

НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ ФОНОНОВ НА КВАДРУПОЛЬНЫХ ДЕФЕКТАХ С ВНУТРЕННИМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

Т. Н. Анцыгина, В. А. Слюсарев, К. А. Чишко*

*Физико-технический институт низких температур
Национальной академии наук Украины
310164, Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 19 августа 1997 г.

Решена квантовомеханическая задача о неупругом рассеянии фононов квадрупольным дефектом в кристаллической решетке на примере твердого параводорода, матрица которого содержит бинарные комплексы из ортомолекул H_2 . В рамках псевдоспинового приближения для оператора энергии квадруполь-квадрупольного взаимодействия молекул ортопары получен эффективный гамильтониан, описывающий взаимодействие фононов с парным квадрупольным ортодефектом решетки. Построена матрица рассеяния и вычислено эффективное время релаксации фононов $\tau(\omega, T)$ как функция их частоты ω и температуры кристалла T . Показано, что бинарный квадрупольный дефект, обладающий сложной системой уровней, может быть замещен эффективной двухуровневой системой с параметрами, зависящими от температуры. Наличие у парного квадрупольного ортокластера внутренних степеней свободы приводит к появлению в области температур выше некоторого критического значения T_0 пика резонансного рассеяния. Наши оценки для кристаллов H_2 дают величину $T_0 \simeq 6-7$ К. Обсужден вклад исследованного механизма в низкотемпературную теплопроводность твердого водорода.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование механизмов рассеяния фононов в кристаллах представляет собой одну из центральных проблем современной физики твердого тела [1, 2]. Основным каналом релаксации фононной подсистемы в непроводящей среде является фонон-фононное взаимодействие [1, 2]. Сюда относятся нормальные (N) процессы, а также процессы переброса (U -процессы), свойства которых на сегодняшний день достаточно подробно изучены [2]. Существует, однако, широкий класс релаксационных явлений, обусловленных взаимодействием фононов со структурными дефектами и примесями в кристаллической решетке [3]. Рассеяние на точечных центрах (вакансиях, примесях внедрения или замещения), на линейных дефектах (дислокациях) и на плоских дефектах (границах зерен, дефектах упаковки, межфазных границах) существенно влияет на теплопроводность образцов в особенности при низких температурах, при которых интенсивность фонон-фононных процессов сравнительно невелика.

Задачи исследования кинетики фононной подсистемы особенно актуальны в применении к атомарным и молекулярным криокристаллам — отвердевшим инертным газам, твердым водороду, кислороду, азоту и др., — а также к твердым растворам на их основе [4]. Наибольший интерес в этом ряду представляют кристаллы водорода и гелия, поскольку их наблюдаемые физические свойства являются следствием существен-

*E-mail: chishko@ilt.kharkov.ua

но квантовых эффектов, не проявляющихся в классических твердых телах. В качестве примера, имеющего прямое отношение к содержанию настоящей работы, сошлемся на аномальное поведение теплопроводности $\kappa(T)$ твердого H_2 в области температур 1–7 К [5–8]. При температуре $\simeq 4\text{--}5$ К на этой зависимости наблюдается пик, природа которого, а также характер зависимости $\kappa(T) \propto T^m$ ($m \simeq 2\text{--}3$) в области $T < 5$ К до настоящего времени являются предметом дискуссий.

Кристаллы водорода образованы двухатомными молекулами, каждая из которых находится в модификации либо орто ($o\text{-H}_2$), либо пара ($p\text{-H}_2$). Любой конечной температуре кристалла отвечает определенная равновесная концентрация x ортомодификации, однако для низкотемпературных экспериментов могут быть приготовлены кристаллы H_2 практически с любым желаемым орто–пара–составом, поскольку в отсутствие внешних воздействий времена орто–пара–конверсии чрезвычайно велики.

Бон и Мэйт [5] измерили теплопроводность твердого H_2 при малых концентрациях ортокомпоненты и установили, что амплитуда низкотемпературного пика $\kappa(T)$ уменьшается с ростом x . Дальнейшие эксперименты [6, 7] показали, что эта закономерность имеет место и для образцов с высоким содержанием $o\text{-H}_2$. Авторы работы [5] предложили полуэмпирические зависимости для $\kappa(T)$, которые удовлетворительно согласуются с экспериментом в области низких температур, если предположить, что основным механизмом фоновой релаксации в этой области является рассеяние на границах зерен в поликристаллическом водороде, а средние размеры кристаллитов в образце уменьшаются с увеличением x . В этой концепции, однако, размер кристаллита фигурирует лишь как формальный подгоночный параметр, поскольку в литературе отсутствуют какие-либо данные о корреляции между размером зерен и концентрацией ортокомпоненты в кристаллах H_2 .

Эбнер и Санг [9] предприняли попытку объяснить теоретически аномальную теплопроводность H_2 на основе учета фоновой релаксации на одиночных ортомолекулах в параметрице. Оказалось, что вклад такого механизма в суммарную теплопроводность невелик, и с его помощью не удается однозначно интерпретировать зависимость $\kappa(T)$. Такой результат, впрочем, не является неожиданным, поскольку трактовка ортомолекулы как примеси в параметрице твердого водорода в значительной мере условна. Ортопримесь по существу не является структурным дефектом, так как ни по параметрам межмолекулярного взаимодействия, ни по массе изолированная ортомолекула не отличается от окружающих ее парамолекул. Существенными признаками ортомолекулы являются ее ненулевой ядерный спин и квадрупольный электрический момент. С другой стороны, поскольку межмолекулярные расстояния в кристалле H_2 велики по сравнению с размерами молекул, ортомолекула практически свободно вращается в занимаемом ею узле. Оценки с использованием известных параметров молекулы H_2 [4] показывают, что «угловая скорость» такого вращения в полтора раза превосходит дебаевскую частоту ω_D водорода. Таким образом, с точки зрения фоновых процессов ортопримесь является сферически-симметричной и пространственно-изотропной, т. е. практически не отличается от парамолекулы.

