

ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ СВЯЗЫВАНИИ ГЕЛИЯ В ГРАФИТЕ

*А.В.Худяков, С.П.Габуда, А.А.Савельев,
В.А.Худяков, П.П.Семянников, Э.М.Баскин*

Исследовано связывание изотопов гелия графитом. Показано, что термодесорбция предварительно введенного в графит гелия подчиняется закону Аррениуса. Энергия активации десорбции составляет $8,1 \pm 1,0$ ккал/моль для ^3He и $21,0 \pm 1,3$ ккал/моль для ^4He . Наблюдаемый изотопический эффект объясняется моделью капсулирования атомов гелия в межслоевом пространстве графита. Найдены характерные амплитуды и частоты колебаний капсулированных атомов.

В настоящее время детально исследовано смачивание графита гелием ¹, однако соединения гелия с графитом до сих пор получены не были. В графите методом ускорения атомов нам удалось внедрить от 0,1 до 3 ат. % гелия. Для выяснения способа вхождений He в решетку графита исследована термодесорбция атомов гелия.

Если атомы гелия располагаются изолированно друг от друга как в клеточных соединениях (клатратах), то десорбция должна характеризоваться постоянным (независящим от температуры) значением энергии активации. Если же атомы гелия располагаются группами или слоями, перемежающимися со слоями углерода, как в межслоевых (интеркалированных) соединениях, то энергия активации зависит от числа атомов в группе, т. е. будет меняться с изменением температуры. Энергия десорбции оказалась константой. Доказательство клатратного типа соединения получено также из оценок величины изотопического эффекта при связывании в графите ^3He и ^4He .

Анализ процесса десорбции гелия из образцов проводился с помощью масс-спектрометра, соединенного с кварцевым реактором особой конструкции ², в котором проводился нагрев образцов. Реактор загружали навесками в 0,2 – 0,5 г. Использовались две методики измерения – квазистационарная и кинетическая. В квазистационарном методе определяли общее количество газа, выделившегося при заданной температуре, причем температуру изменяли ступенчато после достижения насыщения в предыдущем измерении при более низкой температуре. В кинетическом методе реактор непрерывно откачивается через ионный источник масс-спектрометра и измеряется ионный ток гелия как функция температуры. На рис. 1 представ-

лены полученные зависимости. Видно, что зависимости логарифма ионного тока от обратной температуры оказались линейными, что характерно для истинных соединений включения (клатратов). В пределах ошибки эксперимента оба варианта измерений дают одни и те же значения энергий активации для каждого из изотопов. Наблюдается гигантский изотопический эффект: энергия активации десорбции ^4He оказывается почти в 3 раза больше, чем для ^3He (21,0 ккал/моль и 8,1 ккал/моль соответственно). Макроскопически это различие в энергиях "связи" проявляется в том, что дегазация графита с ^3He происходит в интервале температур 70–300 $^{\circ}\text{C}$, а с ^4He – в интервале 300–700 $^{\circ}\text{C}$. Потеря веса образцов при дегазации соответствует максимальному содержанию гелия от 0,1 до 3 ат. %.

