



## ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ПРОФИЛЯ МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ЕГО ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ

*Н. В. Азудов, А. Н. Малахов*

Исследованы температурные зависимости полученных точных значений времен жизни метастабильных состояний, описываемых кусочно-линейными и кусочно-параболическим потенциальными профилями. Показано, что при любой высоте потенциального барьера его форма, равно как и форма остальной части потенциального профиля, существенно влияют на время жизни метастабильного состояния  $\tau$  и, в частности, на его температурную зависимость. Найдено, что хорошо известный закон Аррениуса  $\tau = \theta_0 \exp(E/kT)$  ( $\theta_0 = \text{const}$ ) справедлив лишь для некоторых конкретных форм потенциального профиля и при малых интенсивностях флуктуаций  $kT \ll E$ . Показано, что различные отклонения температурной зависимости времен жизни метастабильных состояний от закона Аррениуса, когда префактор  $\theta_0$  становится функцией температуры  $\theta_0 = \theta_0(kT)$  могут быть объяснены как непараболическостью профилей, описывающих потенциальную яму и потенциальный барьер метастабильного состояния, так и учетом произвольного выбора высоты потенциального барьера  $E$  по отношению к интенсивности флуктуаций  $kT$ . В конце работы приведена таблица зависимости  $\theta_0(kT)$  для ряда конкретных форм потенциальных ям и барьеров при  $kT \ll E$ .

### Введение

1. Задача определения характерных времен индуцированных шумом переходов динамических систем через энергетические барьеры возникает при решении различных проблем в физике, химии и биологии [1-6]. В наиболее простом виде эта задача сводится к нахождению временных характеристик броуновского движения в потенциальном поле  $U(x)$  и описывается одномерным уравнением Ланжевена в пределе большой вязкости

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{dU(x)}{\eta dx} + \xi(t), \quad (1)$$

где  $\eta$  - вязкость,  $\xi(t)$  - случайная сила - белый гауссов шум,  $\langle \xi(t) \rangle = 0$ ,  $\langle \xi(t) \xi(t + \theta) \rangle = D\delta(\theta)$ ,  $D = 2kT/\eta$  - интенсивность шума,  $kT$  - температура. Как известно [1], уравнению (1) соответствует уравнение Фоккера - Планка (УФП)

для плотности вероятности  $W(x, t)$

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = \frac{kT}{\eta} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \frac{du(x)}{dx} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] W(x, t) \equiv \hat{L}_{\text{фп}} W(x, t) \quad (2)$$

с граничными условиями  $W(\pm\infty, t) = 0$ . Здесь  $\hat{L}_{\text{фп}}$  - оператор Фоккера - Планка,  $u(x) = U(x)/kT$  - безразмерный потенциал.

В настоящей статье рассматриваются динамические системы, обладающие потенциальными профилями, имеющими один минимум ( $x_{\text{min}} = 0$ ) и один максимум ( $x_{\text{max}} = L$ , рис. 1). Слева, при  $x < 0$  потенциал неограниченно возрастает, справа, при  $x > 0$  имеется барьер, безразмерная высота которого равна  $\beta \equiv E/kT$ ,  $E = U(L) - U(0)$  - так называемая энергия активации. За барьером при  $x \rightarrow \infty$   $U(x) \rightarrow -\infty$ . Такой потенциальный профиль описывает метастабильное состояние системы в точке  $x = 0$ . В отсутствие флуктуаций броуновская частица, однажды попав в минимум (то есть в метастабильное состояние), будет оставаться в нем бесконечно долго. Под воздействием флуктуаций частица за некоторое время может преодолеть потенциальный барьер и скатиться в бесконечно глубокую потенциальную яму, начинающуюся за барьером, что соответствует разрушению метастабильного состояния системы. Среднее время, за которое это произойдет, характеризует скорость преодоления потенциального барьера броуновскими частицами и называется временем жизни метастабильного состояния. В настоящей статье изучаются температурные зависимости времен жизни таких метастабильных состояний, описываемых некоторыми конкретными потенциальными профилями.

2. Известно, что основным фактором, определяющим время жизни метастабильного состояния  $\tau$  является безразмерная высота барьера  $\beta$ . Многие экспериментальные данные удовлетворительно описываются выражением

$$\tau = \theta_0 \exp(E/kT), \quad (3)$$

где  $\theta_0$  - характерное время системы, не зависящее от температуры. Выражение (3) хорошо известно также как закон Аррениуса, являющийся обобщением экспериментальных данных, применительно к скорости химических реакций  $r = \tau^{-1}$ . Теоретическое объяснение (3) было предложено Френкелем [7], а также Поланьи, Эйрингом и др. [8], и затем более детально на основе анализа УФП (2) Крамерсом [5]. Оно основано на предположении, что для малых интенсивностей воздействующих флуктуаций ( $kT \ll E$ ) вероятностное распределение  $W(x, t)$  внутри потенциальной ямы считается стационарным, бальцмановским  $W(x, t) \sim \exp(-U(x)/kT)$ .

