

Необычное формоизменение твердого параводорода с содержанием изотопов выше природного

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

Division of Materials Science, Luleå University of Technology, SE-971 87 Luleå, Sweden

Статья поступила в редакцию 14 января 2016 г., опубликована онлайн 25 апреля 2016 г.

При температурах 1,8–4,2 К измерены зависимости относительного удлинения ϵ от приложенного напряжения σ к образцам параводорода (p -H₂, ~ 0,2% o -H₂) высокой чистоты (99,9999 мол.%) по посторонним примесям, которые отличались содержанием стабильного изотопа водорода — дейтерия. Образцы были испытаны в условиях одноосного растяжения методом ступенчатого нагружения. Содержание $[D]/[H]$ числа $[D]$ атомов дейтерия по отношению к числу $[H]$ атомов протия в p -H₂ составляло $(0,0055 \pm 0,0005)$ ат.% или достигало 0,07 ат.%. В случае обогащенного дейтерием p -H₂ выявлено исчезновение на кривых $\sigma(\epsilon)$ стадии легкого скольжения дислокаций и значительное понижение величины полного относительного удлинения образцов, а также существенное возрастание коэффициента упрочнения $d\sigma/d\epsilon$. При деформации образцов p -H₂ с содержанием дейтерия больше природного обнаружено их необычное формоизменение, которое обусловлено появлением ротационной составляющей низкотемпературного пластического массопереноса.

При температурах 1,8–4,2 К виміряно залежності відносного подовження ϵ від прикладеної напруги σ до зразків параводню (p -H₂, ~ 0,2% o -H₂) високої (99,9999 мол.%) чистоти відносно сторонніх домішок, які відрізнялись вмістом стабільного ізотопу водню — дейтерію. Зразки було випробувано в умовах одновісного розтягу методом ступеневого навантаження. Вміст $[D]/[H]$ кількості $[D]$ атомів дейтерію відносно кількості $[H]$ атомів протію в p -H₂ складав $(0,0055 \pm 0,0005)$ ат.% або досягав 0,07 ат.%. У разі збагаченого дейтерієм p -H₂ виявлено зникнення на кривих $\sigma(\epsilon)$ стадії легкого ковзання дислокацій та значне зниження величини повного відносного подовження зразків, а також істотне зростання коефіцієнта зміцнення $d\sigma/d\epsilon$. При деформації зразків p -H₂ зі вмістом дейтерію більш природного виявлено їх незвичайне формозмінювання, що обумовлено появою ротаційної складової низкотемпературного пластичного масопереносу.

PACS: 62.20.-x Механические свойства твердых тел;
67.80.F- Твердый водород и изотопы.

Ключевые слова: параводород, коэффициент упрочнения, относительное удлинение, изотопы водорода, деформация.

Интерес к низкотемпературной пластичности квантовых кристаллов (³He, ⁴He, H₂, HD, D₂), образованных частицами малой массы с интенсивным нулевым движением в решетке, обусловлен их возможным необычным поведением при низких по сравнению с дебаевской θ_D температурах $T \ll \theta_D$. Теория [1–3] предсказывает для этой группы кристаллов низкотемпературный крос-

совер в квазижидкое состояние с нулевым модулем сдвига [2] и с признаками сверхтекучести в твердой фазе. Критерием применимости теории является высокая чистота и совершенство образцов [4]. При изучении квантовой природы вещества и ее проявления в пластичности наиболее удобен для исследования твердый водород. Степень квантовости его достаточно вы-

сока — среднеквадратичное отклонение молекул H_2 относительно равновесных положений в решетке при $T \sim 0$ К порядка 18–19% от расстояния между ближайшими соседями (см., например, [5–7]). Проявление квантовых эффектов для H_2 возможно практически во всей области существования его кристаллического состояния — величина $\theta_D \sim 120$ К [7] почти на порядок величины превосходит температуру плавления $T_m \approx 14$ К. Твердый H_2 легко получить в виде свободно стоящих образцов и применять по отношению к нему стандартные методы измерения параметров пластичности. Кроме того, он доступен для визуального наблюдения формоизменения. На высокую низкотемпературную пластичность образцов водорода спин-ядерной пара- H_2 модификации (см. [8]), образованной сферически симметричными молекулами p - H_2 , которые находятся в основном вращательном состоянии $J = 0$ (J — вращательный угловой момент молекулы в единицах $\hbar/2\pi$) и связаны в решетке лишь слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, указано в [9].

Для области низких температур и приложенных к образцам механических напряжений σ был выявлен аномальный характер пластических свойств чистого p - H_2 [10–14] и обозначены факторы, препятствующие проявлению квантовых эффектов в объеме кристалла. Установлено значительное влияние на пластичность p - H_2 собственной (спиновой) примеси o - H_2 (ортоквадруполей, находящихся в кристалле в первом возбужденном $J = 1$ вращательном состоянии, см. [8]), посторонних и изотопической примесей, а также крупномасштабных планарных дефектов [15–18]. Обращено внимание, что предварительная деформация образцов p - H_2 может также искажать ее квантовый характер [19]. В настоящей работе на основе измерений нарастания с нагрузкой σ величины ϵ деформации монокристаллов химически чистого p - H_2 с различным (отличающимся почти на порядок) содержанием в них тяжелого стабильного изотопа водорода — дейтерия в области температур $T \sim 1,4 \cdot 10^{-2} \theta_D$ продолжено обсуждение квантовой природы этого кристаллического вещества. Новые результаты могут способствовать формированию физической картины для описания пластичности квантовых кристаллов в целом, которая далека до завершения.

