

玻色型元激发对玻璃低温热学性质的影响*

王 国 梁

(郑州大学物理系)

1988年8月11日收到

本文提出唯象的玻色型元激发模型,成功地解释低温下(<1K)玻璃的某些反常热力学行为:比热-温度的非线性关系,声速与温度的 $\ln T$ 规律,并预测热膨胀系数仍保持为负值。

一、引 言

SiO₂ 玻璃在低温下具有反常的热力学行为。大约在 35K, 热膨胀系数 α 为极小值, α 为负值, 35—1.4K, 随温度减少, $|\alpha|$ 减少^[1,2]。温度在 0.025—1K, 比热-温度存在非线性关系^[3]。在 $T < 1$ K, 声速曲线低温一侧, 声速与温度成对数关系, 并且与声频无关^[4,5]。

1972年, Anderson 等人提出隧道效应的二能级模型^[6], 用来解释玻璃的反常热学性质。由于隧道效应, 缺陷态在非对称双势阱中的哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\Delta_0 = \hbar \Omega e^{-\lambda}, \quad \lambda = d(2mV/\hbar^2)^{1/2}, \quad (2)$$

式中 Δ 为双势阱中两势能最小值之差(简称为非对称), Ω 为单个谐振子势阱中的零点振动频率, d 为势阱间距, V 为势垒高度, m 为粒子质量。使 H 对角化

$$H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & -\varepsilon \end{pmatrix}, \quad (\varepsilon = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}). \quad (3)$$

这样, 由于隧道效应, 出现了能级间距为 ε 的二能级缺陷态。进一步, Anderson 把这种缺陷态(或叫隧道态)看作元激发, 它服从费密统计分布。当缺陷态 ε 的分布函数 $n(\varepsilon)$ 为常数时, 元激发对比热的贡献为

$$\begin{aligned} c' &= k_B \int_0^\infty n(\varepsilon) \left\{ \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(-\varepsilon/k_B T)}{[1 + \exp(-\varepsilon/k_B T)]^2} \right\} d\varepsilon \\ &= \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T n(0). \end{aligned} \quad (4)$$

除了元激发准粒子的统计对称性不同和提出非简谐效应来自于基态和低激发态之间跃迁外, 作者仍采用 Anderson 的隧道缺陷态模型。我们将看到, 用玻色型元激发可以解释上文提到的三种反常热学性质。

* 国家自然科学基金资助的课题。

二、玻色型元激发对热力学函数的贡献

在晶体中,原子在空间具有一定的周期性排列,可以用声子(准粒子)来描写晶体原子的集体振动行为.与此相反,在非晶材料中,不存在此类“长程有序”,似乎声子的存在是有疑问的.然而实验表明^[7],声学声子同样是存在于 SiO₂ 玻璃的元激发,一直到 450GHz,频率仍与波矢保持线性色散关系.考虑到非晶材料具有“短程有序”,声子的存在,在一定程度上反映玻璃态中“剩余的空间周期性”.但是 Debye 声子概念不能解释非晶材料中,与晶体反常的低温热学性质.为此,本文在 Debye 声子背景上,提出另一种非 Debye 元激发,用它来反映“长程无序,然而相互关联”的非晶原子集体振动性质,从这个意义上讲,也可称它为“无序振动模”.这种无序模的实质可以这样理解:把二能级隧道态看作反映非晶材料的固有缺陷态,氧原子在隧道效应下,可以存在两个振动态 $\pm \varepsilon/2$,与声子类似,把二能级间距 ε 看作一个准粒子的能量.与 Anderson 假定不同,我们假定在能级上准粒子数没有限制.考虑到这种元激发将描写非晶原子的集体振动行为,这假定是合理的,从而准粒子将服从玻色分布.当然,也可把此类准粒子称为类声子,但是,除上述二能级隧道态结构外,缺陷态准粒子与声学声子还存在差别.缺陷态准粒子的态密度为常数,这意味着色散关系为 $\omega \propto K^3$,从而使得此种“无序模”将在较低温度对非晶热力学函数有贡献.另一方面,它具有能量下限,这个下限由隧道穿透率决定,如果不存在隧道效应,也就没有隧道缺陷态.以下将逐一写出此种玻色型元激发对热力学函数的贡献.

