

Рассеяние фононов в твердых растворах орто-параводорода (роль конфигурационной релаксации)

Б.Я. Городилов

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, Харьков, 61103, Украина
E-mail: gorodilov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 11 декабря 2002 г., после переработки 20 января 2003 г.

Проведен анализ экспериментальных данных теплопроводности орто-пара растворов водорода в рамках времярелаксационной модели с учетом конфигурационной релаксации орто-подсистемы. Влияние конфигурационной релаксации на теплопроводность анализируется с помощью резонансного рассеяния фононов парными кластерами ортомолекул с учетом их вращательного спектра.

Проведено аналіз експериментальних даних теплопровідності орто-пара розчинів водню у рамках часрелаксаційної моделі з урахуванням конфігураційної релаксації ортопідсистеми. Вплив конфігураційної релаксації на теплопровідність аналізується за допомогою резонансного розсіювання фононів парними кластерами ортомолекул з урахуванням їхнього обертового спектра.

PACS : 66.70.+f, 67.80.Gb, 67.80.Mg

Введение

Твердый параводород — удобный объект для исследования процессов переноса тепла, поскольку достаточно легко получить кристалл с минимальным количеством дефектов, при котором длина свободного пробега фонона порядка размеров кристалла [1]. В то же время растворы орто-параводорода позволяют исследовать рассеяние фононов вращательным движением молекул без дополнительных эффектов рассеяния, обусловленных различием в массах и потенциалах взаимодействия. Ортомолекулы в параводороде являются примесями, отличающимися от матрицы только наличием ненулевого вращательного момента.

При исследовании теплопроводности параводорода обнаружен ряд особенностей в процессах переноса тепла в этом кристалле:

— интенсивность нормальных процессов рассеяния в кристаллах высокого качества соизмерима с интенсивностью других процессов рассеяния, что не позволяет пренебрегать ими при анализе результатов эксперимента [2];

— существует анизотропия теплопроводности, связанная с ориентацией ГПУ кристалла [3];

— при термических деформациях чистый параводород и кристалл с примесью ведут себя по-разному: деформация чистого кристалла приводит к дополнительному теплосопrotивлению с обратной квадратичной зависимостью от температуры T , в примесном кристалле дополнительное теплосопrotивление пропорционально T^{-3} [4].

При первых измерениях теплопроводности твердого водорода в [5] обнаружена сильная зависимость теплопроводности твердых орто-пара растворов водорода от содержания ортомодификации в образце. Более поздние измерения [6] показали, что дополнительное теплосопrotивление, обусловленное ортомолекулами имеет температурную зависимость, близкую к T^{-3} , и квадратичную зависимость от концентрации. В то же время расчет влияния ортопримеси на теплопроводность, проведенный в [7], дал температурную зависимость эффекта, пропорциональную T^2 . Учет рассеяния фононов парой ортомолекул [8] позволил описать эксперимент [6], однако для этого потребовалось значительное мас-

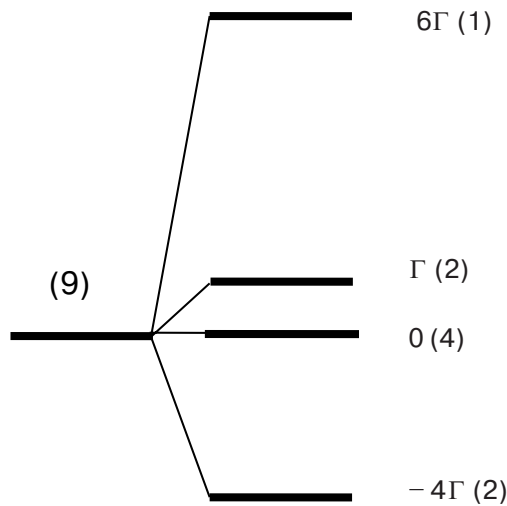


Рис. 1. Структура вращательных уровней пары ортомолекул [13] ($\Gamma = 0,83$ К [17]).

