

Влияние ориентационного фазового превращения на низкотемпературную ползучесть $n\text{-H}_2$

Л. А. Алексеева, Ю. Е. Стеценко, Ю. В. Бутенко, А. А. Солодовник

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

Статья поступила в редакцию 5 июня 2001 г., после переработки 20 июня 2001 г.

Исследована низкотемпературная стационарная ползучесть твердого нормального водорода, выращенного в поликристаллической форме. Интервал исследованных температур 1,4–4,2 К включал температуру T_c фазового превращения $n\text{-H}_2$. Обнаружено, что при понижении температуры $n\text{-H}_2$ до значения T_c величина скорости стационарной ползучести образцов претерпевает скачкообразное уменьшение, которое может быть обусловлено ужесточением решетки $n\text{-H}_2$ в результате ориентационного упорядочения ортомолекул.

Досліджено низкотемпературну стаціонарну повзучість твердого нормального водню, що був вирощений у полікристалічній формі. Інтервал досліджуваних температур 1,4–4,2 К включав температуру T_c фазового перетворення $n\text{-H}_2$. Виявлено, що при зниженні температури $n\text{-H}_2$ до значення T_c величина швидкості стаціонарної повзучості зразків стрибком зменшується, що може бути обумовлено підвищенням жорсткості ґратки $n\text{-H}_2$ внаслідок орієнтаційного упорядкування ортомолекул.

PACS: 64.70.-p, 62.20.Hg, 67.80.-s

Молекула H_2 представляет собой квантовомеханическую систему четырех фермичастиц (два протона, два электрона) с полуцелыми спинами. Требование антисимметрии полной волновой функции приводит к существованию двух спин-ядерных модификаций H_2 — орто- и пара-, описываемых разными наборами вращательных состояний (квантовые числа J принимают значения 0, 2, 4, ... для четного суммарного спина ядер $I = 0$ и 1, 3, 5, ... для нечетного суммарного спина $I = 1$). При температурах ниже 85 К (тем более, в кристалле) заняты только нижние $J = 0$ и $J = 1$ состояния (см., например, [1]). Потеря ортоводородом присущей сферическим молекулам $p\text{-H}_2$ высокой симметрии приводит к тому, что молекулы $o\text{-H}_2$ более жестко взаимодействуют в решетке (в основном посредством электростатических квадруполь-квадрупольных (ЭКК) сил). Водородные модификации ведут себя как два принципиально разных и взаимно растворимых вещества. Анизотропное ЭКК взаимодействие между ортомолекулами для концентраций x , превышающих 53%, инициирует ориентационное упорядочение, которое происходит при зависящей от концентрации температуре T_c и сопровождается кристалло-

графическим переходом от гексагональной плотноупакованной структуры решетки (стабильной при высоких температурах) к кубической. Для концентрации орто- H_2 , равной 75% ($n\text{-H}_2$), ориентационное упорядочение с изменением структуры ГПУ–ГЦК происходит при понижении температуры до 1,58 К (см. [2] и ссылки в ней). При этом общая симметрия кристалла понижается от $R\bar{6}_3/mmc$ до $Pa3$ [2,3].

Фазовые превращения в молекулярных кристаллах (например, в CH_4 [3]) приводят [4] к резкому изменению ряда параметров пластичности, в том числе скорости стационарной ползучести $\dot{\epsilon}$, под действием постоянно приложенного напряжения. В водороде фазовое превращение сопровождается изменением позиционного порядка центров тяжести молекул, в этой связи характер поведения $\dot{\epsilon}(T)$ представляет особый интерес.

До настоящего времени отсутствует информация о предполагаемом влиянии фазового перехода на значения $\dot{\epsilon}$ для твердого нормального водорода. В представленной работе приведены результаты исследования температурной зависимости величины скорости стационарной (установившейся) ползучести $\dot{\epsilon}$ твердого $n\text{-H}_2$ для трех значений прило-

женного напряжения σ в интервале температур 1,4–4,2 К, включающем точку фазового превращения T_c . Обнаружена особенность поведения $\dot{\epsilon}(T)$, указывающая на влияние фазового перехода на скорость пластической деформации $n\text{-H}_2$.