Методика экспериментов

Эксперименты проведены в интервале 1,8–4,2 К на прозрачных монокристаллах p - H_2 высокой (~ 1 ppm) чистоты по посторонним примесям и различной ($[D]/[H] \approx 0,005$ – $0,006$ ат.% и $0,07$ ат.%) изотопической

чистоты. Об отсутствии в образцах крупномасштабных планарных дефектов свидетельствовало отсутствие типичного для них гистерезиса [15,16] на кривых $\sigma(\epsilon)$ при разгрузке кристаллов и необратимый характер деформирования. Для приготовления образцов p - H_2 использовался газообразный нормальный водород (n - H_2 , 75% o - H_2), генерируемый специально изготовленным реактором типа СХПВ-500 [12,20]. Реактор содержал гранулированный сорбент, синтезированный на основе интерметаллических соединений. Сорбент обладал способностью в больших количествах поглощать и отдавать водород. При этом кислород, окись углерода и другие кислородсодержащие газы полностью и необратимо связывались за счет образования окислов металлов, составляющих сплавы. Азот и инертные газы, которые образовывали менее прочные соединения, обратимо поглощались хорошо развитой поверхностью сорбента и удалялись из реактора с первыми порциями генерируемого водорода. В режиме глубокой очистки реактор обеспечивал на выходе n - H_2 чистоту 99,9999 мол.%.

Концентрация o - H_2 в n - H_2 была уменьшена до $\sim 0,2\%$ в результате длительного (≥ 24 ч) выдерживания его в жидководородном конверторе в присутствии катализатора конверсии — гидроокиси железа $Fe(OH)_3$.

Понижение содержания изотопов в p - H_2 по сравнению с природным ($[D]/[H] \sim 0,0147$ – $0,0156$ ат.%, [21–23]) осуществлялось методом разделения изотопных разновидностей с большой относительной разностью масс и малым ($\sim 0,5$ К) отличием в температурах плавления путем испарения и конденсации их паров, обладающих различной «летучестью». В процессе последовательного низкотемпературного отбора фракции, обедненной менее летучим компонентом (дейтерием), для обогащенной в результате двойной дистилляции паров (см. [12]) водородом фракции отношение числа $[D]$ атомов D дейтерия к числу $[H]$ атомов H в образцах p - H_2 было получено значение $[D]/[H] = (0,0055 \pm 0,0005)$ ат.%. Для сравнения исследовались также образцы с высоким содержанием дейтерия $[D]/[H] = 0,07$ ат.%. Монокристаллы выращивались со скоростью $\sim 0,3$ – $0,5$ мм/мин в модифицированной ампуле криостата [24] из жидкой фазы p - H_2 . Выращенные образцы освобождались от стенок заключающей их ячейки посредством откачки паров над ними, отжигались в течение 40–50 мин вблизи плавления и медленно охлаждались до заданной температуры. Диаметр образцов измеряли с помощью длиннофокусного микроскопа типа МБС-2, монокристаллическость контролировали в скрещенных по оп-

* При выращивании образцов p - H_2 из жидкой фазы изменение его молярного объема мало [25,26]. Оказывается мала также вероятность появления в локальных областях p - H_2 внутренних напряжений и планарных дефектов (двух классов узлов решеток близких по потенциальной энергии ГПУ и ГЦК кристаллических структур, для которых в пересчете на одну молекулу разность энергий основного состояния в случае водорода $\sim 0,57$ К, см. [7]).

тическим осям полярноидов. Нагружение кристаллов осуществляли с помощью весов с чувствительностью ± 200 мг, удлинение измеряли индуктивным датчиком перемещений [27] с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ см, температуру — полупроводниковыми термометрами с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-2}$ К. 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 анализа (см. [12]).

Результаты экспериментов

Проведенные в области температур 1,8–4,2 К эксперименты [12,14,19,28] показали, что монокристаллы чистого (1 ppm) p -H₂ (~0,2% o -H₂) с минимально достигнутым содержанием дейтерия ($[D]/[H] \sim 0,005$ – $0,006\%$) в случае отсутствия в них крупномасштабных планарных дефектов чрезвычайно пластичны (аналогично [11]). Типичные зависимости относительного удлинения ε образцов p -H₂ от приложенного к ним напряжения σ (кривые 1, 2), полученные при ступенчатом растяжении малыми догрузками $\Delta\sigma$ через равные промежутки времени Δt монокристаллов, не содержащих планарных дефектов, приведены на рис. 1 для двух граничных температур исследованного интервала — 1,8 К (1) и 4,2 К (2). Чистота образцов по посторонним примесям достигала 1 ppm, содержание изотопов составляло $[D]/[H] \sim 0,005$ – $0,006\%$. Об отсутствии в монокристаллах

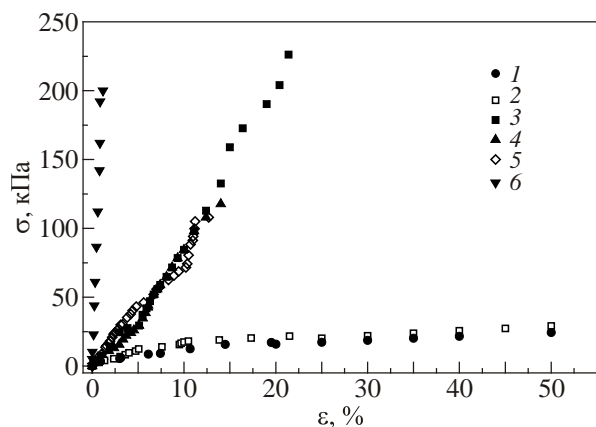


Рис. 1. Типичные зависимости 1, 2 относительного удлинения ε от величины приложенного напряжения σ , измеренные для p -H₂ (~0,2% o -H₂) с пониженным содержанием дейтерия ($[D]/[H] \approx 0,005$ – $0,006$ ат.%) при температурах 1,8 К (кривая 1) и 4,2 К (кривая 2). Приведены также кривые 3–5 для p -H₂ с содержанием $[D]/[H] = 0,07$ ат.%. (кривые 3, 4 — $T = 1,8$ К, кривая 5 — $T = 4,2$ К). Кривая 6 ($T = 1,8$ К) характерна для поликристаллического p -H₂ более низкой чистоты (99,99–99,98%) с примесью молекул N₂ и O₂ в количестве от 0,02 до 0,01 мол.% соответственно, а также со значительным количеством дейтерия ($[D]/[H] = 0,1$ ат.%).

