

Движение атома гелия по каналу соразмерного диаметра в рамках модели Френкеля–Конторовой

© Е.В. Калашников, Б.З. Певзнер*

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

* Институт химии силикатов Российской академии наук,
199155 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Kev@ipme.ru

E-mail: pevb@omen.ru

(Поступила в Редакцию 19 марта 2001 г.)

В окончательной редакции 22 мая 2001 г.)

Исследуется движение атома гелия по каналу, диаметр которого сопоставим с "диаметром" этого атома. Такие каналы наблюдаются в материалах группы кварца. Учет локального закона сохранения импульса при взаимодействии атома He с атомами, формирующими стенку канала, позволяет свести задачу к одномерному движению, сходному с движением дислокации в рамках модели Френкеля–Конторовой. В рамках этой модели вычислена энергия активации комплекса "атом He + смещения атомов стенки канала". Полученная энергия выражается через модуль сдвига материала, формирующего канал, и поляризуемость атома гелия, которая зависит от его состояния.

Работа выполнена при поддержке Международного фонда Swiss National Science Foundation (N 7SUPJ062127).

Движение атомов гелия по тонким каналам представляет значительный интерес с точки зрения изучения наноструктур [1,2] и механических свойств материалов [3,4]. Проникновение и перемещение атомов гелия в кристаллических телах экспериментально и теоретически исследуется в рамках явления дислокационно-динамической диффузии [3]. Это явление как новый механизм влияния внешней среды на физико-механические свойства твердых тел имеет атермическую природу и наблюдается только в случае пластической деформации кристаллических материалов в газообразной или жидкой среде, частицы которой проникают в поверхностный слой материала по зарождающимся и движущимся дислокациям. В частности, было показано [5], что при $T \leq 300$ К преимущественный транспорт гелия осуществляется по дислокационным трубкам. Диаметр дислокационной трубки 0.6–1 nm.

В цеолитах рассматривается диффузионный транспорт гелия по каналам [6,7]. Их диаметр (0.5–5 nm) обычно превышает "диаметр" атома He (0.18–0.24 nm по разным данным [2,8–10]).

Однако совершенно иная ситуация имеет место при движении атома He по каналу, диаметр которого сопоставим с "диаметром" этого атома. Такие каналы наблюдаются в кристаллических материалах группы кварца. Структурной единицей в этих материалах является тетраэдр SiO₄ [11]. Тетраэдры SiO₄ расположены так, что образуют протяженные каналы в сечении 0.24–0.26 nm (см. рисунок) [11].

Как было обнаружено еще Иоффе [12], диффузионный перенос легких ионов (Na⁺, K⁺) осуществляется в основном по этим каналам [12,13]. Предполагалось, что и атомы гелия могут перемещаться по таким каналам

относительно свободно. Это должно было бы сопровождаться большим коэффициентом диффузии и большой проницаемостью. Однако эксперименты показывают, что в таких открытых кристаллических структурах, образованных регулярными каналами, диффузия гелия на 5–10 порядков ниже, чем в неупорядоченных стеклообразных структурах [14,15]. Таким образом, открывая упорядоченная структура оказывается практически непроницаемой для He по сравнению с неупорядоченной.

Следует, однако, учитывать, что реальный канал в материалах группы кварца сформирован не ребрами тетраэдров, а атомами кислорода, ионные радиусы которых велики (≈ 0.12 nm) [9] и практически перекрывают геометрический диаметр канала. В таком случае атом гелия находится в непосредственном контакте с атомами, формирующими стенку канала, "раздвигая" их при своем движении через канал. Тогда для определения поведения

