

©1994

МОДЕЛЬ МЯГКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ И УНИВЕРСАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ

(Обзор)

Д.А. Паршин

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

1. МОДЕЛЬ МЯГКИХ АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

- 1.1. Формулировка модели
- 1.2. Двухуровневые системы (ДУС)
- 1.3. Релаксационные системы (РС)
- 1.4. Гармонические осцилляторы (ГО)

2. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ ($T \ll W/k$)

- 2.1. Теплоемкость
- 2.2. Акустические свойства. Деформационный потенциал ДУС
 - 2.2.1. Релаксационное поглощение звука
 - 2.2.2. Резонансное поглощение звука
 - 2.2.3. Вклад ДУС в скорость звука
- 2.3. Диэлектрические свойства
- 2.4. Сравнение теории с экспериментом

3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ($T \gg W/k$)

- 3.1. Вклад ГО в теплоемкость. Величина W
- 3.2. Ультразвуковые свойства
 - 3.2.1. Резонансное поглощение ГО
 - 3.2.2. Релаксационное поглощение РС. Температура кроссовера T_c
 - 3.2.3. Релаксационное поглощение ГО
 - 3.2.4. Вклад РС в скорость звука
 - 3.2.5. Вклад ГО в скорость звука
- 3.3. Взаимодействие ГО и критерий Иоффе–Регеля для фононов
- 3.4. Диэлектрические свойства
- 3.5. Сравнение теории с экспериментом

4. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СТЕКЛАХ

- 4.1. Рассеяние света мягкими потенциалами. Деполаризационное отношение
- 4.2. Связь рассеяния с коэффициентами поглощения звука и ИК-излучения. Флуктуационно-диссипационная теорема
 - 4.2.1. Поглощение звука
 - 4.2.2. Поглощение ИК-излучения
- 4.3. Связь рассеяния с плотностью состояний ГО
- 4.4. Сравнение с экспериментом

5. ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕ В СТЕКЛАХ

- 5.1. Введение
- 5.2. Область туннелирования ($T_0, T_1 < T_c$)
- 5.3. Область термической активации ($T_c < T_0, T_1$). Температура замерзания T^*
- 5.4. Промежуточный случай ($T_0 < T_c < T_1$)

6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЯГКИХ АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ И УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ

- 6.1. Взаимодействие ДУС?
- 6.2. Взаимодействие мягких потенциалов
- 6.3. Корреляция между микроскопическими параметрами ДУС и макроскопическими параметрами стекол

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложена модель мягких атомных потенциалов в ее современном виде и показано ее применение к объяснению универсальных свойств стекол, многие из которых оставались загадочными в течение последних 20 лет. Согласно этой модели, в стеклах существуют квазилокальные низкоэнергетические возбуждения трех типов. Один — это хорошо известные двухуровневые системы (ДУС), которые ответственны за универсальные свойства при низких температурах (ниже нескольких градусов Кельвина). Два других — это релаксационные системы (РС) и гармонические осцилляторы (ГО). Они ответственны за универсальные свойства стекол при более высоких температурах. Все три типа возбуждений имеют общее происхождение: они реализуются в мягких атомных потенциалах (ДУС и РС в двухъямных, а ГО в одноямных). Плотности состояний этих возбуждений связаны друг с другом. Их взаимодействие с фононами (и с электрическим полем) не зависит от вида потенциала и может быть охарактеризовано одной константой связи для всех трех типов возбуждений.

В течение последних 20 лет было установлено, что стекла обладают рядом универсальных свойств, резко отличающихся от свойств соответствующих кристаллов (поэтому их часто называют аномальными). К числу таких свойств прежде всего относятся линейная температурная зависимость теплоемкости и квадратичная температурная зависимость теплопроводности в области температур ниже 1 К [1]. Позднее было обнаружено универсальное поведение в поглощении ультразвука и электромагнитного излучения, зависимости скорости звука от температуры, нелинейные эффекты типа насыщения поглощения, явление эха и др.

В настоящее время считается общепризнанным, что эти и другие универсальные свойства в области низких температур (ниже 1 К) достаточно хорошо описываются в рамках модели *двухуровневых систем* (ДУС), предложенной Андерсоном, Гальпериным, Вармой и независимо Филлипсом (модель АГВФ) [2,3]. Согласно этой модели, в стеклах помимо обычных фононов имеется еще один тип низкоэнергетических элементарных возбуждений — двухуровневые системы с примерно постоянной плотностью состояний \bar{P} . Причиной их возникновения является то, что в стекле в силу геометрического беспорядка в расположении атомов существуют атомы или группы атомов, которые могут находиться в двух устойчивых положениях равновесия, разделенных барьером. При низких температурах этот барьер преодолевается путем квантовомеханического туннелирования. Два самых низких уровня энергии в таком потенциале и образуют двухуровневую систему (рис. 1). В отличие от фононов, которые являются распространяющимися возбуждениями (и переносят энергию), ДУС являются локальными или, точнее, квазилокальными возбуждениями. Их плотность состояний превышает плотность состояний фононов при энергиях E/k ниже 1 К, где k — постоянная Больцмана (на протяжении всего обзора под энергией E мы будем понимать расстояние между уровнями). Поэтому при низких температурах теплоемкость стекол определяется ДУС и линейно меняется с температурой. Теплопроводность же в этой области температур обусловлена фононами, длина свободного пробега которых определяется их резонансным рассеянием на ДУС. Это в конечном счете и приводит к квадратичной зависимости теплопроводности от температуры. Концепция ДУС оказалась чрезвычайно плодотворной для объяснения низкотемпературных универсальных свойств стекол. Имеются многочисленные обзоры, где в рамках этой гипотезы дается описание этих свойств [4–8].

Универсальное поведение в свойствах стекол обнаруживается и при более высоких температурах, где они, однако, не описываются моделью АГВФ. Так, в теплопроводности при температуре около 10 К имеется плато, которое не находит своего объяснения в рамках модели ДУС с постоянной плотностью состояний [9]. В поглощении звука при температурах порядка нескольких десятков градусов Кельвина в некоторых стеклах имеется так называемый релаксационный пик, происхождение которого — процессы термической активации над барьером [4]. Скорость звука при температурах выше нескольких градусов Кельвина уменьшается линейно с ростом температуры [10]. В многочис-

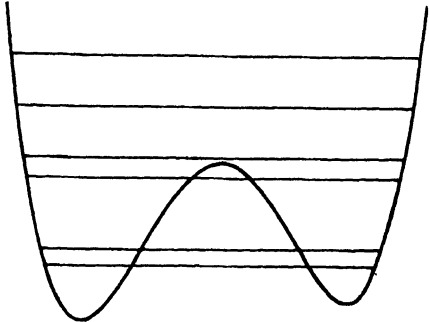


Рис. 1. Двухуровневая система.

Для примера показан спектр уровней в двухъямном потенциале (1.2) при $\eta = -6\eta_L$, $\xi = 0.1\sqrt{\eta_L}$ (см. рис. 4).

сленных экспериментах по тепловыделению в стеклах и материалах со стекловидными свойствами было обнаружено его насыщение при сравнительно низких «стартовых» температурах (при которых начиналось охлаждение) [11,12]. Кроме того, имеется дополнительный вклад в теплоемкость (часто заметно превышающий фоновый), указывающий на существование других низкоэнергетических мод. Экспериментальные данные Столена [13] по инфракрасному поглощению, а также по низкочастотному комбинационному рассеянию света (см. также обзор Екли [14]) показали, что эти моды являются низкочастотными гармоническими осцилляторами. Эти выводы подтверждаются и экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов [15,16], которые обнаружили существование в стеклах избыточных (по сравнению с дебаевскими) низкочастотных гармонических мод с переходом к ангармоничности при частотах $\hbar\omega/k$, соответствующих нескольким градусам Кельвина. Упомянем также про знаменитый бозонный пик в комбинационном рассеянии при комнатных температурах, наблюдающийся практически во всех стеклах [13].

Все эти экспериментальные данные указывают, что существует общая причина для низкотемпературных (ниже нескольких градусов Кельвина) и высокотемпературных (выше нескольких градусов Кельвина) универсальных свойств стекол. Модель АГВФ описывает только низкотемпературную часть из них. В дополнение к ДУС (и фононам) в стеклах имеются другие низкоэнергетические возбуждения, ответственные за их свойства при более высоких температурах. Грэйс и Андерсон [17], а также Брандт и Лонайзен [18] на основании своих экспериментов пришли к заключению, что концентрация ДУС и этих дополнительных возбуждений скоррелированы друг с другом.

Экспериментальные данные не дают, как правило, информации о том, как микроскопически устроены квазилокальные низкочастотные моды. Однако ответ на этот вопрос можно получить при численном моделировании динамики стекла. Так, компьютерное моделирование стекла из «мягких сфер» [19] обнаружило существование низкочастотных квазилокальных мод. Эти моды формировались цепочками атомов (с боковыми отростками) и включали в себя приблизительно 20 атомов. С повышением температуры в этом стекле наблюдались также и релаксационные моды схожей структуры [20]. Подобные низкочастотные моды были обнаружены и при численном моделировании стекло-

образного Se [21]. Они формировались замкнутыми (или разомкнутыми) цепочками атомов и имели эффективную массу, приблизительно равную 20 атомным массам. Наличие двухъямных потенциалов было обнаружено и в компьютерных экспериментах [22]. Во всех исследованных случаях низкочастотные квазилокальные моды представляли собой коллективное движение *группы* атомов, которая для этого типа движения как бы представляла собой *квазимолекулу*, «вмороженную» в стекло.

В последние годы было показано, что все эти универсальные свойства стекол находят свое естественное объяснение в модели *мягких атомных потенциалов* (МАП), впервые предложенной в работе Карпова, Клингера и Игнатьева [23] и развитой далее в работах [24–32]. Краткий обзор этой модели и ее применение к описанию универсальных свойств стекол дан в [33]. Модель МАП объясняет все универсальные свойства стекол при низких температурах с тем же успехом, что и АГВФ модель, и, кроме того, дает пределы применимости этой модели. Последняя является предельным случаем модели МАП. В модели МАП помимо ДУС существуют еще два типа систем. Во-первых, это *релаксационные системы* (РС), реализующиеся в двухъямных потенциалах и отличающиеся от ДУС тем, что дают вклад в наблюдаемые свойства при более высоких температурах, когда переходы между ямами осуществляются не путем туннелирования, а путем термической активации над барьером. Во-вторых, это низкочастотные квазилокальные *гармонические осцилляторы* (ГО), реализующиеся в одноямных потенциалах. Плотность состояний этих возбуждений равна нулю при малых энергиях, а затем быстро возрастает с ростом энергии. Все три типа низкоэнергетических возбуждений сходны между собой в том, что потенциалы, в которых они реализуются, являются *мягкими*. Благодаря их мягкости внешние напряжения легко преобразуют один тип потенциала в другой. Низкочастотные ГО и РС — это как раз те дополнительные низкоэнергетические возбуждения, которые ответственны за универсальные свойства стекол при более высоких температурах.

Помимо этих трех типов низкоэнергетических возбуждений, свойства стекла определяют также обычные фононы. В отличие от квазилокальных возбуждений в мягких атомных потенциалах (ДУС, РС и ГО) они являются делокализованными и распространяющимися возбуждениями, т.е. могут переносить энергию. Фононы одинаковым образом взаимодействуют со всеми тремя типами систем. Интенсивность взаимодействия определяется их частотой. Чем меньше частота фононов, тем лучше эти возбуждения определены. При достаточно высоких частотах, когда их длина свободного пробега относительно резонансного рассеяния на ГО сравнивается с их длиной волны, они перестают существовать. Их роль переносчика тепла передается ГО, которые при этих энергиях за счет взаимодействия друг с другом из квазилокальных превращаются в делокализованные возбуждения.

В этом обзоре мы покажем, как известные универсальные свойства стекол можно объяснить единым образом в рамках модели МАП.

1.1. Формулировка модели

Согласно модели МАП [23], квазилокальные низкочастотные моды в стеклах описываются гамильтонианом мягкого агармонического осциллятора

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad (1.1)$$

где M — эффективная масса осциллятора, а его потенциальная энергия $V(x)$ как функция обобщенной координаты x (имеющей размерность длины) описывается полиномом четвертой степени

$$V(x) = \varepsilon_0 \left[\eta \left(\frac{x}{a} \right)^2 + \xi \left(\frac{x}{a} \right)^3 + \left(\frac{x}{a} \right)^4 \right]. \quad (1.2)$$

Запись $V(x)$ в таком виде является единственной, если для $\eta > 0$ мы ограничимся областью на плоскости ξ и η , расположенной внутри параболы $\eta > 9\xi^2/32$, соответствующей одноямным потенциалам. Двухъямным потенциалам при этом соответствует нижняя полуплоскость $\eta < 0$. В уравнении (2.2) a — характерная длина порядка межатомного расстояния ($a \simeq 1 \text{ \AA}$), а ε_0 — порядка энергии связи атомов, образующих стекло, т.е. порядка $\bar{M}v^2 \simeq 10 \text{ eV}$. Здесь \bar{M} — средняя масса атомов, образующих стекло, а v — скорость звука. Величины безразмерных параметров η и ξ являются случайными благодаря флуктуациям структурных параметров стекла. Мягким потенциалам соответствуют значения $|\eta|, |\xi| \ll 1$.

Функция распределения этих параметров для достаточно малых $|\eta|$ и $|\xi|$ определяется формулой [25]

$$P(\eta, \xi) = \frac{|\eta|}{2} \mathcal{P}_0, \quad (1.3)$$

где \mathcal{P}_0 является константой, а множитель $|\eta|$ описывает сингулярность типа *птички* в распределении параметра η . Ее наличие было подтверждено также численными расчетами в [34]. Эта сингулярность обусловлена взаимодействием мягких потенциалов друг с другом (см. раздел 6.2). Мы будем считать в дальнейшем, что стекло в макроскопическом смысле обладает центром симметрии, поэтому функция распределения является четной по ξ , $P(\eta, \xi) = P(\eta, -\xi)$.

Взаимодействие мягких потенциалов (1.1) с упругой деформацией ϵ описывается билинейным членом [27,28]

$$V_\epsilon(x) = \varepsilon_0 \dot{H} \left(\frac{x}{a} \right) \epsilon \quad (1.4)$$

с безразмерным коэффициентом $|\dot{H}|$ порядка 1. Существенно, что этот член описывает взаимодействие с деформацией как одноямных, так и двухъямных потенциалов (т.е. как ДУС с РС, так и ГО) с одинаковой

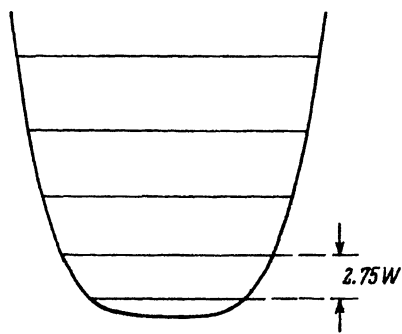


Рис. 2. Спектр уровней в потенциале (1.2) x^4 при $\eta = \xi = 0$.

константой связи $\Lambda = \mathcal{E}_0 \dot{H}$, не зависящей от параметров ξ и η (но различающейся для продольного и поперечного звука).

Для последующего изложения удобно ввести характерные масштабы для входящих в теорию величин. Характерный масштаб безразмерной величины η определяется малым параметром теории η_L . А масштаб энергий в мягком потенциале определяется величиной W , характеризующей спектр уровней в потенциале (1.2) при $\eta = \xi = 0$ (рис. 2)

$$\eta_L = (\hbar^2 / 2Ma^2 \mathcal{E}_0)^{1/3} \approx 10^{-2}, \quad W = \mathcal{E}_0 \eta_L^2 \approx k \cdot 10 \text{ К}. \quad (1.5)$$

Важно отметить, что существование в модели МАП малого параметра η_L позволяет пренебречь членами более высокого порядка в разложении (1.2), так как характерные значения $x/a \ll 1$.¹ Поэтому все мягкие атомные потенциалы в стеклах можно описывать таким образом. Это фактически означает, что модель МАП является теорией мягких квазилокальных ангармонических колебаний в стеклах.

1.2. Двухуровневые системы (ДУС)

Для $|\xi|/\sqrt{\eta_L} \ll 4\eta_L/|\eta|$,² отрицательных значений η и $|\eta| > 3\eta_L$ (рис. 3 и 4, а-с) два наинизших уровня в потенциале (1.2) образуют ДУС с расстоянием между уровнями

$$E = \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta^2}. \quad (1.6)$$

Туннельное расщепление Δ_0 и асимметрия Δ определяются соотношениями

$$\Delta_0 \approx W \exp \left[-\frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{|\eta|}{\eta_L} \right)^{3/2} \right], \quad \Delta = \frac{W}{\sqrt{2}} \frac{|\xi|}{\sqrt{\eta_L}} \left(\frac{|\eta|}{\eta_L} \right)^{3/2}. \quad (1.7)$$

Расстояние до следующих уровней при этом оказывается много больше величины E . Высота барьера V между минимумами в двухъямном потенциале (1.2) при $\Delta \ll V$ не зависит от величины ξ

$$V = \frac{W}{4} \left(\frac{\eta}{\eta_L} \right)^2. \quad (1.8)$$

¹ Максимальную амплитуду имеют колебания в потенциале x^4 (при $\eta = \xi = 0$). Даже в этом случае $x/a \approx \sqrt{\eta_L} \ll 1$.

² Это есть условие того, что асимметрия Δ двухъямного потенциала значительно меньше, чем расстояние между уровнями в одной яме $E = 2\sqrt{2}W\sqrt{|\eta|/\eta_L}$.

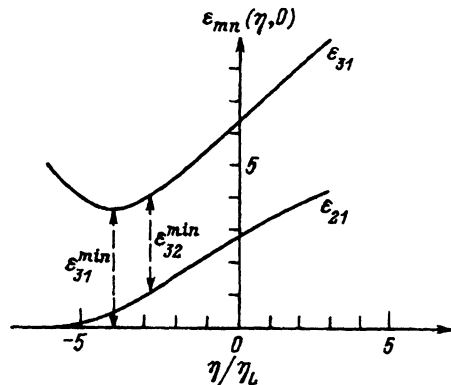


Рис. 3. Расстояние между уровнями в потенциале (1.2) (в единицах W) как функция η/η_L при $\xi = 0$.

Стрелки указывают минимальное расстояние между уровнями: $\epsilon_{31}^{\min} = 3.65$, $\epsilon_{32}^{\min} = 3$. Первая соответствует точке абсолютного минимума функции $\epsilon_{31}(\eta, \xi)$ на плоскости η, ξ , вторая седловой для функции $\epsilon_{32}(\eta, \xi)$. В первом случае соответствующая плотность состояний испытывает конечный скачок (от нуля) при этой энергии — так называемая сингулярность ван-Хофа [24].

Из (1.3) и (1.7) следует, что плотность состояний ДУС как функция их энергии E является практически постоянной [26,27]

$$F(E, p) = \left(\frac{2}{9}\right)^{1/3} \frac{P_0 \eta_L^{5/2}}{W} \frac{1}{p\sqrt{1-p}} \ln^{-2/3} \frac{W}{E\sqrt{p}},$$

где

$$p = \left(\frac{\Delta_0}{E}\right)^2. \quad (1.9)$$

Она отличается слабо (всего лишь логарифмическим фактором) от соответствующей функции распределения в модели АГВФ [5].

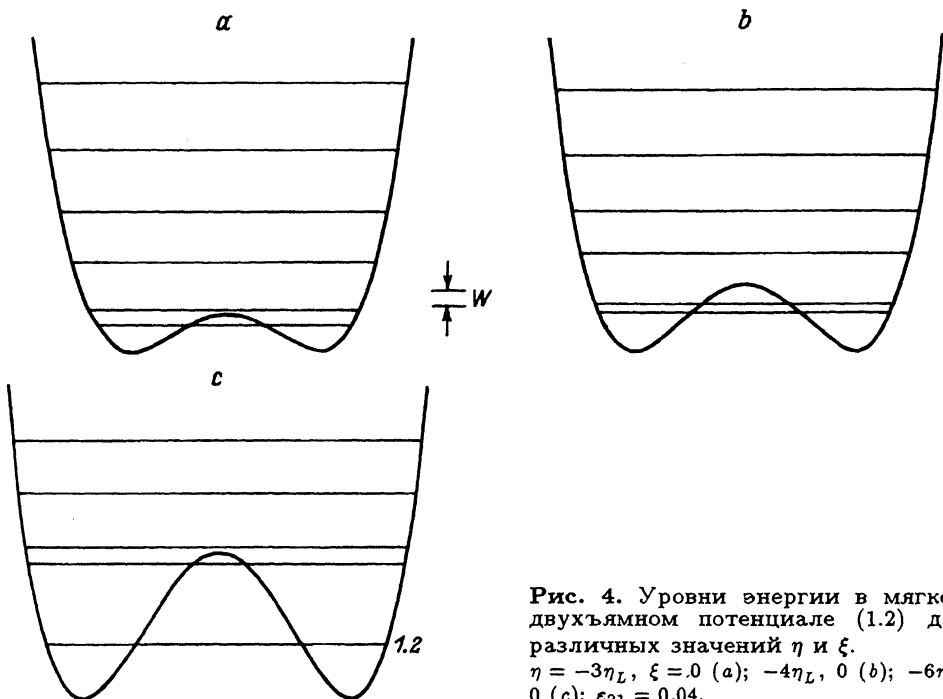


Рис. 4. Уровни энергии в мягком двухъямном потенциале (1.2) для различных значений η и ξ .

$\eta = -3\eta_L, \xi = 0$ (a); $-4\eta_L, 0$ (b); $-6\eta_L, 0$ (c); $\epsilon_{21} = 0.04$.

1.3. Релаксационные системы (РС)

Если при достаточно высоком барьере асимметрия двухъямного потенциала Δ оказывается много больше расстояния между уровнями в одной яме, т.е. $|\xi|/\sqrt{\eta_L} \gg 4\eta_L/|\eta|$, то возбуждения в таких потенциалах нельзя классифицировать как двухуровневые системы, так как расстояния между первым и всеми остальными уровнями в этом случае оказываются одного порядка величины. И все же в силу того, что, как мы увидим, в кинетических явлениях при $kT \gg W$ наиболее важными оказываются не переходы между уровнями в одной яме (здесь имеется сильная конкуренция со стороны ГО; см. п. 1.4), а значительно менее вероятные переходы между ямами посредством классической термической активации над барьером, такие объекты эквивалентны двухуровневым системам с расстоянием между уровнями E , равным Δ . Однако надо помнить, что они на самом деле не являются таковыми, а скорее являются системами с двумя состояниями. Поэтому, в последующем изложении мы будем называть их *релаксационными системами* (РС), чтобы отличить их от ДУС. В этом случае в качестве независимых переменных, характеризующих функцию распределения, удобно выбрать расстояние между минимумами (по энергии) $E = \Delta$ и высоту барьера V [28,30]

$$\Phi(E, V) = \frac{P_0 \eta_L^{5/2}}{W^{5/4} V^{3/4}}. \quad (1.10)$$

Как следует отсюда, функция распределения $\Phi(E, V)$ не зависит от величины E , которую в целях удобства мы по-прежнему будем называть энергией.

Из рис. 3 ясно, что представление о ДУС и РС становится неадекватным для сравнительно малых $|\eta| \simeq \eta_L$, когда барьеры невелики, а расстояние до третьего уровня (которое порядка энергии W) становится сравнимым с энергией ДУС E . Таким образом, одни только двухъямные потенциалы не могут быть ответственны за возбуждения с энергией больше или порядка W . Возбуждения с такими энергиями имеются также и в одноямных потенциалах.

1.4. Гармонические осцилляторы (ГО)

Одной из замечательных особенностей модели МАП является то, что помимо ДУС и РС в двухъямных потенциалах с $\eta < 0$ она без дополнительных предположений описывает также квазилокальные ангармонические осцилляторы в одноямных потенциалах с положительными значениями $\eta > 9\xi^2/32$. При $\eta \gg \eta_L$ ангармонизм достаточно мал и колебания являются практически гармоническими с расстоянием между уровнями

$$E = 2W \sqrt{\frac{\eta}{\eta_L}}. \quad (1.11)$$

Плотность состояний этих возбуждений резко отличается от соответствующей (практически постоянной) плотности состояний ДУС. А

именно, она резко возрастает с увеличением их энергии. Так например, парциальная плотность состояний $\rho_{31}(\varepsilon)$, описывающая число осцилляторов с заданным расстоянием между первым и третьим уровнем (в единицах W) в потенциале (2.2), сначала делает конечный скачок (от нуля) при энергии $\varepsilon = \varepsilon_{31}^{\min} = 3.65$ [24] (рис. 3) благодаря наличию точки абсолютного минимума функций $\varepsilon_{31}(\eta, \xi)$ в плоскости η, ξ при отрицательных η и $\xi = 0$. Парциальная же плотность состояний $\rho_{32}(\varepsilon)$ логарифмически расходится при энергии $\varepsilon = \varepsilon_{32}^{\min} = 3$ из-за того, что соответствующая точка на плоскости η, ξ является седловой. Это так называемые сингулярности ван Хофа (по этому поводу см. также [35] и [36]). Здесь ε_{mn} — расстояние по энергии между первым и третьим уровнями в потенциале (1.2) в единицах W . Затем, для $E \gg W$, когда спектр уровней становится эквидистантным и работает представление о ГО, плотность состояний этих возбуждений, $n(E)$, возрастает пропорционально $(E/W)^4$ [25,28]

$$n(E) = \frac{1}{6\sqrt{2}} \frac{P_0 \eta_L^{5/2}}{W} \left(\frac{E}{W} \right)^4 \propto E^4 \quad (1.12)$$

и оказывается гораздо больше плотности состояний ДУС.

Таким образом, можно сказать, что в модели МАП имеются три сорта квазилокальных возбуждений (рис. 5): низкоэнергетические с $E \ll W$ — это ДУС, реализующиеся в двухъямных потенциалах, где за переходы между двумя уровнями ответственны процессы туннелирования, высокоэнергетические с $E \gg W$ — это РС, реализующиеся в двухъямных потенциалах с высокими барьерами, где барьер (при температурах $kT \gg W$) преодолевается путем термической активации, и ГО, реализующиеся в одноямных потенциалах. Соответственно этому всю температурную ось можно разбить на два интервала: $T \ll W/k$ и $T \gg W/k$. Свойства стекол, описываемые моделью МАП в этих двух температурных интервалах, будут существенно различаться.

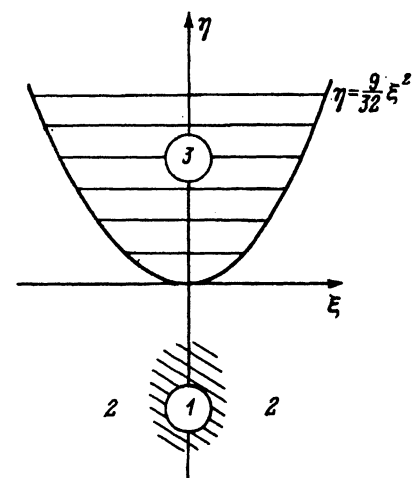


Рис. 5. Области на плоскости η, ξ , соответствующие ДУС (1), РС (2) и ГО (3).

2. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ ($T \ll W/k$)

В этом разделе мы рассмотрим предсказания модели МАП относительно низкотемпературных свойств стекол. Мы покажем, что в объяснении этих свойств модель МАП практически эквивалентна модели АГВФ. Благодаря существованию абсолютного минимума расстояния между первым и третьим уровнями в потенциале (1.2) (рис. 3), все низкотемпературные свойства стекол при $T \ll W/k$ в рамках модели МАП определяются только ДУС. Мы начнем с их вклада в теплоемкость.

2.1. Теплоемкость

С помощью функции распределения (1.9) стандартным образом (интегрируя по E и p теплоемкость одной ДУС) можно вычислить вклад ДУС в теплоемкость стекла [26,27]

$$C_{\text{TLS}}(T) = \pi^2 \left(\frac{2}{9}\right)^{1/3} \frac{\rho_0 \eta_L^{5/2}}{W} k^2 T \ln^{1/3} \left[\frac{W}{kT} \sqrt{\frac{t_{\text{exp}}}{\tau_{\text{min}}(kT)}} \right], \quad (2.1)$$

где t_{exp} — время эксперимента, а $\tau_{\text{min}}(kT)$ — минимальное время релаксации ДУС с $\Delta = 0$ и $E = 2kT$ (см. ниже (2.4)).³ Как следует из (2.1), теплоемкость имеет практически линейную зависимость от температуры (что совпадает с результатами модели АГВФ). Она только слабо зависит от времени эксперимента: $C(T) \propto \ln^{1/3}(t_{\text{exp}})$ (вместо $C(T) \propto \ln(t_{\text{exp}})$, как в модели АГВФ).

2.2. Акустические свойства. Деформационный потенциал ДУС

2.2.1. Релаксационное поглощение звука. Как известно, имеются два вклада ДУС в поглощение звука в стеклах — релаксационный и резонансный. Мы начнем с релаксационного вклада. В классической области частот $\hbar\omega \ll kT$ он обусловлен модуляцией энергии ДУС E в поле деформации звуковой волны. В результате числа заполнения уровней ДУС отклоняются от термодинамически равновесных. Процессы релаксации, идущие в системе (с участием тепловых фононов), пытаются восстановить равновесие. Однако в силу конечной величины времени релаксации ДУС они запаздывают, что в итоге и является причиной диссипации энергии звуковой волны. Коэффициент поглощения определяется при этом обычным выражением (таким же, как и в модели АГВФ) [4-6,37]

$$l_{\text{rel, TLS}}^{-1} = \frac{1}{V} \sum_{\text{TLS}} \frac{D^2}{\rho v^3} \frac{1}{4kT} \frac{\omega^2 \tau}{\cosh^2 \frac{E}{2kT} (1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (2.2)$$

³ Зависимость теплоемкости ДУС от времени эксперимента (так же как и в модели АГВФ) формально обусловлена расходимостью интеграла по p на нижнем пределе при $p = 0$. При фиксированной энергии E ДУС с малыми значениями p (т.е. малыми туннельными прозрачностями) имеют большие времена релаксации. Вклад в теплоемкость дадут только те, времена релаксации которых меньше, чем время эксперимента. Это соображение и определяет нижний предел интеграла по p : $p_{\text{min}} = \tau_{\text{min}}(kT)/t_{\text{exp}}$.

где V — объем стекла, ρ — плотность, v — скорость звука, ω — его частота, τ — время релаксации ДУС (определяемое однофононными процессами поглощения и испускания фононов с энергией E)

$$\frac{1}{\tau} = \frac{M^2 E^3}{2\pi\rho\hbar^4 v^5} \coth \frac{E}{2kT} \equiv p/\tau_{\min}(E). \quad (2.3)$$

Здесь $\tau_{\min}(E)$ — это минимальное время релаксации ДУС с заданной энергией E . Оно определяется выражением

$$\frac{1}{\tau_{\min}(E)} = \frac{\gamma^2 E^3}{2\pi\rho\hbar^4 v^5} \coth \frac{E}{2kT}. \quad (2.4)$$

Деформационные потенциалы ДУС M и D зависят от деформационного потенциала γ , который описывает изменение асимметрии ДУС Δ под влиянием деформации ϵ

$$D = 2\frac{\Delta}{E}\gamma, \quad M = \frac{\Delta_0}{E}\gamma, \quad \gamma = \frac{1}{2}\frac{\partial\Delta}{\partial\epsilon}. \quad (2.5)$$

Выражение для γ может быть получено в рамках следующего подхода [27].

Взаимодействие мягкого потенциала (1.2) с деформацией ϵ описывается билинейным членом (1.4). Мы можем преобразовать суммарную потенциальную энергию $V(x)+V_\epsilon(x)$ снова к виду (1.2) путем сдвига начала отсчета обобщенной координаты x . В результате коэффициенты η и ξ в (1.2) изменятся. Для малых деформаций ϵ

$$\eta \rightarrow \eta - \frac{3}{2}\frac{\xi}{\eta}\dot{H}\epsilon, \quad (2.6)$$

$$\xi \rightarrow \xi - 2\frac{\dot{H}}{\eta}\epsilon. \quad (2.7)$$

Изменение параметра ξ с деформацией вносит основной вклад в деформационный потенциал γ , поэтому

$$\gamma = \frac{1}{2}\frac{\partial\Delta}{\partial\epsilon} = \frac{1}{2}\frac{\partial\Delta}{\partial\xi}\frac{\partial\xi}{\partial\epsilon}. \quad (2.8)$$

Используя (2.7) и (1.7), можно вычислить деформационный потенциал γ как функцию параметра η . Его абсолютная величина равна [27,28]

$$|\gamma| = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{|\dot{H}W}{\eta_L^{3/2}}\sqrt{\left|\frac{\eta}{\eta_L}\right|} = \left(\frac{3}{4}\right)^{1/3}\frac{|\dot{H}W}{\eta_L^{3/2}}\ln^{1/3}\frac{W}{E\sqrt{p}}. \quad (2.9)$$

Как следует из этого соотношения, $|\gamma|$ по порядку величины равно $|\dot{H}W/\eta_L^{3/2} \simeq 1\text{eV}$ и логарифмически зависит от туннельного расщепления ДУС Δ_0 . Таким образом, в режиме туннелирования деформационный потенциал является практически константой (как и в модели АГВФ) и имеет обычную для стекол величину порядка 1eV [4-6].

При анализе релаксационного поглощения звука (2.2) обычно различают два предельных случая низких и высоких частот: $\omega\tau_{\min}(kT) \ll 1$ и $\omega\tau_{\min}(kT) \gg 1$.

Низкие частоты, $\omega\tau_{\min}(kT) \ll 1$. В этом случае из (2.2) получается обычный результат для коэффициента поглощения, не зависящего от температуры (так называемая «область плато») [27]

$$l_{\text{rel, TLS}}^{-1} = \frac{\pi}{2} \frac{C\omega}{v}, \quad C \equiv \frac{\rho_0 \dot{H}^2 W}{\rho v^2 \sqrt{\eta_L}}. \quad (2.10)$$

Поглощение при этом линейно зависит от частоты ω , так же как и в модели АГВФ [4-6,37]. Безразмерный параметр C при этом эквивалентен параметру $\bar{P}\gamma^2/\rho v^2$ в модели АГВФ.

Высокие частоты, $\omega\tau_{\min}(kT) \gg 1$. В этом случае из (2.2) следует [27]

$$l_{\text{rel, TLS}}^{-1} = \frac{\pi^3 (36)^{1/3}}{96} \frac{\rho_0 \dot{H}^4 W^3}{\rho^2 \hbar^4 v^8 \eta_L^{7/2}} \ln^{2/3} \left(\frac{W}{2kT} \right) (kT)^3. \quad (2.11)$$

Поглощение пропорционально $T^3 \ln^{2/3}(W/2kT)$ и не зависит от частоты. Этот результат незначительно отличается от соответствующего результата модели АГВФ [4-6,37]. Имеется лишь слабая дополнительная логарифмическая зависимость от температуры из-за множителя $\ln^{2/3}(W/2kT)$.

2.2.2. Резонансное поглощение звука. За резонансное поглощение звука ответственны ДУС с энергией $E = \hbar\omega$ [4-6]

$$l_{\text{res}}^{-1} = \frac{1}{V} \frac{\pi\omega}{\rho v^3} \sum_{\text{TLS}} M^2 \tanh \frac{E}{2kT} \delta(\hbar\omega - E). \quad (2.12)$$

Вычисления в рамках модели МАП приводят к результату [27]

$$l_{\text{res, TLS}}^{-1} = \pi \frac{C\omega}{v} \tanh \frac{\hbar\omega}{2kT}. \quad (2.13)$$

Частотная и температурная зависимость поглощения идентична результатам модели АГВФ [4-6].

2.2.3. Вклад ДУС в скорость звука. Как хорошо известно, ДУС вносят поправку в скорость звука в стеклах, которая определяет ее температурную зависимость в области низких температур. Относительный вклад $\delta v/v$ определяется при этом обычным выражением [4]

$$\frac{\delta v}{v} = -\frac{1}{2\rho v^2} \frac{1}{V} \sum_{\text{TLS}} \left(2 \frac{M^2}{E} \tanh \frac{E}{2kT} + \frac{D^2}{4kT \cosh^2 \frac{E}{2kT}} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right). \quad (2.14)$$

Первое и второе слагаемые в круглых скобках (2.14) изображают резонансный и релаксационный вклады соответственно. В случае высоких частот, $\omega\tau_{\min}(kT) \gg 1$ релаксационный вклад сравнительно мал.

Наоборот, в области плато, $\omega\tau_{\min}(kT) \ll 1$ он существен и определяется выражением [27]

$$\left(\frac{v(T) - v(T_0)}{v(T_0)}\right)_{\text{rel, TLS}} = -\frac{3}{2} C \ln \frac{T}{T_0}. \quad (2.15)$$

В противоположность этому резонансный вклад важен в обоих вышеупомянутых случаях низких и высоких частот [27]

$$\left(\frac{v(T) - v(T_0)}{v(T_0)}\right)_{\text{res, TLS}} = C \ln \frac{T}{T_0}. \quad (2.16)$$

Таким образом, в модели МАП мы имеем такую же логарифмическую температурную зависимость скорости звука, как и в модели АГВФ [4-6].

2.3. Диэлектрические свойства

Взаимодействие ангармонического осциллятора (1.2) с электрическим полем \mathbf{F} (аналогично взаимодействию с деформацией; см. (1.4)) может быть описано посредством билинейного члена [27]

$$V_F(x) = -\mathbf{F} \mathbf{d}_0 \frac{x}{a}. \quad (2.17)$$

Здесь $\mathbf{d}_0 = q^* a \mathbf{n}$, q^* — эффективный заряд мягкой моды, а \mathbf{n} — единичный вектор, параллельный ее электрическому дипольному моменту.

Диэлектрические свойства стекол в низкотемпературной области определяются дипольным моментом ДУС \mathbf{m}

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} \frac{\partial \Delta}{\partial \mathbf{F}}, \quad (2.18)$$

характеризующим изменение асимметрии ДУС Δ в электрическом поле \mathbf{F} : Его величина определяется следующим выражением (ср. с (2.9)) [27]:

$$m = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\eta_L} d_0 \sqrt{\left|\frac{\eta}{\eta_L}\right|} = \left(\frac{3}{4}\right)^{1/3} \sqrt{\eta_L} d_0 \ln^{1/3} \frac{W}{E\sqrt{p}}. \quad (2.19)$$

Используя (2.19) и (1.9), можно вычислить вклад ДУС в диэлектрические свойства стекол. Например, температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ (резонансный вклад) определяется выражением [27] (ср. с (2.16))

$$\left(\frac{\varepsilon(T) - \varepsilon(T_0)}{\varepsilon(T_0)}\right)_{\text{res}} = -\frac{8\pi}{3} \frac{A}{\varepsilon} \ln \frac{T}{T_0},$$

где

$$A \equiv \frac{P_0 d_0^2 \eta_L^{7/2}}{W}. \quad (2.20)$$

Релаксационный вклад в диэлектрическую проницаемость в области плато $\omega\tau_{\min}(kT) \ll 1$ отличается от (2.20) множителем $(-3/2)$ (ср. (2.15) и (2.16)). Резонансный вклад в диэлектрические потери определяется выражением [27]

$$\tan(\delta)_{\text{res}} = \frac{4\pi^2 A}{3 \varepsilon} \tanh \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad (2.21)$$

а релаксационный в области плато равен

$$\tan(\delta)_{\text{rel}} = \frac{2\pi^2 A}{3 \varepsilon}. \quad (2.22)$$

2.4. Сравнение теории с экспериментом

Мы видим, что при $T \ll W/k$ модель МАП воспроизводит практически все результаты модели АГВФ. Небольшое различие присутствует в формулах (2.1) и (2.11). Однако точность существующих экспериментальных данных недостаточна, чтобы отличить одну зависимость от другой. Преимущество модели МАП заключается в том, что она дает пределы применимости модели ДУС. Последняя модель применима для описания универсальных свойств стекол лишь при температурах $T \ll W/k$. Сравнение теории с экспериментом дает возможность определить значения важных параметров модели МАП (или их комбинаций).

Параметр $\mathcal{P}_0 \eta_L^{5/2}/W$ определяет плотность состояний ДУС (1.9). Его значение можно извлечь из данных по теплоемкости стекол. Так, для аморфного SiO_2 (Suprasil W) из сравнения экспериментального значения теплоемкости [38] с теоретическим (2.1) получается [27]

$$\frac{\mathcal{P}_0 \eta_L^{5/2}}{W} = 0.8 \cdot 10^{32} \text{ erg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}. \quad (2.23)$$

Безразмерный параметр C , определенный в (2.10), эквивалентен параметру $\bar{P}\gamma^2/\rho v^2$ в модели АГВФ. Он хорошо известен из эксперимента. Так, для того же аморфного SiO_2 для продольного звука $C_l = 3.1 \cdot 10^{-4}$ [39,40]. В результате

$$\frac{\mathcal{P}_0 \dot{H}_l^2 W}{\rho v_l^2 \sqrt{\eta_L}} = 3.1 \cdot 10^{-4}. \quad (2.24)$$

Из (2.33) и (2.24) для SiO_2 ($\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$, $v_l = 5.8 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$) получается

$$\frac{\dot{H}_l W}{\eta_L^{3/2}} = 1 \text{ eV}. \quad (2.25)$$

Эта комбинация параметров очень важна, так как она определяет величину деформационного потенциала ДУС — γ (2.9). Например, для частоты $\omega/2\pi = 0.692 \text{ GHz}$ из (2.25) и (2.9) следует

$$\gamma_l \approx 1.7 \text{ eV} \quad (2.26)$$

(мы положили в (2.9) $E = \hbar\omega$, $W/k = 10\text{ K}$ и $p = 1$). Эта величина находится в хорошем согласии с экспериментальными данными по акустическому эху, где было получено значение $\gamma_1 \approx 1.6\text{ eV}$ [41]. Таким образом, получается, что в модели МАП не обязательно даже вводить два типа ДУС, чтобы непротиворечиво объяснить тепловые и акустические свойства в совокупности, как это было необходимо в модели АГВФ [42].⁴

При сравнении с данными опыта результатов вычислений диэлектрических свойств стекол необходимо отметить, что в противоположность акустическим диэлектрические свойства очень чувствительны к наличию в стекле полярных примесей (например групп ОН [43]). Поэтому для сравнения с экспериментом лучше всего подходят химически чистые стекла.

Так, например, по изменению диэлектрической проницаемости с температурой в аморфном SiO_2 с концентрацией примесей ОН меньше 5ppm (Suprasil W) [43] можно судить о величине безразмерного параметра A , введенного в (2.20) и эквивалентного параметру $\bar{P}m^2$ в модели АГВФ [27]

$$A = \frac{P_0 d_0^2 \eta_L^{7/2}}{W} = 0.9 \cdot 10^{-5}. \quad (2.27)$$

Такая же величина для A может быть получена и из данных по диэлектрическим потерям [44,45]. Из (2.27) и (2.23) находится комбинация

$$d_0 \sqrt{\eta_L} = 0.07(1e \cdot 1 \text{ \AA}) = 0.33 D. \quad (2.28)$$

Согласно (2.19), эта величина определяет дипольный момент ДУС m . Например, для частоты $\omega/2\pi = 720\text{ MHz}$ из (2.28) и (2.19) получается

$$m \approx 0.55 D. \quad (2.29)$$

Из эксперимента по электрическому ротационному эху в этом стекле на этой частоте [46] следует, что величина дипольного момента m распределена с шириной $0.2 D$ вокруг среднего значения $0.7 D$. Из эксперимента по обычному эху на той же частоте следует, что $m = 0.5 D$ [47]. Как видим, имеется неплохое совпадение с данными опыта в пределах той точности, которая достижима на эксперименте.

Таким образом, из сравнения результатов модели МАП с экспериментом при низких температурах можно определить четыре независимые комбинации параметров, входящих в теорию. Это параметр $P_0 \eta_L^{5/2}/W$, определяющий плотность состояний ДУС (2.23), два параметра C_l и C_t (для продольного и поперечного звука) (2.24) и параметр

⁴ Объяснение этого факта следующее. Благодаря наличию логарифмического фактора $\ln^{-2/3}(W/E\sqrt{p})$ в плотности состояний (1.9) (отсутствующего в модели АГВФ) интегрирование по p при вычислении теплоемкости (2.1) дает дополнительный численный множитель 6 по сравнению с моделью АГВФ. С другой стороны, эти логарифмы в точности сокращаются в произведении $F(E, p)\gamma^2$ (см. (1.9) и (2.9)), которое определяет поглощение и скорость звука (2.10), (2.13), (2.15), (2.16). При этом при интегрировании не возникает никаких дополнительных численных факторов.

А (2.27). В модели МАП все низкотемпературные тепловые, акустические и диэлектрические свойства стекол определяются только этими четырьмя параметрами (как и в модели АГВФ). Таким образом, эффективная масса M и другие параметры модели МАП, такие как ϵ_0 , a , ρ_0 , \dot{H} и q^* , являются в некотором смысле *ненаблюдаемыми* величинами. Их невозможно извлечь из реального физического эксперимента. Можно дать лишь их оценку по порядку величины (см. раздел 6.3) или взять из компьютерного моделирования стекла [19].

Пятый важный параметр — характеристическая энергия W , определяющая пределы применимости стандартной модели ДУС, — не может быть определен из низкотемпературных данных, так как сам по себе входит лишь под знак логарифма, который не чувствителен к его величине. Эта энергия, однако, в существенной степени определяет, «высокотемпературные» универсальные свойства стекол при $T \gg W/k$, к рассмотрению которых мы сейчас и переходим.

3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА, $T \gg W/k$

За высокотемпературные универсальные свойства стекол ответственны возбуждения с энергиями, большими W . Это могут быть как РС, реализующиеся в двухъямных потенциалах (ДП) с $\Delta \gg W$, так и ГО с энергиями $E \gg W$. Мы начнем с вычисления вклада последних в теплоемкость стекла.

3.1. Вклад ГО в теплоемкость. Величина W

При температурах $T \gg W/k$ основной вклад в теплоемкость стекла за счет мягких квазилокальных мод проистекает от ГО. Их быстро растущая с энергией плотность состояний (1.12) приводит к теплоемкости, пропорциональной *пятой* степени температуры [26]

$$C_{\text{НО}}(T) = \frac{8\pi^6 k}{63\sqrt{2}} \rho_0 \eta_L^{5/2} \left(\frac{kT}{W}\right)^5. \quad (3.1)$$

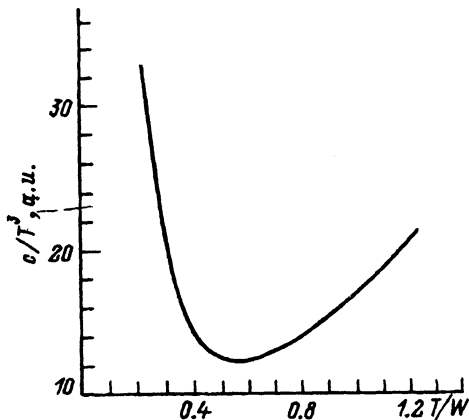


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости $C(T)/T^3$ системы мягких ангармонических осцилляторов (1.2) (как функция T/W), полученная численным решением уравнения Шредингера для одного осциллятора и усредненная с функцией распределения (1.3).

Поскольку при низких температурах $T \ll W/k$ теплоемкость линейна (вклад ДУС), а при высоких $T \gg W/k$ пропорциональна T^5 (вклад ГО), то в температурной зависимости $C(T)/T^3$ должен быть минимум при $T_{\min} \simeq W/k$. Такой минимум действительно существует во многих стеклах. Из положения этого минимума можно оценить величину характеристической энергии W .

Строго говоря, для вычисления относительного положения минимума необходимо численное решение уравнения Шредингера для агармонического осциллятора (1.1), так как в области энергий порядка W неприменима ни концепция ДУС, ни концепция ГО. Эта область энергий является в каком-то смысле переходной от одного описания к другому. Такие численные расчеты были проделаны в работе [25], где были определены положения примерно 20 квантовых уровней в потенциале (1.2) для большого числа существенных точек на плоскости η, ξ и вычислен их вклад в теплоемкость с функцией распределения (1.3) (рис. 6). Результаты этих численных расчетов говорят, что $kT_{\min}/W \approx 0.5$. Примерно к такому же ответу приводит и упрощенный подход [26]. Например, для SiO_2 $T_{\min} \approx 2$ К, т.е. $W/k \approx 4$ К.

3.2. Ультразвуковые свойства

Так же как и в случае низких температур, в области высоких температур имеются два вклада в затухание фононов — резонансный и релаксационный. На этот раз мы начнем с резонансного вклада.

3.2.1. Резонансное поглощение ГО. За резонансное поглощение высокочастотных фононов с частотами $\hbar\omega \gg W$ ответственны ГО с энергиями $E = \hbar\omega$. Их быстро растущая с энергией плотность состояний (1.12) приводит к такой же сильной частотной зависимости коэффициента резонансного поглощения (который не зависит от температуры) [28]

$$l_{\text{res, ГО}}^{-1} = \frac{\pi}{6\sqrt{2}} \frac{C\omega}{v} \left(\frac{\hbar\omega}{W} \right)^3 \propto \omega^4. \quad (3.2)$$

Отметим, что этот результат справедлив и в низкотемпературной области $T \ll W/k$.

3.2.2. Релаксационное поглощение РС. Температура кроссовера T_c . В рассматриваемой температурной области имеются два источника релаксационного поглощения фононов — РС и ГО. Мы начнем с вклада РС. Физическая причина поглощения та же, что и в случае релаксационного поглощения фононов ДУС при низких температурах. И оно определяется тем же общим выражением (2.2). Однако релаксационные процессы различны. Если при низких температурах $T \ll W/k$ релаксация ДУС была обусловлена туннелированием под барьером, то при высоких температурах $T \gg W/k$ релаксация в двухъямных потенциалах, определяющих коэффициент поглощения, носит характер термической активации через барьер.⁵ Время релаксации определя-

⁵ Как следует из формулы (2.2), основной вклад в релаксационное поглощение дают двухъямные потенциалы с энергией (асимметрией) $E \simeq kT \gg W$. При низ-

ется при этом выражением

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{\text{act}} = \frac{1}{\tau_0} e^{-V/kT}, \quad (3.3)$$

где $\tau_0 \simeq 10^{-12} \div 10^{-13}$ с.

Замечательной особенностью модели МАП (по сравнению с моделью АГВФ) является то, что в ней естественным образом возникает характеристическая температура кроссовера $T_c \simeq W/k$ между туннелированием и термической активацией, когда скорости обоих процессов (3.3) и (2.3) совпадают и их вклад в релаксационное поглощение максимален, т.е. $\omega\tau = 1$ [48]. Действительно, в туннельной области время релаксации ДУС определяется выражением (3.3), которое с учетом (2.5), (1.7) и (1.8) можно переписать в виде

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{\text{tun}} = \frac{\Delta_0^2 E \gamma^2}{2\pi \rho \hbar^4 v^5} \coth \frac{E}{2kT} \equiv \frac{1}{\tau_0(E)} \exp \left[-\frac{8}{3} \left(\frac{V}{W}\right)^{3/4} \right], \quad (3.4)$$

где

$$\tau_0(E) = \frac{2\pi \rho \hbar^4 v^5}{W^2 \gamma^2 E} \tanh \frac{E}{2kT}. \quad (3.5)$$

Температура кроссовера T_c между туннелированием и термической активацией может быть найдена из уравнения

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{\text{tun}} = \left(\frac{1}{\tau}\right)_{\text{act}} = \frac{1}{t}, \quad (3.6)$$

где t — характерное время релаксации систем, дающих максимальный вклад в наблюдаемый эффект. В результате [30,48]

$$kT_c = \left(\frac{3}{8}\right)^{4/3} W \frac{\ln^{4/3} \frac{t}{\tau_0(E)}}{\ln \frac{t}{\tau_0}}. \quad (3.7)$$

Максимальный вклад в релаксационное поглощение определяется системами с $E \simeq kT$ и $\omega\tau = 1$, поэтому в этом случае $t = 2/\omega$. Так, для $\omega/2\pi = 1$ кГц, $\tau_0(E) = 10^{-11}$ с и $\tau_0 \simeq 10^{-13}$ с, $kT_c = 0.55$ W.

При $T > T_c$ термически активированные прыжки над барьером ответственны за релаксационные процессы в двухъямных потенциалах, дающих основной вклад в поглощение ультразвука. Его удобно вычислять, используя функцию распределения $\Phi(E, V)$ (1.10), и вместо (2.10) мы имеем из (2.2) при $\omega\tau_0 \ll 1$ [28]

$$I_{\text{rel, DWP}}^{-1} = \frac{\pi\omega C}{v} \left(\frac{kT}{W}\right)^{3/4} \ln^{-1/4} \frac{1}{\omega\tau_0}. \quad (3.8)$$

При низких температурах $kT \ll W$ их вклад в поглощение экспоненциально мал. Таким образом, ДУС и РС реализуются в разных (по величине асимметрии) ДП, хотя приложенное внешнее давление, меняя асимметрию, легко может ДУС превратить в РС, и наоборот.

Релаксационное поглощение в отличие от (2.10) растет с температурой $\propto T^{3/4}$.

Переход от туннелирования к термической активации является причиной появления во многих стеклах в поглощении ультразвука (после области туннельного плато) так называемого *релаксационного пика*, левое крыло которого и описывает формула (3.8). Сам пик при этом получается при дополнительных предположениях на вид функции распределения $P(\eta, \xi)$ (1.3) (которое практически не меняет всех предыдущих результатов). А именно величину P_0 в формуле (1.3) необходимо теперь считать не константой, а некоторой функцией параметра η , достаточно плавной при малых η и обрезанной при достаточно больших по абсолютной величине отрицательных значениях η . Место обрезания и его резкость определяют положение и форму пика (ср. с [49]). Так, например, в аморфном кварце достаточно хорошие результаты по описанию релаксационного пика получаются, если вместо P_0 в (1.3) подставить гауссовскую функцию $P_0(V) = P_0 \exp(-V^2/V_0^2)$ с $V_0/k = 750$ К [50].

