

УДК 536.92

ИЕРАРХИЯ ВРЕМЕН УСТАНОВЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГИББСА

© 2020 г. Академик РАН В. В. Бражкин^{1,*}

Поступило 01.10.2020 г.

После доработки 01.10.2020 г.

Принято к публикации 05.10.2020 г.

Показано, что существует три характерных масштаба времен установления термодинамического равновесия: время термализации системы; время установления однородной температуры в системе после контакта с термостатом и, наконец, время установления полной эргодичности в системе. Первое время определяется столкновениями частиц (во флюидах) или многофононными процессами (в конденсированных средах) и лежит в интервале от десятков пикосекунд (в плотных флюидах) до микросекунд (в чистых кристаллах при низких температурах). Второе время определяется температуропроводностью и размерами системы и для образцов миллиметровых размеров составляет секунды. Третье время определяется скоростями диффузии частиц и может варьироваться в пределах от сотен пикосекунд (в газах и жидкостях) до астрономических времен (в твердых телах при низких температурах). Обсуждается понятие эргодичности применительно к кристаллам и стеклам.

Ключевые слова: распределение Гиббса, локальная температура, эргодичность

DOI: 10.31857/S2686740020060061

Каноническое распределение Гиббса означает экспоненциальную зависимость от энергии и обратной температуры для вероятностей соответствующих состояний системы многих частиц

$\omega_n = A \exp\left(-\frac{E_n}{T}\right)$ [1, 2]. Если выполняется распределение Гиббса, это позволяет ввести саму температуру, т.е. система становится “термализованной”. Температура при этом определяется как обратная величина производной логарифма числа состояний (т.е. энтропии) по энергии. Если квази-замкнутая многочастичная система находится в неравновесном состоянии, то согласно второму закону термодинамики ее энтропия со временем будет возрастать, и система вновь вернется в состояние термодинамического равновесия, для которого выполняется распределение Гиббса.

В равновесии, когда распределение Гиббса имеет место, фактор времени отсутствует. Однако когда макроскопическая система приводится в контакт с термостатом или ей каким-нибудь другим способом передается энергия, возникает иерархия времен установления равновесного состояния. Анализ этих времен и служит предметом настоящего сообщения.

Известно, что для статистического описания требуется более сильное условие, чем эргодичность, а именно — перемешиваемость движения [3–5]. Заметим, что из перемешиваемости автоматически следует эргодичность системы, тогда как обратное неверно [3, 5]. Перемешиваемость связана с динамической неустойчивостью системы [3]. Именно локальная неустойчивость динамики является причиной перемешиваемости, которая, в свою очередь, при сколь угодно малом взаимодействии с окружающей средой (термостатом) приводит к установлению распределения Гиббса. Можно сказать, что при наличии эргодичности и перемешиваемости частицы системы “заметают” все фазовое пространство.

Причиной локальной неустойчивости динамики во флюидах являются столкновения частиц. Именно система частиц с обменом ударами обладает свойствами перемешивания фазовых траекторий [3, 6]. В результате столкновений неопределенность в направлении импульса частицы нарастает экспоненциально с числом соударений, что и приводит к “заметанию” всего фазового пространства при наличии сколь угодно малого возмущения со стороны других подсистем (или термостата).

В твердых телах неустойчивость, приводящая к перемешиванию фазовых траекторий, связана с ангармонизмом взаимодействия, а именно, с перекрытием соседних резонансов в спектрах нелинейных колебаний (и образованием так называемых

¹ Институт физики высоких давлений
Российской академии наук, Троицк, Москва, Россия
*E-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

мого стохастического слоя как зародыша неустойчивости [5]) и с редкими прыжками частиц, формально связанными с бифуркационным поведением при нелинейных колебаниях [7]. Возбуждения в конденсированных средах можно описывать с помощью введения квантов нормальных колебаний — фононов. Ангармонизм колебаний соответствует взаимодействию фононов с их рассеянием (многофононные процессы). Таким образом, статистическое описание газа становится возможным благодаря столкновениям частиц, а статистическое описание конденсированных сред — благодаря “столкновениям” квазичастиц — фононов. В отличие от частиц, при столкновениях фононов их число может меняться. В жидкостях причиной перемешиваемости являются оба этих механизма — столкновения частиц и многофононные процессы.

