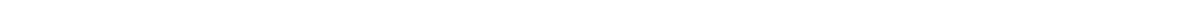


INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von Diplom Physiker

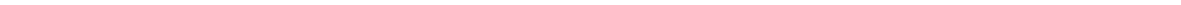
Jens Urmann
aus Cappel

Tag der mündlichen Prüfung: 12.7.2000



Numerische Untersuchungen
mikroskopischer Glasmodelle

Gutachter: Prof. Dr. Heinz Horner
Prof. Dr. Siegfried Hunklinger



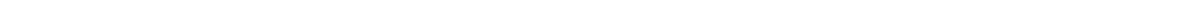
Numerische Untersuchungen mikroskopischer Glasmodelle

In dieser Arbeit werden zwei mikroskopische Glasmodelle mit numerischen Methoden hinsichtlich ihrer Tieftemperatureigenschaften untersucht. Zum einen wird ein Mean-Field-Modell im Replikaformalismus und mit Hilfe von Computersimulationen behandelt. Man erhält effektive Einteilchenpotentiale, die sowohl Einzel- als auch Doppelmulden beschreiben können und deren Parameterverteilungen sich aus den mikroskopischen Wechselwirkungen berechnen lassen. Aus diesen Verteilungen läßt sich das Tieftemperaturverhalten des Modells ableiten und man erhält typische Eigenschaften amorpher Festkörper wie zum Beispiel den Verlauf der Wärmekapazität. Die rein phänomenologischen Annahmen des Soft-Potential- wie des Standard-Tunnel-Modells konnten jedoch nicht bestätigt werden.

Zum Vergleich ist ein Lennard-Jones-Glas unter Verwendung von Molekulardynamik Simulationen untersucht worden. Die niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen lassen sich systematisch bestimmen, die Doppelmulden werden mit einem heuristischen Verfahren gesucht. Auch in diesem Modell lassen sich experimentelle Ergebnisse qualitativ reproduzieren. Die erhaltenen Verteilungen der Potentialparameter widersprechen jedoch auch hier den Annahmen der phänomenologischen Modelle. Das Mean-Field-Modell dagegen zeigt im Bereich der Tunnelsysteme eine gute Übereinstimmung mit dem Lennard-Jones-Glas, während qualitative Unterschiede im Bereich der Einzelmulden bestehen.

Investigation of microscopic models of glass

We numerically investigate two microscopic models of glass with respect to low-temperature properties. On the one hand, we study a mean-field model within replica theory and by means of computer simulations. This results in effective single-site potentials, which can describe both, double well and single well potentials. The distribution of the coefficients in the potentials can be computed from the microscopic parameters. Low-temperature properties can be derived from these distributions and experimental results can be reproduced, e.g. the specific heat, but the phenomenological assumptions of the Soft-Potential-Model and the Standard-Tunnel-Model could not be confirmed. On the other hand, we study a Lennard-Jones-Glass by means of molecular dynamics simulations. The lowfrequency, localized excitations can be found systematically, while we use a heuristic procedure to search for double well potentials. As before we can reproduce experimental results, but we could not confirm phenomenological assumptions. Whereas the mean-field model exhibit properties similar to those of the Lennard-Jones-Glass in the region of double well potentials, there are qualitative differences in the case of single well potentials.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Experiment und Phänomenologie	13
2.1	Tiefemperaturanomalien amorpher Festkörper	13
2.2	Phänomenologische Modelle	15
2.2.1	Das Standard-Tunnel-Modell	15
2.2.2	Das Soft-Potential-Modell	18
3	Ein mikroskopisches Glasmodell mit Translationsinvarianz	19
3.1	Das Modell	19
3.2	Die Potentialparameter in der replikasymmetrischen Näherung	21
3.3	Die Potentialparameter in der Simulation	24
3.4	Vergleich der Verteilungen	26
3.5	Korrelationen zwischen den Potentialparametern	29
3.6	Lokalisierung der Anregungen	32
3.7	Spezifische Wärme	34
3.8	Die Parameter des Standard-Tunnelmodells	38
3.9	Zusammenfassung	41
4	Ein lösbares Glasmodell	45
4.1	Das Modell in der replikasymmetrischen Näherung	45
4.2	Ergebnisse der Simulationen	47
4.3	Statische Eigenschaften	50
5	Lennard-Jones-Gläser	53
5.1	Das Lennard-Jones Modell	53
5.2	Methoden	55
5.2.1	Molekulardynamik Simulationen	55
5.2.2	Bestimmung der lokalisierten, niedrigfrequenten Schwingungen	57

5.2.3	Bestimmung der Doppelmulden	60
5.3	Ergebnisse	63
5.3.1	Die Potentialparameter der niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen	64
5.3.2	Der Beitrag der niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen zur Wärmekapazität	68
5.3.3	Die Potentialparameter der Doppelmulden	69
5.3.4	Der Beitrag der Doppelmulden zur Wärmekapazität	73
5.3.5	Lokalisierung der Anregungen	75
5.4	Zusammenfassung	76
6	Zusammenfassung und Diskussion	79
7	Anhang	81
7.1	Transformation der Potentialparameter	81
7.2	Die Methode des Testoszillators	82

Abbildungsverzeichnis

2.1	Spezifische Wärme von kristallinem Quarz und Quarzglas	14
2.2	Wärmeleitfähigkeit von kristallinem Quarz und Quarzglas	15
2.3	Doppelmuldenpotential	16
3.1	Vergleich der gemessenen Potentiale mit dem Fit	26
3.2	Scattergramm der Potentialparameter des Modells mit Translationsinvarianz	29
3.3	Verteilung der Potentialparameter D_1 und D_2	30
3.4	Die Parameter C und q als Funktion von J in RS und Simulation	31
3.5	Korrelationen der Potentialparameter der Einzelmulden	33
3.6	Korrelationen der Potentialparameter der Doppelmulden	33
3.7	Lokalisierung der Anregungen	34
3.8	Energieniveaus des ersten angeregten Zustands	35
3.9	Zustandsdichte in der RS-Näherung und der Simulation	36
3.10	Wärmekapazität des Modells mit Translationsinvarianz	42
3.11	Beitrag der Einzel- und Doppelmulden zur Wärmekapazität	42
3.12	Wärmekapazität für verschiedene J	42
3.13	Verteilungen der Parameter des Tunnel-Modells	43
3.14	Korrelationen der Parameter des Tunnel-Modells	43
4.1	Verteilung des Potentialparameters D_1 des lösbaeren Glasmodells	48
4.2	Verteilung des Potentialparameters D_2 des lösbaeren Glasmodells	49
4.3	Wärmekapazität des lösbaeren Glasmodells	50
5.1	Paarwechselwirkung des Lennard-Jones Modells	55
5.2	Eigenfrequenzen und IPRs einer Konfiguration	58
5.3	Vergleich des gemessenen Potentials mit dem Fit für die Einzelmulden	59
5.4	Vergleich des gemessenen Potentials mit dem Fit für die Doppelmulden . . .	63
5.5	Verteilungen der Potentialparameter der lokalisierten, niedrigfrequenten Schwin- gungen in der (D_1, D_2, D_4) -Form	65

5.6	Verteilungen der Potentialparameter der lokalisierten, niedrigfrequenten Schwingungen in der (A_2, A_3, A_4) -Form	66
5.7	Korrelationen der Potentialparameter der Einzelmulden	67
5.8	Beitrag der niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen zur Wärmekapazität	68
5.9	Asymmetrien, Barrierenhöhen und Abstände der Doppelmulden	70
5.10	Verteilungen der Potentialparameter der Doppelmulden in der (A_2, A_3, A_4) -Form	71
5.11	Verteilungen der Potentialparameter der Doppelmulden in der (D_1, D_2, D_4) -Form	72
5.12	Korrelationen der Potentialparameter der Doppelmulden	73
5.13	Beitrag der Doppelmulden zur Wärmekapazität	74
5.14	Wärmekapazität des Modellsystems	75
5.15	Verteilung der effektiven Massen	76

1 Einleitung

Das Tieftemperaturverhalten amorpher Festkörper unterscheidet sich deutlich von dem der Kristalle. Bemerkenswerterweise erhält man jedoch für eine Vielzahl ganz unterschiedlicher Substanzen qualitativ das gleiche Verhalten, man spricht von Universalität. Ein Standardbeispiel hierfür ist die Wärmekapazität, die im Temperaturbereich bis etwa 10 Kelvin in amorphen Substanzen wesentlich größer ist als in kristallinen. Es muß daher zusätzlich zu den Phononen noch weitere, niederenergetische Anregungen geben, die Energie aufnehmen können. Als solche hat man in Experimenten zum einen niedrigfrequente, lokalisierte Schwingungen und zum anderen Tunnelsysteme mit einer geringen Aufspaltung des untersten Energieniveaus bestimmt. Das Verhalten der Wärmekapazität und einiger anderer Meßgrößen läßt sich mit diesen Anregungen im Rahmen eines phänomenologischen Modells, des Soft-Potential-Modells [18], reproduzieren. In diesem Modell nimmt man an, daß das Potential dieser Anregungen in der Form

$$U(x) = D_1x + D_2x^2 + D_4x^4 \quad (1.1)$$

geschrieben werden kann und trifft — ohne mikroskopische Rechtfertigung — Annahmen über die Verteilungen der Potentialparameter D_1 und D_2 , während D_4 einen festen Wert annehmen soll. Diese Situation ist aus mehreren Gründen unbefriedigend. Zum einen entbehrt dieses rein phänomenologische Modell jeglicher mikroskopischer Rechtfertigung, die Verteilungen und die Form des Potentials werden lediglich postuliert. Zum anderen gibt es Messungen, die sich bisher nicht im Rahmen dieses Modells erklären lassen.

Da man mit dem Soft-Potential-Modell den qualitativen Verlauf einiger Meßgrößen reproduzieren kann, ist es naheliegend, ein Glas so zu modellieren, daß man die Form (1.1) des Potentials erhält. Außerdem ist dies die einfachste Form, in der man die beiden Anregungen realisieren kann. Ein solches Glasmodell, in dem sich die Verteilungen der Potentialparameter aus den mikroskopischen Wechselwirkungen berechnen lassen, ist in [22] vorgestellt worden. Dieses Modell zeigt für die statischen Eigenschaften das typische Tieftemperaturverhalten amorpher Festkörper, jedoch nicht für die dynamischen. Dies liegt daran, daß nur der Parameter D_1 verteilt ist, während D_2 einen festen Wert annimmt. In dieser Arbeit wird daher zunächst ein ganz ähnliches Modell untersucht, in dem jedoch beide Parameter verteilt sind. Beide Modelle und ihre Lösungsmethoden sind dem Bereich der Spinglasphysik entlehnt, die Lösung erfolgt in der Näherung der Replikasymmetrie. Man weiß aus der Spinglasphysik, daß man in dieser Näherung große Fehler macht, daher werden die Ergebnisse der replikasymmetrischen Rechnung durch Computersimulationen überprüft. Es zeigt sich, daß man zwar für die Verteilungen der Potentialparameter deutliche Abweichungen erhält, das physikalische Verhalten qualitativ jedoch gleichbleibt. Der Vorteil der Modelle besteht darin, daß man die Verteilungen der Potentialparameter aus den mikroskopischen Wechselwirkungen berechnen

kann, der Nachteil ist, daß die Modelle keinerlei Geometrie beinhalten, es sind Mean-Field-Modelle — wie fast alle lösbaren Modelle der Physik ungeordneter Systeme.

Daher ist es wünschenswert, die Verteilungen der Potentialparameter dieser Modelle mit den Gegebenheiten in einem realistischeren Glasmodell zu untersuchen. Hierzu wurde im weiteren Verlauf der Arbeit mit Hilfe von Molekulardynamik Simulationen ein Lennard-Jones-Glas untersucht. Außerdem ist es natürlich an und für sich interessant zu untersuchen, ob diese Modelle auch das Tieftemperaturverhalten amorpher Festkörper korrekt wiedergeben. Während die Bestimmung der niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen in diesen Modellgläsern keine Probleme bereitet, ist die Bestimmung der Tunnelsysteme sehr viel schwieriger und aufwendiger. Der Vergleich dieser ganz verschiedenen Modelle liefert speziell für die Tunnelsysteme einige Übereinstimmungen, während man für die niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen einige prinzipielle Unterschiede erhält.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

In Kapitel 2 wird anhand einiger experimenteller Ergebnisse illustriert, wie sich das Tieftemperaturverhalten amorpher Festkörper von dem der Kristalle unterscheidet. Es wird kurz darauf eingegangen, wie sich die dafür verantwortlichen Anregungen nachweisen lassen, und die phänomenologischen Modelle, mit denen sich eine Reihe dieser Meßergebnisse reproduzieren lassen, werden vorgestellt.

In den Kapiteln 3 und 4 werden dann die Mean-Field-Modelle behandelt. Zuerst wird das aktuelle Modell untersucht. Für dieses werden zunächst die Verteilungen der Potentialparameter sowohl in der replikasymmetrischen Näherung als auch in den Simulationen bestimmt und verglichen. Aus diesen Verteilungen läßt sich dann das physikalische Verhalten in beiden Näherungen ermitteln, wobei sich die Unterschiede aus den unterschiedlichen Verteilungen der Potentialparameter verstehen lassen. Da dieses Modell das Tieftemperaturverhalten amorpher Materialien aufweist, wird abschließend untersucht, inwieweit sich die hier berechneten Verteilungen speziell für die Tunnelsysteme von den Annahmen der phänomenologischen Modelle unterscheiden. Das ursprüngliche Glasmodell ist bereits in der Näherung der Replikasymmetrie und der 1-Schritt Replikasymmetriebrechung untersucht worden [12]. Daher lautet die Fragestellung hier nur noch, wie sich die Verteilungen der Potentialparameter in den Simulationen von denen der Replikatheorie unterscheiden. Insbesondere ist von Interesse, ob man in den Simulationen überhaupt Potentiale für Tunnelsysteme erhält, da sich aus der Analogie zu dem zugehörigen Modell der Spinglasphysik hieran Zweifel ergeben haben.

In Kapitel 5 wird dann ein Lennard-Jones-Glas mit Hilfe von Molekulardynamik Simulationen untersucht. Während man die lokalisierten, niedrigfrequenten Schwingungen des Systems systematisch bestimmen kann, werden die Doppelmulden mit einem heuristischen Verfahren gesucht, das der Arbeit [8] entlehnt und verbessert worden ist. In der zitierten Arbeit finden die Autoren für das gleiche Modellsystem eine gute Übereinstimmung mit den Annahmen des Soft-Potential-Modells für die Tunnelsysteme. Sie gewinnen diese Erkenntnisse allerdings nicht an den Tunnelsystemen selbst, sondern nur indirekt. Unsere aus Tunnelsystemen selbst gewonnenen Ergebnisse widersprechen dagegen den Annahmen des phänomenologischen Modells. Die Frage ist jedoch, inwieweit man diese Modellsysteme mit experimentellen Gegebenheiten vergleichen kann, da man in den Simulationen eine wesentlich höhere Kühlrate als im Experiment verwenden muß.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse für die verschiedenen Modelle dann noch einmal zusammengestellt, diskutiert und miteinander verglichen.

2 Experiment und Phänomenologie

In diesem Kapitel wird zunächst das Tieftemperaturverhalten amorpher Festkörper, das von dem der Kristalle stark abweicht und deshalb als anomal bezeichnet wird, anhand einiger experimenteller Ergebnisse illustriert. Anschließend werden die phänomenologischen Modelle, mit denen sich dieses anomale Verhalten reproduzieren läßt, kurz besprochen. Einen Überblick findet man zum Beispiel in [15], [33] sowie über neuere Ergebnisse in [6].

2.1 Tieftemperaturanomalien amorpher Festkörper

Anhand der Wärmekapazität C läßt sich der Unterschied zwischen dem Tieftemperaturverhalten amorpher Festkörper und dem der Kristalle deutlich darstellen. Im kristallinen Zustand mißt man bei tiefen Temperaturen T einen Anstieg der Wärmekapazität proportional zur dritten Potenz der Temperatur, $C \propto T^3$, und bei hohen Temperaturen einen konstanten Wert $C = 3R$ (Dulong-Petit Gesetz). Diese Meßergebnisse lassen sich mit der Anregung von Gitterschwingungen, Phononen, im Rahmen der Debye Theorie erklären.

Im amorphen Festkörper dagegen mißt man im Bereich unterhalb von 1 Kelvin einen Anstieg der Wärmekapazität proportional zur Temperatur, $C \propto T$ [46], und im Bereich zwischen 1 und 10 Kelvin ein Verhalten proportional zu T^3 . Die Wärmekapazität der amorphen Substanz ist jedoch im gesamten Tieftemperaturbereich deutlich größer als die des entsprechenden Kristalls. In Abbildung 2.1 ist dies am Beispiel von kristallinem und amorphem Quarz dargestellt. Das Interessante ist, daß alle amorphen Materialien qualitativ dasselbe Verhalten aufweisen, das heißt es gibt Mechanismen, die dem amorphen Zustand an und für sich eigen sind, man spricht von Universalität.

Die im Vergleich zum Kristall wesentlich größere Wärmekapazität amorpher Substanzen zeigt, daß es in diesen energetische Anregungen geben muß, die in jenen nicht auftreten. Dies sind zum einen Übergänge zwischen den Zuständen eines Zweiniveausystems, mit denen man im Rahmen des Tunnelmodells das Verhalten im Bereich unterhalb von 1 Kelvin erklären kann, und zum anderen niedrigfrequente lokalisierte Schwingungen (zusätzlich zu den delokalisierten Gitterschwingungen), mit denen man das Verhalten im Bereich zwischen $T = 1\text{K}$ und $T = 10\text{K}$ erklären kann. Näheres hierzu in Kapitel 2.2.

Ein anderes Beispiel für diese Tieftemperaturanomalien ist die Wärmeleitfähigkeit κ , die den Wärmestrom \vec{j} mit dem Temperaturgradienten $\vec{\nabla}T$ verknüpft $\vec{j} = -\kappa\vec{\nabla}T$. In Kristallen beobachtet man einen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit proportional zu T^3 bis zu einer Temperatur von ungefähr $T = 10\text{K}$. Hier beobachtet man ein Maximum, denn bei höheren Temperaturen sinkt der Wert der Wärmeleitfähigkeit deutlich. Dieses Verhalten läßt sich erklären, wenn man nach Debye die Phononen als ideales Gas betrachtet, dessen Wärmeleitfähigkeit bekanntlich durch $\kappa = \frac{1}{3}C_{\text{ph}}cl_{\text{ph}}$ gegeben ist. Hierbei bezeichnet C_{ph} die spe-

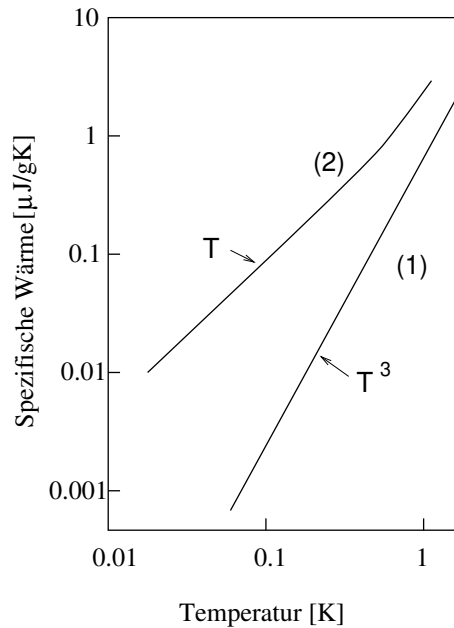


Abbildung 2.1: Vergleich der spezifischen Wärme von kristallinem Quarz (1) und Quarzglas (2) (nach [16])

zifische Wärme des Phononengases, c die Schallgeschwindigkeit und l_{ph} die mittlere freie Weglänge der Phononen. Diese Weglänge wird bei Temperaturen unterhalb von etwa $T = 10\text{K}$ im wesentlichen durch Streuung an Defekten und Oberflächen des Festkörpers begrenzt und nimmt einen festen Wert an, so daß die Wärmeleitfähigkeit in diesem Bereich dem T^3 -Anstieg der Wärmekapazität folgt. Bei höheren Temperaturen werden die Phononen vermehrt durch Phonon-Phonon-Umklappprozesse gestreut, wodurch die mittlere freie Weglänge und damit die Wärmeleitfähigkeit κ abnimmt.

In amorphen Festkörpern können die Phononen darüberhinaus noch an den niederenergetischen Anregungen gestreut werden, so daß die Wärmeleitfähigkeit hier im gesamten Tieftemperaturbereich deutlich geringer als im Kristall ist. Bei der Wechselwirkung mit den Zweiniveausystemen unterscheidet man die resonante Wechselwirkung, nämlich Übergänge zwischen den Energieniveaus unter Emission beziehungsweise Absorption eines Phonons, und die Relaxation, die Rückkehr des Systems ins Gleichgewicht als Antwort auf eine äußere Störung. Hiermit kann man den Anstieg der Wärmeleitfähigkeit proportional zu T^2 bis ungefähr $T = 1\text{K}$ beschreiben. Das sich anschließende Plateau zwischen circa 1 Kelvin und 10 Kelvin läßt sich mit der Wechselwirkung zwischen Phononen und lokalisierten Gitterschwingungen erklären.

Dieser Verlauf der Wärmeleitfähigkeit ist in Abbildung 2.2 wiederum am Beispiel von amorphem und kristallinem Quarz dargestellt. Auch hier beobachtet man eine Universalität des qualitativen Verhaltens. Der Temperaturbereich des Plateaus variiert jedoch und der Exponent der Temperatur kann auch etwas kleiner als zwei sein.

Die Existenz von Zweiniveausystemen in amorphen Festkörpern läßt sich zum Beispiel aus Messungen der Ultraschallabsorption in Gläsern ableiten [15]. Hinweise auf die Existenz der niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen hat man zuerst aus Experimenten mit Raman-Streuung [41], [45] erhalten, später aus inelastischer Neutronen-Streuung [3], [4], [34].

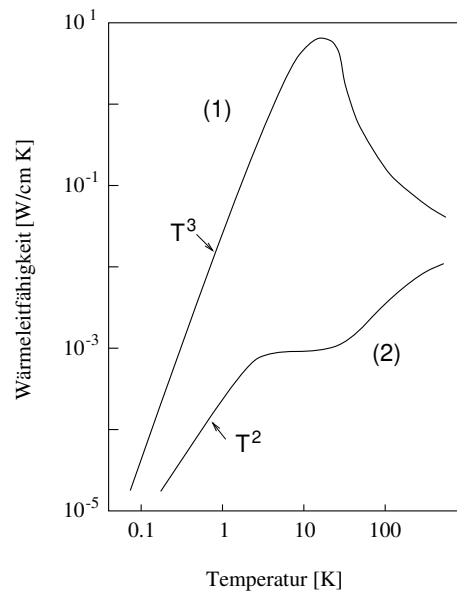


Abbildung 2.2: Vergleich der Wärmeleitfähigkeit von kristallinem Quarz (1) und Quarzglas (2) (nach [32])

2.2 Phänomenologische Modelle

2.2.1 Das Standard-Tunnel-Modell

Das Verhalten der Wärmekapazität im Temperaturbereich unterhalb von $T = 1$ Kelvin ist ein Beispiel für eine Meßgröße, deren Verhalten sich mit dem phänomenologischen Standard-Tunnel-Modell [2], [31], [33] reproduzieren läßt. Man geht in diesem Modell davon aus, daß im amorphen Festkörper für einzelne Atome oder Atomgruppen benachbarte Potentialminima existieren, die durch eine Barriere getrennt werden. Die Atome können quantenmechanisch hin- und hertunneln, wodurch Zweiniveausysteme, Tunnelsysteme, entstehen. Die Aufspaltung der untersten beiden Energieniveaus kann in diesen unter bestimmten Bedingungen so klein werden, daß sie unterhalb von 1 Kelvin liegt. Diese Tunnelsysteme lassen sich als effektive Teilchen, die sich in einem Doppelmuldenpotential befinden, darstellen, ein solches zeigt Abbildung 2.3. Es kann durch die geometrischen Parameter Asymmetrie Δ , der Potentialdifferenz der beiden Minima, der Barrierenhöhe V , der mittleren Potentialdifferenz der Minima und des Maximums, sowie dem Abstand d der beiden Minima voneinander charakterisiert werden. Die Ortskoordinate ist hierbei eine abstrakte Variable im Konfigurationsraum, im allgemeinen eine Kombination der Koordinaten verschiedener Atome. Eine andere Möglichkeit, die Asymmetrie und die Barrierenhöhe festzulegen, besteht darin, statt der Potentialminima die Nullpunktsschwingungen $E_0 = \hbar\Omega/2$ in den einzelnen Mulden zu verwenden. Die beiden Werte der Asymmetrie stimmen nur für zwei identische Einzelmulden, die zueinander verschoben sind, überein.

Die Energieniveaus in einem Doppelmuldenpotential können in verschiedenen Darstellungen

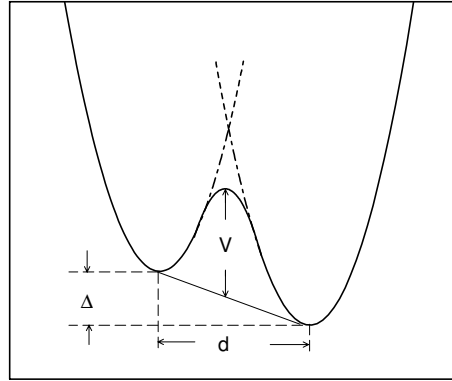


Abbildung 2.3: Doppelmuldenpotential mit geometrischen Potentialparametern Abstand d , Barrierehöhe V und Asymmetrie Δ

berechnet werden. Wählt man als Basis die beiden Grundzustände ψ_1 und ψ_2 der Einzelmulden, welche die Doppelmulde bilden, hat der Hamiltonoperator H die Gestalt

$$H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} = \frac{\Delta_0}{2} \sigma_x + \frac{\Delta}{2} \sigma_z, \quad (2.1)$$

wobei mit σ_x und σ_z die Paulimatrizen bezeichnet werden:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Der Parameter Δ_0 wird hierbei als Tunnelaufspaltung bezeichnet und ist durch den Überlapp der beiden Grundzustände

$$\Delta_0 = 2\langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle \quad (2.3)$$

gegeben. Als Energieeigenwerte des Hamiltonoperators ergeben sich $\pm E/2$ mit

$$E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}, \quad (2.4)$$

und man erhält den Hamiltonoperator in diagonalisierter Gestalt:

$$H = \frac{1}{2} E \sigma_z \quad (2.5)$$

Für das Zweiniveausystem besteht also eine formale Analogie zu einem Spin-1/2-Teilchen in einem magnetischen Feld.

Wenn man die Asymmetrie des Potentials kennt, benötigt man im Prinzip nur noch eine Formel für den Tunnelparameter, um die Energieaufspaltung zu berechnen. Dieser Parameter kann jedoch nur für einige spezielle Probleme näherungsweise analytisch berechnet werden, zum Beispiel für zwei identische harmonische Oszillatoren der Frequenz ω_0 im Abstand d mit verschwindender Asymmetrie [28]. Für genügend hohe Barrieren ergibt sich in diesem Beispiel:

$$\begin{aligned}\Delta_0 = E_1 - E_0 &= 2\hbar\omega_0\sqrt{\frac{2V}{\hbar\omega_0\pi}}\exp\left(-\frac{2V}{\hbar\omega_0}\right) \\ &= 4\left(\frac{2V^2\hbar^2}{\pi^2m d^2}\right)^{\frac{1}{4}}\exp\left(-\frac{d}{2}(2mV/\hbar^2)^{1/2}\right)\end{aligned}\quad (2.6)$$

Im Fall amorpher Festkörper verwendet man in Analogie zu diesem Ergebnis die Näherungsformel

$$\Delta_0 = \hbar\Omega \exp(-\lambda) \quad (2.7)$$

mit dem Tunnelparameter λ

$$\lambda = \frac{d}{2}\sqrt{2mV/\hbar^2}, \quad (2.8)$$

wobei Ω die mittlere Frequenz der Nullpunktsschwingungen der einzelnen Mulden bezeichnet. Je größer also der Abstand und die Barrierenhöhe, desto geringer die Tunnelaufspaltung. Um mit dieser Modellvorstellung die experimentellen Resultate zu reproduzieren, muß man noch Annahmen über die Verteilungen der Asymmetrie Δ und des Tunnelparameters λ im amorphen Festkörper treffen. Man nimmt dabei — nicht zuletzt aus praktischen Gründen — an, daß diese Größen voneinander unabhängig verteilt sind. Die Verteilung der Asymmetrie ist symmetrisch zu $\Delta = 0$, weil keine der Einzelmulden vor der anderen ausgezeichnet ist, und man erwartet keine Singularität an dieser Stelle, so daß die Verteilung glatt ist. Argumentiert man, daß für die Tieftemperatureigenschaften nur sehr kleine Energien verantwortlich sind, die am Glasübergang zur Verfügung stehende thermische Energie jedoch sehr viel größer ist, kann man auf eine breite Verteilung der Asymmetrien schließen und den für das Tieftemperaturverhalten verantwortlichen Bereich als konstant approximieren. Für den Abstand der Mulden und die Barrierenhöhen erwartet man ebenfalls breite Verteilungen und nimmt an, daß der Tunnelparameter ebenfalls konstant verteilt ist. Damit erhält man

$$P(\Delta, \lambda)d\Delta d\lambda = \bar{P}d\Delta d\lambda \quad (2.9)$$

und

$$P(\Delta, \Delta_0)d\Delta d\Delta_0 = \frac{\bar{P}}{\Delta_0}d\Delta d\Delta_0 \quad (2.10)$$

mit einer Konstanten \bar{P} . Mit diesen Annahmen läßt sich nun zum Beispiel eine konstante Zustandsdichte im Bereich kleiner Energien berechnen, woraus sich ein linearer Anstieg der spezifischen Wärme ergibt.

2.2.2 Das Soft-Potential-Modell

Das Soft-Potential-Modell [18], [17], [7] ist eine Erweiterung des Tunnel-Modells in der Hinsicht, daß es nicht nur die Tunnelsysteme beschreibt, sondern auch niedrigfrequente, lokalisierte Schwingungen. Mit diesem Modell läßt sich dann auch der Anstieg der Wärmekapazität $C \propto T^3$ im Bereich oberhalb von 1 Kelvin qualitativ reproduzieren.

In diesem Modell beschreibt man die effektiven Doppelmuldenpotentiale der Tunnelsysteme und die Einzelmuldenpotentiale der lokalisierten, energiearmen Schwingungen in Form eines Polynoms vierter Ordnung

$$U(x) = W(D_1x + D_2x^2 + x^4). \quad (2.11)$$

Hierbei bezeichnet der Wert W eine feste Energie, welche die Stärke des quartischen Anstiegs angibt. Die Parameter D_1 , der die Asymmetrie der Mulden bestimmt, und D_2 , der eine Rückstellkraft angibt, werden dagegen verteilt gewählt. Die Doppelmulden ergeben sich im Bereich negativer D_2 für nicht zu große Beträge von D_1 , ansonsten liegen Einzelmulden vor.

Man nimmt unter anderem an, daß die Parameter D_1 und D_2 unabhängig voneinander verteilt sind. Für D_1 wählt man eine Gaußverteilung, so daß man im Bereich kleiner Beträge von D_1 (und negativer D_2) eine näherungsweise konstante Verteilung der Asymmetrien der Tunnelsysteme erhält, der Parameter D_2 wird gleichverteilt gewählt. Mit diesen Annahmen lassen sich die Ergebnisse des Standard-Tunnel-Modells mit kleinen Korrekturen reproduzieren, und man erhält darüberhinaus zum Beispiel einen starken Anstieg der Zustandsdichte ab einer bestimmten Energie und daraus den Anstieg der Wärmekapazität $C \propto T^3$ im Temperaturbereich oberhalb von 1 Kelvin.

Mit diesen phänomenologischen Modellen lassen sich zwar eine ganze Reihe Meßergebnisse reproduzieren, die Situation ist dennoch unbefriedigend, da es für die Annahmen dieser Modelle keinerlei mikroskopische Rechtfertigung gibt. Außerdem lassen sich die Ergebnisse einiger Messungen, zum Beispiel [37] und [42], bisher nicht im Rahmen dieser Modelle erklären. Man benötigt daher mikroskopische Glasmodelle, die zu einem tieferen Verständnis führen.

