

Ориентационное упорядочение в твердых водородах с $J = 1$ при наличии кристаллического поля

Т.Н. Анцыгина, С.М. Третьяк, Ю.А. Фрейман

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

R.J. Hemley

*Geophysical Laboratory and Center for High Pressure Research
Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Road NW, Washington*

Статья поступила в редакцию 7 марта 2003 г.

Исследована система квантовых линейных ротаторов с квантовым вращательным числом $J = 1$, находящихся в кристаллическом поле. Получено уравнение для ориентационного параметра порядка, найдены критические параметры, кривая фазового расслоения, а также линии точек перегрева и переохлаждения. Показано, что с термодинамической точки зрения поведение системы линейных ротаторов в классическом и рассмотренном в работе предельно квантовом ($J = 1$) случаях одинаково. В области положительных значений кристаллического поля имеется также аналогия между ориентационными фазовыми переходами в системе ротаторов с $J = 1$ и фазовыми превращениями в системе жидкость–пар. Показано, что учет состояний с $J > 1$ приводит к радикальному изменению характера фазовых переходов в системе ротаторов: вместо единственной критической точки, характерной для системы с $J = 1$, появляется линия критических точек.

Досліджено систему квантових лінійних ротаторів з квантовим обертальним числом $J = 1$, що знаходиться у кристалічному полі. Отримано рівняння для орієнтаційного параметру порядку, знайдено критичні параметри, крива фазового розшарування, а також лінії точок перегріву та переохолодження. Показано, що з термодинамічної точки зору поведінка системи лінійних ротаторів у класичному і розглянутому в роботі гранично квантовому ($J = 1$) випадках однакова. В області позитивних значень кристалічного поля має місце також аналогія між орієнтаційними фазовими переходами в системі ротаторів з $J = 1$ та фазовими перетвореннями в системі рідина–пар. Показано, що урахування станів з $J > 1$ призводить до радикальної зміни характеру фазових переходів в системі ротаторів: замість єдиної критичної точки, характерної для системи з $J = 1$, з'являється лінія критичних точок.

PACS: 64.70.–p

Ориентационное упорядочение в твердых водородах с нечетными значениями вращательного квантового числа J (ортоводород $o\text{-H}_2$ и парадейтерий $p\text{-D}_2$) обусловлено главным образом квадруполь-квадрупольным взаимодействием, поскольку вклад остальных компонент анизотропного потенциала несуществен [1,2]. Так, в трехмерных (3D) кристаллах обладающие кубической симметрией одностичные слагаемые, с которыми связано возникновение кристаллического поля H_c , слабо влия-

ют на характер фазовых переходов. Реализующаяся в этих системах ориентационно упорядоченная фаза принадлежит к пространственной группе $Pa\bar{3}$. Трехмерные твердые водороды достаточно хорошо изучены как экспериментально, так и теоретически [2,3].

Иная ситуация возникает при исследовании адсорбированных слоев твердых водородов на подложках. В этом случае взаимодействие молекул монослоя с атомами (молекулами) подложки вносит в

кристаллическое поле вклад, который при соответствующей структуре подложки может оказаться сравнимым с вкладом квадруполь-квадрупольного взаимодействия. Так, в работах [4,5] рассматривались системы, для которых основной вклад в H_c определяется гармоникой Y_{20} . Известно, что наличие кристаллического поля существенным образом определяет термодинамику системы и может приводить к радикальному изменению ее критических свойств [6]. Цель настоящей работы — изучение влияния кристаллического поля на поведение твердых водородов с нечетным значением J .

В силу малости момента инерции I молекул водорода и слабости межмолекулярного взаимодействия при не очень высоких давлениях состояния твердого водорода можно характеризовать вращательным квантовым числом J , относящимся к отдельной молекуле. Нас будет интересовать поведение системы при низких температурах $T \ll B$ ($B = \hbar^2 / (2I)$ — вращательная постоянная). В этом случае с хорошей точностью можно считать, что все молекулы находятся в состоянии с $J = 1$ (поскольку расстояние до уровней с $J = 3$ составляет сотни градусов) и, следовательно, кинетическая энергия молекулы является постоянной величиной, равной $2B$.