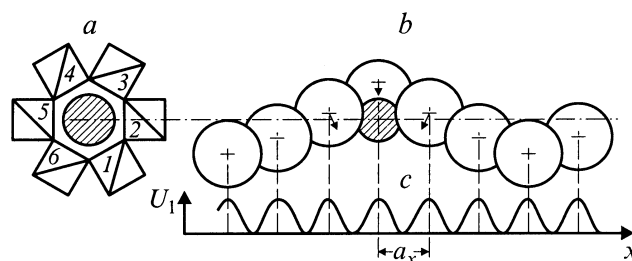


Схема канала, образованного тетраэдрами SiO₄: поперечное (a) и продольное (b) сечения канала и потенциал U_1 (c). a — цифрами обозначены тетраэдры, относительная высота кремния в центре каждого последующего тетраэдра выше на 1/3; атом гелия заштрихован; b — стрелками показаны смещения ближайших к атому He атомов кислорода канала.

атома гелия в канале малого диаметра нужно знать также особенности движения атомов, формирующих стенку канала. В общем случае такая задача является трехмерной. Однако, как показано далее, систему "атом He + атомы стенки" можно свести к одномерной модели, сходной с моделью Френкеля–Конторовой, предложенной для описания движения дислокации в одномерном кристалле. В рамках этой модели можно найти энергию активации, входящую в коэффициент диффузии.

Цель настоящей работы состоит в исследовании движения атома гелия в канале с диаметром, сопоставимым с "диаметром" этого атома, и нахождения активационной энергии, определяющей условия такого движения.

1. Модель и уравнения движения

Канал в кварце вдоль оптической оси C [0001] образован ребрами тетраэдров SiO_4 [13,16] (см. рисунок, *a*). В углах тетраэдра находятся атомы кислорода. Таким образом, стенка канала сформирована спиральной цепочкой, состоящей из n атомов кислорода (см. рисунок, *b*). Число n бесконечно велико. В этих условиях считаем, что атом кремния внутри тетраэдра экранирован атомами кислорода и атом гелия в канале взаимодействует только с атомами кислорода. Атом гелия, оказавшийся в канале (см. рисунок, *b*), вызывает локальную деформацию его стенок. При этом атомы кислорода, формирующие стенку канала, смещаются на расстояние ξ_n от своих равновесных положений \mathbf{a}_n . Вызванное этими смещениями изменение расстояний между n -м и $(n-1)$ -м атомами в цепочке (в проекциях на ось x) равно

$$\begin{aligned} x_n - x_{n-1} - a_x &= na_x + \xi_{nx} - (n-1)a_x - \xi_{n-1,x} - a_x \\ &= \xi_{nx} - \xi_{n-1,x}. \end{aligned}$$

Так что сила (для определенности проекция этой силы на ось x), действующая на n -й атом такой цепочки, равна

$$\begin{aligned} F_{n,x} &= -\alpha_c [(\xi_{n,x} - \xi_{n-1,x}) - (\xi_{n+1,x} - \xi_{n,x})] \\ &= \alpha_c [\xi_{n+1,x} + \xi_{n-1,x} - 2\xi_{n,x}], \end{aligned}$$

где α_c — упругая постоянная взаимодействия между атомами кислорода, формирующими стенку канала.

Вместе с тем на атом гелия действуют аналогичные силы со стороны цепочки. Атом гелия в такой цепочке оказывается в окружении трех атомов спирали (см. рисунок, *b*). Считаем, что атом гелия упруго попарно независимо взаимодействует с любыми ближайшими атомами стенки. Так что упругая сила, действующая на атом гелия со стороны окружения из z атомов, равна сумме этих сил, проекция которой на ось x равна

$$\begin{aligned} F_{yx} &= -\alpha_y [(\gamma_{1,x} - \xi_{nx}) - (\xi_{n+1,x} - \gamma_{1,x}) \\ &\quad + (\gamma_{2,x} - \xi_{n+1,x}) - (\xi_{n+2,x} - \gamma_{2,x}) \\ &\quad + (\gamma_{3,x} - \xi_{n+2,x}) - (\xi_{n,x} - \gamma_{3,x})]. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь γ_m — вектор смещения атома гелия ($m = 1-3$), α_y — постоянная упругого взаимодействия атома гелия с атомами кислорода (далее показано, что эта величина определяется поляризуемостью атома гелия).

