

Структура и параметр ориентационного порядка твердых растворов Ag–CO₂

М. А. Стржемечный, А. А. Солодовник, С. И. Коваленко

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

Статья поступила в редакцию 27 января 1998 г., после переработки 7 апреля 1998 г.

Проведено электронографическое исследование структурных характеристик твердых растворов Ag–CO₂ во всем интервале взаимных концентраций. Детально исследованы области малых концентраций обоих компонентов и определены относительные избыточные объемы $\Delta v/v$, приходящиеся на примесь CO₂ в твердом Ag ($\Delta v/v \approx 0,8$) и на примесь Ag в твердом CO₂ ($\Delta v/v \approx 0,28$). Экспериментальные данные и закономерности сравниваются с результатами полуколичественной теории, полученными на основе известных атом-атомных потенциалов. Получено выражение, которое связывает интенсивность сверхструктурных рефлексов I_{super} (в частности, 210) с параметром дальнего ориентационного порядка η : с хорошей точностью $I_{210}^{\text{super}} \propto \eta^2$. Построена экспериментальная зависимость ориентационного параметра порядка η от концентрации аргона для растворов, богатых CO₂.

Проведено електронографічне дослідження структурних характеристик твердих розчинів Ag–CO₂ в усьому інтервалі взаємних концентрацій. Детально досліджено області малих концентрацій обох компонентів і визначено відносні надмірні об'єми $\Delta v/v$, які приходяться на домішку CO₂ у твердому Ag ($\Delta v/v \approx 0,8$) та на домішку Ag в твердому CO₂ ($\Delta v/v \approx 0,28$). Експериментальні дані і закономірності порівнюються із результатами напівкількісної теорії, що були отримані на базі відомих атом-атомних потенціалів. Одержано вираз, який зв'язує інтенсивність надструктурних рефлексів I_{super} (зокрема, 210) з параметром далекого орієнтаційного порядку η : з доброю точністю $I_{210}^{\text{super}} \propto \eta^2$. Встановлено експериментальну залежність орієнтаційного параметру порядку η від концентрації аргону для розчинів, багатих на CO₂.

PACS: 61.14.Rq, 61.43.Fs, 61.50.Ks, 71.55.Jv

1. Введение

Все молекулярные кристаллы, состоящие из линейных молекул, имеют фазы с ориентационным порядком [1]. В большинстве случаев симметрия этих фаз при давлении насыщенных паров описывается группой $Ra3^*$. Физика ориентационного порядка и природа соответствующего фазового перехода (если таковой имеется) в разупорядоченную фазу хорошо изучены как для классического, так и для квантового поведения вращательной подсистемы (см., например, [1]). При легировании

тельно упорядоченной фазы (молекулярный компонент М) частицами «ориентационно нейтральных» модификаций или атомарными примесями (компонент А) происходит разрушение ориентационного порядка. Примеры этого явления можно наблюдать в орто-пара-растворах водорода [3], в сплавах благородных газов с линейными двухатомными [4,5] и трехатомными (CO₂) молекулами [6–8]. Если одну из молекул в ориентационно упорядоченной фазе заменить «ориентационно нейтральным» атомом благородного газа, то на связях этого атома с окружающими молекулами исчезнет

Р
а
щ
а
Исключением является кислород. Кроме того, при высоких давлениях, когда существенную роль начинают играть силы прямого отталкивания [2], обнаружено большое разнообразие фаз с различной позиционной и ориентационной структурой.

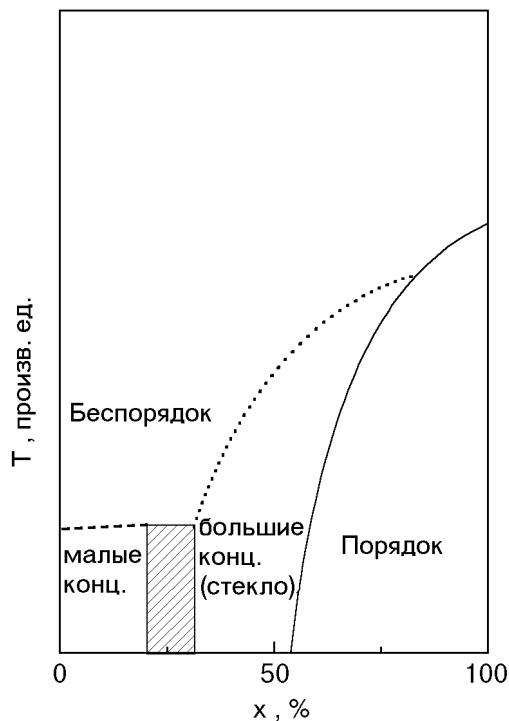
анизотропная компонента взаимодействия, которая и обеспечивает наличие ориентационного порядка во всем ансамбле. Молекулы, окружающие атом, будут находиться в молекулярном поле, интенсивность которого уменьшится на величину, равную $1/z$ от значения в регулярном случае* (z — число ближайших соседей). Физически очевидно, что при определенной концентрации x^{cr} атомов-заместителей ориентационная подсистема потеряет дальний порядок.

Таким образом, криосплавы типа АМ, т.е. состоящие из атомов благородного газа и линейных молекул, представляют собой один из случаев неупорядоченных систем, в которых многокомпонентный порядок (в данном случае — квадрупольный) разрушается при разбавлении частицами, лишенными признака (квадрупольного момента), который и обеспечивает наличие дальнего порядка. Поведение разбавленных упорядочивающихся систем и сама величина критической концентрации x^{cr} зависят от природы дальнего порядка, кристаллической структуры и других факторов. Поэтому изучение любой конкретной системы представляет самостоятельный интерес. Один из типов фазовой диаграммы АМ твердых растворов представлен на рис. 1. Такая диаграмма характерна как для орто-пара-растворов водорода, так и для АМ растворов на базе двухатомного молекулярного компонента. Состояния с ориентационным дальним порядком при больших x сменяются состояниями без дальнего порядка при концентрациях $x \approx 50\%$ и ниже. Эти две области разделены линией фазовых переходов ГПУ–ГЦК. В пределах высококонцентрационных фаз без дальнего порядка понижение температуры приводит к замораживанию ориентаций молекул в состояние, которое носит название квадрупольного стекла [9]. При более низких ($x < 15\%$) концентрациях компонента М имеется область, физические свойства которой определяются характером системы (см. ниже).

Наиболее обстоятельно разрушение чисто квадрупольного упорядочения изучено на при-

* Между атомом (сферической примесью) и молекулой остается анизотропное взаимодействие (АМ) немультимольной природы. В дальнейшем мы будем пренебрегать этим взаимодействием по двум причинам. Во-первых, его интенсивность намного меньше, чем для межмолекулярного (ММ) анизотропного взаимодействия. Во-вторых, это АМ взаимодействие не дает вклад в характерное кристаллическое поле, связанное с гармоникой $P_{20}(\omega)$, где ω — орт ориентации молекулярной оси.

** Особый случай представляют собой сплавы на базе O_2 , где имеется дополнительный сильный вклад в анизотропное взаимодействие, а именно обменное взаимодействие электронных спинов.



[Рис. 1. Типичная фазовая диаграмма АМ твердых растворов. Сплошная линия — кривая фазового перехода ориентационный порядок—беспорядок; штриховая линия — условная граница ориентационного стеклования.

де ориентационно нейтральными частицами являются молекулы в сферически симметричном пара-состоянии. Критическая концентрация в этом случае $x_{para}^{cr} = 45\%$. Термодинамика в области малых орто-концентраций полностью определяется количеством «парных кластеров» близко расположенных орто-молекул (уединенные орто-молекулы вклада в термодинамику не дают).