玻璃的内能可写为(不包括 Debye 内能)

$$U = U_0 + \sum_{\varepsilon} \varepsilon N'(\varepsilon). \quad (5)$$

上式等号右端第一项为基态能,第二项为元激发对内能的贡献, $N'(\varepsilon)$ 为准粒子数分布,它服从玻色分布

$$N'(\varepsilon) = 1/(e^{\beta\varepsilon} - 1), \quad (6)$$

总准粒子数 N' 为

$$N' = \sum_{\varepsilon} 1/(e^{\beta\varepsilon} - 1). \quad (7)$$

为了保证应用元激发模型的条件,要求 $N' \ll N$ (N 为构成体系的总粒子数),因此给出能量下限 $\varepsilon_{\min}$. 当体系体积足够大,上式可以用积分表示,准粒子数密度为

$$n' = \int_{\varepsilon_m}^{\infty} \frac{\mathcal{D}(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \mathcal{D}(0)k_B T g_1(z_m). \quad (8)$$

上式已利用 Anderson 假设,态密度为常数 $\mathcal{D}(0)$, $g_1(z_m)$ 为玻色-爱因斯坦积分, $z_m = e^{-\beta\varepsilon_m}$. 元激发对内能的贡献为

$$\begin{aligned} U'/V &= \int_{\varepsilon_m}^{\infty} \frac{\mathcal{D}(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \mathcal{D}(0)k_B^2 T^2 g_2(z_m) \\ &+ \mathcal{D}(0)k_B T \varepsilon_m g_1(z_m). \end{aligned} \quad (9)$$

相应比热为

$$c'_v/V = 2\mathcal{D}(0)k_B^2 T g_2(z_m) + 2\mathcal{D}(0)k_B \varepsilon_m g_1(z_m) + \mathcal{D}(0) \frac{\varepsilon_m^2}{T} \frac{z_m}{1-z_m}. \quad (10)$$

元激发对热力学势的贡献

$$Q' = -k_B T q', \quad (11)$$

式中

$$q' = - \sum_s \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_s}), \quad (12)$$

$$q'/V = - \int_{\varepsilon_m}^{\infty} \mathcal{D}(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon}) d\varepsilon = \mathcal{D}(0)k_B T g_2(z_m). \quad (13)$$

元激发对熵的贡献

$$S'/V = - \frac{\partial(Q'/V)}{\partial T} = 2\mathcal{D}(0)k_B^2 T g_2(z_m) + \mathcal{D}(0)k_B \varepsilon_m g_1(z_m). \quad (14)$$

以下给出两种极限条件下热力学函数:

1. $T \rightarrow 0, z_m \rightarrow 0$

$$n' \approx \mathcal{D}(0)k_B T e^{-\varepsilon_m/k_B T}, \quad (8')$$

$$U'/V \approx \mathcal{D}(0)k_B T \varepsilon_m e^{-\varepsilon_m/k_B T}, \quad (9')$$

$$c'_v/V \approx \mathcal{D}(0)\varepsilon_m^2 T^{-1} e^{-\varepsilon_m/k_B T}, \quad (10')$$

$$q'/V \approx \mathcal{D}(0)k_B T e^{-\varepsilon_m/k_B T}, \quad (13')$$

$$S'/V \approx \mathcal{D}(0)k_B \varepsilon_m e^{-\varepsilon_m/k_B T}. \quad (14')$$

2. $\varepsilon_m/k_B T \ll 1, z_m \rightarrow 1$

$$g_2(z_m) \approx \zeta(2), \quad g_1(z_m) \approx \ln \frac{k_B T}{\varepsilon_m},$$

$$\zeta(2) \gg \frac{\varepsilon_m}{k_B T} \ln \frac{k_B T}{\varepsilon_m},$$

$$n' \approx \mathcal{D}(0)k_B T \ln \frac{k_B T}{\varepsilon_m}, \quad (8'')$$

$$U'/V \approx \mathcal{D}(0)k_B^2 T^2 \zeta(2), \quad (9'')$$

$$c'_v/V \approx 2\mathcal{D}(0)k_B^2 T \zeta(2), \quad (10'')$$

$$q'/V \approx \mathcal{D}(0)k_B T \zeta(2), \quad (13'')$$

$$S'/V \approx 2\mathcal{D}(0)k_B^2 T \zeta(2), \quad (14'')$$

式中 $\zeta(2) = \pi^2/6$.