Тем самым закон Аррениуса (3) справедлив только для высоких потенциальных барьеров  $\beta \gg 1$  и неявно предполагает, что форма потенциального барьера и ямы не оказывают существенного влияния на время жизни метастабильного состояния, имеет значение лишь высота потенциального барьера  $E$  и интенсивность флуктуаций  $kT$ . Параметры  $\theta_0$  и  $E$  формулы Аррениуса обычно определяются по графику аррениусовой прямой (то есть по графику температурной зависимости  $\ln(\tau)$  от  $1/kT$ ). С другой стороны, к настоящему времени накоплены многочисленные экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что в ряде случаев наблюдается отклонение от закона Аррениуса, то есть отклонение графика  $\ln[\tau(1/kT)]$  от прямой линии, например, явление аномальной диффузии в твердых телах [9] и при этом отсутствует общепринятая интерпретация этого отклонения [10].

3. В настоящей статье на основе использования точных значений времен жизни различных метастабильных состояний для произвольной высоты потенциального барьера показано, что различные отклонения температурной зависимости времен жизни метастабильных состояний от закона Аррениуса (3)

могут быть объяснены как непараболичностью профилей, описывающих потенциальную яму и потенциальный барьер метастабильного состояния, так и учетом произвольного выбора безразмерной высоты потенциального барьера. В конце работы приведены температурные зависимости  $\theta_0(kT)$ , соответствующие различным формам потенциальных барьеров и ям при  $kT \ll E$ , то есть полученные в рамках метода Крамерса.

### 1. Произвольная высота потенциального барьера. Точные результаты

1. Рассмотрим следующие безразмерные потенциальные профили, описывающие метастабильное состояние системы, изображенные на рис. 1-4, соответственно

$$u_{\text{par}}(x) = \beta \begin{cases} 2(x/L)^2, & x \leq L/2, \\ 1 - 2(x/L - 1)^2, & x \geq L/2, \end{cases} \quad (4)$$

$$u_{\text{rect}}(x) = \begin{cases} \infty & x = -L/2, \\ 0, & -L/2 < x < L/2, \\ \beta, & L/2 < x < 3L/2, \\ -\infty & x = 3L/2, \end{cases} \quad (5)$$

$$u_{\text{tri}}(x) = \beta \begin{cases} |x|/L, & x \leq L, \\ -x/L + 2, & x \geq L, \end{cases} \quad (6)$$

$$u_{\text{trap}}(x) = \beta \begin{cases} -x/l - 1/(2\mu) + 1/2, & x \leq (l - L)/2, \\ 0, & (l - L)/2 \leq x \leq (L - l)/2, \\ x/l - 1/(2\mu) + 1/2, & (L - l)/2 \leq x \leq (L + l)/2, \\ 1, & (L + l)/2 \leq x \leq (3L - l)/2, \\ -x/l + 3/(2\mu) + 1/2, & (3L - l)/2 \leq x. \end{cases} \quad (7)$$

Все эти потенциальные профили имеют одинаковую высоту  $\beta$  и одинаковую ширину  $L$  потенциального барьера и различаются только формой. Трапецевидный потенциальный прсфиль  $u_{\text{trap}}(x)$  является комбинацией прямоугольного  $u_{\text{rect}}(x)$  и

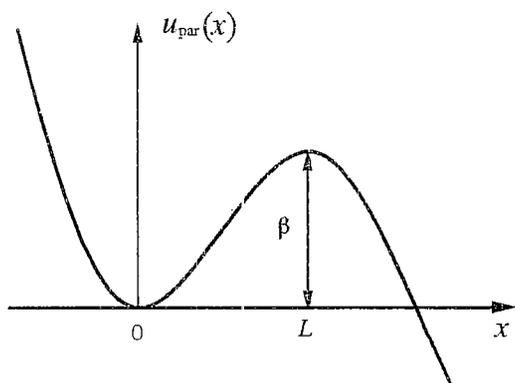


Рис. 1.

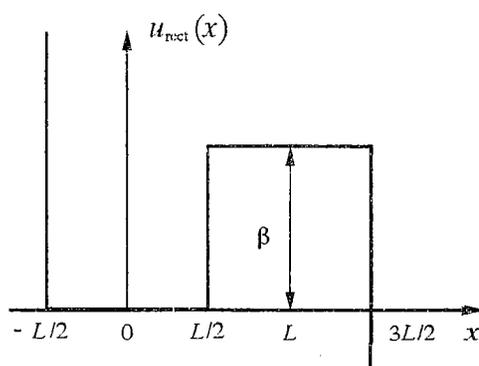


Рис. 2.

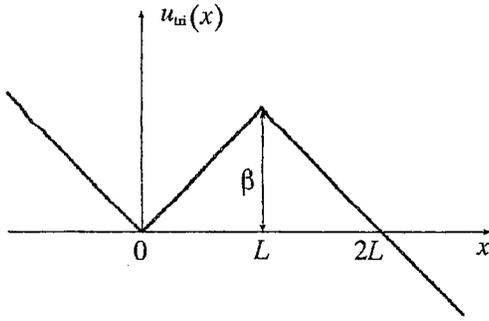


Рис. 3.