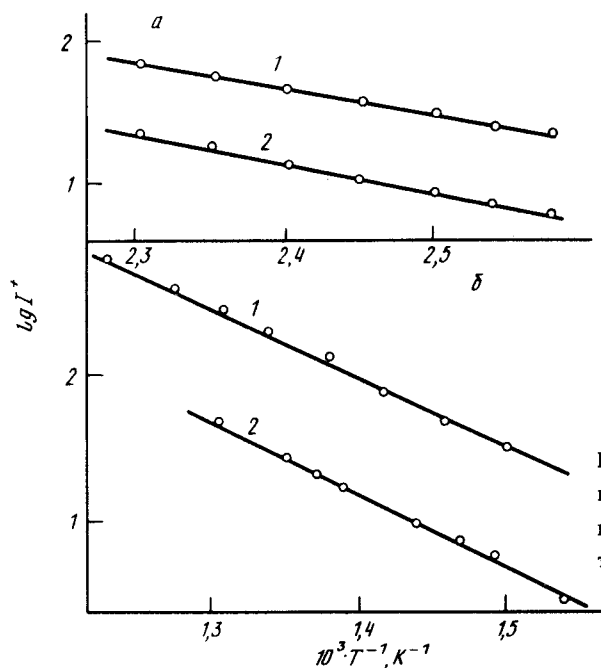


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности (I^+) ионного тока He при десорбции графита. а – ^3He ; б – ^4He . 1 – "квазистационарный" метод; 2 – "кинетический" метод

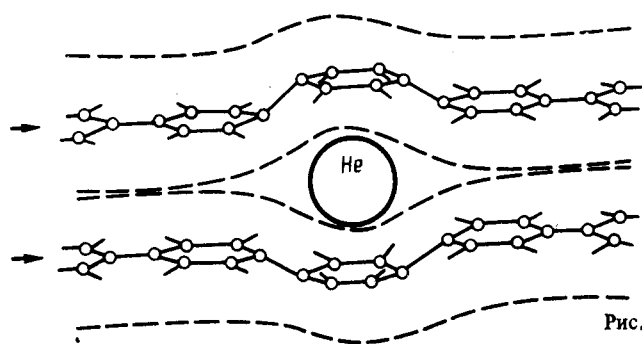


Рис. 2. Схема "капсулирования" атома He в графите. Стрелкой указан слой графита

В клатратной модели атомы He должны размещаться в межслоевом пространстве графита, деформируя длины и углы валентных связей С–С, как видно из рис. 2. Атом He колеблется в образовавшейся полости. Колебаниями атомов С можно пренебречь из-за существенной разницы масс атомов гелия и углерода (адиабатическое приближение). Тогда колебательные уровни атомов He соответствуют мгновенному положению гелиевого терма в силовом поле атомов углерода слегка деформированной решетки графита. При сделанных предположениях частоты колебаний легко оцениваются из результатов эксперимента по термодесорбции.

В гармоническом приближении $\omega_{1,2} = (K/M_{1,2})^{1/2}$, где K — формальная "жесткость" системы, связанная с отталкивательным потенциалом стенок полости. $M_{1,2}$ — масса атома ^3He или ^4He соответственно. Жесткости, очевидно, не зависят от масс атомов $(K_1 - K_2)/K_{1,2} \approx m/M_{1,2}$, где m — масса электрона. Поэтому измеренная в эксперименте разность энергий активаций десорбции Δ , рассчитанная на один атом, связана с частотами $\omega_{1,2}$ соотношением $\Delta = \hbar(\omega_1 - \omega_2)$. Амплитуда колебаний $x_{1,2}$ определяется из условия $\hbar\omega = Kx^2/2$. Подставляя значения констант и величину $\Delta = 0,52$ эВ получаем, что $\omega_1 = 6,3 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $\omega_2 = 5,4 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $x_1 = 0,18 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $x_2 = 0,17 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Независимая оценка в рамках модели потенциального ящика с помощью соотношения неопределенностей дает оценку для амплитуды колебаний снизу: $x \gtrsim 0,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, что согласуется с приведенным выше расчетом.

Отметим, что частота колебаний, атомов He намного больше предельной дебаевской частоты в графите ($\omega_{\text{пред}} = 3 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$), что, вероятно, препятствует свободной миграции внедренных атомов гелия в межслоевом пространстве графита.

В заключение мы выражаем благодарность М.В.Энгину за обсуждение затронутых в работе вопросов.

Литература

1. Zimmerly G., Chan M.H.W. Phys. Rev. B, 1988, **38**, 8760.
2. Семьянников П.П. и др. Тезисы 12 Всесоюзной конференции по химии, термодинамике и калориметрии. Горький, 1988, с. 224.
3. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972, с. 306.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Институт физики полупроводников
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18 августа 1989 г.