Физика низких температур, 1995, т. 21, № 8, с. 787–791 УДК 539.2

Структура и свойства твердых растворов p-H_2—Ne. Влияние примесей ортоводорода и дейтерия

А. С. Барыльник, А. И. Прохватилов, Г. Н. Щербаков

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47

Статья поступила в редакцию 5 апреля 1995 г.

Проведены рентгеновские исследования поликристаллических образцов растворов параводорода, ортодейтерия и их нормальных модификаций с неоном в широкой области концентраций и температур. Во всех системах, кроме гексагональных и кубических растворов на базе решеток водородов и неона, обнаружено присутствие в образцах дополнительной ГПУ фазы, имеющей объем решетки несколько больший (на 0,5–0,7%), чем объем чистого Ne. Эта гексагональная фаза метастабильна и распадается на фазы исходных компонентов при нагреве до предплавильных для водорода или дейтерия температур. Считается, что обнаруженная в исследованных системах дополнительная ГПУ фаза образована ван-дер-ваальсовскими комплексами типа $Ne(H_2)_n$ или $Ne(D_2)_n$. Определены параметры решетки и молярные объемы растворов. Показано, что примеси молекул водородов с $J = 1$ оказывают слабое влияние на растворимость и структурные характеристики фаз.

Проведено рентгенівські дослідження полікристалічних зразків розчинів параводню, ортодейтерію та їх нормальних модифікацій з неоном в широкому інтервалі концентрацій та температур. Для всіх систем, окрім гексагональних і кубічних розчинів на базі граток воднів та неону, виявлено присутність додаткової ГЩП фази, яка має об'єм гратки дещо більший (на 0,5–0,7%), ніж об'єм чистого неону. Ця гексагональна фаза метастабільна і розпадається на фази вихідних компонентів під час нагрівання до передплавильних для водню та дейтерію температур. Вважається, що виявлена в досліджуваних системах додаткова ГЩП фаза утворена ван-дер-ваальсівськими комплексами типу $Ne(H_2)_n$ або $Ne(D_2)_n$. Визначено параметри гратки і молярні об'єми розчинів. Показано, що домішки молекул воднів з $J = 1$ мають слабкий вплив на розчинність і структурні характеристики фаз.

Введение

В ряде работ [1–5] было установлено, что смеси квантовых веществ, таких как гелий и водород, с инертными элементами или простыми молекулярными веществами могут образовывать ван-дер-ваальсовские комплексы, на основе которых формируются твердые тела нового типа. В предыдущей нашей работе [5] при изучении растворов параводорода с неоном, кроме твердых фаз, соответствующих твердым растворам на базе исходных компонентов, была обнаружена дополнительная фаза, образованная комплексами типа $Ne(p\text{-}H_2)_n$. Эта фаза оказалась довольно устойчивой и распадалась только при нагреве до высоких для водорода температур ($T > 13$ K). При этом было обнаружено необычное для классических твердых бинарных растворов температурно-концентрационное поведение структурных характеристик [5]. В настоящей работе проведены исследования систем Ne—n-H_2, Ne—o-D_2 и Ne—n-D_2 с целью установления возможного влияния нецентрального межмолекулярного квадруполь-квадрупольного взаимодействия и изотопозамещения на процесс формирования новой фазы и свойства растворов водорода с неоном. Полученные результаты сравниваются с данными для растворов p-H_2—Ne, часть из которых была уже представлена в кратком сообщении [5].

Методика исследований

Исследования проведены на автоматизированном на базе персонального компьютера рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, оснащенном специальным гелиевым криостатом. Образцы получены кристаллизацией газовых смесей заданной концентрации на плоскую медную подложку при $T = 5$ K. Толщина поликристаллических, снегообразных, а поэтому слабо связанных с подложкой образцов составляла 0,1 мм. Температура образцов стабилизировалась в каждой точке с точностью $\pm 0{,}05$ K. Погрешность определения параметров решетки не превышала $\pm 0{,}02\%$. В экспериментах использовались газы высокой чистоты (99,99%). В исходном параводороде концентрация ортомолекул была равновесной для водородных температур (0,2%). Используемый в экспериментах ортодейтерий содержал 2,5% молекул парамодификации p-D_2 с $J = 1$.

