

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР
им. Б.И. Веркина

На правах рукописи

МУРОМЦЕВ Павел Игоревич

СТЕКЛОПОДОБНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ
РАСТВОРОВ КРИОКРИСТАЛЛОВ

01.04.09 - физика низких температур

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Харьков - 1994

ДВ 31.328

Работа выполнена в Физико-техническом институте низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины.

Научные руководители: академик НАН Украины, профессор В.Г. МАНЖЕЛИИ, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник М.И. БАГАЦКИИ

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор А.М. ТОЛКАЧЕВ, доктор физико-математических наук, профессор В.М. КОШКИН

Ведущая организация: Харьковский государственный университет им. А.М. Горького

Защита состоится "___" _____ 1994 г. в 15⁰⁰ на заседании Ученого специализированного совета К 016.27.02 при Физико-техническом институте низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины (310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического института низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины.

Автореферат разослан "___" _____ 1994 г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, с подписью, заверенной Гербовой печатью, просим направлять по адресу: 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47, ОТИИТ им. Б.И. Веркина НАН Украины, ученому секретарю Специализированного совета К 016.27.02.

ученый секретарь
Специализированного совета К 016.27.02
кандидат технических наук

А.М. Кислов
А.М. Кислов

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00777242 (Т)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В настоящее время в физике твердого тела наблюдается рост интереса к различного рода неупорядоченным системам, в частности, к ориентационным стеклам. В ориентационных стеклах в узлах кристаллической решетки хаотически расположены частицы, обладающие вращательными степенями свободы (ротаторы) со случайными ориентациями и взаимодействиями. В основном изучались системы с большими концентрациями ротаторов — от 30 до 80% [1]. В этой области концентраций стекольные свойства системы формируются за счет прямого мультипольного электростатического взаимодействия примесей между собой. Между тем, в ряде теоретических работ [2–6] из микроскопических моделей выводится возможность проявления низкотемпературных стеклоподобных свойств, например, линейной по T теплоемкости, при концентрациях ротаторов n гораздо ниже 30%. При таких n прямое взаимодействие ослабевает, и, согласно этим теориям, отмеченные свойства могут формироваться за счет косвенного взаимодействия между ротаторными примесями через поля деформаций, создаваемые этими примесями в решетке. Эти случайные деформационные поля вызывают стохастизацию низкоэнергетических туннельных уровней ротаторов и приводят к близкой к постоянной плотности состояний.

Итак, являлось актуальным экспериментально исследовать возможность проявления стеклоподобных свойств при низких температурах в системах с низкими и умеренными концентрациями примесей. В качестве исследуемых объектов нами были выбраны твердые растворы N_2 и O_2 в Kг и тройные растворы Kг — Ag — $^{14}N_2$. Такие кристаллы являются простейшими модельными системами, свойства которых в основном определяются примесной (вращательной) и фонной подсистемами и не искажены другими элементарными возбуждениями. Туннельные состояния (которые, согласно большинству теорий, ответственны за низкотемпературные стекольные свойства) в таких системах имеют понятную природу и определяются низкоэнергетической частью вращательного спектра примесных молекул. Величину деформационных полей, вызывающих стохастизацию этих туннельных состояний, можно контролировать путем изменения вида примесей и их концентрации.

Отметим еще один момент, которым мы руководствовались при выборе растворов N_2 и O_2 в Kг. Так как молекула O_2 (маг-

нитный ротатор) имеет энергетический спектр вращательного движения, сильно отличающийся от спектров немагнитных молекул (N_2 , CO и т.п.), представляло интерес исследовать поведение растворов линейных молекул с различной структурой туннельных уровней в одной и той же матрице.

Стеклоподобные свойства растворов N_2 и O_2 в твердых Ag и Kг при сравнительно небольших концентрациях примесей (2 - 30%) при $T < 4$ К ранее не исследовались. Имеющиеся данные работы [7] о теплоемкости растворов Ag - nN_2 ($n = 5 - 23.5\%$) не позволяют судить о проявлении универсальных низкотемпературных стеклоподобных свойств, так как измерения проводились в области достаточно высоких температур ($T = 4 - 40$ К).

