

Исследование стабилизации и рекомбинации атомов азота в примесь-гелиевых конденсатах

Р.Е. Болтнев¹, И.Н. Крушинская¹, А.А. Пельменев¹,
Е.А. Попов^{1,2}, Д.Ю. Столяров³, В.В. Хмеленко⁴

¹Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН
пр. Акад. Семенова, 1, стр. 10, г. Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
E-mail: boltnev@binep.ac.ru

²University of Jyväskylä, Surfontie, 9, FIN-40351, Jyväskylä, Finland

³University of Southern California, Los Angeles, CA, 90089, US

⁴Laboratory of Atomic and Solid State Physics,
Cornell University, Ithaca, NY, 14853, US

Статья поступила в редакцию 26 ноября 2004 г., после переработки 27 января 2005 г.

Методом ЭПР исследованы стабилизация и рекомбинация атомов азота $N(^4S)$ в азот-гелиевых и азот-неон-гелиевых конденсатах, получаемых введением примесных частиц из газового разряда в объем сверхтекучего гелия. Установлено, что стабилизированные атомы азота находятся внутри и на поверхности кластеров из примесных частиц, образующих пористую структуру в объеме сверхтекучего гелию. Изучена возможность повышения удельного энергосодержания примесь-гелиевых конденсатов при увеличении их плотности механическим прессованием. Для азот-гелиевых конденсатов достигнуто восьмикратное увеличение удельного энергосодержания. Зарегистрирована рекомбинационная гибель атомов $N(^4S)$ при разогреве примесь-гелиевых конденсатов в диапазоне температур 1,7–7 К. Это позволило уточнить механизм термолюминесценции примесь-гелиевых конденсатов.

Методом ЕПР досліджено стабілізацію і рекомбінацію атомів азоту $N(^4S)$ в азот-гелійових і азот-неон-гелійових конденсатах, які одержані уведенням домішкових частинок з газового розряду в об'єм надплинного гелію. Установлено, що стабілізовані атоми азоту знаходяться усередині і на поверхні кластерів із домішкових частинок, що утворюють пористу структуру в об'ємі надплинного гелію. Вивчено можливість підвищення питомого енергозмісту домішково-гелійових конденсатів при збільшенні їхньої щільності механічним пресуванням. Для азот-гелійових конденсатів досягнуто восьмикратне збільшення питомого енергозмісту. Зареєстровано рекомбінаційну загибель атомів $N(^4S)$ при розігріві домішково-гелійових конденсатів у діапазоні температур 1,7–7 К. Це дозволило уточнити механізм термолюмінесценції домішково-гелійових конденсатів.

PACS: 61.46.+w, 67.40.Yv, 76.30.-v

1. Введение

В последние годы наблюдается повышение интереса к примесь-гелиевым конденсатам (ПГК) как к новым пористым наноматериалам, уникальные свойства которых могут быть использованы в различных целях. Примесь-гелиевые конденсаты, приготовленные на основе D_2 и D_2O , предложено использовать в качестве замедлителей для получения ультрахолод-

ных нейтронов [1]. Наиболее перспективным практическим применением конденсатов представляется поляризация ядер 3He , D_2 и ^{129}Xe в сильном магнитном поле ~ 10 Тл при температуре ~ 1 мК [2,3]. Другим, изначально наиболее привлекательным, применением ПГК является создание новых криогенных энергоемких материалов [4], так как именно в ПГК были достигнуты рекордные концентрации стабилизированных атомов дейтерия и азота [5,6].

Возможными применениями ПГК являются также исследование уникальных свойств сверхтекучих ^3He и ^4He в неупорядоченных пористых материалах; определение констант скоростей некоторых туннельных реакций; измерение величин диффузии атомов в неупорядоченных структурах; исследование квантовых явлений в конденсатах с высокими плотностями стабилизированных атомов водорода; изучение модельных систем со свободными радикалами; исследование магнитных и электронных свойств нанокластеров; исследование наночастиц льда и их роли в атмосферных процессах и астрофизике.