© А. С. Барыльник, А. И. Прохватилов, Г. Н. Щербаков, 1995

Результаты и их обсуждение

В предыдущих исследованиях [5] нами было установлено, что при конденсации газовых смесей p-H_2 + 0,2% o-H_2 + 0,25% Ne на подложку (при $T = 5$ K) получались чаще всего монофазные образцы с ГПУ решеткой параводорода. При концентрациях неона больше 0,25%, а в некоторых экспериментах уже и при этой концентрации, наряду с гексагональной «водородной» фазой наблюдалась дополнительная гексагональная ГПУ фаза с объемом близким к объему решетки чистого Ne. Вызывает удивление сам факт наблюдения «неоновой» ГПУ фазы при столь малом (0,25%) содержании атомов Ne в исходной газовой смеси. Мы считаем, что это может означать, что в отдельную фазу выпадает не чистый Ne, а образуется фаза, сформированная комплексами типа $Ne(p\text{-}H_2)_n$. Межмолекулярные расстояния в комплексе близки к наблюдаемым межатомным в решетке Ne. Таким образом, в результате комплексообразования значительная часть молекул водорода переходит в эту новую фазу, и в относительно большом концентрационном интервале (в отдельных экспериментах до 10% Ne) на дифрактограммах наблюдается две ГПУ фазы. Кубическая ГЦК фаза растворов водорода в Ne обычно появлялась при $x(Ne) > 5\%$. Свидетельством в пользу того, что обе ГПУ фазы содержат значительное количество водорода, является их температурное поведение. При нагреве образцов до $T > 13$ K обе фазы синхронно исчезали и наблюдалось только две ГЦК фазы с объемами близкими к объемам решеток водорода и неона. Мы склонны считать, что наблюдаемое преобразование в «неоновой» фазе не является структурным превращением, а связано, скорее всего, с распадом комплексов $Ne(p\text{-}H_2)_n$. Замечено, что с увеличением содержания неона в исходном газе ($x(Ne) > 5\%$) температура распада комплексов возрастает и может превышать температуру плавления водорода. При этом увеличивается количество этой фазы в образцах от 5% при малых концентрациях Ne до 20% в области выше эквимолярного состава.

В связи с наблюдаемым в растворах фазовым переходом ГПУ → ГЦК в «водородной» фазе надо отметить, что в наших исследованиях нормального водорода [6] было установлено аналогичное влияние примеси криптона. Наличие атомов Kr в решетке n-H_2 также приводит к фазовому переходу в предплавильной области, сопровождаемому превращением гексагональной решетки в кубическую.

Изложенные выше результаты позволяют заключить, что равновесная растворимость неона в параводороде значительно меньше 0,25%, поскольку заметная его часть от заданной в газовой смеси входит в фазу, образованную комплексами. Это соответствует результатам, полученным в других работах при исследовании различных физических свойств растворов [7–10]. По последним данным исследований концентрационных зависимостей теплоемкости [9] и теплопроводности [10], равновесная растворимость неона в параводороде меньше 0,04%. При кристаллизации растворов из газовой фазы, как производилось в наших экспериментах, возможно превышение этого предела. Отметим, что в электронографических исследования пленок растворов Ne—n-H_2 монофазная область наблюдалась при растворении в водороде до 3% неона [11].

Согласно полученным результатам, при кристаллизации газовых смесей Ne—p-H_2, обогащенных неоном, гексагональная фаза параводорода появлялась только при концентрациях выше 40%. В области же $x(p\text{-}H_2) < 40\%$ образцы не были монофазными, а наряду с ГЦК раствором на базе неона присутствовала образованная комплексами ГПУ фаза. Обе фазы имели в пределах погрешности измерений одинаковые объемы решеток, которые были несколько больше объема чистого Ne (примерно на 0,7%). Наблюдаемая здесь гексагональная фаза при нагреве, как и в случае растворов неона в водороде, также распадалась с образованием ГЦК и ГПУ фаз на базе решеток неона и параводорода соответственно. Но при указанных концентрациях этот процесс происходит в более высокотемпературной области, чем в растворах на основе параводорода. Так, для смесей Ne + 20% p-H_2 распад ГПУ фазы с объемом неона осуществляется при $T > 15$ K. Монофазные образцы с ГЦК решеткой Ne получались при $x(p\text{-}H_2) < 5\%$.