крупномасштабных планарных дефектов свидетельствовало отсутствие при их разгрузке гистерезиса, являющегося известным признаком [15] их наличия в образцах.

Характеризующиеся кривыми 1, 2 монокристаллы подобно исследованным в [11,12,14] обнаружили способность однородно деформироваться вплоть до предельного для конструкции криостата [24] значения $\varepsilon_{\text{lim}} \sim 50\%$ без локализации течения и разрыва (см. рис. 2). При обратном движении растягивающего штока монокристаллы типа 1, 2 изгибались и образовывали петли вплоть до температуры $T = 1,8$ К ($\sim 1,4 \cdot 10^{-2} \theta_D$), хорошо фиксируемые при визуальном наблюдении (см. рис. в [12] и рис. 3(а–в)).

Каждая из приведенных на рис. 1 кривых $\sigma(\varepsilon)$ 1, 2 содержит две стадии — короткие начальные сменяются протяженными линейными стадиями, на которых достигаются предельно большие величины ε деформации образцов. Типичный начальный участок кривой $\sigma(\varepsilon)$ для исследованного чистого p -H₂ пониженного изотопного состава, измеренный при температуре $T = 1,8$ К, показан на рис. 4 с ограничением величины деформации ε p -H₂ по оси абсцисс.

На рис. 1 видно, что кривые 1, 2 расположены друг относительно друга необычным с точки зрения классических представлений образом — соответствующая более низкой температуре $T = 1,8$ К зависимость $\sigma(\varepsilon)$ лежит не выше, а ниже кривой, измеренной при $T = 4,2$ К. Для получения заданной степени деформа-

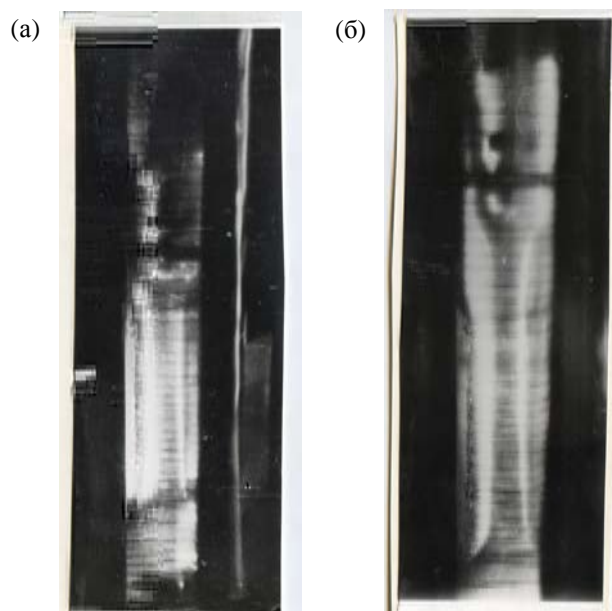


Рис. 2. Типичные начальное (а) и конечное (б) состояния монокристаллов p -H₂ (~0,2% o -H₂) высокой (1 ppm) чистоты по посторонним примесям с пониженным содержанием дейтерия ($[D]/[H] \approx 0,005$ – $0,006$ ат.%), наблюдавшееся до (а) и после (б) деформации монокристаллов приблизительно на 50% при температуре 1,8 К.

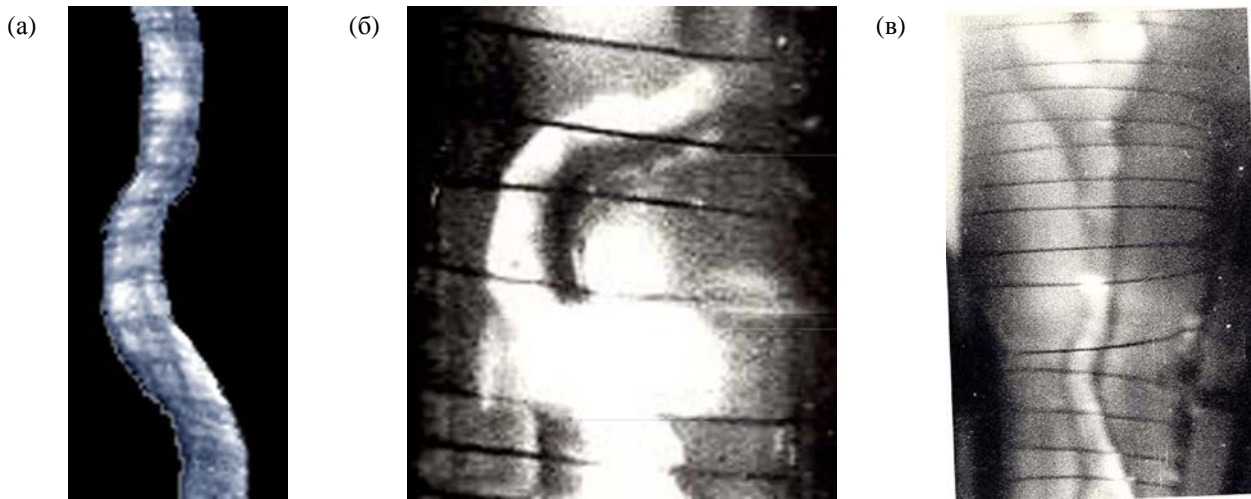


Рис. 3. Типичное поведение, наблюдавшееся при обратном ходе нагружающего устройства после деформации монокристаллов $p\text{-H}_2$ ($\sim 0,2\%$ $o\text{-H}_2$) высокой (1 ppm) чистоты по посторонним примесям с пониженным содержанием $[D]/[H] \approx 0,005\text{--}0,006$ ат.%, сопровождавшееся, как правило, образованием мягких петель.

ции $\varepsilon = \text{const}$ чистого, не содержащего крупномасштабных планарных дефектов $p\text{-H}_2$, при температуре $T = 1,8$ К, требуются более низкие напряжения, чем при $T = 4,2$ К. Это согласуется с аномальным характером низкотемпературных пластических свойств чистого по посторонним примесям $p\text{-H}_2$ с пониженным содержанием ортомодификации и изотопов, обнаруживаемых в режиме ползучести [10–12,14,28].

