

Природа мягких колебательных мод в металлических стеклах

© В.М. Маничев, Е.А. Гусев

Российский научный центр "Курчатовский институт",
123182 Москва, Россия

E-mail: manichev@dni.polyn.kiae.su

(Поступила в Редакцию 17 июля 1998 г.)

Представлена общая теория колебательных возбуждений в металлических стеклах, основанная на дисклинационной модели структуры твердых тел с локальной икосаэдрической симметрией. Использовано представление неортогональных плоских волн, что позволяет выделить в гамильтониане диагональные члены, а также члены, описывающие рассеяние этих волн на флуктуациях плотности и силовых констант, а также на топологических флуктуациях структуры. Для функции Грина получено и решено уравнение Дайсона. Получено аналитическое выражение для плотности колебательных состояний стекла. Обсуждается природа мягких колебательных мод. Показано, что эти моды являются резонансными модами, наличие которых обусловлено флуктуациями плотности и силовых постоянных. Особо обсуждается роль рассеяния вперед и характер пространственного изменения амплитуды данных мод.

В настоящее время отсутствует аналитическая теория колебательных возбуждений реальных трехмерных металлических стекол. Если в одномерном случае имеется, по крайней мере, формальное аналитическое решение проблемы [1], то в трехмерном — лишь результаты компьютерного моделирования [2,3]. Вычисление колебательного спектра так называемого "Политопы 120" — идеальной икосаэдрической упаковки трехмерной сферы S^3 [4,5], является красивой математической задачей, слишком отдаленно связанной с колебательным спектром реальных стекол и, следовательно, не способной объяснить характерных особенностей наблюдаемых спектров. В частности, в рамках такого подхода бессмысленна постановка задачи о мягких модах или локализации. С другой стороны, именно "избыточные" мягкие моды, наличие которых при частотах $\omega \sim 0.1\omega_D$ (ω_D — частота Дебая) обнаружено во всех металлических стеклах (см. обзор [2]), составляют наименее понятую сегодня область колебательного спектра. Очевидно, что решение данной задачи непосредственно связано с решением задачи аналитического вычисления спектра, т.е. с возможностью аналитического вычисления спектра собственных значений динамической матрицы стекла. Основной сложностью здесь является отсутствие в узельном представлении простого базиса типа идеальной кристаллической решетки в теории неупорядоченных сплавов и несоизмеримых кристаллов. Здесь, в отличие от кристаллов, фазовые функции e^{ikr_i} , где r_i — положение равновесия i -го атома, не образуют ортогонального базиса преобразования, и формальный переход в \mathbf{k} -представление для смещений и импульсов не сохраняет канонического вида уравнений движения [6]. С другой стороны, в экспериментальных исследованиях типа неупругого рассеяния нейтронов начальным возбужденным колебательным состоянием являются как раз плоские волны [7]. Решением проблемы является использование функций биортогонализованных по отношению к указанным фазовым функциям [8]. Далее будет показано, что такой подход, сохраняя канонический вид

уравнений движения, позволяет выделить в гамильтониане диагональные члены, описывающие возбуждения типа плоских волн, и недиагональные члены, описывающие рассеяние этих волн на флуктуациях плотности и силовых констант, а также на топологических флуктуациях структуры. При достаточно общих предположениях данная задача рассеяния допускает точное решение, что позволяет найти функции Грина и, соответственно, спектр колебательных возбуждений. В заключительном разделе мы покажем, как в рамках предлагаемой теории решается указанная проблема мягких колебательных мод.

1. Топологические особенности структуры металлических стекол

Принципиальным параметром любой модели структуры металлического стекла является координационное число Z . Пространственная корреляция координационных чисел формализуется в рамках дисклинационной модели стекла [9,10]. В случае "идеальной" одноатомной структуры $Z = 12$ для атомов с икосаэдрическим окружением и $Z = 14, 15$ и 16 для атомов, расположенных в центрах базовых полиэдров Франка–Каспера [11]. Атомы с $Z = 14, 15$ и 16 образуют связную (в общем случае, многосвязную) линейную структуру, называемую дисклинационной сеткой (сеткой "отрицательных" дисклинаций), или в терминологии Франка–Каспера "basic skeleton" [12]. С точки зрения дисклинационной модели структуры металлических стекол, квазикристаллов и кристаллических фаз Франка–Каспера различаются только характером пространственного упорядочения дисклинаций [11]. В металлических стеклах дисклинации неупорядочены, в фазах Франка–Каспера они образуют кристаллоподобную периодическую структуру с дальним трансляционным порядком [13], в квазикристаллах дисклинации образуют сложные иерархические структу-

ры [14] типа иерархии непересекающихся додекаэдрических сеток в икосаэдрических квазикристаллах [15]. Самые известные фазы Франка–Каспера состоят из атомов, координационные числа которых принимают только два значения: так, например, в фазе A15 кроме атомов с $Z = 12$ присутствуют только атомы с $Z = 14$, $Z = 15$ — в фазе C15 и $Z = 16$ — в фазе Лавеса [13]. (В экзотических фазах со сложной дисклинационной структурой имеются все перечисленные типы атомов.) Относительное число атомов с $Z = 12$, 14 и 16 в икосаэдрических квазикристаллах — 63 : 7 : 30 [15]. Таким образом, можно ожидать, что ”идеальное” одноатомное стекло формируется из атомов двух основных типов: $Z = 12$ и еще одного, координационное число которого зависит от характера межатомных сил. Остальные типы ($Z = 14$ и $Z = 15$, например, если $Z = 16$ является доминирующим) можно рассматривать как ”примеси” или топологические флуктуации в дисклинационной сетке. ”Неидеальная” или неотрелаксированная моноатомная структура приводит к координационным числам $Z = 13, 11, 10, 9$ и 8, обусловленным присутствием так называемых ”положительных” дисклинаций [9]. Появление ”положительных” дисклинаций компенсируется таким же дополнительным количеством ”отрицательных”, так что полная плотность дисклинаций, с учетом их знака, остается постоянной. Столь же разнообразная дисклинационная структура возникает в реальных многокомпонентных стеклах. При этом атомы одного типа предпочитают занимать вполне определенные места. Так, например, атомы металлоидов, имея сравнительно небольшие размеры, занимают в основном места с низкими координационными числами. Несмотря на такое разнообразие распределение по координационным числам имеет и в этом случае два отчетливых пика [16]. Таким образом, избегая ненужных усложнений, приходим к следующей упрощенной динамической модели. Разделим с точки зрения колебательной динамики все атомы на два основных класса (A-атомы и B-атомы) и один ”примесный” класс (c-атомы). Хотя основным критерием разделения атомов по классам в нашей модели является координационное число конкретного атома, указанная выше корреляция между типом атома и его координационным числом позволяет также характеризовать каждый класс определенной массой атома, представителя класса, и определенным набором силовых постоянных. Отметим, что данная корреляция, очевидно, не является строгой и, как будет видно далее, обязательной для дальнейших вычислений. Тем не менее она может быть полезной как для сравнения с экспериментальными данными, так и для их интерпретации. С другой стороны, отклонения от указанного соответствия могут быть учтены как в рамках излагаемого ниже подхода, так и с помощью известных методов, типа приближения когерентного потенциала, разработанных для систем с беспорядком за-мещения.