Было установлено, что увеличение в растворах концентрации молекул с $J = 1$ выше равновесного состава и замена p-H_2 на o-D_2 качественно не изменяют описанную выше картину формирования в кристаллах с Ne новых фаз и протекания процессов распада и фазовых превращений. Незначительные отличия для растворов Ne—n-H_2 заключаются в следующем. Со стороны легкой компоненты несколько уменьшается область сосуществования двух гексагональных фаз, и ГЦК фаза на базе неона стабильно возникает уже при $x(Ne) = 5\%$. Повышается температура распада ГПУ фазы, образованной комплексами $Ne(n\text{-}H_2)_n$, до 13,5 K, а фаза на основе водорода при этом, в отличие от растворов p-H_2—Ne, сохраняет гексагональную структуру практически до T_{tr}. Для растворов пара- и ортоводородов в неоне никаких различий не обнаружено. Так, в растворах с разным содержанием спиновых модификаций моно- и двухфазные области наблюдались при одних и тех же концентрациях p-H_2 и n-H_2 в газовых смесях. Однако,

учитывая состав нормального водорода (75% o-H_2 и 25% p-H_2), формально можно считать, что в действительности предельные границы этих областей для системы Ne—o-H_2 находятся при меньших, чем для Ne—p-H_2, концентрациях.

В растворах Ne—o-D_2(n-D_2) монофазная область со стороны дейтерия несколько больше 0,5% Ne. При этих концентрациях, как и в системе с водородом, появляются две ГПУ фазы с сильно различающимися объемами, близкими к объемам решеток o-D_2 и Ne. При нагреве образцов обе фазы также почти синхронно исчезают в результате распада одной и фазового преращения другой, но этот процесс происходит при более высокой, чем в растворах с H_2, температуре (18 K).

При исследовании смесей, обогащенных Ne, выпадение ГПУ фазы с объемом близким к объему решетки дейтерия наблюдалось только при концентрациях более 50% o-D_2. В случаях меньших концентраций в образцах формируются две фазы ГПУ и ГЦК с объемами ячеек, близкими к объему для чистого Ne. Гексагональная фаза, как и в слабых растворах, при $T > 18$ K распадается на фазы, характерные для дейтерия и неона. Монофазная область растворов с ГЦК структурой неона наблюдалась при концентрациях дейтерия менее 5%.

Ниже приводятся количественные данные о параметрах решетки и молярных объемах наблюдаемых фаз. Еще раз подчеркнем, что при их анализе необходимо иметь в виду, что приведенные на рисунках концентрации соответствуют содержанию компонентов в газовых смесях. Поскольку в образцах наряду с фазами на основе чистых компонентов присутствует неравновесная ГПУ фаза, образованная комплексами типа Ne(p-H_2, o-D_2), затруднительно определить истинный состав твердых фаз. Кроме того, при используемом методе кристаллизации возможно пересыщение растворов. Поэтому мы можем только отметить, что равновесная взаимная растворимость в исследованных системах значительно ниже концентрационных границ монофазных областей, определенных в настоящей работе.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости молярных объемов растворов p-H_2—Ne и o-D_2—Ne. Для обоих видов растворов необычным является их поведение в области малых концентраций Ne, где вместо ожидаемого уменьшения объема решеток водородов при введении в них атомов неона наблюдается его ощутимый рост. Так, избыточный объем $(V_m - V_{p-H})/(V_{p-H}\, x_{Ne})$, ($V_m$ и V_{p-H} — молярные объемы раствора и чистого параводорода, x_{Ne} — концентрация неона в газообразной смеси) для кристаллов параводорода

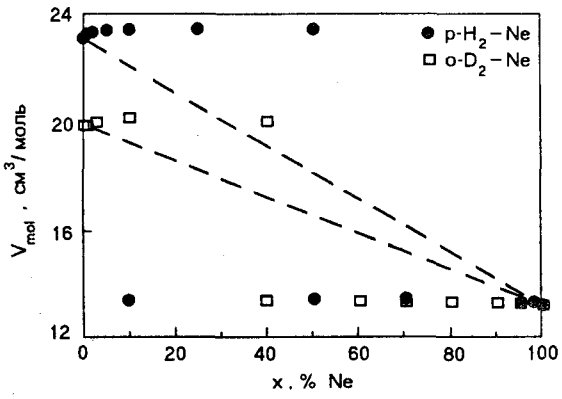

Рис. 1. Концентрационные зависимости молярных объемов растворов параводорода (●) и дейтерия (□) с неоном.

