

## Обнаружение спин-ядерной конверсии молекул $CD_4$ в твердом растворе дейтерометана в криптоне

М.И. Багацкий, В.Г. Манжелей, Д.А. Мащенко, В.В. Дудкин

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
Email: bagatskii@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 29 ноября 2002 г.

Исследована теплоемкость твердых растворов  $(CD_4)_{0,05}Kr_{0,95}$  и  $(CD_4)_{0,05}Kr_{0,948}(O_2)_{0,002}$  в интервале температур 0,7–1,6 К. Выделен вклад вращательной подсистемы в теплоемкость растворов. Обнаружена конверсия между спин-ядерными  $A$ - и  $T$ - модификациями  $CD_4$ . Показано, что в неконцентрированных растворах изотопов метана в криптоне скорость конверсии молекул дейтерометана больше, чем молекул метана.

Досліджено теплоємність твердих розчинів  $(CD_4)_{0,05}Kr_{0,95}$  та  $(CD_4)_{0,05}Kr_{0,948}(O_2)_{0,002}$  в інтервалі температур 0,7–1,6 К. Виділено вклад обертальної підсистеми у теплоємність розчинів. Виявлено конверсію між спин-ядерними  $A$ - і  $T$ - модифікаціями  $CD_4$ . Показано, що у неконцентрованих розчинах ізотопів метану у криптоні швидкість конверсії молекул дейтерометану більша, ніж молекул метану.

PACS: 65.40.+g

Исследования физических свойств твердых растворов  $(CH_4)_nKr_{1-n}$  и  $(CD_4)_nKr_{1-n}$  позволяют получить информацию о квантовых эффектах в динамике сферических роторов. Ярким квантовым эффектом, проявляющимся на макроскопическом уровне, является конверсия — переходы между спин-ядерными  $A$ -,  $T$ - и  $E$ - модификациями роторов  $CH_4$  и  $CD_4$  с суммарными спинами ядер  $I = 2, 1, 0$  и  $I = 4, 2, 0$  соответственно. Конверсия обеспечивает установление равновесия между модификациями. Исследованию конверсии в твердом метане и твердых растворах метана в инертных газах посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ (см. [1–3], справочники [4,5] и цитируемую в них литературу), и основные закономерности конверсии метана установлены. В то же время нет надежных экспериментальных данных об обнаружении конверсии в твердом дейтерометане и твердых растворах, содержащих дейтерометан [3–5]. Длительное время считалось, что из-за относительно малого магнитного момента атомов дейтерия конверсия  $CD_4$  протекает очень медленно и поэтому не проявляется в реальных экспериментах.

Основным результатом представленной работы является обнаружение спин-ядерной конверсии молекул  $CD_4$  в матрице криптона. Проведены калориметрические исследования раствора 5%  $CD_4$  в Кг и такого же раствора, допированного 0,2%  $O_2$ . Ранее было установлено [1], что концентрация 0,2%  $O_2$  по крайней мере на порядок ускоряет конверсию в слабом растворе метана в криптоне и при этом практически не влияет на фононную подсистему и спектр вращательного движения роторов  $CH_4$ .

Теплоемкость указанных растворов определена с использованием адиабатического калориметра [6] в интервале температур 0,7–1,6 К. Время калориметрического нагрева  $t_h$  составляло 2–4 мин. Эффективное время одного измерения теплоемкости  $t_m = t_h + t_e$ , где  $t_e$  — время установления стационарного температурного хода калориметра с момента включения нагрева, составляло ~ 40 мин. Используемые для приготовления образцов газы имели следующий состав:  $CD_4$  — изотопическая чистота 99%, чистота по другим газам 99,20% ( $N_2$  — 0,5%;  $O_2$  — 0,2%,  $CO$  — 0,1% и  $Ar < 0,01\%$ ); Кг — чистота 99,79% ( $Xe$  — 0,2%,  $N_2$  — 0,01%,  $O_2$  и  $Ar < 0,01\%$ );  $O_2$  — чистота 99,99% ( $N_2 < 0,01\%$ ). Перед опытами образцы выдерживали около суток при

минимальной температуре измерений. Погрешность измерения теплоемкости растворов составляла 6% при 0,8 К; 2% при 1 К; 1% при 2 К и ~ 0,5% выше 4 К.

