

Твердые растворы Ne– nD_2 . Диаграмма фазового равновесия

В.Г. Белан, 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, 61103, Украина
E-mail: galtsov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 5 марта 2005 г., после переработки 14 апреля 2005 г.

Проведены рентгеновские исследования вакуумных конденсатов бинарных смесей Ne– nD_2 в температурном интервале от 6 К до плавления растворов. На базе полученных и литературных данных о фазовом составе и взаимной растворимости компонентов предложена диаграмма фазового равновесия жидких и твердых смесей. Определен изотопический эффект во взаимной растворимости компонентов. Обнаружена долгоживущая, но метастабильная, гексагональная фаза и установлены условия ее формирования и распада.

Проведено рентгеновські дослідження вакуумних конденсатів бінарних сумішей Ne– nD_2 у температурному інтервалі від 6 К до плавлення розчинів. На базі отриманих і літературних даних про фазовий склад і взаємну розчинність компонентів запропоновано діаграму фазової рівноваги рідких і твердих сумішей. Визначено ізотопічний ефект у взаємній розчинності компонентів. Виявлено довгоживучу, але метастабільну, гексагональну фазу і встановлено умови її формування і розпаду.

PACS: 61.10.Nz, 61.66.Dk

Введение

В последние годы в поле повышенного внимания исследователей находятся смеси квантовых веществ, таких как гелий и водород, с инертными элементами или простейшими молекулярными веществами. Вызвано это, с одной стороны, возможностью получения и изучения в кристаллах инертных газов матрично-изолированных состояний [1–6] и, с другой стороны, формированием в обогащенных гелием или водородом твердых растворах квантовых нанокластеров [7,8] и образованием на их основе твердых тел нового типа — дважды ван-дер ваальсовых кристаллов [9–12]. В этой связи особую важность приобретают сведения о взаимной растворимости компонентов и полной диаграмме фазового равновесия для таких систем.

Среди растворов водорода с инертными элементами особый интерес вызывает система водород–неон, в которой из-за чрезвычайной близости ленард-джонсовых параметров неона ($\sigma = 2,788 \text{ \AA}$, $\epsilon = 36,7 \text{ К}$) и водорода (дейтерия) ($\sigma = 2,96 \text{ \AA}$, $\epsilon = 36,7 \text{ К}$) [13] растворы могут рассматриваться как

квазиизотопические и можно ожидать неограниченной или, по крайней мере, довольно высокой взаимной растворимости. Однако из-за сильного различия в массах (в 10 раз Ne– H_2 ; в 5 раз Ne– D_2) компоненты имеют существенно разную степень квантовости, что проявляется, в частности, в объемах их кристаллических решеток. Кубическая ГЦК фаза неона при гелиевой температуре имеет объем $13,31 \text{ см}^3/\text{моль}$ [14], в то же время объем гексагональной ГПУ решетки нормального дейтерия равен $19,86 \text{ см}^3/\text{моль}$ [15], а нормального водорода — $22,83 \text{ см}^3/\text{моль}$ [16]. Следовательно, различие объемов решеток неона и дейтерия достигает 49%, а неона и водорода — 72%. Последнее обстоятельство существенно снижает шансы наблюдения высокой взаимной растворимости компонент в системах неон–дейтерий и неон–водород.

Действительно, уже в первых работах была установлена ограниченная растворимость не только в твердой [17,18], но даже в жидкой [18,19] фазах. В последующих исследованиях [20,21] показано, что растворимость неона в твердом водороде невелика и составляет всего 0,2 мол. %. Этот результат фак-

тически соответствовал рентгеновским данным [12,17,22], согласно которым предел растворимости Ne в твердом H₂ равен 0,25 мол. %. Авторами [22] было также установлено, что растворимость неона в твердом дейтерии при 5 К вдвое выше, чем в водороде. Еще более высокая растворимость наблюдалась в электронографических исследованиях тонких пленок Ne–H₂ [23], монофазная область растворов на базе водорода наблюдалась при этом вплоть до 3 мол. %. В то же время по оценкам, проведенным на базе данных о влиянии неона на теплоемкость и теплопроводность водорода [24,25], предельное равновесное содержание тяжелой примеси в кристаллах H₂ порядка или даже меньше 0,02 мол. %.