Разбавленные квадрупольные системы на основе двухатомных молекул N_2 и CO достаточно интенсивно изучаются (см., например, обзоры [4,5,10])**. Одной из причин, затрудняющих исследование этих неупорядоченных систем в макроскопическом однородном твердом растворе, является стремление этих сплавов к распаду на области, богатые соответственно молекулярным и атомарным компонентами. В некоторых случаях [11] границу растворимости в твердом растворе

даже не удается определить — настолько узка область гомогенности. Тем не менее имеется ряд примеров сильно неравновесных сплавов на базе двухатомных молекулярных кристаллов. Для этих систем низкоконтрационная область (см. рис. 1) представляет собой специфическое ориентационно стеклообразное состояние, для которого энергетический спектр является суммой вращательных спектров уединенных молекул, а стохастизация каждого индивидуального спектра происходит в результате дилатационного воздействия всех остальных примесей [12]. Наиболее детально универсальные законы такого стеклообразного состояния изучены на системе $Kr^{14}-N_2$ [10,13].

Одной из характерных особенностей этих двух систем является наличие структурного перехода ГЦК–ГПУ, по всей видимости, провоцируемого сменой фрустрационной энергетики при разбавлении Pd_3 структуры вращательно нейтральными примесями* (см., например, [15]). Таким образом, изучение влияния разбавления в рамках кубической структуры невозможно и эксперимент по ориентационному стеклованию проводится на структуре другой симметрии, для которой вопрос о существовании дальнего порядка, обеспечиваемого квадрупольным взаимодействием, продолжает оставаться открытым.

Использование в качестве молекулярного компонента трехатомных линейных молекул имеет ряд преимуществ, а также интересных отличительных особенностей по сравнению с двухатомными линейными молекулами. Во-первых, можно ожидать, что в этом случае регистрация сверхструктурных отражений в смесях с подавленным дальним порядком окажется надежнее, особенно в электронографии. Во-вторых, затрудненная подвижность как отдельных частиц, так и слоев в случае трехатомных молекул дает возможность получать долгоживущие метастабильные твердые растворы высоких взаимных концентраций. Отсюда и третье преимущество, которое заключается в том, что при всех взаимных концентрациях решетка смеси остается кубической и появляется возможность изучать влияние разбавления на ориентационный порядок в чистом виде. В наших предварительных сообщениях по системам на базе CO_2 с атомарными компонентами Kr [6], Ar [7] и He [8] отмечались эти особенности.

Н

* Мы оставляем в стороне вопрос о равновесности самого перехода. Дискуссию по этому поводу см. в работе [14].

е

нее интересен вопрос о термодинамике в области малых ($x \leq 15\%$) концентраций M , где должно реализоваться стеклообразное состояние с взаимодействием преимущественно косвенного типа (через поля упругих деформаций), тем более что природа вращательного спектра в этом случае должна отличаться от такового для растворов на базе двухатомных молекул. Исследование предельно слабых ($x \sim 1\%$) растворов позволит получить информацию об объемах смешения, которые являются одним из факторов, определяющих величину упругих полей вокруг молекулярной примеси.

Вопрос о возможности стеклообразного поведения в ориентационных состояниях, локализованных на атомарных примесях ориентационно упорядоченной решетки и взаимодействующих через упругие статические поля, остается открытым, хотя имеются экспериментальные данные об аномалиях в теплоемкости твердых растворов АМ типа [16].

Задачей настоящего исследования было детальное изучение структуры сплавов $Ar-CO_2$ во всей области составов. Особое внимание уделялось следующим факторам: малым концентрациям (с обоих концов фазовой диаграммы) для получения объемов смешения при растворении атомов Ar в твердом CO_2 и молекул CO_2 в твердом Ar ; детальному изучению поведения сверхструктурных отражений в зависимости от концентрации аргона и температуры; теоретической оценке величин, имеющих отношение к структурным и энергетическим характеристикам рассматриваемой системы. Полученные экспериментальные данные сравнивались с выводами полуколичественной теории, построенной на основе феноменологических потенциалов. Ряд математических и расчетных вопросов вынесен в Приложения.

2. Методика эксперимента

Исследования проводились методом трансмиссионной электронографии с использованием специального гелиевого криостата. Образцы готовились *in situ* осаждением газообразных смесей при различных температурах конденсации T_d . Температурный интервал исследования — от 6 К до температуры сублимации чистого твердого аргона (28–30 К, в зависимости от толщины). Эффективная толщина

пленок — 80–200 Å. В качестве подложки для напыления образцов применялась поликристаллическая алюминиевая пленка, служившая также внутренним эталоном. Наличие такого эталона при фотографическом методе регистрации обеспечивает более точное определение параметра решетки a . Поскольку мы имели дело с твердыми растворами, кольца на дифракционной картине могли быть (в зависимости от состава) достаточно слабыми и размытыми, что заметно ухудшало точность определения a , которая менялась в пределах от 0,1% до 0,3%.

Состав варьировался во всем интервале взаимных концентраций. Концентрация в газе определялась по парциальному давлению компонентов, измеряемому чувствительным манометром. Для повышения точности измерения давления компонента высокого разбавления при молярных концентрациях аргона x_{Ar} , близких к 0 и 1, был увеличен общий объем приготавливаемой смеси.

Подача газовой смеси под низким давлением (что обеспечивало скорости роста от 1 до 3 Å/с) сводила к минимуму как опасность фракционирования в процессе доставки по коммуникации, находящейся при температуре жидкого азота, так и конденсационный перегрев, способный вызвать неконтролируемое или нежелательное разделение в твердой фазе. Судя по экспериментальным данным, твердые растворы оказывались по приготовлению достаточно однородными (см. обсуждение ниже).

3. Экспериментальные результаты

Анализ электронограмм показал, что во всем диапазоне составов твердые смеси имеют структуру кубической симметрии либо ГЦК для растворов, богатых аргоном, либо $Pd3$ для

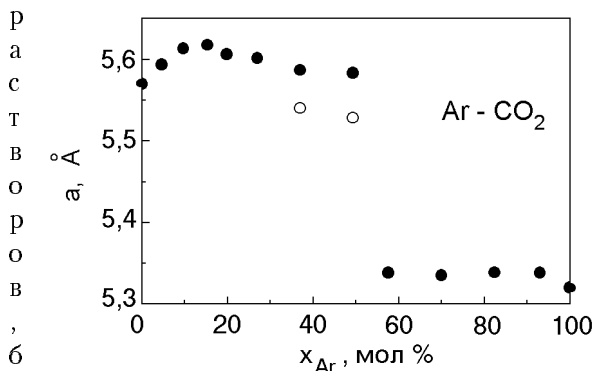


Рис. 2. Параметр решетки твердых смесей $Ag-CO_2$ как функция концентрации аргона при $T = 25$ К. Температура конденсации $T_d = 25$ К. Светлые кружки соответствуют богатой аргоном фазе.

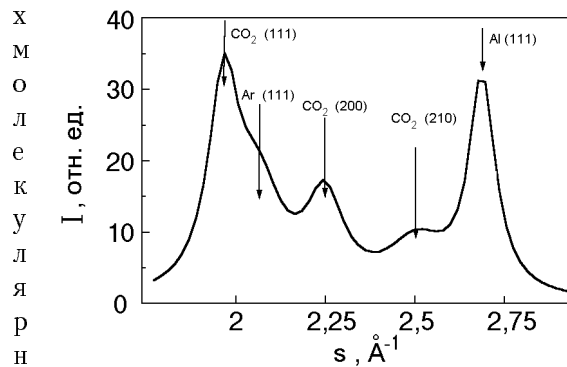


Рис. 3. Участок денситометрического профиля для образца $Ag-CO_2$ с содержанием 37% Ag , $T = 25$ К; $T_d = 25$ К. Вверху обозначены индексы пиков соответствующей дифракционной картины; $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ — модуль вектора дифракции, где θ — брегговский угол; λ — длина волны электрона.

