

## ИССЛЕДОВАНИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДЕЙТЕРИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ С ПОМОЩЬЮ ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ

*В.П.Глазков, С.П.Беседин, И.Н.Гончаренко,  
А.В.Иродова, И.Н.Макаренко, В.А.Соменков,  
С.М.Стишов, С.Ш.Шильштейн*

Определены параметры элементарной ячейки молекулярного дейтерия при давлениях до 31 ГПа и комнатной температуре с использованием метода нейтронной дифракции и техники алмазных наковален.

Несмотря на значительный интерес к проблеме сильно сжатого водорода, неизменно сохраняющийся в течение многих лет, начиная с классической работы Вигнера и Хантингтона (1935 г)<sup>1</sup>, экспериментальные достижения в этой области остаются достаточно скромными.

Начало реальных экспериментальных исследований сильно сжатого водорода в условиях статических давлений следует отнести к 1979 г., когда исследовательской группе Вашингтонской геофизической лаборатории удалось получить спектры комбинационного рассеяния света водорода и дейтерия при давлениях до  $\sim 0,7$  Мбар<sup>2</sup>. В дальнейшем эти исследования были продолжены при давлениях вплоть до  $\sim 1,5$  Мбар<sup>3</sup>. Однако переход водорода в металлическое состояние так и не был обнаружен. Теоретические оценки давления металлизации водорода заключены в весьма широких пределах<sup>4-9</sup>, причем основные проблемы здесь, по-видимому, связаны с трудностями расчета свойств молекулярной фазы. И хотя на этом пути имеется заметное продвижение (см. <sup>7,8</sup> и особенно <sup>9</sup>), экспериментальные исследования термодинамических свойств, и в частности, уравнений состояния молекулярной фазы водорода и дейтерия представляются важным звеном на пути к полному пониманию ситуации.

Первые попытки исследования уравнения состояния водорода и дейтерия при сверхвысоких давлениях описаны в <sup>10</sup> (до 0,37 Мбар) и <sup>11</sup> (до 0,2 Мбар). Как оказалось, результаты этих исследований находятся в противоречии (см. по этому поводу также <sup>12</sup>), однако пределы возможных погрешностей методов <sup>10</sup> и <sup>11</sup> не дают возможности сделать адекватный выбор.

В настоящей статье сообщается о результатах исследования уравнения состояния молекулярного дейтерия<sup>1)</sup> при давлениях до 31 ГПа с использованием метода нейтронной дифракции и техники алмазных наковален.

Ранее в работах <sup>13,14</sup> было показано, что алмазные наковальни в комбинации с многодетекторным низкофоновым дифрактометром "ДИСК" могут быть использованы для наблюдения нейтронной дифракции, несмотря на предельно малые размеры образцов. В настоящей работе в отличие от <sup>13,14</sup> исследовалась дифракция на монокристаллических образцах, что при всех прочих равных условиях давало выигрыш в интенсивности рефлексов. Монокристаллы дейтерия выращивались непосредственно в рабочем объеме алмазной ячейки путем перекристаллизации отдельных монокристаллических зерен, возникающих в результате спонтанной кристаллизации дейтерия при комнатной температуре и давлении  $\approx 5,4$  ГПа.

Заполнение алмазных камер дейтерием производилось с помощью специального устройства под давлением  $\sim 0,25$  ГПа.

Все дифракционные эксперименты проводились при комнатной температуре на реакторе ИР-8, имевшем в рабочем режиме мощность 6 МВт.

<sup>1)</sup> Дейтерий имеет втрое большее сечение когерентного рассеяния нейтронов, чем водород.

В предварительных опытах по дифракции нейтронов на образцах большого объема (при давлениях  $\approx 6$  ГПа) выяснилось, что кристаллы дейтерия, образующиеся в алмазной камере, имеют вполне определенную ориентацию, при которой ось  $c$  ГПУ решетки параллельна оси наковальни. Естественно, что это обстоятельство облегчало поиск необходимых отражений. Длина волны нейтронов ( $\lambda = 1,9 \text{ \AA}$ ) выбрана из условия получения максимального числа отражений при заданной геометрии эксперимента. В итоге на образце объемом  $\sim 0,1 \text{ мм}^3$  удалось зарегистрировать семь монокристаллических пиков (рис. 1), положение которых было определено с точностью не хуже  $\pm 0,05^\circ$ . Все отражения были проиндексированы в ГПУ решетке с параметрами  $a = (2,6274 \pm 0,0008) \text{ \AA}$ ,  $c = (4,2934 \pm 0,0020) \text{ \AA}$ ,  $a/c = 1,634 \pm 0,001$ ,  $V = 25,66 \text{ \AA}^3$ . Точность определения объема элементарной ячейки при этом составила  $\pm 0,1 \%$ .