Как при столкновении частиц, так и при многофононных процессах неопределенность импульсов и координат нарастает экспоненциально от количества событий. Такая сильная зависимость приводит к полной перемешиваемости через несколько десятков событий. Грубую оценку необходимого числа столкновений частиц или процессов рассеяния фононов можно сделать исходя из начальной неопределенности положений и импульсов частиц или исходя из слабого влияния внешнего окружения. Обычно относительная ошибка или неопределенность импульсов и координат частиц составляет 10^{-4} , т.е. через 10 процессов рассеяния произойдет почти полная потеря информации о начальных траекториях частиц ($e^{10} \approx 10^4$). Учет взаимодействия системы с квантовыми нулевыми колебаниями электромагнитного поля (причина лэмбовского сдвига) приводят к поправкам $\sim 10^{-8}$, такие поправки приведут к полному перемешиванию за 18 актов столкновений ($e^{18} \approx 10^8$). Наконец, самую “сильную” оценку можно сделать, исходя из “зернистости” пространства—времени. Координата не может быть определена с ошибкой меньше, чем планковская длина $\approx 10^{-35}$ м. Отношение планковской длины к характерному межчастичному расстоянию (10^{-9} м) составляет 10^{-26} . Такая ничтожная неопределенность приведет к полной потере информации при экспоненциальном нарастании ошибки примерно за 60 актов рассеяния. Таким образом, для оценки можно считать, что полная термализация в любом случае достигается за несколько десятков столкновений частиц или процессов рассеяния фононов.

Для газов при нормальном давлении характерное время между столкновениями частиц составляет десятки пикосекунд. Таким образом, время термализации составляет сотни пикосекунд. Время термализации конденсированных сред можно оценить из частоты многофононных процессов

аналогично рассмотрению “длины пробега” фононов при анализе теплопроводности диэлектриков [8, 9]. При температурах 100–1000 К характерное время “жизни” фононов в кристаллах составляет от пикосекунд до наносекунд. Время термализации конденсированной среды, соответственно, составляет наносекунды. При понижении температуры длина пробега фононов и времена их “жизни” возрастают как из-за эффективного уменьшения влияния ангармонизма при уменьшении амплитуды колебаний, так и из-за уменьшения числа коротковолновых фононов с высокой энергией [8, 9]. При низких температурах время термализации кристаллов может возрасти до микросекунд. В жидкостях и плотных сверхкритических флюидах времена жизни возбуждений фононного типа и времена между столкновениями частиц составляют пикосекунды, соответственно времена термализации в этих средах будут наиболее короткими — десятки пикосекунд. Таким образом, время локальной термализации макроскопических систем происходит за времена от долей наносекунды (для газов и жидкостей) до микросекунд (для чистых кристаллов при низких температурах).

Что означают эти времена термализации? Фактически, это время установления локального распределения Гиббса в импульсном пространстве (и, соответственно, равновесной температуры) в областях с характерным размером 10–100 нм. Этот размер определяется диффузией частиц в процессе десятков столкновений. В эксперименте время термализации будет непосредственно наблюдаться, если макроскопической системе частиц сообщить порцию энергии почти однородно по объему, например, поглощением импульса излучения.

Как правило, температура системы устанавливается после контакта с термостатом. При этом равновесная температура в системе будет устанавливаться за счет движения термализованного фронта. Время установления равновесной температуры во всем образце, естественно, будет зависеть от его размеров. Сам фронт толщиной 10–100 нм с новой равновесной температурой будет формироваться за время термализации, а скорость его перемещения вглубь будет лимитироваться теплопроводностью системы. Температуропроводность, в свою очередь, определяется явлениями переноса фононов и электронов (в твердых телах) или переноса частиц (в газах и сверхкритических флюидах). Для образцов размером 1–10 мм это время может варьироваться от десятых долей секунды для чистых кристаллов до десятков секунд для флюидов.

