

© 1990

НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В α -SiO₂

Г. А. Дядына, В. Г. Карпов, В. Н. Соловьев

Проведено моделирование мягких атомных потенциалов в α -SiO₂. Выявлены параметры, определяющие форму атомного потенциала. Изучены микроскопическая структура мягких атомных потенциалов, характерные значения их параметров и картина атомных движений. Установлено, что движение атома кислорода по мягкой моде сопровождается когерентными перемещениями других атомов. Характер движений близок к результатам, установленным по данным нейтронного рассеяния. Когерентные перемещения атомов приводят к возрастанию эффективной массы атомной частицы и плотности колебательных возбуждений (бозонного типа) в мягких одноамных потенциалах.

Осуществленные к настоящему времени многочисленные экспериментальные исследования продемонстрировали наличие в стеклах специфических колебательных возбуждений (см. обзоры [1-3]). При очень низких энергиях $E \leq 1$ К эти возбуждения описываются моделью двухуровневых систем (ДУС) в двухъямных атомных потенциалах [4]. Вопрос о структуре возбуждений с не очень малыми $E \leq 10$ К энергиями остается пока в значительной мере нерешенным.

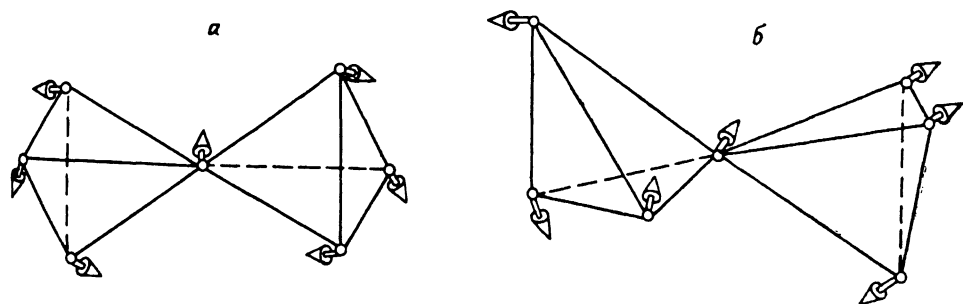


Рис. 1. Картина атомных движений, отвечающих низкоэнергетическим возбуждениям в α -SiO₂ по данным нейтронного рассеяния [5-7] (а). Результаты расчета когерентных атомных движений, сопровождающих смещение центрального атома по мягкой моде (наст. раб.) (б).

Аморфный кварц (α -SiO₂) является типичным и вместе с тем наиболее изученным в плане колебательных возбуждений стеклообразным материалом. В серии недавних работ [5-7] методом неупругого рассеяния нейтронов была получена новая информация о колебательных возбуждениях α -SiO₂ в области частот порядка 1 ТГц. Как оказалось, эти возбуждения не описываются моделью ДУС, а представляют возбуждения бозонного типа с плотностью, заметно превышающей дебаевскую плотность состояний. Измеренная энергетическая зависимость плотности состояний такова, что при частотах, меньших 1 ТГц, плотность состояний растет быстрее, а затем медленнее дебаевской с тенденцией к выполаживанию. Произведенный авторами [5-7] анализ позволил построить микроскопическую картину атомных движений, ответственных за возбуждения описанного типа (рис. 1).

С другой стороны, существование дополнительных к фоновым возбуждений бозонного типа в стеклах было теоретически установлено в недавней работе [8], основанной на представлениях о мягких атомных потенциалах. Найденная в этой работе энергетическая зависимость плотности возбуждений качественно соответствует экспериментальным результатам [5-7].

Говоря коротко, идеология работы [8] состояла в том, что в стеклах благодаря микроскопическим флуктуациям для части атомов реализуются потенциалы с пониженной упругостью [9, 10]. В таких мягких потенциалах возникают добавочные к фононам квазилокальные возбуждения. Микроскопическая природа мягких потенциалов в [8-10] не обсуждалась.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы в конкретном стекле α -SiO₂ установить микроскопическую структуру мягких атомных потенциалов, характерные значения их параметров и картину атомных движений. Мы хотим сравнить картину атомных движений, полученную на основе представлений о мягких потенциалах, с той, что была установлена по данным нейтронного рассеяния [5-7].