штабирование вычисленного эффекта. Развитие теоретических посылок работы [7] показало, что при температурах ниже 1 К теплопроводность, обусловленная ортомоллекулами, пропорционально T^{-7} [9,10]. При дальнейших экспериментальных исследованиях растворов орто-параводорода при температурах ниже 4 К обнаружена релаксация теплопроводности, которая объяснялась изменением пространственного расположения ортомоллекул в кристалле (конфигурационная релаксация) [11,12]. Конфигурационная релаксация в растворах орто-параводорода связана с тем, что энергетически более выгодно расположение ортомоллекул в соседних узлах решетки, выигрыш в энергии при этом составляет около 4 К (рис. 1, [13]). Наблюдаемый эффект был довольно велик и при концентрации ортомоллекул около 2% при 1,5 К превышал 40% от величины теплопроводности. Это дало толчок для ревизии результатов, полученных в [8]. Авторы работы [14] провели последовательный микроскопический анализ рассеяния фононов примесным центром из пары ортомоллекул, однако вычисленный эффект оказался незначительным, намного меньше рассеяния одиночными ортомоллекулами (сингли).

Казалось бы, необходимо искать другое объяснение механизму релаксации теплопроводности, если бы не следующее обстоятельство. Обнаруженная в работах [11,12] релаксация теплопроводности различалась по знаку. Если в работе [11] при температуре 0,2 К наблюдался рост теплопроводности со временем, то в [12] при температурах выше 1,5 К обнаружено уменьшение теплопроводности со временем. Более поздние исследования [15] показали, что релаксация теплопроводности изменяет знак при температуре, близкой к 0,3 К (рис. 2, [16]), а

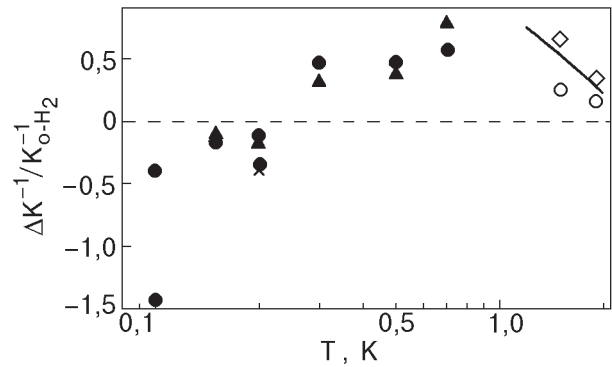


Рис. 2. Относительное изменение $\Delta K^{-1}/K_{(J=1)H_2}^{-1}$ в зависимости от T при различных x . $K_{(J=1)H_2}^{-1}$ — среднее теплопроводность ($J = 1$) H_2 . (●) $1,5\% < x < 3,4\%$, (▲) $0,9\% < x < 1,1\%$ [15]; (○) и (◇) для $x = 1$ и 2% [12]; (×) $1,0\% < x < 2,5\%$ [11]. Сплошная линия — предсказанная теорией Кокшенева [8] для $x = 1\%$ [16].

времена релаксации теплопроводности совпадают с временами релаксации ортоподсистемы, полученными из ЯМР измерений, проведенных в том же эксперименте. Эти исследования однозначно указывали на зависимость наблюдаемого эффекта от частот фононов, соответствующих температуре эксперимента. Энергии фононов, которые определяют поведение теплопроводности при каждой температуре, коррелируют с вращательным спектром ортомоллекул. Расщепление вращательных уровней синглей ($J = 1$) кристаллическим полем близко к 0,2 К [17], а наименьшая энергетическая щель в спектре изолированной пары ортомоллекул составляет около 1 К [13]. С понижением температуры происходит смена центров, эффективно рассеивающих фононы. Рассеяние на парных кластерах, определяющее поведение кристалла при температурах вблизи и выше 1 К, ослабевает и при температуре 0,3 К практически исчезает.

Таким образом, в настоящее время не существует теории, которая описывала бы поведение теплопроводности орто-пара растворов водорода.

