

时间和空间无序对玻璃超声弛豫的影响——红外发散响应理论的推广*

王 国 樑 戴 培 英

郑州大学物理系, 郑州, 450052

1989年9月11日收到

本文采用时间连续无规行走(CTRW)的分形理论(Fractal), 讨论玻璃超声弛豫过程中时间和空间无序对缺陷态激发寿命几率分布和特征弛豫时间的影响, 并由此修正红外发散响应(IDR)理论, 使其可能解释金属玻璃态超声弛豫现象。

PACC: 6280; 6265; 6140; 6140D

一、引 言

在对玻璃超声吸收的研究中, 人们一般采用 Anderson 二能级缺陷态模型, 认为一些粒子(原子或原子团)可以有两个不同的平衡位置, 它们在非对称双势阱作用下运动。在超声波激发下, 粒子可以从一势阱运动到另一势阱。反之, 粒子受到其它粒子的作用, 可实现热激活跃迁, 也可以隧道穿透。在低温下, 隧道效应为主, 缺陷态以二能级隧道态形式出现。前者过程对应外场激发, 后者对应弛豫过程。

无疑, 玻璃的非周期性结构对超声吸收具有不可忽视的影响。有些工作^[1,2]就是采用 IDR 理论来解释玻璃超声吸收的反常现象。本文在此基础上, 利用 CTRW 模型, 突出时间和空间无序对弛豫过程的影响, 从而推广 IDR 理论, 给以新的解释。

二、IDR 理论在玻璃超声中的应用

作者认为, 二能级缺陷态本身是玻璃非周期性结构的拓扑学必然结果, 把隧道态看作一种元激发, 或者一种准粒子, 它的激发和退激发规律直接支配了玻璃超声弛豫过程。然而, 其它低能元激发对超声弛豫过程的影响也不可忽视, Ngai 引进关联态来描写这些低能元激发^[3]。这些关联态也是非周期结构产物(包括晶体中偏离周期性结构的各种缺陷), 关联态能级间隔密度为线性

$$N(E) = AE. \quad (1)$$

* 国家自然科学基金资助的课题。

在扰动势作用下,出现低能下限发散(红外发散). 关联态对隧道态弛豫时间 τ 的影响通过响应函数 $\phi(t)$ 描写

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-\phi(t)}, \quad \phi(t) \approx n(\gamma + \ln E_c t). \quad (2)$$

其中 $\gamma = 0.5772$, E_c 为关联态能量上限, τ_0 为德拜弛豫时间, n 为红外发散指数,它量度了关联态数密度和扰动势的大小. 超声吸收系数与广义感应率虚部成正比,而广义感应率 $\hat{\chi}$ 由跃迁几率分布函数决定

$$\hat{\chi} = \chi_0 \int_0^\infty \phi(t) e^{i\omega t} dt. \quad (3)$$

其中 χ_0 为直流感应率, $\phi(t)$ 也可用隧道态寿命几率分布函数 $Q(t)$ 表示

$$\phi(t) = -\frac{dQ(t)}{dt}, \quad Q(t) = \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau_p} \right)^{1-n} \right], \quad (4)$$

$$\tau_p = [(1-n)E_c^n e^{n\gamma} \tau_0]^{1/(1-n)}, \quad (5)$$

三、用 CTRW 模型研究隧道态退激发

由(2)式可知,修正后的弛豫时间 τ 是时间的函数,它在一定程度上反映了时间域上的无序. 本文认为,这种无序修正是不够的,需要同时考虑时间和空间无序的影响,这就是本文要讨论的隧道态退激发的 CTRW 模型.

隧道态被外场激发后,要受到其它粒子,如声子、电子等等的作用,退激发到基态. 当研究两粒子相互作用时,我们一般借用了晶体物理(有周期性结构)处理的方法,得到隧道态的弛豫率 $1/\tau_0$,一般说来 τ_0 与其它粒子的密度和玻璃温度有关. 改变坐标系统,假定隧道态运动,其它粒子相对静止,把这些可能同隧道态碰撞的粒子称为“陷阱”,它们在空间上随机分布. 我们把空间等效成周期点阵,陷阱(以后省去引号)等效成理想陷阱,即只要隧道态运动到陷阱占据的格点,就被陷阱俘获,隧道态退激发到基态,陷阱以 p 的几率占据等效周期点阵中每一格点,因而有

$$p \propto \frac{1}{\tau_0}, \quad (6)$$

这样,我们把隧道态的退激发转化为隧道态在周期点阵中无规行走问题.

