

УДК 539.3:539.4

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГАРМОНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

© 2017 г. В. А. Кузькин^{1,2}, А. М. Кривцов^{1,2,*}Представлено академиком РАН Н.Ф. Морозовым 18.04.2016 г.
Поступило 25.05.2016 г.

В работе рассматриваются два высокочастотных тепловых процесса, происходящие при переходе гармонических кристаллов в состояние термодинамического равновесия: выравнивание кинетической и потенциальной энергий и перераспределение энергии по пространственным направлениям. Получено уравнение с детерминированными начальными условиями, описывающее оба процесса. Решение уравнения показывает, что данные процессы происходят на временах порядка десяти периодов колебаний атомов, после чего система практически переходит в стационарное состояние. Аналитически показано, что в гармонических кристаллах тензор температуры, вообще говоря, не является шаровым даже в стационарном состоянии. Для треугольной решетки выведена формула, связывающая стационарное значение тензора температуры с начальными условиями. Определена функция, описывающая процесс выравнивания кинетической и потенциальной энергий. Показано, что их разность (лагранжиан) совершает затухающие колебания с амплитудой, обратно пропорциональной времени. Аналитические выводы подтверждены компьютерным моделированием.

DOI: 10.7868/S0869565217050103

Описание неравновесных тепловых процессов в кристаллах является актуальной проблемой современной механики и физики твердого тела и имеет особую значимость в связи с развитием нанотехнологий [1]. В настоящей работе рассматриваются быстрые тепловые процессы [2–4], происходящие при переходе системы из неравновесного состояния в состояние термодинамического равновесия [5]. Начальное неравновесное состояние может быть вызвано, например, фемтосекундным или аттосекундным лазерным воздействием [6] или прохождением ударных волн [7]. В таком состоянии кинетическая и потенциальная энергии хаотического движения атомов не равны, а также могут быть не равны температуры в различных направлениях¹ [7]. Компьютерное моделирование показывает, что в гармонических кристаллах при переходе к состоянию термодинамического равновесия реализуется два процес-

са: выравнивание кинетической и потенциальной энергий [2, 3, 8] и перераспределение энергии между пространственными направлениями. Характерное время протекания данных переходных процессов составляет порядка десяти периодов колебаний атомов².

Настоящая работа посвящена аналитическому описанию упомянутых выше быстрых тепловых процессов и является обобщением работ [2, 4] на многомерный случай. Рассматривается бесконечный двух- или трехмерный гармонический кристалл, в котором заданы случайные начальные скорости и перемещения частиц. Основным используемым аппаратом является корреляционный анализ [2, 4, 9–11]. Производится переход от стохастической начальной задачи для перемещений частиц³ к детерминированной задаче относительно обобщенных энергий [2–4, 10, 11]. На основе решения детерминированной задачи определяется закон выравнивания кинетической и потенциальной энергий, а также получаются равновесные значения температур, соответствующих различным направлениям.

Рассмотрим бесконечную простую кристаллическую решетку, в которой ближайшие соседи взаимодействуют посредством линеаризованных

¹ Здесь и далее имеется в виду кинетическая температура, равная кинетической энергии хаотического движения атомов.

¹ Институт проблем машиноведения
Российской Академии наук, Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого

*E-mail: akrivtsov@bk.ru

² Под периодом понимается величина $\tau_* = 2\pi\sqrt{m/C}$, где m – масса атома, C – жесткость межатомной связи.

³ Случайность вносится начальными условиями.