Образцы длиной 50 мм и диаметром 10 мм выращивались из газообразного H_2 , отбираемого над поверхностью жидкого $n\text{-H}_2$ чистотой 99,999 мол. дол. %. Накопление газа происходило при небольшом избыточном давлении (с целью создания резерва H_2 для выращивания образцов и исключения возможности попадания воздуха) при комнатной температуре в системе напуска, выполненной из стали 12Х18Н10Т. В результате чрезвычайно низкого парциального давления всех возможных неводородных примесей [5] при температуре кипения водорода газообразный H_2 был максимально очищен и предельно обогащен его основными компонентами (орто- и пара- в их естественном соотношении 3:1). Кристаллизация $n\text{-H}_2$ осуществлялась в охлажденной жидким гелием стеклянной ампуле [6]. В результате кратковременной откачки паров над образцами они оказывались освобожденными от стенок ампулы. Нагружение образцов, отоженных при 10–11 К, осуществлялось посредством подвижного штока, соединенного с сердечником электромагнита [6]. Выращенные образцы являлись поликристаллами с размером зерна 1,5–2 мм.

Температуру образцов регулировали откачкой паров над жидким ^4He , измеряли по упругости его паров и контролировали угольными термометрами с точностью $\pm 10^{-2}$ К. Погрешность в стабилизации температуры и неоднородность распределения ее вдоль образца не превышали 10^{-1} К. Приращение длины образцов измеряли индуктивным датчиком перемещений с точностью $\pm 10^{-5}$ см.

На рис. 1 приведены температурные зависимости величины скорости установившейся ползучести $\dot{\epsilon}$ образцов $n\text{-H}_2$, полученные для трех значений приложенного к образцам постоянного напряжения σ (0,02, 0,06 и 0,1 МПа). Полученные экспериментально значения скорости $\dot{\epsilon}$ усредняли по нескольким измерениям, отклонение от среднего не превышало 3–5 %. На рисунке видно, что в высокотемпературной фазе $n\text{-H}_2$ для всех приведенных температурных зависимостей $\dot{\epsilon}$ проявляется тенденция к насыщению при охлаждении, нарушающаяся при прохождении точки фазового превращения, в которой величины $\dot{\epsilon}$ скачкообразно понижаются для всех трех указанных значений σ . Это свидетельствует о том, что скорость стационарного пластического течения $n\text{-H}_2$

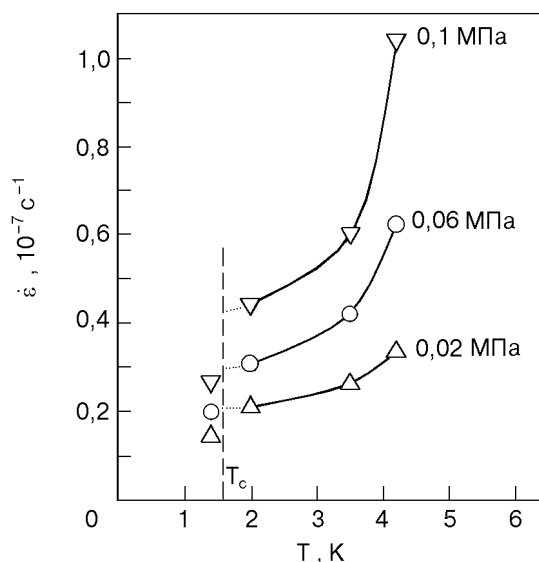


Рис. 1. Температурные зависимости величины скорости стационарной ползучести $\dot{\epsilon}$ поликристаллов $n\text{-H}_2$ для различных значений приложенного напряжения σ .

является величиной, чувствительной к структурному фазовому превращению.

