Письма в ЖЭТФ, том 100, вып. 5, с. 379 – 384

Микроскопические свойства жидкого галлия из экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов

Н. М. Благовещенский[1], *А. Г. Новиков, А. В. Пучков, В. В. Савостин*

Физико-энергетический институт им. Лейпунского, 249033 Обнинск, Россия

Поступила в редакцию 27 июня 2014 г.

После переработки 30 июля 2014 г.

Обсуждаются результаты нейтронографического исследования жидкого галлия на спектрометре ДИН-2ПИ (реактор ИБР-2, Дубна). Анализ экспериментальных данных позволил установить температурные зависимости диффузионных и релаксационных характеристик жидкого галлия в интервале температур 313–793 К. Обнаружено, что с ростом температуры наблюдается постепенное отклонение температурной зависимости коэффициента самодиффузии от известной зависимости, полученной из данных по вязкости. Такое поведение объясняется начинающейся кластеризацией жидкого галлия, вызванной преобладающим ковалентным характером межатомных связей.

DOI: 10.7868/S0370274X1417010X

Введение. Жидкий галлий – вещество, обладающее рядом необычных свойств. Обширный температурный диапазон существования жидкой фазы (303–2500 К) и низкое давление насыщенных паров при $T < 1400$ К делает галлий перспективным теплоносителем с выдающимися термогидравлическими свойствами. Недавно, например, галлий предложено использовать в качестве рабочего вещества самоохлаждающейся мишени фотон-нейтронного конвертора на пучке электронного ускорителя в проекте компактного экологически чистого источника для нейтрон-захватной терапии [1].

Кроме практического применения галлия, существует и научный интерес исследовать это уникальное вещество. Структурный фактор $S(Q)$ жидкого Ga обладает асимметричной формой главного пика [2] (рис. 1), а дисперсионная кривая Ga $\varepsilon(Q)$, по всей видимости, двухкомпонентна [3, 4]. Обе особенности предположительно являются следствием существования в жидком галлии двух типов межчастичного взаимодействия (металлического и ковалентного). Это позволяет рассматривать жидкий галлий как субстанцию, имеющую две существенно различные плотности, вероятно связанные с массами M и $2M$. Действительно, было показано наличие в галлии димеров при температуре порядка 1000 К [5, 6]. Эти обстоятельства привели к предположению о том, что и диффузионные процессы в жидком галлии могут отличаться от имеющих место в простых металлических жидкостях. Так, коэффициент диффузии существенным образом зависит от эффективного размера диффундирующей частицы, который в случае склонности системы к кластеризации [6] может оказаться заметно превышающим радиус атома жидкости при фиксированной температуре. Более того, следствием структурной релаксации ближайшего окружения диффундирующего атома при наличии элементов кластерной структуры является возможность этого атома менять характер диффузии с непрерывного на прыжковый. К настоящему времени исследования диффузии в жидком гал-

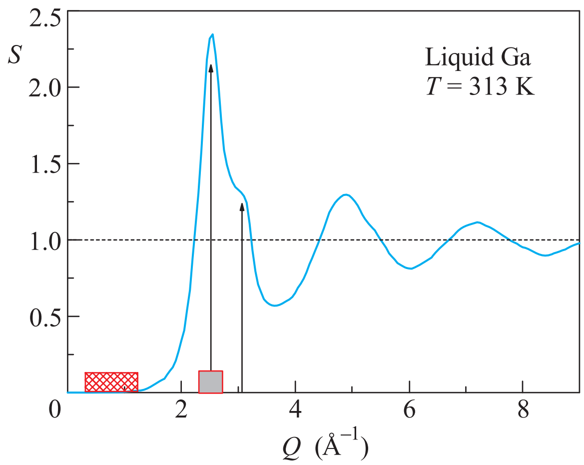

Рис. 1. Структурный фактор жидкого Ga при $T = 313$ К [2]. Заштрихованные области соответствуют минимальному ($S(Q) \sim 0$) и максимальному ($S(Q) \sim 2.3$) значению структурного фактора. В этих областях наиболее эффективно исследовать некогерентное и когерентное рассеяние нейтронов соответственно

[1]) e-mail blag@ippe.ru

лии были проведены как методом нейтронного рассеяния [7, 8], так и молекулярно-динамическим моделированием [9]. Однако полученные данные относятся либо к низким (в области точки плавления), либо к высоким ($\sim$800–900 К) температурам. Целью настоящей работы является изучение особенностей диффузионных и релаксационных процессов в жидком галлии в широком температурном интервале с использованием метода квазиупругого нейтронного рассеяния, широко и успешно применяемого при изучении свойств конденсированного состояния.