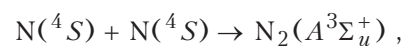
Методика приготовления ПГ конденсатов, разработанная Гордоном, Межовым–Деглиным и Пугачевым в 1974 году [7], основана на введении примесей в объем сверхтекучего гелия (He II) струей газообразного гелия. Вариант методики, в котором газовая струя проходит зону радиочастотного разряда (РЧ), позволяет накапливать в ПГ образцах свободные радикалы. Ван-дер-ваальсового взаимодействия между атомами гелия и примесной частицей в ряде случаев оказывается достаточно для образования вокруг частицы связанной гелиевой оболочки. К настоящему времени образцы ПГК могут быть приготовлены из различных атомных и молекулярных примесей: Ne , Ar , Kr , D_2 , N_2 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Ba , Na . Примесь-гелиевые конденсаты представляют собой пористые гелеобразные структуры, образованные примесными кластерами с характерным размером 3–10 нм и низкой средней концентрацией примесного вещества $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [5,8,9]. Каркас из примесного вещества формируется в сверхтекучем гелии, и обычно образец остается стабильным и вне жидкого гелия (в этом случае он рассматривается нами как сухой образец) при более высоких температурах. Предполагается, что при этом примесный каркас еще покрыт слоем адсорбированного гелия, предотвращающего коалесценцию примесного вещества в сухом образце. Выполненные исследования элементного состава сухих ПГ образцов показали, что на каждый атом Ne и молекулу N_2 приходится порядка 20 атомов гелия, а на атомы Ar и Kr приходится по 30–60 атомов гелия [10–12], т.е. образцы состоят в основном из отвердевшего гелия. Таким образом, ПГ конденсаты — высокопористые материалы с широким распределением пор по размерам (от 10 до 1000 нм) [13] и чрезвычайно большой удельной поверхностью.

Важным преимуществом примесь-гелиевых конденсатов перед другими пористыми веществами, используемыми в экспериментах при гелиевых температурах, является возможность изменения плотности образца ПГК непосредственно в ходе эксперимента сжатием (прессованием) образца. Таким образом, за

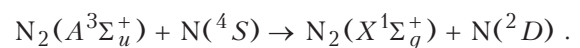
один эксперимент можно получить данные, измеренные на образце ПГК с целенаправленно изменяемой плотностью примесного вещества, что может быть очень полезным для изучения зависимости эффективности конверсии звука в He II от плотности примеси [14]. При прессовании образца ПГК также изменяются распределение пор в образце по размерам (что может быть использовано при исследовании свойств сверхтекучего гелия в ограниченной геометрии) и средняя плотность стабилизированных в образце радикалов.

Механическое прессование примесь-гелиевых конденсатов с целью повышения концентрации стабилизированных атомов азота предложено в работе [15], но до сих пор не проведено систематических измерений влияния прессования образцов на концентрации атомов, стабилизированных в этих образцах. Системы, содержащие высокие концентрации атомов азота, особенно привлекательны для такого исследования. Имевшиеся у нас результаты по исследованию ПГК образцов указывали на возможность достижения величин энергоемкости азот-гелиевых конденсатов, сравнимых с плотностью энергии, запасенной в обычных взрывчатых веществах. Полученные в настоящей работе результаты впервые демонстрируют возможности механического прессования образцов ПГК для увеличения средней концентрации стабилизированных атомов азота во время эксперимента. Было установлено насколько можно увеличить среднюю концентрацию атомов азота простым прессованием образцов и какая доля атомов сохраняется в образце после прессования.

В настоящей работе представлены также результаты исследований рекомбинации атомов азота, стабилизированных в ПГ образцах, в интервале температур 1,7–7 К. Эти исследования выполнены с целью уточнения механизма термолюминесценции азот-гелиевых конденсатов. В работе [16] был предложен следующий механизм для объяснения термолюминесценции в синей области спектра азот-, неон- и аргон-гелиевых образцов, содержащих атомы азота: рекомбинация атомов азота приводит к образованию возбужденной молекулы с ее последующим высвечиванием:



Кроме того, известно, что в твердом азоте энергия метастабильной молекулы $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ эффективно передается соседнему атому азота в основном состоянии с переводом его в возбужденное состояние:



