Физика низких температур. 1995, т. 21, № 6, с. 678–680 УДК 539.2

Влияние тяжелой примеси неона на квантовую диффузию в твердом водороде

И. Я. Минчина, М. И. Багацкий, В. Г. Манжелий, П. И. Муромцев

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

Статья поступила в редакцию 2 декабря 1994 г., после переработки 16 января 1995 г.

Калориметрическим методом исследована квантовая диффузия в твердом водороде, содержащем 0,02–0,06 мол.% неона, в интервале температур 1–3 К. Обнаружено, что примеси неона при указанных концентрациях ускоряют квантовую диффузию в водороде. Эффект ослабевает с повышением температуры.

Калориметричним методом досліджено квантову дифузію у твердому водню, що містить у собі 0,02–0,06 мол.% неону, в інтервалі температур 1–3 К. Виявлено, що домішки неону в зазначених концентраціях прискорюють квантову дифузію у водні. Ефект слабіє з підвищенням температури.

Квантовая диффузия (или, точнее, конфигурационная релаксация) в твердом водороде была открыта в 1968 году Амштутцем, Томпсоном и Мейером [1] при исследовании ЯМР-спектров слабых растворов ортомодификации в параводороде при гелиевых температурах. В дальнейшем влияние орто–пара состава, температуры и давления на характерное время конфигурационной релаксации τ изучалось различными методами. Создавая (путем изменения температуры за время $t \ll \tau$) неравновесное пространственное распределение ортомолекул (o-H_2), следили за скоростью конфигурационной релаксации по временному изменению физических свойств, чувствительных к указанному распределению. Исследовались ЯМР, СВЧ, ИК спектры, зависимость $(\partial P/\partial T)_V$, теплоемкость, спин-ядерная конверсия и теплопроводность (см. [2] и цитируемую в ней литературу, а также [3–5]). Квантовая диффузия в твердом дейтерии была обнаружена в работе [6].

Ряд принципиальных вопросов относительно поведения характерного времени конфигурационной релаксации τ и механизмов релаксации уже решен. В частности, экспериментально показано [5–7], что в твердых водороде и дейтерии доминирующим механизмом, обеспечивающим конфигурационную релаксацию, является не перенос массы, а туннельный перенос углового момента молекулы. Существенный вклад в понимание механизмов квантовой диффузии в водородах внесли теоретические работы [8–13].

К слабо изученным аспектам конфигурационной релаксации в водородах относится влияние на нее примесей. Роберте и Даунт [14], исследовавшие теплоемкость твердых растворов H_2–D_2, пришли к выводу, что 15% дейтерия уже полностью подавляют квантовую диффузию в твердом водороде. Между тем проведенные в нашей лаборатории исследования квантовой диффузии в твердых растворах H_2–D_2 с концентрацией дейтерия 2–30 мол.% при $T > 0{,}5$ К показали, что даже при 30% D_2 увеличение τ не превышает 70% [15]. Более того, при 2% D_2 наблюдается даже некоторое уменьшение τ по сравнению с чистым водородом, что свидетельствует о существовании пока непонятного механизма стимулирования квантовой диффузии примесью.

Представлялось естественным исследовать влияние на квантовую диффузию в водороде изотопической примеси с бо́льшим молекулярным весом, чем у дейтерия. Использование трития затруднено вследствие его радиоактивности. В настоящей работе в качестве примеси использовался неон, параметры потенциала Леннард-Джонса которого близки к соответствующим параметрам водорода, что позволяет считать неон в водороде квазиизотопической примесью [16]. Отношение масс атома неона и молекулы водорода, равное десяти, позволяет надеяться на существенный примесный эффект.

В настоящей работе были исследованы растворы H_2–Ne с концентрацией Ne равной 0,02; 0,04 и 0,06 мол.% в интервале температур 1–3 К. Провести измерения ниже 1 К не удалось, так как в окрестности $T = 0{,}9$ К была обнаружена область неустойчивости раствора, что проявлялось в тепловыделении, затрудняющем измерения. Этот эффект требует специального изучения. В качестве матриц использовался параводород с концентрациями ортомодификации 0,5 и 1 мол.%.