2. Гамильтониан и функции Грина в представлении неортогональных плоских волн

Гамильтониан колебательных возбуждений имеет в гармоническом приближении следующий стандартный вид:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_n \sum_{i_n} \frac{(P_{i_n}^\alpha)^2}{2M_{i_n}} + \sum_{i_c} \frac{(P_{i_c}^\alpha)^2}{2M_{i_c}} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_n \sum_{n'} \sum_{i_n} \sum_{i_{n'}} \left(A_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta} + \Delta A_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta} \right) u_{i_n}^\alpha u_{i_{n'}}^\beta \\
 & + \sum_n \sum_{i_n} \sum_{i_c} B_{i_n i_c}^{\alpha\beta} u_{i_n}^\alpha w_{i_c}^\beta \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i_c} \sum_{i_c'} C_{i_c i_c'}^{\alpha\beta} w_{i_c}^\alpha w_{i_c'}^\beta.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь $u_{i_n}^\alpha$ и $P_{i_n}^\alpha$ — декартовы компоненты смещения и импульса i_n -го атома n -го класса ($n = A, B$), положение равновесия которого r_{i_n} , а M_{i_n} — соответствующая масса. Величины, относящиеся к c -атомам имеют индекс i_c . Поскольку это не вызовет далее недоразумений, для упрощения записи по дважды повторяющимся греческим индексам будем подразумевать суммирование, не выписывая знак суммы явно.

Силовые постоянные удовлетворяют обычным соотношениям

$$\sum_{n'} \sum_{i_{n'}} \left(A_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta} + \Delta A_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta} \right) + \sum_{i_c} B_{i_n i_c}^{\alpha\beta} = 0, \tag{2}$$

$$\sum_{n'} \sum_{i_{n'}} B_{i_c i_{n'}}^{\alpha\beta} + \sum_{i_c'} C_{i_c i_c'}^{\alpha\beta} = 0. \tag{3}$$

Постоянные $\Delta A_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta}$ описывают влияние c -атомов. Они выделены условно для удобства, чтобы выполнялись соотношения

$$\sum_{n'} \sum_{i_{n'}} A_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta} = 0, \tag{4}$$

описывающие гипотетическую ситуацию, когда координационное число принимает только два значения. Мы значительно упростим без потери общности чисто формальную запись дальнейших результатов, в частности, соотношений (16)–(18), приняв диагональный вид для матрицы $C_{i_c i_c'}^{\alpha\beta}$:

$$C_{i_c i_c'}^{\alpha\beta} = C_{i_c} \delta_{i_c i_c'} \delta^{\alpha\beta}. \tag{5}$$

Диагональность по нижним индексам означает отсутствие прямого взаимодействия c -атомов, что выполняется при низкой концентрации последних. Матрицы $\Delta A_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta}$ и $B_{i_n i_c}^{\alpha\beta}$ запишем в следующем виде [17]:

$$B_{i_n i_c}^{\alpha\beta} = B_{i_c} f(r_{i_n} - r_{i_c}) \delta^{\alpha\beta}, \tag{6}$$

$$\Delta A_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta} = \sum_{i_c} A_{i_c} f(r_{i_n} - r_{i_c}) f(r_{i_{n'}} - r_{i_c}) \delta^{\alpha\beta}. \quad (7)$$

Уравнения (2)–(4) в этом случае дают

$$B_{i_c} = -\frac{C_{i_c}}{\sum_n \sum_{i_n} f(r_{i_n} - r_{i_c})}, \quad (8)$$

$$A_{i_c} = \frac{C_{i_c}}{\sum_n \sum_{n'} \sum_{i_n} \sum_{i_{n'}} f(r_{i_n} - r_{i_c}) f(r_{i_{n'}} - r_{i_c})}. \quad (9)$$

Пропорциональность всех силовых матриц $\delta^{\alpha\beta}$ приводит к скалярной модели, которая в явном виде будет использована лишь в следующем разделе, поскольку при выводе общих соотношений данного раздела она приводит лишь к незначительным упрощениям.

Нас интересует структура функции спектральной плотности $g(\omega)$, которая определяется через функцию Грина в узельном представлении

$$g(\omega) = -\frac{2\omega}{3\pi N} \text{Im Sp } MG(\omega + i\varepsilon), \quad \varepsilon \rightarrow +0. \quad (10)$$

Здесь число N — полное число атомов.