Вместе с тем известно [10, 11], что заметная доля ортомолекул присутствует в матрице параводорода в виде парных, тройных и т. д. кластеров, и, таким образом, возникает вопрос об их роли в формировании экспериментально наблюдаемой теплопроводности твердого H_2 . Постановка такой задачи представляется естественной еще и потому, что, как показал Накамура [12], вклад парных ортокластеров могут быть объяснены низкотемпературные аномалии теплоемкости твердых орто–пара–смесей. Пара ортомоле-

кул, находящихся в соседних узлах матрицы, образует бинарный кластер с собственным энергетическим спектром, отличным от вращательного спектра одиночной молекулы. В результате в области температур, сравнимых с расстояниями между уровнями ортопары, можно ожидать возникновения резонансного рассеяния фононов. Разумно предположить, что упомянутый механизм будет в общих чертах аналогичен резонансному рассеянию фононов на квазилокальных уровнях тяжелых атомарных примесей в $p\text{-H}_2$ [13, 14].

В работе [15] была предпринята попытка построить теорию теплопроводности твердого водорода, принципиально учитывающую эффекты неупругого рассеяния фононов на бинарных ортокомплексах, и применить ее к обсуждению соответствующих экспериментальных данных [8]. Несмотря на некоторое количественное согласие с экспериментом при температурах 1–3 К (максимум теплопроводности при $T \simeq 5$ К теория [15] не воспроизводит и не объясняет), сам расчет, проведенный в упомянутой работе, не является вполне последовательным. В частности, подсчет вклада ортопар в суммарное время релаксации фононов проведен в [15] с использованием некорректной замены $\langle \tau_p^{-1} \rangle \rightarrow \langle \tau_p \rangle^{-1}$ ($\langle \tau_p \rangle$ — среднее время релаксации фононов на бинарном ортокластере) еще до решения кинетического уравнения. После этого значение $\langle \tau_p \rangle$ было искусственно увеличено в 5.4 раза для достижения численного согласия с экспериментом. Наряду с этим в суммарной теплопроводности учитывалось еще рассеяние на границах кристаллитов и на одиночных ортомолекулах, причем параметры, относящиеся к этим механизмам, также рассматривались как подгоночные. В итоге результаты работы [15] не позволяют сделать какие-либо определенные выводы относительно роли ортопар в формировании низкотемпературной теплопроводности твердого H_2 .

Таким образом, из сказанного выше следует, что адекватное описание взаимодействия фононов с квадрупольными кластерами в матрицах кристаллов остается актуальной проблемой. Целью настоящей работы является строгое решение квантово-механической задачи о неупругом рассеянии фононов на бинарном ортокомплексе в матрице параводорода.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Анизотропное взаимодействие двух молекул ортоводорода с очень хорошей точностью описывается квадрупольной его частью [4]. Соответствующий гамильтониан имеет вид

$$V_Q = \frac{3}{4} \frac{Q^2}{R^5} (35Q_1^{\alpha\beta} Q_2^{\gamma\delta} n_\alpha n_\beta n_\gamma n_\delta - 20Q_1^{\alpha\beta} Q_2^{\beta\gamma} n_\alpha n_\gamma + 2Q_1^{\alpha\beta} Q_2^{\beta\alpha}). \quad (1)$$

Здесь Q — величина электрического квадрупольного момента ортомолекулы, R — расстояние между двумя примесными молекулами, $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$ — единичный вектор вдоль линии, соединяющей центры молекул, $Q_j^{\alpha\beta}$ — оператор безразмерного квадрупольного момента ($j = 1, 2$; $\alpha, \beta = x, y, z$). Учитывая, что молекула $o\text{-H}_2$ практически всегда находится в состоянии с орбитальным квантовым числом $l = 1$ (но с тремя возможными значениями магнитного квантового числа $m = -1, 0, 1$), для оператора $Q_j^{\alpha\beta}$ удобно воспользоваться псевдоспиновым приближением [12], в котором

$$Q_j^{\alpha\beta} = -\frac{1}{5} \left(S_j^\alpha S_j^\beta + S_j^\beta S_j^\alpha - \frac{4}{3} \Delta_{\alpha\beta} \right), \quad (2)$$

где S_j — спиновый оператор с $S = 1$.

Ниже нас будет интересовать взаимодействие фононной подсистемы с бинарным дефектом. Гамильтониан соответствующего взаимодействия может быть получен следующим образом. Пусть R_0 — равновесное расстояние между центрами двух ортомолекул ($\mathbf{n}_0 = \mathbf{R}_0/R_0$), находящихся в соседних узлах решетки. Полагая $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 + \mathbf{u}$ (где $\mathbf{u} = \mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2$ — относительное смещение двух молекул о-Н₂ от положения равновесия), разложим (1) по малым отклонениям \mathbf{u} . При этом учтем, что изменение R в знаменателе выражения (1) не приводит к появлению недиагональных элементов, описывающих переходы между различными уровнями подсистемы из двух ортомолекул. Этим изменением мы пренебрегаем, поскольку оно может дать лишь поправку к упругому рассеянию фононов и не имеет отношения к интересующим нас здесь неупругим эффектам. Таким образом, следует выполнить указанное выше разложение только для единичного вектора \mathbf{n} . В результате вектор \mathbf{n} получает приращение $\delta\mathbf{n}_0$, равное

$$\delta\mathbf{n}_0 = [\varphi\mathbf{n}_0], \quad \varphi = \frac{1}{R_0}[\mathbf{n}_0\mathbf{u}]. \quad (3)$$

Это приращение представляет собой поворот системы как целого на угол φ вокруг оси, направленной вдоль вектора φ . Мы сохраним структуру гамильтониана (1), если на этот же угол повернем векторы S_j . Действительно, повороту (3) соответствует оператор унитарного преобразования над векторами S_j , имеющий вид

$$U = \exp(-i\varphi S), \quad (4)$$

где $S = S_1 + S_2$. Поскольку в (1) S_j входит либо в инвариантной относительно преобразования (4) комбинации $S_i S_j$, либо в комбинации $S_j \mathbf{n}$, переходящей в $S_j \mathbf{n}_0$, гамильтониан квадрупольного взаимодействия (1) в целом оказывается инвариантным относительно преобразования (4). Физический смысл этого результата состоит в том, что повороты (как и трансляции) молекулы как целого не могут привести к возбуждению ее внутренних степеней свободы. Цель преобразования (4) состоит в явном выделении в гамильтониане членов, отвечающих за возбуждение внутренних степеней свободы и приводящих к процессам неупругого рассеяния фононов на парных ортокластерах. Аналогичное преобразование было предложено Дайсоном [16] при решении задач квантовой теории поля.