3.2.3. Релаксационное поглощение ГО. Возможность релаксационного поглощения звука гармоническими осцилляторами за счет билинейной связи (1.4) с полем деформации звуковой волны нуждается в некотором пояснении. Поглощение по-прежнему эффективно лишь при условии $\hbar\omega \ll kT$ и только когда нарушается термодинамическое равновесие между различными уровнями осциллятора. Это имеет место, если диагональные матричные элементы осциллятора $\langle n|x|n \rangle$ отличны от нуля и различны для разных номеров уровней n . Ясно, что для чисто гармонического осциллятора это условие не выполняется (так как все диагональные матричные элементы равны нулю), а потому невозможно и релаксационное поглощение. Однако это становится возможным при учете слабой ангармоничности осциллятора, благодаря члену ξx^3 в потенциальной энергии (1.2). Его нужно принимать во внимание при вычислении соответствующего деформационного потенциала (см. ниже). Во всех остальных аспектах осциллятор можно рассматривать как гармонический.

Физическая причина для релаксационного поглощения та же, что и в случае ДУС: модуляция расстояния между уровнями ГО в поле звуковой волны. Поглощение определяется формулой, аналогичной (2.2) [29]

$$I_{\text{rel, ГО}}^{-1} = \frac{1}{V} \sum_{\text{НО}} \frac{D^2}{\rho v^3} \frac{1}{4kT \sinh^2 \frac{E}{2kT}} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (3.9)$$

Здесь τ — время релаксации ГО, а D — деформационный потенциал, описывающий изменение энергии ГО (1.11) с деформацией ϵ

$$D = \frac{\delta E}{\delta \epsilon}. \quad (3.10)$$

Его можно вычислить, используя (1.11) и (2.6)

$$D = \frac{dE}{d\eta} \frac{\delta \eta}{\delta \epsilon} = -12 \frac{\dot{H}W}{\eta_L^2} \xi \left(\frac{W}{E} \right)^3. \quad (3.11)$$

Как и ожидалось, деформационный потенциал пропорционален коэффициенту асимметрии ξ , поскольку для симметричных потенциалов (1.2) (с $\xi = 0$) все диагональные матричные элементы обращаются в нуль: $\langle n|x|n \rangle = 0$.

Так как плотность состояний гармонических осцилляторов $n(E)$ (1.12) и время релаксации τ (см. ниже (3.13)) не зависят от параметра ξ , релаксационное поглощение (3.9) определяется величиной D^2 , усредненной по ξ в интервале $-\sqrt{32\eta/9} < \xi < \sqrt{32\eta/9}$, соответствующем одноямным потенциалам. Это дает для среднеквадратичной величины

$$\bar{D} \equiv \sqrt{\bar{D}^2} = 12 \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \frac{\dot{H}W}{\eta_L^{3/2}} \left(\frac{W}{E}\right)^2 \quad (3.12)$$

(черта обозначает вышеупомянутое усреднение). При $E \simeq 3W\bar{D}$ оказывается порядка деформационного потенциала ДУС $\gamma \simeq |\dot{H}|W/\eta_L^{3/2} \simeq 1 \text{ eV}$ (см. (2.9)) и уменьшается с ростом энергии осциллятора E .

Время релаксации ГО τ при не очень высоких температурах определяется однофононными процессами, т.е. резонансным поглощением и испусканием фононов [29,32]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau(E)} = \left(\frac{W\dot{H}}{\eta_L^{3/2}}\right)^2 \frac{WE^2}{2\pi\rho\hbar^4v^5} \equiv \frac{W}{\hbar} \left(\frac{E}{E_c}\right)^2, \quad (3.13)$$

где энергия E_c определяется следующим образом:

$$E_c \equiv \sqrt{2\pi\rho\hbar^3v^5} \left(\frac{\dot{H}W}{\eta_L^{3/2}}\right)^{-1}. \quad (3.14)$$

Для $\alpha\text{-SiO}_2$ $E_c/k = 50 \text{ K}$ [29].⁶ Отметим, что время релаксации ГО, обусловленное однофононными процессами, не зависит от температуры.

Поглощение (3.9) существенно только в рассматриваемой области высоких температур $kT \gg W$, так как при низких температурах $kT \ll W$ ГО не возбуждены и их вклад в релаксационное поглощение экспоненциально мал. В исследуемой температурной области имеются три частотных интервала: низкие частоты, где основной вклад в поглощение обусловлен ГО с характерными значениями $\omega\tau \ll 1$, промежуточные частоты, где типичные $\omega\tau \approx 1$, и высокие частоты, где $\omega\tau \gg 1$.

Низкие частоты

$$\hbar\omega \ll W \left(\frac{E_0}{E_c}\right)^2. \quad (3.15)$$

Здесь $E_0 \approx 3W$ — это та минимальная энергия, когда мы все еще можем использовать концепцию ГО. Из рис. 3 ясно, что первые несколько уровней в потенциале (1.2) более или менее эквидистантны, начиная с энергии E порядка $3W$.

⁶ При вычислении этого значения был учтен вклад фононов обеих поляризадий.

Частотная область (3.15) — обычная для ультразвуковых измерений (частоты меньше примерно 10 GHz). Основной вклад в поглощение дают ГО с $E = E_0$ и с $\omega\tau(E_0) \ll 1$

$$l_{\text{rel,HO}}^{-1} = \frac{32\sqrt{2}}{27} \frac{C\omega}{v} \underbrace{\frac{\hbar\omega}{W} \left(\frac{E_c}{E_0}\right)^2}_{\ll 1} \frac{kT}{E_0} \propto \omega^2 T. \quad (3.16)$$

Поглощение в этом случае пропорционально температуре и квадрату частоты. Его величина в этой частотной области оказывается значительно меньше классического вклада от двухъямных потенциалов за счет термически активированных прыжков (3.8).

Промежуточные частоты

$$W \left(\frac{E_0}{E_c}\right)^2 \ll \hbar\omega \ll W \left(\frac{2kT}{E_c}\right)^2. \quad (3.17)$$

Это обычная частотная область для рассеяния света Манделъштама-Бриллюэна. Основной вклад в поглощение дают ГО с $\omega\tau \simeq 1$

$$l_{\text{rel,HO}}^{-1} = \frac{16\pi}{9} \frac{C\omega}{v} \frac{kT}{E_c} \underbrace{\sqrt{\frac{W}{\hbar\omega}}}_{\gg 1} \propto T\sqrt{\omega}. \quad (3.18)$$

Поглощение в этом случае пропорционально температуре и квадратному корню из частоты. Его величина может быть сравнима с вкладом от двухъямных потенциалов (3.8).

Из (3.16) и (3.18) следует, что внутреннее трение $Q^{-1} = v/\omega l_{\text{rel}}$ имеет немонотонную частотную зависимость. Оно возрастает пропорционально ω в низкочастотной области (3.15) и уменьшается обратно пропорционально $\sqrt{\omega}$ в промежуточной области частот (3.17). Следовательно, Q^{-1} имеет максимум при $\hbar\omega \simeq W(E_0/E_c)^2$. Точное положение максимума может быть получено из формулы, которая охватывает оба предельных случая (3.15) и (3.17) [29]

$$l_{\text{rel,HO}}^{-1} = \frac{16}{9} \frac{C\omega}{v} \frac{kT}{E_0} F_1 \left(\frac{E_0}{E_c} \sqrt{\frac{W}{\hbar\omega}}\right), \quad (3.19)$$

где для $n = 1, 2$

$$F_n(x) = x \left[\arccos \frac{x^2 - 1}{\sqrt{1 + x^4}} + (-)^n \ln \frac{x^2 + \sqrt{2x + 1}}{\sqrt{1 + x^4}} \right] \quad (3.20)$$

(функция $F_2(x)$ будет нами использована в следующем параграфе). Из (3.19) следует, что поглощение во всей частотной области $\hbar\omega \ll \ll W(2kT/E_c)^2$ линейно растет с температурой.⁷

⁷ Однако с увеличением температуры двухфононные процессы в релаксации ГО становятся существенными. Поглощение при этом насыщается и перестает зависеть от температуры.

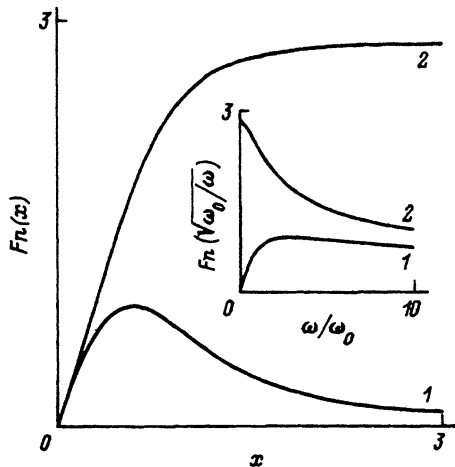


Рис. 7. Графики функций $F_n(x)$ ($n = 1, 2$) (3.20).

На вставке — графики функций $F_n(\sqrt{\omega_0/\omega})$, описывающих частотную зависимость внутреннего трения и скорости звука за счет релаксационных процессов в ГО, $\hbar\omega_0 = W(E_0/E_c)^2$. Для SiO_2 $W/k \approx 6$ К, $E_0/k \approx 18$ К, $E_c/k \approx 50$ К и $\omega_0/2\pi \approx 16$ GHz.

Функция $F_1(x)$ показана на рис. 7. Она имеет максимум при $x = x_m \approx 0.6$ ($F_1(x_m) \approx 0.89$). В результате частота, при которой внутреннее трение имеет максимум, равна

$$\hbar\omega_m \approx 2.8 W \left(\frac{E_0}{E_c} \right)^2. \quad (3.21)$$

Например, для SiO_2 $\omega_m/2\pi \approx 45$ GHz (мы положили $W/k \approx 6$ К, $E_0 = 3W$ и $E_c/k = 50$ К).

Высокие частоты

$$\hbar\omega \gg W \left(\frac{2kT}{E_c} \right)^2. \quad (3.22)$$

Основной вклад в поглощение в этом случае дают ГО с энергией $E \approx 2kT$ и $\omega\tau \gg 1$

$$I_{\text{rel,HO}}^{-1} = \frac{32\pi^2}{27} \frac{C\omega}{v} \underbrace{\frac{W}{\hbar\omega} \left(\frac{kT}{E_c} \right)^2}_{\ll 1} \propto T^2. \quad (3.23)$$

Поглощение достаточно мало по сравнению с вкладом от двухъямных потенциалов (3.8), оно пропорционально квадрату температуры и не зависит от частоты.

3.2.4. Вклад РС в скорость звука. В высокотемпературной области $T \gg W/k$ релаксационный вклад двухъямных потенциалов в скорость ультразвука определяется (так же как и для ДУС в области низких температур) вторым слагаемым в формуле (2.14). Однако, поскольку в этой области температур $T > T_c$, время релаксации τ определяется процессами термической активации над барьером. Поэтому результат отличается от соответствующего результата в туннельном режиме (2.15) [29]

$$\left(\frac{\delta v}{v} \right)_{\text{rel,DWP}} = -\frac{4}{3} C \left(\frac{kT}{W} \right)^{3/4} \ln^{3/4} \frac{1}{\omega\tau_0}. \quad (3.24)$$

Скорость звука уменьшается с температурой по закону, близкому к линейному ($\propto T^{3/4}$), и логарифмически зависит от частоты (ср. с моделью, использованной в [49]).

3.2.5. Вклад ГО в скорость звука. В классической области частот $\hbar\omega \ll kT$ вклад ГО в скорость звука обусловлен модуляцией расстояния между уровнями ГО в поле деформации звуковой волны. В этом случае может быть использован *адиабатический* подход для вычисления отклика «тепловых» ГО (с энергией $E \simeq kT$) на приложенное возмущение, которое вызывает эту модуляцию [29]. Условие $\hbar\omega \ll kT$ по сути представляет собой требование достаточной медленности изменения возмущения, которое само по себе не вызывает квантовых переходов между уровнями «тепловых» ГО (и тем самым не меняет их числа заполнения). Такие переходы возможны только благодаря взаимодействию с тепловыми фононами (см. уравнение (3.26)).

В адиабатическом приближении $\hbar\omega \ll kT$ вклад ГО в тензор упругих напряжений стекла может быть представлен в следующем виде (по аналогии с вкладом фононов в тензор упругих напряжений в кристаллических диэлектриках [51]):

$$\sigma = \frac{1}{V} \sum_{\text{ГО}} \left(N + \frac{1}{2} \right) \frac{\delta E}{\delta \epsilon}, \quad (3.25)$$

где N — неравновесные числа заполнения ГО. Их необходимо определять из уравнения

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N - N_0}{\tau}, \quad (3.26)$$

где N_0 — мгновенно-равновесное значение числа заполнения ГО

$$N_0 = \frac{1}{e^{E(t)/kT} - 1} \quad (3.27)$$

как функция зависящей от времени энергии ГО $E(t)$

$$E(t) = E + D \epsilon(t) = E + D \epsilon^{(0)} \sin \omega t. \quad (3.28)$$

Здесь $\epsilon(t) = \epsilon^{(0)} \sin \omega t$ — деформация, создаваемая звуковой волной в месте расположения ГО; $\epsilon^{(0)}$ — амплитуда деформации; D — деформационный потенциал ГО (3.10).

Вклад ГО в константу упругости стекла λ можно представить в виде суммы двух слагаемых

$$\delta \lambda = \frac{\delta \sigma}{\delta \epsilon} = \frac{1}{V} \sum_{\text{ГО}} \left(\frac{1}{2} \frac{\delta^2 E}{\delta \epsilon^2} \coth \frac{E}{2kT} + \frac{\delta N}{\delta \epsilon} \frac{\delta E}{\delta \epsilon} \right), \quad (3.29)$$

где после взятия функциональной производной нужно положить деформацию $\epsilon(t)$ равной нулю. Первая производная $\delta E / \delta \epsilon$ представляет собой деформационный потенциал и определяется формулой (3.11). Вторая производная $\delta^2 E / \delta \epsilon^2$ может быть вычислена из (1.11) с помощью

(2.6) и (2.7). Однако вследствие четности функции распределения (1.3) по ξ в ответ входит только ее усредненная по ξ величина в интервале $-\sqrt{32\eta/9} < \xi < \sqrt{32\eta/9}$ (ср. с (3.12))

$$\frac{\overline{\delta^2 E}}{\delta \epsilon^2} = -32 \left(\frac{W \dot{H}}{\eta_L^{3/2}} \right)^2 \frac{W^4}{E^5}. \quad (3.30)$$

Существенно, что она отрицательна и быстро уменьшается с увеличением энергии E . Для определения функциональной производной $\delta N / \delta \epsilon$ необходимо решить уравнение (3.26) для неравновесного числа заполнения N . Результатом является

$$\frac{\delta N}{\delta \epsilon} = -\frac{1}{4kT \sinh^2 \frac{E}{2kT}} \frac{\delta E}{\delta \epsilon} \frac{1}{1 + i\omega\tau}. \quad (3.31)$$

Отсюда нужно взять только реальную часть. Мнимая описывает вклад в δN , пропорциональный временной производной от деформации, $\dot{\epsilon}$. Эта часть отвечает за релаксационное поглощение ультразвука (3.9), которое мы проанализировали выше.

Относительное изменение скорости ультразвука v , обусловленное изменением упругой константы $\delta \lambda$, определяется выражением

$$\frac{\delta v}{v} = \frac{1}{2} \frac{\delta \lambda}{\rho v^2} \quad (3.32)$$

и может быть представлено в виде суммы двух слагаемых (ср. с (2.14))

$$\left(\frac{\delta v}{v} \right)_{\text{НО}} = \frac{1}{2\rho v^2} \frac{1}{V} \sum_{\text{НО}} \left(\frac{1}{2} \frac{\delta^2 E}{\delta \epsilon^2} \coth \frac{E}{2kT} - \frac{D^2}{4kT \sinh^2 \frac{E}{2kT}} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right). \quad (3.33)$$

Первое слагаемое, не зависящее от времени релаксации τ , обусловлено виртуальными переходами между уровнями ГО. Это *безынерционный* вклад в скорость звука. Он аналогичен резонансному вкладу ДУС (см. (2.14)). Второе слагаемое зависит от времени релаксации ГО и называется *релаксационным* вкладом. Его происхождение — это реальные переходы между уровнями энергии ГО. Он аналогичен релаксационному вкладу ДУС в скорость звука.

В области высоких температур $T \gg W/k$ безынерционный вклад определяется ГО с энергией $E \simeq E_0$

$$\left(\frac{v(T) - v(T_0)}{v(T_0)} \right)_{1, \text{НО}} = -\frac{4\sqrt{2}}{3} \frac{Ck}{E_0} (T - T_0). \quad (3.34)$$

Он линейно уменьшается с температурой и не зависит от частоты.

Релаксационный вклад ГО в скорость звука (так же как и релаксационное поглощение) оказывается различным в области низких (3.15), промежуточных (3.17) и высоких частот (3.22).

Низкие частоты (3.15). В этом случае основной вклад в скорость звука дают ГО с $E = E_0$ и $\omega\tau(E_0) \ll 1$

$$\left(\frac{\delta v}{v}\right)_{2, \text{HO}} = -\frac{16\sqrt{2}}{9} C \frac{kT}{E_0}. \quad (3.35)$$

Он уменьшается линейно с температурой и не зависит от частоты.

Промежуточные частоты (3.17). Основной вклад обусловлен ГО с $\omega\tau \simeq 1$

$$\left(\frac{\delta v}{v}\right)_{2, \text{HO}} = -\frac{8\pi}{9} C \frac{kT}{E_c} \underbrace{\sqrt{\frac{W}{\hbar\omega}}}_{\gg 1} \propto -\frac{T}{\sqrt{\omega}}. \quad (3.36)$$

В этой частотной области скорость звука опять линейно уменьшается с ростом температуры, но зависит от частоты (уменьшается $\propto \omega^{-1/2}$).

По аналогии с релаксационным поглощением существует общее выражение для релаксационного вклада ГО в скорость звука, справедливое в обоих частотных интервалах (3.15) и (3.17)

$$\left(\frac{\delta v}{v}\right)_{2, \text{HO}} = -\frac{8}{9} C \frac{kT}{E_0} F_2 \left(\frac{E_0}{E_c} \sqrt{\frac{W}{\hbar\omega}} \right), \quad (3.37)$$

где функция $F_2(x)$ определена уравнением (3.20) и изображена на рис. 7. Она описывает частотную дисперсию скорости звука.

Высокие частоты (3.22). Основной вклад в скорость звука дают ГО с энергией $E \simeq 2kT$ и $\omega\tau \gg 1$

$$\left(\frac{\delta v}{v}\right)_{2, \text{HO}} = -\frac{4\pi^4\sqrt{2}}{135} C \underbrace{\frac{16k^4T^4}{E_c^4} \left(\frac{W}{\hbar\omega}\right)^2}_{\ll 1} \propto -\frac{T^4}{\omega^2}. \quad (3.38)$$

В этом случае вклад в скорость звука также отрицателен и достаточно мал.

Таким образом, во всей частотной области $\hbar\omega \ll W(2kT/E_c)^2$, которая актуальна для ультразвуковых экспериментов и экспериментов по мандельштам-бриллюэновскому рассеянию света, вклад ГО в скорость ультразвука отрицателен и линейно уменьшается с ростом температуры. Он максимален в области низких частот (3.15), где определяется суммой выражений (3.34) и (3.35)

$$\left(\frac{v(T) - v(T_0)}{v(T_0)}\right)_{\text{tot, HO}} = -\frac{28\sqrt{2}}{9} \frac{Ck}{E_0} (T - T_0). \quad (3.39)$$

Так как этот результат не зависит от частоты, он может рассматриваться как термодинамически равновесный вклад ГО в модуль упругости стекла (и тем самым в скорость звука). Поэтому он может быть получен также из поправки к свободной энергии стекла за счет возмущения (1.4) в том случае, когда деформация ϵ является статической.

Заметим, что, в то время как вклад ГО в скорость звука при низких частотах (3.39) сравним с вкладом от ДП (3.24), поглощение (3.16) в этой области частот достаточно мало, поскольку оно пропорционально ω^2 . Основной вклад в поглощение в этом случае дают двухъямные потенциалы (см. (3.8)).

3.3. Взаимодействие ГО и критерий Иоффе–Регеля для фононов

Сильная частотная зависимость резонансного рассеяния фононов на ГО (3.2) приводит к тому, что длина свободного пробега фононов, уменьшаясь с ростом их энергии $E = \hbar\omega$, при некоторой энергии E_d достигает предела Иоффе–Регеля, т.е. сравнивается с их длиной волны $\lambda(E) = 2\pi\hbar v/E$. Величину этой энергии можно оценить из соотношения $\lambda(E_d) \approx l_{\text{res,HO}}(E_d)$ [31]

$$E_d \approx 0.75 WC^{-1/3}. \quad (3.40)$$

Например, для $a\text{-SiO}_2$ $W/k \approx 4$ К, $C \approx 3 \cdot 10^{-4}$ и $E_d/k \approx 45$ К.

Строго говоря, выше этой энергии представление о фононах теряет всякий смысл. Они перестают существовать как распространяющиеся возбуждения и поэтому не могут служить, например, переносчиками тепла. А поскольку их плотность состояний в этой области энергий меньше плотности состояний ГО, про них можно вообще забыть. Их единственным «преимуществом» по сравнению с квазилокальными возбуждениями была их высокая подвижность, т.е. способность переносить энергию. Поскольку они эту способность утратили, а плотность состояний их меньше, то на первый план в этой области энергий выдвигаются одни ГО.

А что происходит с ГО при этой энергии? На первый взгляд они остаются при этой энергии еще хорошо определенными возбуждениями. Их затухание $1/\tau$ (3.13) все еще много меньше частоты их колебаний E/\hbar . Так, для $a\text{-SiO}_2$ численные значения энергий E_c и E_d примерно совпадают и $\hbar/\tau(E_d) \approx W \ll E_d$.

Однако кардинальные изменения происходят и здесь. Дело в том, что ГО с энергиями $E \geq E_d$ уже нельзя рассматривать независимо друг от друга. Взаимодействие между ними начинает играть существенную роль. При этих энергиях среднее расстояние между ГО с примерно одной и той же энергией E (в пределах неопределенности $\hbar/\tau(E)$) становится меньше длины волны фонона с этой энергией [25]. Действительно, концентрация этих осцилляторов $N(E) = n(E)\hbar/\tau(E)$. Энергия E'_d , при которой среднее расстояние между осцилляторами сравнивается с длиной волны фонона, можно оценить из соотношения $N(E'_d)\lambda^3(E'_d) \approx 1$. Подставляя сюда (1.12) и (3.13), а также учитывая определение (2.10) величины C , получим [31]

$$E'_d \approx 0.6 WC^{-1/3}. \quad (3.41)$$

Сравнивая (3.41) с (3.40), приходим к выводу, что $E_d \approx E'_d$. Таким образом, при этих энергиях возбуждение от одного осциллятора может прямо *перепрыгнуть* на другой осциллятор. Другими словами, картина *независимых* квазилокальных гармонических возбуждений уже не работает. В последующем изложении мы будем называть энергию E_d

энергией *делокализации*, имея в виду делокализацию возбуждений бывших квазилокальных ГО.

Механизм взаимодействия ГО такой же, как и в случае ДУС при низких энергиях [42]. Как мы знаем, мягкие ГО связаны с полем деформаций посредством билинейного члена (1.4). Благодаря этой связи, каждый ГО создает вокруг себя поле деформаций, пропорциональное его координате x_s и обратно пропорциональное кубу расстояния до него. Это поле действует на другой осциллятор. В результате два осциллятора оказываются связанными. Гамильтониан взаимодействия имеет вид

$$J_{ss'} x_s x_{s'} \quad (s \neq s'). \quad (3.42)$$

Можно дать следующую порядковую оценку для величины $J_{ss'}$ [32].

$$J_{ss'} \approx \left(\frac{\mathcal{E}_0}{a} \right)^2 \frac{\dot{H}_s \dot{H}_{s'}}{\rho v^2 r_{ss'}^3}, \quad (3.43)$$

где $r_{ss'}$ — расстояние между осцилляторами.

Далее при обсуждении взаимодействия мы будем рассматривать пары *резонансных* осцилляторов с почти одинаковой энергией E . Используя известное выражение для матричного элемента гармонического осциллятора x , можно написать выражение для *недиагонального* матричного элемента $I(E)$ перехода возбуждения от одного осциллятора к другому, находящемуся на расстоянии r

$$I(E) \approx D(E)/r^3, \quad (3.44)$$

где

$$D(E) = \frac{\hbar^2}{2ME} \left(\frac{\mathcal{E}_0 \dot{H}}{a} \right)^2 \frac{1}{\rho v^2} = \frac{W^2 \dot{H}^2 W}{\rho v^2 \eta_L^3 E}. \quad (3.45)$$

Рассмотрим теперь осцилляторы с энергиями в интервале E , $E + \Delta E$ ($\Delta E \ll E$). Среднее расстояние \bar{r} между ними можно оценить из уравнения

$$n(E) \Delta E \approx 1/\bar{r}^3. \quad (3.46)$$

Тогда для величины $I(E)$ можно записать

$$I(E) \approx \frac{D(E)}{\bar{r}^3} \approx D(E) n(E) \Delta E. \quad (3.47)$$

Подставляя формулу (1.12) и (3.45) в (3.47) и используя (3.40), мы приходим к результату

$$I(E) \simeq (E/E_d)^3 \Delta E. \quad (3.48)$$

Взаимодействие между двумя осцилляторами может рассматриваться как малое возмущение, если величина недиагонального матричного элемента $I(E)$ меньше разницы их энергий ΔE . Наоборот, если она больше ΔE , состояния осцилляторов *обобществляются*. То же

верно и для большего числа осцилляторов. Из уравнения (3.48) следует, что если $E \ll E_d$, то матричный элемент перехода значительно меньше разницы энергий ΔE , что означает пренебрежимо малое взаимодействие. С другой стороны, если $E \gg E_d$, взаимодействие настолько сильное, что можно ожидать полной реконструкции состояний. Они становятся делокализованными и распределенными по большому числу осцилляторов. В частности, типичный разброс их энергий оказывается порядка $I(E) \gg \Delta E$. В результате этого *отталкивания термов* новые собственные состояния оказываются распределенными более или менее равномерно в любом малом интервале энергий, содержащем еще большее число уровней. Это сильно отличается от распределения собственных состояний системы невзаимодействующих осцилляторов, где нет явления отталкивания термов.

Можно дать следующую оценку для плотности состояний этих новых делокализованных гармонических мод [32]:

$$\tilde{n}(E) \approx \frac{n(E)\Delta E}{D(E)n(E)\Delta E} = \frac{1}{D(E)} \propto E. \quad (3.49)$$

Она имеет *линейную* зависимость от энергии и не зависит от *затраховочной* плотности состояний $n(E)$. Интересно отметить, что линейный участок в плотности колебательных состояний отчетливо прослеживается в численных расчетах [19], причем в той области спектра, которая соответствует делокализованным возбуждениям. Его можно увидеть также в плотности состояний аморфного Se, полученной из данных по неупругому рассеянию нейтронов [52].

