

Влияние примеси молекул H_2 на структуру и параметры решетки Ne

Н.Н. Гальцов, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 610103, Украина
E-mail: galtsov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 11 февраля 2004 г., после переработки 17 июня 2004 г.

Проведены рентгеновские исследования полученных осаждением газовых смесей твердых растворов нормального водорода с неоном в концентрационном интервале от 2 до 60 мол.% nH_2 при температурах от 5 К до плавления образцов. Исследована структура вакуумных конденсатов Ne- nH_2 сразу после получения образцов. Установлена граница однофазных растворов водорода в неоне, составляющая 2 мол.%. При больших концентрациях H_2 , кроме кубической ГЦК, происходит образование гексагональной ГПУ₂ фазы, у которых объемы решеток несколько больше, но близкие к объему ячейки чистого неона. При нагреве конденсатов до температуры порядка плавления неона гексагональная ГПУ₂ фаза исчезает. По-видимому, эта метастабильная гексагональная фаза в исследуемых богатых неоном смесях по своей природе идентична наблюдавшейся ранее ГПУ₂ фазе в твердых смесях, богатых водородом. Обе фазы имеют одну симметрию и одинакового объема ячейки. На основе данных о концентрационном и температурном изменении интенсивностей рентгеновского отражения получены сведения о фазовом составе конденсатов. Показано, что с ростом концентрации молекул водорода в исходных газовых смесях количество ГЦК фазы в конденсатах почти линейно убывает, а количество ГПУ₂ фазы возрастает. В результате совместного анализа данных настоящей работы и ранее проведенных измерений установлены фазовые границы во всем концентрационном интервале существования конденсатов. Очевидно, ввиду близости молекулярных параметров компонентов твердые смеси Ne- nH_2 не образуют гелеобразные состояния, характерные для холодноосажденных конденсатов Kr- H_2 .

Проведено рентгеновські дослідження отриманих осадженням газових сумішей твердих розчинів нормального водню з неоном у концентраційному інтервалі від 2 до 60 мол.% nH_2 при температурах від 5 К до плавлення зразків. Досліджено структуру вакуумних конденсатів Ne- nH_2 відразу після одержання зразків. Установлено границю однофазних розчинів водню в неоні, що складає 2 мол.%. При великих концентраціях H_2 , крім кубічної ГЦК, відбувається утворення гексагональної ГЩУ₂ фази, в яких об'єми ґраток трохи більше, але близькі до об'єму комірки чистого неону. При нагріванні конденсатів до температури порядку плавлення неону гексагональна ГЩУ₂ фаза зникає. Мабуть, ця метастабільна гексагональна фаза у досліджуваних багатих неоном сумішах за своєю природою ідентична ГЩУ₂ фазі, що спостерігалось раніше у твердих сумішах, багатих воднем. Обидві фази мають однакову симетрію та однакового об'єму комірки. На основі даних про концентраційну і температурну зміни інтенсивностей рентгеновського відбиття отримано відомості про фазовий склад конденсатів. Показано, що з ростом концентрації молекул водню у вихідних газових сумішах кількість ГЦК фази в конденсатах майже лінійно убуває, а кількість ГЩУ₂ фази зростає. У результаті спільного аналізу даних цієї роботи і раніше проведених вимірів встановлено фазові границі у всьому концентраційному інтервалі існування конденсатів. Очевидно, через близькість молекулярних параметрів компонентів тверді суміші Ne- nH_2 не утворюють гелеподібний стан, характерний для холодноосаджених конденсатів Kr- H_2 .

PACS: 61.10.Nz, 61.66.Dk

Введение

Проблема управляемых технологий приготовления твердых смесей, способных выступить накопителями энергетически емких состояний, является актуальной как в прикладном, так и общефизическом смысле. В свое время была предложена методика создания твердых смесей гелия с различными частицами (атомами, небольшими молекулами и радикалами и т.п.) [1]. Для этих целей использовали струю соответствующих примесных частиц, вдуваемую непосредственно в емкость со сверхтекучим гелием. В результате получались самоподдерживающиеся, сохраняющие свою форму желеобразные образцы с весьма большим временем жизни, если их температура оставалась достаточно низкой. При повышении температуры эти образцы распадались взрывообразно с образованием соответствующей примесной фракции [2], причем эта критическая температура сильно зависела от типа примеси. Ряд экспериментов позволил авторам этого метода выдвинуть гипотезу о том, что частицы примеси (Im) образуют (за счет более сильного притяжения примесь-гелий) ван дер ваальсовы комплексы типа $ImHe_{12}$, которые в свою очередь в результате межкомплексных сил притяжения могут образовать аморфное или даже кристаллическое тело. Дальнейшие структурные и оптические исследования (см. обзор [3]) показали, что в морфологическом отношении обсуждаемые состояния представляют собой гели, в которых примесные частицы образуют нерегулярный пустотелый каркас, а атомы гелия заполняют нанополости. Поскольку при достаточно низких температурах диффузия сильно подавлена, прослойки гелия не дают примесной фракции образовать макроскопические частицы. Повышение температуры растормаживает диффузию всех частиц, а соединение наночастиц примеси приводит к выделению дополнительного тепла, и процесс кристаллизации примесной фракции идет лавинообразно. Не так давно считалось, что при получении примесь-гелиевых состояний абсолютно необходимым экспериментальным условием является большая теплопроводность сверхтекучего гелия, благодаря которой высокая энергия частиц примеси во вдуваемой струе быстро и эффективно диссипируется. В дальнейшем, однако, была предложена и реализована (см. работу [4]) процедура внедрения примесей прямо в твердый гелий. Впрочем, в этом случае использует-

