

УДК 536.759, 537.312

М.І. Мар'ян, Н.В. Юркович

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

e-mail: mcmaryan@mail Rambler.ru

ВПЛИВ РОЗУПОРЯДКУВАННЯ НА СТРУКТУРУ НЕКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА СИНЕРГЕТИЧНІ ЕФЕКТИ

Показано, що самоузгоджений розгляд динаміки коливань атомів, перебудови локальних атомних потенціалів та спектру низькочастотних збуджень некристалічних тіл дає змогу отримати температурні залежності структурно-чутливих параметрів – середньоквадратичних змішень, частот коливань атомів та коефіцієнта теплового розширення; провести комп'ютерне моделювання ангармонійних вкладів в залежності від технологічних режимів одержання.

Ключові слова: некристалічний стан, синергетичні ефекти, процеси самоорганізації, нестійкість, середньоквадратичні зміщення атомів, структурно-чутливі параметри, самоузгоджений розгляд

Вступ

Структура та властивості некристалічних тіл (НКТ) залежать від умов одержання, що свідчить про можливість цілеспрямованого керування їх параметрами в залежності від технологічних режимів синтезу. Оскільки стійкість некристалічних матеріалів визначається способом формування матриці каркасу та особливостями просторового впорядкування, то викликає значний інтерес розгляд впливу умов синтезу на динамічні характеристики і область стійкості халькогенідних стекол.

У даній статті представлено результати дослідження впливу технологічних умов одержання на структуру та структурно-чутливі параметри некристалічних матеріалів на прикладі склоподібного As_2S_3 .

Вплив умов синтезу на динамічну стійкість некристалічних матеріалів

Розглянемо вплив порушення ближнього та середнього порядків, обумовленого зміною умов синтезу, на динамічну стійкість некристалічних тіл. НКТ володіють змішаним типом хімічного зв'язку і є сукупністю випадково орієнтованих і упакованих молекулярних

фрагментів (зв'язаних елементів ланцюгів і шарів, які містять $N_m = 10^2 \div 10^3$ атомів [1]), коливальні рухи яких характеризуються двома степенями вільності: трансляційною і лібраційною. Гамільтоніан такої системи з урахуванням локальної анізотропії системи задамо таким чином:

$$H = H_1 + H_2, \quad (1)$$

де

$$H_1 = \sum_{n=1}^N \frac{M}{2} \dot{u}_n^2 + \sum_{n=1}^N \frac{J}{2} \dot{\phi}_n^2 + U(R_1, \dots, R_N, \psi_1, \dots, \psi_N)$$

– гамільтоніан взаємодії фрагментів,

$$H_2 = \sum_s \frac{m}{2} \dot{v}_s^2 + \frac{1}{2} \sum_{s,s'} F(a_s - a_{s'})$$

– гамільтоніан взаємодії атомів всередині фрагментів; R_n, ψ_n – оператори координати та кута розвороту n -го молекулярного фрагменту; u_n, ϕ_n – оператори трансляційного і лібраційного змішень фрагментів; $J, M = N_m m$ – момент інерції та маса фрагменту; m – маса атому; a_s – оператор координати атома всередині структурних елементів. Обмежимо розглядом ідентичних фрагментів, що еквівалентно виді-

ленню найбільш вірогідної конфігурації кластеру в матриці НКТ [2] і є обґрунтованим при дослідженні їх динамічної стійкості [3].

В області температур розм'якшення хімічні зв'язки атомів всередині фрагментів практично не активуються оскільки $k_B T_g \ll F_0$, де F_0 – енергія дисоціації ковалентного зв'язку атомів всередині фрагментів, і наближено можна вважати, що процес втрати динамічної стійкості пов'язано зі зміною міжмолекулярного зв'язку, який описується гамільтоніаном H_1 [4]. Згідно з підходом, запропонованим Боголюбовим М.М. [5] при дослідженні динаміки нерівноважних систем, виділимо на шкалі часу найбільш характерні часові інтервали: t_1 – характерний час перегрупування окремих фрагментів, який визначається міжмолекулярною взаємодією, t_2 – характерний час перегрупування фрагмен-

тів всієї системи, t_3 – характерний час перегрупування атомів всередині фрагменту, який визначається ковалентною складовою зв'язку. Для розглядуваної системи $t_1 \ll t_2 \ll t_3$ і t_2 співпадає з часом дослідження t_{exp} процесу розм'якшення системи. Це дає підставу при дослідженні динамічної стійкості НКТ обмежитись часовим інтервалом $t \leq t_2$.

