

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

На правах рукописи

Мурачёв Андрей Сергеевич

**Переходные тепловые процессы в одномерных
кристаллических решётках**

Специальность: 1.3.8. (01.04.07) — физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого».

- Научный руководитель: **Кривцов Антон Мирославович**, доктор физико-математических наук, доцент, член-корреспондент РАН, профессор РАН, директор Высшей школы теоретической механики и математической физики ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (г. Санкт-Петербург)
- Официальные оппоненты: **Дмитриев Сергей Владимирович**, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, руководитель группы ФГБУН Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН (г. Уфа)
- Шишкина Екатерина Валерьевна**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт проблем машиноведения РАН (г. Санкт-Петербург)
- Ведущая организация: ФГБУН федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, лаборатория физики и механики полимеров (г. Москва)

Защита состоится 10 июня 2022 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.431.01 (Д 212.296.03) при ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» по адресу:

454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Челябинского государственного университета. Электронная версия автореферата доступна по адресу:

<http://www.csu.ru>

Автореферат разослан «__»_____2022 г.

ВРИО ученого секретаря

диссертационного совета 24.2.431.01 (Д 212.296.03)

доктор физико-математических наук, доцент

Соколовский В.В

Общая характеристика диссертации

Актуальность работы. Одной из задач физики конденсированного состояния является теоретическое изучение физической природы свойств неорганических и органических соединений в зависимости от температуры. Для описания термомеханических свойств твёрдых тел используются, в основном, две концепции. Согласно первой концепции, тело представляет собой непрерывный континуум, микроструктурой которого можно пренебречь. Такое континуальное описание хорошо зарекомендовало себя при рассмотрении процессов, происходящих в телах на макро-масштабе. Согласно второй концепции физическое тело рассматривается как совокупность дискретных частиц, взаимодействие которых друг с другом определяет механические и тепловые характеристики твёрдого тела. Дискретное описание чаще всего используется для задач, связанных с механикой микроскопических тел.

В настоящей работе предметом исследования являются сверхчистые (идеальные) гармонические или слабоангармонические одномерные кристаллы. Гармонический одномерный кристалл служит фундаментальной моделью в теоретической физике уже с момента ее зарождения. Изучение модели одномерного кристалла позволяет понять многие аспекты динамики решетки твердого тела. Одним из преимуществ гармонической цепочки является то, что многие её свойства можно получить аналитически. Последнее время интерес к изучению идеальных кристаллов вызван, в том числе, и стремительным развитием нанотехнологий. Примером одномерных кристаллов могут служить, например, одномерные цепочки углерода (карбин) или цепочки ртути в $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$.

Значительный вклад в развитие дискретных подходов в физике конденсированного состояния внесли работы Ф. Боннотто, С.Н. Гаврилова, М.А. Гузева, О.В. Гендельмана, Р.В. Гольдштейна, И. Е. Головнёва, С.В. Дмитриева, Е.А. Корзниковой, Ю.А. Косевича, А.М. Кривцова, В.А. Кузькина, А.М. Косевича, Дж. Лебовица, С. Лепри, Р. Ливи, З. Рейднера, А.В. Савина, С. Чанга.

Одномерный случай может рассматриваться как удобная модель для описания многих реальных систем. Подход к описанию тепловых и механических процессов, развиваемый в данной работе, может быть также распространён на двумерные и трёхмерные кристаллы. Вероятно, что явления, аналогичные описанным в настоящей работе, могут быть обнаружены

в многомерных кристаллах, однако именно в одномерном случае их аналитическое описание является наиболее простым.

Таким образом, теоретическое исследование одномерных кристаллических решёток и изучение изменения их физических свойств при различных внешних воздействиях является актуальной задачей физики конденсированного состояния, чему и посвящена данная работа.

Цель работы. Целью работы является получение аналитических выражений, описывающих переходные процессы, инициированные мгновенным тепловым возмущением в конечных одномерных гармонических кристаллах, а также переходный процесс, инициированный мгновенной деформацией, в бесконечных одномерных слабоангармонических кристаллах. Для достижения поставленной цели решаются следующие **задачи**:

- Развитие подхода к получению выражений для эволюции кинетической температуры в переходном процессе, инициированном мгновенным тепловым ударом, в **конечном** одномерном гармоническом кристалле.
- Развитие подхода к получению выражений для эволюции кинетической температуры в переходном процессе, инициированном мгновенным деформированием слабонелинейного бесконечного одномерного кристалла.
- Развитие подхода к получению выражений для эволюции дисперсии перемещений в переходном процессе, инициированном мгновенным тепловым ударом, в одномерном гармоническом кристалле.

Методы исследований. Проведённое в данной работе исследование динамики статистических характеристик одномерного кристалла основано на методе анализа ковариаций. Уравнения динамики и статистических характеристик кристалла решаются с помощью дискретного преобразования Фурье. Полученные аналитические решения исследуются с помощью анализа асимптотик. Для численного решения задач используются численные методы решения дифференциальных уравнений. Достоверность полученных результатов подтверждается надёжностью указанных методов и их согласием с результатами численного моделирования.

Теоретическая и практическая значимость диссертации. Работа имеет теоретический характер. Результаты данной работы могут быть использованы для описания термомеханических процессов в одномерных бездефектных кристаллах при температурах, достаточно высоких, чтобы можно было пренебречь влиянием квантомеханических эффектов на динамику решётки кристалла, но достаточно низких, чтобы не учитывать ангармоничность межатомных взаимодействий или считать её малой. Например, показано, что в одномерном кристалле ртути, подверженном мгновенному тепловому удару до значения температуры 100K, эффект теплового эха может приводить к скачку температуры примерно на 5K; однородная деформация одномерного кристалла углерода на 1,0% от равновесного межатомного расстояния может приводить к изменению температуры на 1,7K. Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными позволит определить применимость использованных моделей для описания реальных систем. Результаты могут быть обобщены для двумерных и трёхмерных случаев, а также на случаи слабой нелинейности.

