

СТАБИЛИЗАЦИЯ АТОМОВ АЗОТА В СВЕРХТЕКУЧЕМ ГЕЛИИ

Е.Б.Гордон, Л.П.Межов-Деглин, О.Ф.Пугачев

Показано, что стационарная концентрация атомов азота при их стабилизации в сверхтекучем гелии превышает 1,6%. Особенности рекомбинационного излучения позволили оценить энергию активации рекомбинации 0,1 ккал/моль и выдвинуть предположение о тепловом взрыве твердых крупинки азота при переходе λ -точки.

Целью настоящей работы было выяснить, является ли реакция рекомбинации атомов активированным процессом (т. е. требуется ли для ее осуществления подвод тепла извне) и, следовательно, ответить на вопрос, возможна ли, хотя бы в принципе, стабилизация больших концентраций атомов при приближении температуры к абсолютному нулю. В прошлом многочисленные эксперименты по вымораживанию атомов из разряда на подложку при 4,2°K (см. обзоры [1, 2]) привели к убеждению, что концентрации стабилизированных атомов не превышают десятых долей процента. Аналогичные результаты получены и в опытах по радиационному накоплению атомов в твердых молекулярных веществах [1 – 3]. Развитые теории [4 – 8] связывали существование предельной концентрации атомов с неустойчивостью по отношению к тепловому взрыву (процесс рекомбинации полагался неактивированным, а диффузия атомов в матрице – активированной). Однако, как показал анализ, описанные в литературе эксперименты были выполнены фактически при температуре в десятки °K: в момент осаждения температура подложки возрастала до ~20°K [2]; еще более высокую температуру имели "горячие точки" при радиационном накоплении [1 – 3]. Существенное понижение температуры в области интенсивного слипания атомов может привести к значительному увеличению их стационарных концентраций как из-за стабилизации атомов в более мелких ловушках матрицы, так и вследствие проявления гипотетической энергии активации процесса рекомбинации.

В рамках известных методик значительное понижение температуры в области интенсивного слипания принципиально невозможно. Поэтому мы решили вводить атомы в виде пучка внутрь охлажденного жидкого гелия через его поверхность. Такой метод позволил бы сразу 1) уменьшить температуру наблюдения до 1,2 + 1,5°K, 2) термализовать атомы перед их приходом в область интенсивного слипания, 3) обеспечить возможность работы с большими потоками (10^{20} частиц/сек и более) благодаря эффективному теплосъему в сверхтекучем гелии.

Для реализации этого метода было совершенно необходимо создание направленного пучка, непосредственно подходящего к поверхности жидкости: в противном случае атомы уносились бы интенсивным восходящим потоком испаряющегося гелия. Весьма неожиданным оказалось, что истечение теплого (100 – 200°K) газа из малого отверстия в холодный (1,5 – 3,0°K) гелиевый газ под влиянием небольших градиентов давления ($\Delta P \approx P_{He}$) приводит к образованию ярко выраженного пучка. Это связано с тем, что на порядки более плотный холодный гелий "обжимает"

струю теплого газа за счет теплопередачи, как это имеет место в пламени газовой горелки. (Возможность введения направленных газовых пучков в жидкий гелий представляет, как нам кажется, и самостоятельный интерес).