Наши результаты расчета атомных движений приведены на рис. 1, 6. Способ их получения будет описан ниже. Кроме того, мы найдем ряд важных количественных характеристик мягких атомных потенциалов, определяющих плотность соответствующих колебательных возбуждений.

1. Моделирование мягких потенциалов

Из рассмотрения структуры α -SiO₂ видно, что условия смягчения потенциалов должны быть гораздо более доступными для двухкоординированных атомов кислорода, чем для четырехкоординированных атомов кремния. Мы начнем с рассмотрения движений одного атома. На рис. 2 показаны три нормальные моды X_i ($i=1, 2, 3$) движения атома кислорода. Движение по каждой из этих мод (при фиксированных положениях других атомов) может происходить в одноямном либо двухъямном потенциале в зависимости от конфигурации окружения. Вблизи положения равновесия по каждой из мод потенциал описывается разложением

$$V_i(X_i) = \varepsilon_i [\eta (X_i/a)^2 + t (X_i/a)^3 + (X_i/a)^4], \quad (1)$$

в котором величины безразмерных параметров η и t определяются конфигурацией окружающих атомов. В (1) для удобства введена характерная длина a , так что ε_i имеет смысл характерной атомной энергии движения по i -й моде. В случае симметричного окружения $t=0$. При этом одноямым потенциалам соответствуют значения $\eta > 0$, а двухъямным — значения $\eta < 0$ в (1).

Рассмотрим параметры, определяющие форму атомного потенциала (управляющие параметры). Для первой моды (рис. 2) плоскость центральной трехатомной квазимолекулы Si—O—Si имеет определенную, энергетически наиболее выгодную ориентацию относительно каждой из двух пирамид Si—O₃, с которыми соединен центральный атом кислорода. Если две такие ориентации совпадают между собой или различаются достаточно слабо, то потенциал вдоль моды $i=1$ оказывается одноямым. Такова ситуация при слабом беспорядке, когда взаимная ориентация двух пирамид мало отличается от имеющей место в кристаллическом кварце. В случае достаточно сильного беспорядка, какой реализуется в стекле, пирамиды могут быть значительно смещены относительно друг друга. При этом меняются как равновесные ориентации плоскости Si—O—Si, так и длины связей 1—2 и 1—3. Потенциал атома кислорода оказывается при этом двухъямным.

Для второй моды можно указать два фактора, определяющих степень мягкости потенциала: угол Θ (рис. 2) и взаимное расположение пирамид Si—O₃ относительно центрального атома кислорода. Для моды $i=3$ роль управляющего параметра может играть растяжение квазимолекулы Si—O—Si.

При изменениях атомных конфигураций, вызывающих изменение формы потенциала от одноявной к двухъявной, в некоторой переходной области параметров потенциал атома кислорода оказывается мягким. Мягким потенциалам (1) соответствуют малые значения $|\eta|$, $t^2 \ll 1$.

Мы исследовали условия образования мягких потенциалов атома кислорода по всем трем модам. Это достигалось с помощью моделирования на ЭВМ. Взаимодействие между атомами задавалось в виде потенциала Киттинга [11]

$$E = \frac{3\alpha}{16} \sum_{i,j} (r_{ij}^2 - r_0^2)^2 + \frac{3\beta}{8} \sum_{i,j,j'} (r_{ij} \cdot r_{j,j'} - r_0^2 \cos \varphi_0)^2 + \frac{3\beta}{8} \sum_{i,j,l} (r_{ij} r_{jl} - r_0 \cos \theta_0)^2 + \frac{\gamma}{2} \sum_{i,l} (r_{il}^2 - r_{0-O}^2) \quad (2)$$

с параметрами: $\alpha = 9.1 \cdot 10^{19}$ эрг·см⁻⁴, $\beta = 0.17 \alpha$, $\gamma = \beta/10$, $r_0 = 1.62 \cdot 10^{-8}$ см; r_{0-O} — расстояние между ближайшими атомами кислорода. Значения рав-