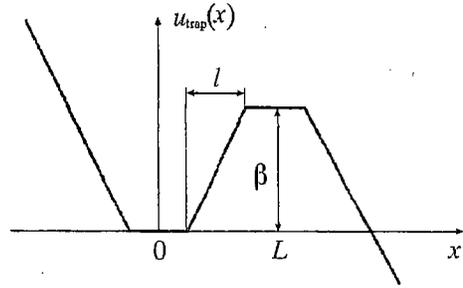


Рис. 4.

треугольного  $u_{\text{tri}}(x)$ . Безразмерный параметр  $\mu = l/L \in [0, 1]$  описывает относительную ширину наклонной части трапецевидного барьера. При  $\mu \rightarrow 0$  трапецевидный потенциальный профиль превращается в прямоугольный:  $u_{\text{trap}}(x) \rightarrow u_{\text{rect}}(x)$ ; при  $\mu \rightarrow 1$  - в треугольный:  $u_{\text{trap}}(x) \rightarrow u_{\text{tri}}(x)$ .

2. Время жизни метастабильных состояний определяется, согласно [11], как характерное время изменения вероятности нахождения частиц слева от барьера  $Q(t, L)$  от начального значения  $Q(0, L)$  до финального  $Q(\infty, L) = 0$ , поскольку с течением времени все частицы уйдут за барьер. Здесь

$$Q(t, L) = \int_{-\infty}^L W(x, t) dx.$$

Пусть в начальный момент  $t = 0$  все частицы находятся в точке  $x = 0$ , тогда  $Q(0, L) = 1$  и время жизни метастабильного состояния равно

$$\tau = \int_0^{\infty} Q(t, L) dt. \quad (8)$$

Используя результаты работ [12,13] для кусочно-параболического профиля и результаты работы [11] для кусочно-линейных потенциальных профилей, можно получить, согласно (8), следующие времена жизни рассматриваемых метастабильных состояний:

$$\tau_{\text{par}} = \theta_L \{ \pi/4 e^{\beta} [1 + (2/\pi)^{1/2} \int_0^{\beta^{1/2}} \exp(-t^2/2) dt]^2 + A(\beta^{1/2}) \}, \quad (9)$$

$$\tau_{\text{rect}} = \theta_L \beta (e^{\beta} + 3/4), \quad (10)$$

$$\tau_{\text{tri}} = \theta_L (1/\beta) (4 e^{\beta} - \beta - 3), \quad (11)$$

$$\tau_{\text{trap}} = \mu^2 \tau_{\text{tri}} + \theta_L \mu (1 - \mu) (4 e^{\beta} - 3/2) + (1 - \mu)^2 \tau_{\text{rect}}. \quad (12)$$

Здесь  $\theta_L = \eta L^2/E$  - величина, имеющая размерность времени и не зависящая от температуры,  $\beta = E/kT$  - безразмерная высота потенциального барьера. Входящая в (9) функция  $A(z)$  вычисляется по формуле [12,13]

$$A(z) = \int_0^z \exp(x^2/2) \left[ \int_{-\infty}^x \exp(-t^2/2) dt \right] dx$$

и может быть разложена на четное и нечетное слагаемые

$$A(z) = A^0(z) + A^1(z).$$

Для малых  $z \ll 1$

$$A^0(z) = z^2/2! + 2z^4/4! + 2 \cdot 4z^6/6! + \dots,$$

$$A^1(z) = (\pi/2)^{1/2}(z + z^3/3! + 3z^5/5! + 3 \cdot 5z^7/7! + \dots).$$

При  $z \gg 1$  функции  $A^0(z)$ ,  $A^1(z)$  представляются асимптотическим рядом:

$$A^0(z) = A^1(z) = (\pi/2)^{1/2} \exp(z^2/2)/z(z + 1/z^2 + 1 \cdot 3/z^4 + 1 \cdot 3 \cdot 5/z^6 + \dots).$$

Формулы (9) - (12) являются точными и справедливы при любой величине  $\beta \in [0; \infty]$ . Пусть для всех метастабильных состояний  $E = \text{const}$ ,  $L = \text{const}$  - высота и ширина размерного барьера фиксированы, и меняется лишь температура  $kT$ . В этом случае в формулах (9) - (12) будет изменяться только безразмерная высота потенциального барьера  $\beta \sim 1/kT$ .

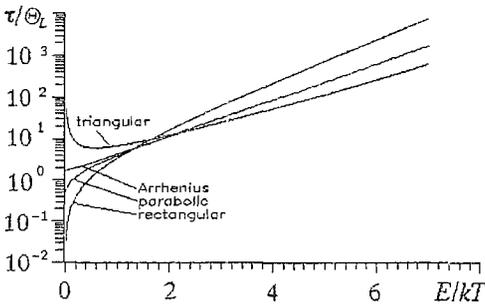


Рис. 5.

Как видно из сравнения (9) - (12), форма потенциального профиля существенно влияет на время жизни метастабильного состояния, поскольку при произвольной высоте барьера  $\beta$  все эти выражения различны. Графики  $\ln(\tau_i(\beta)/\theta_L)$ , соответствующие (9) - (11), изображены на рис. 5, где прямая линия, к которой стремится  $\tau_{\text{par}}(\beta)$  при  $\beta \rightarrow \infty$ , есть аррениусова прямая (3) ( $\theta_0 = \pi\theta_L/2$ ).

