

Туннельные химические реакции изотопов водорода в квантовых твердых телах

В.В.Хмеленко, Е.П.Бернард, С.А.Васильев, Д.М.Ли

Корнелльский университет, Физический факультет

14853 Итака, штат Нью-Йорк, США, факс +1(607)255–6428

Филиал Института энергетических проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черноголовка Московской области, факс +7(496)680–3573

Университет Турку, Физический факультет

20014 Турку, Финляндия, факс +358(2)333–6370

Проанализированы работы по изучению кинетики туннельных реакций изотопов водорода в твердых молекулярных нанокластерах, погруженных в сверхтекучий гелий, а также изменений атомного окружения в ходе данных реакций. Показано, что в соответствии с результатами исследований методом импульсного ЭПР 50–60% от общего числа стабилизированных атомов находятся на поверхности нанокластеров. Обсуждены результаты исследований рекомбинации и экзотического поведения атомов водорода в твердой молекулярной матрице H₂ при ультранизких температурах (0.15–0.9 К).

Библиография — 68 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1185
II. История исследований	1185
III. Исследования туннельных реакций обмена изотопов водорода в кластерах, образующих примесь-гелиевые конденсаты	1187
IV. Исследования поведения атомов водорода в твердых пленках H ₂ при ультранизких температурах	1196
V. Выводы и перспективы дальнейших исследований	1199

I. Введение

Настоящая работа представляет собой обзор экспериментальных исследований квантовых химических реакций атомов изотопов водорода в твердых молекулярных матрицах при низких и сверхнизких температурах, выполненных в последние годы. Особое внимание уделено экспериментам с использованием магнитно-резонансных методов — ЭПР,

ЯМР и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР). Описаны теоретические исследования в данной области.

Дан краткий исторический обзор исследований физических процессов и химических реакций с участием атомов изотопов водорода в твердых молекулярных матрицах H₂ и/или D₂. Детально описаны экспериментальная методика получения нанокластеров в сверхтекучем гелии, спектрометры стационарного и импульсного ЭПР (диапазон 9 ГГц), использованные в этих исследованиях, а также обсуждены работы по изучению кинетики туннельных реакций обмена изотопов водорода при $T \sim 1.35$ К в нанокластерах примесь-гелиевых конденсатов. Рассмотрены также изменения атомного окружения в ходе этих реакций и места захвата атомов в нанокластерах. Обсуждены экспериментальные методы исследования атомов водорода в твердых пленках H₂ при ультранизких температурах (0.15–0.9 К). Проанализированы результаты работ по изучению рекомбинации и особенности поведения атомов водорода в тонких (~50 нм) пленках H₂ в указанном диапазоне температур. В заключительном разделе приведены сводка результатов и выводы, а также высказаны предположения о перспективах исследований туннельных реакций изотопов водорода.

В.В.Хмеленко. Доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник ФИНЭПХФ РАН, научный сотрудник лаборатории атомной физики и физики твердого тела физического факультета Корнелльского университета.

Телефон: +1(607)255–0670, e-mail: khmel@ccmr.cornell.edu

Е.П.Бернард. Аспирант того же университета.

Телефон: +1(607)255–0670, e-mail: erp22@cornell.edu

С.А.Васильев. Доктор наук, старший научный сотрудник лаборатории им. Вихури физического факультета университета Турку.

Телефон: +358(2)333–5939, e-mail: servas@utu.fi

Д.М.Ли. Доктор наук, профессор Корнелльского университета.

Телефон: +1(607)255–0671, e-mail: dml20@cornell.edu

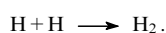
Область научных интересов авторов: низкотемпературная физика, химическая физика, квантовые газы, магнетизм, сверхпроводимость.

Дата поступления 29 мая 2007 г.

II. История исследований

Изучение реакций с участием атомов водорода в твердых молекулярных матрицах началось в середине 1950-х годов.

Первые работы^{1–4} по исследованию атомарного водорода в твердом H_2 были нацелены на достижение высоких концентраций стабилизированных атомов H : в случае удачи полученные результаты можно было бы использовать для улучшения характеристик топлива для ракетных двигателей. Преимущество по сравнению с имевшимися химическими топливами можно было получить только при достижении минимальной концентрации атомов H в твердом H_2 порядка 7.5%.⁵ Для получения атомов водорода использовали различные методы — γ -облучение и бомбардировку твердого H_2 электронами, осаждение продуктов электрического разряда в газообразном H_2 на холодные поверхности, а также добавление малых количеств радиоактивного T_2 к твердому H_2 . Содержание атомов водорода определяли методом ЭПР; их средняя концентрация оказалась очень низкой — менее 0.01%. Вследствие этого было невозможно практическое применение твердых смесей $H-H_2$. Более того, было установлено, что содержание атомов H постепенно уменьшается из-за реакции рекомбинации



Интерес к изучению системы $H-H_2$ возродился лишь три десятилетия спустя, поскольку с ее использованием связана уникальная возможность изучения квантовой физической диффузии и квантовых туннельных реакций, а также влияния изотопных эффектов на эти процессы. При достаточно низких температурах любая примесь в кристалле делокализована⁶ и может свободно перемещаться в пределах некоторых энергетических зон подобно электронам проводимости в металлах.

В более позднем детальном теоретическом исследовании⁷ был предложен механизм стимулированной фононами физической диффузии атомов водорода сквозь потенциальные барьеры в кристаллической решетке твердого H_2 . В соответствии с данным механизмом предполагается линейная температурная зависимость скорости рекомбинации атомов H в твердом H_2

$$k_H(T) = AT.$$

Одновременно было выполнено экспериментальное исследование диффузии атомов H в твердом H_2 .⁸ Основным методом изучения процесса квантовой диффузии стало измерение скорости рекомбинации атомов. Однако прежде чем рекомбинировать, атомы должны сблизиться на расстояние порядка постоянной решетки. Атомы, находящиеся на достаточно малых расстояниях друг от друга, искажают решеточный потенциал; в этом случае их движение может стать сильно зависящим от величины сбора энергетических уровней соседних узлов решетки. Поэтому рекомбинационная диффузия оказывается много медленнее пространственной диффузии в идеальном кристалле, исследования которой все еще остаются важной и трудной задачей.

Установлено, что выше 4.3 К скорость рекомбинации атомов H описывается аррениусовской зависимостью

$$k_H(T) \sim \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

где $E_a \sim 103$ К, k — постоянная Больцмана, однако в интервале 1.3–4.2 К константа скорости k_H зависит от температуры линейно. Последнее было объяснено протеканием квантовой диффузии по упомянутому выше (см. работу⁷) механизму. После измерения концентрации атомов водорода экспериментально были определены⁸ абсолютные константы скорости и величина коэффициента A в приведенной выше формуле, которая оказалась равной $(2 \pm 1) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Эти результаты позволяют заключить, что физическая квантовая диффузия атомарного

водорода в твердом H_2 — важный процесс, приводящий к рекомбинации атомов. В то же время исследователями из Японии⁹ и России¹⁰ было высказано предположение о том, что миграция атомов H в твердом H_2 протекает главным образом путем туннельной реакции обмена



которая позволяет атомам H двигаться между узлами решетки по механизму химической диффузии.

Изолированные атомы H локализованы в потенциальных ямах в молекулярной матрице H_2 . Вследствие конечной глубины этих ям атом водорода может туннелировать в матрице согласно реакции (1). Для узлов замещения туннелирование может отвечать изменению положения атома на величину, равную постоянной решетки, так что атом и соседняя молекула меняются местами. Этот процесс может быть повторен многократно; он описывает механизм движения атома в матрице. Энергетический барьер указанной реакции равен 4600 К,¹¹ что значительно больше барьера физической диффузии атомарного водорода в твердом H_2 (~ 100 К). Вместе с тем потенциальный барьер обменного туннелирования значительно уже. Расчеты¹² констант скорости туннельных реакций обмена изотопов водорода предсказывают, что реакция (1) протекает с весьма высокой скоростью. Кроме того, измерения скоростей рекомбинации при различном давлении (вплоть до 13 МПа) показали, что значения k_H не зависят от давления.¹³ Этот факт, который нельзя объяснить протеканием физической диффузии (следовало бы ожидать ее ослабления с увеличением давления), свидетельствует в пользу гипотезы о туннельных химических реакциях обмена атомов водорода.

Предполагают, что химическая реакция обмена



протекает значительно медленнее, чем реакция (1), поскольку в ней участвуют более массивные частицы. Экспериментальные результаты, полученные при исследовании убыли концентрации атомов D вследствие их рекомбинации, демонстрируют хорошее качественное согласие с предсказаниями теории.¹² Выполнены экспериментальные исследования поведения атомов дейтерия в массивных образцах твердого D_2 (см. ^{14–18}) и кластерах дейтерия.^{10, 19–21} Установлено, что рекомбинация атомов при $T > 7$ К определяется термоактивированной диффузией; при более низких температурах был предложен механизм двухфононной квантовой физической диффузии атомарного дейтерия,¹⁵ с помощью которого можно объяснить температурную зависимость константы скорости вида $k_D \sim T^9$ (см.¹⁵). Однако некоторые авторы полагают,^{10, 16, 17} что миграция атомов дейтерия в кристаллах D_2 обусловлена протеканием туннельных химических реакций обмена, аналогичных реакциям, имеющим место в твердом H_2 .

Выполнены экспериментальные исследования двух важных туннельных реакций обмена



Туннельные реакции обмена между атомами и молекулами изотопов водорода в твердых смесях были открыты¹⁰ при изучении возможности стабилизации кластеров, содержащих атомы водорода и дейтерия, полученных при введении смеси этих газов в сверхтекучий ^4He при $T \sim 1.8$ К (смесь газов пропускали через зону радиочастотного разряда). Установлено значительное увеличение концентрации атомов водорода в полученных таким образом твердых образцах дейтериеводорода по сравнению с содержанием атомов водорода в первичной газовой струе. Например, при отношении

$[H_2]:[D_2] = 1$ в газообразной смеси в спектре ЭПР наблюдали только сигналы атомов водорода, а сигналы атомов дейтерия отсутствовали. Рассмотрев все возможные химические реакции обмена между атомами и молекулами изотопов водорода, авторы работы¹⁰ пришли к выводу, что вследствие разных нулевых энергий молекул H_2 , HD и D_2 возможны не только реакции (1)–(4), но и процессы



В результате реакций (1)–(6), которые при данных температурах (~ 1.8 К) проходят главным образом путем туннелирования, содержание атомов дейтерия уменьшается, а атомов водорода — увеличивается. Процессы



— эндотермические, и их протекание при температуре проведения эксперимента невозможно. Атомы водорода будут мигрировать в матрице до тех пор, пока не окажутся окружены «шубой» из молекул дейтерия или не вступят в реакции рекомбинации с другими атомами водорода.

Спустя несколько месяцев после публикации работы¹⁰ исследователи из СССР²² и Японии,⁹ изучавшие изменение концентраций атомов водорода и дейтерия в твердых смесях H_2 – D_2 со временем, используя различные экспериментальные подходы, получили прямое подтверждение протекания низкотемпературных туннельных реакций обмена. Специалисты из Японии выполнили всесторонние количественные исследования поведения атомов в твердых молекулярных матрицах изотопов водорода. Они изучили скорости различных туннельных реакций,^{9, 16–18, 23} влияние наличия o - H_2 в твердой матрице H_2 на константы скорости реакций атомов водорода,^{24–26} влияние температуры на реакции этих атомов,²⁷ а также места положения атомов (ловушки) в молекулярных матрицах.^{28–32} Полученные результаты были обобщены в монографии³³.

Смоделирована температурная зависимость константы скорости твердофазной туннельной реакции (4).³⁴ Авторы использовали модель, согласно которой константа скорости (k) при низких температурах описывается выражением

$$\ln k = \ln k_0 + C_4 T^4 + C_5 T^5 + C_6 T^6 + C_8 T^8.$$

Численные значения коэффициентов C были найдены путем сравнения с результатами экспериментальных измерений констант скорости этой реакции в температурном диапазоне 2.6–6.5 К.²⁷ Данная формула предсказывает, что при дальнейшем понижении температуры величина $\ln k$ почти не зависит от температуры. В этой связи представляется весьма желательным проведение экспериментальных исследований реакции (4) при еще более низких температурах.

Обмен между атомами и молекулами изотопов водорода исследовали также методом скрещенных пучков в газовой фазе при комнатной температуре. Получено³⁵ хорошее согласие результатов расчетов констант скорости с экспериментальными данными.

В последние пять лет в Корнелльском университете (США) при изучении кинетики туннельных реакций обмена используют образцы, приготовленные по методике, предложенной исследователями из СССР.^{36, 37} Гелеобразные образцы, полученные в сверхтекучем гелии, называют примесь-гелиевыми образцами или примесь-гелиевыми конденсатами.^{38, 39} Примесь-гелиевые конденсаты представляют собой высокопористые гелеобразные наноструктурированные материалы, каркас которых состоит из взаимосвязан-

ных кластеров примеси с характеристическими размерами 5–9 нм и низкой средней плотностью по объему образца — 10^{20} атомов (молекул)·см^{−3}. Каждый кластер содержит $\sim 10^4$ атомов и молекул. Это означает, что концентрация кластеров в примесь-гелиевых конденсатах составляет $\sim 10^{16}$ см^{−3}. Туннельные реакции обмена между атомами и молекулами изотопов водорода можно исследовать одновременно в большом количестве кластеров и сравнивать результаты экспериментов с данными, полученными ранее для объемных твердых образцов. Высказано предположение, что реакции химически активных атомов и молекул в наноразмерных кластерах должны быть более эффективными и селективными, чем аналогичные реакции в объемных материалах.⁴⁰

Большинство исследований реакций атомов водорода в твердом H_2 выполнено при $T > 1$ К. Авторами работы⁴¹ был изучен рекомбинационный нагрев в твердом H_2 , содержащем радиоактивный T_2 (0.03%), в температурном интервале $0.16 \leq T \leq 0.8$ К. β -Распад вызывал диссоциацию молекул H_2 ; концентрация атомов водорода со временем возрастала, в какой-то момент начиналась их быстрая рекомбинация. Понижение температуры приводило к увеличению энерговыделения при рекомбинации атомов H . Первые исследования скорости рекомбинации атомов H в твердом H_2 в температурном диапазоне 0.15–0.9 К были выполнены совсем недавно⁴² с использованием спектрометра ЭПР в сильном магнитном поле⁴³ и рефрижератора растворения ^3He – ^4He .

