

Определение низкотемпературного коэффициента собственной диффузии в твердом $p\text{-H}_2$ из опытов по ползучести

Л.А. Алексеева

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: alekseeva@ilt.kharkov.ua*

I. Dobryden

Surface and Corrosion Science, KTN Royal Institute of Technology, Stockholm SE-100 44, Sweden

Статья поступила в редакцию 18 декабря 2017 г., после переработки 5 февраля 2018 г.,
опубликована онлайн 26 июля 2018 г.

Измерены зависимости относительного удлинения ϵ под действием постоянно приложенного напряжения при $T = 1,8$ К от времени выдержки t поликристаллического параводорода ($p\text{-H}_2$, $\sim 0,2$ % $o\text{-H}_2$) высокой чистоты по посторонним примесям (99,9999 мол. %) с различным содержанием дейтерия. Выявлена область линейной зависимости между измеренными величинами скорости установившейся ползучести $\dot{\epsilon}$ образцов и приложенной нагрузки σ . На основании линейной зависимости $\dot{\epsilon} \sim \sigma$ сделан вывод о том, что низкотемпературный крип исследованного $p\text{-H}_2$ имеет диффузионный характер вакансионного типа. Проведено вычисление низкотемпературного коэффициента собственной диффузии вакансий D в твердом $p\text{-H}_2$, который характеризует скорость низкотемпературного массопереноса. Рассмотрены случаи миграции вакансий в объеме кристалла, вдоль разделяющих отдельные кристаллиты границ, а также между существующими в кристаллах дислокациями. Установлено заметное снижение величин $\dot{\epsilon}$ и D с ростом концентрации изотопов в образцах при сохранении для исследованного $p\text{-H}_2$ линейной связи между $\dot{\epsilon}$ и σ .

Ключевые слова: параводород, ползучесть, диффузионный массоперенос, вакансии, изотопы водорода.

Диффузионный массоперенос относится к категории фундаментальных свойств материи в конденсированном состоянии, и его изучение представляет особый интерес в твердом водороде (H_2) из-за квантовых особенностей [1–3].

Из всех существующих при нулевом давлении твердых тел H_2 обладает самой низкой температурой затвердевания ($T_{\text{melt}} \sim 14$ К [1–4]). Это препятствует применению стандартных методов (см., например, [5–7]) прямого измерения скорости диффузионного массопереноса в твердом H_2 и приводит к необходимости либо разработки специальных методик, либо применения косвенных методов, например, метода, основанного на измерении скорости установившейся ползучести образцов $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$ под действием постоянно приложенного напряжения σ .

Пластическое течение с неменяющейся величиной $\dot{\epsilon}$ для большинства кристаллов при высоких гомологических температурах и малых значениях σ осуществляет-

ся, как правило, без участия дислокаций, а обусловлено перемещением вакансий и идентифицируется как диффузионный процесс. Величина $\dot{\epsilon}$ при этом пропорциональна коэффициенту диффузии вакансий для исследуемого кристаллического вещества [5–9]. В твердом водороде энергия нулевых колебаний молекул H_2 соизмерима с энергией их взаимодействия в кристалле. Поэтому среднеквадратичное отклонение молекул H_2 от равновесных положений в решетке вплоть до абсолютного нуля температур может достигать значений $\sim 18\text{--}19$ % от расстояния между ближайшими соседями (см., например, [1–3,10]). Это намного превосходит характерные значения для обычных классических кристаллов при температурах вблизи температур их плавления. Таким образом, в кинетике ползучести H_2 в широкой области существования его кристаллического состояния могут преобладать диффузионные процессы вакансионного типа.

Сильное перекрытие волновых функций образующих кристалл молекул обеспечивает включение в кинетику массопереноса в твердом H_2 процессов квантово-механического туннелирования и делокализации вакансий при температурах много ниже дебаевской ($T \ll \theta_D$) [11–13]. В этой связи скорость низкотемпературного переноса массы в твердом H_2 может оказаться экстремально высокой, особенно в кристаллическом параводороде ($p\text{-H}_2$). Кристаллы этой спиновой модификации водорода образованы сферически симметричными молекулами, находящимися в основном вращательном состоянии $J=0$ (J — вращательный угловой момент молекулы), взаимодействующими в решетке лишь посредством слабых ван-дер-ваальсовых сил (см. [1–4]). Это позволяет сравнивать твердый $p\text{-H}_2$ с образованным сферическими атомами твердым гелием, для которого высокая скорость диффузионного массопереноса установлена в ряде экспериментов (см., например, [14,15] и ссылки в них). В случае $p\text{-H}_2$ величины коэффициента собственной диффузии вакансий D в кристалле могут быть столь же высоки. Цель настоящей работы — определение из опытов по ползучести низкотемпературных значений D , характеризующих скорость переноса массы вакансиями в параводородных образцах, для температур $T \ll \theta_D$.