У розглядуваній моделі задамо порушення ближнього і середнього порядків флуктуаціями відстані і кутів між зв'язками атомів та молекулярними фрагментами. З врахуванням „замороженого” позиційного розупорядкування відстані між центрами мас, кути розвороту сусідніх фрагментів запишемо у вигляді:

$$R_{n+1} - R_n = l_n + u_{n+1} - u_n, \quad \Psi_{n+1} - \Psi_n = \Psi_n + \varphi_{n+1} - \varphi_n, \quad (2)$$

$$l_n = \langle l \rangle_c + \gamma_n Q, \quad \Psi_n = \langle \varphi \rangle_c + \beta_n \zeta,$$

де $\langle \dots \rangle_c$ – усереднення по випадковому полю флуктуацій відстаней та кутів розвороту фрагментів з розподілом Гауса

$$\mathfrak{R}(l) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot Q} \exp\left(-\frac{(l - \langle l \rangle_c)^2}{2Q^2}\right),$$

$$\mathfrak{R}(\Psi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \zeta} \exp\left(-\frac{(\Psi - \langle \varphi \rangle_c)^2}{2\zeta^2}\right);$$

γ_n, β_n – випадкові величини, для котрих $\langle \gamma_n \rangle_c = 0, \langle \beta_n \rangle_c = 0$ та умови нормування $\langle \gamma_n^2 \rangle_c = 1, \langle \beta_n^2 \rangle_c = 1$ Ступінь безпорядку характеризується величинами Q, ζ .

Розкладемо потенціальну енергію взаємодії молекулярних фрагментів в ряд по степенях відносних зміщень:

$$U(R_1, \dots, R_N, \Psi_1, \dots, \Psi_N) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!(k-j)!} \sum_{1..k} \Phi_{1..k} u_1 \dots u_j \varphi_{j+1} \dots \varphi_k, \quad (3)$$

$$\text{де } \Phi_{1..k}(l_1, \dots, l_N, \psi_1, \dots, \psi_N) = \left(\frac{\partial^k U}{\partial u_1 \dots \partial u_j \partial \varphi_{j+1} \dots \partial \varphi_N} \right) \Big|_0$$

Рівняння руху для гейзенберґівських операторів зміщень $u_n(t), \varphi_n(t)$ запишемо у вигляді:

$$\frac{\partial u_n(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [u_n(t), H] = \frac{1}{i\hbar} [u_n(t), P_n(t)] = \frac{1}{\hbar} \frac{P_n(t)}{M},$$

$$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\bar{P}_n(t), H] = \frac{1}{i\hbar} [\bar{P}_n(t), U] = -\frac{i}{\hbar} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!(k-j)!} \sum_{1..k} \Phi_{n_1..k} u_1 \dots u_j \varphi_{j+1} \dots \varphi_k,$$

$$\frac{\partial \varphi_m(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\varphi_m(t), H] = \frac{1}{i\hbar} [\varphi_m(t), J\dot{\varphi}_m(t)] = \frac{1}{\hbar} \dot{\varphi}_m,$$

$$\frac{\partial (J\dot{\varphi}_m)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [J\dot{\varphi}_m, U] = -\frac{i}{\hbar} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!(k-j)!} \sum_{1..k} \Phi_{m_{1..k}} u_1 \cdots u_j \varphi_{j+1} \cdots \varphi_k$$

