РАЗДЕЛ II. ФИЗИКА

УДК 538.91+538.931

DOI: 10.18384-2310-7251-2017-3-53-67

ДВА ТИПА ДЕФЕКТОВ, УЧАСТВУЮЩИХ В ПЕРЕМЕЩЕНИИ АТОМОВ ГЕЛИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРЕ КВАРЦА

Калашников Е.В., Крылова Н.А.

Московский государственный областной университет

105005, г. Москва, ул. Радио, д. 10А, Российская Федерация

Аннотация. В статье исследуется перемещение атома гелия через неупорядоченную структуру кварца. Для этого развивается приближение локальных цепочек. Число этих цепочек равно числу ближайших соседей, окружающих атом гелия. Каждая такая цепочка непременно содержит атом гелия. При переходе атома гелия в соседнее положение рассматриваются две ситуации: (i) ближний порядок сохраняется, (ii) ближний порядок не сохраняется. Нарушение ближнего порядка ведёт к появлению дефекта (избытка или недостатка атомов кислорода, принадлежащих тетраэдру SiO_4) в окружении атома гелия. Увеличение дефектов ведёт к генерации пустот с площадью поверхности пропорциональной квадрату числа дефектов. В этом случае возникают два типа дефектов, точнее пустот, – затягивающих и выталкивающих атом гелия. Авторы приходят к выводу, что приближение локальных цепочек показывает, что атом гелия движется через неупорядоченную структуру кварца как солитон Френкеля–Конторовой с энергией покоя (активации), зависящей от числа дефектов, площади и формы возникших пустот вокруг атома гелия.

Ключевые слова: атом гелия, тетраэдр SiO_4 , локальные цепочки, системы нелинейных, зацепляющихся дифференциальных уравнений, солитон Френкеля–Конторовой, энергия покоя (активации) солитона.

TWO TYPES OF DEFECTS INVOLVED IN THE TRANSPORTATION OF HELIUM ATOMS IN THE DISORDERED STRUCTURE OF QUARTZ

E. Kalashnikov, N. Krylova

Moscow Region State University

ul Radio 10A, 105005 Moscow, Russian Federation

Abstract. The motion of the helium atom through a disordered quartz structure, described by the local chain approximation, is investigated. The number of local chains is equal to the number of nearest neighbours surrounding the He atom. Each local chain includes the He atom. Upon

a transition of the He atom from one to another nearest location, two different situations are considered: (i) short order is conserved, and (ii) short order is changed. Distortion of short order leads to the appearance of a defect (excess or deficit of O atoms of SiO_4 tetrahedrons) around the He atom. Increasing the number of defects creates voids with a surface area proportional to the square of the number of defects. In this case, two types of defects arise, more precisely voids, which involve and push out the helium atom. A conclusion is drawn that the approximation of local chains shows that the helium atom moves through a disordered quartz structure as a Frenkel–Kontorova soliton with rest (activation) energy, depending on the number of defects as well as the area and the shape of the emerging voids around the helium atom.

Key words: He atom, SiO_4 tetrahedron; local chain, system of linked nonlinear differential equations, Frenkel–Kontorov soliton, rest (activation) energy of soliton.

Введение

Реальные кристаллы кварца обладают различными дефектами – от вакансий в узлах решётки и атомов внедрения до дислокаций и межкристаллитных границ. Сами дислокации могут служить каналами для транспорта атомов гелия, обеспечивая соответствующую конфигурацию и внутренние размеры такого канала. Введение определённого количества дислокаций ведёт к разупорядочению кристаллической структуры [1] и возникновению в асимптотике нового, стеклообразного состояния [2]. В стеклообразном состоянии структурные единицы кварца, тетраэдры SiO_4 , образуют неупорядоченную структуру кластеров пустот [3; 4]. Но как столь различные по строению и размерам (от размеров, сравнимых с атомом гелия, до наноразмеров) дефекты кварцевой структуры влияют на перемещение атома гелия? Будут ли дефекты способствовать или препятствовать перемещению атома гелия – не совсем понятно.

Цель настоящей работы – понять, как дефекты кварцевой структуры и при каких условиях влияют на перемещение атома гелия при переходе от идеальной кристаллической структуры к неупорядоченной (стеклообразной) структуре.

