

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОВЕДЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $H_2$ В $D_2$ ПРИ ГЕЛИЕВЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*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.*

Экспериментально установлено, что в твердом растворе  $H_2$  (1 ÷ 4%) в  $D_2$ , содержащем в качестве примеси атомы H и D при  $T < 5,9K$  протекают лишь квантовые реакции обмена  $D + H_2 \rightarrow HD + H$  и  $D - D$ -рекомбинации. Обнаружена локализация атомов H вблизи молекулярной примеси.

**Введение:** Примесные атомы водорода в кристалле молекулярного водорода являются примером системы типа "квантовая примесь в квантовом кристалле". Существенно квантовые свойства этой системы проявляются, например, в квантовой диффузии атомов H в твердом  $H_2$  при  $T \lesssim 4,2K$ , приводящей к рекомбинации атомов водорода <sup>1-4</sup>. Значительный интерес представляет также исследование других реакций с участием атомов водорода – реакций изотопного обмена  $D + H_2 \rightarrow HD + H$  (а),  $H + D_2 \rightarrow HD + D$  (б), которые из-за большой величины энергии активации (несколько тысяч градусов <sup>5</sup>) при  $T = 4,2K$  могут идти только туннельным образом.

Реакция изотопного обмена (а), протекающая в твердой смеси " $D + H_2 + D_2$ " при  $T = 4,25K$ , наблюдалась авторами в работе <sup>6</sup>. Там же было показано, что реакция (б) не идет (вследствие ее эндотермичности). Недавно в другой работе <sup>7</sup> было сообщено об обнаружении квантовой реакции изотопного обмена.

Целью настоящей работы было исследование реакции изотопного обмена в твердой фазе при гелиевых температурах. Эксперимент проводился на модифицированной установке, использованной нами для исследования рекомбинации атомов H и D в соответствующих молекулярных матрицах методом ЭПР <sup>1, 3, 4</sup>. Модификация установки позволила проводить одновременную конденсацию на холодную подложку двух пучков, проходящих по двум независимым каналам (например: атомы D и смесь  $H_2$  и  $D_2$ ).

**Экспериментальные результаты:** I. В работе <sup>6</sup> было показано, что реакция обмена эффективно идет непосредственно в процессе создания образца. Таким образом, при одновременном осаждении на холодную подложку пучка атомов D и молекулярной смеси " $H_2 + D_2$ "

в получаемом образце присутствуют как атомы D, так и атомы H. На рис. 1 представлена зависимость соотношения атомных концентраций  $n_H^0$  и  $n_D^0$ , измеренных сразу же после создания образца, от состава матрицы в координатах  $\ln[n_D^0/(n_D^0 + n_H^0)]$  и  $\ln d$ , где  $d = n_{D_2} / (n_{D_2} + n_{H_2})$ .

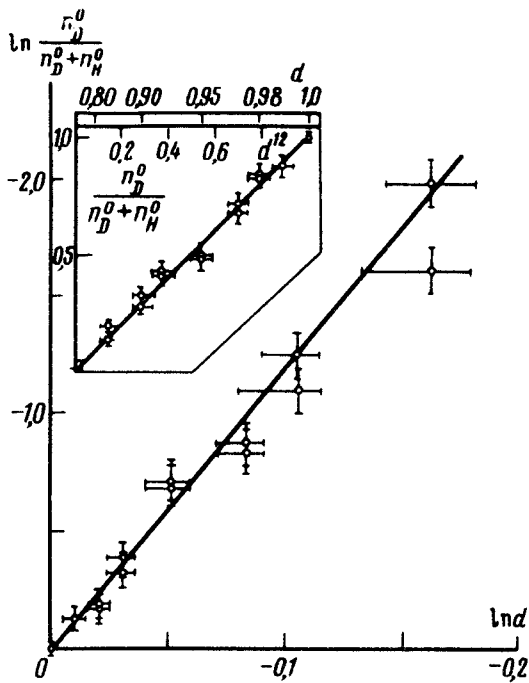


Рис. 1. Зависимость соотношения начальных концентраций атомов H и D от доли молекул D<sub>2</sub> в матрице