ся не менее уникальное свойство твердого гелия, а именно, его сверхвысокая пластичность.

Из-за отсутствия у водорода сверхтекучести не менее актуальная задача создания аналогичных состояний на основе водорода должна была решаться на основе иных соображений. Нами была предложена и реализована методика холодной посадки газовых смесей нормального водорода с атомами криптона и аргона на холодную подложку, в результате которой получались образцы, большая часть которых была аналогична гелий-примесным состояниям [5]. Это позволило утверждать, что мы имели дело с водород-примесными гелиями. В более широком плане было бы желательно распространить эту методику (может быть, модифицируя ее соответствующим образом) на другие неметаллические, в частности благородные, элементы.

Среди бинарных смесей кристаллов система $Ne-H_2$ обладает той особенностью, что молекулярные параметры компонентов чрезвычайно близки [6,7]. К настоящему времени было известно, что близкие к равновесным сплавы $Ne-H_2$ ведут себя во многих отношениях аномальным образом. Так, наличие аномалии структуры [8] слабых растворов неона в твердом параводороде привело к выводу о возможном существовании ван дер ваальсовских комплексов $Ne(H_2)_n$, которые «встроены» в решетку водорода и в динамическом отношении являются от нее квазинезависимыми. Специфическую аномалию теплоемкости [9] таких растворов также можно объяснить, исходя из гипотезы образования комплексов. Кроме того, в рентгеновских исследованиях растворов неона с параводородом и нормальным водородом [10] была обнаружена необычная фаза, которую можно рассматривать как фазу, сформированную на базе неона, но имеющую не кубическую ГЦК, а гексагональную ГПУ структуру. Более детальное исследование этой новой гексагональной фазы, а также образования желеобразных состояний, и с точки зрения возможного частичного распада такой полуквантовой системы, как $Ne-H_2$, являлось основной мотивацией настоящей работы.

Еще одним из вопросов, который предполагалось исследовать в настоящей работе, была предельная взаимная растворимость компонентов* в рамках принятой нами процедуры приготовления образцов. Дело в том, что несмотря на чрезвычайную близость молекулярных параметров исследуемых компонентов (по разным источникам параметры Ленарда-Джонса со-

* Подчеркнем, что здесь речь не идет о равновесной растворимости H_2 в твердом неоне (или наоборот), ибо при температурах в районе 5 К она должна быть исчезающе мала. Измеримой величиной является предельная концентрация x_{lim} примеси H_2 в кристаллах Ne , полученных при определенных условиях холодной посадки, при которой не происходит распад, и богатая неонем фаза сохраняет «свою индивидуальность».

ставляют для H_2 $\sigma = 2,928-2,96 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 35,2-36,7 \text{ K}$, для Ne $\sigma = 2,749-2,788 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 35,6-36,7 \text{ K}$, степени их квантовости, в основном из-за значительной разности в массах, заметно различаются. Поэтому велико отличие и молярных объемов кристаллов чистых компонентов. Так, у ГЦК ячейки неона объем $13,31 \text{ см}^3/\text{моль}$, а у ГПУ решетки нормального водорода — $22,83 \text{ см}^3/\text{моль}$ [7], что предрасполагает эту номинально почти изотопическую систему к распаду, как и в случае истинно изотопических смесей водород–дейтерий [11]. Согласно [12,13], расслоение происходит даже в жидких растворах. В силу этого же обстоятельства взаимная растворимость компонентов весьма ограничена как в жидком, так и, особенно, в твердом состоянии. По данным рентгеновских исследований при кристаллизации смесей Ne– H_2 из жидкой фазы [14] предельная растворимость неона в нормальном твердом водороде составляет не более 0,25%. (Здесь и далее имеются в виду молярные доли.) Этот результат подтвержден более точными измерениями [15], в которых эта же величина была определена равной 0,2%. Такая же величина была получена при анализе теплопроводности растворов неона в водороде [16]. Что касается предельной растворимости нормального водорода в поликристаллическом неоне, то рентгеновские исследования [14] показали, что при кристаллизации жидких смесей она составляет не менее 0,5%.

