

ПЛОТНОСТЬ ФОНОННЫХ СОСТОЯНИЙ ТВЕРДОГО ПАРАВОДОРОДА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 150 МПа, ОПРЕДЕЛЕННАЯ МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Б.А.Виндряевский, С.Н.Ишмаев, Г.В.Кобелев, И.П.Садиков,
В.А.Сухопаров*, А.С.Телепнев*, А.А.Чернышев, Ю.Л.Шитиков*

*Российский научный центр "Курчатовский институт"
123182 Москва, Россия*

**Институт физики высоких давлений им.Л.Ф.Верещагина РАН
142092 Троицк, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 19 октября 1995 г.

Из данных по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов определена плотность фононных состояний (ПФС) квантового кристалла параводорода при гелиевой температуре и давлениях: 0, 80 и 150 МПа. Эффекты ангармонического затухания фононов в существенной степени влияют на вид реальной ПФС в этом диапазоне давлений.

1. Свойства твердого водорода, простейшего молекулярного квантового кристалла, представляют несомненный интерес с точки зрения фундаментальной науки. Возможность получать информацию на микроскопическом уровне, что особенно важно для теории кристаллов, связана с изучением решеточно-динамических свойств и, в первую очередь, методом рассеяния нейтронов. В случае твердого водорода наличие больших нулевых колебаний [1] осложняет как получение экспериментальной информации, так и применение традиционных методов расчета динамических свойств решетки. Большая амплитуда нулевых колебаний $\langle u_z^2 \rangle$ ($\approx 18\%$ от расстояния d между ближайшими соседями в кристаллической решетке) должна приводить к заметным ангармоническим эффектам в динамике кристаллической решетки твердого водорода, в том числе и на уровне плотности фононных состояний (ПФС) $g(\epsilon)$. Высокочастотный "хвост", имеющий ангармоническую природу [2], наблюдался, например, в $g(\epsilon)$ ванадия, где амплитуда решеточных колебаний составляет менее $0.02d$ при $T = 300$ К.

Начиная с начала 70-х годов, был предпринят ряд попыток получить различными методами – калориметрическими [3, 4], оптическими [5], нейтронными [6–8] – данные о динамике кристаллической решетки водорода. Нейтронная спектроскопия применялась как в варианте техники времени пролета [6, 7], так и трехосного спектрометра [9]. Полученные данные о ПФС твердого водорода заметно различаются, особенно в высокочастотной области, теоретический расчет [9] также не описывает экспериментальные результаты (см. рис.1). Существенно, что вид ПФС в этих работах носит псевдогармонический характер (учитывается лишь ангармоническая перенормировка энергий фононов), в частности, отсутствует высокочастотный ангармонический "хвост" [2]. Реальная ПФС в полной мере должна включать в себя эффекты ангармонизма, отражая наличие у фононов конечного времени жизни τ . Кроме того, в работах [6, 7] использовались образцы со значительной концентрацией

ортомолекул (спин $I = 1$, вращательный момент $J = 1$), обладающих большим некогерентным сечением рассеяния нейтронов ($\sigma_{in} = 79.96/\text{мол}$). Это приводило к широко распределенному фону от многократного рассеяния, доходящего до $\sim 50 - 100\%$ от зарегистрированной интенсивности нейтронов [9].