1. Эксперимент и обработка данных. Эксперимент по рассеянию нейтронов жидким галлием был проведен на спектрометре ДИН-2ПИ [10, 11], работающем на одном из пучков импульсного реактора ИБР-2 (ЛНФ, ОИЯИ, Дубна). Начальная энергия нейтронов составляла $E_0 = 7.65$ мэВ, что обеспечивало разрешение в упругом пике $\Delta E \sim 0.5$ мэВ (при $Q \sim 2.5\,\text{Å}^{-1}$) и область передач волнового вектора нейтрона $0.3\,\text{Å}^{-1} < Q < 2.7\,\text{Å}^{-1}$.

Задача обработки полученной в эксперименте информации, закона рассеяния, состояла в его разложении на парциальные составляющие, связанные с различными видами рассеяния нейтрона на веществе: многократным, неупругим когерентным и неупругим некогерентным, квазиупругим когерентным и квазиупругим некогерентным рассеяниями. Для этого использовался программный комплекс [12], позволяющий рассчитывать отдельные компоненты рассеяния на основе модельной или имеющейся экспериментальной информации. Нас будет интересовать прежде всего квазиупругое рассеяние, которое несет информацию о диффузионных и релаксационных свойствах вещества. Когерентная квазиупругая составляющая анализировалась при передачах волнового вектора, прилежащих к главному максимуму структурного фактора $S(Q_0)$ (где $Q_0 \sim \sim 2.5\,\text{Å}^{-1}$), а некогерентная квазиупругая – при $Q' < < 1.2\,\text{Å}^{-1}$ (см. рис. 1), соответствующих малым углам рассеяния, где эффекты когерентности заведомо слабы [2].

Типичные спектры квазиупругого рассеяния в области передачи волнового вектора нейтрона $Q \sim \sim 2.5\,\text{Å}^{-1}$ и парциальные вклады других компонентов рассеяния показаны на рис. 2 в форме закона рассеяния $S(Q,\varepsilon)$ (где ε – передача энергии нейтрона при рассеянии) в представлении $Q = \text{const}$. Заметим, что для описания экспериментальных зависимостей $S(Q,\varepsilon)$ в этой области Q достаточно одной лоренцевской кривой, свернутой с функцией разрешения.

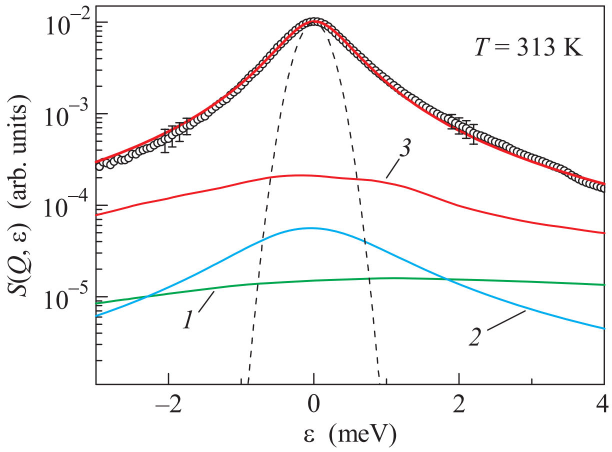

Рис. 2. Закон рассеяния $S(Q,\varepsilon)$ при $Q = Q_0$ для температуры жидкого галлия 313 К (кружки) и результат расчета его парциальных составляющих: *1* – неупругое некогерентное рассеяние; *2* – квазиупругое некогерентное рассеяние; *3* – многократное рассеяние. Штриховой линией показано инструментальное разрешение

Пример разложения экспериментального спектра на составляющие для выделения вклада некогерентного квазиупругого рассеяния приведен на рис. 3.