Итак, на первый взгляд может показаться, что в рамках рассматриваемого приближения мы не имеем никаких существенных неупругих эффектов. Однако обратим теперь внимание на то, что оператор унитарного преобразования (4) не коммутирует с той частью оператора кинетической энергии, которая описывает трансляционное движение ортомолекул:

$$H_{kin} = \frac{1}{2M}(\hat{\mathbf{p}}_1^2 + \hat{\mathbf{p}}_2^2), \quad (5)$$

где $\hat{\mathbf{p}}_i$ — операторы импульсов молекул, M — масса молекулы. В конечном итоге именно некоммутативность оператора (5) и оператора (4), диагонализующего потенциальную энергию (1), обеспечивает появление недиагональных переходов. Применяя преобразование (4) к (5) и учитывая, что

$$U^+ \hat{\mathbf{p}}_j^2 U = \left(1 - i \frac{\mathbf{u}_j}{R_0}[\mathbf{n}_0 S]\right) \hat{\mathbf{p}}_j^2 \left(1 + i \frac{\mathbf{u}_j}{R_0}[\mathbf{n}_0 S]\right) = \hat{\mathbf{p}}_j^2 + \frac{2}{R_0} \hat{\mathbf{p}}_j[\mathbf{n}_0 S],$$

получим

$$H_{kin} \rightarrow \tilde{H}_{kin} = U^+ H_{kin} U = H_{kin} + \Delta H_{kin}, \quad (6)$$

где

$$\Delta H_{kin} = \frac{1}{MR_0} [\mathbf{n}_0 \mathbf{S}] (\hat{\mathbf{p}}_1 - \hat{\mathbf{p}}_2).$$

Не ограничивая общности, будем полагать, что одна из молекул ($j = 1$) ортоводорода, образующих ортопару, находится в начале координат. Тогда в представлении вторичного квантования для фононных переменных операторы импульсов $\hat{\mathbf{p}}_j$ имеют вид

$$\hat{\mathbf{p}}_1 = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\mathbf{k}\alpha} \sqrt{M\omega_{\mathbf{k}\alpha}} \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha(\mathbf{k}) (a_{\mathbf{k}\alpha}^+ + a_{-\mathbf{k}\alpha}), \quad (7)$$

$$\hat{\mathbf{p}}_2 = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\mathbf{k},\alpha} \sqrt{M\omega_{\mathbf{k}\alpha}} \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}_0 R_0) (a_{\mathbf{k}\alpha}^+ + a_{-\mathbf{k}\alpha}). \quad (8)$$

Здесь N — число узлов в решетке, $\boldsymbol{\varepsilon}_\alpha(\mathbf{k})$ — векторы поляризации фононов, удовлетворяющие условию $\boldsymbol{\varepsilon}_\alpha^*(-\mathbf{k}) = \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha(\mathbf{k})$, $\omega_{\mathbf{k}\alpha}$ — частота фонона с импульсом \mathbf{k} и поляризацией α , $a_{\mathbf{k}\alpha}^+$ и $a_{\mathbf{k}\alpha}$ — операторы рождения и уничтожения фононов. Далее удобно представить оператор \mathbf{S} в виде

$$\mathbf{S} = \mathbf{n}_0 S^z + \mathbf{e}_1 S^x + \mathbf{e}_2 S^y, \quad (9)$$

где единичные векторы \mathbf{n}_0 и \mathbf{e}_j удовлетворяют условиям

$$[\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2] = \mathbf{n}_0, \quad [\mathbf{n}_0 \mathbf{e}_1] = \mathbf{e}_2, \quad [\mathbf{e}_2 \mathbf{n}_0] = \mathbf{e}_1.$$

Учитывая, что ортомолекула по массе совпадает с парамолекулой водорода, отличаясь от нее только наличием собственного момента, полный гамильтониан системы с помощью (6)–(9) можно записать как

$$H = H_0 + \Delta H_{kin}, \quad H_0 = H_{ph} + V_Q, \\ H_{ph} = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \omega_{\mathbf{k}\alpha} \left(a_{\mathbf{k}\alpha}^+ a_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{1}{2} \right), \quad \Delta H_{kin} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},\alpha} V_{\mathbf{k}\alpha} (a_{\mathbf{k}\alpha}^+ + a_{-\mathbf{k}\alpha}). \quad (10)$$

Здесь введено следующее обозначение:

$$V_{\mathbf{k}\alpha} = R_\alpha(\mathbf{k}) S^+ - R_\alpha^*(-\mathbf{k}) S^-, \quad (11)$$

где

$$R^\alpha(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}\alpha}}{M}} (\mathbf{k}\mathbf{n}_0) (\boldsymbol{\varepsilon}_\alpha(\mathbf{k}) \mathbf{e}^*), \quad (12) \\ S^\pm = S^x \pm i S^y, \quad \mathbf{e} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_1 + i \mathbf{e}_2).$$

При написании (11) мы использовали длинноволновое приближение, поскольку специфика квантовых кристаллов состоит в том, что температура Дебая Θ_D в них много выше температуры плавления. Таким образом, мы всегда находимся в области низких температур $T \ll \Theta_D$.