III. Исследования туннельных реакций обмена изотопов водорода в кластерах, образующих примесь-гелиевые конденсаты

1. Установка для исследования туннельных реакций в кластерах

Подробное описание экспериментальной установки, используемой в Корнелльском университете для исследования туннельных химических реакций обмена в нанокластерах при низких температурах приведено в работе⁴⁴. Эксперименты проводили в криостате производства фирмы «Janis Research» (США), укомплектованном вставкой для экспериментов с переменной температурой (ВЭПТ). Вставка представляет собой отдельную камеру, термически изолированную от основной гелиевой ванны с $T = 4$ К и соединенную с последней игольчатым вентилем. Непрерывная подача гелия в ВЭПТ из основной гелиевой ванны позволяла проводить длительные эксперименты с примесь-гелиевыми конденсатами при температурах значительно ниже λ -точки жидкого гелия (2.17 К). Для проведения исследований методами стационарного и импульсного ЭПР нижнюю часть криостата помещали в однородное магнитное поле, создаваемое электромагнитом «Varian 7800» (производства фирмы «Varian Inc.», США). Примесь-гелиевый конденсат, содержащий стабилизированные атомы H и D , был приготовлен *in situ* в криостате. Схема вставки для исследования атомов, содержащихся в примесь-гелиевых конденсатах, представлена на рис. 1.

Образцы готовили следующим образом: смесь газообразных H_2 и/или D_2 , He подавали из газотранспортной системы, находившейся при комнатной температуре, в криостат по кварцевому капилляру. При подаче на электроды, зафиксированные на капилляре, мощного РЧ-сигнала (~ 50 МГц, ~ 70 Вт) в проходящей через зону разряда смеси в результате диссоциации молекул формировались атомы H и D . Истекающую из кварцевого капилляра струю газообразного гелия, содержащую примесь (1–4%) атомов и молекул, направляли на поверхность сверхтекучего ^4He ,

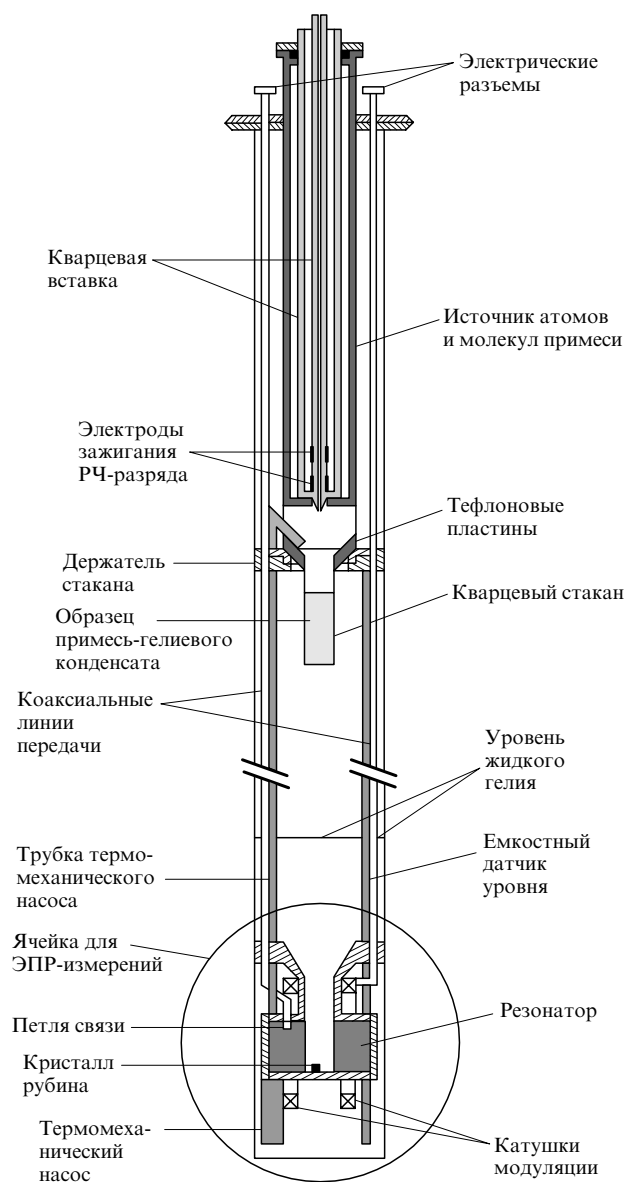


Рис. 1. Схема низкотемпературной вставки для изучения примесь-гелиевых конденсатов методом ЭПР.⁴⁴ После приготовления образцов кварцевый стакан помещают в резонатор спектрометра ЭПР для измерений.

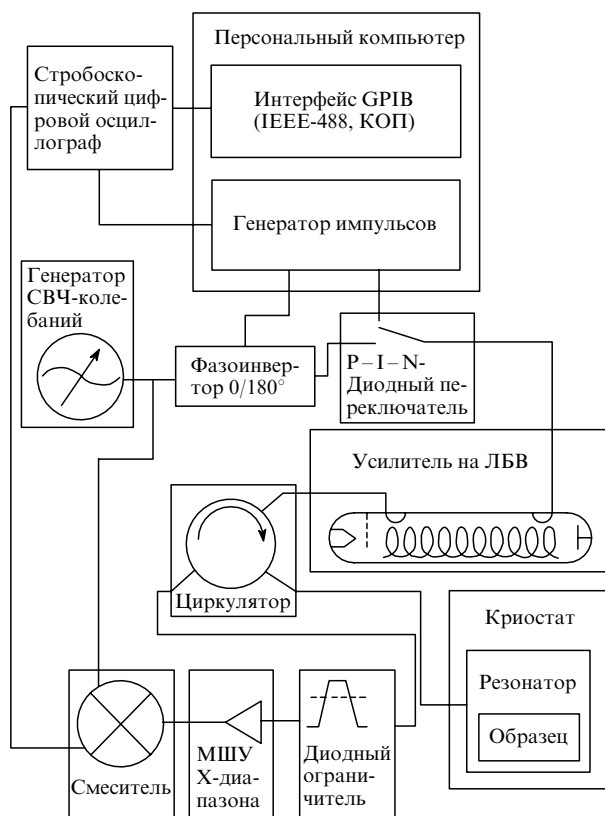
находящегося в небольшом стакане, подвешенном выше уровня гелия в ванне внутри ВЭПТ. При добавлении газообразного гелия наблюдалось увеличение эффективности диссоциации молекул примеси в зоне разряда за счет взаимодействия между примесью и метастабильными атомами He, а также замедление «слипания» атомов и молекул примеси в газовой струе. Струя попадала в жидкий гелий, где формировались макроскопические частицы прозрачного снегоподобного материала, которые опускались вниз и образовывали пористый материал. Постоянство уровня жидкого гелия в стакане обеспечивали с помощью термомеханического насоса, соединенного с нижней частью гелиевой ванны в ВЭПТ. Образцы готовили при $T = 1.5$ К. В верхней части стакана имела воронка, где и происходило накопление образца во время введения смеси газов в жидкий гелий, уровень которого располагался на 2 см ниже конца кварцевого капилляра. Вращая стакан, при помощи тefлоновых пластинок перемещали накопленный образец на дно стакана.

Если газовый поток достигал $5 \cdot 10^{19}$ атомов и молекул в 1 с, то образцы объемом $0.3 - 0.4$ см³ получали в течение 10 мин.

Исследования образцов $D_2 - He$ и $D_2 - Ne - He$ методом рентгеновской дифрактометрии, выполненные независимо, показали, что они состояли из кластеров, образованных примесными молекулами D_2 и атомами Ne, каждый из которых окружен тонкими слоями твердого гелия.^{20, 21} Типичные размеры кластеров дейтерия были оценены в $\sim 5 - 9$ нм. Из них формируется пористая гелеподобная структура. Плотность молекулярного дейтерия в этих образцах, определенная путем сравнения интенсивности пика кластеров D_2 с интенсивностью рассеяния от жидкого гелия, составляла $\sim 10^{20}$ см⁻³. Структурные исследования $H_2 - Ne$ -конденсатов были затруднены тем, что твердый водород «стремится» всплыть на поверхность сверхтекучего гелия в стакане. Поэтому кластеры водорода исследовали на примере конденсатов $H_2 - Ne - He$, приготовленных с использованием смеси водорода и газообразного неона. Более тяжелые кластеры неона позволяли накапливать образец в ячейке, заполненной жидким гелием. При исследовании методом рентгеновской дифрактометрии $D_2 - Ne - He$ -конденсатов было доказано, что неон и дейтерий образуют соответственно неоновые и дейтериевые кластеры. Этот результат подтверждает предположение о том, что и в описываемых экспериментах из H_2 и Ne формируются главным образом водородные и неоновые кластеры.

Стакан с образцом опускали в резонатор спектрометра ЭПР, расположенный в нижней части криостата. Образец попадал в однородное магнитное поле электромагнита. Объем, занимаемый образцом в резонаторе, составлял 0.35 см³. Специально сконструированный цилиндрический резонатор работал в режиме TE_{011} . В резонаторе в осевом направлении имелось отверстие для ввода образца. В экспериментах использовали две вставки — для детектирования сигналов стационарного ЭПР с использованием гомодинного спектрометра X-диапазона и для детектирования сигналов электронного спинового эха (ЭСЭ) с использованием импульсного гомодинного спектрометра X-диапазона. Вставки различались только СВЧ-резонаторами: в первом случае использовали высокочастотный резонатор (добротность $Q \sim 3000$), а во втором для уменьшения времени «звона» — низкочастотный резонатор ($Q \sim 700$). Сигналы стационарного и импульсного ЭПР образцов, погруженных в жидкий гелий, записывали при $T \sim 1.35$ К. Сигналы стационарного ЭПР записывали на стационарном гомодинном спектрометре отражательного типа («Varian E-4») с рабочей частотой ~ 9.1 ГГц. Производные линий поглощения ЭПР детектировали при ~ 0.32 Т, используя синхронный усилитель и дополнительное модулирующее магнитное поле (100 кГц) малой амплитуды (0.1 Гс). Концентрации исследуемых атомов определяли путем сравнения интенсивностей сигналов атомов с интенсивностью сигнала кристалла рубина (вторичный стандарт), закрепленного на днище СВЧ-резонатора. Число спинов в кристалле рубина определяли, используя стандартный образец дифенилпикрилгидрида с известным числом спинов ($\sim 2.4 \cdot 10^{17}$). Измерения проводили при 1.35 К. Для точных измерений величины приложенного магнитного поля использовали ЯМР-магнитометр.

Для исследования атомов в примесь-гелиевых конденсатах методом импульсного ЭПР был сконструирован специальный спектрометр ЭПР X-диапазона с гомодинным детектированием, работающий на частоте 8930 МГц.⁴⁵ Упрощенная блок-схема этого спектрометра приведена на рис. 2. Двенадцатиканальный программируемый генератор импульсов (частота синхронизации 125 МГц) вырабатывает логические сигналы, поступающие на диодный переключатель на P-I-N-диоде, двухфазный модулятор, осциллограф

Рис. 2. Блок-схема импульсного спектрометра ЭПР.⁴⁵

со ждущей разверткой и сеточный модулятор, управляющий лампой бегущей волны (ЛБВ). Излучение перестраиваемого СВЧ-генератора усиливали и разделяли, формируя тракт импульсов и тракт сравнения. Импульсы усиливали с помощью усилителя на ЛБВ (максимальная мощность 1 кВт, усиление 50 дБ), работавшего в режиме насыщения. Усиленные импульсы проходили через циркулятор, а затем по коаксиальному кабелю длиной 20 см входили в криостат. (Подобная схема была использована и для спектрометра стационарного ЭПР.) Это предотвращало передачу избыточного тепла в криостат. Внутри криостата импульсы по коаксиальному кабелю с низкими потерями проходили еще 107 см и подавались в резонатор, находящийся в нижней части криостата, расположенной между полюсами электромагнита. Сигналы эха проходили по этим же линиям к циркулятору, направлявшему их к малошумящему усилителю (МШУ), защищенному посредством диодного ограничителя от воздействия мощных СВЧ-импульсов. После усиления с помощью квадратурного смесителя осуществлялось гомодинное детектирование путем сличения сигналов эха и опорного СВЧ-генератора. Результирующие синфазный и квадратурный сигналы, зарегистрированные цифровым осциллографом, поступали в компьютер по шине стандарта GPIB.

Данный спектрометр имеет важные конструкционные особенности, отличающие его от других спектрометров, использующихся для сбора ЭСЭ-данных при криогенных температурах.⁴⁶ Во-первых, ограничения, обусловленные размерами криостата, потребовали применения коаксиального кабеля, а не волновода для передачи СВЧ-импульса резонатору. Во-вторых, данный резонатор представляет собой модифицированный резонатор стационарного ЭПР, заполненный кварцем, который сконструирован так, чтобы вместить воронку с образцом примесь-гелиевого конденсата.

Для того чтобы облегчить широкополосное возбуждение короткими импульсами, к тонким штырям, выступающим из латунного основания, эпоксидным клеем было приклеено хромированное кварцевое кольцо. Регулируя положение кольца, можно настраивать добротность резонатора. Установлено, что эффективное детектирование модуляции огибающей спада сигнала ЭСЭ, обусловленной влиянием ядер дейтерия, возможно при $Q \sim 700$. Более подробно эта методика описана ниже. Для данного спектрометра длительность 90-градусного импульса составляла 40 нс. В-третьих, сигналы на выходе спектрометра регистрируются стробоскопическим осциллографом, а не «бокс-карр»-интегратором. Интегрируя лишь узкий фрагмент сигнала эха вблизи его пика, можно восстановить информацию о модуляции спада сигнала ЭСЭ, получаемую стандартным методом «бокс-карр». Для двухимпульсных ЭСЭ-экспериментов сигнал эха может быть разделен на временные интервалы; в таком случае можно применить алгоритм фазовой коррекции, предложенный в работе⁴⁷. Это позволяет учесть тот факт, что фазы модуляционных гармоник изменяются во время регистрации каждого сигнала, и таким образом обеспечить вклад всего зарегистрированного эха в спад модуляции (тем самым улучшить отношение сигнал/шум).