3. Начнем анализ со случая низких барьеров - большого шума. Интуитивно кажется, что чем больше интенсивность шума  $kT$ , выталкивающего частицу из потенциальной ямы, тем меньше должно быть время жизни любого метастабильного состояния. Однако, из (11) следует, что при  $kT \rightarrow \infty$  ( $\beta \rightarrow 0$ ) время жизни  $\tau_{\text{tri}} \rightarrow \infty$ , вместе с этим  $\lim_{\beta \rightarrow 0} \tau_{\text{rect}} = 0$  и  $\lim_{\beta \rightarrow 0} \tau_{\text{par}} = \text{const}$ . Такое сильно

качественное различие в поведении времен жизни метастабильных состояний можно понять, если рассмотреть, как меняются их безразмерные потенциальные профили  $u_{\text{par}}(x)$ ,  $u_{\text{rect}}(x)$  и  $u_{\text{tri}}(x)$  с увеличением температуры. В треугольном метастабильном потенциальном профиле  $u_{\text{tri}}(x)$  (см. рис. 3) с ростом температуры будет уменьшаться не только безразмерная высота барьера  $\beta$ , но и наклон стенок всего потенциального профиля. Это означает, что с увеличением интенсивности флуктуаций броуновской частице станет не только «легче» перескочить через барьер, но еще легче вернуться назад в область  $x < L$ , так как стенки барьера станут более пологими. Кроме того, уменьшение наклона левой стенки потенциальной ямы означает, что частица, прежде чем преодолеть барьер, может достаточно далеко сместиться в область  $x < 0$ . Все это замедляет уменьшение времени жизни треугольного метастабильного состояния с увеличением  $kT$ , а начиная с  $kT \sim 2E$  время жизни этого метастабильного состояния уже увеличивается с ростом  $kT$ . При  $kT \rightarrow \infty$  диффузия через барьер становится настолько медленной, что определение (8) для времени жизни метастабильного состояния перестает работать и дает  $\tau_{\text{tri}} = \infty$ .

В прямоугольном безразмерном потенциальном профиле  $u_{\text{rect}}(x)$  с ростом  $kT$  будет уменьшаться лишь высота барьера  $\beta$ , в то время как положение и наклон вертикальных стенок ямы и барьера останутся неизменными. Таким образом, в потенциальном профиле  $u_{\text{rect}}(x)$  при любых температурах диффузия броуновской частицы влево всегда ограничена точкой  $x = -L/2$ , а после попадания в точку

$x = 3L/2$ , то есть в бесконечно глубокую потенциальную яму, частица уже никогда оттуда не возвратится. Поэтому время жизни метастабильного состояния, описываемого ступенчатым потенциальным профилем,  $\tau_{\text{rect}} \rightarrow 0$  при  $kT \rightarrow \infty$ .

Время жизни метастабильного состояния, описываемого кусочно-параболическим потенциальным профилем  $u_{\text{par}}(x)$ , занимает, в этом смысле, промежуточное положение: при  $kT \rightarrow \infty$ ,  $\tau_{\text{par}} \rightarrow \text{const}(kT) \neq 0$ . Наклон стенок безразмерного потенциального профиля  $u_{\text{par}}(x)$ , конечно, уменьшается с ростом  $kT$ , но вместе с этим остается при  $x \rightarrow \pm\infty$  существенно большим, чем для треугольного потенциального профиля. Это ограничивает диффузию броуновской частицы влево в область  $x < 0$  и одновременно сдерживает ее возвращение из забарьерной области  $x > L$ .

Для трапецевидного метастабильного состояния из (12) следует, что первое слагаемое пропорциональное  $\tau_{\text{tri}}$  характеризует вклад от пологих стенок барьера и ямы. Последнее слагаемое в (12) пропорциональное  $\tau_{\text{rect}}$  описывает вклад от плоских дна ямы и вершины барьера. При больших температурах  $kT \gg E$ ,  $\beta \ll 1$ ,  $\tau_{\text{trap}} \rightarrow \tau_{\text{tri}}$  для любого  $\mu \neq 0$ , то есть первое слагаемое в выражении (12) будет определяющим. Следовательно, в этом случае вид температурной зависимости времени жизни (12) определяется формой стенок потенциальных барьера и ямы. Это связано с тем, что при больших температурах безразмерная высота барьера настолько мала, что его практически не существует и, поэтому, время жизни метастабильного состояния определяется поведением потенциала при  $x \rightarrow \pm\infty$ .

Таким образом, при большой интенсивности возмущающего шума по сравнению с высотой барьера ( $kT \gtrsim E$ ) форма потенциального профиля существенно влияет на величину времени жизни метастабильного состояния вплоть до того, что это время, вопреки интуитивным представлениям, может возрастать с ростом температуры.

4. Рассмотрим теперь времена жизни метастабильных состояний в пределе малых температур, то есть в пределе высоких потенциальных барьеров.