三、热膨胀系数和声速

本文提出准粒子数与体系体积之间关系的假设, 从而讨论非简谐因子对热膨胀和声

速的影响. 假设单个缺陷态的平均体积为 ν' , 激发一个准粒子, 基态相应的体积平均减少为 ν_0 , 则体系体积变化为

$$dV = (\nu' - \nu_0)dN' \quad (15)$$

或写为

$$V = V_0 + \Delta\nu N', \quad (16)$$

V_0 为 $T=0$ 时体系体积, $\Delta\nu = \nu' - \nu_0$, 其中假定 $\Delta\nu$ 与 N' 无关, 上式为本文基本假设之一. 由于元激发属于整个体系, 因而 ν' 和 ν_0 不能明确对应某原子集团或原胞, 有意义的量只有它们之差 $(\nu' - \nu_0)$ ——激发一个准粒子, 引起体系体积改变. 尽管如此, 我们讨论 O 原子在 Si-O-Si 的垂直方向运动, 从而对(16)式给予定性解释. 根据缺陷态双势阱模型, O 原子可能存在两个平衡位置, 另一方面, X 射线衍射实验表明, Si-O-Si 角度有一很宽的分布, 而 Si-O 距离几乎不变, 为 $1.62 \text{ \AA}$. 因而, 可以认为, 玻璃的反常性质是由 O 原子在 Si-O-Si 的垂直方向运动引起, 并且两个平衡位置在垂直方向上. 由于 Si-O 距离为常数, 横向位移将引起原胞体积的减少. 在 SiO_2 玻璃的随机微观结构中, 存在两种可能的横向运动: 单个 O 原子在垂直 Si-O-Si 方向的运动; SiO_4 四面体的旋转. 虽然它们对应不同的体系体积变化 $\Delta\nu$, 但都使体系体积减少, $\Delta\nu < 0$. 为了方便, 假设只存在一种双势阱结构, 并且 $\Delta\nu$ 与温度无关(忽略更高级小量), 利用(16)式, 得到热膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\Delta\nu}{V} \frac{\partial N'}{\partial T}. \quad (17)$$

由(8)式得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial N'}{\partial T} = & \frac{\partial V}{\partial T} \mathcal{D}(0) k_B T g_1(z_m) + V \mathcal{D}(0) k_B g_1(z_m) \\ & + V \mathcal{D}(0) \frac{z_m}{1-z_m} \frac{\varepsilon_m}{T}. \end{aligned} \quad (18)$$

把上式代入(17)式

$$\alpha = \Delta\nu \mathcal{D}(0) k_B \left[\frac{\varepsilon_m}{k_B T} \frac{z_m}{1-z_m} + g_1(z_m) \right] / [1 - \Delta\nu \mathcal{D}(0) k_B T g_1(z_m)]. \quad (19)$$

因为 $0 < z_m < 1$ 和 $\Delta\nu < 0$, 得到负的热膨胀系数, 并且 $T \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 0$.

当超声频率 30—150MHz, 温度 0.3—1K, 超声声速有 $\ln T$ 规律, 并与频率无关^[4]. 在低频 (0.5—3kHz), 声速曲线的低温一侧也有类似上述规律^[5]. 由此可见, 在一定的低温范围, 体系对外界声信号的弛豫响应效应可以忽略. 因此, 我们不采用文献[8]的方法, 通过弛豫吸收求声速的变化. 将通过元激发对弹性模量的影响, 利用准平衡态的热力学统计方法, 求出声速与温度关系. 只考虑纵向声波, 并把玻璃态近似为流体处理. 声速为

$$u^2 = 1/\rho k_T, \quad (20)$$

式中

$$1/k_T = -V \left(\frac{\partial p_0}{\partial V} \right)_T - V \left(\frac{\partial p'}{\partial V} \right)_T, \quad (21)$$

p_0 , p' 分别为基态和元激发对压强的贡献, ρ 为玻璃质量密度. 考虑到热膨胀系数 α 为

一个小量, 上式已把等温压缩过程近似为等熵压缩过程. 令 $u_0^2 = -\frac{V}{\rho} \left(\frac{\partial p_0}{\partial V} \right)_T$, 为 $T=0$ 时的声速, (21) 式可写为

$$\frac{u - u_0}{u_0} = -\frac{V}{2\rho u_0^2} \left(\frac{\partial p'}{\partial V} \right)_T. \quad (22)$$

