

РЕЗОНАНСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ФОНОННОЙ ПОДСИСТЕМЕ И АНОМАЛИИ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ

М.И.Кацнельсон, А.В.Трефилов

Показано, что аномалии квазиупругого рассеяния (КУР) нейтронов в кристаллах могут быть обусловлены резонансами в спектре фононов. Например, наблюдавшиеся недавно особенности структурного состояния калия, интерпретированные как волны зарядовой плотности (ВЗП), связаны с кратным отношением фононных частот 1 : 3 в соответствующей точке зоны Бриллюэна и синхронизацией ("захватом") фаз фононов. Обсуждаются проявления синхронизации в динамике решетки (расщепления фононных частот, пороговый характер КУР) на примере ОЦК фаз К и Zr. Предсказаны аномалии КУР в ОЦК и ГЦК металлах.

V^1 были обнаружены пики КУР нейтронов в Квблизи точки $Q_0 = (0,995, 0,975, 0,015) \frac{2\pi}{a} \cdot a$ – постоянная решетки, интенсивностью порядка 10^{-5} от брэгговских. Их интерпретация как проявление ВЗП 1 подверглась критике 2 , так как имеются серьезные экспериментальные возражения против существования ВЗП в щелочных металлах $^2, 3$. В настоящей работе показано, что наблюдавшиеся в 1 эффекты могут быть связаны с кратным отношением частот $\omega_\nu(Q_0)$ и возникновением сильного "сцепления" соответствующих фононов – резонанс в фононной подсистеме. Расчет $\omega_\nu(Q_0)$ в рамках теории 4 , прецизионно описывающей динамику решетки К, дает: $\omega_1 = 2,474$ К, $\omega_2 = 4,541$ К, $\omega_3 = 7,398$ К, $\omega_3/\omega_1 = 2,990$, поэтому процессы рассеяния нейтронов с испусканием фонона с частотой ω_3 и одновременным поглощением трех фононов ω_1 будут выглядеть как КУР с точностью до передачи энергии 0,02 К (гораздо меньше точности отбора упругих процессов в 1 – 0,7 К). Расчет среднего квадрата смещения в точке Q_0 при температуре $T = 4,2$ К дает: $Q_0^2 \langle x^2 \rangle_{Q_0} \equiv \equiv \eta \approx 0,6$. Превышение над фоном в КУР дают четырехфононные процессы с импульсами q_i из малой области q -пространства Γ вблизи Q_0 , в которой с экспериментальной точностью 1 ($\Delta\omega \lesssim 0,7$ К) $\omega_3(q) \approx 3\omega_1(q)$. Соответствующий вклад 5 в структурный фактор $S(q)$ порядка $\eta^4 \Gamma^3 \sim 0,1 \Gamma^3$ пренебрежимо мал (согласно расчету $\Gamma \lesssim 10^{-8}$). Ситуация принципиально изменяется при учете взаимодействия фононов, характеризуемого амплитудой $V_{1113}(Q_0, Q_0, Q_0, Q_0) \approx -7,5 \cdot 10^{-4}$ (расчет выполнен аналогично 6 ; фононные частоты далее выражаются в единицах плазменной ионной частоты ω_{pi} , смещения ионов – в единицах $a/2\pi$, амплитуды трех- и четырехфононных процессов – в единицах $(2\pi/a)M\omega_{pi}^2$ и $(2\pi/a)^2 M\omega_{pi}^2$; соответственно, M – масса ионов). Оно может приводить к синхронизации ("захвату") фаз $^7, 8$, СФ, вследствие которой (1) фононы оказываются "сцепленными" и не могут рассматриваться как независимые и (2) условие $3\omega_1 = \omega_3$ выполняется в целой области q -пространства. Известны примеры СФ как по частоте, так и по волновому вектору 8 . Можно предположить, что в рассматриваемом случае происходят оба процесса, так что вся эта область "стягивается в точку" по q , приводя к δ -функциональному вкладу в $S(q)$. Критерий СФ имеет вид (см. ниже расчет для случая $\omega_2 = 2\omega_1$):

$$|3 - \omega_3/\omega_1| \lesssim |V_{1113}| \langle x^2 \rangle / 6\omega_1^2 \approx 0,2 \quad (1)$$

и выполняется в области q -пространства, вытянутой в направлении $[\pm 1,0,0]$ (согласно расчету), объемом $\bar{\Gamma} \gg \Gamma$. Так как в условиях СФ фононы сильно скоррелированы, естественно предположить, что $\delta S(q) \sim \eta^4 \bar{\Gamma} \delta(q - Q_0)$. Тогда из 1 $\bar{\Gamma} \sim 10^{-4}$.