Методика экспериментов

Эксперименты проведены при температуре 1,8 К на поликристаллических образцах $p\text{-H}_2$ с пониженным до ~0,2 мол. % содержанием спиновой примеси — молекул ортоводорода ($o\text{-H}_2$). Для приготовления образцов использовался газообразный нормальный водород ($n\text{-H}_2$, 75% $o\text{-H}_2$), генерируемый специально изготовленным реактором типа СХПВ-500 [16,17] с гранулированным сорбентом, обладающим способностью в больших количествах поглощать и отдавать водород. В режиме глубокой очистки реактор обеспечивал чистоту $n\text{-H}_2$ на выходе 99,9999 мол. %. Содержание $o\text{-H}_2$ в образцах было уменьшено до ~0,2% в результате длительного (≥ 24 ч) выдерживания $n\text{-H}_2$ в жидководородном конверторе в присутствии катализатора конверсии — гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. По посторонним примесям чистота образцов $p\text{-H}_2$ достигала ~1 ppm. Содержание C_{iz} изотопов водорода (дейтериевого водорода HD и дейтерия D_2) в образцах, определяемое как отношение $[D]/[H]$ числа $[D]$ атомов дейтерия к числу $[H]$ атомов протия, отличалось от природной концентрации $C_{iz}^{\text{натур}} = 0,0147\text{--}0,0156$ ат.%. [18]. Величина C_{iz} варьировалась от 0,01 до 0,03 ат.%. Изменение изотопного состава в $p\text{-H}_2$ по сравнению с природным осуществлялось методом (см., например, [19]) разделения изотопных разновидностей с большой относительной разностью масс и малым (~0,5 К) отличием в температурах плавления путем испарения и конденсации их паров, обладающих различной «летучестью». В результате многократной дистилляции паров

осуществлялся отбор фракции, содержащей ~0,01 ат.% менее летучего компонента — дейтерия. Для выращивания образцов $p\text{-H}_2$ использовались также менее обогащенные (по сравнению с природным составом) летучим компонентом (водородом) фракции, в которых значения C_{iz} составляли 0,02–0,03 ат.%. Состав образцов контролировался с помощью масс-спектрометрического и хроматографического анализов с использованием метода обогащения суммарной пробы, предполагающего вымораживание примесей на жидком водороде, что позволило значительно увеличить точность анализов [17].

Величина приложенной к образцам нагрузки σ изменялась в пределах 17–100 кПа. Для значения $G = 1,338 \cdot 10^5$ кПа модуля сдвига $p\text{-H}_2$ (соответствующего кристаллическому параводороду с низким содержанием ортомодификации при температуре 2 К [20]) нормированные величины напряжения составляли $\sigma/G \sim 1,27 \cdot 10^{-4}\text{--}7,48 \cdot 10^{-4}$.

Поликристаллы выращивались из жидкой фазы $p\text{-H}_2$ с достаточно большой скоростью кристаллизации ($\geq 0,7\text{--}1$ мм/мин), достигаемой за счет быстрого охлаждения в модифицированной ампуле криостата [21]. Форма фронта кристаллизации соответствовала необходимой для получения поликристаллов — характеризовалась сильной вогнутостью поверхности раздела жидкость–кристалл. Наличие в образцах большого числа различным образом ориентированных зерен подтверждалось их визуальным наблюдением в скрещенных по оптическим осям поляроидах.

Выращенные образцы освобождались от стенок заключающей их ячейки путем откачки паров над ними, отжигались в течение ~40 мин вблизи точки плавления и медленно охлаждались до заданной температуры. Диаметр образцов и размер зерен определяли с помощью длиннофокусного микроскопа типа МБС-2. Нагружение кристаллов осуществлялось на весах чувствительностью ± 200 мг, их удлинение измерялось индуктивным датчиком перемещений [22] с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ см, температура — полупроводниковыми термометрами с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-2}$ К. В результате экспериментов получены кривые ползучести образцов $\varepsilon(t)$, анализ которых позволил провести вычисления низкотемпературных коэффициентов собственной диффузии (вакансий и молекул) в твердом $p\text{-H}_2$.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Проведенные эксперименты показали, что вплоть до $T = 1,8$ К ($\sim 1,5 \cdot 10^{-2} \theta_D$ для $\theta_D \sim 122$ К [1]) происходит непрерывное увеличение первоначальной длины образцов $p\text{-H}_2$ под действием постоянно приложенной нагрузки σ , которая при нормировке на модуль сдвига G составляет $\sim 1 \cdot 10^{-4}$. Полученные в экспериментах типичные зависимости относительного удлинения ε исследованного твердого $p\text{-H}_2$ от времени t показаны на рис. 1. Приведенные кривые $\varepsilon(t)$ измерены при $T = 1,8$ К для

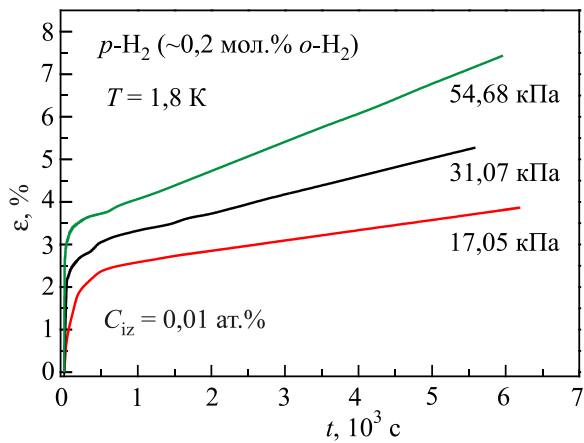


Рис. 1. Типичные временные зависимости относительного удлинения ϵ исследованного поликристаллического $p\text{-H}_2$, измеренные для трех величин напряжения σ (17,05; 31,07 и 54,68 кПа) при температуре $T = 1,8$ К. Отношение числа атомов дейтерия [D] к числу атомов протия [H] ($C_{iz} = [D]/[H]$) в $p\text{-H}_2$ составляет 0,01 ат. %.

минимального содержания $C_{iz} = 0,01$ ат. % тяжелых изотопов HD и D_2 в образцах и трех величин σ . Видно, что достаточно быстрый рост ϵ , наблюдаемый после нагружения кристаллов, в какой-то момент времени прекращается, и дальнейшая выдержка под действием напряжения $\sigma = \text{const}$ сопровождается медленным увеличением деформации с течением времени. Даже при 1,8 К ($\sim 0,13$ от температуры плавления $T_m = 13,81$ К [1,4] $p\text{-H}_2$) достигается стадия установившейся ползучести с постоянной скоростью деформирования образцов $p\text{-H}_2$.