由(13)式,

$$p' = \mathcal{D}(0) k_B^2 T^2 g_2(z_m). \quad (23)$$

故有

$$V \left(\frac{\partial p'}{\partial V} \right)_T = \mathcal{D}(0) k_B T g_1(z_m) \left(-V \frac{\partial \varepsilon_m}{\partial V} \right). \quad (24)$$

上式已假定 $\mathcal{D}(0)$ 与体积无关. 利用(8)式和(16)式得到

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N'}{\partial V} \right)_T &= \mathcal{D}(0) k_B T g_1(z_m) + V \mathcal{D}(0) \frac{z_m}{1 - z_m} \left(-\frac{\partial \varepsilon_m}{\partial V} \right), \\ \left(\frac{\partial N'}{\partial V} \right)_T &= \frac{1}{\Delta v}. \end{aligned} \quad (25)$$

由上式求出 $V \frac{\partial \varepsilon_m}{\partial V}$, 代入(24)式, 得到 $V \left(\frac{\partial p'}{\partial V} \right)_T$, 故有

$$\frac{u - u_0}{u_0} = \frac{-1}{2\rho u_0^2 \Delta v} k_B T g_1(z_m) \frac{1 - z_m}{z_m} [1 - \Delta v \mathcal{D}(0) k_B T g_1(z_m)]. \quad (26)$$

同样, 可给出两种极限下热膨胀系数和声速.

1. $T \rightarrow 0, z_m \rightarrow 0$

$$\alpha \approx \Delta v \mathcal{D}(0) \cdot \frac{\varepsilon_m}{T} e^{-\varepsilon_m/k_B T}, \quad (19')$$

$$\frac{u - u_0}{u_0} \approx \frac{-1}{2\rho u_0^2 \Delta v} \cdot k_B T. \quad (26')$$

2. $\varepsilon_m/k_B T \ll 1, z_m \rightarrow 1$

$$\alpha \approx \Delta v \mathcal{D}(0) k_B \left(1 + \ln \frac{k_B T}{\varepsilon_m} \right), \quad (19'')$$

$$\frac{u - u_0}{u_0} \approx \frac{-1}{2\rho u_0^2 \Delta v} \cdot \varepsilon_m \ln \frac{k_B T}{\varepsilon_m}. \quad (26'')$$

以上把 Δv 看作小量, 已忽略相应高次小量.

四、结果讨论

体系比热可写为

$$c = c' + c_D, \quad (27)$$

式中 c_D 为 Debye 比热的贡献, $c_D \propto T^3$. 利用上式, 可以解释非线性的比热现象(温度在 0.025—1K)^[3]. 在高温区, $\varepsilon_m/k_B T \ll 1$, 由 (10'') 式, $c' \propto T$. 如把比热写为 $c \propto T^{1+\delta}$

形式,则 δ 因子由 Debye 比热造成,根据实验值得到 $\delta = 2.6$ 和 1.8 (对于两种不同牌号 SiO_2 玻璃). 以上解释与 Anderson 类似,唯一区别是元激发统计对称性不同. 在低温区, c_D 可以忽略不计,根据实验值,比热仍可写为 $c_{\Sigma} = c' \propto T^{1+\delta}$ 形式, $\delta = 1.22$ 和 1.30 , 此时 δ 因子是由于 $\epsilon_m/k_B T \ll 1$ 条件不能满足引起. 元激发对比热的贡献 c' 可以很好地逼近 $T^{1+\delta}$ 的函数形式,由 (10) 式,根据实验值 δ , 确定 ϵ_m 分别为 $2.2 \times 10^{-6} \text{eV}$ 和 $2.8 \times 10^{-6} \text{eV}$. 不同牌号的玻璃含有杂质不同,它将影响 ϵ_m 的大小. 例如 BK_7 玻璃,由声速资料^[4] 估计 $\epsilon_m \approx 6 \times 10^{-7} \text{eV}$. 不过它们的比热行为应该具有普适性,不以化学成分不同而异. 这样,引入无序模元激发后,不用改变态密度为常数的假设,就可以解释比热的非线性现象.