Для того чтобы ответить на вопрос, как далеко по энергии простирается линейная зависимость (3.49), перепишем это выражение в виде

$$\tilde{n}(E) \approx \frac{E}{a^3(\hbar\omega_c)^2}, \quad (3.50)$$

где частота ω_c , соответствующая максимуму плотности состояний колебательных мод, определяется соотношением [26]

$$\hbar\omega_c \approx 2\varepsilon_0 \eta_L^{3/2}.$$

Это есть частота колебаний в типичном жестком потенциале с $\eta \simeq 1$ (см. (1.11)). При выводе (3.50) была также использована оценка $\rho v^2 \approx \varepsilon_0/a^3$ (см., например, [51]). Число состояний в единице объема с энергиями до некоторой произвольной энергии E получается из (3.50) интегрированием по энергии

$$N \approx \frac{E^2}{a^3(\hbar\omega_c)^2}. \quad (3.51)$$

Поскольку оно не должно превышать полного числа степеней свободы в единице объема стекла, определяемого концентрацией атомов ($\simeq a^{-3}$), то соотношение (3.50) верно при $E \ll \hbar\omega_c$. Другими словами, с увеличением энергии E плотность состояний делокализованных

мягких мод непрерывно переходит в дебаевский предел, определяемый концентрацией атомов.

Перестройка плотности состояний ГО в результате их взаимодействия приводит к целому ряду последствий. Перечислим наиболее, на наш взгляд, важные из них.

Во-первых, теплоемкость меняет свою температурную зависимость. Вместо T^5 при температурах $T \ll E_d/k$ (см. (3.1)) теплоемкость становится пропорциональной T^2 при $T \gg E_d/k$. В результате в температурной зависимости $C(T)/T^3$ образуется максимум при температуре $T_{\max} \approx E_d/5k$.⁸ Такой максимум действительно имеется во многих стеклах. Так, например, в $a\text{-SiO}_2$ $T_{\max} \approx 10\text{K}$.

Во-вторых, это приводит к появлению в комбинационном рассеянии света (при комнатных температурах) знаменитого бозонного пика при частотах $\omega \simeq \omega_d \equiv E_d/\hbar$ (подробности см. в разделе 4). Его положение скоррелировано с максимумом в $C(T)/T^3$, подтверждая единое происхождение обоих.

В-третьих, меняется механизм теплопроводности. Если до температур, примерно равных $E_d/2k$, теплопроводность $\kappa(T)$ определялась главным образом фононами, рассеивающимися резонансным образом на ДУС (область T^2) и затем на ГО (область плато), то при более высоких температурах теплопроводность, по-видимому, носит прыжковый характер. Тепловое возбуждение перескакивает с одного ГО на другой за счет их взаимодействия друг с другом. В результате мы приходим к Эйнштейновской модели теплопроводности^[53] (см. также статью^[54], где применение модели Эйнштейна к стеклам обсуждается детально). В рамках модели МАП вопрос этот еще, однако, недостаточно исследован, чтобы можно было дать какое-то заключение о температурной зависимости. На эксперименте наблюдается рост теплопроводности с температурой после области плато.

3.4. Диэлектрические свойства

В силу того, что взаимодействие мягкого атомного потенциала с деформацией ϵ (1.4) и с электрическим полем \mathbf{F} (2.17) имеет схожий вид, частотная и температурная зависимость коэффициента поглощения электромагнитного излучения $\beta(\omega, T)$ оказывается идентичной аналогичной зависимости коэффициента поглощения звука $1/l(\omega, T)$. Между ними имеется простая связь (см. ниже раздел 4.2, формулы (4.32) и (4.24))^[32]

$$\beta l = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho v^3}{c\sqrt{\epsilon}} \left(\frac{d_0 \dot{H}}{\epsilon_0} \right)^2. \quad (3.52)$$

Поэтому нет необходимости приводить здесь в явном виде выражения для коэффициента поглощения электромагнитного излучения $\beta(\omega, T)$ во всех исследованных нами в разделе 3.2 случаях.

Заслуживает внимания, однако, предел применимости полученных выражений. Как мы убедились в предыдущем разделе, представление

⁸ Вклад ГО с энергией E имеет максимум в $C(T)/T^3$ при температуре $kT = E/4.93$.

о фононах (как о слабозатухающих возбуждениях) теряет свой смысл при частотах фононов, больших частоты $\omega_d \equiv E_d/\hbar$, когда они перестают существовать. Этого, однако, нельзя сказать о *фотонах*, квантах электромагнитного поля. Дело в том, что в большинстве интересных случаев константа взаимодействия инфракрасного излучения (именно в этом диапазоне лежит частота ω_d) с мягкими потенциалами существенно меньше, чем для фононов той же частоты. Это взаимодействие вблизи энергии E_d может быть охарактеризовано безразмерным параметром $\mathcal{K} \equiv \beta_d \Lambda_d$, где β_d и Λ_d — коэффициент поглощения и длина волны ИК-излучения на частоте ω_d соответственно. Можно представить этот параметр в виде произведения βl , задаваемого формулой (3.52), на отношение скоростей света и звука

$$\mathcal{K} = \beta l \frac{c}{v\sqrt{\epsilon}} = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho v^2}{\epsilon} \left(\frac{d_0 \dot{H}}{\epsilon_0} \right)^2 = \frac{4\pi}{3} \frac{A}{\epsilon C}. \quad (3.53)$$

Здесь безразмерные параметры A и C определяются соотношениями (2.20) и (2.10) соответственно. Их численные значения могут быть взяты из эксперимента. Так, для Suprasil W (см. раздел 2.4) $A \approx 0.92 \cdot 10^{-5}$ и $C = 3.1 \cdot 10^{-4}$. Для диэлектрической постоянной возьмем значение $\epsilon = 3.8$. Таким образом, для $a\text{-SiO}_2$ мы получаем величину произведения (3.53) порядка $3 \cdot 10^{-2}$ (для продольного звука).

Это означает, что хотя соотношение (3.52) справедливо лишь при частотах, меньших ω_d , длина свободного пробега фотонов $1/\beta$ относительно резонансного рассеяния на ГО остается все еще много больше их длины волны и при частотах $\omega > \omega_d$. В простейшем случае, когда такие параметры осцилляторов, как абсолютная величина эффективного заряда q^* и масса осциллятора M , одинаковы для всех осцилляторов, существует простая связь коэффициента резонансного поглощения ИК-излучения с плотностью состояний осцилляторов независимо от их взаимодействия друг с другом (см. ниже (4.32) и (4.38)) [32]

$$\beta(\omega) = \frac{2\pi^2 \hbar}{3c\sqrt{\epsilon}} \frac{q^{*2}}{M} n(\hbar\omega). \quad (3.54)$$

Если принять во внимание, что при низких частотах ($\omega \ll \omega_d$) $n(\hbar\omega) \propto \omega^4$ (1.12) и, следовательно, коэффициент резонансного поглощения $\beta \propto \omega^4$, а при высоких частотах ($\omega \gg \omega_d$) $n(\hbar\omega) \propto \omega$ (3.49) и, следовательно, $\beta \propto \omega$, то ясно, что в зависимости $\beta(\omega)/\omega^2$ должен быть максимум при частотах порядка ω_d . Такой максимум действительно наблюдается на эксперименте во многих стеклах [13]. Его положение коррелирует с максимумом в теплоемкости $C(T)/T^3$ (и с положением бозонного пика в рассеянии света), подтверждая единое происхождение обоих.

3.5. Сравнение теории с экспериментом

Как видно из результатов этого раздела, высокотемпературные свойства стекол (в отличие от низкотемпературных) в существенной степени определяются величиной характеристической энергии W .

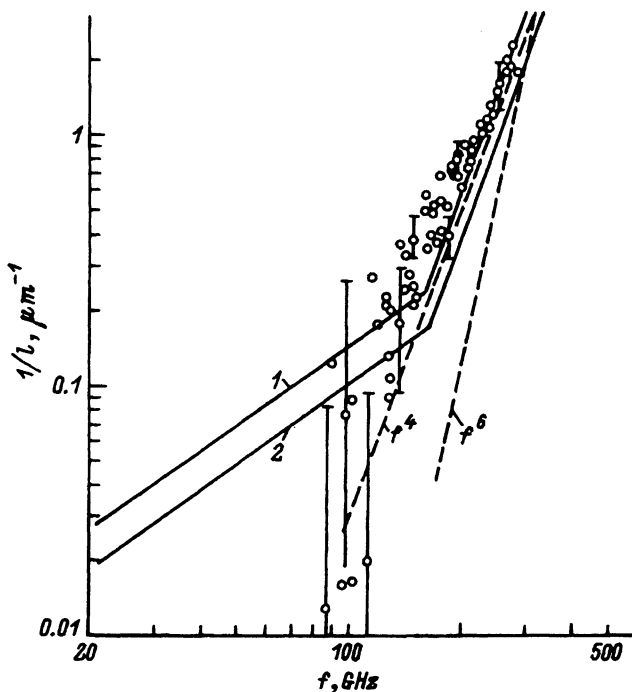


Рис. 8. Затухание высокочастотных фононов в аморфном кварце зависимости от частоты.

Экспериментальные данные: точки — [55], штриховые линии — зависимости f^4 и f^6 [56]. Расчет (модель МАП) — сплошные линии для поперечных (1) и продольных (2) фононов, полученные с помощью (3.2). Параметры: $C_1 = 3.1 \cdot 10^{-4}$, $C_2 = 2.7 \cdot 10^{-4}$ [57,58], $W/k = 3.8$ К, $v_1 = 3.8 \cdot 10^5$, $v_2 = 5.8 \cdot 10^5$ см/с.

Величина W может быть определена непосредственно по положению минимума в температурной зависимости теплоемкости $C(T)/T^3$. Согласно результатам раздела 3.1

$$W \approx 2T_{\min}. \quad (3.55)$$

Например, для $\alpha\text{-SiO}_2$, как уже отмечалось, $T_{\min} \approx 2$ К, т.е. $W/k \approx 4$ К. Существенно, что остальные параметры (а точнее, их комбинации) остаются теми же, что и в области низких температур (см. раздел 2.4). Это одно из основных достоинств модели МАП, которая по известным низкотемпературным свойствам и величине W позволяет делать не только качественные, но и количественные предсказания высокотемпературных свойств стекол.

Пожалуй, наиболее важным в этой области результатом является предсказываемая моделью МАП резкая частотная зависимость обратной длины свободного пробега высокочастотных фононов относительно их резонансного рассеяния на ГО (формула (3.2)). На рис. 8 показано сравнение результатов расчета по формуле (3.2) [28] с экспериментальными данными, взятыми из работ [55,56]. Налицо не только качественное, но и достаточно хорошее количественное совпадение с результатами опыта.

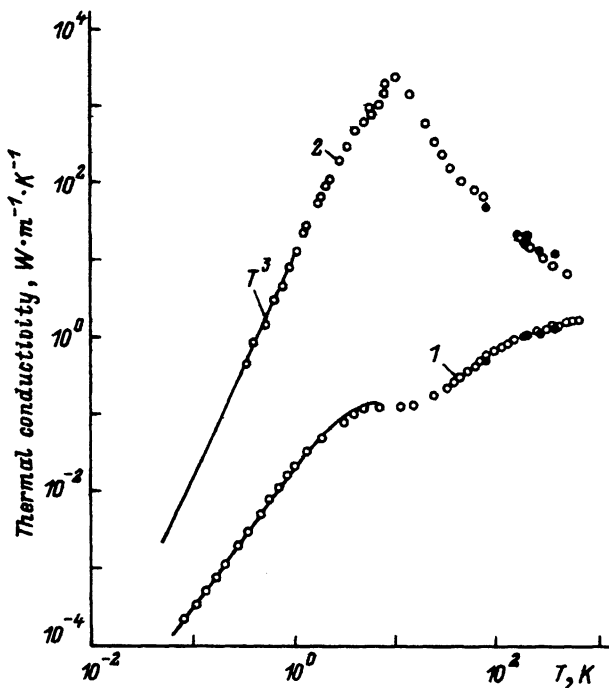


Рис. 9. Теплопроводность аморфного SiO_2 (1) в сравнении с кристаллическим $\alpha\text{-SiO}_2$ (с-ось) (2) как функция температуры. Точки — экспериментальные данные [59]. Линия T^3 получена из стандартных выражений, справедливых для кристаллов; другая линия — расчет с использованием модели МАП (подробности см. [28]).

Сильное резонансное рассеяние фононов на ГО является также причиной возникновения хорошо известного плато в температурной зависимости теплопроводности стекол. Положение плато и величина теплопроводности в районе плато без каких-либо дополнительных подгоночных параметров удивительно хорошо описываются моделью МАП [28] (рис. 9).

Находит свое естественное объяснение в рамках модели МАП и линейная температурная зависимость скорости звука, наблюдаемая обычно в стеклах при температурах выше нескольких градусов Кельвина. Вклад в эту величину дают как РС в двухъямных потенциалах за счет процессов термической активации (3.24), так и ГО. Последний вклад в области ультразвуковых частот определяется своим статическим пределом (3.39). На эксперименте довольно трудно различить оба вклада, так как релаксационный вклад двухъямных потенциалов имеет зависимость, близкую к $T \ln(1/\omega\tau_0)$. В этом случае вклад ГО (3.39) только лишь перенормирует временную константу τ_0 , которая и так известна достаточно плохо. Однако имеются случаи, когда вклад РС в скорость звука практически не зависит от температуры. Тогда линейная температурная зависимость скорости звука обусловлена одними только ГО.

1) Например, это имеет место при температурах больше температуры релаксационного пика. В этом случае вклад РС насыщается и не зависит от температуры.

2) В халькогенидных стеклах, таких как As_2S_3 , вместо релаксационного пика (такого как в $a-SiO_2$) имеется плато в релаксационном поглощении $[\epsilon^{60-62}]$ (формулы (3.8) и (3.24) не применимы в этом случае). Причина та, что в этих стеклах ширина «птички» в распределении параметра η (1.3) достаточно мала (мягкие стекла) и функция распределения довольно рано выходит на константу, т.е. $P(\eta, \xi) \propto \text{const}$. В этом случае нетрудно убедиться, что релаксационный вклад двухъямных потенциалов в поглощение и скорость звука пропорционален $T^{1/4}$ (вместо $T^{3/4}$), т.е. практически не зависит от температуры. Тем не менее, в этих стеклах наблюдается хорошо выраженная линейная температурная зависимость скорости звука $[\epsilon^{61,63,64}]$. Естественно предположить, что это вклад только ГО (и он описывается тем же самым выражением (3.39), поскольку существенны малые $\eta \simeq \eta_L$, где еще функция распределения имеет вид (1.3)).

В последнем случае из сравнения с экспериментом, пользуясь известными значениями константы C , полученной из низкотемпературных ультразвуковых измерений, можно определить величину W , которая оказывается в хорошем согласии со значением, полученным из теплоемкости $[\epsilon^{29}]$.

На рис. 10 показаны экспериментальные данные по поглощению ультразвука, полученные с помощью рассеяния света Мандельштама-

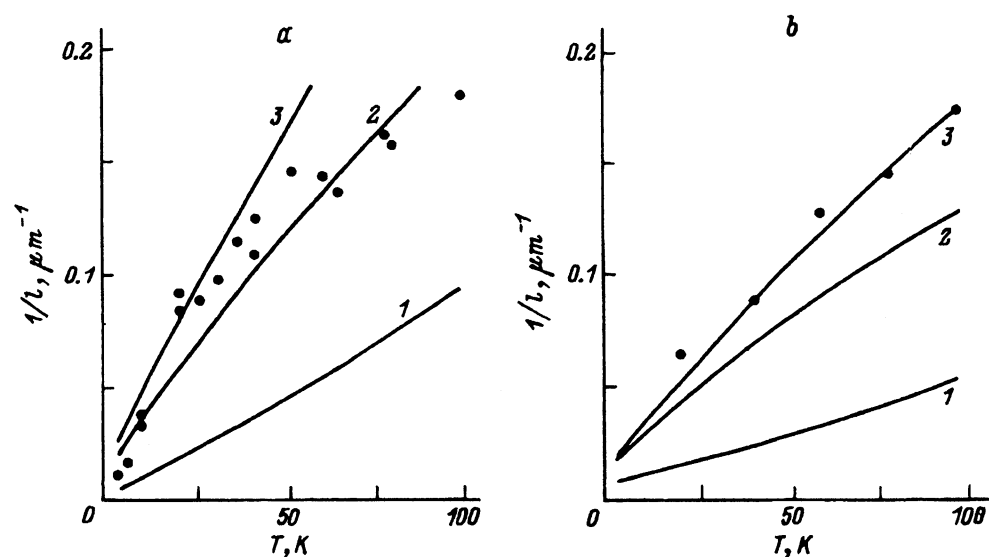


Рис. 10. Зависимость затухания фононов в $a-SiO_2$ от температуры.

Эксперимент: точки получены из рассеяния света Мандельштама-Бриллюэна $[\epsilon^{65}]$. Расчет: три сплошные линии соответствуют релаксационному поглощению на ГО (3.19) (кривая 1), РС (3.8) (кривая 2) и сумме двух этих вкладов (кривая 3). a — продольные фононы с частотой 35 GHz, b — поперечные фононы с частотой 16 GHz. Параметры $E_c/k = 50$ K, $W/k = 6$ K ($E_0 = 3W$), $\tau_0 = 10^{-13}$ s. Остальные параметры — в подписи к рис. 8.

Бриллюэна [65], и результаты расчета в модели МАП [29]. Полный вклад в затухание фононов в этой частотной области состоит из релаксационного вклада двухъямных потенциалов (3.8) и релаксационного вклада ГО (3.19). Подгоночным параметром в расчетах была энергия W . Из результатов следует, что вклад ГО составляет заметную часть результирующего затухания (около 30%). Величина характеристической энергии $W/k = 6$ К, определенная отсюда, не сильно отличается от значения, полученного из теплоемкости $W/k = 4$ К. Разницу можно отнести за счет наличия распределения этой величины в стекле, которое следует из экспериментов по тепловыделению [30] (см. раздел 5).

4. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СТЕКЛАХ

Как известно, законы сохранения энергии и импульса приводят к тому, что единственным неупругим механизмом рассеяния света в кристаллах с переданной частотой, много меньшей дебаевской, является рассеяние Мандельштама–Бриллюэна на акустических фононах, длина волны которых порядка длины волны света. Рассеяние на фононах больших энергий запрещено законами сохранения. Казалось бы, такая ситуация должна сохраниться и в стеклах, где на масштабах порядка длины световой волны среду можно считать макроскопически однородной [66]. На самом деле помимо двух мандельштам-бриллюэновских дублетов (соответствующих рассеянию на поперечных и продольных акустических фононах) в стеклах наблюдается довольно сильная неупругая компонента и при больших частотах (там, где в кристаллах рассеяние практически отсутствует).

В течение многих лет наиболее признанной моделью, используемой для интерпретации экспериментов по комбинационному рассеянию света в стеклах, была модель Мартина и Бренига [67]. В этой модели рассеяние света происходит на фононах из всего частотного диапазона, а закон сохранения импульса нарушается из-за локальных флуктуаций упругих и упругооптических констант (см. также [68]). Основным результатом модели Мартина–Бренига, обеспечившим ей столь долгую популярность, было предсказание, что при не очень больших частотах интенсивность рассеянного света как функция переданной частоты ω (стоксова компонента) и температуры T имеет вид

$$I(\omega, T) \propto \omega^3 [N(\omega) + 1], \quad (4.1)$$

где $N(\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$ — функция Планка. Эта зависимость достаточно убедительно подтверждается экспериментальными данными во многих стеклах [14, 69–71]. При комнатной температуре далее, с ростом частоты, интенсивность рассеянного света проходит через максимум и затем уменьшается (так называемый бозонный пик). Бозонный пик в рассеянии света наблюдается практически во всех стеклах, иногда вплоть до температур порядка температуры стеклования и выше. Можно сказать, что это одно из универсальных их свойств. Форма пика в зависимости от частоты, отнесенной к положению максимума, оказывается одинаковой для многих стекол [72]. В модели

Мартина-Бренига пик связывался с корреляционной длиной вышеупомянутых флуктуаций. Одновременно это приводило к предсказанию, что немонотонную частотную зависимость должно иметь и деполяризационное отношение (см. подробнее (4.10)). На эксперименте, однако, оно практически не зависит от частоты в достаточно широкой области спектра.

Несколько попыток было сделано, чтобы развить первоначальные идеи Мартина и Бренига и интерпретировать эту корреляционную длину в стеклах [73-77]. Были предложены другие модели для некоторой части спектра неупругого рассеяния. Квазиупругая компонента связывалась с неизвестными сильнозатухающими осцилляторами [78,79]. Бозонный пик связывался с колебательной плотностью состояний [80]. Несмотря на это, до сих пор физическое происхождение экспериментальных данных, включая все аспекты низкочастотного спектра комбинационного рассеяния оставались неясными. Комбинационное рассеяние света, будучи одним из универсальных свойств стекол, никак не связывалось с другими универсальными свойствами, достаточно хорошо экспериментально изученными.

В этом разделе мы покажем, что низкочастотное комбинационное рассеяние света в стеклах можно естественным образом объяснить в рамках модели МАП. Эта модель при довольно естественных предположениях позволяет представить интенсивность рассеянного света как сумму независимых вкладов от каждого мягкого потенциала в отдельности, размеры которого предполагаются много меньше длины световой волны. Модель МАП позволяет эффективно использовать идею, впервые сформулированную Екли [14], и представить результаты для комбинационного рассеяния в терминах других наблюдаемых величин, а именно, коэффициентов поглощения гиперзвука и инфракрасного (или микроволнового) излучения. Таким образом, рассеяние света можно связать с другими универсальными свойствами стекол и исследовать область применимости сделанных предположений.

4.1. Рассеяние света мягкими потенциалами. Деполяризационное отношение

Согласно результатам работы [32], неупругое рассеяние света возникает от тех мест стекла, где расположены мягкие потенциалы. Передача энергии при этом происходит осциллирующей или туннелирующей частице, движущейся в этом потенциале. Каждое такое место условно может рассматриваться как некая квазимолекула, впесованная в стекло. Поэтому теория рассеяния света в стеклах становится сильно похожей на теорию комбинационного рассеяния света газом из независимых молекул (в той ее части, где мы пренебрегаем взаимодействием между ними).

Переменное электрическое поле световой волны индуцирует дипольный момент в каждой такой квазимолекуле

$$P_i = \chi_{il} E_l \exp(-i\omega_{light}t),$$

где ω_{light} — частота света, χ_{il} — тензор восприимчивости молекулы. Этот осциллирующий дипольный момент и рассматривается как источник рассеянного света. Квазилокальные мягкие моды модулируют

восприимчивость молекулы χ . В первом приближении модулированная часть $\delta\chi_{il}(t)$ пропорциональна относительному смещению x/a

$$\delta\chi_{il}(t) = \alpha_{il}(x/a), \quad (4.2)$$

где тензор α_{il} обозначает коэффициент пропорциональности, который называется *тензором модуляционной поляризуемости*. Таким образом, зависимость от времени координаты x , описывающей движение в мягком потенциале, приводит к низкочастотной модуляции во времени амплитуды дипольного момента и в конечном счете к комбинационному рассеянию. В силу медленности этого движения по сравнению с движением электронов тензор α является симметричным.

Следуя стандартной теории рассеяния света (см., например [66]), можно записать следующее выражение для дифференциального сечения рассеяния $d\sigma$, пропорционального доле световой интенсивности, рассеянной в данный телесный угол $d\Omega$ и в данный частотный интервал $d\omega$ (где ω — частотный сдвиг)

$$d\sigma(\omega) = \frac{\omega_{light}^4}{a^2 c^4} e_i' e_k' e_l e_m^* \alpha_{il} \alpha_{km} \langle x(t)x(0) \rangle_{\omega} d\Omega \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (4.3)$$

Здесь c — скорость света, e и e' — единичные векторы поляризации падающей и рассеянной электромагнитной волн соответственно, в то время как $\langle x(t)x(0) \rangle_{\omega}$ — Фурье-компонента временной корреляционной функции

$$\langle x(t)x(0) \rangle_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \langle x(t)x(0) \rangle e^{i\omega t} dt, \quad (4.4)$$

где $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по ансамблю.

Уравнение (4.3) описывает вклад в рассеяние света одного мягкого потенциала. Суммируя по всем мягким потенциалам в единице объема, мы получим дифференциальный коэффициент экстинкции dh , описывающий долю интенсивности света, рассеянной в данный телесный угол и данный частотный интервал при условии, что падающий свет прошел единичную длину. Процедура суммирования мы будем выполнять в два этапа. Сначала мы просуммируем по всем квазимолекулам с фиксированными величинами ξ и η . В результате произведение $\alpha_{il} \alpha_{km}$ заменится на свое среднее значение $\overline{\alpha_{il} \alpha_{km}}$. Затем мы проинтегрируем по всем величинам ξ и η с их функцией распределения (1.3). Предполагая, что в силу медленности движения в мягком потенциале такие электронные характеристики, как $\overline{\alpha_{il} \alpha_{km}}$ не зависят от ξ и η , мы получим

$$dh = \frac{\omega_{light}^4}{a^2 c^4} e_i' e_k' e_l e_m^* \overline{\alpha_{il} \alpha_{km}} \iint d\eta d\xi P(\eta, \xi) \langle x(t)x(0) \rangle_{\omega} d\Omega \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (4.5)$$

Поскольку тензор α является симметричным, в изотропной среде имеет место следующее соотношение:

$$\overline{\alpha_{il} \alpha_{km}} = \nu_1 \delta_{il} \delta_{km} + \nu_2 (\delta_{ik} \delta_{lm} + \delta_{im} \delta_{kl}), \quad (4.6)$$

где

$$\nu_1 = \frac{1}{15} \left[2(\overline{\text{Tr}\alpha})^2 - \overline{\text{Tr}\alpha^2} \right], \quad (4.7)$$

$$\nu_2 = \frac{1}{30} \left[-(\overline{\text{Tr}\alpha})^2 + 3\overline{\text{Tr}\alpha^2} \right], \quad (4.8)$$

и поэтому

$$e_i^* e_k' e_l e_m^* \overline{\alpha_{il} \alpha_{km}} = \left[\nu_1 |e^* e|^2 + \nu_2 (1 + |e' e|^2) \right]. \quad (4.9)$$

Это уравнение определяет зависимость рассеянной интенсивности от поляризации падающего и рассеянного света. Для линейной поляризации одной из характеристик рассеивающей среды является деполяризационное отношение

$$D = I_{HV} / I_{VV}. \quad (4.10)$$

Здесь I_{VV} обозначает интенсивность рассеянного света с такой же поляризацией, как и падающий свет. Пусть, например, падающий свет поляризован перпендикулярно плоскости рассеяния. Тогда I_{HV} — интенсивность рассеянного света с поляризацией, лежащей в плоскости рассеяния. Из (4.9) следует, что деполяризационное отношение

$$D = \frac{\nu_2}{\nu_1 + 2\nu_2} = \frac{1}{2} \frac{3\overline{\text{Tr}\alpha^2} - (\overline{\text{Tr}\alpha})^2}{2\overline{\text{Tr}\alpha^2} + (\overline{\text{Tr}\alpha})^2} \leq \frac{3}{4}, \quad (4.11)$$

Оно оказывается не зависящим от переданной частоты ω постольку, поскольку мы предположили, что $\overline{\alpha_{il} \alpha_{km}}$ не зависит от ξ и η . Исследуя частотную зависимость деполяризационного отношения на эксперименте, можно проверить справедливость сделанного предположения.