2. Исследование туннельных реакций обмена изотопов водорода в кластерах, образующих примесь-гелиевые конденсаты, методом стационарного ЭПР

Исследования примесь-гелиевых конденсатов, образующихся при введении изотопов водорода в сверхтекучий гелий, представляют особый интерес, поскольку при этом возможно обнаружение различных квантовых явлений. В качестве примера можно привести наблюдение низкотемпературных туннельных химических реакций обмена между атомами и молекулами изотопов водорода в примесь-гелиевых конденсатах. Первые такие исследования были проведены в СССР^{10,19} — методом стационарного ЭПР изучали эффективность стабилизации атомов водорода и дейтерия в примесь-гелиевых конденсатах, используя смеси газообразных водорода, неона и гелия, дейтерия и гелия, а также водорода, дейтерия и гелия. В отличие от более ранних работ было показано, что достичь локальных концентраций атомов водорода и дейтерия $\sim 1\%$ несложно. Однако не удалось исследовать зависимость концентрации стабилизированных атомов от времени.

В Корнелльском университете был выполнен цикл работ^{44,48–51} по изучению кинетики туннельных реакций обмена между атомами и молекулами изотопов водорода в кластерах методом стационарного ЭПР в X-диапазоне. С помощью этого метода можно исследовать зависимость концентрации атомов водорода и дейтерия от времени в ходе туннельной реакции обмена и получать информацию об изменениях окружения этих атомов.

Вначале была изучена кинетика туннельных реакций отдельно для каждого из двух изотопов водорода. Спектры ЭПР атомарного водорода и дейтерия в образцах с исходными составами газовых смесей $\text{H}_2:\text{Ne}:\text{He} = 1:4:100$ и $\text{D}_2:\text{He} = 1:20$ приведены на рис. 3. Каждая из основных линий ЭПР атома водорода находится в окружении двух спутных линий (по одной с каждой стороны). Спутные линии отвечают запрещенным переходам с переворотом электронного спина и одновременным переворотом спина протона соседней молекулы ортоводорода. При моделировании спектра ЭПР каждый сигнал атомов H представляли суммой трех линий гауссовой формы (центральная линия и две симметричные спутные линии). Отношение интенсивностей спутной и основной линий, определенное при моделировании, составляет 0.2. Величина расщепления

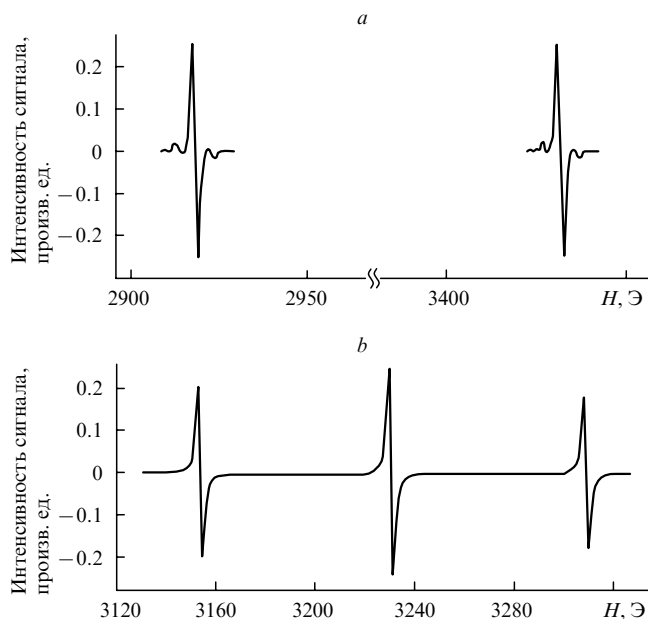


Рис. 3. Производные сигналов стационарного ЭПР атомарного водорода в примесь-гелиевом конденсате, приготовленном из газовой смеси состава $\text{H}_2 : \text{Ne} : \text{He} = 1 : 4 : 100$ (а), и атомарного дейтерия в примесь-гелиевом конденсате, приготовленном из газовой смеси состава $\text{D}_2 : \text{Ne} = 1 : 20$ (б).

Спектры ЭПР записаны при 1.35 К.

между основной и спутными линиями (4.5 ± 0.1 Гс) согласуется с переворотом спина протона в магнитном поле с индукцией 3 кГс. Поскольку ядерный магнитный момент дейтрона мал, соответствующее расщепление для взаимодействия электронного и дейтронного спинов составляет всего лишь 0.7 Гс. Наблюдать такое расщепление в описываемых экспериментах невозможно, поскольку ширины основных линий ЭПР равны ~ 2 Гс, а слабые спутные линии на фоне широких основных линий не видны.

Анализ спутных линий спектров образцов смешанного состава, содержащих атомы Н и D, убедительно доказал, что большая часть атомов водорода и дейтерия находится в составе кластеров H_2 и/или молекул дейтериевого водорода HD , а не изолирована в виде отдельных атомов, разделенных слоями твердого гелия. Поэтому при использовании примесь-гелиевых твердых образцов предоставляется уникальная возможность количественного исследования кинетики туннельных реакций изотопов водорода в нанокластерах. При сравнении результатов таких экспериментов с результатами аналогичных исследований для объемных твердых смесей изотопов водорода можно ожидать проявления различных эффектов вследствие большой площади поверхности кластеров.

Отношение интенсивностей спутных линий и соответствующих основных линий пропорционально числу протонов, окружающих стабилизированный атом, и сильно зависит от расстояния между атомами и протонами соседних молекул⁵²

$$\frac{I_{\text{sat}}}{I_{\text{main}}} = \frac{3}{20} \left(g_e \frac{\beta_e}{H_0} \right)^2 \langle r^{-6} \rangle N. \quad (9)$$

Здесь g_e — g -фактор электрона, β_e — магнетон Бора, H_0 — приложенное магнитное поле, r — расстояние от атома до протона соседней молекулы, N — число таких протонов. Имея обоснованную оценку числа молекул ортоводорода,

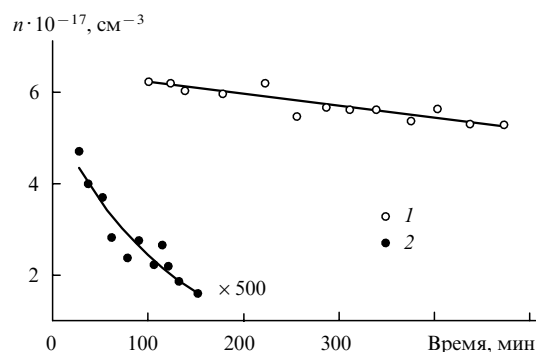


Рис. 4. Зависимость от времени концентрации атомарного дейтерия, полученного из газовой смеси состава $\text{D}_2 : \text{Ne} = 1 : 20$ (1), и атомарного водорода, полученного из газовой смеси состава $\text{H}_2 : \text{Ne} : \text{He} = 1 : 4 : 100$ (2), в примесь-гелиевых конденсатах, выдержанных при 1.35 К.⁴⁹

окружающих стабилизированный атом, можно определить среднее расстояние между данным атомом и молекулами. Более того, если известна зависимость этого отношения от времени в ходе химической реакции, можно оценить изменение количества молекул ортоводорода в окружении данного атома.

Зависимости средней концентрации атомов Н в образце $\text{H} - \text{H}_2 - \text{Ne} - \text{He}$ и средней концентрации атомов D в образце $\text{D} - \text{D}_2 - \text{Ne}$ от времени при 1.35 К. представлены на рис. 4. В первый образец потребовалось добавить неон, поскольку, в отличие от образца $\text{D}_2 - \text{Ne}$, конденсат $\text{H}_2 - \text{Ne}$ не имеет низкую плотность и не оседает на дно ячейки.

Выше было отмечено, что движущей силой миграции изолированных атомов являются туннельные реакции обмена. Относительно быстрая миграция атома водорода, обусловленная протеканием туннельной реакции (1), приводит к рекомбинации атомов водорода с образованием H_2 . Этим обусловлено быстрое уменьшение содержания атомов водорода в образце при 1.35 К.

Снижение концентрации атомов Н (n) со временем (t) при постоянной температуре образца описывается уравнением¹⁵

$$\frac{dn}{dt} = -2k_{\text{H}}(T)n^2. \quad (10)$$

Таким образом, экспериментально наблюдаемая зависимость переменной $1/n$ от времени должна быть линейной с тангенсом угла наклона, равным $2k_{\text{H}}(T)$. Характеристическое время 50%-го уменьшения концентрации ($\tau_{1/2}$) описывается уравнением

$$\tau_{1/2} = \left[2k_{\text{H}}(T)n_{\text{H,loc}} \right]^{-1}, \quad (11)$$

где $n_{\text{H,loc}}$ — начальная локальная концентрация атомов Н. Средняя концентрация атомов Н в начале измерений $n_{\text{H,av}}$ составляет $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (см. рис. 4). Поскольку кластеры H_2 и кластеры Ne образуются раздельно (см. выше), можно предположить, что плотность молекул H_2 в образцах $\text{H} - \text{H}_2 - \text{Ne} - \text{He}$ приблизительно равна плотности D_2 в образцах $\text{D}_2 - \text{Ne}$,²¹ т.е. $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что более чем на два порядка ниже плотности твердого H_2 ($2.4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$). Это означает, что локальная концентрация атомов Н в кластерах, формирующих образец, на два порядка превышает их среднюю концентрацию и составляет 10^{17} см^{-3} . Характеристическое время уменьшения концентрации атомов Н вдвое (см. рис. 4) равно 150 ± 20 мин. Определенная по уравнению (11) константа скорости рекомбинации атомов Н в твердом H_2

при 1.35 K равна $5.5 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Такое значение больше величин, найденных для объемных образцов молекулярного водорода исследователями из Японии¹⁸ ($k_H = (4.4-5.9) \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при 1.9–4.2 K) и России^{8,15} ($k_H = 2.7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при 1.35 K). Полученный результат может быть обусловлен более высокой подвижностью атомов H на поверхности кластеров или их неравномерным распределением по объему кластеров.

Значительно более высокую стабильность атомов D объясняют тем, что их миграция в молекулярном дейтерии по реакции (2) протекает существенно медленнее. Уменьшение концентрации атомарного дейтерия со временем также описывается уравнением (10). Начальная локальная концентрация атомов D ($n_{D, \text{loc}}$) составляет $6.25 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а характеристическое время $\tau_{1/2} = 2500 \pm 500$ мин. Применив соотношение

$$k_D = \frac{1}{2} \tau_{1/2} n_{D, \text{loc}},$$

получим

$$k_D(1.35 \text{ K}) = 5 \cdot 10^{-26} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1};$$

это значение качественно согласуется с оценкой¹⁵ для твердого D₂ ($k_D = 4 \cdot 10^{-26} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при 4.2 K), но больше значения $k_D = 3.3 \cdot 10^{-27} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, опубликованного в работе¹⁷.

Совершенно иное поведение атомов водорода и дейтерия наблюдали⁴⁹ в примесь-гелиевых конденсатах, содержащих помимо атомов водорода и дейтерия молекулы H₂ и D₂. Спектры ЭПР атомарного водорода и дейтерия, присутствующих в образце, приготовленном из газовой смеси состава H₂:D₂:He = 1:4:100, приведены на рис. 5. Каждая линия ЭПР дейтерия и водорода находится в окружении двух спутных линий, расположенных симметрично относительно основной. Спутные линии были отнесены к запрещенным переходам с переворотом спина электрона и одновременным переворотом спина протона в ближайшей молекуле HD или ортоводорода. Показан также запрещенный переход, ассоциируемый с переходами между уровнями СТС атомарного водорода.

Для приготовления примесь-гелиевых H₂–D₂–He-конденсатов использовали различные газовые смеси.^{44,49} Сразу же после приготовления во всех образцах наблюдали преобладание количества атомов H над количеством атомов D по сравнению с тем, что следовало ожидать с учетом соотношения H₂:D₂ в исходных газовых смесях. Зависимости долей атомов H и D от относительной концентрации H₂ в газовых смесях H₂–D₂, использованных для приготовления образцов, представлены на рис. 6. Увеличение концентрации атомарного водорода на начальной стадии приготовления образцов объясняли протеканием быстрой туннельной реакции обмена (3), приводящей к сильному уменьшению числа атомов D и соответствующему увеличению числа атомов H, с характерным временем ~ 1 мин. В течение этой реакции большинство молекул H₂, ближайшими соседями которых в образце были атомы D, превращаются в HD. Значение константы скорости данной реакции, полученное в теоретической работе¹², равно $3.56 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Недавно эта туннельная реакция в объемных твердых смесях HD–D₂ и D₂–H₂ была исследована экспериментально⁵³ в температурном диапазоне 4–8 K. Реакции инициировали УФ-фотолизом (30 с) молекул DI, предварительно введенных в смеси, и затем измеряли изменение интенсивностей линий ЭПР атомов H и D во времени. Интенсивность линии ЭПР атомов D, полученных при фотолизе, уменьшалась, а линии ЭПР атомов H увеличивалась. Изменение концентраций атомов D и H со временем можно описать, используя представления о быстрых и медленных процессах. Быстрый процесс, который практически полностью завершается в течение

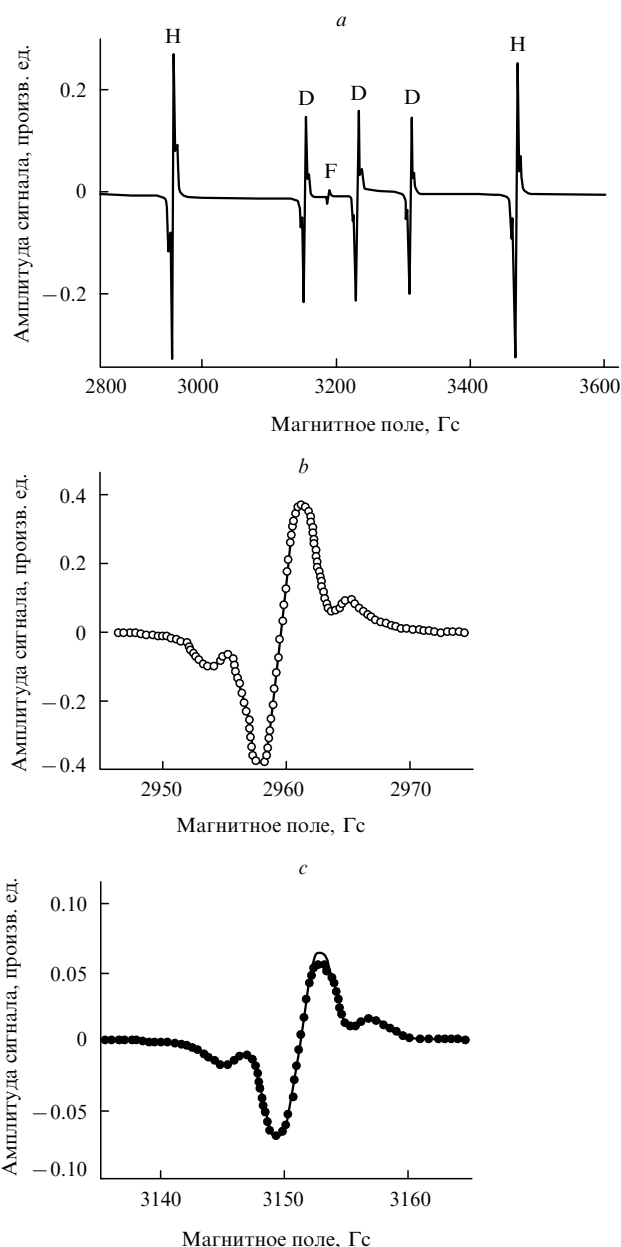


Рис. 5. Производная сигнала стационарного ЭПР образца примесь-гелиевого конденсата, приготовленного из газовой смеси состава H₂:D₂:He = 1:4:100 (a), и типичный вид производных сигналов ЭПР для низкопольной линии СТС атомарного водорода (b) и дейтерия (c) в увеличенном масштабе.