Исследования представлялось разумным начинать со слабых растворов, потому что это позволило бы получить информацию о структуре туннельных уровней матрично-изолированных молекул. Эти сведения, представляющие и самостоятельный интерес, удобно извлекать из данных о тепловых свойствах соответствующих растворов (традиционные оптические методы не обеспечивают достаточной точности в этой области энергий). К началу настоящей работы исследования тепловых свойств слабых растворов $^{14}N_2$, $^{15}N_2$, $^{16}O_2$ и CO в матрицах Ag и Kг в основном проводились при $T > 2$ К и $n = 1 - 2\%$ [8,9]. Однако наиболее информативными с точки зрения проверки применимости теоретических моделей являются данные, полученные в области более низких температур и концентраций. Так, измерение теплоемкости слабых ($n \leq 0.25\%$) растворов $^{14}N_2$, $^{15}N_2$ и CO в Ag при $T > 0.4$ К [10] позволило наблюдать в районе 1 К аномалии, обусловленные туннельными уровнями ротаторов. Был предложен модельный спектр заторможенного вращения молекул в Ag. Исследование в указанной области температур и концентраций подобных растворов на основе Kг позволило бы, кроме получения информации о спектре, провести сравнительный анализ вращательного движения линейных молекул в различных криоматрицах.

Отметим преимущества низкотемпературной адиабатической калориметрии, выбранной в качестве метода исследования в настоящей диссертационной работе. Во-первых, при низких концентрациях теплоемкость раствора из всех тепловых свойств наиболее просто связана со спектром изолированного ротатора. Во-вторых, при низких температурах теплоемкость раствора значительно превосходит теплоемкость матрицы, что позволяет

достаточно надежно выделить вклад вращательной подсистемы.

Итак, в основные цели диссертационной работы входило:

1) Экспериментальное исследование теплоемкости слабых растворов N_2 в Kг, O_2 в Kг и Ag ($n \leq 0.25\%$). Получение информации о спектрах заторможенного вращения матрично-изолированных молекул N_2 и O_2 . Определение влияния величины кристаллического поля на спектр молекул N_2 и O_2 в Ag и Kг.

2) Экспериментальное исследование теплоемкости тройных растворов Kг - $0.25\% \text{ } ^{14}N_2$ - x Ag ($x = 2; 9; 24\%$) с целью изучения влияния случайных статических деформаций, создаваемых атомами Ag в решетке Kг, на вращательное движение системы невзаимодействующих ротаторов.

3) Экспериментальное исследование концентрационных и температурных зависимостей теплоемкости твердых растворов Kг - $n \text{ } ^{14}N_2$ и Kг - $n \text{ } ^{16}O_2$ при $n = 0.25 - 30\%$. Поиск стеклоподобного поведения теплоемкости ΔC ориентационной подсистемы. Исследование влияния на стеклоподобное поведение ΔC возможных механизмов взаимодействия примесных молекул при увеличении концентрации примеси. Определение влияния особенностей низкотемпературной части спектра примесей на характер проявления стеклоподобных свойств.

Научная новизна: Экспериментально исследованы теплоемкости растворов Kг - N_2 , Kг - O_2 , Ag - O_2 , Kг - Ag и Kг - Ag - N_2 в области температур 0.5 - 10 K и концентраций компонентов 0.12 - 30%. Большая часть результатов получена впервые. Впервые исследовано стеклоподобное поведение слабых растворов ротаторов при искусственном создании в решетке случайных деформационных полей. Впервые удалось обнаружить и исследовать стеклоподобное поведение в растворах со сравнительно низкими концентрациями ротаторов, взаимодействие между которыми осуществляется через создаваемые ими деформационные поля. Впервые исследовано влияние внутренних степеней свободы ротаторов на стеклоподобное поведение ориентационной подсистемы.

Практическая ценность состоит в получении новых качественных и количественных сведений о влиянии "естественных" (воздушных) примесей N_2 и O_2 на теплоемкость твердых хлад-агентов Ag и Kг.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1) Получены новые экспериментальные данные с темпера-

турной и концентрационной зависимостях теплоемкости твердых растворов $Kg - {}^{14}N_2$, $Kg - {}^{15}N_2$, $Kg - {}^{16}O_2$, $Ag - {}^{16}O_2$, $Kg - 0.25\% {}^{14}N_2 - Ag$, $Kg - Ag$ в области температур 0.5 - 10 К.

2) Исследовано поведение теплоемкости слабых растворов гомомерных линейных молекул (ротаторов) в матрицах с центральным взаимодействием. Получена информация о динамике и спектрах изолированных ротаторов в таких матрицах.

3) Показана возможность получения стеклоподобного состояния путем создания случайных статических деформаций в решетках слабых растворов ротаторов в отвержденных инертных газах. Случайные статические поля создавались путем введения "нейтральной" примеси, не обладающей вращательными степенями свободы.