(гармонических) сил. Для идентификации частиц используются их радиусы-векторы в недеформированном состоянии. Динамика решетки описывается дифференциально-разностным уравнением⁴.

$$\dot{\mathbf{v}}(\mathbf{r}) = \mathcal{D} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}), \quad \mathcal{D} = \omega_*^2 \sum_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha} \Delta_{\alpha}^2, \quad (1)$$

$$\Delta_{\alpha}^2 \mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_{\alpha}) - 2\mathbf{u}(\mathbf{r}) + \mathbf{u}(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\alpha}),$$

где $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ – перемещение и скорость частицы с радиусом-вектором \mathbf{r} ; \mathcal{D} – тензорный разностный оператор; \mathbf{a}_{α} – вектор, соединяющий две соседние частицы; $\mathbf{e}_{\alpha} = \mathbf{a}_{\alpha}/|\mathbf{a}_{\alpha}|$; $\omega_* = \sqrt{C/m}$; C – жесткость связи; m – масса частицы. Суммирование ведется по неколлинеарным направлениям связей α . В частности, в квадратной решетке $\alpha = 1, 2$, в треугольной решетке $\alpha = 1, 2, 3$. В начальный момент времени перемещения и скорости частиц имеют вид

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_0(\mathbf{r}), \quad \mathbf{v}(\mathbf{r}) = \mathbf{v}_0(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где \mathbf{u}_0 , \mathbf{v}_0 – независимые случайные векторы с нулевым математическим ожиданием.

Уравнение (1) с начальными условиями (2) полностью определяют динамику кристалла. В принципе, оно может быть решено аналитически. Однако при описании макроскопических тепловых процессов интерес представляет не случайные движения отдельных частиц, а изменения статистических характеристик, таких как температура.

В работах [2, 3, 10, 11] показано, что для получения замкнутой системы уравнений температуры недостаточно. Замкнуть систему позволяет рассмотрение обобщенных энергий. Введем обобщенные (двухчастичные) кинетические \mathbf{K} и потенциальные $\mathbf{П}$ энергии, определенные для пары частиц i и j с радиусами-векторами \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j :

$$\mathbf{K}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{m}{2} \langle \mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \rangle, \quad (3)$$

$$\mathbf{П}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -\frac{m}{4} (\mathcal{D} \cdot \langle \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \rangle + \langle \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \rangle \cdot \mathcal{D}).$$

Здесь $\mathbf{v}_i = \mathbf{v}(\mathbf{r}_i)$; угловые скобки обозначают математическое ожидание. При $i = j$ следы тензоров \mathbf{K} , $\mathbf{П}$ соответствуют кинетической и потенциальной энергиям, приходящимся на частицу. Введем также тензорную температуру [7]:

$$\frac{1}{2} k_B \mathbf{T}(\mathbf{r}_i) = \frac{m}{2} \langle \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i \rangle = \mathbf{K}_{i=i}, \quad (4)$$

где k_B – постоянная Больцмана, d – размерность пространства. Кинетическая температура T связана с тензором \mathbf{T} соотношением $T = (1/d) \text{tr} \mathbf{T}$. Бу-

дем также использовать обобщенную полную энергию \mathbf{H} и обобщенный лагранжиан \mathbf{L} :

$$\mathbf{H} = \mathbf{K} + \mathbf{П}, \quad \mathbf{L} = \mathbf{K} - \mathbf{П} \quad (5)$$

Далее рассматриваются процессы, происходящие в однородно нагретом кристалле. Предполагается, что обобщенные энергии удовлетворяют соотношениям

$$\mathbf{K}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad \mathbf{П}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \mathbf{П}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j).$$

Далее аргумент $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ для краткости будет опущен. Отметим, что множество точек, задаваемых векторами $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, образует ту же решетку, что и частицы кристалла.

Покажем, что для обобщенной полной энергии \mathbf{H} выполняется несколько законов сохранения. Используя уравнение движения (1), вычислим производную от \mathbf{H} :

$$\dot{\mathbf{H}} = \mathcal{D} \cdot \mathbf{q} - \mathbf{q} \cdot \mathcal{D}, \quad \mathbf{q} = \frac{m}{4} \langle \mathbf{u}_i \mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i \mathbf{u}_j \rangle. \quad (6)$$

Домножая уравнение (6) на \mathcal{D}^n , получим искомые законы сохранения:

$$\mathcal{D}^n \cdot \dot{\mathbf{H}} = \text{const}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (7)$$

В случае $n = 0$ и $i = j$ формула (7) дает закон сохранения энергии. Из теоремы Гамильтона–Кэли следует, что количество независимых законов (7) равно размерности пространства.

