

АНОМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЛИНИИ ЭПР АТОМОВ ВОДОРОДА В КРИСТАЛЛЕ ТВЕРДОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

А.С.Исковских, А.Я.Катунин, И.И.Лукашевич, В.В.Скляревский, В.А.Шевцов

Приведены первые экспериментальные результаты по исследованию временной эволюции ширины линии ЭПР атомов Н в твердом Н₂ с различным орто – пара составом в области $1,6 < T < 5,7$ К. Показано, что ширина линии ЭПР и ее температурная зависимость обусловлена главным образом взаимодействием атомов Н с орто – подсистемой кристалла Н₂.

Применение метода ЭПР для исследования поведения атомов Н и D в твердом водороде позволило ранее обнаружить явления квантовой диффузии примесных атомов^{1,2} и квантовой реакции изотопного обмена³. В этих исследованиях главный интерес представляла информация о полном количестве атомов в образце, которая содержалась в интегральной интенсивности спектра ЭПР. Усовершенствование экспериментальной методики привело к уменьшению аппаратного уширения линии ЭПР до значения $\sim 0,1$ Э. Это открыло доступ к обширной информации о взаимодействии примесных атомов с решеткой, которая заложена в ширине линии ЭПР.

Образцы создавались путем конденсации на холодную подложку атомно-молекулярной смеси из ВЧ-разряда^{1,2}. Кроме этого, в ходе создания образцов имелась возможность³ одновременно с атомно-молекулярной смесью из ВЧ-разряда конденсировать поток пара-Н₂ или нормального Н₂ и изменять таким образом орто-пара состав матрицы.

Следует отметить, что в отличие от¹⁻³ в данной работе появилась возможность измерения абсолютного количества молекул в образце. Это позволило определить абсолютные концентрации атомов, максимальные значения которых для наших образцов "Н в Н₂" достигают $0,02 \div 0,04\%$.

Экспериментальные результаты. В нашем спектрометре регистрируется производная сигнала поглощения ЭПР $dx''(H) / dH$ в зависимости от напряженности поляризующего магнитного поля H (см. вставку на рис. 1) и, поэтому, в качестве меры ширины линии выбрано расстояние между максимумами производной – Δ . Необходимо отметить, что приведенные результаты получены в отсутствии насыщения соответствующих переходов ЭПР, а также в отсутствии модуляционного уширения линии и не зависят от частоты модуляции магнитного поля в диапазоне 400 Гц – 30 кГц. Кроме этого, в ходе всех экспериментов форма линии оставалась симметричной, а значение резонансного поля оставалось постоянным с точностью $\pm 0,1$ Э.

1. На рис. 1 представлены синхронные изменения при различных температурах абсолютной концентрации атомов Н в H_2 -матрице (схематично) с концентрацией орто- H_2 $C_{o-H_2} = 0,75$ и ширины Δ первой линии спектра атомов Н (ширина второй линии ведет себя аналогично). Начальная ширина линии $\Delta(0)$ для всех исследованных образцов не превышала 1,2 Э. Начало отсчета времени на этом рисунке совпадает с моментом окончания процесса создания образца. Как видно из рис. 1, первичное сужение (ПС) линии происходит на фоне заметной рекомбинации атомов. Изменение температуры в интервале $1,6 \div 4,4$ К не влияет на монотонность ПС. При достаточно длительной экспозиции ширина линии в процессе ПС достигает величины $0,40 \div 0,45$ Э.

2. Последующее изменение температуры в интервале $1,6 \div 4,4$ К не приводит к изменению ширины предварительно обуженной линии. В тоже время, как видно из рис. 1, повышение температуры выше 4,5 К приводит к тому, что ширина $\Delta(t, T)$ начинает возрастать с характерным временем $10 \div 100$ с, затем, достигает значения $\Delta^\infty(T)$. Следует отметить, что время стабилизации температуры образца не превышает нескольких секунд (это время можно оценить используя закон Кюри для интегральной интенсивности сигнала ЭПР). Концентрация атомов в процессе вторичного уширения (ВУ) линии продолжает уменьшаться. Зависимость $\Delta^\infty(T)$, полученная на нескольких образцах, представлена на рис. 2. Таким образом, ВУ линии определяется температурой и не зависит от концентрации атомов.

