



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

95-480

P8-95-480

В.Г.Гребинник, Д.Л.Демин, В.Г.Зинов

ИЗМЕРЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ
НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ СМЕСИ ПРОТЯ
И ДЕЙТЕРИЯ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕЙТЕРИЯ
И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РАСТВОРЕНИЯ
ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

1995

1 Вступление

В процессе методической отработки экспериментального криогенного оборудования для работы с изотопами водорода при температуре 21 К была измерена зависимость давления насыщенных паров смеси дейтерия и протия от концентрации дейтерия и исследованы переходные явления при растворении изотопов водорода.

2 Схема установки

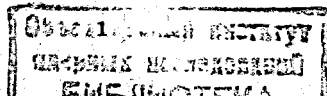
Низкотемпературная часть установки представляет собой термостат Т (рис.1) с холодопроизводительностью 10 Вт. В качестве теплоносителя используется жидкий водород, температура которого поддерживается равной $21 \pm 0,1$ К (давление паров 1,2 атм). Количество жидкого водорода в термостате около 70 см^3 . Термостат предназначен для ожигения в ампуле А изотопов водорода и поддержания их температуры не выше 21 К. Конструкционный материал термостата - нержавеющая сталь 12Х18Н10Т.

Блок подачи изотопов водорода в ампулу А содержит мерный объем V (1,35 л), манометры М2 и М3, вентили, баллоны с протием и дейтерием. Он позволяет заполнять ампулу изотопами водорода и добавлять дейтерий или протий отдельными порциями.

Ампула А имеет объем 30 см^3 ($\varnothing 22$ мм, высота 60 мм). При ее заполнении газообразные изотопы водорода ожигаются на внутренней поверхности конденсационной трубки ($\varnothing 8$ мм, высота 300 мм) и стекают в ампулу. Испаряясь из ампулы под действием радиационного теплопритока, изотопы конденсируются на той же трубке и стекают обратно. Давление в ампуле контролируется манометром М1.

3 Проведение измерений

Сначала в ампуле А ожигали от 2 до 10 см^3 протия или дейтерия, а затем вентиль в (рис.1) закрывали и откачивали мерный объем. Далее с помощью мерного объема отдельными порциями добавляли некоторое количество равноименного изотопа, ведя учет процентного содержания полученной в ампуле смеси. После открытия вентиля в добавляемый изотоп, конденсируясь, стекал в ампулу, где и происходило растворение. Температура термостата Т в течение всего опыта поддерживалась на уровне 21 К. Вели запись показаний манометров М1 и М4.



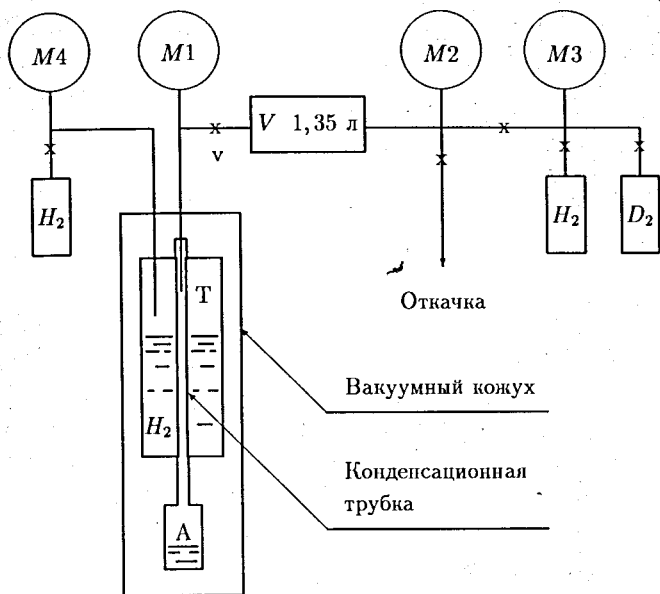


Рис. 1. Схема установки: А - ампула; M1, M2, M3, M4 - манометры; Т - термостат; V - мерный объем; v - вентиль отсеки ампулы от мерного объема