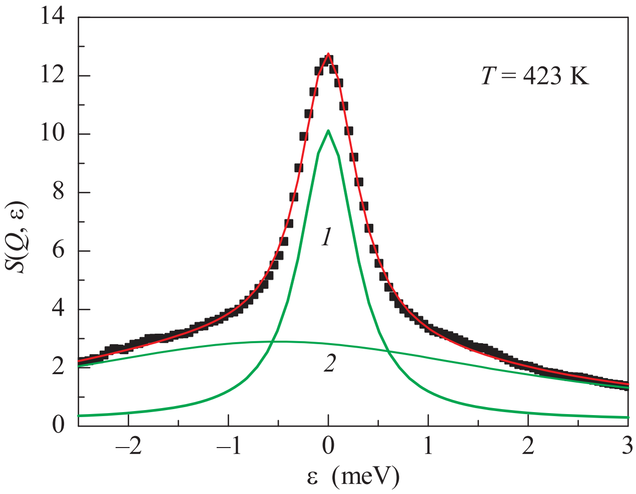

Рис. 3. Закон рассеяния $S(Q,\varepsilon)$ при $Q = 0.7\,\text{Å}^{-1}$ для температуры жидкого галлия 423 К (квадраты) и результат расчета его парциальных составляющих: *1* – некогерентное квазиупругое рассеяние; *2* – многократное рассеяние. Остальные компоненты несущественны

Необходимо пояснить последовательность анализа экспериментальных данных, который проводился в 3 этапа.

На первом этапе зависимость $\Delta E(Q,T)$ ширины когерентных квазиупругих пиков от температуры и импульса описывалась в рамках модифицированной модели твердых сфер [13, 14]. Следует отметить, что ранее уже предпринимались попытки описать поведение полуширин пиков когерентного квазиупругого рассеяния в области $Q \sim Q_0$ с помощью модели твердых сфер [4, 15, 16], как это успешно делалось для простых металлических жидкостей [17, 18].

На втором этапе был выполнен анализ ширины пиков некогерентного квазиупругого рассеяния в рамках закона простой диффузии (закона Фика). Конечной целью двух этих этапов являлось получение температурной зависимости коэффициента самодиффузии жидкого галлия двумя различными способами.

На третьем этапе исследовались релаксационные процессы в жидком галлии. Для этого экспериментальный динамический структурный фактор $S(Q,\varepsilon)$ посредством фурье-обращения переводился в промежуточную функцию рассеяния $I(Q,t)$ с использованием ее представления в виде стретч-экспоненты [19–21].

2. Особенности самодиффузии в галлии. В работе [13] дается связь между шириной пика когерентного квазиупругого рассеяния в окрестности максимума структурного фактора $S(Q_0)$ и коэффициентом самодиффузии для жидкости твердых сфер D_E :

$$\Delta E(Q) = \frac{D_E Q^2}{S(Q)} d(Q\sigma), \tag{1}$$

где $d(Q\sigma) = [1 - j_0(Q\sigma) + 2j_2(Q\sigma)]^{-1}$ – комбинация сферических функций Бесселя нулевого и второго порядка, а σ – диаметр твердой сферы.

Коэффициент самодиффузии D_E в теории жидкости из твердых сфер [14] связан с коэффициентом самодиффузии реальной жидкости D полиномом по степеням V_0/V [6]:

$$D = D_E \times \tag{2}$$

$$\times \left[1 + 0.05403\frac{V_0}{V} + 6.3556\left(\frac{V_0}{V}\right)^2 - 10.9425\left(\frac{V_0}{V}\right)^3\right],$$

где $V_0/V = n\sigma^3/\sqrt{2}$ – фактор упаковки, V_0 – удельный объем плотноупакованной жидкости. Для описания температурной зависимости $\sigma = \sigma_T$ было использовано выражение, предложенное в [22]:

$$\sigma_T = \sigma_0[1 - 0.112(T/T_m)^{1/2}], \tag{3}$$

где σ_0 – расстояние между атомами, соответствующее положению минимума межатомного потенциала при температуре плавления T_m.

Коэффициенты самодиффузии жидкого галлия, полученные по соотношениям (1)–(3) из анализа когерентной составляющей квазиупругого рассеяния, показаны на рис. 4.