Неустойчивость обычного состояния газа независимых фононов в условиях кратного отношения частот можно исследовать на простом примере системы акустических фононов, описываемой лагранжианом

$$L = \frac{1}{2} (u_t^2 - c^2 u_x^2 + v_t^2 - 9c^2 v_x^2) - \lambda u_x v_x^3, \quad (2)$$

где t, x – временная и пространственная переменная, $u_t = du/dt$ и т. д. Используя методы ⁹, можно показать, что в зависимости от соотношения фаз взаимодействующих волн, в системе развивается неустойчивость, т. е. состояние с хаотическими фазами нестабильно. В то же время, используя вариационный принцип ⁹, можно построить состояние, в котором амплитуда и фаза волны u определяет амплитуду и фазу волны v . При расчете фононной функции Грина в рамках ангармонической теории возмущений ⁶ тонкие фазовые соотношения, ответственные за параметрическую неустойчивость, теряются. Ситуация в этом смысле аналогична андерсоновской локализации ¹⁰.

Из предложенного объяснения данных ¹ следует, что аналогичные эффекты должны наблюдаться во всех щелочных металлах (за возможным исключением Li из-за мартенситного перехода) вблизи того же Q_0 . Так, в модели ¹¹, хорошо описывающей $\omega_v(q)$ всех щелочных металлов, для $\omega_3(Q_0)/\omega_1(Q_0)$ имеем: Na – 3,04, K – 3,01, Rb – 2,99, Cs – 2,97. В то же время параметры ВЗП в щелочных металлах, если допустить ее существование, должны различаться из-за различия электронной плотности.

СФ при наличии резонанса в фононной подсистеме, по-видимому, существенна и в других случаях КУР в металлах, примером которого является "ω-подобное" рассеяние в ОЦК Zr ¹², связанное с точкой $Q_L = (2/3, 2/3, 2/3) 2\pi/a$. Анализ СФ вблизи Q_L начнем с K, простейшего представителя ОЦК металлов. В K $\omega_v(Q_L)$ при $T = 4,2$ К равны ⁴: $\omega_1 = 0,27 \pm 0,01$, $\omega_2 = \omega_3 = 0,55 \pm 0,01$, то есть $\omega_2/\omega_1 = 2$. Можно думать, что вблизи Q_L будет возникать СФ и наблюдаться пик КУР. Существующие амплитуды $V_{112}(Q_L, Q_L, Q_L) \approx 0,1$, $|V_{113}(Q_L, Q_L, Q_L)| \sim 10^{-5}$ ($3Q_L$ равно вектору обратной решетки). Уравнения для смещений u, v имеют вид:

$$\ddot{u} + \omega^2(-i\nabla)u + 2\gamma(-i\nabla)\dot{u} + \frac{1}{2}V_{112}v^2 = 0 \quad (3)$$

$$\ddot{v} + \Omega^2(-i\nabla)v + 2\Gamma(-i\nabla)\dot{v} + V_{112}uv = 0,$$

где $\omega(q)$, $\Omega(q)$, $\gamma(q)$, $\Gamma(q)$ – частоты и затухания фононов, $\omega = 2\Omega + \nu$, $|\nu| \ll \omega$. Ищем решение в виде

$$u(\mathbf{r}, t) = A(\mathbf{r}, t)\exp\{i[Q_L \mathbf{r} - \omega(Q_L)t]\} + B(\mathbf{r}, t)\exp\{i[Q_L \mathbf{r} + \omega(Q_L)t]\} + \text{компл. сопряж.}$$

$$v(\mathbf{r}, t) = C(\mathbf{r}, t)\exp\{i[Q_L \mathbf{r} + \omega(Q_L)t/2]\} + D(\mathbf{r}, t)\exp\{i[Q_L \mathbf{r} - \omega(Q_L)t/2]\} +$$

$$+ \text{компл. сопряж.} \quad (4)$$

Учитывая только резонансные члены, считая A, B, C, D не зависящими от \mathbf{r} (исключая для простоты эффекты типа пространственной модуляции), переходим от (3), (4) к системе

$$\begin{aligned} \partial r / \partial t + \gamma(r - r_0) + \Lambda R^2 \sin \Phi &= 0, \\ \partial R / \partial t + \Gamma(R - R_0) - 4\Lambda R r \sin \Phi &= 0, \\ \partial \Phi / \partial t + \nu + \Lambda(R^2/r - 8r) \cos \Phi &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $r = |A|$, $R = |C|$, $\Phi = \arg A + 2\arg C$, $\Lambda = V_{112}/4\omega'$ (все величины берутся в точке Q_L): Для учета простейшим образом взаимодействия с термостатом в (5) введены члены $-\gamma r_0$, $-\Gamma R_0$, обеспечивающие при $\Lambda = 0$ релаксацию к термодинамически равновесным значениям амплитуд r_0, R_0 . Можно показать, что решение, отвечающее синхронизации частот $\Phi = \text{const}$ существует при

$$|\nu| < |\Lambda(R_0^2/r_0 - 8r_0)|, \quad (6)$$

что дает $|\nu/\omega| \lesssim |V_{112}|(x^2)^{1/2}/\omega^2 \sim 10^{-2}$ при $T = 4,2$ К. Из приведенной оценки следует, с учетом результатов ⁶, для $\omega_v(Q_L, T)$, что СФ должна сохраняться в интервале $\Delta T \lesssim 10$ К, если она достигается при не слишком низких температурах, и $\Delta T \lesssim 40 - 50$ К, если она достигается при $T = 0$. Так как СФ не затрагивает ω_3 ($|V_{113}| \ll |V_{112}|$), она