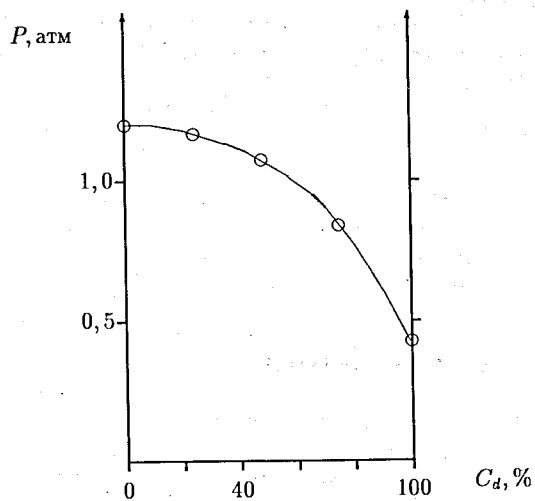


Рис. 2. Экспериментальная зависимость давления насыщенных паров смеси протия и дейтерия от концентрации дейтерия при температуре 21 К: кружки - данные этой работы; сплошная линия - расчет по справочнику [1]

Общее количество изотопов водорода в ампуле составляло не более 25 л при нормальных условиях. Масса газовой фазы изотопов водорода в ампуле и конденсационной трубке была пренебрежимо мала по сравнению с массой жидкой смеси, что позволяло определять концентрацию изотопов водорода в жидкости с точностью 1 %.

Температуру термостата и конденсационной трубки контролировали манометром M4 по давлению насыщенных паров протия. Разницу температур ампулы А и термостата Т проверяли при контрольном заполнении ампулы протием по разности давления насыщенных паров протия в термостате и ампуле. Эта разница была менее 0.1 К. Если по какой-либо причине температура смеси изотопов водорода в ампуле опускалась ниже температуры термостата (21 К), она могла быть оценена по давлению насыщенных паров смеси. В этом случае конденсация изотопов в трубке не происходила и тепловая динамика ампулы полностью определялась внутренними процессами и внешним теплопритоком (радиационным и по соединительной части конденсационной трубки).

4 Результаты измерений

Были проведены измерения давления насыщенных паров жидких смесей дейтерия и протия для пяти различных концентраций при температуре 21 К. Экспериментальная зависимость давления насыщенных паров смеси изображена на рис. 2 и находится в хорошем согласии с данными, рассчитанными по справочнику [1].

Одновременно было установлено, что при смешивании жидких изотопов водорода, имеющих одну и ту же температуру, температура смеси падает и оказывается ниже первоначальной.

Временная зависимость давления насыщенных паров при подаче дейтерия в смесь изотопов в ампуле показана на рис. 3а, при подаче протия - на рис. 3б. Резкое падение давления соответствует моменту открытия вентиля v (показано стрелками) при подаче изотопа в ампулу. В контрольном эксперименте при подаче протия в чистый (без дейтерия) протий таких переходных процессов не наблюдалось.

5 Обсуждение результатов эксперимента

Падение давления насыщенных паров смеси при добавлении к ней изотопов, по нашему мнению, может быть обусловлено только тепловым эффектом растворения. Из рис. 3 видно, что время растворения (скачок давления) на порядок меньше постоянной времени нагрева смеси до первоначальной температуры (экспоненциальная часть кривой). Это позволяет легко оценить величину теплового эффекта растворения. Экспериментальная зависимость теплового эффекта ΔT от начальной и конечной концентрации дейтерия C_d в смеси с протием отражена в таблице.

