Физика низких температур, 1996, т. 22, № 1, с. 52–57 УДК 539.2

Влияние тяжелой примеси неона на теплоемкость твердого параводорода

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

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail:bagatskii@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 8 августа 1995 г.

В области температур 1–8 К исследована теплоемкость при равновесной упругости пара твердых растворов p-H_2—o-H_2—Ne с концентрациями ортоводорода $5\cdot10^{-3}$–1,3 мол.% и неона 0,02–0,25 мол.%. Определена избыточная теплоемкость растворов ΔC относительно теплоемкости параводорода. Температурная зависимость ΔC имеет немонотонный характер и при $T = 5{,}7$ К проходит через максимум. При температурах 1–8 К $\Delta C(T)$ не зависит от концентрации неона. Сделан вывод, что предельная растворимость Ne при гелиевых температурах не превышает 0,02%. Высказано предположение, что аномальное поведение $\Delta C(T)$ при $T > 3$ К обусловлено изменением расположения молекул водорода вблизи атомов неона.

В області температур 1–8 К досліджено теплоємність при рівноважній пружності пару твердих розчинів p-H_2—o-H_2—Ne з концентраціями ортоводню $5\cdot10^{-3}$–1,3 мол.% та неону 0,02–0,25 мол.%. Визначено надмірну теплоємність розчинів $\Delta C(T)$ порівняно з теплоємністю параводню. Температурна залежність ΔC має немонотонний характер і при $T = 5{,}7$ К проходить через максимум. При температурах 1–8 К $\Delta C(T)$ не залежить від концентрації неону. Зроблено висновок, що границя розчинності неону при гелієвих температурах не перевищує 0,02%. Висловлено припущення, що аномальну поведінку $\Delta C(T)$ при $T > 3$ К обумовлює зміна розташування молекул водню біля атомів неону.

Введение

Настоящее исследование было предпринято в надежде детально изучить особенности влияния тяжелой примеси на теплоемкость квантового кристалла. В работах [1–3] теоретически показано, что наличие тяжелых примесей приводит к возникновению квазилокальных частот в фононном спектре гармонического кристалла. С увеличением отношения масс частиц примесей и матрицы (m'/m) примесный эффект в теплоемкости кристалла возрастает и смещается в область низких температур. В случае гармонических (классических) кристаллов этот эффект исследован достаточно полно экспериментально и теоретически. В то же время изучение влияния тяжелых примесей на свойства квантовых кристаллов, являющихся сильно ангармоничными уже при $T = 0$, находится в начальной стадии. Качественное теоретическое рассмотрение [4–8] показало, что введение тяжелых примесей (даже изотопических) в ангармонический кристалл приводит к усилению эффективных силовых постоянных и соответственно к ослаблению примесного эффекта в теплоемкости [9] по сравнению с аналогичным эффектом в классическом кристалле при равном значении m'/m. Экспериментальное подтверждение этого качественного вывода получено при исследовании теплоемкости твердого раствора ортодейтерия в параводороде [10]. Однако следует отметить, что результаты изучения теплопроводности растворов Ne в p-H_2 удалось качественно объяснить без учета перенормировки силовых постоянных [11]. Влияние тяжелых примесей на теплоемкость квантовых кристаллов не следует сводить только к проявлениям квазилокальных колебаний. Обусловленная тяжелыми примесями дилатация решетки [12,13], изменения параметров квантовой диффузии [14], а также изменение локальной симметрии решетки вблизи атомов примесей [15] могут повлиять на теплоемкость.

Твердые растворы неона в параводороде очень удобны для изучения динамики квантовых кристаллов с тяжелыми примесями. Во-первых, примесные эффекты в таких растворах должны быть сравнительно велики из-за большого значения m'/m (~10). Во-вторых, в такой системе действуют центральные межмолекулярные силы. И наконец, можно считать с хорошим приближением, что неон в параводороде является изотопической примесью, так как параметры межмолекулярных потенциалов для этих веществ очень близки [16]. Два последних преимущества, облегчающие интерпретацию результатов, относятся и к твердым растворам Ne—HD и Ne—o-D_2, однако по значениям m'/m и квантовости матрицы эти системы уступают раствору Ne—p-H_2. Квантовая диффу-

© М. И. Багацкий, И. Я. Минчина, В. Г. Манжелий, 1996

зия в твердом водороде делает поведение раствора Ne—p-H_2 более сложным по сравнению с растворами Ne—HD и Ne—o-D_2, но одновременно открывает перед исследователем новые возможности для его изучения [14].