© И. Я. Минчина, М. И. Багацкий, В. Г. Манжелий, П. И. Муромцев, 1995

Для исследований использовался вакуумный адиабатический калориметр, устройство которого описано в работе [2]. Измерение теплоемкости осуществлялось методом импульсного нагрева. Водород содержал 0,015 мол.% D_2 и менее 0,01 мол.% неизотопических примесей. При получении параводорода в катализаторе $Fe(OH)_3$ происходит дополнительная очистка водорода. Смесь готовили в газовой фазе при комнатной температуре. Параводород с заданной концентрацией ортомодификации получали так же, как описано в [2]. Для приготовления смеси с концентрациями неона 0,02–0,06 мол.% использовали специально разработанный для этой цели манометр Мак-Леода. Это позволило нам готовить смеси с минимальными потерями вещества. Концентрации компонентов раствора рассчитывали по *PVT*-данным. Ошибка в определении концентрации неона составляет ~ 10% от концентрации Ne. Масса образца ≈ 0,5 моля. Ошибка в определении массы 0,2%.

Конденсация смесей p-H_2—0,5% o-H_2—0,02% Ne и p-H_2— 1% o-H_2—0,06% Ne проводилась при $T \approx$ ≈ 15 K. Получение растворов p-H_2—0,05% o-H_2—0,04% Ne и p-H_2—0,5% o-H_2—0,06% Ne осуществлялось непосредственно в калориметре при добавлении необходимого количества Ne к раствору p-H_2—0,5% o-H_2 — 0,02% Ne

Установление конфигурационного равновесия в твердом H_2 происходит за счет пространственного перераспределения молекул o-H_2. При этом образуются (или распадаются) кластеры из двух и более молекул o-H_2, теплоемкость которых существенно превышает теплоемкость уединенных молекул ортоводорода [15,17], что сказывается на теплоемкости образца.

На рис. 1 представлены результаты определения характерного времени установления конфигурационного равновесия τ, полученные методом временной зависимости теплоемкости (ВЗТ), подробно описанным в [2]. На этом же рисунке приведены усредненные данные о τ для чистого водорода с содержанием ортомодификации 0,5 и 1%, полученные ранее в работе [2] и воспроизведенные для p-H_2—0,5% o-H_2 в настоящей работе, и раствора H_2–D_2 с содержанием дейтерия 2% [15].

В результате проведенных исследований установлены следующие особенности влияния тяжелой примеси Ne на конфигурационную релаксацию ортомолекул H_2 в растворах H_2–Ne.

1. Отчетливо наблюдается уменьшение τ по сравнению с чистым H_2 в области температур 1–1,5 K, которое составляет около 30%. Такое же уменьшение τ в H_2 достигается, как следует из работы [15],

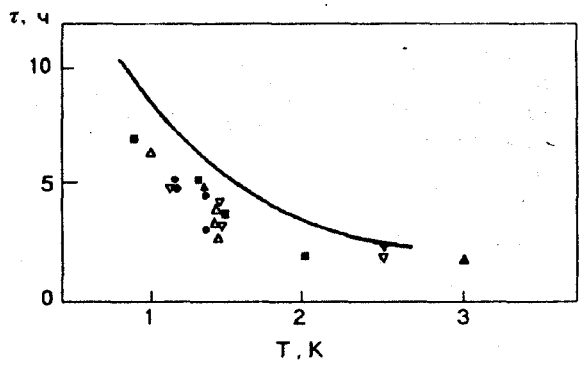

Рис. 1. Температурная зависимость экспериментальных значений характерного времени τ установления конфигурационного равновесия в ортоподсистеме в растворах p-H_2–n % o-H_2–x% Ne. Результаты настоящей работы: △ — n = 0,5%, x = 0,02%; ▽ — n = 0,5%, x = 0,04%; ● — n = 0,5%, x = = 0,06%; ▲ — n = 1%, x = 0,06%; ■ — раствор p-H_2— 0,5% o-H_2—2% D_2 (результаты работы [15]). Линия — усредненные значения τ для чистого H_2 из работы [2].

при введении 2% D_2, т.е. эффект, приходящийся на единицу введенной примеси, в случае Ne, как минимум, в 30 раз больше. Следует отметить, что в растворах Ne в H_2 отношение молекулярных весов примеси и матрицы в 5 раз больше, чем в случае растворов D_2–H_2. При повышении температуры эффект ослабевает, исчезая при $T \approx 2$ K в пределах погрешности эксперимента. Возможно также, что концентрационная зависимость τ от содержания Ne, как и в случае примеси дейтерия, проходит через минимум. Если данные для исследованных концентраций неона располагаются в области пологого минимума, то может создаться впечатление независимости τ от концентрации.

2. Зависимость τ от температуры слабее, чем для водорода.

3. Не наблюдается заметная зависимость τ от концентрации вводимой примеси. В связи с этим можно предположить, что предельная растворимость Ne в H_2 не превышает 0,02%.