在高频,温度 $0.3-1\text{K}$, 由于满足 $\epsilon_m/k_B T \ll 1$ 条件,声速的 $\ln T$ 规律很易从 (26'') 式得到解释. 但是在低频,温度 $0.025-0.06\text{K}$, ϵ_m 与 $k_B T$ 可以比拟,从理论上难以用解析方法把 (26) 式转换成 $\ln T$ 函数形式. 现在采用函数逼近方法,令 $x = \epsilon_m/k_B T$, 取 $\epsilon_m = 0.033\text{K}$ ($2.8 \times 10^{-6} \text{eV}$), 则 x 变化范围在 $0.55-1.35$. 把 (26) 式改写为

$$\frac{u - u_0}{u_0} = \frac{-\epsilon_m}{2\rho u_0^2 \Delta\nu} f, \quad (28)$$

$$f = \frac{1 - e^x}{x} \ln(1 - e^{-x}), \quad (29)$$

现用 $y = A + B \ln x$ 函数逼近 f , 取 $A = 0.7941$, $B = -0.5669$, 两函数见表 1. 两

表 1 f 和 y 函数表

x	0.55	0.65	0.75	0.85	0.95	1.05	1.15	1.25	1.35
f	1.15	1.04	0.952	0.879	0.816	0.762	0.715	0.673	0.635
y	1.13	1.04	0.957	0.886	0.823	0.766	0.715	0.668	0.624

函数在相应温度范围内,逼近得相当好,因而在实验上不能区分它们的差别. 由此可见,在低频下,理论也能很好地解释 $\ln T$ 规律.

参数 $\Delta\nu$ 可以用声速 (26) 式,由实验数据确定. 由于 SiO_2 玻璃牌号不同,同 ϵ_m 一样, $\Delta\nu$ 也可不同, $\Delta\nu$ 大致在 $-2-7 \times 10^{-27} \text{cm}^3$. 取 $\epsilon_m = 0.033\text{K}$, $\Delta\nu = -4.5 \times 10^{-27} \text{cm}^3$, 由 (19'') 式估计 $T = 1\text{K}$ 时热膨胀系数 $\alpha \approx 10^{-9} \text{K}^{-1}$, 其中已利用

$$\mathcal{D}(0) = \frac{1}{2} n(0) = 3.9 \times 10^{32} \text{erg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$$

(由比热资料^[9]算出). 由此计算得到的 α 值与 White 热膨胀实验值相同^[2].

由上述讨论看到,本文提出的模型在与物理量 α , c , 和 $\frac{\Delta u}{u}$ 相应的三个物理过程中是自洽的,因此有理由认为,在低温玻璃态中存在此种玻色型元激发. 本文未讨论弛豫过程引起的声速改变,有关现象解释,将另文讨论.

[1] D. F. Gibbons, *Phys. Chem. Solids.*, 11(1959), 246.

[2] G. K. White, *Phys. Rev. Lett.*, 34(1975), 204.

- [3] J. C. Lasjaunias *et al.*, *Solid State Commun.*, **17**(1975), 1045.
- [4] S. Hunklinger and L. Piché, *Solid State Commun.*, **17**(1975), 1189.
- [5] A. K. Raychaudhuri and S. Hunklinger, *Z. Phys. B*, **57**(1984), 113.
- [6] P. W. Anderson *et al.*, *Philos. Mag.*, **25**(1972), 1.
- [7] M. Rothenfusser *et al.*, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 5196.
- [8] S. Hunklinger and M. V. Schickfus, *Amorphous Solids Low-Temperature Properties*, Edited by W. A. Phillips, New York, (1981), p. 81.
- [9] R. B. Stephens, *Phys. Rev.*, **B8**(1973), 2896.

THE EFFECTS OF BOSE ELEMENTARY EXCITATIONS ON THE THERMAL PROPERTIES OF GLASSES AT LOW TEMPERATURES

WANG GUO-LIANG

(Department of Physics, Zhengzhou University)

ABSTRACT

A phenomenological model of Bose elementary excitations is proposed to explain the anomalous thermal properties of glasses at low temperatures (<1 K), namely, the nonlinear temperature dependence of the specific heat, the temperature $\ln T$ law of the sound velocity. We also predict a negative thermal expansion between 0—1 K.