В представленной работе предложена эмпирическая модель теплопроводности и показано, что релаксационный эффект возможно описать, используя рассеяние фононов резонансного характера парами ортомоллекул и изменение их числа в результате конфигурационной релаксации.

Модель теплопроводности

Поскольку нормальные процессы рассеяния в параводороде (N -процессы) сравнимы с резистивными, при описании теплопроводности нельзя исполь-

зывать ни займановский предел, когда нормальные процессы значительно интенсивнее резистивных, ни классический, когда N -процессы можно не учитывать. Теплопроводность кристаллов с квазиравновесным [12] и случайным распределением ортомолекул проанализирована в рамках полного интеграла Каллауэя [18]. На рис. 3 представлены экспериментальные данные [12] по температурной зависимости теплопроводности K орто-пара растворов водорода при различных концентрациях x (закрытые символы); открытые символы соответствуют теплопроводности нерелаксированного кристалла со случайным распределением ортомолекул, вычисленной в работе [19].

Полную теплопроводность кристалла можно представить в виде суммы двух интегралов:

$$K(T) = GT^3 \left(\int_0^{\Theta/T} \tau_C f(x) dx + \frac{\left(\int_0^{\Theta/T} (\tau_C/\tau_N) f(x) dx \right)^2}{\int_0^{\Theta/T} \tau_C/(\tau_N \tau_R) f(x) dx} \right)^2,$$

где

$$G = k^4 / (2\pi^2 s \hbar^3); \quad f(x) = x^4 e^x / (e^x - 1)^2;$$

Θ — температура Дебая; k — постоянная Больцмана; s — скорость звука; интегрирование по частоте

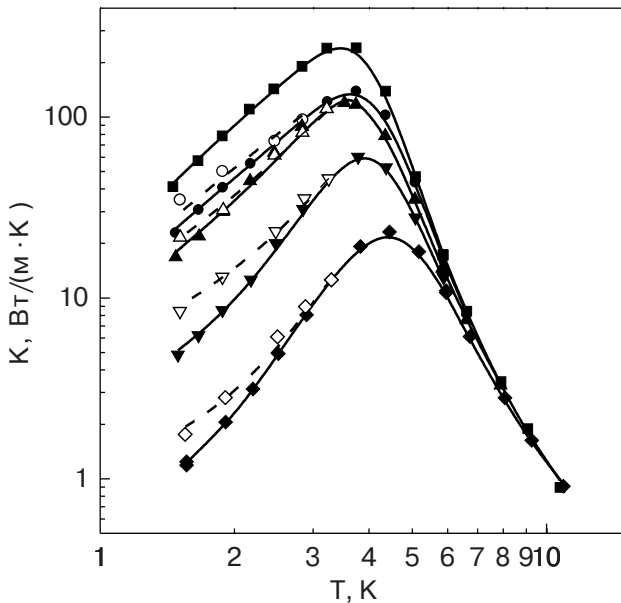


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности орто-пара растворов водорода [12] (■) $x = 0,21\%$, (●) $x = 0,56\%$, (▲) $x = 0,96\%$, (▼) $x = 2,4\%$, (◆) $x = 4,4\%$. Открытые символы соответствуют случайному распределению ортоподсистемы [18]. Сплошные и штриховые линии — расчетные зависимости K для равновесного и случайного распределений.

фононов ω заменено интегрированием по безразмерному параметру $x = \hbar\omega/kT$; τ_R — время релаксации резистивных процессов рассеяния; τ_N — время релаксации N -процессов и $\tau_C^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_N^{-1}$ — комбинированное время релаксации.

