

УДК 548.4 : 536.75.001

УЧЕТ ЛОКАЛЬНОГО АНГАРМОНИЗМА ПРИ ОПИСАНИИ ДИНАМИКИ ЛИНЕЙНОЙ ЦЕПОЧКИ С ВАКАНСИЕЙ

Е. И. Саламатов

В псевдогармоническом приближении исследуется динамика линейной цепочки с вакансией, ангармоническое взаимодействие которой локализовано на ближайших к дефекту атомах. Полученные результаты позволяют по-новому интерпретировать некоторые данные, касающиеся элементарного акта диффузии.

Недавно в работе [1] вычислялась частота диффузионных прыжков различных дефектов в линейной цепочке. Расчеты проводились в рамках статистического подхода Виньярда [2], согласно которому в рассмотрение вводятся два состояния кристалла: основное, соответствующее минимуму потенциальной энергии системы, и активированное, которому соответствует седловая точка потенциальной энергии в конфигурационном пространстве. В общем случае нахождение конфигурации атомов кристалла в активированном состоянии представляет собой сложную вычислительную задачу. В простой модели, предложенной авторами работы [1], эта конфигурация находится из геометрических соображений, что позволяет получить точный (по отношению к нахождению активированного состояния) результат. Для вычисления частоты диффузионных прыжков были найдены собственные частоты системы в основном и активированном состояниях, что, согласно [2], делается в гармоническом приближении. Простота рассматриваемой системы позволяет исследовать ее динамику за пределами гармонического приближения и качественно понять влияние ангармонических эффектов на диффузионные характеристики.

Для простоты рассмотрим бесконечную линейную одноатомную цепочку с периодом, равным единице, между ближайшими атомами которой действует гармонический потенциал $U(R) = A(R-1)^2$. Пусть при образовании вакансии в узле 0 между атомами 1 и $\bar{1}$ «включается» двухъямный потенциал $V(R)$ вида [3]

$$V(R) = A(R - 3/2)^2/2 + B \exp[-a(R - 3/2)^2] \equiv A(R - 3/2)^2/2 + \Phi(R), \quad (1)$$

образующий два минимума глубиной $E_0 = B[1 - (1 + \ln \alpha)/\alpha]$, расположенных на расстоянии $2x_0 = \sqrt{\ln \alpha/\alpha}$ друг от друга. (Здесь $\alpha = 2Ba/A$). При $x_0 = 1/2$ образование вакансии не приведет к статическим смещениям атомов цепочки и рассматриваемая модель будет аналогична модели, предложенной в работе [1].

Гамильтониан рассматриваемой задачи имеет вид

$$H = \sum_N \hat{p}_N^2/2M + \frac{1}{4} \sum_{N, L \neq 1, \bar{1}} \hat{K}_{NL} (s_N - s_L)^2 + V(R_1 - R_{\bar{1}}), \quad (2)$$

где M — масса атома цепочки; \hat{p} — оператор импульса; $\hat{K}_{NM} = \partial^2 U / \partial R^2 = = 2A$ — матрица силовых констант идеальной гармонической цепочки; s_N — смещение атома N от равновесного положения, определенного в гар-

моническом приближении. Зависящие от температуры новые положения равновесия $b_N = \langle s_N \rangle$ должны удовлетворять уравнению [4]

$$\partial F / \partial b_N = -kT \frac{\partial}{\partial b_N} \text{Sp} (\exp(-H/kT)) = \frac{\partial}{\partial b_N} \langle H \rangle = 0, \quad (3)$$

F — свободная энергия системы.