Данные о растворимости водорода (дейтерия) в твердом неоне имеют также большой интервал расхождений. Из структурных исследований [17] следует, что растворимость водорода в поликристаллическом неоне при кристаллизации жидких смесей не меньше 0,5 мол. %. В то же время при кристаллизации смесей из газовой фазы [12,22,25] получена на порядок более высокая предельная растворимость водорода в неоне, которая достигала 2–5 мол. %, что по порядку величины близко к оценке в [5], полученной в результате анализа спектроскопических исследований, проведенных разными группами авторов [1–4]. В соответствии с выводами [5] растворимость H₂ в твердом Ne может достигать 10 мол. %. Согласно [5,6], приложение к образцам гидростатического давления понижает предел растворимости H₂ в Ne. Кроме того, отмечается, что растворимость водорода в кристаллах инертных газов заметно более низкая, чем в жидких фазах. Наблюдаемое существенное различие данных о растворимости в системе водород–неон связано, скорее всего, с методическими особенностями получения твердых растворов в отдельных работах.

В недавней работе [26] исследована структура, фазовый состав и свойства твердых смесей неона с легким водородом Ne–*n*H₂ в широком интервале температур и концентраций, установлены температурно-концентрационные границы равновесных кубической и гексагональной фаз неона и водорода, а также метастабильной гексагональной фазы, обнаруженной ранее в [12]. В настоящей работе проведены рентгеновские исследования твердых смесей неона с тяжелым водородом Ne–*n*D₂ с целью получения сведений об изотопическом эффекте в растворимости и в свойствах растворов данной системы. На основании анализа полученных и всей совокупности опубликованных ранее результатов предлагается диаграмма фазового равновесия конденсированных фаз системы Ne–*n*D₂.

Методика

Поликристаллические снегоподобные образцы, толщина которых составляла 0,1 мм, были получены при конденсации малых порций газовых смесей нормального дейтерия и неона комнатной температуры на плоскую медную подложку при $T = 5$ К. Условия конденсации подбирались таким образом, чтобы при кристаллизации смесей подложка не нагревалась более чем на 1–2 К. Чистота исходных компонентов была не хуже 99,99 %. Концентрация дейтерия в смесях задавалась P – V методом с погрешностью не более 5 % и изменялась в пределах 2–70 %.

Структурные исследования проведены методом порошковой рентгенографии на дифрактометре ДРОН-3М с гелиевым криостатом в интервале температур 5–300 К. Измерение и стабилизация температуры образцов проводили с погрешностью $\pm 0,05$ К. Управление работой дифрактометра и сбор данных производили с помощью персонального компьютера.

Результаты

Установлено, что формирование твердых растворов в системе Ne–*n*D₂ качественно соответствует картине ранее наблюдавшейся для твердых смесей неона с легким нормальным водородом [22,26]. Расслоение смесей происходит также в широкой области концентраций, но в связи с меньшим различием масс компонентов области взаимной растворимости почти в 2 раза шире. Однородные растворы на базе ГПУ₁ решетки дейтерия наблюдаются в концентрационном интервале до 0,5 мол. % Ne, а однофазная область растворов с ГЦК решеткой неона зафиксирована при растворении в нем до 4,5 мол. % *n*D₂. Как и в случае смесей неона с легким нормальным водородом в промежуточной области концентраций наряду с равновесными ГПУ₁ и ГЦК фазами наблюдается метастабильная гексагональная ГПУ₂ фаза с объемом, близким к объему решетки неона. В области гелиевых температур эта фаза долгоживущая, но вблизи температуры плавления дейтерия необратимо распадается на равновесные фазы. Объем решетки ГПУ₂ систематически несколько ниже объема стабильной ГЦК фазы неона и, как и в случае с легким водородом, практически не зависит от концентрации во всей области ее наблюдения. Эффект изотопозамещения проявился в большем положительном отклонении молярных объемов растворов от чистого неона и в несколько меньшей разности объемов двух фаз. Эти результаты наглядно продемонстрированы на рис. 1. Больше, чем в системе Ne–*n*H₂, отклонение объемов ГЦК и ГПУ₂ фаз от объема решетки чистого неона обусловлено

преимущественно более высокой растворимостью тяжелого водорода в матрице. При пересчете на один процент примеси получаются довольно близкие значения.