Механизм влияния тяжелой изотопической примеси пока не ясен. Вызванная примесями деформация решетки приводит к сдвигу уровней спектра ближайших и более отдаленных пар ортомолекул, что, в свою очередь, должно повлиять на скорость квантовой диффузии. Однако для определения знака и величины эффекта требуется детальное теоретическое рассмотрение.

Исходя из независимости τ от концентрации Ne оценим среднее арифметическое значение $\bar{\tau}$ в окрестности T = 1,48 K, среднеквадратичную ошибку отдельного измерения $\Delta\tau$ и среднеквадратичную ошибку среднего арифметического $\overline{\Delta\tau}$. Поскольку сопоставляемые значения τ раствора Ne—H_2 и чистого H_2 получены одинаковым мето-

дом с использованием одной и той же экспериментальной установки, надежность заключения о понижении τ определяется случайной ошибкой. При $T \approx 1{,}48$ K по результатам шести измерений получены следующие значения: $\bar{\tau} = 3{,}58$, $\Delta\tau = 0{,}62$, $\overline{\Delta\tau} = 0{,}25$.

Сопоставляя разность значений τ для раствора Ne—H_2 и чистого H_2 с величинами среднеквадратичных ошибок, можно утверждать, что эффект ускорения квантовой диффузии в результате введения в водород примесей неона установлен достаточно надежно.

В заключение позволим себе высказать следующие соображения. В области температур 0,4–2 K приведенные в литературе [1,5] значения τ ниже значений, полученных в нашей лаборатории [2,3]. Одной из возможных причин понижения τ может быть присутствие в водороде небольшого количества примесей. К сожалению, в указанных публикациях чистота используемого водорода не указана.

Авторы благодарны М. А. Стржемечному и участникам семинара отдела тепловых свойств криокристаллов за обсуждение результатов.

Исследования, проведенные в этой работе, стали возможными благодаря гранту № U9R000 Международного научного фонда, гранту Американского физического общества U63 и финансированию Государственным комитетом Украины по вопросам науки и технологиям (проект «Релаксация» № 2.2/149).

1. L. I. Amstutz, J. R. Thompson, and H. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1175 (1968).
2. И. Я. Минчина, М. И. Багацкий, В. Г. Манжелий, А. И. Кривчиков, *ФНТ* **10**, 1051 (1984).
3. Б. Я. Городилов, И. Н. Крупский, В. Г. Манжелий, О. А. Королюк, *ФНТ* **12**, 326 (1986).
4. B. Ya. Gorodilov and V. B. Kokshenev, *J. Low Temp. Phys.* **81**, 42 (1990).
5. X. Li, Clarkson and H. Meyer, *J. Low Temp. Phys.* **78**, 335 (1990).
6. М. И. Багацкий, А. И. Кривчиков, В. Г. Манжелий, И. Я. Минчина, П. И. Муромцев, *ФНТ* **13**, 1001 (1987).
7. А. И. Кривчиков, М. И. Багацкий, В. Г. Манжелий, И. Я. Минчина, П. И. Муромцев, *ФНТ* **15**, 3 (1989).
8. R. Oyarzun and J. Van Kranendonk, *Can. J. Phys.* **50**, 1494 (1972).
9. R. Oyarzun and J. Van Kranendonk, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 646 (1971).
10. В. Б. Кокшенев, М. А. Стржемечный, *ФНТ* **2**, 1076 (1976).
11. J. M. Delrieu and N. S. Sullivan, *Phys. Rev.* **23**, 3197 (1981).
12. М. А. Стржемечный, О. И. Токарь, *ФНТ* **10**, 403 (1984).
13. М. А. Стржемечный, О. И. Токарь, *ФНТ* **13**, 553 (1987).
14. R. G. Roberts and J. G. Daunt, *J. Low Temp. Phys.* **6**, 97 (1972).
15. М. И. Багацкий, И. Я. Минчина, В. Г. Манжелий, А. И. Кривчиков, *ФНТ* **12**, 343 (1986).
16. Т. Н. Анцыгина, Б. Я. Городилов, Н. Н. Жолонко, А. И. Кривчиков, В. Г. Манжелий, В. А. Слюсарев, *ФНТ* **18**, 417 (1992).
17. T. Nakamura, *Progr. Theor. Phys. (Kyoto)* **14**, 135 (1955).

Influence of heavy neon impurity on quantum diffusion in solid hydrogen

I. Ya. Minchina, M. I. Bagatskii, V. G. Manzhelii, and P. I. Muromtsev

Quantum diffusion in solid hydrogen, containing 0.02–0.06 mol % neon, in the temperature range 1–3 K has been investigated by the calorimetrical method. It was discovered that the neon impurity at the said concentration accelerates quantum diffusion in hydrogen. The effect weakens with temperature increase.