Таблица

$C_d, \%$ (начальн.)	55	75	52	0
$C_d, \%$ (конечн.)	77	52	25	25
$\Delta T, K$	1,0(2)	>1	1,1(3)	>1,3

Как известно, при снижении температуры физической системы более выраженными становится ее квантово-механические свойства. Заметный вклад обменного взаимодей-

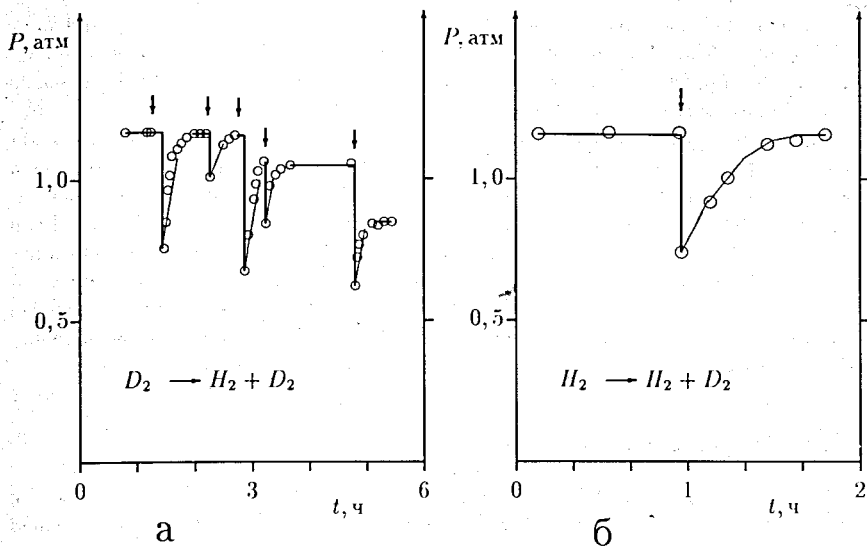


Рис. 3. Зависимость давления насыщенных паров от времени при подаче изотопов в ампулу: а - при подаче дейтерия; б - при подаче протия. Моменты открытия вентиля v показаны вертикальными стрелками

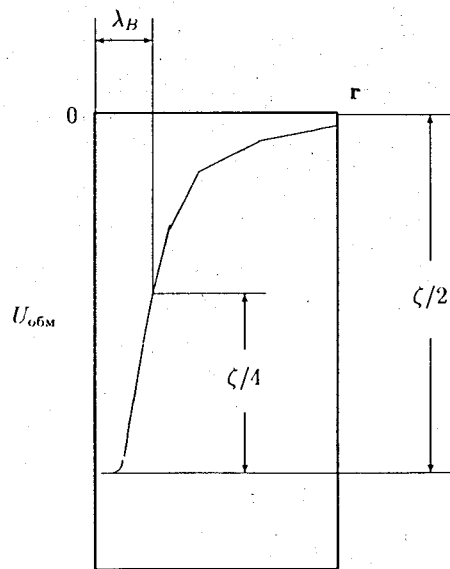


Рис. 4. Потенциал обменного взаимодействия $U_{обм}$ (с точностью до спиновых переменных): λ_B - длина волны де Бройля; ζ - константа обменного взаимодействия; r - расстояние между молекулами

ствия [2] в энергию системы проявляется, когда длины волн де Бройля λ_B тождественных частиц становятся сравнимы с расстоянием l между ними:

$$\lambda_B = h/mv, \quad (1)$$

$$l = (1/N)^{1/3}, \quad (2)$$

где h - постоянная Планка, m - масса-частицы, v - относительная скорость частиц, N - плотность частиц.

Легко видеть, что на молекулярном уровне это условие выполняется не только для жидкого гелия в диапазоне гелиевых температур, но и для конденсированных изотопов водорода при водородных температурах:

$$h/(mkT)^{1/2} = l_{H_2}, \quad (3)$$

где k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура.

Для молекул изотопов водорода при температуре 21 K длина волны λ_B составляет порядка 10^{-8} см, что сравнимо с межмолекулярным расстоянием ($l_{H_2} = 3 \times 10^{-8}$ см для протия, $l_{D_2} = 2,5 \times 10^{-8}$ см для дейтерия). Поэтому не удивительно и наличие теплового эффекта растворения изотопов водорода.