При получении твердых растворов в предельно неравновесных условиях, например, при высоких степенях переохлаждения, области однофазных растворов на базе исходных компонентов могут быть значительно шире номинальных (определенных по составу в осаждаемом газе) пределов, в зависимости от предельных растворимостей на солидусе. Для этого есть две причины. Во-первых, в этом случае концентрационная граница определяется не линией равновесия, а линией лабильности. А во-вторых, истинная концентрация в однородной фазе может заметно отличаться от номинальной и к тому же сильно зависеть от процедуры посадки. Так, нами ранее установлено, что при растворении водорода в неоне его ГЦК структура сохраняется до 5% H_2 . Для другого способа получения образцов [17,18] растворимость водорода может достигать 10%, а приложение гидростатического давления заметно ее понижает в данной системе.

В настоящей работе с учетом результатов более ранних исследований [8,10] и последних данных о растворах водорода в аргоне и криптоне [5] проведены эксперименты на образцах, полученных в предельно неравновесных условиях кристаллизации. При этом исследовано, как температура отжига и концентрация водорода влияют на структурные характеристики твердых растворов Ne– H_2 .

Методика эксперимента

Образцы получали при конденсации малых порций газовых смесей нормального водорода и неона комнатной температуры на плоскую медную подложку при $T = 5 \text{ K}$. Условия конденсации подбирали таким образом, чтобы при кристаллизации смесей подложка не нагревалась более чем на 1–2 K. Чистота исходных компонентов была не хуже 99,99%. Концентрацию водорода в смесях задавали P–V методом с погрешностью не более 5%. Номинальную концентрацию водорода в газовых смесях x варьировали в пределах от 2 до 60%. Толщина полученных поликристаллических образцов, по нашей оценке, составляла 0,1 мм.

Структурные исследования проведены методом порошковой рентгенографии на дифрактометре ДРОН-3М с гелиевым криостатом для области температур 5–300 K. Измерение и стабилизацию температуры образцов проводили с погрешностью $\pm 0,05 \text{ K}$. Дифрактограммы снимались не только от свежеприготовленных образцов, но и при их нагреве (для 2–3 значений температуры вплоть до соответствующих температур плавления).

Результаты и их обсуждение

При использованных нами предельно жестких условиях конденсации смесей Ne– nH_2 и варьирования примеси водорода в широких пределах не удается получить полностью аморфные образцы, хотя и наблюдается частичная неупорядоченность структуры, особенно вблизи эквимолярного состава. Это хорошо видно на рис. 1, на котором в качестве примера приведены типичные рентгеновские дифрактограммы от образца, полученного при конденсации газовой смеси с $x = 50\% \text{ Ne}$. Видно, что когерентные отражения от свежеприготовленных при 5 K конденсатов существенно менее интенсивны и значительно шире по сравнению с рефлексами от твердых растворов, отожженных при повышении температуры. При этом наблюдается также существенное изменение с температурой формы и интенсивности некогерентного рассеяния. Исходные образцы имеют явно заметный колоколообразный фон рассеяния, локализованный в области углов $2\theta = 32-38^\circ$, охватывающих наиболее сильное отражение от плотноупакованных плоскостей (111) ГЦК кристаллов неона. При повышении температуры выше 10 K этот фон исчезает и заметно повышается интенсивность и локализация когерентного рассеяния. Это может свидетельствовать об уменьшении дефектности и напряженности кристаллической структуры растворов, а также о кристаллизации присутствующей в образцах ответственной за наблюдаемое фоновое гало аморф-

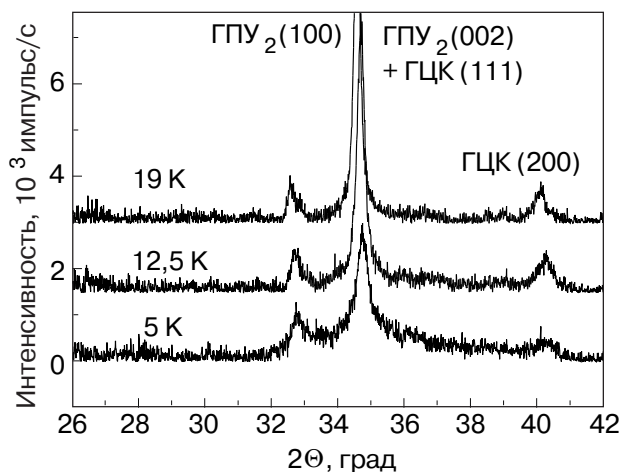


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы твердых смесей Ne + 50% nH₂, сконденсированных при 5 К и затем последовательно отожженных при более высоких температурах. Дифрактограммы не содержат рефлексов от фазы на базе решетки водорода, видны только две системы отражений (индексация указана) от кубической и гексагональной фаз с молярными объемами, близкими к таковым для твердого неона. Дифрактограммы сдвинуты относительно друг друга по вертикали.