Гамильтониан рассматриваемой системы в представлении, в котором оператор кинетической энергии диагонален, имеет вид

$$\mathcal{H} = 2BN + \frac{U}{2} N\sigma^2 - U(\sigma + \gamma) \sum_{\mathbf{f}} \hat{p}_{\mathbf{f}}, \quad (1)$$

где $U = 4U_0/25$; $\gamma = U_1/U_0$; U_0 и U_1 — константы молекулярного и кристаллического полей соответственно; N — полное число узлов; оператор

$$\hat{p} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix};$$

$\sigma = \langle \hat{p} \rangle$ — параметр порядка системы, который нормирован так, чтобы $\sigma = 1$ при $T = 0$.

В рассматриваемом приближении кинетическая энергия системы является величиной постоянной, и поэтому она может быть опущена при вычислении свободной энергии, для которой в расчете на узел получается следующее выражение:

$$\frac{\mathcal{F}}{NU/2} = \sigma^2 - 2(\sigma + \gamma) - t \ln [1 + 2 \exp(-\xi)], \quad (2)$$

$$\xi = \frac{3}{t} (\sigma + \gamma),$$

где $t = T/(U/2)$ — безразмерная температура. Таким образом, в рассматриваемом нами предельно квантовом случае твердого ортоводорода величина

B как энергетический масштаб полностью выпадает из дальнейшего рассмотрения. Как известно, указанный факт имеет место также и для классических систем, однако причиной этого является коммутативность потенциальной и кинетической энергий [7].

Минимизируя (2) по σ , получаем уравнение для параметра порядка

$$\sigma = \frac{1 - \exp(-\xi)}{1 + 2 \exp(-\xi)}. \quad (3)$$

Критические точки определяются следующими соотношениями [8]:

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \sigma} = 0, \quad \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \sigma^2} = 0, \quad \frac{\partial^3 \mathcal{F}}{\partial \sigma^3} = 0, \quad \frac{\partial^4 \mathcal{F}}{\partial \sigma^4} > 0. \quad (4)$$

В рассматриваемом приближении, однако, критические значения t_c , γ_c и σ_c можно получить, не прибегая к решению системы (4). Действительно, после замены

$$\mu = \frac{1}{3} (4\sigma - 1), \quad \tau = \frac{8t}{9} \quad (5)$$

уравнение (3) переходит в уравнение Кюри — Вейсса для намагниченности ферромагнетика, описываемого гамильтонианом Изинга, в приближении самоогласованного поля:

$$\mu = \text{th} \frac{\mu + h}{\tau}, \quad (6)$$

где величина h играет роль эффективного магнитного поля и является функцией температуры и безразмерной константы кристаллического поля γ :

$$h = \frac{(1 + 4\gamma)}{3} - \frac{\ln 2}{2} \tau. \quad (7)$$

Пользуясь хорошо известными свойствами уравнения (6) [9], можно не только найти критические значения параметров рассматриваемой нами системы, но и получить в явном виде уравнение для линии фазового расслоения, т.е. определить зависимость температуры равновесного перехода τ_0 от величины кристаллического поля. Указанное соотношение получается из условия обращения поля h в нуль, что приводит к линейной зависимости τ_0 от γ :

$$\tau_0(\gamma) = \frac{2(1 + 4\gamma)}{3 \ln 2}. \quad (8)$$

На рис. 1 приведены температурные зависимости параметра порядка σ при различных значениях параметра кристаллического поля γ . Вместо величины t , входящей в (3), в качестве температуры выбрана переменная $\tau = 8t/9$, что обусловлено соображениями удобства при дальнейшем анализе поведения