Этот механизм был предложен Эдвардсом для объяснения термолюминесценции в зеленой области спектра (α -группа) в матрице азота [17] и требует для получения одного $N(^2D)$ атома трех $N(^4S)$ атомов, что должно было бы проявляться в уменьшении концентрации стабилизированных в образцах атомов $N(^4S)$ при термолюминесценции. В ПГ образцах ранее не удавалось зарегистрировать уменьшения количества атомов $N(^4S)$ в азот-гелиевых образцах при разогреве от 1,5 до 2 К [18]. И лишь при переходе λ -точки в гелии наблюдали уменьшение ($< 10\%$) количества $N(^4S)$ в азот-гелиевом образце. С учетом этого результата и ввиду сложности механизма Эдвардса (трехчастичный процесс в твердой фазе при $T \approx 1,5$ К), при объяснении термолюминесценции ПГ образцов в зеленой области спектра предпочтение отдавалось другому варианту, при котором считалось возможным продолжительное (более $5 \cdot 10^3$ с) существование метастабильных $N(^2D)$ атомов после их захвата из газовой фазы в конденсате при накоплении образца с последующим их высвечиванием.

В настоящей работе рекомбинация атомов азота зарегистрирована при прессовании ПГ образцов в He II, а также при их разогреве в диапазоне температур 1,7–7 К. Количество атомов азота, стабилизированных в образцах, определялось методом ЭПР и вместе с визуально определяемыми объемами ПГ образцов позволяло определить среднюю концентрацию атомов. Из ширины линий регистрируемых спектров ЭПР возможно определить локальную концентрацию атомов азота в наноклстерах, формирующих ПГК. Из предыдущих работ известно, что наблюдаемые величины локальной концентрации на 1–2 порядка превышают значения средней концентрации атомов [5,6], стабилизированных в ПГ образцах, что объясняется высокой пористостью образцов. Регистрация методом ЭПР убыли атомов азота в основном состоянии указывает на применимость механизма Эдвардса для объяснения термолюминесценции в зеленой области спектра примесь-гелиевых конденсатов.

Исследованы образцы, в которых начальные концентрации атомов отличались более чем на два порядка. Для получения образцов с низкой начальной концентрацией атомов азота в азот-гелиевую смесь добавляли неон, а также использовали неон-гелиевые газовые смеси с примесным содержанием азота $\sim 10^{-3}\%$.

2. Экспериментальная методика

Образцы получали введением атомно-молекулярных пучков в объем He II [12]. В работе исследовано три типа образцов, полученных конденсацией газовых

смесей различного состава: азот-гелиевых $[N_2]/[He] = 1/20-1/500$, неон-гелиевых $[Ne]/[He] = 1/20$, азот-неон-гелиевых $[N_2]/[Ne]/[He] = 1/100/10000$. Условия получения различных образцов приведены в табл. 1.

Непосредственно перед конденсацией в He II газовую смесь подвергали воздействию радиочастотного разряда (частота 40 МГц, мощность 40 Вт) для диссоциации примесных молекул азота. В объеме He II формировались примесь-гелиевые образцы, содержащие стабилизированные атомы азота в основном 4S состоянии, количество которых определяли методом ЭПР. Поскольку примесь молекулярного азота ($\sim 10^{-3}\%$) присутствует в неон-гелиевой газовой смеси, прохождение такой смеси через область РЧ разряда также приводит к образованию в ней атомов азота, которые стабилизируются в неон-гелиевом конденсате. Инициирование процессов рекомбинации проводили как механическим воздействием на образцы — их прессованием, так и повышением температуры образцов от 1,7 до 7 К.