Наблюдаемое постоянство параметров и объема решетки ГЦК и ГПУ₂ фаз в широком концентрационном интервале соответствует высказанному нами в [26] предположению о значительном подавлении квантовости молекул водорода и в данном случае дейтерия при их вхождении в решетку неона. Таким образом, вследствие практического совпадения молекулярных параметров σ и ε неона и дейтерия даже значительные изменения состава фаз не должны заметно повлиять на решетку растворов, что и наблюдалось в эксперименте. Введение в решетку неона молекул nD₂ приводит при концентрации $x(nD_2) > 4,5$ мол. % к переходу все большей части образца в гексагональную ГПУ₂ фазу со средним отношением параметров $c/a = 1,641 \pm 0,0005$. Полученная величина, как параметры и объем решетки, практически не зависит от состава раствора и на 0,004 выше ранее определенной в случае примеси молекул nH₂ [26].

Наличие в сконденсированных при низких температурах образцах в широком концентрационном интервале только двух фаз с объемом решетки, близким к объему твердого неона, свидетельствует о том, что по мере роста концентрации дейтерия выше 4,5 мол. % он весь растворяется в метастабильной ГПУ₂ фазе. Причем, как следует из полученных результатов, количество последней линейно нарастает, а ГЦК фазы убывает с ростом концентрации молекул nD₂ (рис. 2). Приведенные на рис. 2 результаты были получены в результате анализа соотношения экспериментальных интенсивностей обеих фаз в ис-

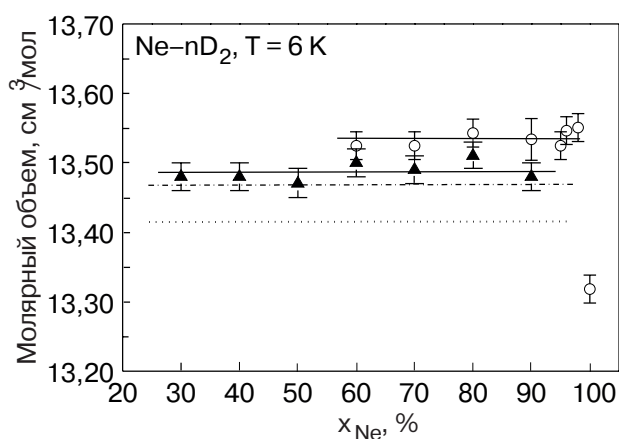


Рис. 1. Концентрационные зависимости молярных объемов равновесной кубической ГЦК (О) и метастабильной гексагональной ГПУ₂ (▲) фаз растворов Ne-nD₂. Штрих-пунктирной и точечной линиями обозначены концентрационные зависимости объемов аналогичных фаз растворов в системе Ne-nH₂ [26].

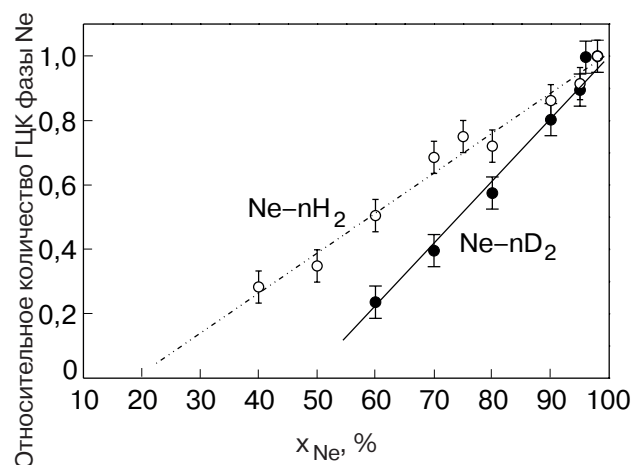


Рис. 2. Изменение в образцах Ne-nD₂ относительного количества равновесной кубической ГЦК фазы на базе неона (●) с ростом концентрации дейтерия. Открытыми кружочками приведены данные для смесей Ne-nH₂ [26].