4) Обнаружено стеклоподобное поведение теплоемкости ориентационной подсистемы при сравнительно низких концентрациях ротаторов ($n = 0.7 - 7\%$). Эффект обусловлен косвенным взаимодействием ротаторов через создаваемые ими в решетке поля деформаций. При более высоких концентрациях ($n = 7 - 28\%$) обнаружено влияние на стеклоподобное поведение квадруполь-квадрупольного взаимодействия между ротаторами.

5) Изучено влияние внутренних степеней свободы ротаторов на стеклоподобное поведение теплоемкости.

Диссертационная работа состоит из Введения, трех глав, заключения, библиографии (123 ссылки) и приложения, содержит 135 страниц, включая 28 рисунков и 2 таблицы. В приложении собраны полученные в работе экспериментальные данные.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении дана краткая характеристика области исследования, обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели работы, показана ее научная и практическая ценность, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации описана использованная экспериментальная установка (вакуумный адиабатический низкотемпературный калориметр [1]), методика измерения теплоемкости и способ получения однородных по концентрации твердых образцов. Изложены результаты измерения теплоемкости чистого Kg .

Вторая глава, состоящая из трех параграфов, посвящена исследованию слабых (концентрация примеси $n \leq 0.25\%$) растворов ${}^{14}N_2$, ${}^{15}N_2$, ${}^{16}O_2$ в Kg , а также ${}^{16}O_2$ в Ag в области

температур 0.5 - 6 К. В первом параграфе проведен обзор теоретических и экспериментальных работ, в которых изучалось поведение изолированной примесной линейной молекулы-ротатора в кристаллическом поле матрицы при низких температурах.

Во втором параграфе изложены результаты исследования теплоемкости слабых растворов $^{14}\text{N}_2$ и $^{15}\text{N}_2$ в Кг. Здесь и в дальнейшем речь пойдет о теплоемкости ΔC , обусловленной ориентационной подсистемой раствора, которую определяли вычитанием из теплоемкости раствора C теплоемкости матрицы C_{lat} . Экспериментальные значения ΔC , нормированные на концентрацию примеси n , приведены на рис. 1. Было установлено, что при $n \leq 0.25\%$ в пределах погрешности эксперимента выполняется зависимость $\Delta C \sim n$. В районе 1 К были обнаружены аномалии ΔC типа Шоттки, величина и положение которых зависели от ядерного спина изотопов азота. Проявлений конверсии N_2 в Кг не наблюдалось. Экспериментальные результаты были интерпретированы в рамках модели Девоншира-Манца-Мирской [12,13] (в этой модели заторможенного вращения линейной молекулы в поле октаэдрической симметрии жесткость решетки учитывается путем перенормировки вращательной постоянной молекулы B и барьера K , препятствующего вращению). При $T > 2$ К наблюдалось хорошее согласие наших данных с этой моделью при следующих перенормированных параметрах: $\tilde{K} = 28.7$ К, $\tilde{B} = 1.54$ К (для свободной молекулы $^{14}\text{N}_2$ $B = 2.88$ К). При более низких температурах, где основной вклад в ΔC вносят низкоэнергетические уровни спектра вращательного движения N_2 , наблюдалось сильное расхождение теории с экспериментом (что наиболее резко проявлялось в растворах Кг - $^{15}\text{N}_2$). Был предложен модельный низкоэнергетический спектр вращения N_2 в Кг, позволивший описать эксперимент (туннельные уровни E_g и T_{12} расщеплены).

В третьем параграфе анализируется температурная зависимость ΔC слабых растворов $^{16}\text{O}_2$ в матрицах Аг и Кг. В районе 1 К (рис. 1) наблюдался максимум ΔC , величина и положение которого свидетельствует в пользу теоретического описания движения молекулы O_2 в Аг [10]. Однако для лучшего согласия с экспериментом, по нашим оценкам, следует уменьшить величину перенормировки B .

Сопоставление данных о теплоемкости слабых растворов $^{14}\text{N}_2$, $^{15}\text{N}_2$ и $^{16}\text{O}_2$ в матрицах Аг и Кг позволяет сделать вывод, что поведение температурной зависимости ΔC при переходе

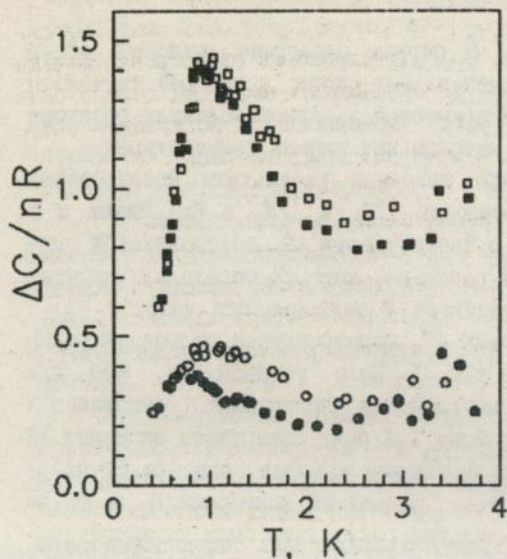


Рис. 1.

