

# Изотопические эффекты в теплоемкости твердых концентрированных ориентационно-разупорядоченных растворов метана и дейтерометана в криптоне

М.И. Багацкий, В.В. Дудкин, Д.А. Машенко, В.Г. Манжелей,  
Е.В. Манжелей

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

Статья поступила в редакцию 11 апреля 2005 г., после переработки 7 июня 2005 г.

Исследована теплоемкость ориентационно-разупорядоченных твердых растворов  $(\text{CH}_4)_n\text{Kr}_{1-n}$  ( $n = 75$  и  $78$  мол. %  $\text{CH}_4$ , в интервале температур  $\Delta T = 0,8\text{--}20$  К) и  $(\text{CD}_4)_n\text{Kr}_{1-n}$  ( $n = 50, 60$  и  $70$  мол. %  $\text{CD}_4$ ,  $\Delta T = 0,6\text{--}30$  К). При гелиевых температурах температурные зависимости молярных теплоемкостей вращательных подсистем растворов качественно и количественно сильно отличаются. Одна из главных причин эффекта заключается в том, что в исследованных концентрированных растворах молекулы  $\text{CD}_4$  находятся в существенно более сильном молекулярном поле, чем молекулы  $\text{CH}_4$ . Это вызвано тем, что в низкоэнергетических состояниях эффективный октупольный электрический момент молекул  $\text{CD}_4$ , определяющий молекулярное поле, больше эффективного октупольного момента более квантовых молекул  $\text{CH}_4$ . Слабые концентрационные зависимости теплоемкости изученных растворов обусловлены влиянием фрустрации, приводящей к ослаблению в узлах решетки молекулярных полей, создаваемых окружающими молекулами. Свидетельств образования ориентационных октупольных стекол в исследованных системах не обнаружено.

Досліджено теплоємність орієнтаційно-розупорядкованих твердих розчинів  $(\text{CH}_4)_n\text{Kr}_{1-n}$  ( $n = 75$  та  $78$  мол. %  $\text{CH}_4$ , в інтервалі температур  $\Delta T = 0,8\text{--}20$  К) та  $(\text{CD}_4)_n\text{Kr}_{1-n}$  ( $n = 50, 60$  та  $70$  мол. %  $\text{CD}_4$ ,  $\Delta T = 0,6\text{--}30$  К). При гелієвих температурах температурні залежності молярних теплоємностей обергальних підсистем розчинів якісно й кількісно сильно відрізняються. Одна з головних причин ефекту складається в тім, що в досліджених концентрованих розчинах молекули  $\text{CD}_4$  перебувають в істотно більш сильному молекулярному полі, ніж молекули  $\text{CH}_4$ . Це викликано тим, що в низькоенергетичних станах ефективний октупольний електричний момент молекул  $\text{CD}_4$ , що визначає молекулярне поле, більше ніж ефективний октупольний момент більш квантових молекул  $\text{CH}_4$ . Слабкі концентраційні залежності теплоємності вивчених розчинів обумовлені впливом фрустрації, що приводить до ослаблення у вузлах ґратки молекулярних полів, створюваних навколишніми молекулами. Свідчень про утворення орієнтаційних стекол у досліджених системах не виявлено.

PACS: 65.40.+g

## Введение

Поведение ансамбля молекул метана и дейтерометана в твердых фазах при низких температурах обычно разительно отличается [1–4]. Это обусловлено большим различием моментов инерции этих

молекул ( $I_{\text{CH}_4}/I_{\text{CD}_4} = 0,51$ ) и их суммарных ядерных спинов, а также различным проявлением квантовых эффектов во вращательном движении молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$  в кристаллической решетке. Напомним, что суммарные ядерные спины  $S$  спин-ядерных мо-

дификаций  $A$ ,  $T$  и  $E$  молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$  соответственно равны  $S_{\text{CH}_4} = 2, 1, 0$  и  $S_{\text{CD}_4} = 4, 2, 0$ . Сказанное означает, что изотопические эффекты в рассматриваемом случае будут определяться, главным образом, вращательным движением молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$ .

Изотопические эффекты довольно полно изучены в двух предельных случаях: в чистых твердых метане и дейтерометане [1,2] и в слабых растворах метана и дейтерометана в отвердевших инертных газах [3–7]. В последнем случае ситуация сравнительно проста. Молекулы метана и дейтерометана ведут себя как слабозаторможенные роторы, и существенная информация может быть получена при сопоставлении их поведения с поведением свободных молекул [4,6,7]. В твердых растворах метана и дейтерометана с инертными элементами наименее изучены и наиболее трудны для истолкования свойства концентрированных ориентационно-разупорядоченных растворов. Насколько нам известно, изотопические эффекты в таких растворах непосредственно не рассматривались. Да и исследования, посвященные концентрированным ориентационно-разупорядоченным растворам, немногочисленны. Важно отметить, что изотопические эффекты наиболее отчетливо проявляются лишь при достаточно низких температурах. В растворах  $(\text{CH}_4)_n\text{Kг}_{1-n}$  при температурах ниже 20 К исследовали: неупругое рассеяние нейтронов ( $n = 73\%$ ) [8], спектры ЯМР ( $n = 60\text{--}85\%$ ) [9,10], время  $T_1$  спин-решеточной релаксации ( $n < 70\%$ ) [11,12], теплоемкость ( $n < 60\%$ ) [13,14]. Рентгеноструктурные исследования растворов  $(\text{CD}_4)_n\text{Kг}_{1-n}$  при  $n < 70\%$  были выполнены в работах [15–17].

Какие изменения изотопических эффектов можно ожидать при переходе от слабых растворов к концентрированным ориентационно-разупорядоченным?

В слабых растворах метана и дейтерометана в отвердевших инертных газах изолированные примесные молекулы находятся в кристаллическом поле матрицы. Обусловленная кристаллическим полем деформация энергетического спектра свободных роторов оказывается заметно большей в случае  $\text{CD}_4$ , чем в случае  $\text{CH}_4$ . Так, в слабых растворах метанов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CD}_4$ ) в твердом Кг различие между энергиями основного и первого возбужденного состояний молекул по сравнению с соответствующим различием для свободных молекул уменьшается на 23 % для молекул  $\text{CH}_4$  и на 37 % для молекул  $\text{CD}_4$  [7]. В концентрированных растворах на молекулы метанов наряду с кристаллическим полем воздействует нецентральное молекулярное поле соседних молекул метанов.