На рис. 2 показаны зависимости скоростей ползучести $\dot{\epsilon}$ от σ , измеренных при 1,8 К вдоль кривых ползучести на стадиях стационарного пластического течения образцов с неменяющейся $\dot{\epsilon}$. Они получены для различных σ и трех концентраций C_{iz} . Приведены также значения параметра b для аппроксимирующих экспериментально полученные зависимости $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ степенными функциями $y = ax^b$. Видно, что b принимает значения 0,87; 1,17 и 1,13 для $C_{iz} = 0,01$; 0,02 и 0,03 ат. % соответственно, т.е. показатель степени в $\dot{\epsilon} \sim a\sigma^b$ для приведенных на рис. 2 зависимостей близок к единице. Таким образом, для исследованных значений C_{iz} измеренные зависимости $\dot{\epsilon}(\sigma)$ с ростом приложенной нагрузки фактически удовлетворяют линейному закону изменения скорости пластического течения кристаллов $\dot{\epsilon}$. Ее величина в случае деформирования $p\text{-H}_2$ в режиме установившейся ползучести прямо пропорциональна первой степени напряжения σ . Выполнение линейного

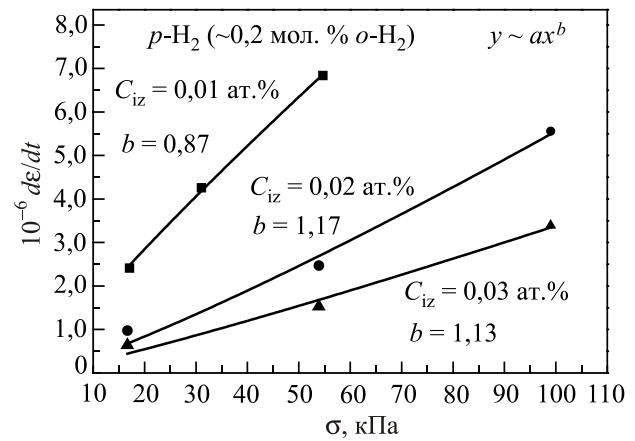


Рис. 2. Типичные зависимости скорости установившейся ползучести $\dot{\epsilon}$ поликристаллического $p\text{-H}_2$, полученные при $T = 1,8$ К для трех значений C_{iz} (0,01; 0,02; 0,03 ат. %). Приведены значения параметра b для функции $y = ax^b$, аппроксимирующей экспериментальные зависимости.

закона $\dot{\epsilon} \sim \sigma$ — критерий того, что процесс деформации $p\text{-H}_2$ диффузионно-контролируемый и обусловлен направленной диффузией точечных дефектов (вакансий), способных при движении переносить массу кристаллического вещества под действием приложенного напряжения. Обычно такие перемещения осуществляются в кристаллах при высоких гомологических температурах и малых приложенных к образцам нагрузках путем обмена атомов с незанятыми узлами в решетке [5–9].

Диффузионная ползучесть в ее классическом варианте [23–27] изучена досконально. Разработанный математический аппарат* для ее описания проверен на большом числе кристаллических веществ, для которых оказалось возможным сопоставление полученных методом ползучести величин D с прямо измеренными значениями коэффициентов собственной диффузии (диффузии вакансий и образующих кристаллы частиц) и с помощью которого получено их отличное согласие.

Для миграции вакансий в поликристаллах рассматриваются три возможности: в объеме образца или каждого из составляющих его зерен [23,24], вдоль межзеренных границ [25,26] либо между присутствующими в образцах дислокациями плотности ρ [27]. В первом и во втором случаях потоки вакансий характеризуются эффективными коэффициентами объемной D_V или межзеренной D_G диффузии соответственно. В третьем случае, когда пластическая деформация кристалла происходит в результате «перекачки» кристаллического вещества под нагрузкой посредством короткозамкнутых вакансион-

* Математический формализм для определения скорости диффузионного переноса массы вещества в кристаллах под нагрузкой опирается на факт общего характера. При наличии движущей силы и градиента концентрации вакансий на поверхностях кристалла, подверженных растяжению или сжатию, возникает диффузионный поток вакансий [6–8].

ных потоков, миграция вакансий осуществляется на расстояния d , равные расстоянию между присутствующими в образцах дислокациями плотности ρ [27]. Скорость массопереноса вакансиями характеризуется при этом истинным коэффициентом диффузии вакансий D_D , мигрирующих между дислокациями.

В перечисленных случаях скорость деформации кристалла $\dot{\epsilon}$ под действием приложенного напряжения σ в режиме установившейся ползучести описывается выражениями

$$\dot{\epsilon} = B_1 \frac{D_V \Omega \sigma}{l^2 k T}, \quad (1)$$

$$\dot{\epsilon} = B_2 \frac{D_G \delta_g \Omega \sigma}{l^3 k T}, \quad (2)$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{D_D \omega_0 \sigma}{d^2 k T}, \quad (3)$$

где $B_1 = \text{const}$ ($=13,3$ для эквивиальных зерен [24], $B_2 = \text{const}$ ($=47,7$ [25]), Ω — молярный объем кристалла в пересчете на одну молекулу, l — линейный размер зерен, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, δ_g — характерный размер (толщина) межзеренной границы, $\omega_0 = (\sqrt{3}a^2c)/2$ — объем элементарной ячейки ГПУ решетки $p\text{-H}_2$ (которая содержит две молекулы параводорода), a и c — постоянные решетки, $d = \rho^{-1/2}$. Из (1)–(3) следует, что линейная зависимость $\dot{\epsilon} \sim \sigma$ является ключом для определения коэффициентов диффузии вакансий в кристаллах. В результате ее выполнения в случае $p\text{-H}_2$ возникает уникальная возможность определения коэффициентов диффузии вакансий в исследованных кристаллах при условии действия перечисленных выше предполагаемых диффузионных механизмов. Обязательное условие для их реализации — сравнительная малость приложенных к образцам напряжений, чтобы не смогли активизироваться дислокационные механизмы ползучести, что фактически и выполнено в данных экспериментах*.