Таблица 1. Экспериментальные условия получения примесь-гелиевых образцов.

| № образца | Состав газовой смеси | Поток газа $dN/dt \cdot 10^{19}$, 1/с | Время накопления образца, с |
|-----------|---------------------------------|--|-----------------------------|
| 1 | $[N_2]:[He] = 1:25$ | 6,0 | 600 |
| 2 | $[N_2]:[He] = 1:100$ | 5,9 | 900 |
| 3 | $[N_2]:[He] = 1:500$ | 6,2 | 1800 |
| 4 | $[N_2]:[Ne]:[He] = 1:100:10000$ | 13,0 | 660 |
| 5 | $[N_2]:[Ne]:[He] = 1:100:10000$ | 10,0 | 960 |
| 6 | $[Ne]:[He] = 1:20$ | 5,0 | 600 |
| 7 | $[Ne]:[He] = 1:20$ | 6,0 | 600 |

Низкотемпературная часть установки подробно описана в работах [11,12]. Накопление образцов проводили в заполненном сверхтекучим гелием кварцевом стакане. Сбор образца на дно стакана осуществляли механическим способом [11]. После завершения накопления образец обычно заполнял стакан (внутренний диаметр 0,7 см) на 1,5–2 см по высоте. Стакан мог перемещаться в вертикальном направлении вниз вдоль направляющих таким образом, чтобы его нижняя часть с образцом располагалась в центре СВЧ резонатора ЭПР приставки [19]. На рис. 1 показана схе-

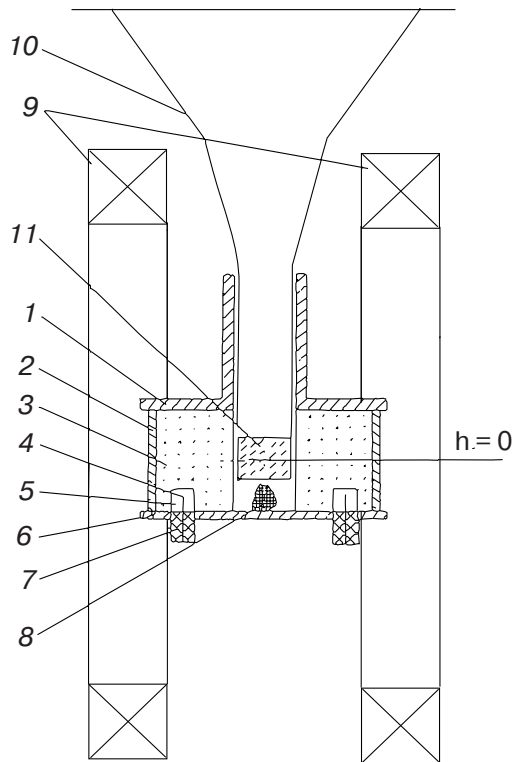


Рис. 1. Схема расположения СВЧ резонатора: 1, 6 — крышки резонатора; 2 — склеенные тонкие медные кольца; 3 — кварцевый цилиндр; 4 — петля связи; 5 — отверстие связи; 7 — микроволновой кабель; 8 — рубиновый эталон; 9 — катушки Гельмгольца; 10 — кварцевый стакан; 11 — исследуемый образец.

ма резонатора с размещенным в нем образцом. На рис. 2,а,б приведены характеристики резонатора по высоте: неоднородность магнитного поля, создаваемого сверхпроводящим магнитом, $\Delta H(h) = H(h) - H_0$, где H_0 — величина магнитного поля в центре резонатора, и зависимость величины ЭПР сигнала эталонного образца ДФПГ (с числом спинов $N = 6,25 \cdot 10^{16}$) от его смещения от центра вдоль оси резонатора $\gamma(h)$. Добротность резонатора при $T = 1,7$ К составляла 2000, а резонансная частота — 8907 МГц. Регистрацию спектров ЭПР проводили используя модуляцию магнитного поля (частота модуляции 2,11 кГц, амплитуда модуляции $H_M = 1$ Гс). Контроль магнитного поля осуществляли регистрацией напряжения на эталонном сопротивлении (10^{-3} Ом), установленном в цепи питания сверхпроводящих катушек Гельмгольца. Катушки Гельмгольца запитывали от стабилизатора постоянного тока П-138, управляемого от ЭВМ через цифровой генератор напряжения. Для модуляции магнитного поля использовали генератор ГЗ-117, а сигнал с СВЧ детектора подавали через усилитель-преобразователь измерительный УПИ-1 и АЦП-16/60 на ЭВМ. Развертка магнитного поля в диапазоне 160 Гс осуществлялась за 5 мин.

