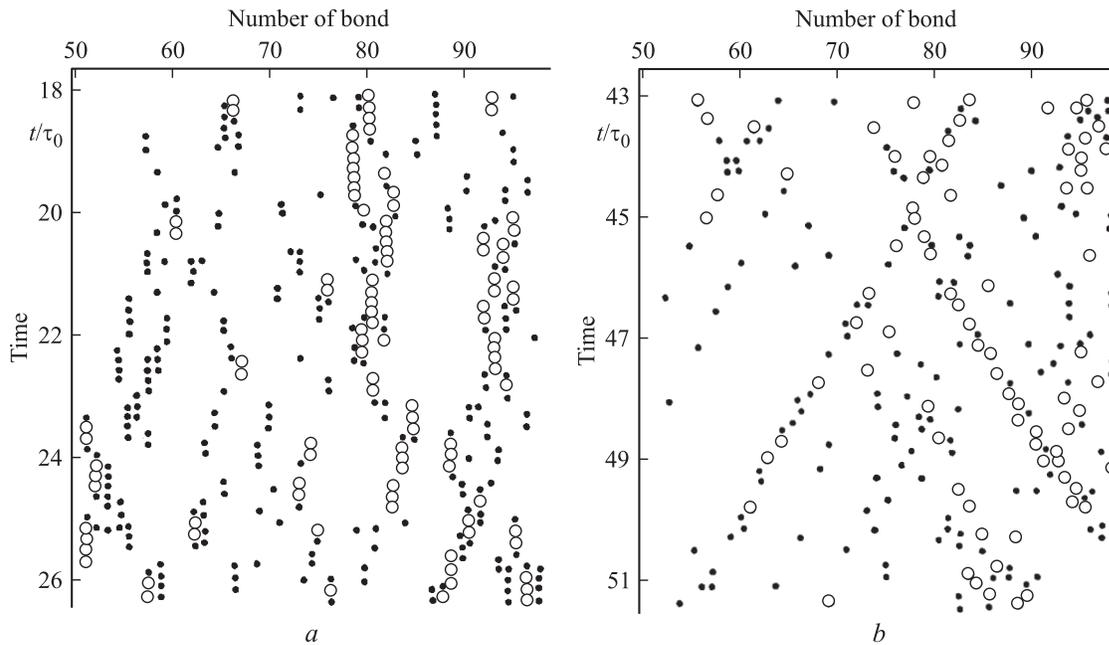
**Рис. 3.** Пространственно-временная развертка полной энергии атомов. Одномерная модель. 100 атомов. Гармонический потенциал.  $E_n$  — величина флуктуации полной энергии атома. Пробел —  $E_n < 1.5kT$ , точки —  $E_n = 1.5-2.0kT$ , 1 —  $2.0-2.5kT$ , 2 —  $2.5-3.0kT$ , 3 —  $3.0-3.5kT$ , 4 —  $3.5-4.0kT$ , 5 —  $4.0-4.5kT$ , 6 —  $4.5-5.0kT$ , 7 —  $5.0-5.5kT$ , 8 —  $5.5-6.0kT$ , 9 —  $6.0-6.5kT$ , квадрат —  $E_n > 7.0kT$ .

Из расположения флуктуаций по оси времени (оси ординат) для каждого отдельного атома (номера атома по оси абсцисс) видна уже отмеченная выше острая локализация флуктуаций всех видов во времени (рис. 3 и 4): продолжительность флуктуаций во всех случаях лежит в пределах одного периода колебаний.

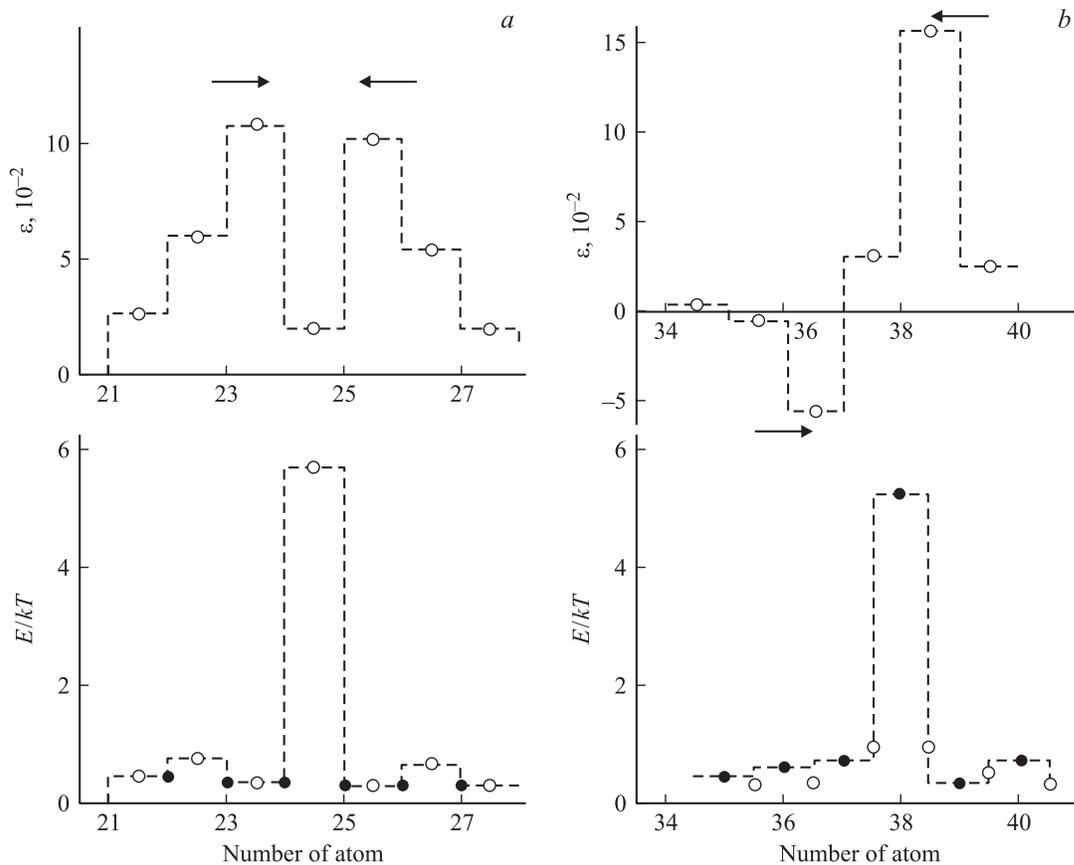
О степени пространственной локализации дает информацию расположение флуктуаций по атомам или по связям (по оси абсцисс) для каждого момента времени. Видно, что в любой из моментов времени флуктуациями охватывается небольшое число соседствующих атомов (рис. 3) или соседствующих связей с одинаковым знаком деформации (рис. 4). Чаще всего флуктуация охватывает 1–2 соседних элемента (атома или связи), реже 3–4 или более. Поэтому в общем можно заключить о достаточно острой и пространственной локализации флуктуаций.

