Письма в ЖЭТФ, том 40, вып. 7, стр. 283 – 286 *10 октября 1984 г.*

О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ТЕПЛОВОМ РАСШИРЕНИИ СТЕКОЛ

Ю.М.Гальперин, В.Л.Гуревич, Д.А.Паршин

Показано, что коэффициент теплового расширения стекла при низких температурах линейно зависит от температуры и обусловлен наличием в стекле двухуровневых систем (ДУС). Константа Грюнайзена Г при этом аномально велика (~ 10^2). Это связано с мягкостью локальных атомных потенциалов, на которых реализуются ДУС. Основной вклад в коэффициент теплового расширения нестационарен, т. е. зависит от времени эксперимента t.

Как известно, большинство низкотемпературных свойств стекол объясняется на основе предположения о существовании там так называемых двухуровневых систем (ДУС). Модель ДУС, которую предложили независимо Андерсон, Халперин, Варма [1] и Филлипс [2] (модель AHVP) позволила интерпретировать данные опытов по изучению теплоемкости, теплопроводности, поглощения ультразвука и др. Однако, в рамках этой модели не нашли объяснения очень интересные опыты по тепловому расширению стекол [3]. Согласно им, коэффициент теплового расширения стекла α_T при низких температурах ($T \lesssim 1$ К) пропорционален температуре T, так что имеет место соотношение Грюнайзена $\alpha_T = \Gamma C/K$, где C – удельная теплоемкость, K^{-1} – коэффициент всестороннего сжатия. Не зависящая от температуры константа Грюнайзена Г отрицательна и по абсолютной величине порядка нескольких десятков. Вместе с тем прямое использование модели AHVP (в которой не рассматривается корреляция между деформационным потенциалом и другими параметрами ДУС) приводит к не зависящему от температуры $\alpha_т$.

Цель настоящей работы – предложить теорию теплового расширения стекол, объясняющую экспериментальные данные. Коэффициент объемного расширения при низких температурах обусловлен ДУС и может быть представлен в виде

$$\alpha_т = -\frac{1}{K}\sum_{дус}\frac{E}{4T^2\,\mathrm{ch}^2\dfrac{E}{2T}}D; \qquad D = \frac{\partial E}{\partial\epsilon}, \tag{1}$$

где $\epsilon = \mathrm{div}\,\mathbf{u}$ – дилатация, E – расстояние между уровнями ДУС; суммирование выполняется по всем ДУС в единице объема стекла, число которых считается не зависящим от внешнего давления и температуры.

Для вычисления деформационного потенциала D и выполнения суммирования в (1) воспользуемся моделью ДУС, предложенной Карповым, Клингером, Игнатьевым [4] (модель ККИ), в которой корреляция между D и другими параметрами ДУС возникает естественным образом. Согласно модели ККИ, ДУС описываются потенциалом ангармонического осциллятора

$$V(x) = \mathcal{E}_0\left[\eta\left(\frac{x}{a}\right)^2 + t\left(\frac{x}{a}\right)^3 + \left(\frac{x}{a}\right)^4\right], \tag{2}$$

где $\mathcal{E}_0$ – энергия порядка атомной, a – длина порядка среднего межатомного расстояния. Уравнение Шредингера для туннелирующего атома с массой M в потенциале (2) дает характерное значение энергии $W = \mathcal{E}_0\eta_L^2 \sim 30$К, где $\eta_L = (\hbar^2/2Ma^2\mathcal{E}_0)^{1/3} \sim 10^{-2}$. По порядку величины это есть расстояние до третьего уровня [5]. Поскольку нас интересуют ДУС с малыми энергиями $E \ll W$, мы должны рассматривать малые по фазовому объему области параметров η и t, где реализуются такие состояния. Таких областей существует две [4]: в плоскости η, t это окрестности луча $t = 0, \eta < 0$ (ДУС I типа) и параболы $\eta = t^2/4$ (ДУС II типа). В духе модели ККИ будем считать плотности состояний по η и t в этих областях мало меняющимися; обозначим их ψ_I и ψ_{II} соответственно. Далее удобно характеризовать ДУС параметрами асимметрии Δ и туннельного расщепления Δ_0; $E = (\Delta^2 + \Delta_0^2)^{1/2}$. Последние следует выразить через η и t с помощью решения уравнения Шредингера; соответствующие выражения для систем I и II типа приведены в [4].