На рис. 1 для сравнения показана также кривая б, типичная для поликристаллического $p\text{-H}_2$ ($\sim 0,2\%$ $o\text{-H}_2$), выращенного со скоростью ≥ 1 мм/мин в виде сравнительно мелкодисперсных агрегатов из многих различным образом ориентированных кристаллитов среднего размера $\sim 1\text{--}1,5$ мм. Поликристаллический образец, соответствующий кривой б, содержал посторонние примеси (N_2 и O_2 в количествах 0,02 и 0,01 мол.%) и много дейтерия ($[D]/[H] \approx 0,1$ ат.%). В сравнительно узкий коридор значений ε по обе стороны от кривой б попадают со своими параметрами типичные кривые $\sigma(\varepsilon)$ растяжения поликристаллов с большим количеством

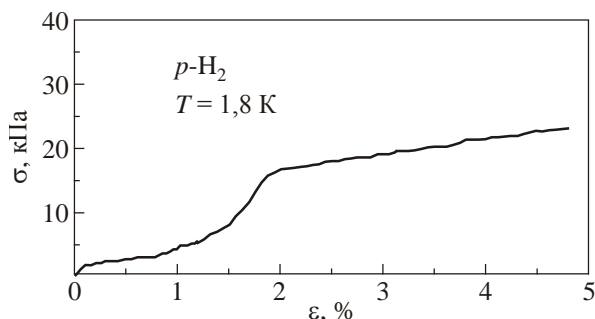


Рис. 4. Типичный начальный участок кривых деформации $\sigma(\varepsilon)$ для монокристаллов чистого $p\text{-H}_2$ ($\sim 0,2\%$ $o\text{-H}_2$) высокой (1 ppm) чистоты по посторонним примесям с пониженным ($[D]/[H] \approx 0,005\text{--}0,006$ ат.%) содержанием дейтерия ($T = 1,8$ К).

примесей, а также испорченных по техническим причинам (плохо отожженных образцов, в которых не устранена большая часть дефектов роста, а также закаленных быстрым охлаждением, см. [20]) образцов. В них возникают и быстро распространяются трещины, приводящие к их хрупкому разрушению уже при незначительных по своей величине ε деформациях.

На рис. 1 видно, что кривая б характеризуется значительно более высокими величинами σ деформирующего напряжения, требующегося для получения малых значений ε деформации, а также более высокой величиной коэффициента упрочнения $K = d\sigma/d\varepsilon$. Растяжение соответствующего кривой б поликристалла завершилось его хрупким разрушением (см. рис. 5) при



Рис. 5. Типичное хрупкое разрушение поликристаллических образцов $p\text{-H}_2$ ($\sim 0,2\%$ $o\text{-H}_2$) с повышенным ($[D]/[H] \approx 0,1$ ат.%) содержанием дейтерия, содержащих 0,02 мол.% N_2 и 0,01 мол.% O_2 ($T = 1,8$ К).

достижении чрезвычайно высокого значения σ_f , равного ординате последней точки на кривой 6. Значение полной деформации ε_f поликристаллического $p\text{-H}_2$ оказалось менее полутора процентов. За счет вклада пластической деформации (на второй стадии, характеризуемой показателем степени $n \approx 0,2$ в зависимости $\sigma \sim \varepsilon^n$) достигались величины $\varepsilon \sim 0,5\text{--}0,6\%$ относительного удлинения. Рисунок 1, таким образом, иллюстрирует факт, что для достижения малых величин ε деформации поликристаллов $p\text{-H}_2$ с примесями требуются чрезвычайно высокие напряжения, в то время как для чистых монокристаллов высокие степени ε достигаются уже при малых σ .

На рис. 1 приведены также кривые 3–5, которые соответствуют растяжению монокристаллических образцов чистого по посторонним примесям $p\text{-H}_2$ с концентрацией дейтерия $[D]/[H] = 0,07\%$. Кривые 3, 4 получены при температуре $T = 1,8\text{ К}$, кривая 5 измерена при $T = 4,2\text{ К}$. Видно радикальное отличие вида деформационных кривых 3–5 от зависимостей 1, 2, характеризующих растяжение монокристаллов $p\text{-H}_2$ с более низким содержанием изотопов. Для образцов типа 3–5 оказалось характерно практически полное исчезновение начальных стадий, типичных для более чистого по дейтерию $p\text{-H}_2$. Полученные чисто линейные кривые $\sigma(\varepsilon)$ для монокристаллов типа 3–5 характеризуются существенно иными параметрами, чем в случае описываемых зависимостями 1, 2. Максимально достигнутые значения $\varepsilon_{\text{max}} \sim 21\text{--}22\%$ деформации $p\text{-H}_2$ с высоким содержанием дейтерия оказались примерно вдвое ниже предельного для конструкции криостата значения ($\varepsilon_{\text{lim}} \sim 50\%$). Для получения заданного уровня деформации $\varepsilon = \text{const}$ образцов типа 3–5 должны быть приложены значительно более высокие, чем в случае монокристаллов типа 1, 2, деформирующие напряжения.

Интересно отметить также необычное формоизменение характеризующихся различными зависимостями $\sigma(\varepsilon)$ исследованных монокристаллов. В отличие от однородно удлиняющихся образцов чистого $p\text{-H}_2$ с пониженным содержанием изотопов, для обогащенных дейтерием образцов, характеризующихся кривыми 3–5, наблюдался переход деформации от однородной к сопровождающейся возникновением хорошо выраженных поворотных моментов*. При этом отдельные объемы внутри монокристалла поворачивались как целое на десятки градусов, макроскопические повороты появившихся структурных элементов охватывали весь образец, и форма образцов существенно усложнялась. К появлению вращательного момента приводило, по-видимому, взаимодействие возникших уже на ранних стадиях деформирования и вовлеченных в этот процесс новых структурных элементов.

* На подобное поведение $p\text{-H}_2$ было обращено внимание в [29].