До сих пор мы рассматривали координаты x как классические. Если мы собираемся делать различие между стоковым и антистоковым рассеянием, то мы должны использовать квантовомеханическое описание. Это значит, что $x(t)$ должно быть заменено соответствующим оператором в представлении Гейзенберга (см. (4.15)). Как показано в [66], после такой замены уравнения (4.5) и (4.3) остаются справедливыми, если понимать под усреднением $\langle x(t)x(0) \rangle$ в этих уравнениях как статистическое, так и квантовомеханическое усреднение. Поскольку операторы $x(t)$ в различные моменты времени t , вообще говоря, не коммутируют, их порядок важен. Как показано в [66], уравнение (4.5) дает правильный порядок операторов для стокова рассеяния.

4.2. Связь рассеяния с коэффициентами поглощения звука и ИК-излучения. Флуктуационно-диссипационная теорема

Мы связали коэффициент экстинкции, описывающий неупругое рассеяние света мягкими потенциалами, с корреляционной функцией координат мягкой моды x . Благодаря билинейному характеру связи мягкого потенциала с внешней деформацией (см. (1.4)) или внешним электрическим полем (см. (2.17)) коэффициенты поглощения звука и

ИК-излучения можно выразить через ту же самую функцию или через функцию, тесно с ней связанную.

Давайте рассмотрим действие на мягкий потенциал внешнего возмущения вида

$$V(t) = -f(t)x, \quad (4.12)$$

где $f(t)$ — некая обобщенная сила. Пусть B — оператор некоторой физической величины, чье среднее мы хотели бы вычислить. Предположим, что в отсутствие возмущения это среднее равно нулю. Пользуясь теорией линейного отклика, можно записать для компоненты Фурье этой средней величины

$$\langle B \rangle_\omega = b(\omega)f_\omega, \quad (4.13)$$

где f_ω — Фурье-компонента обобщенной внешней силы,

$$b(\omega) = \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [x(t), B] \rangle \quad (4.14)$$

— обобщенный транспортный коэффициент. Здесь

$$x(t) = \exp(iH_0 t/\hbar)x \exp(-iH_0 t/\hbar) \quad (4.15)$$

— оператор координаты осциллятора в гейзенберговском представлении, а H_0 — гамильтониан системы, включающий в себя все взаимодействия, за исключением самого возмущения (4.12). Согласно флуктуационно-диссипационной теореме (ФДТ) мнимая часть $b''(\omega)$, обобщенного транспортного коэффициента связана с Фурье-компонентой соответствующей корреляционной функции соотношением

$$b''(\omega) = \frac{1}{2\hbar} \left(1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right) \langle x(t)B \rangle_\omega. \quad (4.16)$$

Давайте применим эти общие результаты к двум частным случаям: поглощению ультразвука и ИК-излучения.

4.2.1. Поглощение звука. В этом случае (см. (1.4))

$$V(t) = \mathcal{E}_0 \dot{H} \frac{x}{a} \epsilon(t), \quad (4.17)$$

где $\epsilon(t)$ — деформация, производимая звуковой волной, откуда

$$f(t) = -\frac{\mathcal{E}_0 \dot{H}}{a} \epsilon(t). \quad (4.18)$$

Роль оператора B в (4.13) играет тензор напряжений σ

$$\sigma = \frac{\partial V}{\partial \epsilon} = \mathcal{E}_0 \dot{H} \frac{x}{a}. \quad (4.19)$$

Используя общие соотношения, приведенные выше, мы получаем для модуля упругости $\lambda(\omega)$ как коэффициента пропорциональности между $\langle \sigma \rangle_\omega$ и ϵ_ω

$$\langle \sigma \rangle_\omega = \lambda(\omega)\epsilon_\omega \quad (4.20)$$

следующее выражение

$$\lambda(\omega) = -\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\mathcal{E}_0 \dot{H}}{a} \right)^2 \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle [x(t), x(0)] \rangle. \quad (4.21)$$

Используя ФДТ (4.16), мы получим для мнимой части модуля упругости

$$\lambda''(\omega) = -\frac{1}{2\hbar} \left(\frac{\mathcal{E}_0 \dot{H}}{a} \right)^2 \left(1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right) \langle x(t)x(0) \rangle_{\omega}. \quad (4.22)$$

Коэффициент поглощения звука l^{-1} связан с $\lambda''(\omega)$ соотношением

$$l^{-1} = -\frac{\omega}{\rho v^3} \lambda''(\omega). \quad (4.23)$$

До сих пор мы рассматривали вклад одного мягкого потенциала в поглощение звука. На самом деле, чтобы получить коэффициент поглощения, нужно просуммировать по всем мягким потенциалам в единице объема

$$l^{-1} = \frac{\omega}{2\rho\hbar v^3} \left(\frac{\mathcal{E}_0 \dot{H}}{a} \right)^2 \left(1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right) \iint d\eta d\xi P(\eta, \xi) \langle x(t)x(0) \rangle_{\omega}. \quad (4.24)$$

4.2.2. Поглощение ИК-излучения. В этом случае (см. (2.17))

$$V(t) = -\mathbf{F}(t) \mathbf{d}_0 \frac{x}{a}, \quad (4.25)$$

где $\mathbf{F}(t)$ — переменное электрическое поле, а обобщенная сила равна

$$f(t) = \mathbf{F}(t) \mathbf{d}_0 / a. \quad (4.26)$$

Оператор V в (4.13) — это теперь оператор электрического дипольного момента мягкой моды

$$\mathbf{p} = \mathbf{d}_0(x/a). \quad (4.27)$$

Действуя аналогичным образом, мы введем тензор $\chi(\omega)$, связывающий Фурье-компоненты электрического поля и дипольного момента

$$\langle \mathbf{p} \rangle_{\omega} = \chi(\omega) \mathbf{F}_{\omega}. \quad (4.28)$$

Его величина, усредненная по всем ориентациям вектора \mathbf{d}_0 , определяется соотношением

$$\chi(\omega) = \frac{1}{3} \left(\frac{d_0}{a} \right)^2 \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle [x(t), x(0)] \rangle. \quad (4.29)$$

Применяя ФДТ, получим

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{6\hbar} \left(\frac{d_0}{a} \right)^2 \left(1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right) \langle x(t)x(0) \rangle_{\omega}. \quad (4.30)$$

Коэффициент ИК-поглощения $\beta(\omega)$ связан с $\chi''(\omega)$ соотношением

$$\beta(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c\sqrt{\varepsilon}} \chi''(\omega). \quad (4.31)$$

Суммируя по всем мягким потенциалам в единице объема, получаем

$$\beta(\omega) = \frac{2\pi\omega}{3c\hbar\sqrt{\varepsilon}} \left(\frac{d_0}{a} \right)^2 \left(1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right) \iiint d\eta d\xi P(\eta, \xi) \langle x(t)x(0) \rangle_{\omega}. \quad (4.32)$$

В результате мы показали, что вследствие ФДТ частотная и температурная зависимость стоксовой компоненты комбинационного рассеяния (4.5) связана с аналогичной зависимостью коэффициента поглощения звука и ИК-излучения следующими простыми соотношениями, которые могут быть проверены на эксперименте (ср. уравнение (4.5) с (4.24) и (4.32)):

$$I(\omega, T) \propto \frac{[1 + N(\omega)]}{\omega} I^{-1}(\omega, T), \quad (4.33)$$

$$I(\omega, T) \propto \frac{[1 + N(\omega)]}{\omega} \beta(\omega). \quad (4.34)$$

Разумеется, такое же заключение справедливо и для антистоксова рассеяния с заменой $N(\omega) + 1$ на $N(\omega)$.

4.3. Связь рассеяния с плотностью состояний ГО

Как мы покажем ниже, для частотных сдвигов ω , превышающих $\approx 10\text{см}^{-1}$, основной вклад в рассеяние света обусловлен ГО с их быстро растущей с энергией плотностью состояний (1.12). В этом случае существует простое соотношение, связывающее интенсивность рассеяния на частоте ω с плотностью состояний осцилляторов $n(\hbar\omega)$, определяющей их вклад в теплоемкость [32]. Это соотношение в последнее время интенсивно обсуждалось в литературе (см., например, [80,81]).

Как следует из (4.5), коэффициент экстинкции dh пропорционален сумме по всем осцилляторам, которые мы будем нумеровать в этом разделе индексом s

$$\frac{1}{V} \sum_s \langle x_s(t)x_s(0) \rangle_{\omega}. \quad (4.35)$$

Если осцилляторы не взаимодействуют, то для одного осциллятора справедливо соотношение [32]

$$\langle x(t)x(0) \rangle_{\omega} = \frac{\pi\hbar^2}{\omega M} [N(\omega) + 1] \delta(\hbar\omega - E). \quad (4.36)$$

После суммирования по всем осцилляторам получаем

$$\frac{1}{V} \sum_s \langle x_s(t) x_s(0) \rangle_\omega = \frac{\pi \hbar^2}{\omega} [N(\omega) + 1] \frac{1}{V} \sum_s \frac{1}{M_s} \delta(\hbar\omega - E_s). \quad (4.37)$$

В простейшем случае, когда массы всех осцилляторов одинаковы,⁹

$$\frac{1}{V} \sum_s \langle x_s(t) x_s(0) \rangle_\omega = \frac{\pi \hbar^2}{\omega M} [N(\omega) + 1] n(\hbar\omega), \quad (4.38)$$

где $n(E)$ — плотность состояний невзаимодействующих ГО, которая определяется выражением (1.12). В результате мы приходим к соотношению

$$n(\hbar\omega) \propto \frac{I(\omega, T)\omega}{N(\omega) + 1}. \quad (4.39)$$

Можно показать, что это соотношение сохраняется и когда осцилляторы взаимодействуют билинейным образом (см. (3.42)), т.е. при $\omega > \omega_d$ [32]. Тогда, вместо $n(\hbar\omega)$ мы должны подставить в (4.39) перенормированную (за счет взаимодействия) плотность состояний $\tilde{n}(\hbar\omega)$, определяемую соотношением (3.49).

4.4. Сравнение с экспериментом

В классической области частот и температур $\hbar\omega \ll kT$ уравнение (4.34) принимает вид

$$I(\omega, T) \propto T \frac{\beta(\omega)}{\omega^2}. \quad (4.40)$$

В точности такое наблюдение из экспериментальных данных было сделано Столеном [13]. Он заметил, что в плавном кварце (и в двух других стеклах) в области частот $\omega < 120 \text{ см}^{-1}$ β/ω^2 имеет такую же частотную зависимость, что и комбинационное рассеяние. Основываясь на этом наблюдении, он пришел к заключению, что ИК-поглощение в плавном кварце возникает за счет *тех же* нормальных колебаний, что и низкочастотное комбинационное рассеяние. Для $\omega > 20 \text{ см}^{-1}$ ИК-поглощение не зависело от температуры, что соответствовало модам, ведущим себя как гармонические осцилляторы. Как видим, все это согласуется с результатами теории.

Что касается поглощения гиперзвука, то, несмотря на большую неопределенность в трактовке экспериментальных данных, удовлетворительное согласие было получено для температурной зависимости l^{-1} и I вплоть до 300 К для SiO_2 и B_2O_3 стекол [14,82;83], и эти результаты демонстрируют по крайней мере качественно вышеприведенное соответствие (4.33) между l^{-1} и I .

⁹ Более общий случай, когда массы осцилляторов флуктуируют, см. в работе [32].

Согласно результатам раздела 3.2, коэффициент поглощения гиперзвука для $\omega \ll \omega_d$ определяется суммой трех вкладов

$$l^{-1} = l_{\text{rel, DWP}}^{-1} + l_{\text{rel, HO}}^{-1} + l_{\text{res, HO}}^{-1}. \quad (4.41)$$

Из-за своей сильной частотной зависимости третий член в этой сумме (см. (3.2)) вносит основной вклад при частотах $\hbar\omega \gg W$ и мы имеем из (4.33)

$$I(\omega, T) \propto \omega^3 [N(\omega) + 1]. \quad (4.42)$$

Это уравнение описывает не что иное, как *рассеяние света квазилокальными мягкими ГО*, чья плотность состояний пропорциональна E^4 (1.12).

Такая зависимость наблюдалась во многих экспериментах по комбинационному рассеянию в стеклах и аморфных телах для частот ниже бозонного пика (см., например, [14,69,70,84]). Ранее эти результаты интерпретировались в пользу модели Мартина-Бренига [67] (см. (4.1)), согласно которой рассеяние света в стеклах происходит за счет комбинационного действия структурных дефектов и фононов. Мы видим, что модель МАП приводит к тем же результатам в отношении температурной и частотной зависимости комбинационного рассеяния,¹⁰ хотя в ее основе лежит принципиально иной физический механизм. В ней комбинационное рассеяние происходит не на фононах, а на локализованных дефектах с *внутренней степенью свободы*.

Преимущество модели МАП заключается в том, что она способна дать описание комбинационного рассеяния в более широкой частотной и температурной области, где первые два члена в (4.41) дают сравнимый вклад с третьим. Так как они температурно зависимы, они ответственны за так называемое *избыточное рассеяние света* (ИРС), которое обычно наблюдается в стеклах при низких частотах [14,85] (происхождение термина ИРС связано с тем, что его температурная зависимость более сильная, чем у функции Планка $N(\omega)$). Поскольку их частотная зависимость значительно слабее, чем у третьего члена (см. (3.8) и (3.18)), приведенная интенсивность комбинационного рассеяния

$$I_R = I\omega^{-1} [N(\omega) + 1]^{-1} \propto l^{-1}(\omega, T)/\omega^2 \quad (4.43)$$

имеет минимум как функция частоты. Подобный минимум в рассеянии действительно наблюдается во многих стеклах и материалах со стекловидными свойствами [86]. Положение этого минимума в модели МАП определяется исключительно величиной характеристической энергии W и слабо зависит от температуры. Например, в $a\text{-SiO}_2$, где при этих частотах можно пренебречь релаксационным вкладом в поглощение от ГО (3.18) (рис. 10),¹¹ мы получаем [33]

$$\hbar\omega_{\text{min}} \approx 1.6W \left(\frac{kT}{W} \right)^{1/4}. \quad (4.44)$$

¹⁰ Численный коэффициент может быть значительно больше в модели МАП.

¹¹ Однако этот вклад ответствен за ИРС в халькогенидных стеклах, как например As_2S_3 , где вклад от двухъямных потенциалов практически не зависит от температуры.

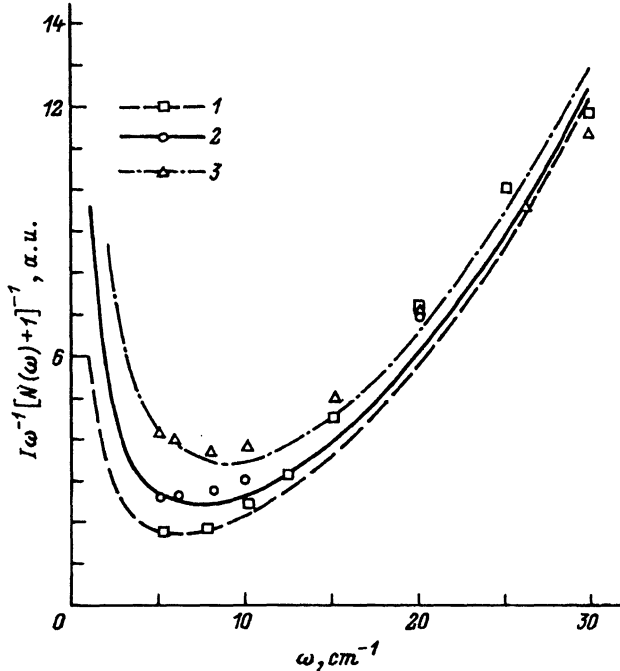


Рис. 11. Приведенная интенсивность комбинационного рассеяния (относительные единицы) как функция частоты для α -SiO₂ для $T = 21$ (1), 40 (2) и 80 К (3). Точки на кривых — экспериментальные данные [14,87], линии — расчет. Для всех трех температур были использованы величины $W/k = 4$ К и $\tau_0 = 10^{-12}$ с. Два вклада были приняты во внимание: первый — релаксационный вклад от РС в двухъямных потенциалах (3.8), второй — резонансный вклад ГО (3.2).

Для $T = 80$ К и $W/k = 4$ К минимум должен находиться при $\omega/2\pi \approx \approx 10$ см⁻¹, что совпадает с экспериментом [14,87] (рис. 11). Теория без подгоночных параметров описывает экспериментальные данные и при других температурах тоже (рис. 11).

Все вышесказанное относилось к частотной области $\omega < \omega_d$, когда можно пренебречь взаимодействием ГО. Для частот порядка или больше ω_d уравнения (4.41) и (4.42) уже не применимы. Тем не менее гармонические колебания по-прежнему ответственны за комбинационное рассеяние в этой частотной области. Однако существенной особенностью этих колебаний является то, что благодаря взаимодействию они распределены по большому числу мягких осцилляторов. Их плотность состояний $\tilde{n}(E)$ (3.49) линейно зависит от энергии E . В результате оказывается, что (см. (4.39))

$$I(\omega, T) \propto N(\omega) + 1, \quad (4.45)$$

т.е. для $kT \gg \hbar\omega$ — это убывающая функция частоты ω . В результате при $\omega \approx \omega_d$ мы получаем в комбинационном рассеянии знаменитый бозонный пик. Таким образом, причина появления в модели МАП бозонного пика — это взаимодействие ГО и связанная с этим перестройка плотности состояний гармонических мод, которые из квазилокальных становятся обобществленными по большому числу осцилляторов.

Причина, как видим, достаточно универсальная, как и само явление бозонного пика.

Стандартная интерпретация комбинационного рассеяния света в широком частотном интервале использует комбинацию модели Мартина-Бренига (для описания высокочастотной части) с моделью рассеяния света на дефектах, представляющих частицы, движущиеся в двухъямном потенциале (для описания низкочастотной части) [14,88]. Это есть комбинация двух совершенно различных механизмов. В рамках этой комбинированной модели очень трудно дать объяснение тому известному экспериментальному факту, что деполяризационное отношение в низкочастотной и высокочастотной области (и даже выше бозонного пика) оказывается практически тем же самым [14,69]. Объяснение этого факта возникает в модели МАП естественным образом (см. уравнение (4.11)) как следствие довольно естественного предположения, что $\overline{\alpha_i \alpha_{km}}$ не зависит от ξ и η (см. конец раздела 4.1). Величина деполяризационного отношения на эксперименте во всех исследованных стеклах лежит в интервале $0 < D < 3/4$, что соответствует предсказанию теории. Так, в $\alpha\text{-SiO}_2$ $D = 0.3 \pm 0.03$, в $\alpha\text{-B}_2\text{O}_3$ $D = 0.47 \pm 0.05$ и в $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ $D = 0.45 \pm 0.06$ [89].

В заключение этого раздела несколько слов о явлении, очень близком к комбинационному рассеянию света, а именно, о неупругом рассеянии нейтронов в стеклах. Теория этого явления в модели МАП может быть построена по аналогии с теорией рассеяния света. Ясно, что частотная и температурная зависимость дифференциального сечения рассеяния нейтронов при не очень больших переданных импульсах должна быть такой же, как и для света, т.е. описываться формулой (4.5). Должна также проследиваться корреляция с аналогичными зависимостями коэффициента поглощения гиперзвука и ИК-излучения. Не вдаваясь здесь в детали, укажем, что определенное сходство в этих зависимостях было действительно зафиксировано на эксперименте [16], подтвердив тем самым их единое происхождение.

5. ТЕПЛОЫДЕЛЕНИЕ В СТЕКЛАХ

5.1. Введение

Наличие широкого спектра времен релаксации ДУС в стеклах приводит к различным нестационарным явлениям, когда измеряемая величина медленно меняется на протяжении проводимого эксперимента в течение минут, часов или даже дней. Одно из таких явлений мы уже упоминали, это нестационарная теплоемкость (см. (2.1)). Другое было обнаружено сравнительно недавно. Это долговременная релаксация электрического дипольного момента стекла, возникающая после выключения приложенного к образцу постоянного электрического поля [90]. В этом разделе мы ограничимся анализом тепловых нестационарных явлений и на этом примере покажем, какая информация о параметрах модели МАП может быть получена из сравнения с экспериментальными данными.

Зависимость теплоемкости от времени эксперимента фактически означает, что в течение эксперимента не успевает установиться термодинамическое равновесие между фононами и ДУС, имеющими высо-

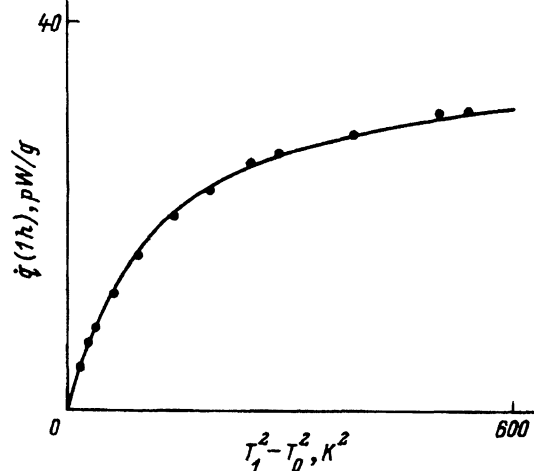


Рис. 12. Тепловыделение в образце $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{4.5}\text{Cr}_2\text{Si}_{2.5}\text{B}_{22}$ спустя один час после начала охлаждения как функция начальной температуры T_1 .

Точки — экспериментальные данные из [97], сплошная линия — аппроксимация с помощью функции $\dot{Q}(T_1^2) = A \tanh aT_1^2 + B \tanh bT_1^2 + C \tanh cT_1^2$, с $A = 1.8$ pW/g, $a = 5 \cdot 10^{-2}$ K $^{-2}$, $B = 17$ pW/g, $b = 9.09 \cdot 10^{-3}$ K $^{-2}$ и $C = 15$ pW/g, $c = 2.0 \cdot 10^{-3}$ K $^{-2}$. Вторая производная этой функции по T_1^2 определяет функцию распределения квадрата температуры замерзания (см. раздел 5.4). $T_0 = 1.3$ K.

кие барьеры V , а поэтому большие времена релаксации. В результате этого измеряемая температура (а это, как правило, температура фоновой системы) медленно меняется, так как между ДУС и фононами происходит медленный обмен энергией. Например, если образец быстро нагрели (т.е. повысили температуру фононов), то сначала эта энергия передается тем ДУС, которые имеют малые времена релаксации, а потом уже, медленно, — и тем, времена релаксации которых велики. В результате температура фононов медленно уменьшается по мере перекачки энергии в эти медленно релаксирующие ДУС. Таким образом, происходит как бы поглощение тепла ДУС. Обратное этому явление — это тепловыделение. Обычно его измеряют после охлаждения образца от некоторой начальной (равновесной) температуры T_1 до конечной температуры T_0 . Энергия, запасенная в ДУС при температуре T_1 , начинает после охлаждения медленно «перекачиваться» в фоновую подсистему, в результате чего температура фононов медленно увеличивается.

Скорость поступления тепла \dot{Q} зависит от начальной T_1 и конечной T_2 температуры и от времени наблюдения t . Согласно модели АГВФ, эта зависимость имеет вид [91,92]

$$\dot{Q} \propto \frac{T_1^2 - T_0^2}{t}, \quad (5.1)$$

т.е. \dot{Q} увеличивается с T_1 пропорционально $T_1^2 - T_0^2$. Однако такая температурная зависимость обычно наблюдается, если T_1 меньше нескольких градусов Кельвина. Для больших значений начальной температуры тепловыделение насыщается и не зависит от T_1 (рис. 12) [11,12,93–102].

Причина этого заключается в том, что при температурах T_1 больше характеристической температуры кроссовера T_c (3.7) (обычно порядка нескольких градусов Кельвина) релаксация ДУС, ответственных за тепловыделение при температуре T_0 , определяется быстрыми процессами термической активации. Поэтому невозможно создать неравновесное распределение в этих ДУС во время охлаждения образца от T_1 до T_c . Таким образом, в них запасается энергия, соответствующая тем-

пературе T_c , а не T_1 [30]. На возможную роль быстрых процессов термической активации в этом явлении указывалось еще в работах [11,103]. Однако отсутствие в модели АГВФ такого понятия, как температура кроссовера между туннелированием и термической активацией, делало невозможным без дополнительных предположений построение количественной теории этого явления. Между тем, в рамках модели МАП она возникает естественным образом. Сравнение теории с экспериментом позволяет извлечь важную информацию не только о величине характеристической энергии W (которая определяет температуру кроссовера), но и ее функцию распределения. Последнее придает особую важность экспериментам по тепловыделению в стеклах, так как они на сегодняшний день единственные, которые могут дать подобную информацию. Во все остальные наблюдаемые величины функция распределения параметра W входит весьма опосредованным образом, как правило, проинтегрированная по всем значениям.¹²

Общая формула для тепловыделения в стеклах, обусловленного ДУС, выглядит следующим образом

$$\dot{Q} = - \sum_{\text{TLS}} \dot{n} E = \sum_{\text{TLS}} \frac{n - n_0}{\tau} E, \quad (5.2)$$

где n — число заполнения верхнего уровня ДУС, n_0 — его равновесное значение, τ — время релаксации ДУС. Та же формула справедлива и для тепловыделения за счет РС. Отсюда следует, что тепловыделение при температуре T_0 как функции времени t ($t = 0$ соответствует конечной температуре T_0) определяется выражением

$$\dot{Q} = \sum_{\text{TLS}} \frac{E}{\tau} [n(0) - n_0] e^{-t/\tau}, \quad (5.3)$$

где $n(0)$ — неравновесное число заполнения верхнего уровня при $t = 0$, n_0 — равновесное заполнение при температуре T_0

$$n_0 = \frac{1}{e^{E/kT_0} + 1}, \quad (5.4)$$

τ — время релаксации ДУС при $T = T_0$.

В последующем мы рассмотрим тепловыделение в трех различных случаях: 1) $T_0, T_1 < T_c$ (процессами термической активации можно пренебречь), 2) $T_c < T_0, T_1$ (процессы термической активации доминируют) и 3) $T_0 < T_c < T_1$ (промежуточный случай).

5.2. Область туннелирования ($T_0, T_1 < T_c$)

В туннельной области в качестве неравновесного числа заполнения $n(0)$ при температуре T_0 можно взять его равновесное заполнение при начальной температуре T_1

$$n(0) = \frac{1}{e^{E/kT_1} + 1}, \quad (5.5)$$

¹² В силу узости этого распределения мы ранее считали для простоты, что величина W одинакова для всех мягких потенциалов.

а в качестве времени релаксации — выражение (2.3). В результате при $t \gg \tau_{\min}(kT_0)$, выбирая в качестве независимых переменных E и $p = (\Delta_0/E)^2$ и интегрируя (5.3) с функцией распределения $F(E, p)$ (1.9), получаем [30]

$$\dot{Q} = \frac{\pi^2 k^2}{12} \left(\frac{2}{9}\right)^{1/3} \frac{P_0 \eta_L^{5/2}}{W} \nu \left[T_1^2 f(T_1, t) - T_0^2 f(T_0, t) \right] t^{-1}, \quad (5.6)$$

где

$$f(T, t) = \ln^{-2/3} \left(\frac{W}{kT} \sqrt{\frac{t}{\tau_{\min}(kT)}} \right). \quad (5.7)$$

Поскольку логарифмическая зависимость от температуры в (5.7) достаточно плавная, тепловыделение в туннельном режиме приблизительно пропорционально $(T_1^2 - T_0^2)/t$. Это совпадает с результатом модели АГВФ (5.1).