Для анализа теплового расширения следует определить зависимости параметров ДУС η и t (а тем самым и энергии E) от дилатации ϵ. При этом, как указали Карпов и Паршин, чрезвычайно важно учесть высокочастотное (по сравнению с $W/\hbar$) поле фононов ϵ_0, так называемые нулевые колебания атомов стекла. Гамильтониан взаимодействия ДУС с полем статической деформации ϵ и ВЧ полем деформации ϵ_0 запишем в виде

$$\mathcal{H}_{int} = a_1\mathcal{E}_0\left(\frac{x}{a}\right)^2(\epsilon + \epsilon_0) + a_2\mathcal{E}_0\left(\frac{x}{a}\right)(\epsilon + \epsilon_0)^2, \tag{3}$$

a_1 и a_2 – константы. Усредним теперь (3) по быстрым движениям (это правомерно, поскольку характерная частота движений в мягких потенциалах $W/\hbar$ много меньше дебаевской частоты ω_D) и учтем, что [6] $\langle\epsilon_0\rangle = 0$, $\langle\epsilon_0^2\rangle = b\eta_L^{3/2}$. Здесь b – число порядка единицы. В таком усредненном гамильтониане появится линейный по x член. Произведем сдвиг начала отсчета координаты x, чтобы привести потенциальную энергию снова к виду (2). В результате возникнут добавки к коэффициентам η и t, как независящие, так и зависящие от ϵ. Добавки первого типа являются перенормировками параметров η и t. Естественно считать эти перенормировки уже включенными в параметры гамильтониана при $\epsilon = 0$. Добавки, пропорциональные ϵ, и дают интересующий нас эффект. Используя выражения для этих добавок и соотношения, связывающие η и t с Δ и Δ_0 для систем I и II типа, приходим к следующим выражениям для деформационного потенциала ДУС:

$$D_{\mathrm{I}} = \frac{a_1 W}{\eta_L}\left\{1{,}10\,\lambda_1\sqrt{1-p}\,\frac{\operatorname{sign} t}{L^{1/3}} + 0{,}91\,\frac{E}{W}\left[pL^{1/3} - \frac{(1-p)}{L^{2/3}} - 0{,}22\lambda_1^2\,\frac{(1-p)}{L^{8/3}}\right]\right\}, \tag{4}$$

$$D_{\mathrm{II}} = \frac{a_1 W}{\eta_L}\left\{3{,}30\sqrt{1-p}\,L^{2/3}\operatorname{sign}\left(\eta - \frac{t^2}{4}\right) + 0{,}038\lambda_1^2\,\frac{E}{W}\left[\frac{p}{L^{5/3}} + 0{,}67\,\frac{(1-p)}{L^{8/3}}\right]\right\}. \tag{5}$$

Здесь $\lambda_1 = a_2 b$; $L = \ln(W/E\sqrt{p})$; $p = (\Delta_0/E)^2$. При суммировании в (1), из-за знаковой функции, вклады первых слагаемых в (4) и (5) в коэффициент теплового расширения обращаются в ноль. Мы их, однако, выписали, поскольку именно они дают основной вклад во все кинетические коэффициенты, которые пропорциональны D^2. Остальные слагаемые, как видно из (4), (5), меньше первых (по параметру E/W) и пропорциональны E. Поэтому при подстановке в (1) они приводят (с логарифмической точностью) к соотношению Грюнайзена.

Суммирование вкладов ДУС осуществляется интегрированием в выражении (1) по параметрам E и p. При этом функция распределения этих параметров в низшем по L^{-1} приближении оказывается равной (ср. [4] и [7]):

$$N_{\mathrm{I,II}}(E,p) = 0{,}61\,\psi_{\mathrm{I,II}}\,\frac{\eta_L^{3/2}}{W}\,\frac{1}{p\sqrt{1-p}\,L^{4/3}}. \tag{6}$$

Можно убедиться, что произведение первых двух слагаемых в квадратной скобке в (4) на $N_{\mathrm{I}}(E,p)$ представляет собой производную по p от некоторой функции E и p, обращающейся в ноль при $p = 0$ и $p = 1$. Это фактически означает, что соответствующий вклад в коэффициент теплового расширения от ДУС I типа зависит от времени эксперимента. Дело в том, что термодинамическая формула (1) справедлива лишь для тех ДУС, которые успевают совершить переходы за время эксперимента t, т. е. тех, для которых время релаксации $\tau < t$. Поскольку $\tau \sim p^{-1}$ [7], мы должны интегрировать по p лишь по области $1 > p > p_0(E) = \tau_{min}(E)/t$, где $\tau_{min}(E)$ – минимальное время релаксации ДУС с заданной энергией E. В итоге указанный вклад определяется нижним пределом интегрирования по p и логарифмически убывает с ростом t. При не слишком больших значениях t он может быть больше или порядка стационарного вклада, описываемого последним слагаемым в (4). Для ДУС II типа нестационарный вклад оказывается малым по сравнению со стационарным (который того же порядка, что и стационарный для ДУС I типа, но имеет другой знак).