онтом. Отметим несколько особенностей на зависимости параметра решетки растворов от состава (см. рис. 2). Представленный набор можно условно разбить на три области. Для твердых растворов с преобладанием двуокиси углерода ($0 \leq x_{Ar} \leq 35\%$) наблюдается один набор $Pd3$ рефлексов, которые дают параметр решетки, заметно изменяющийся с концентрацией примеси аргона. Сам этот факт, а также качественный теоретический анализ (см. разд. 4), дают основания считать, что в этом случае мы имеем дело с распределением примесей, близким к гомогенному, по крайней мере до концентраций аргона $\sim 10\%$. При концентрациях, близких к эквимольной ($35\% \leq x_{Ar} \leq 55\%$), на фоне набора рефлексов, отвечающих растворам на базе CO_2 , можно было выделить ряд рефлексов, которые мы приписали фазе, богатой аргоном. Характерный вид денситограмм образца CO_2-Ag (37% Ag) в области главных рефлексов показан на рис. 3. Грубая оценка с использованием значения для избыточного объема (см. ниже) дает возможность утверждать, что эти рефлексы могут соответствовать растворам на основе аргона с относительно высокой (около 15%) концентрацией компонента М. Таким образом, только в этой промежуточной относительно узкой области составов можно говорить о классическом распаде растворов. В области больших концентраций аргона ($60\% \leq x_{Ar}$) мы наблюдали один набор рефлексов, причем параметр решетки растворов оказался мало зависящим от состава, за исключением очень узкой области ($x_{CO_2} \leq 3\%$), где наблюдалась относительно слабая зависимость $a(x_{CO_2})$.

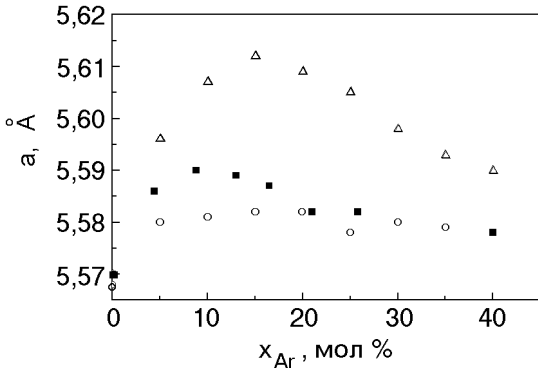


Рис. 4. Параметр решетки твердых смесей Ar-CO₂ как функция концентрации аргона для трех значений температуры конденсации T_d , К: 6 (кружки), 15 (квадраты) и 25 (треугольники).

ностью твердых растворов является отмеченная нами ранее [7] немонотонная зависимость параметра решетки (и молярного объема) от состава при невысоких разбавлениях аргоном (от 0 до 25% Ar) при температуре конденсации $T_d = 25$ К. Для выяснения природы этой немонотонности мы провели эксперименты при более низких $T_d = 6$ К и 15 К. Полученные результаты представлены на рис. 4. Видно, что характер кривых $a(x_{Ar})$ сохраняется, хотя сам эффект модифицируется: с понижением T_d высота максимума заметно снижается, а сам максимум смещается в сторону меньших значений x_{Ar} . Авторы не имеют объяснения этого эффекта.

Как уже упоминалось выше, одной из наших задач было тщательное измерение зависимости параметров решетки a (молярных объемов) смесей при малых концентрациях либо А, либо М компонента. При малых концентрациях Ar предположительно однородные растворы получались легко, поэтому определение избыточного объема, приходящегося на примесь

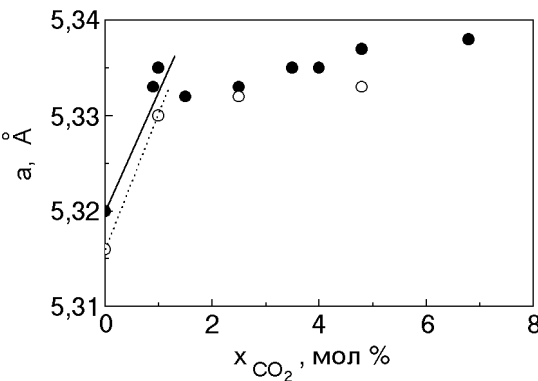


Рис. 5. Параметр решетки растворов Ar-CO₂ при малых концентрациях CO₂ для двух значений температуры конденсации $T_d = 6$ и 25 К.

не представляло. Ввиду указанных выше особенностей зависимости параметра решетки от состава при малых концентрациях CO₂ мы провели ряд экспериментов при предельно низких возможных концентрациях CO₂ (см. рис. 4), при которых имеющаяся точность может обеспечить определение избыточного объема.

По определению, относительный избыточный объем $\Delta v/v = \Omega(A/M)$ на примесную частицу вещества А в кристалле М дается выражением

$$\Omega(A/M) \equiv \lim_{x_A \rightarrow 0} \frac{V(x_A) - V(0)}{x_A V(0)}, \quad (1)$$

где x_A — концентрация вещества А; $V(x_A)$ — молярный объем раствора при концентрации x_A . Используя данные на рис. 3 (см. также рис. 7), имеем

$$\Omega(Ar/CO_2) = \lim_{x_{Ar} \rightarrow 0} \frac{V(x_{Ar}) - V(0)}{x_{Ar} V(0)} = 0,28 \pm 0,04, \quad (2)$$

т.е. на примесь аргона приходится заметно больший (1,28) объем, чем на молекулу CO₂ в кристалле. Обсуждение этого эффекта приведено в разд. 4.

Аналогичные измерения молярного объема для предельно низких концентраций CO₂ (менее 1%) дали возможность определить избыточный объем уединенной примеси CO₂. Используя данные рис. 5, на котором представлены результаты для температур конденсации 6 и 25 К, можно получить

$$\Omega(CO_2/Ar) = 0,8 \pm 0,2, \quad (3)$$

причем в пределах указанной ошибки значение Ω практически не зависит от температуры конденсации.

4. Интенсивность сверхструктурных линий и параметр ориентационного порядка

Принципиально важной проблемой, исследованной в настоящей работе, является поведение параметра ориентационного порядка η в твердых растворах Ar-CO₂. Структурный анализ, в частности электронография, — это один из немногих методов, с помощью которого можно получить прямую количественную информацию о величине η . Для этих целей используются линии, которые имеются в спектре от $Pd3$ решетки и отсутствуют для ГЦК структуры.