ной фазы и, как результат, о сопутствующем укрупнении кристаллитов. Такое поведение с температурой характерно для всех составов исследованных смесей.

Как видно, в том числе и на рис. 1, дифрактограммы содержат необычный для кубической фазы чистого неона набор рефлексов. Проведенный анализ показал, что наблюдаемая дифракционная картина соответствует наличию в образце двух фаз — кубической ГЦК и гексагональной ГПУ, причем обе фазы имеют молярные объемы, близкие к значению объема решетки чистого неона. Поскольку объемы указанных двух фаз близки друг к другу, то отражения от плотноупакованных слоев обеих фаз оказываются почти полностью совмещенными. Такой результат был получен нами в работе [10], в которой эта фаза была впервые наблюдаена и правильно индексирована, но не исследована. При кристаллизации из жидкой фазы смесей с концентрацией водорода выше 0,5 мол.% в [14] также наблюдалась ГПУ фаза, однако ее появление приняли как распад твердого раствора с выделением гексагональной фазы на основе водорода. В настоящей работе установлено, что наряду с кубической ГЦК фазой неона, отражения от этой необычной гексагональной ГПУ₂ фазы (обозначение ГПУ₂ вводится для того, чтобы отличать ее от гексагональной фазы ГПУ₁ на базе водорода) наблюдаются при $x \leq 98\%$ Ne. Поскольку эти отражения от ГПУ₂ фазы сильно (более чем на 5°) сдвинуты относительно «водородного» триплета, они не могут соответствовать дифракции от гексаго-

нальных кристаллов на основе водорода. Подводя итог этой части исследований, подчеркнем также, что для всех образцов, вплоть до состава смеси с 60 мол.% водорода, рефлексов от фазы на основе решетки водорода не наблюдалось. Здесь также отметим, что образцы с $x = 98\%$ давали не всегда воспроизводимые результаты в том смысле, что в одних отсутствовала ГПУ₂ фаза, а в других присутствовали ее слабые следы. Поэтому эта концентрация принята за граничную, при ней только начинает появляться ГПУ₂ фаза, считается также, что при этом весь водород растворяется в фазе ГЦК неона.

Проведено определение параметров и объемов решеток обеих фаз во всем исследованном концентрационном интервале. Оказалось, что в пределах статистического разброса молярные объемы ГЦК и ГПУ₂ фаз практически не зависят от состава образцов в газовой фазе (рис. 2), тем не менее номинальное содержание водорода изменяется в 30 раз. Отметим, что объемы обеих фаз явно превышают характерное для чистого кристаллического неона значение [19] (полый кружок на рис. 2). Кроме того, объем гексагональной ГПУ₂ фазы во всем концентрационном интервале систематически несколько ниже (на 0,06 см³/моль) средней величины объема кубической фазы (рис. 2). Гексагональная фаза ГПУ₂ на базе неона при $T = 5$ К характеризуется отношением параметров $c/a = 1,636 \pm 0,0005$, которое удовлетворительно согласуется с полученным ранее [10] и несколько выше величины $1,634 \pm 0,0005$, наблюдаемой для чистого нормального водорода [20]. Во всем концентрационном интервале отношение c/a , как и объем, остается в пределах разброса постоянным. Для ГПУ₂ фазы отношение c/a не зависит также от температуры [20].

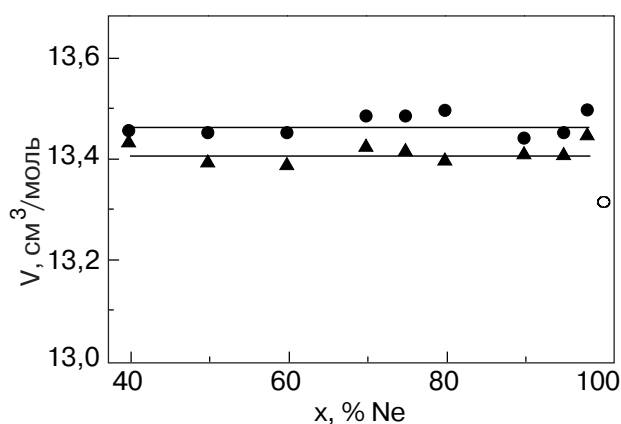


Рис. 2. Концентрационные зависимости объемов ГЦК и ГПУ₂ фаз твердых смесей Ne–nH₂, полученных конденсацией из газа при 5 К: ГЦК (●), ГПУ (▲), молярный объем ГЦК фазы чистого неона при 5 К (○).