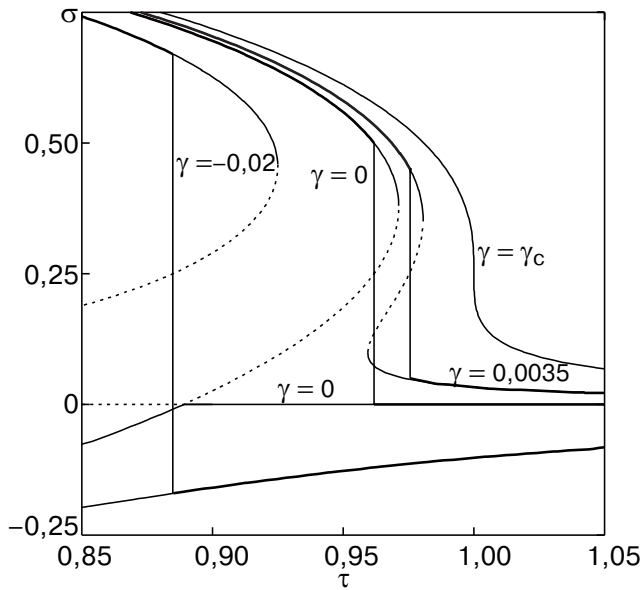


Рис. 1. Температурные зависимости параметра порядка σ при различных значениях параметра кристаллического поля γ . Жирные сплошные линии – равновесные состояния, тонкие сплошные линии – метастабильные состояния, пунктир – неустойчивые состояния. Вертикальными линиями показаны температуры равновесных фазовых переходов.

системы. Как видно на рис. 1, при $\gamma = 0$ фазовый переход происходит из состояния с положительным значением σ в разупорядоченное состояние с $\sigma = 0$. В случае положительных γ такой переход имеет место между двумя состояниями с положительными значениями параметров порядка, т.е. из более упорядоченной в менее упорядоченную фазу. Отметим, что при $\gamma > 0$ уравнение (3) в принципе имеет решения также в области отрицательных σ , однако указанные решения соответствуют максимумам свободной энергии, т.е. являются нестабильными. И, наконец, при $\gamma < 0$ равновесный фазовый переход происходит между состояниями с положительным и отрицательным значениями параметра порядка.

Из уравнения (6) следует, что критическая температура

$$\tau_{c0} = 1, \quad t_{c0} = 8/9. \quad (9)$$

Учитывая соотношение (8), для критического значения константы кристаллического поля имеем

$$\gamma_{c0} = \frac{3 \ln 2 - 2}{8}, \quad \alpha_{c0} = \frac{2}{5} \gamma_{c0} \approx 0,003972. \quad (10)$$

Поскольку в критической точке величина μ обращается в нуль, из (3) и (5) следует, что

$$\sigma_{c0} = 1/4, \quad \eta_{c0} = 0,1. \quad (11)$$

Уравнение (6) позволяет также найти максимальную температуру перегрева τ_{\max} и минимальную температуру τ_{\min} , до которой возможно переохладить систему. Указанные точки определяются из условия обращения в бесконечность производной $d\sigma/d\tau$ (или, что то же самое, $d\mu/d\tau$). Дифференцируя обе части уравнения (6) по τ , получаем

$$\tau = 1 - \mu^2. \quad (12)$$

С помощью (6) и (12) приходим к следующим соотношениям для определения зависимостей температур τ_{\max} и τ_{\min} от константы кристаллического поля γ :

$$g_{\pm}(\tau, \gamma) = 0, \quad (13)$$

где

$$g_{\pm}(\tau, \gamma) = \frac{4}{3}(\gamma_{c0} - \gamma) - \frac{1 - \tau}{2} \ln 2 \pm \frac{\tau}{2} \ln \frac{1 - \sqrt{1 - \tau}}{1 + \sqrt{1 - \tau}} \pm \sqrt{1 - \tau}. \quad (14)$$

На рис. 2 приведены зависимости $\gamma(\tau)$, полученные из уравнений (14): кривые 1 ($g_- = 0$) и 2 ($g_+ = 0$) представляют собой соответственно геометрические места температур максимального перегрева и предельных температур переохладения. Прямая 3 определяет зависимость температуры равновесного перехода от параметра γ (8). При каждом γ из области $0 < \gamma < \gamma_{c0}$ существуют нетривиальные значения τ_{\max} и τ_{\min} ($\tau_{\min} < \tau_0 < \tau_{\max}$), которые по