Разрешенные ЭПР-переходы между уровнями сверхтонкой структуры (СТС) атомарного водорода и дейтерия обозначены H и D соответственно; запрещенный ЭПР-переход между уровнями СТС атомарного водорода обозначен F. Показаны линии, отвечающие разрешенному переходу, и спутные линии. Линии на рис. b и c — результат моделирования сигналов суммой трех линий гауссовой формы.⁴⁹

300 с после фотолиза, ассоциируют с реакцией (3). Константы скорости этой реакции в твердых смесях HD–H₂ и D₂–H₂ при 4.1 K соответственно равны $(2.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-25}$ и $(5.0 \pm 1.1) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, что очень близко к данным теоретического исследования¹². Эти результаты являются убедительным доказательством важной роли, которую играют туннельные реакции обмена в твердых смесях изотопов водорода.

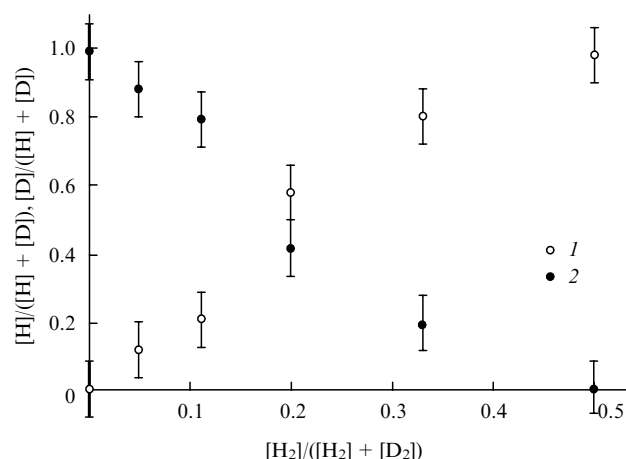


Рис. 6. Зависимости относительных содержаний атомов Н (1) и D (2) в образцах HD–D₂–He от относительной концентрации H₂ в газовых смесях H₂–D₂, использованных для приготовления образцов.

Концентрацию в каждой точке определяли сразу после приготовления образца.

При наблюдении изменения концентрации атомов Н и D в примесь-гелиевых конденсатах в течение 2–40 ч обнаружено дальнейшее увеличение концентрации атомарного водорода. В конденсируемом газе присутствовали молекулы дейтерия и водорода, поэтому удалось получить примесь-гелиевые конденсаты, содержащие атомы водорода и дейтерия, а также молекулы водорода, дейтерия и дейтероводорода. Графики, представленные на рис. 7, наглядно иллюстрируют зависимость от времени концентраций атомарного водорода и дейтерия, полученных из различных исходных газовых смесей.⁴⁹ Несмотря на более высокую концентрацию D₂ по сравнению с концентрацией H₂ в образце, полученном из исходной газовой смеси состава H₂:D₂:He = 1:2:60, концентрация атомов дейтерия в нем почти на два порядка меньше концентрации атомарного водорода, и концентрация D уменьшается быстрее (рис. 7,а). Эти результаты сильно отличаются от данных, полученных в Корнелльском университете⁴⁹ при исследовании примесь-гелиевых конденсатов H₂–Ne–He, не содержащих дейтерия, в соответствии с которыми рекомбинационная гибель атомов водорода происходила значительно быстрее. Большую стабильность атомов Н в дейтероводородных образцах можно объяснить присутствием множества молекул D₂ и HD, что приводит к аномально медленной диффузии атомов Н в кластерах, а также частичной компенсацией расхода атомов водорода продуктами химических реакций (3) и (4).

Более того, последние данные также позволяют объяснить более быстрое уменьшение концентрации атомов дейтерия по сравнению с наблюдаемым в образце D–D₂–He (см. рис. 4). Действительно, на рис. 7,б доля атомов водорода почти не меняется; это означает, что в образце, полученном из смеси состава H₂:D₂:He = 1:4:100 появление атомов водорода в результате реакции (4) и их рекомбинационная гибель практически компенсируют друг друга. На рис. 7,с доля атомов водорода увеличивается со временем благодаря протеканию химических реакций. Высокое содержание молекул дейтерия в исходной газовой смеси состава H₂:D₂:He = 1:8:180 предопределяет возможность появления в образце большого числа атомарного дейтерия, что в результате туннельных реакций обмена приводит к эффективному образованию атомов водорода.

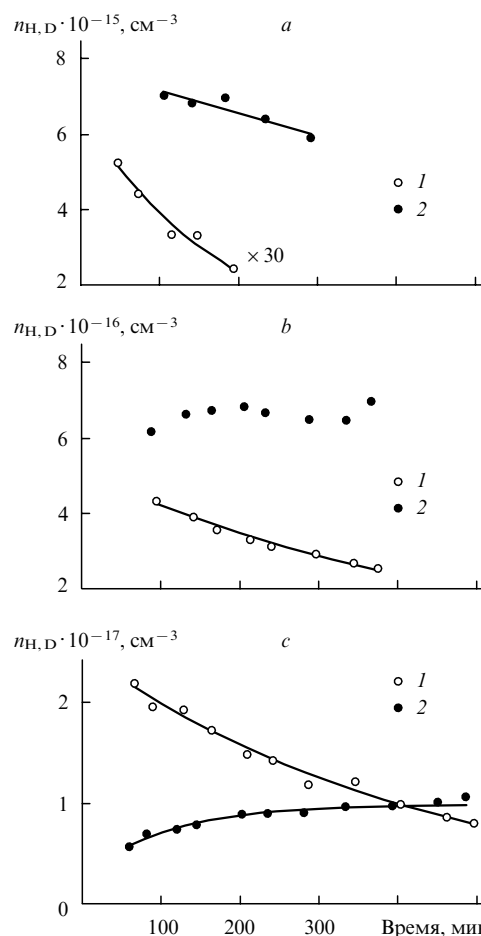


Рис. 7. Зависимость от времени концентрации атомарного дейтерия (1) и атомарного водорода (2) в различных примесь-гелиевых конденсатах при $T = 1.35 \text{ К}$.⁴⁹

Состав использованной газовой смеси H₂:D₂:He: а — 1:2:60, б — 1:4:100, в — 1:8:180.

Туннельные реакции обмена можно использовать для получения очень высоких концентраций атомарного водорода в конденсатах смешанного состава. Так, с целью определения состава, позволяющего получить наиболее высокую концентрацию атомов Н, были исследованы образцы, приготовленные с применением различных исходных газовых смесей.⁴⁴ На экспериментальном графике, представленном на рис. 8, приведены зависимости средних концентраций атомов Н и D в образцах, выдержанных в течение ~500 мин после приготовления, от относительной концентрации H₂ в исходной газовой смеси. Максимальная концентрация — порядка $(7.5 \pm 3.0) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ — найдена при использовании газовой смеси состава H₂:D₂:He = 1:4:100.

Стабильность образца, полученного из этой газовой смеси, была исследована в течение длительного времени при 1.35 К.⁵¹ Зависимость логарифма средней концентрации атомов Н и D в образце, синтезированном с использованием газовой смеси состава H₂:D₂:He = 1:4:100, приведена на рис. 9. Концентрация атомов Н оставалась постоянной в течение всего эксперимента, длившегося 40 ч. За это же время концентрация атомов D уменьшалась на 2.5 порядка от начального значения (10^{17} см^{-3}). В длительных экспериментах вследствие протекания реакции (4) наблюдались непрерывная убыль атомов D и образование атомов Н в конденсате HD–D₂–He. Зная скорость убыли атомов D,

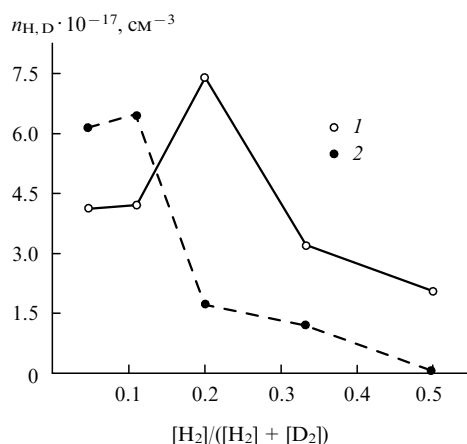


Рис. 8. Зависимости средней концентрации атомов H (1) и D (2) в примесь-гелиевых конденсатах от относительного содержания водорода в исходной газовой смеси.⁴⁴ Концентрацию в каждой точке определяли через 500 мин после приготовления образца.

можно оценить константу скорости этой реакции (k_{D-HD}) по уравнению

$$\frac{d[D]}{dt} = -k_{D-HD}[HD][D].$$

Значение $\tau_{1/2}$ атомов D определяли по тангенсу угла наклона к оси абсцисс графика, приведенного на рис. 9; это время оказалось равным $2.9 \cdot 10^4$ с. В предположении, что плотность примесного кластера близка к плотности твердого D_2 , найдена концентрация HD ($9.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) и константа скорости k_{D-HD} ($3.6 \cdot 10^{-27} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$). Приведенные значения согласуются с результатами, полученными для объемных образцов.²⁷

На примере образца HD–D₂–He исследованы зависимости отношения интенсивностей спутных и основных линий атомарных водорода и дейтерия от времени в течение

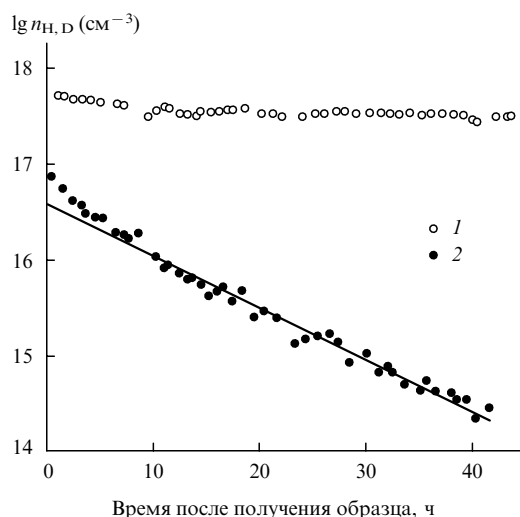


Рис. 9. Зависимости от времени логарифма средней концентрации атомов H (1) и D (2) в твердых образцах HD–D₂–He, погруженных в сверхтекучий гелий; $T = 1.35 \text{ K}$.⁵¹ Образец приготовлен из газовой смеси состава $H_2:D_2:He = 1:4:100$.

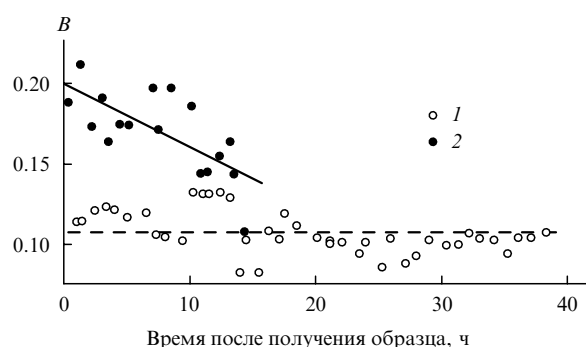


Рис. 10. Зависимости от времени отношения интенсивностей спутных и основных линий для атомов водорода (1) и дейтерия (2) в твердых смесях HD–D₂–He, выдержанных при 1.35 K.⁵¹ B — отношение интенсивности спутной линии к интенсивности основной линии.

туннельной реакции (4) (рис. 10). Обнаружено, что для атомов H это отношение, равное 0.11, остается почти постоянным в ходе реакции. Так, согласно уравнению (9), среднее число молекул HD, окружающих атомы H в образце, не меняется в течение эксперимента. Благодаря туннельной реакции (5) атом водорода может мигрировать к ближайшему узлу в твердой матрице и при этом встретить другой атом водорода, что может привести к рекомбинации и, как следствие, к уменьшению концентрации атомов водорода. Однако в работе¹² показано, что такой процесс должен быть примерно в 200 раз медленнее диффузии атомов H в матрице H₂ посредством туннелирования. Причины наблюдаемой стабильности атомов водорода в данном образце не установлены. Для дальнейшего изучения природы туннельных реакций необходимы дополнительные исследования ближайшего окружения стабилизированных атомов.