Выведем уравнения, описывающие динамику обобщенных энергий. Дифференцируя обобщенный лагранжиан \mathbf{L} с учетом уравнения динамики решетки (1), получим

$$\ddot{\mathbf{L}} - 2(\mathcal{D} \cdot \ddot{\mathbf{L}} + \ddot{\mathbf{L}} \cdot \mathcal{D}) + \mathcal{D}^2 \cdot \mathbf{L} - 2\mathcal{D} \cdot \mathbf{L} \cdot \mathcal{D} + \mathbf{L} \cdot \mathcal{D}^2 = 0, \quad (8)$$

где $\mathcal{D}^2 = \mathcal{D} \cdot \mathcal{D}$. Уравнению (8) также удовлетворяют величины \mathbf{K} , $\mathbf{П}$, \mathbf{H} . Соответствующие начальные условия однозначно определяются начальными смещениями и скоростями частиц (2). Таким образом, динамика обобщенных энергий определяется уравнением (8) с детерминированными начальными условиями.

Компьютерное моделирование показывает, что после достаточно быстрого переходного процесса кристалл практически приходит в стационарное состояние⁵. Определим связь обобщенных энергий в стационарном состоянии с начальными условиями. Отбрасывая производные в уравнении (8), записанном для \mathbf{H} , и используя законы сохранения (7), получим систему уравнений для определения стационарных значений обобщенных энергий:

⁴ Уравнение эквивалентно бесконечной системе обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка.

⁵ Стационарным называется состояние, в котором вторые производные по времени от ковариаций скоростей и перемещений равны нулю.

$$\text{tr}\mathbf{H} = \text{tr}\mathbf{H}_0, \quad \mathcal{D} \cdot \mathbf{H} = \mathcal{D} \cdot \mathbf{H}_0, \quad \mathcal{D}^2 \cdot \mathbf{H} = \mathcal{D}^2 \cdot \mathbf{H}_0, \quad (9)$$

$$\mathcal{D}^2 \cdot \mathbf{H} - 2\mathcal{D} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathcal{D} + \mathbf{H} \cdot \mathcal{D}^2 = 0,$$

где \mathbf{H}_0 – начальное значение обобщенной полной энергии. Для определения соотношения между обобщенной кинетической и потенциальной энергиями воспользуемся тождеством $\frac{m}{4} \langle \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \rangle \ddot{\cdot} = \mathbf{L}$. В стационарном состоянии левая часть данного уравнения обращается в нуль, следовательно:

$$\mathbf{K} = \mathbf{\Pi} = \frac{1}{2} \mathbf{H}. \quad (10)$$

Уравнение (10) и первое уравнение системы (9) определяют следы обобщенных энергий: $\text{tr}\mathbf{K} = \text{tr}\mathbf{\Pi} = \frac{1}{2} \text{tr}\mathbf{H}_0$. При $i = j$ данное соотношение означает равенство кинетической и потенциальной энергий в стационарном состоянии, что также следует из теоремы о вириале. Девиаторы обобщенных энергий находятся из решения уравнений (9), (10).

Полученные выше соотношения справедливы как в двумерном, так и в трехмерном случае. В качестве примера рассмотрим переход к стационарному состоянию в треугольной решетке. В начальный момент времени частицы имеют случайные начальные скорости, а их перемещения равны нулю. При этом начальные условия для \mathbf{L} имеют вид:

$$\mathbf{L} = \mathbf{H} = \mathbf{K}_0 \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j),$$

$$\mathbf{K}_0 = \frac{m}{2} \langle \mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \rangle, \quad \dot{\mathbf{L}} = 0, \quad (11)$$

$$\ddot{\mathbf{L}} = 2(\mathcal{D} \cdot \mathbf{L} + \mathbf{L} \cdot \mathcal{D}), \quad \ddot{\mathbf{L}} = 0,$$

где $\delta(0) = 1$; $\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = 0$ при $i \neq j$.

