

ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВАХ
ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В. С. Коган

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	579
I. Изменение объема элементарной ячейки химического соединения при замене в его составе легкого изотопа более тяжелым	580
II. Температурная зависимость изотопических эффектов в величине параметров решеток и сдвиг температуры фазовых превращений у дейтерированных соединений	585
III. Низкотемпературная аппаратура для исследования структур изотопов	590
IV. Изотопическая морфотропия изотопов водорода	594
V. Изотопические эффекты в решетках изотопов инертных газов (He, Ne)	596
VI. Изотопические эффекты в величине параметров решетки изотопов металлов (Li, Ni) и температурная зависимость этих эффектов	599
VII. Попытки теоретического рассмотрения вопроса об изотопических эффектах в структурных свойствах твердых тел	602
VIII. Величина и знак изотопического эффекта у кристаллов с различными силами связи	608
IX. Твердые растворы изотопов водорода и диаграммы состояния жидкость—твердое тело систем, состоящих из изотопов водорода	610
X. Заключение	614
Цитированная литература	615

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании структуры ряда химических соединений^{1-7,14,16} было обнаружено, что замена в их составе водорода на дейтерий приводит к заметному изменению параметра решетки. Знак этого изотопического эффекта, как правило, соответствует уменьшению параметра решетки при переходе от водородосодержащего соединения к дейтерированному, однако в отдельных случаях¹³⁻¹⁶ он оказывался обратным.

В ряде случаев наблюдалась температурная зависимость изотопического эффекта в величине параметров решетки. Она связана с различием коэффициентов линейного расширения у водородосодержащего соединения и дейтерированного. Чаще всего дейтерирование вызывает рост коэффициентов расширения^{1,2}. У некоторых веществ, претерпевающих при изменении температуры полиморфные превращения, изотопическое замещение вызывает сдвиг критических температур этих превращений^{11, 12, 37, 40, 41, 45}, а иногда изменяет и сам характер превращения^{11, 41}.

За последние 30 лет было предпринято значительное число попыток объяснения перечисленных выше изотопических эффектов в структурных свойствах твердых тел, однако еще и сейчас отсутствует единая точка зрения на их природу. Возможно, что трудности в объяснении указанных изотопических эффектов, в частности, связаны с тем, что эти эффекты были обнаружены и изучались на сложных соединениях. Только в последние годы

благодаря развитию методов получения чистых изотопов, с одной стороны, и развитию структурных методов исследования, с другой, оказалось возможным приступить к изучению изотопических эффектов в структурных свойствах чистых элементов ^{58, 61, 69, 80, 84, 86, 88, 89, 93}. Естественно, что прежде всего их удалось обнаружить и изучить у легких элементов, таких, как водород ^{61, 80}, гелий ^{84, 86}, литий ^{58, 89}, изотопы которых имеют большие относительные различия в массах. Впоследствии эти исследования были распространены и на более тяжелые элементы, относительное различие масс изотопов у которых не превышает 10% (Ne, Ni) ^{88, 93}.

В обзоре с возможной полнотой собраны и обсуждены опубликованные в литературе результаты экспериментальных и теоретических исследований изотопических эффектов в структурных свойствах твердых тел.

1. ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ЗАМЕНЕ В ЕГО СОСТАВЕ ЛЕГКОГО ИЗОТОПА БОЛЕЕ ТЯЖЕЛЫМ

Первая попытка обнаружить различия в структурах твердых тел, отличающихся изотопическим составом, относится к 1934 г. В этом году была опубликована работа Мегоу ¹, в которой описаны результаты рентгеноструктурных исследований обычного льда и льда тяжелого. Монокристаллы льда снимались в монохроматических K_{α} -Cu- и K_{α} -Co-излучениях методом рентгенограмм вращения. Съемка производилась при температурах -66° и 0° С (тяжелый лед кроме того снимался еще и при $+4^{\circ}$ С). При этих температурах оба вида льда имеют гексагональную решетку с отношением осей $c/a = 1,63$. При -66° С параметры решеток вдоль оси c у элементарных ячеек тяжелого и обычного льда оказались одинаковыми ($c = 7,338 \pm 0,0035$ кХ) параметры же вдоль оси a при этой температуре отличаются на $\sim 0,1\%$ ($a_{H_2O} = 4,5085 \pm 0,002$ кХ; $a_{D_2O} = 4,5055 \pm 0,002$ кХ). При 0° С оба параметра у тяжелого льда несколько больше, чем у легкого: $a_{H_2O} = 4,5135 \pm 0,0014$ кХ; $c_{H_2O} = 7,3521 \pm 0,0012$ кХ; $a_{D_2O} = 4,5165 \pm 0,0012$ кХ; $c_{D_2O} = 7,3537 \pm 0,0012$ кХ. Отношение молярных объемов при 0° С: $\frac{V_{D_2O}}{V_{H_2O}} = 1,0014$.

Более поздние рентгеноструктурные исследования тяжелого и обычного льда ² дали результаты, немного отличающиеся количественно от первых данных Мегоу, однако подтверждающие основной принципиальный результат: объем элементарной ячейки обычного льда при низких температурах больше примерно на $0,1\%$ по сравнению с объемом элементарной ячейки тяжелого льда (при -185° С $a_{H_2O} = a_{D_2O} = 4,470$ Å; $c_{H_2O} = 7,301$ Å; $c_{D_2O} = c_{H_2O} = 7,293$ Å).

Исторически следующими после тяжелого и обычного льда сравнивались изотопически замещенные структуры гидрида лития LiH и LiD ³. В решетке льда водород находится в составе группы атомов, образующей молекулу воды; изотопическое замещение, вызывая небольшие изменения расстояний между ядрами внутри такой группы, мало сказывается на расстояниях между молекулами, а следовательно, и на параметрах кристаллической решетки. В отличие от льда, в гидриде лития атомы водорода (или соответственно дейтерия) занимают свое особое положение в узлах решетки типа NaCl и изотопическое замещение вызывает более заметное, чем у льда, изменение размеров элементарной ячейки: $a_{LiH} = 4,085 \pm 0,001$ кХ; $a_{LiD} = 4,065 \pm 0,001$ кХ, т. е. отличие в параметре решетки составляет у LiH и LiD $0,5\%$. Еще большие сжатия параметров решеток при замене водорода дейтерием было обнаружено у гидридов серы и селена ⁴ (на $2,55\%$

и на 4,5% объема соответственно), у гидрида гафния⁵ (различие в молярных объемах составляет 1,7%). Гидрид гафния имеет объемноцентрированную тетрагональную решетку с двумя молекулами HfH_2 на элементарную ячейку. Отношение осей тетрагональных ячеек HfH_2 и HfD_2 равно соответственно 1,254 и 1,257. Величины параметров: $a_{\text{HfH}_2} = 3,478 \pm 0,004$ Å; $c_{\text{HfH}_2} = 4,363 \pm 0,001$ Å; $a_{\text{HfD}_2} = 3,456 \pm 0,003$ Å; $c_{\text{HfD}_2} = 4,345 \pm 0,003$ Å. Расстояния Hf — Hf равны 3,287 и 3,270 Å в решетках HfH_2 и HfD_2 соответственно. Расстояния Hf — H_2 и Hf — D_2 равны в этих решетках 2,053 и 2,041 Å.

Несколько меньшие различия в молярных объемах оказались у металлоподобных дейтерида и гидрида урана ($\frac{\Delta V}{V} = 0,5\%$)⁶ и лантана ($\frac{\Delta V}{V} = 0,2\%$)⁷. Гидрид урана имеет кубическую решетку типа β -вольфрама ($a_{\text{UH}_3} = 6,631 \pm 0,0008$ Å; $a_{\text{UD}_3} = 6,620 \pm 0,002$ Å), гидриды лантана — гранецентрированную кубическую (у LaH_2 и LaH_3 параметры равны соответственно 5,662 и 5,695 Å, у дейтеридов LaD_2 и LaD_3 — 5,658 и 5,691 Å).

Изменение расстояния ядра азота от плоскости, в которой расположены ядра водорода при их замене дейтерием в молекуле аммиака, было обнаружено по изменению дипольного момента⁸, а затем и прямыми рентгеноструктурными измерениями². При температуре -185°C параметр кубической решетки NH_3 равен 5,2253 Å, параметр решетки ND_3 равен 5,2153 Å.

В литературе имеются сведения о параметрах решеток нескольких пар галогенидов аммония, различающихся изотопическим составом (NH_4Cl и ND_4Cl ; NH_4Br и ND_4Br ; NH_4I и ND_4I).

Все эти соединения характерны наличием низкотемпературных полиморфных превращений, в связи с которыми они главным образом и исследовались. Из этих исследований можно извлечь также и данные об изотопическом эффекте в величине параметров кристаллической решетки соответствующих соединений.

Значения параметров решеток при $+18^\circ$, -78° и -185° равны соответственно у NH_4Cl : 3,868₄; 3,834₃ и 3,820₀ Å, у ND_4Cl : 3,868₂; 3,8370 и 3,819₀ Å⁹. Изотопический эффект в величине параметра решетки меняет знак где-то в районе -150°C . Ниже этой температуры, как обычно, параметр решетки водородосодержащего соединения больше, чем у дейтерированного, выше этой температуры — наоборот. В высокотемпературной модификации (температура превращения у этих соединений находится вблизи -30°C) восстанавливается нормальный знак изотопического эффекта; правда, его величина при 18°C не превышает погрешности измерения.

Таблица 1

	Параметр a , Å		Молярный объем, см ³	
	-30°C	-73°C	-30°C	-73°C
	Кубическ.	Тетрагон.	Кубическ.	Тетрагон.
NH_4Br	4,041	4,034	40,00	39,78
ND_4Br	4,034	4,034	39,78	39,74

Соединения NH_4Br и ND_4Br ¹⁰⁻¹² испытывают полиморфное превращение соответственно при -39° и -58°C . Высокотемпературные модификации у обоих соединений имеют кубическую структуру типа CsCl , низкотемпературные модификации имеют тетрагональную решетку. В высокотемпературной фазе молярные объемы этих соединений (табл. I)¹² отличаются на 0,5%, в низкотемпературной фазе они примерно равны.

Соединения NH_4J и ND_4J ¹² исследовались в интервале температур -70° — -40°C , в котором у них растянут полиморфный переход. Во всем этом интервале молярный объем NH_4J примерно на 0,2% выше, чем у ND_4J .

В отличие от всех тех соединений, о которых шла речь выше, замена водорода дейтерием в кислых солях, как правило, вызывает увеличение размеров элементарных ячеек.

Так, при сравнении углов рассеяния, полученных при съемке рентгенограмм вращения от монокристаллов KH_2AsO_4 и KD_2AsO_4 ¹³ (эти кристаллы имеют тетрагональные решетки), оказалось, что для всех интерференционных пятен нулевой слоевой линии, соответствующих отражениям от плоскостей с большой суммой индексов, углы рассеяния водородосодержащего соединения (θ_{H}) заметно больше, чем углы рассеяния дейтерированного соединения (θ_{D}).

Если по значениям $\Delta\theta = \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{D}}$ для различных интерференционных пятен вычислить величины относительного различия в соответствующих межплоскостных расстояниях $\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta \sin \theta}{\sin \theta} = \alpha$, то оказывается, что эти величины резко анизотропны. Направление максимального изотопического эффекта практически совпадает с направлениями коротких водородных связей в кристаллической решетке. Удлинениями этих связей на 0,0080 кХ и была объяснена вся величина указанного эффекта.

Аналогичные измерения и расчеты дают удлинения коротких водородных связей в изоморфных соединениях KH_2PO_4 ^{13, 14} и $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ^{13, 15} соответственно на 0,0097 и 0,0100 кХ. У соединений KH_2PO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ расширение вдоль одной из осей сопровождается малым пуассоновым сжатием в перпендикулярном направлении.

Различие в величине изотопического эффекта для KH_2AsO_4 и KH_2PO_4 находится в соответствии с различием в силах связи протонов в молекулах этих соединений и, следовательно, с различием в длинах водородных связей в них. Большему изотопическому эффекту у KH_2PO_4 соответствуют большие силы и меньшие длины водородных связей (у KH_2PO_4 эта длина равна 2,52 Å, в то время как у KH_2AsO_4 она равна 2,54 Å).

Интересно отметить, что возмущение в силах связи в решетке KH_2PO_4 , вызванное замещением водорода дейтерием, столь значительно, что приводит к кристаллизации в новую структуру, которая, по-видимому, является нестабильной формой KD_2PO_4 . Чтобы получить тетрагональную модификацию KD_2PO_4 , изоморфную равновесной при комнатной температуре KH_2PO_4 , приходилось принимать специальные меры, в частности высаживать KD_2PO_4 из раствора в D_2O на кристаллы тетрагонального KH_2PO_4 ¹⁴.

Соединения NaHCO_3 и NaDCO_3 ¹⁶ рентгенографировались в виде порошков в K_α — Cu -излучении с Ni -фильтром. Интерференционные линии, полученные под углом $\theta > 70^\circ$ у NaDCO_3 , как правило, заметно сдвинуты в сторону меньших углов по сравнению с соответствующими линиями NaHCO_3 (брэгговским углом $\theta_{\text{H}} = 80,81^\circ; 79,90^\circ; 76,08^\circ; 75,46^\circ; 73,31^\circ; 72,80^\circ$ соответствуют $\Delta\theta = (\theta_{\text{H}} - \theta_{\text{D}}) = -0,06^\circ; -0,12^\circ; +0,24^\circ; +0,24^\circ; +0,27^\circ; +0,26^\circ$).

Положительные значения $\Delta\theta$ означают, что межплоскостные расстояния так же, как и у других кислых солей, увеличиваются при замене водорода дейтерием.

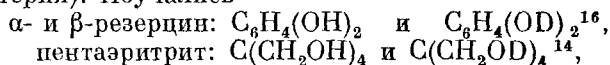
Результаты, полученные при рентгеноструктурном анализе NaHSO_4 и NaDSO_4 ¹⁴, столь неопределенны из-за неизвестности структуры этих солей, что трудно судить о величине изотопического эффекта.

Кроме перечисленных выше кислых солей, в решетках которых водородные связи осуществляются между кислородными атомами, были исследованы кислые соли KHF_2 и KDF_2 ¹⁴ с целью получения информации о водо-

родных связях между другими атомами. Изотопический эффект в величине межплоскостных расстояний у KNF_2 имеет знак, отличный от знака эффекта у остальных кислых солей, рассмотренных в этом параграфе.

Для интерференции, полученной под углом $\theta_{\text{H}} \cong 82^\circ$, имеем $\Delta\theta = \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{D}} = -0,12^\circ$, т. е. $\theta_{\text{D}} > \theta_{\text{H}}$, и межплоскостное расстояние у дейтериевого соединения несколько меньше, чем у водородного.

Рентгеноструктурному анализу подвергались также несколько пар органических соединений, карбоксильные или гидроксильные группы которых отличались своим изотопическим составом (содержали атомы водорода или дейтерия). Изучались



дигидрат щавелевой кислоты: $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{COOD})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}^{16}$,

фталиевая кислота: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOD})_2^{16}$,

бензойная кислота: $\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})_2$ и $\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOD})_2^{16}$,

янтарная кислота: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$ и $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOD})_2^{16}$,

фумаровая кислота: $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ и $(\text{CH}_2)_2(\text{COOD})_2^{14}$.

У всех этих соединений знак изотопического эффекта соответствует увеличению размеров элементарной ячейки при замене водорода дейтерием, причем только у дигидрата щавелевой кислоты обнаружен большой изотопический эффект, у остальных соединений он на порядок меньше, а у фталиевой кислоты с точностью до ошибок эксперимента отсутствует вовсе.

Так, для дигидрата щавелевой кислоты по известным параметрам моноклинной решетки $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($a = 6,120 \pm 0,02$ Å; $b = 3,600 \pm 0,001$ Å; $c = 12,030 \pm 0,03$ Å и $\beta = 106^\circ 12'$) и по смещениям рефлексов типа $(h00)$ и $(00l)$ были определены длины осей a и c моноклинной решетки $(\text{COOD})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$. Они оказались равными 6,149 и 12,071 Å.

Значения $\Delta\theta = \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{D}}$ и соответствующие значения $\alpha = \frac{\Delta d}{d}$, определенные для плоскостей, нормали к которым расположены в плоскости (010) и составляют различные углы ξ с осью c (см. рис. 1, а), показывают наличие значительной анизотропии изотопического эффекта.

Из сопоставления угловой зависимости изотопического эффекта в плоскости (010) с расположением атомов в этой плоскости (см. рис. 1, б) был сделан вывод, что короткие водородные связи (длиной 2,52 Å) расширяются при замене водорода дейтерием на 0,0054 Å на единицу длины. Гидроксильные связи длиной 2,87 и 2,84 Å испытывают при этом небольшое сокращение.

Как и в случае кислых солей, была изучена пара органических соединений, отличающихся изотопическим составом, у которых водородные связи осуществляются с атомами, иными, чем кислород. В данном случае исследовалась мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{CO}(\text{ND}_2)_2^{14}$. Подобно KNF_2 , изотопический эффект у мочевины оказался иного знака, по сравнению с другими рассмотренными выше органическими соединениями. Положение интерференционных линий, наблюдавшихся под углами $\theta \cong 74^\circ$, оказалось у дейтерированного соединения сдвинутым в сторону больших углов: $\theta_{\text{D}} > \theta_{\text{H}}$ ($\theta_{\text{H}} - \theta_{\text{D}} = -0,09^\circ$), т. е. имеет место слабое сжатие решетки при замене H на D.