3. МАТРИЦА РАССЕЯНИЯ ФОНОНОВ НА КВАДРУПОЛЬНОМ ДЕФЕКТЕ

Выпишем уравнение движения для оператора $a_{k\alpha}$. Поскольку взаимодействие между псевдоспиновой и фононной подсистемами является слабым, влияние одной подсистемы на другую можно учесть в рамках приближения среднего поля. Тогда уравнение движения имеет вид

$$i \frac{d}{dt} a_{k\alpha} = \omega_{k\alpha} a_{k\alpha} + \frac{1}{\sqrt{N}} \langle V_{k\alpha} \rangle. \quad (13)$$

Угловые скобки обозначают усреднение,

$$\langle \dots \rangle = \text{Sp} \{ \rho(t) \dots \},$$

со статистическим оператором $\rho(t)$, удовлетворяющим уравнению

$$i \frac{d\rho}{dt} = [H, \rho(t)]$$

и начальному условию

$$\rho(t)|_{t=-\infty} = \rho_0 = \frac{\exp(-H_0/T)}{\text{Sp} \exp(-H_0/T)}, \quad (14)$$

которое означает, что при $t = -\infty$ система находилась в состоянии статистического равновесия и описывалась каноническим распределением Гиббса.

Среднее значение $\langle V_{k\alpha}(t) \rangle$ в линейном по ΔH_{kin} приближении определяется соотношением [17]

$$\langle V_{k\alpha}(t) \rangle = \langle V_{k\alpha} \rangle_0 - i \int_{-\infty}^t d\tau \langle [V_{k\alpha}(t), \Delta H_{kin}(\tau)] \rangle_0. \quad (15)$$

Здесь $\langle \dots \rangle_0$ — усреднение с равновесной функцией распределения (14). Распространяя интегрирование в (15) на все значения τ и учитывая, что рассматриваемом случае $\langle V_{k\alpha} \rangle_0 = 0$, получаем

$$\langle V_{k\alpha}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \langle \langle V_{k\alpha}(t) | \Delta H_{kin}(\tau) \rangle \rangle, \quad (16)$$

где через $\langle \langle A(t) | B(t') \rangle \rangle$ обозначена запаздывающая двухвременная функция Грина. Подставляя выражение (16) в (13) и используя (10), приходим к следующему уравнению для $a_{k\alpha}$:

$$i \frac{d}{dt} a_{k\alpha} = \omega_{k\alpha} a_{k\alpha} + \frac{1}{N} \sum_{p,\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \langle \langle V_{k\alpha}(t) | V_{p\gamma}(\tau) \rangle \rangle [a_{p\gamma}^+(\tau) + a_{-p\gamma}(\tau)]. \quad (17)$$

Выполним в (17) преобразование Фурье по времени. Тогда с использованием (11) для фурье-компонент $A_{k\alpha}$ операторов $a_{k\alpha}$ получаем

$$A_{\mathbf{k}\alpha} = \Delta_{\mathbf{k}q}\Delta_{\alpha\beta} + \frac{2\pi}{\omega_{q\beta} - \omega_{\mathbf{k}\alpha}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{p}\gamma} \{ R_{\alpha}(\mathbf{k})R_{\gamma}^*(-\mathbf{p})\langle\langle S^+|S^- \rangle\rangle\omega_{q\beta} + R_{\alpha}^*(-\mathbf{k})R_{\gamma}(\mathbf{p})\langle\langle S^-|S^+ \rangle\rangle\omega_{q\beta} \} (A_{\mathbf{p}\gamma}^+ + A_{-\mathbf{p}\gamma}). \quad (18)$$

Функции Грина в (18) вычисляются стандартным методом [17]:

$$\langle\langle S^-|S^+ \rangle\rangle_{\Omega} \equiv \frac{P(\Omega)}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sum_{i,j} |S_{ij}^-|^2 \frac{\nu_i - \nu_j}{\Omega - E_i + E_j + i\delta}. \quad (19)$$

Здесь $S_{ij}^{\pm} = (\psi_i^* S^{\pm} \psi_j)$, ψ_i и E_i — соответственно собственные функции и собственные значения оператора V_Q , $\nu_i = \exp(-E_i/T)/Z_0$, $Z_0 = \sum_i \exp(-E_i/T)$. Аналогично,

$$\langle\langle S^+|S^- \rangle\rangle_{\Omega} = \frac{P(-\Omega)}{2\pi}.$$

Прямые расчеты показывают, что функция $P(\Omega)$ является четной и приводится к виду

$$P(\Omega) = \sum_{ij} |S_{ij}^-|^2 \frac{(\nu_i - \nu_j)(E_i - E_j)}{(E_i - E_j)^2 - \Omega^2}. \quad (20)$$

С помощью (19) уравнение (18) переходит в

$$A_{\mathbf{k}\alpha} = \Delta_{\mathbf{k}q}\Delta_{\alpha\beta} + \frac{P(\omega_{q\beta})}{\omega_{q\beta} - \omega_{\mathbf{k}\alpha}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{p}\gamma} [R_{\alpha}^*(-\mathbf{k})R_{\gamma}(\mathbf{p}) + R_{\alpha}(\mathbf{k})R_{\gamma}^*(-\mathbf{p})] (A_{\mathbf{p}\gamma}^+ + A_{-\mathbf{p}\gamma}). \quad (21)$$

Аналогично,

$$A_{\mathbf{k}\alpha}^+ = -\frac{P(\omega_{q\beta})}{\omega_{q\beta} + \omega_{\mathbf{k}\alpha}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{p}\gamma} [R_{\alpha}^*(\mathbf{k})R_{\gamma}(\mathbf{p}) + R_{\alpha}(-\mathbf{k})R_{\gamma}^*(-\mathbf{p})] (A_{\mathbf{p}\gamma}^+ + A_{-\mathbf{p}\gamma}). \quad (22)$$

Система линейных интегральных уравнений (21), (22) с вырожденными ядрами может быть решена стандартным методом [18]. Для простоты будем пренебрегать различием между продольными и поперечными фононами, т. е. будем полагать, что

$$\omega_{\mathbf{k}\alpha} \equiv \omega_{\mathbf{k}} = sk,$$

где

$$s^{-3} = \frac{1}{3} (s_l^{-3} + 2s_t^{-3}),$$

а s_l и s_t — соответственно продольная и поперечная скорости звука. В результате получим

$$A_{\mathbf{k}\alpha} = \Delta_{\mathbf{k}q}\Delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{N} \frac{T_{\mathbf{k}q}^{\alpha\beta}}{\omega_q - \omega_{\mathbf{k}} + i\delta}. \quad (23)$$