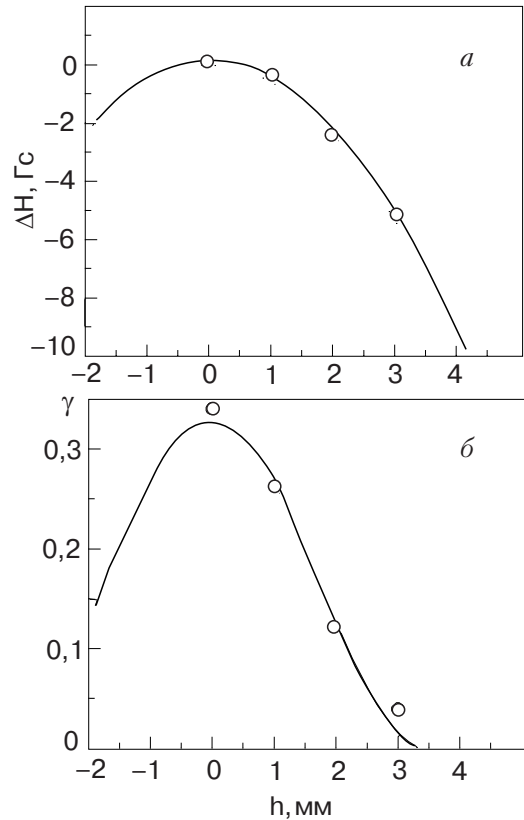


Рис. 2. Неоднородность магнитного поля $\Delta H(h)$, создаваемого сверхпроводящим магнитом по оси резонатора (а); зависимость величины ЭПР сигнала $\gamma(h)$ эталонного образца ДФПГ (число спинов $N = 6,25 \cdot 10^{16}$) от его смещения от центра вдоль оси резонатора (б).

После регистрации ЭПР сигнала от исследуемого образца всегда проводили регистрацию сигнала бокового эталона—рубина, который размещали в нижней части резонатора (см. рис. 1). Абсолютное число атомов в образце определяли сравнением сигналов исследуемого образца и эталона—рубина, полученных в одинаковых экспериментальных условиях. Ошибка в определении абсолютных количеств атомов не превышала 20 %.

Изменение температуры образцов ПГК от 1,7 до 4,2 К проводили изменением давления насыщенных паров гелия в дьюаре. Температуру измеряли полупроводниковым термометром ТПК 1,5/20-22 [20], расположенным в конической части стакана над образцом. Для разогрева выше 4,2 К стакан с образцом поднимали к источнику атомов, ожидали, когда жидкий гелий из стакана испарится, и температура образца достигнет нужного значения. После этого размещали образец в резонаторе и регистрировали ЭПР спектр атомов при $T = 4,2$ К.

Сжатие (прессование) образцов проводили в стакане, заполненном He II. Для прессования использовали тефлоновый цилиндр диаметром 0,68 см и массой 1,2 г, подвешенный на нити к тяге. Под действием веса цилиндра образцы поджимались и оста-

вались в таком состоянии и после прекращения воздействия.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Определение средней концентрации атомов азота, стабилизированных в примесь-гелиевых образцах

Для определения средних концентраций атомов необходимо знать объем образца и количество атомов в нем. Все исследованные образцы имели цилиндрическую форму. Определив видимые диаметр и высоту образца, можно было вычислить его объем. Количество атомов в образцах определяли методом ЭПР. Из рис. 1 и 2 видно, что в зоне регистрации находится объем высотой 0,5 см. Если высота образца $h_s < 0,5$ см, то количество атомов определяли непосредственно из измерения с учетом распределения интенсивности микроволнового магнитного поля по высоте образца, если же высота образца $h_s > 0,5$ см, то число атомов вычисляли после измерения, предполагая распределение атомов в образце равномерным, т.е. умножали измеренное значение на коэффициент, пропорциональный отношению объема образца к объему зоны регистрации.

