БОЗОННЫЙ ПИК И НАНОНЕОДНОРОДНОСТИ СТРУКТУРЫ В СТЕКЛАХ

В.К.Малиновский, В.Н.Новиков

Спектр избыточной плотности низкоэнергетических (1–10 meV) колебательных состояний в стеклах имеет универсальную форму и хорошо аппроксимируется логнормальной функцией с дисперсией $\sigma = 0.49$. В данной работе показано, что этот результат объясняется в рамках кластерной модели стекла, если отождествить кластеры с ячейками Вороного для пуассоновского (случайного) распределения точек. Каждая ячейка Вороного соответствует кластеру, состоящему из $\simeq 10^2$ атомов. Распределение ячеек по размерам является универсальным и, как показывают оценки и результаты численного моделирования, хорошо описывается логнормальным законом с дисперсией, предсказываемой кластерной моделью и экспериментальными данными по плотности колебательных состояний.

Структура стекол на масштабах среднего порядка $L = 1 \div 2$ nm является в настоящее время предметом интенсивных исследований. Важную информацию о структуре стекол на этих масштабах дают низкоэнергетические (1–10 meV) колебательные спектры. Хорошо известно, что в стеклах в этой области спектра имеются дополнительные квазилокальные колебательные моды с частотами вблизи $\omega = (1/3 \div 1/5)\omega_D$, где ω_D — дебаевская частота [1,2]. За счет этих мод возникает так называемая избыточная плотность колебательных состояний (ПКС) $\Delta g(E)$ (по сравнению с дебаевской, рассчитанной с экспериментальными значениями скорости звука), которая в максимуме превышает дебаевскую ПКС в 2–7 раз. Эта особенность спектра получила название «бозонный пик»; первоначально этот термин применялся только к соответствующей особенности в низкочастотном комбинационном рассеянии света, а в последнее время он употребляется и в случае нейтронных и ИК-спектров. В [3] было показано, что универсальным свойством стекол является не только присутствие избыточной низкоэнергетической ПКС, но и ее спектральная форма. На этой основе был сделан вывод, что природа избыточной ПКС связана с весьма общими закономерностями в структуре стекол.

В [4] было показано, что спектральная форма избыточной ПКС в стеклах хорошо подгоняется логнормальной функцией

$$\Delta g(E) = \Delta g(E_0) \exp\left[-(\ln(E/E_0))^2/2\sigma^2\right], \tag{1}$$

где E_0 — энергия максимума, разная для различных стекол; σ — универсальное значение дисперсии логарифма частоты. $\sigma \simeq 0.49$.

В [4] было подчеркнуто, что таким образом в физике стекла появляется новый универсальный безразмерный параметр σ, который требует своего объяснения в рамках каких-то структурных моделей. В данной статье показывается, что в рамках кластерной модели структуры стекла естественным образом объясняется как спектральная форма $\Delta g(E)$, так и численное значение дисперсии σ.

В рамках кластерной модели избыточная ПКС связана с собственными колебаниями кластеров нанометрового размера [4–7]. Соотношение между частотой собственной моды колебаний, локализованной на кластере, и его размером L определяется выражением

$$\omega = kv/L, \tag{2}$$

где $k \simeq 0.8$ — постоянная, v — скорость звука.

В [8] было показано, что ширина отдельной квазилокальной колебательной моды мала по сравнению с шириной бозонного пика. В связи с этим бозонный пик представляет собой неоднородно-уширенную линию, спектр которой в кластерной модели связан посредством формулы (2) с распределением кластеров по размерам. Заменяя ω в (1) ее выражением через L из (2), легко видеть, что спектр (1) предсказывает логнормальное распределение кластеров по размерам с той же дисперсией σ, что и для спектра избыточных колебаний

$$F(L) = F(L_0)\exp\left[-\left(\ln(L/L_0)\right)^2/2\sigma^2\right], \tag{3}$$

где $L_0 = kv/\omega_0$. В данной статье мы хотим отметить, что имеется такая модель разбиения структуры стекла на кластеры, которая, с одной стороны, имеет достаточно физических оснований для применения к неупорядоченным телам, а с другой — воспроизводит функцию распределения (3) с правильным численным значением σ.

Разбиение тела на кластеры, о котором идет речь, определяется многогранниками Вороного для пуассоновского распределения точек в пространстве. Процедура разбиения заключается в следующем. Пусть в некотором объеме V случайным образом распределено N точек, которые назовем ядрами. Это распределение ядер со случайными координатами называется пуассоновским. Выберем теперь какое-либо ядро и рассмотрим область пространства, содержащую те точки, которые находятся ближе к заданному ядру, чем к любому другому. Эта область пространства представляет собой многогранник Вороного. Определив такую область для каждой точки, мы получим разбиение всего пространства на плотно заполняющие его выпуклые многогранники.

В приложении к нашей задаче многогранник Вороного — это кластер, состоящий в среднем из $\simeq 10^2$ атомов, а ядро — это центр кластера. Таким образом, предполагается, что центры кластеров расположены в пространстве случайно и к данному кластеру принадлежат все атомы, которые ближе к его ядру, чем к ядру любого другого кластера. В данной работе мы не рассматриваем вопрос о том, чем определяется средний размер кластера; это параметр, не влияющий на форму распределения и значение дисперсии σ.