3 Ein mikroskopisches Glasmodell mit Translationsinvarianz

In diesem und dem folgenden Kapitel werden zwei mikroskopische Glasmodelle mit Hilfe von Computersimulationen untersucht. Diese Modelle weisen eine glasartige Tieftemperaturphase auf, in der sowohl Einzel- als auch Doppelmulden vorkommen. Die Verteilungen der Parameter, welche diese Mulden charakterisieren, lassen sich allein aus mikroskopischen Parametern der Wechselwirkung berechnen, während sie im Soft-Potential-Modell wie im Standard-Tunnel-Modell lediglich postuliert werden. Die Glasmodelle selbst sind klassisch und werden in einer Mean-Field-Theorie im Replikaformalismus behandelt. Hierbei wird die potentielle Energielandschaft auf eine Summe von effektiven Einteilchenpotentialen abgebildet, die dann quantenmechanisch behandelt werden. Die Replikatheorie ist jedoch ein Näherungsverfahren, dessen Ergebnisse sich nur dadurch rechtfertigen lassen, daß sie eine gute Übereinstimmung mit Resultaten aus Computersimulationen aufweisen, die natürlich selbst nur eine Näherung sind.

Wir werden im folgenden nicht der chronologischen Entwicklung folgen, sondern zuerst das aktuelle Modell [25] behandeln, an dem sich die Simulationsmethoden besser veranschaulichen lassen.

3.1 Das Modell

Die Tieftemperatureigenschaften amorpher Festkörper sind universell, hängen also nicht von der speziellen Form der Wechselwirkung ab. Daher hat man eine große Freiheit bei der Modellierung, solange man nur eine glasartige Tieftemperaturphase erhält und das Modell lösbar ist. Das hier behandelte Glasmodell ist der Spinglasphysik [29] entlehnt, in der man schon lange Unordnung beschreibende Modelle untersucht. Die Wechselwirkungen werden unendlich reichweitig und gaußverteilt gewählt, so daß das Modell im Limes unendlicher Teilchenzahl im Replikaformalismus gelöst werden kann. Dabei wird die Landschaft der potentiellen Energie auf eine Summe von effektiven Einteilchenpotentialen der Form

$$U(v) = D_1 v + D_2 v^2 + D_4 v^4 \tag{3.1}$$

abgebildet, die sowohl Einzel- als auch Doppelmulden beschreiben kann. Nur ein kleiner Teil der Doppelmulden beschreibt jedoch Tunnelsysteme mit einer Aufspaltung des Grundzustands, nämlich gerade solche mit einer geringen Asymmetrie, d.h. einem kleinen Betrag von D_1 , und einer gewissen Barrierenhöhe, d.h. D_2 muß negativ sein und kleiner als eine

bestimmte Schranke, siehe Abschnitt 3.8. Die Begriffe Doppelmulde und Tunnelsystem sind daher keine Synonyme!

Die Verteilungen der Potentialparameter D_1 , D_2 und D_4 lassen sich in diesem Modell allein aus der mikroskopischen Wechselwirkung berechnen. Zunächst werden diese Verteilungen in der replikasymmetrischen Näherung berechnet. Anschließend wird beschrieben, wie die Potentialparameter in den durchgeführten Simulationen bestimmt werden, und die Verteilungen werden miteinander verglichen. Mit Hilfe dieser Verteilungen kann nun das physikalische Verhalten des Modells in der Replikarechnung und den Simulationen untersucht werden. Das unterschiedliche physikalische Verhalten, zum Beispiel der Wärmekapazität, kann dabei anschaulich mit den verschiedenen Verteilungen der Potentialparameter erklärt werden und man erhält qualitativ das richtige Tieftemperaturverhalten der spezifischen Wärme. Abschließend werden die Tunnelsysteme genauer untersucht und die Verteilungen der Parameter des Standard-Tunnel-Modells bestimmt und miteinander verglichen.

Im folgenden wird das Modell kurz vorgestellt und der Lösungsweg so weit angedeutet, daß klar wird, daß die Ergebnisse einer Überprüfung durch Simulationen bedürfen. Die Wechselwirkungsenergie ist gegeben durch

$$U_{\text{int}}(\{v_i\}) = \frac{1}{4} \sum_{i,j} J_{ij} (v_i - v_j)^2 + \sum_i G(v_i). \quad (3.2)$$

Hierbei bezeichnet J_{ij} die Kopplungskonstanten, die mit einer gaußschen Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi J^2/N}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{(J_{ij} - J_0/N)^2}{J^2/N} \right\} \quad (3.3)$$

verteilt sind. Der Mittelwert J_0/N und die Varianz J^2/N dieser Verteilung skalieren mit der Teilchenzahl N , um im thermodynamischen Limes endliche und damit physikalisch sinnvolle Ergebnisse zu erhalten. Die Freiheitsgrade v_i können hier kontinuierliche Werte annehmen, wodurch es nötig wird, ein stabilisierendes Potential $G(v_i)$ einzuführen. Dieses Potential muß stärker als quadratisch in den Freiheitsgraden ansteigen, um stabilisierend zu wirken und wird als

$$G(v) = \frac{1}{2} a_2 v^2 + \frac{1}{4!} a_4 v^4 \quad (3.4)$$

gewählt, wobei a_2 und a_4 konstant oder verteilt sein können. In zukünftigen Rechnungen soll auch dieses Potential translationsinvariant gewählt werden.

Dieses Modell enthält also keinerlei Geometrie und daher können keine ausgedehnten Schwingungen auftreten, was sicherlich ein wesentlicher Nachteil des Modells ist. Somit können Eigenschaften, die im wesentlichen auf Phononen zurückgeführt werden können, mit diesem Modell nicht reproduziert werden.

3.2 Die Potentialparameter in der replikasymmetrischen Näherung

Um die Potentiallandschaft dieses Modells zu untersuchen, muß die freie Energiedichte f_N

$$f_N(\beta) = -(\beta N)^{-1} \overline{\ln Z} \quad (3.5)$$

gemittelt über die Unordnung der Kopplungskonstanten berechnet werden. Diese Mittelung wird hier durch den Querstrich über dem Logarithmus der Zustandssumme Z symbolisiert, wobei

$$\overline{\ln Z} = \int dJ P(J) \left(\ln \int \left(\prod_i dv_i \right) \exp(-\beta U) \right) \quad (3.6)$$

gilt mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(J)$ aus Gleichung (3.3). Um diesen Ausdruck auszuwerten, wird der Replikatrick

$$\overline{\ln Z} = \lim_{n \rightarrow 0} \left(\frac{\overline{Z^n} - 1}{n} \right) = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{n} \ln \overline{Z^n} \quad (3.7)$$

benutzt, der es erlaubt, statt des Logarithmus die n -te Potenz der Zustandssumme zu mitteln. Durch diese Potenz erhält man n zunächst identische, ungekoppelte Kopien oder Replika des Systems. Im Verlauf der Rechnung wird — ohne mathematische Rechtfertigung — die Reihenfolge der Limites $N \rightarrow \infty$ und $n \rightarrow 0$ vertauscht und zuerst der thermodynamische Limes unendlicher Teilchenzahl gebildet, um eine Sattelpunktsintegration durchführen zu können. Das Modell müßte eigentlich in ∞ -Schritt Replikasymmetriebrechnung behandelt werden, jedoch wird schon die Behandlung des Problems in 1-Schritt Replikasymmetriebrechnung so aufwendig, daß man sich zunächst auf die symmetrische Lösung beschränkt.

In dieser Näherung ergibt sich für die Freiheitsgrade das effektive Einteilchenpotential

$$U_{\text{eff}}(v) = -h_{\text{eff}} v + \frac{1}{2} k_{\text{eff}} v^2 + G(v). \quad (3.8)$$

Im folgenden wird nur noch der Fall $J_0 = 0$ betrachtet, eine symmetrische Verteilung der Kopplungskonstanten um den Ursprung. Bei dieser Wahl sind die Variablen h_{eff} und k_{eff} wie folgt gegeben

$$h_{\text{eff}} = J\sqrt{q}z \quad (3.9)$$

$$k_{\text{eff}} = -J^2 C + Jy \quad (3.10)$$

mit zwei unkorrelierten Gaußvariablen y und z , wobei letztere bewirkt, daß neben h_{eff} auch k_{eff} verteilt ist. Die Konstante $C = \beta(q_d - q)$ wird durch die Ordnungsparameter q und q_d festgelegt, welche Lösungen der Fixpunktgleichungen

$$\begin{aligned} q_d &= \left\langle \langle v^2 \rangle \right\rangle_{y,z} \\ q &= \left\langle \langle v \rangle^2 \right\rangle_{y,z} \end{aligned} \quad (3.11)$$

sind. Hierbei bezeichnet $\langle \dots \rangle_{y,z}$ die Mittelung über die Gaußvariablen y und z , während $\langle \dots \rangle$ den thermischen Mittelwert in bezug auf das Einteilchenpotential (3.8) symbolisiert.

Aus diesem Einteilchenpotential sollen nun die Verteilungen der Potentialparameter berechnet werden. Vergleicht man den Ausdruck (3.8) mit der allgemeinen Form des Potentials (3.1), ergibt sich für die Parameter

$$D_1 = -J\sqrt{q}z \implies z = -\frac{D_1}{J\sqrt{q}} \quad (3.12)$$

$$D_2 = \frac{1}{2}(Jy - J^2C + a_2) \quad (3.13)$$

$$D_4 = \frac{1}{4!}a_4. \quad (3.14)$$

Die Verteilung der Variablen D_1 erhält man nun aus

$$P(z)dz = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}z^2\right)dz \quad (3.15)$$

$$= P(z(D_1)) \left| \frac{dz}{dD_1} \right| dD_1 \quad (3.16)$$

$$= P(D_1)dD_1 \quad (3.17)$$

als

$$P(D_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi q}J} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{D_1^2}{J^2 q}\right) \quad (3.18)$$

und analog ergibt sich die Verteilung des Parameters D_2 als

$$P(D_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}J/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{[D_2 + \frac{1}{2}(J^2C - a_2)]^2}{J^2/4}\right). \quad (3.19)$$

Der Parameter D_4 nimmt einen festen Wert an, falls a_4 nicht verteilt gewählt wurde, dieser Fall soll hier jedoch nicht behandelt werden. Diese beiden Verteilungen sind unkorreliert und so ist die gemeinsame Verteilung der Parameter D_1 und D_2 gerade das Produkt der beiden Verteilungen, $P(D_1, D_2) = P(D_1)P(D_2)$.

Diese Verteilungen sollen nun auf den Fall der Doppel- beziehungsweise Einzelmulden eingeschränkt werden, d.h. es soll beispielsweise die Wahrscheinlichkeitsdichte von D_1 für die Doppelmulden bestimmt werden. Diese liegen vor, wenn das Potential (3.1) drei lokale Extrema aufweist, das heißt die Ableitung

$$U'(v) = D_1 + 2D_2v + 4D_4v^3 = 0 \quad (3.20)$$

drei reelle Lösungen hat. Es gilt folglich

$$-D_2^3 > \frac{27}{8}D_4D_1^2. \quad (3.21)$$

Einzelmulden liegen vor, wenn das Potential nur ein lokales Extremum annimmt, wenn die Ableitung (3.20) also genau eine reelle Lösung hat. Dies ist der Fall für

$$-D_2^3 \leq \frac{27}{8}D_4D_1^2. \quad (3.22)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Verteilung eines Parameters für eine Art der Mulde erhält man durch die Integration der gemeinsamen Verteilung $P(D_1, D_2)$ über den anderen Parameter unter Berücksichtigung der Bedingung (3.21) beziehungsweise (3.22). Es sind folglich für die Doppelmulden (DWP) und die Einzelmulden (SWP) die Integrale

$$P(D_1|\text{DWP}) = \text{const}_1 \int_{-\infty}^{\infty} dD_2 P(D_1, D_2) \Theta(-D_2 - 3/2|D_1|^{2/3}D_4^{1/3}) \quad (3.23)$$

$$P(D_1|\text{SWP}) = \text{const}_2 \int_{-\infty}^{\infty} dD_2 P(D_1, D_2) \Theta(D_2 + 3/2|D_1|^{2/3}D_4^{1/3}) \quad (3.24)$$

$$P(D_2|\text{DWP}) = \text{const}_3 \int_{-\infty}^{\infty} dD_1 P(D_1, D_2) \Theta(-D_2^3/D_4 - 27/8D_1^2) \quad (3.25)$$

$$P(D_2 > 0|\text{SWP}) = \text{const}_4 \int_{-\infty}^{\infty} dD_1 P(D_1, D_2) \quad (3.26)$$

$$P(D_2 < 0|\text{SWP}) = \text{const}_5 \int_{-\infty}^{\infty} dD_1 P(D_1, D_2) \Theta\left(|D_1| - \sqrt{-\frac{8}{27} \frac{D_2^3}{D_4}}\right) \quad (3.27)$$

zu berechnen. Zur Auswertung dieser Integrale benötigt man die Fehlerfunktion

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dt \exp(-t^2) \quad (3.28)$$

und ihre komplementäre Funktion

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} dt \exp(-t^2) = 1 - \text{erf}(x). \quad (3.29)$$

Im Fall der Doppelmulden erhält man zum Beispiel für den Parameter D_1

$$\begin{aligned} P(D_1|\text{DWP}) &= \text{const}_1 \int_{-\infty}^{\infty} dD_2 P(D_1, D_2) \Theta(-D_2 - 3/2|D_1|^{2/3}D_4^{1/3}) \\ &= \frac{\text{const}_1}{\pi J^2 \sqrt{q}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{D_1^2}{J^2 q}\right) \int_{-\infty}^{-3/2|D_1|^{2/3}D_4^{1/3}} dD_2 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{[D_2 + 1/2(J^2 C - a_2)]^2}{J^2/4}\right) \end{aligned} \quad (3.30)$$

mit der Substitution

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}J/2} [D_2 + 1/2(J^2C - a_2)] \quad (3.31)$$

die Verteilung

$$P(D_1|DWP) = \frac{\text{const}_1}{2\sqrt{2\pi J^2 q}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{D_1^2}{J^2 q}\right) \text{erfc}\left(\frac{3|D_1|^{2/3} D_4^{1/3} - (J^2 C - a_2)}{J\sqrt{2}}\right). \quad (3.32)$$

Analog ergibt sich für die anderen Verteilungen (wie oben erwähnt im Falle $J_0 = 0$):

$$P(D_1|SWP) = \frac{\text{const}_2}{2\sqrt{2\pi J^2 q}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{D_1^2}{J^2 q}\right) \text{erfc}\left(\frac{-3|D_1|^{2/3} D_4^{1/3} + (J^2 C - a_2)}{J\sqrt{2}}\right) \quad (3.33)$$

$$P(D_2|DWP) = \frac{\text{const}_3}{\sqrt{2\pi} J/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{[D_2 + 1/2(J^2 C - a_2)]^2}{J^2/4}\right) \text{erf}\left(\frac{\sqrt{-\frac{8}{27} \frac{D_2^3}{D_4}}}{\sqrt{2J^2 q}}\right) \quad (3.34)$$

$$P(D_2 > 0|SWP) = \frac{\text{const}_4}{\sqrt{2\pi} J/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{[D_2 + 1/2(J^2 C - a_2)]^2}{J^2/4}\right) \quad (3.35)$$

$$P(D_2 < 0|SWP) = \frac{\text{const}_5}{\sqrt{2\pi} J/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{[D_2 + 1/2(J^2 C - a_2)]^2}{J^2/4}\right) \text{erfc}\left(\frac{\sqrt{-\frac{8}{27} \frac{D_2^3}{D_4}}}{\sqrt{2J^2 q}}\right). \quad (3.36)$$

Es stellt sich die Frage, wie gut die Näherung der replikasymmetrischen Lösung ist. Aus der Rechnung weiß man, daß durch Symmetriebrechung der Wert von C kleiner und damit diejenigen des Potentialparameters D_2 kleiner werden. Außerdem erhält man in jedem Schritt Replikasymmetriebrechung einen weiteren Ordnungsparameter wie q . Daher wird zum einen die D_1 -Verteilung nicht mehr die Form einer Gaußverteilung annehmen, zum anderen werden Korrelationen zwischen den Parametern D_1 und D_2 auftreten. Zur Beantwortung dieser Frage werden im folgenden Abschnitt die berechneten Verteilungen mit solchen, die aus Computersimulationen gewonnen worden sind, verglichen und deren Korrelationen bestimmt.

3.3 Die Potentialparameter in der Simulation

Ziel der Simulationen ist daher die Überprüfung der Verteilungen (3.18) und (3.19) der Parameter des effektiven Potentials. Hierzu benötigt man eine Konfiguration des Modells in einem Minimum der potentiellen Energie (3.2), deren Einteilchenpotentiale dann ausgemessen werden müssen. Während die Replikarechnung im Limes unendlicher Teilchenzahl erfolgt, kann die Teilchenzahl in der Simulation nur endlich gewählt werden. Um die Finite-Size-Effekte abzuschätzen, wurden die Simulationen mit verschiedenen Systemgrößen N durchgeführt. Zunächst wird diese Systemgröße N festgelegt, sowie die Parameter J_0 und J der Verteilung

der Kopplungskonstanten und die Werte a_2 und a_4 des stabilisierenden Potentials. Die Startwerte v_i der Freiheitsgrade werden zufällig ausgewählt, zum Beispiel gleichverteilt aus einem großen, zu Null symmetrischen Intervall, was einer unendlich hohen Anfangstemperatur entspricht. Die Kopplungskonstanten J_{ij} werden aus der Verteilung (3.3) ausgewürfelt. Durch ein Simulated-Annealing-Verfahren [19] kann das System nun langsam abgekühlt werden, so daß es in die Nähe eines Minimums der potentiellen Energie gelangt. Das Minimum selbst wird dann durch ein geeignetes Minimierungsverfahren wie zum Beispiel die Methode der konjugierten Gradienten [35] bestimmt.

Um das Potential auszumessen, wird nun nacheinander jeder Freiheitsgrad v_i in kleinen Schritten Δ soweit aus seiner Ruhelage ausgelenkt, daß er den gesamten Wertebereich der Konfiguration der v_i abdeckt. Nach jedem dieser Schritte m wird die potentielle Energie des Systems minimiert, da wir den Fall $T = 0$ betrachten, wobei der i -te Freiheitsgrad in seiner Lage $v(m)_i = v_i + m\Delta$ festgehalten wird, und man erhält den Wert $U(m)_i$. Dieser gemessene Potentialverlauf wird nun in Form eines allgemeinen Polynoms vierter Ordnung

$$U(v) = A_0 + A_1v + A_2v^2 + A_3v^3 + A_4v^4 \quad (3.37)$$

gefittet. Die Parameter A_0 und A_1 können hierbei durch eine geeignete Wahl des Ursprungs des Koordinatensystems eliminiert werden. Für die Einzelmulden wählt man dazu als Ursprung das Minimum des Potentials, für die Doppelmulden entweder eines der beiden Minima oder das lokale Maximum zwischen diesen, so daß sowohl $U(0) = 0$ als auch $U'(0) = 0$ gilt und somit $A_0 = A_1 = 0$. Aus den Parametern A_2 , A_3 und A_4 erhält man dann die gesuchten Werte für D_1 , D_2 und D_4 mittels einer Transformation (siehe Kapitel 7.1) als

$$D_1 = -\frac{A_2A_3}{2A_4} + \frac{A_3^3}{8A_4^2} \quad (3.38)$$

$$D_2 = A_2 - \frac{3A_3^2}{8A_4} \quad (3.39)$$

$$D_4 = A_4. \quad (3.40)$$

Diese Werte werden nicht direkt bestimmt, da man hierzu den Ursprung so legen müßte, daß sowohl $U(0) = 0$ als auch $U'''(0) = 0$ gilt, was aus dem Verschwinden der Parameter nullter und dritter Ordnung folgt. Dieser Punkt ist offensichtlich nicht ohne weiteres zu identifizieren. Der Parameter $A_4 = D_4$ wird durch die Bedingung (3.14) festgelegt, die Werte von A_2 und A_3 erhält man mit der Methode der kleinsten Quadrate [35], bei der die Werte so bestimmt werden, daß die Fehlerfunktion

$$\chi_i^2 = \sum_m [U(m)_i - (A_2v(m)_i^2 + A_3v(m)_i^3 + A_4v(m)_i^4)]^2 \quad (3.41)$$

minimiert wird. Hierbei bezeichnet $U(m)_i$ die gemessenen Werte des Potentials an den Auslenkungen $v(m)_i$ relativ zum gewählten Ursprung. Abbildung 3.1 zeigt am Beispiel einer Einzel- und einer Doppelmulde, daß die Potentialverläufe im allgemeinen sehr gut in dieser Form beschrieben werden können. Es können jedoch auch Sprünge im gemessenen Potentialverlauf auftreten, die durch eine kollektive Umordnung der Teilchen entstehen. Vergleicht

man jedoch die Potentialverläufe für verschiedene Systemgrößen, sieht man, daß sowohl die Anzahl als auch die Größe der Sprünge mit der Teilchenzahl abnimmt. Sie sollten daher im Limes $N \rightarrow \infty$ verschwinden, so daß das Modell wohldefiniert ist. Treten diese Unstetigkeiten im Potential einer Einzelmulde auf, wird für die Bestimmung der Parameter nur der Bereich bis zur Sprungstelle verwendet. Ebenso wird bei einer Doppelmulde verfahren, wenn die Sprungstelle nicht zwischen den beiden Minima auftritt. Ist dies der Fall — oder läßt sich aus dem Potentialverlauf nicht klar erkennen, um welche Art von Mulde es sich handelt — wird diese nicht berücksichtigt. Hierdurch erhält man im Vergleich zu den Einzelmulden zu wenige Datenpunkte für die Doppelmulden, was bei der Bestimmung von $P(D_1)$ und $P(D_2)$ berücksichtigt werden muß. Außerdem stellt sich natürlich die Frage, inwieweit dies die Verteilung der Parameter im Fall der Doppelmulden beeinflusst.

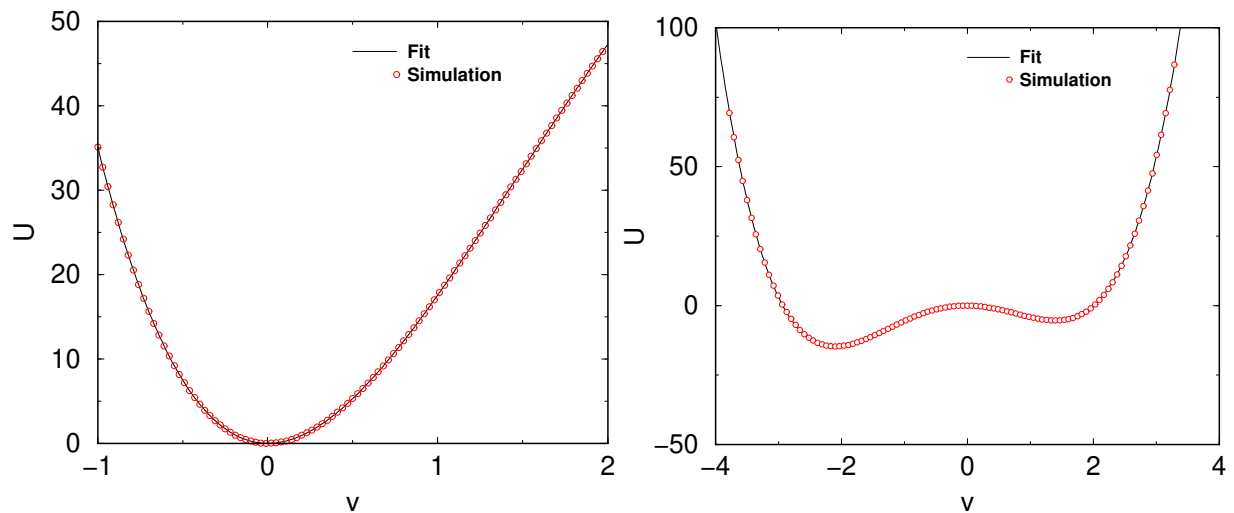


Abbildung 3.1: Vergleich der gemessenen Potentiale mit den daran nach Gleichung (3.37) angepaßten Kurven

3.4 Vergleich der Verteilungen

Die Simulationen wurden für Systeme mit $N = 200$ und $N = 1000$ Freiheitsgraden durchgeführt, dabei wurden 500 Realisierungen des kleineren und 100 des größeren Systems untersucht. Für jede Realisierung wurden verschiedene Kopplungskonstanten und Anfangswerte der Freiheitsgrade gewählt. Die Parameter der Kopplungskonstanten und des stabilisierenden Potentials wurden wie folgt festgelegt:

$$\begin{aligned}
 J_0 &= 0.0 \\
 J &= 10.0 \\
 a_2 &= 0.0 \\
 a_4 &= 24.0
 \end{aligned}
 \tag{3.42}$$

Die Werte der Parameter C und q erhält man in der replikasymmetrischen Näherung numerisch aus der Lösung der Fixpunktgleichungen (3.11) als

$$q \approx q_{\text{RS}} J = 0.417 J \quad (3.43)$$

$$C \approx \frac{C_{\text{RS}}}{J} = \frac{0.85}{J}. \quad (3.44)$$

Um die Potentialparameter zu bestimmen, wurde jede Mulde in 100 Schritten ausgemessen. Die Freiheitsgrade wurden so weit aus ihrer Ruhelage ausgelenkt bis sie einen Wert erreicht hatten, dessen Betrag 10% größer war als der größte Wert v_i der Konfiguration der Freiheitsgrade $\{v_i\}$ im lokalen Minimum. Bei noch größeren Auslenkungen sollte der quartische Term des Potentials überwiegen und das Potential daher monoton ansteigen, so daß alle Doppelmulden entdeckt werden. Die Schrittweite Δ wird hierbei so klein, daß die Ergebnisse von dieser unabhängig werden.

Abbildung 3.2 zeigt die gefundenen Werte für die Parameter D_1 und D_2 des Systems mit $N = 1000$ Freiheitsgraden. Die Bedingungen (3.22) und (3.21) für das Auftreten von Einzel- und Doppelmulden sind hier sehr schön veranschaulicht. Diese Daten sind für beide Systemgrößen in Abbildung 3.3 in Histogrammen getrennt für die verschiedenen Muldenformen sowie zusammen dargestellt und ebenso die normierten Verteilungen, die sich hierfür aus der replikasymmetrischen Rechnung ergeben. Die statistischen Fehler der Simulationsdaten sind im Fall der Einzelmulden kleiner als die Symbole. Die Normierungskonstanten der Verteilungen (3.32) bis (3.36) sind numerisch bestimmt worden und befinden sich — der Vollständigkeit halber — in Tabelle 3.1. Bei der Analyse der Ergebnisse fallen folgende Punkte auf:

- (i) In den Simulationen findet man deutlich mehr Einzelmulden — und damit weniger Doppelmulden — als in der replikasymmetrischen Lösung.
- (ii) Die Finite-Size-Effekte sind in den Simulationen offenbar gering.
- (iii) Die Verteilung des Parameters D_2 ist in den Simulationsergebnissen zu größeren Werten verschoben, sie läßt sich jedoch gut in der Form (3.19) mit einem kleineren Wert von C beschreiben.
- (iv) Die Verteilung des Parameters D_1 stimmt für die Doppelmulden sehr gut überein. Dagegen findet man in der Simulation mehr Einzelmulden mit größeren Beträgen von D_1 als man nach der replikasymmetrischen Rechnung erwartet.

Diese Punkte werden im folgenden diskutiert:

- (i) In der Replikasymmetrie erwartet man einen Anteil Doppelmulden, der sich mit einer numerischen Integration aus den berechneten Verteilungen ermitteln läßt:

$$\begin{aligned} \text{const}_1^{-1} &= \left[\int_{-\infty}^{\infty} dD_1 P(D_1) \int_{-\infty}^{-3/2|D_1|^{2/3} D_4^{1/3}} dD_2 P(D_2) \right]^{-1} \\ &= \left[\int_{-\infty}^{\infty} dD_1 P(D_1 | \text{DWP}) \right]^{-1} \\ &= \text{const}_3^{-1} = 0.255 \end{aligned} \quad (3.45)$$

Man erhält folglich in dieser Näherung 25.5% Doppel- und 74.5% Einzelmulden — unabhängig von der Wahl des Parameters J . Dies sieht man, wenn man beispielsweise $x = D_1 J^{-3/2}$ in der Verteilung $P(D_1|DWP)$ substituiert und die Abhängigkeit (3.44) der Werte C und q von J berücksichtigt.

In den Simulationen dagegen lassen sich für das System mit $N = 1000$ ($N = 200$) Freiheitsgraden 92.5% (90.7%) der Potentiale als Einzel- und 7.0% (3.8%) als Doppelmulde identifizieren. Die restlichen 0.5% (5.5%) sind zum größten Teil Doppelmulden, deren Potentialverlauf Sprünge zwischen den Minima aufweist, so daß die Potentialparameter nicht eindeutig bestimmt werden können, und zu einem kleineren Teil Ereignisse, die nicht klar als Einzel- oder Doppelmulde zu erkennen sind.

(ii) Die Finite-Size-Effekte sind offensichtlich gering. Sie zeigen sich vor allem darin, daß die in Abschnitt 3.3 erwähnten Sprünge im Potentialverlauf mit wachsendem N verschwinden, so daß das Modell wohldefiniert ist. Im Fall $N = 200$ lassen sich viel zu wenige Doppelmulden ausmessen, jedoch stimmen die Verteilungen der Asymmetrien und der Abstände der Doppelmulden, die sich ausmessen lassen, gut mit denen überein, die Unstetigkeiten zwischen den Minima aufweisen. Man findet also einen repräsentativen Querschnitt. Bei der Bestimmung der Verteilungen $P(D_1)$ und $P(D_2)$ werden die Doppelmulden entsprechend ihrem Anteil berücksichtigt, im Fall $N = 200$ werden daher die Parameter jeder Doppelmulde mehrmals gezählt.

Auch wenn die Finite-Size-Effekte hier nur gering sind, sollte man daran denken, daß das Modell im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ gelöst werden muß, die Simulationen jedoch nur für endliche Teilchenzahlen durchgeführt werden können. Daher kann man nicht ausschließen, daß sich die exakten Verteilungen nicht doch deutlich von den aus den Simulationen gewonnenen unterscheiden.

(iii) Die Verteilung des Parameters D_2 läßt sich sehr gut in der Form (3.19) mit einem — wie in 1-Schritt Replikasymmetriebrechung erwartet — kleineren Wert von C , nämlich

$$C \approx \frac{C_{\text{sim}}}{J} = \frac{0.34 \pm 0.01}{J} \quad (3.46)$$

im Vergleich zu

$$C \approx \frac{C_{\text{RS}}}{J} = \frac{0.85}{J}$$

beschreiben. Dieser Zusammenhang (3.46) wurde für verschiedene Werte von J in Simulationen mit $N = 200$ Freiheitsgraden gewonnen, vergleiche Abbildung 3.4. Wenn der Wert JC kleiner wird, verringert sich die Anzahl der Doppel- im Vergleich zu den Einzelmulden. Mit $C_{\text{sim}} = 0.34 \pm 0.01$ berechnet man einen Anteil Doppelmulden, der immer noch deutlich über dem Anteil in den Simulationen liegt.

Die Verteilungen von D_2 eingeschränkt auf die verschiedenen Mulden, $P(D_2|\text{SWP})$ und $P(D_2|\text{DWP})$, lassen sich nicht in den replikasymmetrischen Formen (3.36) und (3.34) mit C_{sim} statt C_{RS} darstellen, weil in diesen Formeln auch der Parameter q der Verteilung $P(D_1|\text{SWP})$ auftritt.

(iv) Die Verteilung des Parameters D_1 stimmt nur schlecht mit der replikasymmetrischen Form überein. Für die Einzelmulden findet man in den Simulationen deutlich mehr Ereignisse mit größeren Beträgen von D_1 . Für die Doppelmulden stimmt die Verteilung zwar gut überein (solange man den replikasymmetrischen Wert C_{RS} verwendet und nicht C_{sim}), da

man aber sehr viel weniger Doppelmulden findet, erhält man insgesamt viel zu wenig Mulden mit kleinen Beträgen von D_1 .