З використанням (1), (3), одержимо

$$M \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = - \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!(k-j)!} \sum_{1..k} \Phi_{n_{1..k}} u_1 \cdots u_j \varphi_{j+1} \cdots \varphi_k, \quad (4)$$

$$J \frac{\partial^2 \varphi_m}{\partial t^2} = - \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!(k-j)!} \sum_{1..k} \Phi_{m_{1..k}} u_1 \cdots u_j \varphi_{j+1} \cdots \varphi_k$$

Скористаємось співвідношенням, яке описує загальні закономірності релаксаційного процесу зміни параметру нерівноважної системи $P(t)$ в результаті зміни температури, і згідно з яким відхилення від рівноважного значення $P(t) - P(\infty)$ пропорційне швидкості наближення системи до стану рівноваги

$$\frac{d(P(t) - P(\infty))}{dt} = -\frac{1}{\tau_{rel}} (P(t) - P(\infty)).$$

Характерні значення часів релаксації некрystalічних матеріалів систем $As - S(Se)$ до рівноважного стану

$$\tau_{rel} \geq 10^8 \text{ c [2], тобто } \frac{1}{\tau_{rel}} \ll 1.$$

Отже, враховуючи, що в лінійному наближенні $\frac{1}{\tau_{rel}} \approx 0$, рівняння руху для усередненого добутку операторів $u_n \cdot \dot{u}_n$ в представленні Гейзенберга

$$u_n(t) = \exp(iHt) u_n \exp(-iHt)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle u_n \cdot \dot{u} \rangle \approx 0$$

приводить до тотожності

$$\langle \dot{u}_n \rangle = -\langle u_n \ddot{u}_n \rangle. \quad (5)$$

Використовуючи (5), (4), отримуємо

$$M \langle (\dot{u}_n)^2 \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!(k-j)!} \sum_{1..k} \Phi_{n_{1..k}} \langle u_1 \cdots u_j \varphi_{j+1} \cdots \varphi_k \cdot u_n(t) \rangle. \quad (6)$$

Аналогічно з тотожності $\frac{\partial}{\partial t} \langle \varphi_n \cdot \dot{\varphi}_n \rangle \approx 0$, отримуємо $\langle \dot{\varphi}_n \rangle = -\langle \varphi_n \ddot{\varphi}_n \rangle$ та

$$J \langle (\dot{\varphi}_n)^2 \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!(k-j)!} \sum_{1..k} \Phi_{n_{1..k}} \langle u_1 \cdots u_j \varphi_{j+1} \cdots \varphi_k \cdot \varphi_n(t) \rangle. \quad (7)$$

Враховуючи незалежність трансляційних та лібраційних коливань фрагментів, розчіпляємо кореляційні функції в псевдогармонічному наближенні [6]

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n(t) \cdot u_1 \cdots u_j \varphi_{j+1} \cdots \varphi_k \rangle &\approx \langle \varphi_n(t) \cdot u_n(t) \rangle j \langle u_1 \cdots u_{j-1} \varphi_j \cdots \varphi_{k-1} \rangle + \\ &+ (k-j) \langle \varphi_n(t) \cdot \varphi_n(t) \rangle \langle u_1 \cdots u_j \varphi_{j+1} \cdots \varphi_{k-1} \rangle, \quad (8) \\ \langle u_n(t) \cdot u_1 \cdots u_j \varphi_{j+1} \cdots \varphi_k \rangle &\approx \langle u_n(t) \cdot u_n(t) \rangle j \langle u_1 \cdots u_{j-1} \varphi_j \cdots \varphi_{k-1} \rangle + \\ &+ (k-j) \langle u_n(t) \cdot \varphi_n(t) \rangle \langle u_1 \cdots u_j \varphi_{j+1} \cdots \varphi_{k-1} \rangle. \end{aligned}$$

Так як у випадку некрystalічних матеріалів має зміст розглядати тільки усереднені по випадковому полю парамет-

ри системи, то будемо вважати, що розглядувана система є в середньому макроскопічно однорідною [4]. З урахуванням