На рис. 6 показано наблюдавшееся при температуре $T = 1,8\text{ К}$ формоизменение одного из монокристаллов $p\text{-H}_2$, характеризующегося кривой 3 на рис. 1. Видно наличие в объеме кристалла фрагментов большого размера с различной ориентацией в них осей симметрии и их сильных взаимных поворотов друг относительно друга. Внешняя свободная поверхность кристалла преобразовалась при этом в дополнительные плоскости, разделяющие взаимно развернувшиеся по отношению друг к другу на достаточно большие углы объемы. Интересно, что в случае содержащего достаточно высокое количество дейтерия $p\text{-H}_2$ возникало охрупчивание и сравнительно быстрое разрушение образцов, которое происходило, скорее всего, за счет достижения критических углов между фрагментами при сравнительно высоких значениях σ_f .

Следует отметить, что для температуры $T = 4,2\text{ К}$ формирование в $p\text{-H}_2$ полос переориентации, проходящих через весь образец, и перемещение в кристалле как целого крупных фрагментов было выражено значительно менее ярко. Кроме того, как видно на рис. 1, соответствующая более высокой температуре $T = 4,2\text{ К}$ кривая 5 для образцов типа 3–5 расположена относительно типичных для $T = 1,8\text{ К}$ зависимостей 3, 4 таким образом, что практически удовлетворяет требованиям классического термически активированного деформационного процесса. Отсюда следует, что для образцов с повышенным содержанием дейтерия отмечается явная тенденция трансформации на близкую к классической температурной зависимости параметров пластичности $p\text{-H}_2$, которая в случае не содержащих планарных дефектов чистых кристаллов с пониженным содержани-

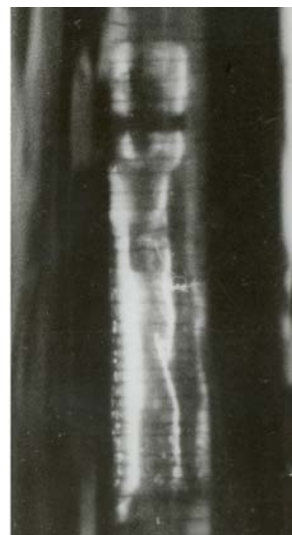


Рис. 6. Необычное формоизменение чистого (1 ppm) по посторонним примесям $p\text{-H}_2$ ($\sim 0,2\%$ $o\text{-H}_2$) с повышенным ($[D]/[H] \approx 0,07$ ат.%) содержанием дейтерия в результате деформации при температуре $T = 1,8\text{ К}$.

ем изотопов имеет аномальный характер (см. [11,12,14,19,28]).

Таким образом, из проведенных экспериментов следует, что при одинаковой чистоте твердого $p\text{-H}_2$ как по собственной спиновой примеси $o\text{-H}_2$, так и по посторонним, неводородным примесям причиной различного вида кривых $\sigma(\epsilon)$ является различие в изотопном составе образцов. Влияние изотопической примеси на параметры пластичности в случае водорода особенно велико, поскольку из-за малости массы H_2 различие масс его изотопов достигает сотни процентов. Для $p\text{-H}_2$ с повышенным содержанием изотопов при его низко-температурном растяжении оказалось характерным возникновение в кристалле новых структурных элементов, сопровождающееся появлением (в дополнение к существующим внешним границам и поверхностям) нового типа границ и нового типа поверхностей, содержащих компоненту кручения, указывающих на появление при деформации ротационной составляющей пластического массопереноса в твердом $p\text{-H}_2$.

Обсуждение результатов экспериментов

Пластические свойства относятся к категории структурно-чувствительных (см., например, [30]), поэтому различия в характере деформации образцов исследованного $p\text{-H}_2$, а также в достигаемых величинах ϵ_{max} максимального удлинения кристаллов и требующихся для достижения $\epsilon_{\text{max}} = \text{const}$ различных нагрузок σ определяются фундаментальными различиями в примесном составе исследованных образцов и их кристаллографией.

Параводород кристаллизуется с образованием гексагональной плотноупакованной кристаллической структуры [5–7,26]. Характерное для ГПУ $p\text{-H}_2$ позиционное расположение центров тяжести молекул и узельная симметрия сохраняются вплоть до самых низких, близких к 0 К, температур [7]. Подобные показанной на рис. 1 кривые $\sigma(\epsilon)$ 1, 2 монокристаллов чистого $p\text{-H}_2$ с низким содержанием изотопов имеют типичный, традиционный вид, характерный для чистых ГПУ монокристаллов с достаточно малой плотностью дислокаций (см., например, [30]). Протяженные стадии кривых $\sigma(\epsilon)$ 1, 2 характеризуются чрезвычайно низкими величинами $K = d\sigma/d\epsilon$ коэффициента упрочнения. Нормированные, например, на величину $G = 1,338 \cdot 10^5$ кПа [25,26] модуля сдвига $p\text{-H}_2$ с низким содержанием ортомодификации (см. также [31–33]) значения K/G коэффициентов упрочнения для кривых 1, 2, составляют лишь $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ и $2,5 \cdot 10^{-5}$ для температур 4,2 и 1,8 К соответственно. Учитывая соотношение $c/a \sim 1,633$ параметров c и a ГПУ решетки $p\text{-H}_2$ [26], подобные показанному на рис. 4 начальные участки кривых $\sigma(\epsilon)$ идентифицированы по аналогии с металлическими кристаллами как типичные стадии легкого единичного скольжения дис-

локаций (например, в базисных плоскостях $p\text{-H}_2$) и характеризуют поведение монокристаллов с различной ориентацией их относительно оси растяжения. Наименьшие величины σ достигаются для наиболее благоприятной их ориентации.