Вводя динамические смещения атомов $u_N = s_N - b_N$ из гамильтониана (2), получаем систему уравнений относительно b_N , в «гармонической» части которой ($|N| > 1$) имеем

$$2b_N = b_{N-1} + b_{N+1}.$$

Выражая отсюда b_1 и b_2 по рекуррентным соотношениям через $b_{N \gg 1}$ и переходя к пределу $N \rightarrow \infty$, получаем

$$b_1 = \lim_{N \rightarrow \infty} (Nb_N - (N-1)b_{N-1}) = b_2 = \lim_{N \rightarrow \infty} ((N-1)b_N - (N-2)b_{N-1}).$$

Следовательно, использование гамильтониана (2) приводит к тому, что положения равновесия атомов левой и правой относительно вакансии половины цепочки смещаются на одну величину $b_N = b_{N+1}$ ($N \neq -1$), т. е. возмущение, обусловленное ангармонизмом, локализуется только на двух узлах цепочки (1 и $\bar{1}$), сохраняя центр инверсии в узле 0.

Для дефектной части цепочки ($|N|=1$) условие равновесия в псевдогармоническом приближении [5] имеет вид

$$Ab + \Phi(b) = 0,$$

где $b = b_{\bar{1}} - b_1 + 1/2$; $\Phi(x)$ — ангармоническая часть потенциала (1), усредненная по колебаниям атомов [3]

$$\Phi(x) = \langle \Phi(x+u) \rangle \approx \exp\left[\frac{1}{2} \langle (u_1 - u_{\bar{1}})^2 \rangle \nabla^2\right] \frac{B}{\sqrt{1+y}} \exp\left(-\frac{ax^2}{1+y}\right),$$

$y = 2a \langle (u_1 - u_{\bar{1}})^2 \rangle_c$ — безразмерный коррелятор. С учетом явного вида перенормированного потенциала получаем уравнение для b

$$b \left[1 - \frac{a}{(1+y)^{3/2}} \exp\left(-\frac{ab^2}{1+y}\right) \right] = 0, \quad (4)$$

два решения которого соответствуют различным температурным интервалам. Нетрудно понять, что не зависящее от температуры решение соответствует высоким температурам, когда выражение в квадратных скобках при больших y не обращается в нуль.

Для самосогласованного нахождения коррелятора y , входящего в выражение (4), требуется исследовать динамические свойства цепочки, что было сделано в рамках метода функций Грина от операторов смещения [4, 5].

Уравнение движения Фурье-образа функции Грина с гамильтонианом (2) в псевдогармоническом приближении имеет вид

$$\sum_M \hat{G}_{NM}^{-1}(\omega) G_{ML}(\omega) = \delta_{NL} + \sum_M V_{NM} G_{ML}(\omega^2),$$

где $G(\omega)$ — функция Грина идеальной цепочки

$$\hat{G}_{NM}(\omega + i\varepsilon) = -i \exp(iz(R_N - R_M)) / 4A \sin z,$$

$$\sin z = 2\omega \sqrt{\omega_L^2 - \omega^2} / \omega_L^2,$$

$\omega_L = \sqrt{8A/M}$ — максимальная частота колебаний; $V_{NM} = K_{NM} - \hat{K}_{NM}$ — возмущение, локализованное на узлах 1 и $\bar{1}$, для которого с потенциалом (1) имеем

$$V_{11} = -V_{\bar{1}\bar{1}} = -A \left[1 + \frac{aA}{(1+y)^{3/2}} \exp\left(-\frac{ab^2}{1+y}\right) \left(1 - \frac{2ab^2}{1+y}\right) \right].$$

Коррелятор y выражается через матричные элементы функции Грина с помощью соотношения

$$y = 2a \int_0^{\infty} \frac{d\omega^2}{\omega} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \left[-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_g(\omega + i\varepsilon) \right] \approx$$

$$\approx 4akT \int_0^{\infty} \frac{d\omega^2}{\omega^2} \left[-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_g(\omega + i\varepsilon) \right] = -4akT \operatorname{Re} G_g(0 + i\varepsilon), \quad (5)$$

где $G_g(\omega) = G_{11}(\omega) - G_{1\bar{1}}(\omega)$, а индекс « g » указывает, что вклад в y дают только колебания g -типа, симметричные относительно инверсии. Приближенное неравенство относится к пределу высоких температур $kT \gg \hbar\omega$, которым и будем пользоваться, полагая, что $M \gg 1$. Выражение (5) пред-