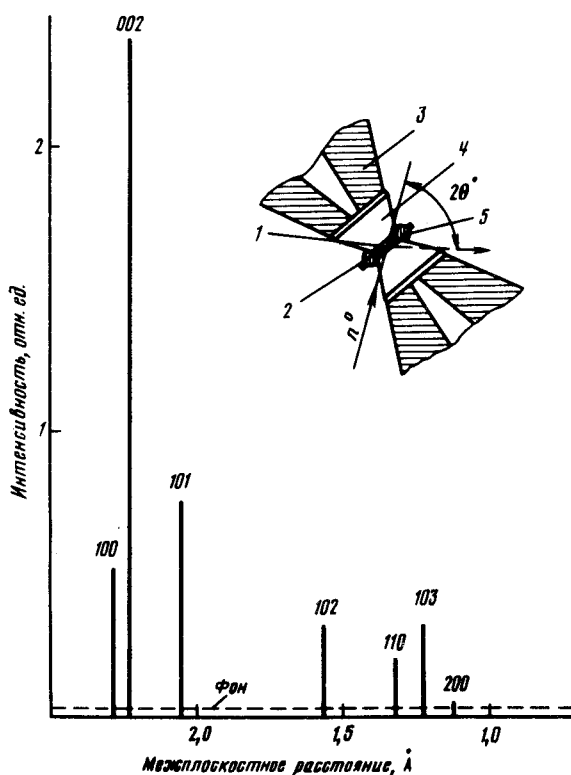


Рис. 1. Относительные интенсивности дифракционных максимумов монокристалла дейтерия в наковальнях при давлении в 6,17 ГПа; на вставке — схема эксперимента: 1 — образец, 2 — медная втулка, 3 — опора из твердого сплава, 4 — алмазные наковальни, 5 — прокладка из нержавеющей стали

В экспериментах при более высоких давлениях (с использованием образцов объемом  $\sim 10^{-2} \text{ мм}^3$ ) регистрировались всего лишь три отражения. Фрагменты соответствующих нейтронограмм представлены на рис. 2. Результирующая точность в определении параметров элементарной ячейки по этим данным составила:  $\delta a/a = \pm 0,1 \%$ ;  $\delta c/c = \pm 0,1 \%$  и  $\delta V/V = \pm 0,3 \%$ .

Давление определялось с помощью "рубинового" манометра с использованием калибровочной зависимости<sup>15</sup>. С целью уменьшения влияния временного дрейфа ( $\sim 0,15$  ГПа в сутки) на точность измерений давление в алмазных камерах определялось до и после регистрации каждого отражения. С учетом указанного источника ошибок суммарная погрешность определения давления составляла  $\pm 0,07 \div 0,1$  ГПа. В таблице и на рис. 3 представлены данные, характеризующие зависимость параметров решетки и молярного объема дейтерия от давления, рассчитанные на основе настоящих нейтронографических экспериментов. Предельная погрешность приведенных значений объема (с учетом ошибки в определении давления) составляет  $0,5 \div 0,7 \%$ . Видно, что отношение  $c/a$  близко к идеальному значению для ГПУ решетки, и слабо зависит от давления.

$P$ , ГПа	6,17	15,5	16,5	18,5	20,5	25,5	30,9
$a$ , А	2,6274	2,38	2,36	2,32	2,29	2,24	2,19
$c$ , А	4,293	3,854	3,808	3,768	3,714	3,640	3,542
$c/a$	1,634	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62
$V$ , см <sup>3</sup> /моль	7,729	5,69	5,55	5,31	5,11	4,72	4,43

Сравнение наших данных с результатами экспериментальных работ <sup>10, 11</sup> обнаруживает существенные различия, заметно превышающие пределы ошибок, объявленных авторами. При  $P > 10$  ГПа данные <sup>10</sup> ( $T = 5$  К) лежат значительно выше наших результатов. Очевидно, что учет теплового давления еще больше увеличивает эту разницу. Расхождение наших данных с результатами <sup>11</sup> менее значительно, хотя и составляет заметную величину ( $\sim 4\%$ ).