В противоположность сказанному выше отношение интенсивностей спутной и основной линий атомарного дейтерия за 14 ч уменьшилось с 0.2 до 0.14; таким образом, число молекул HD, окружающих атомы D, сократилось на 30%. Присутствие атомов дейтерия приводит к расходованию молекул HD и образованию H. Процесс затруднен тем, что атомы D занимают различные позиции, для которых число соседних молекул HD варьируется от 0 до 12. Заселенности этих позиций вначале описываются биномиальным распределением, причем отношение HD:D₂ среди ближайших соседей атомов дейтерия составляет 40:60. Время жизни атома D в данной позиции обратно пропорционально числу соседних молекул HD, поэтому с течением времени остаются только атомы D, находящиеся в позициях с меньшим числом молекул HD среди ближайших соседей, что и приводит к меньшим значениям отношения интенсивностей данных линий.

3. Исследования атомов водорода и дейтерия в кластерах, образующих примесь-гелиевые конденсаты, методом импульсного ЭПР

Метод стационарного ЭПР неэффективен, если линии в спектре сильно и неоднородно уширены из-за влияния соседних ядер и атомных радикалов. Как упоминалось выше, такое уширение затрудняет наблюдение спутных линий, отвечающих переходам с переворотом спина электрона и одновременным переворотом спина дейтрона соседней молекулы HD или D₂. Эти слабые взаимодействия можно изучать, используя стандартную методику импульсного ЭПР с рефокусировкой спинового эха.

В экспериментах, выполненных в Корнелльском университете,⁴⁵ был использован импульсный гомодинный спектрометр X-диапазона, разработанный для изучения атомов в примесь-гелиевых конденсатах. Для наблюдения сигналов ЭСЭ применяли основную импульсную последовательность $90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau$ — эхо с 90-градусным импульсом длительностью 40 нс. Для получения зависимости амплитуды сигналов ЭСЭ от времени задержки между парой импульсов (τ) значение τ варьировали от 460 нс до 12 мкс при постоянном времени восстановления (t) между приложенными последовательностями, равном 400 мс. Наиболее эффективным методом наблюдения запрещенных переходов, связанных с одновременной переориентацией электронного спина стабилизированного атома и ядерного спина дейтрона соседней молекулы, оказался метод ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation). Первые эксперименты были выполнены на образцах $D-D_2-He$, приготовленных из газовой смеси с отношением компонентов $D_2 : He = 1 : 20$.

На рис. 11 приведены экспериментальная зависимость амплитуды ЭСЭ от τ (спектр ESEEM), а также результаты моделирования для низкопольной линии CTC атома D. Интенсивность сигнала ЭСЭ монотонно уменьшалась, и наблюдалась сильная модуляция первой и второй гармоник ларморовой частоты дейтронов, обусловленная влиянием молекул, расположенных вблизи атомов D. Взаимодействие

дейтронов с приложенным магнитным полем значительно сильнее их взаимодействия с полем электронных спинов, поэтому ларморова частота дейтронов (~ 2 МГц) определяется приложенным магнитным полем. Амплитуда модуляции зависит от числа дейтронов, окружающих атомы D, расстояния до них от исследуемых атомов и пропорциональна произведению $I(I+1)$, где I — ядерный спин молекулы, взаимодействующей с атомом D. Поэтому амплитуда модуляции сигнала ESEEM для атомов, окруженных молекулами D_2 с $I = 2$ и 1, должна быть гораздо больше, чем для атомов, находящихся в окружении протонов (входящих в состав молекул $o-H_2$ и HD) с $I = 1/2$. Это различие особенно сильно выражено при низких температурах, потому что для основного состояния молекул D_2 значение ядерного спина $I = 2$, и конверсия в основное состояние происходит быстро вблизи атомов H и D, имеющих неспаренный электронный спин. В наших экспериментах не были обнаружены модуляционные эффекты, обусловленные наличием протонов в молекулах, окружающих атомы.

Сначала экспериментальные данные по эффекту ESEEM анализировали с использованием модели, разработанной для изучения атомов D в объемных образцах D_2 .³¹ Для моделирования сигналов ESEEM применяли стандартные теоретические методы, развитые для кристаллических систем с ориентационным разупорядочением.⁵⁵ В соответствии с этой моделью предполагается, что все возможные ориентации осей кристалла дейтерия (ГЦК-модификация) в образце относительно направления приложенного магнитного поля равновероятны. Спиновый гамильтониан содержит члены, описывающие электрон-ядерные (дипольные магнитные) и изотропное суперсверхтонкое взаимодействия. Последнее обусловлено контактным взаимодействием волновой функции электрона с волновыми функциями ядер атомов, входящих в состав ближайших соседних молекул. Межъядерным взаимодействием пренебрегали. В результате получили, что функция модуляции сигнала эха, вызванной присутствием нескольких ядер, окружающих электронный спин, представляет собой произведение функций модуляции, обусловленной влиянием каждого ядра.

Зависимость сигнала эха от времени τ моделировали соотношениями вида

$$E(\tau) = E_{\text{dec}}(\tau)E_b(\tau),$$

$$E_b(\tau) = \prod_{i=1}^5 \langle E_i(\tau) \rangle_{\theta}^{N_i},$$

$$E_{\text{dec}}(\tau) = Ae^{-\tau/T_2},$$

где член $E_{\text{dec}}(\tau)$ содержит характеристическое время T_2 экспоненциального спада сигнала ЭСЭ, а член $E_b(\tau)$ описывает модуляцию сигнала эха под влиянием N_i молекул, находящихся в пяти ближайших координационных сферах ($i = 1-5$), окружающих данный электронный спин. Функции модуляции $E_i(\tau)$ для каждой отдельной молекулы усредняют по всем ориентациям до выполнения операции умножения. Эта «нефизичная» особенность данной модели (весьма удобна при вычислениях и в случае слабых электрон-ядерных взаимодействий, например, если атомы водорода или дейтерия расположены в узлах замещения дейтериевой матрицы) приводит лишь к незначительным изменениям в предсказываемых сигналах эха.⁵⁶

При температуре жидкого гелия могут существовать молекулы как $o-D_2$, так и $p-D_2$, которые отвечают состояниям молекулы со значениями вращательных моментов $J = 0$ и 1 соответственно. Энергия $p-D_2$ на 85 К выше энергии $o-D_2$, однако переход $p-D_2 \rightarrow o-D_2$ запрещен. Дейтроны являются бозонами, поэтому произведение их пространственных и спиновых волновых функций должно быть сим-

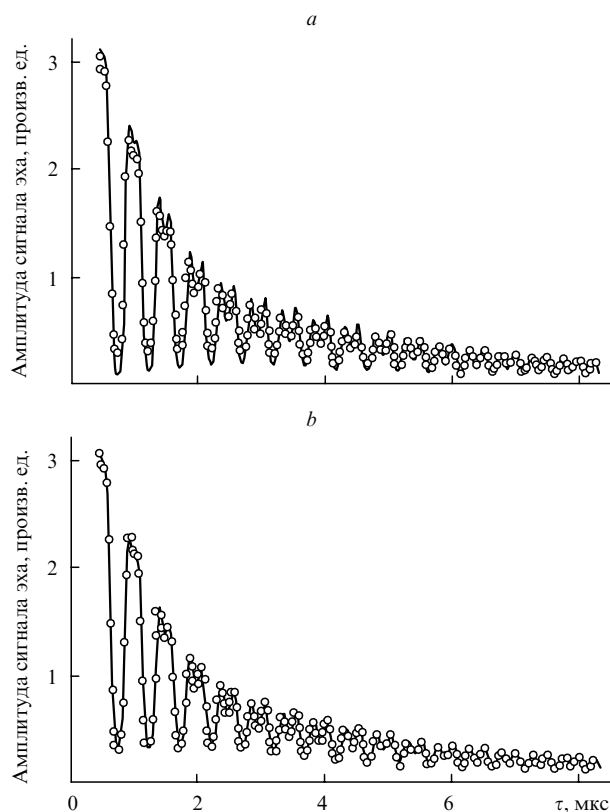


Рис. 11. Модуляция огибающей спада сигнала двухимпульсного ЭСЭ (низкопольная линия CTC атома D в дейтерогелиевом образце).⁵⁴

a — точки соответствуют каждой четвертой точке массива экспериментальных данных; линия — наилучшее приближение, полученное в рамках модели захвата атомов D внутри объема кластера.

b — точки соответствуют каждой четвертой точке массива экспериментальных данных; линия — наилучшее приближение, полученное в рамках модели захвата атомов D, как внутри, так и на поверхности кластера.

метричным относительно перестановки частиц. Тогда разрешенными являются состояния со значениями $I = 0$ и 2 для молекулы o-D_2 и с $I = 1$ для молекулы p-D_2 . Разность энергий состояний с $I = 0$ и 2 очень мала по сравнению с тепловой энергией kT ($T = 1.35\text{ K}$), поэтому заселенности данных состояний определяются вырождением каждого из них. Поскольку для состояний с $I = 2$ возможны пять ориентаций, а для состояний с $I = 0$ — единственная ориентация, то доли молекул o-D_2 в спиновых состояниях с $I = 2$ и 0 составляют $5/6$ и $1/6$ соответственно. Релаксация p-D_2 в o-D_2 катализируется градиентами магнитного поля, вызываемыми парамагнитными частицами, поэтому можно полагать, что все молекулы дейтерия в ближайших координационных сферах, окружающих атом дейтерия, являются молекулами o-D_2 . Поскольку молекулы с $I = 0$ не участвуют в магнитных взаимодействиях, необходимо определить число молекул каждого типа для всех координационных сфер. Например, для атома, находящегося в узле замещения ГЦК-решетки D_2 , первая координационная сфера (12 ближайших соседей) моделируется десятью частицами со спином $I = 2$, каждая из которых характеризуется частотой, равной ларморовой частоте дейтрона.

Используя свойства полиномов Чебышева второго рода, можно связать функцию модуляции ESEEM, обусловленной частицей с любым спином, с функцией модуляции, вызванной гипотетической частицей со спином $1/2$ (см.⁵⁷). А именно

$$E_i(\tau) = \frac{1}{2I+1} U_{2I}[V_i(\tau)],$$

где U_n — n -ый полином Чебышева второго рода, $V_i(\tau)$ — функция модуляции для частицы со спином $1/2$. Явный вид функции $V_i(\tau)$ следующий:

$$V_i(\tau) = \frac{K}{2} \left[1 - \cos(\omega_\alpha \tau) \right] \left[1 - \cos(\omega_\beta \tau) \right],$$

$$K = \left(\frac{B\omega_L}{\omega_\alpha \omega_\beta} \right)^2,$$

$$B = 3g_n \beta_n g_e \beta_e \frac{\cos \theta \sin \theta}{\hbar(r_i)^3},$$

$$\omega_L = g_n \beta_n H_0,$$

$$\omega_\alpha = \left[\left(\frac{A}{2} + \omega_L \right)^2 + \left(\frac{B}{2} \right)^2 \right]^{1/2},$$

$$\omega_\beta = \left[\left(\frac{A}{2} - \omega_L \right)^2 + \left(\frac{B}{2} \right)^2 \right]^{1/2},$$

$$A = g_n \beta_n g_e \beta_e \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{\hbar(r_i)^3} + 2\pi a_{\text{sup}},$$

где g_e и g_n — g -факторы электрона и ядерных спинов соответственно; β_e и β_n — магнетон Бора и ядерный магнетон соответственно; θ — угол между приложенным магнитным полем H_0 и вектором, направленным от радикала к молекуле; r_i — расстояние между электроном и i -ой координационной сферой; a_{sup} — константа изотропного суперсверхтонкого взаимодействия.

Данные, полученные для облученного твердого дейтерия с двумя наборами значений N_i и r_i , были использованы для подгонки величин a_{sup} и расстояния от атома до первой координационной сферы окружающих молекул (r_1).³¹ Один набор отвечал окружению узлов замещения в ГЦК-решетке

D_2 , а второй — окружению узлов внедрения.³¹ Предсказанные функции модуляции оказались различными — для узлов внедрения получена намного более глубокая модуляция благодаря более коротким расстояниям между ближайшими соседями. Очевидно, что атомы D находятся в узлах замещения. Численной подгонкой получено $r_1 = 3.6 \text{ \AA}$, что соответствует расстоянию между ближайшими соседями в ненапряженной решетке, и $a_{\text{sup}} = 70 \text{ кГц}$.

При применении описанной выше модели к исследуемому примесь-гелиевому конденсату получено плохое согласие с данными для образца $\text{D-D}_2\text{-He}$ (см. рис. 11,а). В случае примесь-гелиевых конденсатов справедливо предположение, что атомы стабилизированы не только внутри молекулярных кластеров, но и на их поверхности. Следуя этому предположению, экспериментальные данные по эффекту ESEEM моделировали произведением суммы двух убывающих экспонент на сумму двух осциллирующих модуляционных членов

$$E(\tau) = A \left[Q e^{-\tau/T_2} + (1 - Q) e^{-\tau/T_{2L}} \right] \left[b E_b(\tau) + (1 - b) E_s(\tau) \right],$$

где A , Q , T_{2Q} и T_{2L} — параметры спада сигнала эха, b — вес функций модуляции E_b и E_s .⁵⁴ Функция E_b моделирует сигнал ESEEM атомов D, находящихся внутри твердых кластеров и, как предполагается, занимающих узлы замещения в ГЦК-решетке молекулярного D_2 . Функция модуляции E_b , обусловленной атомами, расположенными внутри нанокластеров дейтерия, идентична функции модуляции (см. выше) атомов, заселяющих позиции замещения в объемном дейтерии. Функцию E_s получали с использованием той же модели, но заселенность каждой координационной сферы вокруг атома была уменьшена вдвое. Этот случай отвечает моделированию атомов D, находящихся на поверхности кластеров и контактирующих с гелием. При фиксированных значениях r_i и a_{sup} (их считали равными полученным при описании объемного дейтерия) функция модуляции содержала только один неизвестный параметр — отношение числа атомов, находящихся внутри кластеров дейтерия, к числу атомов на границе раздела кластер/гелий. Форма функции, описывающей спад сигнала эха, была найдена эмпирически, чтобы получить хорошее описание экспериментальных данных при малом числе параметров. Примечательно, что моделирование с использованием отдельных функций спада для «объемного» и «поверхностного» членов не улучшает результаты.