Результаты вычислений по формулам (1)–(3) показаны на рис. 3, 4. Для определения D_V и D_G использовано значение $\Omega = 38,29 \cdot 10^{-24}$ см³, полученное в пересчете на одну молекулу молярного объема $V_{\text{mol}} = 23,06$ см³/моль твердого $p\text{-H}_2$ с пониженным ортосодержанием для $T = 0$ К [20], и постоянные ГПУ решетки $a = 3,783 \cdot 10^{-8}$ см и $c = 6,178 \cdot 10^{-8}$ см [20]. Размер зерен в образцах составлял $\approx 1 \cdot 10^{-1}$ см. При вычислении D_G в качестве ширины

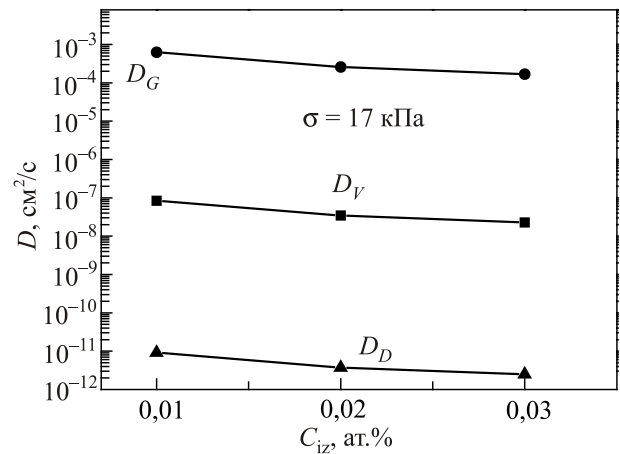


Рис. 3. Зависимости коэффициентов диффузии вакансий D_V , D_G и D_D от C_{iz} , полученные для поликристаллического $p\text{-H}_2$ различного изотопического состава. Различные зависимости соответствуют различным способам миграции вакансий: в объеме кристалла, вдоль межзеренных границ и между присутствующими в образцах дислокациями ($T = 1,8$ К, $\sigma = 17,3$ кПа).

межзеренной границы принималась величина $\delta_g = 4 \cdot 10^{-6}$ см, соответствующая реальной ширине границ зерен как областей повышенной травимости в поликристаллах, которая может достигать $\sim 10^{-2}$ от размера зерна [8]. Кроме того, учитывалось возможное наличие значительных по высоте до ~ 400 Å выступов, регистрируемых на границах между различным образом ориентированными кристаллитами [30].

Вычисление D_D (рис. 4) проведено для двух значений плотности дислокаций в образцах ($\rho = 10^6$ и 10^8 см⁻²). На рис. 3 видно, что величины D существенно зависят от того, каким образом вакансии мигрируют по кристаллу $p\text{-H}_2$. Видно также, что при указанных параметрах преимущественным процессом, определяющим возможный механизм установившейся ползучести $p\text{-H}_2$ в условиях экспериментов, является транспорт массы вдоль границ зерен в кристалле.

Из рис. 4 следует значительная зависимость скорости диффузионного массопереноса от плотности дислокаций, большое количество которых может существенно понизить коэффициент диффузии вакансий в твердом $p\text{-H}_2$. Следует отметить, что высокие скорости переноса массы при 1,8 К в случаях объемной и межзеренной диффузии вакансий в твердом $p\text{-H}_2$ не могут быть поняты без привлечения представлений [11–13] о нулевых вакансиях.

* Напряжение Пайерлса σ_p для H_2 достаточно велико [28]. Согласно классической формулировке [29], значения σ_p в зависимости от ортосодержания могут достигать $\sim 314\text{--}392$ кПа [28]. Оценка стопорящей силы со стороны присутствующих в матрице $p\text{-H}_2$ примесных молекул HD и D₂ привела [28] также к достаточно высоким амплитудам взаимодействия с молекулами изотопов (например, в случае краевых дислокаций $\sim 4,45$ и $9,04$ К соответственно, что много выше температуры (1,8 К) проведения экспериментов). Отсюда следует, что за перенос массы в исследованном $p\text{-H}_2$ в режиме его крипа под действием достаточно малых величин σ со скоростями ползучести, удовлетворяющими жесткому критерию $\dot{\epsilon} \sim \sigma$, могут быть ответственны вакансии.

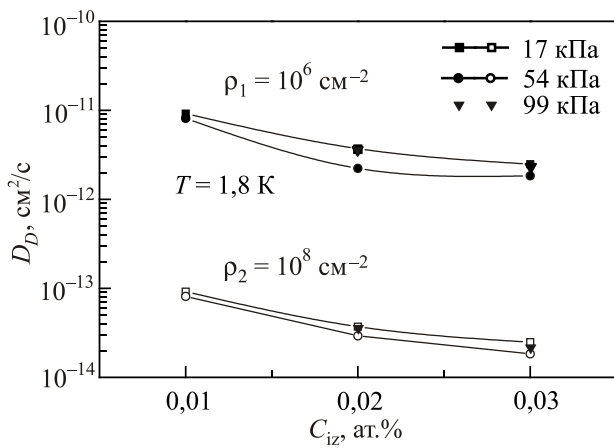


Рис. 4. Зависимости D_D , вычисленные по экспериментально измеренным для различных приложенных напряжений $\sigma \approx 17, 54$ и 100 кПа значениям скорости установившейся ползучести $\dot{\epsilon}$ поликристаллического $p\text{-H}_2$ различного изотопического состава для двух значений плотности дислокаций ρ (10^6 и 10^8 см^{-2}), от атомной концентрации C_{iz} дейтерия в образцах ($T = 1,8 \text{ K}$).

