

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА В ТВЕРДОМ $H_2$ ПРИ $1,5\text{ К} < T < 5,5\text{ К}$

*А.Я.Катунин, И.И.Лукашевич, С.Т.Орозмаматов,  
В.В.Скляревский, В.В.Сураев, В.В.Филиппов,  
Н.И.Филиппов, В.А.Шевцов*

Найдено, что в твердой смеси  $H + H_2$  идет процесс рекомбинации второго порядка. При  $T > 4,5\text{ К}$  константа скорости рекомбинации  $K(T) \sim \exp(-E_a/kT)$  и  $E_a = 107 \pm 10\text{ К}$ . Поведение  $K(T)$  в области  $1,5\text{ К} < T < 4,3\text{ К}$  по-видимому соответствует неклассическому характеру диффузии атомов  $H$  в  $H_2$ .

В последние годы возник интерес к исследованиям стабилизации атомарного водорода в твердых инертных матрицах [1 — 3]. Система примесных атомов  $H$  в твердом  $H_2$  привлекает к себе внимание тем, что она является системой типа "квантовая примесь в квантовом кристалле" и поэтому в ней могут проявляться свойства квантовых кристаллов, например, квантовая диффузия [4 — 6].

В настоящей работе впервые исследован процесс рекомбинации атомарного водорода в твердой  $H_2$ -матрице в зависимости от температуры матрицы. Регистрация атомов  $H$  в  $H_2$  проводилась с помощью ЭПР спектрометра трехсантиметрового диапазона [7].

Пучок смеси атомов и молекул водорода, образованный в ВЧ диссоциаторе, транспортировался по кварцевой трубке в высоковакуумную зону гелиевого криостата и конденсировался на поверхности монокристалла сапфира, охлажденного до  $T = 1,5\text{ К}$  и расположенного внутри СВЧ резонатора ЭПР спектрометра. Там же был помещен калибровочный образец  $Mn^{2+}$  в  $MgO$  с известным количеством спинов. Таким образом установка позволяла регистрировать количество атомов  $H$  в  $H_2$ -матрице и его изменение во времени путем измерения спектров ЭПР атомов  $H$ .

Процедура экспериментов была следующей. В течение 10 мин проводилась конденсация смеси " $H + H_2$ " на подложку, температура которой при этом составляла около 2 К, после чего поступление пучка прекращалось и начинались измерения с созданным образцом " $H + H_2$ ". (Необходимо отметить, что в течение времени высаживания амплитуда сигнала ЭПР атомов водорода возрастала линейно, что свидетельствует об однородном распределении атомов  $H$  в матрице  $H_2$ ).

Для каждого образца проводились измерения одной (а в ряде опытов и обоих) из линий СТС спектра ЭПР атомов водорода через равные интервалы времени. Ширина линий ( $\sim 1,5\text{ Гс}$ ) не изменялась в течение измерений. Поэтому амплитуда сигнала  $A_H$  пропорциональна числу атомов  $H$ , а так как количество молекул остается практически не-

изменным, то и концентрации атомов Н в образце  $n_{\text{H}}$ . Следовательно зависимость  $A_{\text{H}}(t)$  эквивалентна зависимости  $n_{\text{H}}(t)$ . Дополнительным репером служила амплитуда линии  $\text{Mn}^{2+}$ .

Для каждого образца измерения  $n_{\text{H}}(t)$  проводились при нескольких (4 – 5) температурах (с помощью отдельных измерений учитывалась зависимость чувствительности ЭПР-спектрометра от  $T$ ).

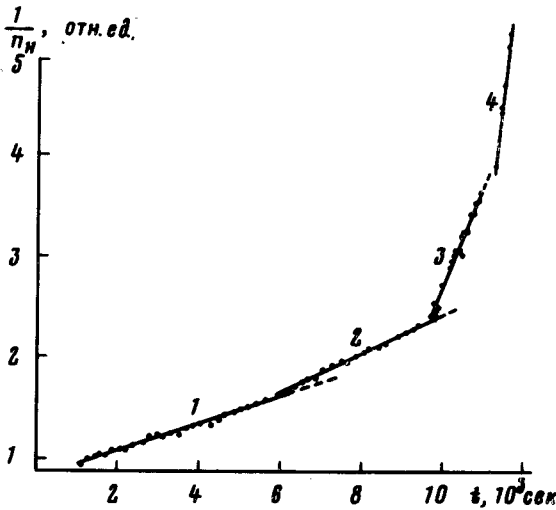


Рис. 1. Зависимость  $n_{\text{H}}^{-1}$  от времени при различных температурах матрицы: 1 – 4,33 К; 2 – 4,62 К; 3 – 5,08 К; 4 – 5,27 К

Результаты одного из экспериментов, отложенные в координатах  $(n_{\text{H}}^{-1}, t)$  (рис. 1), хорошо согласуются с зависимостью  $n_{\text{H}}^{-1} = n_{\text{H}0}^{-1} + 2Kt$ . Поэтому можно считать, что в нашем диапазоне концентраций и температур скорость рекомбинации атомов Н в  $\text{H}_2$ -матрице определяется уравнением

$$\frac{dn_{\text{H}}}{dt} = -2K(T)n_{\text{H}}^2, \quad (1)$$

где  $K(T)$  – эффективная константа скорости рекомбинации, не зависящая от концентрации. Время полураспада образца с начальной концентрацией  $n_{\text{H}0}$ , непосредственно измеряемое в эксперименте, согласно (1) равно  $\tau = (2Kn_{\text{H}0})^{-1}$ . Поскольку концентрация атомов Н в разных образцах могла быть различной для каждого образца проводилось измерение  $A_{\text{H}}(t)$  при  $T = 4,3$  К. Тогда константу  $K(T)$  при различных  $T$  можно определить как

$$K(T) = K(4,3) \cdot \frac{(\tau n_{\text{H}0})_{4,3}}{(\tau n_{\text{H}0})_T}, \quad (2)$$

где  $(\tau, n_{\text{H}0})_T$  – время полураспада и начальная концентрация при температуре  $T$ . Во всех сериях экспериментов полагалось  $K(4,3) = 1$ .