В случае молекул  $\text{CD}_4$  молекулярное поле при низких температурах существенно сильнее, чем в случае молекул  $\text{CH}_4$ . Причина этого заключается в

том, что в низкоэнергетических состояниях эффективный октупольный электрический момент молекул  $\text{CD}_4$ , определяющий молекулярное поле, больше эффективного октупольного момента более квантовых молекул  $\text{CH}_4$  [4]. Таким образом, с ростом концентрации метанов в растворе следует ожидать большей деформации вращательного спектра молекул  $\text{CD}_4$  по сравнению с молекулами  $\text{CH}_4$ . Соответственно, следует ожидать возрастания изотопических эффектов в свойствах, зависящих от вращательного движения молекул.

Интерес к низкотемпературным свойствам указанных растворов и проявлению в них изотопических эффектов связан, в частности, с возможностью образования в таких системах ориентационных октупольных стекол [16,18] (см. также обзор [19] и цитируемую в нем литературу).

Настоящая работа посвящена калориметрическим исследованиям изотопических эффектов в динамике вращательного движения молекул метанов в концентрированных твердых ориентационно-разупорядоченных растворах  $(\text{CH}_4)_n\text{Kг}_{1-n}$  ( $n = 75$  и  $78$  мол. %  $\text{CH}_4$ ,  $\Delta T = 0,8\text{--}20$  К) и  $(\text{CD}_4)_n\text{Kг}_{1-n}$  ( $n = 50, 60$  и  $70$  мол. %  $\text{CD}_4$ ,  $\Delta T = 0,6\text{--}30$  К).

Выбор исследуемого свойства (теплоемкости), концентрационного и температурного интервалов обусловлен следующими соображениями. Во-первых, изучение структурных и оптических свойств разупорядоченных систем обычно менее информативно, чем исследование тепловых свойств и, в частности, теплоемкости [20]. Во-вторых, изученные растворы однофазные [3]. В-третьих, именно при низких температурах следует ожидать максимальных изотопических эффектов в поведении изученных растворов.

## Эксперимент

Измерения теплоемкости при равновесной упругости пара указанных выше твердых растворов выполнены на вакуумном адиабатическом калориметре [21] методом импульсного нагрева. В исследуемом интервале температур ( $T < 30$  К) различием между теплоемкостями при равновесной упругости пара и постоянном (нулевом) давлении можно пренебречь. Время калориметрического нагрева  $t_h$  составляло 2–6 мин. Эффективное время  $t_m$  одного измерения теплоемкости  $t_m = t_h + t_e$ , где  $t_e$  — время установления близкого к стационарному температурного хода калориметра с момента выключения нагрева, изменялось от 50 до 10 мин в области температур от 0,6 до 30 К соответственно. Используемые газы имели следующий состав:  $\text{CH}_4$  — химическая чистота 99,94 % ( $\text{N}_2$  — 0,04 %;  $\text{O}_2$  и  $\text{Ar} \leq 0,01\%$ );

$CD_4$  — изотопическая чистота 99 %, химическая чистота 99,20 % ( $N_2$  — 0,50 %;  $O_2$  — 0,20 %,  $CO$  — 0,10 %;  $Ar < 0,01$  %);  $Kr$  — чистота 99,79 % ( $He$  — 0,2 %,  $N_2$  — 0,01 %,  $O_2$  и  $Ar < 0,01$  %). Твердые образцы получали в калориметре при  $T \approx 80$  К конденсацией газовых смесей непосредственно в твердую фазу. Этим обеспечивался однородный состав растворов и случайное распределение компонентов растворов. Погрешность измерения теплоемкости растворов составляла 8 % при 0,6 К; 2 % при 1 К; 1 % при 2 К и 0,5 % выше 4 К.

Есть основания считать, что во всех случаях измеряемые нами теплоемкости относятся к равновесным системам, т.е. к системам с равновесным распределением спин-ядерных модификаций метанов. Во-первых, экспериментальные значения теплоемкости не зависели от температурной предыстории образцов. Во-вторых, скорость релаксации температуры после нагрева или охлаждения калориметра свидетельствовала о том, что спин-ядерная конверсия в исследованных растворах (как и в растворе  $CD_4$  в  $Kr$  с  $n = 13$  %  $CD_4$  [22]) протекает относительно быстро. Это согласуется с результатами работы [10], согласно которым характеристические времена конверсии в растворах  $CH_4$  в  $Kr$  с  $n = 60$  и 71 %  $CH_4$ , определенные ЯМР методом, составляют 0,03 и 0,047 часа соответственно.

Составляющую теплоемкости  $C_{rot}$ , обусловленную вращательным движением молекул  $CH_4$  и  $CD_4$  в растворах, определяли вычитанием трансляционной теплоемкости  $C_{tr}$  решетки из экспериментальных данных по теплоемкости растворов  $C_{sol}$ . Предполагали, что  $C_{tr} = C_{tr,CH_4} + \Delta C_{tr,CH_4}$  (или  $C_{tr} = C_{tr,CD_4} + \Delta C_{tr,CD_4}$ ), где  $C_{tr,CH_4}$  ( $C_{tr,CD_4}$ ) — трансляционная теплоемкость чистого метана (дейтерометана),  $\Delta C_{tr,CH_4}$  ( $\Delta C_{tr,CD_4}$ ) — изменение трансляционной теплоемкости в результате введения в решетку кристалла более тяжелой примеси замещения криптона.  $C_{tr,CH_4}$  ( $C_{tr,CD_4}$ ) рассчитаны с использованием метода якобиевых матриц [23] и характеристических температур  $\theta_{CH_4} = 140$  К и  $\theta_{CD_4} = 135$  К кристаллов  $CH_4$  и  $CD_4$  соответственно.  $\Delta C_{tr,CH_4}$  ( $\Delta C_{tr,CD_4}$ ) рассчитаны без учета изменения силовых постоянных с использованием метода якобиевых матриц [24] для отношения масс  $M_{Kr}/M_{CH_4} = 5$  и  $M_{Kr}/M_{CD_4} = 4$ .

Чтобы точнее выделить вклад молекул  $CH_4$  и  $CD_4$  в  $C_{sol}(T)$ , вычитали относительно небольшой вклад вращательного движения примесных молекул  $N_2$  и  $O_2$  в теплоемкость растворов, используя результаты калориметрических исследований слабых растворов  $N_2$  и  $O_2$  в  $Kr$  [25–27].

При температурах выше 14 К нужно также учитывать поправку  $C_P - C_V$  ( $C_{rot} = C_{sol} - (C_P - C_V) - C_{tr}$ ).

Поскольку отсутствуют необходимые для этого полные экспериментальные данные о коэффициентах теплового расширения, сжимаемости и молярных объемах исследованных нами растворов, мы не имели возможности надежно выделить  $C_{rot}(T)$  при  $T > 14$  К.