Известна только одна работа¹⁷, в которой исследовался изотопический эффект, связанный с замещением в соединении элемента более тяжелого, чем водород. Речь идет об исследовании изотопического эффекта в параметре кубической гранцентрированной решетки LiF при замещении в ней атомов легкого изотопа лития (Li^6) атомами его тяжелого изотопа (Li^7):

Средние значения параметров для Li^6F и Li^7F при 25°C , выведенные на основании данных расчета рентгенограмм от 8 независимых образцов каждого из этих соединений, оказались равными $4,02710\text{ \AA}$ (для Li^6F) и $4,02628\text{ \AA}$ (для Li^7F), т. е. параметр решетки у соединения с легким изотопом лития на $0,0008\text{ \AA}$ больше, чем у соединения с тяжелым изотопом ($\frac{\Delta a}{a} = 2 \cdot 10^{-4}$).

Если в решетках неорганических и органических соединений атомы водорода образуют ковалентные или ионные связи с атомами других

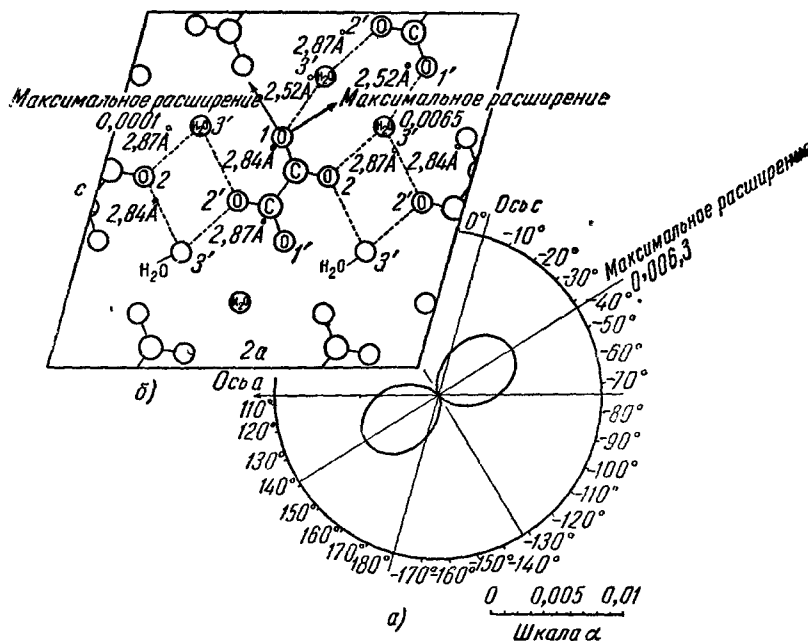


Рис. 1. Изотопический эффект в плоскости (010) у $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и расположение атомов в этой плоскости.

компонент соединения, то в твердых растворах в металлах водород, по-видимому, находится в «металлическом» состоянии. Он растворяется в виде атомов и частично ионизован¹⁸. Хотя атомы водорода столь малы (боровский радиус $0,53\text{ \AA}$), что они могут полностью размещаться в междоузлиях решетки металла без ее деформации, они все же вызывают расширение решетки. Это связано с тем, что «металлический» водород может быть стабилен по отношению к ковалентному только при параметрах его решетки, соответствующих давлениям не меньшим, чем $2,5 \cdot 10^5\text{ атм}$ ¹⁹. Расширение решетки металла внедренным водородом создает необходимое внутреннее давление. Так, палладий, имея сжимаемость $0,4 \cdot 10^{-6}\text{ атм}^{-1}$, увеличивается в объеме при растворении водорода примерно на 10%, что как раз и соответствует давлению $2,5 \cdot 10^5\text{ атм}$ ²⁰.

Расширение решетки палладия при образовании гидратов различно в случае растворения водорода и дейтерия. Рентгеноструктурный анализ полоски палладия, насыщенной в электролитической ванне водородом (или дейтерием), показал, что параметр решетки палладия ($a = 3,8821\text{ \AA}$) при растворении водорода увеличивается на $0,1430 \pm 0,0004\text{ \AA}$, а при растворении дейтерия — на $0,1325 \pm 0,004\text{ \AA}$ ²¹. Увеличения объема металла от растворения водорода и дейтерия составляют соответственно 11,46 и 10,59%.

Характерно, что растворимость дейтерия в палладии несколько выше, чем водорода. Концентрация растворенных атомов ($c = \frac{H}{Pd}$), определенная из измерений электрического сопротивления при 0°C , оказалась равной 0,74—0,81 для водорода и $\sim 0,9$ для дейтерия, т. е. растворимость дейтерия в палладии \sim на 10% выше, чем водорода.

Обратное явление наблюдалось при растворении водорода и дейтерия в никеле ²² и железе ²³. Эти металлы насыщались водородом (или дейтерием) путем пропускания потока газа над их порошками при температуре 1000°C . При этом обнаружено, что растворимость дейтерия на 10% ниже, чем растворимость водорода.

Изотопический эффект в величине параметров решетки у кристаллов с обычной и тяжелой кристаллизационной водой весьма мал. Не обнаружено различие в параметрах решетки у $KAl(SO_4) + 12H_2O$ и $KAl(SO_4) + 12D_2O$; $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$ и $UO_2(NO_3)_2 + 6D_2O$; $KCr(SeO_4) + 12H_2O$ и $KCr(SeO_4) + 12D_2O$ ²⁴. На рентгенограммах вращения было установлено очень малое сжатие при замене H_2O на D_2O в $CuSO_4 + 5H_2O$ ¹⁴. Различие в углах рассеяния рентгеновских лучей при $\theta = 84^\circ$ для $SrCl_2 + 6H_2O$ и $SrCl_2 + 6D_2O$ составляет $\sim 0,2^\circ$, причем $\theta_H > \theta_D$, т. е. имеет место расширение решетки при замене H_2O на D_2O и $\frac{\Delta V}{V} \cong 10^{-4}$ (см. ¹⁴).

II. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОТОПИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ВЕЛИЧИНЕ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТОК И СДВИГ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ У ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В связи с вопросом о температурной зависимости изотопического эффекта в величине параметров решетки имеет смысл рассматривать только данные о льде, резерцине, дигидрате щавелевой кислоты и NH_4Cl (остальные галогениды аммония изучались при различных температурах только в связи с полиморфными превращениями, и данные о их параметрах решетки при различных температурах относятся к различным модификациям и поэтому не могут сравниваться). Если ограничиться температурами -66° и 0°C , при которых H_2O и D_2O исследовались в одной из работ ¹, то можно сделать вывод, что объемный коэффициент теплового расширения в интервале температур $-66^\circ \div 0^\circ \text{C}$ у тяжелого льда выше, чем у обычного:

$$\beta_{H_2O} = 6,3 \cdot 10^{-5}, \quad \beta_{D_2O} = 10,7 \cdot 10^{-5}.$$

Различие в коэффициентах линейного расширения у H_2O и D_2O приводит к инверсии изотопического эффекта в величине параметров решетки. Точка инверсии для оси a находится между -66° и 0°C , для оси c она, по-видимому, лежит вблизи -66°C . Сравнение параметров решеток NH_4Cl и ND_4Cl при -78° и -185°C показывает, что в этом интервале температур линейный коэффициент расширения у H -соединения равен $3,5 \cdot 10^{-5}$, а у D -соединения $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-5}$. Вследствие такого значительного различия в коэффициентах линейного расширения изотопический эффект $\Delta a = a_H - a_D$ меняет знак между -185° и -78°C , изменяясь от величины $+0,0010 \text{ \AA}$ при -185°C до $-0,0027 \text{ \AA}$ при -78°C .

В отличие от льда и NH_4Cl у α -резерцина коэффициент теплового расширения дейтерированного соединения меньше, чем у водородосодержащего. При этом наблюдается некоторая анизотропия его величины. У обоих соединений $C_6H_4(OH)_2$ и $C_6H_4(OD)_2$ максимум расширения совпадает с осью b элементарной ячейки, минимум совпадает с осью a .

У дигидрата щавелевой кислоты максимум расширения не только не совпадает ни с одной из кристаллографических осей решетки, но

и несколько сдвинут в решетке $(\text{COOD})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ по отношению к его направлению в решетке $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В направлении максимального расширения (это направление лежит в плоскости (010) между осью c и направлением максимального изотопического эффекта, составляющего с осью c угол -40°) при нагреве от 90 до 290°K

$$\alpha_{\text{Hmax}} = \frac{\Delta l_{\text{max}}}{l} = 0,0110, \quad \alpha_{\text{Dmax}} = \frac{\Delta l_{\text{max}}}{l} = 0,0114.$$

В направлении, перпендикулярном направлению максимального расширения, у обоих соединений наблюдается небольшое относительное сжатие решетки при повышении температуры.

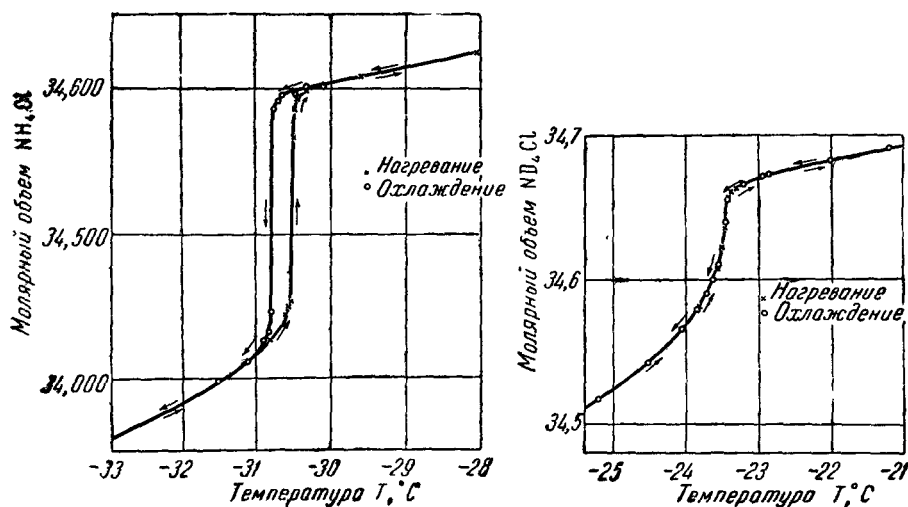


Рис. 2. Низкотемпературные превращения у NH_4Cl и ND_4Cl .

У ряда галогенидов аммония^{10, 26} при изменении температуры имеют место фазовые превращения, и на них изучалось влияние дейтерирования на положение и характер этих фазовых превращений.

Исследования, проведенные на Н- и D-галогенидах аммония, показали, что изотопическое замещение не только сдвигает (иногда на десятки градусов) критическую температуру фазового перехода, но и изменяет его характер. Так, замещение водорода дейтерием в решетке NH_4Cl ^{37, 40, 41} (рис. 2) вызывает смещение температуры перехода на 7° в сторону более высоких температур (с $-30,5^\circ$ до $-23,5^\circ\text{C}$), размывает переход, превращая его из скачкообразного в непрерывный, и ликвидирует гистерезис (или, по крайней мере, сужает ширину его температурного интервала настолько, что он не обнаруживается). Замена дейтерием водорода в решетке NH_4J ¹² также усиливает размытие и сдвигает его, на этот раз, в сторону более низких температур. Если у NH_4J переход совершается непрерывно в интервале $\sim 20^\circ$, то у ND_4J он происходит в интервале, на $1-2$ градуса более широком. Минимум кривой «молярный объем — температура» смещается с температуры -39°C (у NH_4J) до температуры -43°C (у ND_4J). Максимум этой кривой смещается в сторону низких температур примерно на 3°C (рис. 3).

Особенно резкие изменения претерпевает кривая перехода при замене Н на D у соединения NH_4Br ¹¹.

Переход из кубической модификации в тетрагональную смещается с -39°C (у NH_4Br) до -58°C (у ND_4Br), область гистерезиса при этом несколько расширяется (от 0,06 до 0,15°), немного увеличивается изменение молярного объема, сопровождающее превращение (вместо 0,06 см^3 у NH_4Br , 0,17 см^3 у ND_4Br).

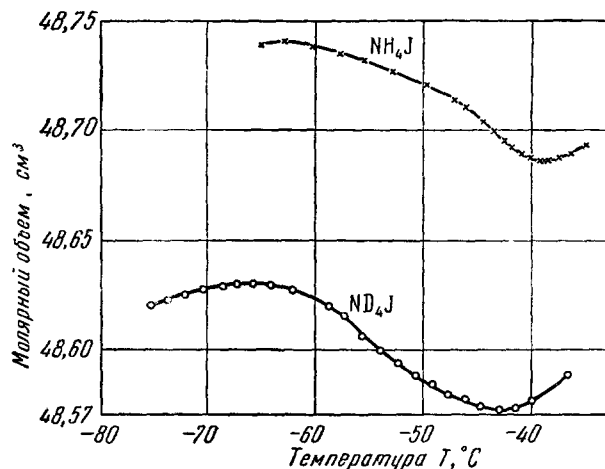


Рис. 3. Низкотемпературные превращения у NH_4J и ND_4J .

Кроме низкотемпературного фазового превращения при -58°C у ND_4Br было обнаружено еще одно фазовое превращение при -114°C ¹¹. С ним связано изменение молярного объема на $-1,08 \text{ см}^3$, и оно сопровождается гистерезисом шириною 9° (при нагреве переход происходит в районе -105°C , рис. 4). Интересно, что в результате этого второго

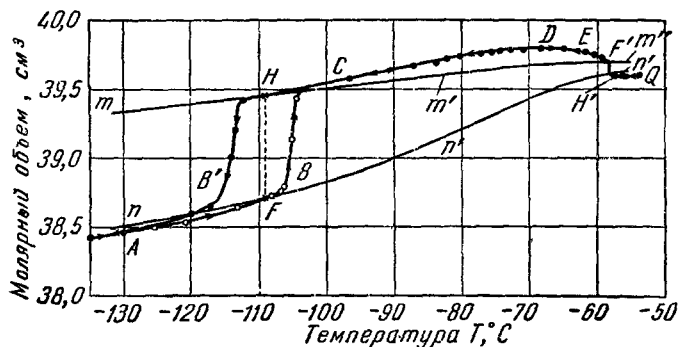


Рис. 4. Низкотемпературные превращения ND_4Br .

перехода снова образуется кубическая фаза, идентичная высокотемпературной как по данным рентгеноструктурного анализа¹¹, так и по пьезоэлектрическим измерениям⁴². Это превращение с возвратом при понижении температуры в фазу, являющуюся равновесной при высокой температуре, было названо ретроградным.

В течение длительного времени считалось, что аналогичный фазовый переход из тетрагональной структуры в кубическую у NH_4Br отсутствует. В 1952 г.⁴³ он был обнаружен и у этого соединения, но при температуре на 62° более низкой.

Кроме данных о низкотемпературных фазовых превращениях у Н- и D-галогенидов аммония, имеются сведения ⁴⁴ о том, что замена дейтерием водорода в соединении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ сдвигает точку фазового превращения с $-49,7^\circ\text{C}$ в сторону более высоких температур приблизительно на $0,5^\circ$. Превращение при подводе тепла идет с уменьшением объема. Особенно велик сдвиг точки фазового перехода при замене Н на D у калийфосфата KN_2PO_4 . Н-соединение переходит при 123°K из высокотемпературной тетрагональной модификации в низкотемпературную орторомбическую модификацию, обладающую сегнетоэлектрическими свойствами. У D-соединения этот переход имеет место при температуре почти на 100° более высокой (при 213°K) ⁴⁵.

Как уже упоминалось ранее, у KD_2PO_4 кроме равновесной при комнатной температуре тетрагональной структуры существует еще нестабильная модификация, в которую это соединение кристаллизуется из раствора и которое переходит в стабильную тетрагональную модификацию лишь после длительной выдержки ¹⁵. Структура этой метастабильной модификации была определена ⁴⁶ как моноклинная с осями $a = 7,37 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 14,73 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 7,17 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $\beta = 92^\circ$.

Спектроскопическими измерениями ⁴⁷ показано, что фазовые переходы в галогенидах аммония связаны с изменением характера ориентационного упорядочения этих ионов, как предполагал еще в 1936 г. Я. И. Френкель ⁴⁸. Это было затем подтверждено прямыми нейтроноструктурными измерениями ⁴⁹⁻⁵².

Во всех фазах ионы галогенов расположены в вершинах куба, аммониевые тетраэдры расположены на гранях куба (высокотемпературная α -фаза) или в центре куба — низкотемпературные фазы. Нейтроноструктурный анализ позволил установить наличие трех низкотемпературных фаз: β , γ и δ , различающихся расположением атомов водорода в аммониевых тетраэдрах. В δ -фазе аммониевые тетраэдры ориентированы параллельно во всех ячейках, в γ -фазе они антипараллельны в соседних ячейках, и решетка может быть описана как тетрагональная. В β -фазе аммониевые тетраэдры ориентированы беспорядочно.

Данные о фазовых переходах в галогенидах аммония приведены в табл. II.

Таблица II

Температура перехода, $^\circ\text{K}$

Переход Соль	$\alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \gamma$	$\beta \rightarrow \delta$	$\gamma \rightarrow \delta$
NH_4Cl	458 ⁵³	—	243 ³⁸	—
ND_4Cl	—	—	249 ⁴¹	—
NH_4Br	411 ⁵¹	235 ²¹	—	100 ⁴³
ND_4Br	398 ⁴⁹	215 ⁴⁹	—	169 ⁴³
NH_4J	257 ⁵⁵	231 ⁵⁵	—	—
ND_4J	254 ¹²	227 ¹²	—	—

Интересно отметить, что дейтерирование вызывает сдвиг температур перехода в том же направлении, что и давление ⁵⁶.