С точки зрения межзеренной диффузии, высокие значения D_G указывают на возможность существования квазиаморфных прослоек между различным образом ориентированными кристаллитами в образцах исследованного $p\text{-H}_2$. Сравнение полученных коэффициентов собственной диффузии вакансий позволяет в качестве наиболее реалистического считать механизм, обусловленный диффузионным массопереносом посредством миграции вакансий между присутствующими в образцах дислокациями [27].

Обсудим наличие на кривых $\epsilon(t)$ неустановившейся стадии (см. рис. 1). Ее отсутствие на кривых ползучести — дополнительное условие идентификации механизма ползучести как обусловленного диффузией вакансий [9], в то время как наличие ее свидетельствует о дислокационном характере деформации кристалла [9,31]. Однако возможность присутствия переходной стадии не исключена и в случае чисто диффузионного механизма вакансионного типа [9]. Достоверно известно [32], что эта стадия обусловлена, как правило, неравновесностью образцов или может быть связана с начальным движением (переползанием) свободных или слабо закрепленных дислокаций [33]. При их быстром исчерпании дальнейшее деформирование кристаллов с постоянной скоростью $\dot{\epsilon} = \text{const}$ на стадии установившейся ползучести (в режиме крипа) будет иметь вакансионный характер при условии выполнения линейного закона $\dot{\epsilon} \sim \sigma$, что и наблюдается для исследованного $p\text{-H}_2$.

Характер временной зависимости деформации $\epsilon(t)$ на неустановившихся стадиях ползучести $p\text{-H}_2$ определен аппроксимацией переходных стадий экспериментальных кривых $\epsilon(t)$ с помощью типичных функций: логарифмической $\epsilon(t) = \alpha \ln(\beta t + 1)$ и степенной $\epsilon(t) = at^b$. Первая

описывает деформацию образцов, соответствующую низкотемпературной дислокационной ползучести [31], вторая соответствует высокотемпературной ползучести кристалла с предполагаемым вовлечением в процесс деформации вакансий [9,31]. Сопоставление полученных среднеквадратичных отклонений экспериментальных кривых $\epsilon(t)$ от теоретических показало, что факторы соответствия R^2 для логарифмической функции и степенной близки. Для $C_{iz} = 0,01$ ат.% и напряжения $\sigma \approx 31$ кПа, например, величина $R_{\log}^2 \approx 0,9984$, в то время как значение $R_{\text{pow}}^2 \approx 0,9982$, т.е. различие мало. Для более высокой нагрузки $\sigma = 54,7$ кПа значение $R_{\log}^2 = 0,9989$, в то время как $R_{\text{pow}}^2 \approx 0,9979$ (см. рис. 5). Учитывая равную вероятность для носителей деформации, и вакансии, и дислокации могут быть вовлечены в процесс ползучести исследованного $p\text{-H}_2$ уже на переходной стадии.

В случае твердого водорода неустановившаяся стадия на кривых $\epsilon(t)$ для исследованных кристаллов может иметь непосредственное отношение к обнаруженному с помощью ЯМР явлению кластеризации ортомолекул [34], обладающих в отличие от молекул $p\text{-H}_2$ суммарным ядерным спином $I = 1$. Между этими молекулами действует электростатическое квадруполь-квадрупольное взаимодействие. Наличие в образцах областей с нарушенной трансляционной и вращательной инвариантностью кристалла [35], неравновесных относительно конфигурационно фиксируемого первоначального расположения молекул, которые разделены специфическими («поворотного типа») границами [36], могут обуславливать появление на $\epsilon(t)$ стадии неустановившейся ползучести. Тем не менее присутствие неустановившейся стадии на $\epsilon(t)$ может рассматриваться [9] как аргумент в пользу действующего механизма [27], что частично упрощает окончательный анализ полученных результатов при изучении возможных низкотемпературных скоро-

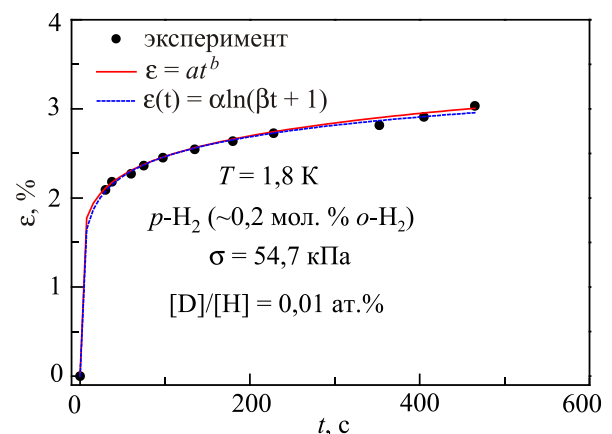


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Временная зависимость деформации $\epsilon(t)$ поликристаллического $p\text{-H}_2$ на переходной стадии ползучести, полученной при $T = 1,8 \text{ K}$, $\sigma = 54,7 \text{ кПа}$ и $C_{iz} = 0,01$ ат.%, приведенная совместно с аппроксимирующими зависимостями: степенной $\epsilon(t) = at^b$ и логарифмической $\epsilon(t) = \alpha \ln(\beta t + 1)$.