Таким образом, при расчете энтальпии и теплоемкости жидких изотопов водорода следует учитывать теплосодержание, обусловленное обменным взаимодействием, возникающим в системе молекул изотопов водорода. По мнению авторов, обнаруженный тепловой эффект объясняется обменным межмолекулярным взаимодействием, возникающим при конденсации изотопов водорода. Обменное взаимодействие молекул было предсказано в 1926 году в статье П. А. М. Дирака "К теории квантовой механики" [3] в предположении, что это взаимодействие будет подчиняться квантовой статистике частиц с полуцелым спином (Ферми-Дирака статистика). Ясно, что это взаимодействие должно зависеть от ядерных спиновых состояний молекул и конфигурации электронных оболочек. Молекулы изотопов водорода имеют целый спин и подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна, это и определило знак теплового эффекта.

Потенциал межмолекулярного обменного взаимодействия $U_{обм}$ двух молекул а и б, одна из которых покоится в лабораторной системе отсчета, можно ввести следующим образом:

$$U_{обм}(p, r) = -\zeta \kappa_{ik}(S_a, S_b) / (e^{-pr/h} + e^{pr/h}), \quad (4)$$

где p - импульс движущейся молекулы; r - расстояние между молекулами; ζ - константа обменного взаимодействия; $\kappa_{ik}(S_a, S_b)$ - тензор спиновых переменных S_a, S_b молекул а и б. Кривая на рис. 4 изображает распределение потенциала $U_{обм}$ вдоль оси, соединяющей молекулы водорода. Такой вид потенциала взаимодействия обуславливает охлаждение смеси при уменьшении концентрации какого-либо изотопа в смеси. По нашим оценкам ζ составляет порядка 100 K. Протий и дейтерий вносят разный вклад в тепловой эффект растворения, что видно из анализа экспериментальных данных и согласуется с гипотезой Л. де Бройля: длины волн λ_B молекул протия и дейтерия при одной и той же температуре различаются в 1,42 раза (корень из отношения масс). В криогенной технике известен и широко применяется метод охлаждения, основанный на растворении 3He в 4He [1], который не может быть объяснен различием химических

свойств изотопов гелия. Тепловой эффект растворения ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$ близок по ряду параметров к тепловому эффекту при растворении жидких изотопов водорода и, возможно, также обусловлен обменным *межмолекулярным* взаимодействием. В рамках обменного *межмолекулярного* взаимодействия могут найти объяснение многие аномальные эффекты в квантовых системах, например, аномальная сжимаемость жидкого дейтерия в районе тройной точки, различие в давлении насыщенных паров орто- и параводорода, температурная зависимость теплопроводности твердого водорода, отклонение смесей изотопов водорода от закона идеальных растворов, зависимость теплоемкости гелия и водорода от температуры и давления, неидеальность гелия и водорода при низких температурах и высокой плотности.

Авторы выражают благодарность Б. С. Неганову, А. Д. Кониному, С. В. Медведю, В. С. Мележику, А. И. Руденко и В. В. Фильченкову за ценные советы при обсуждении эксперимента и моральную поддержку, а также А. Б. Аполлопову, А. Н. Графону, М. М. Петровскому, В. В. Ракалю за помощь при изготовлении, сборке, испытаниях криосистемы и при проведении измерений.

Литература

- [1] М. П. Малков и др.: *Справочник по физико-техническим основам криогеники*. Москва, Энергоатомиздат, 1985.
- [2] Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц: *Теоретическая физика. Т.3 (Квантовая механика)*, Москва, Наука, 1989, стр. 276.
- [3] П. А. М. Дирак: *Библиотека теоретической физики. (К созданию квантовой теории поля)*, Москва, Наука, 1990, стр. 52.

Рукопись поступила в издательский отдел
27 ноября 1995 года.