Из точных формул (9) - (12) следует, что при  $e^{\beta} \gg \beta$

$$\tau_{\text{par}} \approx \theta_L(\pi/2)e^{\beta} \sim e^{E/kT}, \quad (13)$$

$$\tau_{\text{rect}} \approx \theta_L\beta e^{\beta} \sim (1/kT) e^{E/kT}, \quad (14)$$

$$\tau_{\text{tri}} \approx \theta_L(4/\beta)e^{\beta} \sim kTe^{E/kT}, \quad (15)$$

$$\tau_{\text{trap}} \approx \theta_L[4\mu^2/\beta + 4\mu(1-\mu) + (1-\mu)^2]e^{\beta} \sim [4\mu^2kT + 4\mu(1-\mu) + (1-\mu)^2/kT]e^{E/kT}. \quad (16)$$

Отсюда видно, что основным фактором, определяющим температурную зависимость времен жизни, при малых температурах становится аррениусов множитель  $\exp(E/kT)$ . Вместе с этим, влияние формы метастабильных потенциальных профилей на температурную зависимость времен жизни переносится в предэкспоненциальный множитель. Формула (13) есть фактически закон Аррениуса (3), так как в нем предэкспоненциальный множитель не зависит от температуры.

В (14)-(16) зависимость предэкспоненциального множителя от температуры оказывается разной. Это связано с различной зависимостью от температуры времен релаксации в соответствующих потенциальных минимумах. В самом деле, если записать выражения (13) - (16) для времен жизни метастабильных состояний в следующем виде:

$$\tau_{\text{par}} \approx \theta_{p1}e^{\beta}, \quad \tau_{\text{rect}} \approx \theta_{p2}e^{\beta}, \quad \tau_{\text{tri}} \approx \theta_{p3}e^{\beta}, \quad \tau_{\text{trap}} \approx \theta_{p4}e^{\beta},$$

то окажется, что времена  $\theta_{p1}$ ,  $\theta_{p2}$ ,  $\theta_{p3}$  и  $\theta_{p4}$  есть ни что иное, как времена релаксации плотности вероятности  $W(x, t)$  к стационарному распределению

$W_{st}(x) \sim \exp(-U(x)/kT)$  в параболической, в прямоугольной, в треугольной и трапециевидной потенциальных ямах, соответственно. Таким образом, множитель  $\theta_0$  в формуле Аррениуса (3) имеет смысл времени установления стационарного распределения  $W_{st}(x)$  в соответствующей потенциальной яме. Температурные зависимости времен релаксации в потенциальных ямах различной формы проанализированы методами кумулянтного анализа в работе [14], где показано, что лишь в параболической потенциальной яме (то есть в случае, когда уравнение (1) линейно) время релаксации не зависит от интенсивности воздействующих флуктуаций, в то время как непараболическая потенциальная яма ведет к сильной зависимости времени релаксации от интенсивности флуктуаций (см. также [12]).

Как следует из (16), при температурах малых настолько, что  $\beta \gg 1$ , время жизни трапециевидного метастабильного состояния определяется формами дна ямы и вершины барьера, поскольку в этом случае  $\tau_{\text{пар}} \rightarrow \tau_{\text{rect}}$ . Это объясняется тем, что если тепловая энергия броуновской частицы мала, то она надолго задерживается на участках, где регулярная сила  $F(x) = -dU(x)/dx$  наименьшая, то есть там, где почти ничто не заставляяет ее двигаться. Поэтому при низких температурах именно формы этих участков (в случае метастабильного потенциального профиля - это как раз дно ямы и вершина барьера) определяют температурную зависимость предэкспоненциального множителя в выражении для времени жизни метастабильного состояния. Форма же стенок барьера и ямы становится несущественной.

Таким образом, различие в температурной зависимости времен жизни метастабильных состояний, вызванное различной формой потенциальных профилей, описывающих эти метастабильные состояния, имеет место при любой высоте безразмерного потенциального барьера, и можно сказать, что это различие обязано разной ангармоничности колебаний в непараболических потенциальных ямах.

Кроме того, обобщая вышесказанное, можно утверждать, что какой бы ни была форма всего потенциального профиля, описывающего метастабильное состояние, температурная зависимость времени жизни при высоких температурах будет определяться поведением потенциального профиля при  $x \rightarrow \pm\infty$ , а при низких - формой дна ямы, формой вершины барьера и высотой барьера. И если, например, некоторый потенциальный профиль  $u(x)$  при  $x \rightarrow \pm\infty$  будет линейным, то при высоких температурах  $kT \gg E$  зависимость времени жизни  $\tau$  такого метастабильного состояния будет совпадать с  $\tau_{\text{ли}}(kT)$ . Или, если форма  $u(x)$  при  $x \rightarrow \pm\infty$  будет параболической, то при  $kT \gg E$  температурная зависимость  $\tau(kT)$  будет иметь вид  $\tau_{\text{par}}(kT) = \text{const}$  и т. д. Если же дно ямы и вершина барьера метастабильного потенциального профиля будут плоскими, то при малых температурах  $kT \ll E$ , какой бы ни была форма остальной части потенциального профиля, температурная зависимость времени жизни такого метастабильного состояния будет иметь вид  $\tau_{\text{rect}}(kT)$  (10). Если дно ямы и вершина барьера имеют параболическую форму, то при  $kT \ll E$  температурная зависимость будет аррениусовой (3) и т. д.