стей диффузионного переноса массы вакансиями в силовом поле исследованного p -H₂.

В то время как для классических кристаллов диффузионный механизм существен лишь при высоких гомологических температурах, для твердого p -H₂, являющегося квантовым кристаллом [1–3], высокая скорость диффузионного массопереноса может наблюдаться вплоть до низких температур $T \ll \theta_D$ (когда тепловое движение частиц практически заморожено) [11–13]. В отличие от высоких температур, когда к удлинению образца приводят перескоки молекул в свободный соседний узел решетки под действием температуры и приложенных сил, при низких температурах в кристалле p -H₂ решающим может оказаться вклад квантово-механического туннелирования (или перемещение вакансий как квазичастиц с большой длиной свободного пробега [11–13]).

Термоактивированная диффузия вакансий реализуется в твердых водородах при температурах 10–14 К. Скорость классического массопереноса при этом описывается выражением Аррениуса: $D_{\text{vac}}^{\text{class}} = D_0^{\text{class}} \exp(-E_D/kT)$ (см. [1,37–40] и ссылки в них). Величина энергии активации E_D включает две примерно равные части: энергию образования вакансий E_b и энергию преодоления препятствующего энергетического барьера E_m при их миграции в кристалле. Вероятность образования вакансии и ее перемещения на свободный соседний узел решетки в ГПУ H₂ в двух предельных случаях высоких и низких гомологических температур вычислена в [38]. (В первом случае имеет место классический переход вакансии над барьером, в то время как во втором обмен частиц местами происходит вследствие квантово-механического туннелирования вакансии сквозь барьер с сохранением энергии.) В результате оказалось, что в области $T = 10$ – 12 К величина $D_{\text{vac}}^{\text{class}}$ (с наиболее вероятным значением $D_0^{\text{class}} = 6 \cdot 10^{-4}$ и $E_D = 197$ К) принимает значения $D_{\text{vac}}^{\text{class}} = 1,67 \cdot 10^{-12}$ – $4,45 \cdot 10^{-11}$ см²/с.

Для низких температур в выражении для низкотемпературного коэффициента собственной диффузии вакансий в p -H₂ с учетом квантово-механического туннелирования фигурирует энергия E_D^{quant} , которая равна энергии образования вакансии E_b . Согласно вычислениям [38], $E_b = 112$ К. (Та же величина E_b , например, согласно измерениям [39], равна (91 ± 10) К.) В результате $D^{\text{quant}} = D_0^{\text{quant}} \exp(-E_D^{\text{quant}}/kT) = 1,898 \cdot 10^{-33}$ см²/с для $D_0^{\text{quant}} = 2 \cdot 10^{-6}$ см²/с при $T = 1,8$ К. Видно, что даже с учетом квантового туннелирования при обмене частиц со свободными узлами решетки скорость диффузионного массопереноса при 1,8 К в твердом p -H₂ оказывается чрезвычайно мала, что противоречит ЯМР измерениям на протонах [40]: $D_{S/D} \sim 10^{-20}$ см²/с. Для температур 4,2 и 1,57 К Schmidt [41], например, для n -H₂ опирается на $D_{S/D} \approx 10^{-20}$ см²/с. Указанные значения много выше полученного экстраполяцией к низким температурам высокотемпературного значения $D_{S/D}^{\text{class}}$.

Полученные в настоящей работе низкотемпературные значения коэффициента собственной диффузии вакансий D_D в твердом p -H₂ для $T = 1,8$ К много выше измеренных в [40,41]. Однако эти значения не достигают величин $D \sim 10^{-4}$ – 10^{-8} см²/с коэффициента быстрой одномерной диффузии примеси ³He в твердом p -H₂ [42], обнаруженной с помощью импульсного ЯМР при температурах 1,4; 1; 0,47 К для 0,16% ³He в p -H₂ и времен τ между импульсами 10^{-2} – 1 с. Вычисленные по скоростям ползучести p -H₂ величины D_D сравнимы со скоростью диффузии в твердом p -H₂ отрицательно заряженных ионов (10^{-15} – 10^{-14} см²/с) [43] и в какой-то степени сопоставимы со следующими из [39]. Коэффициент диффузии атомов гелия, измеренный по скорости перетекания твердого ⁴He через пористую мембрану под действием постоянной внешней силы [14], достигает столь же высоких значений ($D \sim 10^{-10}$ – 10^{-11} см²/с) в области температур 1 К. Это обусловлено квантовым характером диффузии вакансий в образцах [15].

Следует отметить, что для больших времен ползучести величины D в p -H₂ под нагрузкой должны определяться количеством термодинамически равновесных вакансий. При условии энергии их образования, примерно равной 91 К [39], при $T = 13$ К величина $c_0 \sim \exp(-91/13) = 9,1 \cdot 10^{-4} \sim 10^{-3}$ и меняется с понижением температуры как $\exp(-91/T)$. Для зарождения с той же энергией образования вакансий в p -H₂ при низких температурах (например, при $T = 1,8$ К) величина $c_0 = 1,11 \cdot 10^{-22}$, что приводит к чрезвычайно быстрому исчерпанию вакансий и малым скоростям массопереноса в образцах при ползучести под нагрузкой. Дислокации при этом, помимо стоков для вакансий, оказываются неизменными источниками пополнения их числа по мере деформирования кристалла p -H₂. Таким образом, наиболее достоверными являются значения D_D , полученные с учетом опосредованного участия дислокаций в кинетике диффузионного крипа p -H₂ и их вовлечения в процесс как источников и стоков вакансий [27]. Препятствиями для вакансий в кристалле являются как молекулы собственной спиновой примеси (ортомолекулы), так и молекулы стабильных изотопов водорода (дейтериеводорода и дейтерия). Для исследованной температуры и достаточно низкого (~0,2 мол.%) содержания o -H₂ в исследованных образцах присутствуют в основном парные ортокомплексы, число которых определяется квадратом концентрации ортомолекул, т.е. составляет $4 \cdot 10^{-6}$ [44]. Это обуславливает более сильное влияние на параметры ползучести концентрации изотопов C_{iz} в области ее исследованных значений.