(8), рівняння (6), (7) у наближенні парної взаємодії набувають вигляду

$$M \langle \dot{u}_n^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \sum_{i=l, \varphi} \tilde{\Phi}_{nm}^{li} D_{nm}^{li},$$

$$J \langle \dot{\varphi}_n^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \sum_{i=l, \varphi} \tilde{\Phi}_{nm}^{\varphi i} D_{nm}^{\varphi i}, \quad (9)$$

$$\tilde{\Phi}_{nm}^{\varphi\varphi} = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!(k-j-1)!} \Phi_{n_1 \dots k} \langle (u_n - u_m)^j (\varphi_n - \varphi_m)^{k-j-1} \rangle,$$

$$\tilde{\Phi}_{nm}^{ll} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{(j-1)!(k-j)!} \Phi_{n_1 \dots k} \langle (u_n - u_m)^{j-1} (\varphi_n - \varphi_m)^{k-j} \rangle$$

Для змішаного добутку $u_n \dot{\varphi}_n$ та тотожності $\frac{\partial}{\partial t} \langle u_n \dot{\varphi}_n \rangle \approx 0$ в лінійному наближенні по $\frac{1}{\tau_{rel}} \ll 1$ отримуємо

$$\frac{1}{2M} \sum_{m=1}^N (\tilde{\Phi}_{nm}^{l\varphi} D_{nm}^{\varphi\varphi} + \tilde{\Phi}_{nm}^{ll} D_{nm}^{l\varphi}) = \frac{1}{2J} \sum_{m=1}^N (\tilde{\Phi}_{nm}^{l\varphi} D_{nm}^{ll} + \tilde{\Phi}_{nm}^{\varphi\varphi} D_{nm}^{l\varphi}). \quad (10)$$

У високотемпературному наближенні $\theta \gg k_B T_D$, де T_D – температура Дебая, з врахуванням макроскопічної однорідності матеріалу та співвідношень (9), (10) приходимо до наступної самоузгодженої системи рівнянь відносно середньоквадратичних зміщень ближніх фрагментів $\overline{u^2} = \langle (u_{n+1} - u_n)^2 \rangle$, $\overline{\varphi^2} = \langle (\varphi_{n+1} - \varphi_n)^2 \rangle$, $\overline{z^2} = \langle (u_{n+1} - u_n)(\varphi_{n+1} - \varphi_n) \rangle$:

$$k_B T = \overline{u^2} \left(\psi_{ll} - \frac{\psi_{l\varphi}^2}{\psi_{\varphi\varphi}} \right),$$

$$k_B T = \overline{\varphi^2} \left(\psi_{\varphi\varphi} - \frac{\psi_{l\varphi}^2}{\psi_{ll}} \right), \quad (11)$$

$$k_B T = \overline{z^2} \left(\psi_{l\varphi} - \frac{\psi_{l\varphi} \cdot \psi_{\varphi\varphi}}{\psi_{ll}} \right),$$

де $\psi_{ll} = \partial^2 \tilde{\Phi}(\langle l \rangle_c, \langle \varphi \rangle_c) / \partial \langle l \rangle_c^2$, $\psi_{l\varphi} = \partial^2 \tilde{\Phi}(\langle l \rangle_c, \langle \varphi \rangle_c) / \partial \langle l \rangle_c \partial \langle \varphi \rangle_c$; $\psi_{\varphi\varphi} = \partial^2 \tilde{\Phi}(\langle l \rangle_c, \langle \varphi \rangle_c) / \partial \langle \varphi \rangle_c^2$, $\tilde{\Phi}(\langle l \rangle_c, \langle \varphi \rangle_c)$ – парний самоузгоджений потенціал взаємодії.