Температурная
зависимость $\Delta C/nR$
слабых
растворов:

○ - Kr - 0.25% $^{14}\text{N}_2$;

○ - Kr - 0.25% $^{15}\text{N}_2$;

□ - Ar - 0.13% $^{16}\text{O}_2$;

■ - Kr - 0.26% $^{16}\text{O}_2$.

от Ar к Kr существенно не изменится. Наблюдаемое незначительное смещение области проявления аномалий в Kr в сторону более низких температур может соответствовать слабому увеличению перенормированных величин \bar{X} и \bar{B} и их отношения.

Третья глава, состоящая из четырех параграфов, содержит результаты экспериментального исследования теплоемкости растворов Kr - 0.25% $^{14}\text{N}_2$ - Ar, Kr - $^{14}\text{N}_2$, Kr - $^{16}\text{O}_2$ с косвенно и непосредственно взаимодействующими между собой молекулами примеси. Косвенное взаимодействие в основном определялось статическими деформационными полями, которые в случае тройных растворов создавались сферически симметричными атомами Ar, в случае бинарных растворов - самими примесными молекулами N_2 и O_2 . Результатом этого взаимодействия было наблюдаемое экспериментально стеклоподобное поведение теплоемкости ориентационной подсистемы ΔC .

Первый параграф содержит краткий обзор работ, посвященных системам, проявляющим стекловидные свойства: аморфным твердым телам, спиновым и ориентационным стеклам. Отдельно рассмотрены работы, в которых высказывается возможность наблюдения стеклоподобных свойств ΔC в системах с небольшими концентрациями переориентирующихся центров (ПЦ). Согласно [2-4], такое поведение ΔC возможно при выполнении определенных

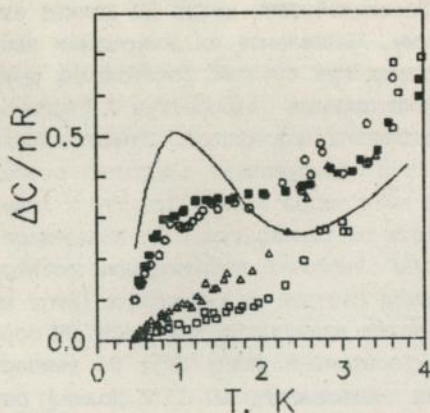
условий. Спектр изолированных ротаторов должен иметь вырожденное или почти вырожденное (расщепление существенно меньше kT) основное состояние. Взаимодействие между ПЦ должно быть знакопеременным и случайным. Вызываемое им возмущение энергетического спектра ротаторов при средних расстояниях между ними должно быть больше или порядка температуры и параметра туннелирования для расщепленных состояний. Стеклоподобное поведение ΔC должно при этом обнаруживать следующие особенности: 1) характерную для всех типов стекол близкую к линейной зависимость теплоемкости от температуры; 2) теплоемкость должна быть пропорциональна отношению концентрации ротаторной примеси n к концентрации центров деформации x (этот вывод справедлив в случае, когда взаимодействие между ПЦ обратно пропорционально кубу расстояния между ПЦ); 3) температурная область проявления зависимости $\Delta C \sim T$ должна быть пропорциональна концентрации центров деформации.

Во втором параграфе проведен анализ экспериментальных данных о теплоемкости растворов $Kr - 0.25\% \text{ } ^{14}\text{N}_2 - x \text{ Ag}$ ($x = 2; 9; 24\%$). Введение атомов Ag в решетку слабого раствора $Kr - 0.25\% \text{ } ^{14}\text{N}_2$ создавало случайные деформационные поля, обусловленные различием диаметров атомов Ag и Kr (различие составляет 7%). Ориентационная подсистема раствора должна была в данном случае сыграть роль "зонда", способного "почувствовать" эти деформации. Как видно из рис. 2, даже сравнительно небольшие статические деформации решетки существенно меняют температурную зависимость ΔC : исчезает максимум Шоттки; в области температур до 2.5 K зависимость $\Delta C(T)$ приближается к линейной.