### Результаты измерений. Дискуссия

Экспериментальные значения теплоемкости при равновесной упругости пара  $C_{sol}$  твердых концентрированных ориентационно-разупорядоченных растворов  $(CH_4)_nKr_{1-n}$  ( $n = 75$  и 78 мол. %  $CH_4$ ) и  $(CD_4)_nKr_{1-n}$  ( $n = 50, 60$  и 70 мол. %  $CD_4$ ) приведены в табл. 1 и на рис. 1. Одновременно на рис. 1 приведены полученные ранее [14] значения теплоемкости раствора  $(CH_4)_nKr_{1-n}$  при  $n = 60$  %.

Как видно на рис. 1, в интервале температур 18–21 К наблюдаются значительные изменения производных  $C_{sol}(T)$  по температуре. Указанные особенности не связаны с поведением трансляционной подсистемы (дебаевская температура которой порядка 100 К) или процессами распада растворов. Криптон и дейтерометан при концентрациях  $n \leq 70$  % образуют непрерывный ряд твердых растворов [15]. Ранее [15–17] обнаружено anomальное поведение параметров решетки и коэффициентов теплового расширения ориентационно-разупорядоченных твердых растворов  $CD_4$ - $Kr$  в области концентраций  $n < 70$  % и температур  $T < 20$  К. Авторы работы [16] высказали предположение, что указанные аномалии обусловлены замораживанием ближнего ориентационного порядка и формированием ориентационного октупольного стекла. Мы также считаем, что обнаруженные нами в интервале температур 18–21 К особенности  $C_{sol}(T)$  связаны с замораживанием ближ-

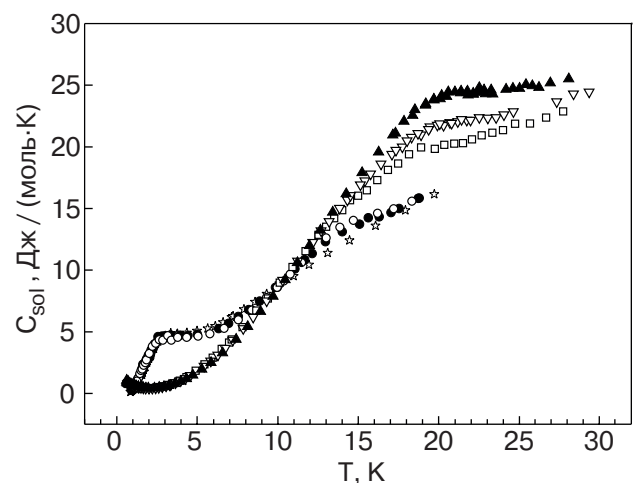


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости при равновесной упругости пара  $C_{sol}$  твердых растворов  $(CH_4)_nKr_{1-n}$  ( $n = 60$  (☆) [14], 75 (●), 78 (○) мол. %) и  $(CD_4)_nKr_{1-n}$  ( $n = 50$  (□), 60 (▽), 70 (▲) мол. %).

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости при равновесной упругости пара  $C_{sol}$  твердых растворов  $Kr-nCH_4$  и  $Kr-nCD_4$

$T, K$	$C_{sol}$ Дж/(моль·К)	$T, K$	$C_{sol}'$ Дж/(моль·К)	$T, K$	$C_{sol}'$ Дж/(моль·К)	$T, K$	$C_{sol}'$ Дж/(моль·К)
Kr-74,7 % $CH_4$							
0,90914	0,2635	1,7437	2,357	2,8063	4,647	12,150	11,36
0,97826	0,3735	1,8318	2,708	2,9751	4,670	12,972	12,31
1,0251	0,5246	1,8543	2,808	3,3484	4,740	14,017	13,12
1,0841	0,6313	1,9669	3,098	3,9552	4,720	15,095	13,72
1,1478	0,7015	2,0538	2,920	4,4157	4,692	15,635	14,25
1,2153	0,9232	2,1276	3,347	5,0155	4,790	16,313	14,34
1,3021	1,164	2,1421	3,540	6,3339	5,264	17,046	14,67
1,4148	1,417	2,2177	2,941	6,9457	5,680	17,556	15,01
1,5112	1,611	2,2543	3,631	7,5581	6,232	18,746	15,89
1,5799	2,052	2,3394	4,010	8,2033	6,797	18,812	15,84
1,6116	1,862	2,3793	3,939	8,8788	7,491		
1,6221	2,353	2,5473	4,307	9,8652	8,593		
1,7090	2,412	2,5659	4,613	11,078	10,10		
1,7101	2,262	2,7350	4,442	11,685	10,84		
Kr-78,8 % $CH_4$							
1,0403	0,5964	2,0263	3,246	5,7828	4,837	13,021	12,61
1,1189	0,6737	2,2096	3,824	6,6762	5,286	13,870	13,48
1,2350	0,9888	2,4110	4,071	7,5622	5,978	14,719	14,05
1,3570	1,286	2,6323	4,366	8,3955	6,750	16,213	14,62
1,4312	1,610	2,8635	4,318	9,3148	7,774	17,218	14,97
1,5050	1,851	3,1648	4,688	9,9678	8,593	18,344	15,60
1,5761	1,968	3,3861	4,321	9,9858	8,596		
1,6619	2,286	3,7836	4,541	10,388	9,119		
1,7730	2,490	4,3424	4,550	10,784	9,681		
1,8452	2,715	5,0476	4,639	11,489	10,62		
Kr-50,3 % $CD_4$							
0,63665	0,8323	2,8879	0,5720	10,129	8,981	18,172	19,39
0,67259	0,7931	3,1765	0,6848	10,933	10,26	18,924	19,96
0,72131	0,7613	3,5193	0,8201	11,731	11,53	19,781	19,84
0,78006	0,8127	3,9152	1,035	12,543	12,87	20,371	20,16
0,94130	0,6885	4,3390	1,328	12,553	12,80	20,979	20,26
1,0429	0,6398	4,9129	1,837	13,026	13,53	21,533	20,31
1,1637	0,5723	5,4443	2,354	13,513	14,21	22,087	20,61
1,4015	0,5098	5,9711	2,889	14,023	14,87	22,701	20,92
1,5209	0,4799	6,5289	3,602	14,504	15,67	23,361	21,14
1,7143	0,4435	6,9789	4,127	15,010	16,04	24,012	21,36
1,9711	0,4248	7,1514	4,384	15,558	16,47	24,770	21,88
2,2225	0,4307	7,8207	5,368	16,205	17,30	25,697	21,89
2,4410	0,4690	8,6768	6,711	16,865	18,13	26,703	22,37
2,6616	0,5076	9,4012	7,708	17,494	18,65	27,758	22,88

Продолжение таблицы 1.