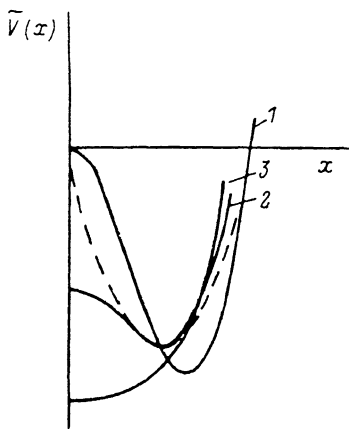


Рис. 1. Вид перенормированного потенциала $\tilde{V}(x)$ при различных температурах.

1 — $\tau=0$, 2 — $\tau=\tau_c-0$, 3 — $\tau=\tau_c+0$. Штриховой линией изображен псевдогармонический потенциал при $\tau=\tau_c-0$.

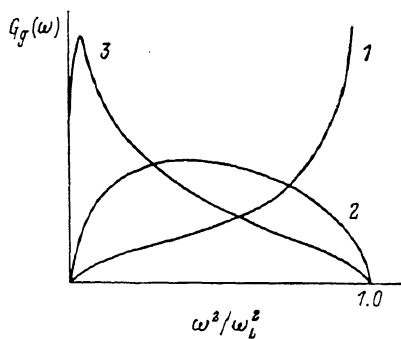


Рис. 2. Частотный спектр коррелятора $\langle (u_1 - u_{\bar{1}})^2 \rangle$ при тех же, что и на рис. 1, температурах.

ставляет собой условие самосогласования для уравнения (4), с помощью которого получаем уравнение для y

$$y = \frac{\tau E_0}{2B \ln [\alpha / (1+y)^{3/2}]} \quad (b \neq 0), \quad (6a)$$

$$y = \frac{\tau E_0}{B (1 - \alpha / (1+y)^{3/2})} \quad (b = 0), \quad (6b)$$

где $\tau = kT/E_0$ — приведенная температура.

Неустойчивость низкотемпературного решения (6a) проявляется в расхождении производной $\partial \tau / \partial y$. При температуре неустойчивости τ_c коррелятор y_c удовлетворяет уравнению

$$\ln \frac{\Gamma \alpha}{(1+y_c)^{3/2}} = \frac{3}{2} \frac{y_c}{1+y_c},$$

которое позволяет из выражений (4) и (6a) получить и другие критические параметры системы

$$\tau_c = 3E_0 y_c^2 / \alpha B (1+y_c), \quad (7a)$$

$$b_c^2 = 3y_c / 2\alpha = 3 \langle (u_1 - u_{\bar{1}}^2) \rangle_c. \quad (7b)$$

При этих значениях параметров глубина псевдогармонической ямы $E_c = 1/2$. $V''(x=b_c) b_c^2 = 3\tau_c/2$, т. е. равна средней тепловой энергии атома, имеющего три степени свободы.

На рис. 1, 2 представлены результаты численных расчетов, проведенных для $B = Ae/8$, $a=4$. При этих значениях параметров динамика цепочки с вакансией в гармоническом приближении совпадает с динамикой идеальной цепочки $V_{11}(b=1/2, y=0)=0$. На рис. 1 представлен вид перенормированного потенциала $\tilde{V}(x)$ для различных температур. Штриховой линией показан псевдогармонический потенциал для $\tau = \tau_c - 0_+$. На рис. 2 представлен спектр коррелятора при тех же температурах. Аналогичные результаты получаются и при использовании степенного двухъямного потенциала $V(x) = -Ax^2/2 + Bx^4/4$. Следует отметить тот факт, что характерные средние значения кинетической и потенциальной (\bar{v}) энергий соответствуют трем степеням свободы у каждого атома рассмотренной одномерной системы. Очевидно, это связано с наличием трех возможных конфигураций атомов: двух низкотемпературных (свободная и занятая вакансия) и одной высокотемпературной.

