

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ ТВЕРДОГО H_2

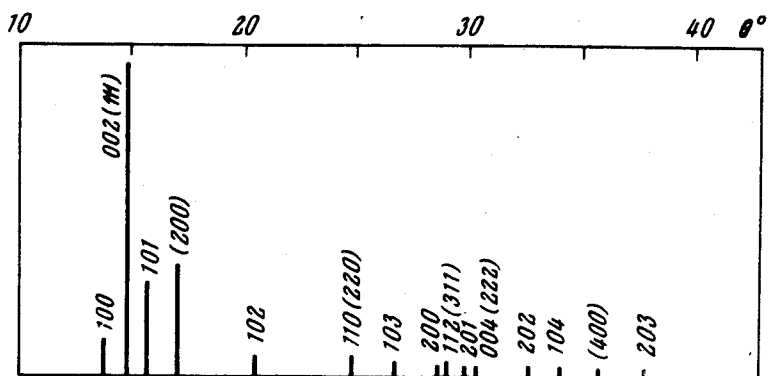
И.Н.Крупский, Ю.Е.Стеценко, Г.Н.Щербаков

Проведены рентгеновские исследования твердого водорода при давлениях 80 – 100 атм. Показано, что фазовое превращение наблюдаемое при этих давлениях в области предплавильных температур связано с переходом H_2 от гексагональной к кубической гранецентрированной структуре.

Как известно при равновесном давлении паров водород кристаллизуется с образованием гексагональной плотноупакованной решетки, которую при малой концентрации ортомодификации сохраняет до самых низких исследованных температур. При содержании ортомодификации $c > 0,6$ в твердом водороде при температурах 1,5 – 3К наблюдается фазовый переход от ГПУ к ГЦК решетке [1], обусловленный ориентационным упорядочением молекул. Ряд появившихся в последнее время экспериментальных данных свидетельствует о том, что при давлениях выше нескольких десятков атмосфер в твердом водороде вблизи плавления по-видимому существует еще один фазовый переход [2, 3]. Установлено [3], что при $P \approx 30$ атм молярный объем высокотемпературной фазы на 0,15% меньше, чем низкотемпературной, а температура перехода практически не зависит от орто-пара состава. Высказано предположение [3], что этот переход аналогичен переходу от ГПУ к ОЦК структуре, наблюдающемуся при малых давлениях в твердом He^4 [4]. Учитывая наличие отрицательного скачка объема, этот вывод кажется достаточно сомнительным. Более вероятно, что высокотемпературная фаза H_2 также, как низкотемпературная, плотноупакованная однако с ГЦК решеткой, которая реализуется в обоих твердых изотопах He при давлениях $P > 1000$ атм [5, 6]. Только прямые структурные исследования позволили бы однозначно ответить на этот вопрос. С этой целью нами было проведено рентгеноструктурное изучение твердого водорода в области предплавильных температур при давлениях 80 – 100 атм. Было исследовано около 50 поликристаллических образцов, полученных в цилиндрической бериллиевой ампуле с внутренним диаметром 0,8 мм и толщиной стенки 0,5 мм. Измерения проведены на аппарате УРС-20 в медном $K\alpha$ излучении в криостате позволяющем стабилизировать заданное значение температуры в камере образца с точностью $\pm 0,1$ К. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась мощная рентгеновская трубка БСВ-11. Давление над образцом H_2 поддерживалось с помощью газообразного гелия с точностью ± 1 атм.

Вследствие малой рассеивающей способности водорода по отношению к рентгеновскому излучению, а также значительной амплитуды нулевых колебаний молекул в решетке, проведение надежных структурных исследований в случае водорода представляет технически сложную экспериментальную задачу. В лучшем случае на рентгенограммах удастся наблюдать не более трех лежащих под малыми углами линий, что

при характерной для твердого водорода крупнокристалличности и текстурированности образцов, существенно ограничивает возможности достоверного анализа его структуры [7]. При выполнении настоящих исследований нам удалось разработать методику получения мелкодисперсных стабильных в отношении рекристаллизации образцов, лучшие из которых давали четкие дебаевские линии вплоть до $\theta \sim 40^\circ$. Это позволило подтвердить наличие в твердом водороде фазового превращения в области предплавления температур и надежно определить структуру его высокотемпературной фазы.