Поскольку при температуре 1,8 К классической термоактивированной диффузией в p -H₂ можно пренебречь, полученные скорости переноса массы кристаллического p -H₂, подверженного действию растягивающей нагрузки, указывают на квантовый характер процесса и мо-

гут быть объяснены лишь с учетом квантово-механической природы исследованного вещества.

Следует заметить, что в случае ЯМР исследования диффузии в твердых водородах остается невыясненным вопрос, происходит ли реальный перенос молекулярной массы при когерентном переносе вращательно-го $J = 1$ состояния в кристалле. Данная работа лишена этого недостатка — здесь наблюдается явный перенос массы кристаллического вещества p -H₂.

Выводы

1. Выявлена область линейной зависимости между приложенной нагрузкой и скоростью установившейся ползучести для выращенного в виде поликристаллов p -H₂.

2. Проведен количественный и качественный анализ трех гипотетических диффузионных механизмов вакансионного типа для твердого p -H₂. Определены возможные величины низкотемпературных коэффициентов диффузии вакансий для случаев объемной диффузии вакансий в образцах, для их диффузии вдоль межзеренных границ и при условии миграции между существующими в кристалле дислокациями, указано на возможность преобладающей роли межзеренной диффузии и существования квазиаморфной фазы p -H₂ в прослойках между различным образом ориентированными кристаллитами.

3. Выявлена зависимость полученных величин D от концентрации дейтериеводорода и дейтерия в образцах.

4. На основании анализа полученных результатов сделан вывод в пользу механизма [27], предполагающего наличие короткозамкнутых диффузионных потоков вакансий в нагруженных образцах, в том числе в p -H₂.

Авторы чрезвычайно признательны М.А. Стржемечному, В.Д. Нацки, К.А. Чишко, А.И. Прохватулову, Е.Е. Бадияну, В.П. Пойде за обсуждение результатов экспериментов и полезные замечания, а также Н.Г. Бурме за помощь в отладке системы регистрации температуры образцов и Н.Н. Гальцову за помощь в экспериментах.

1. В.Г. Манжелей, М.А. Стржемечный, *Квантовые молекулярные кристаллы*, в кн.: *Криокристаллы*, Б.И. Веркин, А.Ф. Прихотько (ред.), Наукова Думка, Киев (1983); *Physics of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii, Yu.A. Freiman, M.L. Klein, and A.A. Maradudin (eds.), AIP PRESS, Woodbury, New York (1996).
2. I.F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 393 (1980).
3. J. Van Kranendonk, *Solid Hydrogen, The Theory of Properties of Solid H₂, H_D and D₂*, Plenum Press, New York and London (1983).
4. А. Фаркас, *Ортоводород, параводород и тяжелый водород*, Москва, ОНТИ (1936).
5. Х. Мерер, *Диффузия в твердых телах*, Долгопрудный, Изд. Дом «Интеллект» (2011).

6. М.-Т. Perez-Prado and M.E. Kassner, *Fundamentals of Creep in Metals and Alloys*, Butterworth-Heinemann, Boston (2015), Ch. 3, p. 103.
7. С.З. Бокштейн, *Строение и свойства металлических сплавов*, Металлургия, Москва (1971).
8. Й. Чадек, *Ползучесть металлических материалов*, Мир, Москва (1987).
9. Б.Я. Пинес, *УФН* **76**, 519 (1962).
10. Т. Momose, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 469 (1998).
11. А.Ф. Андреев, И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **56**, 2057 (1969).
12. А.Ф. Андреев, *УФН* **118**, 251 (1976).
13. Ю. Каган, Л.А. Максимов, *ЖЭТФ* **84**, 792 (1983).
14. В.А. Жучков, А.А. Лисунов, В.А. Майданов, А.С. Неонета, В.Ю. Рубанский, С.П. Рубец, Э.Я. Рудаковский, С.Н. Смирнов, *ФНТ* **41**, 223 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 169 (2015)].
15. В.Д. Нацки, С.Н. Смирнов, *ФНТ* **43**, 1459 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 1163 (2017)].
16. Л.А. Алексеева, Л.А. Ващенко, Д.Н. Казаков, В.В. Кароник, О.В. Николаева, *Использование сорбционно-десорбционного цикла в исследованиях механических свойств твердого p -H₂*, Препринт 30-89, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1989).
17. Л.А. Алексеева, Д.Н. Казаков, *ФТТ* **49**, 2005 (2007).
18. *Краткая химическая энциклопедия*, Москва, Советская Энциклопедия (1967).
19. М.П. Малков, А.Г. Зельдович, А.Б. Фрадков, И.Б. Данилов, *Выделение дейтерия из водорода методом глубокого охлаждения*, Москва, Госатомиздат (1961).
20. A.I. Prokhvatilov, *Plasticity and Elasticity of Cryocrystals*, Begell House Inc., New York, Wallington, U.K. (2001).
21. И.Н. Крупский, А.В. Леонтьева, Л.А. Индан, О.В. Евдокимова, *ФНТ* **3**, 933 (1977) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **3**, 453 (1977)].
22. М.В. Зиновьев, В.А. Коваль, Л.И. Даниленко, В.П. Солдатов, *Проблемы прочности* **6**, 92 (1970).
23. F.R. Nabarro, *Phys. Soc. London* **56**, No. 3, 75 (1948).
24. C.J. Herring, *Appl. Phys.* **21**, 437 (1950).
25. V.L. Coble, *J. Appl. Phys.* **34**, 1679 (1963).
26. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **44**, 1349 (1963).
27. А.М. Косевич, З.К. Саралидзе, В.В. Слезов, *ЖЭТФ* **50**, 958 (1966).
28. Л.А. Алексеева, М.А. Стржемечный, Ю.В. Бутенко, *ФНТ* **23**, 448 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 329 (1997)].
29. Дж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций*, Атомиздат, Москва (1972).
30. В.М. Розенберг, *Ползучесть металлов*, Москва, Металлургия (1967).
31. Ж. Фридель, *Дислокации*, Москва, Мир (1967).
32. Б.Я. Пинес, А.Ф. Сиренко, *ФММ* **7**, 766 (1959).
33. A.V. Greenough, *Philos. Mag.* **3**, 1032 (1958).
34. L.J. Amstutz, J.R. Thompson, and H. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1175 (1968).
35. J.L. Feldman, J.H. Eggert, J. De Kinder, H.-K. Mao, and R.J. Hemley, *J. Low Temp. Phys.* **115**, 181 (1999).