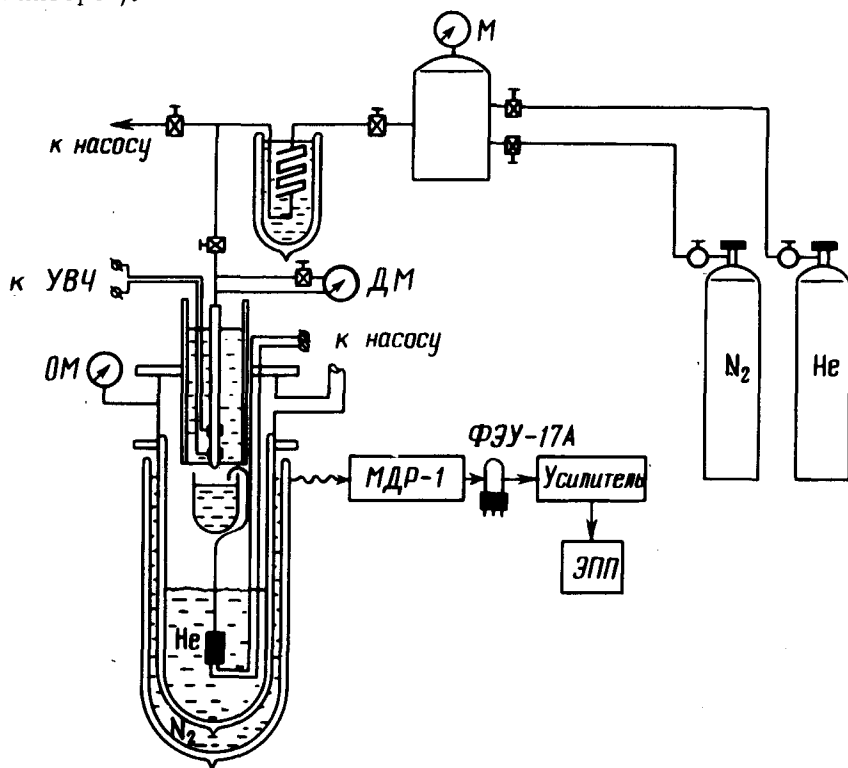


Рис. 1. Схема установки: *М* – манометр, *ДМ* – дифференциальный манометр, *ОМ* – образцовый манометр – вакууметр, *УВЧ* – высокочастотный генератор

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Эксперименты проводились в основном с атомами азота, что связано с удобством наблюдения рекомбинации по хемилюминесценции в видимой области. Атомы получались диссоциацией молекул N_2 в безэлектродном ВЧ разряде, разрядная трубка охлаждалась жидким азотом. Для более полной диссоциации молекул N_2 в ВЧ разряде ($f = 40 \text{ МГц}$, $P = 80 \text{ Вт}$) использовались сильно разбавленные гелием смеси – $[N_2]:[He] = 1:20 + 1:1000$. Полный поток газа менялся от 10^{18} до 10^{20} частиц/сек (выходное отверстие разрядной трубки $\sim 0,75 \text{ мм}$). Расстояние между источником и поверхностью гелия в верхнем стакане варьировалось в пределах $2 + 5 \text{ см}$.

Основные экспериментальные результаты состоят в следующем.

1) Оказалось возможным вплоть до давления 20 тор подводить хорошо сформированный пучок¹⁾ непосредственно к поверхности $HeII$. Он хорошо виден из-за яркого рекомбинационного свечения. При расстоянии от источника до жидкости 3 см на ее поверхности наблюдалась лунка

¹⁾ Помимо атомов N и молекул N_2 в нем присутствуют, по-видимому, и кластеры N_3 , N_5 и т. д.

глубиной до 10 мм (рис. 2). Цвет факела менялся по длине от оранжево-желтого у источника (основные линии в видимой области 585,4; 580,4; 575,5 нм, соответствующие переходу $B^3P_{\gamma} \rightarrow A^1\Sigma_u^+$ молекулы N_2) до зеленого (523; 540 и 560 нм). При испарении жидкого гелия из стакана и повышении температуры факел размывался, окраска его по длине становилась однородной, оранжево-желтой.



Рис. 2. Фотография пучка и лунки на поверхности жидкого гелия

2) Внутри жидкости, особенно отчетливо в экспериментах с разбавлением 1 : 1000, наблюдалось темно-зеленое ($\lambda \approx 523$ нм) свечение, распространявшееся ко дну стакана с конечной скоростью. Интенсивность свечения внутри жидкого гелия (связанного, по-видимому, с наличием в нем мелкодисперсных частиц, содержащих атомы N) спадала с постоянной времени $\tau = 10 - 20$ сек. После выключения разряда и практически полного исчезновения свечения при медленном повышении температуры гелия в области 2,2 – 2,3°K (т. е. вблизи λ -точки) наблюдались резкие вспышки зеленого свечения вблизи дна стакана. При многократном последующем прохождении этой температуры ввѣрх-вниз каждый раз наблюдалось (с уменьшающейся интенсивностью) свечение, но только в процессе нагревания. При разогреве выше 2,7°K вновь появлялось, постепенно усиливаясь, послесвечение. После испарения гелия из стакана свечение исчезало и лишь при $\sim 10^\circ K$ как и в [9, 10], снова наблюдались вспышки с $\lambda \approx 523$ нм.