Естественно предположить, что большее влияние на теплоемкость окажут те примеси, которые вызовут большую деформацию решетки. Из структурных исследований растворов $Kr - Ag$ и $Kr - N_2$ следует, что при малых концентрациях молекулы N_2 сильнее деформируют решетку криптона, чем атомы Ag. Для проверки этого была измерена теплоемкость раствора $Kr - 1\% N_2$. Оказалось, что для получения примерно одинакового отклика ориентационной подсистемы в решетку Kr требуется ввести в два раза большее количество атомов Ag, чем молекул $^{14}N_2$, т.е. более сильная деформация решетки действительно вызывает большее изменение теплоемкости ориентационной подсистемы.

Итак, экспериментально установлено, что при $n \approx 1\%$

Рис. 2.



Температурная
зависимость $\Delta C/nR$
растворов:

Kr - n $^{14}\text{N}_2$

(--- - n = 0.125;
0.25, сглаженные
значения;

■ - n = 1%);

Kr - n $^{14}\text{N}_2$ - x Ag

(o - x = 2%;

Δ - x = 9%;

□ - x = 24%,

для всех тройных
растворов
n = 0.25%).

определяющий вклад в косвенное взаимодействие молекул вносят статические деформации решетки.

Рис. 3 иллюстрирует проявление стеклоподобного поведения теплоемкости ориентационной подсистемы ΔC в растворах Kr - 0.25% $^{14}\text{N}_2$ - x Ag, характерные черты которого отмечались в первом параграфе главы: 1) в области до 2 К имеется универсальная для всех трех концентраций Ag близкая к линейной зависимость $\Delta C \sim T$; 2) выполняется соотношение $\Delta C \sim n/x$ (n = 0.25% - концентрация ротаторной примеси азота, x - концентрация деформирующих решетку атомов Ag); 3) эти зависимо-

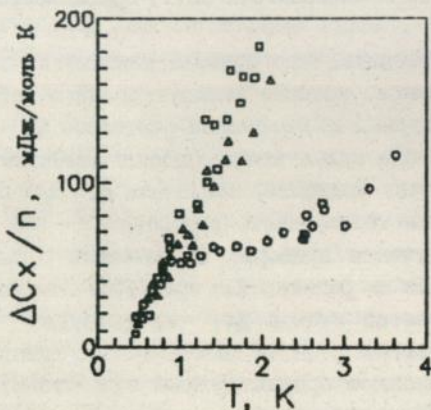


Рис. 3.

Температурная
зависимость $\Delta Cx/n$
растворов

Kr - n $^{14}\text{N}_2$ - x Ag:

(o - x = 2%;

Δ - x = 9%;

□ - x = 24%,

для всех растворов
n = 0.25%).

сти для образца с минимальной концентрацией аргона проявляются в более узкой области температур.

Третий и четвертый параграфы посвящены поиску стеклоподобного поведения ΔC в растворах $^{14}\text{N}_2$ и $^{16}\text{O}_2$ в Кг. Отметим, что соотношение $\Delta C \sim n/x$, имеющее место в тройных растворах, в бинарных сводится к отсутствию зависимости ΔC от концентрации примеси, т.к. $n = x$ (молекулы-ротаторы сами создают деформационные поля).

На рис. 4 показано изменение температурной зависимости ΔC в растворах Кг - n $^{14}\text{N}_2$ при повышении n : исчезает максимум Шоттки, зависимость становится монотонной и, начиная с 4%, остается близкой к линейной в сравнительно широком интервале температур. Такое достаточно хорошее выполнение зависимости $\Delta C \sim T$ в растворах Кг - $^{14}\text{N}_2$ можно объяснить присутствием в системе косвенного динамического взаимодействия ротаторов, обусловленного резонансным обменом фононов. Это взаимодействие, как и косвенное взаимодействие через статические поля деформаций, знакопеременно и обратно пропорционально кубу расстояния между примесями; оно также участвует в стохастизации туннельных уровней ротаторов. В тройных растворах это взаимодействие отсутствует. По-видимому, именно поэтому в них не так отчетливо, как в системе Кг - $^{14}\text{N}_2$, выполняется зависимость $\Delta C \sim T$.