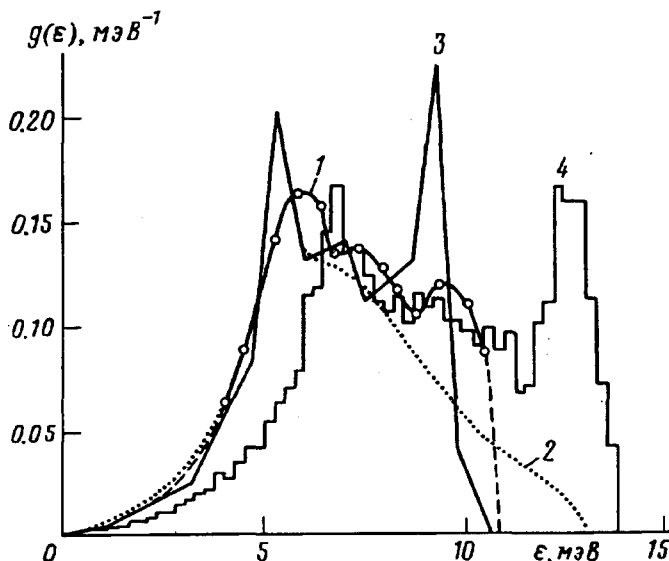


Рис.1. Плотность фононных состояний $g(\epsilon)$ ГПУ-решетки твердого параводорода при нулевом внешнем давлении: 1 – эксперимент [6], 2 – эксперимент [7], 3 – расчет по кривым дисперсии [8], гистограмма 4 – теоретический расчет с парным потенциалом Леннарда-Джонса [9]

Важно отметить, что в перечисленных работах ПФС была измерена лишь в отсутствие внешнего давления, $p = 0$. Твердый молекулярный водород интересен тем, что наряду с простотой ГПУ-кристаллической структуры и характера межмолекулярного взаимодействия обладает аномально большой сжимаемостью. Так, при давлении $p = 1060$ МПа его плотность, согласно уравнению состояния [10], увеличивается в 1.9 раза, что приводит к значительному усилению межмолекулярного взаимодействия: энергия максимума ПФС ϵ_m возрастает до $\approx 3.6\epsilon_m(p = 0)$ [3]. Для сравнения: исходная граничная энергия ПФС $\epsilon_b = 13$ мэВ у весьма пластичной решетки индия при $p = 1000$ МПа возрастает лишь на $\approx 7\%$ [11]. В этой ситуации представляется актуальной задача получения прямой экспериментальной информации о реальной ПФС твердого параводорода в зависимости от давления.

2. Нами были выполнены измерения неупругого рассеяния нейтронов на поликристаллическом параводороде ($I = 0, J = 0$) при гелиевой температуре и давлениях $p = 0, 80$ и 150 МПа. Образец имел форму пластины $50 \times 15 \times 3$ мм и находился в камере давления из алюминиевого сплава В-96Т. При наибольшем измеряемом давлении молярный объем V молекулярного кристалла уменьшился на $\approx 35\%$ по сравнению с исходным. Измерения проводили на установке высокого давления с использованием импульсного источника нейтронов электронного ускорителя "Факел" [12]. В работе одновременно использовали спектрометры неупругого и упругого рассеяния нейтронов, а также проводили измерения спектров пропускания на прямом пучке. Это давало возможность контролировать плотность (давление) и пара-орто-состав образца на каждой стадии эксперимента, а также определять энергетическую зависи-

мость дважды дифференциальных сечений (ДДС) неупругого некогерентного рассеяния нейтронов [13].

Экспериментальные ДДС регистрировались шестнадцатидетекторным спектрометром обратной геометрии с помощью техники времени пролета. В этой методике измерений образец облучается импульсами нейтронов с "белым" спектром, а регистрируются выделенные монохроматором нейтроны с энергией вблизи $E_f = 3.6$ мэВ. Измеренные таким образом спектры неупругого рассеяния анализировались в зависимости от переменной начальной энергии нейтрона E [1, 12]. С целью уточнить энергетическую E -шкалу измеренных спектров для каждого угла рассеяния специально проведены измерения дифракционных спектров на эталонном образце - кристалле германия.

При выбранных условиях эксперимента регистрируемое рождение фононов происходит в процессе пара-ортоперехода ($(0 \rightarrow 1)$, $\Delta E(0 \rightarrow 1) = 14.6$ мэВ), индуцированного неупругим рассеянием нейтрона с энергией $E \geq \Delta E(0 \rightarrow 1) + E_f = 18.2$ мэВ. Спектр рассеяния носит специфически пороговый характер: однократное рассеяние с рождением фононов "включается" с энергии нейтронов $E = 18.2$ мэВ, двукратное - с $E = 32.8$ мэВ, трехкратное - с $E = 47.4$ мэВ и т.д. Причем на возбуждение фонона за один акт рассеяния расходуется часть энергии нейтрона $\epsilon = E - 18.2$ мэВ, во втором акте рассеяния $\epsilon' = E - (18.2 + 14.6 + \epsilon)$ мэВ. Это необходимо учесть при выделении вклада однократного рассеяния нейтронов для определения спектра $g(\epsilon)$.