Поскольку ни одна из упругих сил, действующих между n -м атомом, атомом гелия и $(n+1)$ -м атомом, не обладает преимуществом над другими, принимаем

$$\gamma_{1,x} = \gamma_{2,x} = \gamma_{3,x} = \gamma_x. \quad (2)$$

Тогда x -проекция силы (1), действующая на атом гелия со стороны стенки, равна

$$F_{yx} \simeq \alpha_y (z/2) [\xi_{n+1,x} + \xi_{nx} - 2\gamma_x]. \quad (3)$$

Переход атома гелия в другую, соседнюю, позицию в канале вызывает смещение атомов стенки, пропускающих атом гелия. После чего атомы стенки под воздействием периодического кристаллического поля возвращаются в свое исходное положение. Это же периодическое поле, представленное качественно на рисунке, *c*, воздействует также на движущийся атом гелия. В таком случае потенциал данного поля имеет вид

$$U_1 = A[1 - \cos(2\pi\gamma_x/a_x)]. \quad (4)$$

Перемещение атома гелия по каналу описывается системой из $3(n+1)$ дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} md^2\gamma_x/dt^2 = -\partial U/\partial\gamma_x = -2\pi Aa_x^{-1} \sin(2\pi\gamma_x/a_x) \\ \quad + (z/2)\alpha_y(\xi_{n+1,x} + \xi_{n,x} - 2\gamma_x), \\ md^2\gamma_j/dt^2 = -\partial U/\partial\gamma_j \\ \quad = (z/2)\alpha_y(\xi_{n+1,j} + \xi_{n,j} - 2\gamma_j), \quad j = y, z, \\ Md^2\xi_{n,j}/dt^2 = \alpha_c(\xi_{n+1,j} + \xi_{n-1,j} - 2\xi_{n,j}) \\ \quad + (z/2)\alpha_y(\xi_{n+1,j} + \xi_{n,j} - 2\gamma_j), \quad j = x, y, z. \end{cases} \quad (5)$$

Здесь M — масса атома кислорода, m — масса атома гелия, индекс n нумерует атомы кислорода в канале, индекс j обозначает проекции каждого из векторов смещения ξ и γ ($j = x, y, z$), потенциал U состоит из потенциала упругих сил, соответствующих силе $F_{y,x}$ (3), и потенциала U_1 (4). Оба потенциала выступают в качестве внешнего поля по отношению к атому гелия.

Из приведенной системы уравнений (5) видно, что для определения закона движения атома гелия нужно знать поведение n атомов кислорода, формирующих стенку канала. В свою очередь смещения атомов кислорода ξ_n вызываются смещениями атома гелия в канале. Первое уравнение из системы (5) аналогично уравнению Френкеля–Конторовой [17,18]. Возникновение такого типа уравнений является следствием использования потенциала (4), впервые введенного Тейлором для описания пластической деформации кристалла [19]. Сходство первого уравнения из системы (5) с уравнениями Френкеля–Конторовой подсказывает возможное решение системы.

2. Сведение трехмерного движения к одномерному

В соответствии с идеей работы Френкеля–Конторовой [17,18] считаем, что атом гелия и вызванное им возмущение (смещения атомов кислорода) движутся с постоянной скоростью v . Тогда этот комплекс "атом He + смещения атомов стенки" за время $\tau = a_x/v$ перейдет в соседнее положение. При этом смещения атомов стенки канала ξ_n мало меняются. Это равносильно условиям $\xi_n(t) = \xi_{n+1}(t + \tau)$ и $\xi_{n+1}(t) = \xi_n(t - \tau)$. Разложим эти амплитуды смещений в ряд по τ и ограничимся членами второго порядка $\xi_{n\pm 1,x} = \xi_{n,x}(t \pm \tau) = \xi_{n,x}(t) \pm (d\xi_{n,x}/dt)\tau + (d^2\xi_{n,x}/dt^2)\tau^2/2!$. Тогда выражение в первой скобке для смещения атомов стенки (5) равно $\xi_{n+1,x} + \xi_{n-1,x} - 2\xi_{n,x} = (d^2\xi_{n,x}/dt^2)\tau^2$.