Достоверность полученных результатов достигается за счет строгой математической постановки задач, применения математически обоснованных методов решения, сравнением результатов аналитических выкладок и численного моделирования.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту

1. Выражение, описывающее эволюцию кинетической температуры во времени после начального теплового возмущения в одномерном конечном гармоническом кристалле, полученное методом анализа динамики ковариаций. Полученное выражение позволяет предсказать существование нового явления теплового эха — периодического кратковременного повышения амплитуды колебаний кинетической температуры.
2. Выражение, описывающее эволюцию кинетической температуры во времени в переходном процессе, инициированном мгновенной однородной деформацией в одномерном бесконечном кристалле с нелинейным межчастичным потенциалом, полученное методом анализа динамики ковариаций. Из данного выражения следует, что рассматриваемый переходный процесс имеет колебательный характер и приближённо описывается функцией Бесселя первого рода.

3. Выражение для дисперсии перемещений в переходном процессе, инициированном начальным тепловым возмущением в одномерном конечном гармоническом кристалле, полученное методом анализа динамики ковариаций. Анализ полученного выражения демонстрирует, что дисперсия перемещений подчиняется параболическому закону, причём её максимальное значение пропорционально количеству частиц в кристалле.

Научная новизна.

Научная новизна представленной работы определяется следующими результатами, полученными впервые:

1. Развита подход к описанию тепловых характеристик конечных гармонических одномерных кристаллов. Получено выражение, описывающее эволюцию кинетической температуры во времени после начального теплового возмущения, приводящие к реализации явления теплового эха — периодического кратковременного повышения амплитуды колебаний кинетической температуры.
2. Аналитически получены выражения, описывающие протекание переходных процессов в одномерных системах. Для переходного процесса, инициированного мгновенной однородной деформацией в одномерном кристалле с нелинейным межчастичным потенциалом, получено выражение для кинетической температуры кристалла. Показано, что переходный процесс имеет колебательный характер и приближённо описывается функцией Бесселя первого рода.
3. Разработан метод описания диффузионных характеристик в конечном гармоническом одномерном кристалле. Получены выражения для дисперсии перемещений в переходном процессе, инициированном начальным тепловым возмущением. Аналитически демонстрируется, что дисперсия перемещений подчиняется параболическому закону, причём её максимальное значение пропорционально количеству частиц в кристалле.

Личный вклад. Аналитическое описание явления теплового эха получено лично автором. Комплекс программ для подтверждения всех аналитических результатов данной работы разработан лично автором. Все численные эксперименты, результаты которых представлены

в диссертации, подготовлены и проведены лично автором. Постановка задач и анализ полученных результатов проводились совместно с научным руководителем. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на семинарах Института проблем машиноведения РАН (г. Санкт-Петербург), кафедры Теоретическая механика СПбПУ, на всероссийских и международных конференциях: Advanced Problems in Mechanics (г. Санкт-Петербург, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020), научном семинаре Института проблем сверхпластичности металлов РАН (г. Уфа), научном семинаре институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва, 2021), научном семинаре в Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе (г. Санкт-Петербург, 2021), научном семинаре кафедры физики конденсированного состояния Челябинского государственного университета (г. Челябинск, 2022).

Исследования автора на различных этапах работы поддерживались: Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках грантов № 18-11-00201 (глава 2), № 19-41-04106 (глава 3), № 16-29-15121 (глава 4), программы Научного центра мирового уровня по направлению «Передовые цифровые технологии» СПбПУ, соглашение от 17.11.2020 № 075-15-2020-934 (глава 4).

Публикации по теме диссертации, полнота изложения материала. Основное содержание диссертационной работы изложено в четырёх научных публикациях в рецензируемых журналах, включённых в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в системе Scopus.

Публикации в изданиях, входящих в перечень в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ:

1. Кривцов, А. Нестационарные термо-диффузионные процессы в конечном одномерном кристалле / А. Кривцов, А. Мурачёв, Д. Цветков // Чебышевский Сборник. 2017. Т. 18, № 3. С. 330-349.
2. Murachev, A. Thermal echo in a finite one-dimensional harmonic crystal / A. Murachev, A. Krivtsov, D. Tsvetkov // Journal of Physics: Condensed Matter. 2019. Vol. 31, № 19. P. 095702

3. Krivtsov, A. Transition to thermal equilibrium in a crystal subjected to instantaneous deformation/ A. Krivtsov, A. Murachev // Journal of Physics: Condensed Matter. 2021. Vol. 33, №21. P. 215403.
4. Krivtsov, A. Transient diffusion and thermal processes in a finite one-dimensional harmonic crystal/ A. Krivtsov, A. Murachev, D. Tsvetkov // Journal of Physics: Condensed Matter. 2022. Vol. 34, № 9. P. 095401.

Структура и объем работы Работа состоит из введения, четырёх глав. Работа содержит 109 страниц, 10 рисунков, список литературы содержит 128 наименований.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследований, проведённых в рамках диссертационной работы, представлен обзор литературы, формулируются цели представляемой работы, излагается её научная новизна и практическая значимость. В обзоре литературы отдельно обсуждается использование кинетической температуры, как тепловой характеристики одномерных решеток, а также альтернативные подходы для описания тепловых явлений в микро и нано-структуры.

В первой главе даётся обзор современного состояния исследований, а также описываются некоторые известные аналитические результаты по теме диссертационной работы.

В **разделе 1.1** обосновывается целесообразность использования дискретных моделей при изучении физических явлений, происходящих на наноуровне.

В **разделе 1.2** даётся описание математической модели бесконечного одномерного гармонического кристалла. Уравнение движения частиц кристалла в случае линеаризованных межчастичных связей имеет вид:

$$m\dot{v}_n = C\varepsilon_{n+\frac{1}{2}} - C\varepsilon_{n-\frac{1}{2}}, \quad \varepsilon_n \stackrel{\text{def}}{=} u_{n+\frac{1}{2}} - u_{n-\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где ε_n — деформация связи между частицами с номерами $n + \frac{1}{2}$ и $n - \frac{1}{2}$, u_n — перемещение частицы с номером n , v_n — скорость n -ой частицы, точкой обозначено дифференцирование по времени, C — константа, имеющая смысл жёсткости связей, а m — масса частицы. Мно-

жество (для всех n) уравнений (1) представляет собой бесконечную систему обыкновенных дифференциальных уравнений.