Интенсивность нормальных фонон-фононных процессов рассеяния определена в работе [20]:

$$\tau_N^{-1} = 6,7 \cdot 10^3 x^2 T^5 \text{ c}^{-1}.$$

Резистивное рассеяние включает следующие механизмы:

фонон-фононное рассеяние (U -процессы)

$$\tau_U^{-1}(x, T) = A_U x^2 T^3 e^{-E/T},$$

где E — пороговая энергия фононов, начиная с которой возможно проявление процессов переброса; граничное рассеяние

$$\tau_b^{-1} = s/L,$$

где L — характерная длина свободного пробега при граничном рассеянии;

рассеяние изолированными ортомолекулами [9]

$$\tau_s^{-1} = C n_s (xT/\Theta + 3x^2 T^2/\Theta^2),$$

коэффициент C в настоящей модели является подгоночным параметром.

Для описания рассеяния парным кластером с четырьмя девятикратно вырожденными уровнями (см. рис. 1) использовано выражение Клейна для рассеяния фононов двухуровневой системой [21], просуммированное по каждой паре уровней вращательного спектра:

$$\tau_p^{-1} = \frac{2\pi\hbar^2 s^3 N n_p}{9k^2 V} \times \sum_i \frac{d_i S_i(T)}{\omega_{ri}^2} \frac{\gamma(0)\gamma(T)(xT/\omega_{ri})^4}{[1 - (xT/\omega_{ri})^2]^2 + \gamma(T)^2 (xT/\omega_{ri})^6},$$

где N — число Авогадро; V — молярный объем; n_s , n_p — концентрация синглей и пар соответственно; d_i , $S_i(T)$ — вырождение и различие в заселенности каждого из двух уровней, включенных в данный переход; ω_{ri} — частота перехода; $\gamma(0)$ — подгоночный параметр; $\gamma(T)$ — суммарная ширина двух уровней, которая может значительно изменяться от уровня к уровню в результате изменения правил отбора при взаимодействии фононов различной симметрии [21]. В настоящем анализе температурная зависимость $\gamma(T)$ эмпирически подобрана одинаковой для всех уровней и представлена в виде:

$$\gamma(T) = \gamma(0) \text{cth}^2(\omega_{ri}/8T).$$

Параметры U -процессов для каждого кристалла предварительно подбирали по высокотемпературной ветви кривой теплопроводности и сохраняли постоянными при дальнейшем анализе. Результаты подгонки показаны на рис. 3 сплошными линиями для экспериментальных квазиравновесных кривых и пунктирными линиями для теплопроводности с высокотемпературным распределением ортоподсистемы. При подгонке зависимостей теплопроводности кристалла с высокотемпературным распределением ортоподсистемы в выражениях (1) и (2) концентрации синглей n_s и пар n_p соответствовали случайному распределению. Для вычисления n_s и n_p при подгонке использованы выражения из работы [22]. Таким образом, при анализе экспериментальных зависимостей теплопроводности использованы три подгоночных параметра: s/L , C и $\gamma(0)$. Значения полученных подгоночных параметров приведены в таблице.

Таблица

Параметры механизмов рассеяния фононов, полученные при подгонке экспериментальных данных

| x | $s/L, c^{-1}$ | C, c^{-1} | $\gamma(0)$ | $A_U, c^{-1} \cdot K^{-3}$ | E, K |
|---------|---------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------|--------|
| 0,0021 | $1,175 \cdot 10^6$ | $4,225 \cdot 10^9$ | $3,820 \cdot 10^{-5}$ | $7,663 \cdot 10^7$ | 41,81 |
| 0,0050 | $1,987 \cdot 10^6$ | $3,676 \cdot 10^9$ | $3,820 \cdot 10^{-5}$ | $6,890 \cdot 10^7$ | 41,05 |
| 0,0050* | $5,004 \cdot 10^5$ | $7,8 \cdot 10^9$ | $3,820 \cdot 10^{-5}$ | $6,890 \cdot 10^7$ | 41,05 |
| 0,0096 | $4,076 \cdot 10^6$ | $1,002 \cdot 10^7$ | $3,820 \cdot 10^{-5}$ | $3,871 \cdot 10^7$ | 36,7 |
| 0,0096* | $3,0068 \cdot 10^6$ | $3,1429 \cdot 10^9$ | $3,820 \cdot 10^{-5}$ | $3,871 \cdot 10^7$ | 36,7 |
| 0,0210 | $1,594 \cdot 10^7$ | $1,030 \cdot 10^6$ | $3,820 \cdot 10^{-5}$ | $4,666 \cdot 10^7$ | 37,24 |
| 0,0210* | $8,101 \cdot 10^6$ | $3,385 \cdot 10^9$ | $3,820 \cdot 10^{-5}$ | $4,666 \cdot 10^7$ | 37,24 |
| 0,0440 | $7,763 \cdot 10^7$ | $1,0019 \cdot 10^7$ | $3,820 \cdot 10^{-5}$ | $5,261 \cdot 10^7$ | 38,26 |
| 0,0440* | $5,535 \cdot 10^7$ | $3,1965 \cdot 10^9$ | $3,820 \cdot 10^{-5}$ | $5,261 \cdot 10^7$ | 38,26 |