Выделен вклад вращательной подсистемы  $C_{rot}$  в теплоемкость растворов. Температурные зависимости экспериментально определенной теплоемкости вращательной подсистемы  $C_{rot}$  растворов, нормированной на концентрацию  $CD_4$   $n$  и универсальную газовую постоянную  $R$  ( $C_{rot}/nR$  — приведенная теплоемкость моля роторов), представлены на рис. 1. На рис. 1 также приведены температурные зависимости вращательной теплоемкости, рассчитанные по указанному ниже спектру для равновесного  $C_{rot,equlib}$  (сплошная линия) и высокотемпературного  $C_{rot,high}$  (пунктирная линия) распределений модификаций  $CD_4$ .  $C_{rot,equlib}$  рассчитаны в предположении быстрой конверсии, когда характерные времена конверсии  $\tau \ll t_m$ .  $C_{rot,high}$  рассчитаны в предположении, что конверсия отсутствует и между концентрациями спин-ядерных модификаций  $CD_4$  сохраняется соотношение, равновесное при высоких температурах для свободной молекулы  $CD_4$  ( $x_A : x_T : x_E = 15:54:12$ ).

В [7] рассчитаны нижние вращательные уровни энергии ротора  $CD_4$  в кристаллическом поле криптона (энергия уровней в кельвинах, вырождение уровней указано в скобках), в частности:

Модификация  $A$ : 0 К (15), 22,5 К (45).

Модификация  $T$ : 4,7 К (54), 11,0 К (36).

Модификация  $E$ : 11,0 К (36), 34,4 К (24).

Легко видеть, что при низких температурах и существовании конверсии наибольший вклад в теплоемкость  $C_{rot}$  вносят переходы молекул между нижайшими уровнями  $A$  (0 К) и  $T$  (4,7 К) модифи-

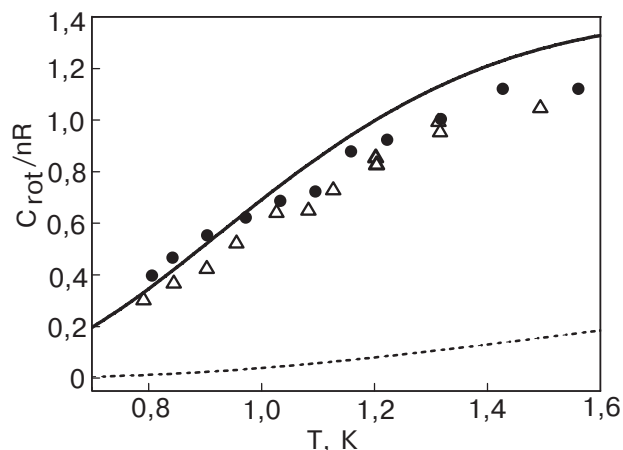


Рис. 1. Температурные зависимости нормированных теплоемкостей  $C_{rot}/R_n$  твердых растворов  $(CD_4)_{0,05}Kr_{0,95}$  ( $\Delta$ ) и  $(CD_4)_{0,05}Kr_{0,948}(O_2)_{0,002}$  ( $\bullet$ ). Сплошная и пунктирная линии — расчет по спектру [7] для равновесного и высокотемпературного ( $x_A : x_T : x_E = 15:54:12$ ) распределений модификаций  $CD_4$  соответственно.

каций. В эксперименте указанный вклад в теплоемкость  $C_{rot}$  определяется количеством молекул, перешедших с уровня  $A$  (0 К) на уровень  $T$  (4,7 К) за время  $t_m$  единичного измерения теплоемкости. В случае быстрой конверсии за время  $t_m$  успевает установиться равновесие ( $C_{rot}$  максимальна). В предельном случае полного отсутствия конверсии отношения концентраций модификаций соответствуют высокотемпературному распределению и  $C_{rot} = C_{A,rot} + C_{T,rot} + C_{E,rot}$ , где теплоемкости  $C_{A,rot}$ ,  $C_{T,rot}$ ,  $C_{E,rot}$  определяются только переходами внутри каждой модификации.

О влиянии конверсии на результаты измерений свидетельствуют следующие обстоятельства (см. рис. 1). В твердом растворе  $(CD_4)_{0,05}Kr_{0,95}$  экспериментально полученные значения  $C_{rot}/nR$  в несколько раз больше рассчитанных значений  $C_{rot,high}$  для высокотемпературного распределения спин-ядерных модификаций. Тот факт, что добавка 0,2%  $O_2$  незначительно влияет на экспериментальные значения  $C_{rot}/nR$  говорит о близости распределения спин-ядерных модификаций  $CD_4$  в исследованных образцах к равновесному. Следует также отметить близость экспериментально полученных данных и рассчитанной температурной зависимости для случая равновесного распределения модификаций.

Таким образом, в настоящей работе впервые обнаружена спин-ядерная конверсия молекул  $CD_4$ .