В разделе 1.3 находится аналитическое решение системы уравнений динамики частиц кристалла (1), со следующими начальными условиями:

$$t = 0 : \quad u_n = 0, \quad \dot{u}_n = \sigma \rho_n, \quad u_{n+N} = u_n, \quad (2)$$

где ρ_n — случайные независимые величины с единичной дисперсией и нулевым математическим ожиданием, σ — дисперсия начальных скоростей частиц. Начальные условия (2) соответствуют однородному тепловому возмущению кристалла в начальный момент времени. Решение начальной задачи (1) — (2) имеет вид:

$$u_n = \frac{\sigma}{2N\omega_e} \sum_{k=0}^{N-1} \frac{1}{\sin \frac{\pi k}{N}} \sin \left(2\omega_e t \sin \frac{\pi k}{N} \right) \sum_{s=0}^{N-1} \rho_s \cos \frac{2\pi k(n-s)}{N}, \quad (3)$$

где N — количество частиц в кристалле, $\omega_e \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{C/m}$ — элементарная частота.

В разделе 1.4 вводится понятие кинетической температуры T :

$$k_B T \stackrel{\text{def}}{=} m \langle \tilde{v}_p^2 \rangle, \quad (4)$$

где k_B — константа Больцмана, $\tilde{v}_p \stackrel{\text{def}}{=} v_p - \langle v_p \rangle$ — центрированная скорость частицы p , а $\langle \dots \rangle$ — оператор математического ожидания. Там же приводятся формулы для нецентрированных квадратичных величин: $\langle u_p^2 \rangle$ и $\langle v_p^2 \rangle$.

В разделе 1.5 вводятся следующие квадратичные величины:

$$\xi_k = \langle u_n u_{n+k} \rangle, \quad \kappa_k = \langle v_n v_{n+k} \rangle, \quad \nu_k = \langle u_n v_{n+k} \rangle. \quad (5)$$

Указанные величины характеризуют корреляцию между характеристиками частиц в кристалле. Заметим, что $T = \kappa_k|_{k=0}$. Связь между величинами (5) можно выразить в следующей замкнутой системе дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \ddot{\xi}_k - 4\mathcal{L}\xi_k &= 2\epsilon_k^0, & \ddot{\kappa}_k - 4\mathcal{L}\kappa_k &= -2\mathcal{L}\epsilon_k^0, & \ddot{\lambda}_k - 4\mathcal{L}\lambda_k &= 0, \\ \lambda_k &\stackrel{\text{def}}{=} \kappa_k + \mathcal{L}\xi_k \end{aligned} \quad (6)$$

где λ_k представляет собой величину, пропорциональную лагранжиану системы, а

$$\mathcal{L}f_k \stackrel{\text{def}}{=} \omega_e^2 (f_{k-1} - 2f_k + f_{k+1}) \quad (7)$$

— разностный оператор.

В **разделе 1.6** получена связь между центрированными и нецентрированными дисперсиями скоростей и перемещений, а также даны точные аналитические формулы для центрированных величин.

В **разделе 1.7** дано решение дифференциального уравнения для λ_k . Связь между λ_k и κ_k имеет вид: $2\kappa_k = \lambda_k + \epsilon\delta_k$, где ϵ — полная энергия системы, а δ_k — дельта Кронекера. Показано, что в случае бесконечного кристалла амплитуда кинетической температуры осциллирует, причём эти осцилляции описываются функцией Бесселя нулевого порядка.

Во второй главе рассматриваются колебания кинетической температуры инициированные мгновенным тепловым возмущением в конечном одномерном гармоническом кристалле.

В **разделе 2.1** представлено обоснование необходимости изучать тепловые процессы в конечных наноразмерных телах.

В **разделе 2.2** даётся формальная постановка задачи о тепловом возмущении в конечном кристалле с периодическими граничными условиями:

$$\begin{aligned} \ddot{u}_n &= \mathcal{L}u_n \stackrel{\text{def}}{=} \omega_e^2(u_{n-1} - 2u_n + u_{n+1}), & \omega_e &\stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{C}{m}}, \\ u_0 &= u_N, & u_{N+1} &= u_1, \\ t = 0 : & & u_n &= 0, & \dot{u}_n &= \sigma\rho_n, \end{aligned} \tag{8}$$

где ω_e — элементарная частота. Кинетическая температура кристалла находится с помощью формулы:

$$T = \frac{m}{k_B} \tilde{\kappa}_n \Big|_{n=0}, \tag{9}$$

где κ_n — ковариация центрированных скоростей.

В **разделе 2.3** показано, что точное аналитическое выражение для кинетической температуры может быть представлено двумя различными способами. Первым — через конечную сумму кратных косинусов:

$$T = T_E + \frac{\delta T}{2N} \sum_{k=0}^{N-1} \cos\left(4\omega_e t \sin \frac{\pi k}{N}\right), \tag{10}$$

где

$$\begin{aligned} T_E &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{\Delta T}{2} \left(1 - \frac{1}{N-1}\right), & \delta T &\stackrel{\text{def}}{=} \Delta T \left(1 + \frac{1}{N-1}\right), \\ \Delta T &\stackrel{\text{def}}{=} \sigma^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right), \end{aligned} \tag{11}$$

где N — число частиц в кристалле. Вторым — через бесконечную сумму функций Бесселя:

$$T = T_E + \frac{\delta T}{2} J_0(4\omega_e t) + \delta T \sum_{p=1}^{\infty} J_{2pN}(4\omega_e t), \quad (12)$$

Из выражения (12) следует, что для бесконечного кристалла кинетическая температура стремится к равновесной температуре T_E , тогда как для конечного кристалла температура осциллирует в окрестности T_E . Оба выражения (10) и (12) являются точными, но выражение (12) более удобно для аналитического анализа. Каждое, кроме первого, слагаемое в выражении (12) в дальнейшем называются тепловой модой. Согласно формуле (12) кинетическая температура может быть выражена как суперпозиция базовой тепловой моды $\frac{\delta T}{2} J_0(4\omega_e t)$ и $\delta T J_p(4\omega_e t)$ — тепловых мод порядка p .