на единицу примеси Ne достигает 30%. Характер изменения избыточного объема с увеличением концентрации неона можно, по нашему мнению, объяснить следующим образом. Примесные атомы неона, попадая в решетку водорода, значительно подавляют квантовые колебания ближайших молекул, и они смещаются в сторону примеси. При этом взаимодействие первой с последующими координационными сферами ослабевает, и кристалл между примесными центрами находится в однородно «растянутом» состоянии. Поскольку в ГПУ кристаллах водорода растворимость неона невелика (меньше 0,2% [8], а по данным [9], меньше 0,04%), эффект «расширения» кристалла должен преобладать над сжатием, а часть неоднородной деформации вблизи примеси мала и не сказывается на уширении дифракционных отражений. В экспериментах нами действительно не наблюдалось в пределах погрешности измерений (0,02–0,03 град) изменение ширины линий относительно отражений чистого p-H_2. Наблюдаемое концентрационное увеличение объема решетки водорода и дейтерия (см. рис. 1) обусловлено ростом степени пересыщения раствора по мере увеличения содержания неона в газовой смеси.

Различие в объемах ГПУ сплавов водорода с разным содержанием Ne сохраняется примерно до 13 K. Начиная с этой температуры выжидание приводит к уменьшению их объема (см. раствор с 0,25% Ne на рис. 2,*а*). Наблюдаемый здесь релаксационный процесс обусловлен, скорее всего, выходом из ГПУ решетки водорода избыточно растворенного в ней неона.

Введение в решетку параводорода молекул ортоводорода (рис. 2,*а*) и дейтерия (рис. 3,*а*) уменьшает величину изменения объема с ростом концентрации Ne, но во всех случаях этот эффект сохраняется в большей части температурного интервала существования твердых фаз. В растворах o-D_2—Ne величина избыточного объема не превы-

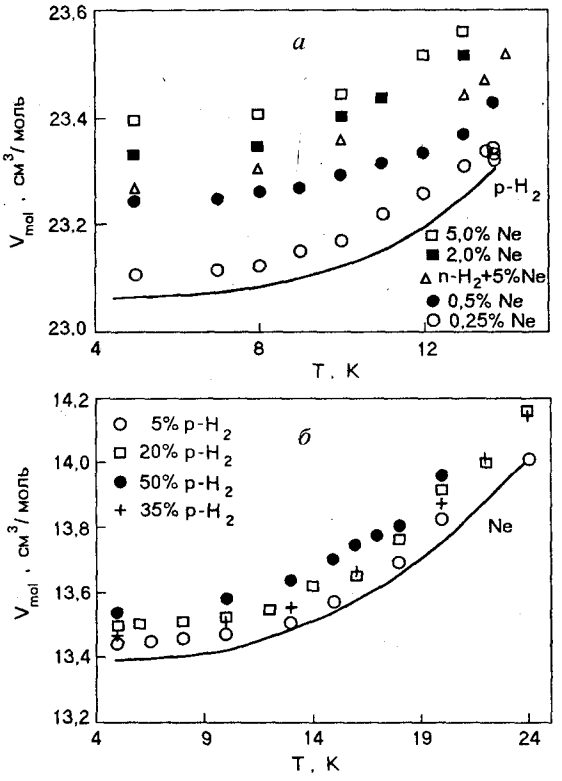

Рис. 2. Температурные зависимости молярных объемов растворов неона в ГПУ решетках пара- и нормального водородов (*а*) и водородов в ГЦК кристаллах неона (*б*). Ряд точек при одной температуре для концентрации 0,25% Ne получены с интервалом в 30 мин. Сплошные линии соответствуют молярным объемам чистых параводорода [12] и неона [13].