5. До сих пор мы анализировали метастабильные потенциальные профили, имеющие одинаковые по форме яму и барьер. Поставим вопрос: как влияет на время жизни метастабильного состояния отдельно форма ямы и отдельно форма потенциального барьера.

Для того, чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим метастабильные состояния, описываемые потенциальными профилями  $u_1(x)$  и  $\tilde{u}_1(x)$ , изображенными на рис. 6, а, б и имеющими различные формы ямы и барьера. Заметим, что эти профили можно считать взаимоперевернутыми. Форма ямы (барьера) одного профиля переходит в форму барьера (ямы) другого.

Времена жизни этих метастабильных состояний, как можно вычислить на основании [11], оказываются одинаковыми

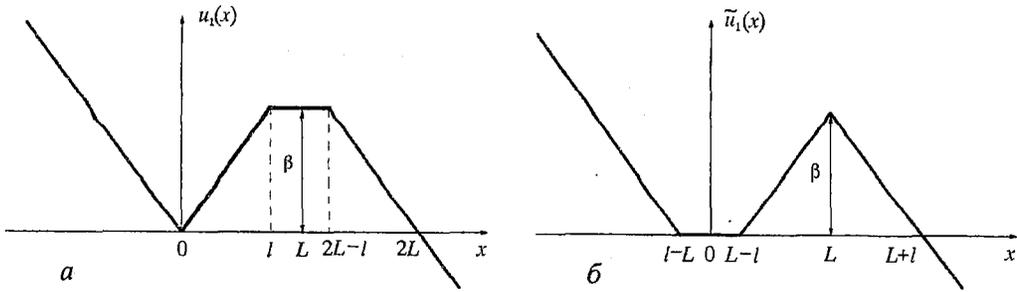


Рис. 6

$$\tau_1 = \tilde{\tau}_1 = \theta_L [\mu^2(4e^\beta - \beta - 3)/\beta + \mu(1 - \mu)(4e^\beta - 1) + (1 - \mu)^2 3/2\beta]. \quad (18)$$

Как и должно быть, при  $l = L$  ( $\mu = 1$ ) время жизни  $\tau_1$  совпадает с  $\tau_{\text{ин}}$ . Из сравнения значений (18) и (11) следует, что введение плоского участка в потенциальный профиль  $u_{\text{ин}}(x)$  как дна ямы, так и вершины барьера одинаково изменяет время жизни метастабильного состояния.

Согласно (18) при высоком барьере  $kT \ll E$  температурная зависимость времени жизни  $\tau_1$  соответствует закону Аррениуса (3):  $\tau_1 \approx \tilde{\tau}_1 \sim \mu(1 - \mu)\exp(E/kT)$ , хотя формы ямы и барьера непараболические. Это интересное обстоятельство обязано тому, что ускорение диффузии броуновской частицы из треугольной ямы по сравнению с законом Аррениуса (параболическая яма) компенсируется замедлением диффузии на плоской вершине барьера и наоборот. Следовательно, на время жизни метастабильного состояния влияет не только форма высокого барьера, но и форма добарьерной части потенциального профиля. С более общей позиции это рассматривается в следующем разделе.

С увеличением температуры, при  $kT \gg E$  (низкий барьер) формы барьера и ямы перестают сказываться и температурная зависимость времени жизни определяется формой потенциала  $u_1(x)$  при  $x \rightarrow \pm\infty$ , поэтому  $\tau_1 = \tilde{\tau}_1 \rightarrow \tau_{\text{ин}}$  при  $\beta \rightarrow 0$ .

**6.** Обратим теперь внимание на факт совпадения  $\tau_1$  и  $\tilde{\tau}_1$  для потенциальных профилей, изображенных на рис. 6. Это совпадение вовсе не связано с конкретным видом выбранных профилей, поскольку можно привести примеры других пар метастабильных состояний, обладающих этим же свойством. Дело здесь в свойствах симметрии решений УФП для взаимоперевёрнутых потенциальных профилей  $u(x)$  и  $\tilde{u}(x)$ , описывающих метастабильные состояния. Как показал Ризкин [1, стр.118], если эти профили связаны условием  $\tilde{u}(x) = -u(x)$ , то времена жизни таких метастабильных состояний  $\tau_1$  и  $\tilde{\tau}_1$ , определяемые как обратные величины наименьших ненулевых собственных значений оператора Фоккера - Планка (2), совпадают. Поскольку любые временные характеристики броуновского движения в потенциальном профиле  $u(x)$ , определенные с помощью (8), не изменяются при замене  $u(x) \rightarrow u(a-x) - b$  (здесь  $a, b$  произвольные величины), то совпадение времен жизни метастабильных состояний будет иметь место и для профилей, связанных условием  $\tilde{u}(x) = -u(a-x) + b$ . В частности, это соответствует профилям рис. 6 ( $a = L, b = \beta$ ).

Таким образом, какие-либо изменения формы потенциальной ямы или аналогичные им изменения формы потенциального барьера могут быть равносильны с точки зрения их влияния на время жизни метастабильного состояния, в том числе и на его температурную зависимость.