Здесь T -матрица имеет вид

$$T_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \frac{P(\omega_{\mathbf{q}})}{1 - B(\omega_{\mathbf{q}})} [R_{\alpha}(\mathbf{k})R_{\beta}^*(\mathbf{q}) + R_{\alpha}^*(-\mathbf{k})R_{\beta}(-\mathbf{q})], \quad (24)$$

где

$$B(\omega_{\mathbf{q}}) = \frac{P(\omega_{\mathbf{q}})}{2MN} \sum_{\mathbf{p}} \frac{\omega_{\mathbf{p}}^2 (\mathbf{p}\mathbf{n}_0)^2}{\omega_{\mathbf{q}}^2 - \omega_{\mathbf{p}}^2}. \quad (25)$$

Усредним выражение (25) по \mathbf{n}_0 и заменим в нем суммирование по \mathbf{p} интегрированием:

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{p}} f(p) = \frac{3}{k_D^3} \int_0^{k_D} dp p^2 f(p),$$

где k_D — дебаевский волновой вектор. В результате имеем

$$B(\omega) = \frac{P(\omega)}{2Mk_D^3} \int_0^{k_D} dp p^4 \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - (\omega_p + i\delta)^2}. \quad (26)$$

Переходя к интегрированию по $\omega_p = sp$ и используя тождество

$$\frac{1}{E - \omega \pm i\delta} = \mathcal{V.P.} \frac{1}{E - \omega} \mp i\pi\delta(E - \omega), \quad \delta \rightarrow +0$$

(здесь $\mathcal{V.P.}$ — символ главного значения), получаем окончательно

$$B(\omega) = -\frac{\gamma\omega_D P(\omega)}{4} \left[\frac{2}{5} + i\pi \left(\frac{\omega}{\omega_D} \right)^5 \right], \quad \gamma = \frac{\omega_D}{Ms^2}, \quad (27)$$

$\omega_D = sk_D$ — дебаевская частота. При вычислении главного значения интеграла по ω_p мы пренебрегли в знаменателе в (26) величиной ω^2 , учитывая, что частота ω мала по сравнению с ω_D .

Полученная выше T -матрица (24) связана с эффективным временем релаксации $\tau_p(k)$ фононов на бинарных комплексах, усредненным по поляризациям фононов, посредством соотношения

$$\frac{1}{\tau_p(k)} = -\frac{2n_p}{3} \sum_{\alpha} \text{Im} T_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^{\alpha\alpha}, \quad (28)$$

где n_p — концентрация ортопар. Используя соотношения (24) и (12) и усредняя (28) по \mathbf{n}_0 , окончательно получаем

$$\frac{1}{\tau_p(\omega)} = -\frac{n_p\omega^3}{9Ms^2} \text{Im} \frac{P(\omega)}{1 - B(\omega)}. \quad (29)$$

Для простоты записи мы положили $\omega_{\mathbf{k}} \equiv \omega$. Подставляя (27) в (29), для времени релаксации находим

$$\frac{1}{\tau_p(\omega)} = -\frac{\gamma n_p \omega_D^2}{9} \left(\frac{\omega}{\omega_D} \right)^3 \text{Im} \left\{ \frac{1}{P(\omega)} + \gamma\omega_D \left[\frac{2}{5} + i\pi \left(\frac{\omega}{\omega_D} \right)^5 \right] \right\}^{-1}. \quad (30)$$

Входящая в это выражение величина $P(\omega)$ имеет довольно сложную структуру (см. (20)). При $\omega = 0$ выражение (20) переходит в

$$P(0) = \sum_{ij} |S_{ij}^-|^2 \frac{\nu_i - \nu_j}{E_i - E_j} \equiv -\frac{\sigma_1(T)}{\omega_D}, \quad (31)$$

а при $\omega \rightarrow \infty$ имеем

$$\omega^2 P(\omega) \rightarrow -\sum_{ij} |S_{ij}^-|^2 (\nu_i - \nu_j)(E_i - E_j) \equiv \omega_D \sigma_2(T). \quad (32)$$

Прямым численным расчетом с помощью ЭВМ можно показать, что в промежуточной области изменения ω функция $P(\omega)$ достаточно хорошо аппроксимируется выражением

$$P(\omega) = C \frac{\omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2}, \quad (33)$$

где

$$C = \sqrt{\sigma_1 \sigma_2}, \quad \omega_0^2 = \omega_D^2 \frac{\sigma_2}{\sigma_1}.$$

Эта аппроксимация фактически соответствует тому, что ортопара, обладающая сложной системой уровней, может быть заменена эффективной двухуровневой системой, параметры которой, однако, являются функциями температуры. Используя (33), получаем для обратного времени релаксации окончательное выражение:

$$\frac{1}{\tau_p(u)} = \frac{4n_p \omega_D}{9\pi} \frac{\xi^2 u^8}{(u^2 - bu_0^2)^2 + \xi^2 u^{10}}. \quad (34)$$

Здесь введены обозначения

$$u = \frac{\omega}{\omega_D}, \quad u_0 = \frac{\omega_0}{\omega_D}, \quad \xi = \frac{\pi\gamma}{4} \sigma_2, \quad b = 1 - 0.1\gamma\sigma_1.$$

Таким образом, выражение для обратного времени рассеяния фонона на бинарном ортокластере по своей структуре очень сходно с соответствующим выражением для обратного времени рассеяния фонона на тяжелой примеси [19]. Вместе с тем выражение (34) имеет ряд принципиальных различий, главные из которых состоят в том, что «резонансная частота» и параметр ξ являются функциями температуры, а отношение ω/ω_D входит в (34) в высокой степени.