5.3. Область термической активации ($T_c < T_0, T_1$). Температура замерзания T^*

Если начальная и конечная температура находятся в области, где релаксация в двухъямных потенциалах происходит классическим путем термической активации, то зависимость \dot{Q} от T_1, T_0 и t оказывается совершенно иной. Для процессов термической активации время релаксации $\tau = \tau_0 e^{V/kT}$ (см. (3.3)) экспоненциально зависит от температуры. При $V \gg kT$, оно может меняться на много порядков величины при изменении температуры всего на несколько градусов. Так, при охлаждении образца оно удваивается каждый раз при изменении температуры на величину

$$|\Delta T| = \frac{kT^2}{V} \ll T. \quad (5.8)$$

Время, которое для этого требуется, определяется скоростью охлаждения $R = dT/dt$

$$\Delta t = \frac{\Delta T}{|R|} = \frac{kT^2}{V|R|}. \quad (5.9)$$

Пока это время превышает время релаксации τ , двухъямный потенциал находится в термодинамическом равновесии с фононами и числа заполнения практически не отличаются от своих равновесных значений, соответствующих мгновенному значению температуры $T(t)$. Однако в процессе охлаждения может случиться так, что это время в какой-то момент t^* сравняется с величиной τ и при последующем понижении температуры станет много меньше него. Процессы релаксации уже будут не в состоянии поддерживать термодинамически равновесные значения чисел заполнения n . Они останутся такими, какими были в момент t^* . Иными словами, произойдет *замерзание* распределения при температуре $T = T^*$ [104–107]. Температура замерзания T^* определяется из условия $\Delta t = \tau$ или [107]

$$kT^* = \frac{V}{\ln \left(\frac{kT^{*2}}{\tau_0 V |R^*|} \right)}, \quad (5.10)$$

где $|R^*|$ — скорость охлаждения при температуре замерзания T^* . Момент времени t^* определяется из условия $T(t^*) = T^*$.

Как правило, логарифм, стоящий в знаменателе формулы (5.10), оказывается порядка двух-трех десятков, т.е. много больше единицы. Поэтому в соответствии с (5.8) и (5.10) переходная область, где происходит замерзание, оказывается значительно меньше температуры замерзания, т.е. она является относительно узкой, а переход достаточно резким. В результате можно считать, что в процессе охлаждения числа заполнения равны своим равновесным значениям $n_0(T)$ при $T > T^*$ и замороженным значениям $n_0(T^*)$ при $T < T^*$. Таким образом, двухъямные потенциалы с $T^* < T_0$ не дают вклада в тепловыделение совсем, так как их числа заполнения $n(0)$ совпадают с равновесным значением n_0 . Следовательно,

$$\dot{Q} = \sum_{\text{TLS}} \frac{E}{\tau} \left[\frac{1}{e^{E/kT^*} + 1} - \frac{1}{e^{E/kT_0} + 1} \right] e^{-t/\tau} \Theta(T^* - T_0), \quad (5.11)$$

где $\Theta(x)$ — функция Хевисайда ($\Theta(x) = 1$ при $x > 0$ и $\Theta(x) = 0$ при $x < 0$).

Отсюда, используя функцию распределения $\Phi(E, V)$ (1.10), получаем [30]

$$\dot{Q} = \frac{\pi^2}{6} \frac{\mathcal{P}_0 \eta_L^{5/2}}{W} \frac{W^2}{\ln^{7/4} \frac{t_0}{\tau_0}} \left(\frac{kT_0}{W} \right)^{9/4} \nu \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{t} \propto T_0^{9/4} \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{t}, \quad (5.12)$$

где t_0 — это время релаксации в двухъямных потенциалах с $T^* = T_0$

$$t_0 \approx \frac{T_0}{|R^*| \ln \frac{T_0}{|R^*| \tau_0}} \quad (5.13)$$

(так, $t_0 \approx 30$ с для $T_0 = 10$ К, $|R^*| = 10^{-2}$ К/с и $\tau_0 = 10^{-13}$ с).

На временах $20 < t/t_0 < 200$ временная зависимость тепловыделения (5.12) может быть аппроксимирована степенным законом $\dot{Q} \propto t^{-0.76}$ с точностью около 5%. Другой важный факт: тепловыделение в области термической активации не зависит от начальной температуры T_1 . Причина заключается в том, что вклад в него на реалистическом масштабе времени дают двухъямные потенциалы с температурами замерзания, практически совпадающими с T_0 ($T_0 < T^* < 1.3 T_0$). Потенциалы с $T^* \approx T_1 > 1.3 T_0$ дают вклад в тепловыделение только на астрономических масштабах времени $t \approx t_0 (t_0/\tau_0)^{T_1/T_0 - 1}$.

Видно, что по сравнению с туннельным режимом все зависимости тепловыделения от экспериментальных параметров T_1 , T_0 и t изменяются, если мы находимся в области термической активации. Временная зависимость меняется с $\dot{Q} \propto t^{-1}$ на $\dot{Q} \propto t^{-a}$ с $a < 1$. В туннельной области тепловыделение не зависит от конечной температуры T_0 (при $T_0 \ll T_1$) и пропорционально T_1^2 (см. (5.6)). В области термической активации все наоборот: тепловыделение не зависит от T_1 (по крайней мере для $T_1 > 1.3 T_0$) и пропорционально $T_0^{9/4}$ (т.е. приблизительно пропорционально T_0^2).

5.4. Промежуточный случай ($T_0 < T_c < T_1$)

Обычно на эксперименте мы имеем промежуточный случай

$$T_0 < T_c < T_1, \quad (5.14)$$

когда процессы термической активации при температуре T_0 заморожены и за тепловыделение ответственны процессы туннелирования. В момент времени t оно обусловлено системами с временем релаксации $\tau = t$. Высота барьера в этих системах может быть определена из формулы (3.4)

$$V(t) = \left(\frac{3}{8}\right)^{4/3} W \ln^{4/3} \frac{t}{\tau_0(E)}, \quad (5.15)$$

а температура замерзания — из уравнения (5.10), которое можно переписать в виде

$$kT^* = \frac{V}{L\left(\frac{V}{\tau_0 |R^*| k}\right)}. \quad (5.16)$$

Здесь функция $L(x)$ определяется соотношением

$$L(x) = \ln \frac{x}{\ln^2 \frac{x}{\ln^2 \frac{x}{\dots}}}. \quad (5.17)$$

Используя теперь (3.7), (5.16) и (5.15), мы получим для отношения T^*/T_c как функции времени t

$$\frac{T^*}{T_c} = \frac{\ln \frac{t}{\tau_0}}{L\left(\frac{V(t)}{\tau_0 |R^*| k}\right)}. \quad (5.18)$$

Для $\tau_0 = 10^{-13}$ s, $\tau_0(E) = 10^{-11}$ s, $|R^*| = 10^{-2}$ K/s и $W/k = 4$ K мы получим, что это отношение меняется от значения 1.1 до 1.4 при изменении времени измерения t от 10^2 до 10^6 s и практически не зависит от величины W и E (как, впрочем, и от остальных параметров, так как все они входят под знак логарифма).

Таким образом, температура замерзания систем, ответственных за тепловыделение в рассматриваемом случае, практически совпадает с температурой кроссовера T_c (оставаясь все же немного больше последней). Это значит, что их неравновесное число заполнения $n(0)$ определяется замороженным значением $n_0(T^*)$. Формула для тепловыделения в этом случае совпадает с формулой (5.6), полученной в туннельной области, где, однако, вместо T_1 необходимо подставить T^* . В результате тепловыделение в промежуточном случае оказывается не зависящим от начальной температуры T_1 . Что касается систем с более высокими барьерами (и соответственно температурами замерзания), они не дают вклада в тепловыделение на экспериментальной временной шкале.

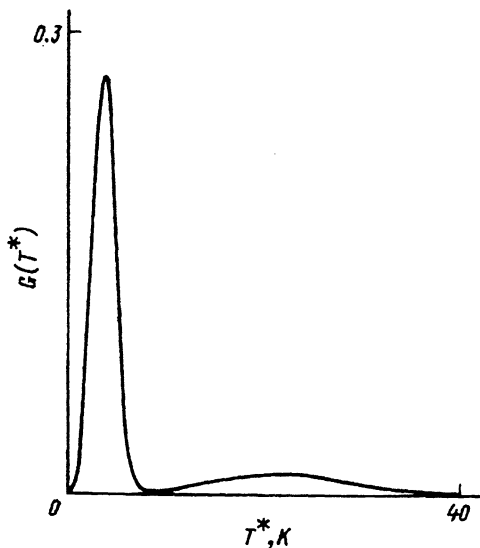


Рис. 13. Функция распределения температуры замерзания $G(T^*)$ в α - SiO_2 , полученная из экспериментальных данных [11] с помощью процедуры аппроксимации, изложенной в подписи к рис. 12 (подробности см. [30]).

Теория предсказывает достаточно резкое изменение зависимости тепловыделения от начальной температуры T_1 при $T_1 \approx T^* \approx (1.1-1.4)T_c$: $\dot{Q} \propto T_1^2 - T_0^2$ при $T_1 < T^*$ и $\dot{Q} \propto T^{*2} - T_0^2$ при $T_1 > T^*$ (т.е. \dot{Q} не зависит от T_1 в этом случае). Ширина переходной области определяется шириной области замерзания, т.е. является относительно узкой. На эксперименте, однако, такой резкий переход никогда не наблюдается (рис. 12). Это может быть понято, если в стекле имеется распределение величины W (и соответственно T^* и T_c). Функция распределения $G(T^*)$ (или $G(W)$) может быть определена из экспериментальной зависимости $\dot{Q}(T_1^2)$. В [30] было показано, что функция распределения квадрата температуры замерзания $G(T^{*2})$ совпадает с абсолютной величиной второй производной от функции $\dot{Q}(T_1^2)$ по ее аргументу T_1^2 . Отсюда $G(T^*) = 2T^*G(T^{*2})$.

На рис. 13 показана вычисленная таким образом функция распределения $G(T^*)$ для α - SiO_2 . Похожие функции распределения были получены и для других аморфных и стеклоподобных материалов. Интересной особенностью этого распределения является то, что оно имеет два пика. Положение первого пика достаточно хорошо соответствует величине W , полученной из измерений теплоемкости. Второй пик имеет гораздо меньшую амплитуду и соответствует значениям $W/k \approx 20$ К. Можно предположить, что эти два пика соответствуют двум типам ДУС в стекле (о такой возможности свидетельствуют и результаты численных расчетов [108]). И хотя концентрация ДУС второго типа составляет примерно 20% от полной концентрации, они вносят существенный вклад в тепловыделение в силу своей большой величины температуры замерзания. По этой причине измерения тепловыделения в стеклах дают уникальную возможность (не доступную другим методам) спектроскопии одного из важнейших параметров ДУС — характеристической энергии W .

6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЯГКИХ АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ И УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ

6.1. Взаимодействие ДУС?

Наиболее интригующей теоретической проблемой в физике стекол является малая чувствительность их низкотемпературных свойств к созданию в них новых дефектов структуры, которые могут, например, появиться при легировании стекла дополнительными примесями [109–111] или непосредственно путем нейтронного (или электронного) облучения [112, 113]. Более того, эти свойства оказались удивительно нечувствительными и к большинству внутренних и внешних возмущений, как-то: тепловая обработка [114] или, например, внешнее давление [115]. Несколько авторов [116–122] пришли к выводу, что эти факты являются следствием взаимодействия между ДУС. Грубо говоря, идея была основана на следующем рассуждении (так называемое приближение среднего поля).

Каждая ДУС создает вокруг себя поле деформации ϵ_i , которое меняется с координатой r_i (отсчитанной от места расположения ДУС) следующим образом:

$$\epsilon_i \simeq \frac{\gamma_i}{\rho v^2 r_i^3}, \quad (6.1)$$

где γ_i — деформационный потенциал i -й ДУС. Из-за того, что деформация уменьшается обратно пропорционально кубу расстояния, функция распределения поля деформаций в стекле, производимых всеми ДУС, является лоренцианом с шириной $\delta\epsilon$, пропорциональной полной концентрации ДУС N

$$\delta\epsilon \simeq \frac{\gamma N}{\rho v^2}. \quad (6.2)$$

В свою очередь, под влиянием деформации ϵ изменяется энергия E_i каждой ДУС

$$\delta E_i = \gamma_i \epsilon. \quad (6.3)$$

Принимая во внимание (6.2), получаем, что энергии E_i различных ДУС распределены в интервале δE

$$\delta E \simeq \frac{\gamma^2 N}{\rho v^2}. \quad (6.4)$$

Таким образом, при малых энергиях (значительно меньших ширины этого интервала) плотность состояний P оказывается не зависящей от энергии и концентрации ДУС

$$P \simeq \frac{N}{\delta E} \simeq \frac{\rho v^2}{\gamma^2}. \quad (6.5)$$

Этот притягательный на первый взгляд подход обладает, однако, одним существенным недостатком. Действительно, как следует из

(6.5), безразмерный параметр $P\gamma^2/\rho v^2$ оказывается при этом порядка единицы. Между тем экспериментальные значения этого параметра $\bar{P}\gamma^2/\rho v^2$ для различных стекол значительно меньше единицы. Так, для поперечного звука ($v = v_t$) они распределены в пределах интервала $(0.3-4.9) \cdot 10^{-4}$ [58]. Предпринимались попытки обойти это противоречие с помощью процедуры перенормировки параметров ДУС за счет их сильного взаимодействия друг с другом [119,120]. Однако значительных результатов они не дали, так как соответствующая ренормализационная процедура не имела фиксированной точки и конечный результат сильно зависел от затравочных значений параметров [122]. Подобную идею о сильном взаимодействии оспаривают также результаты численных расчетов [22].

Между тем выход из этого тупика напрашивается сам собой [27], а именно: ДУС — не единственные дефекты в стекле, способные создавать вокруг себя деформацию. Напротив, естественно предположить, что концентрация других дефектов (не ДУС) N_{nt} значительно больше концентрации ДУС N_t . Во всяком случае полная концентрация дефектов $N = N_t + N_{nt}$ должна входить в формулы (6.2) и (6.4). В то же время, чтобы определить плотность состояний ДУС, в формулу (6.5) необходимо подставить концентрацию ДУС N_t . В результате

$$P \simeq \frac{N_t}{\delta E} \simeq \frac{\rho v^2 N_t}{\gamma^2 N}. \quad (6.6)$$

В этом случае

$$\frac{P\gamma^2}{\rho v^2} \simeq \frac{N_t}{N}, \quad (6.7)$$

т.е. становится возможным интерпретировать эксперимент, если положить отношение N_t/N равным наблюдаемой величине (порядка 10^{-4}). При этом, однако, возникает вопрос: что это за дефекты и почему концентрация ДУС так мала?

Модель МАП позволяет ответить на него. В качестве элементарных возбуждений в этой модели имеются не только ДУС и РС, существующие в двухъямных потенциалах, но и квазилокальные ГО, реализующиеся в одноямных потенциалах. Плотность состояний последних быстро возрастает с ростом их энергии (1.12). Поэтому их концентрация значительно превышает концентрацию ДУС. В качестве «дефектов», способных создавать вокруг себя поле деформации, естественно взять вообще все мягкие атомные потенциалы. Каждый такой потенциал представляет собой упругий диполь и характеризуется симметричным тензором второго ранга $\hat{\Omega}_i$, где $\text{Tr}(\hat{\Omega}_i)$ — изменение объема стекла благодаря присутствию дефекта. Деформация, создаваемая дефектом, так же как и в случае ДУС, уменьшается обратно пропорционально кубу расстояния от дефекта

$$\epsilon_i \simeq \frac{\Omega_i}{r^3}. \quad (6.8)$$

В соответствии с (6.1) находим, что для ДУС $\Omega_i \simeq \gamma_i/\rho v^2 \simeq 3.5 \text{ \AA}^3$ (мы положили $\gamma_i = 1.6 \text{ eV}$, $\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$ и $v = v_t = 5.8 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ для $\alpha\text{-SiO}_2$).

6.2. Взаимодействие мягких потенциалов

Деформация, создаваемая дефектами, приводит к тому, что при достаточно большой их концентрации N функция распределения параметров η и ξ оказывается не зависящей от N .

Предположим, что в отсутствие взаимодействия между дефектами каждый из них описывается потенциалом ангармонического осциллятора (1.2) с некоторой обобщенной координатой \acute{x} , которую мы будем называть в дальнейшем *реперной модой* и какими-то реперными коэффициентами $\eta^{(r)}$ и $\xi^{(r)}$. После «включения» взаимодействия значение $\acute{x} = 0$ уже больше не будет являться «равновесным положением» осциллятора и мы должны будем добавить к потенциалу (1.2) линейный член, пропорциональный \acute{x} . Коэффициент пропорциональности описывает внешнюю силу, которая появилась вследствие деформации ϵ , производимой другими дефектами. В принципе по той же самой причине коэффициенты $\eta^{(r)}$ и $\xi^{(r)}$ также должны измениться. Итак, при наличии взаимодействия, потенциальная энергия выделенного нами дефекта как функция его реперной координаты \acute{x} будет иметь вид

$$\acute{V}(\acute{x}) = \mathcal{E}_0 \left[\acute{h} \left(\frac{\acute{x}}{a} \right) + \acute{\eta} \left(\frac{\acute{x}}{a} \right)^2 + \acute{\xi} \left(\frac{\acute{x}}{a} \right)^3 + \left(\frac{\acute{x}}{a} \right)^4 \right], \quad (6.9)$$

где (см. (1.4))

$$\acute{h} = \acute{H} \epsilon. \quad (6.10)$$

Мы можем преобразовать это выражение опять к виду (1.2) сдвигом начала координат реперной моды

$$\acute{x} = x + a\delta, \quad \delta = \frac{\xi - \acute{\xi}}{4}. \quad (6.11)$$

Коэффициенты \acute{h} , $\acute{\eta}$, $\acute{\xi}$ связаны при этом с коэффициентами η и ξ

$$\acute{\eta} = \eta - \frac{3}{8}(\xi^2 - \acute{\xi}^2), \quad (6.12)$$

$$\acute{h} = \frac{\acute{\xi} - \xi}{2} \left[\eta - \frac{\xi^2}{4} + \frac{\acute{\xi}(\acute{\xi} + \xi)}{8} \right]. \quad (6.13)$$

Случайные величины \acute{h} , $\acute{\eta}$ и $\acute{\xi}$ характеризуются своей функцией распределения $G(\acute{h}, \acute{\eta}, \acute{\xi})$. Мы же интересуемся функцией распределения $P(\eta, \xi)$ параметров η и ξ . Как было показано в [25],

$$P(\eta, \xi) = \frac{1}{2} |\eta| P_0(\eta, \xi), \quad (6.14)$$

где

$$P_0(\eta, \xi) = \int_{-\infty}^{\infty} G \left[\acute{h}(\eta, \xi, \acute{\xi}), \acute{\eta}(\eta, \xi, \acute{\xi}), \acute{\xi} \right] d\acute{\xi}, \quad (6.15)$$

а функции $\hat{h}(\eta, \xi, \xi)$ и $\hat{\eta}(\eta, \xi, \xi)$ определяются (6.13) и (6.12) соответственно.

Функция распределения $G(\hat{h}, \hat{\eta}, \hat{\xi})$ должна быть нормирована на концентрацию N упругих дефектов стекла

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G(\hat{h}, \hat{\eta}, \hat{\xi}) d\hat{h} d\hat{\eta} d\hat{\xi} = N. \quad (6.16)$$

Каждый из этих дефектов создает деформацию вокруг себя в соответствии с (6.8). Для простоты можно считать, что величины Ω_i одинаковы для всех дефектов и равны Ω_0 (где Ω_0 порядка атомного объема 1 \AA^3 , т.е. $\Omega_0 \simeq a^3$). Функция распределения деформаций в стекле, производимых всеми дефектами, является лоренцианом с шириной $\delta\epsilon$, пропорциональной их полной концентрации N (ср. с (6.2))

$$\delta\epsilon \simeq \Omega_0 N. \quad (6.17)$$

Давайте теперь обсудим важный вопрос о виде функции распределения $G(\hat{h}, \hat{\eta}, \hat{\xi})$. Мы будем предполагать, что изменения реперных величин $\eta^{(r)}$ и $\xi^{(r)}$ для одного дефекта под влиянием деформации, созданной другими дефектами, малы по сравнению с ширинами их реперных распределений $\delta\eta^{(r)}$ и $\delta\xi^{(r)}$ [27]. В этом случае распределение параметров $\hat{\eta}$ и $\hat{\xi}$ в потенциале (6.9) никак не связано с распределением поля упругих деформаций в стекле, создаваемых дефектами, а совпадает с распределением $P^{(r)}(\eta^{(r)}, \xi^{(r)})$ затравочных параметров $\eta^{(r)}$ и $\xi^{(r)}$. Последнее определяется беспорядком в ближайшем окружении мягкого потенциала. Это довольно естественно, когда мягкие атомные потенциалы образуются, например, внутри топологических дефектов в сетке стекла [123].¹³ Что касается распределения параметра \hat{h} , то оно, по определению, обусловлено распределением полей упругих деформаций в стекле, создаваемых дефектами.

В этом случае можно рассматривать случайную величину \hat{h} и величины $\hat{\eta}$, $\hat{\xi}$ как статистически независимые. Их функция распределения $G(\hat{h}, \hat{\eta}, \hat{\xi})$ может быть представлена в виде произведения функции параметра \hat{h} и параметров $\hat{\eta}$ и $\hat{\xi}$

$$G(\hat{h}, \hat{\eta}, \hat{\xi}) = H(\hat{h})P^{(r)}(\hat{\eta}, \hat{\xi}), \quad (6.18)$$

где $P^{(r)}(\eta, \xi)$ — функция распределения параметров η и ξ при выключенном взаимодействии между дефектами.

¹³ В этом случае можно определить реперную моду \hat{x} таким образом, чтобы потенциал (6.9) не имел линейного члена для изолированного топологического дефекта в кристаллическом окружении.

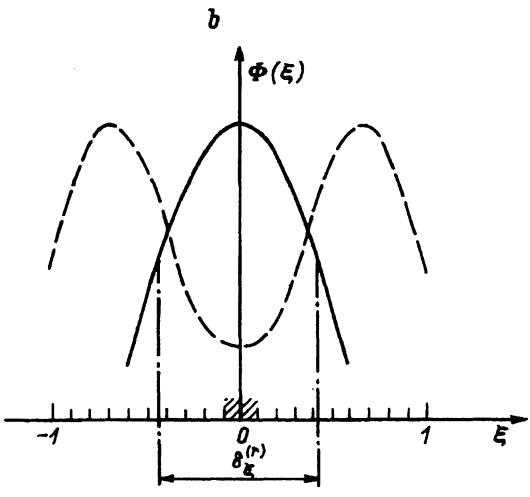
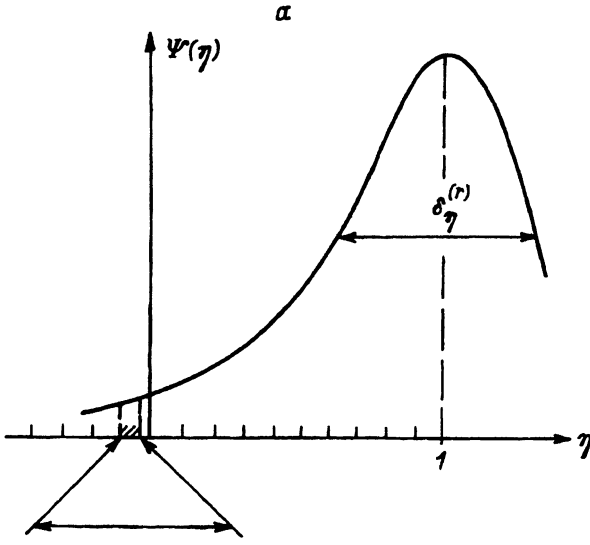


Рис. 14. Нормированные функции распределения параметров η и ξ в отсутствие взаимодействия между дефектами ($\eta_L = 10^{-2}$).

а) $\Psi(\eta)$. $\delta_\eta^{(r)}$ — ширина распределения. Заштрихованная область соответствует ДУС с туннельным расщеплением Δ_0 от $3 \cdot 10^{-5} W$ (слева) до W (справа).
 б) $\Phi(\xi)$ (альтернативная возможность вида $\Phi(\xi)$ изображена штриховой линией). $\delta_\xi^{(r)}$ — ширина распределения. Показанная стрелками заштрихованная область соответствует двухъямным потенциалам с асимметриями $\Delta < (W/\sqrt{2})(\eta/\eta_L)^{3/2}$ (см. (1.7)).

Функции распределения $\Psi(\eta)$ и $\Phi(\xi)$

$$\Psi(\eta) = \int_{-\infty}^{\infty} P^{(r)}(\eta, \xi) d\xi, \quad \Phi(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} P^{(r)}(\eta, \xi) d\eta \quad (6.19)$$

схематически изображены на рис. 14, а, б соответственно. Функция $\Psi(\eta)$ имеет максимум вблизи значения $\eta \approx 1$, соответствующего обычным (жестким) атомным потенциалам, которых большинство. Распределение $\Phi(\xi)$ предполагается четным из-за отсутствия в стекле выделенных направлений. Без ограничения общности можно считать, что оба этих распределения нормированы на единицу

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} P^{(r)}(\eta, \xi) d\eta d\xi = 1. \quad (6.20)$$

Так как распределение параметра \dot{h} в стекле определяется исключительно распределением поля деформаций, производимых упругими дефектами, оно имеет лоренцевскую форму

$$H(\dot{h}) = H_0 \frac{\delta_{\dot{h}}^2}{\dot{h}^2 + \delta_{\dot{h}}^2}, \quad (6.21)$$

где ширина $\delta_{\dot{h}}$ пропорциональна концентрации дефектов N

$$\delta_{\dot{h}} \simeq \dot{H} \Omega_0 N. \quad (6.22)$$

Коэффициент H_0 в (6.21) определяется условием нормировки (6.16) и не зависит от концентрации упругих дефектов N

$$H_0 = \frac{N}{\pi \delta_{\dot{h}}} \simeq \frac{1}{\pi \dot{H} \Omega_0}. \quad (6.23)$$

Таким образом, функция распределения $H(\dot{h})$, а с ней и функция распределения $G(\dot{h}, \dot{\eta}, \xi)$ (6.18) не будут зависеть от концентрации дефектов, если типичные значения $\dot{h} \ll \delta_{\dot{h}}$. Тогда функция $H(\dot{h}) = H_0$, т.е. является константой. Это имеет место, например, если распределение по ξ не является очень широким вокруг нуля, так что ширина распределения $\delta_{\xi} \approx \delta_{\xi}^{(r)}$ удовлетворяет условию

$$\delta_{\xi} \ll \min \left\{ \frac{2\delta_{\dot{h}}}{\eta_L \left| \frac{\eta}{\eta_L} \right|}, 2\sqrt{\frac{2\eta_L}{3}} \sqrt{\left| \frac{\eta}{\eta_L} \right|} \right\} \quad (6.24)$$

($|\eta|/\eta_L$ не очень велико), а ширина $\delta_{\dot{h}}$ не очень мала

$$\delta_{\dot{h}} \gg \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\Delta}{W} \eta_L^{3/2} \left| \frac{\eta}{\eta_L} \right|^{-1/2}. \quad (6.25)$$

Выписанные выше условия выполняются, если, например, взять $\delta_{\xi} \ll 0.3$ ($\delta_{\dot{h}} \approx 10^{-2}$, $|\eta|/\eta_L = 6$ и $\eta_L = 10^{-2}$). При том же условии (6.24) $\dot{\eta}$ из (6.12) совпадает с η . В результате из (6.15) мы имеем

$$P_0(\eta, \xi) = H_0 \Psi(\eta). \quad (6.26)$$

В этом случае функция $P_0(\eta, \xi)$ не зависит от ξ и от N . Она определяется нормированной функцией распределения $\Psi(\eta)$.