Важным новым результатом выступила хорошо проявляющаяся на рис. 3 и 4 своеобразная миграция флуктуаций: перемещение во времени от элемента к элементу состояния атомов с повышенной энергией (рис. 3) и деформированного состояния связей (рис. 4). При этом вдоль линий миграции флуктуаций их величины не остаются постоянными (здесь нет „солитоноподобного“ движения), а колеблются, но сами линии миграции прослеживаются достаточно уверенно на значительной длине.

Миграция флуктуаций приводит к возможности их „столкновения“ — встрече на одном атоме или на одной связи. Из рис. 3 видно, что столкновение полных флуктуаций энергии может вызвать усиленную флуктуацию



**Рис. 4.** Пространственно-временные развертки деформаций межатомных связей. Одномерная модель. 100 атомов. Потенциал Морзе.  $\lambda$  — относительная деформация связи. *a* — деформация растяжения. Пробел —  $\lambda < 10\%$ , темные точки —  $\lambda = 10\text{--}16\%$ , светлые точки —  $\lambda > 16\%$ . *b* — деформации сжатия. Пробел —  $\lambda < 4\%$ , темные точки —  $\lambda = 4\text{--}7\%$ , светлые точки —  $\lambda > 7\%$ .



**Рис. 5.** Столкновение флуктуаций. Одномерная модель. 100 атомов. Потенциал Морзе. *a*) В верхней части показаны движущиеся навстречу друг другу флуктуации одного знака деформации (растяжения) за  $0.5\tau_0$  до совмещения на одной связи. В нижней части — момент совмещения. Сильная флуктуация потенциальной энергии связи (кружки) при малой кинетической энергии атомов (точки). *b*) В верхней части показаны движущиеся навстречу друг другу флуктуации разных знаков деформации за  $0.5\tau_0$  до совмещения на одной связи. В нижней части — момент совмещения. Сильная флуктуация кинетической энергии атома (точки) при малой потенциальной энергии связи (кружки).

энергии. На рис. 3 самая крупная флуктуация энергии явилась результатом пересечения двух линий миграции флуктуаций.

Выявленная способность флуктуаций мигрировать и тем самым сталкиваться друг с другом ведет к целому набору вариантов при столкновениях.

Флуктуации кинетической энергии атомов отвечают флуктуациям значений скорости атомов. Но скорости, будучи векторными величинами, имеют и знак. Поэтому, если на одном атоме „сойдутся“ мигрирующие с двух сторон флуктуации скорости, результат будет зависеть от соотношения знаков скоростей. Если скорости будут направлены в одну сторону (т.е. иметь одинаковые знаки), произойдет увеличение скорости атома и, следовательно, возрастание кинетической энергии атома. Если же знаки скоростей будут разные, скорость атома окажется в той или иной мере погашенной, а кинетическая энергия пониженной.

Для межатомных связей складывается подобная ситуация относительно знаков упругой деформации связей (растяжения или сжатия). Если на какой-либо связи „сойдутся“ мигрирующие флуктуации одного знака, произойдет усиление деформации и соответствующее возрастание потенциальной энергии связи. При „встрече“ флуктуаций деформации разного знака произойдет ослабление деформации и падение потенциальной энергии. Рассмотрение подобных ситуаций в компьютерном эксперименте показано на рис. 5. Можно видеть зависимость результата от соотношения знаков сталкивающихся флуктуаций деформации связей. В нижней части рис. 5, *b* показано также, что при „гашении“ потенциальной энергии связей резко возрастает кинетическая энергия атома, находящегося между этими связями. Таким образом, удастся видеть и переходы энергии из потенциальной в кинетическую при столкновении флуктуаций.

Приведенный пример демонстрирует богатые возможности компьютерного моделирования по детализации динамических процессов на атомном уровне. К настоящему времени эти возможности еще далеко не все реализованы, но пути к такой реализации очевидны.

Острая временная и пространственная локализация флуктуаций выявлена для одно-, двух- и трехмерных моделей. В двух- и трехмерных системах также проявляется миграция флуктуаций. В трехмерной системе такая миграция происходит преимущественно вдоль плоскостей плотной упаковки атомов [10].