следованном концентрационном интервале. Подробно эта процедура описана в [26]. Из представленных на рис. 2 данных следует вывод о сильном влиянии изотопического замещения на фазовый состав свежеприготовленных конденсатов. Если в смесях с nH₂ кубическая фаза неона реально наблюдалась в концентрационном интервале 2–80 % nH₂, то в смесях с дейтерием этот интервал сокращается до 5–50 мол. % nD₂. Однако необходимо еще раз подчеркнуть, что в данном случае речь идет о неравновесном фазовом составе, поскольку при нагревании до температур 18–20 К гексагональная ГПУ₂ фаза распадается на равновесные ГПУ₁ и ГЦК растворы на базе дейтерия и неона соответственно.

Результаты настоящих исследований в совокупности с ранее полученными данными в ряде предшествующих работ [1–6,12,18–22,26] позволили восстановить полную диаграмму фазового равновесия смесей неон–дейтерий и указать области существования и условия получения неравновесных состояний. Как видно на рис. 3, фазовая диаграмма бинарных смесей Ne-nD₂ относится к диаграммам монотектического типа [13,27]. Она содержит критическую точку при $T_c = 25,95$ К и $x_c = 37 \pm 2$ мол. % D₂, ниже которой происходит расслоение жидких растворов на две фазы разной плотности. Кроме критической точки (точки равных концентраций), диаграмма содержит также еще две тройные точки. Одна из них, точка монотектического превращения, находится в области растворов, богатых неоном, и характеризуется величинами $T_1 = 23,8$ К, $x_1 \approx 9,7$ мол. % D₂. Другая точка эвтектического превращения расположена в области растворов, богатых дейтерием, с температурой $T_2 = 18,52$ К и концентрацией $x_2 \approx 2,3$ мол. % Ne. Параметры нижней тройной эвтектической точки

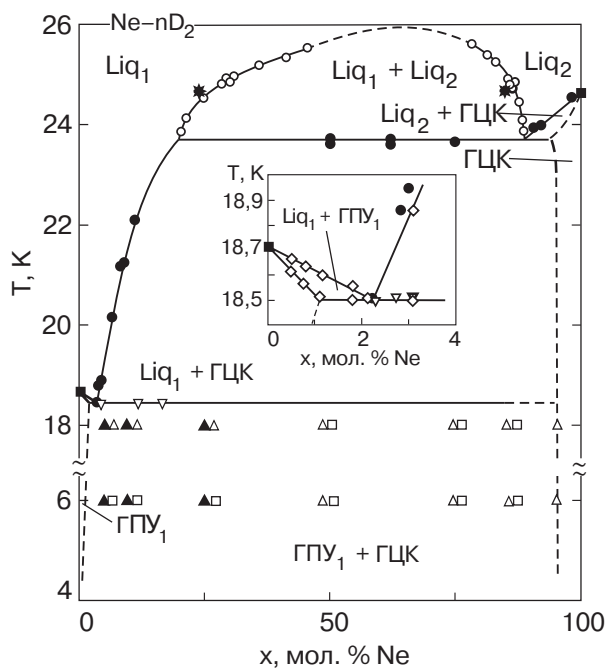


Рис. 3. Диаграмма фазового равновесия бинарных смесей $\text{Ne}-n\text{D}_2$, построенная с использованием результатов настоящей работы и литературных данных [18–21], кривых расслоения жидких смесей (○) [18], (●) [19], температур замерзания (●) [18] и плавления (▽) [18], кривых ликвидус–солидус смесей, богатых дейтерием (◇) [20,21]. Открытые и заполненные треугольники — наблюдавшиеся в настоящей работе равновесные кубическая ГЦК и гексагональная ГПУ₁ фазы; открытые квадраты — метастабильная гексагональная фаза ГПУ₂; пунктирные линии — границы областей существования твердых растворов на базе решеток неона и дейтерия.