Первое исследование теплоемкости раствора Ne—p-H_2 было выполнено при сравнительно высоких концентрациях неона (0,5 и 2%) [17]. Современные исследования [11–14,18,19] свидетельствуют о гораздо более низкой предельной равновесной растворимости неона в водороде (см. ниже). Это дает основание сомневаться в том, что образцы, используемые в [17], были однофазными. Такие же сомнения возникают и относительно однофазности системы Ne—o-D_2, теплоемкость которой изучалась в работе [20] при концентрациях Ne до 4%.

Таким образом, необходимы новые исследования теплоемкости раствора Ne—p-H_2. На первом этапе кажется целесообразным избегать использования неравновесных образцов, поведение которых может сильно зависеть от предыстории. Такие образцы с концентрацией примеси, превышающей предельную, обычно получают кристаллизацией из газовой фазы (минуя жидкую фазу) при низких температурах.

Методика измерений

С использованием адиабатического калориметра [21] определены теплоемкости твердых растворов неона в водороде с концентрациями неона в интервале 0,02–0,25 мол.% и концентрациями ортоводорода в интервале $5\cdot10^{-3}$–1,3 мол.%. Измерения выполнены при равновесном давлении пара в области температур 1–7 K. Состав исследованных образцов приведен в таблице.

Таблица

Состав исследованных растворов p-H_2—o-H_2—Ne

Номер образца	Концентрация, мол.%	
	Ne	o-H_2
1	0,021	0,51
2	0,040	0,51
3	0,060	0,51
4	0,060	1,04
5	0,250	0,21
6а	0,250	$5\cdot10^{-3}$
6б	0,250	$5\cdot10^{-3}$
7	0,250	1,31

Исходный орто-пара состав водорода (0,21 или $5\cdot10^{-3}$ мол.% o-H_2) получали, выдерживая в течение суток водород в катализаторе $Fe(OH)_3$ при постоянной температуре кипения или тройной точки водорода. В дальнейшем требуемую в растворе концентрацию o-H_2 получали, добавляя необходимое количество нормального водорода. Используемый водород содержал 0,015 мол.% D_2 и менее 0,01 мол.% неизотопических примесей. Неон имел природный изотопный состав. Количество других примесей в Ne не превышало 0,01%. Концентрации компонентов в растворе и массу образцов рассчитывали по PVT-данным. Ошибка в определении концентрации неона не превышала 10%. Погрешность определения массы образца составляла 0,2%. Погрешность измерений теплоемкости составляла ± 3% при 1 K, ± 2% при 2 K и не превышала ± 1% при $T > 3$ K.

Образцы № 1, 4, 5 и 6б массой 0,55–0,58 моля кристаллизовали из жидкой фазы в течение примерно 1 ч. Образцы № 2, 3 и 7 получали плавлением образцов № 1, 2 и 6б соответственно с добавлением в расплав необходимого количества неона или нормального водорода и повторной кристаллизацией. Во всех случаях перед кристаллизацией жидкий раствор гомогенизировался неоднократным нагревом до 20 K и последующим охлаждением до 14 K. Образец № 6а (масса 0,55 моля) был единственным, полученным кристаллизацией непосредственно из газовой фазы при температуре около 10 K. Образец № 6б получили, переплавив образец № 6а без изменения состава.

Отметим, что образцы № 1–4 использовали в [14] при исследовании квантовой диффузии (нумерация этих образцов в настоящей работе и в [14] совпадает).