Хотя приведенное в работе рассмотрение не является последовательным описанием элементарного акта диффузии, нам представляется полезным обсудить полученные результаты с этой точки зрения. Прежде всего отметим, что учет ангармонических эффектов только вблизи вакантного узла можно интерпретировать как флуктуацию температуры. При этом высокотемпературная конфигурация атомов соответствует седловой точке перехода из одного основного состояния (свободная вакансия) в другое (занятая вакансия). Именно такая конфигурация рассматривалась в работе [1] в качестве активированного состояния при диффузии вакансии в одномерном кристалле (закрытая мода). Из наших результатов следует, что ангармонические эффекты могут стабилизировать характеризующую седловую точку мнимую частоту, определенную в гармоническом приближении, и система может совершать колебания вблизи этого нового (динамического) положения равновесия. Понятно, что такие колебания не будут давать вклада в макроскопическую диффузию, но в машинном эксперименте будут фиксироваться как диффузионные прыжки с аномально малым временным интервалом между ними, меньшим, чем характерный дебаевский период. В экспериментах по машинному моделированию такие «обратные» прыжки были обнаружены [6] и в дальнейшем достаточно полно исследованы в ряде работ [7-11].

Учет локального ангармонизма позволяет понять механизм «срезания» гармонического потенциала для координаты реакции, введенного Флинном [12] для объяснения малых по сравнению с длиной диффузионного прыжка динамических смещений. Согласно нашим результатам, «срезание» может быть обусловлено перенормировкой эффективного потенциала для координаты реакции. Существование такой перенормировки подтверждают результаты работы [13]. Потенциал, восстановленный из зависимости силы сопротивления, действующей на диффузанта в процессе элементарного акта (см. рис. 3 работы [13]), качественно будет совпадать с потенциалом, изображенным на рис. 1 для $\tau = \tau_c - 0_+$.

Таким образом, проведенное исследование позволило получить правильное активированное состояние для диффузии вакансии в одномерном кристалле и дать новую интерпретацию некоторым ранее полученным результатам.

Л и т е р а т у р а

- [1] Vineyard G. H., Krumhansl J. A. Phys. Rev. B, 1985, vol. 31, N 8, p. 4929—4939.
- [2] Vineyard G. H. J. Phys. Chem. Solids, 1957, vol. 3, N 1—2, p. 121—127.
- [3] Plakida N. M., Ivanov V. V. Phys. Stat. Sol. (b), 1980, vol. 101, N 2, p. 627—635.
- [4] Плакида Н. М. В кн.: Статистическая физика и квантовая теория поля. М.: Наука, 1973, с. 205—240.
- [5] Plakida N. M., Siczos T. Acta Physica Hungar, 1978, vol. 45, N 1, p. 37—74.
- [6] Da Fano A., Jacucci G. Phys. Rev. Lett., 1977, vol. 39, N 15, p. 950—953.

- [7] *Flynn C. P., Jacucci G.* Phys. Rev. B, 1982, vol. 32, N 10, p. 6225—6234.
- [8] *Jacucci G., Toller M., DeLorenzi G., Flynn C. P.* Phys. Rev. Lett., 1984, vol. 52, N 4, p. 295—298.
- [9] *DeLorenzi G., Flynn C. P., Jacucci G.* Phys. Rev. B, 1984, vol. 30, N 10, p. 5430—5448.
- [10] *Toller M., Jacucci G., DeLorenzi G., Flynn C. P.* Phys. Rev. B, 1985, vol. 32, N 4, p. 2082—2095.
- [11] *Gillan M. J., Harding J. U., Takeno R.-J.* J. Physics C, 1980, vol. 20, N 16, p. 2331—2346.
- [12] *Flynn C. P.* Phys. Rev., 1968, vol. 171, N 3, p. 682—698.
- [13] *Ватник М. П., Михайлин А. И.* ФТТ, 1985, т. 27, № 12, с. 3586—3590.

Физико-технический институт
УрО АН СССР
Ижевск

Поступило в Редакцию
9 марта 1988 г.