Таблица 2. Определение средней концентрации атомов $N(^4S)$ в примесь-гелиевых образцах.

| № образца | Перед прессованием (после прессования) | | | Увеличение концентрации n_k/n_0 |
|-----------|---|---|--|-----------------------------------|
| | Число атомов в образце, $N_0(N_k) \cdot 10^4$ | Видимый объем образца, $V_0(V_k)$, см ³ | Концентрация атомов в образце, $n_0(n_k) \cdot 10^{17}$, см ⁻³ | |
| 1 | 62,5 (21,0) | 0,96 (0,04) | 6,5 (52,5) | 8,1 |
| 2 | 72,0 (29,0) | 0,6 (0,08) | 12,0 (36,0) | 3,0 |
| 3 | 17,0 (10,2) | 0,2 (0,08) | 8,5 (12,1) | 1,4 |
| 4 | 27,1 (12,4) | 1,15 (0,2) | 2,35 (6,2) | 2,6 |
| 5 | 8,3 (6,3) | 0,96 (0,2) | 0,86 (3,0) | 3,5 |
| 6 | 1,5 (0,45) | 0,6 (0,04) | 0,25 (1,1) | 4,4 |
| 7 | 0,27 (0,084) | 0,6 (0,08) | 0,045 (0,105) | 2,3 |

В таблице 2 приведены абсолютные количества стабилизированных атомов в образцах, их видимые объемы и рассчитанные средние концентрации атомов для образцов, полученных конденсацией различных газовых смесей. Из табл. 2 видно, что наибольшая

начальная концентрация атомов $n_0 = 1,2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ достигнута при конденсации азот-гелиевой газовой смеси $[N_2]/[He] = 1/100$, а наименьшая, равная $4,5 \cdot 10^{15}$ см⁻³, как и следовало ожидать, при конденсации неон-гелиевой газовой смеси, содержащей минимальную ($\sim 10^{-3}$ %) примесь молекулярного азота.

На рис. 3 приведены ЭПР спектры атомов азота, стабилизированных в образцах, полученных при конденсации различных газовых смесей.

3.2. Исследование механического воздействия на примесь-гелиевые образцы

Для каждого из исследуемых образцов сжатие проводили несколько раз. После каждого сжатия определяли объем образца и число атомов в нем. Результаты этих исследований приведены на рис. 4. Видно, что во всех случаях, даже для очень малых начальных концентраций, уменьшение объема образца при сжатии сопровождается рекомбинационной гибелью атомов азота. Во время сжатия образцы находились в сверхтекучем гелии, и при этом визуально наблюдалось зеленое свечение в области $\lambda \sim 520$ нм, распространяющееся от основания тефлонового поршня вниз по образцу. В табл. 2 приведены значения объемов образцов, количеств и концентраций атомов азота в образцах сразу после их приготовления, а также после их прессования. Видно, что прессование

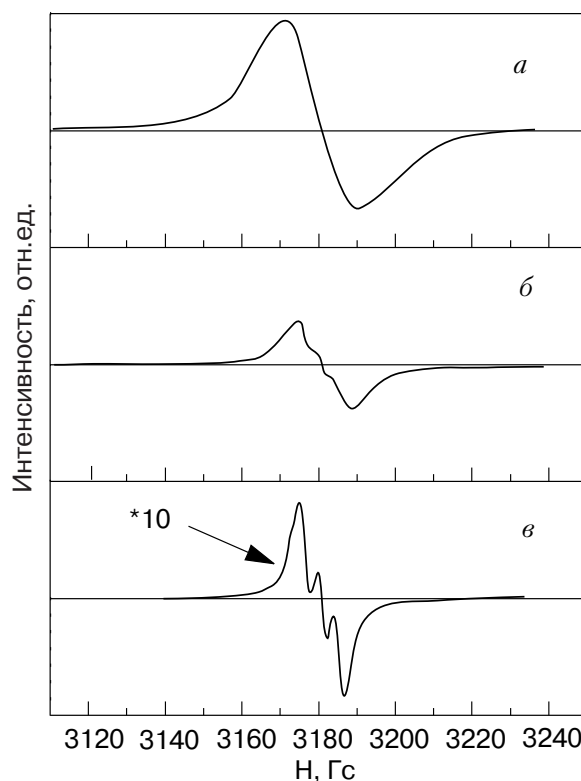


Рис. 3. ЭПР спектры атомов азота, стабилизированных при $T = 1,7$ К в образцах, полученных конденсацией различных газовых смесей: $[N_2]:[He] = 1:100$ (а), $[N_2]:[Ne]:[He] = 1:100:10000$ (б), $[Ne]:[He] = 1:20$ (в).