Мягкие потенциалы, которыми мы интересуемся, соответствуют «хвосту» функции распределения $\Psi(\eta)$ в области малых η . Если характерный масштаб изменения функции $\Psi(\eta)$ $\delta_{\eta} \approx \delta_{\eta}^{(r)} \gg |\eta|$ (рис. 6,а), мы

можем рассматривать функцию $\Psi(\eta)$ в этой области равной константе $\Psi(0)$. В этом случае функция $P_0(\eta, \xi)$ также является константой

$$P_0(\eta, \xi) = P_0 \equiv N_0 \Psi(0) = \frac{\Psi(0)}{\pi \dot{H} \Omega_0}, \quad (6.27)$$

не зависящей от концентрации дефектов N .

Если условие (6.24) не выполняется, т.е. $\delta_\xi \gg 2\sqrt{2|\eta|}$, то, для того чтобы функцию $P_0(\eta, \xi)$ можно было считать константой, необходимо иметь $\delta_\xi < 2(2\delta_h)^{1/3}$. Для $\delta_h = 0.06$ (что соответствует концентрации дефектов порядка 6%) должно быть $\delta_\xi < 1$. Так как типичная ширина распределения δ_ξ , по определению, не может превышать единицу (в противном случае мы должны изменить \mathcal{E}_0), то ясно, что при достаточно большой концентрации дефектов величина P_0 не зависит от N при любой допустимой ширине δ_ξ .

Таким образом, рассмотрение взаимодействия между всеми дефектами, а не только между ДУС, позволяет, с одной стороны, получить плотность состояний ДУС, не зависящую от концентрации дефектов, а с другой — объяснить, почему безразмерный параметр $C = \bar{P}\gamma^2/\rho v^2 \ll 1$. Действительно, используя определение (2.10), $\dot{H} \simeq 1$, (6.27) и оценку $\rho v^2 \Omega_0 \simeq \mathcal{E}_0$ (см. ниже (6.31)), мы имеем следующую порядковую оценку для величины этого параметра: $C \simeq \Psi(0) \eta_L^{3/2}$. В результате C оказывается пропорциональным малому параметру $\eta_L^{3/2} \simeq 10^{-3}$. Поэтому, чтобы объяснить наблюдаемую величину для C порядка 10^{-4} мы должны допустить, что $\Psi(0) \simeq 10^{-1}$. Это приемлемая величина для нормированной функции распределения $\Psi(\eta)$ при $\eta = 0$, поскольку она имеет максимум при $\eta \approx 1$ (рис. 6,а).

Физический смысл малого параметра $\eta_L^{3/2}$ может быть понят, если мы примем во внимание, что масштаб атомных параметров $a \simeq 1 \text{ \AA}$ и $\mathcal{E}_0 \simeq 10 \text{ eV}$, входящих в выражение (1.5), берется из параметров квантовой механики. Действительно, для этих величин мы имеем следующую оценку по порядку величины:

$$a \simeq \frac{\hbar^2}{m_e e^2}, \quad \mathcal{E}_0 \simeq \frac{m_e e^4}{\hbar^2}, \quad (6.28)$$

где m_e — масса электрона. Первая величина в (6.28) — боровский радиус, а вторая — энергия связи электрона в атоме водорода. Подставляя эти величины в (1.5), получим

$$\eta_L^{3/2} \simeq \sqrt{\frac{m_e}{M}}. \quad (6.29)$$

Таким образом, фундаментальная физическая причина малости параметра η_L в стеклах — это *малое отношение массы электрона к эффективной массе осциллятора*. Это тот же самый параметр, который

в кристаллах определяет малость частоты столкновений коротковолновых фононов друг с другом (по сравнению с их собственной частотой) за счет ангармонических процессов [51]. Он может быть выражен через малое отношение характеристической фононной энергии $\hbar\omega_c \simeq \hbar\sqrt{\mathcal{E}_0/\bar{M}a^2}$ к энергии \mathcal{E}_0 . Это отношение характеризует относительную амплитуду высокочастотных колебаний атомов x_0/a

$$\left(\eta_L^{3/2}\right)_{\text{crystal}} \simeq \sqrt{\frac{m_e}{\bar{M}}} \simeq \frac{\hbar\omega_c}{\mathcal{E}_0} \simeq \sqrt{\frac{\hbar^2}{\bar{M}a^2\mathcal{E}_0}} \simeq \left(\frac{x_0}{a}\right)^2, \quad (6.30)$$

где $x_0 \simeq \sqrt{\hbar/M\omega_c}$. Оно фактически является отношением кинетической и потенциальной энергий атома. Масштаб кинетической энергии определяется фононами, а потенциальной — энергией связи атомов. Аналогичный параметр появляется и в стеклах, когда мы рассматриваем спектр возбуждений в мягких атомных потенциалах. Таким образом, малая ангармоничность кристаллов и малая концентрация ДУС в стеклах имеют общее происхождение.

6.3. Корреляция между микроскопическими параметрами ДУС и макроскопическими параметрами стекол

С тех пор как было понято, что ДУС ответственны за различные низкотемпературные свойства стекол, один вопрос постоянно висел в воздухе: почему параметры модели АГВФ оказываются столь близкими для подавляющего большинства стекол? Почти для всех стекол плотность состояний ДУС \bar{P} порядка $10^{45} \text{ J}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$, деформационный потенциал $\gamma \simeq 1 \text{ eV}$ и, наконец, безразмерный параметр $C = \bar{P}\gamma^2/\rho v^2 \simeq 10^{-4}$. Откуда берутся эти величины? Возникает ли эта универсальность благодаря численным совпадениям или для этого есть какие-то фундаментальные физические причины?

Если мы внимательно проанализируем ситуацию, то увидим, что похожая «универсальность» существует и среди различных макроскопических параметров стекол (так же как, впрочем, и кристаллических твердых тел), таких как скорость звука v или плотность ρ . Но как микроскопические параметры ДУС связаны с макроскопическими параметрами материала и есть ли между ними какая-нибудь корреляция?

Оказывается, что в рамках модели МАП можно утвердительно ответить на этот интригующий вопрос и связать микроскопические параметры ДУС с макроскопическими параметрами стекол ρ , v и средней массой атомов \bar{M} . При этом мы, однако, не утверждаем, что эти величины можно выразить *точно* через известные макроскопические параметры. Можно лишь дать правильные по порядку величины оценки для \bar{P} , γ и C и, что более существенно, выявить отчетливую *корреляцию* этих величин с макроскопическими параметрами. Эта корреляция прослеживается в ряде случаев: например, если величины ρ и v изменяются под давлением или если меняется химический состав стекла.

Для вывода этих соотношений мы будем использовать следующие порядковые оценки для характеристической длины a и энергии \mathcal{E}_0 в потенциале (1.2):

$$a \simeq \left(\frac{\bar{M}}{\rho}\right)^{1/3}, \quad \mathcal{E}_0 \simeq \bar{M}v^2. \quad (6.31)$$

По правде говоря, это очень грубое приближение, так как при этом пренебрегается всеми деталями в геометрии туннелирующего объекта, которая может различаться для разных стекол. Тем не менее это грубое приближение приводит к удивительной корреляции с экспериментальными данными. В результате получается для плотности состояний ДУС P (1.9) [27]

$$\bar{P} \simeq \frac{P_0 \eta_L^{5/2}}{W} \simeq \Psi(0) \frac{\hbar^{1/3} \rho^{10/9}}{\bar{M}^{22/9} v^{7/3}} \left(\frac{\bar{M}}{M} \right)^{1/6}, \quad (6.32)$$

для деформационного потенциала ДУС γ (2.9)

$$\gamma \simeq \frac{W}{\eta_L^{3/2}} \simeq \hbar^{1/3} v^{5/3} \rho^{1/9} \bar{M}^{5/9} \left(\frac{\bar{M}}{M} \right)^{1/6} \quad (6.33)$$

и для безразмерного параметра C (3.10), характеризующего взаимодействие ДУС

$$C = \frac{\bar{P} \gamma^2}{\rho v^2} \simeq \Psi(0) \frac{\hbar \rho^{1/3}}{v \bar{M}^{4/3}} \sqrt{\frac{\bar{M}}{M}}. \quad (6.34)$$

Величина минимального времени релаксации ДУС $\tau_{\min}(kT)$ (изменяемого обычно на эксперименте) определяется следующей комбинацией параметров (см. (2.4)):

$$K_3 \simeq \frac{W^2 k^3}{\rho \hbar^4 v_i^5 \eta_L^3} \simeq \frac{k^3 v^{10/3} \bar{M}^{10/9}}{\hbar^{10/3} \rho^{7/9} v_i^5} \left(\frac{\bar{M}}{M} \right)^{1/3}, \quad (6.35)$$

где, по определению, $1/\tau_{\min}(kT) \equiv K_3 T^3$. Попутно мы дадим оценки для характеристической энергии W и параметра агармоничности η_L

$$W \simeq \frac{\hbar^{4/3} \rho^{4/9} v^{2/3}}{\bar{M}^{7/9}} \left(\frac{\bar{M}}{M} \right)^{2/3}, \quad (6.36)$$

$$\eta_L \simeq \frac{\hbar^{2/3} \rho^{2/9}}{\bar{M}^{8/9} v^{2/3}} \left(\frac{\bar{M}}{M} \right)^{1/3}. \quad (6.37)$$

Таким образом, в рамках модели МАП можно связать микроскопические параметры ДУС с макроскопическими параметрами стекла ρ , v и \bar{M} . Особенно это важно для плотности состояний ДУС \bar{P} и деформационного потенциала γ , которые являются феноменологическими параметрами в модели АГВФ. Все вышеприведенные параметры дополнительно также зависят от отношения средней массы к эффективной массе туннелирующего объекта \bar{M}/M , а некоторые — и от величины нормированной функции распределения $\Psi(\eta)$ при $\eta = 0$. Обе эти величины не известны а priori и могут быть различными для различных стекол. Поэтому, чтобы установить, существует ли искомая корреляция, в последующих вычислениях нужно положить эти неиз-

вестные константы одинаковыми для всех стекол. Положим, к примеру, $\Psi(0) = 0.1$ (см. раздел 6.2) и $M = \bar{M}$. Для скорости звука v будем использовать величину продольной скорости v_l . Единственное исключение — это формула (6.35), где будет использована поперечная скорость v_t . Из-за того что $v_t^5 \ll v_l^5$, скорость релаксации ДУС $1/\tau_{\min}$ определяется преимущественно испусканием и поглощением поперечных фононов.

В табл. 1 приведены измеренные величины различных туннельных параметров, взятые из [58,124–128] и вычисленные из правых частей уравнений (6.32)–(6.37) для 22 различных стекол. Что можно сказать, глядя на эту таблицу? Во-первых, для большинства стекол теория дает *правильный порядок величины* для всех параметров ДУС. Во-вторых, отчетливо прослеживается *корреляция* (иногда переходящая практически в совпадение) между измеренными и вычисленными значениями деформационного потенциала γ и скорости релаксации ДУС (характеризуемой коэффициентом K_3).

Имеется заметное *регулярное* отклонение (приблизительно в 5 раз) между вычисленными (по формуле (6.36)) значениями W и значениями, определенными из положения минимума в $C(T)/T^3$. Возможная для этого причина — это то, что эффективная масса туннелирующего объекта M тяжелее ($\approx 10 \div 20$ раз) средней массы атомов \bar{M} [26].

В табл. 2 представлены оценки параметров ДУС в SiO_2 аэрогелях различной плотности (экспериментальные данные взяты из работы [129]). Для оценок, так же как и ранее, использовалось $\Psi(0) = 0.1$ и $M = \bar{M}$. Можно видеть, что вычисленная плотность состояний ДУС \bar{P} для образца с наименьшей плотностью ρ приблизительно в 40 раз больше соответствующей величины в $\alpha\text{-SiO}_2$ (табл. 1). Это коррелирует с измерениями удельной теплоемкости в работе [129], где было получено, что теплоемкость для этого материала при $T \approx 0.5$ К приблизительно в 50 раз больше теплоемкости аморфного $\alpha\text{-SiO}_2$. Теория также предсказывает большое значение коэффициента поглощения звука и маленькое значение константы деформационного потенциала в этих материалах.

Корреляция между параметрами ДУС и макроскопическими параметрами стекла проявляется, когда последние изменяются в результате приложенного извне давления. Так, если при достаточно малом давлении меняется только скорость звука v и плотность стекла ρ , то можно ожидать наличия следующей корреляции (см. (6.32) и (6.33))

$$\bar{P} \propto \frac{\rho^{10/9}}{v^{7/3}}, \quad \gamma \propto v^{5/3} \rho^{1/9}. \quad (6.38)$$

В табл. 3 приведены величины различных параметров ДУС для одного стеклообразного полимера при различных давлениях, взятые из [17] и вычисленные в соответствии с (6.38). Очевидно, что корреляция действительно существует!

Корреляция с макроскопическими параметрами прослеживается также, если изменяется химический состав стекла. В работе [18] было проведено систематическое изучение низкотемпературной теплоемкости $C(T)$ ($0.1 \text{ K} \leq T \leq 3 \text{ K}$) $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ стекол в широкой области концентраций x . Экспериментальные данные по температурной зависимости

Экспериментальные значения параметров, характеризующих низкотемпературные свойства 22 различных стекол ($T < 1$ K), в сравнении с их значениями, вычисленными из правых частей уравнений (6.32)-(6.37) для $\Psi(0) = 0.1$ и $M = \bar{M}$. Параметры ρ , v_l , v_t , \bar{M} , W , C_l , γ , \bar{P} , K_3 и η_L определены в тексте. A1 и A2 — литий-боратные стекла следующего состава: A1 = $B_2O_3 - 0.5Li_2O - 0.7LiCl$, A2 = $B_2O_3 - 0.5Li_2O$. Экспериментальные значения величины \bar{W} вычислены из положения минимума в температурной зависимости удельной теплоемкости $C(T)/T^3$ (см. (4.55))

Стекло	ρ , g/cm ³	v_l		\bar{M} at.u	W , K		C_l , 10 ⁴		\bar{P} , 10 ⁴⁵ /J·m ³		K_3 , 10 ⁹ /K ³ ·s			η_L , 10 ⁻²	Литера- турная ссылка	
		km/s	v_t		\emptyset	T	\emptyset	T	\emptyset	T	\emptyset	T	\emptyset			T
α -SiO ₂	2.2	5.8	3.8	20.0	4÷5	22	3.1	2.1	1.04	0.90	0.8	0.75	0.4	0.3	1.6	[58]
BK7	2.51	6.2	3.8	19.8		25	2.7	2.1	0.96	1.01	1.1	0.76	0.3	0.33	1.6	
LaSF-7	5.79	5.64	3.6	41.3		19	1.2	1.1	1.46	1.43	0.4	0.4	0.4	0.37	1.1	[124]
SF-4	4.78	3.78	2.24	44.4		13	2.2	1.4	0.72	0.75	1.1	0.69	1.3	1.33	1.3	
SF57	5.51	3.57	2.1	51.6		12	2.1	1.3	0.74	0.75	1.1	0.64	1.8	1.61	1.2	[58]
SF59	6.26	3.32	1.92	58.1		11	2.3	1.3	0.77	0.72	1.0	0.65	2.2	2.0	1.2	
V52	4.8	4.15	2.25	41.9		14	4	1.4	0.87	0.85	1.7	0.64	1.5	1.66	1.3	[58]
BALNA	4.28	4.3	2.3	36.1		15	3.8	1.6	0.75	0.81	2.1	0.74	1.1	1.55	1.4	
LAT	5.25	4.78	2.8	43.5		16	3.8	1.2	1.13	1.10	1.4	0.46	0.7	0.87	1.1	[124]
α -Se	4.3	2.00	1.05	79.0		5	1.2	1.2	0.25	0.35	2	0.66	5.2	14.5	1.1	
As ₂ S ₃	3.2	2.7	1.46	49.2		8	1.6	1.5	0.26	0.43	2	0.75	1.9	5.6	1.3	[124]
Zn-glass	4.24	4.6	2.3	34.4		17	3.0	1.6	0.7	0.89	2.2	0.71	0.8	1.85	1.4	
Cu ₆₀ Zn ₄₀	7.39	4.3	2.1	74.2		11	0.18	0.73	0.42	1.29		0.24		3.56	0.8	[125]
Mn-glass	4.05	4.7	2.5	33.4		17	1.3	1.6	5.6	0.9	0.015	0.7	56	1.32	1.4	
LiCl·7H ₂ O	1.2	4.0	2.0	7.32		29	7.2	9.4	0.56	0.26	1.3	10.6	8	1.12	4.5	[58]
PMMA	1.18	3.15	1.57	6.65		26	2	14	0.39	0.16	0.6	23	9	1.54	5.7	
PC	1.2	2.97		7.66		23	1.8	12	0.28	0.16	0.9	19	5	5.2	5.2	[124,126]
H ₂ O	0.94	4.12	1.93	5.97		31	8	11	0.1	0.24	80±40	12.4		1.42	5.0	
D ₂ O	1.044			6.67					0.215		8.8					[127]
B ₂ O ₃	1.8	3.47	1.91	13.9		19	2.4	5.3	0.2	0.3	4.5	4.8		1.31	3.0	[128]
A1	2.05	6.2	3.7	14.5		29	8.9	2.9	0.73	0.83	5.1	1.3		0.31	2.1	
A2	2.05	6.92	3.97	13		34	8.2	3.0	0.78	0.94	5.2	1.3		0.28	2.1	

Таблица 2

Те же данные, что и в табл. 1, но для силика-аэрогелей различной плотности. Значения плотности ρ и скоростей звука v_l и v_t взяты из [129]

Стекло	ρ , г/см ³	v_l km/s	v_t	M , at.u	W , K		C_l , 10 ⁻⁴		γ , eV		\bar{P} , 10 ⁴⁵ /J·m ³		K_3 , 10 ⁹ /K ³ ·s		η_L , 10 ⁻²
					\varnothing	T	\varnothing	T	\varnothing	T	\varnothing	T	\varnothing	T	
SiO ₂ гель	0.87	1.85	1.18	20		7		4.8		0.12		3.8		4.7	2.8
SiO ₂ гель	0.72	1.5	0.96	20		5		5.6		0.08		5.1		7.6	3.1
SiO ₂ гель	0.27	0.425	0.26	20		1.5		14.1		0.009		32.4		167	5.9

Таблица 3

Величины различных параметров туннельной модели для одного стеклообразного полимера под давлением, определенные экспериментально [17] и вычисленные из правых частей уравнений (6.38). Все данные (за исключением давления) отнесены к значению при нулевом давлении. Величина B описывает кубический вклад в теплоемкость от мягких ангармонических осцилляторов: $B = C_3 r$ (см. (6.40))

P , kBar	ρ	$\bar{P} \propto \frac{\rho^{10/9}}{v^{7/3}}$		$B \propto \frac{\rho^{2/9}}{v^{11/3}}$		$\frac{\rho v}{\bar{P} \gamma^2} \propto \frac{1}{\rho^{1/3}}$		$\bar{P} \gamma^2 \propto v \rho^4 / 3$		$\gamma^2 \propto v^{10/3} \rho^2 / 9$		$\frac{\gamma^2}{\rho v^5} \propto \frac{1}{\rho^{7/9} v^{5/3}}$	
		\varnothing	T	\varnothing	T	\varnothing	T	\varnothing	T	\varnothing	T	\varnothing	T
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0.8	1.03	0.94	0.98	0.94	0.93	0.99	0.99	1.06	1.06	1.13	1.08	0.99	0.94
1.4	1.041	0.89	0.95	0.89	0.87	0.99	0.99	1.09	1.1	1.22	1.15	0.98	0.91
1.9	1.047	0.87	0.94	0.87	0.85	0.99	0.99	1.11	1.11	1.27	1.18	0.96	0.89
3.9	1.081	0.78	0.9	0.78	0.75	0.93	0.97	1.26	1.21	1.62	1.34	0.99	0.82

теплоемкости аппроксимировались разложением вида

$$C(T) = C_1T + C_3T^3 + C_5T^5, \quad (6.39)$$

анализировалась концентрационная зависимость коэффициентов разложения C_1 , C_3 и C_5 . Линейный вклад в теплоемкость C_1 , обусловленный ДУС, обнаруживал явно выраженную немонотонную зависимость от концентрации с минимумом вблизи $x = 0.4$ и максимумом

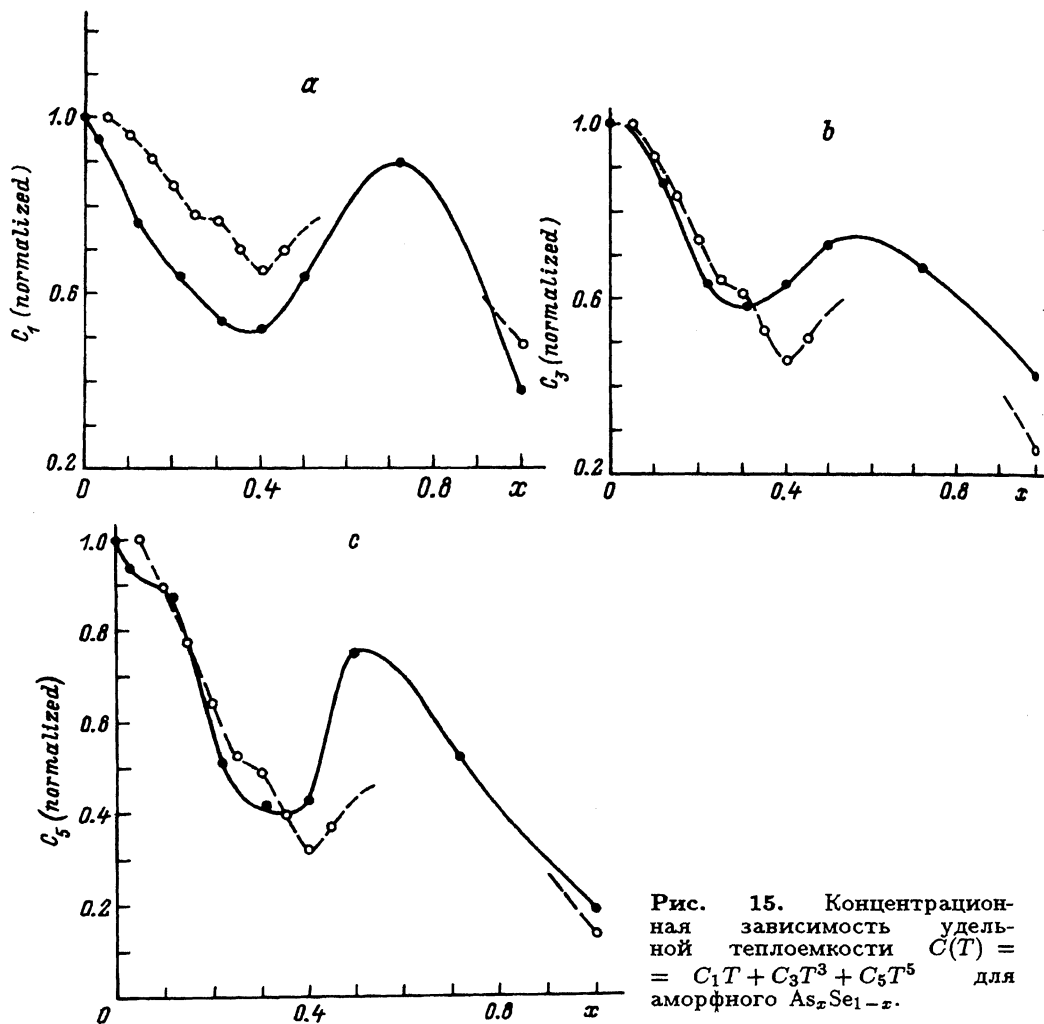


Рис. 15. Концентрационная зависимость удельной теплоемкости $C(T) = C_1T + C_3T^3 + C_5T^5$ для аморфного As_xSe_{1-x} .

Экспериментальные данные (темные точки, соединенные сплошной линией) нормированы на значение при $x = 0$. Теория: данные (светлые точки, соединенные штриховой линией) вычислены в соответствии с (6.40) для $0 < x < 0.45$ и $x = 1$; данные нормированы на значение при $x = 0.05$. Концентрационные зависимости ρ и ν взяты из [131] при комнатной температуре. Данные для чистого As взяты из [132]. Все линии проведены только для наглядности. а — коэффициент C_1 . Экспериментальные данные взяты из [18], а данные для чистого As — из [133]; б — коэффициент C_3 . Экспериментальные данные взяты из [18], а данные для чистого As — из [133]; в — коэффициент C_5 . Экспериментальные данные взяты из [134], а данные для чистого As — из [134, 135].

при $x \approx 0.7$: Сходную немонотонную концентрационную зависимость имели кубический вклад¹⁴ и вклад, пропорциональный пятой степени температуры (обусловленный ГО), подтверждая тем самым наличие связи между плотностью состояний ДУС и колебательными возбуждениями иной природы, ответственными за избыточную по сравнению с дебаевской теплоемкость.

Оказывается, что такое же немонотонное поведение обнаруживают и макроскопические параметры этих стекол: обратная скорость звука, сжимаемость и молярный объем [130]! Поэтому естественно взглянуть на экспериментальные данные [18] с точки зрения теории. Если только величины ρ , \bar{M} и v изменяются с концентрацией x , то можно ожидать следующую корреляцию [27,31]:

$$C_1 \propto \frac{\rho^{1/9}}{\bar{M}^{22/9} v^{7/3}}, \quad C_3 \propto \frac{1}{\rho^{7/9} \bar{M}^{8/9} v^{11/3}}, \quad C_5 \propto \frac{\bar{M}^{2/3}}{\rho^{5/3} v^5}. \quad (6.40)$$

К сожалению, мы не нашли экспериментальных данных, касающихся концентрационной зависимости величин ρ и v в $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ при низких температурах. Поэтому вынуждены были использовать данные при комнатной температуре, которые имелись лишь в области концентраций $0 < x < 0.45$ [131], и данные для чистого As [132]. Результаты представлены на рис. 15,а-с вместе с экспериментальными данными [18,31]. Корреляция прослеживается и в этом случае также. Это означает, что величина функции распределения $\Psi(0)$ и отношение \bar{M}/M почти не зависят (или зависят слабо) от x и основная концентрационная зависимость теплоемкости обусловлена концентрационной зависимостью величин v (в первую очередь), ρ и \bar{M} .