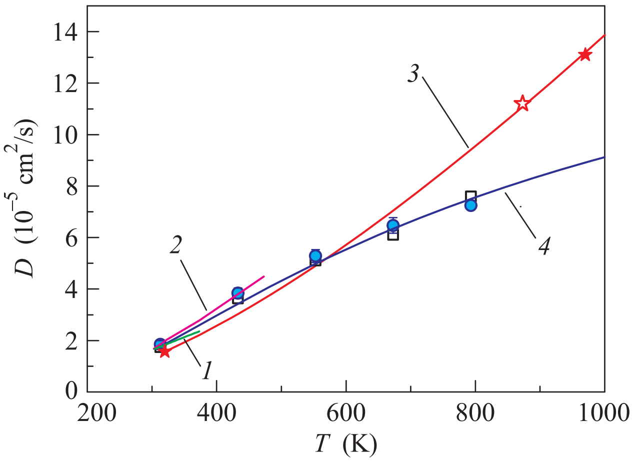

Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии $D(T)$ в жидком галлии. Наши данные: кружки – из когерентного рассеяния; квадраты – из некогерентного рассеяния (ошибки в пределах размера значков). Литературные данные: *1* – прямой эксперимент (метод меченых атомов) [23]; *2* – модель твердых сфер [22]; *3* – модель [24], основанная на данных по вязкости; *4* – модель [25], основанная на данных по вязкости. Сплошные звездочки – молекулярно-динамический расчет [7]; пустая звездочка – нейтронные данные [9]

Второй этап анализа, а именно анализ некогерентного квазиупругого рассеяния, показал, что связь между шириной наблюдаемого пика и коэффициентом самодиффузии во всем исследованном температурном интервале хорошо описывается соотношением для простой диффузии:

$$\Delta E(Q,T) = 2\hbar D(T) Q^2. \tag{4}$$

На рис. 5 собственные ширины пиков некогерентного квазиупругого рассеяния показаны как функция Q^2. Видно, что для всех температур экспериментальные точки хорошо описываются линейной зависимостью в соответствии с (4). Представляется несколько неожиданным, что характер самодиффузии в галлии, обычно считающемся непростой жидкостью, оказывается близким к простой диффузии.

На рис. 4 полученные по (4) коэффициенты самодиффузии жидкого галлия сравниваются с найденными нами ранее при анализе когерентного квазиупругого рассеяния (формула (2)), а также с предсказаниями некоторых моделей. Как следует из рисунка, значения коэффициентов самодиффузии, полученные из анализа когерентного и некогерентного

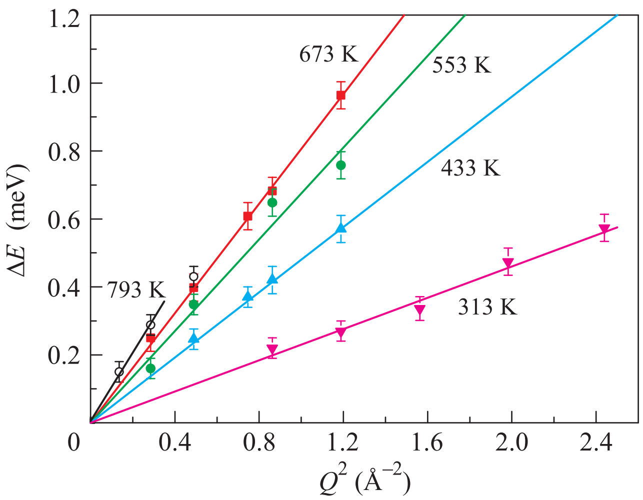

Рис. 5. Собственная ширина пиков некогерентного квазиупругого рассеяния нейтронов в жидком галлии $\Delta E(Q_2)$ при различных температурах

квазиупругого рассеяния, находятся в хорошем согласии как с точки зрения самой величины коэффициента самодиффузии, так и с точки зрения характера их температурной зависимости. Следует отметить, с одной стороны, согласие наших результатов с предсказанием модели [25], базирующейся на данных по вязкости, а с другой стороны, расхождение с результатами молекулярно-динамического (МД) моделирования [7, 8] и нейтронного эксперимента [9] при $T = 900$ K. В работе [9], кстати, не сказано, поправлены ли экспериментальные данные на функцию разрешения спектрометра (примерно равного нашему). Если ввести такую поправку, то точка при $T = 900$ K окажется близка к кривой *4*. Более того, расчет [24], с которым согласуется результат МД-моделирования [7, 8], был произведен из данных по вязкости по формуле Эйнштейна–Стокса. Согласно этой формуле коэффициент диффузии обратно пропорционален вязкости и размеру диффундирующей частицы. Рассогласование полученных нами данных по коэффициенту самодиффузии в жидком галлии с расчетом [24], рассматривающим акт диффузии как движение одиночного атома в среде себе подобных, может служить указанием на то, что размер диффундирующей частицы при температурах порядка 1000 K заметно отличается от диаметра одиночного атома Ga. Отметим, что именно при этой температуре в жидком галлии и были обнаружены димеры Ga–Ga с ковалентной связью [5]. По-видимому, в данном диапазоне температур конкуренция между металлической и ковалентной связью атомов приводит к доминированию последней.