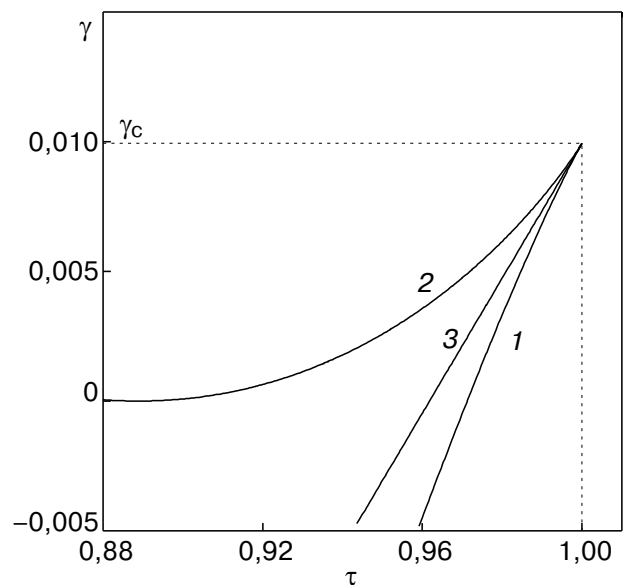


Рис. 2. Фазовые диаграммы $\gamma(\tau)$: кривые 1 и 2 – соответственно геометрические места температур максимального перегрева и предельных температур переохладения. Прямая 3 – линия равновесных фазовых переходов.

мере роста γ сближаются и совпадают между собой и с точкой равновесного перехода в критической точке (γ_{c0}, τ_{c0}) . При $\gamma \geq \gamma_{c0}$ фазовые переходы в системе отсутствуют.

В случае $\gamma = 0$ наряду с нетривиальными решениями уравнения (3) всегда существует решение $\sigma = 0$, которое является устойчивым при $\tau > \tau_0(0) = 2/(3 \ln 2) \approx 0,9618$ и неустойчивым в интервале $0 \leq \tau \leq 8/9$. В области температур $8/9 \leq \tau \leq \tau_0(0)$ тривиальное решение для σ отвечает метастабильным состояниям.

Совершенно иная ситуация имеет место при отрицательных значениях параметра кристаллического поля. Как видно на рис. 2, при $\gamma < 0$ отсутствует линия предельных температур переохлаждения (кривая 2). Таким образом, во всей области температур, где устойчивая фаза характеризуется положительными значениями параметра порядка σ , всегда существует метастабильная фаза, отвечающая отрицательным значениям σ . Это означает, что система может быть переохлаждена вплоть до нулевой температуры. Как видно на рис. 2, максимальные точки перегрева по-прежнему лежат на линии 1. Интересно отметить, что для обратного предельного случая — системы классических ротаторов [7] — фазовая диаграмма имеет аналогичный вид.

Точно так же, как для классических ротаторов [7], поведение системы квантовых ротаторов с $J = 1$ вполне сходно с поведением системы жидкость — пар. При этом термодинамическим параметрам τ, γ, σ , описывающим состояние системы ротаторов, соответствуют параметры температура, давление и плотность числа частиц системы жидкость — пар.

Важной характеристикой, определяющей устойчивость системы жидкость — пар, является сжимаемость. Аналогичной величиной в случае системы ротаторов служит восприимчивость, т. е. производная параметра порядка по параметру кристаллического поля $d\sigma/d\gamma$. Вычисляя эту величину вдоль кривой фазового равновесия, получаем

$$\frac{d\sigma}{d\gamma} = \Phi(\gamma)(\sigma_{c0} - \sigma) \times \frac{1 - 16(\sigma_{c0} - \sigma)^2/9}{\Phi(\gamma_{c0})(\gamma - \gamma_{c0}) + 16(\sigma_{c0} - \sigma)^2/9}, \quad (15)$$

где

$$\Phi(\gamma) = \frac{4}{1 + 4\gamma}; \quad \Phi(\gamma_{c0}) = \frac{8}{3 \ln 2}.$$

Как видно из соотношения (15), восприимчивость расходится в критической точке. Используя (3), нетрудно убедиться, что при приближении к крити-

ческой точке восприимчивость ведет себя как корень из $\gamma_c - \gamma$:

$$\frac{d\sigma}{d\gamma} = \pm \frac{3}{2\sqrt{2 \ln 2}} \frac{1}{\sqrt{\gamma_c - \gamma}}. \quad (16)$$

Разные знаки соответствуют двум значениям параметра порядка на кривой равновесия фаз. Зависимость восприимчивости от параметра кристаллического поля показана на рис. 3.