Вычислим стационарное значение тензора температуры (4). Уравнения (9) с учетом (11) решаются с использованием дискретного преобразования Фурье. В случае бесконечной треугольной решетки решение дает следующую связь стационарного значения тензора температуры (4) с начальными условиями:

$$k_B \text{dev}\mathbf{T} = \frac{1}{2} \text{dev}\mathbf{K}_0. \quad (12)$$

Видно, что тензор температуры в стационарном состоянии, вообще говоря, не является шаровым.

Для проверки формулы (12) проведем сравнение с численным решением уравнений динамики решетки (1). Для численного интегрирования используется метод Верле с шагом $10^{-3} \tau_*$, где $\tau_* = 2\pi/\omega_*$. В начальный момент времени перемещения частиц равны нулю, а случайные скорости направлены вдоль одного из направлений решетки, совпадающего с осью x . Полученная в результате зависимость разности температур в направлениях x

и y от времени показана на рис. 1. Для сравнения на рисунке также приведен результат численного решения уравнения (8), записанного для \mathbf{K} . Видно, что за несколько периодов τ_* система переходит в практически стационарное состояние, в котором выполняется соотношение (12). Переходный процесс в точности описывается уравнением (8).

Рассмотрим теперь процесс выравнивания кинетической и потенциальной энергий в треугольной решетке. Данный процесс также описывается уравнением (8). Пусть начальные скорости частиц равномерно распределены по направлениям, тогда $\mathbf{K}_0 = \frac{K_0}{2} \mathbf{E}$, где \mathbf{E} – единичный тензор. Для решения (8) с начальными условиями (11) воспользуемся предположением⁶ $\mathcal{D} \cdot \mathbf{L} = \mathbf{L} \cdot \mathcal{D}$. Тогда уравнение (8) приводится к виду

$$\ddot{\mathbf{L}} = 4\mathcal{D} \cdot \mathbf{L}. \quad (13)$$

Отметим, что уравнение (13) по форме совпадает с уравнением динамики кристалла (1). Уравнение (13) решается с использованием дискретного преобразования Фурье. В случае бесконечного кристалла для лагранжиана $L = \text{tr}\mathbf{L}|_{i=j}$ имеем

$$L(t) = \frac{K_0}{2\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi (\cos(2\Omega_1(s, p)t) + \cos(2\Omega_2(s, p)t)) ds dp, \quad (14)$$

$$\Omega_k^4 - 4\omega_*^2 \Omega_k^2 (\sin^2 s + \sin^2 p + \sin^2(s+p)) + 12\omega_*^4 (\sin^2 s \sin^2 p + \sin^2(s+p)(\sin^2 s + \sin^2 p)) = 0,$$

$$k = 1, 2.$$

Вторая из формул (14) соответствует дисперсионному соотношению для треугольной решетки.

Анализ формулы (14) показывает, что лагранжиан совершает затухающие колебания с амплитудой, обратно пропорциональной времени. За время порядка $10\tau_*$ разность между кинетической и потенциальной энергиями уменьшается на два порядка. Аналогичные колебания в одномерном кристалле описываются функцией Бесселя и затухают существенно медленнее – обратно пропорционально корню из времени [2].

Для проверки проводили сравнение аналитического решения (14) с численным решением уравнений динамики решетки (1) (см. рис. 2). Видно, что в масштабе рисунка данные решения совпадают.

Таким образом, в настоящей работе предложено аналитическое описание двух неравновесных тепловых процессов: выравнивания кинетической и потенциальной энергий и перераспределения энер-

⁶ Данное соотношение позволяет существенно упростить уравнение (8). Сравнение с численным решением уравнений динамики решетки (1) показывает, что уравнение (13) правильно описывает динамику лагранжиана $L = \text{tr}\mathbf{L}|_{i=j}$ (см. рис. 2).