Выпишем окончательное выражение для константы Грюнайзена, вытекающее из расчета

$$\Gamma = -\frac{0{,}55a_1}{1+A}\,\frac{1}{L^{2/3}\eta_L}\left[\frac{L}{L + \frac{1}{2}\ln\frac{t}{\tau_{min}(T)}} - \frac{0{,}04\lambda_1^2}{L^2}\left(1 - \frac{11}{16}A\right)\right];\ L = \ln\frac{W}{T},\quad A = \frac{\psi_{\mathrm{II}}}{\psi_{\mathrm{I}}}. \tag{7}$$

Обсудим полученный результат. Физическая причина зависимости $\Gamma(t)$ заключается в том, что увеличение параметра $|\eta|$ при сдавливании стекла для ДУС I типа (при $a_1 > 0$) приводит к уменьшению туннельной прозрачности Δ_0 и наоборот, к увеличению асимметрии Δ. Поэтому ДУС с $\Delta < \Delta_0$ дают отрицательный вклад в коэффициент теплового расширения, а с $\Delta > \Delta_0$ – положительный. Соответственно (при $t \to \infty$) возникают части, полностью компенсирующие друг друга. Такая компенсация имеет место при постоянной функции распределения параметров η и t [1)], для вклада в тепловое расширение слагаемого в $\partial\eta/\partial\epsilon$, не зависящего от η. Однако, поскольку время релаксации τ, ДУС увеличивается с ростом Δ (при заданной энергии E) и всегда имеются такие ДУС, у которых $\tau \sim t$, то при конечных временах опыта такая компенсация отсутствует. Таким образом, стекло сначала сжимается при нагревании, а потом медленно начинает расширяться.

Знак константы Грюнайзена на больших временах определяется двумя факторами: отношением A плотностей состояний ДУС и знаком константы a_1. Последний, по-видимому, чувствителен к микроскопическому строению ДУС. При оценке абсолютной величины Γ следует учесть, что значения констант a_1 и λ_1 составляют несколько единиц (они являются третьими производными от потенциалов, действующих между атомами стекла и зависящих от координат степенным образом с достаточно большими показателями степени). В итоге $\Gamma \sim \eta_L^{-1} \sim 10^2$, что согласуется с экспериментальными данными [3].

Приведенного рассмотрения достаточно для диэлектрических стекол. В металлических стеклах вклад ДУС в $\alpha_{\text{т}}$ складывается с вкладом от электронов проводимости, который положителен в модели свободных электронов. Последний также пропорционален T и по порядку величины такой же, что и вклад ДУС. Этим можно объяснить то, что в металлических стеклах $\alpha_{\text{т}}$ имеет тот же порядок величины, что и в диэлектрических, но положительный знак. Для проверки этого объяснения нам представляется интересным поставить опыты по тепловому расширению в аморфных сверхпроводниках, где можно существенно уменьшить вклад квазичастиц, выбрав температуру ниже температуры сверхпроводящего перехода T_c. В этой ситуации, если ДУС в металлических и диэлектрических стеклах устроены похоже (имели бы одинаковый – отрицательный знак a_1), $\alpha_{\text{т}}$ меняло бы знак при понижении температуры.

Авторы выражают сердечную благодарность В.Г.Карпову за подробное обсуждение затронутых в работе вопросов.

Литература

1. *Anderson P.W., Halperin B.I., Varma C.M.* Philos. Mag., 1972, **25**, 1.
2. *Phillips W.A.* J. Low Temp. Phys., 1972, **7**, 351.
3. *Ackerman D.A., Anderson A.C., Cotts E.J., Dobbs J.N., MacDonald W.M., Walker F.G.* Phys. Rev. B, 1984, **29**, 966.
4. *Карпов В.Г., Клингер М.И., Игнатьев Ф.Н.* ЖЭТФ, 1983, **84**, 760.
5. *Карпов В.Г., Паршин Д.А.* Письма в ЖЭТФ, 1983, **38**, 536.
6. *Гуревич В.Л.* "Кинетика фононных систем", М.: Наука, 1980, стр. 78.
7. Кн. "Металлические стекла" под ред. Филлипса, М.: Мир, 1983, стр. 250, Дж. Блэк.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
24 июля 1984 г.

1) Введение в стекло примесей может нарушить эту компенсацию, в связи с появлением ДУС с фиксированным значением туннельной прозрачности Δ_0, но с широким разбросом асимметрии Δ, которая по-видимому более чувствительна к случайному окружению атомов в стекле, чем величина туннельного барьера. Так как асимметричные ДУС дают положительный вклад в коэффициент теплового расширения, то по этой причине коэффициент теплового расширения грязного стекла может быть в несколько раз меньше чем у химически чистого стекла, что и наблюдается на эксперименте [3].