3. Релаксационные процессы в галлии. Ниже приводятся результаты анализа формы пиков когерентного и некогерентного квазиупругого рассеяния с помощью перехода к промежуточной функции рассеяния $I(Q,t)$, которая получается из экспериментального структурного динамического фактора $S_{\exp}(Q,\varepsilon)$ посредством фурье-обращения с учетом эффектов разрешения. Для описания полученных зависимостей $I(Q,t)$ использовалась стретч-экспонента в рамках модели "релаксирующего ящика" [19–21]:

$$I(Q,t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_W}\right)^{\beta}\right], \quad (5)$$

$$S(Q,\omega)_{\exp} = \int_0^{\infty} S(Q,\omega')R(Q,\omega'-\omega)d\omega';$$

$$I(Q,t)_{\exp} \sim \int S(Q,\varepsilon)_{\exp}\cos(\varepsilon t/\hbar)dt,$$

$$I(Q,t)_{\exp} = \exp\{-[(t/\tau_W)^{\beta} + t^2/2\sigma(t)^2]\},$$

где $\sigma(t)$ – дисперсия функции разрешения.

Из (5) определялись параметры τ_W (время распада ближайшего окружения, медленная α-релаксация) и β (параметр формы) и их температурные зависимости (см. рис. 6). Оба параметра, τ_W

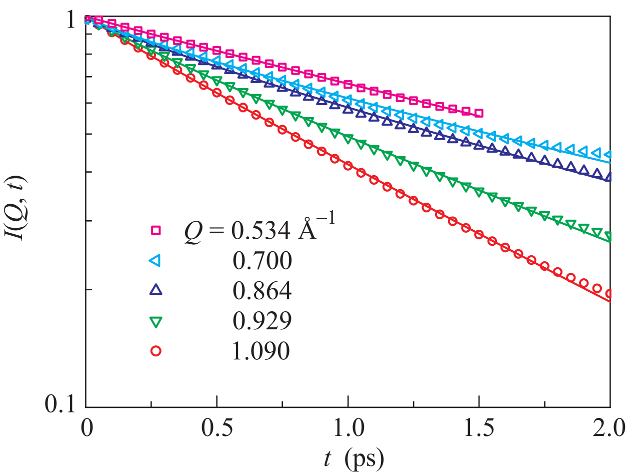

Рис. 6. Промежуточная функция рассеяния $I(Q,t)$, полученная для некогерентного квазиупругого рассеяния в жидком Ga при $T = 673$ K при нескольких значениях Q. Линии показывают результат описания $I(Q,t)$ стретч -экспонентой (5)

и β, так же как и среднее время релаксации (или среднее время жизни ближайшего окружения)

$$\langle\tau_W\rangle = \int_0^{\infty} dt\exp[-(t/\tau_W)^{\beta}] = \frac{\tau_W}{\beta}\Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right), \quad (6)$$

зависят от передачи волнового вектора Q и температуры T.

Анализ указанных выше зависимостей позволил сделать ряд выводов относительно процессов релаксации в жидком галлии. При этом, если найденные из данных когерентного рассеяния зависимости относились только к ближайшему окружению, то некогерентное рассеяние позволяло получить их в более широком пространственном интервале. Было установлено, что распад флуктуаций плотности ближайшего окружения протекает в жидком галлии по простому экспоненциальному закону с параметром формы β, близким к 1. При уменьшении Q параметр β начинает отличаться от 1. Однако эти отклонения находятся в пределах экспериментальных ошибок.

Что касается самого времени распада $\langle\tau_W\rangle$, то можно отметить явное замедление диффузионной подвижности в области $Q \sim Q_0$ и убыстрение релаксационных процессов с ростом температуры, чего и следовало ожидать (см. рис. 7 и вставку к нему).