#### 4. Механизм формирования флуктуаций

Каким образом или за счет чего на отдельном атоме или отдельной межатомной связи на короткое время (около одного периода колебаний) возникает флуктуация энергии — повышенное относительно среднего значение энергии?

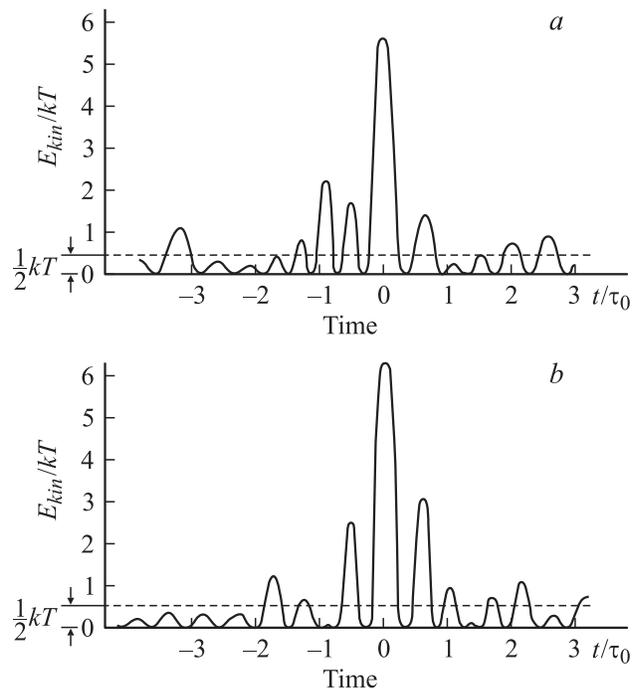


Рис. 6. Фрагменты тепловой жизни атома. Одномерные модели. 100 атомов. Участки с сильными флуктуациями кинетической энергии. Шаг интегрирования  $0.1\tau_0$ . *a* — потенциал Морзе. *b* — гармонический потенциал.

Вопрос о механизме формирования флуктуаций энергии в газе решается на основе рассмотрения условий последовательного взаимодействия атома (молекулы) газа с большим числом других атомов, каждый из которых передает данному атому небольшие порции энергии [5].

В твердом теле, где атом непосредственно взаимодействует с небольшим числом соседних атомов (координационная сфера), подобных условий „накачки“ энергии на атом (или на связь) не существует.

Априори для твердого тела можно назвать два возможных механизма образования флуктуации энергии: (*a*) перераспределение энергии различных мод колебаний, что возможно для системы с ангармоническим межатомным взаимодействием; (*b*) интерференция упругих волн (нормальных колебаний), для чего ангармонизм не является необходимым.

Возможности компьютерного моделирования позволяют выяснить доминирующий механизм.

С этой целью проводились модельно-компьютерные эксперименты, когда наряду с реалистическими ангармоническими потенциалами брались гармонические потенциалы межатомного взаимодействия. Значения коэффициента линейной упругости в положении равновесия атома в обоих случаях брались одинаковыми.

На рис. 6 представлены развертки во времени кинетической энергии атома при ангармоническом (*a*) и гармоническом (*b*) потенциале. Можно видеть, что картины флуктуирования энергии атома в основных чертах схожи. Главное — значительные флуктуации энергии

наблюдаются и в гармонической модели. Подобные результаты, демонстрирующие большую степень сходства флуктуационно-динамического поведения ангармонических и гармонических систем, получены и для двух- и трехмерных моделей [10].

На основе такого сходства можно заключить, что механизмом формирования флуктуаций является интерференция упругих волн (фононов). Такому заключению соответствует и отмеченное выше достаточно сильное изменение величины флуктуации при ее миграции (рис. 3,4), что, очевидно, обусловлено различными интерференционными соотношениями фаз колебаний вдоль траектории миграции флуктуации. Соображения о фоновой природе флуктуаций высказывались и ранее: „... флуктуации есть результат интерференции дебаевских волн“ [12]. Результаты компьютерного моделирования обосновывают это соображение. Результаты аналитического анализа флуктуаций энергии атомов как „многочастичных биений“ в гармонической системе [3] и результаты компьютерных экспериментов хорошо согласуются.

Показанное выше мигрирование флуктуаций и их взаимодействие являются дополнительными факторами появления крупных флуктуаций.

## 5. О разрывных флуктуациях

При констатации флуктуационного механизма разрушения нагруженных твердых тел, следующей из анализа экспериментальных данных по кинетике разрушения, очевиден интерес именно к разрывным флуктуациям, т.е. флуктуациям, вызывающим разрывы напряженных межатомных связей.

Разрыв связи естественно рассматривать как достаточно сильное удлинение (растяжение) связи с движением атомов до фактического устранения силы сцепления между ними. Разрыв связи выступает как сильная флуктуация деформации (растяжения) связи с соответствующей флуктуацией потенциальной энергии связи. Для детального анализа флуктуационного разрыва связи требуется прослеживание эволюции во времени: растяжения (потенциальной энергии) данной связи; деформации (с ее знаком) и энергии ряда ближайших связей; скорости (с ее знаком) и кинетической энергии атомов (прежде всего на концах данной связи, а также и ряда ближайших). Техника компьютерного моделирования позволяет получить все эти характеристики. Первые важные результаты в этом направлении содержатся в работах [13,14]. Моделировалась одномерная динамика в ангармонической цепочке атомов при растягивающем нагружении вдоль оси цепочки. Регистрировались флуктуационные разрывы связей. Устанавливалось поведение атомов и связей в окрестностях разрывающейся связи во времени, предшествующем разрыву связи, и после разрыва. Важным результатом явилось обнаружение определенной корреляции в движении атомов в окрестности разрывающейся связи, что свидетельствует о своеобразной коллективности акта флуктуационного разрыва

одной связи и ставит вопросы о соотношении барьера в элементарном акте разрыва и энергии диссоциации связи, а также об энтропийном факторе. Реализация широких возможностей компьютерного моделирования как в отношении одномерных систем с включением „поперечной“ динамики и набора еще большего массива характеристик динамики, так и для двух- и трехмерных систем является необходимой в разработке проблемы элементарных актов процесса разрушения твердых тел.