Измерения теплоемкости галогенидов аммония под давлением, проведенные перед войной в харьковской криогенной лаборатории ^{29, 30}, показали, что температура перехода у NH_4Cl растет с 243°K при 0 кГ/см^2 до 256°K при 1425 кГ/см^2 , а температуры перехода у NH_4Br и NH_4J падают соответственно от 253° до 207°K и от 232 до 216°K при повышении

давлений от 0 до 1400 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ (в опытах с NH_4Br) и до 1250 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ (в опытах с NH_4J).

Различие в характере смещения температур перехода у NH_4Cl , с одной стороны, и у NH_4Br и NH_4J , с другой, как теперь ясно, связано с тем, что в первом случае имел место $\beta - \delta$ -переход, во втором $\beta - \gamma$ -переход. Одинаковый характер сдвига температур перехода при дейтерировании и приложении давления указывает на то, что этот сдвиг связан с изменением молярного объема, который меньше у дейтерированных соединений точно так же, как и у соединений, подвергнутых всестороннему сжатию.

Проведенное недавно⁵⁶ подробное исследование фазовых переходов у галогенидов аммония под давлением до 10^4 ат показало, что у всех трех соединений (NH_4Cl , NH_4Br и NH_4J) границы существования фаз на $p-T$ -диаграмме совершенно аналогичны, только начало отсчета по оси давлений у соединений с меньшими параметрами решетки сдвинуты в сторону больших давлений. Так, например, для $\beta - \delta$ -перехода критическая температура у

NH_4Cl ($a_0 = 3,85$ Å) равна 243° К, в то время как для NH_4J ($a_0 = 4,25$ Å) такая температура перехода имеет место при давлении более 10 000 ат, а при нулевом давлении переход осуществлялся бы при 150° К.

Давление снижает молярный объем соединения, и его свойства приближаются к свойствам соединения с меньшим объемом. Таким образом, все диаграммы состояния галогенидов аммония можно представить как модификации одной обобщенной диаграммы, у которой ось $p = 0$ проведена на разных уровнях: выше всего у NH_4Cl (имеющего минимальный объем, что соответствует наличию высокого внутреннего давления, даже когда внешнее давление равно нулю), ниже всего у NH_4J . Оси $p = 0$ для ND_4Cl , ND_4Br и ND_4J лежат несколько выше, чем у соответствующих водородосодержащих соединений (рис. 5)*).

Низкотемпературные превращения в галогенидах аммония, связанные только с переориентацией аммониевых тетраэдров, очевидно, являются бездиффузионными превращениями и могут быть отнесены к мартенситным⁵⁷. Об этом свидетельствует также и то, что эти превращения осуществляются в некотором температурном интервале с гистерезисом при перемене направления изменения температуры. Кривые теплоемкости, получающиеся при исследовании этих переходов²⁸, весьма похожи на кривые, отвечающие мартенситным превращениям.

К сожалению, нам неизвестны работы, в которых бы изучалась микроскопическая картина образования фаз при превращениях в галогенидах аммония. Такие работы могли бы более полно осветить вопрос о характере этих превращений.

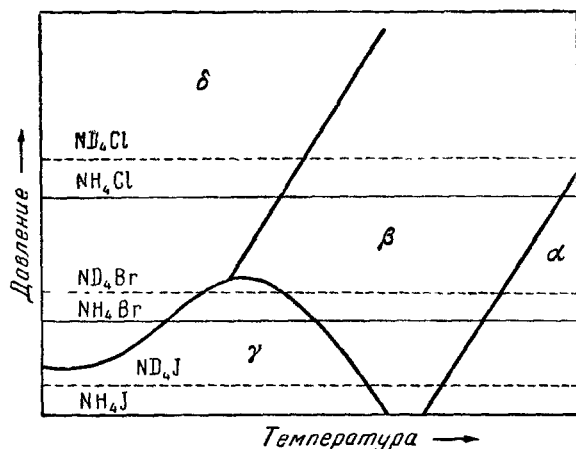


Рис. 5. Обобщенная диаграмма состояния галогенидов аммония.

*) Дейтерирование для NH_4Cl , NH_4Br , NH_4J эквивалентно приложению давления, равного соответственно 830, 1000 и 400 ат.

В литературе описан один случай сдвига точки фазового превращения в изотопически замещенных веществах, относительно которого известно, что превращение является мартенситным. Речь идет о небольшом смещении начала мартенситного превращения в Li^{636} по отношению к соответствующей температурной точке, известной для обычного лития ($\sim 93^\circ \text{Li}^7$).

III. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУР ИЗОТОПОВ

Большинство работ по изучению структур соединений, отличающихся изотопическим составом, проводилось обычными рентгеновскими методами при комнатной температуре. В некоторых случаях рентгеносъемка

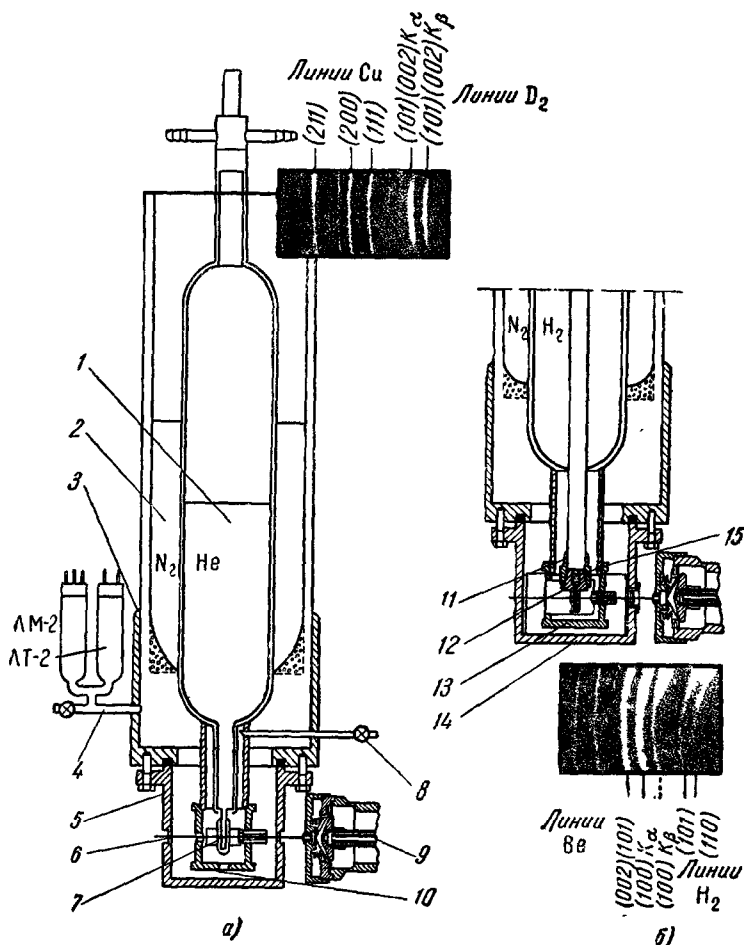


Рис. 6. Криостаты для рентгеноструктурных исследований конденсированных газов.

производилась при температурах ниже 0°C . Эти температуры достигались обдуванием образца газом, пропущенным через змеевик, охлажденный до соответствующей температуры жидким азотом или другой охлаждающей жидкостью. Исследование изотопических эффектов в структурных свойствах элементов, как правило, проводилось при более низких температурах — температурах, близких к абсолютному нулю. Это связано с тем,

что легкие элементы с максимальным относительным различием масс изотопов (водород, гелий), у которых прежде всего были сделаны попытки обнаружить изотопические эффекты, находятся в твердой фазе только при этих температурах (для перевода гелия в твердую фазу нужно кроме понижения температуры еще и определенное давление). Низкие температуры требовались также при изучении методами рентгеноструктурного анализа изотопов второго после гелия инертного газа — неона. Потребность в низких температурах при изучении изотопических эффектов в структурных свойствах элементов связана также с тем, что в ряде случаев величина этих эффектов растет с понижением температуры.

Применение низкотемпературной методики — не единственное обстоятельство, сделавшее вопросы, связанные с аппаратурой, особенно существенными при исследовании таких объектов, как, например, изотопы водорода. К этим обстоятельствам относятся также малая рассеивающая способность образцов, быстрое убывание интенсивности интерференционных линий с углом рассеяния и другие.

При рентгеноструктурных исследованиях изотопов водорода и их смесей источником рентгеновских лучей служила острофокусная рентгеновская трубка Б. Я. Пинеса^{59, 60}. Преимущества этой трубки обеспечили возможность получения рентгенограмм даже от таких слабо рассеивающих объектов, как изотопы водорода, за сравнительно небольшие времена экспозиции (2—3 часа). Схематические чертежи криостатов для получения и рентгенографирования образцов сконденсированных газов (изотопы водорода и их смеси^{61, 80 101}, изотопы неона⁸⁸) приведены на рис. 6, а и б. Один из них (рис. 6, а) предназначен для съемки мелкокристаллических образцов, полученных конденсацией из газовой фазы, второй (рис. 6, б) — для получения и съемки монокристаллических и крупнокристаллических образцов, полученных кристаллизацией из жидкой фазы при наличии высокой упругости пара над конденсатом.

Криостаты состоят из дьюаровского сосуда (1) для жидкого гелия (или водорода) с азотной экранировкой (2). Гелиевый дьюар в криостате рис. 6, а заканчивается медным капилляром (7) диаметром 1 мм. Этот капилляр охлаждается изнутри жидким гелием и на него конденсируется исследуемый газ. В криостате рис. 6, б сквозь гелиевый дьюар проходит медная труба, заканчивающаяся шлифом с уплотненным на нем бериллиевым патроном (15). В этот патрон конденсируется исследуемый газ в виде жидкости, которая затем закристаллизовывается при понижении температуры в криостате путем откачки паров охлаждающей жидкости. В обоих криостатах вакуумное пространство уплотняется колпаком (5, 14) с бериллиевым окном для впуска пучка рентгеновских лучей. Кассета с рентгеновской пленкой расположена внутри колпака и служит одновременно азотным экраном для образца.

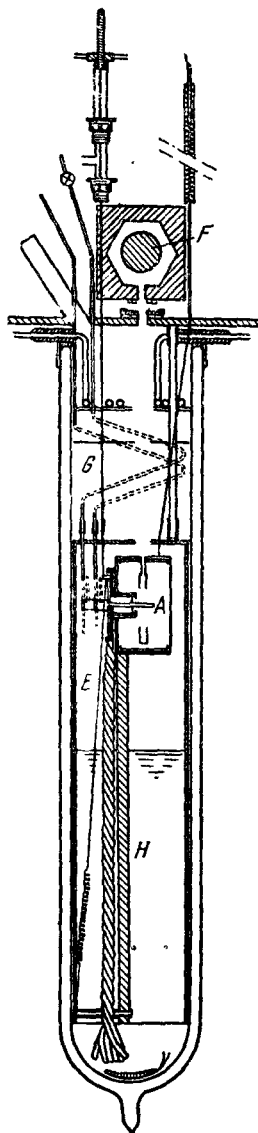


Рис. 7. Криостат для рентгеноструктурного исследования твердого гелия.

Для рентгено съемок изотопов гелия ⁶³, ⁶⁴, ⁶⁵ были применены криостаты, схемы которых приведены на рис. 7 и 8. В криостате рис. 7, примененном впервые для исследования твердого гелия ⁶⁵, рентгеновские лучи от трубки *F* направлялись через окошко *V* в капке внутрь дьюара. Алюминиевая трубка *A*, в которую конденсировался гелий, могла вращаться посредством гибкой тяги *G*, шарнирно скрепленной с диском *b*. Для поддержания в трубке с гелием достаточно низкой температуры она вместе с камерой и вращающим механизмом помещалась в массивный медный

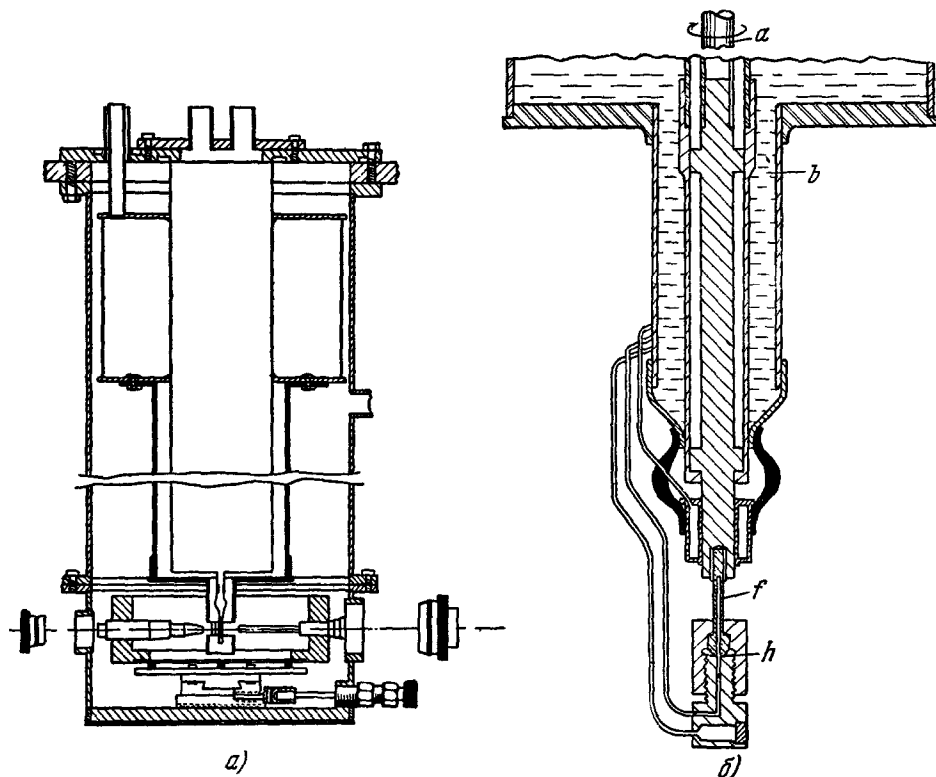


Рис. 8. Криостат для рентгеноструктурного исследования твердого гелия.

кожух, погруженный частично в гелий. Кроме того, в гелий погружался медный стержень *H* и фитиль *E*. Азотным экраном служил диск с припаянными к нему трубками, по которым протекал жидкий воздух.

Общий вид криостата, примененного в последних работах для исследования структур He^4 и He^3 ⁶³, ⁶⁴, изображен на рис. 8, *a*, а на рис. 8, *б* приведена часть этого криостата, выполненная таким образом, чтобы было возможно колебание образца. Гелиевый дьюар *b* в этом случае имел кольцеобразное сечение, что позволяло вдоль его оси пропустить вал *a*. Один конец этого вала выходил через капку из криостата и приводился в колебательное движение, а ко второму его концу поджимался бериллиевый патрон *f*, в который конденсировался гелий. На обоих концах бериллиевого патрона имеются полости, заполненные водородом и служащие тензионными термометрами. Гелий в патрон подавался через капилляр *h* под необходимым для его кристаллизации давлением.

Рентгеноструктурный анализ изотопов лития проводился при различных температурах, в том числе и при температуре жидкого водорода. Для

съемок при этой температуре образцы погружались в жидкий водород вместе с рентгеновской пленкой. Рентгеновские лучи впускались внутрь стеклянного дьюара с водородом через два бериллиевых окна, представлявшие собой пластинки, уплотненные на вакуумной замазке в виде плоских шлифов к поверхностям обеих стенок дьюаровского сосуда ^{66, 67} (рис. 9). Структуры изотопов водорода и гелия изучались не только рентгеновскими методами, но и дифракцией нейтронов. На рис. 10 изображен криостат, использовавшийся при

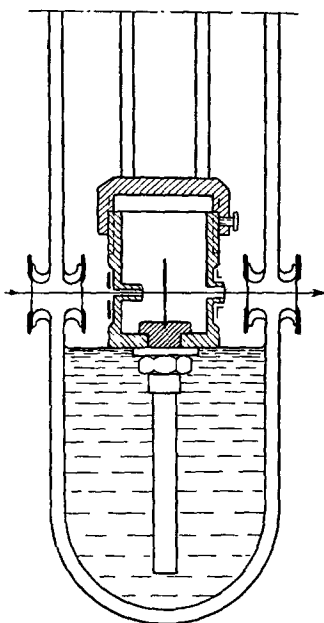


Рис. 9. Криостат для рентгеноструктурного исследования металлических образцов при низких температурах.

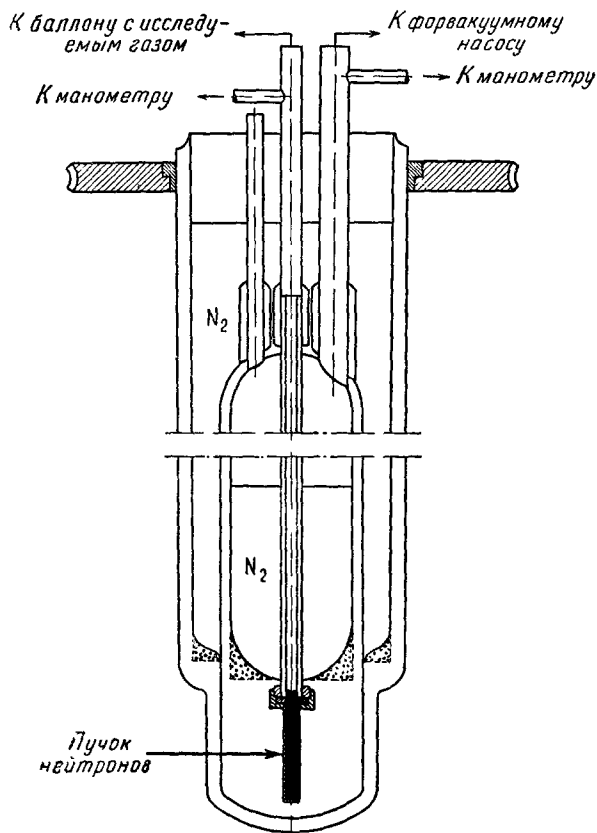


Рис. 10. Криостат для нейтроноструктурных исследований.