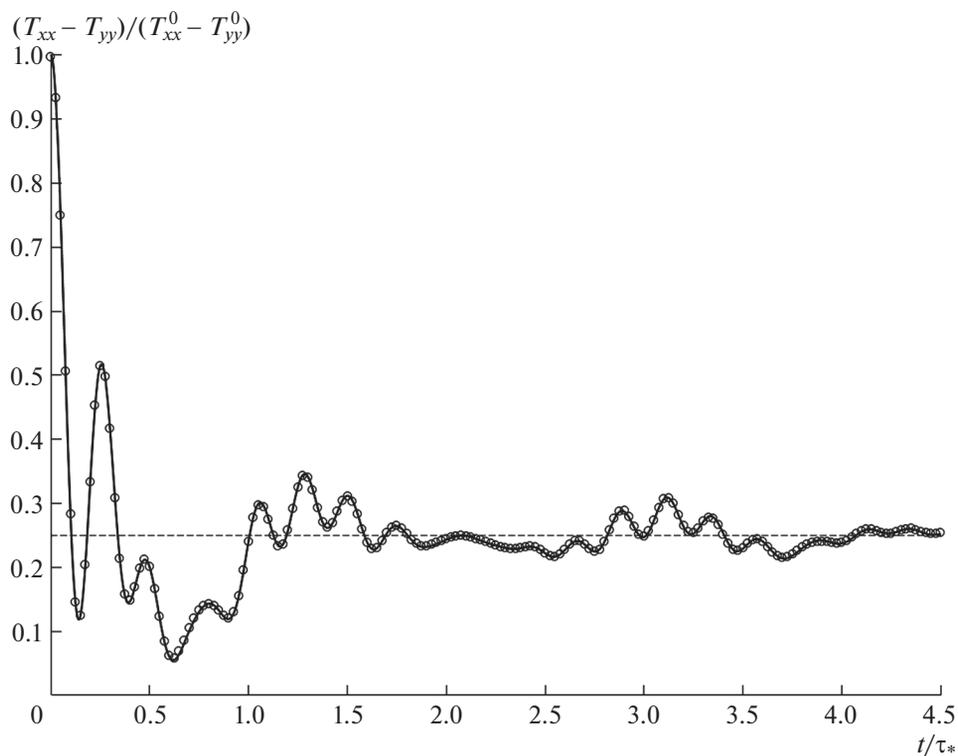


Рис. 1. Зависимость разности температур, соответствующих направлениям x и y , от времени. Точки — численное решение уравнений динамики решетки (1) (число частиц $1.6 \cdot 10^4$, периодические граничные условия). Сплошная линия — численное решение дифференциально-разностного уравнения (8), записанного для обобщенной кинетической энергии. Штриховая линия — решение стационарной задачи (12).