Параметр ориентационного порядка кристалла из симметричных линейных молекул есть, по

определению, термодинамическое среднее от соответствующей сферической функции:

$$\eta \equiv (5/4\pi)^{1/2} \overline{P_{20}(\omega)}, \quad (4)$$

где единичный вектор ω определяет ориентацию оси молекулы, а в качестве системы отсчета выбрано одно из направлений типа $\langle 111 \rangle$, вдоль которых ориентированы молекулы в $Pa3$ структуре. В беспримесном кристалле величина η во всех четырех подрешетках этой структуры одна и та же. В примесном кристалле параметр порядка можно записать в виде

$$\eta = \langle Y_{20}(\omega) \rangle = \sum_i c_i \int d\omega Y_{20}(\omega) \rho_i(\omega). \quad (5)$$

Здесь суммирование идет по узлам решетки i ; оператор c_i принимает значение 1, если узел занят молекулой CO_2 , и 0, если в узле находится атом аргона, который, естественно, не дает вклад в параметр ориентационного порядка; величина $\rho_i(\omega)$ представляет собой весовую функцию, которая задает распределение вероятности ориентаций молекулы по углам. Это распределение определяется динамикой вращательного момента в заданном молекулярном и кристаллическом полях, а последние определяются температурой и отклонениями ближайшего окружения от однородного (для кристалла, содержащего примеси или другие дефекты). Таким образом, разбавление твердой двуокиси углерода вращательно нейтральными атомами аргона приводит к двум эффектам, уменьшающим величину η : во-первых, замена напрямую «выводит из игры» некоторые из узлов

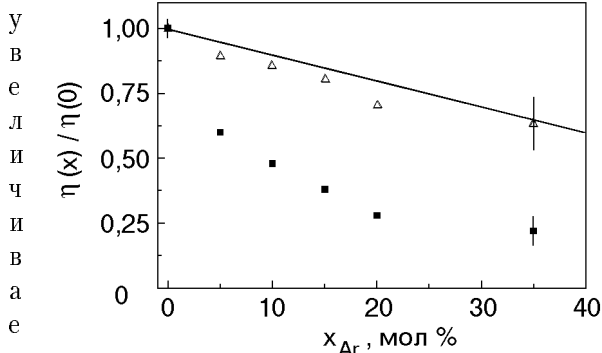


Рис. 6. Относительный параметр ориентационного порядка $\eta(x)$ (треугольники) как функция содержания аргона в твердом CO_2 . Кружки — относительные значения интенсивности сверхструктурного рефлекса (210) твердых смесей $Ag-CO_2$. Сплошная линия — теоретический расчет в приближении молекулярного поля, отражающая только факт замещения аргоном, приводящим к ослаблению линии 210 пропорционально концентрации аргона.

ест, где c_i обращается в нуль), и, во-вторых, происходит дополнительное (по отношению к температурному) уширение и деформация весовой функции $\rho(\omega)$, что приводит к уменьшению значения интеграла в (5). Последнее имеет статическую природу, а не динамическую, как в случае температурного уширения, обязанного фононам. В качестве грубого приближения, справедливого только при малых концентрациях атомарной примеси, формулу (5) запишем в виде: $\eta = (1 - x_{Ar})\eta$, где η можно условно назвать параметром порядка на узлах, занятых молекулами.

В качестве меры параметра ориентационного порядка мы выбрали интенсивность сверхструктурного отражения 210, относительные значения которого представлены на рис. 6 для ряда составов. Как показано ниже, интенсивность этого сверхструктурного отражения с хорошей точностью можно считать пропорциональной квадрату параметра ориентационного порядка: $I_{210}(x_{Ar}) \propto \eta^2(x_{Ar})$. Приведенные на рис. 3 относительные интенсивности получены на различных образцах с отличающимися толщинами и другими характеристиками. Поэтому мы проделали модифицированную процедуру приведения интенсивностей рефлексов [6], обоснование которой приведено в Приложении 1.

Задача определения параметра ориентационного порядка в сплавах $Ag-CO_2$ требует определенного анализа интенсивностей линий. Для чистых ориентационно упорядоченных кристаллов общепризнанным приемом, позволяющим оценить абсолютные значения параметра ориентационного порядка, является использование в расчетах интенсивности и ширины рефлексов эффективных длин молекул, укорочение которых связывается с нулевыми или тепловыми либрациями [7]. Такой подход приемлем для ситуаций, когда либрационное движение не слишком интенсивно. Для случая раствора сферической примеси (в особенности немалой концентрации) такой прием не годится.

Мы будем рассматривать сплавы, богатые компонентом М, в которых структура решетки имеет $Pa3$ симметрию. По причинам, которые поясняются ниже, будем детально обсуждать линии 200 и 210; первая имеется в наборах ГЦК и $Pa3$ структур, а вторая является сверхструктурной и тем самым выступает в качестве меры ориентационного порядка.

Интенсивность рассеяния электронов I как функция переданного импульса \mathbf{q} в общем случае может быть представлена в виде

$$I = \left| \sum_{s=1}^N \sum_{\gamma} f_{s\gamma}(\mathbf{q}) \exp i\mathbf{q}\mathbf{R}_{s\gamma} \right|^2 = \left| \sum_s F_s(\mathbf{q}) \exp i\mathbf{q}\mathbf{R}_s \right|^2. \quad (6)$$

Здесь s означает суммирование по элементарным ячейкам, а γ — по центрам рассеяния в пределах одной ячейки; $\mathbf{R}_{s\gamma} = \mathbf{R}_s + \mathbf{R}_{\gamma}$, где \mathbf{R}_{γ} — радиус-вектор центра рассеяния γ в пределах ячейки.

Усредняя, как обычно [18], по положениям атомов примесей Ag, получаем для средней структурной амплитуды

$$F_s = \sum_c e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_c} \left\{ x_{\text{Ag}} f_{\text{Ag}}(\mathbf{q}) + (1 - x_{\text{Ag}}) f_C(\mathbf{q}) + (1 - x_{\text{Ag}})^2 f_O(\mathbf{q}) \cos [\mathbf{q}\mathbf{g}_c x] \right\}. \quad (7)$$

Здесь $f_i(\mathbf{q})$ — фактор рассеяния для атома i (для удобства в дальнейшем мы не будем явно указывать зависимость факторов рассеяния от \mathbf{q}); суммирование по c означает суммирование по позициям, которые могут занимать атомы углерода; суммирование по атомам кислорода для каждой позиции c представлено в явном виде с использованием обозначений: \mathbf{g}_c — орт вдоль молекулы CO_2 в позиции c ; $x = d/(a\sqrt{3}) = 0,120$ для CO_2 при низких температурах; d — половина длины молекулы; a — параметр решетки. Первые два слагаемые дают вклад только в те рефлексы, которые являются общими для ГЦК и $P43$ структур. Последнее слагаемое дает вклад и в регулярные рефлексы, но полностью определяет интенсивность сверхструктурных амплитуд.

Амплитуду F_s можно также представить в виде

$$F_s = \sum_c e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_c} \left\{ x_{\text{Ag}} f_{\text{Ag}} + (1 - x_{\text{Ag}})(f_C + 2f_O) + (1 - x_{\text{Ag}}) 2f_O(1 - \cos [\mathbf{q}\mathbf{g}_c x]) \right\}, \quad (8)$$

единственное преимущество которого состоит в том, что здесь явно выделено слагаемое, которое обращается в нуль при формальном устремлении длины молекулы к нулю, что будет удобным при выяснении вопроса о соотношении между интенсивностью сверхструктурной линии и ориентационного параметра порядка η , который определен в (4), причем среднее следует понимать как по динамическим (тепловые

колебания), так и статическим (смещения атомов в твердом растворе) факторам.