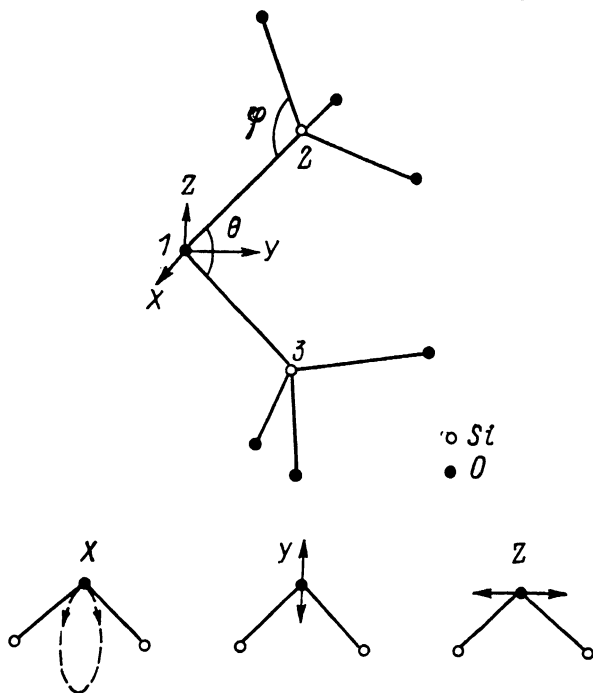


Рис. 2. Центральный фрагмент квазимолекулы $a\text{-SiO}_2$. Показаны нормальные моды движения атома кислорода 1.

новесных углов $\theta_0 = 150^\circ$, $\varphi_0 = 109.5^\circ$. Первая сумма описывает радиальную часть взаимодействия, вторая и третья — угловую. Последняя сумма учитывает взаимодействия несвязанных атомов кислорода. Потенциалы вида (2) ранее успешно использовались для моделирования атомной динамики $a\text{-SiO}_2$ [12, 13].

Прежде всего мы попытались выяснить, каковы управляющие параметры, от которых зависит мягкость потенциала вдоль каждой из мод. Для этого были промоделированы симметричные 33-атомные квазимолекулы $a\text{-SiO}_2$, центральный фрагмент которых изображен на рис. 2. В них задавались следующие виды искажений: относительное смещение двух правильных пирамид Si-O_3 вдоль прямой, проходящей через их вершины Si-Si ; относительные повороты пирамид вокруг этой прямой; смещение пирамид Si-O_3 вдоль связей 1-2 и 1-3.

Результаты моделирования показали, что мягкость моды 1 определяется в основном смещениями пирамид вдоль векторов связей 1-2 и 1-3.

На рис. 3 представлена зависимость параметра η от смещения ΔR . Соответствующая эмпирическая формула имеет вид

$$\eta = \eta_0 + a\Delta r, \quad (3)$$

где $\eta_0 = 0.18$ — равновесное значение η , $a = 11.12$.

Для моды 2 ситуация оказалась сложнее, чем предполагалось на основе качественных соображений. Более существенным управляющим параметром, чем угол Θ , является тот же, что и для моды 1, параллельный перенос пирамид $\text{Si}-\text{O}_3$ вдоль связей 1—2 и 1—3. Найденные для этого случая параметры эмпирической зависимости (3) составляют $\eta_0 = 0.41$, $a = 19.7$.

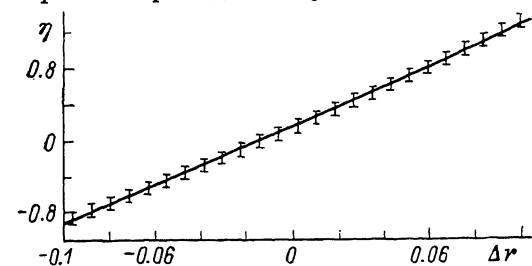


Рис. 3. Зависимость эффективной упругой константы η потенциала (1) от управляющего параметра Δr (см. формулу (3) для первой моды).

Для моды 3 роль управляющего параметра играет растяжение ΔR квазимолекулы $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, так что

$$\eta = \eta_0 + a\Delta R^2. \quad (4)$$

Здесь $\eta_0 = 7.34$, $a = 117.0$. При этом, как видно из рис. 4, смягчения локального потенциала практически не достигается.