Разбиение Вороного для пуассоновского распределения точек является давно известным геометрическим построением, однако до настоящего времени точный результат для функции распределения многогранников по размерам имеется лишь в одномерном случае. В двух- и трехмерных случаях точный вид функции распределения неизвестен. Ниже мы рассмотрим приближенное выражение для $F(L)$ в трехмерном случае, а также результаты численного моделирования, проведенного в работах [9–12]. Как будет показано, $F(L)$ в трехмерном случае соответствует экспериментальной функции распределения в кластерной модели с весьма близким значением σ.

Грубая оценка распределения многогранников Вороного по объему может быть получена с помощью распределения Пуассона. Рассмотрим некоторую ячейку Вороного с центром в точке O. Вероятность того, что ее объем равен V, можно оценить по аналогии с одномерным случаем, принимая во внимание некоторую специфику заполнения трехмерного пространства. В одномерном случае вероятность $f(x)dx$ того, что длина ячейки лежит в интервале от x до $x + dx$, определяется произведением вероятности для одного из двух соседних ядер быть не дальше, чем на расстоянии $2x$ от ядра данной ячейки на вероятность второму граничному ядру попасть в интервал расстояний от $2x$ до $2x+d2x$ от первого. Если ρ — это плотность частиц, то в результате, согласно распределению Пуассона,

$$f(x)dx = 2\rho x \exp(-2\rho x)d2x, \tag{4}$$

что является хорошо известным выражением для одномерного случая (см., например, [13]). В трехмерном случае минимальное количество частиц, необходимое для построения многогранника, равняется 4 (тетраэдр). Поэтому для получения грубой оценки вероятности того, что многогранник Вороного имеет объем V, можно потребовать, чтобы три частицы попадали в объем порядка 2^3V, а четвертая — в объем от 2^3V до $2^3(V+dV)$. Распределение Пуассона дает для этой вероятности значение

$$F(V) = \frac{(\alpha V\rho)^3}{3!}\exp(-\alpha V\rho)d\alpha V, \tag{5}$$

где $\alpha = 2^3$. Конечно, в отличие от одномерного выражения (5) не претендует на точность; в трехмерном случае любая частица может попадать в геометрическую тень от другой частицы и фактически не оказывать влияния на рассматриваемый многогранник Вороного. Тем не менее можно ожидать, что для наиболее вероятных конфигураций, соответствующих достаточно равномерному распределению частиц, формула (5) дает неплохую аппроксимацию. Отметим, что, согласно аналитическим расчетам [13], дисперсии распределения по объемам и по линейным размерам для рассматриваемого нами разбиения Вороного отличаются не более чем на 10%.

Выражение (5) представляет собой частный вид гамма-распределения

$$f(x) = x^n \exp\left(-\gamma x^k\right). \tag{6}$$

Можно показать, что гамма-распределение также хорошо, как и логнормальное, аппроксимирует спектральную форму экспериментальной $\Delta g(\omega)$. Разница в поведении двух функций — логнормальной и гамма-типа — возникает только достаточно далеко от максимума, в хвостах распределения. Для нас преимуществом первой из них является то, что она определяется только одним безразмерным параметром σ. Легко связать между собой параметры двух этих функций, когда они аппроксимируют одну и ту же кривую. Действительно, функцию (6) можно переписать в следующем виде:

$$f(x) = x_0^n \exp\left[-(n/k)\exp\left(k\ln\left(x/x_0\right)\right) + n\ln\left(x/x_0\right)\right], \tag{7}$$

где $x_0 = (n/\gamma k)^{1/k}$. Из (7) видно, что $f(x)$ сводится к логнормальной функции, когда $|k\ln(x/x_0)| \ll 1$. Разлагая в этом случае экспоненту, находящуюся в показателе первоначальной экспоненты, до квадратичных по $k\ln(x/x_0)$ членов, получаем

$$f(x) = x_0^n \exp\left[-nk\left(\ln\left(x/x_0\right)\right)^2/2 - n/k\right]. \tag{8}$$

Таким образом, при малых k гамма-распределение (6) соответствует логнормальному с дисперсией

$$\sigma = (nk)^{-1/2} \tag{9}$$

в интервале частот, определяемом величиной k. При $k \simeq 1$ функции близки только в сравнительно небольшом интервале $x/x_0 = 1/3 \div 3$, который, однако, того же порядка, что и в доступных экспериментальных данных [4].

Возвращаясь к распределению (5), отметим, что, согласно (6)–(8), оно может быть представлено в виде логнормальной функции с дисперсией $\sigma^2 = 1/3$ и соответственно $\sigma \simeq 0.58$, что не так сильно отличается от значения 0.49, найденного в [4].

Рассмотрим теперь результаты численного моделирования построения Вороного для пуассоновского распределения точек [9–12].