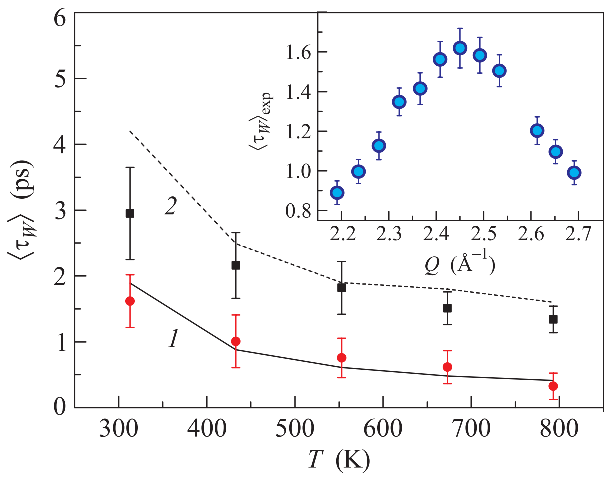

Рис. 7. Температурные зависимости времени релаксации для случаев некогерентного (квадраты, $Q = 0.93$ Å^{-1}) и когерентного (кружки, $Q = 2.45$ Å^{-1}) рассеяния. Сплошная линия – расчет по формуле $\langle\tau_W\rangle = S(Q)/DQ^2$, штриховая линия – расчет по формуле $\langle\tau_W\rangle = 1/DQ^2$ (поправлено на $\beta < 1$). На вставке – время распада ближайшего окружения $\langle\tau_W\rangle(Q)$ в жидком галлии для температуры 313 K в окрестности главного максимума $S(Q_0)$

Наиболее сильная температурная зависимость времени распада окружения характерна для области $Q \sim Q_0[\langle\tau_W\rangle(313\,\text{K})/\langle\tau_W\rangle(673\,\text{K}) \sim 4]$. При переходе к меньшим Q (или с увеличением расстояния) температурная зависимость этого параметра ослабевает. В целом между Q-зависимостями $\langle\tau_W\rangle$ и полуширинами квазиупругих пиков можно ожидать чего-то близкого к обратным корреляциям:

$$\langle\tau_W\rangle \sim S(Q)/DQ^2 \text{ для когерентного рассеяния,} \quad (7)$$

$$\langle\tau_W\rangle \sim 1/DQ^2 \text{ для некогерентного рассеяния.} \quad (8)$$

Поскольку для когерентного рассеяния параметр формы $\beta \sim 1$, расчетная кривая (7) оказывается близка к экспериментально найденной зависимости (кривая *1* на рис. 7). Для некогерентного рассеяния (8) между экспериментом и расчетом заметно некоторое расхождение (кривая *2* на рис. 7). Оно предположительно вызвано отклонением диффузионного процесса от механизма простой диффузии, хотя эффекты, связанные с неравенством $\beta \neq 1$, и учтены.

Выводы. Из экспериментальных динамических структурных факторов жидкого галлия, полученных при температурах 313, 433, 553, 673 и 793 K, выделена квазиупругая составляющая, включая как когерентную, так и некогерентную компоненты. Для когерентного рассеяния выполнен анализ спектров в области передач волнового вектора Q, прилежащей к главному максимуму структурного фактора $S(Q)$. При этом использовался подход, основанный на представлении для модифицированной модели жидкости твердых сфер. Спектры некогерентного квазиупругого рассеяния ($Q < 1.2$ Å^{-1}) удалось описать с помощью модели простой диффузии. Результаты двух методов анализа как по величине коэффициента самодиффузии, так и по его температурной зависимости хорошо согласуются между собой и описываются аррениусовским законом с постоянной энергией активации $\sim$6.6 кДж/моль. С ростом температуры наблюдается постепенное отклонение температурной зависимости коэффициента самодиффузии от формы $D(T)$, полученной из данных по вязкости (по модели Эйнштейна–Стокса с постоянным размером частицы). Последнее может объясняться начинающейся кластеризацией жидкого галлия, вызванной преобладающим ковалентным характером межатомных связей.