В некогерентном приближении ДДС однократного нейтронного рассеяния на поликристаллическом параводороде применительно к используемой методике эксперимента имеет вид [14]

$$S_1 = \frac{3\sigma_{in}}{\pi} (E_f/E)^{1/2} j_1^{1/2}(x) \exp(-2W) \{ \delta(\epsilon) + \sum_{n=1}^{\infty} (h^{-2} \kappa^2 / 2m)^n F_n(\epsilon) / n! \}, \quad (1)$$

где $j_1(x)$ - молекулярный формфактор (сферическая функция Бесселя), $x = 0.37\kappa$, κ - импульс переданный нейтроном кристаллической решетке, $2W = \kappa^2 \langle u^2 \rangle / 3$, $\langle u^2 \rangle$ - средний квадрат смещений (при $p = 0$ имеем $\langle u^2 \rangle = 0.45 \text{ \AA}^2$); m - масса молекулы H_2 ; $F_n(\epsilon)$ представляет ряд функций:

$$F_1 = g(\epsilon) / [\epsilon(1 - \exp(-\epsilon/T))], \quad F_n = \int F_1(\epsilon - z) F_{n-1}(z) dz. \quad (2)$$

В выражении (1) выделенный член $\delta(\epsilon)$ описывает сечение перехода $(0 \rightarrow 1)$ без рождения фононов, член суммы с $n = 1$ дает связь однофононного сечения $P_1(\epsilon)$ с искомой $g(\epsilon)$, и для $n > 1$ сумма определяет сечение многофононных процессов $M_1(\epsilon)$. Учет M_1 , согласно выражению (1), не всегда оправдан ввиду его трудоемкости, поэтому для оценки F_n представляют аналитически в виде гауссиана [14].

Большая интенсивность многофононных процессов $M_1(\epsilon)$ и двукратного однофононного рассеяния исключают возможность представить их вклады в качестве малых поправок к $P_1(\epsilon)$. В работе осуществлено разделение экспериментальных ДДС $S_{exp}(\epsilon)$ на составляющие итерационным образом в рамках обратной спектральной задачи [15] и проведено восстановление ПФС. Расчет выполнен независимо для каждого из 16 угловых спектров рассеяния с

усреднением результатов. Существенно, что в алгоритме разделения, по существу некорректной задачи, необходимо учитывать корреляцию между вкладами многофононного M_1 и двукратного рассеяний. Для этого использовано соотношение [15], связывающее интегральное сечение $R(0 \rightarrow 1)$ -перехода и двукратное однофононное при $\epsilon' = 0$: $P_2(0)/R = h^2 \kappa^2 Q T / 2M$, где $Q = 3(k\theta_D)^{-3}$ – коэффициент при ϵ^2 в дебаевской части восстанавливаемой ПФС, θ_D – температура Дебая.

Функция $P_1(\epsilon)$ при условии малости двукратного многофононного вклада определялась следующим образом:

$$P_1(\epsilon) = [S_{exp}(\epsilon) - M_1(\epsilon)] / (1 + C_M), \quad (3)$$

где C_M – расчетное отношение интенсивностей однофононных процессов при много- и однократном рассеянии. Кроме C_M , также учитывалось затухание потока нейтронов при прохождении плоского образца. Игнорирование геометрического фактора затухания при двукратном рассеянии даже в случае $p=0$ искажает конечный результат более чем на 10%.

3. На рис.2 показаны функции ПФС параводорода, найденные при расчете $M_1(\epsilon)$ в гауссовом приближении. Из сравнения полученного для $p=0$ результата с результатом, показанным на рис.1, видно, как ангармоническое затухание фононов изменяет вид псевдогармонической ПФС [8]: высокочастотный пик и резкая граница размываются, появляются высокочастотный (ангармонический) "хвост". Низкочастотная часть реальной ПФС для $p=0$ согласуется с результатами [6, 7], что указывает на достаточно малое затухание фононов в этой области. Оценки [16] показывают, что при переходе от дебаевской части ПФС в область ангармонического "хвоста" время жизни фононов уменьшается от 10^{-11} до 10^{-13} с.