нейтроноструктурных исследованиях изотопов водорода ^{68, 69}. Принципиально он не отличается от криостата для рентгеноструктурной съемки (см. рис. 6, б), однако имеет следующие особенности:

1. Вместо бериллиевого патрона, слабо поглощающего рентгеновские лучи, контейнером для исследуемого вещества в нем служит цилиндр из титан-циркониевого сплава (32% титана), который не дает когерентного рассеяния нейтронов. Этот контейнер поджат ко дну резервуара с хладагентом с помощью индиевой прокладки.

2. Криостат для нейтронографии, в отличие от рентгеновского, цельнометаллический. В нем нет съемного колпака и окна для впуска нейтронов. Его внешняя оболочка и азотный экран, через которые проходит пучок нейтронов, медные. Они отнесены от контейнера с образцом на расстояние 100 мм так, что рассеянные ими нейтроны не проходят в счетчик через систему щелей, нацеленных на образец.

При нейтронографическом изучении структуры He^4 ⁷⁰ использовалось устройство, примененное ранее для исследования атомного распределения в жидком гелии ⁷¹. Это—цельнометаллический криостат, состоящий из центральной трубы, соединенной с контейнером. Труба окружена несколькими концентрическими сосудами с жидким азотом и жидким гелием, укрепленными вместе с наружным кожухом на крышке криостата. Вакуум в криостате поддерживался диффузионным насосом. Контейнер, экран и внешний кожух (на уровне контейнера) имеют толщины стенок соответственно 0,2 мм (монель); 0,01 мм (алюминий) и 0,3 мм (сталь).

IV. ИЗОТОПИЧЕСКАЯ МОРФОТРОПИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

Суждение о структуре легкого изотопа водорода высказывалось еще в 1913 г., когда на основании оптических исследований кристаллов твердого водорода было предположено, что он имеет кубическую решетку ⁷². Рентгеноструктурный анализ поликристаллических образцов водорода был проведен впервые в 1930 г. ⁷³ в криостате, подобном изображенному на рис. 6, а. Следует, однако, отметить, что последний имеет некоторые конструктивные отличия от криостата 1930 г., обеспечившие более высокое качество рентгенограмм и, в конечном счете, более правильное определение структуры твердого водорода. В криостате 1930 г. вакуумное пространство дьюаров было отделено от камеры, в которой проводилась конденсация образцов и их рентгеносъемка. Это не только значительно усложнило конструкцию прибора, но и ухудшило условия конденсации. В то время как в криостате рис. 6, а избыточный газ откачивался на холодные стенки дьюаров, конденсация в камере, отделенной от вакуумного пространства дьюаров, проходила при условии избыточного давления газа, который конденсировался на медный стержень диаметром 3 мм в виде крупнозернистого слоя. При этом отдельные кристаллиты, находящиеся в положении отражения, могут оказываться разнесенными в пространстве, т. е. давать на пленке рефлексы, сдвинутые с соответствующих дебаевских колец, что, по-видимому, истолковывалось как наличие большего числа дебаевских колец, чем это имело место на самом деле. В результате вместо двух четких линий под малыми углами, систематически получавшихся от мелкозернистых образцов в криостате рис. 6, а, в таблицах, приведенных в работе 1930 г. ⁷³, перечислены 5 линий, которые были проиндифицированы как принадлежащие системе интерференций от гексагональной плотноупакованной решетки с параметрами $a=3,75$ кХ, $c=6,12$ кХ, $c/a=1,633$. Эти данные о структуре твердого водорода попали во всю справочную литературу.

В криостате рис. 6, а были сняты рентгенограммы от легкого и тяжелого изотопов водорода (H_2 и D_2). Уже первые снимки при температуре 4,2° К показали различие в интерференционных картинах от образцов протия и дейтерия ⁷⁴, что позволило высказать предположение о том, что эти изотопы кристаллизуются в решетки с различной структурой. Обнаруженное различие, по-видимому, не может быть объяснено результатом изотопического сдвига точки полиморфного превращения (подобно тому, как это имеет место, например, у галогенидов аммония при замене водорода дейтерием), так как известные из литературы ⁷⁵ данные о температурной зависимости теплоемкости водорода позволяют считать, что у него отсутствуют полиморфные превращения.

Таким образом, в данном случае имеет место новое явление — явление кристаллизации двух изотопов одного и того же элемента в различные по структуре решетки, т. е. явление «изотопической морфотропии».

Быстрое уменьшение интенсивности рентгеновских интерференций с ростом угла рассеяния, связанное с характерной для легких атомов рез-

кой угловой зависимостью атомного и теплового множителей, обусловило крайнюю бедность интерференционной картины, полученной от изотопов водорода. На рентгенограммах от легкого изотопа (протия) присутствуют только две интерференционные линии под малыми углами; на рентгенограммах от дейтерия — всего одна линия. Естественно, что индиферирование таких рентгенограмм не может быть достаточно надежным. Однако, зная из независимых измерений ⁷⁵ значения плотности твердых водорода и дейтерия, оказалось возможным выбрать из пространственных групп простейших сингоний (кубической, гексагональной и тетрагональной) такие, что рассчитанные для них параметры решетки согласуются с этими значениями плотности. Например, единственная интерференционная линия дейтерия не может быть уложена ни в одну из систем интерференций кубической и гексагональной сингоний так, чтобы рассчитанные по ней параметры обеспечили получение значения плотности дейтерия ($d=0,205 \text{ г/см}^3$), известного из литературы. Но эта линия хорошо может быть проиндиферирована как линия $(101) + (002)$ тетрагональной решетки с отношением осей $c/a = 1,73$. Отсутствие линий под большими углами, как уже отмечалось, может быть объяснено их слабой интенсивностью. Отсутствие же линий (100) и (001) под малыми углами так же, как и ближайшей линии под большими углами (111) , отвечает погасаниям, характерным для объемноцентрированной пространственной группы C_4^5 . Параметры тетрагональной решетки в этом случае оказываются равными $a = 3,35 \text{ \AA}$, $c = 5,79 \text{ \AA}$ ⁶¹. Если базис решетки состоит из двух молекул, как это следует из принадлежности ее к пространственной группе C_4^5 , то рентгеновская плотность равна $0,205 \text{ г/см}^3$, т. е. хорошо совпадает с результатами прямых измерений этой величины.

Аналогично было показано, что структура легкого изотопа не является кубической (это же следовало из наличия двойного лучепреломления у кристаллов водорода, которое в отличие от старых измерений 1913 г. было теперь обнаружено ⁷⁴). Однако бедность интерференционной картины на этот раз не позволила сделать выбор между гексагональной и тетрагональной структурами. Оказалось, что решетку легкого изотопа водорода можно с равными основаниями считать гексагональной (пространственная группа D_{6h}^4) с отношением осей $c/a=1,73$ ($a=3,7 \text{ \AA}$ и $=6,42 \text{ \AA}$) и тетрагональной (группа C_4^5) с отношением осей $c/a=0,82$ ($a=4,5 \text{ \AA}$; $c=3,68 \text{ \AA}$). Данные нейтроноструктурного анализа ⁶⁹ свидетельствуют, по-видимому, в пользу тетрагональной структуры. Результатами нейтронографических измерений были также подтверждены полученные ранее рентгеновским методом данные о структуре дейтерия. В пользу тетрагонального варианта структуры водорода говорят также результаты измерения теплоемкости и ядерного магнитного резонанса.

Опираясь на экспериментальные данные об аномальной теплоемкости C_V ⁷⁹, Накамура ⁷⁶ установил, что в определенном интервале температур зависимость C_V от температуры T и концентрации ортомолекул q может быть представлена формулой

$$C_V = \frac{R}{T^2} (\alpha q + \beta q^2),$$

где $\alpha=1,1$; $\beta=15,7$. Теоретически им была получена аналогичная формула, в которой коэффициенты α и β оказались весьма чувствительными к кристаллической структуре. Расчет этих коэффициентов для гексагональной ⁷⁶ и тетрагональной ⁷⁷ структур показал, что последняя дает результаты, лучше согласующиеся с экспериментальными.

Расчет возможной анизотропии ядерного магнитного резонанса на монокристаллах водорода в случае гексагональной и тетрагональной

решеток⁷⁸ показал, что для гексагональной решетки с параметрами $a=3,7 \text{ \AA}$ и $c=6,42 \text{ \AA}$ ⁷³ анизотропия второго момента относительно оси шестого порядка равна нулю, а относительно оси второго порядка достигает 40%. Для тетрагональной решетки с параметрами $a=4,5 \text{ \AA}$ и $c=3,68 \text{ \AA}$ ⁶¹ анизотропия практически отсутствует. Такое отсутствие анизотропии и было обнаружено при сравнении резонансных линий от монокристаллических образцов различной ориентировки и от поликристаллического водорода. Однако кроме перечисленных выше свидетельств в пользу тетрагональной структуры водорода имеются также экспериментальные данные, оспаривающие этот вариант структуры. Так, например, результаты исследования спектра поглощения твердого параводорода в инфракрасной области лучше истолковываются в предположении гексагональной решетки¹¹⁷. По-видимому, вопрос о структуре легкого изотопа водорода пока еще нельзя считать решенным.

Изотопы водорода являются исключительно удобным объектом для выяснения зависимости изотопического эффекта в размерах элементарной ячейки от массы изотопа. Во-первых, водород имеет сравнительно большое число доступных для структурных исследований изотопов, во-вторых, у этих изотопов весьма велико относительное различие в массах. Методами рентгеноструктурного анализа были исследованы при $4,2^\circ \text{ K}$ четыре изотопа водорода с молекулярными массами 6, 4, 3 и 2, т. е. тритий⁶¹, дейтерий⁶¹, дейтероводород^{80, 62} и протий⁶¹. Их относительные различия в массах $\frac{\Delta m}{m_{\text{тяж}}} = \frac{m_{\text{тяж}} - m_{\text{H}_2}}{m_{\text{тяж}}}$ составляют соответственно (67%, 50% и 33%). О структуре легкого изотопа водорода (протия) и дейтерия речь шла ранее. Тритий и дейтероводород оказались изоморфными с дейтерием. Сводная табл. III с результатами расчета рентгенограмм этих трех изоморфных изотопов приведена ниже. Из таблицы видно, что параметры решеток изоморфных изотопов уменьшаются с ростом массы изотопа.

Таблица III

Результаты расчета рентгенограмм трех изоморфных изотопов водорода—дейтерия, дейтероводорода и трития

Изотоп	Дейтеро- водород	Дейтерий	Тритий
$\sin \theta$	0	0,330	0,335
a	3,39	3,35	3,30
c	5,86	5,79	5,71
c/a	1,73	1,73	1,73
Рентгеновская плотность при $4,2^\circ \text{ K}$. . .	0,146	0,205	0,324
Литературные данные о плотности	0,143 *) ⁷⁵	0,205 ⁷⁵	0,32 *) ⁸¹

*) Значения плотности, измеренные при других температурах и экстраполированные на $4,2^\circ \text{ K}$.

V. ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В РЕШЕТКАХ ИЗОТОПОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ (Ne, Ne)

Впервые рентгенограммы от твердого гелия были получены в 1938 г. Кеэзомом и Таконисом⁶⁵. Образцы твердого гелия кристаллизовались при температуре $1,45^\circ \text{ K}$ и давлении 35 ат в алюминиевом контейнере диаметром 2 мм и с толщиной стенки 0,04 мм. Они представляли собой монокри-

сталлы или крупнокристаллические блоки, от которых даже при условии колебания образца на 90° получались единичные рефлексы. Эти рефлексы хорошо укладывались на два дебаевских кольца, соответствующих межплоскостным расстояниям 3,07 и 2,75 Å. Было установлено, что они принадлежат системе интерференций гексагональной плотноупакованной решетки. Эти данные подтвердились через 20 лет. На этот раз образцы твердого He^4 кристаллизовались в бериллиевом капилляре диаметром 0,125 см и толщиной стенок 0,03 см при температуре $1,7^\circ \text{K}$ и давлении 175 ат⁶³.

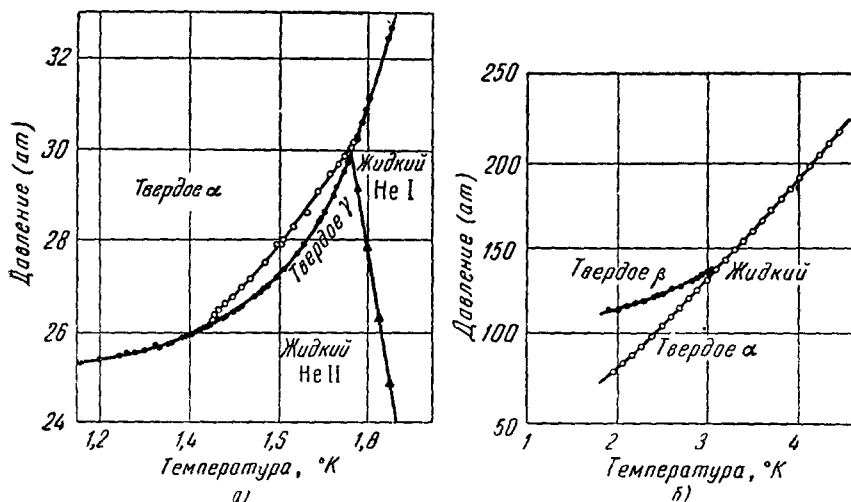


Рис. 11. Кривые превращения в твердой фазе He^4 и He^3 .

От образцов гелия было получено несколько лауэграмм. На стереографической проекции по рефлексам типа $\{h0l\}$ была найдена зона $\{010\}$, по которой удалось выяснить ориентацию кристалла по отношению к рентгеновскому пучку и проиндентифицировать остальные рефлексы, которые оказались принадлежащими плоскостям типа $\{121\}$, $\{214\}$, $\{103\}$ и $\{014\}$ гексагональной решетки с отношением осей $c/a = 1,596$. Структура твердого He^4 определялась также методом дифракции нейтронов⁷⁰ при $1,15^\circ \text{K}$ и 66 ат и при $1,88^\circ \text{K}$ и 66 ат, а часть образцов при 69 ат. Во всех случаях на нейтронограммах присутствовали 6 линий. Положение линий, наблюдавшихся на нейтронограммах, снятых при $1,15^\circ \text{K}$ и 66 ат, соответствовало рассеянию от гексагональной плотно упакованной решетки с $a = 3,53 \pm 0,03 \text{ Å}$ и $c = 5,76 \pm 0,05 \text{ Å}$. Этой структуре отвечает плотность $0,214 \pm 0,006 \text{ г/см}^3$.

Недавно появилось сообщение о результатах рентгеноструктурного исследования тяжелого изотопа гелия — He^4 при температуре 16°K и давлении 1200 ат⁶⁴. В бериллиевом контейнере (см. рис. 8, а) кристаллизовались крупнозернистые образцы, от которых при условии их колебаний на 30° получалось достаточное число рефлексов. По расположению этих рефлексов были определены межплоскостные расстояния нескольких кристаллографических плоскостей, которые хорошо индентифицировались как принадлежащие гранецентрированной кубической решетке с параметром $a = 4,240 \pm 0,016 \text{ Å}$ *).

* У He^3 эта модификация (с $a = 4,242 \pm 0,016 \text{ Å}$) была обнаружена несколько месяцев спустя при $18,76^\circ \text{K}$ и 1690 ат¹¹⁶.

Указанными двумя фазами — низкотемпературной гексагональной α -фазой и высокотемпературной кубической β -фазой — не ограничивается число модификации в твердом He^4 . По разрывам в величине скорости ультразвука в твердом гелии была обнаружена еще одна фазовая граница на диаграмме p — T He^4 (рис. 11, а) ⁸². Эта фазовая граница отделяет область существования новой γ -фазы от α -фазы. Она лежит в интервале температур и давлений: от $1,449 \pm 0,003^\circ \text{K}$ и $26,18 \pm 0,05 \text{ ат}$ (нижняя тройная точка: жидкость — α твердое — γ твердое) до $1,778 \pm 0,003^\circ \text{K}$ и $30,28 \pm 0,05 \text{ ат}$ (верхняя тройная точка: жидкость — α твердое — γ твердое). По аналогии с модификацией, обнаруженной в твердой фазе у легкого изотопа гелия He^3 (см. ниже), этой новой γ -фазе приписали гранецентрированную кубическую структуру.