## 2. Высокие барьеры. Приближение Крамерса

**1.** Для низких температур ( $kT \ll E$ ), то есть для случая высоких потенциальных барьеров  $\beta$ , круг различных потенциальных ям и потенциальных

барьеров, рассматриваемых с точки зрения их влияния на температурную зависимость времени жизни метастабильных состояний, может быть существенно расширен, поскольку в этом случае можно обойтись без точных решений УФП и пользоваться приближенным методом Крамерса [5] для вычисления скорости перехода через барьер  $r$  и, следовательно, времени жизни метастабильного состояния  $\tau = 1/r$ . Расчеты показывают, что для произвольных потенциальных профилей дна ямы  $U_w(x)$  и вершины барьера  $E - U_b(x)$  при  $\beta \gg 1$  ( $kT \ll E$ ) время релаксации метастабильного состояния может быть записано в следующем виде:

$$\tau = \theta_0(kT) \exp(E/kT), \tag{19}$$

где 
$$\theta_0(kT) = \eta/(kT) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-U_w(x)/kT) dx \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-U_b(x)/kT) dx. \tag{20}$$

Отсюда следует, что при высоком барьере время жизни метастабильного состояния и его температурная зависимость определяются лишь профилем дна ямы и профилем вершины барьера, в то время как влиянием остальной части потенциального профиля можно пренебречь.

Если дно потенциальной ямы и вершина барьера параболически

$$U_w(x) = bx^2, \quad U_b(x) = b(x - L)^2,$$

то из (20) получаем  $\theta_0 = \text{const}$  и, следовательно, закон Аррениуса (3). Однако, если взять другие функции  $U_w(x)$  и  $U_b(x)$  соответствующие, например, треугольному или ступенчатому метастабильным потенциальным профилям, то из (19), (20) мы получим времена жизни метастабильных состояний (15) и (14), соответственно.

2. Значения интегралов в выражении (20) в общем случае произвольных  $U_w(x)$  и  $U_b(x)$  неизвестны, однако температурную зависимость  $\theta_0(kT)$  с точностью до постоянного множителя в ряде случаев можно найти. Если, например, описывать потенциальные яму и барьер степенными функциями:  $U_w(x) = c|x|^p$ ,  $U_b(x) = d|x|^q$  ( $p, q > 0$ ), то согласно (19), (20) время жизни  $\tau(kT)$  будет иметь следующий вид:

$$\tau = B(kT)^{1/p+1/q-1} \exp(E/kT) = \theta_0(kT) \exp(E/kT),$$

где не зависящий от температуры множитель  $B$  определяется по формуле

$$B = \eta c^{-1/p} d^{-1/q} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-|y|^p) dy \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-|z|^q) dz.$$

В таблице приведены температурные зависимости предэкспоненциального множителя  $\theta_0(kT)$  для ряда потенциальных барьеров и ям различной формы. Для рассматриваемых в таблице функций  $U_w(x)$  и  $U_b(x)$  зависимость  $\theta_0(kT)$  меняется от  $\theta_0 \sim (kT)^3$  до  $\theta_0 \sim (kT)^{-1}$ . Из таблицы следует, что аррениусовая зависимость (3) ( $\theta_0(kT) = \text{const}$ ) возникает лишь для тех конкретных форм потенциальных ямы и барьера, для которых  $1/p+1/q=1$ . Так будет для параболических дна и вершины ( $p = 2, q = 2$ ), а также для плоского дна ( $p = \infty$ ) и треугольного барьера ( $q = 1$ ), и наоборот, для треугольного дна ( $p = 1$ ) и плоского барьера ( $q = \infty$ ), что, в частности, согласуется с точной формулой (18) при  $kT \ll E$ .

Заметим, что все рассмотренные в данной статье точные формулы для времен жизни метастабильных состояний (9)-(12), (18) переходят в соответствующие приближенные, полученные методом Крамерса не при  $\beta \gg 1$ , как это предполагалось в [5], а уже при  $\exp \beta \gg \beta$  (или  $\beta \geq 4$ ).

Таблица

$\Theta_0(kT) \sim$		$U_b(x) \sim$					
		$ x ^{1/2}$	$ x ^{2/3}$	$ x $	$x^2$	$x^4$	$ x ^\infty,  x  \leq 1$
$U_w(x) \sim$	$ x ^{1/2}$	$(kT)^3$	$(kT)^{5/2}$	$(kT)^2$	$(kT)^{3/2}$	$(kT)^{5/4}$	$(kT)^1$
	$ x ^{2/3}$	$(kT)^{5/2}$	$(kT)^2$	$(kT)^{3/2}$	$(kT)^1$	$(kT)^{3/4}$	$(kT)^{1/2}$
	$ x $	$(kT)^2$	$(kT)^{3/2}$	$(kT)^1$	$(kT)^{1/2}$	$(kT)^{1/4}$	$(kT)^0$
	$x^2$	$(kT)^{3/2}$	$(kT)^1$	$(kT)^{1/2}$	$(kT)^0$	$(kT)^{-1/4}$	$(kT)^{-1/2}$
	$x^4$	$(kT)^{5/4}$	$(kT)^{3/4}$	$(kT)^{1/4}$	$(kT)^{-1/4}$	$(kT)^{-1/2}$	$(kT)^{-3/4}$
	$ x ^\infty,$	$(kT)^1$	$(kT)^{1/2}$	$(kT)^0$	$(kT)^{-1/2}$	$(kT)^{-3/4}$	$(kT)^{-1}$
	$ x  \leq 1$						

### Заключение

1. Итак, форма потенциального барьера, равно как и форма остальной части потенциального профиля, описывающего метастабильное состояние, существенно влияют на время жизни метастабильного состояния и, в частности, на его температурную зависимость.