Будем использовать причинную функцию Грина

$$G_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta}(t) = -i \langle T (u_{i_n}^{\alpha}(t) u_{i_{n'}}^{\beta}(0)) \rangle, \quad (11)$$

где T есть оператор T -упорядочения, а $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по основному состоянию системы. Фурье-образы этих функций по времени удовлетворяют следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} M_{i_n} \omega^2 G_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta}(\omega) &= \delta_{nn'}^{\alpha\beta} \delta_{i_n i_{n'}} \\ &+ \sum_{n''} \sum_{i_{n''}} (A_{i_n i_{n''}}^{\alpha\gamma} + \Delta A_{i_n i_{n''}}^{\alpha\gamma}) G_{i_{n''} i_{n'}}^{\gamma\beta}(\omega) \\ &+ \sum_{i_c} B_{i_n i_c}^{\alpha\gamma} G_{i_c i_{n'}}^{\gamma\beta}(\omega), \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} M_{i_c} \omega^2 G_{i_c i_c'}^{\alpha\beta}(\omega) &= \delta^{\alpha\beta} \delta_{i_c i_c'} + \sum_n \sum_{i_n} B_{i_c i_n}^{\alpha\gamma} G_{i_n i_c'}^{\gamma\beta}(\omega) \\ &+ \sum_{i_c'} C_{i_c i_c'}^{\alpha\gamma} G_{i_c' i_c}^{\gamma\beta}(\omega), \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} M_{i_n} \omega^2 G_{i_n i_c}^{\alpha\beta}(\omega) &= \sum_{n'} \sum_{i_{n'}} (A_{i_n i_{n'}}^{\alpha\gamma} + \Delta A_{i_n i_{n'}}^{\alpha\gamma}) G_{i_{n'} i_c}^{\gamma\beta}(\omega) \\ &+ \sum_{i_c'} B_{i_n i_c'}^{\alpha\gamma} G_{i_c' i_c}^{\gamma\beta}(\omega), \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} M_{i_c} \omega^2 G_{i_c i_n}^{\alpha\beta}(\omega) &= \sum_{n'} \sum_{i_{n'}} B_{i_c i_{n'}}^{\alpha\gamma} G_{i_{n'} i_n}^{\gamma\beta}(\omega) \\ &+ \sum_{i_c'} C_{i_c i_c'}^{\alpha\gamma} G_{i_c' i_n}^{\gamma\beta}(\omega). \end{aligned} \quad (15)$$

Используя условие (5) на $C_{i_c i_c'}^{\alpha\beta}$ и равенство $G_{i_n i_c}^{\alpha\beta}(\omega) = G_{i_c i_n}^{\beta\alpha}(\omega)$, являющееся следствием коммутативности смещений, сразу получим

$$G_{i_c i_n}^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{M_{i_c}} \frac{\sum_{n'} \sum_{i_{n'}} B_{i_c i_{n'}}^{\alpha\gamma} G_{i_{n'} i_n}^{\gamma\beta}(\omega)}{\omega^2 - \omega_{i_c}^2}, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} G_{i_c i_c'}^{\alpha\beta}(\omega) &= \frac{\delta^{\alpha\beta} \delta_{i_c i_c'}}{M_{i_c} (\omega^2 - \omega_{i_c}^2)} \\ &+ \frac{\sum_n \sum_{i_n} \sum_{n'} \sum_{i_{n'}} B_{i_c i_n}^{\alpha\gamma} B_{i_c i_{n'}}^{\beta\delta} G_{i_n i_{n'}}^{\gamma\delta}(\omega)}{M_{i_c} M_{i_c'} (\omega^2 - \omega_{i_c}^2) (\omega^2 - \omega_{i_c'}^2)}, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} M_{i_n} \omega^2 G_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta}(\omega) &= \delta_{nn'}^{\alpha\beta} \delta_{i_n i_{n'}} \\ &+ \sum_{n''} \sum_{i_{n''}} (A_{i_n i_{n''}}^{\alpha\gamma} + D_{i_n i_{n''}}^{\alpha\gamma}) G_{i_{n''} i_{n'}}^{\gamma\beta}(\omega), \end{aligned} \quad (18)$$

где $\omega_{i_c}^2 = C_{i_c}/M_{i_c}$,

$$\begin{aligned} D_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta}(\omega) &= \sum_{i_c} \frac{M_{i_c} \omega_{i_c}^2 \omega^2}{\omega^2 - \omega_{i_c}^2} \\ &\times \frac{f(r_{i_n} - r_{i_c}) f(r_{i_{n'}} - r_{i_c})}{\sum_n \sum_{n'} \sum_{i_n} \sum_{i_{n'}} f(r_{i_n} - r_{i_c}) f(r_{i_{n'}} - r_{i_c})} \delta^{\alpha\beta}. \end{aligned}$$

Перейдем в смешанное (\mathbf{k}, \mathbf{r}) -представление [18], вводя коллективные переменные $U_n^{\alpha}(\mathbf{k})$ и $P_n^{\alpha}(\mathbf{k})$ для атомов классов A и B и рассматривая s -атомы в узельном представлении. В представлении неортогональных плоских волн [8] имеем

$$u_{i_n}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N_n}} \sum_{\mathbf{k}} U_n^{\alpha}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}r_{i_n}}, \quad (19)$$

$$P_{i_n}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N_n}} \sum_{\mathbf{k}} P_n^{\alpha}(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_{i_n}), \quad (20)$$

где N_n — количество атомов типа n , а $\psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_{i_n})$ — набор функций биортонормированных по отношению к $e^{i\mathbf{k}r_{i_n}}$, удовлетворяющих соотношениям

$$\frac{1}{N_n} \sum_{i_n} e^{i\mathbf{k}r_{i_n}} \psi_{n\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}_{i_n}) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (21)$$

$$\frac{1}{N_n} \sum_{i_n} e^{i\mathbf{k}r_{i_n}} \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_{i_n}) = \delta_{\mathbf{r}_{i_n} \mathbf{r}_{i_n'}}. \quad (22)$$

Будем предполагать, что по \mathbf{k} все состояния попадают в сферу радиуса $k_0 = \left(\frac{3N\pi^2}{V}\right)^{1/3}$, где V — полный объем