Наличие у легкого изотопа гелия двух модификаций в твердой фазе было замечено по данным измерений величин изменения объема He^3 при плавлении ⁸³. Оказалось, что кривая $\Delta V_{\text{плавл}}$ ($p_{\text{плавл}}$) при давлении ниже 141 кг/см^2 имеет две ветви, реализующиеся в зависимости от величины переохлаждения жидкости при ее замораживании. Более детальное исследование p — T -диаграммы в интервале температур 2 — $4,5^\circ \text{K}$ показало наличие слабого излома на кривой плавления при давлении 141 кг/см^2 и температуре $3,15^\circ \text{K}$ и начинающейся в этой точке кривой превращений в твердой фазе (рис. 11, б). Две модификации He^3 были затем исследованы рентгенографически ⁸⁴ в тех же кристаллах, которые использовались для структурных исследований He^4 . Лауэ-отражения от α - He^3 (снимался при $1,9^\circ \text{K}$ и 100 кг/см^2) были проиндцированы как интерференции $\{110\}$, $\{200\}$ и $\{121\}$, принадлежащие системе интерференции кубической объемноцентрированной решетки. На дебаграмме при этих условиях получались рефлексы, лишь соответствующие отражениям от плоскости (110) . По этим рефлексам был определен параметр кубической решетки α - He^3 ; $a = 4,01 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Соответствующая плотность: $0,154 \pm 0,004 \text{ г/см}^3$, близка к значению $0,1515 \pm 0,0002$, полученному экстраполяцией к заданным условиям результатов прямых измерений ⁸³. β - He^3 (снимался при $3,3^\circ \text{K}$ и 183 кг/см^2), как было показано, имеет плотную гексагональную структуру. На лауэграмме присутствовали рефлексы $\{100\}$, $\{002\}$, $\{101\}$, $\{102\}$, $\{103\}$, $\{110\}$, $\{112\}$ и $\{201\}$; отсутствовали рефлексы с $h+2k=3n$, когда l нечетно. Длины осей были определены по рефлексам дебаграммы, принадлежащим отражениям от плоскостей (100) , (002) и (101) . Оказалось, что $a = 3,46 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 5,60 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Плотность равна $0,172 \pm 0,004 \text{ г/см}^3$. Значение плотности, экстраполированное из данных прямых наблюдений, равно $0,1694 \pm 0,0003 \text{ г/см}^3$. Вид кривой α — β -перехода у He^3 в p — T -координатах аналогичен кривой γ — α -перехода в He^4 . Эта аналогия и позволила утверждать, что γ -фаза в He^4 кубическая гранецентрированная (как и α -фаза He^3), хотя прямых структурных ее исследований не проводилось *).

Из сравнения рис. 11, а и 11, б видно, что у He^3 и He^4 в твердой фазе, по-видимому, имеет место одинаковое чередование фаз, но области их существования резко различны по ширине и значительно сдвинуты по температуре и давлению. Таким образом, у изотопов гелия имеются температурные области, в которых они находятся в разных фазах. Эта морфотропия близка к наблюдавшейся у галогенидов аммония или калийфосфата. Так же, как и у них, она связана, по-видимому, со сдвигом точки полиморфного превращения, а не с явлением кристаллизации каждого из изотопов в свою особую структуру, как это имеет место у протия и дейтерия. Впрочем,

*) Недавно в экспериментах ^{118, 119} со смесями He^3 — He^4 и с He^4 было показано, что при увеличении концентрации He^4 , действительно, α - He^3 переходит в γ - He^4 .

не исключена возможность, что введение в рассмотрение у изотопов водорода, еще и второго параметра — давления — приведет, как и у изотопов гелия, к обнаружению у каждого (или хотя бы у одного из них) вторых модификаций.

Структура естественной смеси изотопов неона ($\sim 90\%$ Ne^{20} и $\sim 10\%$ Ne^{22}) изучалась при $4,2^\circ \text{K}$ рентгеноструктурными⁸⁵ и нейтроноструктурными⁸⁶ методами.

Было установлено, что твердый неон имеет кубическую гранецентрированную решетку. Относительно параметра решетки неона в этих работах имеются значительные расхождения. По рентгеноструктурным данным $a=4,52 \text{ \AA}$, по нейтроноструктурным $4,429 \text{ \AA}$.

Рентгеноструктурное исследование изотопов неона⁸⁸ было проведено на поликристаллических образцах, полученных конденсацией из газовой фазы на медный капилляр, охлажденный изнутри жидким гелием (см. рис. 8, а). Параметры решеток оказались равными: $a_{\text{Ne}^{20}} = 4,471 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $a_{\text{Ne}^{22}} = 4,455 \pm 0,004 \text{ \AA}$.

Как и предсказывалось теорией⁸⁷, параметр решетки тяжелого изотопа неона меньше, чем легкого. Относительное отличие в объемах элементарных ячеек ($1,08 \pm 0,5\%$) оказалось большим, чем рассчитанное по данным теоретической работы ($\sim 0,5\%$).

Параметр решетки легкого изотопа ($a=4,454 \text{ \AA}$), который должен быть близок к параметру решетки естественной смеси, оказался лежащим между значениями, полученными рентгенографически в 1930 г.⁸⁵ и нейтронографически в 1958 г.⁸⁶, однако ближе к последним.

Следует отметить еще одну особенность рентгенограмм от легкого и тяжелого изотопов неона. Как и в случае рентгенограмм от изотопов водорода и изотопов лития, интенсивность интерференционных линий на рентгенограммах тяжелого изотопа превосходит интенсивность линий на рентгенограммах легкого изотопа больше, чем это следует из данных о тепловом множителе, рассчитанном по формуле

$$\frac{J_T}{J_0} = e^{-2M}, \quad \text{где } M = \frac{6h^2}{mk\theta} \left(\frac{1}{4} + \frac{D(x)}{x} \right) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$(D(x)=D\left(\frac{\theta}{T}\right))$ — дебаевская функция).

VI. ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ВЕЛИЧИНЕ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ ИЗОТОПОВ МЕТАЛЛОВ (Li и Ni) И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭТИХ ЭФФЕКТОВ

Первыми из изотопов металлов методами рентгеноструктурного анализа изучались изотопы лития (Li^6 и Li^7)⁸⁹. Они обладают большим относительным различием в массах $\frac{\Delta m}{m} = \frac{m_7 - m_6}{m_7} \cong 15\%$, а также простыми атомными и кристаллическими структурами. Это позволяло надеяться на получение заметного изотопического эффекта в величине параметров решетки, а также на возможность сравнительно несложной теоретической обработки полученных результатов.

Поликристаллические образцы изотопов лития диаметром $0,2 \text{ мм}$ снимались при комнатной температуре в K_α -Си-излучении с Ni-фильтром в камере диаметром $114,6 \text{ мм}$; экспозиция составляла 22 часа. Промер линий на рентгенограммах проводился с точностью до $0,01 \text{ мм}$. Для расчета брались дублиты линий (400), (411)+(330) и (420), получающиеся соответственно под углами, приблизительно равными 61° , 69° и 79° .

Значения параметров, определенные в результате расчета: $a_{Li}^6 = 3,5107 \pm 0,0009 \text{ \AA}$, $a_{Li}^7 = 3,5092 \pm 0,0006 \text{ \AA}$. Между средними значениями параметров изотопов имеется заметное различие ($\Delta a = 0,0015 \text{ \AA}$), которое, по-видимому, совершенно реально, хотя и укладывается в крайние пределы значений параметров, возможные при указанной точности их определения. Плотности изотопов лития, вычисленные по данным рентгеноструктурного анализа, равны для легкого и тяжелого изотопов соответственно $0,462 \text{ г/см}^3$ и $0,539 \text{ г/см}^3$, эти значения близки к значениям $0,460 \pm 0,002 \text{ г/см}^3$ и $0,537 \pm 0,003 \text{ г/см}^3$, полученным в результате прямых измерений плотности изотопов лития флотационным методом и гидростатическим взвешиванием⁹⁰.

Таким образом, можно констатировать наличие превышения параметра решетки легкого изотопа над параметром решетки тяжелого. Относительное различие в объемах на частицу

$$\frac{\Delta V}{V} = 0,115\%.$$

Относительное различие в параметрах решетки изотопов лития $\frac{\Delta a}{a}$ составляет всего 0,04% при относительном различии в массах этих изотопов ($\frac{\Delta m}{m}$), равном 15%. Изотопы неона (Ne^{20} и Ne^{22}) со значительно меньшим относительным различием в массах ($\frac{\Delta m}{m} \cong 9\%$) различаются по своим параметрам в 10 раз сильнее ($\frac{\Delta a}{a} \cong 0,4\%$). Причины столь резкого различия в величине изотопического эффекта в размерах параметров кристаллических решеток изотопов неона и лития можно искать либо в различных условиях их исследования, либо в различных характерах сил связи в решетках этих элементов.

Различия в условиях исследования изотопов неона, с одной стороны, и изотопов лития, с другой, заключаются в том, что первые рентгенографировались при $4,2^\circ \text{ К}$, вторые — при 300° К . Из данных о температурной зависимости величины изотопического эффекта в размерах параметров решеток химических соединений известно, что при различных температурах возможны значительные различия в величине этого эффекта. Правда, не у всех изучавшихся с этой точки зрения химических соединений величина эффекта растет с понижением температуры. По-видимому, в зависимости от характера сил связи в довольно сложных по структуре решетках химических соединений возможна различная по знаку температурная зависимость изотопического эффекта. Тем больший интерес представляло выяснение вопроса о температурной зависимости величины изотопического эффекта у такого простого по структуре и характеру сил связи элемента, как литий.

Образцы изотопов лития были подвергнуты рентгеноструктурной съемке при 20° , 78° и 300° К ⁵⁸. Съемка производилась в кассете диаметром 57,3 мм. В случае съемки при 20° К кассета вместе с образцом полностью погружалась в жидкий водород. В случае съемки при 78° К образец погружался наполовину в жидкий азот. В обоих случаях использовался криостат, изображенный на рис. 9⁶⁶. Образцы имели диаметр 0,2 мм. Рентгенограммы промерялись на компараторе с точностью $\pm 0,01 \text{ мм}$, что обеспечивало точность определения параметра решетки $\Delta a = \pm 0,001 \text{ \AA}$. Известно^{91, 92}, что охлаждение лития ниже 100° К вызывает появление новой гексагональной фазы в результате низкотемпературного мартенситного преобразования. На снимках от образцов лития, находившихся при температурах 78° и 20° К , присутствовали линии от этой фазы. Однако переход никогда не был полон и на рентгенограммах оставались довольно интенсив-

ные линии высокотемпературной кубической объемноцентрированной фазы. Чтобы внутренние напряжения, возникшие в результате выпадения новой фазы, не сказались на результате вычисления величины изотопического эффекта, сравнивались параметры решеток изотопов лития, вычисленные по рентгенограммам с одинаковой относительной интенсивностью линий обеих фаз.

В результате расчета рентгенограмм изотопов лития, снятых при различных температурах, оказалось, что при комнатной температуре параметры решеток обоих изотопов не отличаются в пределах достигнутой точности. Однако при низких температурах различие в параметрах решеток изотопов достигает величины ($\Delta a = 0,002 \text{ \AA}^*$).

Эта величина получается как средняя из сравнения результатов расчета нескольких рентгенограмм и, по-видимому, отражает наличие реального изотопического эффекта, хотя и не выходит за пределы крайних значений, определяемых точностью измерений. Кривые температурной зависимости параметров решеток изотопов лития приведены на рис. 12. Значения средних коэффициентов линейного расширения в интервале температур 78—300° K равны для легкого и тяжелого изотопов соответственно $2,9 \cdot 10^{-5}$ и $3,2 \cdot 10^{-5}$. Отношения между этими величинами $\left(\frac{\alpha_{\text{тж}}}{\alpha_{\text{легк}}} \right)_{78-300} = 1,1$. Интересно отметить, что это отношение близко к значению

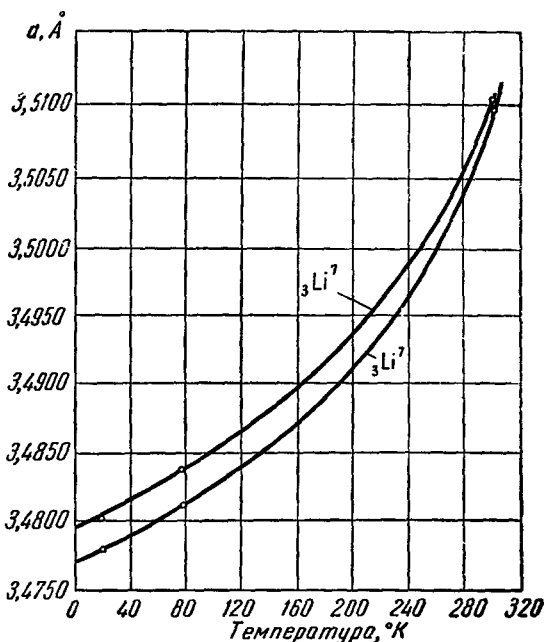


Рис. 12. Температурная зависимость величины параметра решетки изотопов лития.

$$\sqrt{\frac{m_{\text{тж}}}{m_{\text{легк}}}} = 1,08.$$

Несмотря на то, что изотопический эффект в величине параметра решетки изотопов лития оказался при низких температурах заметно большим, чем при комнатной, он все же остался значительно меньше, чем у изотопов неона. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что одинаковый у обоих изотопов вклад в силы связи, обусловленный свободными электронами, нивелирует у изотопов металла (в данном случае лития) различия, связанные с различием в массах атомных ядер. В решетках же с чисто ван-дер-ваальсовскими силами связи эти различия проявляются особенно отчетливо. Для проверки предположения о том, что вообще у металлов следует ожидать, подобно литию, малых значений, изотопического эффекта в величине параметра решетки, были проведены рентгеноструктурные исследования изотопов еще одного металла — никеля (Ni^{58} и Ni^{64})⁹³.

*) При 4,2° K $a_{\text{Li}^6} = 3,480 \text{ \AA}$, $a_{\text{Li}^7} = 3,478 \text{ \AA}$.

Эти изотопы отличаются по массам несколько меньше, чем изотопы лития ($\frac{\Delta m}{m} = 9\%$, как у изотопов неона). Образцы изотопов никеля представляли собой тонкие фольги (толщиной 2—3 мк), приготовленные путем электролитического выделения металла из растворов соединений чистых изотопов⁹⁴. Чистота фольг была не ниже 99,98%. Рентгенографирование образцов проводилось при 78° К и при комнатной температуре методами обратной съемки и съемки на цилиндрическую кассету диаметром 114,6 мм. Съемка проводилась в K_{α} —Cu-излучении с никелевым фильтром. Расстояние образец — пленка и точное значение параметра решетки определялось по данным промера расстояния между компонентами K_{α} -дублета линии (420)⁹⁵.

Рентгенографирование при 78° К производилось с непрерывной поливкой образца во время экспозиции жидким азотом.

Результаты расчета рентгенограмм изотопов никеля, полученных при температурах 78° и 300° К, позволяют сделать следующие выводы:

1. Абсолютная величина изотопического эффекта в величине параметра решетки у изотопов никеля весьма мала — еще меньше, чем у изотопов лития (при 78° К $\Delta a = 0,0005 \pm 0,0002$ Å).

2. Так же, как у изотопов лития, имеется температурная зависимость у изотопического эффекта. Коэффициент линейного расширения в интервале температур 78—300° К у тяжелого изотопа выше, чем у легкого ($\alpha_{\text{тяж}} = 9,9 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{\text{легк}} = 8,8 \cdot 10^{-6}$), отношение коэффициентов линейного расширения близко к отношению масс изотопов:

$$\frac{\alpha_{\text{тяж}}}{\alpha_{\text{легк}}} = 1,12; \quad \frac{m_{\text{тяж}}}{m_{\text{легк}}} = 1,10.$$

3. При комнатной температуре изотопический эффект близок к нулю, но, по-видимому, отрицательный

$$(\Delta a = -0,0002 \pm 0,0002 \text{ Å}).$$

VII. ПОПЫТКИ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО РАССМОТРЕНИЯ ВОПРОСА ОБ ИЗОТОПИЧЕСКИХ ЭФФЕКТАХ В СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВАХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Равновесное расстояние между двумя соседними частицами в кристаллической решетке в первом приближении определяется положением минимума кривой потенциальной энергии взаимодействия между этими частицами.

Эта кривая не зависит от температуры и (как обычно считается) от атомного веса взаимодействующих частиц. Таким образом, изотопическое замещение одной или обеих взаимодействующих частиц не должно, на первый взгляд, вносить изменение в их взаимном положении. Однако частица даже при абсолютном нуле не находится в покое на дне потенциальной ямы, а испытывает нулевые колебания. Учет нулевых колебаний, являющихся чисто квантовым эффектом, и приводит к зависимости расстояния между взаимодействующими частицами от их массы. Чем больше энергия колеблющихся частиц, тем больше из-за несимметричности потенциальной кривой среднее расстояние между этими частицами⁹⁶. Частота нулевых колебаний, а следовательно, и их энергия обратно пропорциональны корню из массы, т. е. велики у атомов легких элементов. У изотопов легких элементов, имеющих значительные относительные различия в массах,

энергии нулевых колебаний не только высоки по абсолютной величине, но и значительно различаются между собой.

Если изотопическому замещению подвергается только один из сортов атомов, входящих в химическое соединение, то относительное изменение приведенной массы также оказывается наибольшим, когда изотопически замещенными атомами являются атомы легких элементов, т. е., например, если речь идет о дейтерировании водородосодержащего соединения. В соответствии с дебаевской теорией значение энергии нулевых колебаний $E_0 = \frac{9}{8} R\theta$ (θ — дебаевская температура). Различие нулевых энергий у двух изотопов

$$\Delta E_0 = \frac{9}{8} R\Delta\theta.$$

Если колебания атомов в решетке малы, то $\theta \sim \frac{1}{\sqrt{m}}$ и $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1 = -\theta_1 \left(\sqrt{\frac{m_1}{m_2}} - 1 \right)$, откуда $\Delta E_0 = \frac{9}{8} R\theta_1 \left(\sqrt{\frac{m_1}{m_2}} - 1 \right) < 0$ при $m_1 < m_2$, т. е. переход к тяжелому изотопу связан с уменьшением энергии. Если бы решетка водорода подчинялась закону простых гармонических колебаний, то при $\theta_H = 105^\circ\text{K}$ и $\sqrt{\frac{m_H}{m_D}} = 1,4$ значение $\Delta E_0 = -64$ кал/моль, однако в действительности отношение дебаевских температур водорода и дейтерия равно не 1,4, а только 1,08, а следовательно

$$\Delta E_0 \cong -20 \text{ кал/моль.}$$

Однако и такого сравнительно небольшого различия в нулевых энергиях оказалось достаточным для заметного различия молярных объемов этих изотопов. Таким образом, учет нулевых колебаний приводит к выводу, что молярный объем (параметр решетки) тяжелого изотопа должен быть при абсолютном нуле меньше, чем у легкого.