$T, K$	$C_{sol}$ Дж/(моль·К)	$T, K$	$C_{sol}'$ Дж/(моль·К)	$T, K$	$C_{sol}'$ Дж/(моль·К)	$T, K$	$C_{sol}'$ Дж/(моль·К)
Kr-60,1 % CD <sub>4</sub>							
0,68560	0,7910	2,8273	0,5330	12,193	12,25	19,488	21,62
0,71522	0,7578	3,0716	0,6057	12,705	13,19	19,946	21,75
0,78850	0,7654	3,3045	0,6969	13,206	13,95	20,090	21,88
0,85937	0,7290	3,3643	0,7147	13,857	15,02	20,317	21,73
0,92187	0,7283	3,6504	0,8536	14,341	15,70	20,726	21,98
1,0053	0,6757	3,9722	1,031	14,544	16,05	20,818	21,92
1,1075	0,6208	4,2731	1,212	15,156	16,92	21,208	22,04
1,2268	0,5580	4,5790	1,464	15,436	17,24	21,449	22,22
1,2583	0,5328	5,4351	2,215	15,787	17,80	21,764	22,17
1,3597	0,5196	5,8504	2,623	16,443	18,62	22,006	22,16
1,3785	0,4906	6,2938	3,117	17,114	19,40	22,551	22,37
1,5092	0,4748	6,7505	3,670	17,365	19,72	23,075	22,34
1,6514	0,4410	7,2249	4,325	17,757	20,00	23,585	22,38
1,8018	0,4242	7,8693	5,254	18,062	20,50	24,084	22,61
2,0046	0,4128	8,4912	6,180	18,337	20,79	24,669	22,85
2,2114	0,4125	9,3288	7,502	18,739	21,08	27,362	23,66
2,4138	0,4443	10,318	9,174	18,921	20,98	28,406	24,30
2,6136	0,4813	11,250	10,73	19,402	21,41	29,384	24,45
Kr-70,2 % CD <sub>4</sub>							
0,61681	1,061	3,2453	0,6354	16,294	19,57	21,850	24,21
0,62042	0,9090	3,6160	0,7832	17,172	20,94	22,163	24,33
0,66269	0,9145	3,9988	0,9763	17,341	21,10	22,177	24,25
0,66756	0,8299	4,3303	1,182	17,869	22,07	22,473	24,41
0,70735	0,9594	4,7364	1,484	18,412	22,55	22,539	24,79
0,73729	0,8266	5,2890	1,953	18,538	23,00	22,835	24,61
0,80603	0,8101	5,8598	2,488	19,211	23,38	22,942	24,29
0,88167	0,7440	6,5894	3,287	19,212	23,50	23,283	24,60
0,97338	0,6954	7,4224	4,374	19,719	23,85	23,386	24,27
1,0868	0,7035	8,1486	5,405	19,734	23,80	24,206	24,65
1,2047	0,5930	8,9465	6,652	20,121	23,89	24,630	24,73
1,3362	0,5484	9,7179	7,863	20,206	24,15	25,046	24,74
1,4870	0,4918	10,479	9,222	20,522	24,09	25,447	25,04
1,6459	0,4618	11,240	10,61	20,620	24,45	25,852	24,95
1,8069	0,4207	11,994	11,98	21,024	24,45	26,253	24,81
1,9659	0,4272	12,662	13,23	21,378	24,38	26,971	25,17
2,3497	0,4267	13,428	14,69	21,416	24,50	28,110	25,52
2,6420	0,4740	14,277	16,19	21,771	24,39		
2,9361	0,5390	15,261	17,89	21,806	24,51		



него ориентационного порядка. При этом характер вращательного движения большей части молекул изменяется от заторможенного вращения к локализованным ориентационным колебаниям (либрациям). Отметим, что в растворах  $\text{CD}_4$  в Кг, как экспериментально установлено в [22], замораживание ближнего ориентационного порядка происходит в кластерах с числом ближайших соседних молекул  $k = 3$  и больше.

Кроме того, на рис. 1 видно, что в области температур жидкого гелия наблюдается очень сильное отличие температурных зависимостей и абсолютных значений теплоемкостей систем  $(\text{CH}_4)_n\text{Kr}_{1-n}$  и  $(\text{CD}_4)_n\text{Kr}_{1-n}$ .

Как уже упоминалось, наиболее ярко изотопические эффекты должны проявляться во вращательном движении молекул метанов. В теплоемкости такие эффекты следует искать при температурах настолько низких, чтобы значения  $C_{\text{rot}}$  существенно отличались от классических значений для свободных роторов. Очевидно (см. ниже, например, рис. 2), речь идет о температурах ниже 10 К. К счастью, именно при этих температурах доминирующий вклад в теплоемкость  $C_{\text{sol}}(T)$  исследованных твердых растворов  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$  в Кг вносит вращательная подсистема. Так, в случае раствора 60 %  $\text{CH}_4$  в Кг вклад  $C_{\text{rot}}(T)$  в  $C_{\text{sol}}$  составляет 99 % при  $T = 1$  К, 98 % при  $T = 3$  К, 70 % при  $T = 7$  К и 55 % при  $T = 10$  К. В случае раствора 60 %  $\text{CD}_4$  в Кг вклад  $C_{\text{rot}}(T)$  в  $C_{\text{sol}}$  составляет 98 % при  $T = 1$  К, 85 % при  $T = 3$  К, 63 % при  $T = 7$  К и 60 % при  $T = 10$  К.

Исходя из сказанного для анализа наблюдаемого изотопического эффекта в дальнейшем сосредоточимся на низкотемпературном ( $T < 10$  К) вкладе вращательного движения молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$  в теплоемкость.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные о теплоемкости  $C_R = C_{\text{rot}}/(nR)$  вращательной подсистемы, нормированной на концентрацию  $n$  роторов и универсальную газовую постоянную  $R$ . Кривые 1 и 3 — значения  $C_R$ , рассчитанные соответственно для свободных молекул  $\text{CH}_4$  [28] и  $\text{CD}_4$  [29] с учетом энергетических уровней до значения вращательного квантового числа  $J = 14$  включительно. Значения вращательной теплоемкости  $C_R$ , рассчитанные по энергетическим спектрам  $\text{CH}_4$  [30] и  $\text{CD}_4$  [31] в кристаллическом поле криптона, показаны на рис. 2 кривыми 2 и 4 соответственно. Так как энергетический спектр роторов  $\text{CD}_4$ , приведенный в работе [31], содержит только уровни с  $J = 1$  и 2 и частично с  $J = 3$  и 4, то сравнение экспериментальных теплоемкостей  $C_R$  с рассчитанными значениями корректно лишь для температур  $T < 2,2$  К.