Перейдем к обсуждению третьего масштаба времен — времени установления полной эргодичности в системе. Фактически это время “заметания” всего доступного фазового пространства, в том числе его координатной части. В газах время

заметания координатной части фазового пространства может быть оценено из условного “размера” частиц, объема, приходящегося на одну частицу, и средней скорости частиц. Для газов при нормальных условиях время “заметания” всего координатного пространства составляет доли наносекунды, т.е. близко к времени термализации. Для невязких жидкостей и плотных сверхкритических флюидов время “заметания” координатной части фазового пространства также близко к времени термализации и составляет десятки пикосекунд. Совершенно иная ситуация имеет место для времени наступления полной эргодичности твердых тел.

Вопрос об эргодичности кристаллов не вполне однозначный. Частицы в кристалле испытывают колебания с малой амплитудой, и в процессе этих колебаний не покрывают все фазовое пространство, а заматают лишь его небольшую часть. Кроме того, конкретное кристаллическое состояние соответствует глубокому минимуму энергии в конфигурационном фазовом пространстве, отделенному большими энергетическими барьерами от других конфигураций частиц (в частности, других кристаллических фаз, динамически устойчивых при данных условиях). За экспериментальные времена изменения конфигураций среднего положения частиц не происходит, и система оказывается “запертой” в состоянии стабильного или метастабильного кристалла (о применимости статистической физики к метастабильным состояниям кристаллов и стекол см. [10]). Н.Н. Боголюбов предложил по отношению к кристаллам использовать термин “условно эргодические системы” [11]. Кроме того, в кристаллах существуют термодинамически равновесные дефекты — как правило, вакансии. Именно вакансии обеспечивают процессы самодиффузии в кристалле, немного увеличивая его энтропию. Вакансии или пары вакансия — междоузельный атом возникают в результате редких флуктуаций — прыжков частиц. Энергия образования пары вакансия — междоузельный атом в 30–50 раз превышает величину kT_m , где T_m — температура плавления [8, 9, 12].

В результате равновесная концентрация вакансий в кристаллах при температурах вблизи плавления устанавливается за 10^{10} – 10^{15} колебаний, т.е. за 10^{-3} – 10^2 с. Вклад равновесных вакансий в энтропию кристалла связан с возможностью перемещения вакансий по всему объему. Соответствующие энергии активации процесса в 20–40 раз превышают величину kT_m [12].

Для большинства кристаллов коэффициенты самодиффузии при температурах, близких к плавлению, соответствуют (в среднем) заметному перемещению атомов (на несколько постоянных решетки) за времена 10^{-4} – 10^{-1} с.

Таким образом, термализация кристалла, вызываемая нелинейностью колебаний, автоматически приводит к существованию заметного числа “горячих” частиц, которые обеспечивают диффузионные прыжки атомов в решетке и установление равновесной концентрации дефектов (главным образом вакансий) и установление условно-эргодического состояния кристалла. При температурах вблизи плавления условная эргодичность кристалла наступает за весьма длительные времена (до 10^2 с). В этом смысле термализация, т.е. установление равновесной температуры, является лишь достаточным основанием для эргодичности, но время “заметания” фазового пространства может существенно превосходить время термализации. При низких температурах время образования равновесного числа вакансий в кристаллах и их диффузии на заметные расстояния становится астрономически большим. Однако это не является существенным. Дело в том, что в кристалле из-за строгой симметрии основная часть фазового пространства остается недоступной. В результате прыжки атомов в кристалле не приводят к существенному росту энтропии — добавляется лишь вклад от энтропии вакансий. При низких температурах как равновесная концентрация вакансий, так и их вклад в энтропию пренебрежимо малы, и кристалл по-прежнему можно считать условно-эргодической системой.