假定隧道态在 t 时间内随机位移 N 次,每次经过 t_0 时间位移一个格点距离, $t = Nt_0$, 在时间域上是等步长. 并假定 $t = 0$ 时,隧道态所处格点不被陷阱占有,则隧道态走 N 步而不被陷阱俘获的几率为

$$Q_N = (1-p)^{R_N-1}. \quad (7)$$

其中 R_N 为隧道态走 N 步中所经过的格点数,排除重复的格点,因为隧道态所走的路径是随机的, R_N 也是随机量,故要对 Q_N 取所有可能路径平均,或叫位形平均

$$Q_N = \langle (1-p)^{R_N-1} \rangle, \quad (8)$$

也可把(8)式改变为以下形式:

$$Q_N = e^{\lambda \langle e^{-\lambda R_N} \rangle} = e^{\lambda \tilde{Q}_N} \\ \lambda \equiv -\ln(1-p). \quad (9)$$

然后对 $\tilde{Q}_N$ 作累积展开

$$\ln \tilde{Q}_N = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l!} \langle R_N^l \rangle_c. \quad (10)$$

其中 $\langle \rangle_c$ 为累积平均, 前二项为

$$S_N \equiv \langle R_N \rangle_c = \langle R_N \rangle, \quad \sigma_N^2 \equiv \langle R_N^2 \rangle_c = \langle R_N^2 \rangle - \langle R_N \rangle^2. \quad (11)$$

原则上只要知道各累积平均值 $\langle R_N^l \rangle_c$, 就可以得到隧道态的寿命几率分布函数 Q_N . 但是位形统计是一个相当复杂问题, 目前尚无可行的理论方法, 一般通过计算机模拟求出, 发现具有很高精确度的分数幂规律^[4,7]

$$S_N \propto N^{\tilde{d}/2}, \quad \sigma_N^2 \propto N^{\tilde{d}}. \quad (12)$$

其中 $\tilde{d}$ 称为分形谱维数, 可由低能(振动能)态密度决定, $\rho(E) \propto E^{\tilde{d}-1}$. 对于超声弛豫, 我们只讨论低能元激发, 能谱中 $\tilde{d} < 2$ 的部分, 忽略 $\tilde{d} > 2$ 的部分. 通过(10), (12)式, 并考虑到陷阱密度涨落, 可以求得在两种时间极限下的寿命分布函数^[5]

$$\begin{aligned} Q_N(t) &= \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_1^*} \right)^{\tilde{d}/2} \right] \quad t \ll \tau_1^*, \\ Q_N(t) &= \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_1^*} \right)^{\tilde{d}} \right] \quad t \gg \tau_1^*. \end{aligned} \quad (13)$$

其中 $x = \tilde{d}/(2 + \tilde{d})$, τ_1^* 为特征时间, 可由平均格点数 $S(\tau_1^*)$ 通过 $\rho S(\tau_1^*) \approx 1$ 来确定, $\tau_1^* \propto \bar{p}^{2/\tilde{d}}$.

由于存在随机的扰动势作用, 无规行走中每步所化时间 t_0 也将是一个随机量, 我们引入步时间分布函数 $\phi(t)$ 来描写这个随机过程. 这样, 我们的问题变为连续时间无规行走, 其中存在空间和时间无序的两种随机过程. 一般 $\phi(t)$ 采取以下形式^[6]:

$$\begin{aligned} \phi(t) &= - \frac{d\phi(t)}{dt}, \\ \phi(t) &= \exp[-(t/\tau_p^*)^{1-n_0}] \quad (0 < n_0 < 1), \text{短、中时}, \\ \phi(t) &= 1/t^\beta \quad (0 < \beta < 1), \text{长时尾巴}. \end{aligned} \quad (14)$$

此形式与 Ngai 形式相同^[3]. 为了以后类比, 采用了相同符号 n 和 τ_p^* . 以后会看到, 这种巧合不是偶然的.

我们采用 $\phi(t)$ 的另一种形式 $\chi_N(t)$, 它为隧道态在 t 内走 N 步的几率, $\chi_N(t)$ 和 $\phi(t)$ 的关系可以通过它们的 Laplace 转换表示^[6]

$$\chi_N(u) = [\phi(u)]^N [1 - \phi(u)]/u, \quad (15)$$

则隧道态寿命分布函数为

$$Q(t) = \sum_N Q_N \chi_N(t). \quad (16)$$

同理, 在 t 内隧道态经过的平均格点数 $S(t)$ 为

$$S(t) = \sum_N S_N \chi_N(t). \quad (17)$$

在长时极限下, $S(t) \sim t^{\beta/\tilde{d}}$, 然而可由 $S(\tau_p^*) \approx 1$ 得到 CTRW 中的特征时间 τ_p^*

$$\tau_p^* \propto \bar{p}^{-2/\tilde{d}\beta} \sim \tau_0^{2/\tilde{d}\beta}. \quad (18)$$