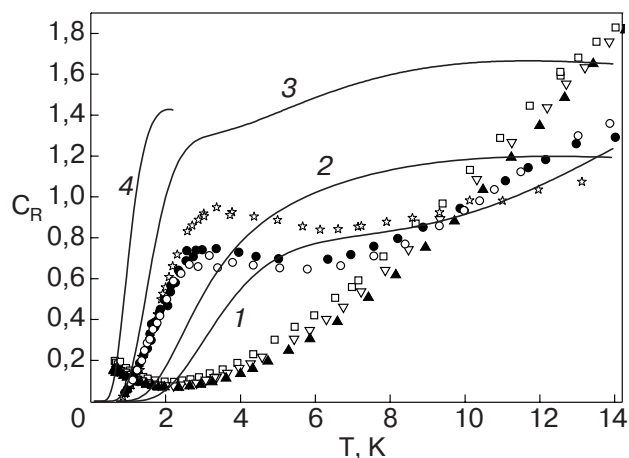


Рис. 2. Температурная зависимость вращательной теплоемкости  $C_R = C_{\text{rot}}/(nR)$ , нормированной на молярную концентрацию  $n$  молекул  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CD}_4$  и универсальную газовую постоянную  $R$ : твердый раствор  $(\text{CH}_4)_n\text{Kr}_{1-n}$  с  $n = 60$  ( $\star$ ) [14], 75 ( $\bullet$ ), 78 ( $\circ$ ) мол. %  $\text{CH}_4$ ; твердый раствор  $(\text{CD}_4)_n\text{Kr}_{1-n}$  с  $n = 50$  ( $\square$ ), 60 ( $\nabla$ ), 70 ( $\blacktriangle$ ) мол. %  $\text{CD}_4$ . Кривые 1, 3 рассчитаны по спектрам для свободных роторов  $\text{CH}_4$  [28] и  $\text{CD}_4$  [29] с учетом энергетических уровней до вращательного квантового числа  $J = 14$  включительно, кривые 2, 4 рассчитаны по спектрам для матрично-изолированных роторов  $\text{CH}_4$  [30] и  $\text{CD}_4$  [31] в Кг соответственно.

Как видно на рис. 2,  $C_R(T)$  растворов  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$  в Кг качественно и количественно сильно отличаются. Теплоемкость  $C_R(T, n)$  определяется вращательным спектром молекул, который зависит от симметрии и величины потенциального (кристаллического и молекулярного) поля в узлах решетки, занятых молекулами. Величина молекулярного поля зависит от числа  $k$  ближайших соседних молекул в растворе, их конфигурации и амплитуды ориентационных колебаний. Как показано в [4,7], низкоэнергетические части спектров изолированных молекул ( $k = 0$ ) и молекул в изолированных парных кластерах ( $k = 1$ ) мало отличаются. Спектры молекул с двумя и более соседями изолированных молекул различаются существенно [22]. Это означает, что увеличение числа ближайших соседних молекул от одной до двух и более приводит к значительному увеличению потенциального поля. Однако при высоких концентрациях  $n$  нецентральные силы, действующие на молекулу со стороны окружающих ее молекул (вследствие фрустрации), могут полностью или частично взаимно компенсироваться [1,4]. Роль этого эффекта при  $n \geq 50$  % возрастает с ростом концентрации  $n$  молекул. С увеличением молекулярного поля низкоэнергетическая часть спектра молекулы в кристалле изменяется следующим образом: нижайшие уровни спин-ядерных модификаций понижаются и сближа-

ются между собой, и в больших полях образуют группу туннельных уровней, отделенных от следующей группы уровней значительной щелью [32–34]. С увеличением нецентрального поля характер вращательного движения молекул меняется от слабозаторможенного к заторможенному и в дальнейшем к сильнозаторможенному (ориентационным колебаниям — либрациям).

В системе  $(\text{CH}_4)_n\text{Kr}_{1-n}$  температурные зависимости теплоемкости  $C_R(T)$  матрично-изолированных роторов  $\text{CH}_4$  (кривая 2) и роторов  $\text{CH}_4$  в растворах с  $n = 60$  [14], 75 и 78 %  $\text{CH}_4$  качественно подобны (см. рис. 2). Экспериментальные значения  $C_R(T)$  в растворах при температурах ниже 3 К смещены в область низких температур относительно кривой 2, рассчитанной для матрично-изолированных роторов. Это означает, что в исследованных растворах большая часть молекул находится в умеренных потенциальных полях и имеет меньшую величину щели  $E_{AT}$  между нижайшими уровнями  $A$ - и  $T$ -модификаций, чем матрично-изолированные молекулы  $\text{CH}_4$  (см. рис. 3). Слабо выраженный максимум в  $C_R(T)$  вблизи температуры 3 К указывает на то, что в среднем по всем роторам группа нижайших энергетических уровней  $A$ -,  $T$ - и  $E$ -модификаций отделена сравнительно широкой щелью от остальных уровней [32]. Это свидетельствует об усилении корреляций между более заторможенным вращательным движением роторов  $\text{CH}_4$  в растворах.

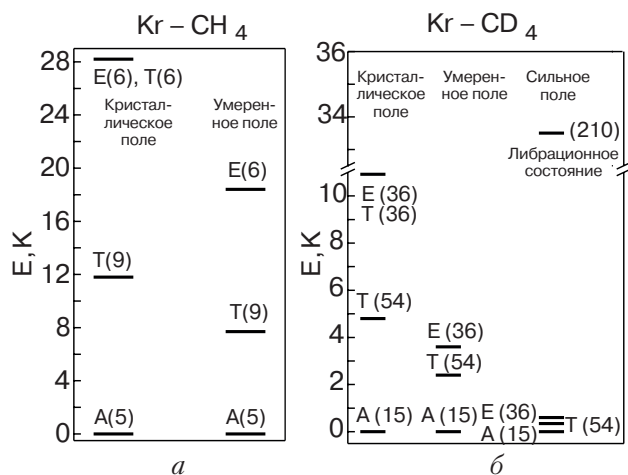


Рис. 3. Схематическое представление низкоэнергетической части спектра: а) матрично-изолированных роторов  $\text{CH}_4$  в Kr [30] и роторов  $\text{CH}_4$  в эффективном умеренном (Н-роторы) поле и б) матрично-изолированных роторов  $\text{CD}_4$  в Kr [31] и роторов  $\text{CD}_4$  в эффективных умеренном (Н-роторы) и сильном (SH-роторы) полях. Указаны спин-ядерные модификации  $A$ ,  $T$ ,  $E$  и вырождения уровней (в скобках). Положение уровней спектра определено из анализа  $C_R(T)$  твердых растворов Kr–78 %  $\text{CH}_4$  (а) и Kr–70 %  $\text{CD}_4$  (б).