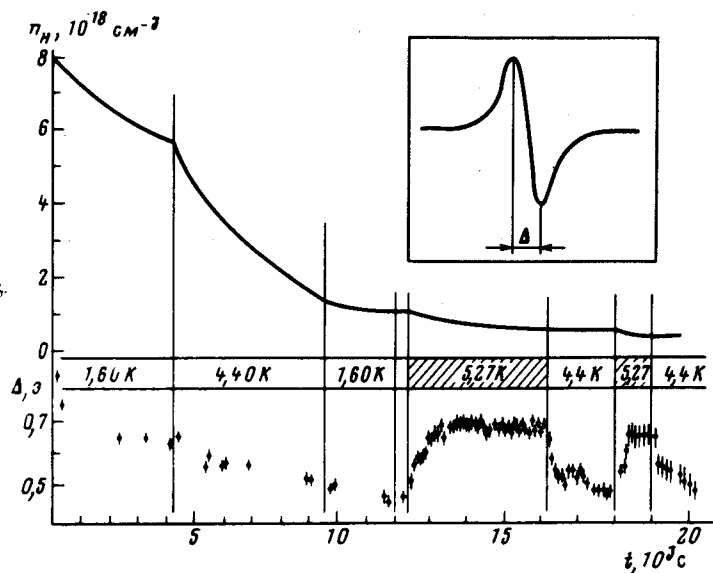


Рис. 1.

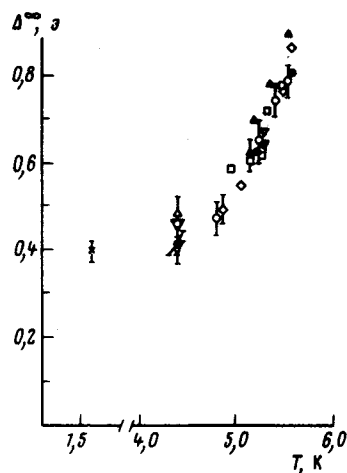


Рис. 2

Рис. 1. Временная эволюция абсолютной концентрации атомов Н в H_2 (вверху) и ширины линии ЭПР (внизу) при разных температурах

Рис. 2. Температурная зависимость ширины линии $\Delta^\infty(T)$ ($C_{o-H_2} = 0,75$)

3. Последующее понижение температуры до $T \lesssim 4,5$ К приводит к вторичному сужению (ВС) линии (см. рис. 1). При этом Δ стремится к значению, достигнутому в первичном сужении. Как видно из рис. 1, концентрация атомов в ходе ВС практически постоянна (в отличие от ПС).

4. На рис. 3 представлены результаты аналогичных экспериментов с тремя образцами 3H в H_2 с различным орто — пара составом и приблизительно одинаковыми начальными концентрациями атомов. Как видно из рисунка, понижение концентрации орто- H_2 приводит к тому, что начальная ширина линии заметно уменьшается, а эффекты ПС и ВУ/ВС становятся менее выраженными. Таким образом, существенный вклад в ширину линии сигнала ЭПР атомов Н, а также ее температурную зависимость дает взаимодействие атомов с орто-подсистемой кристалла H_2 . Кроме этого, понижение C_{o-H_2} приводит к увеличению времени спин-решеточной релаксации атомов Н. В образце с $C_{o-H_2} < 0,01$ это время составляет величину порядка нескольких секунд.

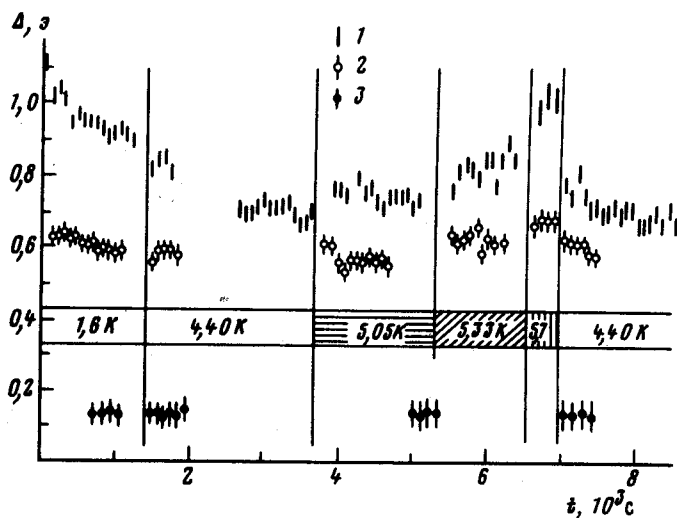


Рис. 3. Временная эволюция ширины линии ЭПР Н в H_2 при разных температурах и при разных концентрациях орто- H_2 : 1 - $C_{o-H_2} = 0,75$; 2 - $C_{o-H_2} = 0,20 \pm 0,02$; 3 - $C_{o-H_2} < 0,01$