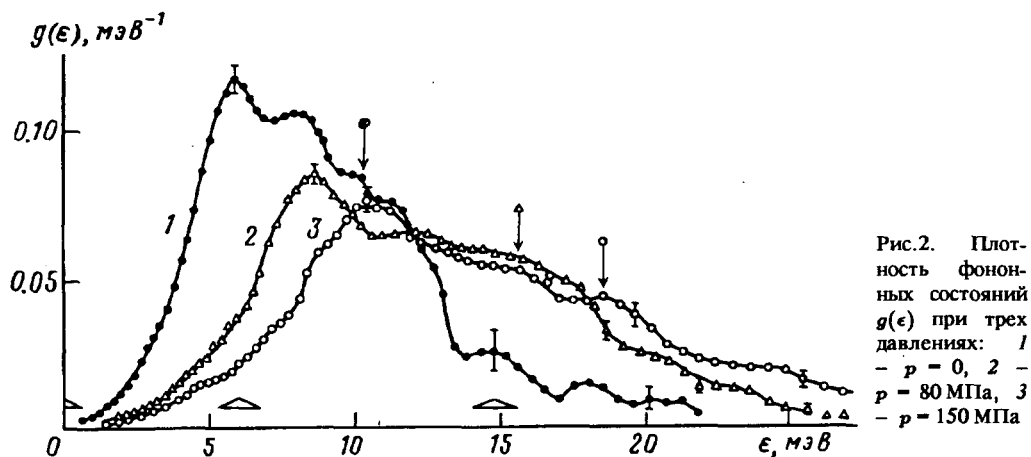


Рис.2. Плотность фоновых состояний $g(\epsilon)$ при трех давлениях: 1 – $p = 0$, 2 – $p = 80$ МПа, 3 – $p = 150$ МПа

При повышении давления качественный вид ПФС не меняется и также характеризуется заметными проявлениями эффектов затухания фононов. Для всех восстановленных ПФС средний уровень "хвоста" составляет $\approx 6\%$ от величины максимума, что указывает на слабое изменение характера ангармонического взаимодействия фононов в этом диапазоне давлений. Найденные

функции ПФС при различных молярных объемах $V(p)$ (давлениях) хорошо описываются законом подобия: однородного растяжения ϵ -шкалы фононного спектра с коэффициентом

$$K = [V(0)/V(p)]^\alpha, \quad \alpha = 2. \quad (4)$$

Указанный факт оправдывает подход работы [6] при определении фрагмента реальной ПФС на базе данных по орто-параконверсии твердого водорода, где в соответствии с теоретическими представлениями о механизме конверсии [17] изменение ПФС с давлением сводится к перемасштабированию ϵ -шкалы по квадратичному закону от плотности.

В работе [1] по объемной зависимости нулевых колебаний $\langle u_z^2 \rangle$ был определен параметр Грюнайзена $\gamma_z = 2 \pm 0.1$. Можно сделать вывод, что в случае квантового кристалла показатель степени α в (4) имеет смысл эффективного параметра Грюнайзена, усредненного для всех фононов, причем его значение не отличается от γ_z . Тогда (4) можно записать как $K = \langle u_z^2(0) \rangle / \langle u_z^2(p) \rangle$. В то же время, интегральное сечение (0 \rightarrow 1)-перехода R зависит через фактор $2W$ от полного $\langle u^2 \rangle$. Следовательно, из спектра неупругого некогерентного рассеяния нейтронов на параводороде можно безмодельно определить вклад компоненты $\langle u_z^2 \rangle$ в $\langle u^2 \rangle$. Это, в принципе, дает возможность оценить область давлений, где еще должен быть замечен ангармонизм нулевых колебаний.