В разделе 2.4 анализируется осцилляции кинетической температуры.

В подразделе 2.4.1 вводится понятие теплового эха, заключающегося в резком квазипериодическом повышении амплитуды колебаний кинетической температуры. Дается физическая интерпретация природы теплового эха. Первое тепловое эхо реализуется в тот момент, когда встречаются две волны, инициированные в начальный момент времени, распространяющиеся от каждой частицы в разные стороны. Это происходит после того, как каждая из этих двух волн проходят половину длины кристалла. Второе тепловое эхо реализуется после того, как встречаются волны от каждой частицы, порождённые первым тепловым эхом и так далее.

В подразделе 2.4.2 приведено сравнение аналитического и численного решений. Как видно из рис. 1 решения оказываются практически идентичны. Показано, что многократные реализации теплового эха приводят к биениям в амплитуде осцилляций кинетической температуры (см. рис. 2). Численные эксперименты показывают, что для больших времен многократные реализации теплового эха приводят к все более сложной форме биений. На больших временах колебания кинетической температуры приобретают квазистохастический характер, напоминающий тепловой шум.

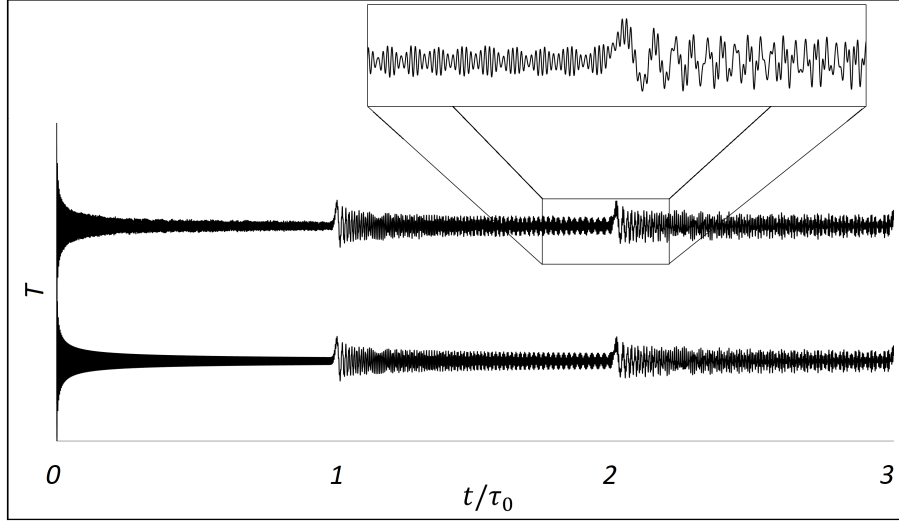


Рис. 1: Колебания кинетической температуры T в конечном кристалле. Численное (вверху) и аналитическое (внизу) решения. Усреднение численного решения проводится с использованием 100 численных экспериментов. Обозначения: t — время, $\tau_0 = \frac{N}{2\omega_e}$ — квазипериод теплового эха, $N = 10^3$ — количество частиц в кристалле, ω_e — элементарная частота.

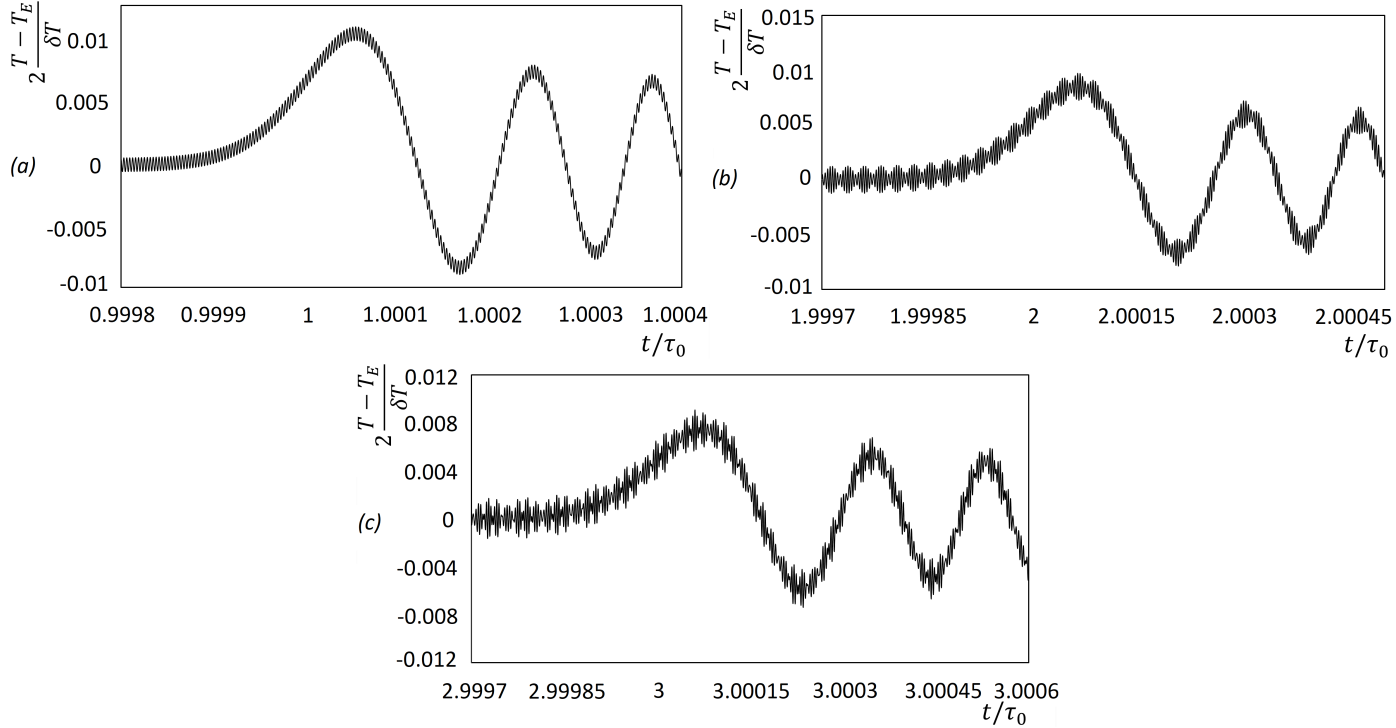


Рис. 2: Биения температуры, наложенные на три последовательных тепловых эхо-сигнала. Количество частиц $N = 10^6$, T_E — равновесная температура, $\delta T = \Delta T (1 + \frac{1}{N-1})$, ΔT — температурный скачок кристалла, вызванный тепловым возмущением, t — время, τ_0 — период реализации теплового эха.