Аномальный характер температурной зависимости параметров кривых $\sigma(\epsilon)$ растяжения образцов $p\text{-H}_2$ ($\sim 0,2\%$) с пониженным содержанием изотопов позволил сделать вывод [10–12,14,28], что вклад в кинетику деформации квантовых туннельных механизмов, обусловленных нулевым движением образующих кристалл частиц, превалирует над классическими процессами термоактивационной природы. Для области сравнительно малых нагрузок и температур 1,8–4,2 К более адекватным при описании кинетики деформации $p\text{-H}_2$ оказался квазичастичный подход. В случае слабо нерегулярного кристалла $p\text{-H}_2$ при отсутствии в нем крупномасштабных плоских дефектов решающую роль в кинетике деформации играют преимущественно перегибы на дислокациях. Когерентный, зонный характер [34,35] их движения осуществляется, скорее всего, во вторичном рельефе Пайерлса $p\text{-H}_2$ [35], модулированном ортопримесью и примесью дейтерия в условиях сильного взаимодействия с динамическими и статическими флуктуациями кристаллической среды. При этом предельно малые масштабы структурных неоднородностей и статического сбоя энергетических уровней обуславливают локализацию квазичастиц [4]. Принципиально, барьерами, препятствующими перемещению дислокаций в чистом $p\text{-H}_2$, могут являться как одиночные примесные молекулы HD и D₂ (дейтериеводорода и дейтерия), так и молекулы $o\text{-H}_2$. При исследованных температурах в кристалле $p\text{-H}_2$ ортомолекулы находятся не в виде матрично-изолированных молекул [36]. Для значения ортоконцентрации $c = 0,2\%$, например, в образцах образуется в основном связанный парный дефект. Их количество, определяемое квадратом числа единичных ортомолекул, не выше $4 \cdot 10^{-6}$ (см. [37]).

Что касается образцов, характеризующихся кривыми типа 3–5, полученными в случае $p\text{-H}_2$ с высоким содержанием изотопов, оказалось, что нормированные на указанную выше величину G модуля сдвига $p\text{-H}_2$ значения K/G составили $\sim (6\text{--}8) \cdot 10^{-3}$, т.е. оказались на два порядка выше. При этом рис. 6 демонстрирует выход механизма деформации твердого $p\text{-H}_2$ на новый уровень, когда во избежание нарушения сплошности кристаллической среды в направлении растяжения начинают перемещаться огромные фрагменты кристалла.

Для интерпретации результатов можно обратиться к данным, полученным для металлических кристаллов, изменение дислокационной структуры в которых при деформировании хорошо изучено с помощью электронной микроскопии (см., например, [30,38]). Характерные изменения вида зависимостей $\sigma(\epsilon)$ и параметров кривых деформации наблюдаются для ГПУ монокри-

сталлов, для которых имеется тесная связь между исчезновением стадий легкого скольжения дислокаций в какой-либо одной кристаллографической плоскости и началом вторичного скольжения (например, для цинка чистоты 99,999%, см. [39]). Выявленные различия в виде и параметрах измеренных кривых $\sigma(\epsilon)$ для исследованных монокристаллов $p\text{-H}_2$ аналогичны, таким образом, наблюдающимся в случае ГПУ металлов с затрудненным базисным скольжением. Исчезновение стадий легкого скольжения в случае кривых 3–5 и характер изменения величины деформации с увеличением деформирующего напряжения указывают на действие при деформации кристаллов $p\text{-H}_2$ не менее двух систем скольжения дислокаций. Вполне очевидно, что в $p\text{-H}_2$ с высоким содержанием дейтерия существуют значительно более сильные, чем в случае $p\text{-H}_2$ с низким содержанием дейтерия, энергетические барьеры, превосходящие по своей мощности существующие в более чистых по дейтерию образцах. Наличие в плоскостях базиса образцов $p\text{-H}_2$ большого количества препятствий для скольжения дислокаций инициирует их перемещение в пирамидальных или в призматических плоскостях.

В случаях, когда реализуется вторичное скольжение и активируется движение дислокаций в призматических и пирамидальных системах скольжения, в действие может вступать ротационный механизм пластической деформации кристаллического вещества (см., например, [38]). К появлению поворотов одних частей твердого тела относительно других в итоге приводит неоднородность состава образцов [38]. Ротации кристаллического вещества зарождаются, как правило, вблизи мощных концентраторов внутренних напряжений в кристалле и распространяются затем во всем его объеме.

Переход механизма деформирования от простейшего (с элементарным актом микроскопического уровня) к мезо- или макроскопическому уровню сопровождается обычно (см. [38]) укрупнением масштаба подвижных дефектов-носителей деформации. Деформация кристаллов сводится в этом случае к перемещению фронта полос переориентации, а концепция отдельных решеточных дислокаций как носителей деформации кристалла оказывается непригодной.

Интересно, что показанное на рис. 6 формоизменение $p\text{-H}_2$ в большой степени аналогично наблюдавшемуся, например, при достаточно высоких (по сравнению с температурой T_{melt} плавления) температурах $T \geq 0,45 T_{\text{melt}}$ для чистого $\beta\text{-Sn}$ [40]. Его сложная объемно центрированная тетрагональная решетка допускает при деформировании одновременное действие для скольжения дислокаций семи кристаллографически неэквивалентных систем плоскостей скольжения и двух плоскостей двойникования.

Поскольку границы с большими углами разориентации являются концентраторами больших напряже-

ний в кристалле (см., например, [30,38]), вблизи которых синглетное скольжение дислокаций сменяется мультиплетным, их наличие в образцах $p\text{-H}_2$ приводит к более быстрому разрушению образцов типа 3–5. Это указывает на низкую релаксационную способность имеющих ротационную составляющую пластической деформации кристаллов $p\text{-H}_2$ (в отличие от однородно деформирующихся монокристаллов с низким содержанием дейтерия).

Таким образом, для $p\text{-H}_2$ с достаточно высоким содержанием изотопов может возникать ситуация, когда закономерности деформации определяются уже не отдельными дефектами дислокационного типа, а дислокационными ансамблями. Их сильное взаимодействие включает более сложные каналы массопереноса. Вовлечение ротационных мод в процесс деформирования указывает на то, что элементарный акт деформации $p\text{-H}_2$ реализуется уже не на атомном уровне, а происходит в мезо- или в макроскопическом масштабе. Квантовые особенности в этом случае не могут быть проявлены в том же качестве, как и в случае простейших микродефектов. Описание деформационного механизма $p\text{-H}_2$ с помощью когерентного или туннельного движения перегибов на дислокациях оказывается неадекватным, так как в деформирование вовлекаются и начинают выступать в качестве носителей деформации новые структурные элементы. В результате имеет место значительное изменение вида кривых деформации и величин их параметров, а также трансформация на классический являющегося явно аномальным для чистого по изотопам и по посторонним примесям $p\text{-H}_2$ характера температурной зависимости параметров пластичности образцов.