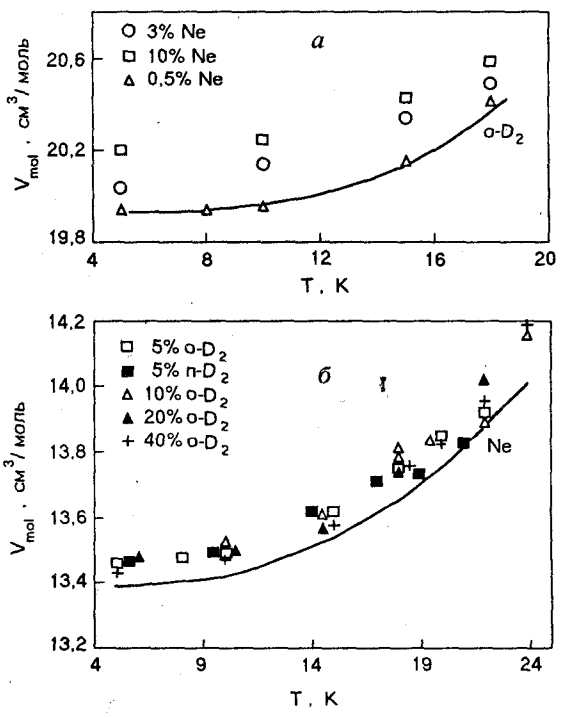

Рис. 3. Температурные зависимости молярных объемов растворов неона в ортодейтерии (*а*), а также орто- и нормального дейтериев в ГЦК решетке неона (*б*). Сплошные кривые — молярные объемы чистых ортодейтерия [14] и неона [13].

шает 20% (рис. 1 и 3,*а*). При $T \geq 18$ K по причине, указанной выше, так же, как и в растворах параводорода с неоном, происходит процесс уменьшения объема решетки во времени.

Растворение водорода в неоне приводит к заметно меньшему и, можно сказать, обратному относительно растворов на основе p-H_2 эффекту (рис. 1 и 2,*б*). Предельное общее увеличение объема матрицы не превышает 0,7%, т.е. существенно меньше, чем можно было ожидать в случае идеальных растворов, для которых справедлив аддитивный закон Вегарда. Растворение же дейтерия в неоне еще меньше деформирует его решетку, причем ΔV при $x(o\text{-}D_2) \geq 5\%$ практически не зависит от концентрации (рис. 3,*б*). Слабая чувствительность к изменению концентрации для растворов на базе ГЦК решетки неона обусловлена, нам кажется, тем, что значительная часть молекул p-H_2 и o-D_2 уходит не в решетку Ne, а на образование ван-дер-ваальсовских комплексов $Ne(p\text{-}H_2, o\text{-}D_2)_n$ и формирование метастабильной ГПУ фазы. Действительная растворимость водородов в неоне, скорее всего, значительно меньше 5% . Об этом свидетельствует тот факт, что в области концентраций $x(p\text{-}H_2)$ или $o\text{-}D_2 \geq 5\%$ после распада в предплавильной области температур нестабильной ГПУ фазы появляются отражения от твердого раствора на базе гексагональной решетки водородов. Последующие циклы нагрева и охлаждения уже не приводили к изменению фазового состава, и образцы состояли из растворов двух фаз с ГЦК и ГПУ решетками исходных компонентов. В этой связи необходимо отметить, что, по данным рентгеноструктурных исследований [7], предельная растворимость водорода в неоне не превышает 0,5%.

Наблюдаемые в растворах Ne—$H_2(D_2)$ явления сохраняются почти неизменными и в случае высоких концентраций молекул водородов с $J = 1$. Об этом наглядно свидетельствуют, например, данные для растворов нормальных водорода n-H_2 и дейтерия n-D_2, представленные на рис. 2 и 3. Однако, в отличие от молярного объема, заметно большую чувствительность к орто-пара составу проявляет величина отношения параметров c/a гексагональных ГПУ решеток как с «водородным», так и «неоновым» объемами. На рис. 4 представлены температурные зависимости отношения параметров решетки c/a гексагональных растворов пара- и нормального водородов с неоном. Для растворов на базе обеих модификаций температурные зависимости c/a качественно подобны. Для ГПУ фаз с объемом неона отношение c/a

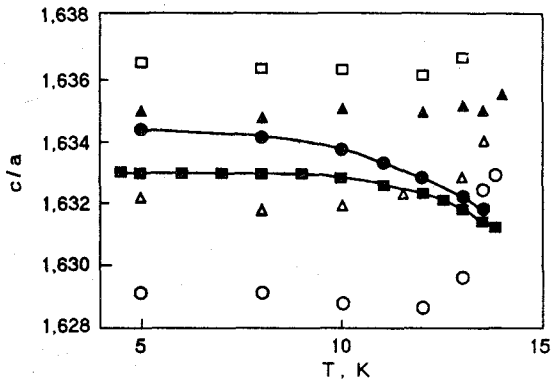

Рис. 4. Температурные зависимости отношений решеточных параметров c/a гексагональных решеток растворов Ne в параводороде (○), в нормальном водороде (△), и для фаз, образованных комплексами $Ne(p\text{-}H_2)_n$ (□) и $Ne(n\text{-}H_2)_n$ (▲). Концентрация неона в обеих системах составляет 5%. Сплошные линии — данные для чистых параводорода (■) [12] и нормального водорода (●) [15].