Квантовая диффузия существенно влияет на результаты измерений теплоемкости изучаемых растворов при температурах ниже 4 K и концентрациях ортомодификации 0,21% и более. Приведенные ниже значения теплоемкостей для указанных областей температур и концентраций ортоводорода получены при выполнении двух условий. Во-первых, при каждой температуре измерения образцы выдерживались до начала измерения в течение времени t, превышающего характерное время τ пространственного перераспределения ортомолекул в кристалле в результате квантовой диффузии ($t > 2\tau$). Во-вторых, время единичного измерения теплоемкости было существенно меньше τ. Поэтому установившееся при исходной температуре T равновесное пространственное распределение ортомолекул не успевало реагировать на изменение температуры образца ΔT при калориметрическом нагреве. В соответствии с [22], теплоемкость, определенная в таких условиях, обозначается C^{ef}.

Обсуждение результатов

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости избыточной теплоемкости изучаемых растворов $\Delta C = C - C_1$, где C — теплоемкость растворов, а C_1 — теплоемкость матрицы (параводорода). Значения C и C_1 были экспериментально определены в настоящей работе в одинаковых условиях, что позволило практически исключить вклад систематических ошибок в значения ΔC.

Температурная зависимость ΔC имеет немонотонный характер и проходит через максимум в «высокотемпературной» области исследований (см. рис. 2), для которой собственный вклад ортопримесей (при используемых концентрациях o-H_2) существенно меньше наблюдаемых значений ΔC и монотонно уменьшается с ростом температуры. Абсолютная величина примесного эффекта (~10% при $T = 5{,}7$ K) представляется довольно большой, учитывая сравнительно низкие концентрации Ne. Разброс экспериментальных данных значителен, что вообще характерно для твердых растворов и, по-видимому, связано с некоторой их неоднородностью. Однако максимальное различие в значениях ΔC для образцов с разной концентрацией неона близко к максимальному разбросу значений ΔC для одного и того же образца. Несколько бо́льшие значения ΔC для образцов с максимальной концентрацией неона (0,25%) мы попытаемся объяснить ниже. Важно подчеркнуть, что в пределах указанного разброса данных на экспериментально определяемую теплоемкость не влияла предыстория образца, в частности охлаждение или нагрев образеца перед измерением.

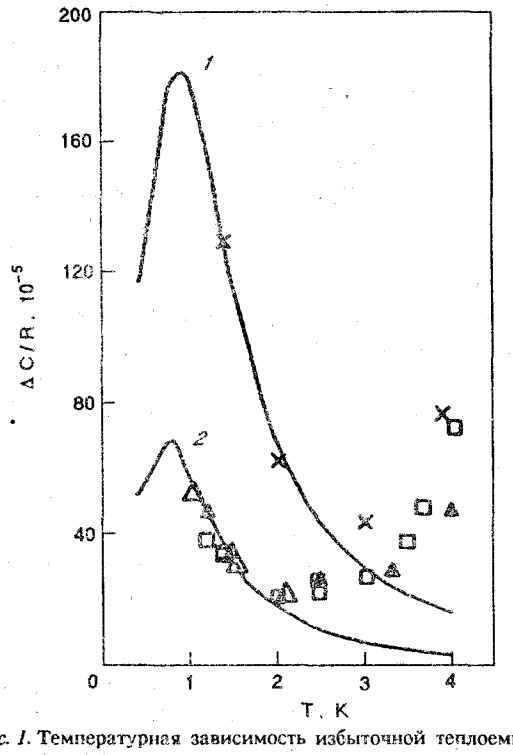

Рис. 1. Температурная зависимость избыточной теплоемкости ($\Delta C = C - C_1$) растворов p-H_2—o-H_2—Ne. Эксперимент: △ — образец № 1 (0,5% o-H_2; 0,02% Ne), ▲ — образец № 2 (0,5% o-H_2; 0,04% Ne), □ — образец № 3 (0,5% o-H_2; 0,06% Ne), × — образец № 4 (1,0% o-H_2; 0,06% Ne). Расчет C^{ef}: *1* — 1,0 мол.% o-H_2; *2* — 0,5 мол.% o-H_2.