Рассмотрим какую-либо сверхструктурную линию. Амплитуда таких рефлексов определяется только последним слагаемым под знаком суммы в (8):

$$F_s^{\text{super}} = 2f_O(1 - x_{\text{Ag}}) \sum_c e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_c} (1 - \cos [\mathbf{q}\mathbf{g}_c x]). \quad (9)$$

Для упрощения будем считать, что статические смещения затрагивают только поворотные степени свободы молекул, т.е. от узла к узлу изменяются направления молекул \mathbf{g}_c , а позиции центров тяжести молекул \mathbf{R}_c остаются неизменными. Тогда усреднение F_s по динамическому и статическому беспорядку коснется только косинуса. Представив вектор \mathbf{q} для рефлекса 210 в виде $\mathbf{q} = q\mathbf{n}$, где $q = 2\pi\sqrt{5}$ и $\mathbf{n} = (1/\sqrt{5}) (2, 1, 0)$, можно разложить выражение в скобках в ряд по сферическим гармоникам [19]

$$1 - \cos [\mathbf{q}\mathbf{g}_c x] = 8\pi \sum_{l \geq 2} j_l(2\pi x q) (Y_l(\mathbf{n}) \cdot Y_l(\mathbf{g}_c)). \quad (10)$$

Здесь $j_l(y)$ — сферические функции Бесселя; суммирование ведется по четным l ;

$$(Y_l(\mathbf{n}) \cdot Y_l(\mathbf{g}_c)) = \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\mathbf{n}) Y_{lm}(\mathbf{g}_c), \quad (11)$$

где Y_{lm} — сферические функции в стандартной нормировке [19]. Из (10) видно, что разложение по сферическим гармоникам начинается с $l = 2$. Последующие же члены с $l = 4, 6, \dots$ являются поправками, не сводящимися к η . Как легко показать, член с $l = 2$ после усреднения и должен дать в точности параметр ориентационного порядка:

$$\overline{Y_{lm}(\mathbf{g}_c)} = \eta Y_{lm}(\mathbf{g}_{c0}), \quad (12)$$

где \mathbf{g}_{c0} — орты вдоль соответствующих диагоналей куба в $P43$ структуре. Формула (12) получена в следующих предположениях. Во-первых, считается, что статически разориентированные молекулы имеют симметричное распределение относительно соответствующих \mathbf{g}_{c0} , что позволяет ограничиться одним параметром порядка η и не учитывать анизотропию параметра порядка $\zeta = (Y_{22} - Y_{2\bar{2}})$. Во-вторых, при указанном усреднении мы игнорируем наличие заметных статических смещений центров тяжести как А, так и М частиц; эти смещения способны изменить интенсивность линий. Однако, поскольку в

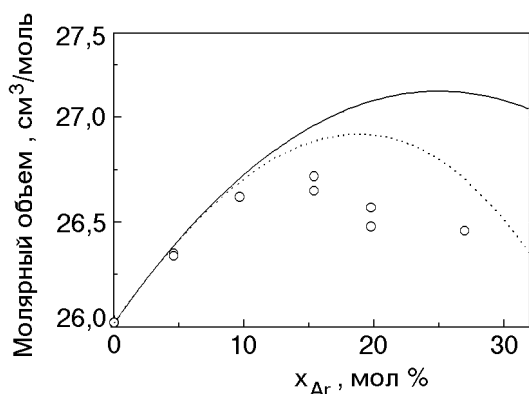


Рис. 7. Молярный объем твердых растворов Ag–CO₂ как функция концентрации Ag. Температура конденсации 25 К, температура эксперимента 25 К. Сплошная кривая – результаты полуколичественной теории с учетом только парных кластеров примеси Ag; штриховая кривая – теория для аналогичной модели с учетом и тройных кластеров (см. Фазд. 4).

ум определенную процедуру приведения интенсивностей сверхлиний к регулярным (типа 200), есть уверенность, что в приведенных переменных это дополнительное изменение интенсивности отсутствует.

Оценим роль высших ($l > 2$) сферических гармоник в (10) для рефлекса 210 по сравнению со слагаемым с $l = 2$. Рассмотрим сначала случай идеального кристалла при $T = 0$ и $\eta = 1$. При этом $\mathbf{n} = (1/\sqrt{5})(2, 1, 0)$; $x = 0,120$ (берем значение для чистой двуокиси углерода $xq = 0,269$). Численные оценки показывают, что отношение выражений под знаком суммы в (10) с $l = 4$ и $l = 2$ составляет величину около 0,055. Пренебрегая этой поправкой, получаем из (1), что I_{210} пропорционально квадрату ориентационного параметра порядка: $I_{210} \approx \eta^2$.

5. Обсуждение результатов

Рассмотрим детальнее зависимость молярного объема твердых растворов Ag–CO₂ при малых концентрациях Ag (см. рис. 7). При слабых разбавлениях атомами аргона в твердой двуокиси углерода происходит два действующих противоположно процесса. С одной стороны, растворение заметно более мелких частиц аргона (леннард-джонсовский параметр σ у CO₂ на 17% больше, чем у аргона, что в переводе на объем составляет около 62%) должно приводить к сжатию кристалла. С другой стороны, следует учесть тот факт, что при замещении на каком-либо узле молекулы CO₂ атомом аргона 12 связей CO₂–CO₂ заменяются таким же числом значительно более слабых связей CO₂–Ar, что приводит к ослаблению притяжения за счет

анизотропной части взаимодействия, и в конечном итоге ведет к разбуханию кристалла. Изменение объема Δv при введении примеси замещения в кубической решетке можно представить в виде [20,21]

$$\Delta v = \frac{1}{3B} \sum_f R_f F(R_f), \quad (13)$$

где суммирование ведется по узлам решетки f с радиусом-вектором \mathbf{R}_f ; B – модуль сжатия; $\mathbf{F} = -\nabla \Phi_{i0}$; $\Phi_{i0} = \Phi_{i0} - \Phi_{00}$; Φ_{i0} и Φ_{00} – потенциалы взаимодействия соответственно «гость–хозяин» и «хозяин–хозяин», т.е. \mathbf{F} – это обусловленная примесью дополнительная сила, действующая на ближайшего регулярного соседа. В приближении ближайших соседей эта формула приобретает вид

$$\Delta v = \frac{4R_0 F(R_0)}{B}, \quad (14)$$

где R_0 – расстояние до ближайшего соседа в новом равновесии.

С помощью аналогичной формулы можно учесть и второй фактор (исчезновение энергии связи за счет анизотропных сил). При этом в (13) в качестве дополнительной силы следует взять выражение $\partial U_{\text{anis}}/\partial R$, где U_{anis} – та часть энергии связи, которая исчезает при замещении аргоном. В конечном итоге для этой части дилатационного объема получаем

$$\Delta v = \frac{4}{B} \sum_i \gamma_i U_i. \quad (15)$$

Здесь i нумерует три вклада в энергию анизотропного взаимодействия молекул CO₂ (квадрупольный, валентный и дисперсионный); γ_i и U_i – соответствующие константы Грюнайзена и слагаемые энергии анизотропного взаимодействия. Значения последних взяты из [22]. Для CO₂ значение модуля $B = 76,6$ кбар.

Использование численных данных, часть которых приведена в Приложении 3, для параметров всех трех потенциалов изотропного взаимодействия (CO₂–CO₂, CO₂–Ar, Ar–Ar) приводит к теоретической оценке для избыточного объема на примесь аргона в CO₂: $\Delta v/v = 0,34$, что довольно хорошо согласуется по величине и знаку со значением 0,28, полученным из эксперимента (см. (2)). Таким образом, оказывается, что при слабых разбавлениях примесью аргона более важным фактором является исчезновение анизотропной части энергии связи двух молекул CO₂, поэтому введение меньших по размерам, но слабее

взаимодействующих частиц аргона в твердую CO_2 приводит в итоге к расширению решетки, а не к сжатию.