## 6. Роль ангармонизма межатомного взаимодействия во флуктуационной динамике и кинетике разрушения

Как известно, степень влияния ангармонизма (нелинейности) межатомного взаимодействия в динамических процессах и эффектах в твердых телах оказывается различной.

Так, например, для термического расширения низкомолекулярных тел, эффекта термоупругости и эффекта Грюнайзена ангармонизм необходим. Такие характеристики как теплоемкость и упругость в основе своей связаны с линейной составляющей межатомного взаимодействия, а ангармонизм вызывает зависимость их от температуры. Существование фононов также не связано с ангармоничностью, но ангармонизм определяет, например, длину свободного пробега или время жизни фононов.

Остановимся на роли ангармонизма межатомного взаимодействия в элементарных актах разрушения и флуктуационной динамике.

Разумеется, ангармонизм играет решающую роль в прочности твердых тел тем, что именно специфическая нелинейность потенциала межатомного взаимодействия и упругости межатомных связей обуславливает конечное значение энергии диссоциации связей и конечные значения предельной силы межатомного сцепления (теоретической прочности связи).

Так, для простейшего представления ангармонического потенциала межатомного взаимодействия кубическим трехчленом

$$U(x) = -D + \frac{1}{2} f \cdot x^2 - \frac{1}{3} g \cdot x^3$$

приближенно получаем следующее. Энергия диссоциации

$$D = \frac{1}{6} \cdot \frac{f^3}{g^2},$$

предельная сила

$$F_m = \frac{1}{4} \cdot \frac{f^2}{g}.$$

Отсюда видно, что именно ненулевое значение коэффициента ангармоничности  $g$  (здесь фигурирует ангармонизм только первого порядка) обеспечивает конечные

значения  $D$  и  $F_m$ . Это обстоятельство и позволяет говорить о величине флуктуации энергии  $E_{fl}$ , требующейся для разрыва ненапряженной связи  $E_{fl} \geq D$ .

Этот же ангармонизм потенциала приводит к тому, что растягивающая сила  $F$  снижает барьер разрыва связи вплоть до нуля при  $F = F_m$  [15].

В области небольших значений  $F$  приближенно

$$U(F) \cong D - \frac{f}{g} \cdot F.$$

Следовательно, растягивающее нагружение связи снижает величину требующейся для разрыва флуктуации энергии.

Таким образом, ангармонизм играет решающую роль в прочности тела и в определении энергетических и силовых условий разрушения тела.

Что же касается флуктуаций, то здесь роль ангармонизма выглядит иначе. Как показали компьютерные эксперименты, в возникновении самих флуктуаций, порождаемых интерференцией фононов, ангармонизм определяющей роли не играет (так же как в образовании самих фононов). Способность флуктуаций к миграциям также не привязана к ангармонизму (рис. 3).

В то же время результаты компьютерных экспериментов позволили выявить влияние ангармонизма на характеристики флуктуаций и их подвижности.

Уже на пространственно-временных развертках деформации межатомных связей (рис. 4) можно видеть заметную разницу в продолжительности флуктуаций (времени, когда связь находится в деформированном состоянии): флуктуации растяжения связей в среднем длятся дольше, чем флуктуации сжатия. Так, статистическая обработка показала, что при одинаковой энергии флуктуации ( $4kT$ ) средняя продолжительность флуктуации  $\Delta t_{fl}$  составила для флуктуаций растяжения

$$\Delta t_{fl} \cong 1.7\tau_0,$$

для флуктуаций сжатия

$$\Delta t_{fl} \cong 0.8\tau_0.$$

Естественно, что ангармоничность связей приводит к тому, что при одинаковой потенциальной энергии деформация растяжения заметно выше деформации сжатия. Возможно, это обстоятельство и приводит к разнице в продолжительности флуктуаций.

На этой же развертке (рис. 4) можно видеть, что линии миграции флуктуаций также выглядят по-разному: для флуктуаций сжатия эти линии более четкие.

По пространственно-временным разверткам (типа рис. 3, 4) можно оценить „длину пробега“ или „время жизни“ флуктуации — по длине линии миграции флуктуации от ее более или менее надежно регистрируемого зарождения и до диссипации. Пример усредненных результатов для цепочки из 100 атомов представлен в таблице.

Времена жизни мигрирующих флуктуаций разных знаков дилатации

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

Из таблицы видна значительная разница во временах жизни флуктуаций разных знаков дилатации (для потенциала Морзе). Можно также отметить и разницу в скорости миграции флуктуаций деформации связей. Как видно из рис. 3 и 4, во всех случаях скорость миграции флуктуаций имеет порядок скорости звука, но для флуктуаций сжатия эта скорость заметно (примерно в 1.5 раза) выше, чем для флуктуаций растяжения.

