

ГИГАНТСКИЙ ЭФФЕКТ ТУННЕЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА В ГИДРИДЕ α -Mn ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Кузовников М. А.

ИФТТ РАН, Черноголовка

kuz@issp.ac.ru

Растворимость водорода в низкотемпературной α модификации марганца при высоких давлениях увеличивается в десятки раз и достигает атомного отношения $H/Mn \approx 0.07$ [1]. Нейтронографическое исследование образца α -MnH_{0.073} при нормальных условиях показало [2], что в кубической структуре α -марганца (простр. группа $I\bar{4}3m$, $a = 8.940$ Å) водород хаотически заполняет позиции 12e внутри искаженных октаэдров из атомов марганца. Эти междоузлия образуют пары с малым расстоянием $2\ell \approx 0.7$ Å, расположенные далеко друг от друга, в центрах граней и ребер элементарной ячейки, как схематически показано на рис. 1. Ввиду малого расстояния 2ℓ между позициями 12e в паре, водород не может занимать их одновременно из-за эффекта “блокировки” при $R(H-H) < 2$ Å [3]. Элементарная ячейка α -Mn содержит 58 атомов, и заполнение атомами водорода половины позиций 12e дает $H/Mn = 6/58 \approx 0.103$. Таким образом, водород в твердом растворе α -MnH_{0.07} занимает около 70% разрешенных позиций, и в этом отношении данный раствор следует скорее именовать гидридом.

В спектрах неупругого рассеяния нейтронов (НРН) гидрида α -MnH_{0.07} при температурах ниже 100 K наблюдался узкий интенсивный пик при энергии 6.2–6.4 мэВ (в среднем, 6.3 мэВ) [2, 4]. Исследование зависимости интенсивности пика от температуры, переданного импульса и изотопического замещения позволило сделать вывод [4, 5], что он обусловлен туннелированием водорода между позициями внутри пар и является результатом переходов атомов водорода между нижним и верхним уровнем туннельно расщепленного основного состояния оптических колебаний. Туннельный эффект в α -MnH_{0.07} был назван гигантским, поскольку ни в одном другом гидриде туннельное расщепление основного колебательного состояния водорода не превышало 0.2 мэВ, а эффект наблюдался только при температурах ниже 10 K.

Наряду с интенсивным туннельным пиком вблизи 6.3 мэВ, в НРН спектрах α -MnH_{0.07} имеется еще 4 четко выраженных пика при энергиях около 74, 107, 130 и 190 мэВ [5], см. рис. 1. Пик 74 мэВ был ранее из общих соображений приписан переходу атомов водорода с нижнего основного уровня на нижний уровень первого возбужденного состояния [2, 5]. В нынешней работе были идентифицированы все наблюдаемые пики на основе моделирования поведения атома водорода с помощью численного решения спектральной задачи для одномерного

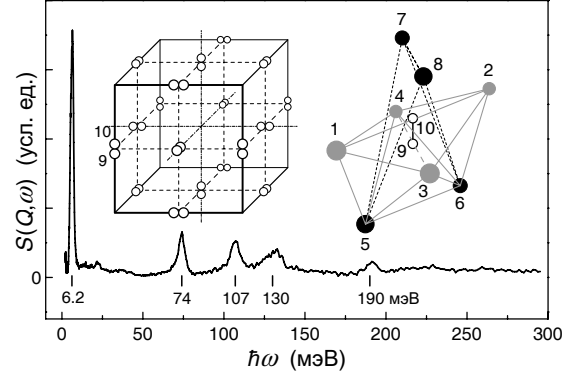


Рис. 1. Гидрид α -MnH_{0.073}. *Вверху слева:* расположение позиций 12e, частично занятых атомами H, в элементарной кубической ячейке α -Mn (атомы марганца не показаны). Через каждую пару позиций 12e проходит ось симметрии 4 с центром инверсии посередине пары. *Вверху справа:* одна из пар позиций 12e (кружки 9 и 10) и её ближайшее окружение из атомов Mn в позициях 24g₁ (серые кружки 1–4) и в позициях 24g₂ (черные кружки 5–8). Сплошными серыми линиями соединены позиции Mn(1)–Mn(6) атомов марганца, образующих искаженный октаэдр вокруг атома водорода в позиции H(9) [2]. *Внизу:* спектр неупругого рассеяния нейтронов, измеренный при 23 K на спектрометре TFXA, RAL [5].