По мере того как концентрация Ag в растворе повышается, описание на базе избыточного объема на уединенную примесь становится все менее адекватным. Поведение молярного объема при немалых концентрациях ($x > 5\%$) можно объяснить, используя концепцию кластеров, которая при учете тройных кластеров применима до концентраций $\sim 30\%$. Если ограничиться для простоты парными кластерами, то средний молярный объем V можно представить в виде

$$V = V_M + x_s \Delta v_s + x_p \Delta v_p. \quad (16)$$

Здесь V_M — молярный объем чистого кристалла M; x_i и ΔV_i — молярная концентрация и избыточный объем одиночного и парного кластеров соответственно; по определению, $x_{\text{Ag}} = x_s + 2x_p$. С каждой уединенной примесью (синглет) аргона связан избыточный объем, который пропорционален числу ближайших соседей Z и соответствующей дополнительной (для нашей системы, отрицательной) силе: $\Delta V_s = Z\phi$ (см. также ниже). Если два атома Ag составляют парный кластер, то, как легко убедиться, исчезают не $2Z$ связей CO_2 - CO_2 , существовавших в чистом кристалле, а $2Z - 4$. Пренебрегая для простоты различием между изотропными частями взаимодействия M-M и M-A, имеем $\Delta v_p = (2Z - 4)\phi$. Преобразуя (16), получаем

$$V = V_M + (x - 2x^2)\Delta v_s. \quad (17)$$

На рис. 7 приведена зависимость молярного объема, пересчитанного из данных рис. 4 для $T_d = 25$ К. Сплошная кривая соответствует формуле (16) с теоретическим значением $\Delta v_s(\text{Ag}/\text{CO}_2)$ (см. выше). Учет тройных кластеров приводит к понижению максимума и его смещению влево (штриховая кривая на рис. 7).

Что касается избыточного объема на примесь CO_2 в твердом аргоне, то она рассчитывалась с учетом перенормировки изотропной части взаимодействия Ag- CO_2 на конечную длину молекулы (см. Приложение 2) и на основе потенциалов, предложенных Мирской [27]. Теоретическая оценка избыточного объема составляет $\Delta v/v = 2,78$, что значительно отличается от полученного экспериментального значения (3). Теоретический результат означает, что с учетом дилатации на молекулу CO_2 приходится в четыре раза больше объема, чем на регулярный атом

аргона. В результате деформации вокруг примеси CO_2 столь значительны, что она может, как хорошо известно, занимать два различных положения равновесия в решетке Ag. Плохая растворимость CO_2 в твердом Ag и может привести к значению избыточного объема, полученному в (3).

Кроме всего прочего, указанная величина квазистатических смещений и оценка высоты соответствующих барьеров означают, что молекула CO_2 в Ag фактически не может совершать заторможенное туннельное вращение (как, например, N_2 в любом кристалле благородного газа); вращательные переходы молекулы должны происходить между либрационными уровнями в соответствующей ориентационной потенциальной яме. Это, в свою очередь, определит заметное отличие состояния стекла этой бинарной системы в области непрямого взаимодействия между молекулами от растворов с примесями двухатомных молекул.

Вернемся к обсуждению фазы, параметры решетки которой показаны на рис. 2 в виде светлых кружков. Если в качестве избыточного объема на молекулу CO_2 выбрать теоретическую оценку, то мы получим, что концентрация компонента M имеет значение $\sim 2,5$ –4%. Следует также отметить, что большая ширина линии, которая индицируется как рефлекс 111 аргона (рис. 3), означает, что кристаллиты выпавшей фазы на базе аргона очень малы.

Поведение параметра ориентационного порядка η в растворах, богатых CO_2 , отличается от такового для растворов на основе N_2 . В растворах Ag- CO_2 параметр порядка η плавно изменяется с концентрацией Ag. Характер зависимости $\eta(x_{\text{Ag}})$ не проявляет стремления к нулю при умеренных разбавлениях аргоном, как это наблюдается в случае азота [23]. При росте содержания Ag (выше 55%) начинает выпадать примесь CO_2 , по всей видимости, в виде мелкодисперсной фракции, каждый кристаллит которой в процессе эксперимента не в состоянии сформировать регистрируемые когерентные рефлексы. Если бы не это резкое изменение морфологии, можно было бы ожидать, что ориентационный порядок «выживет» до весьма больших концентраций аргона (80–85%), так как кубическая симметрия в отличие от гексагональной сама по себе не является фактором, препятствующим существованию дальнего ориентационного порядка. Фактом, подтверждающим эту гипотезу, являются ЯМР данные [24], полученные на богатых аргоном

растворах N_2 -Ar в области концентраций N_2 , близких к порогу протекания, где эти твердые смеси имеют ГЦК структуру.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность А. И. Эренбургу за возможность ознакомиться с некоторыми из его неопубликованных результатов и за обсуждение вопросов, относящихся к многим темам, затронутых в настоящей статье. Мы также благодарны В. Г. Манжелию и Н. В. Крайнюковой за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

Приложение 1. Приведение интенсивностей сверхструктурных отражений

Задача определения абсолютных значений параметра ориентационного порядка представляет значительные трудности даже в чистых молекулярных кристаллах. В растворах эта задача значительно усложняется ввиду того, что наличие примесей вызывает появление сразу нескольких факторов, которые сильно влияют на интенсивность и форму рефлексов. Поэтому процедура приведения интенсивностей рефлексов становится значительно сложнее. Идея использованной в настоящей работе процедуры восходит к приему, описанному ранее [17], который, однако, модифицирован с учетом полученных нами результатов, в частности, изложенных в разд. 4. Приведение будем проводить, используя рефлексy 200 и 210. Линия 200 используется, потому что она достаточно интенсивна и остается хорошо различимой даже при высоких взаимных концентрациях.

Экспериментальное значение интенсивности линии hkl для данного образца с концентрацией аргона x (здесь мы временно опускаем индекс Ar для упрощения) можно представить в виде

$$I_{hkl}^{(exp)}(x) = B(x)I_{hkl}^{(0)}(x), \quad (\text{П1.1})$$

где величина $B(x)$, учитывающая все параметры эксперимента (рассеивающий объем, интенсивность первичного пучка и т.п.), одинакова для всех рефлексов данного образца. Используя (8), интенсивность регулярного рефлекса $I_{200}^{(0)}(x)$ можно приближенно представить как $B(x)F_{200}^2(x)$. С другой стороны, интенсивность сверхструктурного рефлекса 210 от образца с концентрацией x можно представить в виде $I_{210}^{(exp)}(x) = B(x)I_{210}^{(0)}(x) \approx B(x)CF(\eta)$, где использован вывод о том, что интенсивность рассеяния для рефлекса 210 пропорциональна

$\eta^2(x)$ с неким коэффициентом пропорциональности C .

Введем физически значимое отношение

$$R(x) \equiv \frac{I_{210}^{(exp)}(x)}{I_{200}^{(exp)}(x)}, \quad (\text{П1.2})$$

в которое не входит трудно определяемый множитель $B(x)$. Из (П1.2) следует

$$\frac{R(x)}{R(0)} = \frac{I_{200}^{(0)}(0) F(\eta(x))}{I_{200}^{(0)}(x) F(\eta(0))}, \quad (\text{П1.3})$$

откуда

$$\frac{\eta(x)}{\eta(0)} = \left(\frac{R(x)}{R(0)} \right)^{1/2} \frac{\overline{F_{200}(x)}}{F_{200}(0)}, \quad (\text{П1.4})$$

где F_{hkl} — соответствующие структурные амплитуды.

Поскольку статические случайные смещения приводят к аналогичным изменениям интенсивностей всех линий, излагаемая процедура приведения в существенной степени исключает влияние этого важного фактора на оценку параметра ориентационного порядка. Фигурирующая здесь усредненная по примесным позициям структурная амплитуда F_{200} вычисляется с помощью (8), где принято $g_c = g_{c0}$.