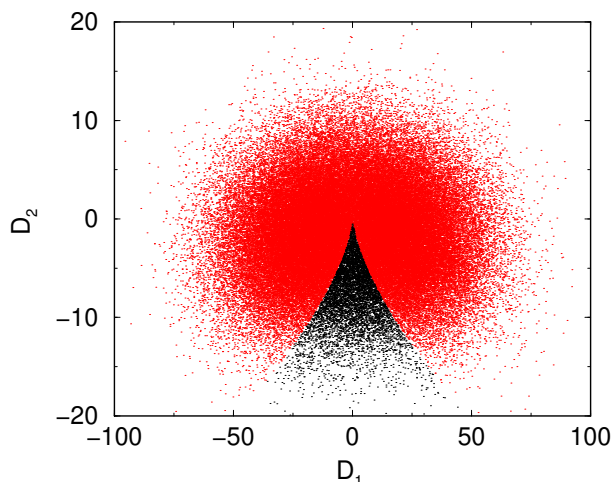


Abbildung 3.2: Scattergramm der Potentialparameter D_1 und D_2 der Einzelmulden (rot) und Doppelmulden (schwarz) bei Wahl der Parameter (3.42)

Verteilung	Normierungskonstante	Wert
$P(D_1 DWP)$	const_1	3.924 ± 0.001
$P(D_1 SWP)$	const_2	1.342 ± 0.001
$P(D_2 DWP)$	const_3	3.924 ± 0.001
$P(D_2 > 0 SWP)$	const_4	5.059 ± 0.001
$P(D_2 < 0 SWP)$	const_5	1.863 ± 0.001
$P(D_2 SWP)$	const_6	1.342 ± 0.001

Tabelle 3.1: Normierungskonstanten der Verteilungen von D_1 und D_2 bei Wahl der Parameter (3.42)

3.5 Korrelationen zwischen den Potentialparametern

Neben den Verteilungen der Potentialparameter selbst sind auch die Korrelationen zwischen diesen ein Maß für die Güte der replikasymmetrischen Näherung beziehungsweise für die Größe der Korrekturen aufgrund von Symmetriebrechung. Die Verteilungen $P(D_1)$ und $P(D_2)$ ((3.18) und (3.19)) für alle Mulden zusammen sind voneinander unabhängig und daher unkorreliert. Durch die Bedingungen (3.22) und (3.21) an die Potentialparameter für das Auftreten von Einzel- und Doppelmulden werden jedoch Korrelationen zwischen den Verteilungen (3.32) bis (3.36) der Parameter der verschiedenen Muldensorten induziert. Gehört beispielsweise zu einer Doppelmulde ein bestimmter Parameter D_1 , kann D_2 nicht größer

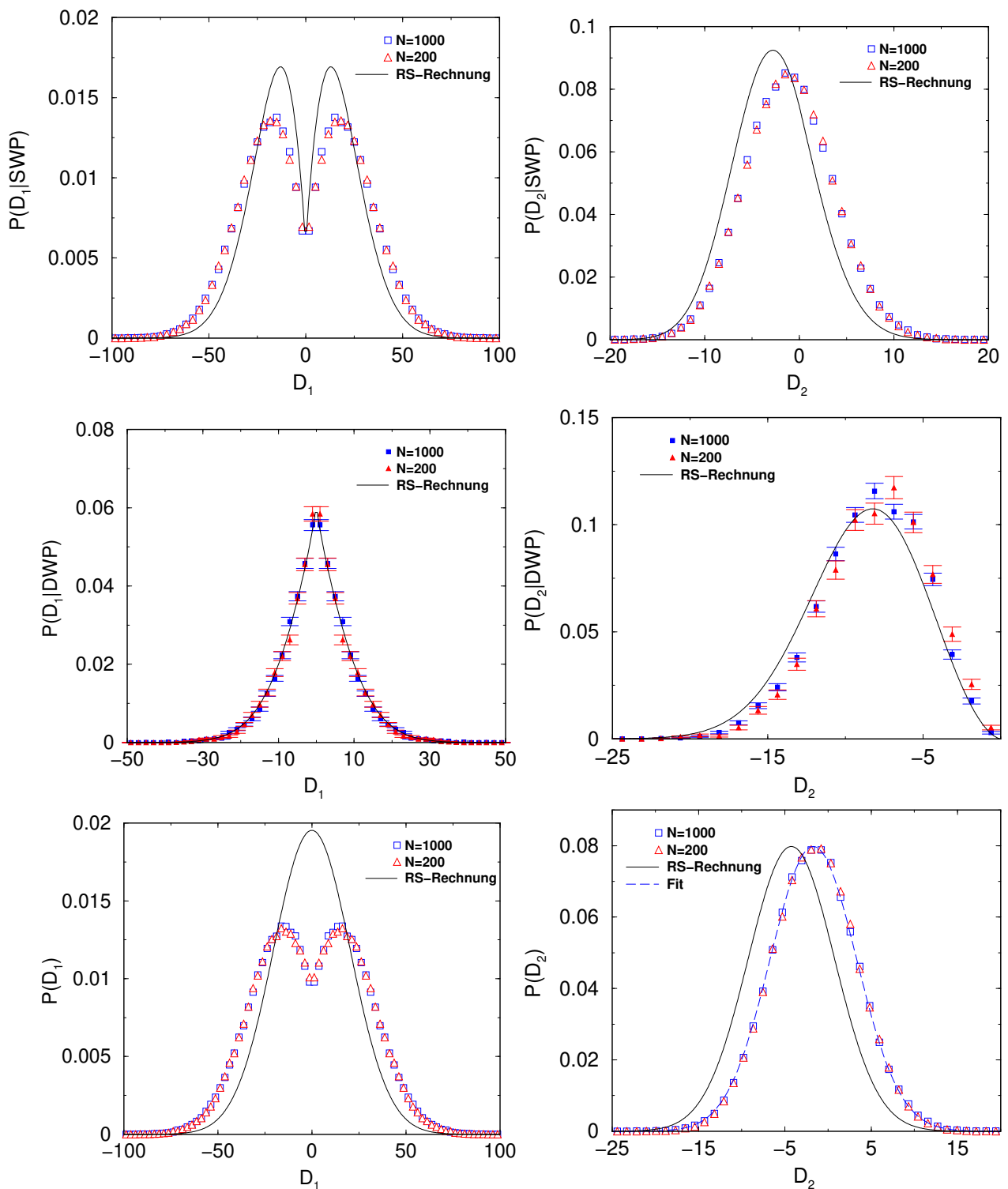


Abbildung 3.3: Verteilung der Potentialparameter D_1 und D_2 der Einzelmulden (oben), der Doppelmulden (Mitte) und beider Muldenformen zusammen (unten)

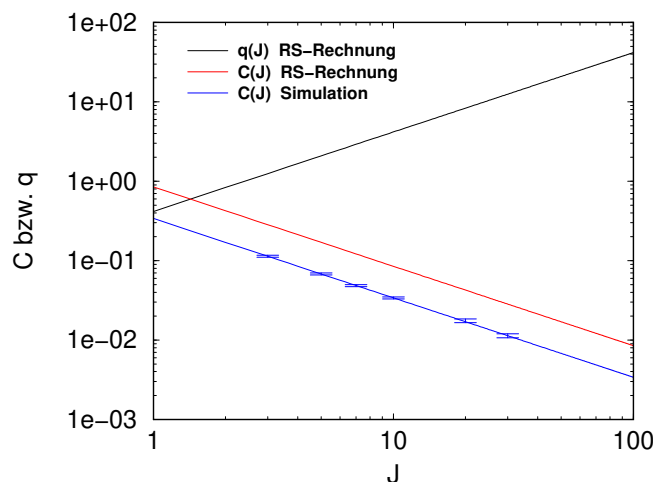


Abbildung 3.4: Die Parameter C und q als Funktion von J in der replikasymmetrischen Näherung. Für C erhält man in den Simulationen einen kleineren Wert, aber denselben funktionalen Zusammenhang, für q läßt sich — wie in 1RSB erwartet — kein solcher finden.

als ein bestimmter Wert werden, vergleiche Abbildung 3.2. Von diesen Korrelationen muß man diejenigen unterscheiden, die sich durch die Replikasymmetriebrechung ergeben. Alle Momente zweier unabhängiger Verteilungen faktorisieren, es gilt also für beliebige Potenzen k und l

$$\langle D_1^k D_2^l \rangle = \langle D_1^k \rangle \langle D_2^l \rangle, \quad (3.47)$$

wobei $\langle \dots \rangle$ den Erwartungswert symbolisiert. Um die Korrelationen zwischen den Potentialparametern zu bestimmen, werden daher als Funktion der Anzahl m der Datenpunkte die Korrelationskoeffizienten

$$\begin{aligned} K_{kl}(m) &= \frac{\langle (D_1^k - \langle D_1^k \rangle(m))(D_2^l - \langle D_2^l \rangle(m)) \rangle(m)}{\sqrt{\langle D_1^{2k} \rangle(m) - (\langle D_1^k \rangle(m))^2} \sqrt{\langle D_2^{2l} \rangle(m) - (\langle D_2^l \rangle(m))^2}} \\ &= \frac{\langle D_1^k D_2^l \rangle(m) - \langle D_1^k \rangle(m) \langle D_2^l \rangle(m)}{\sqrt{\langle D_1^{2k} \rangle(m) - (\langle D_1^k \rangle(m))^2} \sqrt{\langle D_2^{2l} \rangle(m) - (\langle D_2^l \rangle(m))^2}} \end{aligned} \quad (3.48)$$

bestimmt. Der Nenner dieses Ausdrucks ist so gewählt, daß der Wertebereich von $K_{kl}(m)$ auf das Intervall $[-1, 1]$ eingeschränkt ist. Die Erwartungswerte berechnen sich als arithmetisches Mittel von m Werten eines Parameters

$$\langle D_1^k \rangle(m) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (D_{1_i})^k. \quad (3.49)$$

Falls die Verteilungen nicht korreliert sind, streben die Korrelationskoeffizienten (3.48) für alle Werte von k und l mit wachsendem m , d.h. wachsender Anzahl der berücksichtigten

Einzel- oder Doppelmulden, wie $m^{-1/2}$ gegen Null. Falls sie korreliert sind streben sie mit wachsendem m gegen einen festen, von Null verschiedenen Wert, dessen Betrag umso größer ist, je stärker die Korrelationen sind.

Da die Verteilung des Parameters D_1 symmetrisch zum Ursprung ist, verschwinden die Korrelationskoeffizienten K_{kl} mit ungeradem k ; daher werden im folgenden nur die Koeffizienten mit geradem k betrachtet. Bei deren Bestimmung muß man sich zudem auf Gebiete beschränken, in denen durch die Bedingungen (3.22) und (3.21) für das Auftreten von Doppelbeziehungsweise Einzelmulden keine Korrelationen induziert werden.

Korrelationskoeffizienten wurden für die Einzelmulden der oberen Halbebene mit $D_2 > 0$ bestimmt, siehe Abbildung 3.5, rechts. Der Koeffizient K_{21}

$$K_{21}(m) = \frac{\langle (D_1^2 - \langle D_1^2 \rangle(m))(D_2 - \langle D_2 \rangle(m)) \rangle(m)}{\sqrt{\langle D_1^4 \rangle(m) - (\langle D_1^2 \rangle(m))^2} \sqrt{\langle D_2^2 \rangle(m) - (\langle D_2 \rangle(m))^2}} \quad (3.50)$$

ist in diesem Bereich negativ, das heißt für Werte von D_1^2 , die größer als $\langle D_1^2 \rangle$ sind, erhält man bevorzugt Werte von D_2 , die kleiner als $\langle D_2 \rangle$ sind und umgekehrt. Diese Tendenz ist jedoch nur schwach ausgeprägt, da K_{21} gegen einen Wert $K_{21} \approx -0.06$ strebt auf einer Skala von -1 bis $+1$. In derselben Abbildung sind auf der linken Seite die Korrelationskoeffizienten der Einzelmulden für das Gebiet, das durch $D_2 < 0$, $D_2 > -5.0$, $|D_1| > 6.1$ gegeben ist, dargestellt. Hier erhält man wie in der oberen Halbebene negative Werte für K_{kl} mit ungeradem l und positive Werte für K_{kl} mit geradem l . Beachtet man jedoch das negative Vorzeichen von D_2 in diesem Gebiet, sieht man sofort, daß dieselben Korrelationen vorliegen. Für die Einzelmulden beobachtet man also eine schwache Tendenz, zu einem Wert von $|D_1|$, der größer als der Erwartungswert ist, einen Wert von D_2 zu finden, der kleiner ist als sein Erwartungswert.

Im Fall der Doppelmulden beobachtet man genau die entgegengesetzte Tendenz. In Abbildung 3.6 sind links die Korrelationskoeffizienten der Doppelmulden im Bereich $D_2 < -3.0$ und $|D_1| < 2.8$ gezeigt und rechts derjenigen im Bereich $D_2 < -5.0$ und $|D_1| < 6.0$. Die Koeffizienten K_{kl} mit ungeradem l sind hier positiv, diejenigen mit geradem l negativ, die Beträge der Koeffizienten sind wieder klein. Das bedeutet, es besteht für die Doppelmulden eine schwache Tendenz zu kleinen Beträgen von $|D_1|$ auch kleine Werte von D_2 zu finden und umgekehrt. Dies ist natürlich vor allem in Hinsicht auf die Tunnelsysteme von Interesse. Diese erhält man ab einer bestimmten Barrierenhöhe, das heißt für Werte D_2 unterhalb einer bestimmten Schranke und kleinen Asymmetrien, also kleinen Beträgen von D_1 . Die Korrelationen der Potentialparameter bewirken eine Korrelation der Asymmetrie und der Barrierenhöhe, so daß man für große Barrieren mehr Tunnelsysteme mit geringen Asymmetrien findet.

3.6 Lokalisierung der Anregungen

Es bleibt noch die Frage zu klären, ob die effektiven Einteilchenpotentiale (3.8) lokalisierte Anregungen beschreiben. Hierzu wird die Inverse Participation Ratio (IPR) der Einzel- und Doppelmulden berechnet

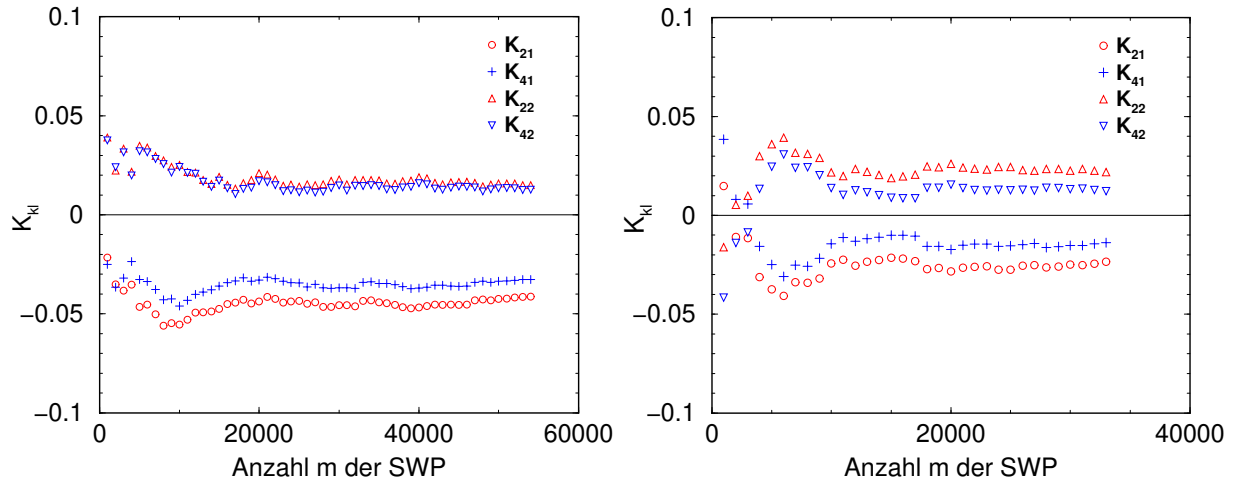


Abbildung 3.5: Korrelationskoeffizienten der Potentialparameter der Einzelmulden. Rechts für die obere Halbebene $D_2 > 0$, links für das Gebiet $-5.0 < D_2 < 0.0$ und $|D_1| > 6.1$.

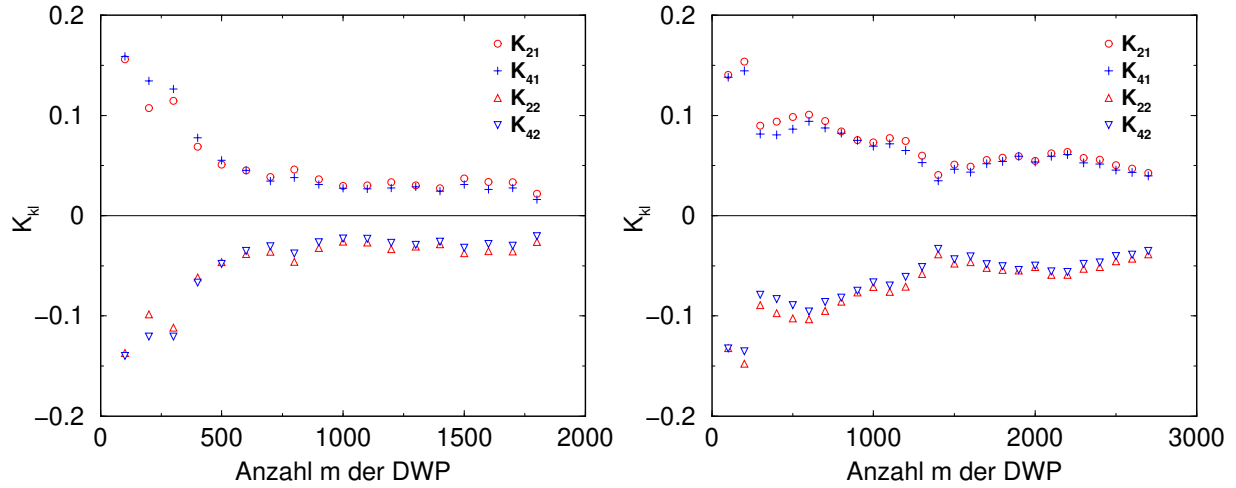


Abbildung 3.6: Korrelationskoeffizienten der Potentialparameter der Doppelmulden. Links für das Gebiet $D_2 < -3.0$ und $|D_1| < 2.8$, rechts für $D_2 < -5.0$ und $|D_1| < 6.0$.

$$\text{IPR} = \frac{1}{N \sum_{i=1}^N (e_i^4)}. \quad (3.51)$$

Hier bezeichnet e_i die i -te Komponente eines Einheitsvektors, die im Fall der Doppelmulden durch $e_i = \text{Norm}^{-1}(v(\min_1)_i - v(\min_2)_i)$ gegeben ist, der Differenz der Werte des i -ten Freiheitsgrades in den beiden Minima. Im Fall der Einzelmulden ist die Komponente durch $e_i = \text{Norm}^{-1}(v(\min_1)_i - v(\max)_i)$ gegeben, der Differenz der Werte im Minimum und der maximalen Auslenkung aus diesem. Falls die Mulden delokalisierte Anregungen beschreiben — im Extremfall nehmen dann alle Komponenten den Wert $e_i = N^{-1/2}$ an —, erhält man für die IPR einen Wert der Größenordnung 1, im lokalisierten Fall — im Extremfall sind alle Komponenten bis auf eine identisch Null — einen Wert der Größenordnung N^{-1} . Abbildung 3.7 zeigt die Häufigkeit der gefundenen Werte der IPR für die Einzel- und Doppelmulden beider untersuchten Systemgrößen. Offensichtlich beobachtet man in den Simulationen lokalisierte Anregungen.

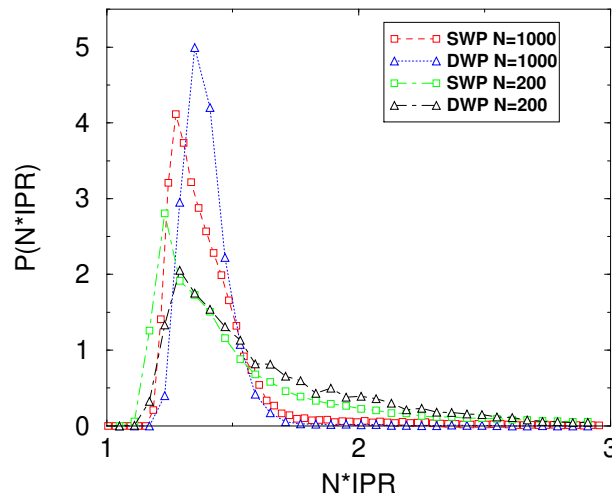


Abbildung 3.7: Verteilung der Anzahl der Freiheitsgrade, die an den lokalisierten Anregungen beteiligt sind.

3.7 Spezifische Wärme

Um die physikalischen Eigenschaften des Modells zu untersuchen, müssen die Potentiale quantenmechanisch behandelt werden. Hierzu wird die Methode der Testoszillatoren verwendet, die in Kapitel 7.2 ausführlich beschrieben wird, mit der man in guter Näherung die niedrigsten Energieniveaus und die zugehörigen Übergangsmatrixelemente zwischen den Zuständen berechnen kann. Mit dieser Methode werden im folgenden die Zustandsdichte, die Wärmekapazität und die Verteilungen der Parameter des Tunnelmodells sowohl für die Simulationsdaten als auch in der replikasymmetrischen Näherung berechnet.

Mit der Testoszillatormethode lassen sich die Energiespektren der Schrödingergleichung

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_v^2 + U(D_1, D_2, D_4) \right\} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (3.52)$$

für die Potentiale $U(D_1, D_2, D_4)$ numerisch berechnen. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wurde $\hbar = m = k_B = 1$ gewählt und die Energieskala durch $E_0 = 0$ so festgelegt, daß E_n die Anregungsenergie des n -ten Zustandes gegenüber dem Grundzustand angibt. Für die Potentiale der Simulation mit den Parametern (3.42) und $N = 1000$ Freiheitsgraden sind die niedrigsten 6 Anregungsenergien bestimmt worden. Für die Einzelmulden berechnet man keine äquidistanten Energieniveaus wie im Fall des harmonischen Oszillators, sondern Niveaus deren Abstand leicht mit der Ordnung wächst, da man auch Anharmonizitäten berücksichtigt. Nicht alle Doppelmulden beschreiben Tunnelsysteme, sondern nur solche, deren Barrierenhöhe einen bestimmten Wert überschreitet. Für die Potentialparameter bedeutet dies, daß D_2 kleiner als eine bestimmte Schwelle sein muß, im Fall einer symmetrischen Mulde $D_1 = 0$ liegt diese bei $D_2 \leq -2.6$ (für $D_4 = 1$). Damit das unterste Energieniveau aufgespalten wird, muß zusätzlich noch die Asymmetrie, also der Betrag des Parameters D_1 hinreichend klein sein. Man erhält dann eine Aufspaltung aller Niveaus bis zur Barrierenhöhe.

Die Energie E_1 der niedrigsten Anregung ist in Abbildung 3.8 gegen die Parameter D_1 und

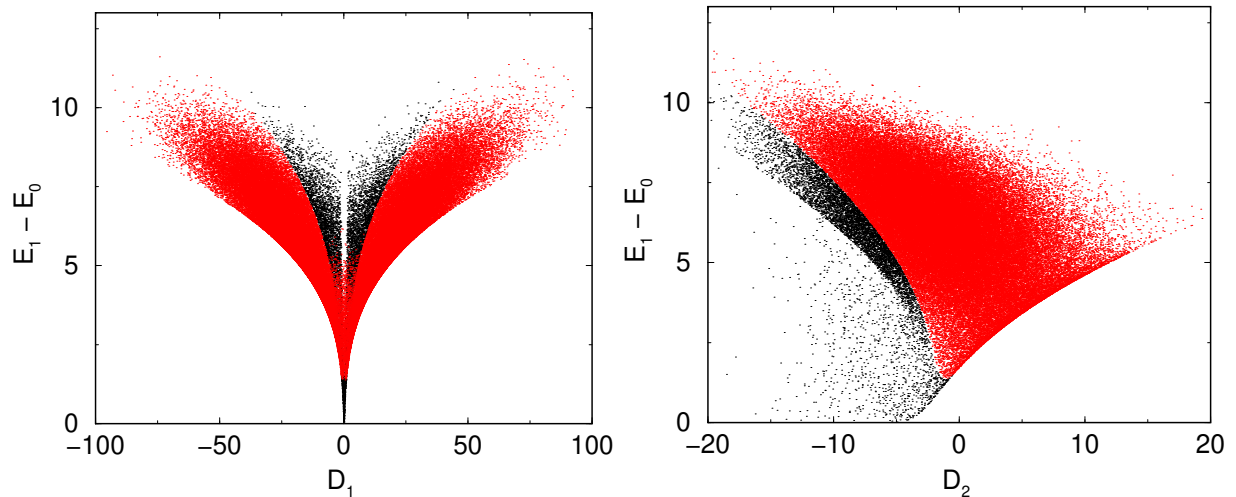


Abbildung 3.8: Energieniveaus des ersten angeregten Zustands für die Doppelmulden (schwarz) und die Einzelmulden (rot)

D_2 des Potentials aufgetragen. Man sieht, daß die geringsten Energieaufspaltungen in den symmetrischen Mulden auftreten, also in den Mulden mit einem kleinen Betrag von D_1 . Die Anregungsenergien der Einzelmulden liegen alle oberhalb einer Schranke, die niedrigsten Niveaus ergeben sich für kleine negative Werte von D_2 . Unterhalb dieser Schranke treten Energieniveaus von symmetrischen Doppelmulden auf. Die Energiedifferenz der beiden untersten Niveaus hängt hierbei von D_2 ab. Je kleiner D_2 ist, umso kleiner kann diese Aufspaltung sein. Aus den Anregungsenergien läßt sich die Zustandsdichte $n(E)$ ermitteln, die in Abbildung 3.9 mit dem replikasymmetrischen Ergebnis verglichen wird. Dieses wurde berechnet, indem 100000 Paare (D_1, D_2) aus den zugehörigen Verteilungen (3.18) und (3.19) ausgewürfelt und für diese Potentiale dann mit der Testoszillatormethode die Anregungsenergien bestimmt

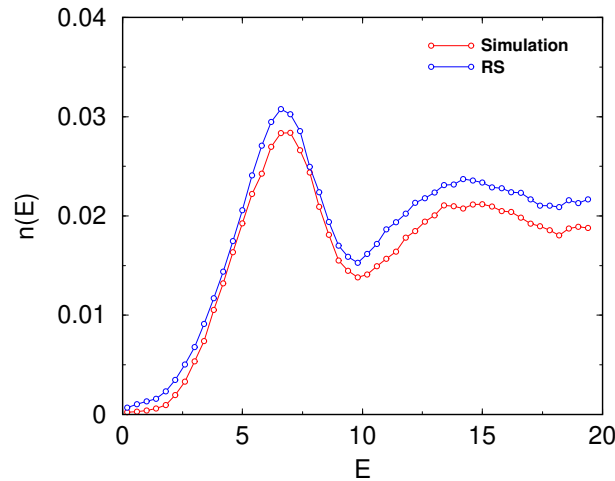


Abbildung 3.9: Zustandsdichte $n(E)$ in der replikasymmetrischen Näherung und in der Simulation. Unterhalb von einer Energieeinheit steigt die Zustandsdichte nur leicht an, was zu einem (super)linearen Anstieg der spezifischen Wärme bei kleinen Temperaturen führt.

wurden. Eine andere Möglichkeit besteht natürlich darin, eine numerische Integration

$$n(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dD_1 \int_{-\infty}^{\infty} dD_2 P(D_1, D_2) \sum_j \delta(E - E_j(D_1, D_2)) \quad (3.53)$$

durchzuführen, deren Rechenaufwand jedoch vergleichbar ist. Die replikasymmetrische Zustandsdichte ist für kleine Energien größer als die aus den Simulationen gewonnene, da man zu viele symmetrische Mulden berücksichtigt. Im Bereich unterhalb etwa einer Energieeinheit ist die Zustandsdichte gering und steigt nur leicht an. Dieser Bereich wird allein durch die Tunnelsysteme gegeben. Die replikasymmetrische Zustandsdichte ist in diesem Bereich deutlich größer, da man in dieser Näherung zu viele Doppelmulden erhält und deren D_2 -Werte zu klein sind, so daß man zu viele Tunnelsysteme berücksichtigt. Dann steigt die Zustandsdichte stark an und man erhält ein Maximum bei der typischen Energie der niedrigsten lokalisierten Schwingung.

Aus diesen Energieniveaus läßt sich die spezifische Wärme, die Ableitung der inneren Energie U nach der Temperatur T , berechnen. Die innere Energie ist durch

$$U = \langle E \rangle = \sum_n P(E_n) E_n \quad (3.54)$$

gegeben, wobei $P(E_n)$ die thermische Besetzungswahrscheinlichkeit des Energieniveaus E_n angibt

$$P(E_n) = \frac{\exp(-\beta E_n)}{\sum_n \exp(-\beta E_n)} = \frac{\exp(-\beta E_n)}{Z} \quad (3.55)$$

und Z die kanonische Zustandsumme bezeichnet. Hiermit ergibt sich für die Wärmekapazität

$$C(T) = \frac{\partial U}{\partial T} = k_B \left(\frac{\sum_n (\beta E_n)^2 \exp(-\beta E_n)}{Z} - \frac{(\sum_n \beta E_n \exp(-\beta E_n))^2}{Z^2} \right), \quad (3.56)$$

sie ist also das Schwankungsquadrat der Hamiltonfunktion

$$C(T) = k_B \beta^2 [\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2]. \quad (3.57)$$

Nun wird für jedes Potential $U(D_1, D_2, D_4)$ der Simulationsdaten die Wärmekapazität als Funktion der Temperatur gemäß (3.56) berechnet, anschließend wird über alle diese Werte gemittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.10 zusammen mit dem replikasymmetrischen dargestellt. Dieses wurde aus den Energieniveaus der ausgewürfelten Potentiale bestimmt. Eine andere Möglichkeit besteht wieder darin, eine numerische Integration

$$C(T) = \int_{-\infty}^{\infty} dD_1 \int_{-\infty}^{\infty} dD_2 C(D_1, D_2) P(D_1, D_2) \quad (3.58)$$

durchzuführen, deren Rechenaufwand jedoch von derselben Größenordnung ist. Die spezifische Wärme ist in einem doppeltlogarithmischen Diagramm als C/T^3 gegen die Temperatur T aufgetragen. Bei kleinen Temperaturen steigt die Wärmekapazität — in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten — leicht superlinear an $C \propto T^{1.2}$. Dieser Bereich wird allein durch die Tunnelsysteme gegeben, wie man der getrennten Darstellung der Beiträge der Einzel- und Doppelmulden entnehmen kann, vergleiche Abbildung 3.11. Die lokalisierten Schwingungen tragen erst ab einer bestimmten Temperatur zur Wärmekapazität bei und bewirken einen — im Gegensatz zu experimentellen Daten — nur schwach ausgeprägten Buckel, den sogenannten Bosonen-Peak. Dieser ist im Fall der Replikalösung deutlich schwächer ausgebildet, da man hier viel mehr Tunnelsysteme und damit einen größeren Beitrag zur Wärmekapazität erhält. Bei einer anderen Wahl der Parameter a_2 und a_4 des stabilisierenden Potentials (3.4) kann man diesen Peak deutlicher erhalten. Da es hier jedoch vor allem darum geht, wie sich die Eigenschaften des Modells in den Simulationen — und damit unter Berücksichtigung von Effekten der Replikasymmetriebrechung — qualitativ ändern, sind diese Simulationen nicht noch einmal für eine andere Wahl dieser Parameter durchgeführt worden. Auch in Experimenten beobachtet man eine Nichtuniversalität der Bose-Peak Phänomene, das heißt für verschiedene Materialien ist dieser Buckel unterschiedlich stark ausgeprägt und auch seine Lage variiert. Unser Modell beschreibt also auch diese Nichtuniversalität.

In Abbildung 3.12 ist die spezifische Wärme für verschiedene Werte von J in der replikasymmetrischen Näherung dargestellt. Man erhält zwar unabhängig von der Wahl von J stets den gleichen Anteil an Doppel- und Einzelmulden, jedoch nicht denselben Anteil an Tunnelsystemen. Für sehr kleine Werte von J ($J = 1$) treten fast nur Doppelmulden mit kleinen Beiträgen von D_2 und damit kleinen Barrierenhöhen auf, also fast keine Tunnelsysteme, sondern nur quasiharmonische Anregungen. Daher sieht man in der Wärmekapazität keinen (super)linearen Anstieg bei sehr kleinen Temperaturen. Im ursprünglichen Modell, das im nächsten Kapitel beschrieben wird, nimmt der Potentialparameter D_2 einen festen Wert an, so daß es einen Parameterbereich gibt, in dem keine Tunnelsysteme vorhanden sind. In dem hier behandelten Modell können aufgrund der Gaußverteilung des Parameters D_2 zwar auch für kleine Werte von J Tunnelsysteme auftreten, jedoch nur in einer solch homöopathischen

Konzentration, daß sie das Tieftemperaturverhalten nicht bestimmen. Bei einem etwas größeren Wert von J ($J = 3$) treten zwar Tunnelsysteme auf, die Zustandsdichte ist jedoch im Bereich kleiner Energien nicht näherungsweise konstant, sondern steigt stark an. Sehr kleine Niveaufspaltungen der Tunnelsysteme ergeben sich nur für genügend große Beträge des Parameters D_2 , die für diesen Wert von J nur sehr selten vorkommen. Bei größeren Werten von J ($J = 7$ und $J = 10$) steigt die Zustandsdichte im Bereich kleiner Energien nur noch schwach an und es ergibt sich das typische Tieftemperaturverhalten der Wärmekapazität.