Примечание: (*) соответствует случайному распределению ортоподсистемы.

Заключение

Мы не будем обсуждать механизмы релаксации фононов, которые приводят к теплопроводности, пропорциональной T^3 и T^2 . Эти механизмы могут определяться дислокационной структурой исследуемых кристаллов, и их интенсивность, возможно, также зависит от содержания ортомодификации. Частотная зависимость этих механизмов близка к частотной зависимости рассеяния фононов дислокациями. Механизмы, обусловленные структурными дефектами, обсуждались при исследовании изотопических растворов параводород-ортодейтерий [4].

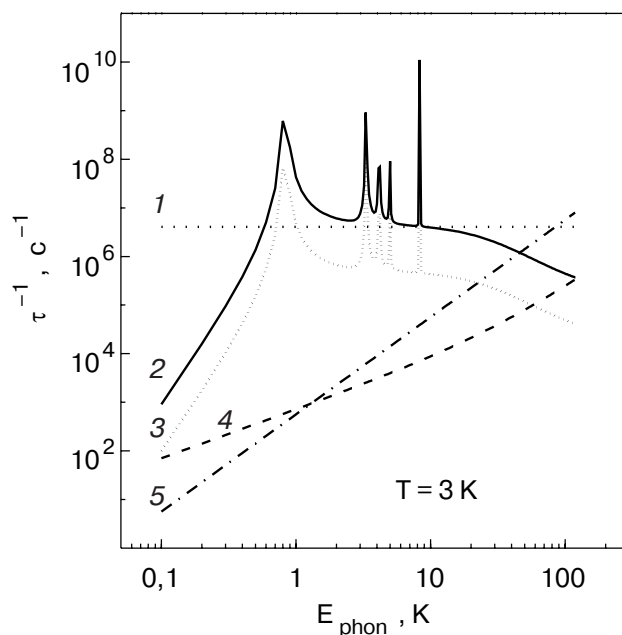


Рис. 4. Сравнительные вклады механизмов рассеяния фононов в зависимости от их энергии для образца с $x = 0,98\%$ с равновесным распределением. (1) — граничное рассеяние; (2) — рассеяние парными кластерами (равновесное распределение); (3) — рассеяние парными кластерами (случайное распределение); (4) — рассеяние синглами; (5) — фонон-фононное рассеяние.

Наличие ортомолекул делает водород более жестким кристаллом по сравнению с чистым параводородом [13], что может приводить к значительному росту плотности дислокаций при температурном циклировании, проведенном в эксперименте для получения релаксационного эффекта [8].

На рис. 4 показаны сравнительные вклады механизмов рассеяния для образца с концентрацией ортомолекул $x = 0,98\%$. Вклад рассеяния парами ортомолекул в теплопроводность при изменении числа пар от случайного к равновесному показан на рис. 3 сплошной и пунктирной линиями. Значительный вклад в рассеяние фононов вносит резонансное рассеяние на парах. Основной вклад, который определяет поведение теплопроводности в исследованном интервале температур, дает резонансное рассеяние между вторым и третьим уровнями вращательного спектра, различие в энергии которых составляет 0,83 К. Необходимо отметить, что проведенный анализ не ставил целью точно описать эксперимент с учетом всех деталей, например конверсии, вклада в рассеяние троек ортомолекул и т.п.