Из измерений скорости установившейся ползучести $n\text{-H}_2$, проведенных в широком интервале температур 2–13 К (см. [2] и ссылки в ней), следует, что величина энергии активации установившейся ползучести для температур $2 \text{ К} < T < 4,2 \text{ К}$ близка к характерной энергии нецентрального ЭКК взаимодействия двух соседних молекул $o\text{-H}_2$ в решетке (3,2–3,3 К, см. [2]). Это указывает на определяющую роль в кинетике низкотемпературной ползучести $n\text{-H}_2$ эффектов, связанных с квадруполь-квадрупольным взаимодействием между ортоводородными молекулами.

Обнаруженная особенность в поведении $\dot{\epsilon}$ вблизи точки фазового превращения $n\text{-H}_2$ обусловлена различием фундаментальных физических свойств орто- и парамодификаций твердого H_2 — наличием ориентационного упорядочения молекул $o\text{-H}_2$ и отличием структурного состояния кристаллического $n\text{-H}_2$ в областях температур ниже и выше T_c . Полученные результаты явно указывают на то, что на закономерности деформации $n\text{-H}_2$, определяющие кинетику его стационарной ползучести вблизи фазового перехода ($1,4 < T_c < 2 \text{ К}$), оказывают влияние как инициируемое электростатическим квадруполь-квадрупольным взаимодействием ориентационное упорядочение ортомолекул (сопровождающееся с понижением температуры до $T_c = 1,58 \text{ К}$ появлением в кристалле $n\text{-H}_2$ дальнего порядка в их взаимных ориентациях), так и структурный фазовый переход.

Следует заметить, что, по-видимому, кристаллографический фазовый переход ГЦК–ГПУ структур не играет основной роли в изменении параметров пластичности $n\text{-H}_2$. Этот вывод основывается на том, что при температурах ниже T_c , при которых распределение центров масс водородных молекул в поликристалле $n\text{-H}_2$ оказывается характерным для ГЦК структуры, величина скорости стационарного течения образцов оказывается не выше, а заметно ниже, чем для его анизотропной ГПУ структуры. При интерпретации этого наблюдения следует учитывать поликристалличность исследованных образцов $n\text{-H}_2$ и общую специфику ГПУ кристаллов: сравнительно быстрое блокирование деформации отдельных зерен соседними из-за отсутствия возможности реализации в них одновременно пяти систем скольжения, что необходимо для сохранения их сплошности. Это дает основания ожидать более высокой пластичности $n\text{-H}_2$ при температурах ниже точки кристаллографического преобразования его структуры.

Обнаруженная особенность температурной зависимости $\dot{\epsilon}$ для $n\text{-H}_2$ качественно согласуется с результатами исследования (см., например, [4]) влияния фазового перехода на скорость стационарной ползучести кристаллического метана, в котором низкотемпературный фазовый переход (см. [3] и ссылки в ней) приводит в точке перехода к скачкообразному изменению величины $\dot{\epsilon}$ почти на два порядка. Таким образом, более низкие величины скорости крипа $\dot{\epsilon}$, более высокое упрочнение и более низкая пластичность $n\text{-H}_2$ в ГЦК фазе при температурах $T < T_c$ обусловлены в основном отличиями в характере вращательного движения молекул $o\text{-H}_2$ в окрестности температуры фазового превращения и наличием дальнего порядка в их взаимных ориентациях в кристалле.

Молекула $o\text{-H}_2$ при температурах ниже T_c совершает либрационные колебания, сохраняя расположение своих центров тяжести в узлах типа $P43$ плотноупакованной решетки [2]. При этом равновесные положения осей ортоводородных молекул оказываются направленными вдоль четырех пространственных диагоналей куба. Возникающее при движении дислокаций при $T < T_c$ нарушение не только позиционного, но и ориентационного порядка в кристалле $n\text{-H}_2$ приводит к отклонению ориентации осей симметрии кристалла от равновесных. Переход через точку фазового ориентационного превращения с ростом температуры обычно сопровождается появлением спонтанной деформации (см. [6]). Из эксперимента следует, что дальний порядок во взаимных ориен-