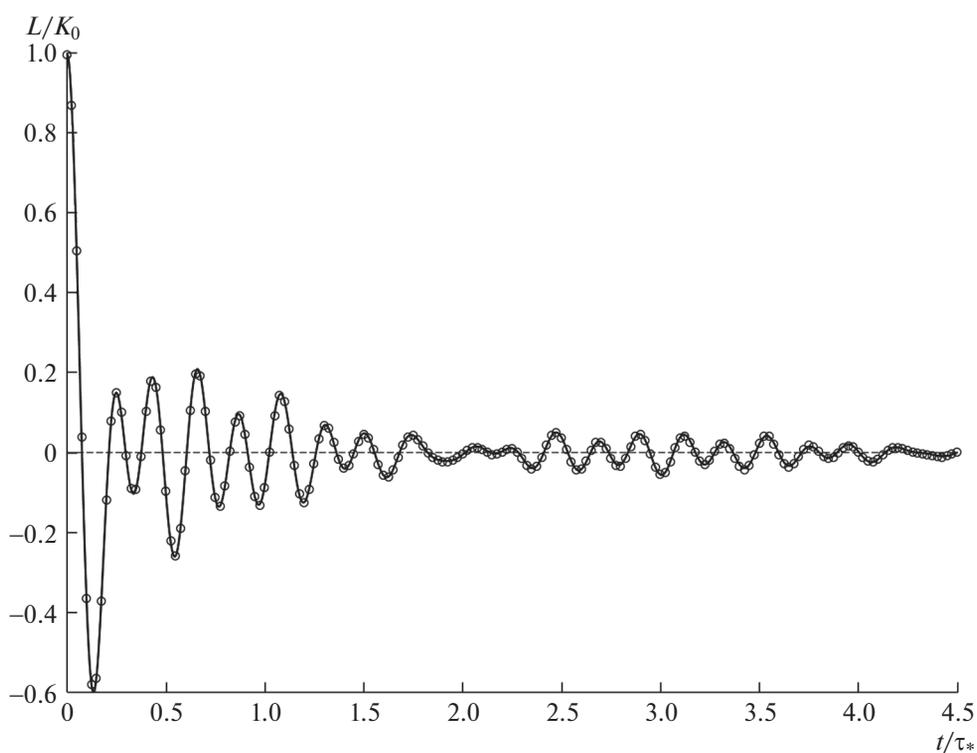


Рис. 2. Колебания лагранжиана в кристалле со случайными начальными скоростями. Линия — аналитическое решение (14); точки — численное решение уравнений динамики решетки (1).

гии по пространственным направлениям. Выведено уравнение (8) с детерминированными начальными условиями, описывающее оба процесса в двух- и трехмерном случаях. Получены уравнения (9), (10), связывающие стационарные значения обобщенных энергий с начальными условиями. На примере треугольной решетки показано, что тензор температуры, вообще говоря, не является шаровым. В стационарном состоянии его девиатор определяется формулой (12):

$$T_{xx} - T_{yy} = \frac{1}{4}(T_{xx}^0 - T_{yy}^0), \quad (15)$$

где T_{xx}^0, T_{yy}^0 — температуры в направлениях x и y в начальный момент времени. Также показано, что выравнивание кинетической и потенциальной энергий описывается функцией (14).

Полученные результаты могут использоваться при описании быстрых тепловых процессов в ангармонических кристаллах в случае малой нелинейности (низкой температуры). В работе [12] показано, что малая нелинейность приводит к медленному обмену энергией между нормальными модами колебаний.

Кроме того, полученные результаты могут послужить для описания процессов аномального распространения тепла, которые в бездефектных кристаллах, вообще говоря, не описываются законом Фурье [3, 9–11, 13–15].

Авторы благодарны Д.А. Индейцеву, М.Б. Бабенкову и У.Г. Хуверу за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гольдштейн Р.В., Морозов Н.Ф.* // Физ. мезомеханика. 2007. Т. 10. № 5. С. 17–30.
2. *Кривцов А.М.* // ДАН. 2014. Т. 458. № 3. С. 279–281.
3. *Кривцов А.М.* Динамика тепловых процессов в одномерных гармонических кристаллах. Вопросы математической физики и прикладной математики. СПб.: Физ.-техн. ин-т им. А.Ф. Иоффе. М., 2016.
4. *Бабенков М.Б., Кривцов А.М., Цветков Д.В.* // Физ. мезомеханика. 2016. Т. 19. № 1. С. 60–67.
5. *Petersen C.F., Evans D.J., Williams S.R.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. 074107.
6. *Silva F., Teichmann S.M., Cousin S.L., Hemmer M., Biegert J.* // Nat. Commun. 2015. V. 6. 6611.
7. *Holian B.L., Hoover W.G., Moran B., Straub G.K.* // Phys. Rev. A. 1980. V. 22. 2798.
8. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987.
9. *Rieder Z., Lebowitz J.L., Lieb E.* // J. Math. Phys. 1967. V. 8. № 5. P. 1073–1078.
10. *Кривцов А.М.* // ДАН. 2015. Т. 464. № 2. С. 162–166.
11. *Krivtsov A.M.* ArXiv: 1509.02506 [cond-mat.stat-mech], 2015.
12. *Benettin G., Tenenbaum A.* // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. 3020.
13. *Lepri S., Livi R., Politi A.* // Phys. Rept. 2003. V. 377. № 1. P. 1–80.
14. *Dhar A.* // Adv. Phys. 2008. V. 57. № 5. P. 457–537.
15. *Savin A.V., Gendelman O.V.* // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. № 4. 041205.