Характер зависимости времени релаксации τ_p от безразмерной частоты u существенным образом определяется соотношением между тремя параметрами γ , $\sigma_1(T)$ и $\sigma_2(T)$, причем два последних являются функциями температуры. Используя соотношения (31) и (32), а также явные выражения для собственных функций и собственных значений оператора (1) (см. [12, 20]), $\sigma_1(T)$ и $\sigma_2(T)$ можно представить в виде

$$\sigma_1(T) = \frac{2}{5} \frac{\omega_D}{\Gamma_0} f_1(\beta), \quad f_1(\beta) = \frac{e^{4\beta}}{Z_0} (1 - e^{-5\beta}) (7 + 3e^{-5\beta}), \quad (35)$$

$$\sigma_2(T) = 40 \frac{\Gamma_0}{\omega_D} f_2(\beta), \quad f_2(\beta) = \frac{e^{4\beta}}{Z_0} (1 - e^{-5\beta}) (4 + 3e^{-5\beta}). \quad (36)$$

Здесь

$$\Gamma_0 = \frac{6}{25} \frac{Q^2}{R_0^3}, \quad \beta = \frac{\Gamma_0}{T},$$

а введенная ранее статсумма ортопары равна

$$Z_0 = 4 + 2e^{4\beta} + 2e^{-\beta} + e^{-6\beta}.$$

Входящая в (34) величина $b(T)$ может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от температуры. При $T \rightarrow \infty$, как легко видеть, $f_1, f_2 \rightarrow 0$, при этом $u_0^2 \rightarrow \text{const}$, а $b \rightarrow 1$. Таким образом, при достаточно высоких температурах функция $\tau_p^{-1}(u)$ имеет резонансный пик на частоте $u_r = u_0 \sqrt{b}$. Амплитуда пика и его безразмерная ширина соответственно равны

$$\tau_{pm}^{-1} = \frac{4n_p \omega_D}{9\pi u_r^2}, \quad \delta_m \approx \frac{1}{2} \xi u_r^4. \quad (37)$$

При $T \rightarrow 0$ функции $f_1(\beta)$, $f_2(\beta)$ (а вместе с ними и u_0^2) стремятся к конечному пределу и величина b переходит в

$$b(0) = 1 - 0.14\gamma \frac{\omega_D}{\Gamma_0}.$$

Следовательно, знак $b(0)$ определяется параметрами конкретной системы. Как правило, в кристаллах $\omega_D \gg \Gamma_0, Ms^2$, поэтому при низких температурах $b < 0$ и резонансное рассеяние отсутствует.

Таким образом, можно утверждать, что режим резонансного рассеяния фононов на бинарном ортокластере наступает при температурах, превышающих некоторое критическое значение T_0 . Последнее может быть найдено как решение трансцендентного уравнения $b(T_0) = 0$, или, что то же самое,

$$\sigma_1(T_0) = \frac{10}{\gamma}. \quad (38)$$

По мере приближения к точке T_0 со стороны высоких температур величина u_r , а с нею и ширина резонансного пика δ_m стремятся к нулю, в то время как амплитуда пика неограниченно возрастает. Таким образом, функция (34) имеет сингулярность при $u = u_r$ только для единственного значения параметра $T = T_0$. Отметим для сравнения, что функция $\tau_p^{-1}(\omega)$, построенная ранее в работе [15], является существенно сингулярной при всех температурах — она имеет не зависящие от температуры δ -образные особенности на частотах $\omega = E_i - E_j$. Воспользовавшись известными из литературы [5] значениями $\Gamma_0 \sim 1$ К и $\omega_D \simeq 117$ К для твердого водорода, находим, что $T_0 \simeq 6-7$ К. Этот результат имеет вполне очевидный физический смысл: резонансное рассеяние становится заметным тогда, когда средняя энергия фононов оказывается сравнимой с расстоянием между уровнями в спектре ортопримеси.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученное выше выражение для обратного времени релаксации фононов на бинарных квадрупольных ортокомплексах позволяет учесть вклад этого механизма в коэффициент теплопроводности твердого водорода κ :

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V s^2 \tau, \quad (39)$$

здесь C_V — удельная теплоемкость газа фононов. Полное эффективное время свободного пробега фонона τ определяется интерференцией между нормальными и U -процессами, а также рассеянием на границах образца, на границах зерен и на примесных центрах в кристалле. В общем случае для τ справедлива формула Коллауэя [21]:

$$\tau = \langle \tau_t \rangle + \frac{\langle \tau_t / \tau_N \rangle^2}{\langle 1 / \tau_N \rangle - \langle \tau_t / \tau_N^2 \rangle}, \quad (40)$$

в которой

$$\frac{1}{\tau_t} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_U} + \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_p},$$

причем τ_N и τ_U относятся соответственно к N - и U -процессам, а τ_B — время релаксации фононов за счет рассеяния на границах. Угловые скобки в (40) обозначают усреднение с весом $w(q)$:

$$w(q) = \left[\frac{\omega(q)}{2T} \right]^2 \left[\operatorname{sh} \frac{\omega(q)}{2T} \right]^{-2},$$

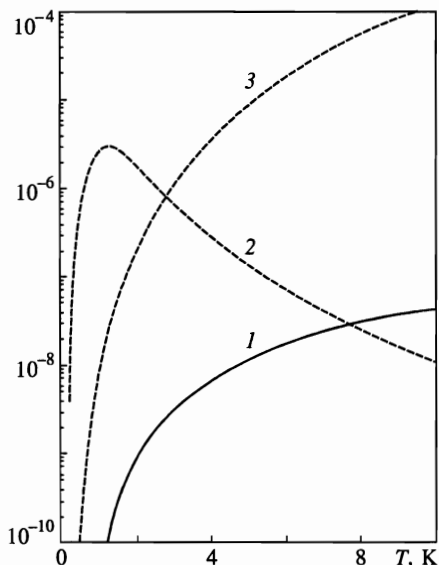
$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{C_V} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} (\dots), \quad C_V = \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} w(q).$$