Вопрос об эргодичности стекол еще более сложный. Стекла принято считать неэргодическими системами. Это связано с тем, что при температурах существенно ниже температуры стеклования за экспериментальные времена релаксационные процессы (прыжки всех частиц) не успевают происходить. Время установления эргодичности (“заметания” координатной части фазового пространства) при температуре стеклования составляет 10–100 с (фактически на основании этого времени релаксации и определяется сама температура стеклования). Многие современные модели стеклования оперируют расходом времени релаксации в стеклах при низких температурах. В действительности, энергетические барьеры для прыжков частиц в реальных стеклах, конечно, остаются конечными. На астрономических масштабах времени стекла являются вполне эргодическими системами (если за эти времена не произошла кристаллизация). Стекла, как и переохлажденные жидкости, являются метастабильными системами, и термодинамику к ним можно применять лишь с оговорками [10]. В контексте настоящей работы для нас важно лишь то, что благодаря ангармонизму в стеклах, как и в кристаллах, за микросекунды происходит термализация колебательной системы. После приведения стекла в контакт с термостатом можно говорить, что через секунды в образце стекла имеется равновесная температура. Как и в кристаллах, в стек-

лах наблюдаются диффузионные прыжки “горячих” частиц. Однако в стеклах прыжки происходят во все возможные области пространства (поскольку стекло — топологически неупорядоченная система), так что стекло при ненулевой температуре с точки зрения энтропии на бесконечных временах является жидкостью (частицы при движении “заметаю” всю координатную часть фазового пространства). Процессы релаксации в стеклах при температурах ниже стеклования приводят к кардинальным изменениям их энтропии. В результате стекла при низких температурах являются термализованными системами с “работающим” локальным распределением Гиббса в импульсном пространстве и равновесной температурой. Однако за экспериментальные времена полная эргодичность в стеклах, как правило, не достигается. На масштабе астрономически больших времен стекла можно рассматривать просто как переохлажденные жидкости — они являются и термализованными, и эргодическими.

Таким образом, термализация макроскопических систем и установление локальной равновесной температуры происходит в диапазоне от пико- до микросекундных времен за счет многократных столкновений частиц и многофононных процессов. Распределение Гиббса обеспечивает эргодичность системы, при этом время достижения полной эргодичности в газах и жидкостях сравнимо со временем их термализации, а в твердых телах существенно превышает его. Вместе с тем, кристаллы всегда можно считать условно-эргодическими системами, поскольку вкладом в термодинамику от редких прыжков частиц при низких температурах можно пренебречь на всех временах. В то же время стекла при обычных экспериментальных временах являются термализованными, но неэргодическими системами. Вкладом от диффузионных прыжков в стеклах можно

пренебречь на обычных временах, но его необходимо учитывать на астрономически больших временах, где стекла становятся эргодическими системами с существенным увеличением энтропии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен В.Н. Рыжову и С.О. Юрченко за полезные обсуждения данных вопросов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 19–12–00111).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
2. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
3. Крылов Н.С. Работы по обоснованию статистической физики. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1950.
4. Садовский М.В. Лекции по статистической физике. М.-Ижевск: ИКИ, 2003.
5. Заславский Г.М. Стохастичность динамических систем. М.: Наука, 1985.
6. Синай Я.Г. // ДАН СССР. 1963. Т. 153 С. 1261.
7. Косевич А.М., Ковалев А.С. Введение в нелинейную физическую механику. Киев: Наук. Думка, 1989.
8. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
9. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979.
10. Бражкин В.В. // УФН. 2006. Т. 176. С. 745.
11. Боголюбов Н.Н. Избранные труды по статистической физике. М.: Изд-во МГУ, 1979.
12. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966.

HIERARCHY OF TIMES FOR THE ESTABLISHMENT OF THE GIBBS DISTRIBUTION

Academician of the RAS V. V. Brazhkin^a

^a Institute for High Pressure Physics, Troitsk, Moscow, Russian Federation

It is shown that there are 3 characteristic time scales for the establishment of thermodynamic equilibrium: the time of thermalization of the system; the time for establishing a uniform temperature in the system after contact with the thermostat; and, finally, the time for establishing full ergodicity in the system. The first time is determined by particle collisions (in fluids) or multiphonon processes (in condensed media) and lies in the range from tens of picoseconds (in dense fluids) to microseconds (in pure crystals at low temperatures). The second time is determined by the thermal diffusivity and the size of the system, and for samples of millimeter sizes is seconds. The third time is determined by the diffusion rates of particles and can vary from hundreds of picoseconds (in gases and liquids) to astronomical times (in solids at low temperatures). The concept of ergodicity is discussed as applied to crystals and glasses.

Keywords: Gibbs distribution, local temperature, ergodicity