2. При высоких температурах  $kT \gg E$  влияние формы потенциального профиля особенно значительно. В этом случае время жизни метастабильного состояния может быть как убывающей, так и возрастающей функцией температуры. Температурная зависимость  $\tau(kT)$  определяется поведением метастабильного потенциального профиля  $U(x)$  при  $x \rightarrow \pm \infty$ .

3. При  $kT \ll E$  температурная зависимость времени жизни метастабильного состояния в общем случае имеет вид  $\tau = \theta_0(kT) \exp(E/kT)$ , где  $\theta_0(kT)$  - функция от температуры, определяемая формой вершины потенциального барьера и формой дна потенциальной ямы.

Авторы благодарны А.Л.Панкратову за обсуждение полученных результатов и ценные советы.

Данная работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 94-02-04698а).

### Библиографический список

1. Risken H. The Fokker - Planck Equation. Methods of Solution and Applications. Springer-Verlag, 1989.
2. Hänggi P., Talkner P., Borkovec M. Reaction-rate theory: fifty years after Kramers // Rev. Mod. Phys. 1990. Vol. 62. P. 251.
3. Анищенко В.С., Нейман А.Б. Статистические свойства эффекта перемежаемости в квазигиперболических системах // ЖТФ. 1990. Т. 60, вып. 1. С. 3.
4. Туницкий Н.Н., Каминский В.В., Тимашев С.Ф. Методы Физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972.
5. Kramers H.A. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions // Physica. 1940. Vol. 7. P. 284.
6. De Rise George, Adam John A. A generalization of a solvable model in population dynamics // J.Phys.A. 1990. Vol. 23, №. 14. P.L727.

7. Frenkel J // Z. Phys. 1924. Vol. 26. P. 37. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука 1975.

8. Evans M.G. and Polanyi M. // Trans. Far. Soc. 1935. Vol. 31 P. 875; Stearn A.E. and Eyring H. // J. Chem. Phys. 1935. Vol. 3. P. 778; Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.

9. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974.

10. Köhler U., Herzog Ch. On the correlation between self-diffusion and the low-frequency LA 2/3 <111> phonon mode in b.c.c. metals // Phil. Mag. A. 1988. Vol. 58. P. 769.

11. Агудов Н.В., Малахов А.Н. Нестационарная диффузия через произвольный кусочно-линейный потенциальный профиль. Точное решение и временные характеристики // Изв. вузов. Радиофизика. 1993. Т. 36, № 2. С. 148.

12. Малахов А.Н., Панкратов А.Л. Временные характеристики диффузии через произвольный кусочно-параболический потенциальный профиль. Точное решение. Н.Новгород: ННГУ (8.08.1994) 48 с. Деп. в ВИНИТИ N 2057-В94.

13. Малахов А.Н., Панкратов А.Л. Времена стохастических переходов в кусочно-параболических бистабильных системах с шумом // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика (в этом же номере).

14. Малахов А.Н. Кумулянтный анализ случайных негауссовых процессов и их преобразований. М.: Сов. радио, 1978.

Нижегородский государственный  
университет

Поступила в редакцию 12.11.94

## THE EFFECT OF THE SHAPE OF THE POTENTIAL PROFILE OF THE METASTABLE STATE ON ITS LIFE TIME TEMPERATURE DEPENDENCE

*N. V. Agoudov, A. N. Malakhov*

The temperature dependences of the derived exact values of the life times of the metastable states described by some piece-wise linear and piece-wise parabolic potential profiles are investigated. The shape of the potential barrier along with the shape of the other potential profile parts is shown to effect essentially on the metastable state life time  $\tau$  and on its temperature dependence at any values of the potential barrier height  $E$ . It is demonstrated that well-known Arrhenius law  $\tau = \theta_0 \exp(E/kT)$  ( $\theta_0 = \text{const}$ ) is correct only for some particular shapes of the potential profile and under small intensity of fluctuations  $kT \ll E$ . It is shown that various deviations of the temperature dependence of the metastable state life times from the Arrhenius law when the prefactor  $\theta_0$  becomes a function of the temperature, may be explained by the taking into account both the nonparabolic shapes of potential barrier and well and the arbitrary choice of the potential barrier height  $E$  in comparison with the fluctuation intensity  $kT$ . The various dependences of  $\theta_0(kT)$  caused by the different specific shapes of the potential wells and barriers under  $kT \ll E$  are given at the end of this paper.



Агудов Николай Викторович - родился в 1967 году в Горьком, окончил радиофизический факультет Нижегородского государственного университета (1991). Аспирант кафедры статистической радиофизики ННГУ. Область научных интересов: шумы и флуктуации в нелинейных динамических системах, броуновское движение.