3) При длительном облучении в экспериментах с разбавлением 1:20 на поверхности гелия вблизи стенок стакана образовалась светящаяся ($\lambda \approx 523$ нм) кромка, которая продолжая светиться, иногда опала на дно. Время ее послесвечения составляло также 10 – 20 сек.

Обнаруженная в настоящей работе интенсивная рекомбинация атомов азота при 1,5°K (послесвечение), при 2,2°K (вспышка вблизи λ -точки) и в диапазоне 2,7 – 4,2°K говорит о том, что концентрации стабилизированных атомов заметно увеличиваются с понижением температуры. Эта концентрация может быть оценена снизу, исходя из следующих соображений: при понижении уровня HeII в стакане его стенки остаются покрытыми равномерным матовым налетом; сразу же после прекращения откачки этот налет полностью возгоняется взрывным образом за счет тепла рекомбинации атомов, присутствующих в твердом налете. Тепло-

та сублимации молекулярного азота Q_c при $T = 20^\circ\text{K}$ составляет $\sim 1,8$ ккал/моль [11]. Энергия диссоциации N_2 (E_D) в пересчете на один атом равна 112,5 ккал/моль. Отсюда, относительная концентрация атомов: $n_N/n_{N_2} > Q_c/E_D = 1,6\%$.

Энергия активации брутто-процесса рекомбинации избыточной части атомов может быть оценена на основании общепринятой формулы для характеристического времени рекомбинации $\tau = \tau_0 \exp(E_A/RT)$ [4,5,8], где $\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-14}$ сек. Для $\tau = 10 - 20$ сек при $1,5^\circ\text{K}$ $E_A \approx 0,1$ ккал/моль, что на порядок ниже принятого в [4 - 8] барьера диффузии. Для выяснения того, принадлежит ли эта энергия активации более низкотемпературной диффузии или собственно акту рекомбинации, необходимы дополнительные эксперименты.

Резкие вспышки рекомбинационного свечения при температурах 2,2 - 2,3°K (т. е. вблизи λ -точки) связаны, по-видимому, с тепловым взрывом крупинок, содержащих атомы азота. Этот взрыв может происходить за счет тепла рекомбинации из-за резкого уменьшения теплопроводности гелия при переходе λ -точки. Действительно, относительное увеличение температуры внутри крупинок при переходе λ -точки весьма значительно и составляет $\Delta T/T \approx 2(\kappa_{N_2}/\kappa_{He}) \gtrsim 1$ ($\kappa_{N_2}, \kappa_{He}$ - теплопроводность твердого азота и HeI, соответственно)¹⁾.

Авторы выражают благодарность В.Л.Тальрозе, А.И.Шальникову, А.Н.Пономареву и С.И.Анисимову за полезные обсуждения и интерес к работе, а также С.И.Брусову и В.В.Хмеленко за участие в экспериментах.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
3 декабря 1973 г.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Литература

- [1] Г.Минков. Замороженные свободные радикалы. М., ИИЛ, 1962.
- [2] Образование и стабилизация свободных радикалов под ред. А.Басца и Г.Бройды. М., ИИЛ, 1962.
- [3] D.Brown, R.Florin, L.Wall. J.Phys. Chem., 66, 2602, 1962.
- [4] J.L.Jakson. J. Chem. Phys., 31, 154, 1959.
- [5] J.L.Jakson. J. Chem. Phys., 31, 722, 1959.
- [6] A.L.Berlad. J. Chem. Phys., 35, 1180, 1961.
- [7] A.L.Berlad. J. Chem. Phys., 37, 2157, 1962.
- [8] Г.К.Васильев, В.Л.Тальрозе. Сб. Элементарные процессы химии высоких энергий, М., изд. Наука, 1965, стр. 178.
- [9] В.Ж.Фонтана. J. Appl. Phys., 29, 1667, 1958.
- [10] В.Ж.Фонтана. J. Chem. Phys., 31, 148, 1959.
- [11] М.П. Малков, И.Б.Данилов, А.Г.Зельдович, А.Б.Фрадков. Справочник по физико-техническим основам глубокого охлаждения, Москва, 1963.

¹⁾ Оценки показывают, что, вообще говоря, необходимо учитывать и температурный скачок Капицы.