уравнения Шредингера в двумерном потенциале, формируемом кластером из ближайших восьми жестко закрепленных атомов марганца (рис. 1). Координаты этих атомов, а также координаты положений равновесия атома водорода были взяты из работы [2]:

Atom(i)	$x(i)$	$y(i)$	$z(i)$	$R(9-i)$, Å
Mn(1)	-0.145	-0.145	0.534	1.943
Mn(2)	0.145	0.145	0.534	1.943
Mn(3)	-0.145	0.145	0.466	1.834
Mn(4)	0.145	-0.145	0.466	1.834
Mn(5)	-0.091	-0.091	0.281	1.986
Mn(6)	0.091	0.091	0.281	1.986
Mn(7)	-0.091	0.091	0.719	2.570
Mn(8)	0.091	-0.091	0.719	2.570
H(9)	0	0	0.462	0
H(10)	0	0	0.538	0.679

Потенциал был записан в приближении Леннарда-Джонса:

$$U(\vec{r}) = \sum_i -\frac{a}{|\vec{r}_i - \vec{r}|^6} + \frac{b}{|\vec{r}_i - \vec{r}|^{12}},$$

где $\vec{r}_i$ – радиус-векторы атомов марганца.

Расчеты показали, что в широком диапазоне значений свободных параметров a и b в таком потенциале действительно имеются две ямы с минимумами в позициях $12e$ на оси Z , что подтверждает правильность определения структурного мотива водородной подрешетки из данных по дифракции нейтронов [2]. Для упрощения расчета колебательного спектра атома водорода в этом двумном потенциале трехмерная спектральная задача для уравнения Шредингера была аппроксимирована двумя одномерными. В качестве потенциала для колебаний вдоль оси туннелирования Z брались значения $U(0,0,z)$ на этой оси, а двукратно вырожденный (из-за наличия оси $\bar{4}$) спектр колебаний в плоскости, перпендикулярной оси Z , рассчитывался в потенциале $U(x,0,0)$.

При заданном расстоянии $2a$ между днами ям, образующих двумный потенциал, для постоянных a и b в модели Леннарда-Джонса остаётся одна степень свободы, представляющая собой масштаб энергии. При расчетах мы фиксировали отношение a/b и выбирали масштаб энергии таким образом, чтобы в получаемом потенциале $U(0,0,z)$ расщепление основного состояния на нижнее (четное) и верхнее (нечетное) было равно экспериментальной величине 6.3 мэВ. Расстояние 2ℓ между положениями равновесия атома водорода определялось как центр тяжести суммы нормированных квадратов волновых функций чётного и нечётного основных состояний, поскольку эксперименты [2] по дифракции нейтронов проводились при комнатной температуре, когда заселённости обоих основных состояний были почти одинаковы.

Результаты расчета энергий ΔE возбуждения оптических колебаний атомов водорода в α -марганце приведены сплошными линиями на рис. 2. Минимизация невязки между расчетными и экспериментальными значениями энергий дает оптимальное значение $2\ell \approx 0.82$ Å. Потенциал $U(0,0,z)$ с соответствующими оптимальными значениями параметров a и b показан на рис. 3 вместе с волновыми функциями основного колебательного состояния атомов водорода.