3.8 Die Parameter des Standard-Tunnelmodells

Unser Modell zeigt also ein Tieftemperaturverhalten, das man auch in Experimenten an amorphen Festkörpern beobachtet. Es stellt sich daher die Frage, ob die Annahmen des Standard-Tunnel-Modells mit den Gegebenheiten in unserem Modell übereinstimmen. Im phänomenologischen Standard-Tunnel-Modell nimmt man an, daß die Tunnelsysteme charakterisierenden Parameter in einer bestimmten Weise verteilt sind. Die Verteilungen dieser Parameter werden hier für unser mikroskopisches Glasmodell bestimmt und mit den Annahmen des Tunnel-Modells verglichen.

In diesem betrachtet man den Tunnelparameter λ und die Tunnelaufspaltung Δ_0 wie schon in Kapitel 2 beschrieben. Der Parameter λ ist durch

$$\lambda = \frac{d}{2} \left(\frac{2mV}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (3.59)$$

gegeben, wobei d den Abstand der beiden Mulden, m die Masse der tunnelnden Teilchen und V die Barrierenhöhe bezeichnet. Mit diesem Parameter erhält man die Tunnelaufspaltung als

$$\Delta_0 = \hbar\Omega \exp(-\lambda) \quad (3.60)$$

mit der mittleren Frequenz Ω der harmonischen Schwingungen in den beiden Mulden. Im Tunnelmodell nimmt man an, daß die Asymmetrie Δ und der Tunnelparameter λ unabhängig voneinander und näherungsweise konstant verteilt sind

$$P(\Delta, \lambda)d\Delta d\lambda = \bar{P}d\Delta d\lambda \quad (3.61)$$

mit einer Konstanten \bar{P} . Für die beiden Parameter Δ und Δ_0 gilt dann

$$P(\Delta, \Delta_0)d\Delta d\Delta_0 = \frac{\bar{P}}{\Delta_0}d\Delta d\Delta_0. \quad (3.62)$$

Im folgenden gilt weiterhin $\hbar = m = 1$. Zur Berechnung der Asymmetrie benötigt man die Frequenzen $\Omega_{1,2}$ der Grundschwingungen $\frac{1}{2}\Omega_{1,2}$ in den beiden Mulden. Diese kann man näherungsweise als harmonische Oszillatoren betrachten, für die bekanntlich $U(v) = \frac{1}{2}\Omega^2 v^2$ gilt. Die gesuchten Frequenzen ergeben sich dann aus der 2. Ableitung in den Minima als

$$\Omega_{1,2} = \sqrt{2D_2 + 12D_4 v_{\min_{1,2}}^2} \quad (3.63)$$

Die Asymmetrie wird als Differenz der Potentialwerte in den Minima $U(v_{\min_{1,2}})$ und der Nullpunktenergien $\frac{1}{2}\Omega_{1,2}$, d.h. als

$$\Delta = \left| U(v_{\min_1}) + \frac{1}{2}\Omega_1 - U(v_{\min_2}) - \frac{1}{2}\Omega_2 \right| \quad (3.64)$$

bestimmt. Die Barrierenhöhe wird als Differenz des Potentialwertes im lokalen Maximum $U(v_{\max})$ und der mittleren Energie der beiden harmonischen Schwingungen, also als

$$V = U(v_{\max}) - \frac{1}{2} \left(U(v_{\min_1}) + \frac{1}{2}\Omega_1 + U(v_{\min_2}) + \frac{1}{2}\Omega_2 \right) \quad (3.65)$$

berechnet. Der Abstand d ist einfach der Abstand der beiden Minima $d = |v_{\min_1} - v_{\min_2}|$. Hiermit läßt sich der Parameter λ und daraus mit einer mittleren Frequenz $\Omega = (\Omega_1 + \Omega_2)/2$ die Aufspaltung Δ_0 in unserem mikroskopischen Glasmodell berechnen. Da sich dieser Parameter nur für einen Bruchteil der Tunnelsysteme aus der Gleichung $E_1 = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}$ bestimmen läßt, wurde dieser Weg hier nicht gewählt.

Um die Verteilungen dieser Parameter und deren Korrelationen in der replikasymmetrischen Näherung zu bestimmen, müssen Tunnelsysteme mit einer geringen Aufspaltung des Grundzustandes analysiert werden. Die Energie E_1 der ersten Anregung soll also unterhalb einer bestimmten Schranke E_{\max} liegen, die so gewählt wird, daß man mit diesen Tunnelsystemen den superlinearen Anstieg der spezifischen Wärme bei kleinen Temperaturen erhält. Diese Tunnelsysteme ergeben sich für geringe Asymmetrien $|D_1|$ und genügend hohe Barrieren $|D_2|$. Wählt man $E_{\max} = 0.5$, wobei die folgenden Ergebnisse nur schwach von dieser Wahl abhängen, liegt der größte Teil der Tunnelsysteme in einem Gebiet $|D_1| < 0.09$ und $-16.0 < D_2 < -2.6$, in welchem die Potentialparameter selbst — in der replikasymmetrischen Näherung — unkorreliert sind. Für diese Systeme werden nun die Verteilungen der Parameter des Standard-Tunnel-Modells berechnet. Da der Betrag des Parameters D_1 sehr klein ist, werden alle Parameter außer der Asymmetrie im wesentlichen durch den Wert von D_2 festgelegt. Setzt man im Potential (3.1) den Parameter D_1 zu Null, lassen sich die gesuchten Parameter in sehr guter Näherung berechnen und man erhält:

$$\begin{aligned} d &\approx \sqrt{-2D_2/D_4} \\ \Omega_{1,2} &\approx 2\sqrt{-D_2} \\ V &\approx \frac{D_2^2}{4D_4} - \sqrt{-D_2} \\ \lambda &\approx \frac{1}{2D_4} \sqrt{(-D_2)^3 - 4(-D_2)^{3/2}D_4} \\ \Delta_0 &\approx 2\sqrt{-D_2} \exp \left(-1/(2D_4) \sqrt{(-D_2)^3 - 4(-D_2)^{3/2}D_4} \right) \end{aligned} \quad (3.66)$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich nun mit der Verteilung $\bar{P}(D_2)$ des Potentialparameters D_2 , eingeschränkt und normiert auf den hier interessierenden Bereich, die gesuchten Verteilungen von λ und Δ_0 berechnen, zum Beispiel:

$$\begin{aligned}\bar{P}(D_2)dD_2 &= \bar{P}(D_2(\Delta_0)) \left| \frac{d\Delta_0}{dD_2} \right|^{-1} d\Delta_0 \\ &= P(\Delta_0)d\Delta_0\end{aligned}\tag{3.67}$$

Auf diesem Weg lassen sich indirekt auch die erwarteten Verteilungen von λ und Δ_0 in den Simulationen bestimmen. In diesen erhält man zu wenige Ereignisse, um diese Verteilungen direkt aus den Simulationsdaten zu bestimmen. Jedoch kann man aus der in den Simulationen gewonnenen Verteilung des Parameters D_2 (3.19 mit 3.46) — wieder eingeschränkt und normiert auf das betrachtete Intervall — die gesuchten Verteilungen berechnen.

Die Asymmetrie hängt im wesentlichen von $|D_1|$ ab und läßt sich daher in der replikasymmetrischen Lösung nicht auf einfache Weise aus den Potentialparametern bestimmen. Stattdessen werden wieder Potentiale ausgewürfelt und die Parameter des Tunnel-Modells dann für diese bestimmt. Es zeigt sich, daß die Asymmetrie vor allem von $|D_1|$ abhängig ist. Je größer dieser Betrag ist, desto größer ist die Asymmetrie. Die Asymmetrie wird jedoch auch schwach von D_2 beeinflusst, denn zu einem gegebenen Wert von $|D_1|$ ist die Asymmetrie umso größer, je kleiner D_2 ist. Da man keinen analytischen Ausdruck für die Verteilung von D_1 aus den Simulationen erhält und zudem durch Effekte der Replikasymmetriebrechung die Potentialparameter korreliert sind, läßt sich die erwartete Verteilung der Asymmetrien in den Simulationen nicht bestimmen.

In Abbildung 3.13 sind die gewonnenen Verteilungen für die Asymmetrie Δ , den Tunnelparameter λ und die Aufspaltung Δ_0 dargestellt. Die Asymmetrie nimmt Werte bis zur maximalen Aufspaltung E_{\max} des Grundzustandes an. Für kleine Werte ist sie in Übereinstimmung mit dem Standard-Tunnel-Modell konstant, fällt jedoch für größere Werte ab. Der Tunnelparameter ist weder in der replikasymmetrischen Lösung noch in den Simulationen konstant. Da die D_2 -Verteilung in den Simulationen zu größeren Werten verschoben ist, erhält man für den Tunnelparameter mehr Gewicht bei kleineren Werten. Der Tunnelparameter ist nicht konstant, somit ergibt sich für die Tunnelaufspaltung keine Abfall $P(\Delta_0) \propto \Delta_0^{-1}$. Die Daten sind jedoch gut mit Potenzgesetzen vereinbar und man erhält ungefähr $P(\Delta_0) \propto \Delta_0^{-0.87}$ in der symmetrischen Lösung und $P(\Delta_0) \propto \Delta_0^{-0.83}$ aus den Simulationsdaten.

Aus den gewürfelten Potentialparametern lassen sich auch die Korrelationen zwischen den Parametern des Standard-Tunnel-Modells in der replikasymmetrischen Näherung bestimmen, wozu die Korrelationskoeffizienten K_{11} nach Gleichung (3.48) als Funktion der Anzahl der Tunnelssysteme bestimmt worden sind, siehe Abbildung 3.14. Die Potentialparameter selbst sind in dem betrachteten Gebiet unkorreliert, daher strebt der Koeffizient K_{11} — und alle Koeffizienten höherer Ordnung — gegen Null. Da man für einen kleinen Wert von D_2 sowohl eine große Barrierenhöhe als auch einen großen Abstand erhält (3.66), sind diese beiden Parameter stark positiv korreliert. Zudem ist auch die Asymmetrie von D_2 abhängig, für kleine D_2 Werte ergeben sich größere Asymmetrien, so daß sich ebenfalls eine positive Korrelation zwischen Barrierenhöhe und Asymmetrie sowie zwischen Abstand und Asymmetrie ergibt. Da die Abhängigkeit der Asymmetrie von D_2 jedoch nicht so stark ist, wie die der anderen Parameter, nehmen die Koeffizienten K_{11} nicht so große Werte an. Hieraus ergibt sich dann

eine positive Korrelation zwischen dem Tunnelparameter und der Asymmetrie und daraus wiederum eine negative Korrelation zwischen der Tunnelaufspaltung und der Asymmetrie. Im Gegensatz zu den Annahmen des Standard-Tunnel-Modells sind diese Parameter also nicht unkorreliert.

Durch Effekte der Replikasymmetriebrechung erhält man zusätzlich eine Korrelation zwischen den Potentialparametern. Es besteht eine Tendenz, zu Werten von $|D_1|$ kleiner als der entsprechende Erwartungswert, Werte von $|D_2|$, die größer als der Erwartungswert sind, zu finden, vergleiche Abschnitt (3.5). Tunnelsysteme mit großen Barrieren V (großen Abständen d) haben also bevorzugt kleine Asymmetrien Δ und umgekehrt. Hierdurch sollten die Korrelationen zwischen Δ und V sowie zwischen Δ und d kleiner als in der replikasymmetrischen Lösung werden. Daraus folgt, daß dann auch die Korrelationen zwischen Δ und dem Tunnelparameter λ sowie zwischen Δ und der Tunnelaufspaltung Δ_0 kleiner werden. Da D_1 und D_2 aber nur schwach korreliert sind, sollte dieser Effekt nicht sehr groß sein.

3.9 Zusammenfassung

Es wurde ein mikroskopisches Glasmodell untersucht, in dem sich die Verteilungen der Potentialparameter aus der mikroskopischen Wechselwirkung berechnen lassen. Diese Verteilungen unterscheiden sich zwar in der replikasymmetrischen Lösung und den Ergebnissen der Simulationen deutlich voneinander, das qualitative Verhalten der Tieftemperaturphysik ist davon jedoch nicht betroffen. Man erhält in beiden Lösungen typische statische Tieftemperatureigenschaften amorpher Festkörper, dynamische Eigenschaften wie die Suszeptibilität sind mangels Zeit noch nicht berechnet worden, sollten aber, da der Parameter D_2 breit verteilt ist, auch das typische Tieftemperaturverhalten zeigen. Mit den Tunnelsystemen des Modells erhält man den superlinearen Anstieg der Wärmekapazität, die Verteilungen der Parameter, welche die Tunnelsysteme charakterisieren, widersprechen aber den Annahmen des Standard-Tunnel-Modells. Die Ergebnisse werden in [26] veröffentlicht werden.

Der Nachteil dieses Modells besteht darin, daß es — wie fast alle lösbaren Modelle der Physik ungeordneter Systeme — ein Mean-Field-Modell ist, also keinerlei Geometrie aufweist. Daher wird im übernächsten Kapitel ein realistischeres Lennard-Jones-Glas untersucht, in der abschließenden Diskussion werden die beiden Modelle dann miteinander verglichen.

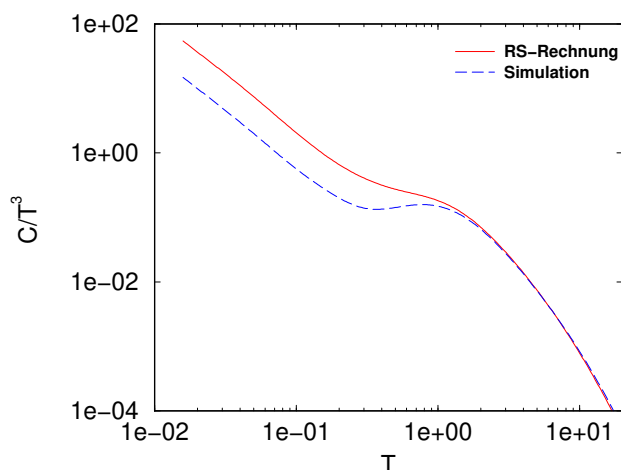


Abbildung 3.10: Wärmekapazität C in einem C/T^3 Diagramm als Funktion der Temperatur T in der RS-Rechnung und den Simulationen bei Wahl der Potentialparameter gemäß (3.42)

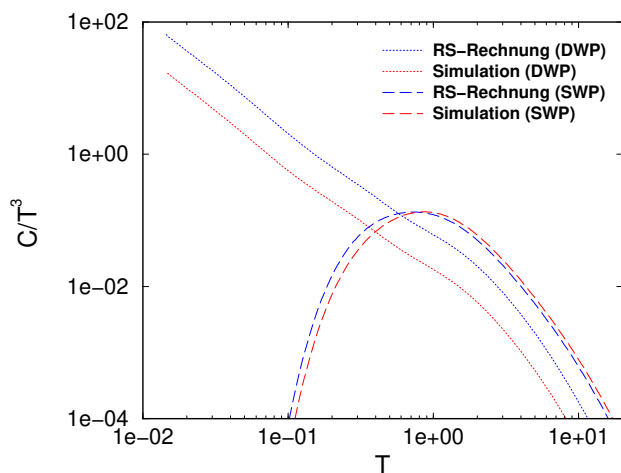


Abbildung 3.11: Beitrag der Einzelmulden (SWP) und der Doppelmulden (DWP) zur Wärmekapazität C

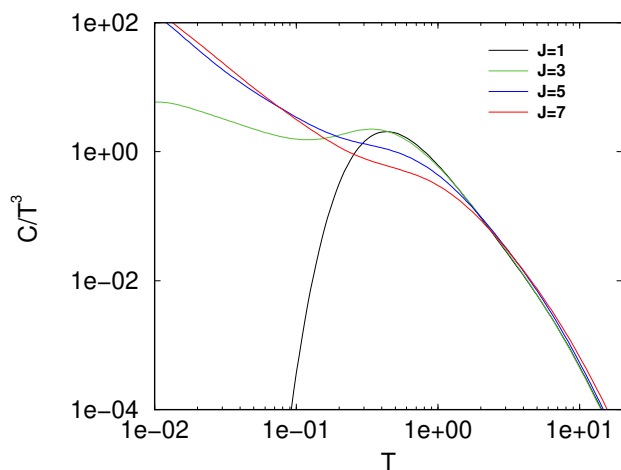


Abbildung 3.12: Wärmekapazität C als Funktion der Temperatur T für verschiedene Werte des Potentialparameters J in der RS-Rechnung

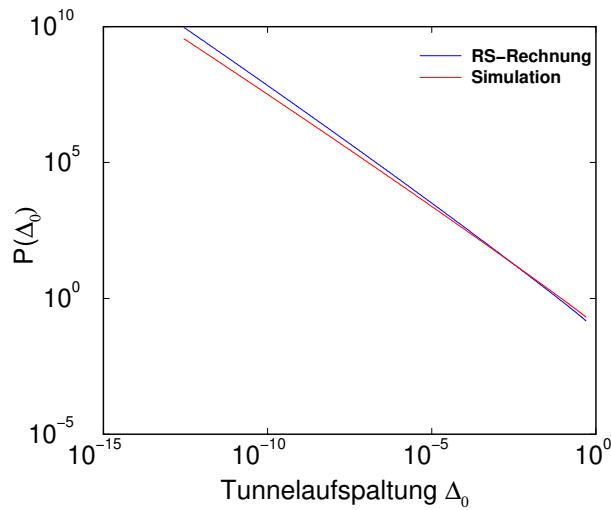
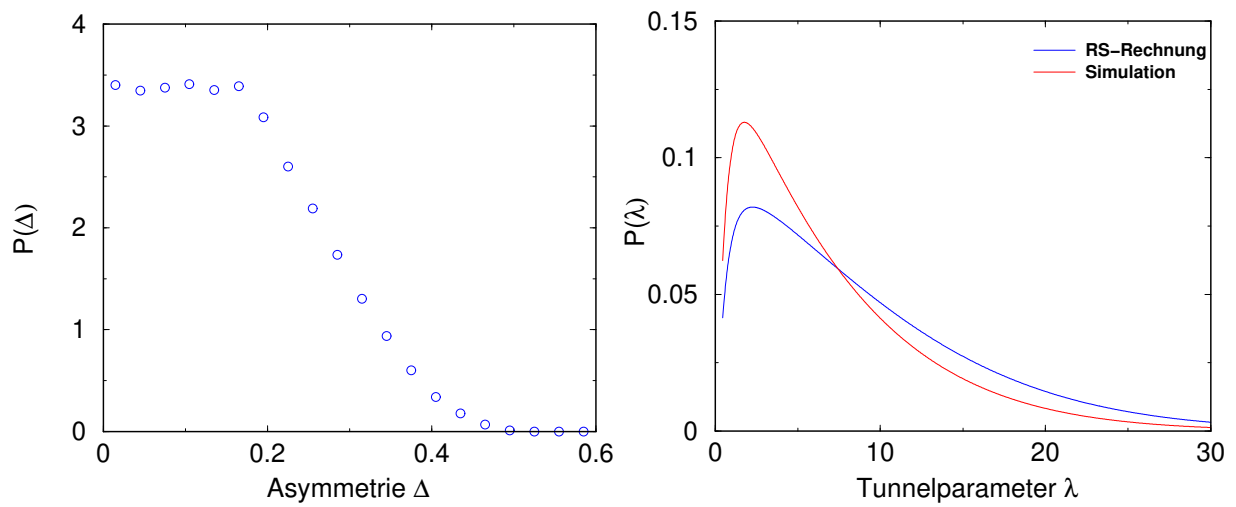


Abbildung 3.13: Verteilungen der Parameter des Standard-Tunnel-Modells in der replikasymmetrischen Näherung und den Simulationen.

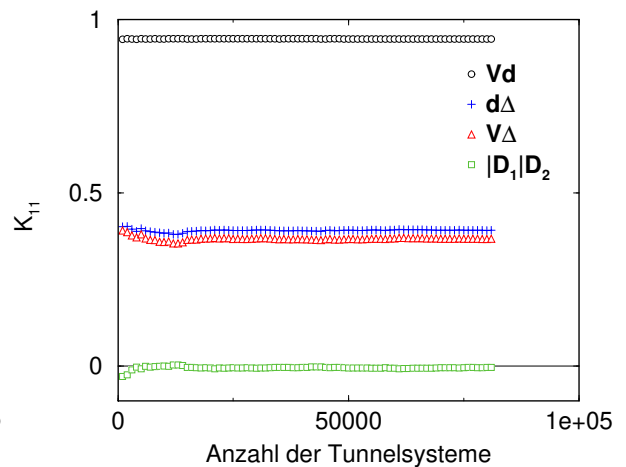
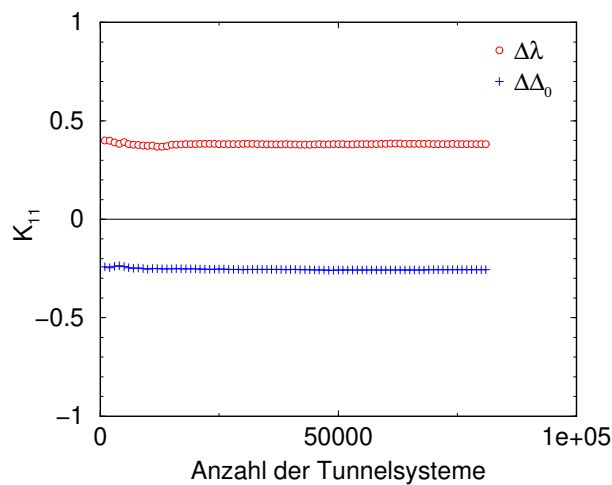


Abbildung 3.14: Korrelationskoeffizienten K_{11} der Parameter des Standard-Tunnel-Modells sowie der anderen Parameter der Tunnelsysteme in der replikasymmetrischen Näherung

4 Ein lösbares Glasmodell

In diesem Abschnitt wird das ursprüngliche — nicht translationsinvariante — Glasmodell vorgestellt. Auch dieses Modell wird im thermodynamischen Limes im Replikaformalismus behandelt, wobei die Potentiallandschaft wieder auf eine Summe von effektiven Einteilchenpotentialen der Form (3.1) abgebildet wird. Der Potentialparameter D_1 ist hier gaußverteilt, der Parameter D_2 nimmt dagegen wie D_4 einen festen Wert an, sofern man die Parameter des stabilisierenden Potentials (3.4) fest wählt. Mit diesem Modell erhält man zwar das richtige Verhalten der Wärmekapazität sowie den Anstieg und das sich anschließende Plateau der Wärmeleitfähigkeit, dynamische Eigenschaften lassen sich mit diesem Modell jedoch nicht reproduzieren, da man hierfür eine breite Verteilung des Potentialparameters D_2 benötigt [13] [14]. Diese ergäbe sich zwar, wenn man den Parameter a_2 des stabilisierenden Potentials entsprechend verteilt wählt, jedoch nicht kollektiv aus der Wechselwirkung, sondern durch eine Annahme über die Form des lokalen stabilisierenden Potentials. Ein weiterer Nachteil des Modells besteht darin, daß es keinerlei Translationsinvarianz beinhaltet. Das Modell, die Replikarechnung und die quantenmechanische Behandlung der Potentiale werden in [22], [23], [24] sowie [13] referiert und ausführlich in [12] behandelt.

Die Aufgabenstellung lautet daher nicht, das Modell und sein physikalisches Verhalten erneut zu untersuchen, sondern es soll lediglich geklärt werden, wie sich die Verteilung des Potentialparameters D_1 und der Werte von D_2 in den Simulationen — und damit unter Berücksichtigung von Effekten der Replikasymmetriebrechung — verändern. Aus diesen kann dann die qualitative Änderung des physikalischen Verhaltens wieder abgeleitet werden. Von besonderem Interesse ist die Frage, ob in diesem Modell in den Simulationen — und damit unter Berücksichtigung von Effekten der Replikasymmetriebrechung — überhaupt Doppelmulden auftreten. Die Analogie des Modells zum Sherrington-Kirkpatrick-Modell der Spinglasphysik gibt nämlich Anlaß zu der Vermutung, daß diese nur eine Besonderheit der replikasymmetrischen Lösung sind [21].

4.1 Das Modell in der replikasymmetrischen Näherung

Die Unordnung des amorphen Festkörpers wird in diesem Modell durch eine zufällige Wechselwirkung analog zum bekannten Sherrington-Kirkpatrick-Modell [40], [20] der Spinglasphysik modelliert. Die Wechselwirkungsenergie des Modells ist gegeben durch

$$U_{\text{int}}(\{v_i\}) = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N J_{ij} v_i v_j + \sum_i^N G(v_i), \quad (4.1)$$

wobei J_{ij} wieder die Kopplungskonstanten bezeichnet, die mit der gaußschen Wahrscheinlichkeitsdichte (3.3) verteilt sind. Da die Freiheitsgrade v_i im Gegensatz zu den Ising-Spins des Sherrington-Kirkpatrick-Modells kontinuierliche Werte annehmen können, ist es nötig, das stabilisierende Potential $G(v_i)$ nach Gleichung (3.4) einzuführen.

Das Modell müßte eigentlich in ∞ -Schritt Replikasymmetriebrechnung behandelt werden, mit vertretbarem Aufwand ist jedoch nur die Näherung der Replikasymmetrie und der 1-Schritt Replikasymmetriebrechnung durchführbar. Diese Rechnungen finden sich ausführlich in [12] und liefern im symmetrischen Fall für die effektiven Einteilchenpotentiale

$$U_{\text{eff}} = -h_{\text{eff}}v - \frac{1}{2}J^2Cv^2 + G(v) \quad (4.2)$$

mit

$$h_{\text{eff}} = J_0p + J\sqrt{q}z. \quad (4.3)$$

Die Variable z stammt wieder aus einer Gaußintegration, die Variablen p , q und $C = \beta(q_d - q)$ werden durch folgende Fixpunktgleichungen gegeben

$$p = \langle \langle v \rangle \rangle_z \quad (4.4)$$

$$q = \langle \langle v^2 \rangle \rangle_z \quad (4.5)$$

$$q_d = \langle \langle v^2 \rangle \rangle_z. \quad (4.6)$$

Hierbei bezeichnet $\langle \dots \rangle_z$ die Mittelung über die Gaußvariable z , während $\langle \dots \rangle$ den thermischen Mittelwert in bezug auf das Einteilchenpotential (4.2) symbolisiert. Der Ordnungsparameter p hat die Bedeutung einer makroskopischen Polarisation, q und q_d sind die Diagonalbeziehungsweise Außerdiagonalelemente der Edwards-Anderson Ordnungsparameter-Matrix. Aus diesem Einteilchenpotential soll nun wieder die Verteilung des Potentialparameters D_1 berechnet werden. Vergleicht man den Ausdruck (4.2) mit der allgemeinen Form des Potentials (3.1), ergibt sich für die Parameter

$$D_1 = -h_{\text{eff}} = -J_0p - J\sqrt{q}z \implies z = -\frac{D_1 + J_0p}{J\sqrt{q}} \quad (4.7)$$

$$D_2 = -\frac{1}{2}(J^2C - a_2) \quad (4.8)$$

$$D_4 = \frac{1}{4!}a_4. \quad (4.9)$$

Wenn die Variablen a_2 und a_4 des stabilisierenden Potentials einen festen Wert annehmen, dann ist nur D_1 verteilt, jedoch nicht D_2 und D_4 . Diese Verteilung erhält man aus

$$P(z)dz = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}z^2\right) \quad (4.10)$$

$$= P(z(D_1)) \left| \frac{dz}{dD_1} \right| dD_1 \quad (4.11)$$

$$= P(D_1)dD_1 \quad (4.12)$$

als

$$P(D_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi qJ}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(J_0 p - D_1)^2}{J^2 q}\right). \quad (4.13)$$

Sie ergibt sich allein aus der kollektiven Wechselwirkung. Diese Verteilung beschreibt sowohl Einzel- als auch Doppelmulden, letztere liegen vor, wenn die Ableitung

$$U'(v) = D_1 + 2D_2 v + 4D_4 v^3 \quad (4.14)$$

drei reelle Nullstellen, erstere, wenn sie nur eine Nullstelle besitzt. Aus der kubischen Gleichung $U'(v) = 0$ gewinnt man so das Kriterium

$$-D_2^3 \leq \frac{27}{8} D_4 D_1^2 \quad (4.15)$$

für die Einzelmulden und

$$-D_2^3 > \frac{27}{8} D_4 D_1^2 \quad (4.16)$$

für die Doppelmulden. Diese treten folglich nur dann auf, wenn für den Parameter $D_2 < 0$, d.h. $J^2 C > a_2$ gilt und gleichzeitig $|D_1| = |h_{\text{eff}}|$ hinreichend klein ist.

Aus der Replikarechnung weiß man auch hier, daß der Parameter C durch Symmetriebrechung kleiner wird. Es stellt sich daher die Frage, ob der Wert dieses Parameters in ∞ -Schritt Replikasymmetriebrechung größer als Null bleibt, ob es in diesem Modell also überhaupt Doppelmulden gibt, oder ob diese nur ein Artefact der durchgeführten Näherung sind. Außerdem erhält man wieder mit jedem Schritt Replikasymmetriebrechung einen weiteren Ordnungsparameter wie q . Daher wird auch hier die D_1 -Verteilung, die man in Simulationen erhält, nicht mehr die Form einer Gaußverteilung haben. Falls Doppelmulden auftreten, stellt sich wieder die Frage, wie gut die Ergebnisse der replikasymmetrischen Lösung sind. Diese Fragen werden mit Hilfe von Computersimulationen im nächsten Abschnitt beantwortet.

4.2 Ergebnisse der Simulationen

Die Simulationen wurden wieder wie im Abschnitt (3.3) beschrieben durchgeführt. Es wurden 500 Systeme mit $N = 200$ und 100 Systeme mit $N = 1000$ Freiheitsgraden mit jeweils

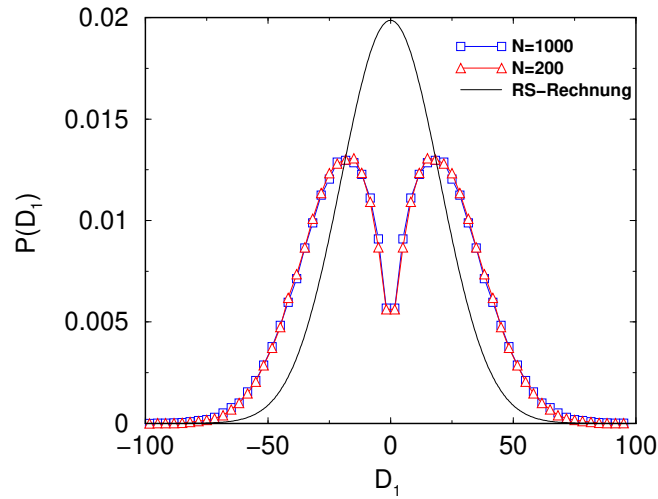


Abbildung 4.1: Verteilung des Potentialparameters D_1 in den Simulationen und in der replikasymmetrischen Näherung. Der statistische Fehler ist kleiner als die Symbole.

verschiedenen Konfigurationen der Kopplungskonstanten untersucht. Die Parameter für diese und für das stabilisierende Potential wurden wie im Modell mit Translationsinvarianz gewählt:

$$\begin{aligned}
 J_0 &= 0.0 \\
 J &= 10.0 \\
 a_2 &= 0.0 \\
 a_4 &= 24.0
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Hiermit erhält man in der replikasymmetrischen Näherung für die Ordnungsparameter C und q die Werte

$$C = 0.087 \tag{4.18}$$

$$q = 4.03 \tag{4.19}$$

und damit ergibt sich für die Potentialparameter D_2 und D_4 nach (4.8) und (4.9)

$$D_2 = -4.35 \tag{4.20}$$

$$D_4 = 1.0. \tag{4.21}$$

Doppelmulden werden daher durch Potentiale mit $|D_1| < 4.97$ beschrieben, so daß man in dieser Näherung 19.6% Doppelmulden sowie 80.4% Einzelmulden erhält. Die Ergebnisse der Simulationen für die Verteilung der Werte von D_1 sind in Abbildung 4.1

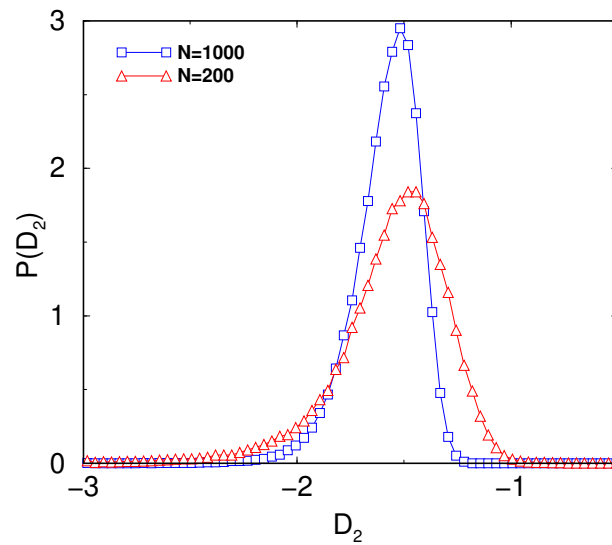


Abbildung 4.2: Verteilung des Potentialparameters D_2 in den Simulationen. In der replikasymmetrischen Näherung erhält man einen festen Wert $D_2 = -4.37$. Der statistische Fehler ist kleiner als die Symbole.

zusammen mit dem replikasymmetrischen Ergebnis dargestellt. In den Simulationen ist — im Gegensatz zur Replikatheorie — auch der Parameter D_2 verteilt, siehe Abbildung 4.2. In den Simulationen erhält man (für das System mit $N = 1000$ Freiheitsgraden) 99.1% Einzelmulden und nur 0.8% Doppelmulden, die restlichen 0.1% Prozent der Ereignisse sind hauptsächlich Doppelmulden mit einem Potentialsprung zwischen den beiden Minima, so daß die Parameter nicht eindeutig bestimmt werden konnten.