Полученные данные, свидетельствующие о зависимости параметров и объемов решеток обеих фаз от концентрации водорода, представляются весьма удивительными (рис. 2). Это тем более странно, так как фаза на базе водорода нами не обнаружена и, следовательно, водород в изученном интервале концентраций при конденсации смесей Ne– nH_2 может практически полностью входить в твердый неон. Обсуждаемое явление можно понять, если предположить, что молекулы H_2 в твердых смесях с неоном не обладают теми квантовыми свойствами, которые они имеют в кристаллах чистого водорода. При вхождении водорода в решетку неона квантовость его молекул легко подавляется. Тогда замена в узлах ячейки атомов неона на молекулы водорода вследствие близости их молекулярных параметров ϵ и σ не должна заметно менять энергию взаимодействия и приводить к ощутимым деформациям решетки в широком концентрационном интервале. Такая предпосылка находит подтверждение в полученных нами концентрационных зависимостях параметров и объемов решеток ГЦК и ГПУ₂ фаз твердых растворов Ne– nH_2 , конденсированных из газа на подложку с температурой 5 К (рис. 2). В широкой области концентраций кубическая и гексагональная фазы неона имеют в пределах погрешности измерений почти одинаковые объемы решеток, которые практически не изменяются с концентрацией.

Как следует из приведенных выше соображений, появление при определенном составе сосуществующих ГЦК и ГПУ₂ фаз не может служить свидетельством в пользу «стандартного» расслоения твердого раствора. Обе наблюдаемые фазы имеют почти одинаковые объемы решеток, в то время как объемы твердых фаз на базе неона и водорода должны существенно (на 70% и более) различаться. Следовательно, наблюдаемые кубическую и гексагональную фазы следует отнести к кристаллическим модификациям растворов на базе неона. Хорошо известно, что для кристаллов инертных элементов различие энергий ГЦК и ГПУ решеток крайне мало. В пользу этого свидетельствует высокая плотность дефектов упаковки в ГЦК кристаллах инертных газов [19]. Поэтому стабильность кубической структуры может быть относительно легко нарушена под воздействием различных факторов, в том числе примесей.

В качестве предположения, требующего последующей проверки, мы формулируем следующий сценарий кристаллизации неон-водородных смесей. По всей видимости, ГЦК решетка неона не может принять даже весьма небольшого (менее 2%) количества примеси H_2 без того, чтобы не нарушилась ее устойчивость. Решетка ГПУ оказывается в этом отношении более «подходящей», допускающей подме-

шивание примесей молекул водорода в значительно больших количествах. В результате при осаждении газовой смеси определенного состава образуются две фазы, в одной из которых содержание водорода минимально (ГЦК), а практически вся примесная компонента входит в другую структуру (ГПУ₂). В таком случае соотношение количества этих двух фаз в образцах будет определяться фактически единственным образом.

Для анализа соотношения гексагональной и кубической фаз неона для свежеприготовленных образцов построены зависимости от x интегральных интенсивностей всех наблюдаемых рефлексов (рис. 3), а также для отношения интегральных интенсивностей тех отражений, которые однозначно принадлежат к разным фазам, а именно: отражений (100) для ГПУ и (200) для ГЦК (рис. 4). Анализ интенсивностей рентгеновских отражений от конденсатов твердых растворов Ne– nH_2 проведен в предположении идентичности микроструктурного состояния образцов (дисперсность, микроискажения, текстура и др.) при всех концентрациях. Такое предположение близко к реальной ситуации, поскольку методики получения конденсатов и их рентгенографирования были одинаковы для всех составов. Это позволяет наблюдаемые изменения интенсивностей отнести в основном на счет изменения фазового состава образцов. На рис. 3 видно, что с ростом номинального содержания водорода интенсивность линии (200) ГЦК фазы падает, а линии (100) ГПУ фазы возрастает; обе зависимости близки к линейной. С уменьшением x достаточно быстро падает также суммарная интегральная интенсивность фактически неразделимых

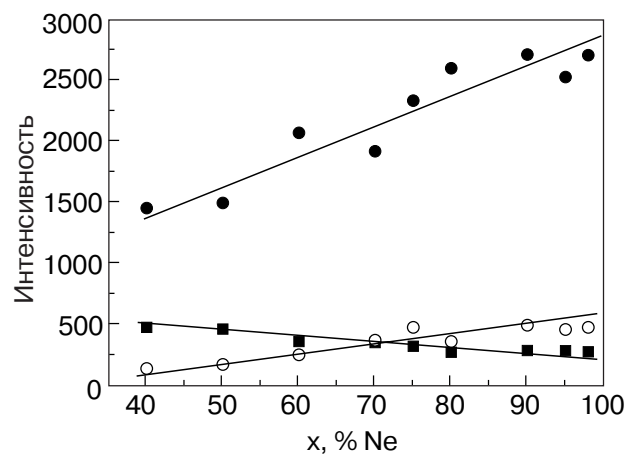


Рис. 3. Концентрационные зависимости интенсивностей отражений (200) ГЦК фазы (○) и (100) ГПУ₂ фазы (■), а также суммы интенсивностей отражений от кубической (111) и гексагональной (002) фаз твердых растворов Ne– nH_2 , полученных сразу после конденсации газовых смесей на подложку с температурой 5 К (●).