В работе [9] с помощью численного моделирования была найдена функция распределения ячеек Вороного по объему. В моделировании использовалось 10^4 ячеек. Полученная в виде гистограммы функция распределения была аппроксимирована авторами с помощью функции гамма-типа

$$\overline{V}f\left(\overline{V}/V\right) = 239.626\left(V/\overline{V}\right)^{4.56}\exp\left(-5.56V/\overline{V}\right). \tag{10}$$

Интервал значений $V/\overline{V}$, рассмотренных в работе, — примерно от 1/3 до 3. Представив функцию (10) в логнормальном виде, находим значение σ: $\sigma^2 = 1/4.56 = 0.22$, $\sigma = 0.47$. Это находится в хорошем согласии с приведенным выше значением $\sigma = 0.49$, найденным в [4] в рамках кластерной модели.

В работе [10] с помощью компьютерного моделирования рассматривалась более широкая задача о кинетике роста микрокристаллитов в поликристаллах. В частности, была найдена и функция распределения по размеру ячеек Вороного для пуассоновского распределения центров ячеек. В отличие от [9] авторы [10] с самого начала использовали для подгонки гистограмм логнормальную функцию. Большинство расчетов было выполнено в этой работе на решетке из 10^6 частиц. Авторы определяли размер ячеек тремя разными способами, которые приводили к несколько отличающимся дисперсиям. Согласно первому способу, размер определялся как средний линейный размер ячейки R_L; согласно второму способу, размер определялся по среднему двумерному сечению ячеек S: $R_S^2 = S/4\pi$; третье определение размера давалось через объем ячейки как $R_V^3 = 3V/4\pi$. Соответствующие значения дисперсии логнормального распределения равны $\sigma_L = 0.64$, $\sigma_S = 0.57$, $\sigma_V = 0.42$. Последний результат хорошо соответствует значению $\sigma_V \simeq 0.43$, найденному Джилбертом [13] аналитическим расчетом.

В [11] моделирование производилось для 10^5 ячеек. Подгонка результатов функцией вида $x^{a-1}\exp(-x/b)$ дает $a = 5.63$, $b = 0.178$ и соответственно $\sigma_V = 0.46$, что близко к результату работы [8] (10). В [12] распределение кластеров по объему подгонялось непосредственно логнормальной функцией. Для $7 \cdot 10^3$ ячеек был получен результат $\sigma_V = 0.43$.

Таким образом, основной результат данной работы состоит в следующем: спектр избыточной плотности низкоэнергетических колебательных состояний в стеклах хорошо объясняется в рамках кластерной модели структуры стекла, предполагающей наличие характерного размера структурной неоднородности порядка нанометра. Универсальность спектра объясняется универсальностью геометрических свойств разбиения Вороного для пуассоновского (случайного) распределения точек, которые представляют собой центры кластеров. При этом каждая ячейка Вороного соответствует кластеру. Распределение ячеек по размерам, как показывают оценки и результаты численного моделирования, хорошо описываются логнормальным законом с дисперсией, находящейся в разумном согласии с экспериментальным результатом для спектра избыточных колебаний, интерпретированного в рамках кластерной модели.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 93-02-2171), а также частично Sloan Foundation Grant, присуждаемым Американским физическим обществом.

Список литературы

[1] Hunclinger S., Raychaudchary A.K. // Progr. Low-Temp. Phys. V. IX/ Ed. D.Brewer. Amsterdam: N-H., 1986.

[2] Buchenau U. // Dynamics of disordered materials / Ed. D.Richter and A.J.Dianoux. Berlin: Sprinder, 1989. P. 127-181.

[3] Malinovsky V.K., Novikov V.N., Parshin P.P., Sokolov A.P., Semlyanov M.G. // Europhys. Lett. 1990. V. 11. N 1. P. 43-47.

[4] Malinovsky V.K., Novikov V.N., Sokolov A.P. // Phys. Lett. 1991. V. A153. N 1. P. 63-66.

[5] Malinovsky V.K., Novikov V.N., Sokolov A.P., Dodonov V.G. // Sol. St. Comm. 1988. V. 67. N 7. P. 725-729.

[6] Duval E., Boukenter A., Champagnon B. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. N 19. P. 2052-2055.

[7] Duval E., Boukenter A., Achibat T. // J. Phys.: Cond. Matt. 1990. V. 2. N 10. P. 10227-10234.

[8] Gotchiyaev V.Z., Malinovsky V.K., Novikov V.N., Sokolov A.P. // Phil. Mag. 1991. V. 63. N 3. P. 777–787.
[9] Andrade P.N., Fertes M.A. // Phil. Mag. 1988. V. B58. N 6. P. 293–329.
[10] Anderson M.P., Grest G.S. // Phil. Mag. 1989. V. B59. N 3. P. 293–329.
[11] Kumar S., Kurtz S.K., Banavar J.R., Sharma M.G. // J. Stat. Phys. 1992. V. 67. N 3/4. P. 523–551.
[12] Kurtz S.K., Carpey F.M.A. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 11. P. 5725–5743.
[13] Gilbert E.N. // Ann. Math. Stat. 1962. V. 33. N 5. P. 958–968.

Институт автоматики и электрометрии СО РАН
Новосибирск

Поступило в Редакцию
9 декабря 1993 г.