рассматриваемой системы. Гамильтониан в (\mathbf{k}, \mathbf{r}) -представлении имеет вид

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{1}{2} \sum_n \sum_{\mathbf{k}} P_n^\alpha(\mathbf{k}) \dot{U}_n^\alpha(\mathbf{k}) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_n \sum_{n'} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \Phi_{nn'}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') U_n^\alpha(\mathbf{k}) U_{n'}^\beta(\mathbf{k}') \\
 & + \frac{1}{2} \sum_n \sum_{n'} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \left(\frac{1}{\sqrt{N_n N_{n'}}} \sum_{i_n} \sum_{i_{n'}} \Delta A_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{i_n}} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}_{i_{n'}}} \right) \\
 & \times U_n^\alpha(\mathbf{k}) U_{n'}^\beta(\mathbf{k}') + \sum_{i_c} \frac{(P_{i_c}^\alpha)^2}{2M_{i_c}} \\
 & + \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i_c} \left(\frac{1}{\sqrt{N_n}} \sum_{i_n} B_{i_n i_c}^{\alpha\beta} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{i_n}} \right) U_n^\alpha(\mathbf{k}) w_{i_c}^\beta \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i_c} \sum_{i_c'} C_{i_c i_c'}^{\alpha\beta} w_{i_c}^\alpha w_{i_c'}^\beta, \quad (23)
 \end{aligned}$$

где

$$\Phi_{nn'}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{1}{\sqrt{N_n N_{n'}}} \sum_{i_n} \sum_{i_{n'}} A_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{i_n}} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}_{i_{n'}}},$$

а точка над $U_n^\alpha(\mathbf{k})$ как обычно означает дифференцирование по t . Используя соотношение

$$\dot{U}_n^\alpha(\mathbf{k}) = \frac{P_n^\alpha(-\mathbf{k})}{M_n} - \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \dot{U}_n^\alpha(\mathbf{k}') \frac{1}{N_n} \sum_{i_n} \frac{M_{i_n}}{M_n} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}_{i_n}},$$

первый член данного гамильтониана можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned}
 T = & \frac{1}{2} \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \frac{P_n^\alpha(\mathbf{k}) P_n^\alpha(-\mathbf{k})}{M_n} \\
 & - \frac{1}{2} \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} M_n(-\mathbf{k}, \mathbf{k}') P_n^\alpha(\mathbf{k}) \dot{U}_n^\alpha(\mathbf{k}'),
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 M_n(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \frac{1}{N_n} \sum_{i_n} \frac{M_{i_n}}{M_n} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}_{i_n}} (1 - \delta_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}'}), \\
 \overline{M}_n &= \frac{1}{N_n} \sum_{i_n} M_{i_n}.
 \end{aligned}$$

Диагональные по \mathbf{k} члены в H выделим в гамильтониан нулевого приближения H_0

$$\begin{aligned}
 H_0 = & \frac{1}{2} \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \frac{P_n^\alpha(\mathbf{k}) P_n^\alpha(-\mathbf{k})}{M_n} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_n \sum_{n'} \sum_{\mathbf{k}} \Phi_{nn'}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}) U_n^\alpha(\mathbf{k}) U_{n'}^\beta(-\mathbf{k}). \quad (24)
 \end{aligned}$$

H_0 приводит к следующему уравнению на собственные значения:

$$\overline{M}_n \omega^2 U_n^\alpha(\mathbf{k}) - \sum_{n'} \Phi_{nn'}^{\alpha\beta}(-\mathbf{k}, \mathbf{k}) U_{n'}^\beta(\mathbf{k}) = 0. \quad (25)$$

Поскольку $A_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta} = A_{nn'}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{i_n} - \mathbf{r}_{i_{n'}})$, функции $\Phi_{nn'}(-\mathbf{k}, \mathbf{k})$ можно переписать в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{nn'}^{\alpha\beta}(-\mathbf{k}, \mathbf{k}) &= \frac{1}{\sqrt{N_n N_{n'}}} \sum_{i_n} \sum_{i_{n'}} A_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{i_n} - \mathbf{r}_{i_{n'}})} \\
 &= \frac{\sqrt{N_n N_{n'}}}{V} \int A_{nn'}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) g_{nn'}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (26)
 \end{aligned}$$

где $g_{nn'}(\mathbf{r})$ — парциальная парная корреляционная функция.

Таким образом, уравнение (25), решения которого будем обозначать $\omega^2 = \omega_s^2(\mathbf{k}) \equiv \omega_\xi^2$, $\xi \equiv (\mathbf{k}, s)$, $-\xi \equiv (-\mathbf{k}, s)$, приводит к уравнению шестой степени на ω^2 , в котором все коэффициенты выражаются через известные в принципе функции: производные от межатомных потенциалов и парциальные парные корреляционные функции (с учетом сделанного выше замечания о корреляции типа атома и его координационного числа).

Функцию Грина $G_{\xi\xi'}(t)$ в \mathbf{k} -представлении определим с помощью операторов рождения a_ξ и уничтожения a_ξ^+ , вводимых стандартным образом

$$U_n^\alpha(\mathbf{k}) = \sum_S \sqrt{\frac{\hbar}{2M_n \omega_\xi}} e_n^\alpha(\xi) (a_\xi + a_{-\xi}^+), \quad (27)$$

$$P_n^\alpha(\mathbf{k}) = -i \sum_S \sqrt{\frac{\hbar \omega_\xi M_n}{2}} e_n^{\alpha*}(\xi) (a_{-\xi} - a_\xi^+), \quad (28)$$

$$G_{\xi\xi'}(t) = -i \langle T(A_\xi(t) A_{\xi'}(0)) \rangle. \quad (29)$$

Здесь $A_\xi = a_\xi + a_{-\xi}^+$, а $e_n^\alpha(\xi)$ — векторы поляризации, удовлетворяющие соотношениям

$$\begin{aligned}
 \sum_n e_n^\alpha(\xi) e_n^{\alpha*}(\xi') &= \delta_{SS'}, \\
 \sum_S e_n^\alpha(\xi) e_{n'}^{\beta*}(\xi) &= \delta_{nn'}^{\alpha\beta}. \quad (30)
 \end{aligned}$$