Для обоснования того, что наблюдающиеся различия в характеристиках флуктуаций обусловлены именно ангармонизмом потенциалов взаимодействия, данные по продолжительности флуктуаций, по их пробегам и скорости миграции были получены и для гармонических систем. Оказалось, что продолжительности флуктуаций, их пробеги и скорости миграции одинаковы для обоих знаков дилатации. Это видно и из таблицы, где для сопоставления приведены данные для гармонической цепочки.

Таким образом, именно компьютерное моделирование динамики атомов позволило установить роль ангармонизма межатомного взаимодействия во флуктуационной динамике, что практически невозможно было бы сделать аналитическим путем и натурными экспериментами.

## 7. Активационный объем элементарных актов разрыва напряженных межатомных связей

Актуальность этого вопроса обусловлена ситуацией, вызванной сложностями анализа экспериментальных данных по кинетике разрушения, т.е. по измеряемым температурно-силовым зависимостям долговечности. Общая зависимость долговечности ( $\tau$ ) от растягивающего напряжения ( $\sigma$ ) и температуры ( $T$ ) в широкой области, но не слишком малых и не слишком высоких значений  $\sigma$  и  $T$  — формула Журкова — имеет вид [1,2]

$$\tau \cong \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $\tau_0 \cong 10^{-13} - 10^{-12}$  s — средний период колебаний атомов или период максимальной частоты колебаний в дебаевском спектре,  $U_0$  — начальная энергия активации процесса разрушения, снижаемая приложенным напряжением  $\sigma$ .

Если представить процесс подготовки нагруженного тела к разрыву в виде последовательности элементарных

актов, выступающих случайными событиями, долговечность нагруженного тела  $\tau$  логарифмически совпадает со средним временем ожидания элементарных актов, контролирующих процесс разрушения [2]. Тогда энергия активации  $U_0$  в формуле (2) имеет смысл исходного потенциального барьера в элементарном акте процесса разрушения. Установленная близость значений  $U_0$  энергиям диссоциации межатомных связей [1,2] и дала основание трактовать элементарные акты процесса разрушения как акты разрыва межатомных связей. Для молекулярно-одномерных систем (полимеров) такое заключение было подтверждено прямыми экспериментами [2].

В формуле (2) коэффициент  $\gamma$  характеризует степень снижения начального барьера  $U_0$  приложенным напряжением  $\sigma$ . Из (2) следует

$$\gamma \cong -kT \frac{\Delta \ln \tau}{\Delta \sigma}.$$

Коэффициент  $\gamma$  имеет размерность объема, и его характерные значения, найденные из экспериментов для реальных твердых тел, лежат в диапазоне  $0.5-5 \text{ nm}^3$  [2]. Сразу можно отметить, что величина барьера  $U_0$  имеет „атомный масштаб“, а значения коэффициента  $\gamma$  имеют масштаб, на порядки превышающий атомный (объем атома  $\sim 0.01 \text{ nm}^3$ ). Тем не менее сравнительно часто коэффициент  $\gamma$  называют „активационным объемом“ и относят его к объему некоей „частицы“, совершающей перескок через барьер  $U_0$  в элементарном акте. Добавим, что нередко и в других активационных процессах, где измеряется скорость процесса ( $V$ ) при действии напряжения или давления ( $P$ ), производную  $\frac{\Delta \ln V}{\Delta P}$  также именуют „активационным объемом“ [16–19].

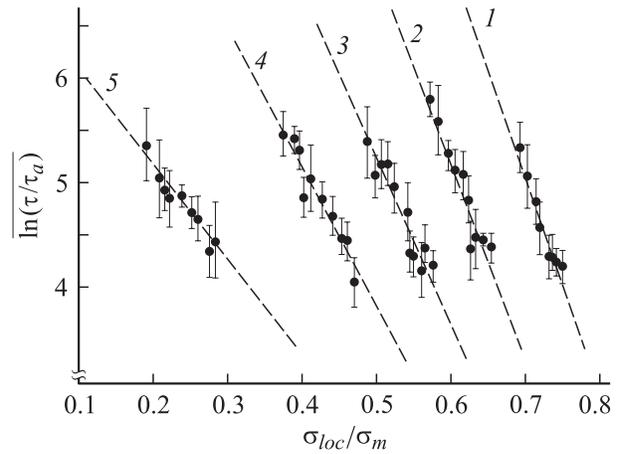
По принятому определению активационным объемом в элементарном акте разрыва межатомной связи является приращение объема, на котором работа приложенного напряжения, действующего на связь совместно с „работой“ флуктуации, обеспечивает преодоление барьера диссоциации связи [20].

Введем следующие обозначения:  $V_A$  — активационный объем;  $\sigma_{\text{loc}}$  — напряжение, непосредственно действующее на связь (в отличие от фигурирующего выше  $\sigma$  — среднего напряжения в нагруженном теле);  $A(\sigma_{\text{loc}}) = V_A \cdot \sigma_{\text{loc}}$  — работа приложенного напряжения по разрыву связи;  $D$  — исходная энергия диссоциации связи (исходный барьер разрыва связи);  $U(\sigma_{\text{loc}})$  — сниженный локальным напряжением барьер разрыва, преодолеваемый за счет флуктуации энергии  $E_{\text{fl}} = U(\sigma_{\text{loc}})$ . Тогда энергетическое условие флуктуационного разрыва связи

$$D = E_{\text{fl}} + A(\sigma_{\text{loc}}) = U(\sigma_{\text{loc}}) + V_A \cdot \sigma_{\text{loc}}.$$

Отсюда

$$V_A = -\frac{dU(\sigma_{\text{loc}})}{d\sigma_{\text{loc}}}. \quad (3)$$



**Рис. 7.** Долговечность (время до разрыва) в зависимости от растягивающего напряжения и температуры [25]. Одномерная модель. 40 атомов. Потенциал Морзе.  $D$  — энергия диссоциации межатомной связи. Значения  $kT/D$ : 1 — 0.02, 2 — 0.03, 3 — 0.04, 4 — 0.06, 5 — 0.09.