Как уже отмечалось, в рассматриваемом нами предельно квантовом случае ($J = 1$) вращательная постоянная B выпала из рассмотрения, и вместо двух энергетических параметров U и B в задаче остается единственный параметр U . В результате геометрическое место критических точек на плоскости $\gamma - \tau$ выродилось в единственную точку с координатами (γ_{c0}, τ_{c0}) , определяемыми выражениями (9), (10). Ситуация совершенно изменится, если принять во внимание наличие уровней с $J \geq 3$, учет которых приводит в первую очередь к изменению структуры низколежащей группы уровней с $J = 1$. Поскольку в таком приближении кинетическая энергия не является аддитивной постоянной, в качестве единиц измерения энергетических переменных естественно выбрать параметр B . Для того чтобы учесть влияние высших уровней на критическое поведение системы, мы включили в рассмотрение следующую группу с $J = 3$ и нашли собственные значения гамильтониана системы. Далее, при вычислении свободной энергии мы ограничились толь-

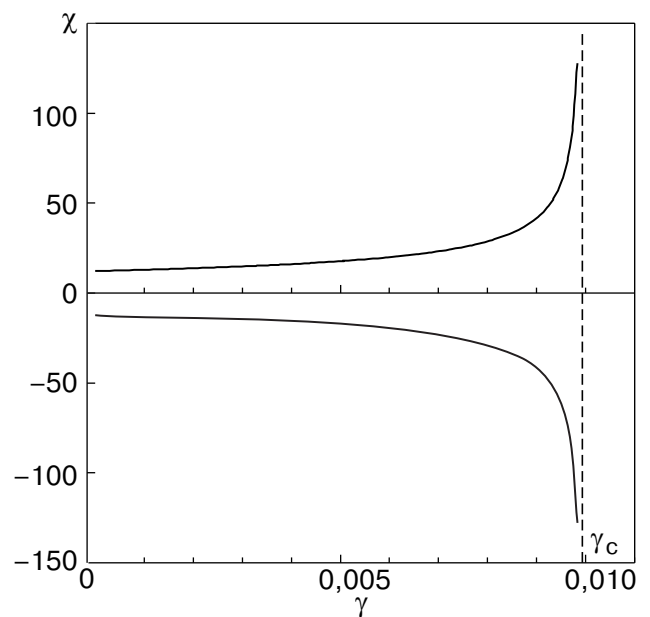


Рис. 3. Восприимчивость $d\sigma/d\gamma$ вдоль кривой равновесного фазового расслоения как функция параметра кристаллического поля для двух сосуществующих фаз.

ко нижайшими подправленными уровнями. Полученное в указанном приближении уравнение для параметра порядка уже не сводится к уравнению Вейсса. Критические параметры системы были вычислены с помощью уравнений (4). При этом оказалось, что получить в явном виде соотношения между ними возможно лишь при дополнительных упрощающих предположениях. Так, считая параметр U/B меньше или порядка единицы и учитывая связь между U и U_0 , получим следующие соотношения для критических параметров:

$$\begin{aligned}\gamma_c &= \gamma_{c0} + \frac{27}{14000} \ln^2 2 \frac{U_0}{B}, \\ \sigma_c &= \sigma_{c0} + \frac{3}{875} (5 \ln 2 + 3) \frac{U_0}{B}, \\ \tau_c &= \tau_{c0} + \frac{9}{1750} (\ln 2 + 5) \frac{U_0}{B}.\end{aligned}\quad (17)$$

Таким образом, уже в этом простейшем приближении видно, что сценарий фазовых переходов в системе существенным образом зависит от того, ограничиваем ли мы рассмотрение учетом только состояний с $J = 1$ или принимаем во внимание также изменение структуры нижайших уровней, связанное с наличием уровней с $J > 1$.