В связи с последующими преобразованиями системы уравнений (5) отметим, что выражение (1) можно перегруппировать с учетом (2) так, что скобка смещений приобретет более привычный вид и заменится на $(\xi_{n+1,x} + \xi_{n-1,x} - 2\xi_{n,x})$. Далее примем, что амплитуда отклонения ξ_n атома стенки за время τ не больше амплитуды смещения атома гелия γ . (Такое предположение эквивалентно учету локального закона сохранения импульса при взаимодействии атома гелия с атомами кислорода, см. [9]). Тогда скобка смещений в (1), (3) и (5) может быть представлена в аналогичном виде: $\xi_{n+1,x} + \xi_{n-1,x} - 2\xi_{n,x} \simeq \tau^2(d^2\gamma_x^2/dt^2)$. Такое же равенство справедливо и для компонент y, z .

В результате система уравнений движения атома гелия по каналу и самого канала (5) приобретает следующий вид:

$$\begin{cases} m^*d^2\gamma_x/dt^2 = -2\pi Aa_x^{-1} \sin(2\pi\gamma_x/a_x), \\ M^*d^2\gamma_{n,x}/dt^2 = (z/2)\alpha_\gamma\tau^2(d^2\gamma_x/dt^2), \\ m^*d^2\gamma_j/dt^2 = 0, \\ M^*d^2\xi_{n,j}/dt^2 = (z/2)\alpha_\gamma\tau^2(d^2\gamma_j/dt^2), \quad j = y, z. \end{cases} \quad (6)$$

Эта система сводится к системе уравнений для одномерного движения атома гелия и n атомов стенки канала

$$\begin{cases} m^*d^2\gamma_x/dt^2 = -2\pi Aa_x^{-1} \sin(2\pi\gamma_x/a_x), \\ M^*d^2\xi_{n,x}/dt^2 = (z/2)\alpha_\gamma\tau^2(d^2\gamma_x/dt^2). \end{cases} \quad (7)$$

Здесь $M^* = M - \alpha_c\tau^2$ — эффективная масса атома кислорода, m^* — эффективная масса атома гелия,

$$m^* = m - (z/2)\alpha_\gamma\tau^2. \quad (8)$$

Второе уравнение в системе (7) отражает закон сохранения импульса движения в локальной форме (индекс n для $\xi_{n,x}$ отмечает эту локальность)

$$d/dt [M^*(d\xi_{n,x}/dt) + (m^* - m)(d\gamma_x/dt)] = 0, \quad (9)$$

из которого следует связь между смещениями атома гелия и одного из атомов в стенке канала

$$\begin{aligned} \gamma_x &= (M^*\xi_{n,x} - q_x\tau)/(m - m^*) \\ &= 2(M^*\xi_{n,x} - q_x\tau)/(z\alpha_\gamma\tau^2), \end{aligned} \quad (10)$$

где $q_x = M^*(d\xi_{n,x}/dt) + (m^* - m)(d\gamma_x/dt) = \text{const}$. Как видно из (10), γ_x выражается через дискретные значения $\xi_{n,x}$. В частности, при $q_x = 0$ получаем $\gamma_x = 2M^*\xi_{n,x}/(z\alpha_\gamma\tau^2)$. В связи с этим примем $\gamma_x = \gamma_{x,n}$. (Условие $q_x = 0$ приводит лишь к фазовому смещению в движении атомов гелия относительно атомов кислорода и принципиальных результатов, касающихся определения энергии такого движения, не меняет).