Вопрос о том, с какой вероятностью реализуются критические значения управляющих параметров, отвечающие мягким потенциалам, может быть решен только на основании исследования статистики конфигураци-

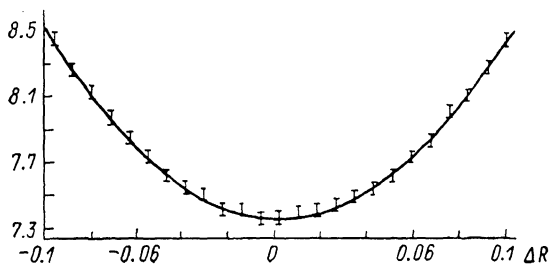


Рис. 4. Зависимость эффективной упругой константы η потенциала (1) для третьей моды от управляющего параметра ΔR (см. формулу (4)).

онного беспорядка в стекле. С этой целью мы предприняли моделирование структуры $\alpha\text{-SiO}_2$. Описание его алгоритма и результатов не входит в цели этой публикации и было подробно изложено в [14]. Существенный для наших целей вывод состоит в следующем. Рассмотренные выше управляющие параметры флуктуируют. При этом смягчение потенциала по моде 1 наиболее вероятно. С меньшей (приблизительно на порядок) вероятностью осуществляется смягчение по моде 2. (Абсолютные величины вероятностей смягчения по модам 1 и 2 приведены в [14]). Смягчение потенциала по моде 3 обладает пренебрежимо малой вероятностью. Таким образом, основная часть мягких потенциалов в $\alpha\text{-SiO}_2$ образуется, согласно нашим представлениям, по моде 1.

2. Эффективная масса атома в мягком потенциале

Движение атома кислорода по мягкой моде в действительности сопровождается когерентными перемещениями двух атомов. Теперь мы перейдем к их рассмотрению. Речь идет о когерентных смещениях 32 атомов, ближайших к центральному атому кислорода. Решение задачи было проведено в адиабатическом приближении. Поскольку движение кислорода

в мягком потенциале является сравнительно медленным, окружающие атомы реагируют лишь на его мгновенное положение. Это имеет место, поскольку собственные частоты изучаемой ЗЗ-атомной квазимолекулы превосходят характерную частоту ω_0 в мягком потенциале

$$\omega_D (a/L) \gg \omega_0, \quad (5)$$

где $\omega_D \approx 500$ К — характерная дебаевская частота, a — постоянная решетки, L — линейный размер ЗЗ-атомной квазимолекулы. Частота ω_0 определена соотношением [9, 10]

$$\omega = \frac{W}{\hbar} = \left(\frac{\hbar^{1/2} \mathcal{E}^{1/2}}{2ma^2} \right)^{2/3} \equiv \frac{\mathcal{E}}{\hbar} \eta_L^2, \quad (6)$$

где W — характерная энергия нескольких первых межуровневых щелей в потенциале $\mathcal{E}X^4$. Величина m в первом приближении представляет собой массу атома кислорода m_0 . Однако с учетом когерентных смещений окружающих атомов в качестве m надо использовать эффективную массу

$$m = m_0 + \sum m_i (dq_i/dX)^2. \quad (7)$$

Здесь m_i , dq_i — масса и смещение i -го атома ЗЗ-атомной квазимолекулы при смещении атома кислорода по мягкой моде на dX . Формула (7) соответствует адиабатическому приближению и имеет очевидный физический смысл. Ее строгий вывод дан Сетной [15].

Значения параметров мягких потенциалов вдоль двух наиболее мягких мод

Номер моды	E , эВ	η_L	$W^{(0)}$, К	$\langle m \rangle / m_0$	$\langle W \rangle$, К
1	12.1	$1.6 \cdot 10^{-2}$	31.2	15.1	5.1
2	11.9	$1.2 \cdot 10^{-2}$	19.2	6.4	5.6

Примечание. $W^{(0)}$, W — средние значения характерной энергии $\hbar\omega_0$ для затравочной массы m_0 и средней эффективной массы.

Конкретные расчеты осуществлялись следующим образом. Атомы, окружающие рассматриваемую ЗЗ-атомную квазимолекулу, фиксировались. Взаимодействие атомов квазимолекулы с ними и между собой описывалось потенциалами (2). Центальному атому кислорода задавалось некоторое малое смещение dX вдоль самой мягкой моды 1. Затем производилась релаксация остальных атомов методами молекулярной динамики. Величины dq_i определялись как различия в положениях i -х атомов до и после релаксации. Мы следили за тем, чтобы величины dq_i/dX не зависели от dX . Последнее имело место при $dX \leq 0.1r_0$. Направления когерентных движений шести ближайших к центральному атому кислорода изображены на рис. 1, б. Найденные значения средней эффективной массы и других параметров для мод 1, 2 приведены в таблице. Отметим, что значения эффективной массы флуктуировали от реализации к реализации. Приведенное в таблице среднее значение получено с учетом найденной при моделировании статистики различных реализаций.