Приложение 2. Учет конечности длины молекулы

Анизотропная часть взаимодействия двух молекул (в общем случае — разных) или молекулы и атома может быть представлена как сумма трех частей: мультипольного электростатического взаимодействия и двух частей, имеющих происхождение от валентных и дисперсионных сил. Вид прямого электростатического взаимодействия очевиден; анизотропная компонента валентного происхождения обычно оценивается в рамках атом-атомного подхода; анизотропная компонента дисперсионной природы «конструируется» либо с помощью понятия анизотропии поляризуемости молекулы, либо также в рамках атом-атомного подхода. Мы будем придерживаться единого атом-атомного приближения и для валентной, и для дисперсионной частей анизотропных взаимодействий. При аналитическом представлении этих взаимодействий возникает проблема выбора вида потенциала. Обычно

ограничиваются первым нетривиальным слагаемым разложения по $\xi = 2d/R_0$ ($2d$ — «длина» молекулы; R_0 — расстояние между взаимодействующими частицами). Каждое слагаемое такого разложения «несет» соответствующую сферическую функцию углов, задающих направление ориентации молекулы. Эта функция и является потенциалом, действующим на угловые переменные молекулы. В известной мере такая процедура может считаться оправданной для коротких (двухатомных) молекул, хотя и для них для получения хороших численных оценок следует учесть несколько членов разложения по ξ в коэффициентах при соответствующих сферических гармониках. Уже для трехатомных линейных молекул такая процедура становится очень громоздкой и при любом числе членов разложения не дает гарантии, что учтена главная часть.

Поэтому мы предлагаем другую процедуру конструирования анизотропной части взаимодействия [25]. В качестве примера, результаты которого активно используются в основном тексте, рассмотрим ту часть анизотропного взаимодействия между молекулой и атомом, которая обязана валентным силам.

Итак, отталкивательную часть энергии взаимодействия E_{MA} линейной симметричной молекулы M с атомом A оцениваем в атом-атомном приближении. Тогда E_{MA} будет иметь вид (относительно оси, проходящей через атом A и центр молекулы)

$$E_{MA} = \sum_a E_a(\mathbf{R}_a) . \quad (\text{П2.1})$$

Здесь суммирование ведется по атомам a молекулы; $\mathbf{R}_a = \mathbf{R}_0 + \mathbf{r}_a$ — радиус-вектор расстояния от атома A до атома a молекулы (\mathbf{r}_a — это радиус-вектор атома a относительно центра молекулы). При этом подразумевается, что взаимодействие атома A с атомом a в молекуле такое же, как и с уединенным атомом a (энергия этого взаимодействия E_a зависит только от расстояния R_a). Нетрудно показать, что (П2.1) может быть представлено в виде

$$E_{MA} = \sum_N F(N0) Y_{N0}(\omega) , \quad (\text{П2.2})$$

где для симметричной молекулы индекс N пробегает четные значения $0, 2, \dots$; $Y_{N0}(\omega)$ — сферическая функция; ω — орт вектора вдоль молекулярной оси. Коэффициенты $F(N0)$ имеют вид

$$F(N0) = \sum_a A_a(R_0) f_N(\xi_a) , \quad (\text{П2.3})$$

где $\xi_a = r_a/R_0$; $A_a(R_0)$ — константа энергии соответствующего взаимодействия рассматриваемого атома с атомом a в молекуле. Функция $f_N(r_a/R_0)$ представляет собой полную «интенсивность» N -й вращательной гармоники, просуммированную по всем степеням отношения ξ_a .

Для валентного взаимодействия удобным и дающим хорошее приближение является лэннард-джонсовское представление $A(R) \propto R^{-12}$. Практика показывает, что в разложении по сферическим функциям достаточно ограничиться членами с $N \geq 4$. Приведем конкретные значения сферических амплитуд взаимодействия атома благородного газа R с двухатомной молекулой азота N_2 и трехатомной молекулой двуокиси углерода CO_2 . Вводя обозначение

$$\eta = \frac{2\xi}{1 + \xi^2} , \quad (\text{П2.4})$$

для N_2 получаем

$$F(00) = 4\pi^{1/2} A \frac{(5 + 10\eta^2 + \eta^4)}{5(1 - \eta^2)^5} ; \quad (\text{П2.5})$$

$$F(20) = 8(\pi/5)^{1/2} A \frac{\eta^2(7 + \eta^2)}{(1 - \eta^2)^5} ; \quad (\text{П2.6})$$

$$F(40) = \frac{192\pi^{1/2}}{5} A \frac{\eta^4}{(1 - \eta^2)^5} . \quad (\text{П2.7})$$

Здесь

$$A = \frac{A_{NR}}{(1 + \xi^2)^6 R^{12}} ; \quad (\text{П2.8})$$

где A_{NR} — константа валентной части вандерваальсовского потенциала взаимодействия между атомом азота N и атомом благородного элемента R . Отметим, что при стремлении η (или ξ) к нулю единственный коэффициент $F(00)$ стремится к ненулевому значению $4\pi^{1/2} A_{NR}$; поэтому в (П2.2) соответствующий коэффициент стремится к $2A_{NR}$.

Как видно из (П2.5)–(П2.7), при $R = d$ (т.е. при $\xi = \eta = 1$) все коэффициенты разложения по гармоникам имеют расходимость, что вполне очевидно из физических соображений для жесткого потенциала типа Леннард-Джонса. Этот момент невозможно выявить при сколь угодно большом конечном количестве членов разложения по ξ .

Аналогичным образом для взаимодействия между атомом благородного элемента R и молекулой CO₂ коэффициент $F(00)$ можно записать в виде

$$F(00) = 4\pi^{1/2} A \frac{(5 + 10\eta^2 + \eta^4)}{5(1 - \eta^2)^5} + 2\pi^{1/2} \frac{A_{OR}}{R^{12}}, \quad (\text{П2.9})$$

где A дается формулой (П2.8) с очевидной заменой A_{CR} вместо A_{NR} , а A_{OR} — это константа валентного взаимодействия между атомом кислорода и благородным атомом R.

Остальные коэффициенты $F(N0)$ совпадают с соответствующими выражениями (П2.5) и (П2.6) с заменой $A_{NR} \rightarrow A_{CR}$. Приведем $F(00)$ для экспоненциальной формы представления валентного взаимодействия (для двухатомной молекулы):

$$F(00) = 4\pi^{1/2} \frac{A \exp(-\rho)}{\rho^2} \left[(1 + \rho) \frac{\text{sh } \rho\xi}{\xi} - \rho \text{ch } \rho\xi \right], \quad (\text{П2.10})$$

где $\rho = \alpha R$; α — пространственный параметр потенциала. Для симметричной трехатомной молекулы потенциал легко обобщается, как и для представления R^{-12} (см. П2.8).

Учтем все члены разложения и для анизотропной части дисперсионного взаимодействия. При этом вместо функций $A \propto R^{-12}$ будем использовать функции вида $B(R) = -B/R^6$. В результате для нижней гармонической амплитуды имеем (для двухатомной молекулы N₂)

$$F(0, 0) = -4\pi^{1/2} \frac{B_{NR}}{R^6} \frac{1 + \xi^2}{(1 - \xi)^4}. \quad (\text{П2.11})$$

Приложение 3. Потенциалы взаимодействия

Теоретические оценки в настоящей статье мы будем основывать на следующих потенциалах.

Потенциал взаимодействия двух атомов аргона, или AA потенциал, имеет лэннард-джонсовский вид:

$$V_{AA} = \frac{A_{AA}}{R^{12}} - \frac{B_{AA}}{R^6}, \quad (\text{П3.1})$$

где $A_{AA} = 4\epsilon\sigma^{12}$; $B_{AA} = 4\epsilon\sigma^6$; ϵ и σ — стандартно определенные параметры потенциала Лэннард-Джонса. Если R в (П3.1) приводить в Å и выбрать в качестве σ и ϵ величины,

рекомендуемые Баркером [26], то получим $A_{AA} = 1,164 \cdot 10^9 \text{ К} \cdot \text{Å}^{12}$ $B_{AA} = 7,47 \cdot 10^5 \text{ К} \cdot \text{Å}^6$.