Beim Vergleich der Ergebnisse fallen folgende Punkte auf:

- (i) In den Simulationen findet man deutlich mehr Einzelmulden — und damit weniger Doppelmulden — als man nach der replikasymmetrischen Lösung erwartet.
- (ii) Die Breite der Verteilung des Parameters D_2 nimmt mit wachsender Zahl der Freiheitsgrade N ab. Im thermodynamischen Limes sollte D_2 daher einen festen Wert annehmen, der jedoch deutlich größer ist als der Wert der Replikatheorie. Aus den Simulationen erhält man einen Wert von $D_2 \approx -1.5$ und daraus $C \approx 0.03$.
- (iii) Für den Potentialparameter D_1 sind die Finite-Size-Effekte dagegen gering.
- (iv) Die Verteilungen des Parameters D_1 der beiden Lösungen stimmen nur schlecht überein, insbesondere erhält man in der replikasymmetrischen Näherung zu viele Mulden mit kleinen Beträgen von D_1 .

Die Unterschiede der Ergebnisse entsprechen also (abgesehen von der D_2 -Verteilung) qualitativ denen des translationsinvarianten Modells.

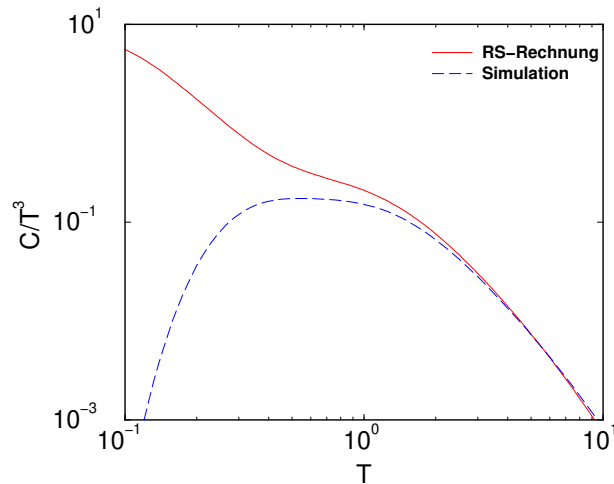


Abbildung 4.3: Wärmekapazität C in einem C/T^3 Diagramm als Funktion der Temperatur T in der RS-Rechnung und den Simulationen bei Wahl der Parameter gemäß (4.17)

4.3 Statische Eigenschaften

Es wird kurz anhand der Zustandsdichte und der Wärmekapazität untersucht, wie sich die physikalischen Eigenschaften in der replikasymmetrischen Näherung von denjenigen der Simulationsergebnisse unterscheiden; dabei wird genauso vorgegangen wie in Abschnitt 3.7 beschrieben. Die sich ergebenden Unterschiede lassen sich mit den unterschiedlichen Verteilungen der Potentialparameter anschaulich erklären.

In der replikasymmetrischen Lösung sind die Energieniveaus nur vom Potentialparameter D_1 abhängig. Je größer der Betrag von D_1 ist, desto höher sind die Anregungsenergien E_n . Da die Asymmetrie, also die Beträge des Parameters D_1 , für die Doppelmulden kleiner sind als für die Einzelmulden, liegen die Niveaus der Doppelmulden alle unterhalb den entsprechenden der Einzelmulden. Für Potentiale der Form (3.1) mit $D_4 = 1$ erhält man Tunnelsysteme mit einer Aufspaltung des untersten Niveaus, wenn die Barrierenhöhe eine bestimmte Schranke überschreitet, wenn also der Parameter D_2 einen Wert $D_2 < -2.6$ annimmt, und die Asymmetrie hinreichend klein ist. Dies ist bei der Wahl der Parameter wie (4.17) der Fall, $D_2 = -4.35$, und daher existieren in der replikasymmetrischen Näherung solche Tunnelsysteme. Die Zustandsdichte steigt im Bereich der Energien der ersten Anregung dieser Systeme nur schwach an und man erhält daher eine Wärmekapazität, die für kleine Temperaturen leicht superlinear ansteigt, $C(T) \propto T^{1.1}$, vergleiche Abbildung 4.3. Auch hier ist der Bosonen-Peak nur schwach ausgeprägt, was jedoch nur an der Parameterwahl (4.17) liegt. Da es hier nur darum geht, wie sich die Eigenschaften des Modells in den Simulationen — und damit unter Berücksichtigung von Effekten der Replikasymmetriebrechung — qualitativ ändern, ist dieser Punkt ohne Bedeutung. Beispiele für den Verlauf der spezifischen Wärme mit einem ausgeprägten Peak in der replikasymmetrischen Lösung findet man in [12].

In den Simulationen erhält man bei der Wahl der Parameter (4.17) für $N = 1000$ keine Doppelmulden mit einem Wert von $D_2 < -2.6$, so daß man keine Tunnelsysteme erhält, sondern nur quasiharmonische Anregungen. Damit entfällt der superlineare Anstieg der spezifischen Wärme bei kleinen Temperaturen, siehe Abbildung 4.3. Für diese quasiharmonischen Anre-

gungen berechnet man niedrigere Energieniveaus als in der replikasymmetrischen Lösung, ein Ergebnis, daß schon in [12] für die Näherung in 1-Schritt-Replikasymmetriebrechung gefunden wurde. Für größere Werte von J erhält man auch in der Simulation kleinere Werte von D_2 . Daher kann man auch in diesem Modell — bei geeigneter Wahl der Parameter (4.17) — Tunnelsysteme mit einer Aufspaltung des untersten Energieniveaus beobachten. Da in der Simulation weniger symmetrische Mulden auftreten, sollte auch hier die Proportionalitätskonstante des erwarteten superlinearen Anstiegs kleiner sein als in der Replikalösung.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man in den Simulationen — und damit unter Berücksichtigung von Effekten der Replikasymmetriebrechung — Doppelmulden findet und keine Anzeichen dafür, daß diese mit wachsender Teilchenzahl verschwinden. Trotzdem muß man natürlich bedenken, daß man in den Simulationen stets weit vom thermodynamischen Limes entfernt ist. Da sich die Potentialparameter analog zum Modell mit Translationsinvarianz ändern, sollte man auch in den Simulationen für genügend große Werte von J qualitativ dasselbe Tieftemperaturverhalten wie in der replikasymmetrischen Lösung erhalten.

5 Lennard-Jones-Gläser

In diesem Kapitel wird ein Lennard-Jones-Glas¹ mit Hilfe von Molekulardynamik Simulationen untersucht. Man erhält einen amorphen Zustand durch Abkühlen des Systems aus der flüssigen Phase. Während sich die niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen systematisch bestimmen lassen [27], [38], [39], wurde für die Suche nach Doppelmulden ein heuristisches Verfahren benutzt, das der Arbeit [8] entlehnt, jedoch deutlich verbessert worden ist. In der zitierten Arbeit wurde das gleiche Modellsystem wie hier untersucht und eine gute Bestätigung der Annahmen des Standard-Tunnel-Modells abgeleitet, vergleiche auch [9], [10], [11], jedoch nicht aus Tunnelsystemen selbst, sondern fast ausschließlich aus Doppelmulden mit sehr großen Asymmetrien. Da die Autoren dort beobachten, daß die Verteilungen der Potentialparameter dieser Mulden unabhängig sind, kann man aus diesen beliebig viele Doppelmulden und damit auch Tunnelsysteme auswürfeln. Das Verfahren, mit dem in der zitierten Arbeit diese Unabhängigkeit festgestellt wird, erscheint uns jedoch wenig geeignet. In den Simulationen lassen sich neben den Verteilungen auch andere mikroskopische Größen bestimmen, wie zum Beispiel die Anzahl der Teilchen, die an diesen Anregungen teilnimmt. Wir werden unsere Ergebnisse am Ende des Kapitels mit denen in [8] vergleichen.

Ein Problem bei diesen Simulationen besteht darin, daß die Kühlrate sehr viel größer gewählt werden muß als in Experimenten, die Struktur der Modellsysteme wird daher wahrscheinlich von derjenigen realer Festkörper abweichen. Trotzdem ist ein solches geometrisches Modell natürlich anschaulicher und realistischer als die Mean-Field-Modelle der vorigen Kapitel.

5.1 Das Lennard-Jones Modell

Für ein breites Spektrum von Materialien wie Edelgase, Alkalimetalle sowie binäre Gemische können effektive Paarwechselwirkungen zweier Teilchen im Abstand r gut durch einen funktionalen Zusammenhang der Form

$$U(r) = \begin{cases} A [(\alpha r)^{-p} - (\alpha r)^{-q}] \exp [(\alpha r - a)^{-1}] & , \quad 0 < \alpha r \leq a \\ 0 & , \quad \alpha r \geq a \end{cases} \quad (5.1)$$

mit positiven Zahlen A , α , p und a sowie $q \geq 0$ beschrieben werden. Der Vorteil dieser Darstellung liegt für Simulationen darin, daß die Reichweite der Wechselwirkung durch das

¹Strenggenommen ist unser Modellsystem kein Lennard-Jones-Glas. Die Form der Zweikörperwechselwirkung ist aber sehr ähnlich, so daß wir im weiteren — mangels eines passenderen Namens — das System einfach als Lennard-Jones-Glas bezeichnen werden.

Abschneiden an der Stelle αr begrenzt wird, trotzdem ist sie stetig und alle Ableitungen existieren (für $r > 0$). Außerdem bietet diese Form genügend Flexibilität, um für reine Stoffe sowohl fcc-Gitter als auch bcc-Gitter als Grundzustand zu erhalten. Die gesamte potentielle Energie eines Systems von N Teilchen an den Orten \vec{r}_i ist dann durch die Summe der Paarwechselwirkungen gegeben

$$\Phi = \sum_{i < j}^N U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|). \quad (5.2)$$

Diese Form der Paarwechselwirkung beschreibt auch die verschiedenen Wechselwirkungen in einer binären Nickel Phosphor Legierung, dem in dieser Arbeit verwendeten Modell. Die Parameter werden so gewählt, daß wichtige Eigenschaften der amorphen Legierung mit Ergebnissen aus Röntgenstreuexperimenten übereinstimmen. In Molekulardynamik Simulationen benutzt man reduzierte Einheiten für Längen, Massen, Energien usw., um den Rechenaufwand zu verringern. Diese reduzierten Einheiten werden hier so festgelegt, daß die Nickel-Nickel Paarwechselwirkung im Minimum eine negative Energieeinheit ϵ beträgt und im Abstand einer Einheitslänge $r = 1\sigma$ den Wert Null annimmt. Für alle Wechselwirkungen wählt man

$$p = 12, \quad q = 0, \quad a = 1.652194, \quad (5.3)$$

für die Wechselwirkung der Nickelatome untereinander

$$A = 1.0 * 8.805977\epsilon, \quad \alpha = 1.0\sigma^{-1}, \quad (5.4)$$

für die Wechselwirkung zwischen den Nickel- und Phosphoratomen

$$A = 1.5 * 8.805977\epsilon, \quad \alpha = 2.49/2.20\sigma^{-1} = 1.1318\sigma^{-1}, \quad (5.5)$$

und für die Wechselwirkung der Phosphoratome untereinander

$$A = 0.5 * 8.805977\epsilon, \quad \alpha = 2.49/2.20\sigma^{-1} = 1.1318\sigma^{-1}. \quad (5.6)$$

Mit diesen Parametern erhält man zum Beispiel die richtige Kristallstruktur für reines Nickel, nämlich ein fcc-Gitter, und das korrekte Verhältnis der Bindungslängen von reinem Nickel und reinem Phosphor, nämlich 2.49\AA zu 2.20\AA . Diese Paarwechselwirkungen als Funktion des Abstands sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Man sieht, daß die Potentiale in den Minima die Werte 1.0ϵ (Nickel-Nickel), 1.5ϵ (Nickel-Phosphor) und 0.5ϵ (Phosphor-Phosphor) annehmen, was mit dem Verhältnis der Bindungsenergien recht gut übereinstimmt.

Die reduzierten Einheiten werden durch die folgenden Größen festgelegt: Die Einheitslänge beträgt

$$\sigma = 2.2183 * 10^{-10}\text{m}, \quad (5.7)$$

so daß das Minimum der Nickel-Nickel Paarwechselwirkung bei 2.49\AA liegt. Die Einheitsmasse ist die eines Nickelatoms

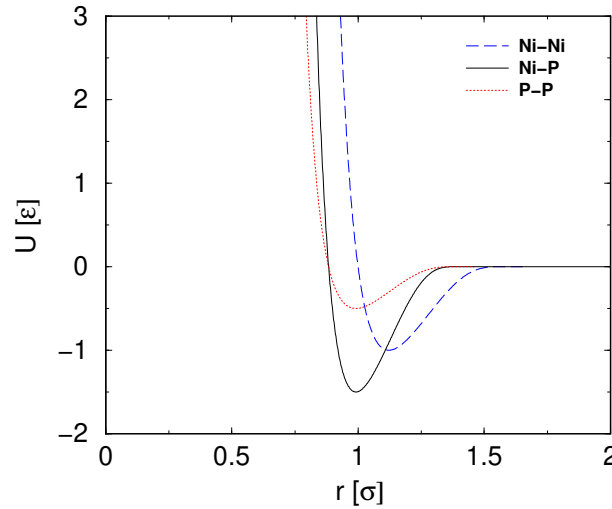


Abbildung 5.1: Paarwechselwirkungen U in Einheiten von ϵ als Funktion des Abstands in Einheiten von σ

$$m_1 = 1.0284 * 10^{-22} \text{ g}, \quad (5.8)$$

so daß für die Masse eines Phosphoratoms unter Vernachlässigung von Isotopeneffekten $m_2 = \frac{1}{2}m_1$ gilt, und die Energieskala wird durch

$$\epsilon = 1.8546 \text{ kcal/mol} = 1.2879 * 10^{-13} \text{ erg/Atom} \quad (5.9)$$

festgelegt. Mit diesen Größen ergibt sich für die Zeiteinheit

$$\tau = \sigma \sqrt{\frac{m_1}{\epsilon}} = 6.2721 * 10^{-13} \text{ s}. \quad (5.10)$$

Im folgenden werden wir mit Fettdruck $3N$ -dimensionale Vektoren bezeichnen, also zum Beispiel mit \mathbf{r} einen $3N$ -dimensionalen Vektor, der die Koordinaten der N Teilchen in den drei Raumrichtungen angibt. Die i -te Komponente dieses Vektors wird mit r_i bezeichnet.

5.2 Methoden

5.2.1 Molekulardynamik Simulationen

Ziel der hier durchgeführten Molekulardynamik Simulationen ist es, amorphe Zustände in lokalen Minima der potentiellen Energie zu bestimmen. Diese werden dann im Hinblick auf die für die Tieftemperatureigenschaften wichtigen Anregungen, Tunnelsysteme und niedrigfrequente, lokalisierte Schwingungen, untersucht. Die Technik der Molekulardynamik Simulationen soll hier nicht in aller Ausführlichkeit besprochen werden, sondern es soll nur anhand einiger Stichworte illustriert werden, wie die Simulationen im Prinzip durchgeführt wurden.

Einen Überblick über die hierzu verwendeten Techniken findet man zum Beispiel in [36] und [1].

Im Prinzip laufen die Simulationen so ab, daß in jedem Molekulardynamik Schritt die Bewegungsgleichung

$$m_{1,2}\ddot{\mathbf{r}}^2 = -\nabla\Phi \quad (5.11)$$

integriert wird, wodurch man neue Orte und Geschwindigkeiten für die Teilchen erhält. Hierzu wurde ein Predictor-Corrector Verfahren mit einem Zeitschritt $\Delta t = 0.0005\tau$ verwendet. Die Simulationen wurden hier in einem NVT -Ensemble durchgeführt, die Teilchenzahl N und das Volumen V werden also vorgegeben, die Temperatur wird während der Simulation eingestellt. Da man nur recht kleine Systeme behandeln kann, werden periodische Randbedingungen benutzt, was verhindert, daß man fast ausschließlich lokalisierte Anregungen an der Oberfläche betrachtet. Die Temperatur wird durch die Geschwindigkeit der Teilchen bestimmt. Da das Modell invariant gegenüber Translationen in den drei verschiedenen Richtungen des Raums ist, hat man $3(N - 1)$ Freiheitsgrade. Im thermischen Gleichgewicht leistet jeder dieser Freiheitsgrade einen Beitrag $\frac{1}{2}k_B T$ zur kinetischen Energie, so daß die Temperatur durch

$$T = \frac{1}{3(N - 1)k_B} \sum_{i=1}^N \dot{r}_i^2 \quad (5.12)$$

gegeben ist. Man beginnt damit, die N Teilchen ungeordnet in einem Würfel mit Volumen V mit einer geeigneten Geschwindigkeitsverteilung, die einer Temperatur deutlich oberhalb der Glastemperatur T_G entspricht, zu verteilen. Nach wenigen tausend Molekulardynamik Schritten ist das System equilibriert und hat seinen Anfangszustand vergessen, so daß die Ergebnisse nicht von dieser Wahl abhängen. Dann beginnt man, das System auf eine Temperatur unterhalb der Glastemperatur abzukühlen. Dies kann durch eine Reskalierung der Impulse geschehen. Dadurch wird zwar die Newtonsche Physik verletzt, aber man ist hier nicht an dynamischen Größen interessiert, sondern nur an dem amorphen Zustand. Eine andere Möglichkeit, die Temperatur zu regulieren, bietet zum Beispiel die Implementation eines Nose-Hoover Thermostates [1]. Im Prinzip sollte es genügen, das System von einer Temperatur geringfügig oberhalb T_G auf eine Temperatur geringfügig darunter abzukühlen, um den Übergang von der flüssigen in die feste Phase zu erhalten. Der Zeitschritt der numerischen Integration muß jedoch so klein gewählt werden, daß man das System wesentlich schneller abkühlen muß als im Experiment. Das physikalische Verhalten hierbei ist in [43] untersucht worden und es zeigt sich, daß der Übergang von der flüssigen in die feste Phase in einem recht großen Temperaturbereich verläuft. Daher wird hier das Modell mit einer festen Kühlrate von einer Temperatur deutlich oberhalb T_G auf eine Temperatur im Bereich einiger Kelvin abgekühlt. Das lokale Minimum läßt sich zwar prinzipiell erhalten, indem man die Temperatur $T = 0$ vorgibt und lange genug wartet bis die Teilchen ins Minimum gelangen. Wesentlich schneller erhält man dieses mit einem geeigneten Minimierungsverfahren. Durch die Bestimmung der radialen Verteilungsfunktionen kann man nachprüfen, daß man tatsächlich einen amorphen Zustand erhalten hat und keinen kristallinen.

5.2.2 Bestimmung der lokalisierten, niedrigfrequenten Schwingungen

Das System befindet sich nun in einem Minimum der potentiellen Energie. Gesucht sind die niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen um dieses Minimum, deren effektives Potential ausgemessen und in einer geeigneten Form, zum Beispiel einem Polynom vierter Ordnung, beschrieben werden soll. Diese Potentiale können dann — wie bei den beiden Mean-Field-Modellen beschrieben — quantenmechanisch behandelt werden und man kann beispielsweise mit der Methode der Testoszillatoren, siehe Kapitel 7.2, wieder die Energieniveaus und daraus physikalische Meßgrößen wie die spezifische Wärme bestimmen.

Um die Eigenschwingungen des Systems zu bestimmen, wird die Methode der kleinen Schwingungen aus der theoretischen Mechanik verwendet, die auf ein Eigenwertproblem führt. Die Eigenwerte sind gerade die Frequenzen der Schwingungen, so daß man die niedrigfrequenten Anregungen bestimmen kann. Die Lokalisierung ergibt sich dann aus der Inversen Participation Ratio (IPR) der Eigenvektoren des Problems, vergleiche [27], [38], [39]. Das Potential dieser Schwingungen läßt sich dann bestimmen, indem das System entlang eines solchen Eigenvektors aus seiner Ruhelage ausgelenkt wird.

Hierzu werden die $3N$ dimensionalen Vektoren \mathbf{r} und die Impulse $\mathbf{p} = m_{1,2}\dot{\mathbf{r}}$ zunächst auf solche für Teilchen der Einheitsmasse $m_1 = 1$ transformiert. Dies läßt sich mit den neuen Variablen $\mathbf{z} = \sqrt{m_{1,2}}\mathbf{r}$ und $\mathbf{\Pi} = \mathbf{p}/\sqrt{m_{1,2}}$ erreichen. Die Eigenschwingungen des Systems können nun mit der Methode der kleinen Schwingungen im Lagrangeformalismus bestimmt werden. Ausgangspunkt ist die Lagrangefunktion L

$$L = E_{\text{kin}} - \Phi \quad (5.13)$$

der Differenz der kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{z}_i^2 \quad (5.14)$$

und der potentiellen Energie (5.2), die um das Minimum in eine Taylorreihe entwickelt wird

$$\Phi = \Phi(0) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z_i \partial z_j} \right|_{\mathbf{z}_0=0} z_i z_j + \mathcal{O}(z^3), \quad (5.15)$$

wobei die erste Ableitung verschwindet. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird hierbei angenommen, daß sich das Minimum an der Stelle $\mathbf{z}_0 = \mathbf{0}$ befindet, wodurch die folgenden Formeln übersichtlicher geraten. Damit bezeichnet z_i also die Auslenkung des i -ten Freiheitsgrades aus seiner Ruhelage. Aus den Euler-Lagrange Gleichungen

$$\frac{\partial L}{\partial z_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{z}_i} \quad (5.16)$$

erhält man die $3N$ Schwingungsgleichungen

$$\sum_j \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z_i \partial z_j} \right|_{\mathbf{z}_0=0} z_j = -\ddot{z}_i, \quad (5.17)$$

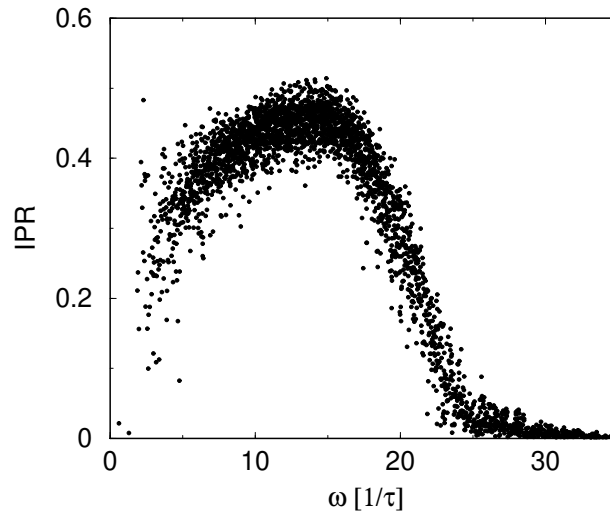


Abbildung 5.2: Frequenzen ω und die zugehörigen inversen Participation Ratios (IPR) der Eigenschwingungen für eine Konfiguration des Systems mit $N = 1000$ Teilchen. Die niedrigfrequenten lokalisierten Schwingungen sieht man links unten.

oder in einer Matrixschreibweise mit einer symmetrischen Matrix \mathbf{D} :

$$\mathbf{D}\mathbf{z} = -\ddot{\mathbf{z}} \quad (5.18)$$

Mit dem Lösungsansatz $\mathbf{z} = \mathbf{e} \exp(-i\omega t)$ ergibt sich das Eigenwertproblem

$$\mathbf{D}\mathbf{e} = \omega^2 \mathbf{e}, \quad (5.19)$$

das numerisch gelöst werden kann. Dabei erhält man aufgrund der Translationsinvarianz drei Eigenwerte, die identisch gleich Null sind. Die restlichen Eigenwerte sind positiv, da die Matrix \mathbf{D} positiv semidefinit ist.

Die lokalisierten Schwingungen kann man mit Hilfe der Inversen Participation Ratio (IPR)

$$\text{IPR} = \frac{1}{N \sum_{i=1}^N (\sum_{\alpha=1}^3 (e_i^\alpha)^2)^2} \quad (5.20)$$

aus den Eigenvektoren des Problems bestimmen. Hierbei bezeichnet e_i^α die Auslenkung des i -ten Teilchens in eine der drei Raumrichtungen α . Diese Form der IPR gewährt die Rotationsinvarianz. Im Falle delokalisierten Anregungen — im Extremfall nehmen dann alle Komponenten den Wert $e_i = (3N)^{-1/2}$ an — erhält man für die IPR einen Wert der Größenordnung 1. Im lokalisierten Fall — im Extremfall sind alle Komponenten bis auf eine identisch Null — einen Wert der Größenordnung N^{-1} . Die Werte der Frequenzen ω liefern dann gerade die niedrigfrequenten Anregungen. Abbildung 5.2 zeigt die gefundenen Werte für die Frequenzen und die zugehörigen IPRs einer Konfiguration. Man sieht, daß man die niedrigfrequenten, lokalisierten Anregungen, die hier von Interesse sind, auf diese Weise bestimmen kann. Diese treten jedoch nur selten auf. Der Großteil der Anregungen hat einen großen Wert der IPR,

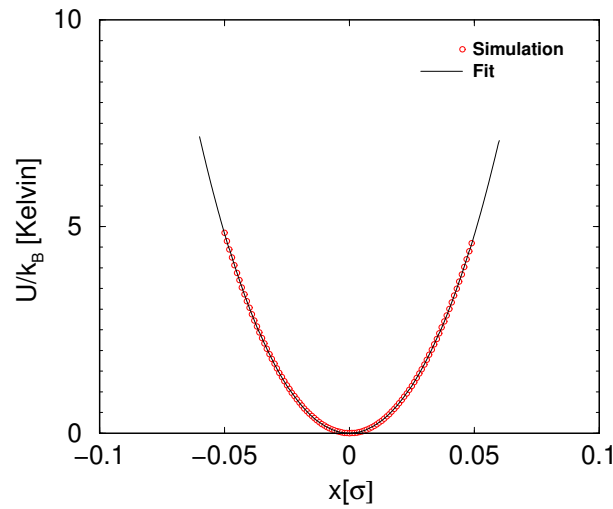


Abbildung 5.3: Vergleich des gemessenen Potentials (o) mit der daran nach Gleichung (5.22) angepaßten Kurve.

es handelt sich also um delokalisierte Schwingungen, die wir hier vereinfacht als Phononen bezeichnen werden. Am rechten Rand der Darstellung sieht man dann zwar lokalisierte, aber hochfrequente Anregungen, die für das Tieftemperaturverhalten nicht von Interesse sind. Das effektive Potential \bar{U} einer solchen Anregung kann man ausmessen, indem man die Konfiguration entlängs des zugehörigen Eigenvektors, der auf das System mit verschiedenen Massen zurücktransformiert wurde, aus der Ruhelage \mathbf{r}_0 auslenkt. Man mißt folglich

$$\bar{U}(x) = \Phi(\mathbf{r}_0 + x\sqrt{m_{1,2}}\mathbf{e}) \quad (5.21)$$

für kleine Werte von $x = n\Delta x$. Es zeigt sich, daß diese Potentiale in Analogie zum Soft-Potential-Modell sehr gut in Form eines Polynoms vierter Ordnung beschrieben werden können

$$U(x) = A_2x^2 + A_3x^3 + A_4x^4, \quad (5.22)$$

wobei der konstante Term A_0 und der lineare Koeffizient A_1 identisch gleich Null sind, wenn man als Koordinatenursprung das Minimum wählt. Die Koeffizienten A_i werden auch hier mit der Methode der kleinsten Quadrate [35] so bestimmt, daß die Fehlerfunktion

$$\chi^2 = \sum_n [\bar{U}(n\Delta x) - (A_2(n\Delta x)^2 + A_3(n\Delta x)^3 + A_4(n\Delta x)^4)]^2 \quad (5.23)$$

minimiert wird. Abbildung 5.3 zeigt das ausgemessene Potential einer Anregung und das dazugehörige Polynom, die Übereinstimmung ist offensichtlich sehr gut. Eine äquivalente Darstellung ist das Polynom

$$U(x) = D_1x + D_2x^2 + D_4x^4, \quad (5.24)$$

dessen Koeffizienten D_i sich mittels einer Transformation, siehe Kapitel 7.1, aus den A_i berechnen lassen:

$$D_1 = -\frac{A_2 A_3}{2A_4} + \frac{A_3^3}{8A_4^2} \quad (5.25)$$

$$D_2 = A_2 - \frac{3A_3^2}{8A_4} \quad (5.26)$$

$$D_4 = A_4 \quad (5.27)$$

Wie schon in Kapitel 3.3 bemerkt, können die D_i nicht direkt aus dem Potentialverlauf bestimmt werden, da man hierzu den Koordinatenursprung so festlegen müßte, daß sowohl $U(0) = 0$ als auch $U'''(0) = 0$ gilt, wo auch immer das sein mag.

5.2.3 Bestimmung der Doppelmulden

Als Doppelmulden im $3(N - 1)$ -dimensionalen Konfigurationsraum werden zwei Minima der potentiellen Energie bezeichnet, die durch einen Sattelpunkt miteinander verbunden sind. Hat man also — auf irgendeinem Weg — zwei Energieminima gefunden, muß man prüfen, ob diese durch einen Sattelpunkt verbunden sind. Weber und Stillinger haben hierzu ein heuristisches Verfahren vorgeschlagen [44], wobei man ausnutzt, daß am Sattelpunkt $(\nabla\Phi)^2 = 0$ gilt:

- (i) Das Maximum der potentiellen Energie Φ wird auf dem direkten Weg von einem Minimum zum anderen bestimmt.
- (ii) Von diesem Maximum ausgehend wird die Funktion $\Psi = (\nabla\Phi)^2$ minimiert bis ein Punkt mit $\Psi = 0$ erreicht wird.
- (iii) An diesem Punkt wird die Hesse Matrix der zweiten Ableitungen diagonalisiert. Falls diese Matrix genau einen negativen Eigenwert besitzt, ist dieser Punkt ein Sattelpunkt.
- (iv) Falls ein Sattelpunkt vorliegt, wird das Potential ausgehend von diesem Punkt plus (minus) einer geringen Auslenkung in Richtung des Eigenvektors, der zum negativen Eigenwert gehört, minimiert. Falls man so die beiden ursprünglichen Minima erhält, bilden diese eine Doppelmulde.

Weber und Stillinger haben die zeitliche Entwicklung des in Abschnitt 5.1 beschriebenen Modells während des Abkühlens verfolgt und jeweils nach einer bestimmten Zahl von Molekulardynamik Schritten das Minimum der potentiellen Energie bestimmt. Anschließend wurde geprüft, ob aufeinanderfolgende Minima eine Doppelmulde bilden. Ihr Ziel war es jedoch nicht, systematisch nach Tunnelsystemen zu suchen.

Heuer und Silbey [8] haben hierzu eine heuristische Prozedur vorgeschlagen. Mit diesem Verfahren findet man Doppelmulden eines Systems, jedenfalls diejenigen, die in der Nähe des ursprünglichen Minimums liegen. Hat man in Molekulardynamik Simulationen ein Minimum der potentiellen Energie erhalten, besteht das Problem darin, die benachbarten Energieminima zu finden. Mit dem obigen Schema kann dann geprüft werden, ob die Minima durch einen

Sattelpunkt miteinander verbunden sind und damit eine Doppelmulde bilden. Heuer und Silbey gehen davon aus, daß man in ein benachbartes Energieminimum im wesentlichen durch die Bewegung eines Teilchens sowie seiner nN nächsten Nachbarn ($nN \approx 10 - 20$) gelangt. Um eine benachbarte Mulde zu finden, wird daher für jedes Teilchen i der Konfiguration folgendermaßen vorgegangen:

- (i) Das Teilchen und seine nN nächsten Nachbarn werden um einen Abstand d_0 aus ihrer Ruhelage ausgelenkt. Dabei wird der Schwerpunkt des Systems festgehalten, um keine Translationen zu betrachten.
- (ii) Die Energie dieser $(nN + 1)$ Teilchen wird — zum Beispiel mit einem Simulated-Annealing Verfahren [19] — minimiert, wobei als Zwangsbedingung der Abstand d_0 von der Ruhelage und der Schwerpunkt beibehalten wird.
- (iii) Die potentielle Energie des gesamten Systems wird minimiert.
- (iv) Falls ein neues Minimum gefunden wurde, wird mit dem oben beschriebenen Verfahren geprüft, ob es sich um eine Doppelmulde handelt.