Как видно на рис. 2, в системе  $(\text{CD}_4)_n\text{Kr}_{1-n}$  поведение теплоемкостей  $C_R(T)$  матрично-изолированных роторов (кривая 4) и роторов в растворах с  $n = 50, 60$  и 70%  $\text{CD}_4$  сильно различается качественно и количественно. При  $T < 2$  К теплоемкости  $C_R(T)$  растворов возрастают с понижением температуры. Это свидетельствует о существовании ниже 0,5 К максимумов  $C_R(T)$  растворов подобных максимумам  $C_R(T)$  ориентационно-упорядоченных подрешеток в чистых  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$  [1]. Существование указанных максимумов  $C_R(T)$  означает, что в концентрированных растворах часть роторов имеет тесно расположенные туннельные уровни  $A$ ,  $T$  и  $E$ , отделенные большой энергетической щелью  $E_L$  от других (либрационных) уровней. Эти роторы совершают локализованные ориентационные колебания вблизи хаотически распределенных равновесных ориентаций, которые определяются локальными конфигурациями молекул. Теплоемкость  $C_R(T)$  определяется при  $T < 1,5$  К возбуждениями туннельных уровней, а при  $T > 3$  К — возбуждениями либрационных уровней. Экспериментальные значения  $C_R(T)$ , определяемые либрационными возбуждениями, сильно смещены в область высоких температур относительно значений  $C_R(T)$  (кривая 4), рассчитанных для матрично-изолированных роторов. Из этого следует, что щель  $E_L$  гораздо больше расстояния между нижайшими уровнями  $A$ - и  $T$ -модификаций матрично-изолированных роторов ( $E_{AT} = 4,8$  К [7]).

Для количественного описания  $C_R(T, n)$  ограничимся областью температур, где теплоемкость  $C_R(T, n)$  растворов обусловлена, в основном, возбуждениями нескольких нижайших энергетических уровней спектра роторов (см. рис. 3).

Теплоемкость  $C_R(T)$  системы  $(\text{CH}_4)_n\text{Kr}_{1-n}$  в области температур ниже 3 К определяется положением первого возбужденного уровня (нижайший уровень  $T$ -модификации) вращательного спектра молекул метана (см. рис. 3,а). Слабая зависимость  $C_R(T)$  от концентрации  $n$  молекул  $\text{CH}_4$  в интервале концентраций 60–80 % указывает, что вследствие тетраэдрической симметрии молекул и фрустрации нецентральные поля в узлах решетки для большей части молекул близки. Поэтому при температурах намного ниже второго возбужденного вращательного уровня (см. рис. 3,а) можно надеяться описать  $C_R(T)$  как теплоемкость двухуровневой системы с некоторым эффективным значением щели  $\Delta E = E_{AT}$ . Отметим, что полученные методом ЯМР температурные зависимости протонных магнитных восприимчивостей в твердых растворах  $(\text{CH}_4)_n\text{Kr}_{1-n}$  с  $n = 60$ –89 %  $\text{CH}_4$  авторам [10] удалось теоретически описать с одним значением эффективной щели  $E_{AT} = 5,8$  К. В табл. 2 приведены величины эффек-

тивных щелей  $E_{AT}$  для растворов с 75 и 78 %  $\text{CH}_4$  в  $\text{K}_r$ , полученные нами из анализа  $C_R(T, n)$ , и литературные данные [14] для раствора с 60 %  $\text{CH}_4$ . Сопоставление экспериментальных и рассчитанных с использованием указанных в табл. 2 величин  $E_{AT}$  зависимостей  $C_R(T)$  в области температур 0,8–3 К показано на рис. 4. Величины  $E_{AT}$  для растворов с  $n = 60$ –78 %  $\text{CH}_4$  в  $\text{K}_r$  в пределах погрешности совпадают.

Таблица 2. Величины эффективных щелей  $E_{AT}$  между нижайшими энергетическими уровнями А- и Т-спин-ядерных модификаций молекул  $\text{CH}_4$  в твердых растворах  $(\text{CH}_4)_n\text{K}_{r1-n}$

$n, \%$	$E_{AT}, \text{K}$ (Н-роторы)
60	$7,4 \pm 0,5$ [14]
75	$7,7 \pm 0,5$
78	$7,7 \pm 0,5$

Попытка описать теплоемкость  $C_R(T)$  растворов  $(\text{CD}_4)_n\text{K}_{r1-n}$  в предположении, что при постоянной концентрации  $n$  все молекулы  $\text{CD}_4$  находятся в одинаковом эффективном нецентральной поле, к успеху не привела. В то же время нам удалось в довольно широком интервале температур (0,6–8 К) описать  $C_R(T)$ , используя простую модель. Согласно этой модели существуют две группы роторов: SH-роторы, находящиеся в сильном эффективном нецентральной поле, и Н-роторы – в умеренном эффективном нецентральной поле [7]. В качественном отношении выбор используемой модели представляет

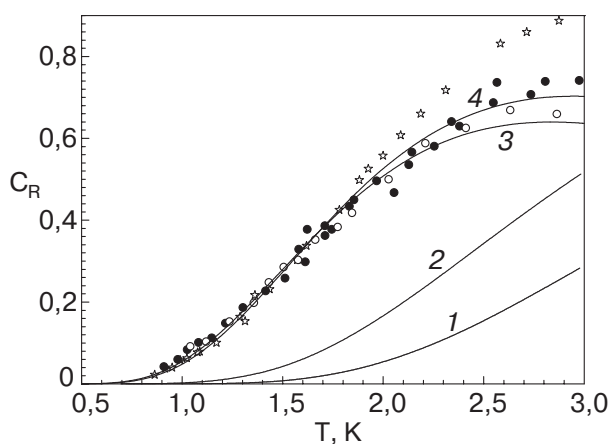


Рис. 4. Нормированная вращательная теплоемкость  $C_R = C_{\text{rot}}/(nR)$  твердых растворов  $(\text{CH}_4)_n\text{K}_{r1-n}$  при  $n = 60$  ( $\star$ ) [14], 75 ( $\bullet$ ), 78 ( $\circ$ ) %. Кривые 1, 2 рассчитаны соответственно по спектрам для свободных молекул  $\text{CH}_4$  [28] и матрично-изолированных молекул  $\text{CH}_4$  в  $\text{K}_r$  [30]. Кривые 3 ( $n = 75$  и 78 %) и 4 ( $n = 60$  % [14]) рассчитаны в рамках модели двухуровневой системы с использованием указанных в табл. 2 значений  $E_{AT}$ .