3. Обсуждение результатов

Из рис. 1, б видно, что рассчитанный характер когерентных движений атомов близок к результатам [5-7], установленным по данным нейтронного рассеяния. Однако имеется и некоторое отличие движений (рис. 1, а). На рис. 1, а движение атомов имеет чисто вращательный характер (повороты тетраэдров). Результаты, полученные нами (рис. 1, б), свидетельствуют, что наряду с вращением проявляется «дыхательная» мода (breathing mode), отвечающая изменению объема квазимолекулы. Вклад по-

следного типа движений не был учтен авторами [5-7] при интерпретации экспериментальных данных по рассеянию нейтронов.

Другим важным результатом является вывод о возможности существования (на порядок величины) возрастания эффективной массы атомной частицы в мягком потенциале при учете когерентных смещений окружающих атомов. Учет такого утяжеления атомной частицы в мягком потенциале существенно меняет выражение для плотности колебательных возбуждений (бозонного типа) в мягких одноямных потенциалах. Эта плотность описывается выражением [8, 10]

$$n(\omega) \sim \text{const} (\omega/W)^4. \quad (8)$$

Имея в виду связь (6) между W и m , можно записать

$$n(\omega) = n_0(\omega) \langle (m/m_0)^{8/3} \rangle, \quad (9)$$

где $n_0(\omega)$ соответствует затравочной плотности (8) при $m \neq m_0$. Вычисленное нами значение $\langle (m/m_0)^{8/3} \rangle \sim 10^3$. Таким образом, перенормировка эффективной массы с учетом когерентных движений многих атомов меняет плотность низкоэнергетических возбуждений на три порядка.

Естественно, что аналогичный учет утяжеления атомной частицы в мягком двухъямном потенциале должен сказаться на эффективной прозрачности межъямного барьера, а тем самым и на плотности возбуждений двухуровневых систем. Решение этой задачи требует специального исследования, включающего численный квантовомеханический расчет энергетического спектра в двухъямных потенциалах. Это исследование мы надеемся осуществить в дальнейшем.

Мы благодарим Ю. М. Гальперина за полезные обсуждения результатов работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Amorphous Solids: Low Temp. Properties (Topics in Current Physics. 24) / Ed. W. A. Phillips. Berlin, 1981. 165 p.
- [2] Hunklinger S., Raychaudhuri A. K. // Prog. Low Temp. Phys. 1986. V. 9. P. 265-301.
- [3] Phillips W. A. // Rep. Prog. Phys. 1987. V. 50. P. 1657-1708.
- [4] Anderson P. W., Halperin B. I., Varma C. M. // Phil. Mag. 1972. V. 25. N 1. P. 1-7; Phillips W. A. // J. Low Temp. Phys. 1972. V. 7. N 2. P. 351-359.
- [5] Buchenau U., Nucker N., Dianoux A. J. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. N 11. P. 2316-2319.
- [6] Buchenau U., Prager M. e. a. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 2. P. 5665-5671.
- [7] Buchenau U., Zhou H. M. e. a. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 7. P. 1318-1321.
- [8] Гальперин Ю. М., Карпов В. Г., Соловьев В. Н. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 12. С. 373-381.
- [9] Карпов В. Г., Клиггер М. И., Игнатьев Ф. Н. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 2. С. 760-776.
- [10] Ильин М. А., Карпов В. Г., Паршин Д. А. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 1. С. 291-297.
- [11] Keating N. P. // Phys. Rev. 1966. V. 145. N 2. P. 637-648.
- [12] Guttman L., Rahman S. M. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 9. P. 2657-2669.
- [13] Ahmad N., Nex C. M. M., Phillips W. A. // Phil. Mag. 1988. V. 57. N 3. P. 677-682.
- [14] Дядына Г. А., Карпов В. Г., Соловьев В. Н., Хрисанов В. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 148-154.
- [15] Sethna J. P. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. N 2. P. 698-711.

Криворожский педагогический институт

Поступило в Редакцию
7 марта 1990 г.