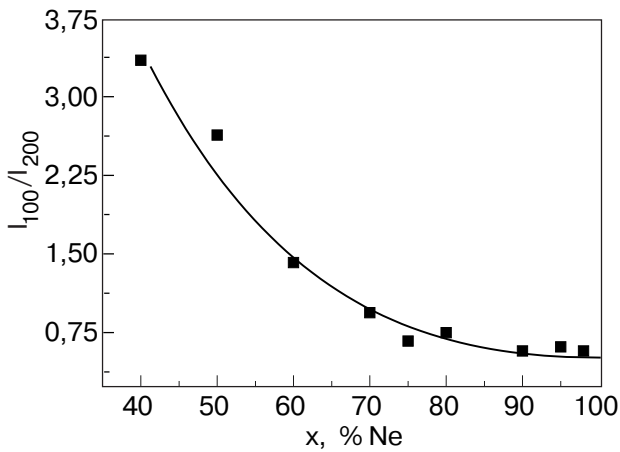


Рис. 4. Концентрационная зависимость отношения интенсивностей отражений (100) и (200) гексагональной ГПУ₂ и кубической ГЦК фаз твердых растворов Ne–nH₂, полученных при конденсации газовых смесей на подложку с температурой 5 К.

отражений от плотноупакованных слоев (111) для ГЦК и (002) для ГПУ₂ решеток.

Для получения количественных данных о фазовом составе образцов проанализированы зависимости интегральной интенсивности линии (200) ГЦК фазы от номинальной концентрации. На рис. 5 представлено отношение интегральных интенсивностей линии (200) ГЦК фазы для текущей величины x , отнесенное к значению интенсивности этой линии при критической концентрации $x = 98\%$, когда (см. выше), как мы считаем, еще весь образец находится в фазе ГЦК. Предполагая, что микроструктура образцов идентична при всех составах, можно полагать, что это отношение характеризует удельное содержание ГЦК фазы. Видно, что с уменьшением x содержание фракции ГЦК уменьшается и в соответствии с прове-

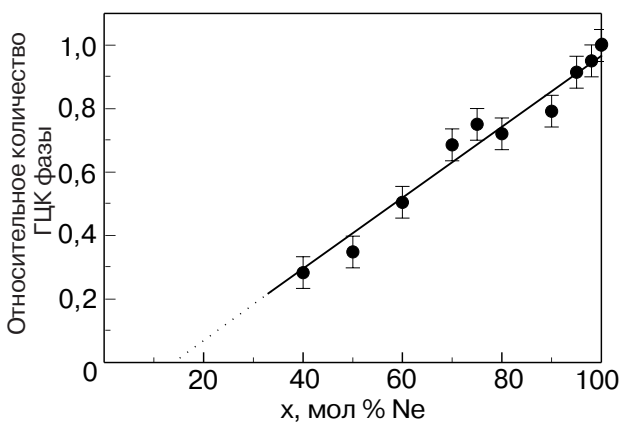


Рис. 5. Концентрационная зависимость содержания кубической ГЦК фазы в вакуумных конденсатах Ne–nH₂ при $T = 5$ К.

денной линейной экстраполяцией становится равным нулю, примерно, при 17% неона в смесях.

Полученные результаты совместно с данными [8,10] позволяют представить следующую единую качественную картину фазового состава и границ фазовых областей конденсатов Ne–nH₂, получаемых во всем концентрационном интервале при 5 К. Твердые растворы на базе чистых компонент существуют в относительно узких областях (рис. 6). Фаза ГПУ₁ водорода при $x < 0,25$ мол.% и ГЦК фаза растворов на базе неона при $x(nH_2) \leq (2-5)$ мол.%. В промежуточной области концентраций формируются многофазные образцы. Со стороны Ne в большом интервале концентраций вплоть от 2 до 87 мол.% nH₂ конденсаты состоят из двух фаз – кубической ГЦК и гексагональной ГПУ₂. Затем наблюдается интервал трехфазных состояний 5–13 мол.% Ne, где к фазам с объемом решеток неона ГЦК и ГПУ₂ добавляется гексагональная ГПУ₁ фаза на базе водорода. В интервале 0,5–5 мол.% Ne обычно наблюдались только две гексагональные фазы ГПУ₁ и ГПУ₂ с объемами, близкими к объемам решеток чистых водорода и неона. Полученный результат экстраполяции в область малых концентраций неона в пределах погрешности определения интенсивностей отражений хорошо согласуется с предлагаемой диаграммой (рис. 6) фазового состава конденсатов. Количество ГЦК фазы в трехфазной области действительно очень мало, и она полностью исчезает на границе с областью сосуществования ГПУ₁ и ГПУ₂ фаз.