В подразделе 2.4.3 приводятся асимптотические представления для функции Бесселя. Особенностью этих представлений является то, что они выражают специальную функцию

$J_\mu(x)$ двух переменных x, μ в терминах специальной функции Эйри $\text{Ai}(\zeta)$, зависящей от одной переменной. Поэтому каждая тепловая мода, кроме базовой моды, может быть получена из функции Эйри путем линейного преобразования:

$$J_\mu(x) \simeq \left(\frac{4\zeta}{1-\xi^2} \right)^{1/4} \frac{\text{Ai}(\mu^{2/3}\zeta)}{\mu^{1/3}}, \quad \mu \rightarrow \infty, \quad (13)$$

где

$$\xi = \frac{x}{\mu},$$

$$\zeta = \begin{cases} \left(\frac{3}{2} \right)^{2/3} \left[\ln \left(\frac{1 + \sqrt{1-\xi^2}}{\xi} \right) - \sqrt{1-\xi^2} \right]^{2/3}, & \text{если } 0 \leq \xi \leq 1; \\ - \left(\frac{3}{2} \right)^{2/3} \left[\sqrt{\xi^2 - 1} - \text{arcsec } \xi \right]^{2/3}, & \text{если } \xi \geq 1. \end{cases}$$

В подразделе 2.4.4 анализируется асимптотика тепловой моды порядка p для больших значений N . Показано, что остаточные колебания (осцилляции температуры от предыдущей тепловой моды) являются небольшими и частыми по сравнению с текущей реализацией теплового эха.

В подразделе 2.4.5 в качестве примера рассматривается гармоническая цепочка, состоящая из $N = 10^3$ атомов ртути с периодическими граничными условиями и начальной температурой $T_0 = 0\text{K}$. Такие цепочки (правда меньших размеров), например, входят в состав вещества $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$. Тепловое возмущение мгновенно повышает температуру до значения

$$T_0 + \Delta T = 100\text{K}. \quad (14)$$

В результате этого возмущения в кристалле реализуются колебания температуры вблизи равновесного значения $T_E \approx 50\text{K}$. Если учесть остаточные колебания, максимальная температура, достигаемая первым тепловым эхом, составляет приблизительно 56.2K . Квазипериод реализаций теплового эха составляет $\tau_0 = 1.65 \cdot 10^{-12}$ сек., что в $\frac{N}{4\pi} \approx 80$ раз больше, чем период колебаний атомов в решётке.

В разделе 2.5 подводятся итоги главы 2.

В третьей главе изучаются колебания кинетической температуры в одномерном α -ФПУ кристалле в переходном процессе, инициированном мгновенной однородной деформацией кристалла.

В разделе 3.1 обосновывается актуальность исследования неравновесных адиабатических процессов, инициированных мгновенной механической нагрузкой в нелинейных системах, в которых механические и тепловые процессы оказываются связанными.

В разделе 3.2 даётся математическое описание модели. Для описания статистического поведения системы вводятся кинетическая K и потенциальная U энергии, а также кинетическая температура T :

$$K \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} m \langle \tilde{v}_n^2 \rangle, \quad U(\epsilon + \varepsilon_n) \stackrel{\text{def}}{=} \langle \Pi(\epsilon + \varepsilon_n) \rangle, \quad \Pi(\varepsilon) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C}{2} \varepsilon^2 + \frac{\alpha}{3} \varepsilon^3, \quad T \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2K}{k_B}, \quad (15)$$

где Π — межчастичный потенциал, C и α — жёсткости межчастичных связей первого и второго порядка, $\tilde{u}_n$ — центрированное перемещение частицы с индексом n , ϵ — однородная абсолютная деформация и $\varepsilon_n \stackrel{\text{def}}{=} \tilde{u}_n - \tilde{u}_{n-1}$ — стохастическая абсолютная деформация. Уравнение динамики частицы для кристалла имеет вид

$$m \dot{v}_n = F_{n+1} - F_n, \quad F_n \stackrel{\text{def}}{=} -F(\epsilon + \varepsilon_n), \quad F(\varepsilon) = -\Pi'(\varepsilon) = -C\varepsilon - \alpha\varepsilon^2, \quad (16)$$

где F_n — сила, действующая на частицу $n - 1$ со стороны частицы n , а штрих означает дифференцирование по пространству.

В разделе 3.3 даются выражение для кинетической температуры кристалла перед мгновенным деформированием и выражение для асимптотического значения кинетической температуры на больших временах после мгновенной деформации.

В подразделе 3.3.1 представлен вывод вириального соотношения для математического ожидания кинетической энергии:

$$K = \frac{1}{2} \langle \varepsilon_n F_n \rangle, \quad (17)$$

где $\langle \dots \rangle$ — оператор математического ожидания, ε_n — деформация n -ой связи.

В подразделе 3.3.2 с помощью вириального соотношения (17) получено выражение, связывающее кинетическую температуру и дисперсии деформаций и скоростей до мгновенного деформирования:

$$k_B T_0 = m \langle v_n^2 \rangle = C \langle \varepsilon_n^2 \rangle, \quad (18)$$

где T_0 — температура кристалла до однородной деформации, k_B — константа Больцмана.