Учет (9) позволяет свести всю систему уравнений (7) к одномерному уравнению движения n -го атома в цепочке, полученному в работах Френкеля и Конторовой

$$m^*d^2\gamma_{x,n}/dt^2 = -2\pi Aa_x^{-1} \sin(2\pi\gamma_{x,n}/a_x). \quad (11)$$

В нашем случае это уравнение описывает движение атома в цепочке, состоящей из n атомов He. Такая цепочка имеет виртуальный характер и возникает как результат перехода атома гелия и сопровождающих его смещений атомов стенки в соседнюю позицию в канале. Потенциальная энергия упругого взаимодействия атомов гелия

$$U_1 = \alpha_\gamma(z/2)\sum_n(\gamma_{x,n} - \gamma_{x,n-1})^2/2 \quad (12)$$

в такой цепочке контролируется постоянной взаимодействием α_γ атомов гелия с атомами кислорода в стенке канала (1). Вся эта цепочка перемещается в поле $U_2 = A\sum_n(1 - \cos 2\pi\gamma_{n,x}/a_x)$, определяемом суперпозицией синусоидальных потенциалов, создаваемых смещениями атома He на каждом из n атомов стенки канала.

Нас в дальнейшем интересует процесс, связанный с активацией движения атома гелия по каналу. Этот процесс эквивалентен активации возмущения в виртуальной цепочке, составленной из атомов гелия. Поэтому принимаем начальные условия такие же, как в [17,18],

$$\gamma_{n,x} = 0, \quad d\gamma_{n,x}/dt = 0. \quad (13)$$

Далее приводим соотношения, необходимые для вычисления энергии цепочки. Они с точностью до замены $\alpha \rightarrow z\alpha_\gamma/2$ совпадают с соотношениями, полученными Френкелем и Конторовой.

3. Основные соотношения

Интегрирование (11) при условиях (13) дает скорость смещения атома He в канале (в цепочке из атомов гелия)

$$d\gamma_{x,n}/dt = \pm 2(-A/m^*)^{1/2} \sin(\pi\gamma_{x,n}/a_x) \quad (14)$$

и само смещение — солитон Френкеля–Конторовой (или кинк) [20]

$$\gamma_{n,x} = (2a_x/\pi) \operatorname{arctg}(C \exp[\pm 2\pi(\sqrt{-A/m^*t})/a_x]), \quad (15)$$

где постоянная C определяется из начальных условий (13). Тогда время, за которое атом гелия с эффективной массой m^* пройдет расстояние a_x , равно

$$T = (a_x/2\pi)(-m^*/A)^{1/2}. \quad (16)$$

Из (15) следует, что равномерному движению комплекса "атом He + смещения атомов стенки" соответствует отрицательное значение эффективной массы (8): $m^* < 0$.

Примем, что скорость перемещения атома гелия по каналу v не превосходит скорости звука c в цепочке атомов кислорода. Тогда эффективную массу m^* можно представить как

$$m^* = m(1 - (c/v)^2). \quad (17)$$

Из (17) и (16) находим длину области канала, втянутой во взаимодействие с атомом He: $\lambda = vT = \lambda_0 \times (1 - (v/c)^2)^{1/2}$, где $\lambda_0 = (a_x^2/2\pi)(z\alpha_\gamma/2A)^{1/2}$. В частности, λ_0 оказывается сильно зависящей от состояния атома гелия и может меняться от долей до нескольких десятков нанометров. Это вызвано зависимостью α_γ от поляризуемости атома гелия (см. (20)).

Взаимодействие в виртуальной цепочке атомов гелия контролируется постоянной взаимодействия α_γ . Если α_γ оказывается незначительной или равной нулю, то никакой цепочки, составленной из атомов гелия, в соответствии с (8) и (12) не возникнет. Эффективная масса m^* атома гелия становится положительной и $\gamma_{n,x}$ из (15) приобретает колебательный характер. Это значит, что в таком случае атом He может совершать только колебательные движения.