1. Модель

Для обеспечения однообразия при описании поведения атома гелия в структурах кварца атом гелия рассматривается в триплетном состоянии [5], а само перемещение атома гелия рассматривается как движение «классической частицы» массой m . He-атом окружён O-атомами (атомами кислорода, точнее, ионами кислорода, принадлежащими тетраэдрам SiO_4). Смещение He-атома $\vec{\Gamma}$ вызывает обратимые смещения $\vec{\xi}_n$ O-атомов ближайшего окружения He-атома. После каждого шага смещения He-атома в следующее положение O-атомы возвращаются в исходное положение. (Взаимодействие He-атома с атомом кремния Si в тетраэдре SiO_4 возникает через его дипольный момент, вызванный смещением O-атома [5]). В таком случае лагранжиан в общем виде для перемещения He-атома в произвольной структуре кварца может быть записан как:

$$L = \frac{1}{2} m \dot{\vec{\Gamma}}^2 - \mathcal{U}(\vec{\Gamma}, \{\xi_n\}) + \sum_n \left[\frac{M_n \dot{\xi}_n^2}{2} - \frac{1}{2} \sum_{\beta} \alpha_c (\xi_n - \xi_{n-1})_{\beta} (\xi_{n+1} - \xi_n)_{\beta} \right]. \quad (1)$$

Теперь самым важным шагом в рассмотрении перемещения *He*-атома через кристалл является раскрытие его потенциала взаимодействия $\mathcal{U}(\vec{\Gamma}, \{\xi_n\})$ с решёткой. Третье слагаемое в (1) – лагранжиан решётки, учитывающий в явном виде смещения *O*-атомов. Раскрытие $\mathcal{U}(\vec{\Gamma}, \{\xi_n\})$ должно учитывать переход окружения *He*-атома к неупорядоченной структуре. Эту операцию удобно выполнять с выделения начальной (невозмущённой – рис. 1а) регулярной структуры окружения *He*-атома $Z = 3$ [5], а затем разупорядочивать её путём введения дислокаций [1].

Рис. 1. *He*-атом (большой серый круг) в окружении тетраэдров. Малые чёрные кружки в положениях $(n-1)$, (n) , $(n+1)$ и т. д. обозначают атомы кислорода тетраэдров SiO_4 , контактирующих непосредственно с *He*-атомом.

(а) Часть регулярного канала вдоль *c*-оси кристаллографического канала.
(б) Неупорядоченная структура: позиции (p) могут появиться в результате ввода дислокаций вдоль направлений нормальных к *c*-оси регулярного канала (а) [1] (здесь не соблюдается пространственная ориентация тетраэдров SiO_4)

Потенциал $\mathcal{U}(\vec{\Gamma}, \{\xi_n\})$ можно разложить на две составляющие:

$$\mathcal{U}(\vec{\Gamma}, \{\xi_n\}) = \mathcal{U}_1 + \mathcal{U}_2. \quad (2)$$

Потенциал $\mathcal{U}_1$ вызывает трансляционное перемещение *He*-атома из одного положения в соседнее положение (немного ниже этот потенциал будет раскрыт – пункт 2с). $\mathcal{U}_2$ выражает взаимодействие между атомом гелия и окружающими его *O*-атомами (рис. 1). Чтобы раскрыть $\mathcal{U}_2$ воспользуемся подходом [1; 5], описывающим взаимодействие между *He*-атомом и окружающими его тетраэдрами SiO_4 .

1а. Локальные цепи

Потенциальное поле $\mathcal{U}_2$ характеризует сильное взаимодействие *He*-атома с окружением. Представим его в гармоническом приближении. Пусть в некоторый момент времени *He*-атом окружён Z ближайшими *O*-атомами тетраэдров SiO_4 . Тогда *He*-атом связан независимо с Z *O*-атомами следующим образом:

O_{n-1}He и HeO_n , O_nHe и HeO_{n+1} и т. д.

Это удобнее рассматривать как Z локальных цепочек, обязательно включающих атом гелия, например, для $Z = 3$ (рис. 1а):

Чтобы сократить обозначения цепей (3), оставим только ближайшие к атому гелия атомы кислорода:

При перемещении атома гелия через неупорядоченную структуру можно выделить два варианта: (i) ближний порядок окружения *He*-атома сохраняется и (ii) ближний порядок не сохраняется.

1б. Возмущение ближнего порядка

Возмущение локального порядка *He*-атома предполагает удаление или добавление тетраэдров непосредственно в окружении атома гелия. В таком случае потенциал $\mathcal{U}$ из (2) зависит от числа p избыточных (либо удалённых) *O*-атомов, окружающих *He*-атом (рис. 1).

Соответственно, число локальных цепочек, включающих атом гелия, также меняется. Чтобы учесть эти изменения, представим локальные цепи как матрицу (4), учитывая сокращения (3b). Матричные элементы над толстой чёрной линией соответствуют координационному числу $Z = 3$. Ступенька между толстой пунктирной линией и сплошной толстой линией (содержащая O_{n+2}) соответствует дополнительному четвёртому атому кислорода, связанному с дополнительным тетраэдром. Такой дополнительный к регулярной структуре атом

кислорода будем называть дефектом. (Такой дефект непосредственно связан с дислокацией [1]).