Указанное сравнение удобно проводить в координатах $U_0 - T$. В этих координатах, согласно (9), линия критических точек представляет собой прямую, выходящую из начала координат, тангенс угла наклона которой равен $U_0/T = 100/9$. При значениях кристаллического поля меньших критического γ_{c0} в системе возможны фазовые переходы. Линиями равновесных фазовых переходов (8) являются прямые, исходящие из начала координат, наклон которых зависит от величины γ , при этом должно выполняться условие $U_0/T > 100/9$. Если кристаллическое поле превосходит γ_{c0} , то линии равновесных переходов исчезают, и при любых T и U_0 система может находиться только в однофазном состоянии.

При учете вышележащих уровней, как видно из (17), линией критических точек является парабола. Как следует из результатов численного анализа, линии равновесных переходов при не очень больших U_0/B искажаются незначительно и по-прежнему могут быть аппроксимированы лучами, исходящими из начала координат. Таким образом, линия критических точек вырезает область тех T и U_0 , для которых фазовые переходы невозможны. В результате в области $\gamma < \gamma_{c0}$ картина оказывается аналогичной описанной выше, а при каждом из значений $\gamma > \gamma_{c0}$ допустимыми являются лишь те значения T

и U_0 , для которых линия равновесных фазовых переходов лежит выше критической.

В заключение сформулируем основные результаты. В настоящей работе изучена система квантовых линейных ротаторов, вращательные состояния которых ограничены значением $J = 1$, при наличии кристаллического поля. Показано, что для такой системы уравнение для параметра порядка сводится к уравнению Вейсса, хорошо известному в теории магнетизма. Такое представление позволило, не прибегая к решению самого уравнения для параметра порядка, найти в явном виде не только критические параметры, но и кривую фазового расслоения. Найдены также линии точек перегрева и переохлаждения указанной системы. Показано, что с термодинамической точки зрения две системы ротаторов — классическая и предельно квантовая — ведут себя одинаковым образом. В области положительных γ имеется также полная аналогия между ориентационными фазовыми переходами в системе классических или квантовых ротаторов с $J = 1$ и фазовыми превращениями в системе жидкость — пар.

Показано, что учет изменения низколежащей группы уровней за счет состояний с $J > 1$ приводит к радикальному изменению характера фазовых переходов в системе ротаторов. Вместо единственной критической точки, характерной для системы с $J = 1$, появляется линия критических точек. В результате теряется аналогия с обычными системами, имеющими одну критическую точку: жидкость — пар, магнетик и другие.

1. И.Н. Крупский, В.А. Слюсарев, Ю.А. Фрейман, *Классические молекулярные кристаллы*, в кн.: *Крио-кристаллы*, Б.И. Веркина, А.Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка (1983), с. 121.
2. *Physics of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii and Yu.A. Freiman (eds.), AIP Press, Woodbury, New York (1997).
3. I.F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 393 (1980).
4. N.S. Sullivan and K. Kim, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 533 (1998).
5. N.S. Sullivan and K. Kim *J. Low Temp. Phys.* **113**, 705 (1998).
6. Yu.A. Freiman, S.M. Tretyak, and A. Jeżowski, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 475 (1998).
7. А.П. Бродянский, Ю.А. Фрейман, *Препринт ВИНТИ № 7022-B85* (1985); *ФНТ* **12**, 107 (1986).
8. А.З. Паташинский, В.П. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1982).
9. Т. Хилл, *Статистическая механика*, Иностран. лит., Москва (1960).

Orientation ordering in $J = 1$ solid hydrogens at crystal fields

T.N. Antsygina, S.M. Tretjak, Yu.A. Freiman, and R.J. Hemley

A system of quantum linear rotators with a rotational quantum number $J = 1$ is considered at a crystal field. An equation for orientation order parameter is derived, and the critical parameters, the phase separation curve and the lines of overheating and overcooling points are obtained. It is shown that in terms of the thermo-

dynamics the behavior of the above linear rotators in the classical case and in the extremely quantum ($J = 1$) one is identical. For positive values of the crystal field there also exist parallels between orientation phase transitions in a system of rotators with $J = 1$ and phase transitions in a liquid-vapor system. It is shown that the consideration of $J > 1$ states results in a radical change of the phase transition behavior in a system of rotators: instead of the sole critical point typical for the $J = 1$ system, there appears a line of critical points.