ся естественным. Как уже отмечалось, характер температурной зависимости  $C_R$  растворов  $(\text{CD}_4)_n\text{K}_{r1-n}$  свидетельствует о том, что энергетический спектр подавляющего большинства молекул  $\text{CD}_4$  состоит из группы низколежащих (туннельных) уровней, отделенных широкой щелью от остальных уровней спектра. Такой спектр характерен для молекул метанов, находящихся в сильном молекулярном поле [1]. Указанное поле может возникнуть как результат воздействия большого количества молекул, находящихся в ближайшем окружении к рассматриваемой молекуле. Именно эта ситуация реализуется для большинства молекул  $\text{CD}_4$  в изучаемых концентрированных растворах. Одновременно сравнительно небольшое количество молекул в концентрированных растворах имеет немного ближайших молекул-соседей и в их низкоэнергетической части спектра нижайшие уровни не отделены широкой щелью от остальных уровней. Температурная зависимость вклада таких молекул в теплоемкость  $C_R$  должна напоминать  $C_R(T)$  неконцентрированных растворов метанов в криптоне. Приведенные рассуждения имеют самый общий характер. Несколько неожиданным оказалось то, что экспериментальные значения  $C_R$  удалось описать (см. ниже) в виде суммы двух упомянутых вкладов, каждый из которых определяется единым эффективным энергетическим спектром.

Таким образом, нормированную теплоемкость вращательной подсистемы исследованных растворов  $(\text{CD}_4)_n\text{K}_{r1-n}$  в области температур ниже 8 К представим в виде

$$C_R(T) = x_{SH}C_R(T)_{SH} + x_H C_R(T)_H, \quad (1)$$

где  $C_R(T)_{SH}$  и  $C_R(T)_H$  – нормированные вращательные теплоемкости, обусловленные сильнозаторможенными и заторможенными роторами соответственно,  $x_{SH}$  и  $x_H$  – относительные концентрации SH- и Н-роторов.

Хорошее согласие экспериментальных и расчетных значений  $C_R(T)$ , как показано на рис. 5, было достигнуто при выполнении следующих условий. Первый (доминирующий) член выражения (1) рассчитан с использованием спектра, приведенного на рис. 3,б, и параметров из табл. 3. Второй член выражения (1) рассчитан при  $T \leq 1,5$  К с учетом значений  $E_{AT}$  и  $E_{AE}$ , приведенных в табл. 3, и предполагая, что в интервале 1,5–8 К  $C_R$  меняется линейно с температурой от 0,9 до классического значения 1,5.

Основные качественные результаты настоящей работы могут быть сведены к следующему. Экспериментально обнаружено радикальное различие в абсолютных значениях и температурных зависимостях низкотемпературных теплоемкостей  $C_R$  враща-



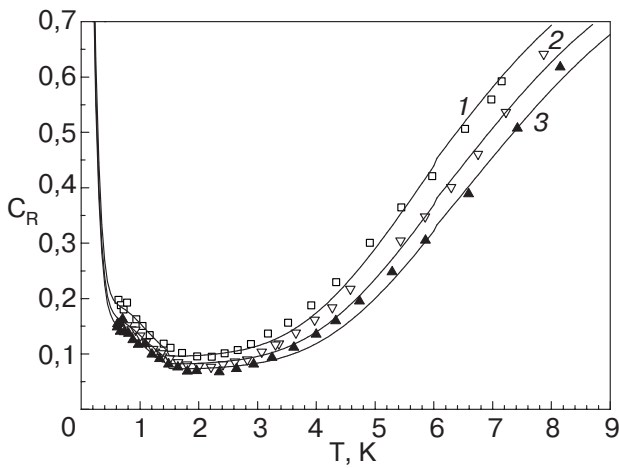


Рис. 5. Температурная зависимость нормированной вращательной теплоемкости  $C_R = C_{rot}/(nR)$  твердых растворов  $(CD_4)_nKr_{1-n}$  при  $n = 50$  ( $\square$ ),  $60$  ( $\nabla$ ),  $70$  ( $\blacktriangle$ ) %. Кривые 1, 2 и 3 рассчитаны с использованием указанных в табл. 3 параметров для SH- и H-роторов.

тельных подсистем в концентрированных ориентационно-разупорядоченных растворах метана и дейтерометана в твердом криптоне. Несмотря на одинаковую кристаллическую структуру этих растворов, наблюдаемый изотопический эффект не может быть объяснен только однородной деформацией энергетических спектров за счет различия моментов инерции и суммарных ядерных спинов молекул  $CH_4$  и  $CD_4$ . Эффект в основном твердотельный и обусловлен тем, что при равных концентрациях молекул  $CH_4$  и  $CD_4$  в растворах молекулы  $CD_4$  оказываются в существенно более сильном молекулярном поле, чем молекулы  $CH_4$ . Дело в том, что в низкоэнергетических состояниях эффективный октупольный электрический момент молекул  $CD_4$ , определяющий молекулярное поле, больше эффективного октупольного момента более квантовых молекул  $CH_4$ .

Таблица 3. Параметры, определяющие  $C_R(T, n)$  в твердых растворах  $(CD_4)_nKr_{1-n}$  при  $T < 8$  К

n, %	H-роторы			SH-роторы			
	$x_H$ , %	$E_{AT}$ , К	$E_{AE}$ , К	$x_{SH}$ , %	$E_{AT}$ , К	$E_{AE}$ , К	$E_L$ , К
50	10	2,4	3,6	90	0,36	0,54	30
60	8,5	2,4	3,6	91,5	0,34	0,51	32
70	7,5	2,4	3,6	92,5	0,33	0,49	33,5

Обозначения:  $E_{AT}$  и  $E_{AE}$  — величины эффективных щелей между нижайшими энергетическими уровнями соответственно A- T- и A-, E-спин-ядерных модификаций молекул  $CD_4$ ;  $E_L$  — эффективная энергия первого возбужденного либрационного уровня;  $n$  — концентрация  $CD_4$ ;  $x_{SH}$  и  $x_H$  — относительные концентрации SH- и H-роторов соответственно.

В растворах  $(CH_4)_nKr_{1-n}$  молекулы  $CH_4$  находятся в эффективных умеренных молекулярных полях, и скоррелированное заторможенное вращательное движение практически всех молекул может быть описано с помощью единого эффективного энергетического спектра.

В растворах  $(CD_4)_nKr_{1-n}$  подавляющая часть молекул  $CD_4$  находится в сильных молекулярных полях. Их эффективный энергетический спектр качественно напоминает вращательный спектр молекул твердого дейтерометана, образующих при низких температурах ориентационно-упорядоченную решетку и совершающих ориентационные колебания. Оставшиеся молекулы (расположенные, в частности, на краях кластеров) находятся в умеренных молекулярных полях, и их эффективный энергетический спектр качественно напоминает спектр молекул  $CH_4$  в растворах  $(CH_4)_nKr_{1-n}$ .

Слабые концентрационные зависимости  $C_R(T, n)$  в исследованных растворах обусловлены влиянием фрустрации, приводящей к ослаблению в узлах решетки молекулярных полей, создаваемых окружающими молекулами.