тациях ортомолекул ниже температуры T_c обеспечивает более высокое трение решетки для дислокаций в $n\text{-H}_2$. При этом следует учесть, что с изменением симметрии кристалла в результате фазового перехода ГПУ–ГЦК в $n\text{-H}_2$ и с появлением четырех подрешеток с различиями в ориентациях осей симметрии молекул $o\text{-H}_2$ изменяется структура ядер дислокаций. Вместо единичных дислокаций, существующих при $T > T_c$, в образцах $n\text{-H}_2$ при $T < T_c$ возникают сверхдислокации [7,8] с антифазным вектором смещения $a/2 [110]$ (a – расстояние между ближайшими соседями) и антифазные границы. В случае $n\text{-H}_2$ они разделяют специфические домены поворотного типа [9], характеризующиеся различной ориентацией в них молекулярных осей $o\text{-H}_2$. Такие домены возникают в молекулярных криокристаллах с преобладающим анизотропным ЭКК взаимодействием между молекулами. Это, по-видимому, и приводит к появлению скачка скорости ползучести водорода при переходе через точку фазового перехода T_c . Следует заметить, что в большой степени наблюдаемое поведение величины $\dot{\epsilon}$ аналогично обнаруженным изменениям механических свойств (например, микротвердости) тяжелых молекулярных кристаллов типа C_{60} в их точке фазового превращения [6,10].

Авторы глубоко признательны В. Г. Манжेलю, М. А. Стржемечному, М. И. Багацкому, В. Д. Нацки и А. И. Прохвятилову за полезные замечания, а также И. В. Легченковой за помощь в оформлении результатов работы.

1. А. Бейзер, *Основные представления современной физики*, Атомиздат, Москва (1973).
2. *Криокристаллы*, Б. И. Веркин, А. Ф. Прихотько (ред.), Наукова Думка, Киев (1983); *Physics of Cryocrystals*, V. G. Manzhelii and Yu. A. Freiman (eds.), AIP PRESS, Woodbury, New York (1996).
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 (1996).
4. В. А. Романуша, А. В. Леонтьева, А. Ю. Прохоров, *ФНТ* **12**, 545 (1986); А. В. Леонтьева, А. Д. Алексеев, В. А. Романуша, В. А. Стрельцов, А. Ю. Прохоров, Л. В. Степанчук, Л. А. Ващенко, *ФНТ* **15**, 46 (1989).
5. В. I. Verkin, V. G. Manzhelii, V. N. Grigoriev, V. A. Koval', V. V. Pashkov, V. G. Ivantsov, O. A. Tolkacheva, N. M. Zvyagina, and L. I. Pastur, *Handbook of Properties of Condensed Phases of Hydrogen and Oxygen*, Hemisphere Publishing Corporation, New York, Washington, Philadelphia, London (1990).
6. В. Д. Нацки, С. В. Лубенец, Л. С. Фоменко, *ФНТ* **22**, 337 (1996).
7. Д. Н. Большуткин, Ю. Е. Стеценко, Л. А. Индан, А. А. Худогенная, *Исследование ползучести твердых водорода и дейтерия*, в кн.: *Физические процессы пластической деформации при низких температурах*, Наукова Думка, Киев (1974), с. 345.

8. Ю. Е. Стеценко, Д. Н. Большуткин, Л. А. Индан, *ФТТ* **12**, 3636 (1970).
9. В. В. Белоцерковский, М. А. Стржемечный, *ФНТ* **15**, 520 (1989).
10. Л. С. Фоменко, В. Д. Нацик, С. В. Лубенец, В. Г. Лирицман, Н. А. Аксенова, А. П. Исакина, А. И. Прохвятилов, М. А. Стржемечный, Р. С. Руофф, *ФНТ* **21**, 465 (1995).

The influence of orientational phase transformation on low-temperature creep of n-H₂

L. A. Alekseeva, Yu. E. Stetsenko, Yu. V. Butenko, and A. A. Solodovnik

The low-temperature stationary creep of solid natural hydrogen which has been grown in polycrystalline shape was researched. The phase transition point T_c has been included to the treating temperature range 1.4–4.2 K. The jump-like discontinuous change of stationary creep rate value at temperature T_c was revealed, that can be attributed to n-H₂ lattice rigidity increasing in result of orthomolecules orientational ordering.