

АТОМЫ ДЕЙТЕРИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ
В ТВЕРДОМ НЕОНЕ

Ю.А. Дмитриев, Р.А. Житников

Стабилизированные атомы водорода были получены различными исследователями во многих матрицах. Например, в качестве матриц были использованы инертные газы Ar , Kr и Xe [1]. В работе [2] описаны неудачные попытки стабилизировать атомы водорода и дейтерия в неоне из газового разряда. В то же время этим методом были получены H -атомы в твердых Ar , Kr , Xe и в других матрицах. Что касается атомов дейтерия, то они практически не исследованы в матрицах из инертных газов.

В работе [3] сообщается о первом получении атомов водорода, стабилизированных в матрице неона из газовой фазы. Приведен спектр ЭПР этих атомов, определены параметры спектра: константа сверхтонкой структуры (СТС) A , g - фактор g_T и матричный сдвиг $\frac{\Delta A}{A_{св}}$ (где $\Delta A = A - A_{св}$, $A_{св}$ - константа СТС для свободного атома водорода).

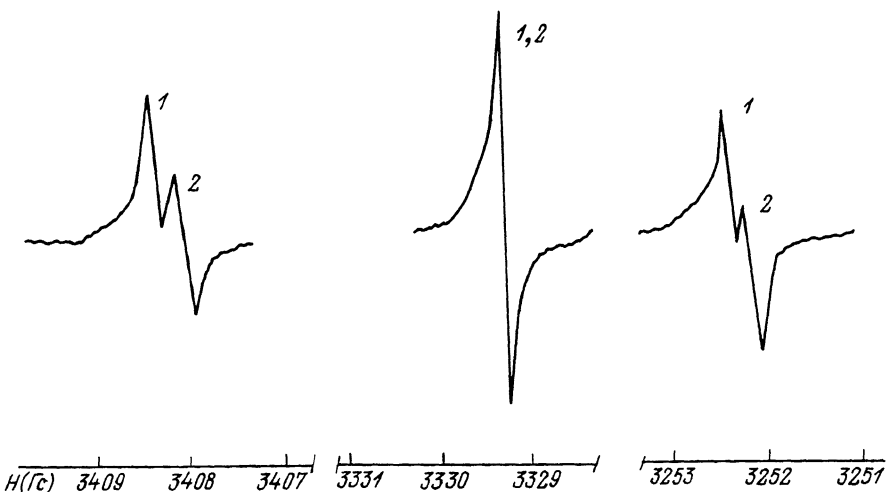
Настоящая работа посвящена стабилизации в неоне атомов дейтерия и изучению их свойств методом ЭПР. Хотя H и D являются изотопами одного элемента, тем не менее различие в два раза в массе этих атомов может существенно сказаться как на эффективности процесса стабилизации и местах захвата, так и на поведении этих атомов в твердой матрице.

Экспериментальная установка и методика эксперимента были такие же, как в работе [3], т.е. газовый разряд, в котором образовывались стабилизируемые атомы, охлаждался жидким азотом, также как и подаваемый по дополнительной трубке матричный газ (неон). Полученный в результате спектр ЭПР атомов дейтерия показан на рисунке. Так как ядерный спин дейтерия $I=1$, то спектр ЭПР его атомов представляет собой триплет. На рисунке видны два триплета (1) и (2), принадлежащие двум типам стабилизированных атомов дейтерия, находящимся в различном окружении. Центральные линии этих двух спектров практически совпадают, давая одну неразрешенную линию, большую по интенсивности, чем крайние. С помощью формулы Брейта-Раби для этих спектров были получены следующие параметры. Для спектра (1) константа СТС $A_1=218.11(6)$

МГц, матричный сдвиг константы СТС $\frac{\Delta A_1}{A_{св}} = \frac{A_1 - A_{св}}{A_{св}} = -0.07(3)\%$

(где $A_{св}=218.256201$ МГц), g - фактор $g_{J1}=2.00208(8)$.

Для спектра (2) $A_2=218.92(11)$ МГц, $\frac{\Delta A_2}{A_{св}} = +0.30(5)\%$, $g_{J2} = 2.00202(8)$. Ширины линий этих спектров близки и имеют значение $\Delta H=140-180$ МГц.



Спектр ЭПР атомов дейтерия, стабилизированных в твердом неоне. Концентрация дейтерия в исходном газе $\frac{[D_2]}{[Ne]} = 2 \cdot 10^{-3}$, температура подложки при осаждении на нее образца $T_{ос} = 1.3\text{K}$, резонансная частота ЭПР $\nu = 9334.29\text{ МГц}$, регистрация спектра при $T_{рег.} = 1.3\text{K}$.

Использованный в эксперименте газ D_2 содержал около 2% примеси H_2 . В спектре ЭПР кроме показанных на рисунке линий атомов дейтерия присутствовал также спектр атомов водорода, который состоял из одной пары узких линий с шириной около 100 МГц . При этом отношение интенсивностей линий атомов H и D было существенно больше отношения концентраций $\frac{[H_2]}{[D_2]} = 2\%$ и составляло около 15%. Это объясняется реакцией изотопного обмена $D + H_2 \rightarrow H + HD$ [4, 5], приводящей к росту числа атомов H за счет атомов D . Для стабилизированных в неоне атомов H в этих опытах были получены сдвиг $\frac{\Delta A_H}{A_{нсв}} = -0.10(1)\%$ и g -фактор $g_J = 2.00210(8)$, очень близкие к полученным ранее в работе [3] ($\frac{\Delta A_H}{A_{нсв}} = -0.13(2)\%$, $g_J = 2.00211(8)$).