Анализ промежуточной функции рассеяния $I(Q,t)$ дал возможность установить температурные зависимости времени жизни ближайшего окружения частицы $\langle\tau_W\rangle$ (времени медленной α-релаксации) и параметра формы β, определяющего отклонение диффузионного процесса от механизма простой диффузии. Обнаружено резкое увеличение времени релаксации флуктуаций плотности в области главного максимума структурного фактора $S(Q_0)$, что свидетельствует об устойчивости структуры ближайшего окружения частицы. Этой пространственной области соответствует также и наиболее резкая температурная зависимость времени релаксации $\langle \tau_W \rangle$.

На следующем этапе работы предполагается проанализировать неупругую часть спектров рассеяния нейтронов и извлечь информацию о спектре возбуждений жидкого галлия.

Авторы благодарны А.А. Говердовскому за стимулирующий интерес к данной работе. Исследование выполнено при поддержке Госкорпорации "Росатом" в рамках проекта ЭЛЕГИЯ (контракт # Д.4f.43.90.13.1045).

1. Ю. А. Кураченко, Н. К. Вознесенский, А. А. Говердовский, В. И. Рачков, Медицинская физика **2**, 29 (2012).
2. M. C. Bellissent-Funel, P. Chieux, D. Levesque, and J. Weis, Phys. Rev. A **12**, 6310 (1989).
3. I. Padureanu, A. Radulescu, A. Novikov, V. V. Savostin, and Zh. A. Kozlov, J. Rom. Phys. **48**, 97 (2003).
4. S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, H. Sinn, and E. Alp, J. Phys.: Cond. Matt. **20**, 114107 (2008).
5. X. Gong, G. Chiarotti, M. Parrinello, and E. Tosatti, Europhys. Lett. **21**, 469 (1993).
6. K. H. Tsai, T.-M. Wu, and Sh.-F. Tsay, J. Chem. Phys. **132**, 034502 (2010).
7. L. Bove, F. Formisano, F. Sacchetti, C. Petrillo, A. Ivanov, B. Dorner, and F. Barocchi, Phys. Rev. B **71**, 014207 (2005).
8. L. Bove, F. Sacchetti, and C. Petrillo, Phyl. Mag. **84**, 1609 (2004).
9. F. J. Bermejo, I. Bustinduy, S. J. Levett, J. W. Taylor, R. Fernandez-Perea, and C. Cabrillo, Phys. Rev. B **72**, 104103 (2005).
10. http://flnp.jinr.ru/157.
11. S. W. Lovesey, J. Phys. C: Sol. State Phys. **6**, 1856 (1973).
12. А. Новиков, Ю. Лисичкин, Н. Фомичев, ЖФХ **60**, 1337 (1986).
13. E. G. D. Cohen, P. Westerhuijs, and I. M. de Schepper, Phys. Rev. Lett. **59**, 2872 (1987).
14. J. J. Erpenbeck and W. W. Wood, Phys. Rev. A **43**(8), 4254 (1991).
15. T. Scopigno, R. Di Leonardo, L. Gomez, A. Q. R. Baron, D. Fioretto, and G. Ruocco, Phys. Rev. Lett. **94**, 155301 (2005).
16. F. J. Bermejo, I. Bustinduy, S. J. Levett, J. W. Taylor, R. Fernandez-Perea, and C. Cabrillo, Phys. Rev. B **72**, 104103 (2005).
17. F. Demmel, D. Szubrin, W.-C. Pilgrim, and C. Morkel, Phys. Rev. B **84**, 014307 (2011).
18. N. M. Blagoveschenskii, A. G. Novikov, and V. V. Savostin, Physica B **407**, 4567 (2012).
19. S. Chen, P. Gallo, F. Sciortino, and P. Tartaglia, Phys. Rev. E **56**, 4231 (1997).
20. V. Grupi, D. Majolino, P. Migliardo, and V. Venuti, J. Chem. Phys. B **106**, 10884 (2002).
21. F. Demmel and C. Morkel, Phys. Rev. E **85**, 051204 (2012).
22. P. Protopapas, H. C. Andersen, and N. A. D. Parlee, J. Chem. Phys. **59**(1), 15 (1973).
23. J. Petit and N. Nachtrieb, J. Chem. Phys. **24**, 1027 (1956).
24. *Handbook of Chemistry and Physics*, 79th ed., CRC Press, Boca Ration (1999).
25. T. Iida, N. Tripathi, M. Isac, and R. Guthrie, *Models and Equations for Atomic Transport Coefficients of Liquid Metals: Viscosity and Self-Diffusivity*, Materials Science Forum. **539–543**, 2509 (2007).