В *подразделе 3.3.3* получено выражение для кинетической температуры на больших временах после мгновенного деформирования кристалла:

$$T|_{t \rightarrow \infty} = T_0 \left(1 + \frac{\alpha \epsilon}{C}\right). \quad (19)$$

Из выражения (19) следует, что изменение кинетической температуры T в первом приближении пропорционально однородной деформации ϵ . Заметим, что однородная абсолютная деформация изменяет равновесные положения атомов, следовательно её влияние может интерпретироваться как изменение жёсткости связей кристалла.

В *разделе 3.4* основное внимание уделяется поиску выражения для кинетической температуры как функции времени. Кинетическая температура кристалла может быть найдена с использованием ковариационного анализа путём введения обобщённых энергий, пропорциональных ковариациям скоростей и деформаций:

$$\mathcal{K}_k \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} m \langle v_n v_{n+k} \rangle, \quad \mathcal{U}_k \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} m \omega^2 \langle \varepsilon_n \varepsilon_{n+k} \rangle, \quad \mathcal{L}_k \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{K}_k - \mathcal{U}_k, \quad (20)$$

где $\mathcal{K}_k$ и $\mathcal{U}_k$ — обобщенные кинетическая и потенциальная энергии, и $\mathcal{L}_k$ — обобщённый лагранжиан. Дифференцирование уравнений (20) и уравнений движения частиц кристалла приводит к следующей начальной задаче для обобщённого лагранжиана:

$$\begin{aligned} \ddot{\mathcal{L}}_k &= 4\omega^2 (\mathcal{L}_{k-1} - 2\mathcal{L}_k + \mathcal{L}_{k+1}), \\ t = 0 : \quad \mathcal{L}_k &= -\frac{T_0 k_B \alpha \epsilon}{C} \delta_k, \quad \dot{\mathcal{L}}_k = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Решение аналогичной начальной задачи получено ранее в главе 2. Согласно этому решению обобщённый лагранжиан осциллирует с убывающей амплитудой:

$$\mathcal{L}_k = -\frac{T_0 k_B \alpha \epsilon}{C} J_{2k}(4\omega t), \quad (22)$$

где $J_k(x)$ — функция Бесселя k -го порядка. С использованием связи обобщённого лагранжиана и кинетической температуры, последняя может быть выражена следующим образом:

$$T = T_0 + \frac{T_0 \alpha \epsilon}{C} \left(1 - J_0(4\omega t)\right). \quad (23)$$

На рис. 3 показано сравнение аналитического решения (23) с численным решением, полученным с помощью компьютерного моделирования слабоангармонического кристалла.

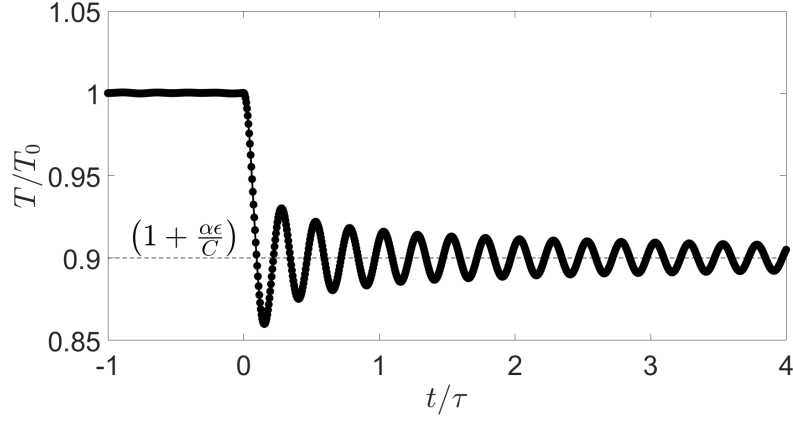


Рис. 3: На рисунке изображены колебания кинетической температуры T в бесконечном кристалле после мгновенной нагрузки при $t = 0$. Представлены численное (точки) и аналитическое (сплошная линия) решения. Усреднение проводится с помощью численных экспериментов 10^3 . Число частиц $N = 5 \cdot 10^4$, константа $\tau = 2\pi/\omega_e$, коэффициент $\alpha\epsilon/C = -0.1$.

Как видно из рис. 3, полученное аналитическое решение (23) практически совпадает с результатами численного интегрирования уравнения динамики частиц кристалла (16) для нескольких десятков периодов колебаний.

В разделе 3.5 произведена оценка скачка температуры в переходном процессе, вызванном мгновенной абсолютной деформацией на 1.0 % от равновесного межатомного расстояния в одномерной цепочке углерода с начальной температурой $T_0 = 300^\circ \text{ K}$. Согласно формуле (19), новое значение равновесной температуры равно 298.3 K. Асимптотика при большом числе частиц N для периода колебаний кинетической температуры в переходном процессе, описываемого формулой (23), приблизительно равна 10.2 фемтосекунд. Таким образом, деформация равная 1.0 % приводит к изменению температуры кристалла на 0.6 %.

В разделе 3.6 подводятся итоги главы 3.

Четвёртая глава посвящена анализу диффузионных процессов в одномерном гармоническом кристалле.

В разделе 4.1 даётся математическое описание модели:

$$\begin{aligned} \ddot{u}_n &= \omega_e^2(u_{n-1} - 2u_n + u_{n+1}), & \omega_e &\stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{C}{m}} \\ u_0 &= u_N, & u_{N+1} &= u_1, \\ t = 0 : & & u_n &= 0, & \dot{u}_n &= \sigma \rho_n, \end{aligned} \tag{24}$$

где ρ_n — случайные величины с нулевым математическим ожиданием и единичной дисперсией, σ — дисперсия начальных скоростей частиц. Вводится понятие диффузионных процессов,

ассоциирующихся с перемещениями частиц. Не смотря на то, что в кристалле не происходит изменения порядка частиц в силу начальных условий, численные эксперименты показывают, что частицы могут далеко уходить от своего первоначального положения. Такое поведение может вызывать большие деформации в кристалле. Для анализа статистических свойств системы используется приведённый лагранжиан λ_k и центрированный приведённый лагранжиан $\tilde{\lambda}_k$:

$$\lambda_k \stackrel{\text{def}}{=} \kappa_k + \mathcal{L}\xi_k, \quad \tilde{\lambda}_k = \lambda_k - \frac{\sigma^2}{N}, \quad (25)$$