由(13)–(16)式,得到^[7]

$$\begin{aligned} Q(t) = Q_N(t) &= \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_1^*} \right)^x \right] && \text{短时,} \\ Q(t) = \phi(t) &= \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_p^*} \right)^{(1-n_0)} \right] && \text{长时,} \\ Q(t) &\sim 1/t^\beta && \text{长时尾巴.} \end{aligned} \quad (19)$$

因而得到 $\tau_1^* \ll \tau_p^*$, 同时得出短时 $Q(t)$ 只受空间无序影响. 在长时条件下, $Q(t)$ 只由时间无序上的几率函数 $\phi(t)$ 决定, 空间无序的影响通过特征时间 τ_p^* 表示.

四、修正和推广 IDR 理论

对于玻璃超声弛豫, 其中低能元激发起主要作用, 相对在时间域上, 对应于变化较慢的过程. 因此, 可以把上式简化为红外发散形式[(4), (5)式]

$$Q(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_p^*} \right)^{1-n} \right] \quad t \geq 0. \quad (20)$$

它具有长时尾巴 $Q(t) \sim 1/t^\beta$. 对比原来 IDR 形式令

$$\tau_p^* = \alpha \tau_p^0, \quad (21)$$

α 为与 t, τ_0 无关的常数, 因 $\tau_p^* \propto \rho^{-2/\beta d}$, 则要求

$$\alpha = 2(1-n)/\beta d. \quad (22)$$

对于超声弛豫, 显然(20)式不失为很好的近似. 如果再考虑到更高级修正, 可以把红外发散指数 n 看作是频率和温度的弱函数. $(1-n)$ 可以在 x 和 $(1-n_0)$ 之间变化, 而 x 和 $(1-n_0)$ 都是小于 1 的分数. 这种变化反映了空间和时间无序在不同频率、温度下, 对超声弛豫有不同的影响.

特征时间 τ_p^* 同时反映了空间和时间域上两种随机过程. 在长时下, $S(t) \sim \exp[\tilde{d}\beta/2]$, $\tilde{d}\beta$ (不再是 $\tilde{d}$) 决定了低能关联态能谱

$$\rho(E) \sim E^{\tilde{d}\beta-1} \quad 0 < \tilde{d}\beta < 2. \quad (23)$$

如果忽略态密度和能级间隔密度的差别, 我们看到, 上式仍满足红外发散条件, 在扰动势作用下, 能级下限发散. 这也是对 IDR 理论的一种推广, 把能谱指数由 1 推广到小于 1, 有更多的低能关联态可能影响超声弛豫过程. 这些关联态是空间和时间无序的产物, 使得我们有可能解释更多的玻璃超声弛豫现象.

五、金属玻璃超声吸收性质的定性解释

金属玻璃 (PaSiCu) 超声吸收 (温度为 0.3—2K, 频率为 15.8—88.8MHz) 可以分为与超声振幅无关部分 α_1 和有关部分 α_2 (以下简称纵向吸收 α_1 和横向吸收 α_2). 实验上得到^[8], α_1 与温度关系在 $T^{1/2}$ 和 $\ln T$ 之间, 并与频率大致成正比; α_2 与温度关系很弱, $T < 0.5K$. α_1 趋于常数, 与频率为线性关系.

以上现象与介电玻璃超声吸收有很大差别^[2]. 这种差别主要由微观粒子散射机制所

决定。在介电玻璃中,隧道态同最近邻粒子碰撞而实现弛豫,邻近粒子具有很小的空间活动范围。这就使得空间无序对超声吸收影响仅仅间接地表现在关联态在扰动势作用下的激发和退激发上,由此对外部扰动具有一定响应机制。与介电玻璃不同,金属玻璃中,隧道态同传导电子碰撞而实现弛豫^[9,10],传导电子具有较大的空间活动范围,从而空间无序对超声吸收具有直接的作用。在这里,修正的 IDR 理论在解释金属玻璃超声吸收可以反映出空间无序的独特作用。