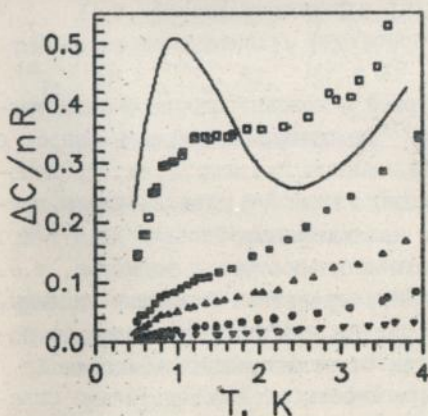


Рис. 4.

Температурная
зависимость $\Delta C/nR$
растворов

Кг - n $^{14}\text{N}_2$:

(— — $n = 0.125$;
0.25, сглаженные
значения;

□ - $n = 1.0\%$;
■ - $n = 3.9\%$;
△ - $n = 7.0\%$;
○ - $n = 14.1\%$;
▽ - $n = 28.6\%$.

Независимость ΔC от концентрации ротаторов n , а также расширение температурной области, где $\Delta C \sim T$, при повышении

n , показаны на рис. 5. Как видно, для растворов с концентрациями азота от 0.7 до 7% температурная область, в которой выполняется универсальная линейная зависимость $\Delta C \sim T$, расширяется с ростом n . Для растворов с $n = 7$ и 14% зависимость $\Delta C \sim T$ выполняется во всем температурном интервале (до $T \approx 3$ К), где ΔC определяется надежно. При $n > 7\%$ с повышением концентрации значения ΔC при равных T медленно уменьшаются. Такое поведение ΔC можно объяснить изменением характера взаимодействия молекул: при таких n заметную роль начинает уже играть прямое квадруполь-квадрупольное взаимодействие между молекулами. Согласно оценкам [5], должно наблюдаться уменьшение $\Delta C(n)$: $\Delta C \sim n^{-2/3}$.

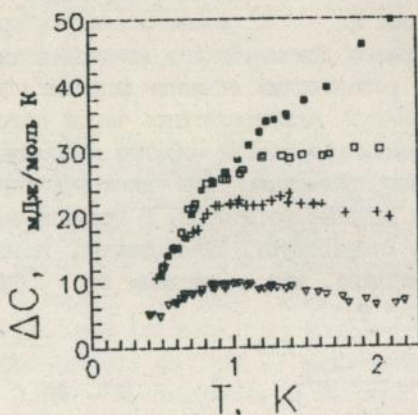


Рис. 5.

Температурная
зависимость ΔC
растворов

Kr - n $^{14}\text{N}_2$:

- ∇ - $n = 0.25\%$;
- $+$ - $n = 0.71\%$;
- \square - $n = 1.0\%$;
- \blacksquare - $n = 3.9\%$.

Исследование температурной и концентрационной зависимостей ΔC в растворах Kr - n $^{16}\text{O}_2$ позволило изучить вопрос о влиянии внутренних степеней свободы ротаторов на стеклоподобное поведение ΔC . Как видно из рис. 6, увеличение n приводит к эффектам, сходным с наблюдаемым в системе Kr - $^{14}\text{N}_2$: $\Delta C(T)$ уменьшается в максимуме и возрастает в минимуме, т.е. становится монотонной. Однако, сравнивая эти две системы, можно сказать, что в растворах Kr - $^{16}\text{O}_2$ стеклоподобное поведение ΔC проявляется не так отчетливо, как в системе Kr - $^{14}\text{N}_2$. Хотя температурная зависимость $\Delta C(T)$ существенно сглаживается, все же нельзя говорить о линейной зависимости теплоемкости от температуры. Независимость ΔC от n наблюдается в более узком интервале температур.

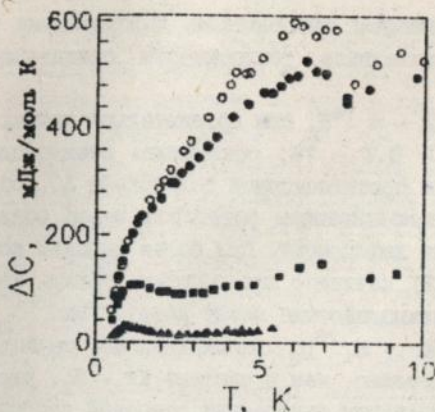


Рис. 6.

Температурная
зависимость ΔC
растворов

Kr - n $^{16}\text{O}_2$:

Δ - n = 0.26%;

\blacksquare - n = 1.2%;

\circ - n = 5.3%;

\circ - n = 10.6%.