Из выражения (3) следует, что для определения  $V_A$  требуется знать функцию  $U(\sigma_{\text{loc}})$  — зависимость барьера разрыва связи от действующего на нее напряжения.

В работах [15,21–23], исходя из описания межатомного взаимодействия потенциалом Морзе, находилась зависимость барьера разрыва связи от напряжения в двухатомной молекуле. Эта зависимость является нелинейной и достаточно громоздкой. Но в интервале  $\sim (0.2-1.0)\sigma_m$  ( $\sigma_m$  — предельное напряжение в упруго растягиваемой связи) имеется вполне удовлетворительная аппроксимация

$$U(\sigma_{\text{loc}}) \cong D \cdot (1 - \sigma_m^{-1/2} \cdot \sigma_{\text{loc}}^{1/2}). \quad (4)$$

Тогда в соответствии с (3) получаем активационный объем

$$V_A \cong \frac{1}{2} D \cdot \sigma_m^{-1/2} \sigma_{\text{loc}}^{-1/2}. \quad (5)$$

Видно, что  $V_A$  не является постоянной величиной, но зависимость  $V_A$  от  $\sigma_{\text{loc}}$  в указанном интервале сравнительно слабая.

Зависимости (4) и (5) получены для одиночной связи и характеризуют активационный объем при флуктуационном разрыве одиночной нагруженной связи. Возникает вопрос об активационном объеме элементарного акта разрыва не одиночной связи в двухатомной молекуле, а элементарного акта разрушения в многоатомном теле. В выяснении этого вопроса компьютерное моделирование атомной динамики также оказывается весьма эффективным. В [24,25] проводилось моделирование флуктуационного разрыва нагруженной цепочки атомов. Определялись долговечность (время до разрыва) такой цепочки и зависимость долговечности от растягивающей силы и температуры. Результаты компьютерных экспериментов показаны на рис. 7.

Для сравнения на рис. 8 приведены экспериментальные данные по температурно-силовой зависимости долговечности образцов ориентированного полимера (полиэтилена).

Можно видеть весьма высокую функциональную однотипность модельных и натуральных зависимостей. Разница имеется лишь в том, что в модельных данных фигурирует истинное напряжение (сила), действующее на цепочки, а в натуральных данных — среднее напряжение, действующее на образец.

Опираясь на фундаментальное выражение для среднего времени ( $\tau_{fl}$ ) ожидания флуктуации энергии ( $E_{fl}$ ) [27]  $\tau_{fl} \cong \tau_0 \exp \frac{E_{fl}}{kT}$  (такая зависимость была непосредственно получена при статистической обработке компьютерно-модельных данных [3–6]) и учитывая условие разрыва  $U(\sigma_{loc}) = E_{fl}$ , примем для модельных данных по долговечности

$$\tau \cong \tau_0 \exp \frac{U(\sigma_{loc})}{kT}.$$

Отсюда

$$U(\sigma_{loc}) = kT \ln \frac{\tau}{\tau_0}.$$

Тогда данные по зависимости  $\ln \frac{\tau}{\tau_0}$  от  $\frac{\sigma_{loc}}{\sigma_m}$  (рис. 7) можно пересчитать в зависимость  $U(\sigma_{loc})$ . Результаты пересчета показаны на рис. 9, где нанесены нормированные на  $D$  (энергия диссоциации связей) значения  $U(\sigma_{loc})/D$ , отвечающие крайним приведенным точкам на каждом из линейных отрезков силовой зависимости  $\ln \tau/\tau_0$  при разных температурах на рис. 8. Видно, что все отрезки „сшились“ в одну слабо нелинейную зависимость  $\frac{U(\sigma_{loc})}{D}$ .

Для сравнения на рис. 9 приведена зависимость  $U(\sigma_{loc})/D$ , отвечающая одиночной связи (выражение (4)). Можно видеть удовлетворительную близость модельной и аналитической „двухчастичной“ зависимостей. Это свидетельствует о том, что многоатомность модели не внесла радикальных изменений в энергетику флуктуационного разрыва по сравнению с двухатомным случаем, и для оценки активационного объема элементарного акта разрыва цепочки атомов можно пользоваться выражением для одиночной связи (3).

В средней части графика на рис. 9 можно выделить квазилинейный участок, из наклона которого оцениваем активационный объем

$$V_A \cong - \frac{\Delta U}{\Delta \sigma_{loc}} \cong 0.87 \cdot \frac{D}{\sigma_m}.$$

Для потенциала Морзе  $\sigma_m = \frac{1}{2} \cdot \frac{D\alpha}{S_M}$ , где  $\alpha$  — параметр потенциала,  $S_M$  — площадь поперечного сечения молекулы, принятое значение  $\alpha = 2 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$ . Тогда

$$V_A \cong 0.87 \cdot 10^{-10} S_M.$$

Для молекулы полиэтилена  $S_M = 1.8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$  [28]. Следовательно, для полиэтилена  $V_A \cong 1.6 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3 \cong 0.016 \text{ нм}^3$ .