Как видно из рис. 2, при $T > 3$ K величина ΔC не зависит от концентрации неона и ортоводорода. В случае неона это можно объяснить, предположив, что предельная его растворимость в твердом водороде не превышает минимальной концентрации Ne в исследуемых растворах и что неон, выпавший из раствора при кристаллизации или охлаждении образцов, вносит малый вклад в ΔC.

Существующая информация о предельной растворимости неона в водороде в массивных образцах противоречива. Согласно фазовой диаграмме H_2—Ne [18], растворимость Ne в H_2 при температуре эвтектики ниже 0,2%, рентгеновские исследования в интервале температур 5–15 K в качестве верхнего предела дают величину 0,5% [12,13]. Из результатов работы [11] следует, что при гелиевых температурах растворимость Ne в H_2 не превышает 0,05%. Отметим, что в [12,13] твердые образцы выращивали непосредственно из газовой фазы и получаемые растворы могли быть неравновесными. В недавней работе по измерению теплопроводности [19] сделан вывод, что предельная растворимость Ne в H_2 составляет приблизительно 0,01%. Из измерений квантовой диффузии [14] следует, что растворимость Ne в p-H_2 не превышает 0,02%.

Таким образом, высказанное выше предположение о предельной растворимости неона согласуется с данными современных исследований [11–14,18,19]. Для полуколичественных оценок будем в дальнейшем использовать в качестве предельной растворимости неона в твердом водороде величину 0,02% . Отметим, что уменьшение этой величины даже в несколько раз не сказывается на сделанных ниже выводах.

Основываясь на значении предельной растворимости 0,02%, оценим вклад неона, выделившегося при фазовом распаде, в теплоемкость. В дебаевском приближении этот вклад для раствора с 0,25% Ne составляет около 0,7% от теплоемкости параводорода и 6% от максимального значения ΔC. Для растворов с более низкими концентрациями неона указанным вкладом можно пренебречь. Введение соответствующей поправки к ΔC уменьшает небольшие систематические превышения теплоемкости растворов с концентрацией неона 0,25% над теплоемкостью растворов с меньшим содержанием неона.