Функции Грина в обоих представлениях связаны очевидным соотношением

$$\begin{aligned}
 G_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta}(\omega) &= \frac{1}{2\sqrt{M_n M_{n'}} \sqrt{N_n N_{n'}}} \\
 &\times \sum_{\xi_1} \sum_{\xi_2} \frac{G_{\xi_1, -\xi_2}(\omega)}{\sqrt{\omega_{\xi_1} \omega_{\xi_2}}} e_n^\alpha(\xi_1) e_{n'}^{\beta*}(\xi_2) e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}_{i_n}} e^{-i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}_{i_{n'}}}. \quad (31)
 \end{aligned}$$

Подставим это соотношение в уравнение (18), умножим полученное уравнение на

$$\frac{1}{N_{n'}\sqrt{N_n M_n}} e_n^{\alpha*}(\xi) e_{n'}^\beta(\xi') \psi_{n'k'}^*(\mathbf{r}_{i_{n'}}) e^{-ik_1 r_{i_n}}$$

и просуммируем по n , n' , i_n и $i_{n'}$. Воспользовавшись условиями ортогональности (21) и (30), получим следующее уравнение на $G_{\xi_1, \xi_2}(\omega)$:

$$\begin{aligned} & \omega^2 \sum_n \sum_{i_n} \frac{M_{i_n}}{N_n M_n} \sum_{\xi_1} \frac{G_{\xi_1, -\xi'}(\omega)}{2\sqrt{\omega_{\xi_1} \omega_{\xi'}}} e_n^{\alpha*}(\xi) e_n^\alpha(\xi_1) e^{ik_1 r_{i_n}} e^{-ik_1 r_{i_n}} \\ & = \delta_{\xi \xi'} + \sum_{\xi_1} \frac{1}{2\sqrt{\omega_{\xi_1} \omega_{\xi'}}} (\Phi_{-\xi \xi_1} + D_{-\xi \xi_1}) G_{\xi_1, -\xi'}(\omega). \end{aligned} \quad (32)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \Phi_{\xi_1 \xi_2} & = \sum_n \sum_{n'} \frac{e_n^\alpha(\xi_1) e_{n'}^\beta(\xi_2)}{\sqrt{M_n M_{n'}}} \frac{1}{\sqrt{N_n N_{n'}}} \sum_{i_n} \sum_{i_{n'}} A_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta} e^{ik_1 r_{i_n}} e^{ik_2 r_{i_{n'}}}, \\ D_{\xi_1 \xi_2} & = \sum_n \sum_{n'} \frac{e_n^\alpha(\xi_1) e_{n'}^\beta(\xi_2)}{\sqrt{M_n M_{n'}}} \frac{1}{\sqrt{N_n N_{n'}}} \sum_{i_n} \sum_{i_{n'}} D_{i_n i_{n'}}^{\alpha\beta} e^{ik_1 r_{i_n}} e^{ik_2 r_{i_{n'}}}. \end{aligned}$$

Учитывая, что $\Phi_{-\xi \xi}$ есть матрица собственных значений гамильтониана H_0 в \mathbf{k} -представлении и, следовательно, $\Phi_{-\xi \xi} = \omega_\xi^2$, получаем следующее уравнение Дайсона в \mathbf{k} -представлении:

$$\begin{aligned} G_{\xi, -\xi'}(\omega) & = \frac{2\omega_\xi}{\omega^2 - \omega_\xi^2} \delta_{\xi \xi'} + \frac{2\omega_\xi}{\omega^2 - \omega_\xi^2} V_\xi^0 G_{\xi, -\xi'}(\omega) \\ & + \frac{2\omega_\xi}{\omega^2 - \omega_\xi^2} \sum_{\xi_1 \neq \xi} V_{-\xi \xi_1} G_{\xi_1, -\xi'}(\omega) \\ & - \omega^2 \frac{2\omega_\xi}{\omega^2 - \omega_\xi^2} \sum_{\xi_1 \neq \xi} M_{-\xi \xi_1} G_{\xi_1, -\xi'}(\omega). \end{aligned} \quad (33)$$

Здесь

$$\begin{aligned} V_\xi^0 & = \frac{D_{-\xi \xi}}{2\omega_\xi}, \quad V_{-\xi \xi_1} = \frac{\Phi_{-\xi \xi_1} + D_{-\xi \xi_1}}{2\sqrt{\omega_\xi \omega_{\xi_1}}}, \\ M_{-\xi \xi_1} & = \sum_n \sum_{i_n} \frac{M_{i_n}}{2N_n M_n \sqrt{\omega_\xi \omega_{\xi_1}}} e^{-ik_1 r_{i_n}} e^{ik_1 r_{i_n}} e_n^{\alpha*}(\xi) e_n^\alpha(\xi_1). \end{aligned}$$

Поскольку операторы a_ξ и a_ξ^+ диагонализуют H_0

$$H_0 = \sum_\xi \hbar \omega_\xi \left(a_\xi^+ a_\xi + \frac{1}{2} \right),$$

а соответствующая функция Грина равна

$$G_{\xi, \xi'}^0(\omega) \equiv G_\xi^0(\omega) \delta_{\xi, -\xi'} = \frac{2\omega_\xi}{\omega^2 - \omega_\xi^2 + i\varepsilon} \delta_{\xi, -\xi'}, \quad \xi \rightarrow +0,$$

уравнение Дайсона (33) принимает следующий вид:

$$G_{\xi, -\xi'}(\omega) = G_\xi^0 \delta_{\xi \xi'} + G_\xi^0 \sum_{\xi_1} \tilde{V}_{-\xi \xi_1} G_{\xi_1, -\xi'}(\omega). \quad (34)$$

Здесь

$$\tilde{V}_{-\xi \xi_1} = V_\xi^0 \delta_{\xi \xi_1} + (V_{-\xi \xi_1} - \omega^2 M_{-\xi \xi_1}) (1 - \delta_{\xi \xi_1}).$$

Отметим, что данное уравнение может быть получено и с помощью стандартной диаграммной техники [19]: задача с гамильтонианом (23) может быть сведена к задаче рассеяния во внешнем поле.