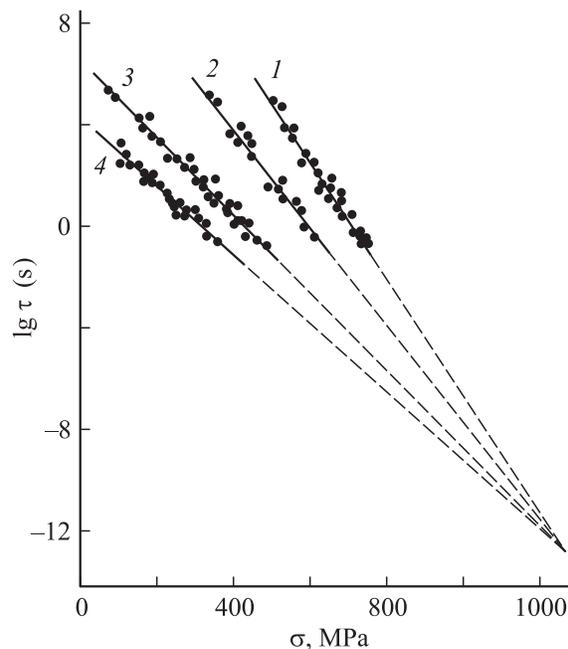


Рис. 8. Долговечность ориентированных волокон полиэтилена в зависимости от растягивающего напряжения и температуры [26].  $T$ , К: 1 — 203, 2 — 233, 3 — 291, 4 — 323.

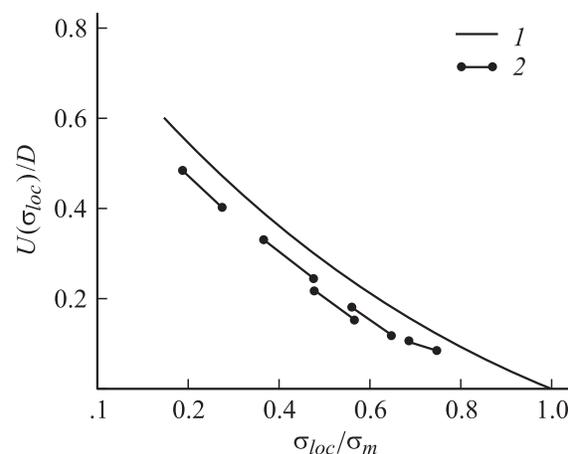


Рис. 9. Силовая зависимость потенциального барьера разрыва. 1 — теоретическая зависимость (выражение (4)) для одиночной связи. 2 — из анализа модельных данных на рис. 7.

Полученное в модельных расчетах значение активационного объема разрыва цепочки атомов с параметрами молекулы полиэтилена имеет „атомный“ масштаб (этот объем близок  $0.023 \text{ нм}^3$ , приходящемуся на  $\text{CH}_2$  звено в цепной молекуле полиэтилена).

Из экспериментальных данных для полиэтилена (рис. 8), описываемых выражением  $\tau \cong \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}$ , следует  $\gamma \cong 0.14 \text{ нм}^3$ . Иными словами, коэффициент  $\gamma$  примерно на порядок превышает активационный объем разрыва молекулы полиэтилена.

Очевидная причина такого расхождения заключается в том, что в модельных данных расчет активационного объема проводился, исходя из истинных, локальных напряжений на цепной молекуле, а определение коэффициента  $\gamma$  велось, исходя из средних напряжений на образце.

Как известно, соображения о том, что в нагруженных реальных телах разнообразие дефекты их структуры приводят к локальным перенапряжениям, были высказаны давно [29,30], а затем такие перенапряжения были непосредственно зарегистрированы на полимерных молекулах [31] и установлены в кристаллических телах [32–35]. Это означает, что элементарные акты процессов, контролирующих разрушение реальных тел, происходят преимущественно (в силу резкой экспоненциальной зависимости вероятности актов от напряжения) в местах концентрации напряжения, т.е. при  $\sigma_{loc} \cong q \cdot \sigma$  ( $q$  — коэффициент концентрации напряжения,  $\sigma$  — среднее напряжение по сечению тела) [2].

Отсюда следует

$$\gamma \cong -\frac{dU(\sigma)}{d\sigma} \cong -\frac{dU(\sigma)}{d\sigma_{loc}} \cdot q \cong V_A \cdot q.$$

Представляется, что результаты компьютерного моделирования, позволившие „измерить“ активационный объем в элементарных актах разрушения (пока только одномерных систем), убедительно показали неправомочность безоговорочного именованья „активационным объемом“ результатов, полученных на основе учета только средних напряжений. Такое заключение подтверждает и аналитическая оценка величины активационного объема в элементарных актах разрушения трехмерных систем (металлов), показавшая, что активационный объем и в этом случае имеет атомный масштаб [36]. Подчеркнем, что трактовка коэффициента  $\gamma$  как активационного объема ведет, по существу, к игнорированию или отрицанию локальных перенапряжений, что нельзя считать правильным.

## 8. Заключение

Представляется, что изложенные результаты содержат существенную детализацию и флуктуационных элементарных актов в кинетике разрушения твердых тел, и самих локальных флуктуаций. Достигнутая степень детализации остается пока возможной только на основе моделирования атомной динамики.

Метод компьютерного моделирования можно назвать своеобразным „ультрахрономикроскопом“, и полученные результаты демонстрируют богатые возможности такой „микроскопии“, позволяя проследивать поведение отдельных атомов с разрешением в малые доли периода колебаний атомов.