Чтобы выяснить характер температурной зависимости различия в параметрах решеток двух изотопов, нужно оценить температурный ход различия их энергий (ΔE).

При температуре T энергия грамм-моля решетки ⁹⁷

$$E = E_0 + 3RTD\left(\frac{\theta}{T}\right),$$

где

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1},$$

— так называемая функция Дебая;

$$\Delta E = \Delta E_0 + 3RT \left[D\left(\frac{\theta_2}{T}\right) - D\left(\frac{\theta_1}{T}\right) \right],$$

считая по-прежнему колебания малыми и гармоническими,

$$\theta_2 = \theta_1 \sqrt{\frac{m_1}{m_2}},$$

т. е.

$$\Delta E = \Delta E_0 + 3RT \left[D\left(\sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \frac{\theta_1}{T}\right) - D\left(\frac{\theta_1}{T}\right) \right].$$

Но $D(x)$ монотонно падает с ростом x . Очевидно, что если $m_1 < m_2$, то

$$D_1^* \left(\sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \frac{\theta_1}{T} \right) > D \left(\frac{\theta_1}{T} \right)$$

и

$$\Delta E_T = 3RT \left[D \left(\sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \frac{\theta_1}{T} \right) - D \left(\frac{\theta_1}{T} \right) \right] > 0,$$

в то время как $\Delta E_0 < 0$. Следовательно, если при 0°K $\Delta E = \Delta E_0 < 0$, т. е. E легкого изотопа $> E$ тяжелого изотопа, то с ростом температуры $|\Delta E| = |\Delta E_0| - |\Delta E_T|$ уменьшается*).

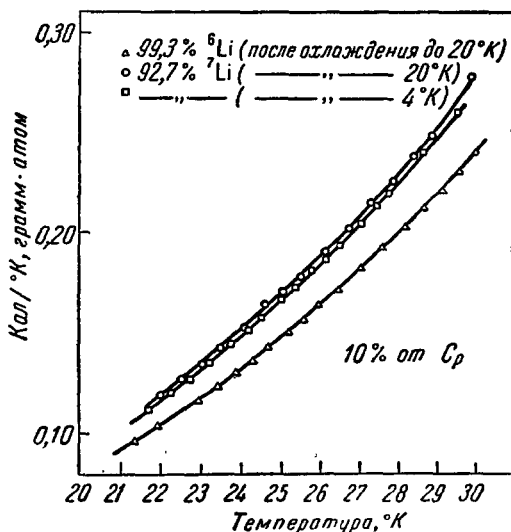


Рис. 13. Теплоемкость изотопов лития.

вызывает у тяжелого изотопа больший прирост энергии, чем у легкого. Это означает, что теплоемкость $C_{\text{тяж}} > C_{\text{легк}}$. Экспериментальные исследования тепловых свойств веществ, отличающихся изотопическим составом, подтверждают эту закономерность (см., например, кривые теплоемкости для Li^6 и Li^7 на рис. 13⁵⁸ или данные о теплоемкости соединения ZrH_2 и ZrD_2)⁵⁸.

Превышение теплоемкости тяжелого изотопа над теплоемкостью легкого означает, в соответствии с законом Грюнайзена, что и коэффициент теплового расширения у тяжелого изотопа выше; это также соответствует экспериментальным данным. Переход от различия в уровнях энергии к различию в парамет-

рах решетки может быть оценен по данным о теплоемкости (C) и коэффициенте линейного расширения (α) данного вещества:

$$\Delta a = \alpha \Delta T = \alpha \frac{\Delta E}{C}.$$

Такой пересчет был сделан для LiH ⁵⁹, однако дал заниженное значение Δa , что заставило предположить недостаточную точность дебаевской теории для этого соединения.

Более строгий расчет изотопического эффекта в величине молярного объема по данным о термодинамических свойствах изотопов был произведен Лондоном³¹. Свободную энергию решетки⁹⁷

$$F = N\varepsilon_0 + kT \sum_{\alpha} \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\alpha}}{kT}} \right)$$

Лондон записал в таком виде, чтобы были разделены члены, зависящие только от объема, и члены, зависящие от массы частиц и температуры. Для этого из первого слагаемого, представляющего собой энергию взаимодей-

*) Однако в рамках дебаевской теории твердого тела инверсия изотопического эффекта, обнаруженная при комнатной температуре у никеля, не может быть объяснена.

ствия атомов решетки при 0° K , была выделена та его часть, которая связана с нулевыми колебаниями $\left(\sum_{\alpha} \frac{1}{2} h\nu_{\alpha} \right)$ и внесена под знак суммы

$$F = W_0(\nu) + kT \sum_{\alpha} \left[\frac{1}{2} \frac{h\nu_{\alpha}}{kT} + \ln(1 - e^{-\frac{h\nu_{\alpha}}{kT}}) \right],$$

где $W_0(\nu)$ — потенциальная энергия, независимая от массы частиц и температуры.

Пользуясь известными термодинамическими соотношениями, из свободной энергии получаются выражения для давления (p) и энергии решетки (U). В частности, $p = W'_0 + \frac{\gamma}{V}(U - W_0)$; коэффициент $\frac{\gamma}{V}$ (где γ — константа из закона Грюнайзена) появился в результате дифференцирования частоты по объему при нахождении $p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$. Вводя массу изотопа M как независимую переменную и полагая $p = \text{const}$, Лондон получил

$$\frac{M dV}{V dM} = \frac{\gamma \kappa}{V} (U - W_0 - TC_V) \frac{d \ln \nu_{\alpha}}{d \ln M}$$

(κ — коэффициент сжимаемости).

Для монокристаллических твердых тел, у которых

$$\frac{d \ln \nu_{\alpha}}{d \ln M} = -\frac{1}{2},$$

$$\frac{M dV}{V dM} = -\frac{\gamma \kappa}{2V} (U - W_0 - TC_V);$$

разность $(U - W_0)$ — энергия колебаний в решетке.

При абсолютном нуле $U = U_0$, а $U_0 - W_0$ — энергия нулевых колебаний $E_0 = \frac{9}{8} R\theta$, т. е. при абсолютном нуле

$$\frac{M dV}{V dM} = -\frac{9}{16} \frac{\gamma \kappa}{V} R\theta.$$

Эту формулу можно применить к расчету изотопического эффекта в величине молярного объема у решеток, состоящих из атомов (или молекул) одного сорта, т. е. у решеток таких экспериментально исследовавшихся изотопов, как H_2 и D_2 ; Ne^{20} и Ne^{22} ; Li^6 и Li^7 .

Для изотопов водорода известны сжимаемость и постоянная Грюнайзена $\gamma \cong 2$, $\kappa \cong 6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{кг}$ [$\kappa_{\text{H}_2} = (6,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{кг}$, $\kappa_{\text{D}_2} = (4,5 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{кг}$]; молярный объем изотопов водорода при $4,2^\circ \text{ K}$ $V \cong 21 \text{ см}^3$ ($V_{\text{H}_2} = 22,65 \text{ см}^3$; $V_{\text{D}_2} = 19,56 \text{ см}^3$), характеристическая температура $\nu \cong 100^\circ \text{ K}$.

Таким образом, относительное изменение объема при переходе от водорода к дейтерию $\left(\frac{dM}{M} = \frac{1}{2} \right)$

$$\frac{dV}{V} = 1,3 \cdot 10^{-1}.$$

Экспериментальное значение изменения объема элементарной ячейки на частицу равно $4,8 \text{ \AA}^3$ при среднем объеме на частицу в решетке $35,2 \text{ \AA}^3$, т. е. $\left(\frac{\Delta V}{V} \right)_{\text{эксп}} = 1,4 \cdot 10^{-1}$, что почти точно соответствует расчетному значению изотопического эффекта.

Ковингтон и Монтгомери⁸⁹, измерившие постоянные решетки изотопов лития при 300° С, сделали полуколичественную оценку изотопического эффекта методом, аналогичным тому, который был предложен Лондоном, с той лишь разницей, что расчет велся для одного среднего осциллятора, а не для всей решетки. Ими было получено для комнатной температуры значение $\frac{\Delta a}{a} = 3 \cdot 10^{-4}$ при экспериментальном значении $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{эксп}} = 4 \cdot 10^{-4}$.

Лондон развил свою теорию также для случая двухатомных твердых тел, для которых в первом приближении

$$\frac{d \ln v_{\alpha}}{d \ln M} = -\frac{1}{2} \frac{d \ln \mu}{d \ln M} = -\frac{1}{2} \frac{1}{1+M/m},$$

где μ — приведенная масса $\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)$. Полученные им формулы позволили рассчитать величину изотопического эффекта для соединений Li^6F и Li^7F . Оказалось, что $\frac{\Delta a}{a} = 3,3 \cdot 10^{-4}$. Экспериментальное же значение, полученное из рентгеновских данных¹⁷,

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{эксп}} = (2 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}.$$

Для неона расчет изотопического эффекта в величине параметра решетки был проведен на основании оценки сил, действующих на атомы в его элементарной ячейке.

Предполагая, что каждый атом инертного газа в решетке колеблется в потенциальном поле соседних атомов и что потенциал взаимодействия между двумя атомами имеет вид

$$\Phi(R) = \frac{A}{R^m} - \frac{B}{R^6},$$

была определена³³ энергия колеблющейся частицы $P(r)$ как функция ее отклонения от положения равновесия. Функция $P(r)$ записывается в виде ряда с сохранением членов до 4-го порядка, что соответствует учету ангармоничности колебаний.

Дискретные энергетические уровни атома в решетке определяются из уравнения Шрёдингера $\hat{H}\psi = E\psi$, где

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + P(r),$$

как собственные значения энергии E_i , удовлетворяющие этому уравнению.

Знание собственных значений энергии атома в решетке позволяет записать сумму состояний $Q = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$, а следовательно, и выражения для всех термодинамических потенциалов, которые могут быть сравнены с экспериментальными значениями макроскопических характеристик твердого тела. Такое сравнение позволяет определить величину параметров A , B и m в выражении для потенциала $\Phi(R)$.

В частности, для неона³⁴ оказалось, что лучше всего подходят значения $m=14$, $A=0,373 \cdot 10^{-119} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{14}$, $B=0,90 \cdot 10^{-59} \text{ эрг} \cdot \text{см}^6$. Пользуясь этими данными, Джонс⁸⁷ рассчитал свободную энергию решетки неона как функцию расстояния между частицами и температуры, а также равновесные значения параметра решетки ($a_{\text{равнов}}$) для каждой температуры (из условия $\frac{dF}{da} = 0$).

Поскольку в выражение для свободной энергии входит масса взаимодействующих частиц, результаты расчета равновесных параметров различны для двух изотопов. Эти результаты для нескольких температур приведены в табл. IV.

Таблица IV

Температура, °К	0		12		20		24	
Изотоп	Ne ²⁰	Ne ²²	Ne ²⁰	Ne ²²	Ne ²⁰	Ne ²²	Ne ²⁰	Ne ²²
$a_{\text{равнов}}$ (Å)	4,5385	4,530	4,542	4,534	4,564	4,5575	4,881	4,575

Молярный объем Ne²⁰ оказался по расчету бóльшим, чем объем Ne²², на ~0,5% при 0° К и ~0,4% при 24° К.

Сравнение с экспериментальными данными об изотопическом эффекте в величине молярного объема у неона⁸⁸ показывает, что расчет дает заниженное значение этого эффекта $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{экс}} = (1,1 \pm 0,5)\%$ при 4,2° К.

В кристаллических решетках всех соединений с аномальным изотопическим эффектом ($a_{\text{тяж}} > a_{\text{легк}}$) имеются водородные связи, сближающие кислородные атомы. Если обычное ван-дер-ваальсовское значение расстояния между двумя кислородными атомами 3,4÷3,7 Å, то наличие водородного «мостика» между ними снижает это расстояние до 2,5÷2,8 Å. В соединениях с аномальным изотопическим эффектом присутствуют два вида водородных связей: гидроксильные с длиной 2,75—2,85 Å и так называемые короткие связи с длиной 2,55 Å. В тех соединениях, в которых имеют место только гидроксильные связи (гидраты солей, пантаэритрит C(CH₂OH)₄, резерцин C₆H₄(OH)₂ и др.), изотопический эффект в величине молярного объема весьма мал: всего $(1-2) \cdot 10^{-4}$. В соединениях с короткими связями изотопический эффект на порядок, а в отдельных случаях на два порядка, больше. Так, у соединений C₆H₅(COOH), C₂H₄(COOH)₂, CH₂(COOH)₂ $\Delta V/V \sim (2 \div 3) \cdot 10^{-3}$; у кислых солей KН₂РO₄, KН₂AsO₄; NH₄Н₂РO₄ $\Delta V/V \sim (5 \div 7) \cdot 10^{-3}$, а у дигидрата щавелевой кислоты

$$\frac{\Delta V}{V} \cong 2 \cdot 10^{-2}.$$

В ряде своих работ Убелодэ с сотрудниками^{15, 35} доказывали, что причиной аномального изотопического эффекта является то, что в случае водородных связей, особенно коротких, в кристалле имеют место силы, отличные от обычных ван-дер-ваальсовских или кулоновских. Изотопический эффект, связанный с этими, так называемыми, резонансными силами³⁶, имеет знак, противоположный тому, который обусловлен обычными силами. По Убелодэ это объясняется тем, что виртуальные молекулярные структуры, резонанс между которыми создает новый, более низкий, энергетический уровень, обладают энергиями более близкими в случае водородных связей, чем в случае дейтериевых. Это усиливает резонанс, и в результате резонансный энергетический уровень в водородосодержащем соединении оказывается ниже, чем в дейтерированном — в противоположность тому, как это имеет место в кристаллах с обычными силами связи.

Простое объяснение аномальным изотопическим эффектам может быть дано и в обычных терминах амплитуд колебаний атомов водорода и дейтерия в потенциальном поле W между двумя кислородными атомами^{37, 38}.

Если последние расположены в точках $x_0 \pm d$, то

$$W(d, x) = V(d + x_H) + V(d - x_H),$$

где $V(r)$ — потенциальная функция взаимодействия атомов кислорода и водорода. Равновесное значение расстояния $2d$ между двумя атомами кислорода находится из уравнения

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x, d, m, T) \frac{\partial V(d+x)}{\partial x} - f(d) = 0,$$

где $P(x, d, m, T)$ — вероятностная функция нахождения атома изотопа водорода с массой m в данной точке x ; $\frac{\partial V(d+x)}{\partial x}$ — сила, действующая между атомами водорода и кислорода; $f(d)$ — сила отталкивания между кислородными атомами.

Если $P(m')$ шире, чем $P(m)$, то, значит, имеется большая вероятность изотопу с массой m' оказаться в точке с большим значением x , что эквивалентно уменьшению силы $\frac{\partial V}{\partial x}$, так как на большем расстоянии от атома кислорода действуют силы притяжения, потенциальная кривая для которых более пологая, чем для близкодествующих сил отталкивания. Уменьшение силы $\frac{\partial V}{\partial x}$ должно вызвать также уменьшение силы $f(d)$, т. е. увеличение равновесного расстояния $2d$ до значения $2d'$. Таким образом, изотопический эффект может иметь различный знак в зависимости от того, для какого из изотопов (тяжелого или легкого) шире функция распределения $P(x, m)$, форма которой, в свою очередь, зависит от суммарного потенциального поля $U(d, x)$.

Приведенное выше рассмотрение, предполагающее, что потенциальное поле (в данном случае обусловленное взаимодействием трех атомов) может изменять свою форму при изотопическом замещении, не является единственным в литературе. Недавно появилась работа, в которой показывается, что предположение об идентичности межатомных потенциальных энергий у изотопических замещенных жидкостей противоречит ряду их физических свойств и что при изотопическом замещении может заметно изменяться глубина и положение потенциальной функции³⁹.

Естественно, что изменения потенциальной функции могут вызвать изменения свойств кристалла, которые не укладываются в простую модель и потому обычно рассматриваются как аномальные.

VIII. ВЕЛИЧИНА И ЗНАК ИЗОТОПИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА У КРИСТАЛЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ СИЛАМИ СВЯЗИ

В предыдущих параграфах было показано, что тяжелый изотоп в решетке простого вещества или соединения имеет, по крайней мере при низкой температуре, более низкую энергию, чем легкий изотоп, и в соответствии с этим параметры решеток, содержащих тяжелый изотоп, должны быть меньше, чем параметры решеток с легким изотопом. Более низкая энергия тяжелого изотопа означает, что его связи в решетке более сильные, чем у легкого. В самом деле, как правило, работа удаления из соединений молекул с тяжелым изотопом (например, D_2O) и теплота испарения тяжелого изотопа в случае простого вещества больше, чем соответствующие величины для легкого изотопа.

Все эти закономерности имеют место у решеток с простыми ван-дер-ваальсовскими силами связи (как у изотопов водорода, неона, гелия).

у решеток с ионной связью (как у LiF , LiH , HfH_2 , H_2Se , H_2S) и у металлов (Li , Ni). Знак изотопического эффекта положителен ($a_{\text{тяж}} < a_{\text{легк}}$) также у твердых растворов водорода в металлах, у металлоподобных гидридов (UH_3 , LaH_2), у аммиака, у воды, у галогенидов аммония.