Поскольку смещения атома гелия рассматриваются независимо в каждой локальной цепочке (3) и (4), то потенциал $\mathcal{U}_2$ в (2) записывается в виде приведённой билинейной формы:

$$\mathcal{U}_2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{k=Z} \sum_{\beta} U_{k-1,k;\beta\beta} \left(\bar{\gamma}_{k-1,k} - \bar{\xi}_{k-1} \right)_{\beta} \left(\bar{\xi}_k - \bar{\gamma}_{k-1,k} \right)_{\beta}, \quad (5)$$

где $U_{k-1,k;\beta\beta}$ – постоянная взаимодействия *He*-атома в соответствующей цепочке с ближайшими *O*-атомами в позициях $k-1$ и k ; $\beta = x, y, z$; $\bar{\xi}_k$ – вектор смещения k -ого *O*-атома; $\bar{\gamma}_{k,k-1}$ – вектор смещения *He*-атома, заключённого в k -ую локальную цепочку, указывающий направление выхода из неё. Например, вектор $\bar{\gamma}_{n,n-1}$ соответствует выходу *He*-атома из цепочки $\text{O}_{n-2}\text{O}_{n-1}\text{HeO}_n\text{O}_{n+1}\text{O}_{n+2}$, а вектор $\bar{\gamma}_{n,n+1}$ соответствует выходу *He*-атома из цепочки $\text{O}_{n-2}\text{O}_{n-1}\text{O}_n\text{HeO}_{n+1}\text{O}_{n+2}$.

Соответственно, полный вектор смещения *He*-атома $\bar{\Gamma}$ выражается как:

$$\bar{\Gamma} = \sum_{k=1}^n \bar{\gamma}_{k,k-1} \quad (6)$$

при $\bar{\gamma}_{k,k-1} \cdot \bar{\gamma}_{k,k+1} = 0$.

Запись (5) означает, что характеристическая матрица $(\mathcal{U}_2 - \lambda E)$ вся состоит из нулей (λ – собственное значение; E – единичная матрица). Ранг характеристической матрицы равен нулю. Это предполагает, что все собственные значения λ_j равны между собой $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \dots = \lambda$. В таком случае все элементы $U_{k-1,k;\beta\beta}$ билинейной формы равны между собой:

$$U_{k-1,k;\beta\beta} = \alpha_{\gamma},$$

а билинейная форма (5) приобретает следующий вид:

$$\mathcal{U}_2 = \frac{1}{2} \alpha_{\gamma} \sum_{k=1}^{k=Z} \sum_{\beta} \left(\bar{\gamma}_{k-1,k} - \bar{\xi}_{k-1} \right)_{\beta} \left(\bar{\xi}_k - \bar{\gamma}_{k-1,k} \right)_{\beta}. \quad (7)$$

Билинейная форма $\mathcal{U}_2$ характеризуется одной и той же постоянной взаимодействия α_γ атома гелия с окружением для всех локальных цепочек.

Если же в окружении атома гелия окажутся другие атомы (не атомы кислорода, а заместившие их), то в таком случае $\mathcal{U}_2$ из (7) распадется на две или три аналогичные суммы, каждая из которых будет характеризоваться своей постоянной взаимодействия $\alpha_{\gamma,j}$, где $j = 0, 1, 2, \dots$ – число типов атомов в окружении атома гелия, отличных от атомов кислорода.

1с. Делокализация дефекта

Потенциал $\mathcal{U}_2$ из (7) можно разложить на две части: регулярную $\mathcal{U}_2(Z)$ и возмущенную $\mathcal{U}_2(\zeta)$, вызванную, например, вводом дислокаций [1]:

$$\mathcal{U}_2 = \mathcal{U}_2(Z) + \mathcal{U}_2(\zeta). \quad (8)$$

Число слагаемых в $\mathcal{U}_2(Z)$ равно числу локальных цепочек Z ближайшего окружения атома гелия в невозмущенной структуре (рис. 1). Число слагаемых в $\mathcal{U}_2(\zeta)$ равно числу локальных цепочек ζ , возникших от избыточных атомов кислорода, находящихся, например, в позициях (p) (рис. 1b) тетраэдров SiO_4 из-за введенных дислокаций. В таком случае число локальных цепочек ζ сопоставимо с квадратом числа избыточных (по отношению к регулярной структуре) атомов кислорода p [1], возникших на новых позициях (p) (рис. 1b): $\zeta = \zeta(p) \sim p^2$ (рис. 2). Тогда возмущенная часть $\mathcal{U}_2(\zeta)$ может быть представлена в одной из форм соотношений:

Рис. 2. Общее число добавленных локальных цепочек ζ , охватывающих атом гелия и «площадь поверхности полости» p^2 , возникшей из дефектов в зависимости от числа p добавленных атомов кислорода тетраэдров SiO_4

$$\begin{aligned}
\mathcal{U}_2(\zeta) &\sim \sum_k \sum_{\beta} (\bar{\gamma}_{k,k-1} - \bar{\xi}_{k-1})_{\beta} (\bar{\xi}_k - \bar{\gamma}_{k,k-1})_{\beta} \\
&\sim \zeta \sum_{\beta} (\bar{\gamma}_{j,j-1} - \bar{\xi}_{j-1})_{\beta} (\bar{\xi}_j - \bar{\gamma}_{j,j-1})_{\beta} \\
&\sim p^2 \sum_{\beta} (\bar{\gamma}_{j,j-1} - \bar{\xi}_{j-1})_{\beta} (\bar{\xi}_j - \bar{\gamma}_{j,j-1})_{\beta} \\
&\sim \sigma \sum_{\beta} (\bar{\gamma}_{j,j-1} - \bar{\xi}_{j-1})_{\beta} (\bar{\xi}_j - \bar{\gamma}_{j,j-1})_{\beta}
\end{aligned} \tag{9}$$

Другими словами, возмущающий потенциал $\mathcal{U}_2(\zeta)$ оказывается пропорциональным произведению квадрата p^2 числа p добавленных атомов кислорода тетраэдров SiO_4 (или произведению площади σ поверхности полости, возникшей из дефектов) на разность смещений атома гелия и любых двух ближайших атомов кислорода в любой цепочке, принадлежащей возникшей из дефектов полости, безотносительно к месту j или k в этой полости. Эти заключения позволяют сделать эквивалентную замену в билинейной форме (9):

$$\begin{aligned}
&(\bar{\gamma}_{j,j-1} - \bar{\xi}_{j-1})_{\beta} (\bar{\xi}_j - \bar{\gamma}_{j,j-1})_{\beta} \approx \\
&\approx \left(\frac{1}{3}\right) [(\bar{\gamma}_{k,k-1} - \bar{\xi}_{k-1})_{\beta} (\bar{\xi}_k - \bar{\gamma}_{k,k-1})_{\beta} + \\
&+ (\bar{\gamma}_{k+1,k} - \bar{\xi}_k)_{\beta} (\bar{\xi}_{k-1} - \bar{\gamma}_{k+1,k})_{\beta} + \\
&+ (\bar{\gamma}_{k-1,k+1} - \bar{\xi}_{k+1})_{\beta} (\bar{\xi}_k - \bar{\gamma}_{k,k+1})_{\beta}].
\end{aligned} \tag{10}$$

Выражение в квадратных скобках (10) соответствует невозмущённому кристаллографическому каналу вдоль c – оси (рис. 1а) при исходной координации $Z = 3$. В таком случае:

$$\mathcal{U}_2(\zeta) = \left(\frac{1}{3}\right) p^2 \mathcal{U}_2(Z),$$

и выражение (8) принимает форму:

$$\mathcal{U}_2 = \mathcal{U}_2(Z) + \left(\frac{1}{3}\right) p^2 \mathcal{U}_2(Z). \tag{11}$$

Тогда сила $\vec{F}$, действующая на атом гелия со стороны окружения в соответствии с (10) и (11), может быть представлена в виде:

$$\begin{aligned}
\vec{F} &= -\alpha_{\gamma} [(\bar{\gamma}_{n,n-1} - \bar{\xi}_{n-1}) - (\bar{\xi}_n - \bar{\gamma}_{n,n-1}) + \\
&+ (\bar{\gamma}_{n+1,n} - \bar{\xi}_n) - (\bar{\xi}_{n+1} - \bar{\gamma}_{n+1,n}) +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +(\bar{\gamma}_{n-1,n+1} - \bar{\xi}_{n+1}) - (\bar{\xi}_{n-1} - \bar{\gamma}_{n-1,n+1})] - \\
& - p^2 \alpha_\gamma (1/3) [(\bar{\gamma}_{n,n-1} - \bar{\xi}_{n-1}) - (\bar{\xi}_n - \bar{\gamma}_{n,n-1}) + \\
& + (\bar{\gamma}_{n+1,n} - \bar{\xi}_n) - (\bar{\xi}_{n+1} - \bar{\gamma}_{n+1,n}) + \\
& + (\bar{\gamma}_{n-1,n+1} - \bar{\xi}_{n+1}) - (\bar{\xi}_{n-1} - \bar{\gamma}_{n-1,n+1})] \quad (12)
\end{aligned}$$

Уравнения (11) и (12) показывают, что потенциальная энергия взаимодействия *He*-атома с окружением будет расти с увеличением числа дефектов (избыточных атомов кислорода) пропорционально p^2 . Это обнаруживает аналогию с полостью вокруг атома гелия, которая имеет площадь поверхности p^2 , эквивалентную квадрату с длиной стороны, равной p . Таким образом, появление добавочного *O*-атома в окружении *He*-атома производит «поверхность» или «полость» с площадью $\sigma \sim (p)^2$. Возрастание числа «полостей» генерирует избыточную энергию. Это возрастание энергии может быть компенсировано слиянием «полостей». И силу, пропорциональную p^2 , bp^2 , будет компенсировать сила, пропорциональная произведению двух ближайших полостей $(p_j^2 \cdot p_{j+1}^2) \sim c \cdot p^4$. В таком случае возмущение вызывает силу, пропорциональную разности $bp^2 - cp^4$. Полная сила, приложенная к атому гелия со стороны неоднородной (гетерогенной), неупорядоченной структуры, в которой число дефектов может меняться, выражается в виде:

$$\vec{F} \approx -a_\gamma \vec{f} - a_\gamma (bp^2 - cp^4) (1/3) \vec{f}, \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned}
\vec{f} = & \left[(\bar{\gamma}_{n,n-1} - \bar{\xi}_{n-1}) - (\bar{\xi}_n - \bar{\gamma}_{n,n-1}) + \right. \\
& + (\bar{\gamma}_{n+1,n} - \bar{\xi}_n) - (\bar{\xi}_{n+1} - \bar{\gamma}_{n+1,n}) + \\
& \left. + (\bar{\gamma}_{n-1,n+1} - \bar{\xi}_{n+1}) - (\bar{\xi}_{n-1} - \bar{\gamma}_{n-1,n+1}) \right].
\end{aligned}$$

Из (13) следует, что влияние разупорядоченной структуры на атом гелия может быть выражено через изменение постоянной взаимодействия *He*-атома с окружением.

1d. Два типа дефектов

Из (13) следует, что постоянная взаимодействия *He*-атома с окружением, α_γ заменяется на некоторую эффективную постоянную взаимодействия, зависящую от числа дефектов p :

$$-\alpha_\gamma \left[1 + (bp^2 - cp^4) / 3 \right]. \quad (13a)$$

Эта ситуация соответствует затягиванию *He*-атома в полость (в ядро дислокации или в общем в полость).

Существует и противоположная ситуация:

$$-\alpha_\gamma \left[1 - (bp^2 - cp^4) / 3 \right]. \quad (13b)$$

Этот случай соответствует выталкиванию *He*-атома из полости [1].

2. Уравнения движения

2а. Система нелинейных зацепляющихся дифференциальных уравнений

Разупорядочение структуры, окружающей *He*-атом, приводит также и к изменению постоянной взаимодействия α_c между *O*-атомами самого окружения. А это опять же сказывается на перемещении *He*-атома через неупорядоченную среду. Чтобы учесть в явном виде разупорядочение структуры и сохранить её в уравнениях движения *He*-атома в случае отсутствия самого атома гелия, воспользуемся приёмом, рассмотренным в (4)–(13), но в отношении *O*-атома. В таком случае изменится эффективная масса атомов кислорода (см. ниже, (19)). С учётом всех поправок уравнения движения *He*-атома в неупорядоченной и неоднородной среде запишутся следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} md^2\Gamma_z / dt^2 = -\partial U_1 / \partial \Gamma_z - \alpha_\gamma \left[1 + (bp^2 - cp^4) (1/3) \right] f_z \\ md^2\Gamma_j / dt^2 = -\alpha_\gamma \left[1 + (bp^2 - cp^4) (1/3) \right] f_j \quad j = x, y \\ Md^2\xi_{e,j} / dt^2 = -\alpha_c \{ [(\xi_{n+1,j} + \xi_{n-1,j} - 2\xi_{e2,j}) + \\ + (\xi_{n,j} + \xi_{n-1,j} - 2\xi_{e2,j}) + \\ + (\xi_{n+1,j} + \xi_{n-1,j} - 2\xi_{e3,j})] + \\ + \alpha_c (bp^2 - cp^4) \{ [(\xi_{n+1,j} + \xi_{n-1,j} - 2\xi_{e1,j}) + \\ + (\xi_{n,j} + \xi_{n-1,j} - 2\xi_{e2,j}) + \\ + (\xi_{n+1,j} + \xi_{n-1,j} - 2\xi_{e3,j})] \} + \\ + \alpha_\gamma \left[1 + (bp^2 - cp^4) (1/3) \right] f_j \\ j = x, y, z \end{array} \right. \quad (14)$$

Здесь m – масса атома гелия; M – масса атома кислорода; f_j – определена в (13); α_γ и α_c – постоянные взаимодействия *He*-атома с окружением и взаимодействия *O*-атомов между собой, соответственно, $\{x, y, z\}$ – локальная система отсчёта. Здесь намеренно смещения избыточного *O*-атома кислорода, возникшего при разупорядочении структуры (рис. 1b), обозначены через $\xi_e = \{\xi_{e1,j}; \xi_{e2,j}; \xi_{e3,j}\}$, $j = x, y, z$, с тем, чтобы отличить добавленные атомы кислорода от уже имеющих. Для учёта изменений, возникающих при разупорядочении, необходимо перенумеровать смещения *O*-атомов, при этом индекс «*e*» сменится по порядку их учёта на одно из значений «*n*».