Свидетельств образования ориентационных октупольных стекол в исследованных системах не обнаружено, т.е. не обнаружена присущая стеклам различной природы [19,35,36] линейная зависимость  $C_R(T)$  при самых низких температурах эксперимента. Этот вывод согласуется с результатами исследований растворов  $(CH_4)_nKr_{1-n}$  методами неупругого рассеяния нейтронов ( $n = 73$  %) [8] и ЯМР ( $n = 60-89$  %) [13].

Авторы благодарны Ю.А. Фрейману за полезные замечания, касающиеся текста статьи. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины (проект «Новые квантовые и ангармонические эффекты в растворах криокристаллов», № 02.07/00391-2004).

1. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, V.G. Gavrillko, and A.P. Isakina, *Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, Handbook, Begell House, inc., New York, Wallingford (UK) (1998).
2. N.G. Parsonage and L.A.K. Staveley, *Disorder in Crystals*, Clarendon, Press Oxford (1978).
3. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, I.Ya. Minchina, and L.D. Yantsevich, *Handbook of Binary Solutions of Cryocrystals*, Begell House, inc., New York, Wallingford (UK) (1996).
4. W. Press, *Single-Particle Rotations in Molecular Crystals*, Vol. 92, Springer Tracts in Modern Physics, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981).
5. R. Bohmer and A. Loidl, *Z. Phys.: Condens. Matter* **80**, 139 (1990).
6. B. Asmussen, D. Balszunat, W. Press, M. Prager, C. J. Carlile, and H. Buttner, *Physica* **B202**, 224 (1994).

7. М.И. Багацкий, В.Г. Манжелий, Д.А. Мащенко, В.В. Дудкин, *ФНТ* **29**, 1028 (2003).
8. S. Grondey, M. Prager, W. Press, and A. Heidemann, *J. Chem. Phys.* **85**, 2204 (1986).
9. P. Calvani and H. Glattli, *Solid State Commun.* **50**, 169 (1984).
10. P. Calvani and H. Glattli, *J. Chem. Phys.* **83**, 1822 (1985).
11. P. Calvani, C. Casieri, F. De Luca, and B. Maraviglia, *Phys. Lett.* **A86**, 490 (1981).
12. P. Calvani, F. De Luca, and B. Maraviglia, *Phys. Lett.* **A96**, 212 (1983).
13. I.Ya. Minchina, V.G. Manzhelii, M.I. Bagatskii, O.V. Sklyar, D.A. Mashchenko, and M.A. Pokhodenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 568 (2001).
14. M.I. Bagatskii, V.G. Manzhelii, I.Ya. Minchina, D.A. Mashchenko, and I.A. Gospodarev, *J. Low Temp. Phys.* **127**, 459 (2003).
15. А.И. Прохвятилов, А.П. Исакина, *ФНТ* **11**, 1074 (1985).
16. А.П. Исакина, В.Б. Кокшенев, А.И. Прохвятилов, *ФНТ* **13**, 312 (1987).
17. А.П. Исакина, *ФНТ* **19**, 1250 (1993).
18. F. De Luca and B. Maraviglia, *Chem. Phys. Lett.* **101**, 300 (1983).
19. U.T. Hochli, K. Knorr, and A. Loidl, *Adv. Physics* **39**, 405 (1990).
20. Takasuke Matsuo, *Pure & Appl. Chem.* **70**, 599 (1998).
21. M.I. Bagatskii, I.Ya. Minchina, and V.G. Manzhelii, *Fiz. Nizk. Temp.* **10**, 1039 (1984).
22. М.И. Багацкий, В.В. Дудкин, В.Г. Манжелий, Д.А. Мащенко, С.Б. Феодосьев (в печати).
23. V.I. Peresada, *ЖЭТФ* **53**, 605 (1967).
24. V.I. Peresada and V.P. Tolstoluzhskii, *Fiz. Nizk. Temp.* **3**, 788 (1977).
25. М.И. Багацкий, В.Г. Манжелий, М.А. Иванов, П.И. Муромцев, И.Я. Минчина, *ФНТ* **18**, 1142 (1992).
26. П.И. Муромцев, М.И. Багацкий, В.Г. Манжелий, И.Я. Минчина, *ФНТ* **20**, 247 (1994).
27. М.И. Багацкий, дисс... докт. физ.-мат. наук, Харьков (2000).
28. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, New York (1945), p. 647.
29. E.V. Wilson, *J. Chem. Phys.* **3**, 276 (1935).
30. K. Nishiyama and T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **58**, 1001 (1973).
31. K. Nishiyama, *J. Chem. Phys.* **56**, 5096 (1972).
32. T. Yamamoto, Y. Kataoka, and K. Okada, *J. Chem. Phys.* **66**, 2701 (1977).
33. A. Hüller and J. Raich, *J. Chem. Phys.* **71**, 3851 (1979).
34. A. Hüller and W. Press, *Phys. Rev.* **B24**, 17 (1981).
35. V.G. Manzhelii, M.I. Bagatskii, I.Ya. Minchina, and A.N. Aleksandrovskii, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 257 (1998).
36. U.T. Hochli, K. Knorr, and A. Loidl, *Adv. Physics* **51**, 589 (2002).

Isotopic effect in heat capacity of solid concentrated orientationally-disordered solutions of methane and deuteromethane in krypton

M.I. Bagatskii, V.V. Dudkin, D.A. Mashchenko, V.G. Manzhelii, and E.V. Manzhelii

The heat capacity of the orientationally-disordered solid solutions  $(\text{CH}_4)_n\text{Kr}_{1-n}$  ( $n = 75$  and  $78$  mol. %  $\text{CH}_4$ ) and  $(\text{CD}_4)_n\text{Kr}_{1-n}$  ( $n = 50, 60$  and  $70$  mol. %  $\text{CD}_4$ ) has been investigated in the intervals  $\Delta T = 0.8\text{--}20$  K and  $\Delta T = 0.6\text{--}30$  K, respectively. The temperature dependences of the molar heat capacities of rotational subsystems of the solutions exhibit considerable qualitative and quantitative distinctions at helium temperatures. One of the important reason for the effect is that the  $\text{CD}_4$  molecules of the investigated concentrated solutions are in a significantly stronger molecular field than the  $\text{CH}_4$  molecules. This is due to a higher effective octupole electric moment of the  $\text{CD}_4$  molecules in the ground states and a smaller amplitude of their zero orientational vibrations in the solid phase. The weak concentration dependencies of the heat capacity of these solutions are due to the frustration weakening the molecular fields at the lattice sites that are excited by the surrounding molecules. No evidence has been detected in favor of the formation of orientational octupole glasses in the systems studied.