У ряда исследованных кислых солей (KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NaHCO_3 , NaHSO_4), так же, как и у большинства исследованных органических соединений, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$, $(\text{CH})_2(\text{COOH})_2$, изотопический эффект имеет противоположный знак, $a_D > a_H$.

Исключением для этого вида соединений являются соединения, в которых водородная связь осуществляется не с кислородом, а с другим атомом, например азотом $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ или фтором (KHF_2). У этих соединений знак изотопического эффекта положительный, а величина его весьма мала.

В случае положительного изотопического эффекта относительное различие в молярных объемах у кристаллов, различающихся по изотопическому составу, зависит от относительного различия в массах изотопов (или в приведенных массах, если речь идет о соединениях) и от характера сил связи в решетке.

Для веществ с аналогичным характером сил связи функция $\frac{\Delta V}{V} = f\left(\frac{\Delta \mu}{\mu}\right)$ является линейной (рис. 14). При этом угловой коэффициент $\frac{\Delta V}{V} \frac{\mu}{\Delta \mu}$ (который по Лондону³¹ для низких температур равен $\frac{\gamma_k}{V} R\theta$) максимален у кристаллов с ван-дер-ваальсовскими силами связи,

что, по-видимому, объясняется их высокой сжимаемостью χ , которая на два порядка выше, чем у металлов.

Меньший наклон, а в соответствии с этим, и меньшие значения изотопического эффекта наблюдаются у ионных кристаллов и у кристаллов, в которых атомы изотопов водорода не имеют своих особых мест в узлах решетки, а входят в сложный комплекс*). Еще ниже значения изотопического эффекта у металлов и твердых растворов изотопов водорода в металлах.

Если при $\frac{\Delta \mu}{\mu} \cong 65\%$ значение $\Delta V/V$ у кристаллов с ван-дер-ваальсовскими силами связи составляет $\sim 10^{-1}$, а у ионных кристаллов $\sim 2 \cdot 10^{-2}$, то у твердых растворов изотопов водорода в металлах $\frac{\Delta V}{V} \cong 5 \cdot 10^{-3}$.

*) В этом случае за массу колеблющейся частицы следует, по-видимому, принять массу всего сложного комплекса, в который входят атомы водорода. Например, в KHF_2 можно считать, что линейные группы $\text{F}-\text{H}-\text{F}$ колеблются относительно атомов К. В аммиаке колеблющимися частицами являются группы NH_3 и т. д.

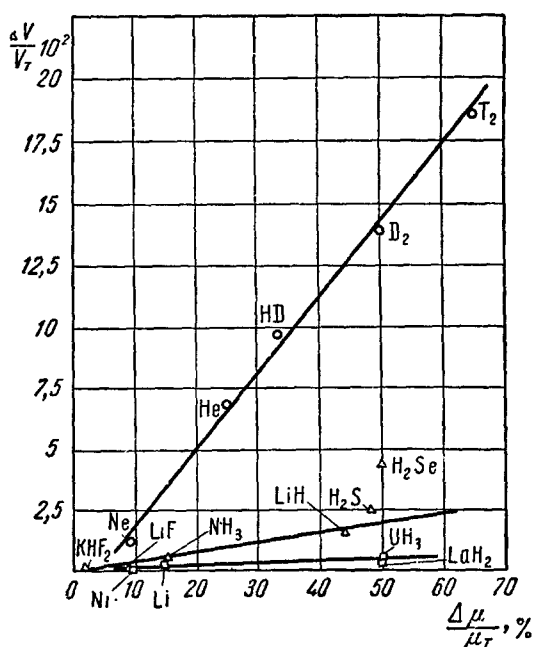


Рис. 14. Величина изотопического эффекта у решеток с различными силами связи.

Из кристаллов с аномальным (отрицательным) изотопическим эффектом только у дигидрата щавелевой кислоты велико максимальное значение изотопического эффекта в величине параметров решетки. Оно составляет $0,6 \cdot 10^{-2}$ (т. е. $\frac{\Delta V}{V} \sim 2 \cdot 10^{-2}$). У остальных соединений с аномальным изотопическим эффектом его величина значительно меньше.

IX. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА И ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЬ—ТВЕРДОЕ ТЕЛО СИСТЕМ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

У подавляющего большинства твердых растворов изотопов трудно ожидать какого-либо отклонения от идеальности. Отличия в атомных радиусах изотопов столь малы, а свойства столь близки, что, без сомнения, в большинстве случаев они образуют при смешении непрерывные ряды твердых растворов с параметром, линейно зависящим от концентрации. Впрочем, даже если бы у твердых растворов какой-либо пары изотопов и имелось отклонение от аддитивности величины параметра решетки (отклонение от закона Вегарда), то его вряд ли удалось бы обнаружить, так как у изотопов (кроме, по-видимому, изотопов водорода и гелия) даже стопроцентная замена одного изотопа другим вызывает изменение параметров решетки, близкое к пределу чувствительности современных методов структурного анализа.

Таким образом, с целью исследования особенностей твердых растворов изотопов, имеет смысл изучение только твердых растворов изотопов водорода и гелия. Изотопы этих элементов, значительно отличаясь своими массами, обладают заметно различными свойствами и даже кристаллизуются (как в случае водорода и дейтерия) в решетки с различными структурами. Различие структур, а следовательно, и различие интерференционных картин при дифракции рентгеновских лучей в кристаллах водорода и дейтерия позволили с большой наглядностью продемонстрировать особенности структур твердых растворов, получающихся при конденсации газообразных смесей этих изотопов^{100, 101}. Сравнение серии рентгенограмм, полученных в криостате рис. 6, от твердых растворов H_2 — D_2 с концентрациями от чистого водорода до чистого дейтерия, показало, что эти изотопы не образуют непрерывного ряда твердых растворов. Интерференционная картина, характерная для твердого водорода (две интерференционные линии), получается только от образцов смесей из сравнительно узкого интервала концентраций вблизи чистого водорода. Рентгенограммы, характерные для структуры дейтерия (одна интерференционная линия), получались только от образцов смесей с концентрациями, соответствующими растворению небольшого количества водорода в дейтерии. От образцов смесей с большими (близкими к 50%) концентрациями компонент получалась интерференционная картина, которую можно было объяснить рассеянием рентгеновских лучей на кристаллах обеих фаз, образующих двухфазную смесь. На рентгенограммах от этих образцов присутствует три линии. Две из них совпадают с положением линий на рентгенограмме от предельного твердого раствора дейтерия в водороде, третья соответствует линии на рентгенограмме от твердого раствора водорода в дейтерии.

Расчет этих рентгенограмм (его результаты для обеих фаз приведены на рис. 15 в виде графиков $V=V(c)$, где V — объем на частицу, а c — концентрация) позволил уточнить пределы растворимости водорода в твердом дейтерии и дейтерия в твердом водороде. Они оказались равными 21 ат. % и 10 ат. % соответственно¹⁰¹.

Экспериментальные данные об ограниченной взаимной растворимости в твердой фазе водорода и дейтерия и наличии концентрационного интервала, в котором имеет место расслоение твердого раствора на две фазы, находятся в соответствии с результатами теоретических работ Пригожина и др.^{102, 103} и И. М. Лифшица и Г. И. Степановой^{104, 105, 106}. В этих работах показано, что учет различия в энергиях взаимодействия атомов изотопов приводит к выводу о возможности корреляции в их распределении в решетке твердого раствора. Такая корреляция проявляется ниже некоторой определенной температуры ($T_{кр}$), которая зависит от относительного различия в массах изотопов ($\varepsilon = \frac{\Delta m}{m}$) и от дебаевской температуры (T_D), характеризующей силы связи в решетке данного элемента. По оценке И. М. Лифшица и Г. И. Степановой $T_{кр} \sim \varepsilon^2 T_D$. Если критическая температура достаточно велика, так что атомы изотопов обладают при ней еще значительной подвижностью, необходимой для расслоения раствора на две фазы, то при переходе через эту температуру такое расслоение должно произойти. Поскольку для водорода и дейтерия $\varepsilon = \frac{1}{2}$, а $T_D \sim 100^\circ \text{ К}$,

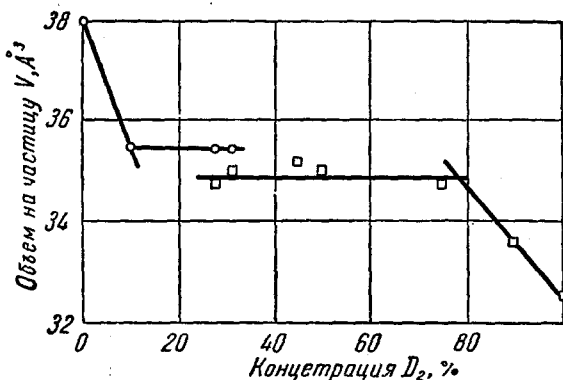


Рис. 15. Взаимная растворимость водорода и дейтерия в твердой фазе.

то $T_{кр} \sim 25^\circ \text{ К}$, т. е. лежит выше точек плавления как твердого водорода, так и твердого дейтерия. Следовательно, уже в процессе кристаллизации из жидкой фазы, смеси этих двух изотопов водорода должны расслаиваться на две фазы. В случае же конденсации прямо на подложку с температурой $4,2^\circ \text{ К}$ (как это было в описанных выше экспериментах) сразу должны кристаллизоваться образцы с равновесной для этой температуры структурой, т. е. смесь двух предельных твердых растворов водорода в дейтерий и дейтерия в водороде, что и наблюдалось экспериментально.

Явление расслоения твердого раствора изотопов на две фазы, обнаруженное на смесях водород—дейтерий, можно было в этом случае рассматривать не только как результат корреляции в расположении атомов изотопов в решетке твердого раствора, но и как следствие различия кристаллических структур этих изотопов.

Для исследования в чистом виде явления корреляции в твердых растворах изотопов был изучен, описанным выше методом, вопрос о взаимной растворимости в твердой фазе изоморфных изотопов HD и D_2 ¹⁰⁷. Как и в твердых растворах водород — дейтерий, в растворах дейтерий — дейтероводород, критическая температура, ниже которой выгодно расслоение на две фазы, выше или порядка тех температур, при которых проводилось исследование. (В данном случае $T_{кр} \sim 6^\circ \text{ К}$, а исследование проводилось при $4,2$ и $1,5^\circ \text{ К}$.) Полученные рентгенограммы можно было разделить на две группы:

Первая — рентгенограммы от чистых изотопов и от смесей, богатых дейтероводородом (до ~ 50 ат. % дейтерия). На этих рентгенограммах линия (101)+(102) представляет собой острый максимум.

Вторая — рентгенограммы от смесей, богатых дейтерием. На них линия (101)+(002) размыта и на микрофотограммах отчетливо видно ее раздвоение. Это раздвоение было приписано наличию в таких образцах двух фаз с несколько различными параметрами решетки.

Расчет рентгенограмм приводит к следующим результатам:

1) Наличие широкой области твердых растворов со стороны смесей, богатых дейтерием. В этой области объем на молекулу постепенно уменьшается от значения $69 \pm 0,1 \text{ \AA}^3$ у чистого дейтериевого водорода до $67 \pm 0,1 \text{ \AA}^3$ у 50% раствора дейтерия в дейтериевом водороде.

2) Зависимость параметра решетки от состава в области твердых растворов (рис. 16) несколько отклоняется от аддитивности, что свидетельствует о неидеальности этих растворов.

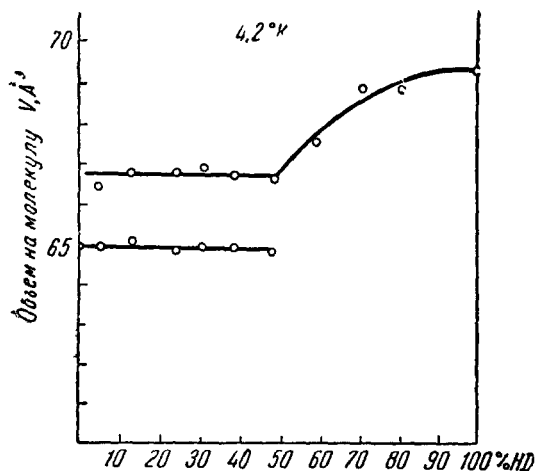


Рис. 16 Объемы на молекулу в элементарных ячейках растворов D_2 —HD.

3) В области смесей, богатых дейтерием, наблюдается расслоение на смесь двух фаз: твердый раствор с составом ~50 ат. % дейтерия и твердый раствор с весьма малым (по-видимому, менее 10 ат. %) содержанием дейтериевого водорода, т. е. область расслоения расположена резко асимметрично по отношению к концентрации компонент.

Таким образом, не только в случае изотопов, кристаллизующихся в различные по структуре решетки, но и в случае изотопов, образующих в твердой фазе изоморфные кристаллы, в их твердых растворах при достаточно низкой температуре

имеет место корреляция в распределении атомов изотопов вплоть до распада раствора на две фазы.

Даже чистые изотопы водорода состоят из молекул, не являющихся полностью идентичными¹⁰⁸. Молекулы с одинаковой электронной структурой и одинаковыми массами ядер могут еще отличаться направлением ядерных спинов. Так, водород при высоких температурах состоит на 75% из молекул, спины ядер которых параллельны (ортомолекулы), и на 25% из молекул с антипараллельными спинами ядер (парамолекулы). Дейтерий состоит на 66% из ортомолекул и на 34% из парамолекул. Молекула водорода, построенная из ядер с полуцелым спином, подчиняется статистике Ферми — Дирака, и ее волновая функция антисимметрична. Волновую функцию молекулы водорода можно представить¹⁰⁹ в виде произведения трех функций: всегда четной функции $R(r)$, зависимой только от взаимного расстояния ядер, функции $P_i(\cos \theta)$, могущей быть либо четной, либо нечетной в зависимости от четности или нечетности орбитального квантового числа l , и функции $S(s_1, s_2)$, четной для параллельных спинов (ортосостояние) и нечетной для антипараллельных спинов (парасостояние). Поскольку произведение этих трех функций дает антисимметричную ψ -функцию, функция P_i , характеризующая вращение молекулы, четная у парамолекул. Наинизшее орбитальное число $l=0$ соответствует парамолекулам, т. е. они являются равновесными при низких температурах. Молекула дейтерия, ядра которого обладают целым спином, описывается симметричной волновой функцией. Поэтому у нее функция $P_i(\cos \theta)$ четная

для ортомолекул, которые и являются равновесными при низкой температуре. Несмотря на это, водород и дейтерий без специальных катализаторов могут весьма долго оставаться при низких температурах в виде смеси орто- и парамолекул, и фактически при всех структурных исследованиях изотопов водорода образцы представляли собой твердые растворы таких молекул. Если при этом сохраняется равновесное для комнатной температуры соотношение между числом орто- и парамолекул, то образцы водорода состоят в основном из молекул с орбитальным вращением (орто-водород), а образцы дейтерия — из молекул без орбитального вращения (ортодейтерий). Однако объяснить этим различие структур водорода и дейтерия не удалось. В самом деле, тритий, подчиняющийся той же статистике, что и водород, оказался изоморфным дейтерию, а не водороду⁶¹, да и прямые структурные исследования чистых параводорода и ортодейтерия показали, что они не отличаются по структуре от орто-парасмесей соответствующих изотопов. По-видимому, большие расстояния между молекулами в кристаллической решетке, намного превышающие размеры молекул (межмолекулярные расстояния равны 3,7—4,5 Å, внутримолекулярные равны 0,78 Å), скрадывают различия молекул в орто- и парасостоянии.

Хотя чистые спиновые модификации изотопов водорода и не вызывают морфотропии соответствующих решеток, в их твердых растворах в принципе возможны корреляционные эффекты¹¹⁰, которые, однако, рентгеновским методом не могут быть обнаружены, так как орто- и парамолекулы по отношению к рассеянию рентгеновских лучей неразличимы. Иное дело рассеяние нейтронов — оно зависит и от спина рассеивающей частицы, т. е. по отношению к нему орто- и парамолекулы не идентичны. При наличии корреляции в расположениях орто- и парамолекул, т. е. нарушения статистического распределения частиц в решетке, возможно появление в нейтроно-дифракционной картине сверхструктурных линий. Такие сверхструктурные линии и наблюдались на нейтронограммах водорода и дейтерия^{69, 111}. Любой вид корреляции, как распад твердого раствора, так и его упорядочение, должен понизить энтропию системы и вызвать рост теплоемкости. По расчету Полинга¹¹² падение энтропии, связанное с отклонением от состояния со статистическим распределением орто- и парамолекул, должно начинаться в твердом водороде при $\sim 5^\circ \text{K}$. При температуре $0,001^\circ \text{K}$, по расчетам этого же автора, должен возникнуть еще один переход, состоящий в упорядочении вращательных моментов ортомолекул. Однако экспериментально⁷⁹ пик теплоемкости, связанный с этим переходом, был впоследствии обнаружен при температуре значительно более высокой ($1,5^\circ \text{K}$). Не исключена возможность, что и распад твердого раствора орто-парамолекул тоже начинается выше расчетного значения, и возможно, что аномалия теплоемкости, наблюдаемая в орто-параставах уже при 12°K ^{79, 113}, связана именно с таким распадом. На то, что при этой температуре в решетке происходят процессы, резко повышающие энергию активации самодиффузии, указывают также результаты исследования на твердом водороде явления ядерного парамагнитного резонанса¹¹⁴. Ширина резонансной линии, характеризующая интенсивность диффузионных процессов, быстро растет от 0,1 гс при 14°K до нескольких гс при 10°K , оставаясь потом до 2°K почти постоянной.