По нашему мнению, такое поведение теплоемкости связано с особенностями основного состояния изолированной молекулы кислорода, которое расщеплено внутримолекулярным взаимодействием спин-ось. Величина этого расщепления малочувствительна к внешним воздействиям. Поэтому косвенное взаимодействие между молекулами кислорода не обеспечивает достаточную стохастизацию туннельных уровней спин-вращательного спектра.

ВЫВОДЫ

1) В области температур 0.5 - 10 К экспериментально исследована теплоемкость растворов Kr - $^{14}\text{N}_2$, Kr - $^{15}\text{N}_2$, Kr - $^{16}\text{O}_2$, Ar - $^{16}\text{O}_2$, Kr - Ar и Kr - Ar - N_2 при концентрациях компонентов 0.12 - 30%.

2) В бинарных растворах $^{14}\text{N}_2$, $^{15}\text{N}_2$, $^{16}\text{O}_2$ в Kr, а также $^{16}\text{O}_2$ в Ar при концентрациях молекул $n \leq 0.25\%$ теплоемкость ориентационной подсистемы ΔC пропорциональна n в пределах погрешности эксперимента.

3) Установлено, что теплоемкость ΔC растворов Kr - N_2 в районе максимума ΔC определяется орто-пара составом азота. Признаков конверсии молекул N_2 в матрице Kr в пределах погрешности эксперимента не обнаружено.

4) Предложен модельный энергетический спектр вращательного движения молекулы N_2 в твердом Kr, позволивший описать теплоемкость слабых растворов Kr - N_2 .

5) В тройных растворах Kr - 0.25% $^{14}\text{N}_2$ - x Ar обнаруже-

но обусловленное случайными статическими деформациями решетки стеклоподобное поведение теплоемкости ориентационной подсистемы.

6) В растворах Кг - n $^{14}\text{N}_2$ при сравнительно низких концентрациях азота ($n = 0.7 - 7\%$) обнаружено стеклоподобное поведение теплоемкости ориентационной подсистемы ΔC , обусловленное косвенным взаимодействием ротаторов через создаваемые ими в решетке поля деформаций. При более высоких концентрациях ($n = 7 - 28\%$) начинает проявляться прямое квадруполь-квадрупольное взаимодействие между ротаторами.

7) В растворах Кг - n $^{16}\text{O}_2$ стеклоподобные свойства ΔC проявляются менее отчетливо, чем в системе Кг - N_2 , что, по-видимому, связано с наличием внутренних степеней свободы молекул $^{16}\text{O}_2$ и с особенностями их спин-вращательного спектра.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на Всесоюзных совещаниях по физике низких температур (Донецк-1990, Казань-1992), на Теплофизической конференции СНГ (Махачкала-1992), на конференциях по кристаллам (Донецк-1991, 1993).

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. П.И. Муромцев, М.И. Багацкий, В.Г. Манжель, И.Я. Минчина, А.И. Кривчиков. Теплоемкость слабых твердых растворов $^{14}\text{N}_2$, $^{15}\text{N}_2$ в Кг при гелиевых температурах // ФНТ.- 1990.- 16, №8.- С. 1068 - 1063.
2. М.И. Багацкий, В.Г. Манжель, П.И. Муромцев, И.Я. Минчина. Исследования влияния случайных статических деформаций на примесную теплоемкость слабых растворов $^{14}\text{N}_2$ в твердом Кг // ФНТ.- 1992.- 18, №1.- С. 37 - 43.
3. М.И. Багацкий, В.Г. Манжель, М.А. Иванов, П.И. Муромцев, И.Я. Минчина. Стеклоподобное поведение твердого раствора Кг - $^{14}\text{N}_2$ при относительно низких концентрациях азота. Калориметрические исследования // ФНТ.- 1992.- 18, №10.- С. 1142 - 1149.
4. П.И. Муромцев, М.И. Багацкий, В.Г. Манжель, И.Я. Минчина. Теплоемкость растворов Кг - O_2 при гелиевых температурах // ФНТ.- 1994.- 20, №3.- С. 247 - 254.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. U.T. Hochli, K. Knott, A. Loidl. Orientational glasses// Adv. in Physics.- 1990.- 32, N 5.- p. 405 - 615.
2. М.А. Иванов, В.Я. Матрофанов, А.Я. Физман. Термодинамика