Полная энергия виртуальной цепочки из атомов гелия равна

$$E = U + K = -4A(\alpha_\gamma z \tau^2 / 2m^*) \sum_n \sin^2(\pi \gamma_{n,x} / a_x). \quad (18)$$

Здесь потенциальная энергия U равна сумме \mathcal{U}_1 из (12) и \mathcal{U}_2 , K — кинетическая энергия, вычисляемая с помощью (14). Переходя в (18) от суммирования к интегрированию и выполняя стандартные операции [17,18], получаем выражение для полной энергии цепочки, составленной из атомов гелия, в релятивистской форме $E = E_0 / (1 - (v/c)^2)^{1/2}$, где E_0 — энергия покоя цепочки,

$$E_0 = (4a_x/\pi)(\alpha_\gamma z A/2)^{1/2}. \quad (19)$$

Эта величина ограничивает снизу область значений энергии E , в пределах которой может перемещаться атом по каналу. При энергиях ниже, чем E_0 , перемещение атома по каналу невозможно. Верхнее значение E ограничено значениями, при которых скорость перемещения атома по каналу не превышает скорости распространения

звука в кислородной цепочке (кварце). Таким образом, возникает своеобразная энергетическая зона, в пределах которой возможно перемещение атома по каналу. Тогда E_0 является той минимальной энергией, которую нужно лишь незначительно превысить, чтобы возникли цепочка и возмущение в ней. В этом смысле E_0 есть не что иное, как энергия активации возмущения в цепочке (или эквивалентном ей комплексе "атом He + смещения атомов стенки канала"). Перейдем к вычислению E_0 из независимых данных.

4. Энергия активации

Величина E_0 , как следует из соотношения (19), вбирает в себя три разные характеристики. Одна из них (α_γ) относится к атому He, другая (a_x) — к кристаллической структуре канала. Третья (величина A) характеризует максимальное значение потенциала взаимодействия атома гелия с атомом кислорода.

Определим α_γ . Смещения ξ_n атомов кислорода, формирующих стенку канала, вызванные перемещением атома He, приводят к нарушению равновесного распределения зарядов в тетраэдрах SiO₄. Появляются локальные дипольные моменты, достигающие величин порядка произведения заряда электрона на диаметр атома. Возникающее при этом электрическое поле оказывается порядка внутриатомного. Это локальное поле $\mathcal{E}(r)$ действует на атом He и индуцирует в нем дипольный момент $p_{\text{ind}} = ed = \beta\mathcal{E}$, где β — поляризуемость атома He, e — заряд электрона, d — смещение электрона в атоме. Здесь принято, что поле \mathcal{E} в пределах размеров атома гелия однородно. Потенциальная энергия индуцированного диполя в таком поле равна $V_{\text{pot}} = (1/2)\mathcal{E}p_{\text{ind}} = (1/2)(p_{\text{ind}}/\beta)p_{\text{ind}} = (p_{\text{ind}})^2/2\beta = (ed)^2/2\beta$. С другой стороны, потенциальная энергия равна потенциальной энергии упругого смещения атома He: $V_{\text{pot}} = \alpha_\gamma d^2/2$. Из равенства этих двух энергий имеем

$$\alpha_\gamma = e^2/\beta. \quad (20)$$

Поляризуемость β атома He зависит от его состояния. В частности, если He находится в основном 1^1S_0 -состоянии, то его поляризуемость $\beta = 0.0203 \text{ nm}^3$ [21,22]. Если же атом находится в одном из метастабильных 2^1S_0 - или 2^3S_1 -состояний, то его поляризуемость равна 11.8 и 4.67 nm^3 соответственно.