При использовании модифицированной модели получено хорошее описание данных по измерению эффекта ESEEM для двухимпульсного эха (см. рис. 11,б). Оказалось, что 50–60% от общего числа атомов находятся на границе раздела между кластерами D_2 и сверхтекучим жидким гелием.⁵⁴ Остальные атомы расположены в узлах замещения внутри кластеров. Результаты измерения методом импульсного ЭПР являются первым прямым свидетельством того, что большая доля атомных радикалов в примесь-гелиевых конденсатах находится на границах раздела кластер/гелий (впервые такая гипотеза была высказана в работе⁵⁸). С учетом этого можно предположить существование некоторого механизма, вызывающего преимущественное заполнение поверхности кластера атомами дейтерия, поскольку в результате случайного замещения молекул дейтерия атомами на границу раздела кластер/гелий в зависимости от размера кластера могло бы попасть лишь 10–20% атомов.

Измеряя сигналы ESEEM методом импульсного ЭПР, можно получить дополнительную информацию о дейтронах, окружающих атомы H и D в твердых смесях изотопов водорода, которую нельзя добыть методом стационарного ЭПР вследствие малой величины магнитного момента

дейтрона. Сигнал ESEEM, полученный при исследовании методом ЭПР атомов Н в конденсате $\text{HD}-\text{D}_2-\text{He}$, приготовленном из исходной газовой смеси состава $\text{H}_2:\text{D}_2:\text{He} = 1:4:100$, представлен на рис. 12,а. Для анализа данных по измерению эффекта ESEEM модель, использованную при изучении конденсата $\text{D}-\text{D}_2-\text{He}$, модифицировали таким образом, чтобы учесть присутствие молекул D_2 и HD в атомном окружении, причем соотношение молекул HD и D_2 считали подгоночным параметром. Долю атомов на поверхности принимали равной 55%, как и в случае конденсата D_2-He .⁵⁴ Наилучшее соответствие модельных расчетов сигналу ESEEM атомов Н (сплошная линия на рис. 12,а) было получено для конфигурации, в которой атомы Н окружены десятью молекулами дейтерия и двумя молекулами HD .⁵⁹ Сигналы ESEEM атомов Н, записанные в начале эксперимента и по истечении 6 ч, были идентичными. Следовательно, число молекул D_2 и HD в окружении атомов Н не менялось по мере протекания реакции. Это согласуется с результатами описанных ранее экспериментов, выполненных методом стационарного ЭПР, в которых амплитуды сателлитных линий оставались неизменными в течение всего эксперимента.⁵¹

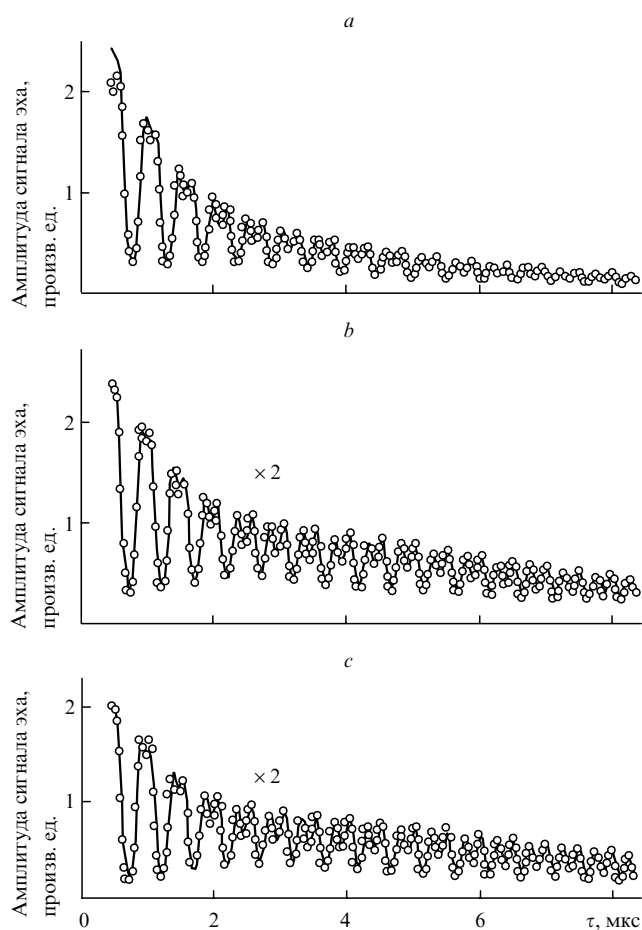


Рис. 12. Модуляция огибающей спада сигнала двухимпульсного ЭСЭ атомов Н и D в твердой смеси $\text{HD}-\text{D}_2-\text{He}$ при $T = 1.35 \text{ K}$; частота 8.93 ГГц.⁵⁹

а — график для низкочастотной компоненты СТС атомов Н при 2910.1 Гс; б, с — графики для низкочастотной компоненты СТС атомов D при 3105.5 Гс в начале эксперимента и через шесть часов соответственно. Сплошные линии — наилучшее описание экспериментальных данных, достигнутое в модельных расчетах (см. текст).

Данные измерений эффекта ESEEM для атомов D показывают, что их число уменьшается по мере протекания туннельной реакции (см. рис. 12,б,с). В соответствии с результатами моделирования сигналов ESEEM атомов D в конденсате $\text{HD}-\text{D}_2-\text{He}$, записанных в начале эксперимента (сплошная линия на рис. 12,б), внутри кластера атом D окружен девятью молекулами D_2 и тремя молекулами HD . С использованием этой же модели было найдено, что через шесть часов (см. рис. 12,с) окружение атома D состоит из десяти молекул D_2 и двух молекул HD . Это также хорошо согласуется с данными обсуждавшихся выше измерений, выполненных методом стационарного ЭПР, на основании которых был сделан вывод о том, что число протонов (и, таким образом, число молекул HD) в окружении атомов D уменьшается на $\sim 30\%$ спустя первые шесть часов после приготовления образца из газовой смеси состава $\text{H}_2:\text{D}_2:\text{He} = 1:4:100$.

В заключение отметим взаимно дополняющий характер получаемых методами стационарного и импульсного ЭПР сведений о ловушках и изменении окружения атомов, участвующих в низкотемпературных туннельных реакциях. Эта информация особенно важна для установления механизмов туннельных реакций атомарного водорода.

IV. Исследования поведения атомов водорода в твердых пленках H_2 при ультранизких температурах

При использовании упоминавшихся выше стандартных методов создания систем, содержащих изолированные в матрице атомы водорода, получались образцы с высокой степенью неоднородности и множественными дефектами. Такими методами можно получать лишь сильно разупорядоченные твердые образцы, в которых диффузия атомов обусловлена неоднородностями кристаллического поля.

Недавно был предложен новый метод ультрамедленного осаждения пленок твердого H_2 с изолированными в них атомами водорода.⁴² Известно, что спин-поляризованный газообразный атомарный водород ($\text{H}\downarrow$) можно стабилизировать при температурах, близких к абсолютному нулю (см. работу⁶⁰ и приведенные в ней ссылки). Атомы стабилизируются в ячейке, стенки которой покрыты пленкой сверхтекучего

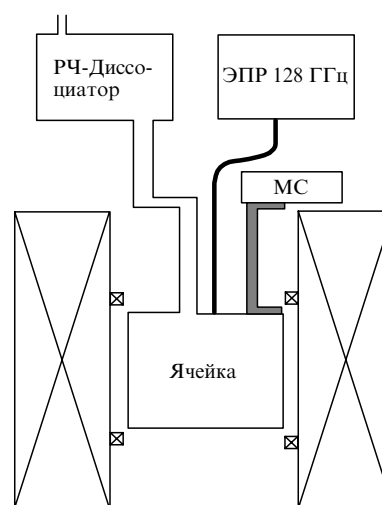


Рис. 13. Блок-схема установки для исследований атомов Н в твердом H_2 при ультранизких температурах.

МС — камера смещения рефрижератора растворения, работающего на смеси $^3\text{He}-^4\text{He}$.

чего гелия, прикладывая сильное магнитное поле. Пленка сверхтекучего гелия существенно замедляет адсорбцию атомов на стенках. Блок-схема типичной экспериментальной установки для изучения спин-поляризованного газообразного атомарного водорода $\text{H}\downarrow$ представлена на рис. 13. Атомарный газообразный водород получают в криогенном радиочастотном (РЧ) диссоциаторе, и атомы с направлением магнитного момента, совпадающим с направлением поля, втягиваются в ячейку с образцом, находящуюся в магнитном поле 4.6 Т. Типичный поток атомов на входе в ячейку (см. также рис. 14,а) составляет $\sim 2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. При непрерывной работе диссоциатора при температуре $\sim 350 \text{ мК}$ в ячейке можно достичь объемной плотности газа до $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Атомы $\text{H}\downarrow$ в двух нижних сверхтонких состояниях а и b (рис. 14,б) накапливаются в равных количествах. Даже в очень сильных магнитных полях ($> 10 \text{ Т}$) в образцах имела место рекомбинация атомов $\text{H}\downarrow$ с образованием молекулы H_2 вследствие существования канала трехчастичной рекомбинации. Образующиеся при этом молекулы адсорбируются на стенках экспериментальной камеры и медленно формируют под гелиевой пленкой слой твердого H_2 , который в

экспериментах с $\text{H}\downarrow$ помогает уменьшить скорость распада образца, обусловленного одночастичной ядерной релаксацией. Типичная скорость роста пленки твердого H_2 очень низка (0.5–1 молекулярный слой в час); она лимитируется главным образом эффективностью работы РЧ-диссоциатора.

Установлено, что атомарный водород попадает внутрь пленок твердого H_2 , покрывающих стенки ячейки.⁴² Механизм этого процесса неясен. Возможно, что молекулы появляются в газовой фазе в одном из высших вращательно-колебательных состояний⁶¹ и могут передавать свою энергию атомам при столкновениях. Энергия, полученная атомом в этом акте, может превышать потенциальный барьер проникновения атомов водорода в гелиевую пленку ($\sim 40 \text{ К}$); таким образом, атом может пробить пленку гелия и адсорбироваться на пленке твердого H_2 . Установлено, что атомы не проникают в ячейку в результате диффузии из диссоциатора вдоль пленки твердого H_2 , покрывающей поверхность наполнительной линии. При закрытии гидрозатвора в днище ячейки рост сигнала ЭПР атомов H прекращается.

Несмотря на то что данный метод осаждения пленок H_2 , содержащих атомы водорода, является очень медленным, он имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами получения подобных систем. Действительно, в системе отсутствуют какие-либо примеси, поскольку никакой другой газ, за исключением $\text{H}\downarrow$, не может существовать при температурах ниже 1 К. В диссоциаторе может образоваться малая примесь спин-поляризованного дейтерия ($< 10^{-4}$), однако она не может достичь ячейки; для этого ей необходимо пройти наполнительную линию длиной 0.5 м, но скорость рекомбинации дейтерия более чем в 1000 выше скорости рекомбинации водорода. Еще одно преимущество данного метода состоит в том, что скорость осаждения и средний поток энергии в систему настолько малы, что можно ожидать образования твердых кристаллов с минимальным количеством внутренних дефектов. В результате может сформироваться система, очень близкая к идеальной, для изучения квантовой диффузии и туннельных химических реакций.

Поскольку стабилизация $\text{H}\downarrow$ возможна лишь в сильных магнитных полях, образцы изучали методами высокочастотного ЭПР (частота 128 ГГц), а также ЯМР (частота 910 МГц) и ДЭЯР. Пленки H_2 , содержащие атомы H , создавались на поверхностях майларовой фольги и нижнего сферического зеркала (см. рис. 14,а), расположенных в пучностях резонатора Фабри–Перо, работавшего на ТЕМ₀₀₅-моду (более детальное описание экспериментальной установки приведено в работах^{43, 60}).

Спектр ЭПР атомов H в твердом H_2 в магнитном поле 4.6 Т состоит из двух линий, отстоящих друг от друга на 507 Гс, что обусловлено сверхтонким взаимодействием. В левой части рис. 15 (верхняя кривая) показаны записанные при $T \sim 350 \text{ мК}$ низкочастотная линия ЭПР атомов H в твердом H_2 и соответствующая линия ЭПР газообразного атомарного водорода, находящегося над пленкой. Для минимизации неоднородности магнитного поля или, наоборот, увеличения градиента магнитного поля и разрешения линий поглощения атомов, расположенных на поверхности майларовой фольги и нижнего зеркала, применяли специальные шиммирующие катушки. Интегралы обеих линий были равны, что свидетельствует об однородности пленочного покрытия на стенках ячейки с образцом. Регистрируя в одном эксперименте линии свободных атомов, находящихся в газовой фазе, и атомов, изолированных в матрице, можно получить полезную информацию о влиянии кристаллического окружения на величины g-фактора и константы сверхтонкого взаимодействия. Найдено, что линии ЭПР атомов H в твердом H_2 сдвинуты на $\sim 0.28 \text{ Гс}$ к центру спектра относи-

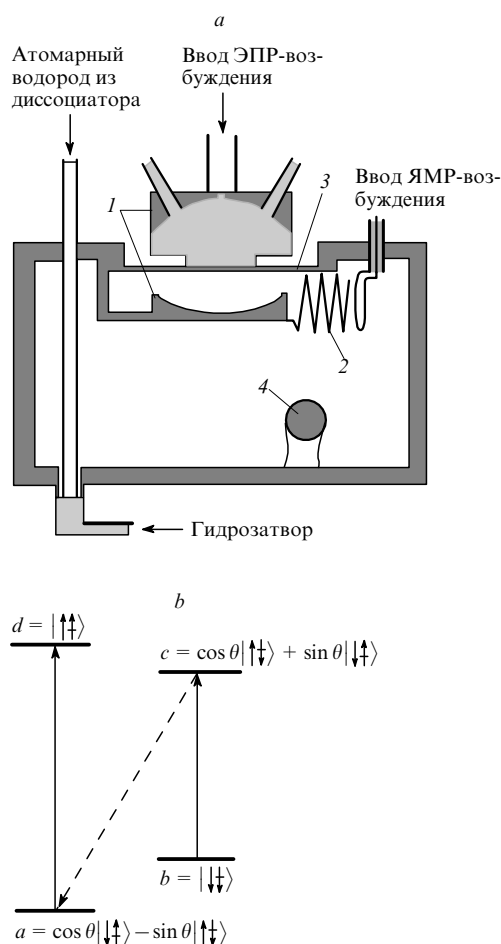


Рис. 14. Схема ячейки (а) и схема сверхтонких уровней для атома водорода в сильном магнитном поле (б).⁴²

а: 1 — резонатор Фабри–Перо, 2 — спиральный ЯМР-резонатор, 3 — майларовая фольга, 4 — кварцевые микровесы. б: стрелками обозначены проекции электронного и ядерного спинов. Величины углов θ определяют по уравнению $\text{tg} 2\theta = a/[h(\gamma_e + \gamma_p)H]$, где a — константа сверхтонкого взаимодействия, H — магнитное поле, γ_e и γ_p — гиромагнитные отношения электрона и протона соответственно.