где N — число частиц в системе. Ковариационный анализ позволяет получить дифференциальные уравнения и начальные условия для приведённого лагранжиана:

$$\begin{aligned} \lambda_k &= \kappa_k + \mathcal{L}\xi_k, & \ddot{\lambda}_k &= 4\mathcal{L}\lambda_k, \\ t=0: & \lambda_k = \sigma^2\delta_k^N, & \dot{\lambda}_k &= 0. \end{aligned} \quad (26)$$

Решение начальной задачи (26) может быть представлено в следующем виде:

$$\lambda(t) = \left(J_0(4\omega_e t) + 2 \sum_{p=1}^{\infty} J_{2pN}(4\omega_e t) \right), \quad \lambda(t) \stackrel{\text{def}}{=} \lambda_n \Big|_{n=0}. \quad (27)$$

Повторное интегрирование приведённого лагранжиана даёт дисперсию перемещений:

$$\langle \tilde{u}_n^2 \rangle = 2\mathcal{I}^2 \lambda(t) - \frac{\sigma^2 t^2}{N}, \quad (28)$$

где использован интегральный оператор

$$\mathcal{I}f(t) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^t f(\tau) d\tau. \quad (29)$$

В разделе 4.2 анализируются выражения для дисперсий перемещений в бесконечном кристалле. Показано, что из формулы (28) в пределе $N \rightarrow \infty$ справедливы асимптотические выражения:

$$\langle \tilde{u}_k^2 \rangle = 2\sigma^2 \mathcal{I}^2 J_0(4\omega_e t) = \frac{\sigma^2}{8\omega_e^2} \Phi(4\omega_e t), \quad \Phi(z) \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{I}^2 J_0(z). \quad (30)$$

Выражение для Φ представимо в виде:

$$\Phi(z) = z^2 J_0(z) - z J_1(z) + \frac{\pi z^2 (H_0(z) J_1(z) - H_1(z) J_0(z))}{2}. \quad (31)$$

Функция $\Phi(z)$ имеет следующие асимптотики:

$$\begin{aligned} z \ll 1 & \Rightarrow \Phi(z) \simeq \frac{z^2}{2}, \\ z \rightarrow \infty, & \quad \Phi(z) \simeq z. \end{aligned} \quad (32)$$

Таким образом, в случае кристалла, состоящего из бесконечного числа частиц, дисперсия перемещений представляет собой монотонно возрастающую функцию от времени. Вблизи асимптоты дисперсия перемещений совершает затухающие колебания. На больших временах рост дисперсии перемещений можно считать практически линейной, совпадающей с асимптотой (см. рис. 4):

$$t \gg \tau \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2\pi}{\omega_e} : \quad \langle \tilde{u}_k^2 \rangle \simeq \frac{\sigma^2}{2\omega_e} t. \quad (33)$$

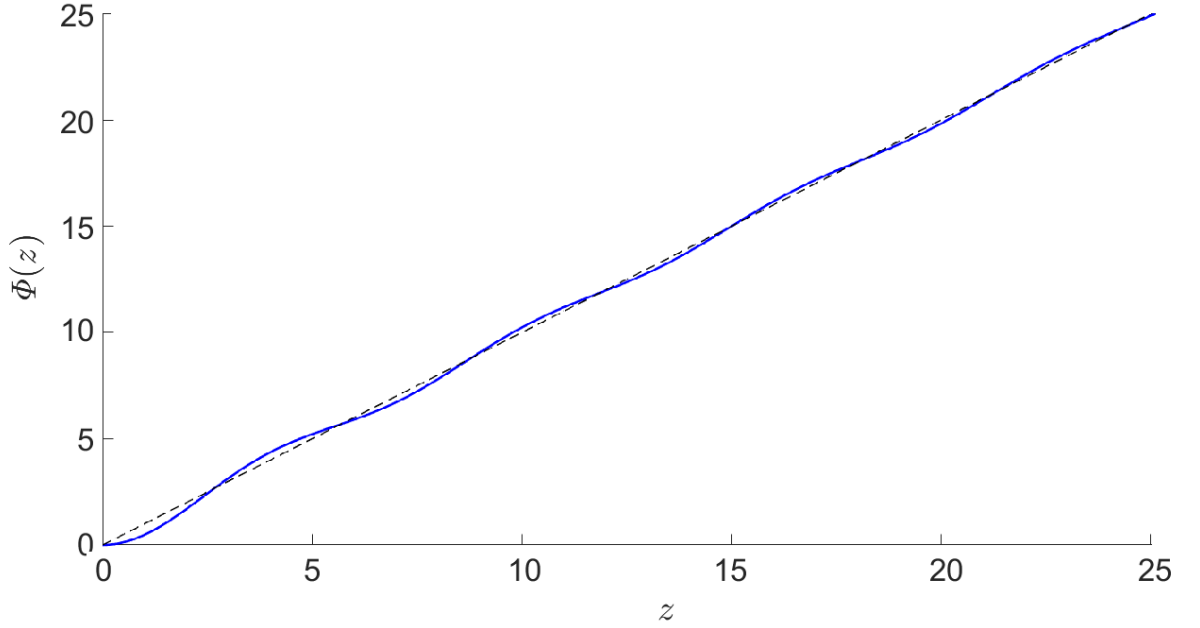


Рис. 4: График функции $\Phi(z)$, отображающий рост дисперсии перемещений в бесконечном кристалле. Пунктиром показана асимптота $\Phi(z) \simeq z$.