Найдем величину A . Для этого воспользуемся результатом Инденбома [23]. Пусть параметр решетки в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка, равен a_y , а в направлении лежащем в этой же плоскости, но нормальной к a_y и a_x , равен a_z . Тогда, сопоставляя смещение атомов кислорода с однородной сдвиговой деформацией кристалла вдоль направления x , находим модуль сдвига $G = A4\pi^2 a_z / a_x^3 a_y$. Отсюда находим амплитуду потенциала (4), выраженную через наблюдаемые величины: $A = Ga_x^3 a_y / 4\pi^2 a_z$. Теперь энергия

активации (19) запишется в виде

$$E_0 = (2e/\pi^2) \sqrt{(z/2)(G/\beta)a_x^5 a_y/a_z}. \quad (21)$$

Оценим эту величину для кварца. Примем, что a_y и a_z в (14) одного порядка ($a_y/a_z \approx 1$). Далее, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ С, $G = 39.1 \cdot 10^9$ Па [16], $\beta(2^3S_1) = 4.67 \text{ nm}^3 = \beta_1$ и $\beta(1^1S_0) = 0.0203 \text{ nm}^3 = \beta_2$ [10,21,22]; a_x определим из геометрии канала (см. рисунок) и данных о расстоянии между атомами кислорода в тетраэдре [15], которое равно 0.265 nm. Тогда из (21) имеем $E_0 = (2e/\pi^2) \sqrt{(z/2)(G/\beta)a_x^5}$. Энергия активации для разных поляризуемостей атома He равна

$$E_0(\beta_2) = 6.18 \text{ eV}, \quad E_0(\beta_1) = 0.4 \text{ eV}.$$

$E_0(\beta_2)$ сопоставима со значениями энергий, характерными для химических соединений. При такой энергии активации атом гелия вряд ли будет перемещаться по каналу. Однако возбужденный атом гелия имеем активационную энергию, на порядок меньшую. Это предполагает, что возбужденный атом будет достаточно легко перемещаться по каналу. В связи с таким значительным разрывом в значениях активационной энергии обратим внимание на то, что экспериментально определенная энергия активации для диффузионного движения гелия в кварце имеет значительный разброс: в [24] эта величина равна 0.54 eV, а в [25] она составляет 1 eV и при более низких температурах становится еще больше.

5. Обсуждение результатов

В настоящей работе рассмотрена задача о движении атома гелия через канал, диаметр которого сопоставим с "диаметром" этого атома. Необходимость учета состояния атомов стенки канала позволяет решать такую задачу только численными методами. В этом случае получить сколько-нибудь удобный вид функциональной связи энергии активации с параметрами, характеризующими канал и сам атом He, довольно трудно. Однако учет ближнего порядка z и приближение упругого взаимодействия атома He с этим окружением с последующим учетом локального закона сохранения импульса в этом взаимодействии позволили свести задачу к одномерной модели Френкеля–Конторовой. Но теперь атом He, оказавшийся в канале соразмерного диаметра, отсутствует как независимая частица. Вместо этого появляется цепочка, составленная из атомов He с новым потенциалом межатомного взаимодействия (12), который полностью контролируется поляризуемостью атома He. Цепочка этих атомов имеет виртуальный характер. Она возникает всякий раз, как атом гелия и сопровождающие его смещения атомов кислорода перемещаются в соседнюю позицию канала.

Существенной чертой возможного перемещения атома гелия по каналу является необходимость наличия взаимодействия его с локальными электрическими полями.

Такие поля возникают при смещении атомов кислорода, формирующих стенку канала. Они оказываются достаточно большими и могут поляризовать атом гелия. Поляризуемость же атома гелия в значительной мере зависит от его квантового состояния и, как было показано в настоящей работе, в значительной мере определяет условия движения атома по каналу.

Действительно, если атом He находится в невозбужденном состоянии, то его поляризуемость чрезвычайно мала и атом практически не перемещается по каналу. Длина λ_0 области канала, охваченной взаимодействием с атомом гелия, при этом оказывается ~ 3 nm. Атом He является сильно связанным и находится в колебательном состоянии. Энергия активации велика и значительно превосходит любую энергию химической связи между кислородными атомами и кислородным атомом и атомом кремния [15]. Другими словами, атом He в невозбужденном состоянии начнет двигаться только при разрушении канала. Кроме того, если не учитывать квантовые состояния He, то λ_0 достигнет размеров $d \sim 10^7$ nm.