обычно выше, чем для чистых p-H_2 и n-H_2, и вплоть до распада не зависит от температуры. Постоянство c/a до предельно высоких температур является дополнительным свидетельством в пользу именно распада этих ГПУ фаз, а не полиморфного превращения. Фазы же с объемом водорода характеризуются меньшей, чем в чистых водородах, величиной c/a, которая вблизи плавления раствора резко возрастает до величины, наблюдаемой в p-H_2 и n-H_2 при низких температурах. Явное же влияние ортоподсистемы заключается в существенном уменьшении различия величин отношения c/a гексагональных фаз в системе n-H_2—Ne относительно системы p-H_2—Ne (рис. 4). Аналогичное поведение характерно и для ГПУ растворов орто- и нормального дейтерия с неоном.

Авторы выражают искреннюю признательность В. Г. Манжелию, М. А. Стржемечному и М. И. Багацкому за внимание к работе и полезное обсуждение результатов.

Настоящее исследование оказалось влозможным частично благодаря гранту № U9R000 Международного научного фонда.

1. Р. Е. Болтнев, Е. Б. Гордон, И. Н. Крушинская, А. А. Пелы менев, Е. Н. Попов, О. Ф. Пугачев, *ФНТ* 18, 819 (1992).
2. W. L. Vos, L. W. Finger, R. J. Hemley, J. Z. Hu, H. K. Mac and J. A. Schouten, *Nature* 358, 46 (1992).
3. P. Loubeyre, M. Jean-Louis, R. LeToullec, and L. Charon Gerard, *Phys. Rev. Lett.* 70, 178 (1993).
4. W. L. Vos and J. A. Schouten, *ФНТ* 19, 481 (1993).
5. А. С. Барыльник, А. И. Прохватилов, М. А. Стржемечный Г. Н. Щербаков, *ФНТ* 19, 625 (1993).
6. Г. Н. Щербаков, А. И. Прохватилов, И. Н. Крупский, *ФН* 11, 521 (1985).
7. C. S. Barrett, L. Meyer, and J. Wasserman, *J. Chem. Phys.* 45 834 (1960).
8. Н. Г. Березняк, А. А. Шейнина, Л. В. Карнацевич, *УФЖ* 19, 668 (1974).
9. И. Я. Минчина, М. И. Багацкий, В. Г. Манжелий П. И. Муромцев, *ФНТ* 21, 678 (1995).
10. Т. Н. Анцыгина, Б. Я. Городилов, Н. Н. Жолонко А. И. Кривчиков, В. Г. Манжелий, В. А. Слюсарев, *ФН* 18, 417 (1992).
11. С. И. Коваленко, А. А. Солодовник, *ФНТ* 19, 1041 (1993).
12. И. Н. Крупский, А. И. Прохватилов, Г. Н. Щербаков, *ФН* 9, 83 (1983)
13. D. N. Batchelder, D. L. Losee, and R. O. Simmons, *Phys. Rev* 162, 767 (1967).
14. И. Н. Крупский, А. И. Прохватилов, Г. Н. Щербаков, *ФН* 10, 5 (1984).
15. И. Н. Крупский, А. И. Прохватилов, Г. Н. Щербаков, *ФН* 9, 858 (1983).

The structure and properties of solid solutions of p-H_2–Ne. The effect of orthohydrogen and deuterium impurities

A. S. Barylnik,
A. I. Prokhvatilov, and G. N. Shcherbakov

X-ray study of solutions of parahydrogen, orthodeuterium and their normal modifications with neon has been carried out on crystallized-out-of-gas phase polycrystal samples in wide range of temperatures and concentrations. All hydrogen and neon based systems, except hexagonal and cubic solutions, exhibit an additional hcp phase with the lattice volume somewhat over that of pure Ne (by 0.5–0.7%). This hexagonal phase is metastable and breaks down into the phases of initial components on heating up to H_2 or D_2 premelting temperatures. It is believed that the additional hcp phases observed in the systems studied are formed by Van der Waals complexes of $Ne(H_2)_n$ or $Ne(D_2)_n$ type. The lattice parameters and molar volumes of the solutions are calculated. It is shown that solubility, phase composition and structural characteristics of the phases are scarcely affected by the doping of hydrogen molecules with $J = 1$.