Как было показано ранее [3], атомы водорода с $\frac{\Delta A_H}{A_{нсв}} = -0.10(1)\%$ стабилизируются в замещающем положении регулярной и неискаженной решетки кристалла неона, имеющего ГЦК структуру (теоретически предсказанное значение этого сдвига [2, 6] равно -0.09%).

Очевидно, что атомы дейтерия с матричным сдвигом $\frac{\Delta A_1}{A_{CB}} = -0.07\%$ (спектр (1) на рисунке) также стабилизировались в замещающем положении недеформированного кристалла неона. Спектр (2) с матричным сдвигом $\frac{\Delta A_2}{A_{CB}} = +0.30(5)\%$ объяснить значительно труднее.

Этот спектр несомненно принадлежит атомам дейтерия, стабилизированным в кристалле неона, т.к. в случае стабилизации атомов D в матрице D_2 , образующей кристаллы вкрапления в неоне, матричный сдвиг был бы отрицательным и лежал бы вблизи значения -0.25% [7]. Можно предположить, что атомы дейтерия, ответственные за спектр (2) на рисунке, также стабилизируются в замещающем положении кристаллической решетки неона, однако для объяснения матричного сдвига $\frac{\Delta A_2}{A_{CB}} = +0.30\%$ следует при этом предположить, что вокруг такого стабилизированного атома дейтерия почему-то происходит сжатие кристаллической решетки со значительным (на 7%) сдвигом атомов неона в сторону атома дейтерия. Предположение о стабилизации этих атомов в междузлиях решетки неона маловероятно, т.к. приводит к еще большим трудностям. Так, стабилизация в октаэдрическом положении потребовала бы раздвижения атомов решетки неона на 27% от их равновесного расстояния, а в тетраэдрическом положении раздвижение должно было бы быть еще большим. Таким образом, сейчас не имеется сколько-нибудь удовлетворительного объяснения структуры и свойств центров атомов дейтерия в матрице неона, дающих спектр (2). Возможно, что здесь речь может идти о стабилизации атомов дейтерия в аморфной или ГПУ фазе матрицы неона либо о стабилизации на границе кристаллических зерен, если матрица неона поликристаллическая.

Необычность полученных в настоящей работе результатов заключается в том, что здесь впервые обнаружены существенные различия в характере стабилизации и свойствах стабилизированных атомов для разных изотопов одного и того же элемента. Ранее такие различия не наблюдались. Обнаруженные здесь различия обусловлены прежде всего большой (в два раза) разницей в массах водорода и дейтерия, а также особенностью матрицы неона, проявляющей, по-видимому, свойства квантового кристалла. Одной из обнаруженных особенностей является большая эффективность стабилизации атомов дейтерия, чем атомов водорода [3] при одинаковых экспериментальных условиях. Однако гораздо более важным является появление для атомов дейтерия второго места захвата, характеризуемого спектром (2), которое отсутствует у атомов водорода [3]. Эти результаты можно, по-видимому, объяснить следующим образом. Эффективность стабилизации атомов будет тем выше, чем больше энергия адсорбции E_a этих атомов на поверхности матрицы, а также, чем больше отношение масс $\mu = \frac{m}{M}$, где m — масса стабилизируемого атома, а M — масса матричной частицы (в нашем случае — масса атома Ne). Дело в том, что чем больше μ , тем быстрее адсорбируемый атом теряет свою избыточную тепловую энергию при

столкновениях с частицами холодной поверхности (матрицы) и тем больше вероятность того, что этот атом будет адсорбирован и стабилизирован, а не испарится с поверхности матрицы. Как показали теоретические расчеты [8] и эксперименты [9], значения E_{α} на неоне для дейтерия выше, чем для водорода ($E_{\alpha}^D = 43\text{K}$, $E_{\alpha}^H = 35\text{K}$), а значение μ для дейтерия в два раза больше, чем для водорода ($\mu_{Ne}^D = 0.1$, $\mu_{Ne}^H = 0.05$). Этим можно объяснить и большую эффективность стабилизации атомов дейтерия и появление у них второго места захвата, которое не наблюдается для атомов водорода.

Л и т е р а т у р а

- [1] Soufal H., Lüscher E., Micklitz H., Norberg R.E. Rare Gas Solids. Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo: Springer-Verlag, 1984 (Springer Tracts in Modern Physics 103). 99 p.
- [2] Foner S.N., Cochran E.L., Bowers V.A., Jen C.K. - J. Chem. Phys., 1960, v. 32, N 4, p. 963-971.
- [3] Житников Р.А., Дмитриев Ю.А. - ЖЭТФ, 1987, т. 92, в. 5, с. 1913-1919.
- [4] Гордон Е.Б., Пельменев А.А., Пугачев О.Ф., Хмеленко В.В. - Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 37, № 5, с. 237-239.
- [5] Ивлиев А.В., Исковских А.С., Катунин А.Я., Лукашевич И.И., Скляревский В.В., Сураев В.В., Филиппов В.В., Филиппов Н.И., Шевцов В.А. - Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 38, № 7, с. 317-320.
- [6] Adrian F.J. - J. Chem. Phys., 1960, v. 32, N 4, p. 972-981.
- [7] Jen C.K., Foner S.N., Cochran E.L., Bowers V.A. - Phys. Rev., 1958, v. 112, N 4, p. 1169-1182.
- [8] Pierre L., Guignes H., Lhuillier C. - J. Chem. Phys., 1985, v. 82, N 1, p. 496-507.
- [9] Crampton S.B. - Ann. Phys., 1985, v. 10, N 6, p. 893-900.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
АН СССР, Ленинград

Поступило в Редакцию
15 января 1988 г.