вблизи дейтерия ранее тщательно исследовали в работах [20,21]. При этом были определены не только значения температуры и концентрации эвтектики, но и надежно установлены границы двухфазной области жидкость–кристалл. На диаграмме это область Liq_1 –ГПУ₁, где наглядно видно влияние примеси атомов Ne на температуры кристаллизации и плавления дейтерия. Авторами [20,21] была определена также предельная растворимость неона в твердом дейтерии, которая при температуре эвтектики достигает 1,1 мол. % (см. вставку рис. 3). Области твердых растворов на базе ГПУ₁ дейтерия и ГЦК неона ограничены пунктирными линиями. При этом учтены концентрационные положения тройных точек эвтектики и монотектики, а также полученные нами значения предельной растворимости компонентов в твердых дейтерии и неоне. Наблюдаемые в настоящей работе равновесные и метастабильные фазы твердых растворов при температурах ниже линии эвтектики обозначены на диаграмме разными значками (рис. 3). Открытый и заполненный треугольники соответствуют равновесным кубической

ГЦК и гексагональной ГПУ₁ фазам неона и дейтерия, а открытые квадратики — метастабильной гексагональной ГПУ₂ фазе на базе неона. Видно, что при концентрациях дейтерия выше 50 мол. % количество ГЦК фазы в образцах при конденсации на подложку с температурой 6 К настолько мало (см. также данные рис. 2), что от нее в пределах чувствительности нашего эксперимента не наблюдается дифракционной картины. В этой области концентраций при конденсации образцов при низких температурах формируются только две гексагональные ГПУ₁ и ГПУ₂ фазы. Данная ситуация сохраняется вплоть до 18 К, а при более высоких температурах фаза ГПУ₂ с объемом неона распадается и восстанавливается соотношение ГЦК и ГПУ₁ фаз, соответствующее равновесной диаграмме.

Заключение

На основе проведенных рентгеновских структурных исследований твердых смесей $\text{Ne}-n\text{D}_2$ и анализа литературных данных предложена диаграмма фазового равновесия бинарных смесей неон–дейтерий в жидком и твердом состояниях. Диаграмма имеет сложный вид и содержит критическую точку расслоения жидких смесей, а также монотектическую и эвтектическую точки трехфазного равновесия, расположенные по концентрации вблизи чистых неона и дейтерия.

Установлен сильный изотопический эффект во взаимной растворимости компонентов. Показано, что для твердых смесей при температурах ниже эвтектики в системе $\text{Ne}-n\text{D}_2$ взаимная растворимость на базе решеток обоих компонентов почти в 2 раза выше, чем в системе $\text{Ne}-n\text{H}_2$. Этот эффект обусловлен в основном тем, что молекулы менее квантового дейтерия с меньшей готовностью образуют неравновесную ГПУ₂ фазу, само существование которой авторы считают квантовым эффектом.

В области низких температур обнаружена долгоживущая метастабильная гексагональная ГПУ₂ фаза с объемом, близким к объему решетки чистого неона. Молекулы H_2 и D_2 при растворении в неоне теряют свои квантовые свойства. Вследствие этого в фазе ГПУ₂ растворяется значительное (десятки процентов) количество водорода и дейтерия без изменения ее объема. Количество этой фазы возрастает пропорционально увеличению концентрации дейтерия в смесях. Нагрев конденсатов до температур, близких к плавлению растворов, приводит к безвозвратному распаду ГПУ₂ на равновесные фазы на базе решеток ГЦК неона и ГПУ₁ дейтерия.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке международного научного фонда CRDF (грант UP2-2445-KH-02).