Heuer und Silbey haben für diese Parameter feste Werte gewählt, nämlich $nN = 16$ und $d_0 = 0.4\sigma$, und das oben beschriebene Modell untersucht. Die erhaltenen Doppelmulden sind dabei laut [8] in gewissen Grenzen von der Wahl dieser Parameter unabhängig, und die Autoren gehen davon aus, daß sie in einem gewissen Parameterbereich für die Asymmetrie, die Barrierenhöhe und den Abstand fast alle im Hinblick auf die Tieftemperatureigenschaften des Systems interessierenden Doppelmulden oder jedenfalls einen repräsentativen Querschnitt finden.

Implementiert man diesen Algorithmus und sucht Doppelmulden, stellt sich heraus, daß man in bestimmten Bereichen des Festkörpers solange an den Teilchen wackeln kann wie man will, man findet kein neues Minimum. Dies macht den Algorithmus speziell für große Teilchenzahlen N langsam. An anderen Stellen des Systems findet man dagegen immer wieder dieselben Doppelmulden. Wenn es also gelingt, die Teilchen, in deren Umgebung man suchen muß, zu bestimmen, kann das heuristische Verfahren deutlich verbessert werden. Dabei ist es naheliegend, an einen Zusammenhang zwischen den niedrigfrequenten lokalisierten Schwingungen und den Doppelmulden zu denken. Denn anschaulich erklärt man sich das Auftreten einer solchen Schwingung sowie die Umordnung einiger Teilchen damit, daß die Dichte des Festkörpers in diesem Bereich etwas geringer ist, so daß die Teilchen Platz haben. Für die niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen sieht man dies in Simulationen an der radialen Verteilungsfunktion [27]. Das einfachste wäre daher die Teilchen dieser Schwingungen in beziehungsweise gegen die Richtung des zugehörigen Eigenvektors auszulenken und dann durch eine Minimierung der potentiellen Energie in ein neues Minimum zu gelangen [30]. Auf diese Weise findet man jedoch keine Doppelmulden. Es stellt sich aber heraus, daß für fast alle Doppelmulden, die im Hinblick auf die Tieftemperatureigenschaften relevant sind, eine Korrelation zwischen den Atomen, die an den Doppelmulden beteiligt sind, und denen, die an einer lokalisierten niedrigfrequenten Schwingung teilnehmen, besteht. Für fast alle dieser Doppelmulden findet man eine Schwingung, an der ein Teil derselben Teilchen teilnimmt. Daher wurde der Algorithmus von Heuer und Silbey so abgeändert, daß zunächst die Teilchen bestimmt werden, die an den niederenergetischen lokalisierten Schwingungen teilnehmen, und dann nur noch an diesen gewackelt wird:

- Bestimmung der Teilchen, die an den lokalisierten niedrigfrequenten Schwingungen beteiligt sind. Für jedes dieser Teilchen i werden dann n -mal die folgenden Schritte durchgeführt:
 - (i) Das Teilchen i und seine nN -nächsten Nachbarn werden um einen Abstand d_0 aus ihrer Ruhelage ausgelenkt, wobei der Schwerpunkt des Systems festgehalten wird. Die Werte nN und d_0 werden dabei aus Verteilungen $P(nN)$ und $P(d_0)$ ausgewürfelt.
 - (ii) Die Energie dieser $(nN + 1)$ -Teilchen wird im Abstand d_0 minimiert. Dabei wird auch die Wechselwirkung mit den restlichen, festen Teilchen berücksichtigt. Hierzu kann zum Beispiel ein Simulated-Annealing Verfahren verwendet werden.
 - (iii) Die potentielle Energie des Gesamtsystems wird minimiert.
 - (iv) Falls ein neues Minimum gefunden wurde, wird mit dem oben beschriebenen heuristischen Verfahren von Weber und Stillinger geprüft, ob es sich um eine Doppelmulde handelt.

Um die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Wahl der Parameter nN und d_0 zu verringern, werden diese hier unabhängig voneinander aus Verteilungen bestimmt. Außerdem wird mehrmals an diesen Teilchen gerüttelt, da es sich gezeigt hat, daß es einige wenige Mulden gibt, die sich nur sehr schwer finden lassen (auch mit dem Verfahren von Heuer und Silbey). Ferner wird in Schritt (ii) nicht nur die Energie der $(nN + 1)$ Teilchen im Abstand d_0 minimiert, sondern auch die Wechselwirkung dieser Teilchen mit den restlichen berücksichtigt.

Das Ausmessen des Potentials dieser so gewonnenen Doppelmulden ist nicht so problemlos wie im Fall der Einzelmulden. Eine einfache, aber wahrscheinlich auch schlechte Näherung besteht darin, das Potential auf dem direkten Weg von einem Minimum ins andere auszumessen. Hier kann der Potentialwall jedoch so hoch werden, daß der Tunnelvorgang stark unterdrückt würde. Außerdem kann man auf diese Weise recht komplizierte Formen des Potentials erhalten, die sich nicht in einfacher Weise parametrisieren lassen, was Probleme bereitet, wenn man zum Beispiel mit der Methode der Testoszillatoren die Energieniveaus in diesen Potentialen berechnen will. Eine bessere Parametrisierung sollte der Weg von einem Minimum über den Sattelpunkt ins andere Minimum sein. Da man den genauen Weg nicht kennt, parametrisiert man den Pfad allein aus der Kenntnis der geometrischen Werte des Abstandes d , der Asymmetrie Δ und der Barrierenhöhe V . Die Form der Einzelmulden läßt sich sehr gut in Form eines Polynoms vierter Ordnung beschreiben, daher ist es naheliegend, diese Form in Analogie zum Soft-Potential-Modell auch für die Doppelmulden anzusetzen. Wählt man als Ursprung den Sattelpunkt oder eines der Minima, hat man noch drei Parameter (A_2, A_3, A_4), die an die Werte d, Δ und V angepaßt werden müssen. Dies führt zum Beispiel auf ein Polynom vierter Ordnung für den Parameter A_4 , dessen Nullstellen numerisch bestimmt werden können. Die reelle Lösung ist die hier gesuchte, aus der sich die beiden anderen Parameter berechnen lassen. Bei dieser Parametrisierung bleiben die Abstände d_1 und d_2 der Minima vom Sattelpunkt jedoch nicht erhalten, sondern nur der Abstand der Minima voneinander. Die im weiteren verwendete Abstandsfunktion zweier auf die Einheitsmasse m_1 transformierter Konfigurationen \mathbf{y} und \mathbf{z} ist durch

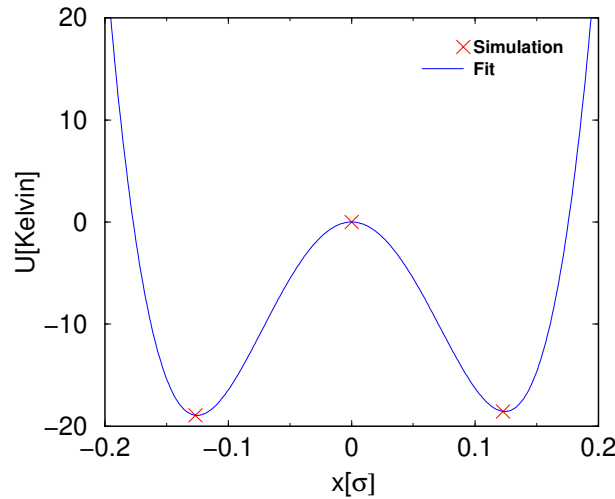


Abbildung 5.4: Vergleich des gemessenen Potentials (x) mit den daran nach Gleichung (5.22) angepassten Kurven. Die Potentialparameter werden so bestimmt, daß die geometrischen Werte der Asymmetrie, der Barrierenhöhe und der Abstand der Minima erhalten bleiben.

$$d = \sqrt{(\mathbf{y} - \mathbf{z})^2} = \left(\sum_{i=1}^{3N} (y_i - z_i)^2 \right)^{1/2} \quad (5.28)$$

gegeben. Diese Transformation hat den Vorteil, daß man nur noch eine Masse betrachtet, was zum Beispiel die quantenmechanische Berechnung der Energieniveaus mit der Testoszillatormethode erst ermöglicht. In Abbildung 5.4 ist diese Parametrisierung des Potentials des Pfades anhand eines Beispiels dargestellt.

5.3 Ergebnisse

Bei der Durchführung der Simulationen muß man zwischen verschiedenen Anforderungen abwägen. Auf der einen Seite sollen die Systeme groß genug sein, um keine Finite-Size-Effekte zu erhalten, auf der anderen Seite benötigt man eine möglichst gute Statistik der gefundenen Ereignisse (Einzel- beziehungsweise Doppelmulden). Außerdem soll auch die Kühlrate klein sein, um den experimentellen Gegebenheiten nahe zu kommen. Mit der Größe des Systems steigt jedoch der Aufwand an Rechenzeit pro gefundenem Ereignis an, zum Beispiel wächst der Aufwand für die Diagonalisierungen der Hesse-Matrizen wie N^3 an, außerdem steigt der benötigte Speicherplatz wie N^2 an. Da die Ergebnisse ohne eine hinreichende Statistik nur von geringem Nutzen sind, haben wir uns dafür entschieden, relativ kleine Systeme mit einer hohen Kühlrate zu simulieren, dafür jedoch viele dieser Systeme.

Es wurden Konfigurationen mit $N = 1000$ Teilchen simuliert, einer Größenordnung, in der sich auch in einem ähnlichen Modell [43] keine Finite-Size-Effekte bei der Bestimmung physikalischer Meßgrößen mehr bemerkbar machen. Größen wie die Participation Ratio bleiben natürlich von der Systemgröße abhängig. Insgesamt wurden 4000 Konfigurationen untersucht.

Jede Konfiguration wurde von einer Temperatur $T = 1400\text{K}$, die deutlich oberhalb der Glastemperatur $T_g = 1153\text{K}$ des Gemischs liegt, mit einer Kühlrate von $5.0 * 10^{12}\text{K/s}$ linear auf eine Temperatur $T = 30\text{K}$ abgekühlt. Diese Kühlrate ist — wie in allen Simulationen — um einige Zehnerpotenzen höher als in Experimenten, jedoch lassen sich aufgrund des kleinen Zeitschrittes bei der Integration der Bewegungsgleichungen keine realistischen Kühlraten realisieren. Auch genügt es nicht, wie schon oben erwähnt, das System nur von einer Temperatur minimal über der Glastemperatur auf eine Temperatur minimal darunter abzukühlen, da dieser Übergang in den Modellen der Molekulardynamik bei den realisierbaren Kühlraten nicht scharf ausgeprägt ist [43]. Um Rechenzeit zu sparen, wird das Minimum der potentiellen Energie dann mit einem Gradientenabstiegsverfahren bestimmt.

In den nächsten Abschnitten werden zuerst die Ergebnisse für die lokalisierten, niedrigfrequenten Schwingungen besprochen, dann diejenigen der Doppelmulden und speziell der Tunnelsysteme.

5.3.1 Die Potentialparameter der niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen

Die lokalisierten und niedrigfrequenten Schwingungen wurden — wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben — bestimmt und deren Potential ausgemessen, wobei die Ruhelage der Teilchen als Koordinatenursprung dient. Als Kriterium für die Lokalisierung wurde eine Inverse Participation Ratio kleiner als 0.1 gewählt und eine maximale Frequenz $\omega = \sqrt{5.0}$ in reduzierten Einheiten festgelegt. Dies entspricht einer Anregungsenergie $E = \hbar\omega$ von 27 Kelvin. Die Größenordnung dieser Werte wurden aus einem Finite-Size-Scaling bestimmt. Bestimmt man für verschiedene Systemgrößen die IPR als Funktion der Frequenz ω , schneiden sich diese Kurven ungefähr in einem Punkt, der diese Kriterien festlegt. Man findet pro Konfiguration mit $N = 1000$ Teilchen etwa 3.4 Schwingungen, die diesen Kriterien entsprechen. Die Ergebnisse für die Verteilungen der Potentialparameter dieser Schwingungen in der (A_2, A_3, A_4) -Form sind in Abbildung 5.5 dargestellt, die daraus bestimmten Verteilungen in der (D_1, D_2, D_4) -Form findet man in Abbildung 5.6.

Der Parameter A_2 wird aufgrund der harmonischen Näherung (5.15) gerade durch die Frequenzen gegeben, $A_2 = \frac{1}{2}\omega^2$. Diese Relation ist für die bestimmten Frequenzen und Parameter sehr gut erfüllt. Der Parameter A_4 ist im Gegensatz zu den Annahmen des Soft-Potential-Modells und den beiden Mean-Field-Modellen breit verteilt². Diese Verteilung macht sich speziell bei größeren Auslenkungen, wo sie dominiert, bemerkbar. Der Parameter A_3 hat wie die Verteilung von D_1 ein Maximum an der Stelle $A_3 = D_1 = 0$. Es treten also bevorzugt symmetrische Einzelmulden auf, während man in den entsprechenden Verteilungen der Mean-Field-Modelle ein lokales Minimum an dieser Stelle erhält und somit bevorzugt asymmetrische Einzelmulden beobachtet. Da die Asymmetrien relativ klein sind, wird der Parameter D_2 gegenüber A_2 nur sehr leicht zu kleineren und negativen Werten verschoben. Die D_4 -Verteilung entspricht natürlich der A_4 -Verteilung. Variiert man die Grenzen für die IPR und die maximale Frequenz, ändern sich natürlich auch die Verteilungen. Die Form der

²In den Mean-Field-Modellen ließe sich eine Verteilung dieses Potentialparameters durch einen verteilten Parameter a_4 des stabilisierenden Potentials erhalten. Die Verteilung von $A_4 = D_4$ ergäbe sich damit jedoch nicht aus der kollektiven Wechselwirkung, sondern aus einer Annahme über die Form des lokalen, stabilisierenden Potentials.

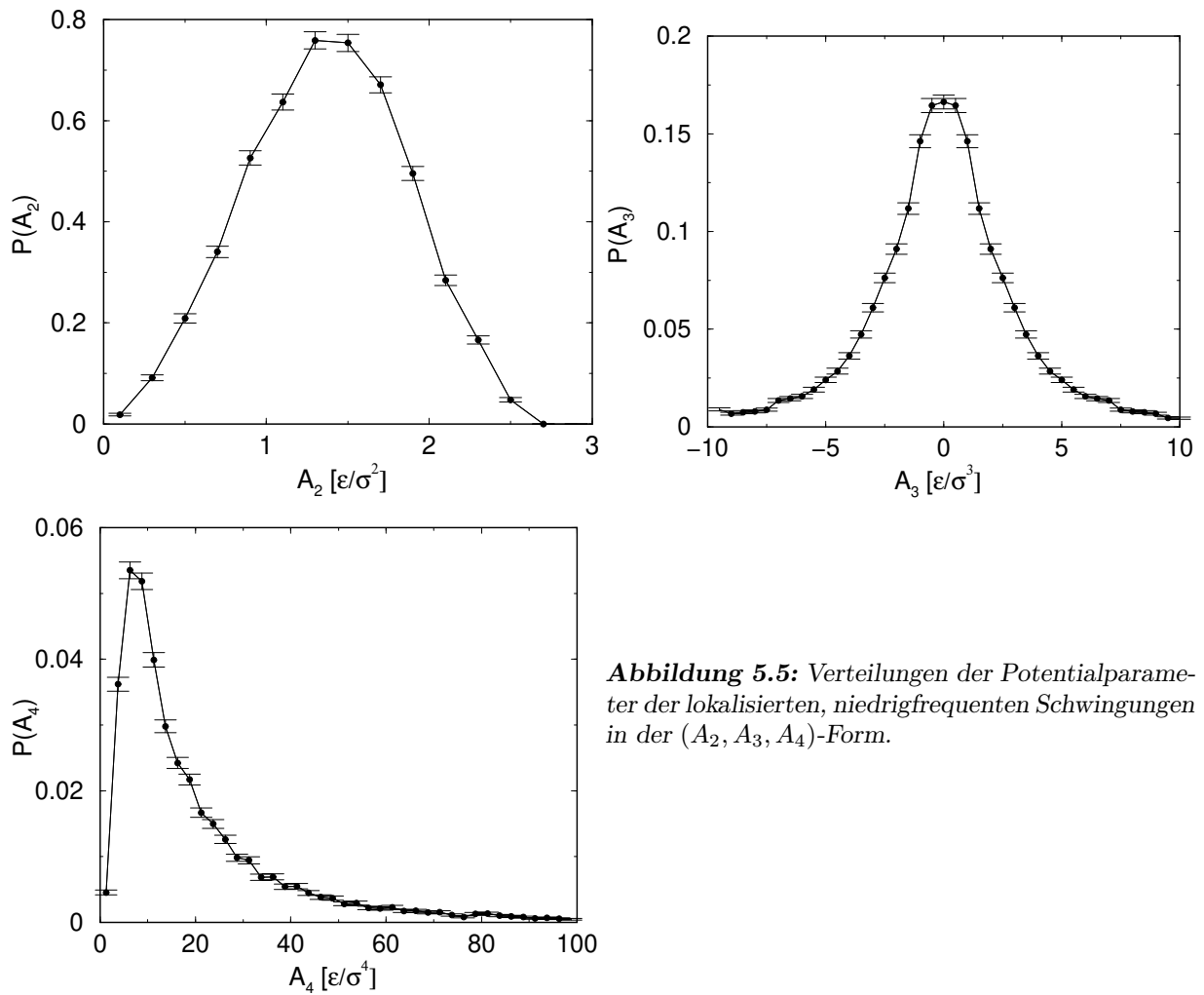


Abbildung 5.5: Verteilungen der Potentialparameter der lokalisierten, niedrigfrequenten Schwingungen in der (A_2, A_3, A_4) -Form.

Verteilungen und damit der prinzipielle Unterschied zu den Mean-Field-Modellen bleibt jedoch bestehen.

Um die Korrelationen dieser Verteilungen zu bestimmen, wurden wieder die Korrelationskoeffizienten, zum Beispiel für A_2 und A_4

$$K_{kl}(m) = \frac{\langle (A_2^k - \langle A_2^k \rangle(m))(A_4^l - \langle A_4^l \rangle(m)) \rangle(m)}{\sqrt{\langle A_2^{2k} \rangle(m) - (\langle A_2^k \rangle(m))^2} \sqrt{\langle A_4^{2l} \rangle(m) - (\langle A_4^l \rangle(m))^2}}, \quad (5.29)$$

als Funktion der Anzahl m der Einzelmulden bestimmt. Für ungerade Potenzen von A_3 und D_1 verschwinden diese Koeffizienten, da die Parameter symmetrisch um Null verteilt sind. Aus diesem Grund wurden die Beträge dieser Parameter verwendet. Bei der Bestimmung der Koeffizienten muß man sich auf Gebiete beschränken, in denen nur Einzel-, aber keine Doppelmulden auftreten können, damit durch die Grenzen dieser Gebiete keine Korrelationen induziert werden. Das heißt, die erste Ableitung des Potentials soll nur eine Nullstelle aufweisen. In der (D_1, D_2, D_4) -Parametrisierung erhält man hieraus die Bedingung

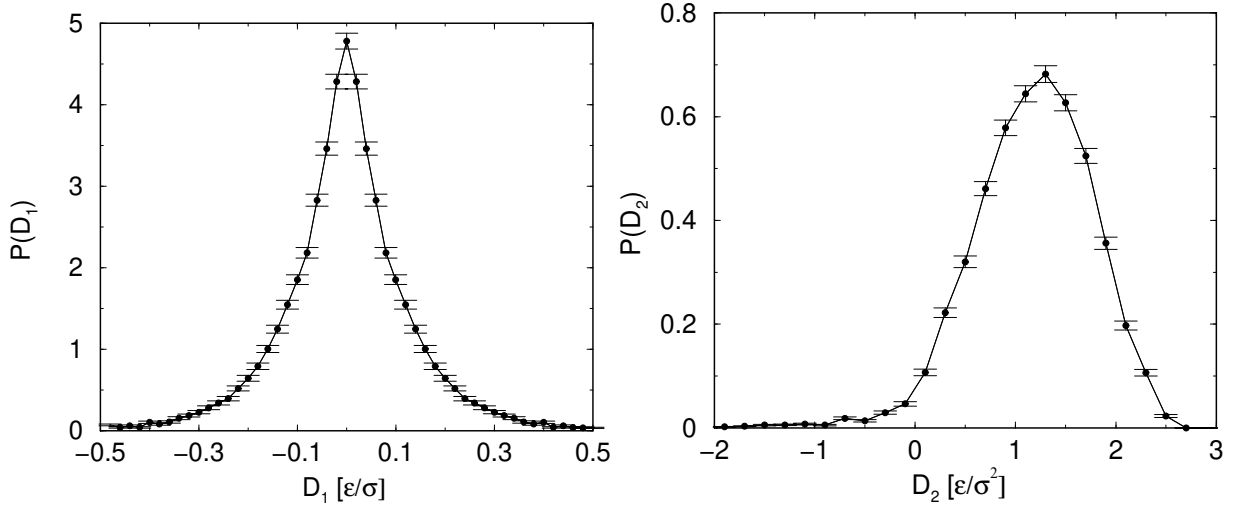


Abbildung 5.6: Verteilungen der Potentialparameter der lokalisierten, niedrigfrequenten Schwingungen in der (D_1, D_2, D_4) -Form. Die Verteilung des Parameters D_4 entspricht der von A_4 .

$$-D_2^3 < \frac{27}{8} D_4 D_1^2, \quad (5.30)$$

die für positive D_2 (und D_4) für alle Werte von D_1 erfüllt ist. In der (A_2, A_3, A_4) -Parametrisierung ergibt sich das Kriterium

$$A_3^2 < \frac{64}{9} A_2 A_4. \quad (5.31)$$

Um dieser Bedingung zu genügen, wurden die Korrelationen in den Parameterbereichen $A_2 > 0.1$, $A_4 > 10.0$ und $|A_3| < 8/3$, vergleiche Abbildung 5.7 rechts, sowie $A_2 > 1.0$, $A_4 > 1.0$ und $|A_3| < \sqrt{32/9}$, vergleiche Abbildung 5.7 links, bestimmt. Es zeigt sich, daß die Potentialparameter in beiden Parametrisierungen korreliert sind. Die Parameter A_2 und $|A_3|$ sowie A_4 und $|A_3|$ sind nur schwach, die Verteilungen von A_2 und A_4 dagegen sind deutlich negativ korreliert. Das bedeutet, daß man in Mulden mit einem Wert von A_2 kleiner (größer) als der Erwartungswert, bevorzugt einen Wert des Parameters A_4 größer (kleiner) als der entsprechende Erwartungswert findet. Gerade die niedrigfrequenten Schwingungen weisen also große Anharmonizitäten auf, was anschaulich klar ist. Auch in der (D_1, D_2, D_4) -Parametrisierung sind die Parameter nicht unkorreliert, vergleiche Abbildung 5.7. Verändert man die Grenzen für die IPR und die maximale Anregungsenergie, ändern sich natürlich auch die Werte der Korrelationskoeffizienten. Es wurde jedoch kein Bereich gefunden, in dem die Parameter voneinander unabhängig sind.

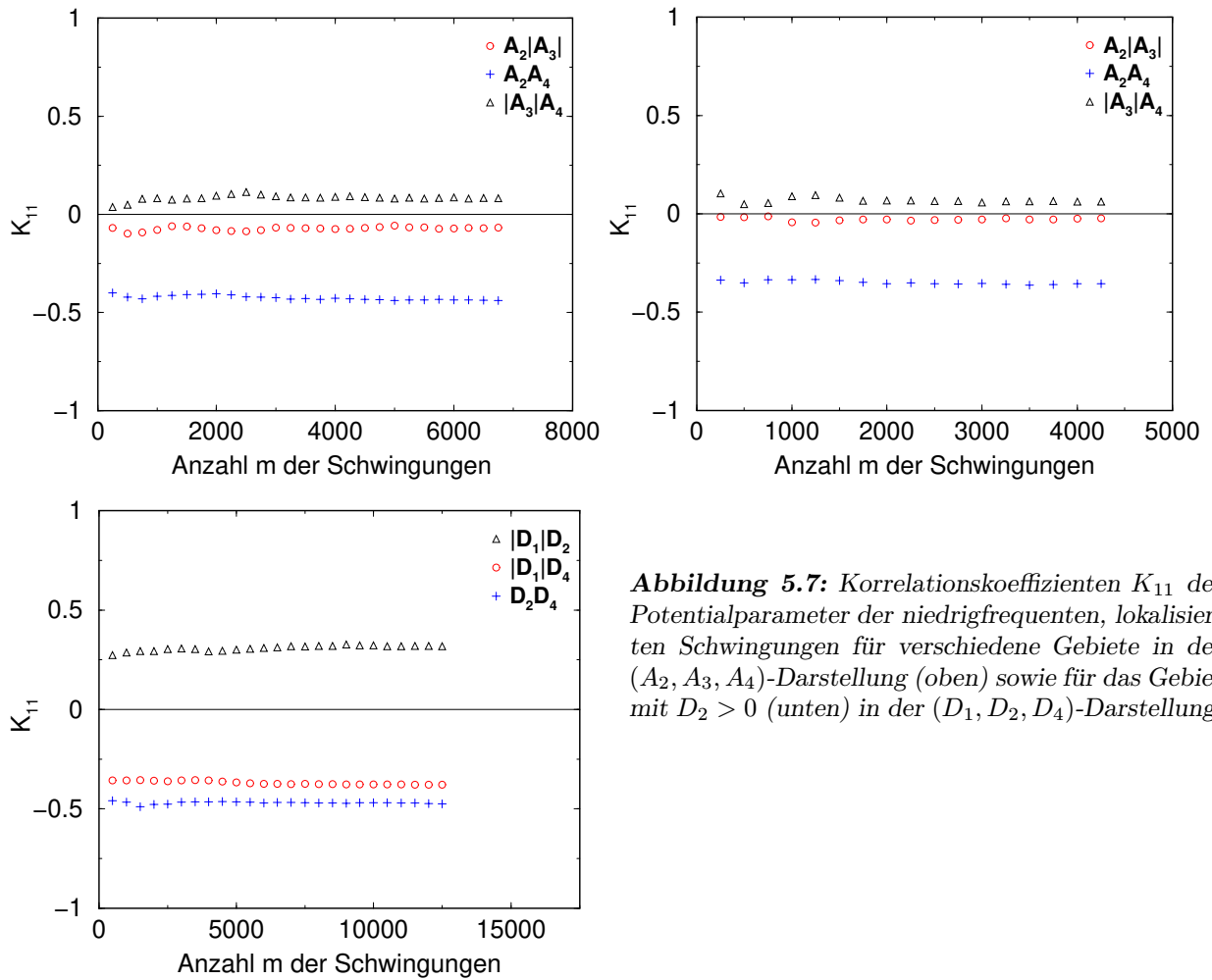


Abbildung 5.7: Korrelationskoeffizienten K_{11} der Potentialparameter der niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen für verschiedene Gebiete in der (A_2, A_3, A_4) -Darstellung (oben) sowie für das Gebiet mit $D_2 > 0$ (unten) in der (D_1, D_2, D_4) -Darstellung.

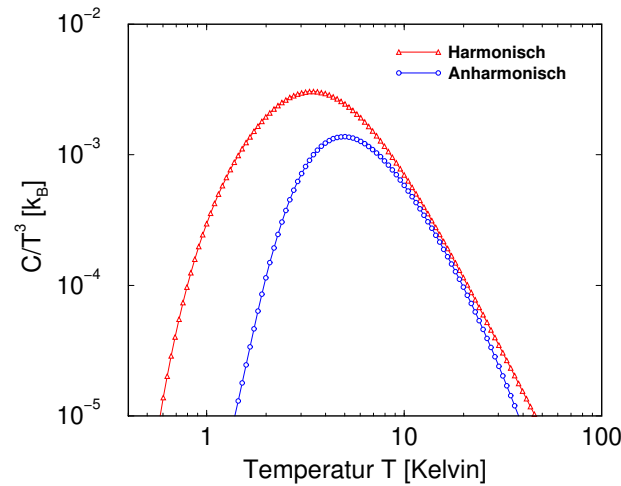


Abbildung 5.8: Beitrag der niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen zur Wärmekapazität C des Systems in der harmonischen Näherung und unter Berücksichtigung von Anharmonizitäten

5.3.2 Der Beitrag der niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen zur Wärmekapazität

Der Beitrag der niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen zur Wärmekapazität des Systems kann in zwei verschiedenen Näherungen bestimmt werden. Zum einen kann dieser Beitrag wieder mit der Methode der Testoszillatoren, die in Kapitel 7.2 beschrieben wird, berechnet werden und zum anderen aus den erhaltenen Eigenfrequenzen ω . Diese hat man in der harmonischen Näherung gewonnen, man betrachtet also harmonische Oszillatoren mit Energieniveaus $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$. Die innere Energie eines solchen Oszillators ist durch

$$\begin{aligned} U &= \frac{\sum_n E_n \exp(-\beta E_n)}{\sum_n \exp(-\beta E_n)} \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \end{aligned} \quad (5.32)$$

gegeben, so daß man für die Wärmekapazität

$$C(T) = k_B(\beta\hbar\omega)^2 \frac{\exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} \quad (5.33)$$

erhält. Diese wird dann für das System durch eine Mittelung über alle Wärmekapazitäten der harmonischen Oszillatoren bestimmt.

Unter Verwendung der gemessenen Potentialparameter kann man mit der Methode der Testoszillatoren die Wärmekapazität nach Gleichung (3.56) bestimmen. Die mit dieser Methode berechneten Energieniveaus weichen deutlich von denen der harmonischen Näherung ab, da man hier auch Anharmonizitäten berücksichtigt. Diese sind, wie man den Korrelationskoeffizienten in Abbildung 5.7 entnimmt, gerade für kleine Werte von A_2 und damit der Frequenz

ω groß. Daher entsprechen kleine Werte der in der harmonischen Näherung bestimmten Frequenzen im allgemeinen nicht kleinen Anregungsenergien, die mit der Testoszillatormethode bestimmt worden sind, und umgekehrt. Insgesamt erhält man bei Berücksichtigung der Anharmonizitäten jedoch eine Verschiebung des Energiespektrum zu höheren Energien. Die kleinsten auftretenden harmonischen Frequenzen liegen im Bereich $\omega = \sqrt{0.05}$, was einer Anregungsenergie $E_1 \approx 3$ Kelvin entspricht, während die kleinsten mit den Testoszillatoren berechneten Energien bei ungefähr $E_1 = 6$ Kelvin liegen. Im diesem Bereich findet man jedoch nur einzelne Werte, der Großteil der Anregungsenergien liegt über $E_1 = 15\text{K}$, die größten Werte liegen bei etwa $E_1 = 40\text{K}$, während man für die maximale Frequenz $\omega = \sqrt{5.0}$ eine Anregungsenergie $E_1 \approx 27\text{K}$ erhält.

Abbildung 5.13 zeigt die auf diese beiden Weisen bestimmten Wärmekapazitäten C in einem doppeltlogarithmischen C/T^3 gegen T Diagramm. Die mit der Testoszillatormethode bestimmte Wärmekapazität ist aufgrund der Berücksichtigung von Anharmonizitäten im wesentlichen zu höheren Temperaturen verschoben. Deutlich zu sehen ist in beiden Kurven der Bosonen-Peak, der im erwarteten Temperaturbereich liegt. Ein Vergleich mit experimentellen Daten für dieses Material wäre wünschenswert, dem Autor sind jedoch keine Meßdaten bekannt. Für hohe Temperaturen strebt die in harmonischer Näherung bestimmte Wärmekapazität in Übereinstimmung mit dem Gesetz von Dulong und Petit gegen die Boltzmannkonstante. Dies ergibt sich aus einer Entwicklung $(\beta\hbar\omega) \rightarrow 0$ in Gleichung (5.33). Da man mit der Methode der Testoszillatoren nur die untersten Energieniveaus in befriedigender Näherung bestimmt hat, erhält man dieses Verhalten hier nicht.