- взаимодействующих орбитально вырожденных примесей// ФТТ.- 1978.- 20, N 10.- с. 3023 - 3032.
3. М.А. Иванов, А.Я. Филман. Влияние случайных деформационных полей на плотность состояний и теплоемкость переориентирующихся центров в кристаллах// ФТТ.- 1985.- 27, N 5.- с. 1334 - 1343.
 4. М.А. Иванов, А.Я. Филман. Влияние случайных деформационных полей на спектральное распределение вырожденных состояний// ФММ.- 1983.- 56, N 5.- с. 866 - 876.
 5. А.Л. Бурин. Проявление универсальных свойств стекол в твердых растворах двухатомных молекул в кристаллах инертных газов// ФНТ.- 1991.- 17, N 7.- с. 872 - 883.
 6. M.W. Klein. Theory of the dilute interacting quadrupole glass: four-orientational tunneling quadrupoles// Phys. Rev. B.- 1992.- 45, N 10.- p. 5209 - 5216.
 7. A.M. Saleh, D.G. Haase. The specific heat of solid N_2 - argon alloys: low N_2 concentrations// Sol. St. Commun.- 1986.- 60, N 7.- p. 613 - 616.
 8. В.Г. Манжелий, Е.А. Кособуцкая, В.В. Сумароков, А.Н. Александровский, Д.А. Фрейман, В.А. Попов, В.А. Константинов. Заторможенное вращение линейных молекул в атомарных кристаллах и тепловые свойства растворов// ФНТ.- 1986.- 12, N 2.- с. 151 - 171.
 9. Д.А. Фрейман, В.В. Сумароков, В.Г. Манжелий, В.А. Попов. Заторможенное вращение молекул кислорода в твердом аргоне// ФНТ.- 1988.- 14, N 5.- с. 537 - 540.
 10. А.И. Кривчиков, М.И. Багацкий, В.Г. Манжелий, И.Я. Минчина, П.И. Муромцев. Слабые твердые растворы $^{14}N_2$, $^{15}N_2$, CO в Ar при гелиевых температурах: теплоемкость и спектр вращательного движения примесных молекул// ФНТ.- 1989.- 14, N 11.- с. 1208 - 1212.
 11. М.И.Багацкий, И.Я.Минчина, В.Г.Манжелий. Теплоемкость твердого параводорода// ФНТ.- 1984.- 10, N 10.- с. 1039 - 1051.
 12. A.P. Devonshire. The rotation of molecules in fields of octahedral symmetry// Proc. Roy. Soc. A.- 1936.- 153, N 880.- p. 601 - 621.
 13. J Manz. Rotating molecules trapped in pseudorotating cages // J. Amer. Chem. Soc.- 1980.- 102, N 6.- p. 1801 - 1806.

Муромцев П.И. Стеклоподобные растворы криокристаллов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.09 "физика низких температур", Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, 1994 г.

Защищаются 4 научные работы, которые содержат экспериментальные исследования теплоемкости растворов Kr - N₂, Kr - O₂, Ar - O₂, Kr - Ar, Kr - Ar - N₂ в области гелиевых температур. Установлено, что при концентрациях примесных молекул (ПМ) порядка 1% косвенное взаимодействие между ПМ осуществляется в основном через статические поля деформаций. В тройных растворах Kr - 0.25% ¹⁴N₂ - x Ar (x = 2 - 24%) и бинарных Kr - n ¹⁴N₂ (n = 0.7 - 14%), Kr - n ¹⁶O₂ (n = 1 - 10%) обнаружено стеклоподобное поведение теплоемкости ориентационной подсистемы, обусловленное случайными статическими деформациями решетки и косвенным взаимодействием ПМ.

Muromtsev P.I. Glass-like behaviour of heat capacity of cryocrystal solutions.

The thesis is submitted for a scientific degree of kandidat of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.09 "low temperature physics".

Four scientific works are being defended, which contain experimental investigations of heat capacity of Kr - N₂, Kr - O₂, Ar - O₂, Kr - Ar, Kr - Ar - N₂ solutions at helium temperatures. It is established that at impurity molecules (IM) concentrations near 1% non-direct interaction between IM is mainly caused by static deformation fields. Glass-like behaviour of heat capacity of orientational sub-system that is due to random static lattice deformations and non-direct interaction of IM, is observed in ternary Kr - 0.25% ¹⁴N₂ - x Ar (x = 2 - 24%) and binary Kr - n ¹⁴N₂ (n = 0.7 - 14%), Kr - n ¹⁶O₂ (n = 1 - 10%) solutions.

Ключові слова: теплоємність, домішки, непряма взаємодія, статичні деформації, склоподібна поведінка.

Ответственный за выпуск - канд. ф.-м. н. Городилов В.Я.

Подписано к печати 01.11.94. Физ. п.л. I,
учет. изд. л. I, заказ N 51, тираж 100 экз.

Л. В. Стефанюк
АН України