Мы будем также пользоваться потенциалом, предложенным Мирской [27], особенно когда будем использовать AA потенциал

$$V_{AA} = C_{AA} \exp(-\alpha_{AA} R) - \frac{B_{AA}}{R^6}, \quad (\text{П3.2})$$

R выражено в ангстремах; $B_{AA} = 7,88 \cdot 10^5 \text{ К} \cdot \text{Å}^6$;

$C_{AA} = 3,93 \cdot 10^7 \text{ К}$; $\alpha_{AA} = 3,305 \text{ Å}^{-1}$.

Потенциал взаимодействия атома Ar с молекулой CO₂, т.е. AM потенциал, состоит из изотропной и анизотропной частей:

$$V_{AM} = V_{AM}^{(iso)} + V_{AM}^{(anis)}. \quad (\text{П3.3})$$

Можно ожидать [12], что основной вклад в избыточный объем смешения при малых концентрациях CO₂ дает первый член. Поэтому он должен быть оценен с максимальной точностью, учитывая ненулевую длину молекулы (см. Приложение 2). Для такой «длинной» молекулы, как CO₂, такая перенормировка оказывается весьма существенной.

Если используется атом-атомный подход как для валентного, так и дисперсионного вкладов анизотропной части взаимодействия, то окончательно $V_{AM}^{(iso)}$ может быть представлен в виде

$$V_{AM}^{(iso)} = V_{val}^{(iso)} + V_{disp}^{(iso)}. \quad (\text{П3.4})$$

С использованием (П2.11),

$$V_{disp}^{(iso)} = -\frac{B_{AC}}{R^6} - \frac{2B_{AO}}{R^6} \frac{1 + \xi^2}{(1 - \xi)^4}, \quad (\text{П3.5})$$

где R — расстояние между центром молекулы CO₂ и атомом Ar.

Вид валентного вклада зависит от выбора формы исходного потенциала: для формы R^{-12} имеем (см. (П2.9))

$$V_{val}^{(iso)} = \frac{2A_{AO}}{R^{12}} \frac{(5 + 10\eta^2 + \eta^4)}{5(1 - \eta^2)^5} + \frac{A_{OC}}{R^{12}}, \quad (\text{П3.6})$$

где A_{AO} и A_{AC} — константы валентного взаимодействия между соответствующими атомами. Если валентный вклад имеет экспоненциальную форму, то

$$V_{val}^{(iso)} = C_{AC} \exp(-R\alpha_{AC}) +$$

$$+ \frac{2C_{AO} e^{-\rho}}{\rho^2} \left[(1 + \rho) \frac{\text{sh } \rho \xi}{\xi} - \rho \text{ch } \rho \xi \right], \quad (\text{ПЗ.7})$$

где C_{AC} и C_{AO} — константы соответствующих атом-атомных валентных потенциалов; $\rho = R\alpha_{AO}$; α_{AC} и α_{AO} — пространственные параметры тех же потенциалов.

Второе слагаемое в (ПЗ.3) определяет, в частности, энергетические уровни уединенной примеси М в матрице А, а значит, и термодинамику примесной подсистемы.

Потенциал взаимодействия между молекулами CO_2 , или *ММ потенциал*, мы выбрали в виде, предложенном Коин [28] (см. подробнее в [1]). Изотропная часть включает и вклад, имеющий валентное происхождение и усредненный по вращениям обеих молекул [28]. Анизотропная часть взаимодействия состоит из валентного и дисперсионного вкладов плюс прямое электростатическое квадруполь-квадрупольное взаимодействие.

1. *Physics of Cryocrystals* (V. G. Manzhelii, Yu. A. Freiman, M. L. Klein, and A. A. Maradudin (eds.)) AIP Press, Woodbury — New York (1996).
2. Ю. А. Фрейман, *ФНТ* **16**, 955 (1990).
3. A. B. Harris and H. Meyer, *Can. J. Phys.* **63**, 3 (1985).
4. V. T. Hochli, K. Knorr, and A. Loidl, *Adv. Phys.* **39**, 408 (1990).
5. M. A. Strzhemechny, A. I. Prokhvatilov, and L. D. Yantsevich, *Physica* **B198**, 267 (1994).
6. С. И. Коваленко, А. А. Солодовник, *ФНТ* **18**, 889 (1992).
7. М. А. Стржемечный, С. И. Коваленко, А. А. Солодовник, *ФНТ* **18**, 1387 (1992).
8. С. И. Коваленко, А. А. Солодовник, *ФНТ* **19**, 336 (1993).
9. N. S. Sullivan, M. Devoret, B. P. Cowan, and C. Urbina, *Phys. Rev.* **B12**, 5016 (1978).
10. V. G. Manzhelii, M. I. Bagatskii, I. Ya. Minchina, and A. N. Aleksandrovskii, to appear in: *Proc. Cryocrystals'97*, Wroclaw, Sept. 1997, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 257 (1998).
11. А. И. Прохвятилов, Л. Д. Янцевич, *ФНТ* **12**, 882 (1986).
12. С. Е. Кальной, М. А. Стржемечный, *ФНТ* **14**, 514 (1988).
13. М. И. Багацкий, В. Г. Манжелый, М. А. Иванов, П. И. Муромцев, И. Я. Минчина, *ФНТ* **18**, 1142 (1992).
14. Л. Д. Янцевич, А. И. Прохвятилов, И. Н. Крупский, А. С. Барыльник, *ФНТ* **12**, 300 (1986).
15. H. Klee, H. O. Carmesin, and K. Knorr, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1855 (1988).
16. В. Г. Манжелый, Г. П. Чаусов, Ю. А. Фрейман, *ФТТ* **13**, 3441 (1971).

17. E. Sándor and R. F. C. Farrow, *Disc. Faraday Soc.* **48**, 78 (1969).
18. М. А. Кривоглаз, *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами*, Наука, Москва (1967).
19. Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента*, Наука, Ленинград (1975).
20. H. Kanzaki, *J. Phys. Chem. Sol.* **2**, 27 (1957).
21. А. П. Бродянский, М. А. Стржемечный, *ФНТ* **16**, 367 (1990).
22. *Криокристаллы*, Б. И. Веркин, А. Ф. Прихотьюко (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
23. А. А. Солодовник, М. А. Стржемечный, *ФНТ* (направляется в печать).
24. J. A. Hamida, S. Pilla, and N. S. Sullivan, to appear in: *Proc. Cryocrystals'97*, Wroclaw, Sept. 1997, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 365 (1998).
25. М. А. Стржемечный, *Автор. дис.... док. физ.-мат. наук*, ФТИИТ, Харьков (1990).
26. J. A. Barker, in: *Rare Gas Solids*, M. L. Klein and J. A. Venables (eds.), vol. 1, p. 212, Academic Press, New York (1976).
27. K. Mirsky, *Chem. Phys.* **60**, 445 (1980).
28. B. Kohin, *J. Chem. Phys.* **33**, 882 (1960).

The structure and the orientational order parameter of Ar–CO₂ solid solutions

M. A. Strzhemechny, A. A. Solodovnik, and S. I. Kovalenko

An electron diffraction study of structure characteristics of Ar–CO₂ alloys is carried out over the entire range of mutual concentrations. The ranges of low fractions of both components have been investigated in detail and the relative excess volumes $\Delta v/v$ are determined for the CO₂ impurity in solid Ar ($\Delta v/v \approx 0.8$) and for the Ar impurity in solid CO₂ ($\Delta v/v \approx 0.28$). The experimental data and relations are compared with the results of a semi-quantitative theory, based on the known atom-atom potentials. An expression is derived that relates the intensities of superstructure reflections I_{super} (in particular, 210) with the long-range orientational order parameter η : to a good accuracy $I_{210} \propto \eta^2$. An experimental dependence of the orientational order parameter η on argon fraction is obtained for mixtures rich in CO₂.