5.3.3 Die Potentialparameter der Doppelmulden

Die Doppelmulden wurden wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben gesucht. Dazu wurden zunächst die Teilchen bestimmt, die an den niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen teilnehmen. Als Kriterium für diese wurde $\omega < \sqrt{12}$ und $\text{IPR} < 0.2$ gewählt und es wurden jeweils die 6 Teilchen, die am stärksten an diesen Schwingungen beteiligt sind, bestimmt. Die Grenzen für die IPR und die Frequenz wurden hier mit Absicht höher als bei der Bestimmung der Potentialparameter gewählt und an unser heuristisches Verfahren so angepaßt, daß man mit diesem alle interessierenden Doppelmulden findet, die man auch mit dem Verfahren von Heuer und Silbey erhält (und einige mehr). Einige Teilchen sind dabei an mehreren dieser Schwingungen beteiligt, wodurch der numerische Aufwand wieder sinkt. Für jedes dieser Teilchen wurde dann 5-mal mit dem Algorithmus, der schon in Abschnitt 5.2.3 beschrieben wurde, nach einem neuen Minimum gesucht. Die Parameter für dieses heuristische Verfahren wurden dabei wie folgt festgelegt: Die Anzahl nN der nächsten Nachbarn, die mit dem Teilchen um einen Abstand d_0 aus ihrer Ruhelage ausgelenkt werden, wird gleichverteilt aus einem Intervall $[5, 18]$ gewählt. Der Abstand d_0 wird davon unabhängig, aber ebenfalls gleichverteilt aus einem Intervall $[0.2, 0.7]$ in Einheiten von σ ausgewürfelt. Da man mit diesem heuristischen Verfahren vor allem die Doppelmulden mit einer geringen Asymmetrie findet, die man auch mit dem Algorithmus von Heuer und Silbey erhält, aber nicht alle Mulden mit Asymmetrien im Bereich einiger hundert Kelvin, wurden nur die Mulden mit einer Asymmetrie $\Delta < 10$ Kelvin analysiert. Auf diese Weise wurden für die 4000 Konfigurationen mit jeweils $N = 1000$ Teilchen 6782 dieser Doppelmulden gefunden. Die geometrischen Werte der Asymmetrie Δ ,

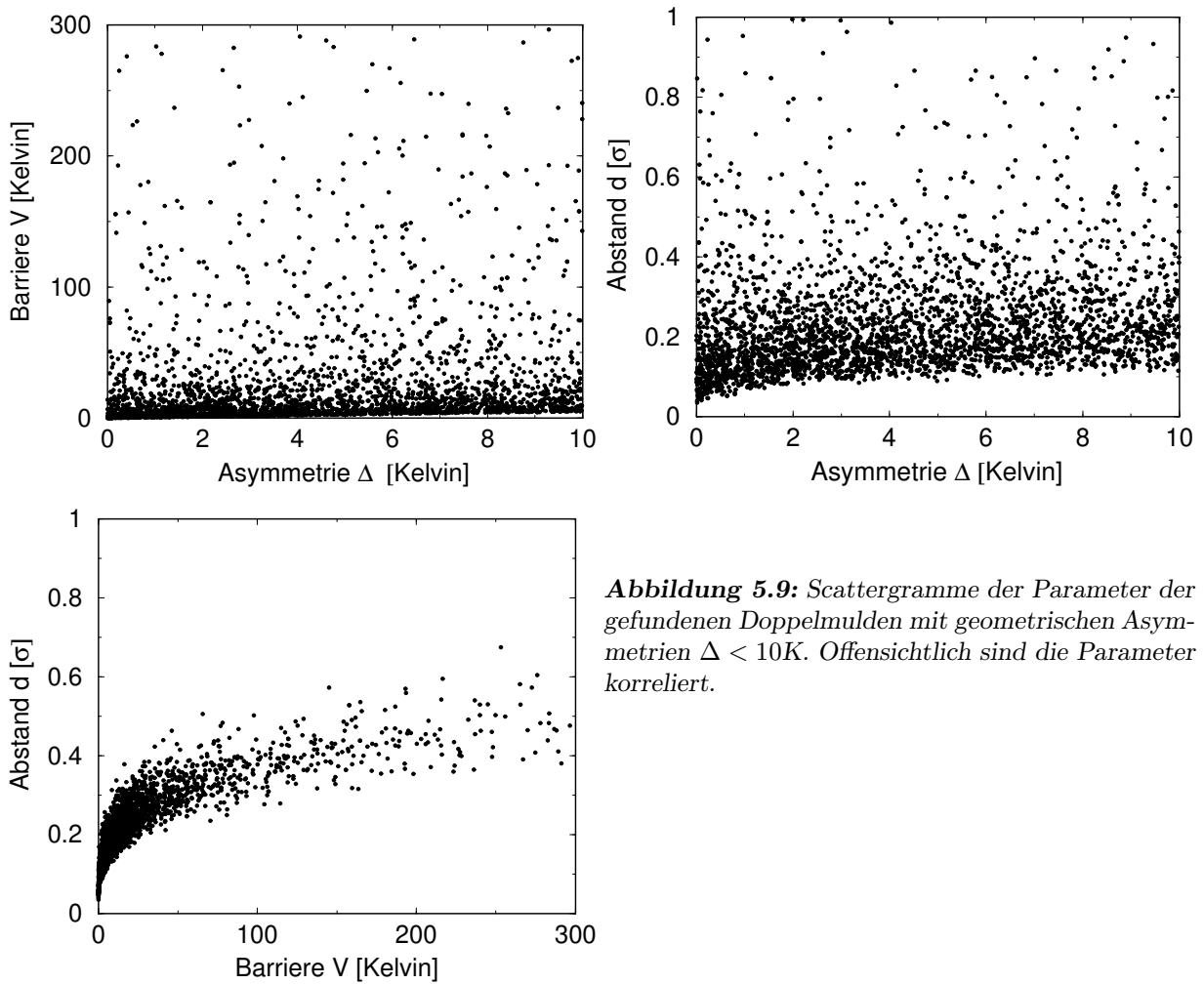


Abbildung 5.9: Scattergramme der Parameter der gefundenen Doppelmulden mit geometrischen Asymmetrien $\Delta < 10K$. Offensichtlich sind die Parameter korreliert.

der Barrierenhöhe V und des Abstandes d sind in Scattergrammen in Abbildung 5.9 dargestellt. Man findet bevorzugt Doppelmulden mit kleinen Asymmetrien, Barrierenhöhen und Abständen; diese Parameter sind also positiv korreliert, wobei diese Korrelationen im Fall der Barriere und des Abstandes besonders stark ausfallen. Vergleicht man dies mit den Verhältnissen in den Tunnelsystemen des Mean-Field-Modells mit Translationsinvarianz, siehe Abbildung 3.14, ergibt sich eine gute qualitative Übereinstimmung, die sich auch in den Verteilungen der Potentialparameter zeigt.

Die erhaltenen Verteilungen für die (A_2, A_3, A_4) -Parametrisierung findet man in Abbildung 5.10 und für die (D_1, D_2, D_4) -Form in 5.11. Die Potentialparameter wurden so bestimmt, daß die geometrischen Werte der Asymmetrie, der Barrierenhöhe und der Abstand durch den Potentialverlauf reproduziert werden. Als Ursprung wird hierzu der Sattelpunkt beziehungsweise das lokale Maximum gewählt. Da die Krümmung, also die zweite Ableitung, an dieser Stelle negativ ist, erhält man negative Werte für A_2 . In der Verteilung des Parameter A_3 ergibt sich ein Maximum an der Stelle $A_3 = 0$, das heißt es treten mit der größten Wahrscheinlichkeit symmetrische Mulden auf. Der Parameter $A_4 = D_4$ ist hier wie im Fall der Einzelmulden aber im Gegensatz zu den Annahmen des Soft-Potential-Modells und den Gegebenheiten in

den Mean-Field-Modellen breit verteilt. Vergleicht man jedoch die Verteilungen der Parameter D_1 und D_2 mit denen des Modells mit Translationsinvarianz, stellt man eine qualitative Übereinstimmung fest. Die Verteilung des Parameters D_1 hat in beiden Modellen ein Maximum bei $D_1 = 0$, die hier keine Spitze aufweist, da wir nur sehr symmetrische Mulden betrachten. Die D_2 -Verteilung ist dagegen wie im Modell mit Translationsinvarianz, aber im Gegensatz zum Modell in Kapitel 3 breit verteilt. Auch hier sind wieder die Korrelations-

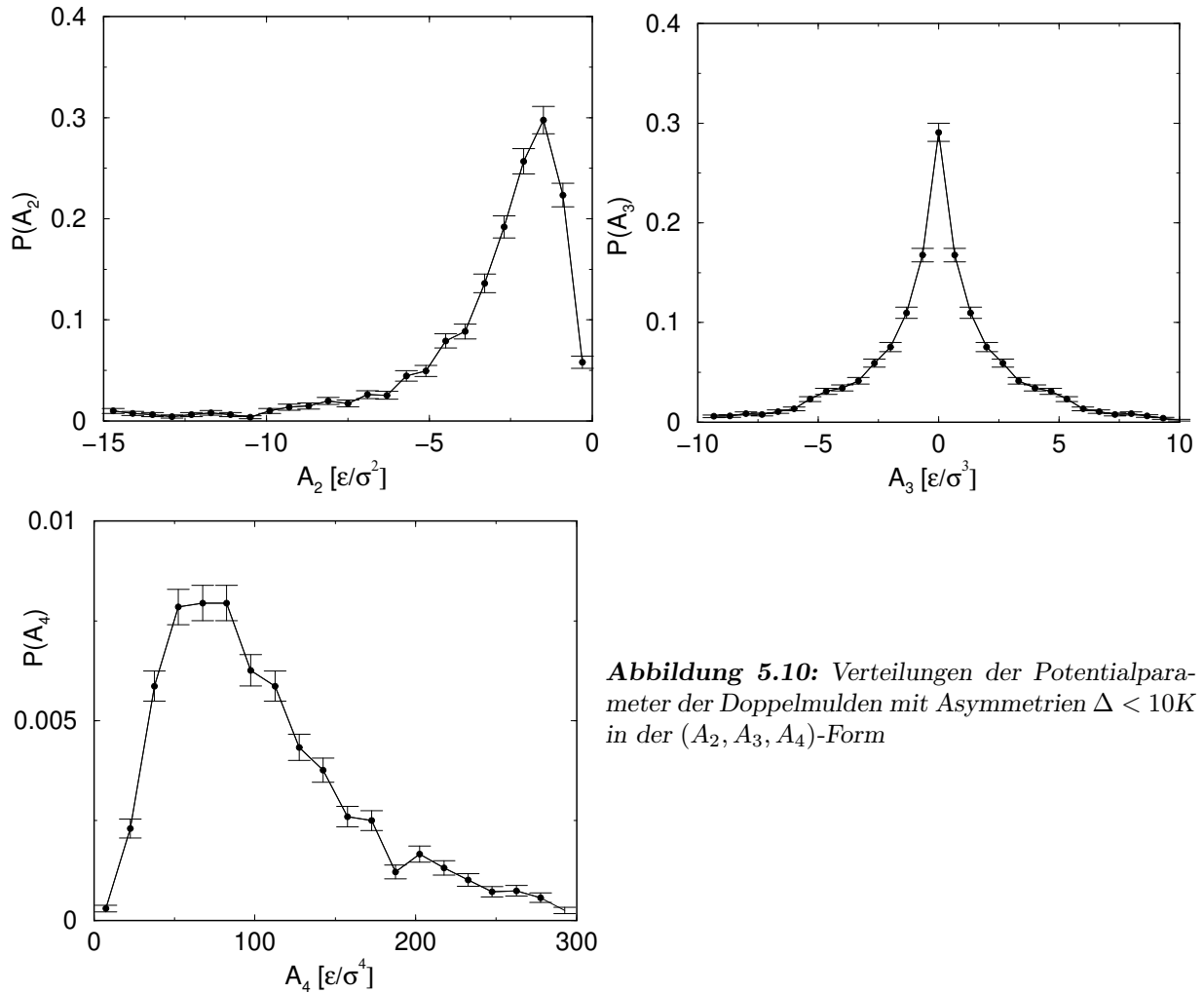


Abbildung 5.10: Verteilungen der Potentialparameter der Doppelmulden mit Asymmetrien $\Delta < 10K$ in der (A_2, A_3, A_4) -Form

koeffizienten nach Gleichung (3.48) bestimmt worden, wobei aufgrund der Symmetrien die Beträge der Parameter A_3 und D_1 betrachtet wurden. Das Gebiet, in dem nur Doppelmulden auftreten können, so daß durch die Grenzen keine Korrelationen verursacht werden, ist in der (A_2, A_3, A_4) -Parametrisierung einfach durch $A_2 < 0$, $A_4 > 0$ und beliebiges A_3 gegeben. In der (D_1, D_2, D_4) -Form wird dieser Bereich durch

$$-D_2^3 > \frac{27}{8} D_4 D_1^2 \quad (5.34)$$

festgelegt. Um dieser Bedingung zu genügen, wurden die Korrelationen in den Bereichen

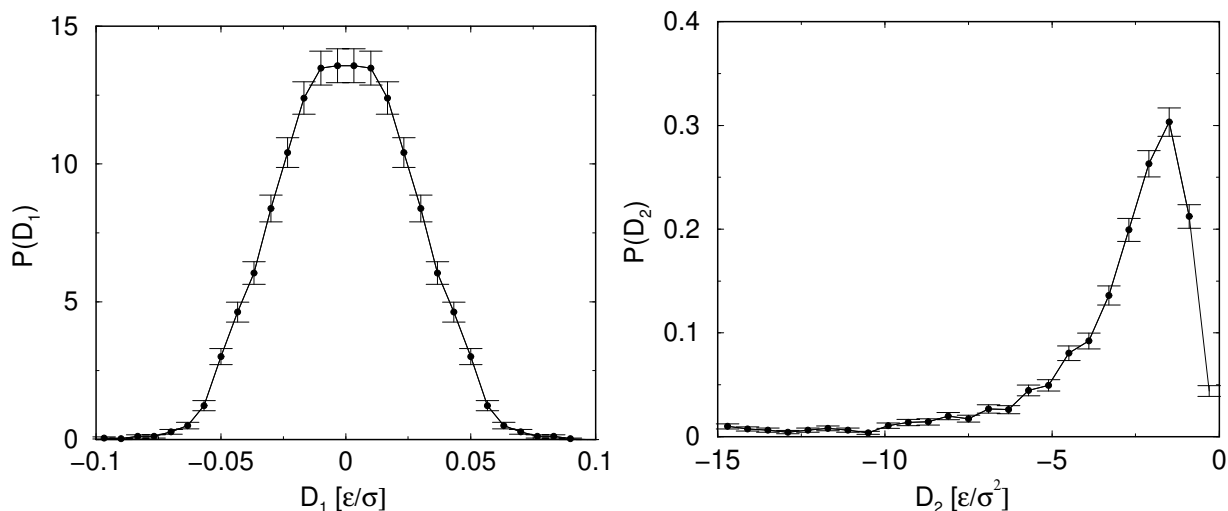


Abbildung 5.11: Verteilungen der Potentialparameter der Doppelmulden mit Asymmetrien $\Delta < 10K$ in der (D_1, D_2, D_4) -Form. Die Verteilung des Parameters D_4 entspricht der von A_4 .

$|D_1| < 0.05$, $D_4 < 300$ und $D_2 < -1.4$, vergleiche Abbildung 5.12 links, sowie $|D_1| < 0.01$, $D_4 < 300$ und $D_2 < -0.5$, vergleiche Abbildung 5.12 rechts, bestimmt. Man sieht, daß die Korrelationen der Parameter $|D_1|$ und D_2 sowie $|D_1|$ und D_4 deutlich kleiner werden, wenn man den Wertebereich von D_1 so einschränkt, daß $P(D_1)$ in guter Näherung konstant ist. Dies ist jedoch gerade der Bereich, in dem die Tunnelsysteme auftreten. Dieses Verschwinden der Korrelationen folgt jedoch lediglich daraus, daß $P(D_1)$ näherungsweise konstant ist und D_1 in diesem Bereich nur sehr kleine Werte annimmt. Dies sieht man folgendermaßen: Die gemeinsame Verteilung beispielsweise der Parameter D_1 und D_2 , $P(D_1, D_2)$ läßt sich mit der bedingten Wahrscheinlichkeit $P(D_1|D_2)$ schreiben als

$$P(D_1, D_2) = P(D_1|D_2)P(D_1), \quad (5.35)$$

wobei die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(D_1)$ symmetrisch und in guter Näherung konstant ist. Entwickelt man diese bedingte Wahrscheinlichkeit um $D_1 = 0$, erhält man

$$P(D_2|D_1) = P(D_2|0) + \frac{\partial}{\partial D_1} P(D_2|D_1) \Big|_{D_1=0} D_1 + \frac{\partial^2}{\partial D_1^2} P(D_2|D_1) \Big|_{D_1=0} D_1^2 + \mathcal{O}(D_1^3). \quad (5.36)$$

Berechnet man mit dieser Entwicklung und $P(D_1) = \text{const}$ den Erwartungswert

$$\langle |D_1|D_2 \rangle = P(D_1) \int dD_1 dD_2 P(D_2|D_1) |D_1| D_2, \quad (5.37)$$

sieht man, daß die Summanden mit ungeraden Potenzen von D_1 verschwinden. Man erhält daher

$$\langle |D_1|D_2 \rangle = \langle |D_1| \rangle \langle D_2 \rangle + \mathcal{O}(D_1^4), \quad (5.38)$$

wenn die Ableitungen der bedingten Wahrscheinlichkeiten nicht zu groß werden. Daraus folgt, daß die Korrelationen in diesem Bereich nicht sichtbar sind. Im allgemeinen sind die Potentialparameter jedoch korreliert, dies gilt (A_2, A_3, A_4) -Form. Im Bereich sehr kleiner D_1 , also in

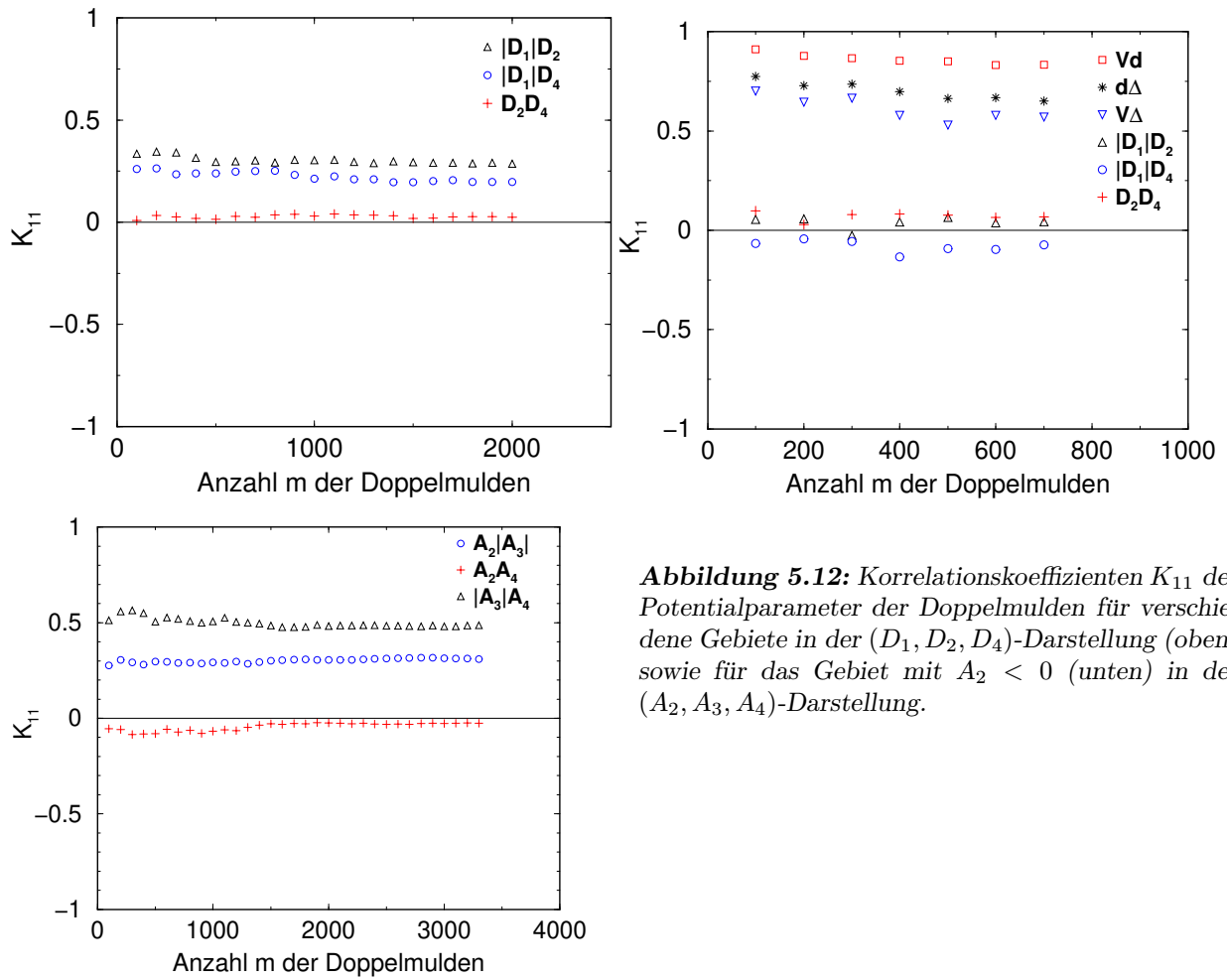


Abbildung 5.12: Korrelationskoeffizienten K_{11} der Potentialparameter der Doppelmulden für verschiedene Gebiete in der (D_1, D_2, D_4) -Darstellung (oben) sowie für das Gebiet mit $A_2 < 0$ (unten) in der (A_2, A_3, A_4) -Darstellung.

dem Bereich, in dem die Tunnelsysteme auftreten, sind die Barrierenhöhe V , die Asymmetrie Δ und der Abstand d positiv korreliert. Man findet zu großen Asymmetrien tendenziell große Barrieren und Abstände und zu großen Barrieren große Abstände, vergleiche Abbildung 5.12 und 5.9. Die Situation entspricht also der im Mean-Field-Modell mit Translationsinvarianz, siehe Abbildung 3.14. Daher sollten auch hier der Tunnelparameter, der in der WKB-Näherung durch $\lambda = d/2\sqrt{2mV/\hbar^2}$ gegeben wird, und die Asymmetrie im Gegensatz zu den Annahmen des Standard-Tunnel-Modells positiv korreliert sein. Da die Tunnelaufspaltung Δ_0 in der WKB-Näherung durch $\Delta_0 = \hbar\omega \exp(-\lambda)$ gegeben ist, wobei ω die mittlere Frequenz der Nullpunktsschwingung in den beiden Mulden bezeichnet, sollte Δ_0 ebenfalls nicht von der Asymmetrie unabhängig sein. Unsere Ergebnisse für dieses Modell widersprechen also den Annahmen des Standard-Tunnel-Modells.

5.3.4 Der Beitrag der Doppelmulden zur Wärmekapazität

Mit der Methode der Testoszillatoren lassen sich auch hier wieder die niedrigsten Energieniveaus der bestimmten Potentiale berechnen. Man findet insgesamt 62 Tunnelsysteme mit einer Energie E_1 des ersten angeregten Zustandes unterhalb von 1 Kelvin gegenüber dem

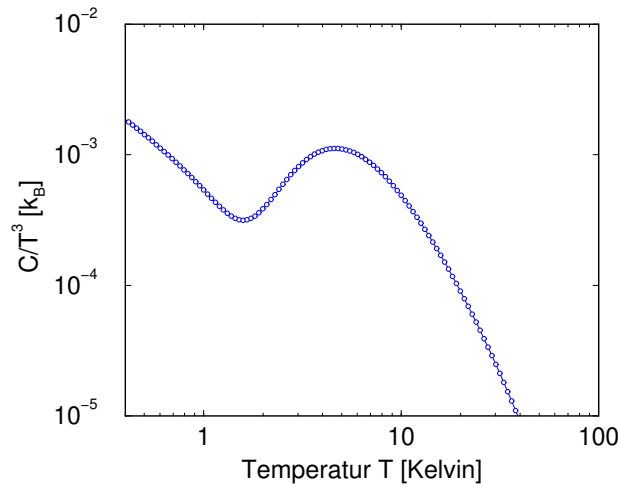


Abbildung 5.13: Beitrag der Doppelmulden zur Wärmekapazität C des Systems

Grundzustand, dessen Energie auf $E_0 = 0\text{K}$ normiert wird. Die kleinste erhaltene Energieanregung liegt dabei im Bereich $E_1 = 0.015\text{K}$. Diese Anzahl entspricht etwa einem dieser Tunnelsysteme pro 65000 Teilchen.

Diese Systeme lassen sich durch geometrische Bedingungen charakterisieren, die qualitativ den Erwartungen entsprechen: Die Barriere V muß hoch genug sein, geometrisch erhält man einen Mindestwert $V \approx 35\text{K}$. Berücksichtigt man auch die Nullpunktsschwingungen in den beiden Einzelmulden nach Gleichung (3.66), ergibt sich ein Wert $V \approx 20\text{K}$. Der Abstand d der beiden Mulden muß größer als $d \approx 0.3\sigma$ sein, wobei die Abstände der beiden Minima vom lokalen Maximum jeweils fast gleich sein müssen. Die Asymmetrien müssen hinreichend klein sein, als maximale Asymmetrie erhält man $\Delta \approx 1.05\text{K}$. Hierbei fällt auf, daß die meisten Tunnelsysteme eine Asymmetrie haben, die geringfügig größer ist als die Energie E_1 des ersten angeregten Zustandes. Die Formel $E_1 = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}$ zur Berechnung dieser Aufspaltung versagt also wie in den Mean-Field-Modellen auch hier.

Auf der Ebene der Potentialparameter bedeuten diese geometrischen Bedingungen, daß die Asymmetrien $|D_1|$ und $|A_3|$ sehr klein sein müssen, $|D_1| < 0.005$, und der Parameter D_2 hinreichend klein, $D_2 < -2.0$. Der Parameter $D_4 = A_4$ spielt keine große Rolle solange er nicht zu groß wird, $D_4 < 200.0$.

Mit diesen Energieniveaus für die Doppelmulden läßt sich dann — wie in Kapitel 3.7 — die Wärmekapazität nach Gleichung (3.56)

$$C(T) = \frac{\partial U}{\partial T} = k_B \left(\frac{\sum_n (\beta E_n)^2 \exp(-\beta E_n)}{Z} - \frac{(\sum_n \beta E_n \exp(-\beta E_n))^2}{Z^2} \right)$$

bestimmen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Im Temperaturbereich zwischen $T = 0.4\text{K}$ und $T = 1\text{K}$ erhält man einen Anstieg der Wärmekapazität ungefähr wie $C \propto T^{1.5}$. Die Größenordnung des Exponenten und die Lage dieses Anstiegs entsprechen den Erwartungen. Auch hier sieht man einen Bosonen-Peak, der durch die höheren Energieniveaus dieser Tunnelsysteme, sowie durch Tunnelsysteme mit größeren Anregungsenergien E_1 verursacht

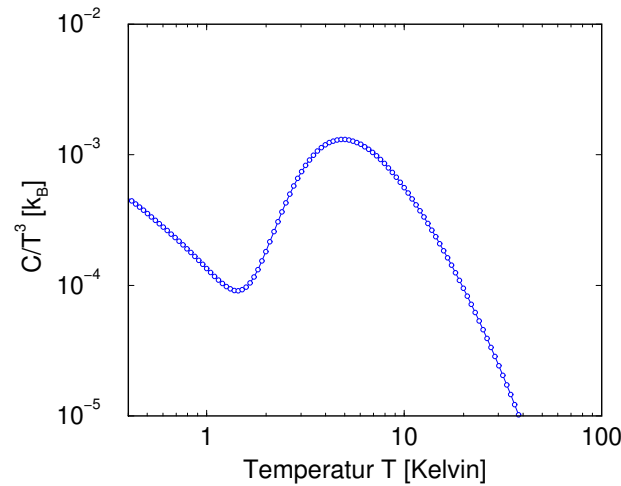


Abbildung 5.14: Wärmekapazität C des Modellsystems im Tieftemperaturbereich unter Vernachlässigung des Beitrags der Phononen.

wird. Die Doppelmulden, die keine Tunnelsysteme sind, wurden hier nicht berücksichtigt. Zusammen mit dem Beitrag der lokalisierten, niedrigfrequenten Schwingungen ergibt sich dann im Tieftemperaturbereich eine Wärmekapazität des Modellsystems, die in Abbildung 5.14 dargestellt ist.

5.3.5 Lokalisierung der Anregungen

Ein Maß für die Lokalisierung der Anregungen ist die Inverse Participation Ratio IPR. Die Anzahl der an einer Schwingung beteiligten Teilchen in einem System der Größe N erhält man daraus als $N * IPR$. Ein anderes Maß für die Lokalisierung ist die effektive Masse M_{eff} [27], die durch

$$M_{\text{eff}} = \frac{m}{\sum_{\alpha=1}^3 (e_{\text{max}}^{\alpha})^2} \quad (5.39)$$

gegeben wird. Hierbei sind e_{max}^{α} die Komponenten des Eigenvektors einer Schwingung in die drei Raumrichtungen des Teilchens, das sich bei dieser Schwingung am stärksten bewegt. Mit m wird die Masse des entsprechenden Teilchens bezeichnet. Da wir die Eigenvektoren für ein transformiertes System mit Teilchen der Einheitsmasse m_1 berechnet haben, ist dies hier die entsprechende Masse. Diese beiden Maße, die effektive Masse und $N * IPR$ stimmen im allgemeinen nur in zwei Grenzfällen überein. Bewegt sich nur ein Teilchen, erhält man $M_{\text{eff}} = 1$ und $N * IPR = 1$, bewegen sich alle Teilchen gleich stark, erhält man $M_{\text{eff}} = N$ und $N * IPR = N$.

Diese beiden Konzepte sind auch auf die Doppelmulden übertragbar, wenn man statt des normierten Eigenvektors den normierten Abstandsvektor verwendet, der ebenso im System mit der Einheitsmasse m_1 berechnet werden kann.

In Abbildung 5.15 sind die so bestimmten effektiven Massen für die niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen und für die Doppelmulden mit Asymmetrien $\Delta < 10$ Kelvin dargestellt. Verwendet man die Größe $N * IPR$ erhält man größere Teilchenzahlen. Man sieht, daß an den

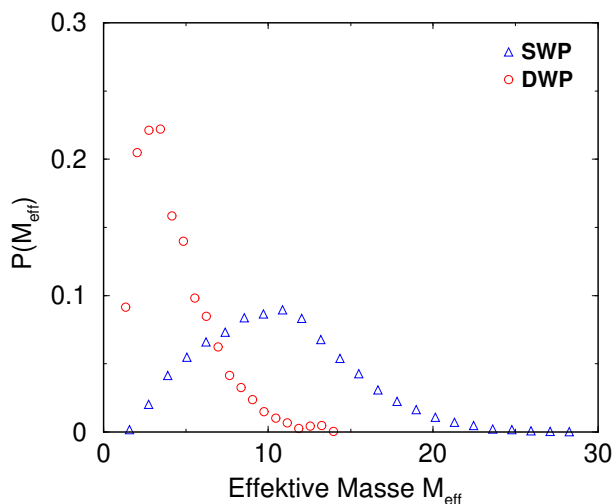


Abbildung 5.15: Verteilung der effektiven Massen der lokalisierten, niedrigfrequenten Schwingungen (SWP) und der Doppelmulden (DWP)

Umlagerungen der Doppelmulden deutlich weniger Teilchen beteiligt sind als an den niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen. Für die Schwingungen wurden in [27], [38] effektive Massen im Bereich von 10 bis 30 Teilchen gefunden, allerdings wurde auch eine höhere maximale IPR verwendet. Für die Doppelmulden mit Asymmetrien kleiner als $\Delta = 600\text{K}$ des hier verwendeten Modellsystems wurden in [8] mit einem ähnlichen Maß für die Lokalisierung Teilchenzahlen bis etwa 20 bestimmt mit einem Maximum bei 2, was gut mit unseren Daten übereinstimmt. In Lennard-Jones Clustern [5] sind mehr Teilchen an den Doppelmulden beteiligt, nämlich bis zu etwa 20 Teilchen jedoch mit einem Maximum bei 10. Es stellt sich jedoch die Frage, inwieweit die Ergebnisse, die unter Verwendung periodischer Randbedingungen gewonnen worden sind mit denen vergleichbar sind, die man für freie Oberflächen erhält. Anschaulich ist es einleuchtend, daß im Fall freier Oberflächen größere Umlagerungen möglich sind.