Стрелками на рис.2 отмечены граничные в соответствующих псевдогармонических ПФС энергии ϵ_b , задаваемые множителем K (4) по исходному значению $\epsilon_b(p=0) = 10.2$ мэВ, определенному в [8]. В работе [8] ПФС рассчитывалась по кривым дисперсии фононов, измеренным методом неупругого когерентного рассеяния нейтронов. Вследствие методических трудностей фиксировались фононы только с энергией $\epsilon \leq 8$ мэВ, а в остальной области ϵ кривые дисперсии достраивали экстраполяцией от меньших энергий по модели Борна-Кармана. Как следует из наших результатов, более адекватно реальной ситуации значение $\epsilon_b(p=0) = 12.0$ мэВ, что соответствует значениям ϵ_b при давлениях 80 и 150 МПа, соответственно, 18.2 и 21.8 мэВ.

4. Результаты настоящей работы получены в рамках гармонической теории динамики кристаллической решетки. В частности, в расчете фактора Дебая-Валлера $2W$ учитывался лишь квадратичный по κ член. Согласие определенных в данной работе дебаевских температур $\theta_D = 115, 197$ и 226 К с данными по теплоемкости [3], где фактор $2W$ не значим, указывает на допустимость использования гармонического приближения при описании взаимодействия нейтронов с решеткой квантового кристалла твердого водорода.

Полученные функции реальных ПФС демонстрируют заметные ангармонические эффекты и могут быть использованы для построения теоретических моделей. Детальное исследование поведения затухания фононов $\Gamma(\epsilon) \sim \tau^{-1}$ для исследованного диапазона давлений при установленном факте справедливости закона подобия, возможно, позволит предсказать вид ПФС для более высоких давлений.

Авторы выражают благодарность Н.М.Паровику, М.Д.Мирошниченко, И.М.Нагорных, В.П.Нефедову, Г.А.Ковачеву, М.В.Тарасову, С.А.Терещенко,

С.Л.Исакову, А.Н.Пастухову, Т.Л.Ваниной и В.В.Пономареву за техническое обеспечение при подготовке и выполнении эксперимента.

1. Б.А.Виндряевский, С.Н.Ишмаев, Г.В.Кобелев и др. ФНТ **15**, 457 (1989).
2. Ю.Каган, А.П.Жернов, ЖЭТФ **47**, 1997 (1965).
3. J.K.Krause and C.A.Swenson, Phys. Rev. B **21**, 2533 (1980).
4. A.Driessen, E. van der Poll, and I.F.Silvera, Phys. Rev. B **30**, 2517 (1984).
5. Т.К.Баласубраманиан, Lien Chen-hsin, K.Narahari Rao, and J.R.Gaines, Phys. Rev. Lett. **47**, 1277 (1981).
6. W.Schott, Aeit. fur Phys. **231**, 243 (1970).
7. A.Bickermann, H.Spitzer et al., Zeit. fur Phys. B **31**, 345 (1978).
8. M.Nielsen, W.Ellenson, S.Shaoiro, and Carneiro, ФНТ **1**, 770 (1975).
9. F.G.Mertens and W.Biem, Zeit. fur Phys. **250**, 273 (1972).
10. С.Н.Ишмаев, И.П.Садиков, А.А.Чернышов и др., ЖЭТФ **84**, 393 (1983).
11. И.К.Янсон, А.В.Хоткевич, *Атлас микроконтактных спектров электрон-фононного взаимодействия в металлах*, Киев, Наукова думка, 1986.
12. В.А.Виндряевский, S.N.Ishmaev, I.P.Sadikov, and A.A.Chernyshov, Nucl. Instr. Meth. **180**, 79 (1981).
13. Б.А.Виндряевский, Ю.Л.Шитиков, Препринт ИАЭ-5448/9, Москва, 1991.
14. В.Ф.Турчин, *Медленные нейтроны*, М.: Госатомиздат, 1963.
15. Б.А.Виндряевский, Ю.Л.Шитиков, Препринт ИАЭ-4548/9, Москва, 1987.
16. Ю.Л.Шитиков, Б.А.Виндряевский, Сб.: *Вопросы атомной науки и техники*, сер.: Общая и ядерная физика **4(40)**, 28 (1987).
17. A.J.Berlinsky, Phys. Rev. B **12**, 1482 (1975).