Потенціал парної взаємодії молекулярних фрагментів виберемо у вигляді

$$\Phi(R, \psi) = V_0 (\exp(-2\alpha(R-r)) - 2 \exp(-\alpha(R-r))) - \eta_{ang} \exp(-\gamma_{ang}(R-r)) \cos(2\psi) \quad (12)$$

а ефективну взаємодію атомів всередині них опишемо через потенціал

$$F(a) = F_0 (\exp(-2\beta_a(a-a_0)) - 2 \exp(-\beta_a(a-a_0))) \quad (13)$$

Тут r , a_0 – відстані між центрами мас фрагментів і атомами всередині них у гармонічному наближенні відповідно; параметр γ_{ang} враховує геометрію фрагментів і зв'язаний з їх середнім розміром L (для сильноанізотропних фрагментів

(елементів ланцюгів та шарів) – $\gamma_{ang} \approx L^{-1}$, для ізотропних – $\gamma_{ang} \approx 10/L$); параметри $\alpha \approx 6/r$, $\beta_a \approx 6/a_0$.

Система рівнянь (11) сумісно з умовами квазірівноваги тіла у відсутності зовнішніх прикладених сил

$$\frac{\partial \tilde{\Phi}(\langle l \rangle_c, \langle \varphi \rangle_c)}{\partial \langle l \rangle_c} = 0, \quad \frac{\partial \tilde{\Phi}(\langle l \rangle_c, \langle \varphi \rangle_c)}{\partial \langle \varphi \rangle_c} = 0, \quad (14)$$

стає замкнутою і дозволяє дослідити стійкість НКТ.

Самоузгоджені потенціали взаємодії в (11) визначаються згідно рівняння

$$\tilde{\Phi}(\langle l \rangle_c, \langle \varphi \rangle_c) = \tilde{V}_0 (V^2 - 2V) - \tilde{\eta} \cos(2(\langle \varphi \rangle_c - \bar{z}^2)), \quad (15)$$

$$\text{де } \tilde{V}_0 = V_0 \exp[-\alpha^2 (\bar{u}^2 + Q^2)], \quad V = \exp\left[-\alpha(\langle l \rangle_c - r) - \frac{3\alpha^2}{2} (\bar{u}^2 + Q^2)\right],$$

$$\tilde{\eta} = \eta_{ang} \exp[-\gamma_{ang} (\langle l \rangle_c - r) + (\alpha^2 / 2)(\bar{u}^2 + Q^2) - 2(\bar{\varphi}^2 + \zeta^2)].$$

Система рівнянь (14) із застосуванням (15) набуває вигляду

$$2\alpha\tilde{V}_0 (V^2 - 2V) - \tilde{\eta} \gamma_{ang} \cos(2(\langle \varphi \rangle_c - \bar{z}^2)) = 0, \quad (16)$$

$$\gamma_{ang} \tilde{\eta} \cos(2(\langle \varphi \rangle_c - \bar{z}^2)) = 0.$$

Рівноважні параметри системи, визначені зі співвідношень (16) у лінійному наближенні по $\frac{(\langle l \rangle_c - r)}{r} \ll 1$, рівні:

$$\langle l \rangle_c = r + \frac{3\alpha}{2} (\bar{u}^2 + Q^2) - \frac{\gamma_{ang} \eta_{ang}}{2\alpha^2 V_0} e^{\alpha^2 (\bar{u}^2 + Q^2)} e^{-2(\bar{\varphi}^2 + \zeta^2)},$$

$$\langle \varphi \rangle_c = 0. \quad (17)$$

Самоузгоджені силові постійні в (11) із застосуванням (15) розраховуються згідно співвідношень

$$k_B T = 2yV_0 e^{-\alpha^2 Q^2} e^{-y} \left\{ 1 + \frac{3\eta_{ang} \gamma_{ang}}{4\alpha V_0} e^{y + \alpha^2 Q^2} e^{-2(x + \zeta^2)} \right\}, \quad (18)$$

$$k_B T = 2x\eta_{ang} e^{-2(x + \zeta^2)}, \quad z = 0.$$

Аналіз механізму втрати динамічної стійкості некрystalічних тіл та синергетичні ефекти

Система рівнянь (18) дозволяє

$$\Psi_{ll} = 2\alpha^2 \tilde{V}_0 (V^2 - 2V) - \tilde{\eta} \gamma_{ang}^2 \cos(2(\langle \varphi \rangle_c - \bar{z}^2))$$

$$\Psi_{\varphi\varphi} = 4\tilde{\eta} \cos(2(\langle \varphi \rangle_c - \bar{z}^2)),$$

$$\Psi_{l\varphi} = -2\gamma_{ang} \tilde{\eta} \cos(2(\langle \varphi \rangle_c - \bar{z}^2)),$$