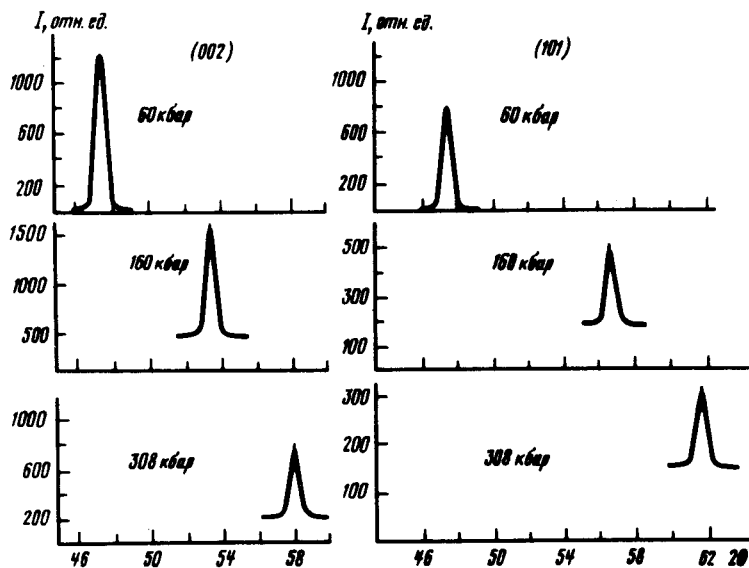


Рис. 2. Дифракционные максимумы монокристалла дейтерия при разных давлениях

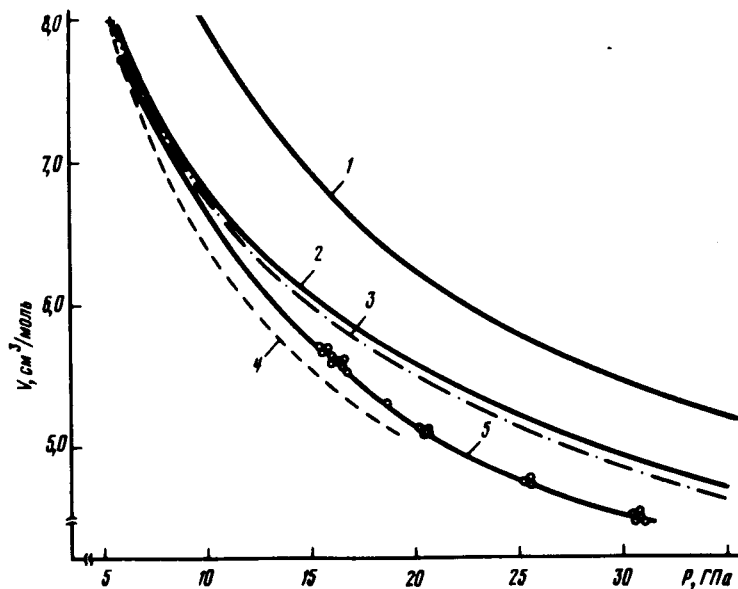


Рис. 3. Зависимость молярного объема дейтерия от давления: 1 – Cerperley, Alder (теория) <sup>9</sup>, 2 – Анисимов, Петров (теория) <sup>8</sup>, 3 – J. van Straaten et al. (эксп.) <sup>10</sup>, 4 – Shimizu et al. (эксп.) <sup>11</sup>, 5 – настоящая работа, + – Hazen et al. <sup>16</sup>

На рис. 3 приведены также результаты теоретических расчетов уравнения состояния молекулярной фазы водорода (изотопическим эффектом при сравнении можно пренебречь) <sup>10,11</sup>. В работах <sup>7, 8</sup> проведен последовательный учет трехчастичных взаимодействий. Работа <sup>9</sup> представляет собой одно из первых применений квантового метода Монте-Карло к проблемам реального вещества. Как видно из рис. 3, согласие теоретических данных с экспериментами все же далеко от совершенства, так что пока нет оснований полагать, что оценки, даваемые теорией для давления металлизации водорода, являются реалистическими.

В заключение отметим, что недавно появилась работа <sup>16</sup>, содержащая сведения о параметрах элементарной ячейки водорода при давлении 5,4 ГПа, определенных методом дифракции рентгеновского излучения с помощью четырехкружного дифрактометра и алмазных наковален; результаты хорошо согласуются с нашими данными.

Авторы благодарят Б.К.Вайнштейна и Н.А.Черноплекова за поддержку работы, Ю.Н.Кагана и В.В.Пушкарева за полезные дискуссии, Ю.А.Булановского и Ю.О.Станкевича за помощь в проведении эксперимента.

#### Литература

1. Wigner E., Hantington H.B. J. Chem. Phys., 1935, 3, 764.
2. Sharma S.K., Mao H.K., Bell P.M. Phys. Rev. Lett., 1980, 44, 886.
3. Mao H.K., Bell P.M., Hemley R.J. Phys. Rev. Lett., 1985, 55, 99.
4. Абрикосов А.А., *Астрономич. журнал*, 1954, 31, 112;
5. Каган Ю., Холас А., Пушкарев В.В. ЖЭТФ, 1977, 73, 968.
6. Ross M. Rep. Prog. Phys., 1985, 48, 1.
7. Анисимов С.И., Петров Ю.В. ЖЭТФ, 1978, 74, 778.
8. Петров Ю.В. ЖЭТФ, 1983, 84, 776.
9. Ceperley D.M., Alder B.J. Phys. Rev. B, 1987, 36, 2092.
10. J. van Straaten, Wijngaarden R.J., Silvera I.F. Phys. Rev. Lett., 1982, 48, 97.
11. Shimizu H., Brody E.M., Mao H.K., Bell P.M. Phys. Rev. Lett., 1981, 47, 128.
12. Ross M., Ree F.H., Young D.A. J. Chem. Phys., 1983, 74, 1487.
13. Шильштейн С.Ш., Глазков В.П., Макаренко И.Н. и др. ФТТ, 1983, 25, 3309.
14. Glazkov V.P., Irodova A.V., Somenkov V.A. et al. J. Less-com. Met., 1987, 129, 165.
15. Mao H.K., Bell P.M., Shaner J., Steinberg D. J. Appl. Phys., 1978, 49, 3276.
16. Hazen R.M., Mao H.K., Finger L.W. Hemley R.J. Phys. Rev. Lett., 1987, 36, 3944.

Институт атомной энергии им. И.В.Курчатова

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
27 апреля 1988 г.