Наличие в двухкомпонентной системе области существования трех фаз свидетельствует о неравновесности одной из них. Проведенными ранее [8,10] и в настоящей работе исследованиями установлено, что фаза ГПУ₂ является хотя и долгоживущей при низких температурах, но неравновесной. При высоких температурах, когда убыстряющееся диффузионное движение молекул ведет к равновесию, она теряет устойчивость и безвозвратно исчезает, распа-

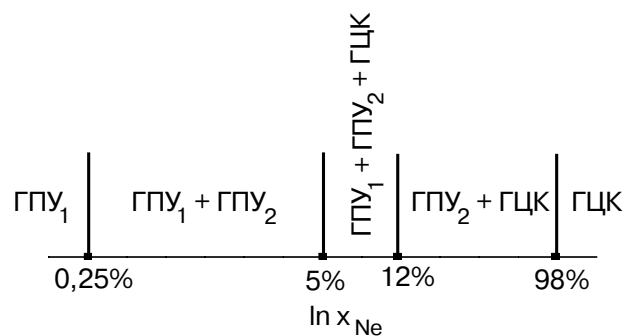


Рис. 6. Схема изменения фазового состава в бинарной системе Ne–nH₂ во всем концентрационном интервале при температуре 5 К.

даясь на стабильные фазы ГПУ₁ водорода и ГЦК неона. Проведенные в настоящей работе исследования влияния температуры на фазовый состав конденсатов Ne– nH_2 подтверждают этот вывод. Нагрев образцов с высоким содержанием неона выше температуры плавления водорода обычно приводит сначала к слабому, а затем вблизи температуры плавления неона сильному изменению интенсивности отражений от ГПУ₂ и ГЦК фаз, свидетельствующему об увеличении количества последней (рис. 7). Замечено, что с ростом в конденсатах концентрации водорода понижается температура интенсивного распада ГПУ₂ фазы. В предельном случае, как следует из [8], для богатых водородом растворов распад этой фазы происходит при температурах вблизи плавления чистого H_2 .

Заключение

Холодное осаждение смесей Ne– nH_2 в широком концентрационном интервале от 0,5 до 98% не приводит к возникновению аморфных или предельно мелкокристаллических состояний, как это наблюдается в смесях с более тяжелыми благородными газами. Изученная система выбирает другой путь, а именно, в вакуумных конденсатах наряду с фазами на базе ГПУ₁ и ГЦК решеток исходных компонентов присутствует гексагональная ГПУ₂ фаза неона. Обе фазы ГПУ₂ и ГЦК имеют почти одинаковые объемы элементарных ячеек, которые близки к объему решетки чистого неона и постоянны в широком концентрационном интервале. Фаза ГПУ₂ является прекрасным накопителем водорода и в предельном случае может содержать до 83 мол.% H_2 . С увеличением концентрации молекул водорода в ис-

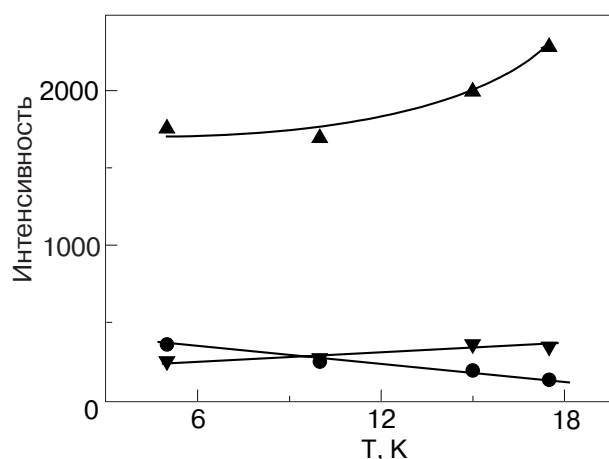


Рис. 7. Температурные зависимости интенсивностей рентгеновских отражений гексагональной ГПУ₂ и кубической ГЦК фаз бинарных смесей Ne + 60 мол.% nH_2 : (100) ГПУ (●), (111) и (002) ГПУ (▲) и (200) ГЦК (▼).

ходных смесях количество ГПУ₂ фазы возрастает, а содержание кубической ГЦК фазы линейно убывает. Повышение температуры образцов приводит к тому, что вблизи плавления кристаллов происходит полный необратимый распад ГПУ₂ на фазы исходных компонентов. Последнее обстоятельство свидетельствует о метастабильности этой фазы и ее появление в конденсатах обязано крайне неравновесным условиям кристаллизации, при которых твердые смеси получены непосредственно из газового состояния. Для метода вакуумной конденсации, использованной в настоящей работе, граница однофазных состояний со стороны неона составляет 2 мол.% H_2 .