Поскольку из явного вида $\Phi_{\xi \xi_1}$, $D_{\xi \xi_1}$ и $M_{\xi \xi_1}$ следует, что ядро $\tilde{V}_{-\xi \xi_1}$ вырождено

$$\tilde{V}_{-\xi \xi_1} = \sum_i v_i(-\xi) v_i(\xi_1), \quad (35)$$

решение уравнения (34) легко находится:

$$\begin{aligned} G_{\xi, -\xi'}(\omega) & = G_\xi^0 \delta_{\xi \xi'} + G_\xi^0 G_{\xi'}^0 \\ & \times \sum_{i, j} v_i(-\xi) \left[\hat{I} - \hat{W}(\omega) \right]_{ij}^{-1} v_j(\xi'), \end{aligned} \quad (36)$$

где матрица $\hat{W}(\omega)$ имеет элементы следующего вида:

$$W_{ij}(\omega) = \sum_\xi G_\xi^0 v_i(\xi) v_j(-\xi).$$

Первый член равенства (36) описывает затравочные колебательные состояния в виде плоских волн, а второй — волны, рассеянные флуктуациями плотности (матрица $M_{\xi \xi_1}$), силовых постоянных (матрица $\Phi_{\xi \xi_1}$) и топологии (матрица $D_{\xi \xi_1}$). Результатом рассеяния является перенормировка затравочного спектра, образование локализованных и резонансных состояний. Функция Грина (36) является точным решением задачи определения колебательного спектра в гармоническом приближении. Формально количество членов в сумме (35) является макроскопической величиной порядка zN , где z — количество соседей, взаимодействующих с некоторым атомом. Однако, как будет показано ниже, ядро (35) может быть представлено в виде суммы всего нескольких членов.

3. Природа мягких мод

Как известно [18], в случае кристалла появление избыточных мод и резонансного пика в низкоэнергетической части спектра ($\omega \leq 0.1\omega_D$) обусловлено в основном наличием очень тяжелых ($M_c/M > 10$) или слабо связанных с решеткой примесей. Исследуем поведение в этой области энергий спектральной плотности стекла. Будем везде далее придерживаться скалярной модели и считать все атомы всех типов одинаковыми с массами, равными M . В этом случае $\Phi_{-\mathbf{k}\mathbf{k}_1}$ может быть записано

в следующем виде:

$$\begin{aligned}\Phi_{-\mathbf{k}\mathbf{k}_1} &= \frac{1}{MN} \sum_i \sum_{i'} A_{ii'} e^{-ik(r_i - r_{i'})} e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k})r_{i'}} \\ &= \frac{N}{V} \int \frac{A_{ii'}(r)}{M} g(r) e^{-ikr} dr \left(\frac{1}{N} \sum_i e^{i\mathbf{q}r} \right) \\ &= -\omega_{\mathbf{k}}^2 \frac{S_{\mathbf{q}}}{N},\end{aligned}\quad (37)$$

где $S_{\mathbf{q}} = \frac{1}{N} \sum_i e^{i\mathbf{q}r}$, $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}$. Далее, $S_{\mathbf{q}} S_{\mathbf{q}}^* = NS(\mathbf{q})$, где $S(\mathbf{q})$ — структурный фактор, который для стекла зависит только от модуля q и имеет следующий вид:

$$S(q) = 1 + \frac{N}{V} \int g(r) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr. \quad (38)$$

Поскольку $g(r) \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$, $S(q)$ при $q \rightarrow 0$ имеет δ -образный пик. Высота пика $\simeq N$, а характерная ширина $\sim 1/L$, где L — характерный масштаб порядка размера системы ($L^3 \simeq V$). Поскольку соседние состояния разделены по k интервалом также $\sim 1/L$, то имеется сильное рассеяние с предельно малым переданным импульсом, которое далее будем называть рассеянием вперед. В идеальном кристалле, с точностью до несущественных здесь векторов обратной решетки, выполняется точное соотношение $S(\mathbf{q}) = N\delta_{\mathbf{q},0}$ и рассеяние отсутствует. В стекле указанное рассеяние вперед описывается в потенциале $\tilde{V}_{-\mathbf{k}\mathbf{k}_1}$ вкладом, пропорциональным $\sum_{\Delta} \delta_{\mathbf{q},\Delta}$, где Δ — малая величина порядка $1/L$. Это, в свою очередь, вносит следующий вклад в функцию Грина:

$$G_{-\mathbf{k}\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\Delta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} (G_{-\mathbf{k}\mathbf{k}}) \Delta.$$

Второй член данной суммы имеет порядок $(kL)^{-1} \ll 1$ и может быть отброшен. Поэтому далее рассеяние вперед будем учитывать в виде, пропорциональном $N\delta_{\mathbf{q},0}$. В результате имеем

$$S_{\mathbf{q}} = s_0 N \delta_{\mathbf{q},0} + s(q) e^{i\varphi(q)}. \quad (39)$$

Здесь выбором начала координат фиксируется нулевое значение фазы сингулярного члена. Численный множитель s_0 , описывающий рассеяние вперед, характеризует отклонение сингулярной части структурного фактора от точной δ -функции идеального кристалла ($s_0 \leq 1$), а $s(q)$ — функция, ведущая себя подобно сингулярной части структурного фактора во всей области изменения q , т.е. сравнительно малая при малых q и порядка единицы при $q \geq k_0$. Поскольку $\varphi(0) = 0$, то при малых q фаза мала, а следовательно, мала и мнимая часть $S_{\mathbf{q}}$. Кроме того, как видно из соотношения (39), в формировании спектра при малых ω (малых k затравочного спектра) основную роль играет рассеяние вперед и можно пренебречь зависимостью от q несингулярной