і з врахуванням (17) у лінійному наближенні по $\frac{\gamma_{ang}}{\alpha} \ll 1$ набувають вигляду

$$\Psi_{ll} = 2yV_0 e^{-\alpha^2 Q^2} e^{-y} \left\{ 1 + \frac{3\eta_{ang} \gamma_{ang}}{4\alpha V_0} e^{y + \alpha^2 Q^2} e^{-2(x + \zeta^2)} \right\}$$

$$\Psi_{\varphi\varphi} = 2x\eta_{ang} e^{-2(x + \zeta^2)}, \quad \Psi_{l\varphi} = 0,$$

$$\text{де } y = \alpha^2 \bar{u}^2, \quad x = \bar{\varphi}^2, \quad z = \alpha \bar{z}^2.$$

Таким чином, самоузгоджена система рівнянь (11) приймає такий вигляд:

дослідити механізм втрати стійкості НКТ. Перепишемо систему рівнянь (17), (18) таким чином

$$F_1(y, x, y_a) = \frac{2V_0 e^{-\alpha^2 Q^2}}{k_B T} y \cdot e^{-y} + \frac{3\eta_{ang} \gamma_{ang}}{2k_B T \alpha} y \cdot e^{-2(x + \zeta^2)} - 1 = 0,$$

$$F_2(y, x, y_a) = \frac{2\eta_{ang}}{k_B T} x \cdot e^{-2(x + \zeta^2)} - 1 = 0.$$

Оскільки $\gamma_{ang}/\alpha \ll 1$, $F_0, \eta_{ang} \gg V_0$ та $F_0/k_B T, \eta_{ang}/k_B T \gg 1$ [3], то середньоквадратичні зміщення $x \ll 1$ і їх можна розрахувати в квазігармонічному наближенні [4]. Обмежившись лінійними членами розкладу, а саме $e^{-2x} \approx 1 - 2x$, наближено знаходимо

$$x \approx \frac{k_B T}{2\eta_{ang}} \cdot e^{2s^2}.$$

Тобто, середньоквадратичні зміщення x змінюються лінійно з температурою в розглядуваному інтервалі температур $T \leq T_g$.

Критична температура динамічної

$$T_s = \frac{2V_0 e^{-\alpha^2 Q^2}}{k_B e} (1 + \Delta_s), \quad \Delta_s = \frac{3\eta_{ang} \gamma_{ang}}{4\alpha V_0} e^{1+\alpha^2 Q^2} e^{-2s^2}. \quad (19)$$

Розрахуємо середньоквадратичні зміщення в температурному інтервалі $T \leq T_s$. Врахувавши, що $1 - y(T \leq T_s) \ll 1$ і $e^{-y} \approx \frac{2-y}{e}$, одержимо

$$-\frac{V_0 e^{-\alpha^2 Q^2}}{k_B T} \cdot y^2 + 2y \cdot \frac{V_0 e^{-\alpha^2 Q^2}}{k_B T} (1 + \frac{\Delta_s}{2}) - 1 = 0.$$

Або

$$\left(y - (1 + \frac{\Delta_s}{2}) \right)^2 - 1 + \left(\frac{V_0 e^{-\alpha^2 Q^2}}{k_B T} \right)^{-1} (1 + \Delta_s) = 0$$

Підставивши в даний вираз співвідношення (19), поблизу критичної температури при $T \rightarrow T_s$ отримаємо наближені розв'язки для приведених відносних середньоквадратичних зміщень фрагментів

$$y(T \leq T_s) = 1 + \frac{\Delta_s}{2} - (1 - T/T_s)^{1/2} \approx 1 - (1 - T/T_s)^{1/2}$$

Оскільки $y = \alpha^2 \bar{u}^2 = \left(\frac{6}{r} \right)^2 \bar{u}^2$, то температура поведінка середньоквадратичного зміщення фрагментів поблизу температури