Входящая в выражение для времени релаксации концентрация ортопар n_p определяется из условий равновесия ортоподсистемы водорода при заданной температуре. Предположим для определенности, что ортоводород присутствует в матрице p - H_2 либо в виде одиночных молекул (с концентрацией n_s), либо в форме парных кластеров; наличием в решетке кластеров из большого числа ортомолекул мы пренебрегаем. Таким образом, полная средняя концентрация молекул ортомодификации в кристалле равна $x = n_s + 2n_p$. Величину n_p можно получить из следующих соображений. Пусть μ — химический потенциал системы. Тогда для малых концентраций x из условия минимума свободной энергии по μ получаем следующее соотношение:

$$x = 3e^{\mu/T} + z Z_0 e^{2\mu/T},$$

где z — координационное число. Здесь первое слагаемое описывает концентрацию одиночных ортомолекул, причем множитель 3 представляет собой статсумму одиночной примеси, которая имеет один трехкратно вырожденный уровень $E = 0$ (если пренебречь расщеплением, обусловленным кристаллическим полем). Второе слагаемое соответствует концентрации $2n_p$ ортомолекул, образующих парные кластеры. В результате

$$n_p = \frac{x}{2a} \left(\sqrt{1+a} - 1 \right)^2, \quad a = \frac{4}{9} x z Z_0. \quad (41)$$



Температурные зависимости среднего обратного времени релаксации для неупругого рассеяния фононов на парных ортокластерах в твердом водороде при концентрации ортокомпоненты $x = 5\%$: 1 — результаты настоящей работы; 2 — результаты работы [15]. Кривая 3 — среднее обратное время релаксации на одиночных ортомолекулах, вычисленное по данным работы [9]. Все времена приведены в единицах обратной дебаевской частоты

Такое же выражение для концентрации парных дефектов может быть получено из соотношений, приведенных в [10, 11], с той лишь разницей, что a в (41) следует положить равным $a = (4/9)Z_0P_p/P_s^2$, где $P_s = (1 - x)^z$ — вероятность того, что ортомолекула представляет собой одиночную примесь, $P_p = 1 - P_s$ — вероятность того, что молекула входит в парный дефект. Это выражение для a переходит в то, которое фигурирует в (41), если положить $x \ll 1$. Аналогичные расчеты можно выполнить также для случая, когда наряду с парами в системе должны учитываться кластеры, состоящие из большого числа частиц.

Вычислим теперь с использованием формул (34) и (41) среднее обратное время релаксации $\langle \tau_p^{-1} \rangle$ на бинарных ортокомплексах как функцию температуры. Этот параметр пропорционален полному сечению рассеяния фонона на парном кластере и потому дает однозначное представление о свойствах исследуемого механизма релаксации. Результаты численного расчета представлены на рисунке сплошной линией (кривая 1). Для сравнения на этом же графике приведена температурная зависимость среднего обратного времени релаксации $\langle \tau_s^{-1} \rangle$ на одиночных ортомолекулах, построенная нами с использованием формул работы [9] (кривая 2), а также функция $\langle \tau_p^{-1} \rangle$, воспроизведенная по данным работы [15] (кривая 3). Все зависимости построены для одной и той же концентрации ортокомпоненты $x = 5\%$. Видно, что полученная нами величина $\langle \tau_p^{-1} \rangle$ во всей области температур на два порядка меньше значений $\langle \tau_s^{-1} \rangle$. Прямой машинный расчет теплопроводности (39) твердого орто-пара-раствора с использованием формулы (34) для времени релаксации и формулы (41) для n_p показывает, что вклад ортопар в теплопроводность H_2 области $T < 5$ К оказывается весьма малым также и в сравнении с эффектами граничного рассеяния, а при более высоких температурах он несуществен на фоне преобладающего вклада N - и U -процессов.

Такой результат, вообще говоря, имеет вполне очевидный физический смысл. В самом деле, парный ортокластер в нулевом приближении должен представлять собой просто рассеивающий ортоцентр удвоенной мощности. Из общих соображений ясно,

что эффекты возбуждения внутренних степеней свободы стабильной ортопары, обусловленные возмущением спектра, возникающего из-за взаимодействия составляющих ее одиночных молекул, должны представлять собой малую добавку к удвоенному вкладу одиночных молекул, расположенных в соседних узлах матрицы. Переходы в спектре ортокластера возникают из-за некоммутативности энергии квадруполь-квадрупольного взаимодействия V_Q с трансляционной частью кинетической энергии фононов. При низких температурах в решетке преобладают длинноволновые низкоэнергетические фононы, что в итоге и приводит к малости сечения их неупругого рассеяния на ортопарах. При $T < T_0$ энергия фононов недостаточна для возбуждения резонансных переходов, при $T > T_0$ резонансное рассеяние возможно, но в этой области его вклад подавляется уже достаточно значительным вкладом N - и U -процессов.

В этой связи, однако, представляется удивительной полученная в работе [15] неожиданно большая величина $\langle \tau_p^{-1} \rangle$, на два порядка превосходящая $\langle \tau_s^{-1} \rangle$ в области температур 1–5 К. Не менее удивительной кажется и температурная зависимость обратного времени неупругого рассеяния: оно имеет максимум в районе 1 К и быстро убывает с ростом температуры, когда, казалось бы, вероятность неупругих процессов должна возрастать. Такой результат возникает потому, что при вычислении деформационного потенциала, создаваемого фононами для парного ортокластера, в [15] учтена лишь та его часть, которая связана с измерением ориентации вектора \mathbf{n} . В то же время упущено из виду, что при поворотах ортопары как целого на угол φ соответствующие приращения получают также векторы \mathbf{S}_i , причем это имеет место даже в том случае, если сами ортомолекулы не изменяют свою ориентацию относительно вектора \mathbf{n} . Если теперь рассчитать потенциал возмущения с учетом опущенных слагаемых, он окажется равным нулю с точностью до членов, обусловленных изменением длины связи в ортопаре и не дающих, как уже отмечено выше, вклада в неупругое рассеяние. Поскольку в [15] не учитывались ни поправки к упругому рассеянию, связанные с изменением R_0 , ни слагаемое ΔH_{kin} (см. (6)), подход, использованный там, должен был бы привести к полному отсутствию неупругого рассеяния на бинарных ортокластерах в параметрице водорода.