Следует признать, что оптимальное значение $2\ell \approx 0.82$ Å заметно отличается от $2\ell \approx 0.7$ Å, полученного в эксперименте; согласие между расчетными и экспериментальными значениями ΔE также далеко от идеального. Вместе с тем, уже сам факт, что в простейшем приближении оказывается возможным полуквантитативно описать колебательный спектр и положения равновесия атома водорода при разумно выглядящем двумном потенциале, внушает уверенность в реальности гигантского туннельного эффекта в α -MnH_{0.07} и правильности его интерпретации.

Рис. 2 предлагает следующую последователь-

ность расположения пиков в НРН спектре α -MnH_{0.07}, приведенном на рис. 1: нижний (74 мэВ) и верхний (107 мэВ) уровни первого возбужденного состояния колебаний вдоль оси Z ; первое, двукратно вырожденное возбужденное состояние (130 мэВ) колебаний поперек оси Z и, наконец, нижний уровень (190 мэВ) второго возбужденного состояния колебаний вдоль оси Z .

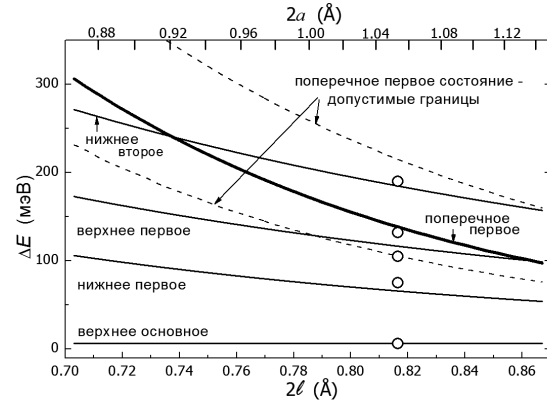


Рис. 2. Расчетные зависимости энергий ΔE переходов из нижнего основного в более высокие состояния колебаний вдоль оси туннелирования (тонкие сплошные линии) и поперек нее (толстая сплошная линия), а также оценки границ (пунктирные линии), за которые не может выходить ΔE для поперечного состояния при учете анизотропии потенциала. Столбец из кружков – положения пиков в НРН спектре α -MnH_{0.073} [5]. На верхней шкале указано расстояние $2a$ между днами ям, на нижней – расстояние 2ℓ между центрами тяжести суммы нормированных квадратов волновых функций нижнего и верхнего основных состояний.

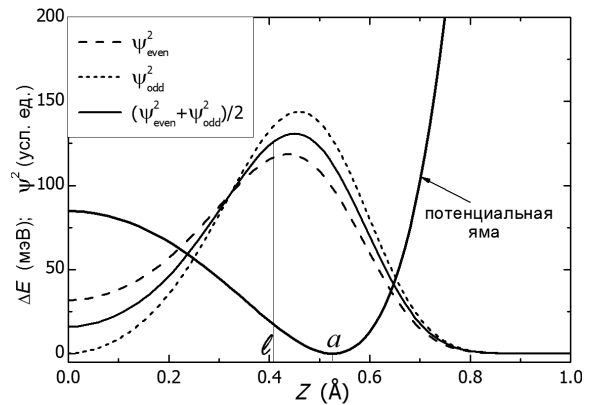


Рис. 3. Оптимальный потенциал $U(0,0,z)$ и квадраты волновых функций ψ_{even}^2 и ψ_{odd}^2 для, соответственно, нижнего и верхнего основного колебательного состояния атома водорода в этом одномерном потенциале.

По предлагаемой схеме, интегральная интенсивность пика 130 мэВ, отвечающего переходу в двукратно вырожденное состояние, должна быть примерно в 4 раза выше, чем интенсивность каждого из стоящих с ним

рядом пиков 107 и 74 мэВ, отвечающих переходу в расщепленное невырожденное состояние. Такое соотношение интенсивностей не кажется очевидным в спектре на рис. 1, однако последующее НРН исследование $\alpha\text{-MnH}_{0.07}$ со значительно лучшей статистикой показало [5], что пик 130 мэВ стоит на широком пьедестале, и интегральная интенсивность этого пика вместе с пьедесталом примерно в 4 раза больше, чем у пиков 107 и 74 мэВ.