2b. Адиабатическое приближение

Чтобы найти решение этой системы нелинейных зацепляющихся дифференциальных уравнений, воспользуемся адиабатическим приближением [1; 5]. Оно основано на двух положениях:

(a) – различия в смещениях центров тяжести соседних атомов кислорода ξ_n и ξ_{n+1} незначительны;

(b) – смещение O-атомов не превышает смещений He-атома за время $\tau \sim 10^{-13}$ s (порядка перехода атома между соседними положениями).

Эти приближения приводят к двум важным соотношениям:

$$\xi_{n+1,j} + \xi_{n-1,j} - 2\xi_{n,j} = (d^2\xi_{n,j} / dt^2) \tau^2, \quad (15)$$

$$\xi_{n+1,j} + \xi_{n-1,j} - 2\gamma_j \approx (d^2\gamma_j / dt^2) \tau^2. \quad (16)$$

При использовании этих двух приближений система уравнений (14) сводится к новой системе:

$$\left\{ \begin{array}{l} m^{\#} d^2\Gamma_z / dt^2 = -\partial U_1 / \partial \Gamma_z \\ m^{\#} d^2\Gamma_x / dt^2 = 0 \\ m^{\#} d^2\Gamma_y / dt^2 = 0 \\ M^{\#} d^2\xi_{n,y} / dt^2 = 0 \\ M^{\#} d^2\xi_{n,x} / dt^2 = 0 \\ M^{\#} d^2\xi_{n,z} / dt^2 = [\alpha_{\gamma} \tau^2 + (bp^2 - cp^4) \alpha_{\gamma} \tau^2 (1/3)] d^2\Gamma_z / dt^2, \end{array} \right. \quad (17)$$

где

$$m^{\#} = m - \alpha_{\gamma} [1 + (bp^2 - cp^4) / 3] \tau^2, \quad (18)$$

$m^{\#}$ – эффективная масса He-атома;

$$M^{\#} = M - \alpha_c [1 + (bp^2 - cp^4) / 3] \tau^2, \quad (19)$$

$M^{\#}$ – эффективная масса O-атома из тетраэдра SiO_4 .

Закон сохранения импульса (в локальной форме [5], который следует из последнего уравнения системы (17)) при взаимодействии He-атома с O_n -атомами ведёт к соотношениям:

$$\Gamma_z = \Gamma_{z,n}; \quad \vec{\Gamma} = \vec{\Gamma}_n. \quad (20)$$

Это значит, что смещения He-атома оказываются дискретными и управляются взаимодействием с ближайшими O_n -атомами.

Теперь первое уравнение из (17) при условии (20) даёт:

$$m^{\#} d^2\vec{\Gamma}_n / dt^2 = -\partial \mathcal{U}_1 / \partial \vec{\Gamma}_n \quad (21)$$

2с. Раскрытие потенциала $\mathcal{U}_1$

Включение добавочных тетраэдров позволяет, тем не менее, рассматривать перемещение атома гелия так, как если бы ближний порядок атомов, участвующих в его перемещении, сохранялся. Это следует из преобразований (3)–(9). Причина такой кажущейся инвариантности заключается в том, что все особенности структуры (её неоднородность и нарушения) переносятся либо в перестройку постоянных взаимодействия α_γ и α_c (13) и (19), либо в перестройку эффективных масс самого *He*-атома и *O*-атома окружения (18) и (19). Сохранение ближнего порядка при переходе *He*-атома из одного состояния в другое, например, как в (3) и (3а), предполагает существование оператора перехода $\hat{T}$ такого, что:

$$\hat{T}(\vec{a}_n)\mathcal{U}_1(\vec{\Gamma}) = \mathcal{U}_1(\vec{\Gamma} + \vec{a}_n),$$

где $\vec{a}_n$ – минимальный вектор смещения *He*-атома в направлении *n*-ой позиции. Теперь разложим $\mathcal{U}_1(\vec{\Gamma} + \vec{a}_n)$ в ряд в точке, определяемой концом вектора $\vec{\Gamma}$:

$$\begin{aligned}\mathcal{U}_1(\vec{\Gamma} + \vec{a}_n) &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \frac{\partial^m}{\partial \vec{\Gamma}^m} \mathcal{U}_1(\vec{\Gamma}) a_n^m = \left(\sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \frac{\partial^m}{\partial \vec{\Gamma}^m} a_n^m \right) \mathcal{U}_1(\vec{\Gamma}) = \\ &= \hat{T}(\vec{a}_n)\mathcal{U}_1(\vec{\Gamma}).\end{aligned}\quad (22)$$