части соотношения (39). Восстанавливая симметричный по \mathbf{k}, \mathbf{k}_1 вид несингулярной части $\Phi_{-\mathbf{k}\mathbf{k}_1}$ (его можно получить явно, рассматривая вместо соотношения (37) аналогичное соотношение для $\Phi_{-\mathbf{k}\mathbf{k}_1} \Phi_{-\mathbf{k}\mathbf{k}_1}^*$), имеем

$$\Phi_{-\mathbf{k}\mathbf{k}_1} = -s_0 \omega_{\mathbf{k}}^2 \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1} - \frac{s}{N} \omega_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}_1}. \quad (40)$$

Аналогичные соображения приводят к следующему виду остальных членов рассеивающего потенциала:

$$D_{-\mathbf{k}\mathbf{k}_1} = \frac{\omega_c^2 \omega^2}{\omega^2 - \omega_c^2} c \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1} + \frac{\omega_c^2 \omega^2}{\omega^2 - \omega_c^2} \frac{c}{N}, \quad (41)$$

$$\omega^2 M_{-\mathbf{k}\mathbf{k}_1} = s_0 \omega^2 \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1} + \frac{s}{N} \omega^2. \quad (42)$$

При решении уравнения Дайсона рассеяние вперед удобно учесть отдельно, и таким образом в сумме (35) остается всего два функционально различных члена. В результате в области низких частот имеем следующее выражение для функции Грина:

$$G_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1} \simeq P_{\mathbf{k}} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1} + \frac{P_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}_1} v(-\mathbf{k}) v(\mathbf{k}_1)}{1 - \sum_{\mathbf{k}'} P_{\mathbf{k}'} v(-\mathbf{k}') v(\mathbf{k}')}. \quad (43)$$

Здесь

$$P_{\mathbf{k}} = \frac{G_{\mathbf{k}}^0}{1 - G_{\mathbf{k}}^0 V_{\mathbf{k}\mathbf{k}}},$$

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}} = \frac{1}{2\omega_{\mathbf{k}}} \left(-s_0 \omega_{\mathbf{k}}^2 - s_0 \omega^2 + \frac{\omega_c^2 \omega^2}{\omega^2 - \omega_c^2} c \right),$$

$$v(-\mathbf{k}) v(\mathbf{k}_1) = \frac{1}{N \sqrt{\omega_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}_1}}} \left(-s \omega_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}_1} - s \omega^2 + \frac{\omega_c^2 \omega^2}{\omega^2 - \omega_c^2} c \right).$$

Отсюда видно, что в этой области перенормировка затравочного спектра обусловлена в основном рассеянием вперед и определяется уравнением

$$1 - G_{\mathbf{k}}^0 V_{\mathbf{k}\mathbf{k}} = 0, \quad (44)$$

а резонансные частоты определяются из решения обобщенного уравнения Лифшица

$$\text{Re} \left(1 - \sum_{\mathbf{k}'} P_{\mathbf{k}'} v(-\mathbf{k}') v(\mathbf{k}') \right) = 0. \quad (45)$$

Используя дебаевское приближение для затравочного спектра ($3\omega^2/\omega_D^3$), получим следующие выражения для резонансной частоты ω_R и спектральной плотности при $\omega \ll \omega_D$:

$$\omega_R^2 = \frac{\omega_D^2}{3} \frac{(1-s_0)(1-s_0-s)}{(1+s_0)(1+2s)} \left\{ 1 - \frac{2+s_0}{1+s_0} c \right\}, \quad (46)$$

$$g(\omega) = g_0(\omega) + \Delta g(\omega), \quad (47)$$

где

$$g_0(\omega) = 3 \left(1 + \frac{2+3s_0}{2(1+s_0)} c \right) \frac{(1+s_0)^{1/2} \omega^2}{(1-s_0)^{3/2} \omega_D^3},$$

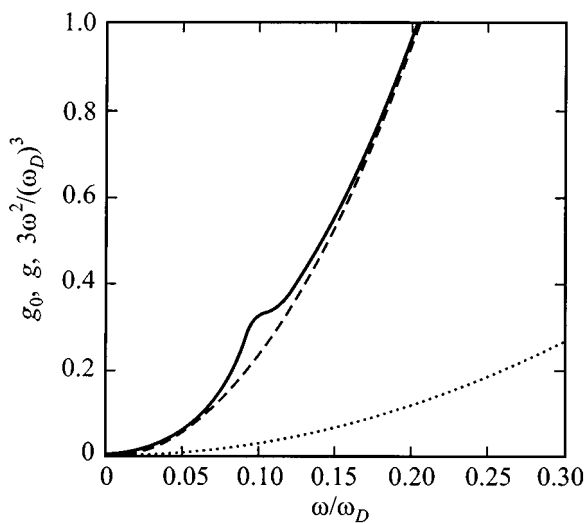
$$\Delta g(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left(1 + \frac{2-s_0}{2(1+s_0)} c \right) \frac{s^2}{(1-s_0^2)(1+2s)} \times \frac{\Gamma\omega^4}{(\omega^2 - \omega_R^2)^2 + (\Gamma\omega^3)^2},$$