Однако, находясь в метастабильном состоянии, атом He становится способным легко перемещаться по каналу. Длина области канала λ_0 в таком случае оказывается ~ 0.2 nm. Наиболее важным возбужденным состоянием является He (2^3S_1). Это состояние долгоживущее. Время его жизни равно $6 \cdot 10^5$ s [10].

Подводя итог, отметим, что атом He в канале соразмерного диаметра оказывается сильно связанным и неподвижным, если он находится в невозбужденном состоянии. Если же атом He находится в возбужденном и, в частности, в долгоживущем состоянии, то он легко перемещается по каналу. Такое его движение, однако, ограничено энергетической зоной.

Авторы благодарны О.В. Клявину за плодотворное обсуждение проблемы.

Список литературы

- [1] J.F. Shackelford. J. Non.-Cryst. Sol. **49**, 19 (1982).
- [2] J.F. Shackelford. J. Non.-Cryst. Sol. **49**, 299 (1982).
- [3] О.В. Клявин. ФТТ **35**, 513 (1993).
- [4] О.В. Клявин. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах. Наука, М. (1987). 255 с.
- [5] О.В. Клявин, Н.П. Лиходеев, А.Н. Орлов. ФТТ **28**, 156 (1986).
- [6] E.G. Derouane, J.-M. Andre, A.A. Lucas. J. Catalysis **110**, 58 (1988).
- [7] A.V. Kiselev, A.A. Lopatkin, A.A. Shulga. ZEOLITES **5**, 261 (1985).
- [8] R.H. Doremus. Glass Science. John Willey. N.Y. (1973). P. 133.
- [9] Л. Паулинг. Природа химической связи. Гостехиздат. М.-Л. (1947). 440 с.
- [10] Ю.П. Райзер. Физика газового разряда. Наука, М. (1992). 536 с.
- [11] А.Г. Бетехтин. Минералогия. Л. (1950). С. 424–429.
- [12] А.Ф. Иоффе. Физика кристаллов. ОНТИ, М.-Л. (1923). 230 с.

- [13] E.H. Snow, P. Gibbs. *J. Appl. Phys.* **35**, 2368 (1964).
- [14] В.А. Мамурин, И.Н. Толстикхин. *Helium Isotrops in Nature*. Elsevier, Amsterdam etc. (1984). 185 p.
- [15] В.К. Лeko. *ФХС* **19**, 673 (1993).
- [16] А.В. Шубников. *Кварц и его применение*. Изд-во АН СССР, М. (1940). 240 с.
- [17] Т.А. Конторова, Я.И. Френкель. *ЖЭТФ* **8**, 89 (1938).
- [18] Я.И. Френкель. *Введение в теорию металлов*. ГИТТЛ, М.-Л. (1950). 383 с.
- [19] G.I. Taylor. *Proc. Roy. Soc. A* **145**, 362 (1934).
- [20] А.С. Давыдов. *Солитоны в молекулярных системах*. Наук. думка, Киев (1988). 303 с.
- [21] Г. Бете, Э. Солпитер. *Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами*. Физматгиз, М. (1960). 230 с.
- [22] K.T. Chang, R.P. Hurst. *Phys. Rev.* **152**, 35 (1966).
- [23] В.Л. Инденбом. *Кристаллография* **3**, 197 (1958).
- [24] R.M. Barrer, D.E. Vaughan. *Transact. Faraday Soc.* **63**, 2275 (1967).
- [25] T.W. Trull, M.D. Kurz, W.J. Jenkins. *Earth Planetary Sci. Lett.*, **103**, 241 (1991).