Ближайший член ряда (22), который в неупорядоченной системе не зависит от направления перехода в соседнее положение, а зависит только от квадрата расстояния (a_n^2) , содержит оператор второго порядка с той же собственной функцией. Из (22) следует, что оператор $\hat{T}(\vec{a}_n)$ коммутирует с оператором $\partial^2 / \partial \vec{\Gamma}^2$, и оба имеют одинаковые собственные функции. Собственной функцией в этом случае является $\mathcal{U}_1(\vec{\Gamma})$, которая выражает потенциальное поле, действующее на *He*-атом со стороны окружения. В таком случае поведение функций $\mathcal{U}_1(\vec{\Gamma})$ можно представить как задачу на собственные значения:

$$\partial^2 \mathcal{U}_1 / \partial \vec{\Gamma}^2 = -\Lambda \mathcal{U}_1,$$

где Λ – собственное значение. Так что собственные функции имеют вид:

$$\mathcal{U}_1(\vec{\Gamma}_k) \sim \exp[\pm j2\pi\Gamma_k / a_n].$$

Таким образом, сохранение ближнего порядка при произвольных переходах между пространственными позициями приводит к периодическим функциям потенциала $\mathcal{U}_1(\vec{\Gamma}_k)$ вдоль «кусков» длины ломаной линии $\vec{\Gamma}_k = \vec{\Gamma}_n + k\vec{a}_n$. В качестве такого потенциала выберем косинусоидальный тип этого потенциала [6]:

$$\mathcal{U}_1 = A \left[1 - \cos \left(2\pi \vec{\Gamma}_n / \vec{a}_n \right) \right]. \quad (23)$$

В таком случае получаем уравнение модели Френкеля–Конторовой:

$$m^\# d^2 \vec{\Gamma}_n / dt^2 = -2\pi A a_n^{-1} \sin \left(2\pi \vec{\Gamma}_n / \vec{a}_n \right). \quad (24)$$

Здесь $m^\#$ – эффективная масса, определённая в (13) и (18), A – амплитуда периодического потенциала, определяемая свойством решётки и (или) соотношением «радиусов» атома гелия и охватывающего его объёма [1]. Движение атома гелия через неупорядоченную среду описывается солитоном Френкеля–Конторовой, эффективная масса которого определяется числом дефектов и их формой.

2д. Лагранжиан и энергия активации солитона

Учитывая все выше проведённые преобразования, получим новый лагранжиан $\mathcal{L}_s$, описывающий перемещение атома гелия через неупорядоченную структуру кварца в виде солитона Френкеля–Конторовой:

$$\mathcal{L}_s = \sum_n \left[\frac{m}{2} \left(\frac{d\vec{\Gamma}_n}{dt} \right)^2 - \frac{1}{2} \alpha_\gamma \left(1 + \frac{bp^2 - cp^4}{3} \right) (\vec{\Gamma}_n - \vec{\Gamma}_{n-1})^2 - A (1 - \cos(2\pi \vec{\Gamma}_n / a_n)) \right] \quad (25)$$

Здесь p – число дефектов (избыточных тетраэдров, окружающих атом гелия в неупорядоченной структуре кварца). Активационная энергия (энергия покоя) солитона равна [1]:

$$E_p = 8A \sqrt{1 - m/m^\#} \quad (26)$$

Для расчёта полной энергии солитона рассматриваем время $t \gg \tau$, [τ – раздел **2б**, пункт (ii)], складываем все векторы $\vec{a}_n$ элементарных переходов между соседними положениями *He*-атома, совершённых за время t . Это позволяет перейти к интегрированию и выразить энергию солитона в релятивистской форме [6]:

$$E = E(p) / \left(1 - (v/c)^2 \right)^{1/2}.$$

$E(p)$ имеет разрывной характер (рис. 3).

Добавление тетраэдров в окружение *He*-атома вплоть до $p = 10$ ведёт к появлению полости вокруг *He*-атома. Это находится в согласии с рис. 2, показывающим, что увеличение числа локальных цепочек ζ (рис. 2) ведёт к появлению и разрастанию площади поверхности полости вокруг *He*-атома для $p < 10$ и способствует перемещению солитона для втягивающего дефекта (13а) (рис. 4).

Однако изменение p в обоих случаях ведёт к разному перемещению солитона. В случае «выталкивающего» дефекта (13б) и линия 2 (рис. 4) новый дефект (сочетание полостей) пропускает атом гелия только в интервалах $0 \leq p < 2$ и $p > 9,5$. В случае «втягивающего» дефекта (13а) и линия 1 (рис. 4) дефекты, в виде

сочетания полостей, пропускают атомы гелия при $0 \leq p < 10$, а при $p > 10$ – ещё активнее, и $E(p)$ выходит на стабильное значение (рис. 3), поскольку $\left(\frac{m}{m^{\#}}\right) \rightarrow 0$ из (26) при $p \rightarrow \infty$, (18).

Рис. 3. Энергия активации солитона Френкеля-Конторовой в зависимости от числа избыточных тетраэдров вокруг He-атома.

Эта зависимость вычислена для атома гелия с массой $m = 6,7 \cdot 10^{-24}g$, поляризуемости $\beta = 46,7 \text{ \AA}^3$ [5], $b = 1$; $c = 0,01$; $\tau = 10^{-13}s$; $Z = 3$ [1]

Рис. 4. Эффективная масса в зависимости от числа дефектов p .