стійкості визначається сумісним розв'язком системи рівнянь

$$F_1(y, x, y_a) = 0, \quad \frac{\partial F_1(y, x, y_a)}{\partial y} = 0.$$

А саме, з рівняння $\frac{\partial F_1(y, x, y_a)}{\partial y} = 0$ отримуємо

$$\frac{V_0 e^{-\alpha^2 Q^2}}{k_B T} e^{-y} (1 - y) + \frac{3\eta_{ang} \gamma_{ang}}{4k_B T \alpha} e^{-2(x^2 + s^2)} = 0.$$

Так як $\gamma_{ang}/\alpha \ll 1$, то наближено отримуємо $y_s \approx 1$. Підставивши в рівняння $F_1(y, x, y_a) = 0$ розв'язок $y_s = 1$, для температури втрати динамічної стійкості знаходимо

втрати динамічної стійкості задається співвідношенням

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \frac{r}{6} \left(1 + \frac{\Delta_s}{2} - (1 - T/T_s)^{1/2} \right)^{1/2}.$$

Так як $y(T)$ входить у вираз для силових постійних Ψ_{II} , то частота коливань фрагментів рівна $\tilde{\omega}^2/\omega_0^2 \approx \Psi_{II}/f$ і описується при $T \leq T_s$ згідно (15), (19) залежністю

$$\tilde{\omega}^2 = \frac{\omega_0^2}{e} e^{-\alpha^2 Q^2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{T}{T_s}} \right). \quad (20)$$

Тут $\omega_0, f = 2\alpha^2 V_0$ – частота коливань та силова постійна в гармонічному наближенні. При $T > T_s$ частота стає комплексною, що свідчить про втрату динамічної стійкості НКТ. Як слідує з виразу (19), температура, при якій порушується динамічна стійкість НКТ, визначається енергією дисоціації зв'язку між молекулярними фрагментами, їх геометрією та ступенем розупорядкування ближнього і

середнього порядків. Коефіцієнт лінійного розширення $\alpha_T = \frac{1}{\langle l \rangle_c} \frac{\partial \langle l \rangle_c}{\partial T}$ НКТ при

$T \rightarrow T_s$ визначається згідно співвідношення

$$\alpha_T = \frac{\frac{3}{2\alpha} - \frac{\gamma_{ang} n_{ang}}{2\alpha^2 V_0} e^{1-\sqrt{1-T/T_s} + \alpha^2 Q^2} e^{-2(\bar{\varphi}^2 + \zeta^2)}}{r + \frac{3}{2\alpha} (1 - \sqrt{1-T/T_s}) + \frac{3\alpha}{2} Q^2 - \frac{\gamma_{ang} n_{ang}}{2\alpha^2 V_0} e^{1-\sqrt{1-T/T_s} + \alpha^2 Q^2} e^{-2(\bar{\varphi}^2 + \zeta^2)}} \cdot \frac{1}{2T_s \sqrt{1-T/T_s}}. \quad (21)$$

Висновки

Показано, що самоузгоджений розгляд динаміки коливань атомів, перебудови локальних атомних потенціалів та спектру низькочастотних збуджень некристалічних тіл в області температур $T \geq 100$ К дає змогу отримати залежності структурно-чутливих параметрів – середньоквадратичних зміщень, частот коливань атомів та коефіцієнта теплового розширення α_T від температури; провести комп'ютерне моделювання ангармонійних вкладів в залежності від технологічних режимів одержання.