Важно отметить, что скорость конверсии ротора  $CD_4$  в растворе  $(CD_4)_{0,05}Kr_{0,95}$  (отношение  $(C_{rot}/nR)/C_{rot,equlib} = 85\%$ ) заметно больше скорости конверсии более квантового ротора  $CH_4$  в растворе  $(CH_4)_{0,05}Kr_{0,95}$  при  $T < 1,6$  К (в последнем случае отношение  $(C_{rot}/nR)/C_{rot,equlib}$  составляет 12% [2]).

Естественно предположить, что в растворах  $CD_4$ -Kr, как и в растворах  $CH_4$ -Kr, доминирующим механизмом конверсии при низких температурах является гибридный механизм [8], согласно которому скорость конверсии определяется одновременным внутримолекулярным магнитным взаимодействием между ядерными спинами атомов H (D) и межмолекулярным октуполь-октупольным (ОО) взаимодействием между ближайшими соседними молекулами  $CH_4$  ( $CD_4$ ) в решетке. Внутримолекулярное взаимодействие смешивает ядерные спиновые состояния, а межмолекулярное ОО взаимодействие обеспечивает переходы между вращательными состояниями с передачей энергии конверсии решетке.

В растворах  $CH_4$ -Kr магнитный момент протона больше магнитного момента дейтрона и вклад внутримолекулярного магнитного взаимодействия больше. С другой стороны, межмолекулярное ОО взаимодейст-

вие должно вносить больший вклад в конверсию в растворе  $\text{CD}_4\text{-Kr}$  по следующим причинам. Нецентральное взаимодействие между молекулами  $\text{CH}_4$  в твердой фазе меньше, чем между молекулами  $\text{CD}_4$ , так как в нижайшем состоянии  $A$ -модификации октупольный момент квантового ротора  $\text{CH}_4$  меньше, чем ротора  $\text{CD}_4$  и амплитуда нулевых ориентационных колебаний (либраций)  $\text{CD}_4$  существенно меньше, чем  $\text{CH}_4$ . Нецентральное взаимодействие между роторами уменьшается с увеличением амплитуды либраций. Согласно [8], для слабо заторможенных роторов скорость конверсии возрастает с ростом октуполь-октупольного взаимодействия.

Наши результаты свидетельствуют, что «узким местом», определяющим скорость конверсии в твердых растворах  $\text{CH}_4\text{-Kr}$  и  $\text{CD}_4\text{-Kr}$ , является межмолекулярное взаимодействие и связанная с ним вероятность передачи энергии конверсии фононам.

Мы планируем продолжить калориметрические исследования твердых растворов  $\text{CD}_4\text{-Kr}$ , расширив область концентраций  $\text{CD}_4$  в растворах и температурный интервал измерений.

Авторы благодарны М.А. Стржемечному за обсуждение результатов.

1. I.Ya. Minchina, V.G. Manzhelii, M.I. Bagatskii, O.V. Sklyar, D.A. Mashchenko, and M.A. Pokhodenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 773 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 568 (2001)].
2. M.I. Bagatskii, V.G. Manzhelii, I.Ya. Minchina, D.A. Mashchenko, and I.A. Gospodarev, *J. Low Temp. Phys.* **127**, №3, (2003).
3. Werner Press, *Single-Particle Rotations in Molecular Crystals*, Vol. **92** *Springer Tracts in Modern Physics*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1981).

4. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, V.G. Gavrillo, and A.P. Isakina, *Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, Handbook, Begell House, inc., New York, Wallingford, (UK) (1998).
5. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, I.Ya. Minchina, and L.D. Yantsevich, *Handbook of Binary Solutions of Cryocrystals*, Begell House, inc., New York, Wallingford, (UK) (1996).
6. М.И. Багацкий, И.Я. Минчина, В.Г. Манжелий, *ФНТ* **10**, 1039 (1984).
7. K. Nishiyama, *J. Chem. Phys.* **56**, 5096 (1972).
8. A.J. Nijman, and A.J. Berlinsky, *Canad. J. Phys.* **58**, 1049 (1980).

#### Detection of nuclear-spin conversion of $\text{CD}_4$ molecules in solid deuteromethane–krypton solution

M.I. Bagatskii, V.G. Manzhelii,  
D.A. Mashchenko, and V.V. Dudkin

The heat capacity of solid  $(\text{CD}_4)_{0.05}\text{Kr}_{0.95}$  and  $(\text{CD}_4)_{0.05}\text{Kr}_{0.948}(\text{O}_2)_{0.002}$  solutions is investigated in the temperature interval 0.7–1.6 K. A rotational subsystem contribution to the heat capacity of the solutions is separated. It is found that there occurs a conversion of the nuclear-spin  $A$ - and  $T$ - species of  $\text{CD}_4$ . In non-concentrated solutions of  $\text{CH}_4$  isotopes in krypton the conversion rate of the  $\text{CD}_4$  molecules is shown to be higher than that of the  $\text{CH}_4$  molecules.