我们假定隧道态-传导电子非弹性散射引起的弛豫对应纵向吸收 α_1 , 隧道态-传导电子弹性散射对应横向吸收 α_2 , 在不讨论超声吸收饱和条件下, 故有 $\alpha_i \propto \omega \chi'_i (i=1,2)$, χ'_i , χ''_i 分别为纵、横向广义感应率虚部, 并且通过(3)式, 它们分别为 $\omega \tau_{p1}^*$ 和 $\Delta \omega \tau_{p2}^*$ 的函数。

$$\chi'_i \propto \text{Im} \int \phi_i(t) e^{i\omega_i t} dt. \quad (24)$$

其中 $\omega_1 = \omega$, $\omega_2 = \omega_0 - \omega$, $\omega_0 = E/\hbar$, E 为隧道态平均二能级间距。

首先讨论 α_1 。实验观察到弛豫时间 $\tau_{10} < 25 \text{ ns}$ ^[10], 使得有可能 $\omega \tau_{10} \sim 1$ 。但是根据 IDR 理论, 特征时间 τ_{p1}^* 决定超声吸收的行为, 它在低温下一般 $\omega \tau_{p1}^* \gg 1$ 。如果令 $n=0.8$, $\tau_{10} = 2.5 \times 10^{-8} \text{ s}$, $\alpha = 0.5$, $a = 0.04$, 代入(5)和(21)式, 可得 $\omega \tau_{p1}^* \gg 1$ 。在这个极限条件下, (3)式有近似式

$$\chi'_1 \propto \omega^{n-1} \tau_{p1}^{*n-1}, \quad (25)$$

由于 $\tau_{p1}^* \propto \tau_{10}^{n/(1-n)}$, $\alpha_1 \propto \omega \chi'_1$, 故有

$$\alpha_1 \propto \omega^n \tau_{10}^{-n}. \quad (26)$$

如果假定德拜弛豫率与温度成正比, $\tau_{10}^{-1} \propto T$, 则(26)式可写为

$$\alpha_1 \propto \omega^n T^a \quad (n=0.8, a=0.5). \quad (27)$$

上式简明地解释了 α_1 实验结果: α_1 与温度关系大致在 $T^{0.5} \sim \ln T$ 之间, 与频率关系大致成正比。其次解释 α_2 。此时广义感应率由 $\Delta \omega \tau_{p2}^*$ 决定。由于横向弛豫是由粒子弹性碰撞引起, 此时两粒子的耦合因子可以比非弹性碰撞因子大得多。Vladár 等人估计这个数为 $10^3 \sim 10^4$ 倍^[11]。因此有 $\tau_{20} \ll \tau_{10}$, 这样有可能使得 $\Delta \omega \tau_{p2}^*$ 趋于 1。在这个条件下, (3)式中的积分对 $\Delta \omega \tau_{p2}^*$ 的变化很不敏感, 特别对于 $n=0.8$, χ'_i 曲线比较平坦^[1]。当 $T < 0.5 \text{ K}$ 后, 可以认为 $\Delta \omega \tau_{p2}^*$ 处于 χ'_i 的极值附近, 因而 χ'_i 趋于常数。由于 $\alpha_2 \propto \omega \chi'_i$, 相对温度, 故 α_2 也趋于常数, 同时有 $\alpha_2 \propto \omega$ 。

虽然以上定性解释不太严格, 但是我们可以看到, 修正后的 IDR 理论有可能解释金属玻璃态的超声弛豫现象。

- [1] 范希庆等, 物理学报, **35**(1986), 896; **34**(1985), 1270.
- [2] 王国樑等, 物理学报, **36**(1987), 1441; 声学学报, **13**(1988), 247.
- [3] K. L. Ngai, *Comments on Solid state Phys.*, **9**(1979), 127; *ibid.*, **9**(1980), 141.
- [4] R. Rammal, *Phys. Rep.*, **103**(1984), 151.
- [5] R. Rammal, *J. State Phys.*, **36**(1984), 547.
- [6] A. Blumen *et al.*, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 3429.
- [7] J. Klafter *et al.*, *J. State Phys.*, **36**(1984), 561.
- [8] H. Araki *et al.*, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 4470.
- [9] 吴昆裕, 物理学进展, **7**(1987), 456.
- [10] B. Golding *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **4**(1978), 1487.
- [11] K. Vladár *et al.*, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 1564.

**EFFECTS OF THE SPACE AND TIME DISORDER ON
ULTRASONIC RELAXATION IN GLASSES
—GENERALIZED INFRARED DIVERGENCE
RESPONSE THEORY**

WANG GUO-LIANG DAI PEI-YING

Department of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450052

(Received 11 September 1989)

ABSTRACT

The effects of the space and time disorder on the survival probability of tunneling states and the relaxation time are analysed with the theory of continuous-time random walk (CTRW) on fractals. The infrared divergence response (IDR) theory is generalized and made possible to explain the relaxation phenomena in metal glasses.

PACC: 6280; 6265; 6140; 6140D