36. В.В. Белоцерковский, М.А. Стржеменный, *ФНТ* **15**, 520 (1989) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **15**, 293 (1989)].
37. B.I. Verkin, V.G. Manzhelii, V.N. Grigoriev, V.A. Koval', V.V. Pashkov, V.G. Ivantsov, O.A. Tolkacheva, N.M. Zvyagina, and L.I. Pastur, *Handbook of Properties of Condensed Phases of Hydrogen and Oxygen*, Hemisphere Publishing Corporation, New York, Washington, Philadelphia, London (1991).
38. C. Ebner and C.C. Sung, *Phys. Rev. A* **5**, 2625 (1972).
39. D. Zhou, C.M. Edwards, and N.S. Sullivan, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1528 (1989).
40. R. Oyarzun and J. Van Kranendonk, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 646 (1971); *Can. J. Phys.* **50**, 1494 (1972).
41. F. Schmidt, *Phys. Rev. B* **10**, 4480 (1974).
42. В.А. Михеев, В.А. Майданов, Н.П. Михин, *ФНТ* **7**, 670 (1981) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **7**, 330 (1981)].
43. L.P. Mezhev-Deglin, A.A. Levchenko, and A.B. Trusov, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 1528 (1989).
44. S.E. Kal'noi and M.A. Strzhemechny, *Fiz. Nizk. Temp.* **11**, 803 (1985) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **11**, 440 (1985)].

Визначення низькотемпературного коефіцієнта власної дифузії в твердому $p\text{-H}_2$ з дослідів по повзучості

Л.О. Алексеева, I. Dobryden

Виміряно залежності відносного подовження ϵ під дією постійно прикладеної напруги при $T = 1,8$ К від часу витримки t полікристалічного параводню ($p\text{-H}_2$, $\sim 0,2\%$ $o\text{-H}_2$) високої чистоти по стороннім домішкам (99,9999 мол. %) з різним вмістом дейтерію. Виявлено область лінійної залежності між вимірюваними величинами швидкості сталого повзучості $\dot{\epsilon}$ зразків та прикладеного навантаження σ . На підставі виконання лінійної залежності $\dot{\epsilon} \sim \sigma$ зроблено висновок про дифузійний характер вакансійного типу низькотемпературного кріпа дослідженого $p\text{-H}_2$. Проведено обчислення низькотемпературного коефіцієн-

та власної дифузії вакансій D в твердому $p\text{-H}_2$, що характеризує швидкість низькотемпературного масопереносу. Розглянуто випадки міграції вакансій в об'ємі кристалла, уздовж меж, що розділяють окремі кристаліти, а також між існуючими в кристалах дислокаціями. Встановлено помітне зниження величин $\dot{\epsilon}$ та D зі зростанням концентрації ізоотопів в зразках при збереженні для дослідженого $p\text{-H}_2$ лінійного зв'язку між $\dot{\epsilon}$ та σ .

Ключові слова: параводень, повзучість, дифузійний масоперенос, вакансії, ізоотопи водню.

The determination of self-diffusion coefficient in solid parahydrogen from it's creep experiences

L.A. Alekseeva and I. Dobryden

The dependences of the relative elongation ϵ on the endurance time t of polycrystalline parahydrogen ($p\text{-H}_2$, $\sim 0,2\%$ $o\text{-H}_2$) of high purity (99.9999 mol.%) on extraneous impurities with different deuterium content under the applied stress at $T = 1.8$ K were measured. The region of linear dependence between the measured creep rates of samples and the applied load σ was revealed. On the basis of the fulfillment of the linear law $\dot{\epsilon} \sim \sigma$, the diffusion character of the low-temperature creep of the vacancy-type $p\text{-H}_2$ investigated was concluded. The low-temperature values of the intrinsic diffusion coefficient of vacancies D in solid $p\text{-H}_2$, characterizing the rates of low-temperature mass transfer, are calculated. The cases of migration of vacancies in the crystal volume, along the boundaries, separating individual crystallites, are considered, as well as between dislocations existing in crystals. A noticeable decrease in the values of $\dot{\epsilon}$ and D was observed with an increase of the isotope concentration in the samples, while maintaining a linear relationship between $\dot{\epsilon}$ and σ for the $p\text{-H}_2$ studied.

Keywords: parahydrogen, creep, diffusion mass transfer, vacancies, isotopes of hydrogen.