Приведенные результаты следует рассматривать как начало разработки микроскопии флуктуационных явлений. Имеется много задач дальнейшего развития этого

направления. Можно назвать задачи большей детализации всех видов флуктуаций (скорости атомов и деформации связей с их знаками), а также и миграции флуктуаций в двух- и особенно трехмерных моделях; задачи детализации элементарных актов разрушения в трехмерных моделях (пока это сделано только для одномерной модели). Выяснение энергетики элементарного акта разрушения в моделях должно способствовать пониманию значений энергии активации разрушения, получаемых из натуральных экспериментов, где возникает много вопросов. Интересно также подойти на основе модельных результатов к выяснению так называемого компенсационного эффекта (связи предэкспонент с показателями экспонент в выражениях Больцмановского типа для экспериментально исследуемых скоростей активационных процессов).

Метод компьютерного моделирования вполне подходит для решения этих и подобных вопросов, что позволяет предвидеть успешную разработку кинетико-флуктуационного направления в проблеме прочности твердых тел.

Автор сохраняет глубокую признательность Серафиму Николаевичу Журкову, который вывел его на трудную, но интереснейшую дорогу физики флуктуаций и в многолетнем общении стимулировал продвижение по этой дороге.

## Список литературы

- [1] С.Н. Журков. Вест. АН СССР **11**, 78 (1957).
- [2] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.
- [3] Ю.В. Ракитский, Е.Д. Шукин, В.С. Ющенко, И.А. Цукерман, Ю.Б. Сурис, А.И. Слуцкер. Докл. АН СССР **265**, 4, 941 (1985).
- [4] А.И. Слуцкер, А.И. Михайлин, И.А. Слуцкер. УФН **164**, 4, 357 (1994).
- [5] А.И. Слуцкер, А.И. Михайлин, И.А. Слуцкер. Вопросы теоретической физики. Сб. статей к 100-летию Я.И. Френкеля. Изд-во ПИЯФ, СПб (1994). С. 42.
- [6] А.И. Михайлин, Л.В. Жигилей, А.И. Слуцкер. ФТТ **37**, 6, 1784 (1995).
- [7] Э. Ферми. Научные труды. Т. 2. Наука, М. (1972). 712 с.
- [8] Машинное моделирование при исследовании материалов / Под ред. Д.Б. Поздеева. Мир, М. (1974). 438 с.
- [9] Д.В. Хеерман. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. Наука, М. (1990). 175 с.
- [10] И.А. Слуцкер. Автореф. канд. дисс. ЛГТУ, Л. (1990). 16 с.
- [11] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Наука, М. (1976). Т. 5. Ч. 1. 584 с.
- [12] И.Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. Наука, М. (1965). 374 с.
- [13] А.И. Мелькер, А.И. Михайлин, Н.Ю. Золотаревский. ФТТ **21**, 5, 1545 (1979).
- [14] А.И. Мелькер, А.И. Михайлин. ФТТ **23**, 6, 1746 (1981).
- [15] E. Poncelet. Colloid. Chem. **6**, 77 (1946).

- [16] Я.С. Уманский, Б.Н. Финкельштейн, М.Е. Блантер, С.Т. Кишкин, Н.С. Фастов, С.С. Горелик. Физическое металловедение. М. (1955). 462 с.
- [17] А.Х. Котрелл. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. Мир, М. (1958). 352 с.
- [18] Р. Бернер, Р. Кронмюллер. Пластическая деформация монокристаллов. Мир, М. (1968). 336 с.
- [19] Г.М. Бартнев, Ю.С. Зуев. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. Химия, М.-Л. (1964). 272 с.
- [20] Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин. Основы химической кинетики. Мир, М. (1983). 528 с.
- [21] W. Kauzmann, H. Eyring, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 7, 3113 (1940).
- [22] А.И. Губанов, А.Д. Чевычелов. ФТТ **4**, 5, 928 (1962).
- [23] Э.Е. Томашевский. ФТТ **12**, 12, 3220 (1970).
- [24] М.Г. Зайцев, И.В. Разумовская. Высокомолекуляр. соединения **21Б**, 6, 461 (1979).
- [25] А.И. Мелькер, А.И. Михайлин. ФТТ **26**, 4, 1236 (1984).
- [26] А.В. Амелин, О.Ф. Поздняков, В.Р. Регель, Т.П. Санфирова. ФТТ **12**, 10, 2528 (1970).
- [27] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука, М. (1975). 460 с.
- [28] K. Bann. Trans. Faraday Soc. **35**, 482 (1939).
- [29] A.A. Griffith. Phil. Trans. Roy. Soc. **221A**, 163 (1921).
- [30] А.Ф. Иоффе, М.В. Кирпичева, М.А. Левитская. ЖРФХО. Ч. физ. **56**, 489 (1924).
- [31] С.Н. Журков, В.И. Веттегрень, В.Е. Корсуков, И.И. Новак. ФТТ **11**, 2, 290 (1969).
- [32] V.A. Zakrevskii, A.V. Shuldiner. Phil. Mag. B **71**, 2, 127 (1995).
- [33] A.V. Shuldiner, V.A. Zakrevskii. J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 9555 (2002).
- [34] И.И. Афанасьев, О.Л. Волкова, К.В. Наумов, Б.И. Смирнов. ФТТ **27**, 10, 2826 (1985).
- [35] F. Appel, H. Bethge, U. Messerschmidt. Phys. Stat. Sol. (a) **38**, 103 (1976).
- [36] А.И. Слуцкер. ФТТ **46**, 9, 1606 (2004).