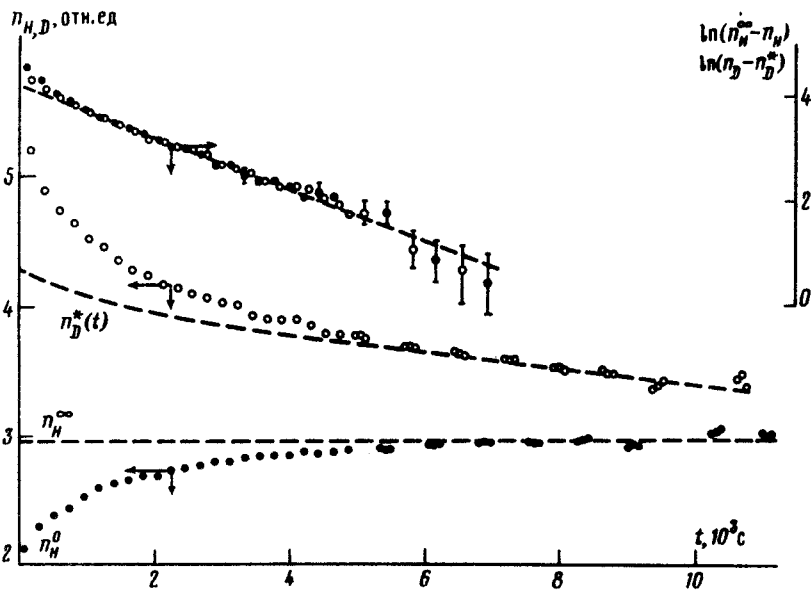


Рис. 2. Изменение во времени концентрации атомов H и D при  $T = 5,23\text{ K}$ . ● —  $n_H$ ,  $\ln[n_H^\infty - n_H(t)]$ ; ○ —  $n_D$ ,  $\ln[n_D(t) - n_D^*(t)]$

Предположим, что атом дейтерия, оказавшись в узле кристаллической решетки образовавшейся матрицы, вступает в реакцию обмена с ближайшей молекулой водорода  $H_2$  за время, меньшее характерных времен создания образцов ( $\sim$  несколько минут). Если все ближайшие соседи оказываются молекулами  $D_2$ , то атом D "выживает". В этом случае вероятность "выживания" равна  $d^Z$ , где  $Z$  — число ближайших соседей. Тогда  $n_D^0 / (n_D^0 + n_H^0) = d^Z$ .

Прямая, проведенная на рис. 1, соответствует этой зависимости с  $Z = 12$ . Для наглядности на вставке рис. 1 представлена та же зависимость в других координатах  $n_D^0 / (n_D^0 + n_H^0)$  и  $d^{12}$ .  $Z = 12$  для узла ГПУ структуры. Столько же набирается соседей, например, в двух координационных сферах для тетраэдрического междоузлия ГПУ решетки. Следовательно, реакция обмена, протекающая в момент создания образца, идет в твердой матрице, а не на границе ее роста и не в газовой фазе.

II. На рис. 2 представлены результаты одного из экспериментов, в которых исследовалось изменение во времени концентрации атомов H и D в образцах, созданных в рамках методики, описанной выше, с концентрацией молекул  $H_2 = 1 \div 4\%$ . Рост концентрации атомов H в образце со временем при  $T = 5,23\text{K}$  является прямым указанием на протекание квантовой химической реакции обмена (а). Со временем концентрация атомов H выходит на "плато", которое при  $T < 5,9\text{K}$  не меняется за время эксперимента ( $\sim 10^4$  с). Концентрация атомов дейтерия уменьшается даже после выхода  $n_H$  на "плато". При этом убыль атомов D соответствует закону рекомбинации второго порядка, то есть происходит вследствие рекомбинации атомов D друг с другом:  $dn_D^* / dt = -2K_D n_D^{*2}$ . Здесь  $n_D^*(t)$  — концентрация атомов D после выхода  $n_H$  на "плато". Более того, оказывается, что  $n_D(t) - n_D^*(t) \approx n_H^\infty - n_H(t)$ , то есть, часть атомов D, не вступающая в D-D-рекомбинацию, практически полностью уходит в реакцию обмена. При этом, как видно из рис. 2, уменьшение во времени  $[n_D(t) - n_D^*(t)]$  (и возрастание  $[n_H(t) - n_H^\infty]$ ) происходит в соответствии с законом первого порядка  $\frac{d}{dt}(n_D - n_D^*) = -\frac{1}{\tau(T)}(n_D - n_D^*)$ . Таким образом несмотря на то, что в наших образцах наряду с реакцией D-H<sub>2</sub>-обмена могут протекать реакции H-H, H-D- и D-D-рекомбинации, в действительности при  $T < 5,9\text{K}$  идут лишь две реакции: реакция обмена и реакция рекомбинации атомов D друг с другом, реакции же H-H- и H-D-рекомбинации в значительной степени подавлены.