Таким образом, в работе показано, что наблюдаемое изменение теплопроводности, обусловленное ортомолекулами, описывается в рамках резонансного рассеяния фононов парами ортомолекул. Безусловно, проведенный анализ имеет эмпирический, качественный характер, однако развитие теории,

изложенной в работе [14], возможно, решит проблему влияния ортопримеси на теплопроводность пара-водорода.

1. Н.Н. Жолонко, Б.Я. Городилов, А.И. Кривчиков, *Письма в ЖЭТФ* **55**, 174 (1992).
2. Т.Н. Анцыгина, Б.Я. Городилов, Н.Н. Жолонко, А.И. Кривчиков, В.Г. Манжелей, В.А. Слюсарев, *ФНТ* **18**, 417 (1992).
3. О.А. Korolyuk, В.Я. Gorodilov, А.И. Kривчиков, А.С. Pirogov, and V.V. Dudkin, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 515 (1998).
4. О.А. Королюк, Б.Я. Городилов, А.И. Кривчиков, А.В. Раенко, А. Ежовски, *ФНТ* **27**, 683 (2001).
5. R.W. Hill and B. Schneidmesser, *Z. Phys. Chem.* **16**, 257 (1958).
6. R.G. Bohn and C.F. Mate, *Phys. Rev.* **B2**, 2121 (1970).
7. C. Ebner and C.C. Sung, *Phys. Rev.* **B2**, 2110 (1970).
8. V.B. Kokshenev, *J. Low Temp. Phys.* **20**, 373 (1975).
9. J.W. Constable and J.R. Gaines, *Phys. Rev.* **B8**, 3966 (1973).
10. J.H. Constable and J.R. Gaines, *Phys. Rev.* **B9**, 802 (1974).
11. M. Calkins and H. Meyer, *J. Low Temp. Phys.* **57**, 265 (1984).
12. Б.Я. Городилов, И.Н. Крупский, В.Г. Манжелей, О.А. Королюк, *ФНТ* **12**, 326 (1986).
13. V.G. Manzhelii, Yu.A. Freiman, M.L. Klein, and A.A. Maradudin, *Physics of Cryocrystals*, AIP-Press, Woodbury, New York (1996).
14. T.N. Antsygina, V.A. Slusarev, and K.A. Chishko, *J. Exper. Theor. Phys.* **87**, 303 (1998).
15. X.Li, D. Clarkson, and H. Meyer, *J. Low Temp. Phys.* **78**, 335 (1990).
16. Horst Meyer, *Fiz. Nizk. Temp.* **24**, 507 (1998).
17. I.F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 393 (1980).
18. J. Callaway, *Phys. Rev.* **113**, 1046 (1959).
19. В.Я. Gorodilov and V.B. Kokshenev, *J. Low Temp. Phys.* **81**, 45 (1990).
20. О.А. Королюк, Б.Я. Городилов, А.И. Кривчиков, В.В. Дудкин, *ФНТ* **26**, 323 (2000).
21. R.L. Rosenbaum, C.K. Chau, and M.V. Klein, *Phys. Rev.* **186**, 852 (1969).
22. H. Meyer, *Phys. Rev.* **187**, 1173 (1969).

Phonon scattering in ortho-para solid solutions of hydrogen (the role of configurational relaxation)

B.Ya. Gorodilov

The experimental results on thermal conductivity of ortho-para solutions of hydrogen are analyzed within the time-relaxation model. The analysis takes into account the configurational relaxation of the ortho-subsystem. The effect of the configurational relaxation on the thermal conductivity is considered from the standpoint of phonon scattering by clusters of ortho-molecule pairs with taking into account their rotational spectrum.