В заключение этого раздела несколько слов относительно универсальных свойств стекол при более высоких температурах, где модель АГВФ уже не применима. В статье Фримана и Андерсона [136] была сделана попытка подгонки экспериментальных данных по теплопроводности для различных стекол под расчет. Для описания области плато в вычислениях использовалось наряду с обычным механизмом рассеяния фононов на ДУС рассеяние неизвестной природы, пропорциональное ω^4 , где ω — частота фонона. Коэффициент пропорциональности ($1/Z$ в их обозначениях) оказался сильно скоррелированным со скоростью звука в стекле (рис. 16)

$$\frac{1}{Z} \propto v^{-4}. \quad (6.41)$$

Объяснения этой корреляции до сих пор не существовало.

¹⁴ Если происхождение линейного слагаемого и слагаемого, пропорционального пятой степени температуры в (6.39), комментарию не требует, то происхождение кубического вклада, видимо, требует пояснений. Дело в том, что в модели МАП все термодинамические величины являются некоторыми функциями отношения T/W . И если мы аппроксимируем теплоемкость некоторым полиномом по температуре, то это должен быть полином по отношению T/W . Строго говоря, исследуемый температурный интервал является промежуточным между низкими температурами, где работает представление о ДУС, и высокими температурами, где применимо описание посредством ГО.

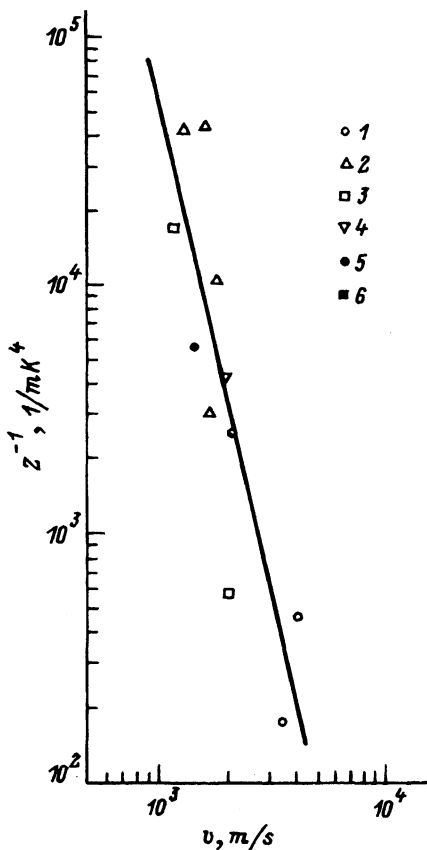


Рис. 16. Коэффициент пропорциональности Z^{-1} (ответственный за плато в теплопроводности) как функция скорости звука для различных аморфных тел и кристаллов, обнаруживающих стекловые свойства.

Линия имеет наклон v^{-4} (из [136]). 1 — силикаты, 2 — полимеры, 3 — Se, 4 — гель, 5 — $\text{KB}_{50}\text{KCN}_{50}$, 6 — PdSiCu .

В рамках модели МАП мы показали (см. (3.2)) [28], что физическая причина наличия такого механизма рассеяния в стеклах — это резонансное рассеяние фононов мягкими ГО, чья плотность состояний пропорциональна ω^4 . Используя оценки (6.34) и (6.36), мы получим из (3.2)

$$l_{\text{res, HO}}^{-1} \propto \frac{\Psi(0)\bar{M}}{\rho v^4} \left(\frac{M}{\bar{M}}\right)^{3/2} \omega^4, \quad (6.42)$$

т.е. коэффициент пропорциональности в (6.42) зависит от скорости звука в точности так, как было обнаружено в [136]: $1/Z \propto v^{-4}$.

Другое интересное соотношение было установлено совсем недавно [137]. Если T_{\min} и T_{\max} — положения минимума и максимума в температурной зависимости удельной теплоемкости $C(T)/T^3$ соответственно, а T_g — температура стеклования, то соотношение

$$R \equiv \frac{T_{\max}}{T_{\min}^{3/4} T_g^{1/4}} \approx 1.06 \quad (6.43)$$

оказывается практически одинаковым для 9 исследованных стекол с максимальным отклонением порядка 19%. Что по этому поводу можно сказать с точки зрения теории?

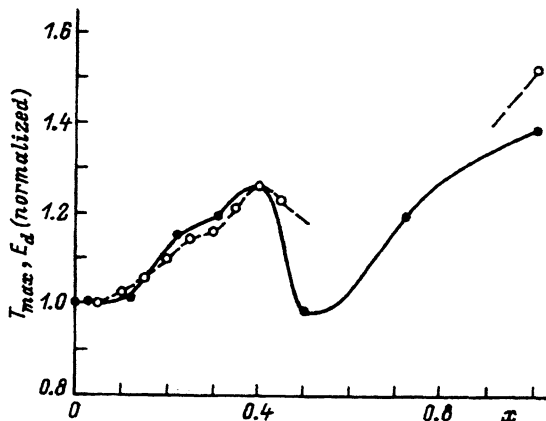


Рис. 17. Положение максимума T_{\max} в теплоемкости $C(T)/T^3$ (темные точки) и энергия делокализации E_d (светлые точки) как функция концентрации x в $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$.

Экспериментальные точки (из [134] и для чистого As из [135]) отнесены к значению при $x = 0$, где $T_{\max} = 3.725$ К для чистого Se. Теоретические значения E_d вычислены в соответствии с формулой (6.46) $E_d \propto v\rho^{1/3}/\bar{M}^{1/3}$ и нормированы на значения при $x = 0.05$. По поводу значений ρ и v , использованных для вычислений, см. подпись к рис. 15.

Как уже говорилось ранее (см. конец раздела 3.1), $T_{\min} \propto W$. Из критерия плавления Линдемана температура стеклования $T_g \propto \mathcal{E}_0$. А происхождение максимума в $C(T)/T^3$ связано с перестройкой плотности состояний ГО за счет их взаимодействия друг с другом (см. раздел 3.3, уравнение (3.40)), так что

$$T_{\max} \propto WC^{-1/3}. \quad (6.44)$$

Используя вышеупомянутые соотношения, а также (1.5) и (6.34), получаем

$$R \propto \frac{WC^{-1/3}}{W^{3/4}\mathcal{E}_0^{1/4}} \propto [\Psi(0)]^{-1/3}, \quad (6.45)$$

т.е. это отношение вообще не зависит от макроскопических параметров стекла!

Положение максимума в теплоемкости коррелирует также с величиной характеристической энергии E_d (3.40), которую можно выразить через макроскопические параметры стекла

$$E_d \simeq [\Psi(0)]^{-1/3} \frac{\hbar v \rho^{1/3}}{\bar{M}^{1/3}} \sqrt{\frac{\bar{M}}{M}} \propto \frac{v \rho^{1/3}}{\bar{M}^{1/3}}. \quad (6.46)$$

На рис. 17 показано практическое совпадение концентрационных зависимостей T_{\max} и E_d в соединениях $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ [31].

Таким образом, мы видим, что модель МАП позволяет объяснить многие универсальные свойства стекол в широком диапазоне температур, большинство из которых оставались не объясненными в течение последних 20 лет. Перечислим здесь наиболее важные из них.

В области низких температур модель МАП приходит практически к тем же результатам, что и модель ДУС, предложенная Андерсоном, Гальпериным, Вармой и независимо Филлипсом в 1972 г. (модель АГВФ). Последняя является частным случаем модели МАП. Модель МАП дает область применимости модели АГВФ и объясняет, почему последняя не работает при температурах больше нескольких градусов Кельвина. Она применима лишь при низких температурах $T \ll W/k$, где W — характеристическая энергия, описывающая движение частицы в потенциале x^4 . Типичное значение W/k в стеклах — это несколько градусов Кельвина. Оно может быть определено из положения минимума в температурной зависимости теплоемкости $C(T)/T^3$.

При более высоких температурах другие квазилокальные возбуждения ответственны за универсальные свойства стекол. Это прежде всего мягкие ГО, плотность состояний которых возрастает с ростом энергии $\propto E^4$ (что и приводит к появлению минимума в теплоемкости $C(T)/T^3$). Резонансное рассеяние фононов на этих осцилляторах приводит к возникновению плато в температурной зависимости теплопроводности. Они же приводят к линейной температурной зависимости скорости звука в стеклах при температурах выше нескольких градусов Кельвина.

Другой тип возбуждений — это РС — асимметричные двухъямные потенциалы с высокими барьерами, которые преодолеваются путем термической активации. Характерная температура кроссовера от туннелирования к термической активации T_c также определяется величиной W : $kT_c \approx W$. Эти двухъямные потенциалы ответственны за появление в некоторых стеклах так называемого релаксационного пика в поглощении ультразвука. Быстрые процессы релаксации в этих потенциалах приводят и к насыщению тепловыделения в стеклах в зависимости от начальной температуры.

Все три типа возбуждений ДУС, РС и ГО ответственны за низкочастотное комбинационное рассеяние света в стеклах. В рамках модели МАП можно связать температурную и частотную зависимость этого рассеяния с аналогичной зависимостью коэффициентов поглощения гиперзвука и ИК-излучения.

Быстро растущая с энергией плотность состояний гармонических осцилляторов приводит к тому, что при некоторой частоте ω_d длина свободного пробега фононов относительно их резонансного рассеяния на ГО сравнивается с их длиной волны. Выше этой частоты представление о фононах в стеклах теряет всякий смысл. Начиная с этой же энергии становится важным взаимодействие между квазилокальными осцилляторами. В результате этого взаимодействия их плотность состояний денормируется и становится линейной функцией энергии. Это приводит к появлению максимума в температурной зависимости $C(T)/T^3$ и знаменитому бозонному пику в комбинационном рассеянии света. По той же причине теплопроводность в стеклах при температурах выше плато, по-видимому, носит прыжковый характер (прыжки

происходят между отдельными осцилляторами) и снова растет с температурой.

В рамках модели МАП оказывается возможным связать микроскопические параметры ДУС с макроскопическими параметрами стекла, такими как скорость звука, плотность стекла и средняя масса атомов. Когда последние величины меняются в результате приложенного давления или изменения химического состава стекла, микроскопические параметры ДУС изменяются в соответствии с предсказаниями теории.

Все эти перечисленные факты можно рассматривать как доказательство того, что мягкие атомные потенциалы действительно существуют в структуре стекла и что именно они ответственны за универсальные свойства стекол. Модель МАП, являясь фактически теорией мягких атомных потенциалов, дает адекватное описание этих свойств. Она является в настоящее время мощным инструментом для понимания различных физических явлений в стеклах, а ее применение очень часто приносит замечательные результаты.

Я хочу выразить сердечную благодарность своим соавторам по работам, вошедшим в данный обзор: У.Бухинау, А.Вюрдеру, Ю.М.Гальперину, В.Л.Гуревичу, М.Ильину, В.Г.Карпову, Г.Лонайзену, Ж.Пелузу, С.Салингу, Х.Шоберу, дискуссии с которыми были чрезвычайно плодотворными. Кроме того, я очень признателен за многочисленные полезные обсуждения А.Г.Аронову, Г.Белессе, Г.Вайсу, Р.Ваше, Г.Касперу, В.И.Козубу, В.И.Мельникову, А.П.Соколову и З.Хунклингеру. Особо я хотел бы поблагодарить фонд Гумбольдта (Германия), Центр национальных научных исследований (Франция) и Исследовательский центр г.Юлиха (Германия) за финансовую поддержку, а также Университет г.Гейдельберга (Германия) и Университет г.Монпелье (Франция) за радушное гостеприимство во время работы над многими проблемами, затронутыми в данном обзоре.

Список литературы

- [1] Zeller R.C., Pohl R.O. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 2029.
- [2] Anderson P.W., Halperin B.I., Varma C.M. // Phil. Mag. 1972. V. 2. P. 1.
- [3] Phillips W.A. // J. Low. Temp. Phys. 1972. V. 7. P. 351.
- [4] Hunklinger S., Arnold W. // Physical Acoustics / Ed. W.P. Mason and R.N. Thurston. New York: Academic Press, 1976. V. 12. P. 155.
- [5] Hunklinger S., Raychaudhuri A.K. Progress in Low Temperature Physics / Ed. D.F. Brewer. Amsterdam: Elsevier, 1976. V. 9. P. 267.
- [6] Phillips W.A. // Rep. Prog. Phys. 1987. V. 50. P. 1657.
- [7] Amorphous Solids. Low-Temperature Properties / Ed. W.A. Phillips. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981.
- [8] Black J.L. Glassy Metals I / Ed. H.J. Güntherodt and H. Beck. Berlin: Springer, 1981. P. 245.
- [9] Freeman J.J., Anderson A.C. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 5684.
- [10] Bellessa G. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 1456.
- [11] Schwark N., Pobell F., Kubota M., Mueller R.M. // J. Low Temp. Phys. 1985. V. 58. P. 171.
- [12] Sahling S., Sähling A., Koláč M. // Solid State Commun. 1988. V. 65. P. 1031.
- [13] Stolen R.H. // Phys. Chem. Glasses. 1970. V. 11. P. 83.
- [14] Jäckle J. // Ref.[7]. P. 135.
- [15] Buchenau U., Prager M., Nücker N., Dianoux A.J., Ahmad N., Phillips W.A. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 5665.
- [16] Buchenau U., Zhou H.M., Nücker N., Gilroy K.S., Phillips W.A. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 1318.
- [17] Grace J.M., Anderson A.C. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 1901.

- [18] Brand O., v. Löhneysen H. // *Europhys. Lett.* 1991. V. 16. P. 455.
- [19] Schober H.R., Laird B.B. // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44. P. 6746; Laird B.B., Schober H.R. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. P. 636.
- [20] Schober H.R., Oligschleger C., Laird B.B. // *J. Non-Cryst. Solid.* 1993. V. 156-158. P. 965.
- [21] Oligschleger C., Schober H.R. // *Physica A* (in print).
- [22] Heuer A., Silbey R.J. // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 70. P. 3911.
- [23] Карпов В.Г., Клингер М.И., Игнатъев Ф.Н. // *ЖЭТФ.* 1983. Т. 84. С. 760.
- [24] Карпов В.Г., Паршин Д.А. // *Письма в ЖЭТФ.* 1983. Т. 38. С. 536.
- [25] Ильин М.А., Карпов В.Г., Паршин Д.А. // *ЖЭТФ.* 1987. Т. 92. С. 261.
- [26] Buchenau U., Galperin Yu.M., Curevich V.L., Schober H.R. // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. P. 5039.
- [27] Parshin D.A. // *Phys. Rev. B.* (in print).
- [28] Buchenau U., Galperin Yu.M., Curevich V.L., Parshin D.A., Ramos M.A., Schober H.R. // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46. P. 2798.
- [29] Parshin D.A. // *Phys. Rev. B.* (in print).
- [30] Parshin D.A., Sahling S. // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. P. 5677.
- [31] Parshin D.A., Liu X., v.Löhneysen H., Brand O. // *Z. Phys. B.* 1993. V. 93. P. 57.
- [32] Gurevich V.L., Parshin D.A., Pelous J., Schober S. // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. P. 16318.
- [33] Parshin D.A. // *Phys. Scri.* 1993. V. 49. P. 180.
- [34] Дядына Г.А., Карпов В.Г., Соловьев В.Н., Хрисанов В.А. // *ФТТ.* 1989. Т. 31. № 4. С. 148.
- [35] Карпов В.Г., Паршин Д.А. // *ЖЭТФ.* 1985. Т. 88. С. 2212.
- [36] Galperin Yu.M., Karpov V.G., Kozub V.I. // *Adv. Physics.* 1989. V. 38. N 6. P. 669.
- [37] Jäckle J. // *Z. Physik.* 1972. V. 257. P. 212.
- [38] Lasjaunias J.C., Ravex A., Vandorpe M., Hunklinger S. // *Solid State Comm.* 1975. V. 17. P. 1045.
- [39] Raychaudhuri A.K., Hunklinger S. // *Z. Phys. B.* 1984. V. 57. P. 113.
- [40] Doussineau P., Matecki M., Schön W. // *J. Physique.* 1983. V. 44. P. 101.
- [41] Graebner J.E., Golding B. // *Phys. Rev. B.* 1979. V. 19. P. 964.
- [42] Black J.L., Halperin B.I. // *Phys. Rev. B.* 1977. V. 16. P. 2879.
- [43] Hunklinger S., v.Schickfus M. // *Ref. [1].* P. 81.
- [44] Enss C. // *Ph.D Thesis.* Heidelberg University. 1991.
- [45] Classen J., Enss C., Bechinger C., Weiss G. // *To be published.*
- [46] Baier G., v.Schickfus M. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. P. 9952.
- [47] Golding B., v.Schickfus M., Hunklinger S., Dransfeld K. // *Phys. Rev. Lett.* 1979. V. 43. P. 1817.
- [48] Galperin Yu.M., Gurevich V.L., Kozub V.I. // *Europhys. Lett.* 1989. V. 10. P. 753.
- [49] Tielbörger D., Merz R., Erenfels R., Hunklinger S. // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. P. 2750.
- [50] Паршин Д.А. // 1991 (не опубликовано).
- [51] Гуревич В.Л. *Кинетика фоновых систем.* М.: Наука, 1980.
- [52] Phillips W.A., Buchenau U., Nücker N., Dianoux A.-J., Petry W. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 63. P. 2381.
- [53] Einstein A. // *Ann. Phys.* 1911. V. 35. P. 679.
- [54] Cahill D.G., Watson S.K., Pohl R.O. // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46. P. 6131.
- [55] Dietsche W., Kinder H. // *Phys. Rev. Lett.* 1979. V. 43. P. 1413.
- [56] Long A.R., Hanna A.C., McLeod A.M. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1986. V. 19. P. 467.
- [57] Duquesne J.Y., Bellessa G. // *Phil. Mag.* 1985. V. 52. P. 821.
- [58] Berret J.P., Meissner M. // *Z. Phys. B.* 1988. V. 70. P. 65.
- [59] Cahill D.G., Pohl R.O. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 35. P. 4067; Cahill D.G. // *Ph.D Thesis.* Cornell University. 1989.
- [60] Ng D., Sladek R.J. // *Phys. Rev. B.* 1975. V. 11. P. 4017.
- [61] Claytor T.N., Sladek R.J. // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 18. P. 5842.
- [62] Jacobsen H., Förderer M., Bischof J., Kasper G., Hunklinger S. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1991. V. 137&138. P. 989.
- [63] Keil R. // *Thesis.* Universität Heidelberg. 1992 (unpublished).
- [64] Duquesne J.Y., Bellessa G. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1986. V. 81. P. 319.

- [65] Vacher R., Pelous J., Plicque F., Zarembowitch A. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1981. V. 45. P. 397.
- [66] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред*. М.: Наука, 1982.
- [67] Martin A.J., Brenig W. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1974. V. 64. P. 163.
- [68] Benassi P., Gallo P., Ruocco G., Signorelli G., Mazzacurati V. // *Phil. Mag.* 1992. V. 65. P. 161.
- [69] Nemanich R.J. // *Phys. Rev. B*. 1977. V. 16. P. 1655.
- [70] Carini G., Frederico M., Fontana A., Saunders G.A. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. P. 3005.
- [71] Rodrigues P.A.M., Benassi P., Fontana A. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1992. V. 143. P. 274.
- [72] Malinovsky V.K., Sokolov A.P. // *Solid State Commun.* 1986. V. 57. P. 757.
- [73] Kawamura H., Fukumasu K., Hamada Y. // *Solid State Commun.* 1982. V. 43. P. 229.
- [74] Viras F., King T.A. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1190. V. 119. P. 65.
- [75] Elliot S.R. // *Europhys. Lett.* 1992. V. 19. P. 201.
- [76] Sokolov A.P., Kisliuk A., Soltwisch M., Quitmann D. // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 69. P. 1540.
- [77] Kojima S. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. P. 2924.
- [78] Гочияев В.З., Соколов А.П. // *ФТТ*: 1989. Т. 31. № 4. С. 21.
- [79] Gochiyaev V.Z., Malinovsky V.K., Novikov V.N., Sokolov A.P. // *Phil. Mag.* 1991. V. 63. P. 777.
- [80] Malinovsky V.K., Novikov V.N., Parshin P.P., Sokolov A.P., Zemlyanov M.G. // *Europhys. Lett.* 1990. V. 11. P. 43.
- [81] Ahmad N., Hutt K.W., Phillips W.A. // *J. Phys. C: Solid State Physics*. 1986. V. 19. P. 3765.
- [82] Berret J.F., Pelous J., Vacher R., Raychaudhuri A.K., Schmidt M. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1986. V. 87. P. 70.
- [83] Lorösch L., Couzi M., Pelous J., Vacher R., Lévassour A. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1984. V. 69. P. 1.
- [84] Lannin J.S. // *Solid State Commun.* 1973. V. 12. P. 947.
- [85] Heiman D., Hellwarth R.W., Hamilton D.S. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1979. V. 34. P. 63.
- [86] Hao C.H., Chase L.L., Mahan G.D. // *Phys. Rev. B*. 1976. V. 13. P. 4306.
- [87] Winterling G. // *Phys. Rev. B*. 1975. V. 12. P. 2432.
- [88] Theodorakopoulos N., Jäckle J. // *Phys. Rev. B*. 1976. V. 14. P. 2637.
- [89] Winterling G. // *Light Scattering in Solids* / Ed. M. Balkanski, R.C.C. Leite, S.P.S. Porto. Flammarion Sciences, Paris, 1976. P. 663.
- [90] Höhler R., Münzel J., Kasper G., Hunklinger S. // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 43. P. 9220.
- [91] Zimmermann J., Weber G. // *Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 46. P. 661.
- [92] Laponen M.T., Dynes R.C., Narayanamurti V., Carno J.P. // *Phys. Rev. B*. 1982. V. 25. P. 1161.
- [93] Koláč N., Neganov B.S., Sahling A., Sahling S. // *J. Low Temp. Phys.* 1987. V. 68. P. 285.
- [94] Bunyatova E.I., Sahling A., Sahling S. // *Solid State Commun.* 1990. V. 75. P. 125.
- [95] Sahling S. // *Solid State Commun.* 1989. V. 72. P. 497.
- [96] Koláč M., Neganov B.S., Sahling A., Sahling S. // *Solid State Commun.* 1986. V. 57. P. 425.
- [97] Sahling S., Sahling A., Neganov B.S., Koláč M. // *J. Low Temp. Phys.* 1986. V. 65. P. 289.
- [98] Sahling A., Sahling S. // *Mod. Phys. Lett.* 1988. V. B2. P. 1327.
- [99] Sahling A., Sahling S. // *J. Low Temp. Phys.* 1989. V. 77. P. 399.
- [100] Sahling S., Sievert J. // *Solid State Commun.* 1990. V. 75. P. 237.
- [101] Sahling S., Sahling A., Neganov B.S., Koláč M. // *Solid State Commun.* 1986. V. 59. P. 643.
- [102] Sahling S., Sahling A., Koláč M. // *J. Low Temp. Phys.* 1988. V. 73. P. 450.
- [103] Deye M., Esquinazi P. // *Z. Phys. B*. 1989. V. 76. P. 283.
- [104] Huang M., Sethna J.P. // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 43. P. 3245.
- [105] Langer S.A., Sethna J.P., Grannan E.R. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41. P. 2261.
- [106] Brey J.J., Prados A. // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 43. P. 8350.
- [107] Parshin D.A., Würger A. // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 46. P. 762.
- [108] Дядына Г.А., Карпов В.Г., Соловьев В.Н. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 9. С. 2661.
- [109] Hunklinger S., Piché L., Lasjaunias J.C., Dransfeld K. // *J. Phys. C*. 1975. V. 8. P. L423.

- [110] Van Maaren M.H., Olijhoek J.F., Parlevliet C. // *Solid State Commun.* 1980. V. 35. P. 867.
- [111] Grondey S., Lecomte G.V., v.Löhneysen H. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1984. V. 65. P. 139.
- [112] Smith T.L., Anthony P.J., Anderson A.C. // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 17. P. 4997.
- [113] Vanelstraete A., Laermans C. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. P. 6312.
- [114] v.Löhneysen H., Rüsing R., Sander W. // *Z. Phys. B.* 1985. V. 60. P. 323.
- [115] Bartell U., Hunklinger S. // *J. Physique.* 1982. V. 43. P. C9-C489.
- [116] Klein M.W. // *Phys. Rev. B.* 1976. V. 14. P. 5008.
- [117] Klein M.W., Fischer B., Anderson A.C., Anthony P.J. // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 18. P. 5887.
- [118] Klein M.W. // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29. P. 5825.
- [119] Yu C.C., Leggett A.J. // *Comments Condens. Matter Phys.* 1988. V. 14. P. 231.
- [120] Yu C.C. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 63. P. 1160.
- [121] Coppersmith S.N. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. P. 2315.
- [122] Leggett A.J. // *Physica B.* 1991. V. 169. P. 322.
- [123] Mariani C.S., Burdett J.K. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1990. V. 124. P. 1.
- [124] Reichert U. // Thesis. Universität Heidelberg, 1986 (unpublished).
- [125] Röhring V., Runge K., Kasper G. // PHONONS-89. Proc. Int. Conf. (Ed. S. Hunklinger, W. Ludwig, G. Weiss). 1990. V. 1. P. 477.
- [126] Härdle H. // Thesis. Universität Heidelberg. 1985 (unpublished); Härdle H., Weiss G., Hunklinger S. // *Z. Phys. B.* 1987. V. 65. P. 291.
- [127] Welsch W. // Thesis. Universität Heidelberg, 1986 (unpublished).
- [128] Devaud M., Prieur J.-Y. // *J. Physique Coll.* 1982. V. 43. P. C9-C497.
- [129] Calemczuk R., de Gøer A.M., Salce B., Maynard R. // Phonon Scattering in Condensed Matter V. Proc. 5th Int. Conf. (Ed. A.C. Anderson J.P. Wolfe), 1986. P. 26.
- [130] Feltza A., Aust H., Blayer A. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1983. V. 55. P. 179.
- [131] Ito Y., Kashida S., Murase K. // *Sol. State Commun.* 1988. V. 65. P. 449.
- [132] Brassington M.P., Lambon W.A., Miller A.J., Saunders G.A., Yoğurtçu Y.K. // *Phil. Mag. B.* 1980. V. 42. P. 127.
- [133] Jones D.P., Phillips W.A., Lasjaunias J.C. // *Solid State Commun.* 1982. V. 41. P. 255.
- [134] Liu X., v.Löhneysen H. // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. P. 13486.
- [135] Jones D.P., Thomas N., Phillips W.A. // *Phil. Mag. B.* 1978. V. 38. P. 271.
- [136] Freeman J.J., Anderson A.C. // Phonon Scattering in Condensed Matter V. Proc. of 5th Int. Conf. (Ed. A.C. Anderson and J.P. Wolfe). 1986. P. 32.
- [137] Gil L., Ramos M.A., Bringer A., Buchenau U. // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 70. P. 182.

Санкт-Петербургский

государственный технический университет

Поступило в Редакцию

31 января 1994 г.