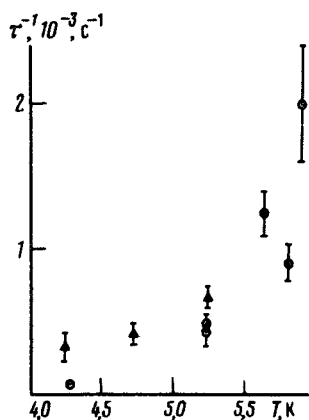


Рис. 3. Температурная зависимость скорости квантовой реакции изотопного обмена.  $\odot$  — концентрация  $H_2 \sim 1\%$ ,  $\triangle$  —  $\sim 3\%$

**Обсуждение результатов.** На наш взгляд это нетривиальное обстоятельство можно понять следующим образом. Вокруг каждой молекулы  $H_2$  (HD) в кристалле  $D_2$  образуется зона, труднопроходимая для диффузии атомов. Атомы D попадают в эти зоны в основном в процессе создания образца. Именно эти атомы обуславливают появление некоторой начальной концентрации атомов H  $n_H^0$  (см. рис. 2) и ее последующее увеличение со временем. Атомы D, оказавшиеся вне этих зон, впоследствии рекомбинируют друг с другом. Атомы H, которые образуются непосредственно вблизи молекул HD, оказываются квазилокализованными вблизи этих молекул. Вследствие этого они изолируются от всех остальных атомов, что и приводит к малой эффективности H-H- и H-D-рекомбинации. Возможность такой локализации атомов следует, в частности, из теории квантовой диффузии атомов в нерегулярных кристаллах<sup>8, 9</sup>. Деформационный потенциал примесных молекул  $H_2$  и HD в кри-

талле  $D_2$  может достаточно сильно сбивать уровни энергии для атомов Н и D в кристалле. При этом в области сильного сбоя уровней вблизи примесных молекул создается зона, труднопроходимая для диффундирующих атомов.

На рис. 3 представлены предварительные результаты по температурной зависимости эффективной скорости обмена  $\tau^{-1}(T)$  в образцах " $D + H + H_2 + D_2$ " с концентрацией молекул  $H_2 \sim 1\%$  в области  $T < 5,90\text{K}$ . Повышение концентрации молекул  $H_2$  (до 3 – 4%) приводит к слабому увеличению скорости обмена. При повышении температуры выше 6K существенную роль начинают играть процессы активационной диффузии атомов в кристалле. При этом "размораживаются" реакции Н – Н- и Н – D-рекомбинации, что сильно усложняет рекомбинационную кинетику в наших образцах и затрудняет получение информации о реакции обмена.

Отметим, что обнаруженное в настоящей работе явление локализации атомов вблизи примесей имеет, по-видимому, общий характер и может быть использовано для увеличения получаемых концентраций атомов в инертных матрицах в условиях квантовой диффузии.

В заключение авторы выражают искреннюю признательность Н.А.Черноплекову за постоянную поддержку и внимание к работе, Ю.Кагану, Л.А.Максимову и В.А.Соменкову за плодотворные дискуссии при обсуждении результатов, А.А.Клетченкову, О.В.Косовскому, С.Н.Куликову, И.Б.Филиппову за помощь в проведении экспериментов.

#### Литература

1. Катунин А.Я., Лукашевич И.И., Орозмаматов С.Т., Скляревский В.В., Сураев В.В., Филиппов В.В., Филиппов Н.И., Шевцов В.А. Письма в ЖЭТФ, 1981, 34, 375.
2. Ивлиев А.В., Катунин А.Я., Лукашевич И.И., Скляревский В.В., Сураев В.В., Филиппов В.В., Филиппов Н.И., Шевцов В.А. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, 391.
3. Катунин А.Я., Лукашевич И.И. и др. Препринт ИАЭ-3565/II, 1982.
4. Катунин А.Я., Лукашевич И.И. и др. Вопросы атомной науки и техники. 1982, вып. 2 (20), 95.
5. Porter R.N., Karplus M. J. Chem. Phys., 1964, 40, 1105.
6. Ивлиев А.В., Исковских А.С. и др. Вопросы атомной науки и техники, 1983, 3, 72.
7. Гордон Е.Б., Пельменов А.А., Пугачев О.Ф., Хмеленко В.В. Письма в ЖЭТФ, 1983, 37, 237.
8. Каган Ю., Максимов Л.А., Прокофьев Н.В. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, 204.
9. Каган Ю., Максимов Л.А. ЖЭТФ, 1983, 84, 792.

Поступила в редакцию

8 июня 1983 г.

31 августа 1983 г.