Für die Tunnelsysteme erhält man in den hier durchgeführten Simulationen eine ganz ähnliche Verteilung wie in Abbildung 5.15, die geringfügig zu kleineren effektiven Massen verschoben ist, das heißt nach dieser Größe für die Lokalisierung sind zwischen 1 und 10 Teilchen an einem Tunnelsystem beteiligt. Verwendet man hingegen das Maß $N * \text{IPR}$, sind an diesen Systemen etwa doppelt so viele Teilchen beteiligt.

5.4 Zusammenfassung

Wir haben mit Hilfe von Molekulardynamik Simulationen amorphe Zustände eines Modellglases in einem Minimum der potentiellen Energie erzeugt und in Hinsicht auf niederenergetische Anregungen untersucht. Die niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen lassen sich in der harmonischen Näherung systematisch bestimmen, und die effektiven Potentiale dieser Schwingungen können in Form eines quartischen Potentials ausgemessen werden. Im Gegensatz zu den Annahmen des Soft-Potential-Modells ist der Parameter $A_4 = D_4$ — wie in anderen Simulationen [30] — breit verteilt, und die Verteilungen der Potentialparameter sind

in beiden Parametrisierungen korreliert. Berechnet man den Beitrag dieser Schwingungen zur Wärmekapazität, erhält man einen Bose-Peak im Temperaturbereich einiger Kelvin, dessen genaue Lage von der verwendeten Näherung abhängt. Benutzt man wie in [30] die harmonische Näherung, liegt dieser bei etwas niedrigeren Temperaturen. Wir berücksichtigen auch Anharmonizitäten des Potentials und erhalten so im allgemeinen höhere Frequenzen für diese Schwingungen, so daß der Bose-Peak zu höheren Temperaturen verschoben ist.

Die Bestimmung der Doppelmulden ist leider sehr viel aufwendiger. Wir haben hierzu zunächst das heuristische Verfahren aus [8] implementiert und an größeren Systemen als in der zitierten Arbeit ($N = 1000$ statt $N = 150$) festgestellt, daß die Teilchen, an denen man wackeln muß, um in ein benachbartes Minimum zu gelangen, gerade diejenigen sind, die an den lokalisierten, niedrigfrequenten Schwingungen beteiligt sind. (In kleinen Systemen sieht man dies nicht, da es dort schwer möglich ist, lokalisierte von delokalisierten Anregungen zu unterscheiden.) Außerdem haben wir die Parameter dieses Algorithmus aus Verteilungen gewählt, um eine mögliche Abhängigkeit der erhaltenen Doppelmulden von diesen zu verringern, und unsere Ergebnisse auch anhand eines anderen heuristischen Verfahrens [44] überprüft. Wir sind daher sehr sicher, daß wir mit dem verwendeten Algorithmus die Doppelmulden mit Asymmetrien $\Delta < 10\text{K}$ finden, die man mit anderen heuristischen Verfahren und mehr Rechenzeit auch erhält.

An die Parameter Barrierenhöhe V , Asymmetrie Δ und Abstand d wird der Verlauf des effektiven Potentials der erhaltenen Doppelmulden wieder in Form eines Polynoms vierter Ordnung angepaßt. Auch hier ist der Parameter $A_4 = D_4$ breit verteilt und man erhält in beiden Parametrisierungen Korrelationen im Gegensatz zum Soft-Potential-, beziehungsweise Tunnel-Modell und zur Arbeit [8]. In der zitierten Arbeit sind 220 Konfigurationen mit jeweils $N = 150$ Teilchen desselben Modellsystems, das in dieser Arbeit verwendet worden ist, untersucht worden. Die Verteilungen der 310 dort gefundenen Doppelmulden mit $\Delta < 800\text{K}$, $V < 600\text{K}$ und $0.1\sigma < d < 1.0\sigma$ werden in der zitierten Arbeit als unkorreliert bestimmt. Daher ist es den Autoren möglich, beliebig viele Doppelmulden und damit auch Tunnelsysteme auszuwürfeln und zu analysieren. Die Analyse ergibt dann eine Bestätigung des Standard-Tunnel-Modells. Wir können die Voraussetzung dieser Analyse, nämlich die Unabhängigkeit der Verteilungen der Potentialparameter, jedoch weder aus den oben besprochenen Daten noch aus solchen, die auf die gleiche Weise wie in [8] bestimmt worden sind, ableiten. Da die Parameter Δ , V und d auch bei einer Einschränkung auf den Bereich kleiner Asymmetrien stark korreliert bleiben, schließen wir analog zum Modell mit Translationsinvarianz, daß auch der Tunnelparameter λ und Δ sowie die Tunnelaufspaltung Δ_0 und Δ korreliert sind, im Gegensatz zu den Annahmen des Standard-Tunnel-Modells.

Berechnet man die Energieniveaus dieser Tunnelsysteme, kann man die Systeme mit einer Aufspaltung des untersten Niveaus $E_1 < 1\text{K}$ bestimmen. Insgesamt erhalten wir nur 62 dieser Systeme bei der Analyse von 4000 Konfigurationen mit jeweils $N = 1000$ Teilchen. Trotz dieser schlechten Statistik ergibt sich ein Anstieg der Wärmekapazität im Temperaturbereich zwischen $T = 0.4\text{K}$ und $T = 1\text{K}$ wie $T^{1.5}$ jedoch mit einem großen Fehler. Insgesamt erhält man für die Wärmekapazität das anomale Verhalten amorpher Festkörper, beobachtet jedoch einen Widerspruch zu den Annahmen des Tunnel-Modells und des Soft-Potential-Modells.

Hinterfragt man die verwendeten Methoden, muß man bedenken, daß man mit einem heuristischen Verfahren nach Doppelmulden sucht. Es ist also trotz aller Bemühungen nicht sicher, daß man alle für das Tieftemperaturverhalten relevanten Doppelmulden findet oder auch nur einen repräsentativen Querschnitt. Außerdem wird das effektive Potential der Dop-

pelmulden lediglich anhand dreier Punkte festgelegt und die Kühlrate, mit der die amorphe Konfiguration erzeugt wird, ist viel zu groß, woran allerdings auch in naher Zukunft kein Weg vorbeiführen wird.

6 Zusammenfassung und Diskussion

In der durchgeführten Arbeit sind zwei verschiedene Typen mikroskopischer Glasmodelle mit numerischen Methoden untersucht worden, deren Ergebnisse hier noch einmal zusammengefaßt und miteinander verglichen werden.

Zum einen wurden zwei Mean-Field-Modelle behandelt, deren effektive Einteilchenpotentiale die Form eines Polynoms vierter Ordnung annehmen. Die Verteilungen der Potentialparameter können in diesen Modellen aus der mikroskopischen Wechselwirkung berechnet werden. Im ursprünglichen Modell ist nur der Parameter D_1 , der im wesentlichen die Asymmetrie der Mulden bestimmt, verteilt und man kann in der replikasymmetrischen Näherung statische Eigenschaften berechnen, die qualitativ denen amorpher Festkörper entsprechen. Aufgrund der Analogie dieses Modells zum Sherrington-Kirkpatrick-Modell der Spinglasphysik bestehen jedoch Zweifel daran, ob in der exakten Lösung überhaupt Doppelmulden auftreten, es stellt sich also die Frage, ob diese nicht nur ein Artefact der replikasymmetrischen Näherung sind. Daher wurden die Verteilungen der Potentialparameter mit Hilfe von Computersimulationen, und damit unter Berücksichtigung von Effekten der Replikasymmetriebrechung, bestimmt. Es wurden Doppelmulden gefunden und keinerlei Anzeichen dafür, daß diese mit wachsender Teilchenzahl verschwinden. Dies stützt die publizierten Ergebnisse, wenn man auch bedenken muß, daß man in Simulationen stets weit vom thermodynamischen Limes, in dem diese Modelle behandelt werden müssen, entfernt ist. Dynamische Eigenschaften amorpher Festkörper lassen sich in diesem Modell nur dann wiedergeben, wenn man auch den Parameter D_2 , und damit die Barrierenhöhen, verteilt wählt. Im ursprünglichen Modell ist dies nur möglich, wenn die lokalen, stabilisierenden Potentiale keinen festen Wert. Diese Verteilung ergibt sich dann jedoch nicht aus der kollektiven Wechselwirkung wie die des Parameters D_1 .

Aus diesem Grund haben wir in Kapitel 3 ein neues Modell, in dem sich sowohl die Verteilung des Parameters D_1 als auch diejenige des Parameters D_2 kollektiv aus der Wechselwirkung ergibt, untersucht. Diese Verteilungen sind in der replikasymmetrischen Näherung und in Computersimulationen bestimmt worden. Letztere zeigen, daß die replikasymmetrische Behandlung nur eine schlechte Näherung für die Verteilungen liefert, trotzdem erhält man aus den verschiedenen Verteilungen qualitativ dasselbe Tieftemperaturverhalten, welches im Beispiel der Wärmekapazität dem amorpher Festkörper entspricht. Je nach Wahl der Parameter des stabilisierenden Potentials variiert Lage und Ausprägung des Bose-Peaks, so daß man auch die Nichtuniversalität der Bose-Peak-Phänomene in unserem wie im ursprünglichen Modell modellieren kann. Während man also typische Tieftemperatureigenschaften in diesem Modell erhält, ergeben sich deutliche Unterschiede zum Standard-Tunnel-Modell. In unserem Modell ist die Verteilung des Tunnelparameters nicht konstant und mit der Asymmetrie korreliert. Daraus folgt, daß auch die Verteilung der Tunnelaufspaltung von der im Tunnel-Modell postulierten abweicht und mit der Asymmetrie korreliert ist.

Der Vorteil dieser Modelle besteht darin, daß man die Verteilungen des Soft-Potential-Modells

aus den mikroskopischen Annahmen berechnen kann. Der Nachteil ist, daß die Modelle keinerlei Geometrie aufweisen, es sind, wie fast alle lösbaren Modelle der Physik ungeordneter Systeme, Mean-Field-Modelle. Um die bestimmten Verteilungen mit denen eines realistischeren Modells zu vergleichen, wurde ein Lennard-Jones-Glas untersucht. Man erhält eine amorphe Konfiguration im Minimum der potentiellen Energie durch Abkühlen aus der flüssigen in die feste Phase mittels Molekulardynamik Simulationen. Die niedrigfrequenten, lokalisierten Schwingungen lassen sich systematisch bestimmen, während man die Doppelmulden mit einem heuristischen Verfahren sucht. Dieses ist der Arbeit [8] entlehnt, jedoch deutlich verbessert worden. Mit den bestimmten Tunnelsystemen und lokalisierten niederenergetischen Schwingungen erhält man den typischen Verlauf der Wärmekapazität, die Verteilungen und Korrelationen der Potentialparameter widersprechen aber auch hier den Annahmen des Soft-Potential-Modells. Der Parameter $A_4 = D_4$, der in diesem als konstant angenommen wird, ist hier wie in anderen Simulationen breit verteilt. Darüberhinaus sind die Verteilungen der Potentialparameter nicht unabhängig. Daraus ergeben sich auch Korrelationen der Asymmetrie, Barrierenhöhe und des Abstands im Widerspruch zu den Annahmen des Standard-Tunnel-Modells. Auch hier muß man sich über die prinzipiellen Schwächen der Simulationen im Klaren sein: Die Kühlrate, mit der die amorphe Konfiguration erzeugt wird, muß beispielsweise deutlich größer als in Experimenten gewählt werden. Außerdem sucht man nur mit einem heuristischen Verfahren nach Doppelmulden.

Vergleicht man die erhaltenen Verteilungen des Modells mit Translationsinvarianz mit denen des Lennard-Jones-Glases, fallen folgende qualitative Unterschiede auf. Zum einen ist der Parameter $A_4 = D_4$ im Lennard-Jones-Glas breit verteilt, was uns realistisch erscheint. Wenn ein breites Spektrum von A_2 -Werten im amorphen Festkörper vorliegt, in dem auch kleine Werte auftreten, und damit energiearme Schwingungen, benötigt man auch ein Spektrum von A_4 -Werten, da im Festkörper nicht beliebig viel Platz zur Verfügung steht. Zum anderen erhält man im Lennard-Jones-Glas vorwiegend symmetrische Einzelmulden, während im Mean-Field-Modell hauptsächlich asymmetrische auftreten. Auch hier erscheinen uns die Verhältnisse im Lennard-Jones-Glas realistischer, wenn man annimmt, daß ein amorpher Festkörper doch recht homogen ist. Im Fall der Doppelmulden und damit der Tunnelsysteme ergibt sich jedoch eine gute Übereinstimmung. Die D_1 -Verteilung ist in beiden Modellen symmetrisch und auch die D_2 -Verteilung ist recht ähnlich, so daß man in beiden Modellen Korrelationen zwischen der Barrierenhöhe, der Asymmetrie und dem Abstand beobachtet.

Es stellt sich die Frage, inwieweit diese Verteilungen überhaupt miteinander vergleichbar sind, da sie auf verschiedene Weisen gewonnen wurden. In den Mean-Field-Modellen erhält man die effektiven Einteilchenpotentiale durch Auslenken eines Teilchens im Feld der anderen. Im Fall des Lennard-Jones-Glases dagegen bestimmt man die Einzelmulden mit der Methode der kleinen Schwingungen in der harmonischen Näherung. Wendet man dieses Verfahren auch auf das Mean-Field-Modell an, ergeben sich nicht dieselben Einteilchenpotentiale, sondern man erhält auch hier beispielsweise eine breite D_4 -Verteilung und findet durch Auslenken entlang der zugehörigen Eigenvektoren keine Doppelmulden. Es sind keine Anzeichen dafür vorhanden, daß die Ergebnisse beider Methoden mit wachsender Teilchenzahl konvergieren. Diese Diskrepanz ist noch nicht verstanden.

7 Anhang

7.1 Transformation der Potentialparameter

Im Soft-Potential-Modell werden die Potentialverläufe der Einzel- und Doppelmulden durch Polynome 4.Ordnung beschrieben:

$$U(z) = C_0 + C_1z + C_2z^2 + C_3z^3 + C_4z^4 \quad (7.1)$$

Wählt man als Ursprung des Koordinatensystems das Minimum einer Einzelmulde oder den Sattelpunkt beziehungsweise eines der Minima einer Doppelmulde, dann gilt $U(0) = U'(0) = 0$ und damit

$$U(y) = A_2y^2 + A_3y^3 + A_4y^4. \quad (7.2)$$

Eine andere Darstellung ist die Form

$$U(x) = D_0 + D_1x + D_2x^2 + D_4x^4, \quad (7.3)$$

die durch die Bedingung $U'''(0)$ charakterisiert wird. Die Festlegung des Ursprungs zu einem gemessenen Potentialverlauf ist in diesem Fall nicht ohne weiteres möglich, daher werden die Potentiale in dieser Arbeit in der Form (7.2) ausgemessen. Hat man die Parameter (A_2, A_3, A_4) bestimmt, erhält man die Werte für (D_1, D_2, D_4) durch eine einfache Transformation. Zu deren Herleitung verschiebt man den Ursprung der Abszisse um x_0

$$y = x - x_0, \quad (7.4)$$

setzt dies in Gleichung (7.2) ein und ordnet das Ergebnis nach Potenzen von x :

$$\begin{aligned} U(y) &= A_2(x - x_0)^2 + A_3(x - x_0)^3 + A_4(x - x_0)^4 \\ &= (A_2x_0^2 - A_3x_0^3 + A_4x_0^4) \\ &+ x(-2A_2x_0 + 3A_3x_0^2 - 4A_4x_0^3) \\ &+ x^2(A_2 - 3A_3x_0 + 6A_4x_0^2) \\ &+ x^3(A_3 - 4A_4x_0) \\ &+ x^4(A_4) \end{aligned} \quad (7.5)$$

Der Beitrag der dritten Potenz von x soll verschwinden, es muß folglich gelten:

$$A_3 - 4A_4x_0 = 0 \implies x_0 = \frac{A_3}{4A_4} \quad (7.6)$$

Setzt man dies für x_0 in Gleichung (7.5) ein und vergleicht mit dem Ausdruck (7.3), ergibt sich für die Potentialparameter:

$$\begin{aligned} D_1 &= -\frac{A_2A_3}{2A_4} + \frac{A_3^3}{8A_4^2} \\ D_2 &= A_2 - \frac{3A_3^2}{8A_4} \\ D_4 &= A_4 \end{aligned} \quad (7.7)$$

Aus diesen Gleichungen oder durch Einsetzen von $x = y - y_0$ in Gleichung (7.3) kann man die umgekehrte Transformation vom Tripel (D_1, D_2, D_4) nach (A_2, A_3, A_4) berechnen. Für eine Einzelmulde ist diese eindeutig, für eine Doppelmulde erhält man drei verschiedene Lösungen, da man drei verschiedene Möglichkeiten hat, den Ursprung von (7.2) festzulegen.

Eine wichtige Frage im Soft-Potential-Modell ist, ob die Potentialparameter voneinander unabhängig verteilt oder ob sie korreliert sind. Hier spielt die Wahl der Darstellung eine wesentliche Rolle. Hat man die Verteilung $P(A_2, A_3, A_4)$ der Parameter in der Form (7.2) bestimmt, erhält man die Verteilung $P(D_1, D_2, D_4)$ aus den Formeln (7.7) mit Hilfe der Jacobideterminante:

$$\begin{aligned} P(A_2, A_3, A_4) &= \left| \frac{\partial(D_1, D_2, D_4)}{\partial(A_2, A_3, A_4)} \right|^{-1} P(D_1(A_2, A_3, A_4), D_2(A_2, A_3, A_4), D_4) \\ &= \left| \frac{2A_4}{A_2} \right| P(D_1(A_2, A_3, A_4), D_2(A_2, A_3, A_4), D_4) \end{aligned} \quad (7.8)$$

Sind die Parameter (A_2, A_3, A_4) also voneinander unabhängig verteilt, gilt dies im allgemeinen nicht mehr für die Parameter (D_1, D_2, D_4) und umgekehrt.

7.2 Die Methode des Testoszillators

Um die physikalischen Eigenschaften der Modelle zu untersuchen, müssen die Potentiale quantenmechanisch behandelt werden. Mit der Methode der Testoszillatoren lassen sich die niedrigsten Energieniveaus E_n der Schrödingergleichung

$$H|\psi_n\rangle = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_v^2 + U(v) \right\} |\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (7.9)$$

in guter Näherung numerisch berechnen. Außerdem kann man mit dieser Methode die Übergangsmatrixelemente der zugehörigen Zustände $|\psi_n\rangle$ berechnen.

Ausgangspunkt ist die Hamiltonfunktion eines eindimensionalen harmonischen Oszillators, des sogenannten Testoszillators,

$$H_0 = \frac{p_0^2}{2m_0} + \frac{1}{2}m_0\omega_0^2v^2 \quad (7.10)$$

mit der Masse m_0 , der Frequenz ω_0 und den Energieeigenwerten

$$E_n = \hbar\omega_0(n + \frac{1}{2}) . \quad (7.11)$$

Die Eigenfunktionen lauten

$$\varphi_n(v) = C_n H_n\left(\sqrt{\frac{m_0\omega_0}{\hbar}}v\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m_0\omega_0}{\hbar}v^2\right) , \quad (7.12)$$

wobei v den Ortsoperator, $H_n(v)$ die Hermitepolynome und C_n die Konstante

$$C_n = \sqrt[4]{\frac{m_0\omega_0}{\hbar\pi}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \quad (7.13)$$

bezeichnet. Diese Eigenfunktionen sind orthogonal und bilden eine unendlich dimensionale Basis

$$(\varphi_n, \varphi_m) = \delta_{nm} , \quad (7.14)$$

in welcher der Hamiltonoperator diagonal ist:

$$(H_0)_{mn} = E_n\delta_{mn} = \hbar\omega_0(n + \frac{1}{2})\delta_{mn} . \quad (7.15)$$

In unserem Fall betrachten wir das Potential für die Einzel- und Doppelmulden

$$U_{\text{eff}}(v) = D_1v + D_2v^2 + D_4v^4 , \quad (7.16)$$

mit den Parametern D_i , die wir aus dem Potentialverlauf bestimmt haben. Hiermit läßt sich die Hamiltonfunktion schreiben als

$$H = \frac{p_0^2}{2m_0} + U_{\text{eff}} = H_0 + (U_{\text{eff}} - U_0) \quad (7.17)$$

mit

$$U_{\text{eff}} - U_0 = D_1v + (D_2 - \frac{m_0\omega_0^2}{2})v^2 + D_4v^4 , \quad (7.18)$$

wobei wir die Masse der Testoszillatoren so wählen, daß sie der Masse der hier betrachteten Teilchen entspricht. In der Basis (7.12) des Testoszillators lassen sich die in der Hamiltonfunktion (7.17) auftretenden Potenzen des Ortsoperators in einfacher Weise darstellen. Die

Matrixelemente erhält man durch Berechnung des Erwartungswertes

$$\begin{aligned}(v^k)_{nm} &= \int dv \varphi_n^*(v) v^k \varphi_m(v) \\ &= \left(\frac{m_0 \omega_0}{\hbar} \right)^{-\frac{k+1}{2}} C_n C_m \int d\xi H_n(\xi) \xi^k H_m(\xi) e^{-\xi^2} .\end{aligned}\quad (7.19)$$

Zur Berechnung dieser Matrixelemente wird die Potenz des Ortsoperators unter dem Integral mit Hilfe der Rekursionsformeln für die Hermitepolynome

$$2\xi H_n = 2n H_{n-1} + H_{n+1} \quad (7.20)$$

eliminiert. Hieraus erhält man durch elementare Umformungen

$$\begin{aligned}\xi H_n &= \frac{1}{2} H_{n+1} + n H_{n-1} \\ \xi^2 H_n &= \frac{1}{4} H_{n+2} + \frac{1}{2} (2n+1) H_n + n(n-1) H_{n-2} \\ \xi^4 H_n &= \frac{1}{16} H_{n+4} + \frac{1}{2} \left(n + \frac{3}{2} \right) H_{n+2} + \frac{3}{4} (2n^2 + 2n + 1) H_n \\ &\quad + 2n(n-1) \left(n - \frac{1}{2} \right) H_{n-2} + n(n-1)(n-2)(n-3) H_{n-4} .\end{aligned}\quad (7.21)$$

Nun können die Matrixelemente als Summe von Integralen geschrieben werden, die sich mit der Formel

$$\int e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) d\xi = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{nm} = \sqrt{\frac{m_0 \omega_0}{\hbar}} (C_n C_m)^{-1} \delta_{nm} \quad (7.22)$$

auswerten lassen und man erhält:

$$\begin{aligned}(v^1)_{nm} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m_0\omega_0}} [\sqrt{m+1} \delta_{n,m+1} + \sqrt{m} \delta_{n,m-1}] \\ (v^2)_{nm} &= \frac{\hbar}{2m_0\omega_0} [\sqrt{(m+2)(m+1)} \delta_{n,m+2} + (2n+1) \delta_{n,m} + \sqrt{m(m-1)} \delta_{n,m-2}] \\ (v^4)_{nm} &= \left(\frac{\hbar}{2m_0\omega_0} \right)^2 [\sqrt{(m+4)(m+3)(m+2)(m+1)} \delta_{n,m+4} \\ &\quad + 2(2m+3) \sqrt{(m+2)(m+1)} \delta_{n,m+2} \\ &\quad + 3(2m^2+2m+1) \delta_{n,m} \\ &\quad + 2(2m-1) \sqrt{m(m-1)} \delta_{n,m-2} \\ &\quad + \sqrt{m(m-1)(m-2)(m-3)} \delta_{n,m-4}] .\end{aligned}\quad (7.23)$$

Hiermit ergibt sich in der Basis (7.12) für die Matrixelemente der Hamiltonfunktion (7.17):

$$\begin{aligned}
(H)_{n,n} &= \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{(2n+1)\hbar}{2m_0\omega_0} \frac{(2D_2 - m_0\omega_0^2)}{2} + \frac{3(2n^2 + 2n + 1)\hbar^2}{4(m_0\omega_0)^2} D_4 \\
(H)_{n+1,n} &= \sqrt{\frac{(n+1)\hbar}{2m_0\omega_0}} D_1 \\
(H)_{n+2,n} &= \frac{\sqrt{(n+1)(n+2)}\hbar}{2m_0\omega_0} \frac{(2D_2 - m_0\omega_0^2)}{2} + \frac{2(2n+3)\sqrt{(n+1)(n+2)}\hbar^2}{4(m_0\omega_0)^2} D_4 \\
(H)_{n+4,n} &= \frac{\sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)}\hbar^2}{4(m_0\omega_0)^2} D_4 .
\end{aligned} \tag{7.24}$$

Alle anderen Matrixelemente sind null, so daß man eine unendlich dimensionale, reelle, symmetrische Bandmatrix erhält. Die Energieeigenwerte erhält man durch eine Diagonalisierung der Matrix. Dazu wird die Dimension des Hilbertraumes so eingeschränkt, daß die Ergebnisse im Rahmen der Rechengenauigkeit unabhängig von der Dimension werden. Diese Ergebnisse sind in einem weiten Bereich unabhängig von der Frequenz ω_0 des Testoszillators, die so gewählt wird, daß das Verfahren für möglichst niedrigdimensionale Hilberträume angewendet werden kann.

Berechnet man noch zusätzlich die Eigenvektoren, kann man die Übergangsmatrixelemente $v_{nm} = \langle \psi_n | v | \psi_m \rangle$ zwischen den Zuständen $|\psi_n\rangle$ und $|\psi_m\rangle$ berechnen, die man zum Beispiel benötigt, um Suszeptibilitäten zu ermitteln.

Hier wurden 128-dimensionale Matrizen verwendet, die auf tridiagonale Form reduziert und dann durch eine Implementation des QL-Algorithmus diagonalisiert wurden [35]. Als Testfrequenz wurde $\omega_0^2 \simeq 4|D_2|$ gewählt.

Literaturverzeichnis

- [1] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987
- [2] P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma, *Anomalous Low-temperature Thermal Properties of Glasses and Spin Glasses*, *Phil. Mag.* **25**, 1 (1972)
- [3] U. Buchenau, M. Prager, N. Nücker, A. J. Dianoux, N. Ahmad, W. A. Phillips, *Low-frequency modes in vitreous silica*, *Phys. Rev.* **B 34**, 5665 (1986)
- [4] U. Buchenau, H. M. Zhou, N. Nücker, K. S. Gilroy, W. A. Phillips, *Structural Relaxation in Vitreous Silica*, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1318 (1988)
- [5] G. Daldoss, O. Pilla, G. Viliani, *Search for tunneling centres in Lennard-Jones clusters*, *condmat/9710057* (1997)
- [6] P. Esquinazi (Editor), *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids*, Springer-Verlag, Berlin, 1999
- [7] Yu. M. Galperin, V. G. Karpov, V. I. Kozub, *Localized states in glasses*, *Adv. Phys.* **38**, 669 (1989)
- [8] A. Heuer, R.J. Silbey, *Microscopic Description of Tunneling Systems in a Structural Model Glass*, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3911 (1993)
- [9] A. Heuer, R.J. Silbey, *Microscopic estimation of the deformation potential in a structural model glass*, *Phys. Rev.* **B 48**, 9411 (1993)
- [10] A. Heuer, R.J. Silbey, *Tunneling in real structural glasses: A universal theory*, *Phys. Rev.* **B 49**, 1441 (1994)
- [11] A. Heuer, R.J. Silbey, *Collective dynamics in glasses and its relation to the low-temperature properties*, *Phys. Rev.* **B 53**, 609 (1996)
- [12] U. Horstmann, *Untersuchungen an einem mikroskopischen Glasmodell*, Doktorarbeit, Heidelberg, 1998
- [13] U. Horstmann, R. Kühn, *Spin-Glass Approach to Low-Temperature Anomalies in Glasses*, *Physica B* **263-264**, 290-292 (1999)
- [14] U. Horstmann, R. Kühn, in Vorbereitung

- [15] S. Hunklinger, W. Arnold, *Ultrasonic Properties of Glasses at Low Temperatures*, in: W. P. Mason, R. N. Thurston (Editors), *Physical Acoustics XII*, Academic Press, New York, 1976
- [16] S. Hunklinger, C. Enss, *Tieftemperaturphysik*, Universität Heidelberg, Notizen zur Vorlesung, SS 1997
- [17] M. A. Il'in, V. G. Karpov, D. A. Parshin, *Parameters of soft atomic potentials in glasses*, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **92**, 291 (1987); Sov. Phys. JETP **65**, 165 (1987)
- [18] V. G. Karpov, M. I. Klinger, F. N. Ignat'ev, *Theory of low-temperature anomalies in the thermal properties of amorphous structures*, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **84**, 760 (1983); Sov. Phys. JETP **57**, 439 (1983)
- [19] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi, *Optimization by Simulated annealing*, Science **34** (1983) 220
- [20] S. Kirkpatrick, D. Sherrington, *Infinite-ranged Models of Spin-Glasses*, Phys. Rev. **B17**, 4384 (1978)
- [21] R. Kühn, persönliche Mitteilung
- [22] R. Kühn, *A Solvable Model of a Glass*, in *Complex Behaviour of Glassy Systems*, Proceedings of the XIVth Sitges Conference, ed. by M. Rubi, Springer Notes in Physics Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996
- [23] R. Kühn, U. Horstmann, *Random Matrix Approach to Glassy Physics - Low Temperatures and Beyond*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4067 (1997)
- [24] R. Kühn, U. Horstmann, *A New Look at Low-Temperature Anomalies in Glasses*, cond-mat/9804140 (1998), Festkörperprobleme/Advances in Solid State Physics **38** 425 (1999)
- [25] R. Kühn, J. Urmann, *Translational Invariance in Models for Low-Temperature Properties of Glasses*, cond-mat/9910195 (1999), erscheint in J. Phys. C
- [26] R. Kühn, J. Urmann, in Vorbereitung
- [27] B. B. Laird, H. R. Schober, *Localized Low-Frequency Vibrational Modes in a Simple Model Glass*, Phys. Rev. Lett. **66**, 636 (1991)
- [28] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, Wiley, New York, 1961
- [29] M. Mézard, G. Parisi, M. A. Virasoro, *Spin Glass Theory and Beyond*, World Scientific, Singapore, 1987
- [30] C. Oligschleger, *Dynamik struktureller Gläser*, Berichte des Forschungszentrum Jülich, 1994
- [31] W. A. Phillips, *Tunneling States in Amorphous Solids*, J. Low Temp. Phys. **7**, 351 (1972)
- [32] W. A. Phillips (Editor), *Amorphous Solids, Low-Temperature Properties*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1981

-
- [33] W. A. Phillips, *Two-level states in glasses*, Rep. Progr. Phys. **50**, 1675 (1987)
- [34] W. A. Phillips, U. Buchenau, N. Nücker, A. J. Dianouz, W. Petry, *Dynamics of Glassy and Liquid Selenium*, Phys. Rev. Lett. **63**, 2381 (1989)
- [35] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992
- [36] D. C. Rappaport, *The Art of Molecular Dynamic Simulation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995
- [37] S. Rogge, D. Natelson, B. Tigner, D.D. Osheroff, *Nonlinear dielectric response of glasses at low temperature*, Phys. Rev. Lett. B **55**, 11256 (1997)
- [38] H. R. Schober, B. B. Laird, *Localized low-frequency vibrational modes in glasses*, Phys. Rev. **B 44**, 6746 (1991)
- [39] H. R. Schober, C. Oligschleger, B. B. Laird, *Low-frequency vibrations and relaxations in glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 156-158 (1993) 965-968
- [40] D. Sherrington, S. Kirkpatrick, *Solvable Model of a Spin-glass*, Phys. Rev. Lett. **35**, 1792 (1975)
- [41] R. Shuker, R. W. Gammon, *Raman-Scattering, Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials*, Phys. Rev. Lett. **25**, 222 (1970)
- [42] P. Strehlow, C. Enss, S. Hunklinger, *Evidence for a Phase Transition in Glasses at Very Low Temperature: A Macroscopic Quantum State of Tunneling Systems?*, Phys. Rev. Lett. **80**, 5361 (1998)
- [43] K. Vollmayr, W. Kob, K. Binder, *How do the properties of a glass depend on the cooling rate? A computer simulation study on a Lennard-Jones system*, J. Chem. Phys. **105** (11), 1996
- [44] A. Weber, R.J. Stillinger, *Interactions, local order, and atomic-rearrangement kinetics in amorphous nickel-phosphorous alloys*, Phys. Rev. Lett. B **32**, 5402 (1985)
- [45] G. Winterling, *Very-low-frequency Raman scattering in vitreous silica*, Phys. Rev. **B 12**, 2432 (1975)
- [46] R. C. Zeller, R. O. Pohl, *Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids*, Phys. Rev. **B 4**, 2029 (1971)