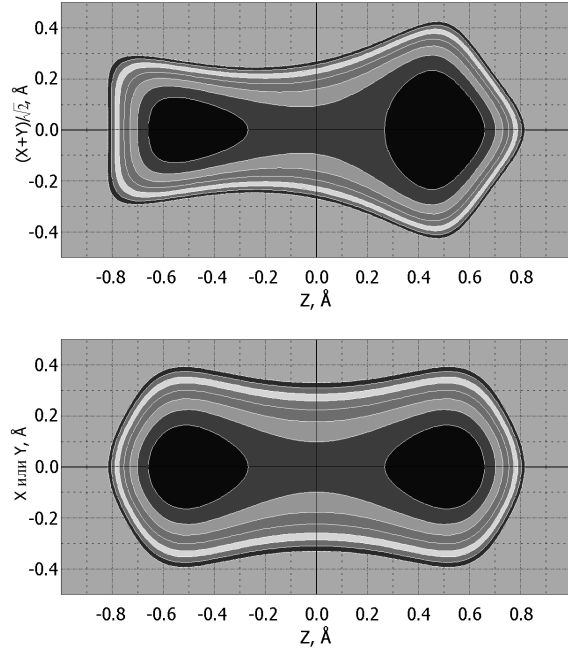


Рис. 4. Сечение потенциала Леннарда-Джонса при параметрах, дающих наилучшее согласие теории с экспериментом. Шкала градаций серого покрывает 500 мэВ.

Менее ясна степень корректности нашего исходного предположения о том, что спектр колебаний атомов водорода в трехмерном потенциале можно аппроксимировать спектрами колебаний в одномерных потенциалах вдоль оси туннелирования и перпендикулярно к ней. Как можно видеть из рис. 4, при оптимальных значениях a и b трехмерный потенциал

существенно анизотропен. В частности, эквипотенциали в плоскости XY представляют собой овалы с главными осями, повернутыми на 45° относительно осей X и Y . При $z = 0$ главные оси овала меняются местами, и эквипотенциали при $z > 0$ и $z < 0$ оказываются развернутыми относительно друг друга на 90° . Наиболее анизотропное сечение располагается чуть ближе к центру, чем глобальное дно ямы, — примерно там, где расположен максимум квадрата волновой функции.

Можно оценить предельно возможное влияние анизотропии потенциала в плоскости XY на энергию ΔE возбуждения первого колебательного состояния атома водорода в этой плоскости, рассчитав спектры колебаний в одномерных потенциалах вдоль главных осей эквипотенциального овала в плоскости XY при том значении z , где он наиболее анизотропен. Результаты такого расчета показаны на рис. 2 пунктирными линиями. Наиболее вероятны, однако, значения ΔE , рассчитанные для потенциала $U(x, 0, 0)$ и изображенные толстой сплошной линией. Связано это с тем, что потенциал вдоль оси X слабо зависит от координаты по Z (по крайней мере, в той области, где велика плотность вероятности нахождения водорода) и совпадает с потенциалом вдоль оси Y при $x = y$ и одинаковых значениях z . Следовательно, именно такой потенциал обязан вносить значительный вклад в формирование спектра колебаний.

Работа выполнена при поддержке Программы РАН “Физика и механика сильно сжатого вещества” и проекта РФФИ № 05-02-17733.

1. Antonov V. E., Antonova T. E. et al. // Scripta Mater. 1996. V. 34. No. 8. P. 1331.
2. Fedotov V. K., Antonov V. E. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. No. 24. P. 5255.
3. Somenkov V. A., Shil'stein S. Sh. // Z. Phys. Chem. N. F. 1979. V. 117. P. 125.
4. Kolesnikov A. I., Antonov V. E. et al. // Physica B. 1999. V. 263–264. P. 421.
5. Antonov V. E., Dorner B. et al. // J. Alloys Comp. 2002. V. 330–332. P. 462.