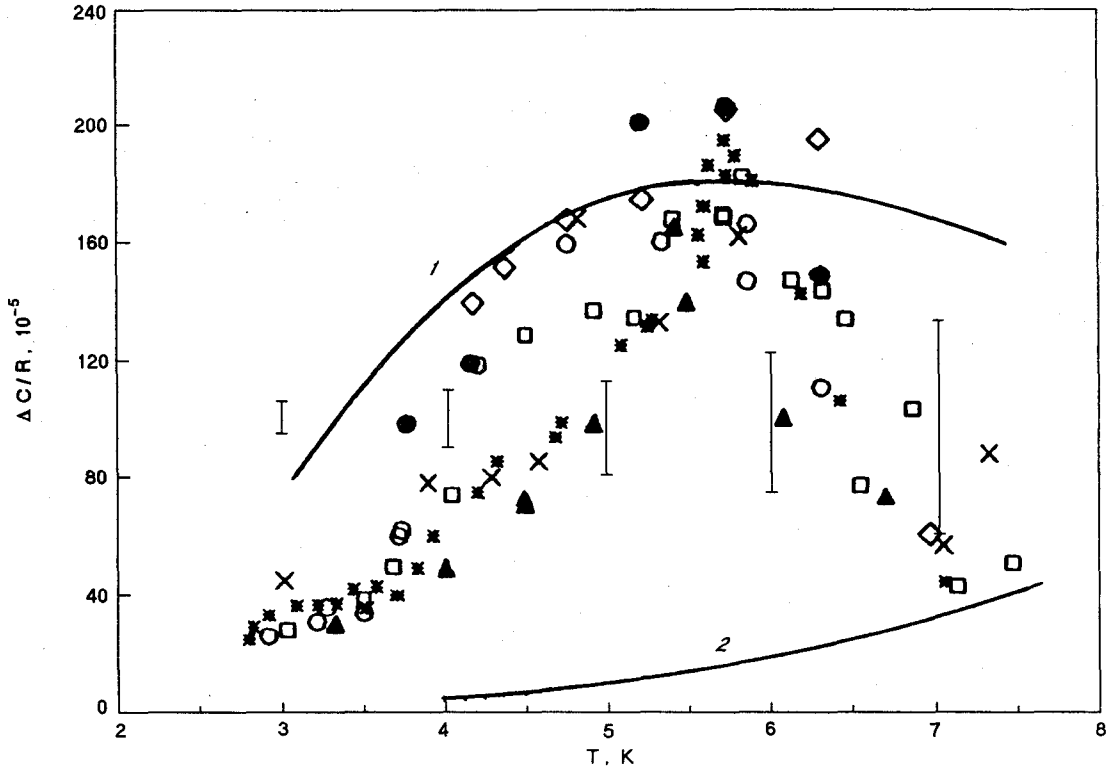

Рис. 2. Температурная зависимость избыточной теплоемкости растворов p-H_2—o-H_2—Ne. Эксперимент: ▲ — образец № 2 (0,5% o-H_2; 0,04% Ne), □ — образец № 3 (0,5% o-H_2; 0,06% Ne), × — образец № 4 (1,0% o-H_2; 0,06% Ne), ○ образец № 6а ($5\cdot10^{-3}$% o-H_2; 0,25% Ne), ● — образец № 6б ($5\cdot10^{-3}$% o-H_2; 0,25% Ne, после плавления образца № 6а); * — образец № 5 (0,21% o-H_2; 0,25% Ne), ◇ — образец № 7 (1,3% o-H_2; 0,25% Ne). Расчет: *1* — теплоемкость Шоттки; *2* — теплоемкость, обусловленная квазилокальными колебаниями (концентрация неона 0,02%), I — погрешность определения ΔC.

Мы уже отмечали, что в нашем случае собственный вклад примесей ортоводорода в теплоемкость при $T > 3$ K незначителен. Независимость ΔC от концентрации ортомодификации в высокотемпературной части интервала исследований (рис. 2) свидетельствует о том, что примесный эффект не обусловлен также взаимодействием неона с ортоводородом [15]. Нетрудно показать, что это взаимодействие при очень малой растворимости неона в водороде не сказывается и при низких температурах. На рис. 1 наряду с экспериментальными данными представлены теоретические кривые, описывающие теплоемкость C^{ef} (смотри выше) ортоподсистемы при 0,5 и 1% o-H_2. Расчет проведен с учетом кластеров, состоящих из двух и трех ортомолекул [22]. Как видно из рис. 1, при самых низких температурах эксперимента ΔC полностью определяется вкладом ортопримесей и не зависит от присутствия неона. Таким образом, приходим к заключению, что вклады ортоводорода и неона в избыточную теплоемкость ΔC можно считать независимыми во всем исследованном интервале температур.

Обсудим особенности и возможные механизмы влияния примеси неона на теплоемкость твердого параводорода. Кривая *2* на рис. 2 представляет вклад квазилокальных колебаний, возникающих в кристалле в результате введения тяжелой примеси. Расчет выполнен в гармоническом приближении для 0,02% изотопической примеси при отношении масс $m'/m = 10$ [23]. Как отмечалось во введении, использование гармонического приближения применительно к квантовому кристаллу дает завышенные значения ΔC. Однако, как видно из рис. 2, даже в этом случае наблюдаемый эффект на порядок больше расчетного и отличается по характеру температурной зависимости.

В пересчете на один атом неона (при растворимости 0,02%) величина ΔC в максимуме достигает $9k$ (k — постоянная Больцмана). Это необычно большое значение примесной теплоемкости, и трудно представить себе энергетический спектр какого-либо вещества, приводящий к такой теплоемкости в случае примеси, не имеющей внутренних степеней свободы. Температурная зависимость ΔC отличается от аналогичной зависимости в случае эффекта Шоттки. Это иллюстрируется теоретической кривой *1* на рис. 2, описывающей

теплоемкость двухуровневой системы (ДУС, вырождение уровней 1;1). Концентрация ДУС и расстояние между уровнями ΔE подбирались так, чтобы совместить положение максимума теоретической кривой с максимумом ΔC. При этом значение концентрации ДУС оказалось в 24 раза больше концентрации растворенного неона (0,02%), а $\Delta E = 15$ K.