Авторы выражают искреннюю благодарность М.И. Багацкому и Б.Я. Городиллову за обсуждение результатов работы и ценные замечания. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке международного научного фонда CRDF (грант UP2-2445-KH-02).

1. Е.Б. Гордон, Л.П. Межов-Деглин, О.Ф. Пугачев, *Письма ЖЭТФ* **19**, 103 (1974).
2. E.V. Gordon, V.V. Khmelenko, A.A. Pelmenov, E.A. Popov, and O.F. Pugachev, *Chem. Phys. Lett.* **155**, 301 (1989).
3. V.V. Khmelenko, S.I. Kiselev, D.M. Lee, and C.Y. Lee, *Physica Scripta*, **T102**, 118 (2003).
4. Е.Б. Гордон, *ФНТ* **30**, 1009 (2004).
5. М.А. Strzhemechny, N.N. Galtsov, and A.I. Prokhvatilov, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 699 (2003).
6. *Криокристаллы*, Б.И. Веркин, А.Ф. Прихотько, (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
7. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, I.Ya. Minchiina, and L.D. Yantsevich, *Binary Solutions of Cryocrystals (Handbook)*, Begell House, New York–Wallingford, (1996).
8. А.С. Барыльник, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, Г.Н. Щербаков, *ФНТ* **19**, 625 (1993).
9. М.И. Багацкий, И.Я. Минчина, В.Г. Манжелий, *ФНТ* **22**, 53 (1996).
10. А.С. Барыльник, А.И. Прохвятилов, Г.Н. Щербаков, *ФНТ* **21**, 787 (1995).
11. М.А. Strzhemechny, A.I. Prokhvatilov, G.N. Shcherbakov, and N.N. Galtsov, *J. Low Temp. Phys.* **115**, 109 (1999).
12. M. Simon, *Phys. Lett.* **5**, 319 (1963); *Physica* **29**, 1079 (1963).
13. J.P. Brouwer, L.J. Hermans, H.F.P. Knaap, and J.J. Beenakker, *Physica* **30**, 1409 (1964).
14. S. Barrett, L. Meyer, and J. Wasserman, *J. Chem. Phys.* **45**, 834 (1966).
15. Н.Г. Березняк, А.А. Шейнина, Л.В. Карнацевич, *УФЖ* **19**, 668 (1974); *ФНТ* **1**, 780 (1975).
16. Б.Я. Городилов, А.И. Кривчиков, В.Г. Манжелий, Н.Н. Жолонко, О.А. Королюк, *ФНТ* **21**, 723 (1995).
17. P. Loubeyre, R. LeToullec, and J.P. Pinceaux, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3271 (1991).

18. P. Loubeyre, R. LeToullec, and J.P. Pinceaux, *Phys. Rev.* **B45**, 12844 (1992).
19. *Rare Gas Solids*, M.L. Klein and J.A. Venables (eds.), Acad. Press., London (1966), v. 1 and (1967), v. 2.
20. И.Н. Крупский, А.И. Прохвятилов, Г.Н. Щербаков, *ФНТ* **9**, 858 (1983).

Effect of H₂ impurities on the structure of solid Ne

N.N. Galtsov, A.I. Prokhvatilov, and
M.A. Strzhemechny

Solid solutions of normal hydrogen and neon, quench-deposited from gas mixtures, were studied by powder x-ray diffraction in the interval of hydrogen contents from 2 to 60 mol% and temperatures from 5 K to the melting temperature. The structure of Ne-*n*H₂ condensates was investigated immediately after preparation. The boundary of homogeneous cubic hydrogen-in-neon solutions has been found to be about 2 mol % under the specific conditions of sample preparation. At

higher H₂ concentrations, a hexagonal hcp₂ phase in addition to the cubic fcc phase forms. The volumes of the elementary cells of both the lattices are close to that of pure neon. The hcp₂ disappears as the condensates are warmed to the melting temperatures. The metastable hexagonal phase observed in the neon-rich mixtures studied here is apparently in nature to that found previously in hydrogen-rich mixtures: both hexagonal phases have roughly the same lattice parameters. Using the data on concentration and temperature variations of the integrated reflection intensities, the phase contents have been estimated. It is shown that increasing hydrogen concentration in the initial gas mixture, the fcc phase fraction decreases almost linearly and the hcp₂ content increases. From the joint analysis of these results and the data of our previous paper, the phase boundaries have been established for the entire concentration range. The solid Ne-*n*H₂ mixtures do not form gel-like states, like in quench-condensed Kr-H₂ mixtures presumably because the components have close molecular parameters.