Письма в ЖЭТФ, том 55, вып. 1, стр. 59 — 61 10 января 1992 г.

ФЛУКТУАЦИИ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ

В.Г.Карпов

Государственный технический университет
195251, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 24 сентября 1991 г.
После переработки 20 ноября 1991 г.

Показано, что в стеклах и родственных системах реализуются гигантские крупномасштабные флуктуации теплового расширения.

Низкотемпературные тепловые свойства неупорядоченных систем (стекол, облученных кристаллов, полимеров) обладают универсальностью, будучи в то же время аномальными в сравнении с соответствующими свойствами кристаллов [1]. Из большого числа таких свойств наиболее широко известны линейная по температуре теплоемкость, $c \propto T$, и теплопроводность, $\chi \propto T^2$. Аномалии наблюдаются и для теплового расширения: коэффициент теплового расширения $\alpha \propto T$, а параметр Грюнайзена $\Gamma = \alpha B/c$ (B - упругий модуль) может достигать очень больших значений, $|\Gamma| \gg 1$. Например, $\Gamma = -65$ при $T = 1$ K в $a{-}SiO_2$. (Напомним, что в кристаллах за счет фононов $\alpha \propto T^3$ и $|\Gamma| \sim 1$).

Указанные аномалии объясняют наличием двухуровневых систем (ДУС) [2], отождествляемых с туннельными состояниями атомов в двухъямных потенциалах. В частности, тепловое расширение обусловлено деформационным взаимодействием, меняющим энергии ДУС E при дилатации u, так что возрастание свободной энергии ДУС при нагревании частично компенсируется за счет дилатации [3,4].

Величина относительного теплового расширения $u(T)$ зависит от деформпотенциалов ДУС $D = \partial E/\partial u$. Абсолютные величины $|D| \sim 1$ эВ, найденные из экспериментов по теплопроводности и поглощению звука, аномально велики [1]. Для сравнения: тепловое расширение кристаллов определяется деформпотенциалами тепловых фононов порядка kT. Существенно, что знаки деформпотенциалов ДУС случайны [1,3–5]. Измеряемое тепловое расширение $< u >$ определяется при этом относительно малой асимметрией распределения D по знакам. В результате эффект теплового расширения, будучи аномально большим в сравнении с тем же эффектом для кристаллов, обладает в то же время малостью, обусловленной взаимной компенсацией вкладов различных ДУС.

Обобщая, опишем ситуацию следующим образом. В веществе имеются центры дилатации со средней концентрацией n и случайными коэффициентами теплового расширения $\alpha(\vec{r})$ различных знаков ($\vec{r}$ - пространственная координата). Вероятностное распределение α таково, что его дисперсия много больше среднего значения, $<\alpha^2> \gg <\alpha>^2$. Основное утверждение настоящей работы состоит в том, что в рассматриваемой ситуации реализуются гигантские крупномасштабные флуктуации теплового расширения $|u| \gg |<u>|$. Они обусловлены случайными пространственными скоплениями центров дилатации одного знака. Мы найдем вероятностное распределение таких флуктуаций.

Рассмотрение основано на простейшем феноменологическом выражении для плотности свободной энергии $Bu^2/2 - BT\alpha u$, описывающем локальное тепловое расширение $u = \alpha T$. Свободная энергия

$$F = \int d^3r\{A(\nabla u)^2 + Bu^2/2 - B < \alpha > Tu\} - x \quad (1)$$

содержит случайную величину $x = \int d^3rBTu\delta\alpha$, $\delta\alpha \equiv \alpha - < \alpha >$. Константы A и B имеют атомные масштабы, так что $(2A/B)^{1/2} \equiv a$ - порядка межатомного расстояния в веществе. Задача состоит в отыскании плотности вероятности $P(U)$ величин

$$U = \int_V u(\vec{r})d^3r/V, \quad (2)$$

для больших $|U| \gg |< u >|$, где V - объем флуктуации.

Мы интересуемся крупномасштабными флуктуациями, $Vn \gg 1$. Для них x есть сумма большого числа случайных слагаемых, и справедлива гауссова статистика

$$P(x) = \exp(-x^2/2\sigma^2) \equiv \exp(-S), \quad (3)$$

$$\sigma^2 =< x^2 >= (BT)^2 \int\int d^3rd^3r'G(\vec{r} - \vec{r}')u(\vec{r})u(\vec{r}').$$

В отсутствие пространственной корреляции

$$G(\vec{r} - \vec{r}') =< \delta\alpha(\vec{r})\delta\alpha(\vec{r}') >= n^{-1} < \alpha^2 > \delta(\vec{r} - \vec{r}').$$