Нам представляется разумным связать обнаруженную примесную аномалию теплоемкости с изменением расположения молекул водорода вблизи примесного атома неона. Такое изменение ближнего порядка при повышении температуры должно сопровождаться изменением потенциальной энергии раствора и соответственно возрастанием теплоемкости. Не предлагая конкретной модели явления, мы тем не менее можем качественно оценить правдоподобность сделанного предположения. Кажется естественным сопоставить энергию перегруппировки молекул водорода со скрытой теплотой плавления. Предположим, что обнаруженный эффект обусловлен перестройкой первой координационной сферы вокруг атомов неона. Это означает, что в ней принимает участие около 0,2% общего числа молекул параводорода. Если предположить, что потенциальная энергия такой перестройки, приходящаяся на одну молекулу, равна L/N_0 (L — скрытая теплота плавления, N_0 — число Авогадро), то общее изменение энергии достигает $0{,}002L$. В то же время тепловой эффект, равный площади под кривой $\Delta C(T)$, составляет $0{,}001L$, что удивительно хорошо согласуется.

В литературе описаны различные механизмы перестройки решетки в окрестности примесных частиц. В ряде работ [24–27] наблюдали локальный фазовый переход ГЦК — ГПУ, вызванный введением примеси. Область, охватываемая таким фазовым переходом, может включать около 10^3 молекул [27]. Необходимая для указанной перестройки энергия невелика, поскольку различие в энергиях плотноупакованных ГПУ и ГЦК решеток составляет 0,01%. В системе неон — водород этот механизм маловероятен несмотря на то, что энергия, необходимая для его реализации, близка к величине оцененного нами теплового эффекта. Во-первых, на существование такого эффекта не указывают рентгеновские эксперименты [12,13]. Во-вторых, локальный фазовый переход проявляется в более узком интервале температур [26,27].

В принципе, возможно образование комплексов $Ne(H_2)_n$, подобных описанным в работах [28–30] комплексам $Ne(^4He)_n$. Разрушения таких комплексов с повышением температуры могут быть причиной аномалий теплоемкости. В работах [12,13] было высказано соображение о том, что в твердых растворах неона в параводороде молекулы первой координационной сферы сближаются с примесным атомом, тогда как молекулы второй координационной сферы удаляются от него. Этот эффект обусловлен квантовостью кристалла и приводит к образованию как бы комплексов $Ne(H_2)_{12}$. После количественных расчетов энергии таких комплексов можно будет судить о том, связана ли с ними наблюдаемая нами особенность теплоемкости.

Авторы благодарны М. А. Стржемечному и А. И. Прохватилову за плодотворную дискуссию.

Исследования, проведенные в этой работе, стали возможными благодаря финансированию Государственным Комитетом по вопросам науки и технологий (проект «Релаксация» № 2.2/149) и грантам № U9R000; № U9R200 Международного научного фонда.