Штрих-рентгенограмма твердого H_2 ($T = 13K$, $P = 90$ атм.).

Индексы линий ГЦК решетки указаны в скобках

Штрих-рентгенограмма, соответствующая фоторентгенограммам снятым на образцах, полученных конденсацией сжатой до 100 атм газообразной гелиево-водородной смеси (концентрация $H_2 \sim 5 - 10\%$) в охлажденной до гелиевых температур бериллиевой ампуле, представлена на рисунке. На всех полученных аналогичным образом рентгенограммах были видны лишь линии характерные для двух плотноупакованных решеток – ГПУ и ГЦК. Всего на рентгенограммах полученных от этих образцов удавалось наблюдать до 13 отдельных отражений. Сравнение относительных интенсивностей отражений, несовпадающих для ГПУ и ГЦК структур, свидетельствовало о том, что количество ГПУ фазы было, как правило, в несколько раз меньше, чем ГЦК. При нагреве образцов до 13К все линии становились более четкими, однако соотношение между ГПУ и ГЦК фазами практически не менялось. Отжиг образцов при температуре 16,2К, что при $P = 100$ атм на 0,7К ниже температуры плавления водорода, приводил к существенному перераспределению интенсивностей линий в пользу ГЦК структуры. Хотя в проведенных экспериментах отражения характерные для ГПУ решетки ни разу полностью не исчезали, их поведение явно указывало на то, что вблизи плавления при давлениях порядка 100 атм ГПУ фаза не является термодинамически устойчивой, а существует наряду с ГЦК в качестве метастабильной компоненты. Этот вывод был четко подтвержден в экспериментах, проведенных на образцах, полученных при $T = 16,2K$ из предварительно охлажденного в бериллиевой ампуле водорода при резком напуске в нее сжатого до 100 атм гелия. Полученные в условиях быстрой кристаллизации

мелкодисперсные образцы давали на фоторентгенограммах лишь линии, характерные для ГЦК решетки. В то же время даже интенсивные отражения ГПУ решетки, на всех подобных рентгенограммах полностью отсутствовали.

По данным наших измерений возможное различие в молярных объемах обеих кристаллических фаз не превышает 0,5%. Абсолютные значения молярного объема твердого H_2 при давлениях 80 – 100 атм хорошо согласуются с указанными в работе [8].

Авторы выражают благодарность В.Г.Манжелию, А.И.Прохватилову и С.И.Коваленко за обсуждение результатов работы, В.И.Крайнюкову и А.И.Эренбургу за помощь в проведении экспериментов.

Физико-технический институт
низких температур
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
3 марта 1976 г.

Литература

- [1] A.F.Schuch, R.L.Mills, D.A.Depatie. Phys. Rev., 165, 1032, 1968.
 - [2] В.Г.Манжелей, Б.Г.Удовидченко, В.В.Есельсон. Письма в ЖЭТФ, 18, 30, 1973.
 - [3] H.N.Roder. Cryogenics, 13, 439, 1973.
 - [4] J.H.Vignos, H.A. Fairbank. Phys. Rev. Lett., 6, 265, 1961.
 - [5] R.L.Mills, A.F.Schuch. Phys. Rev. Lett., 6, 263, 1961.
 - [6] A.F.Schuch, R. L. Mills. Phys. Rev. Lett., 6, 596, 1961.
 - [7] В.С.Коган, А.С.Булатов, Л.Ф.Якименко. ЖЭТФ, 46, 148, 1964.
 - [8] G.A.Cook, R.F.Dwyer, O.E.Berwaldt, H.E.Nevins. J.Chem. Phys., 43, 1313, 1965.
-