должна приводить к расщеплению $|\omega_2 - \omega_3|/\omega_3$ на величину $\sim 1\%$. Вторичной СФ ω_2 и ω_3 не происходит, так как ее критерий имеет вид

$$|V_{2233} \langle x^2 \rangle / \omega^2 \gtrsim |v/\omega|, \quad (7)$$

а оценка левой части (7) дает величину 10^{-4} ($V_{2233} \approx 5 \cdot 10^{-2}$). При недостаточном экспериментальном разрешении расщепление будет восприниматься как уширение. Указанием на СФ при $q \approx Q_L$ в щелочных металлах является, по-видимому, уплощение $\omega_\nu(q)$ и их уширение при $\nu = 2, 3$, наблюдавшееся в Na (см. ¹¹).

Явление СФ, возможно, объясняет такие аномальные свойства ОЦК Zr ¹² как совпадение поперечных ветвей в направлении [110], а также пики квазиупругого рассеяния нейтронов при $q \approx Q_L$. В Zr экспериментальное отношение $\omega_2(Q_L)/\omega_1(Q_L) \gtrsim 3$ при $T = 1423$ К и, как следует из расчетов ⁶ и экспериментов ^{13, 14} для ОЦК металлов, уменьшается при понижении T , приближаясь к 3. Условие СФ выполняется, по-видимому, при $T \approx 1340$ К, когда возникает заметное квазиупругое рассеяние ¹². Оценка V_{1113} в ОЦК Zr в модели, аналогичной ¹¹, дает величину $\approx 0, 1$, что на два порядка больше V_{1113} в К. Пороговый характер КУР по T в Zr ¹² не может быть объяснен другими моделями КУР (центрального пика) ¹⁵. Соотношение $\omega_2(Q_L)/\omega_1(Q_L) \approx 3$ наблюдалось также в ОЦК Ti ¹⁶, а $\omega_2(Q_L)/\omega_1(Q_L) \approx 2$ — в Sr ¹⁷. Если изменением внешних параметров добиться выполнения этих соотношений с большей точностью, то будет возникать дополнительное КУР, по крайней мере, при высоких T , когда $\langle x^2 \rangle_{Q_L}$ не слишком мало. Пример резонансного соотношения частот фононов в ГЦК металлах дает точка $Q = (1/2, 1/2, 1/2)^{2\pi/a}$ в Ca ¹⁸, Yb ¹⁹ и Sr ¹⁴. В связи с этим желательно проведение экспериментов по КУР в этих металлах.

Авторы благодарны С.Т.Беляеву и С.В.Вонсовскому за интерес к работе и полезные обсуждения.

Литература

1. Giebultowicz T.M., Overhauser A.W., Werner S.A. Phys. Rev. Lett., 1986, 56, 1485.
2. Wilson J.A., de Podesta M. J. Phys. F, 1986, 16, L121.
3. VanGuren J. et al. Phys. Rev. Lett., 1982, 49, 653; Taylor R., MacDonald A.H. Phys. Rev. Lett., 1986, 57, 1639; de Podesta M., Springford M. J. Phys. F, 1986, 16, L131.
4. Vaks V.G. et al. Phys. Stat. Sol. (b), 1978, 85, 63; 749.
5. Вонсовский С.В., Кацнельсон М.И. Квантовая физика твердого тела. М.: Наука, 1983.
6. Vaks V.G., Kravchuk S.P., Trefilov A.V. J. Phys. F, 1980, 10, 2105.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986, §30.
8. Bak P., Bohr T., Jensen M.H. Phys. Scripta, 1985, T9, 50.
9. Уизем Дж. Линейные и нелинейные волны. М.: Мир, 1977.
10. Anderson P.W. Phys. Rev., 1958, 109, 1492.
11. Вакс В.Г., Трефилов А.В. ФТТ, 1977, 19, 244; 1978, 20, 631.
12. Stassis C., Zarestky J., Wakabayashi N. Phys. Rev. Lett., 1978, 41, 1726.
13. Zarestky J. et al. Phys. Rev. B, 1983, 28, 697.
14. Buchenau U. et al. Phys. Rev. B, 1984, 30, 3502.
15. Аксенов В.Л., Плакида Н.М., Стаменкович С. Рассеяние нейтронов сегнетоэлектриками. М.: Энергоатомиздат, 1984.
16. Iizumi M. J. Phys. Soc. Japan, 1983, 52, 549.
17. Mizuki J., Stassis C. Phys. Rev. B, 1985, 32, 8372.
18. Stassis C. et al. Phys. Rev. B, 1983, 27, 3303.
19. Stassis C. et al. Phys. Rev. B, 1982, 26, 4106.

Институт атомной энергии
им. И.В.Курчатова

Институт физики металлов
Академии наук СССР
УНЦ

Поступила в редакцию
2 апреля 1987 г.