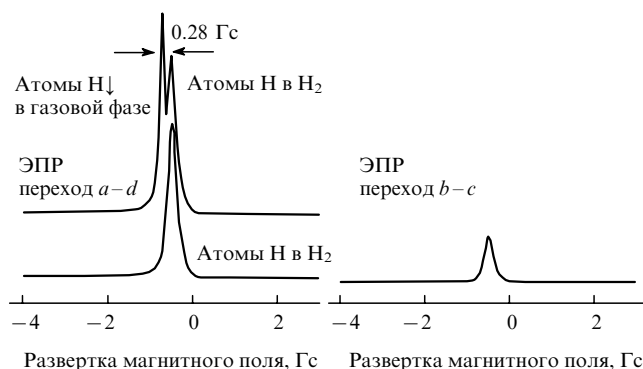


Рис. 15. Экспериментальные спектры ЭПР газообразного $\text{H}\downarrow$ и атомов H в твердой матрице H_2 .⁴² Спектр слева сверху: левый пик — линия атомов $\text{H}\downarrow$ (концентрация $\sim 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$), правый пик — линия атомов H в твердом H_2 ; в нижней части рисунка приведены спектры атомов H в твердом H_2 . Примечательно, что сигнал перехода $a-d$ сильнее сигнала перехода $b-c$.

тельно положения линий свободных атомов (см. рис. 15), причем величина сдвига одинакова для обеих линий. Таким образом, атомы в твердом образце характеризуются тем же значением g -фактора, которое было получено для атомов в газовой фазе, и несколько ослабленным сверхтонким взаимодействием.

Для управления заселенностями состояний a и b индуцировали ядерные спиновые переходы, прикладывая резонансное возбуждение к спиральному резонатору (909 МГц), расположенному близ края резонатора Фабри–Перо (см. рис. 14,а). Из-за малой концентрации атомов в образце и низкой чувствительности метода ЯМР прямое детектирование сигнала ЯМР от этих атомов件 невозможно. Однако его можно детектировать по изменению сигнала ЭПР, ассоциируемого с изменением заселенностей сверхтонких состояний. Для наблюдения спектров двойного резонанса разрешенный электронный переход $b-c$ насыщали большой мощностью, останавливая развертку магнитного поля в максимуме соответствующей линии поглощения атомов H в H_2 . Затем подавали РЧ-сигнал на спиральный ЯМР-резонатор и осуществляли свипирование по частоте, проходя частоту ядерного перехода $a-b$ (близ 909 МГц). По достижении условия

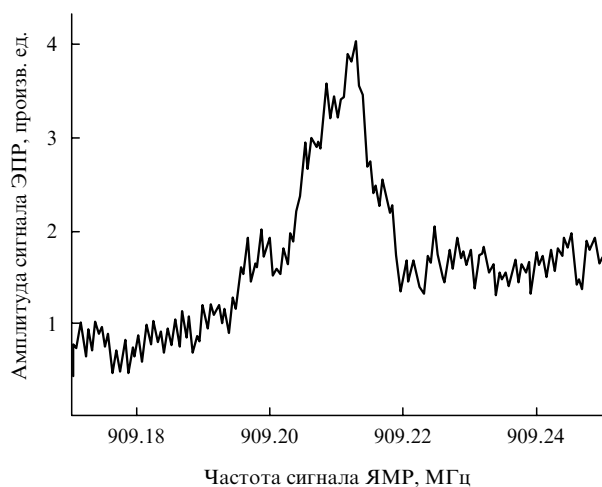


Рис. 16. Спектр ДЭЯР атомов водорода в твердом H_2 .⁴²

ядерного резонанса поглощенная мощность ЭПР возростала, поскольку атомы переходят из состояния a в состояние b (рис. 16). Разность между положением линии ДЭЯР атомов в кристалле H_2 и положением линии свободных атомов дает изменение константы сверхтонкого взаимодействия — 1320(10) кГц. Такая величина уменьшения константы сверхтонкого взаимодействия относительно ее величины для свободных атомов дает основание предположить, что атомы расположены в узлах замещения. В таком случае эффект ван-дер-ваальсова притяжения к соседним молекулам доминирует над эффектом отталкивания Паули.⁶²

Сходный вывод был сделан исследователями из Японии,³⁰ изучавшими методом ДЭЯР образцы H_2 с атомарным водородом, полученные другим способом. Примечательной особенностью спектров ДЭЯР пленок H_2 с атомами H , выращенных методом медленного осаждения,⁴² является необычно малая ширина перехода ЯМР (~ 15 кГц), что свидетельствует о высоком качестве кристаллов H_2 , полученных по этой методике.

Еще одной интересной особенностью, обнаруженной в экспериментах с атомами водорода в пленках H_2 ,⁴² является очень высокая стабильность этих атомов по отношению к рекомбинации (рис. 17) при температурах ниже 150 мК. В этом температурном диапазоне убыль атомов H не была зарегистрирована в течение как минимум двух недель. Медленное снижение концентрации атомов H наблюдали при 300 и 480 мК. Температурные зависимости констант скорости рекомбинации, полученные в описываемых экспериментах, и данные экспериментов, выполненных ранее при более высоких температурах, а также результаты теоретических расчетов представлены на рис. 18. Установлено, что при $T < 0.9$ К константы скорости рекомбинации k_{H} , равные $1.5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ при 300 мК и $3 \cdot 10^{-25} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ при 480 мК, значительно меньше как величин, предсказываемых теорией,^{7,63} так и определенных в ранее выполненных экспериментах⁸ при $1.35 < T < 4.2$ К. Однако при самой высокой температуре экспериментов⁴² (900 мК) константа скорости значительно возросла, и получено хорошее согласие с результатом экстраполяции найденных ранее значений. Вследствие крайне незначительной рекомбинации при минимальных температурах, достигнутых в описанных выше экспери-

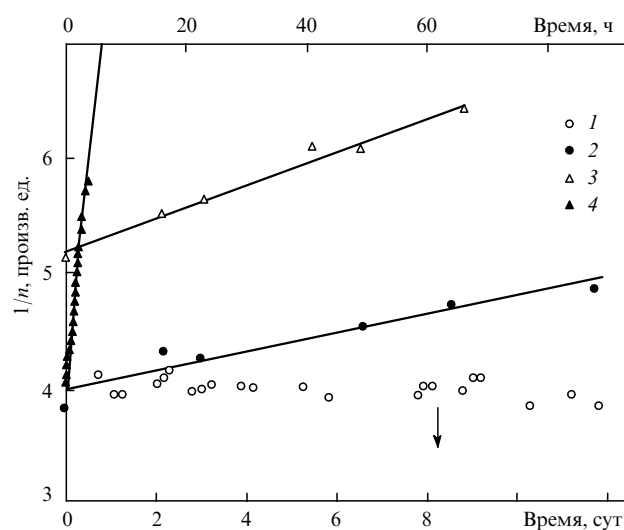


Рис. 17. Изменение концентрации атомов H в твердом H_2 при различной температуре.⁴² T , мК: 1 — 150, 2 — 300; 3 — 480, 4 — 900. Ось абсцисс: для точек 1 — нижняя, для 2–4 — верхняя.

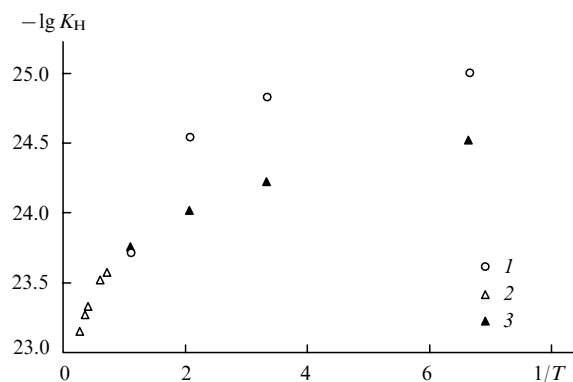


Рис. 18. Температурная зависимость логарифма константы скорости рекомбинации атомов Н в твердом Н₂. 1 — экспериментальные данные,⁴² полученные при $T < 1$ К; 2 — экспериментальные данные,⁸ полученные при $1.3 < T < 4.2$; 3 — расчет⁷ для $T < 1$ К.

ментах, данная метастабильная система весьма перспективна для исследований при еще более низких температурах, поскольку влияние рекомбинационного нагрева будет мало.

Заселенностями низколежащих свертонких состояний можно управлять, насыщая ЭПР- или ЯМР-переходы большой мощностью. Насыщение перехода $b \rightarrow c$ с последующей релаксацией через частично запрещенный переход $a \rightarrow c$ (эффект Оверхаузера) приводит к перекачке атомов из состояния b в состояние a . Время релаксации перехода $a \rightarrow c$ атомов Н в пленках Н₂ оказалось равным ~ 3 с. Используя эффект Оверхаузера, можно в течение нескольких секунд осуществить полную перекачку состояния b в состояние a . Заселенности состояний a и b вновь можно выровнять, приложив резонансную мощность на частоте перехода $a \rightarrow b$. Восстановление отношения заселенностей n_a/n_b или поляризации

$$p = \frac{n_a - n_b}{n_a + n_b}$$

до равновесного значения контролируется ядерной релаксацией, которая, как оказалось, протекает очень медленно:

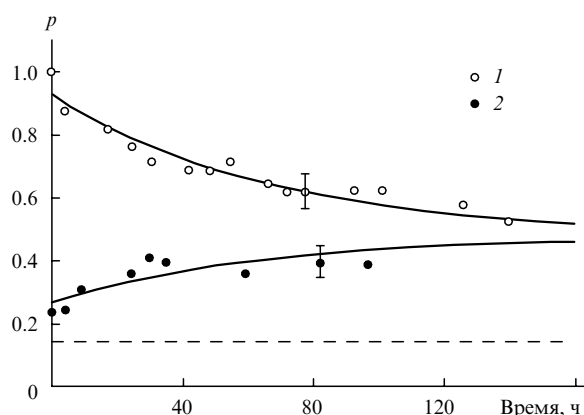


Рис. 19. Зависимость степени ядерной поляризации при 150 мК от времени после насыщения перехода $b \rightarrow c$ (1) и после частичного насыщения перехода $a \rightarrow b$ (2).⁴² Штриховая линия отсекает на оси ординат величину ядерной поляризации, соответствующую тепловому (больцмановскому) отношению $n_a/n_b = \exp(E_{a-b}/T)$ для $T = 150$ мК.

$t_{b \rightarrow a} \sim 60\text{--}80$ ч при $T = 150$ мК (рис. 19). Наиболее интригующим было экспериментальное наблюдение⁴² отличающихся от больцмановских заселенностей свертонких состояний b и a в условиях теплового равновесия. Отношение заселенностей обычно характеризуют величиной ядерной поляризации. Значение $p(t \rightarrow \infty) = 0.5(1)$ при $T = 150$ мК значительно превышает величину $p \approx 0.14$, которая получается с использованием больцмановской статистики $n_a/n_b = \exp(E_{a-b}/T)$, где $E_{a-b} \approx 43$ мК — разность энергий состояний a и b . Неравновесное отношение заселенностей, наблюдаемое в описываемых экспериментах, можно объяснить вероятным образованием бозе–эйнштейновского конденсата атомов водорода. Для полученных в работе значений концентраций атомов водорода ($n \sim 10^{18}$ см⁻³) это невозможно, если атомы равномерно распределены по кристаллу, поскольку их средняя плотность недостаточно высока, для того чтобы достичь квантового вырождения. Однако если в кристалле есть области с очень высокими локальными концентрациями атомов, в них может произойти бозе–эйнштейновская конденсация и система будет состоять из атомов двух видов — атомов, находящихся в областях с высокой концентрацией, и атомов в остальной части кристалла.

Оценка с использованием экспериментального значения отношения заселенностей n_a/n_b показала, что для атомов водорода с эффективной массой $3.5 m_H$ температура начала бозе–эйнштейновской конденсации составляет 0.2 К, что соответствует концентрации атомов водорода порядка $\sim 5 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Для достижения такой концентрации требуется мощный механизм, например разделение фаз, наблюдаемое в твердых смесях ³He–⁴He (см.^{64,65}) и потенциально возможное в твердых смесях о-Н₂–р-Н₂.^{66,67} Диффузию атомов Н посредством туннельных реакций обмена можно рассматривать как движение «квазивакансий», что приводит к широкой энергетической зоне и малой эффективной массе.⁶⁸ Можно представить, что фаза с повышенным содержанием атомов Н существует в малых пузырьках или слоях, окруженных фазой, обедненной атомами водорода.

V. Выводы и перспективы дальнейших исследований

Примесь-гелиевые конденсаты представляют собой высокопористые гелеобразные наноструктурированные материалы, каркас которых состоит из взаимосвязанных кластеров примеси с характеристическими размерами порядка 5–9 нм и низкой средней плотностью по объему образца — 10^{20} атомов (молекул) в 1 см³. Фактически примесь-гелиевые конденсаты состоят из наноразмерных кластеров. В одном кубическом сантиметре типичного образца примесь-гелиевого конденсата содержится значительное число ($\sim 10^{16}$) кластеров, каждый из которых состоит из $\sim 10^4$ молекул и 10–100 или большего числа стабилизированных атомов. Поэтому открывается возможность одновременного изучения большого числа нанореакторов, в которых протекают низкотемпературные химические реакции.

Кинетика туннельных реакций обмена изотопов водорода исследована в кластерах, погруженных в сверхтекучий гелий, при $T = 1.35$ К. Определены константы скорости различных реакций, а также изменения окружения атомов водорода и дейтерия, происходящие в результате этих реакций. Оказалось, что константы скорости реакций (2) и (4) в кластерах близки к таковым для объемных твердых образцов. В отличие от этого константа скорости реакции (1) в нанокластерах на порядок выше полученной для объемного твердого водорода. Возможно, рекомбинация атомов Н происходит в основном на поверхности кластеров. Анализ данных, полученных методом импульсного ЭПР, показал,

что 50–60% от общего числа стабилизированных атомов находятся на поверхности кластеров.