$$\Gamma = \frac{\pi(1+2s-s_0)}{2(1+2s)(1+s_0)^{1/2}(1-s_0)^{3/2}}.$$

Эти функции вместе с затравочным спектром показаны на рисунке. Прежде всего, отметим перенормировку затравочного спектра, обусловленную в основном рассеянием вперед. При этом при $s_0 \rightarrow 1$, $\omega_R \rightarrow 0$, т.е. чем больше отличие сингулярного члена структурного фактора от δ -функции идеального кристалла, тем сильнее перенормируется затравочный спектр и тем ниже лежит характерная частота резонансных мод. Определяющий данное поведение множитель $(1-s_0)$ обязан своим происхождением флуктуациям силовых постоянных, т.е. первому члену правой части уравнения (40). (В идеальном кристалле ($s_0 = s = 0$) выражение (46) формально дает $\omega_R^2 = \omega_D^2/3$ и резонанс на низких частотах отсутствует). При этом поправки, обусловленные присутствием c -атомов (сильными флуктуациями топологии), малы. Однако именно данные флуктуации приводят к уменьшению так называемого коэффициента участия атомов в данных модах. Действительно, рассмотрим пространственное изменение амплитуды резонансной моды вблизи изолированного c -атома, помещенного в начало координат. Для этого введем в координатном представлении функцию Грина, $\tilde{G}_{ii'}(\omega)$, удовлетворяющую уравнению

$$M\omega^2 \tilde{G}_{ii'}(\omega) = \delta_{ii'} + \sum_{i''} A_{ii''} \tilde{G}_{i''i'}(\omega). \quad (48)$$

Тогда получим следующую связь амплитуды резонансной моды в узле \mathbf{r}_i с амплитудой этой моды w_0 на рассматри-



Плотность колебательных состояний при $\omega \ll \omega_D$, $s_0 = 0.7$ и $s = 0.1$: g_0 (штриховая линия) и g (сплошная линия). Точками показан затравочный спектр $3\omega^2/(\omega_D)^3$.

ваемом c -атоме:

$$u_i = -M\omega_R^2 \tilde{G}_{i0} w_0.$$

Используя связь (31) между функциями Грина в обоих представлениях, получим решение (43), в котором нужно исключить часть рассеивающего потенциала, обусловленную c -атомами, а также значение резонансной частоты (46),

$$u_i \simeq \frac{\pi(1-s_0)^2}{4(1+s_0)} \frac{\cos\left(\pi\sqrt{1-s_0}r_i/\sqrt{3a}\right)}{r_i} a w_0, \quad (49)$$

где a — межатомное расстояние. Несмотря на медленное кулоновское спадание амплитуды, ее величина уже на ближайшем к c -атому соседе мала: $u_i/w_0 \ll 1$, что, очевидно, приводит к наблюдаемому на данных частотах уменьшению коэффициента участия [3].

Сделаем несколько заключительных замечаний. Прежде всего, в работе показано, что в соответствии с последними экспериментальными данными [20,21] наличие низкочастотных избыточных мод может быть понято в рамках гармонического приближения. Далее в геометрическую основу модели было положено разделение атомов по классам на основе их координационного числа, что формально приводит к затравочным оптическим модам даже в однокомпонентном стекле. Реальное же существование таких мод определяется, очевидно, характером рассеяния в высокочастотной области спектра и будет сильно зависеть от реального состава стекла. Тем не менее формальная возможность их наблюдения в стеклах, близких к однокомпонентным, следует из предлагаемого подхода. Кроме того, геометрическая основа (дисклинационная модель) не является обязательной в трактовке низкочастотных резонансов. Действительно, фактически показано, что основной причиной появления низкочастотных резонансов в стекле являются сильные флуктуации плотности и силовых постоянных, а невысокий коэффициент участия обусловлен относительно высокой амплитудой данных мод на сильных флуктуациях топологии. Такая формулировка, очевидно, не зависит от деталей геометрического описания структуры стекла.

Авторы благодарят В.А. Бородину и П.В. Владимирову за многочисленные обсуждения структуры стекол, а также В.Н. Перегудова за обсуждение различных аспектов квазичастичных возбуждений.

Работа поддержана грантом РФФИ № 97-02-16529.

Список литературы

- [1] K. Ishii. Prog. Theor. Phys. Suppl. 53, 77 (1973).
- [2] J. Hafner. In: Glassy Metals I / Ed. H.-J. Güntherodt and H. Beck. Springer, Berlin (1981). P. 93.
- [3] J. Hafner, M. Krajčí, M. Windisch. J. Non-Cryst. Solids **192 & 193**, 212 (1995).
- [4] M. Widom. Phys. Rev. **B34**, 2, 756 (1986).

- [5] М.А. Фрадкин. *ЖЭТФ* **93**, 6, 1442 (1987).
- [6] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир. М. (1982). Гл. 11.
- [7] J.-B. Suck, H. Rudin. In: *Glassy Metals II* / Ed. H. Beck and H.-J. Güntherodt. Springer, Berlin (1983). P. 217.
- [8] G.J. Morgan. *J.Phys.* **C1**, 2, 347 (1968).
- [9] D. Nelson. *Phys. Rev.* **B28**, 10, 5515 (1983).
- [10] В.М. Маничев. *ЖЭТФ* **108**, 4, 793 (1995).
- [11] D. Nelson, F. Spaepen. *Sol. Stat. Phys.* **42**, 1, 1 (1989).
- [12] F.C. Frank, J.S. Kasper. *Acta Cryst.* **11**, 1, 184 (1958).
- [13] F.C. Frank, J.S. Kasper. *Acta Cryst.* **12**, 2, 483 (1959).
- [14] J.F. Sados, N. Rivier. *Phil. Mag.* **B55**, 537 (1987).
- [15] V.A. Borodin, V.M. Manichev. *Phys. Rev.* **B54**, 22, 15 747 (1996).
- [16] P. Gaskell. In: *Glassy Metals II* / Ed. H. Beck and H.-J. Güntherodt. Springer, Berlin (1983). P. 5.
- [17] А.М. Косевич. Письма в *ЖЭТФ* **1**, 5, 42 (1965).
- [18] И.М. Лифшиц. *УФН* **83**, 4, 617 (1964).
- [19] V.M. Manichev, E.A. Gusev. *J. Non-Cryst. Solids* **232–234** (1998).
- [20] J.-B. Suck. *J. Non-Cryst. Solids.* **205–207**, 592 (1996).
- [21] J.-B. Suck. *Mater. Sci. Eng.* **A226–228**, 479 (1997).