Можно заключить в итоге, что в кристаллах $p\text{-H}_2$ с достаточно высоким ($[D]/[H] \approx 0,07$ ат.%) содержанием дейтерия имеет место значительная неоднородность образцов, которая и приводит к активизации ротационных мод пластической деформации кристалла. Не исключено, что такими неоднородностями в исследованном $p\text{-H}_2$ с содержанием $[D]/[H] \approx 0,07$ ат.%, являющегося, согласно измеренной в [41] диаграмме состояния смесей $\text{H}_2\text{-D}_2$, однородным твердым раствором) могут оказаться тройные комплексы, которые обнаружены в $p\text{-H}_2$ с примесями в спектроскопических исследованиях (см. [42–44]).

Локальные флуктуации состава образцов могут являться более ощутимыми стопорами для дислокаций в $p\text{-H}_2$ по сравнению с парными кластерами [36] молекул $o\text{-H}_2$ и уединенными примесными молекулами HD и D_2 . Иницируют вторичное скольжение в образцах и обеспечивают уменьшение полной деформации и рост коэффициентов упрочнения на линейных стадиях, а также приводят к преждевременному разрушению образцов более мощные препятствия — сложные тройные комплексы вида $\text{HD} \setminus o\text{-H}_2 \setminus p\text{-H}_2$ или $\text{D}_2 \setminus o\text{-H}_2 \setminus p\text{-H}_2$,

связанные электростатическим квадруполь-квадрупольным взаимодействием. (К их появлению приводит локализация участвующего в процессе «квантовой диффузии» вращательного $J = 1$ ортовозбуждения в p -H₂ примесными молекулами изотопов — см. [42–44]).

Тройные комплексы, скорее всего, способствуют включению крупномасштабного канала ротационного пластического массопереноса в p -H₂ для сохранения сплошности кристалла при его растяжении, обуславливая переход дислокаций в соседние незаблокированные плоскости. (Обычно этот процесс осуществляется посредством дислокационно-диффузионного переползания дислокаций и требует участия вакансий [30]. В этом случае их подвижность в твердом p -H₂ должна быть достаточно высока вплоть до температур $T \sim 1,4 \cdot 10^{-2} \theta_D$.)

Наблюдаемое необычное формоизменение p -H₂ и сопровождающий его эффект ротации вещества является коллективным эффектом пластического массопереноса и может быть объяснен поведением сильно-взаимодействующих дислокационных ансамблей [38]. Одновременно этот эффект может трактоваться как обусловленный появлением в кристалле двумерных квазиджидких зародышей или аморфных прослоек. Их наличие приводит к появлению ротационной составляющей пластического массопереноса вещества [38], что более уместно предположить в случае p -H₂ с учетом его квантовой природы.

Выводы

Изучены кривые растяжения $\sigma(\epsilon)$ монокристаллов химически чистого p -H₂ с различным содержанием стабильного тяжелого изотопа водорода — дейтерия. Обнаружено сильное влияние изотопов на вид кривых $\sigma(\epsilon)$ и их параметры.

Для p -H₂ с содержанием дейтерия много выше природного обнаружено исчезновение стадии легкого скольжения дислокаций, значительный рост коэффициента упрочнения и уменьшение полной деформации образцов (преждевременное разрушение).

Зарегистрировано появление в образцах новых границ и новых поверхностей, содержащих элементы кручения, а также новых структурных состояний, характерных для ротационных мод пластического массопереноса в твердом p -H₂. Это указывает на необходимость привлечения для описания механизма пластической деформации модели сильно взаимодействующих дислокационных ансамблей или гипотезы, основанной на появлении в кристалле двумерных квазиджидких зародышей или аморфных прослоек в кристалле.

Авторы благодарны В.Д. Нацкику, М.А. Стржемечному, К.А. Чишко, Г.И. Кириченко, А.М. Петченко, В.П. Пойде за обсуждение результатов экспериментов и полезные замечания, Д.Н. Казакову за тонкий масс-

спектрометрический и хроматографический анализы образцов p -H₂, а также Н.Г. Бурме и Н.Н. Гальцову за помощь в проведении экспериментов.

1. А.Ф. Андреев, И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **56**, 2057 (1969).
2. И.М. Лифшиц, *ФНТ* **1**, 896 (1975) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **1**, 429 (1975)].
3. А.Ф. Андреев, *УФН* **118**, 251 (1976).
4. Ю. Каган, Л.А. Максимов, *ЖЭТФ* **84**, 792 (1983).
5. I.F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 393 (1980).
6. J. Van Kranendonk, *Solid Hydrogen, The Theory of Properties of Solid H₂, HD and D₂*, Plenum Press, New York and London (1983).
7. *Physics of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii, Yu.A. Freiman, M.L. Klein, and A.A. Maradudin (eds.), AIP PRESS, Woodbury, New York (1996); В.Г. Манжелий, М.А. Стржемечный, *Квантовые молекулярные кристаллы*, в кн.: *Криокристаллы*, Б.И. Веркин, А.Ф. Прихотько (ред.), Наукова Думка, Киев (1983).
8. А. Фаркас, *Ортоводород, параводород и тяжелый водород*, ОНТИ, Москва (1936).
9. Д.Н. Большуткин, Ю.Е. Стеценко, Л.А. Индан, *Труды ФТИНТ АН УССР, Физика конденсированного состояния* (1970), вып. X, с. 86.
10. И.Н. Крупский, А.В. Леонтьева, Л.А. Индан, О.В. Евдокимова, *Письма в ЖЭТФ* **24**, 297 (1976).
11. Л.А. Алексеева, И.Н. Крупский, *ФНТ* **10**, 327 (1984) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **10**, 170 (1984)].
12. Л.А. Алексеева, Д.Н. Казаков, *ФТТ* **49**, 2005 (2007).
13. Л.А. Алексеева, Е.С. Сыркин, Л.А. Ващенко, *ФТТ* **45**, 1024 (2003).
14. L.A. Alekseeva, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 673 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 504 (2007)].
15. В.С. Бойко, Р.И. Гарбер, А.М. Косевич, *Обратимая пластичность кристаллов*, Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., Москва (1991).
16. К.А. Чишко, *ФНТ* **15**, 106 (1989) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **15**, 61 (1989)].
17. А.Н. Александровский, Е.А. Кирьянова, В.Г. Манжелий, А.В. Солдатов, А.М. Толкачев, *ФНТ* **13**, 1095 (1987) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **13**, 623 (1987)].
18. Л.А. Алексеева, В.Д. Нацик, Б.А. Халин, А.В. Пустовалова, *ФНТ* **14**, 1127 (1988) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **14**, 621 (1988)].
19. Л.А. Алексеева, И.Б. Добрыдень, *Вестник ХНУ, сер. Физика* **11**, 43 (2008).
20. 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).
21. Б.М. Андреев, Я.Д. Зельвенский, С.Г. Катальников, *Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике*, Энергоатомиздат, Москва (1987).
22. Э. Крель, *Руководство по лабораторной ректификации*, изд.-во Иностран. лит., Москва (1960).