На рис. 2 приведены результаты нескольких серий измерений в полулогарифмическом масштабе. Видно, что в области температур  $T > 4,5$  К  $K(T) \sim \exp(-E_a/kT)$ . Определенная из этого участка энергия активации равна  $E_a = 107 \pm 10$  К. При  $T < 4,3$  К зависимость  $K(T)$  резко изменяет характер.

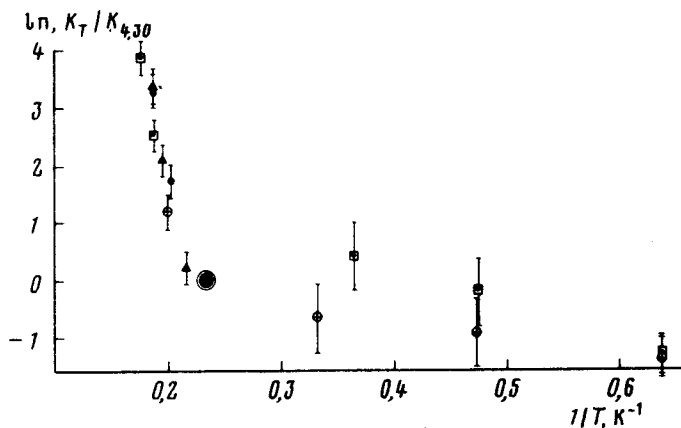


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости рекомбинации  $K(T)$  атомов Н в  $\text{H}_2$ -матрице (разные символы соответствуют разным образцам)

Процесс рекомбинации атомов Н в  $\text{H}_2$ -матрице складывается из двух последовательных стадий: а) диффузионное сближение двух атомов Н на расстояние порядка постоянной решетки и б) образование связанного состояния молекулы  $\text{H}_2$  и ее постепенный переход в нижнее колебательное состояние со сбросом энергии в решетку. Оба эти процесса зависят от температуры, но основной вклад в температурную зависимость вносит процесс диффузии.

Наиболее вероятное объяснение полученных результатов состоит в следующем. Область  $T > 4,5 \text{ K}$ , в которой  $K(T) \sim \exp(-E_a/kT)$  соответствует тепловой диффузии с энергией активации для диффузии  $107 \pm 10 \text{ K}$ .

В случае, если бы температурная зависимость  $K(T)$  оставалась неизменной до  $T = 1,5 \text{ K}$ , то можно было бы ожидать, что при  $T = 1,5 \text{ K}$  характерные времена полураспада системы были бы  $\tau \sim 10^{24}$  сек. В действительности же  $\tau(1,5 \text{ K}) \sim 10^4$  сек. Если считать, что в области  $T < 4,5 \text{ K}$  сохраняется экспоненциальная зависимость от температуры, то это приводит к нереальному значению энергии активации  $\lesssim 5 \text{ K}$ . Таким образом, поведение  $K(T)$  в области  $1,5 \text{ K} < T < 4,5 \text{ K}$  соответствует безактивационному характеру диффузии, происходящей, по-видимому, путем подбарьерных переходов.

Абсолютные значения  $K$  неизвестны, поскольку неизвестна абсолютная концентрация атомов Н. Оценки концентрации, основанные на оценке потока молекул, дают значение  $n_{\text{H}} \sim 10^{-3} + 10^{-4}$ . Отсюда можно получить оценку  $K$ . При  $T = 1,5 \text{ K}$   $K \sim 3 \cdot 10^{-23} - 3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ .

Оценка коэффициента диффузии атомов Н в  $\text{H}_2$  в предположении, что процесс диффузии гораздо медленнее процесса рекомбинации, дает значение  $D(1,5 \text{ K}) \sim 10^{-17} \text{ см}^2/\text{сек}$ .

Аналогичные эксперименты с конденсированными смесями атомов дейтерия в  $\text{D}_2$ -матрице приблизительно такой же концентрации показывают, что при  $T < 5 \text{ K}$  образцы " $\text{D} + \text{D}_2$ " устойчивы. В этой области температур  $K(T)$  для такой системы по крайней мере в 50 раз меньше, чем для образцов " $\text{H} + \text{H}_2$ ".

В заключение авторы хотели бы выразить благодарность Ю.Кагану, В.А.Соменкову и Н.А.Черноплекову за внимание к работе и обсуждение результатов экспериментов. Авторы также благодарны А.А.Клетченкову, С.Г.Кутукову и И.Б.Филипову за помощь в создании установки.

Институт атомной энергии  
им. И.В.Курчатова

Поступила в редакцию  
4 августа 1981 г.

### Литература

- [1] *Weber R.W.* J. Chem. Phys., 1976, **64**, 2253.
  - [2] *Rosen J.* J. Chem. Phys., 1976, **65**, 1735.
  - [3] *Rosen J.* AIAA Journ., 1974, **12**, 1325.
  - [4] *Андреев А.Ф., Лифшиц И.М.* ЖЭТФ, 1969, **56**, 2057.
  - [5] *Каган Ю., Максимов Л.А.* ЖЭТФ, 1973, **65**, 622.
  - [6] *Kagan Yu, Klinger M.I.* J. Phys. C, 1974, **7**, 2791.
  - [7] *Катунин А.Я., Лукашевич И.И. и др.* Препринт ИАЭ-3183, 1979.
-