Обсуждение результатов. Ширина линии ЭПР атомов Н в кристалле H_2 в основном обусловлена дипольным взаимодействием электронных спиновых магнитных моментов атомов друг с другом и с ядерными магнитными моментами окружающих орто-молекул. Сильная зависимость ширины линии от орто — пара состава матрицы указывает на доминирующую роль последнего типа взаимодействия. Для неподвижных атомов Н, находящихся в узлах ГПУ-решетки H_2 , дипольное взаимодействие с орто- H_2 должно привести к гауссовой форме линии^{4,5} с шириной $\Delta = 2\sqrt{\langle H^2 \rangle} \approx 4,0 \cdot \sqrt{C_{o-H_2}}$ Э. Для нормального водорода ($C_{o-H_2} = 0,75$) $\Delta \approx 3,5$ Э, что почти в три раза превышает максимальное значение ширины линии, наблюдавшееся на эксперименте. Столь заметное расхождение на наш взгляд может быть вызвано двумя причинами. Во-первых, так как энергия нулевых колебаний атома Н и молекулы H_2 в решетке намного превосходят энергию дипольного взаимодействия Н — о — H_2 , то в теории Ван-Флека^{4,5} дипольное взаимодействие необходимо усреднить по основному колебательному состоянию. При этом, в силу значительной делокализации атома Н такое усреднение, в принципе, может привести к заметному уменьшению дипольного вклада в ширину линии. Во-вторых, атом Н может "стимулировать" сравнительно быструю конверсию ближайших орто-молекул в пара- H_2 ($I = 0$), что также эффективно снижает дипольный вклад в ширину линии.

Объяснение аномальной температурной зависимости $\Delta(t, T)$ также следует искать в соответствующем температурном изменении взаимодействия Н — о — H_2 . Это взаимодействие могут изменить, например, следующие факторы: а) уменьшение локальной концентрации о- H_2 вблизи атома Н из-за конкуренции процессов "стимулированной" орто — пара конверсии и диффузии; б) переход атомов между различными типами мест в решетке, отличающихся числом ближайших о- H_2 и (или) расстоянием до них (узел, междоузлие и т.п.), а также степенью усреднения этого взаимодействия по нулевым колебаниям атома в разных положениях. Можно показать, что в случае однородного коэффициента диффузии атомов в кристалле, привлечение фактора а) для объяснения наблюдаемых эффектов требует выполнения условия малости времени конверсии ближайшего о- H_2 по сравнению со временем диффузии атома в кристалле ($10 \div 0,1$ с при $1,3 < T < 5,5$ К^{1,2}). При этом в образцах "Н в H_2 " с концентрацией атомов $\sim 10^{-4}$ в течение времени эксперимента полное число о- H_2 должно существенно понизиться, что противоречит наблюдаемой зависимости эффектов ВУ/ВС от орто — пара состава. Однако, в случае неоднородной квантовой диффузии в нерегулярных кристаллах⁶ — нельзя исключить возможность привлечения фактора а) для объяснения этих эффектов. Более вероятным объяснением, на наш взгляд, является предположение б) о существовании нескольких типов мест для атомов Н в решетке. Причем, необходимо предположить,

что положениям с более сильным взаимодействием Н-о-Н₂ соответствуют большие энергии основного состояния. Отметим, что такая ситуация естественно реализуется в случае, если разница во взаимодействии с орто-Н₂ обусловлена разной степенью усреднения дипольного взаимодействия по нулевым колебаниям атома — в местах, где атомы более локализованы, больше энергия нулевых колебаний. В рамках данной модели температурная зависимость $\Delta(T)$ определяется температурной зависимостью заселенности разных типов мест. Динамический характер зависимости $\Delta(t, T)$ обусловлен временем установления равновесных заселенностей в процессе диффузии атомов по кристаллу. Диффузия атомов должна протекать главным образом по местам с наименьшей энергией, разделенных наиминимальными барьерами ($\sim 105 \text{ K}^{2,1}$). В тоже время, разные типы мест могут быть разделены более высокими барьерами и, поэтому, характерные времена установления равновесных заселенностей разных типов мест (даже если они находятся рядом: узел — междоузлие) могут заметно превышать времена жизни в одной ловушке, полученные из данных по рекомбинации^{1,2}. При этом ширины линий в каждом из типов мест и, соответственно, различие между ними определяются величиной $S_{\text{O-H}_2}$, что и наблюдается на эксперименте.

В заключение авторы выражают свою искреннюю признательность Н.А.Черноплекову за постоянное внимание к работе, Ю.М.Кагану, Л.А.Максимову, Г.В.Шляпникову, Н.В.Прокофьеву за полезные дискуссии при обсуждении результатов. Авторы благодарны В.В.Филиппову, Н.И.Филиппову, В.В.Сураеву, С.А.Васильеву, С.Н.Куликову, А.А.Клетченкову, А.С.Суботину, О.В.Косовскому, И.Б.Филиппову за помощь в проведении экспериментов.

Литература

1. Катунин А.Я., Лукашевич И.И., Орозмаматов С.Т. и др. Письма в ЖЭТФ, 1981, 34, 375.
2. Ивлиев А.В., Катунин А.Я., Лукашевич И.И. и др. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, 391.
3. Ивлиев А.В., Исковских А.С., Катунин А.Я. и др. Письма в ЖЭТФ, 1983, 38, 317.
4. Van Vleck J.H. Phys. Rev., 1948, 74, 1168.
5. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИИЛ, 1963.
6. Каган Ю., Максимов Л.А. ЖЭТФ, 1983, 84, 792.

Поступила в редакцию

15 мая 1985 -