Для отыскания максимума P при условии минимума F найдем экстремум функционала $\phi = S + \lambda(F - \epsilon\int ud^3r)$, где λ и ϵ - множители Лагранжа. Варьирование ϕ по $u(\vec{r})$ и x приводит к уравнениям для неоднородной части дилатации u (за вычетом среднего значения $< u >$)

$$-\xi^2\Delta u + u = 0, \quad x = \lambda\sigma^2,$$

где

$$\xi^2 = a^2(1 - \lambda BT^2n^{-1} < \alpha^2 >)^{-1},$$

и учтено условие отсутствия однородной составляющей $\epsilon = - < \alpha > TB$. Мы интересуемся сферически симметричным решением уравнения для u, обращающимся в ноль при $r \to \infty$. Оно имеет вид $u = u_0(\xi/r)\exp(-r/\xi)$. Сингулярность при $r = 0$ не существенна, поскольку в этом пределе теряет смысл использованное континуальное приближение, а интегралы (2), (3) определяются областью вдали от $r = 0$. Подставив указанное решение в (2), найдем связь между величинами u_0, ξ, UV. Искомая величина $S = \lambda^2\sigma^2/2$, где σ^2 может быть вычислена прямой подстановкой $u(r)$ в (3). В результате оказывается; что при любом заданном u_0 величина S минимальна (а вероятность флуктуации максимальна), если $\xi/r \gg 1$. Рассматривая только этот случай, заметим, что для исследуемых крупномасштабных флуктуаций должно быть $\xi \gg a$, откуда следует $\lambda \approx n/BT^2 < \alpha^2 >$. Учитывая также связь между радиусом флуктуации и объемом $V = \frac{4\pi}{3}r^3$, находим окончательно

$$S(U) = \left(\frac{U - < u >}{< u >}\right)^2 \frac{< \alpha >^2}{< \alpha^2 >}\frac{nV}{3}. \quad (4)$$

Условие $< \alpha >^2 \ll < \alpha^2 >$ гарантирует существование с заметной вероятностью крупномасштабных $(nV \gg 1)$ флуктуаций с $|U| \gg |< u >|$.

Конкретизируем результат (4) для обсуждавшегося выше случая, когда роль центров дилатации играют ДУС. Следуя [3], характерный парциальный параметр грюнайзена одной ДУС можно оценить как $\gamma \sim D/T$. Взяв типичные значения $|\Gamma| \sim 30$, $|D| \sim 1$ эВ, $T \sim 1$ K, $n \sim 10^{17}$ см$^{-3}$, получаем $n < \alpha >^2 / < \alpha^2 > \sim$ $\sim n\Gamma^2/\gamma^2 \sim 10^{12}$ см$^{-3}$. При этом, в согласии с (4), линейный размер типичной флуктуации составляет порядка 1 мкм, а в объеме с линейным размером 0,1 мкм реализуются с вероятностью близкой к единице флуктуации $|U| \sim 30| < u > |$.

Отметим влияние дополнительных (по отношению к ДУС) факторов дилатации u_e: внешних сил либо фононного теплового расширения. Их учет приводит к сдвигу распределения $S(u) :< u > \to < u > +u_e$ в числителе (4). Это экспоненциально увеличивает вероятности реализации одного из знаков. В частности, хотя средняя дилатация при высоких T практически полностью определяется фононами ($|u_e| \gg | < u > |$), флуктуации дилатации по-прежнему обязаны ДУС, причем вероятности реализации значений $|U| \gg | < u > |$ экспоненциально возрастают с ростом T благодаря росту $|u_e|$. Это, по-видимому, первый предсказанный эффект проявления ДУС при высоких T. Он мог бы наблюдаться в опытах по поглощению и рассеянию звука и света в стеклах. Проявления флуктуаций можно ожидать и в барических зависимостях различных свойств стекол.

В прикладном аспекте роль описанных флуктуаций может быть важной потому, что им соответствуют локальные механические напряжения, способные разрушать материалы и структуры, например, обуславливать растрескивание и отслаивание некристаллических пленок.

Я благодарю Ю.М.Гальперина и Д.А.Паршина за полезные обсуждения.

1. Hunklinger S., Raychaudhuri A.K., Progr. Low Temp. Phys., 1986, 9, 267; Phillips W.A., Rep. Progr. Phys., 1987, 50, 1657; Galperin Yu.M., Karpov V.G., Kozub V.I., Adv. Phys., 1989, 38, 669.

2. Anderson P.W., Halperin B.I., Varma C.M., Phil. Mag., 1972, 25, 1; Phillips W.A., J.Low Temp. Phys., 1972, 7, 351.

3. Ackerman D.A., Anderson A.C., Cotts E.J. et al., Phys. Rev. B, 1984, 29, 966.

4. Гальперин Ю.М., Гуревич В.Л., Паршин Д.А., ЖЭТФ, 1987, 65, 1641.

5. Bartell U., Hunklinger S., J. de Phys. Colloq, 1982, 43, C9, 485.