Реакции атомов изотопов водорода можно изучать при еще более низких температурах. Это помогло бы установить детали процессов туннелирования, происходящих при химических реакциях в твердой фазе. Необходимо продолжать изучение примесь-гелиевых конденсатов при ультранизких (10–20 мК) температурах. Очевидно, что на этом пути исследователи встретятся с серьезными проблемами технологического плана, связанными с модификацией методов приготовления примесь-гелиевых конденсатов с высоким содержанием стабилизированных атомов применительно к требованиям и ограничениям, накладываемым конструкцией рефрижераторов растворения, работающих на смеси изотопов гелия ^3He – ^4He . Тем не менее такие исследования являются весьма перспективными. При охлаждении образцов H – H_2 – He с высокой концентрацией стабилизированных атомов H до 10–20 мК возможна бозе–эйнштейновская конденсация атомов водорода.

Продемонстрирован новый подход к изучению кинетики рекомбинации атомов H при ультранизких температурах. Применение этого метода, который обычно используют в исследованиях спин-поляризованного газообразного водорода, также позволяет получать и изучать атомы H в тонких пленках твердого H_2 . Впервые изучена скорость рекомбинации атомов H в твердом H_2 в температурном диапазоне 0.15–0.9 К. Установлено, что значения констант скорости рекомбинации при этих температурах значительно меньше предсказываемых теорией. Более того, при 0.15 К стабильность атомов H оставалась очень высокой на протяжении двух недель наблюдения. Оказалось также, что при этой температуре заселенность самого низлежащего сверхтонкого состояния атомарного водорода много выше заселенности, ожидаемой из бальмановского распределения. Одним из объяснений этого факта является вероятность бозе–эйнштейновской конденсации атомов H в твердом H_2 . Такая конденсация вероятна при создании в твердом H_2 областей с высокой локальной концентрацией атомов H . Для подтверждения предположения о возможности бозе–эйнштейновской конденсации в данной системе необходимы дополнительные исследования температурной зависимости заселенностей низлежащих энергетических уровней атомов H .

Авторы благодарят Национальный научный фонд США (грант DMR-0 504 683), Национальное агентство по аэронавтике и космическому пространству США (грант NAG3-2871) и CRDF (грант RUP1-2841-CG-06) за поддержку до и в период написания данного обзора. Авторы благодарят Финскую Академию наук (грант 206109) и Фонд им. Вихури за поддержку программы научно-исследовательских работ в университете Турку. Один из авторов (Д.М.Ли) выражает благодарность Аспеновскому физическому центру за предоставление аудитории для интересных дискуссий. Авторы пользуются возможностью высказать слова благодарности Р.Е.Болтневу, С.И.Киселеву, П.Борбату, Ж.Фриду, Э.Мюллеру, В.Д.Кирюхину, Я.Ярвинену, Я.Ахосу и Э.Вехманену за вдохновляющее и плодотворное обсуждение данного материала.

Литература

1. C.K.Jen, S.N.Foner, E.L.Cochran, V.A.Bowers. *Phys. Rev.*, **104**, 846 (1956)
2. C.K.Jen, S.N.Foner, E.L.Cochran, V.A.Bowers. *Phys. Rev.*, **112**, 1169 (1958)
3. L.A.Wall, D.W.Brown, R.E.Florin. *J. Phys. Chem.*, **63**, 1762 (1959)
4. L.H.Piette, R.C.Rempel, H.E.Weaver, J.M.Flournoy. *J. Chem. Phys.*, **30**, 1623 (1959)
5. A.M.Bass, H.P.Broida. *Formation and Trapping of Free Radicals*. Academic Press, New York; London, 1960
6. А.Ф.Андреев, И.М.Лифшиц. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **29**, 1107 (1969)
7. Ю.Каган, Л.А.Максимов, Н.В.Прокофьев. *Письма в ЖЭТФ*, **36**, 204 (1982)
8. А.В.Ивлиев, А.Я.Катунин, И.И.Лукашевич, В.В.Скляревский, В.В.Сураев, В.В.Филиппов, Н.И.Филиппов, В.А.Шевцов. *Письма в ЖЭТФ*, **36**, 391 (1982)
9. H.Tsuruta, T.Miyazaki, K.Fueki, N.Azuma. *J. Phys. Chem.*, **87**, 5422 (1983)
10. Е.Б.Гордон, А.А.Пельменев, О.Ф.Пугачев, В.В.Хмеленко. *Письма в ЖЭТФ*, **37**, 282 (1983)
11. R.N.Porter, M.Karplus. *J. Chem. Phys.*, **40**, 1105 (1964)
12. T.Takayanagi, K.Nakamura, S.Sato. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1641 (1989)
13. T.Kumada. *Phys. Rev. B*, **68**, 052301 (2003)
14. M.Sharnoff, R.V.Pound. *Phys. Rev.*, **132**, 1003 (1963)
15. А.С.Исковских, А.Я.Катунин, И.И.Лукашевич, В.В.Скляревский, В.В.Сураев, В.В.Филиппов, Н.И.Филиппов, В.А.Шевцов. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **64**, 1085 (1986)
16. T.Miyazaki, K.-P.Lee, K.Fueki, A.Takeuchi. *J. Phys. Chem.*, **88**, 4959 (1984)
17. K.-P.Lee, T.Miyazaki, K.Fueki, K.Gotoh. *J. Phys. Chem.*, **91**, 180 (1987)
18. T.Miyazaki, N.Iwata, K.-P.Lee, K.Fueki. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3352 (1989)
19. Е.Б.Гордон, А.А.Пельменев, О.Ф.Пугачев, В.В.Хмеленко. *Физика низких температур*, **11**, 307 (1985)
20. E.P.Bernard, R.E.Boltnev, V.V.Khmelenko, V.Kiryukhin, S.I.Kiselev, D.M.Lee. *J. Low Temp. Phys.*, **134**, 169 (2004)
21. E.P.Bernard, R.E.Boltnev, V.V.Khmelenko, V.Kiryukhin, S.I.Kiselev, D.M.Lee. *Phys. Rev. B*, **69**, 104201 (2004)
22. А.В.Ивлиев, А.С.Исковских, А.Я.Катунин, И.И.Лукашевич, В.В.Скляревский, В.В.Сураев, В.В.Филиппов, Н.И.Филиппов, В.А.Шевцов. *Письма в ЖЭТФ*, **38**, 317 (1983)
23. T.Miyazaki, K.-P.Lee. *J. Phys. Chem.*, **90**, 400 (1986)
24. T.Miyazaki, S.Mori, T.Nagasaka, J.Kumagai, Y.Aratoño, T.Kumada. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 9403 (2000)
25. T.Kumada, S.Mori, T.Nagasaka, J.Kumagai, T.Miyazaki. *J. Low Temp. Phys.*, **122**, 265 (2001)
26. T.Kumada, M.Sakakibara, T.Nagasaka, H.Fukuta, J.Kumagai, T.Miyazaki. *J. Chem. Phys.*, **116**, 1109 (2002)
27. T.Kumada, K.Komagauchi, Y.Aratoño, T.Miyazaki. *Chem. Phys. Lett.*, **261**, 463 (1996)
28. T.Miyazaki, N.Iwata, K.Fueki, H.Hase. *J. Phys. Chem.*, **94**, 1702 (1990)
29. T.Miyazaki. *Chem. Phys. Lett.*, **176**, 99 (1991)
30. T.Kumada, N.Kitagawa, T.Noda, J.Kumagai, Y.Aratoño, T.Miyazaki. *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 755 (1998)
31. T.Kumada, T.Noda, J.Kumagai, Y.Aratoño, T.Miyazaki. *J. Chem. Phys.*, **111**, 10974 (1999)
32. J.Kumagai, T.Noda, T.Miyazaki. *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 8 (2000)
33. *Atom Tunneling Phenomena in Physics, Chemistry and Biology*. (Ed. T.Miyazaki). Springer-Verlag, Berlin, 2004
34. G.K.Ivanov, M.A.Kozhushner, L.I.Trakhtenberg. *J. Chem. Phys.*, **113**, 1992 (2000)
35. J.Z.H.Zhang, W.H.Miller. *J. Chem. Phys.*, **91**, 1528 (1989)
36. Е.Б.Гордон, Л.П.Межов-Деглин, О.Ф.Пугачев. *Письма в ЖЭТФ*, **19**, 103 (1974)
37. E.B.Gordon, V.V.Khmelenko, E.A.Popov, A.A.Pelmenev, O.F.Pugachev. *Chem. Phys. Lett.*, **155**, 301 (1989)
38. V.Kiryukhin, B.Keimer, R.E.Boltnev, V.V.Khmelenko, E.B.Gordon. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1774 (1997)
39. S.I.Kiselev, V.V.Khmelenko, D.M.Lee, V.Kiryukhin, R.E.Boltnev, E.B.Gordon, B.Keimer. *Phys. Rev. B*, **65**, 024517 (2002)
40. Е.Б.Гордон. *Докл. АН*, **378**, 156 (2001)
41. R.W.H.Webeler. *J. Chem. Phys.*, **64**, 2253 (1976)
42. J.Ahokas, J.Jarvinen, V.V.Khmelenko, D.M.Lee, S.Vasiliev. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 095301 (2006)

43. S. Vasiliev, J. Jarvinen, E. Tjukanov, A. Kharitonov, S. Jaakola. *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 94 (2004)
44. С.И.Киселев, В.В.Хмеленко, Е.Р.Бернард, Д.М.Лее. *Физика низких температур*, **29**, 505 (2003)
45. E.P. Bernard, V.V. Khmelenko, E. Vehmanen, P.P. Borbat, J.H. Freed, D.M. Lee. In *AIP Conference Proceedings 850: The 24th International Conference on Low Temperature Physics*. Orlando, Florida, 2005. P. 1659
46. W.E. Blumberg, W.B. Mims, D. Zuckerman. *Rev. Sci. Instrum.*, **44**, 546 (1973)
47. A.V. Astashkin, V.V. Kozlyuk, A.M. Raitsimring. *J. Magn. Reson.*, **145**, 357 (2000)
48. S.I. Kiselev, V.V. Khmelenko, C.Y. Lee, D.M. Lee. *J. Low Temp. Phys.*, **128**, 37 (2002)
49. S.I. Kiselev, V.V. Khmelenko, D.M. Lee. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 175301 (2002)
50. V.V. Khmelenko, S.I. Kiselev, D.M. Lee, C.Y. Lee. *Phys. Scr.*, **T102**, 118 (2002)
51. E.P. Bernard, R.E. Boltnev, V.V. Khmelenko, D.M. Lee. *J. Low Temp. Phys.*, **138**, 829 (2005)
52. G.T. Trammell, H. Zeldes, R. Livingston. *Phys. Rev.*, **110**, 630 (1958)
53. T. Kumada. *J. Chem. Phys.*, **124**, 094504 (2006)
54. E.P. Bernard, V.V. Khmelenko, E. Vehmanen, P.P. Borbat, J.H. Freed, D.M. Lee. In *AIP Conference Proceedings 850: The 24th International Conference on Low Temperature Physics*. Orlando, Florida, 2005. P. 372
55. W.B. Mims, J. Peisach, J.L. Davis. *J. Chem. Phys.*, **66**, 5536 (1977)
56. M. Iwasaki, K. Toriyama, K. Nunome. *J. Chem. Phys.*, **86**, 5971 (1987)
57. A. Ponti. *J. Magn. Reson.*, **127**, 87 (1997)
58. Е.Б.Гордон. *Физика низких температур*, **30**, 756 (2004)
59. V.V. Khmelenko, E.P. Bernard, E. Vehmanen, D.M. Lee. In *AIP Conference Proceedings 850: The 24th International Conference on Low Temperature Physics*. Orlando, Florida, 2005. P. 376
60. J. Jarvinen, J. Ahokas, S. Jaakkola, S. Vasilyev. *Phys. Rev. A*, **72**, 052713 (2005)
61. Y.M. Xiao, S. Buchman, L. Pollack, D. Kleppner, T.J. Greytak. *Phys. Rev. B*, **48**, 15744 (1993)
62. S.N. Foner, E.L. Cochran, V.A. Bowers, C.K. Jen. *J. Chem. Phys.*, **32**, 963 (1960)
63. Yu. Kagan, A.J. Leggett. *Quantum Tunneling in Condensed Media*. North-Holland, Amsterdam, 1992
64. D.O. Edwards, A.S. McWilliams, J.G. Daunt. *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 195 (1962)
65. V. Maidanov, A. Ganshin, V. Grigor'ev, A. Penzev, E. Rudavskii, A. Rybalko, Ye. Syrnikov. *J. Low Temp. Phys.*, **126**, 133 (2002)
66. H. Meyer. *Can. J. Phys.*, **65**, 1453 (1987)
67. H. Meyer. *Физика низких температур*, **24**, 507 (1998)
68. D.I. Pushkarev. *Centr. Eur. J. Phys.*, **2**, 420 (2004)

TUNNELLING CHEMICAL REACTIONS OF HYDROGEN ISOTOPES IN QUANTUM SOLIDS

V.V. Khmelenko, E.P. Bernard, S.A. Vasiliev, D.M. Lee

Department of Physics, Cornell University

14853 Ithaca, NY, USA, Fax +1(607)255-6428

Institute of Energy Problems for Chemical Physics (Branch), Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(496)680-3573

Department of Physics, University of Turku

20014 Turku, Finland, Fax +358(2)333-6370

The kinetics of tunneling reactions of hydrogen isotopes in solid molecular nanoclusters immersed in superfluid helium and the changes in the environment of the atoms during these reactions are reviewed. According to pulse electron spin resonance studies, a very large fraction (50–60%) of the total number of stabilized atoms reside on the surfaces of the nanoclusters. The results of the studies on the recombination and exotic behaviour of hydrogen atoms in a solid molecular hydrogen matrix at ultralow temperatures (0.15–0.9 K) are also discussed.

Bibliography — 68 references.

Received 29th May 2007