Области распада твердых растворов изотопов на две фазы, обнаруженные при $4,2^\circ \text{K}$ и ниже, у смесей водород — дейтерий и дейтерий — дейтероводород могут либо замкнуться при более высокой температуре в твердой фазе, либо распространиться до линии солидуса. В первом случае следует ожидать, что диаграммой состояния жидкость — твердое тело является диаграмма типа сигары или диаграмма с точкой равных

концентраций. Во втором случае возможны более сложные диаграммы эвтектического или перитектического типа.

Для выяснения вопроса о виде диаграммы состояния жидкость — твердое тело системы водород — дейтерий были в специальном калориметрическом устройстве сняты кривые нагрева смесей различной концентра-

ции в интервале температур 14—20° К. На кривых температура — время отчетливо были видны участки с измененным наклоном, позволяющие судить о том, при каких температурах имеют место фазовые превращения смеси с данной концентрацией и каков характер этих превращений.

В частности, для довольно широкого интервала концентраций (от 26 до 52 ат % H_2) было обнаружено наличие одной и той же постоянной температуры превращения (16,4° К). Эта температура является промежуточной между температурами плавления чистых компонент, что соответствует плавлению смесей по перитектической реакции. Совместное рассмотрение результатов рентгеноструктурного анализа смесей водород — дейтерий при 4,2° К и термического их анализа в интервале температур 14—20° К позволило наметить общие контуры диаграммы состояний этой системы (рис. 17). Сложность диа-

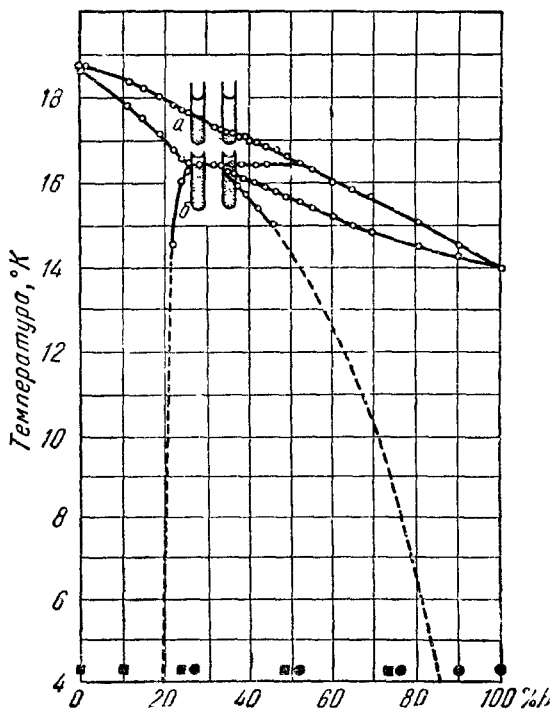


Рис. 17. Диаграмма состояния системы H_2-D_2 . О — Результаты термического анализа; ■, ● — результаты рентгеноструктурного анализа (■ — решетка D_2 , ● — решетка H_2).

граммы жидкость — твердое тело системы водород — дейтерий находится в соответствии со значительными отклонениями от аддитивности в значениях плотности их жидких смесей¹¹⁵.

Правильность предложенного типа диаграммы была проверена визуально¹⁰⁰ по движению фазовой границы раздела жидкость — твердое тело.

Х. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пока еще неизвестны причины образования структуры именно данного типа при кристаллизации определенного вещества из жидкой или газообразной фазы. Кристаллохимия является той наукой, которая пытается выяснить эти причины путем сопоставления структур конкретных твердых тел с их физико-химическими свойствами и с положением в периодической системе тех элементов, из которых эти тела состоят. Это сопоставление, однако, не вскрывает основных законов упаковки частиц вещества в кристаллическую решетку данного типа. Трудность определения этих законов, по-видимому, связана с тем, что они обусловлены большим набором различных параметров, значительно отличающихся даже у элементов, близко расположенных в периодической системе. Естественно, поэтому,

обратиться к структурам веществ, отличающихся друг от друга только по одному, известному параметру при полной их идентичности по всем остальным. В этом случае различие в структурных свойствах, вероятно, сможет получить вполне однозначное объяснение, которое должно оказаться полезным и для выяснения основных законов образования кристаллических структур. Такими веществами, отличающимися только по одному параметру — атомному весу,— являются изотопы. Однако, на первый взгляд представляется, что они не должны отличаться своими структурными свойствами. В самом деле, взаимное расположение частиц в кристаллической решетке и расстояния между ними, или, иными словами, симметрия элементарной ячейки и ее параметры, обусловлены величиной и характером сил, действующих между частицами, из которых эта решетка построена. Поскольку эти силы определяются электронной структурой частиц, они, в первом приближении, должны быть одинаковыми у изотопов одного элемента, а, следовательно, структурные свойства веществ не должны меняться от замены одного из входящих в их состав элементов на его изотоп. Между тем уже довольно давно известно, что замена в составе ряда химических соединений водорода на дейтерий приводит к заметному изменению параметра решетки. В последние годы исследование изотопических эффектов в структурных свойствах твердых тел было распространено на простые вещества и смеси изотопов. Сейчас накопился уже большой объем экспериментального материала относительно изотопических эффектов в структуре и величине параметров решеток соединений и простых веществ, относительно зависимости этих эффектов от внешних условий (температуры, давления) и от характера сил связи в кристаллической решетке, а также относительно корреляционных явлений в расположении частиц изотопов в твердых растворах и диаграмм состояния систем, состоящих из изотопов одного и того же элемента.

Этот экспериментальный материал может быть положен в основу новой главы кристаллохимии — кристаллохимии изотопов. Сама возможность рассмотрения изотопических эффектов в структурных свойствах твердых тел указывает на необходимость пересмотра определения понятия изотопии, не претерпевшего заметных изменений с тех пор, как Содди в 1913 г. ввел его впервые. Изотопы не только не «полностью идентичны по всем свойствам за исключением того небольшого числа свойств, которые непосредственно обусловлены массой частиц», а, наоборот, иногда (как, например, в случае изотопов водорода) трудно указать такое свойство, по которому бы они не отличались значительно.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. D. Megaw, *Nature* **134**, 900 (1934).
2. L. Vegard, S. Hillesund, *Chem. Abstr.* **38**, 4488 (1944).
3. E. Zintl, A. Harder, *Z. phys. Chem.* **B22**, 478 (1935).
4. L. Vegard, L. S. Oserd, *Chem. Abstr.* **38**, 4488 (1944).
5. S. S. Sidhu, *J. Chem. Phys.* **22**, 1062 (1954).
6. R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 1719 (1947).
7. B. Dreyfus, Alain, *Ann. de phys.* **10**, 305 (1955).
8. J. M. A. de Brune, C. P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 1203 (1935).
9. J. Weige, H. Saini, *Compt. rend. Soc. phys. hist. nat. Geneve* **54**, 28 (1937).
10. A. Smits, A. Ketelaar, G. J. Müller, *Z. phys. Chem.* **175**, 350 (1936).
11. A. Smits, D. Tollenaar, F. A. Kröger, *Z. phys. Chem.* **B41**, 215 (1938).
12. A. Smits, D. Tollenaar, *Z. phys. Chem.* **B52**, 222 (1942).
13. D. H. W. Dickson, A. R. Ubbelohde, *Acta Crystallogr.* **2**, 6 (1950).
14. A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc.* **173**, 417 (1939).
15. A. R. Ubbelohde, J. Woodward, *Proc. Roy. Soc.* **179**, 399 (1942).
16. J. M. Robertson, A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc.* **170**, 222 (1939).
17. J. Thewlis, *Acta Crystallogr.* **8**, 36 (1955).
18. A. R. Ubbelohde, A. Egerton, *Trans. Far. Soc.* **28**, 284 (1931).

19. E. Wigner, H. B. Huntington, J. Chem. Phys. **3**, 764 (1935).
20. A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. **159**, 295 (1937).
21. A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. **159**, 306 (1937).
22. A. Sieverts, W. Danz, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 131 (1941).
23. A. Sieverts, G. Zapf, H. Moritz, Z. phys. Chem. **A183**, 19 (1938).
24. E. Saur, Z. Kristallogr. **97**, 523 (1937).
25. J. M. Robertson, A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. **170**, 241 (1939).
26. L. Crillet, Soc. Sci. Bretagne Mat. Sci. Phys. Nat. **16**, 119 (1939).
27. A. Smits, G. J. Müller, Z. phys. Chem. **B36**, 140 (1937).
28. F. Simon, Cl. von Simson, M. Ruhemann, Z. phys. Chem. **129**, 339 (1927).
29. С. А. Злунницын, ЖЭТФ **8**, 724 (1938).
30. С. А. Злунницын, ЖЭТФ **9**, 72 (1939).
31. H. London, Z. phys. Chem. Frankfurt **16**, 302 (1958).
32. H. D. Megaw, Phys. Rev. **28**, 129 (1939).
33. J. H. Henkel, J. Chem. Phys. **23**, 681 (1955).
34. J. J. Zucker, J. Chem. Phys. **25**, 915 (1956).
35. A. R. Ubbelohde, J. chim. phys. Paris **46**, 429 (1949).
36. D. Martin, Physica **25**, 1193 (1959).
37. C. E. Nordman, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. **19**, 1422 (1951).
38. C. E. Nordman, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. **21**, 2077 (1953).
39. W. A. Steele, J. Chem. Phys. **33**, 1619 (1960).
40. I. Nitta, K. Suenaga, Sci Papers. IPC Res. **32**, 83 (1937).
41. A. Smits, G. I. Müller, F. A. Kröger, Z. phys. Chem. **B38**, 177 (1937).
42. A. Smits, P. G. Meerman, Z. phys. Chem. **B49**, 13 (1941).
43. C. C. Stephenson, H. E. Adams, J. Chem. Phys. **20**, 1658 (1952).
44. I. Nitta, K. Suenaga, Bull. Chem. Soc. Japan **13**, 36 (1938).
45. M. de Quervain, Helvetica Phys. Acta **27**, 599 (1944).
46. A. R. Ubbelohde, W. Woodward, Nature **144**, 632 (1939).
47. E. L. Wagner, D. F. Horing, J. Chem. Phys. **18**, 269 (1950).
48. Я. И. Френкель, Acta Physicochim. **3**, 23 (1935).
49. H. A. Levy, S. V. Peterson, Phys. Rev. **83**, 1270 (1951); **86**, 786 (1952).
50. H. A. Levy, S. V. Peterson, J. Chem. Phys. **21**, 366 (1953).
51. H. A. Levy, S. V. Peterson, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1536 (1953).
52. C. G. Shull, E. O. Wollan, Solid State Phys. **3**, 154 (1956).
53. F. E. C. Schaeffer, Pros. Acad. Wetenschapper. **18**, 446 (1915); **19**, 1498 (1916).
54. A. Smits, H. E. Eastlach, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 1261 (1916).
55. C. C. Stephenson, L. A. Landers, A. G. Cale, J. Chem. Phys. **20**, 1044 (1952).
56. R. Stevenson, J. Chem. Phys. **34**, 1757 (1961).
57. Г. В. Курдюмов, ЖТФ **18**, 999 (1948).
58. В. С. Коган, В. И. Хоткевич, ЖЭТФ **42**, 278 (1962).
59. Б. Я. Пинес, Острофокусные рентгеновские трубки и прикладной рентгено-структурный анализ, М., Гостехиздат, 1955.
60. В. С. Коган, В. П. Селиванов, Р. Ф. Булатова, ПТЭ, № 1, 145 (1959).
61. В. С. Коган, Б. Г. Лазарев, Р. Ф. Булатова, ЖЭТФ **37**, 678 (1959).
62. Р. Ф. Булатова, В. Н. Григорьев, В. С. Коган, Атомная энергия **12**, 428 (1962).
63. A. F. Schuch, Proc. 5th Int. Conf. Low. Temp. Phys. (Wisconsin, 1958), стр. 79.
64. R. L. Mills, A. F. Schuch, Phys. Rev. Letts. **6**, 263 (1961).
65. W. H. Keesom, K. W. Taconis, Physica **5**, 161 (1938).
66. Л. С. Кан, Б. Г. Лазарев, ЖТФ **21**, 1542 (1951).
67. В. И. Хоткевич, Докторская диссертация (Харьков, 1952).
68. В. С. Коган, Б. Г. Лазарев, Г. С. Жданов, Р. П. Озеров, Кристаллография **5**, 320 (1960).
69. В. С. Коган, Б. Г. Лазарев, Р. П. Озеров, Г. С. Жданов, ЖЭТФ, **40**, 1022 (1961).
70. D. G. Henshaw, Proc. 5th Int. Conf. Low. Temp. Phys. (Wisconsin, 1958), стр. 81.
71. D. G. Hurst, D. G. Henshaw, Phys. Rev. **100**, 994 (1955).
72. W. Wahl, Proc. Roy. Soc. **A88**, 61 (1913).
73. W. H. Keesom, J. de Smedt, H. H. Mooy, Commun. Phys. lab. Univ. Leiden **209d** (1930).
74. В. Г. Коган, Б. Г. Лазарев, Р. Ф. Булатова, ЖЭТФ **31**, 541 (1956).
75. H. H. Wooley, R. B. Scott, F. G. Brickwedde, J. Res. Nat. Bureau Stand. **41**, 379 (1948).
76. Nakamura, Progr. Theor. Phys. **14**, 135 (1955).

77. С. С. Духин, ЖЭТФ 37, 1486 (1959).
78. А. А. Галкин, И. В. Матяш, ЖЭТФ 37, 1831 (1959).
79. R. V. Hill, B. W. Ricketson, Phil. Mag. 45, 277 (1954).
80. Р. Ф. Булатова, В. С. Коган, Б. Г. Лазарев, ЖЭТФ 39, 1853 (1960).
81. E. R. Grilly, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5307 (1951).
82. J. H. Vignos, H. A. Fairbank, Phys. Rev. Letts. 6, 265 (1961).
83. R. L. Mills, E. R. Grilly, Proc. 5th Int. Conf. Low. Temp. Phys. (Wisconsin, 1958), стр. 106.
84. A. F. Schuch, E. R. Grilly, R. L. Mills, Phys. Rev. 110, 775 (1958).
85. W. H. Keesom, J. de Smedt, H. H. Mooy, Commun. Phys. lab. Univ. Leiden 18, 203e (1930).
86. D. G. Henshaw, Phys. Rev. 111, 1470 (1958).
87. T. F. Johns, Phil. Mag. 3, 229 (1958).
88. В. С. Коган, Б. Г. Лазарев, Р. Ф. Булатова, ЖЭТФ 40, 29 (1961).
89. E. I. Covington, D. I. Montgomery, J. Chem. Phys. 27, 1030 (1957).
90. D. D. Snyder, D. I. Montgomery, J. Chem. Phys. 27, 1033 (1957).
91. C. S. Barrett, Phys. Rev. 72, 245 (1947).
92. C. S. Barrett, Acta Crystallogr. 9, 671 (1956).
93. В. С. Коган, А. С. Булатов, ЖЭТФ 42, 1499 (1962).
94. А. Д. Бондарь, А. С. Емлянинов, А. П. Ключарев, Л. Г. Липченко, В. И. Медяник, А. Д. Николайчук, О. Е. Шалаева, ПТЭ, № 3, 134 (1960).
95. Б. М. Ровинский, Е. П. Костюкова, Кристаллография, № 3 (1958).
96. Я. М. Френкель, Введение в физику металлов, М., Гостехиздат, 1950.
97. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., Гостехиздат, 1951.
98. H. E. Flotow, D. W. Osborn, J. Chem. Phys. 34, 1418 (1961).
99. A. R. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc. 32, 526 (1936).
100. В. С. Коган, Б. Г. Лазарев, Р. Ф. Булатова, ЖЭТФ 34, 238 (1958).
101. Р. Ф. Булатова, В. С. Коган, Б. Г. Лазарев, ЖЭТФ 37, 1492 (1959).
102. I. Prigogine, R. Bingen, I. Jecher, Physica 20, 393 (1954).
103. I. Prigogine, R. Bingen, A. Bellemans, Physica 20, 633 (1954).
104. И. М. Лифшиц, Г. И. Степанова, ЖЭТФ 30, 938 (1956).
105. И. М. Лифшиц, Г. И. Степанова, ЖЭТФ 31, 156 (1956).
106. И. М. Лифшиц, Г. И. Степанова, ЖЭТФ 33, 485 (1957).
107. В. С. Коган, Б. Г. Лазарев, Р. Ф. Булатова, Тезисы 8-го Всесоюзного совещания по физике низких температур (Киев, 1961), Укр. физ. ж. 7, 732 (1962).
108. A. Farkas, Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen, Cambridge, 1935.
109. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, М., Гостехиздат, 1949.
110. Г. И. Степанова, Тезисы 8-го Всесоюзного совещания по физике низких температур, Киев, 1961.
111. Р. П. Озеров, В. С. Коган, Г. С. Жданов, О. Л. Кухто, Кристаллография 6, 631 (1961).
112. L. Pauling, Phys. Rev. 36, 430 (1930).
113. F. Simon, K. Mendelson, M. Ruheman, Naturwiss. 18, 34 (1930).
114. J. Hutton, B. V. Rollin, Proc. Roy. Soc. 199, 222 (1949).
115. В. Н. Григорьев, Н. С. Руденко, ЖЭТФ 40, 757 (1961).
116. A. F. Schuch, R. L. Mills, Phys. Rev. Letts. 6, 569 (1961).
117. J. Van Kranendonk, H. P. Gush, Phys. Letts. 1, 22 (1962).
118. J. H. Vignos, H. A. Fairbank, Bull. Amer. Phys. Soc. 11 (7), 77 (1962).
119. A. F. Schuch, R. L. Mills, Phys. Rev. Letts. 8, 469 (1962).