23. М.П. Малков, А.Г. Зельдович, А.Б. Фрадков, И.Б. Данилов, *Выделение дейтерия из водорода методом глубокого охлаждения*, Госатомиздат, Москва (1961).
24. И.Н. Крупский, А.В. Леонтьева, Л.А. Индан, О.В. Евдокимова, *ФНТ* **3**, 933 (1977) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **3**, 453 (1977)].
25. V.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).
26. A.I. Prokhvatilov, *Plasticity and Elasticity of Cryocrystals*, Begell House, inc. New York, Wallington, U.K. (2001).
27. М.В. Зиновьев, В.А. Коваль, Л.И. Даниленко, В.П. Солдатов, *Проблемы прочности* **6**, 92 (1970).
28. Л.А. Алексеева, А.В. Пустовалова, В.И. Хатунцев, Ю.В. Бутенко, *ФНТ* **28**, 79 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 58 (2002)].
29. Л.А. Алексеева, Б.А. Халин, А.В. Пустовалова, И.Н. Крупский, *Тезисы докладов XI Всесоюзной конференции «Физика прочности и пластичности металлов и сплавов»*, Куйбышев (1986), с. 20.
30. Ж. Фридель, *Дислокации*, Мир, Москва (1967).
31. П.А. Безуглый, Р.О. Плахотин, Л.М. Тарасенко, *ФТТ* **13**, вып. 1, 309 (1971).
32. N. Nelsen, *Phys. Rev. B* **7**, 1626 (1973).
33. P.J. Thomas, S.C. Rand, and B.P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* **56**, 1494 (1978).
34. Б.В. Петухов, В.Л. Покровский, *ЖЭТФ* **63**, 385 (1972).
35. М.А. Стржемечный, *ФНТ* **10**, 663 (1984) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **10**, 348 (1984)].
36. L.I. Amstutz, J.R. Thompson, and H. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1175 (1968).
37. S.E. Kal'noi and M.A. Strzhemechny, *Fiz. Nizk. Temp.* **11**, 803 (1985) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **11**, 440 (1985)].
38. В.А. Лихачев, В.Е. Панин, Е.Э. Засимчук, *Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации*, Наукова думка, Киев (1989).
39. Ф.Ф. Лаврентьев, Ю.А. Похил, *ФММ* **30**, № 2, 433 (1970).
40. Г.И. Кириченко, В.П. Солдатов, Н.В. Чайковская, *ФММ* **58**, № 1, 169 (1984).
41. M.A. Strzhemechny, A.I. Prokhvatilov, G.N. Shcherbakov, and N.N. Galtsov, *J. Low Temp. Phys.* **115**, 109 (1999).
42. D.P. Weliky, K.E. Kerr, T.J. Byers, Y. Zhang, T. Momose, and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **105**, 4461 (1996).
43. Y. Zhang, T.J. Byers, M.C. Chan, T. Momose, K.E. Kerr, D.P. Weliky, and T. Oka, *Phys. Rev. B* **58**, 218 (1998).
44. Simon Tam and Mario E. Fajardo, *Fiz. Nizk. Temp.* **26**, 889 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 653 (2000)].

Unusual form's changing of solid parahydrogen with higher of natural isotope content

L.A. Alekseeva and I. Dobryden

The dependencies of relative elongation ε value versus applied stress σ to samples of high (99,9999 mol.%) purity relatively strange (non-hydrogen) impurities parahydrogen ($p\text{-H}_2$, $\sim 0,2$ mol.% $o\text{-H}_2$) with different (much more or less than) content of stable isotope of hydrogen — deuterium were measured at temperatures 1.8–4.2 K. Samples were tested under step-wise uniaxial extension. The [D]/[H] ration of [D] quantity atoms to protium [H] atoms quantity in $p\text{-H}_2$ was $(0.0055 \pm \pm 0.0005)$ at.% or that value reached of 0.07 at.%. The disappearance of dislocations light sliding stages from the curves $\sigma(\varepsilon)$ and the substantial decreasing of total relative elongation of samples were established. Also, significant increasing of strengthening $d\sigma/d\varepsilon$ coefficient value in the case of enriched by the deuterium $p\text{-H}_2$ was founded. Moreover, unusual form's changing, which has been determined by the appearance of rotational constituent of low-temperature plastic mass transfer, was observed during deformation $p\text{-H}_2$ samples with deuterium atoms far above of natural isotopic composition.

PACS: **62.20.-x** Mechanical properties of solids;
67.80.F- Solids of hydrogen and isotopes.

Keywords: parahydrogen, coefficient of hardening value, relative elongation, isotopes of hydrogen, deformation.