1. R.J. Kriegler and H.L. Welsh, *Can. J. Phys.* **46**, 1181 (1968).
2. J. De Remigis and H.L. Welsh, *Can. J. Phys.* **48**, 1622 (1970).
3. F.T. Prochaska and L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **67**, 1139 (1977).
4. K.D. Bier, H.J. Jodl, and H. Daufer, *Can. J. Phys.* **66**, 708 (1988).
5. P. Loubeyre, R. LeToullec, and J.P. Pinceaux, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3271 (1991).
6. P. Loubeyre, R. LeToullec, and J.P. Pinceaux, *Phys. Rev.* **B45**, 12844 (1992).
7. Z. Li and V.A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **107**, 1544 (1997).
8. R. Mazzarello and A.C. Levi, *J. Low Temp. Phys.* **127**, 259 (2002).
9. W.L. Vos, L.W. Finger, R.J. Hemley, J.Z. Hu, H.K. Mao, and J.A. Schouten, *Nature* **358**, 46 (1992).
10. P. Loubeyre, M. Jean-Louis, R. LeToullec, and L. Charon-Gerard, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 178 (1993).
11. W.L. Vos and J.A. Schouten, *ФНТ* **19**, 481 (1993).
12. А.С. Барыльник, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, Г.Н. Щербаков, *ФНТ* **19**, 625 (1993).
13. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, I.Ya. Minchiina, and L.D. Yantsevich, *Handbook Binary Solutions of Cryocrystals*, Begel House, Inc., New York-Wallingford (UK) (1996).
14. *Rare Gas Solids*, M.L. Klein and J.A. Venables (eds.), Acad. Press., London, v. 1 (1966); *ibid.* v. 2 (1967).
15. Г.Н. Щербаков, А.И. Прохвятилов, И.Н. Крупский, *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология*, вып. 3(19), 66 (1984).
16. И.Н. Крупский, А.И. Прохвятилов, Г.Н. Щербаков, *ФНТ* **9**, 858 (1983).
17. C.S. Barrett, L. Meyer, and J. Wasserman, *J. Chem. Phys.* **45**, 834 (1966).
18. J.P. Brouwer, L.J. Hermans, H.F.P. Knaap, and J.J. Beenankker, *Physica* **30**, 1409 (1964).
19. M. Simon, *Phys. Lett.* **5**, 319 (1963); *Physica* **29**, 1079 (1963).
20. Н.Г. Березняк, А.А. Шейнина, Л.В. Карнацевич, *УФЖ* **19**, 668 (1974).
21. Н.Г. Березняк, А.А. Шейнина, Л.В. Карнацевич, *ФНТ* **1**, 780 (1975).
22. А.С. Барыльник, А.И. Прохвятилов, Г.Н. Щербаков, *ФНТ* **21**, 787 (1995).
23. С.И. Коваленко, А.А. Солодовник, *ФНТ* **19**, 1041 (1993).
24. М.И. Багацкий, И.Я. Минчина, В.Г. Манжелий, *ФНТ* **22**, 52 (1996).
25. Б.Я. Городилов, А.И. Кривчиков, В.Г. Манжелий, Н.Н. Жолонко, О.А. Королюк, *ФНТ* **21**, 723 (1995).
26. Н.Н. Гальцов, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **30**, 1307 (2004).
27. Л.С. Палатник, А.И. Ландау, *Фазовые равновесия в многокомпонентных системах*, изд.-во ХГУ, Харьков (1961).

Ne- nD_2 solid solutions. Phase diagram

V.G. Belan, N.N. Galtsov, A.I. Prokhvatilov,
and M.A. Strzhemechny

The x-ray measurements of vacuum condensates of binary Ne- nD_2 mixtures are carried out in the temperature range from 6 K to the melting points of the condensates. Using the data obtained and those available in the literature on phase composition and mutual solubility of the components, the phase diagram for liquid and solid mixtures is reconstructed. The isotopic effect in mutual solubility of the components is determined. A long-lived, but metastable, hexagonal phase is observed, and the conditions of its formation and decay have been established.