Линия 1 соответствует (13a); линия 2 соответствует (13b).

Отрицательные значения эффективной массы обеспечивают перемещение солитона.

Заключение

В работе показано, что атом гелия перемещается в неупорядоченной структуре как солитон Френкеля-Конторовой. Особую роль играют дефекты (дислокации, пустоты, трещины и т. д.), которые могут втягивать атом гелия или препятствовать его входу. Полученное решение в виде ФК-солитона по своей сути существенно отличается от общепринятого ФК-солитона тем, в первую очередь, что каноническая форма ФК-солитона предполагает прямолинейное движение. В нашем случае аналог ФК-солитона – это всего лишь переход атома между двумя соседними положениями. Полученные соотношения позволяют анализировать перемещения не только атомов гелия, но и любых других атомов через совершенно произвольные по структуре вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калашников Е.В., Толстихин И.Н., Певзнер Б.З. Перемещение атома гелия через кристалл кварца с дислокациями // Физика твёрдого тела. Т. 52. 2010. Вып. 7. С. 1283–1290.
2. Edwards S.F., Warner M. A dislocation theory of crystal melting and of glasses // Journ. Philosophical Magazine A. Vol. 40. 1979. P. 257–278.
3. Shackelford J.F. Triangle Rafts-Extended Zachariasen Schematics for Structure Modeling // Journal of Non-Crystalline Solids. Vol. 49. 1982. No. 19. P. 19–28.
4. Бойко Г.Г., Бережной Г.В., Пути миграции гелия в α -кварце и стеклообразном кремнезёме по данным метода молекулярной динамики // Физика и химия стекла. Т. 29. 2003. № 1. С. 65–75.
5. Kalashnikov E., Tolstikhin I., Lehman B., Pevzner B. Helium transport along lattice channels in crystalline quartz // Journal of Physics and Chemistry of Solids. Vol. 64. 2003. No. 11. P. 2293–2300.
6. Конторова Т.А., Френкель Я.И. К теории пластической деформации и двойникования // Журнал экспериментальной и теоретической физики. Т. 8. 1938. Вып. 1. С. 89–95.

REFERENCES

1. Kalashnikov E.V., Tolstikhin I.N., Pevzner B.Z. [The movement of a helium atom through a quartz crystal with dislocations]. In: *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics], vol. 52, 2010, no. 7, pp. 1283–1290.
2. Edwards S.F., Warner M. A dislocation theory of crystal melting and of glasses. In: *Journ. Philosophical Magazine A*, vol. 40, 1979, pp. 257–278.
3. Shackelford J.F. Triangle Rafts-Extended Zachariasen Schematics for Structure Modeling. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 49, 1982, no. 19, pp. 19–28.
4. Boiko G.G., Berezhnoi G.V. [Migration paths of helium in α -quartz and vitreous silica according to the method of molecular dynamics]. In: *Fizika i khimiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], vol. 29, 2003, no. 1, pp. 65–75.
5. Kalashnikov E., Tolstikhin I., Lehman B., Pevzner B. Helium transport along lattice channels in crystalline quartz. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, 2003, no. 11, pp. 2293–2300.
6. Kontorova T.A., Frenkel' Ya.I. [On the theory of plastic deformation and twinning]. In: *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki* [Journal of Experimental and Theoretical Physics], vol. 8, 1938, no. 1, pp. 89–95.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Калашиников Евгений Владимирович – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры вычислительной математики и методики преподавания информатики Московского государственного областного университета;
e-mail: ekevkalashnikov1@gmail.com

Крылова Надежда Александровна – аспирант кафедры теоретической физики Московского государственного областного университета;
e-mail: krylova_nadya_1993@mail.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Evgenii V. Kalashnikov – Doctor in Physics and Mathematics, professor, professor at the Department of Computational Mathematics and Methods of Teaching Informatics, Moscow Region State University;
e-mail: ekevkalashnikov1@gmail.com

Nadezhda A. Krylova – postgraduate student at the Department of Theoretical Physics, Moscow Region State University;
e-mail: krylova_nadya_1993@mail.ru

ПРАВИЛЬНАЯ ССЫЛКА НА СТАТЬЮ

Калашиников Е.В., Крылова Н.А. Два типа дефектов, участвующих в перемещении атомов гелия в неупорядоченной структуре кварца // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. 2017. № 3. С. 53–67.
DOI: 10.18384-2310-7251-2017-3-53-67

CORRECT REFERENCE TO THE ARTICLE

Kalashnikov E.V., Krylova N.A. Two Types of Defects Involved in the Transportation of Helium Atoms in the Disordered Structure of Quartz. In: *Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*, 2017, no. 3, pp. 53–67.
DOI: 10.18384-2310-7251-2017-3-53-67