Таким образом, рассмотрение, проведенное в настоящей работе, приводит нас к заключению, что наблюдаемые экспериментально низкотемпературные аномалии теплоемкости твердого водорода, по-видимому, не могут быть объяснены только лишь вкладом фононного рассеяния на ортомолекулах. Вместе с тем очевидно, что теплопроводность параметрицы существенно зависит от концентрации x присутствующих в ней ортомолекул. Поэтому естественно возникает вопрос, могут ли ортопримеси косвенно влиять на другие механизмы релаксации. В частности, Бон и Мэйт [5] предложили феноменологическую модель, согласно которой с ростом x монотонно возрастает вклад граничного рассеяния, однако при этом остается неясным, почему с увеличением концентрации ортопримеси растет площадь границ, т. е. уменьшается размер кристаллитов в образце. Альтернативой такому подходу может быть учет рассеяния на других дефектах структуры, например на дислокациях. Чтобы проверить реальность этого предположения, мы выполнили предварительный расчет вклада дислокаций в низкотемпературную теплопроводность матрицы H_2 , воспользовавшись известными результатами Клеменса [3]. Если считать, что плотность дислокаций ρ возрастает с ростом концентрации ортомолекул, можно удовлетворительно описать низкотемпературную ветвь зависимости $\kappa(T)$ как функцию x , причем при изменении x от 0.05 до 5% величина ρ возрастает примерно в пять раз, сохраняя разумный порядок величины $\rho \sim 10^8\text{--}10^9 \text{ см}^{-2}$.

Для сравнения укажем, что в том же интервале концентраций ортокомпоненты размер кристаллитов, предсказываемый в [5], уменьшается примерно в пятьдесят раз. Конечно, здесь также остается открытым вопрос о физических причинах связи между ρ и x , тем более что дефектная структура образцов, на которых выполняются измерения теплопроводности, не контролируется, и в литературе отсутствуют какие-либо данные о плотности дислокаций в кристаллах H_2 . Тем не менее, пользуясь многочисленными и хорошо известными данными о дислокационной структуре классических ГПУ-кристаллов с примесями [22, 23], можно высказать достаточно разумные предположения об увеличении плотности дислокаций и дефектов упаковки в твердом водороде с ростом концентрации ортокомпоненты в параматрице. Разумеется, приведенные соображения имеют лишь качественный характер, выяснение роли решеточных дефектов в теплопроводности требует дальнейших исследований.

В заключение укажем, что результаты настоящей работы обладают достаточной общностью и могут быть использованы при обсуждении кинетических свойств не только твердого водорода, но и других молекулярных криокристаллов. Реальными системами, в которых обсуждаемый механизм может существенно влиять на наблюдаемые низкотемпературные тепловые свойства, являются, в частности, твердые растворы молекул CO_2 , CO , N_2 и N_2O в матрицах аргона и криптона [4]. Все перечисленные примеси обладают значительными электрическими квадрупольными моментами, так что, например, доля квадруполь-квадрупольного взаимодействия составляет более 60% полной энергии межмолекулярного взаимодействия примесей углекислого газа в растворе $Ar-CO_2$, и можно ожидать, что обсужденный нами механизм будет давать заметный вклад в теплопроводность таких смесей. Имеется и другой класс задач, к которым применимы полученные нами результаты. Внутренние степени свободы квадрупольных кластеров могут возбуждаться не только фононами, но также и полями внутренних напряжений, создаваемых дефектами кристаллической структуры, например дислокациями. Таким образом, неупругая релаксация на квадрупольных дефектах должна проявляться не только в тепловых, но также и в механических свойствах твердых криоразтворов. Учет этого обстоятельства может оказаться существенным для интерпретации ряда экспериментально наблюдаемых эффектов, таких как термомеханический эффект в тепловом расширении твердых растворов типа $Ar-N_2$ [24].

Литература

1. Дж. Займан, *Электроны и фононы*, ИИЛ, Москва (1962).
2. Дж. Рейсленд, *Физика фононов*, Мир, Москва (1975).
3. P. G. Klemens, in: *Solid State Physics*, Vol. 7, Academic Press, New York (1958), p. 1.
4. *Physics of Cryocrystals*, ed. by V. G. Manzhelii and Yu. A. Freiman, AIP Press, New York (1997).
5. R. G. Bohn and C. F. Mate, *Phys. Rev. B* **2**, 2121 (1970).
6. J. E. Huebler and R. G. Bohn, *Phys. Rev. B* **17**, 1991 (1978).
7. C. L. Reynolds, Jr., and A. C. Anderson, *Phys. Rev. B* **22**, 5547 (1980).
8. В. Я. Gorodilov and V. B. Kokshenev, *J. Low Temp. Phys.* **81**, 45 (1990).
9. C. Ebner and C. C. Sung, *Phys. Rev. B* **2**, 2115 (1970).
10. J. F. Yarvis, H. Meyer, and D. Ramm, *Phys. Rev.* **178**, 1461 (1969).
11. H. Meyer, *Phys. Rev.* **187**, 1173 (1969).
12. T. Nakamura, *Prog. Theor. Phys.* **14**, 135 (1955).

13. Т. Н. Анцыгина, Б. Я. Городилов, Н. Н. Жолонко, А. И. Кривчиков, В. Г. Манжелей, В. А. Слюсарев, ФНТ **18**, 417 (1992).
14. Т. Н. Анцыгина, В. А. Слюсарев, ФНТ **19**, 494 (1993).
15. V. V. Kokshenev, J. Low Temp. Phys. **20**, 373 (1975).
16. F. J. Dyson, Phys. Rev. **73**, 929 (1948).
17. Д. Н. Зубарев, УФН **71**, 171 (1960).
18. У. В. Ловитт, *Линейные интегральные уравнения*, Гостехиздат, Москва (1957).
19. А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж. Вейсс, *Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении*, Мир, Москва (1965).
20. V. F. Sears and J. van Kranendonk, Can. J. Phys. **42**, 980 (1964).
21. J. Callaway, Phys. Rev. **113**, 1146 (1959).
22. Ж. Фридель, *Дислокации*, Мир, Москва (1968).
23. Дж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций*, Атомиздат, Москва (1972).
24. А. Н. Александровский, К. А. Чишко, В. Б. Есельсон, В. Г. Манжелей, Б. Г. Удовидченко, ФНТ **23**, 999 (1997).