1. Ю. М. Каган, Я. Иосилевский, *ЖЭТФ* **44**, 259 (1962).
2. Ю. М. Каган, Я. Иосилевский, *ЖЭТФ* **45**, 819 (1963).
3. R. Brout and W. Visscher, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 54 (1962).
4. C. M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 778 (1969).
5. C. M. Varma, *Phys. Rev.* **A4**, 313 (1971).
6. R. D. Nelson, and W. M. Hartmann, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1261 (1972).
7. Г. С. Завт, С. П. Райфман, *Письма в ЖЭТФ* **15**, 738 (1972).
8. Г. С. Завт, *ФТТ* **25**, 3225 (1983).
9. А. П. Жернов, Г. Р. Аугст, *ФТТ* **9**, 2196 (1967).
10. М. И. Багацкий, И. Я. Минчина, В. Г. Манжелий, А. И. Кривчиков, *ФНТ* **12**, 343 (1986).
11. Т. Н. Анцыгина, Б. Я. Городилов, Н. Н. Жолонко, А. И. Кривчиков, В. Г. Манжелий, В. А. Слюсарев, *ФНТ* **18**, 417 (1992).
12. А. С. Барыльник, А. И. Прохватилов, М. А. Стржемечный, Г. Н. Щербаков, *ФНТ* **19**, 625 (1993).
13. А. С. Барыльник, А. И. Прохватилов, Г. Н. Щербаков, *ФНТ* **21**, 787 (1995).
14. И. Я. Минчина, М. И. Багацкий, В. Г. Манжелий, П. И. Муромцев, *ФНТ* **21**, 678 (1995).
15. В. Б. Кокшенев, *ФНТ* **2**, 236 (1976).
16. В. Г. Манжелий, М. А. Стржемечный, в кн: *Криокристаллы*, ч. 1, Наукова думка, Киев (1983).
17. V. G. Manzhelii, V. A. Popov, G. P. Chausov, and L. I. Vladimirova, *J. Low Temp. Phys.* **14**, 397 (1974).
18. Н. Г. Березняк, А. А. Шейнина, Л. В. Карнацевич, *УФЖ* **19**, 668 (1974).
19. Б. Я. Городилов, А. И. Кривчиков, В. Г. Манжелий, Н. Н. Жолонко, О. А. Королюк, *ФНТ* **21**, 723 (1995).
20. R. J. Roberts, E. Rojas, and J. G. Daunt, *J. Low Temp. Phys.* **34**, 3 (1979).
21. М. И. Багацкий, И. Я. Минчина, В. Г. Манжелий, *ФНТ* **10**, 1039 (1984).
22. И. Я. Минчина, М. И. Багацкий, В. Г. Манжелий, А. И. Кривчиков, *ФНТ* **10**, 1051 (1984).
23. В. И. Пересада, В. В. Толстолужский, *ФНТ* **3**, 789 (1977).
24. С. И. Коваленко, Э. И. Индан, А. А. Солодовник, И. Н. Крупский, *ФНТ* **1**, 1027 (1975).
25. E. Schuberth, M. Creuzburg, and W. Muller-Lierheim, *Phys. Status Solidi* **76**, 301 (1976).
26. Ю. И. Рыбалко, Е. В. Савченко, И. Я. Фуголь, *ФНТ* **11**, 637 (1985).
27. I. Ya. Fugol, Yu. I. Rybalko, and E. V. Savchenko, *Solid State Commun.* **60**, 495 (1986).
28. Е. Б. Гордон, А. А. Пельменов, Е. А. Попов, О. Ф. Пугачев, В. В. Хмеленко, *ФНТ* **15**, 86 (1989).

29. Р. Е. Болтнев, Е. Б. Гордон, И. Н. Крушинская, А. А. Пельменов, Е. А. Попов, О. Ф. Пугачев, В. В. Хмеленко, *ФНТ* **18**, 819 (1992).
30. Е. Б. Гордон, А. А. Пельменов, Е. А. Попов, О. Ф. Пугачев, В. В. Хмеленко, *ФНТ* **18**, 1365 (1992).

Effect of neon heavy impurity on heat capacity of solid parahydrogen

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

In the temperature range 1–8 K, heat capacity at equilibrium of vapour pressure of solid solutions p-H_2—o-H_2—Ne with the concentrations of orthohydrogen $5\cdot10^{-3}$–1.3 mol.% and neon 0.02–0.25 mol.% has been studied. The excess heat capacity of the solutions ΔC has been determined by subtracting parahydrogen heat capacity. The temperature dependence $\Delta C(T)$ is of nonmonotonic character and at $T = 5.7$ K it passes its maximum. In the temperature range studied, $\Delta C(T)$ does not depend on neon concentration. It has been concluded that the neon limiting solubility at helium temperatures does not exceed 0.02%. It is assumed that anomalous behavior of $\Delta C(T)$ at $T > 3$ K is due to the change of the location of hydrogen molecules near neon atoms.