В разделе 4.3 рассматривается первый квазипериод дисперсии перемещений в конечном кристалле — временной отрезок от нуля вплоть до $\tau_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{N}{2\omega_e}$. Дисперсия перемещений имеет квадратичную форму от времени (представляет собой перевернутой параболу):

$$N \rightarrow \infty, \quad \langle \tilde{u}_k^2 \rangle \simeq \frac{\sigma^2}{N} t (\tau_0 - t). \quad (34)$$

Самые значимые отклонения от этих законов наблюдаются на границах рассматриваемого интервала. Чем больше число частиц в кристалле, тем лучше аппроксимация (34), тем менее заметными будут указанные отклонения. В момент времени $t = \tau_0$ дисперсия перемещений обращается в ноль. Это означает, что в этот момент времени перемещения всех частиц в цепочке в термодинамическом пределе обращаются в ноль. Кристалл практически возвра-

щается в исходное состояние. Дисперсия перемещений обращается в ноль в моменты времени кратные τ_0 бесконечное число раз.

В разделе 4.4 рассматриваются асимптотики дисперсии перемещений при большом числе частиц и больших временах. Асимптотически точное представление для дисперсий (34) можно представить в виде

$$\langle \tilde{u}_k^2 \rangle \simeq \sum_{p=0}^{\infty} f(t - p\tau_0), \quad (35)$$

где функция $f(t)$ на замкнутом интервале $[0, \tau_0]$ определяется формулой

$$f(t) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\sigma^2}{N} t (\tau_0 - t) \quad (36)$$

и равна нулю вне указанного интервала. После первоначального теплового удара дисперсия перемещений растёт сперва линейно, а потом рост её замедляется, и при $t = \tau_0/2$ достигается максимум

$$\langle \tilde{u}_k^2 \rangle_{\max} \simeq \frac{\sigma^2 \tau_0^2}{4N} = \frac{\sigma^2 N}{16\omega_e^2}. \quad (37)$$

Величина максимума дисперсии пропорциональна N , значит, максимальные перемещения относительно центра масс кристалла пропорциональны $\sqrt{N}$. После достижения максимума начинается симметричный спад дисперсии, приводящий к её тождественному обращению в ноль при $t = \tau_0$. Затем дисперсия снова начинает расти, и процесс повторяется. Такая картина наблюдается на больших, макроскопических, временах. На малых, микроскопических, временах вблизи моментов времени $t = p\tau_0$, $p = 1, 2, 3, \dots$ реализуются переходные процессы.

В разделе 4.5 производится сравнение дисперсий перемещений усреднённых по ансамблю $\langle \tilde{u}_k^2 \rangle$ и пространству $\{\tilde{u}_k^2\}$. Анализ результатов численных расчётов позволяет заключить, что временные зависимости дисперсии перемещений усреднённые по пространству сильно отличаются в каждом из численных экспериментов от квадратичной формы дисперсии, описываемой формулами (35)–(36). Сравнение осредненных по пространству квадратов перемещений и математического ожидания дисперсии перемещений приведено на рис. 5. Как видно из анализа графиков на рис. 5, дисперсия перемещений, усреднённая по пространству $\{\tilde{u}_k^2\}$ случайная величина, и для разных начальных условий получаются разные кривые. Зависимости $\{\tilde{u}_k^2\}$ и $\langle \tilde{u}_k^2 \rangle$ обращаются в ноль периодически при $t = p\tau_0$, где $p = 1, 2, 3, \dots$ и практически повторяются на каждом из квазипериодов. Зависимость $\langle \tilde{u}_k^2 \rangle$ является математическим ожиданием зависимостей $\{\tilde{u}_k^2\}$. Однако, зависимости $\langle \tilde{u}_k^2 \rangle$ не стремятся к $\{\tilde{u}_k^2\}$ при

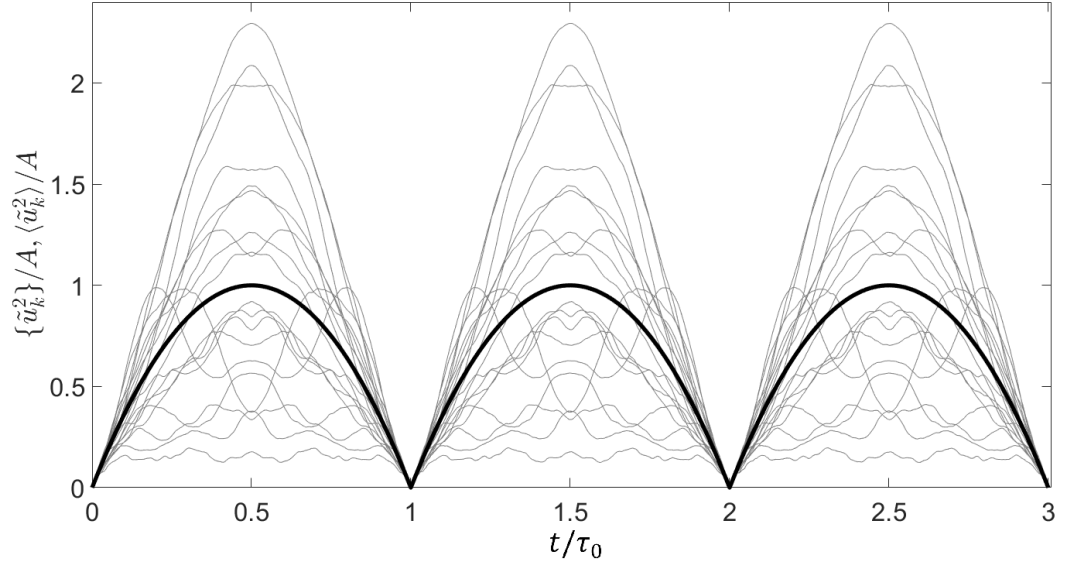


Рис. 5: Осреднённая по пространству дисперсия перемещений $\{\tilde{u}_k^2\}$ для различных реализаций при $N = 1000$ (тонкие линии), осреднённая по ансамблю дисперсия перемещений $\langle \tilde{u}_k^2 \rangle$ (жирная линия), $A \stackrel{\text{def}}{=} \sigma^2 \tau_0^2 / (4N)$, $\tau_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{N}{2\omega_e}$.

увеличении числа частиц. Таким образом, для квадрата перемещений среднее по пространству и среднее по ансамблю существенно различаются.

В разделе 4.6 подводятся итоги главы 4.