Крім того, втрата стійкості системи відбувається по амплітуді коливань атомів, при якій їх середня енергія стає порівняною з глибиною потенціальної ями, що приводить до „розмороження” при T_s коливальних ступенів свободи фрагментів і обумовлює відповідну перебудову структури [6]. Одержану динамічну нестійкість НКТ можна зв'язати з процесом

розм'якшення [4]. Слід відмітити, що температурна залежність частоти коливань молекулярних фрагментів в околі T_s (ω аномально зменшується при $T \rightarrow T_s$) відповідає експериментально спостережуваній температурній залежності низькочастотних коливань НКТ поблизу температури розм'якшення T_g [7, 8]. Крім того, температурна залежність приведених середньоквадратичних зміщень $y(T)$ НКТ при $T \rightarrow T_s$ корелює зі співвідношенням, отриманим для середньоквадратичного зміщення авторами роботи [9] в рамках теорії зв'язаних мод:

$$\sqrt{u^2} = r_c \left(1 - \frac{a_r}{2} \sqrt{T_s - T} \right), \quad T \leq T_s \quad (22)$$

і експериментально дослідженої по непружному розсіюванню нейтронів для стекол з Ван-дер-Ваальсовим зв'язком у роботі [10]. Це свідчить про істотний вплив динамічної нестійкості руху атомів в процесі розм'якшення НКТ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 556 с.
2. Дембовский С.А., Четкина Е.А. Стеклообразование. – М.: Наука, 1990. – 279 с.
3. Mar'yan M.I., Kikineshy A.A., Szasz A. Self-organizing processes and dissipative structure formation in non-crystalline materials // Физика и химия твердого тела. – 2001. – Т. 2, N4. – С. 585-593.
4. Mar'yan M., Szasz A., Szendro P., Kikineshy A. Synergetic model of the formation of non-crystalline structures // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2005. – Vol. 351, №2. – P. 189-193.
5. Боголюбов Н.Н.(мл.), Садовников Б.И. Некоторые вопросы статистической механики. – М.: Высшая школа, 1975. – 352 с.
6. Марьян М.И. Условия устойчивости ангармонического кристалла в смешанном состоянии // Известия Вузов. Физика. – 1990. – №12. – С. 15-19.
7. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полу-

проводниках / Под редакцией К.Д. Цендина. – СПб: Наука, 1996. – 486 с.

8. Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводников в некристаллических состояниях // Успехи физических наук. – 1976. – Т. 120, № 4. – С. 581-612.
9. Gotze W., Sjogren L. Scaling properties in supercooled liquid near glass transi-

tion // Journal Phys. C: Solid State Phys. – 1988. – Vol. 21, N 18. – P. 3407-3424.

10. Bartsch E., Fujura F., Kichel M., Sillescu H. Inelastic neutron scattering experiments on Van der Waals glasses. A test of recent microscopic theories of the glass transition // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1989. – Vol. 93, № 11. – P. 1252-1259.

Стаття надійшла до редакції 03.03.2014

M.I. Mar'yan, N.V. Yurkovych

Uzhhorod National University, Voloshina Str. 54, Uzhhorod, Ukraine, 88000

INFLUENCE ON DISORDER STRUCTURE OF THE NON-CRYSTALLINE MATERIALS AND SYNERGETIC EFFECTS

It is shown that self-consistent consideration of the dynamics of atomic vibrations, reorganization of local atomic potentials and low frequency excitation spectrum of the non-crystalline materials makes it possible to obtain the temperature dependence of the structure-sensitive parameters – mean-square displacements, vibration frequencies of atoms and the coefficient of thermal expansion; conduct computer simulations of anharmonic contributions depending on the technological conditions of preparation.

Keywords: non-crystalline state, synergetic effects, self-organising processes, instability, mean-square displacements of atoms, structure-sensitive parameters, self-consistent consideration

М.И. Марьян, Н.В. Юркович

Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

ВЛИЯНИЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Показано, что самосогласованное рассмотрение динамики колебаний атомов, перестройки локальных атомных потенциалов и спектра низкочастотных возбуждений некристаллических тел позволяет получить температурные зависимости структурно-чувствительных параметров – среднеквадратических смещений, частот колебаний атомов и коэффициента теплового расширения; провести компьютерное моделирование ангармонических вкладов в зависимости от технологических режимов получения.

Ключевые слова: некристаллическое состояние, синергетические эффекты, процессы самоорганизации, неустойчивость, среднеквадратические смещения атомов, структурно-чувствительных параметров, самосогласованное рассмотрение