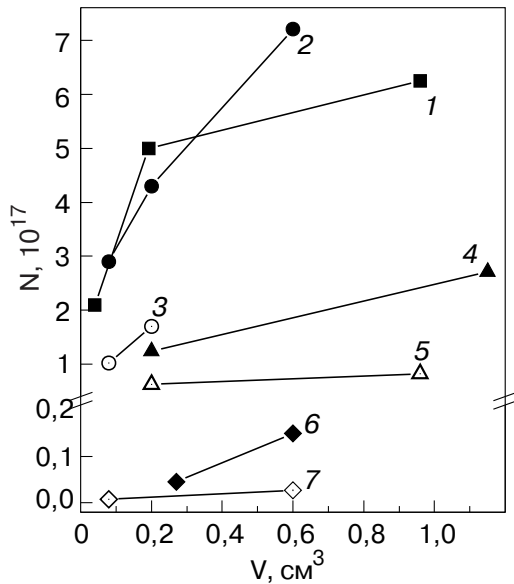


Рис. 4. Изменение количества атомов азота в образцах ПГК при их прессовании. Номера линий соответствуют номерам образцов в таблицах 1–3.

образцов, несмотря на частичную рекомбинацию, приводит к увеличению средних концентраций атомов азота в образцах (в 1,4–8,1 раз). Максимальный эффект, восьмикратное увеличение концентрации атомов азота, наблюдался для азот-гелиевого образца (№ 1): при уменьшении объема в 24 раза прорекомбинировало $2/3$ от начального количества атомов азота. Необходимо отметить, что относительное уменьшение общего числа примесных атомов в образцах при прессовании слабо зависит от начальной концентрации атомов. Для азот-гелиевых и азот-неон-гелиевых образцов, в которых начальные концентрации атомов азота отличаются более чем на 2 порядка ($4,5 \cdot 10^{15}$ – $1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), уменьшение общего числа атомов азота при прессовании составляет 1,33–3,4 раза.

3.3. Иницирование рекомбинации атомов азота разогревом образцов примесь-гелиевых конденсатов

Ввиду того, что азот-гелиевые образцы, содержащие высокие концентрации стабилизированных атомов азота, после их удаления из жидкого гелия спонтанно разрушаются взрывным образом [21], процесс рекомбинации примесных атомов азота в ПГ конденсатах при разогреве был исследован только в неон-гелиевых образцах, содержащих малые примеси атомов азота. Для определения влияния величины начальной концентрации атомов азота на процесс рекомбинации были исследованы образцы, конденсированные из неон-гелиевых смесей как с примесным ($\sim 0,001\%$) содержанием молекулярного азота, так и с добавкой $0,01\%$ азота. На рис. 5,а приведены зависимости количества атомов азота в

образце № 4 и его видимого объема от температуры. Концентрация атомов азота в образце в начале разогрева была равна $6,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При разогреве образца от 1,7 до 4,2 К он находился в жидком гелии, в дальнейшем сухой образец разогревали до более высокой температуры. Рекомбинация атомов азота происходит как в погруженном в жидкий гелий образце при $T > 2,2 \text{ К}$, так и в удаленном из гелия образце в диапазоне температур 4,2–7 К. Разогрев выше 8 К не приводит к рекомбинации атомов, следовательно, к этой температуре уже образовалась жесткая решетка из примесных частиц. Значительные структурные изменения в образце в диапазоне температур 4,2–8 К подтверждает и приведенная на рис. 5,а зависимость видимого объема образца от температуры.

На рис. 5,б приведена зависимость количества атомов азота в неон-гелиевом образце (№7) объемом $0,08 \text{ см}^3$ при его разогреве от 1,7 до 4,2 К. Концентрация атомов азота n_0 в этом образце после прессования была равна $1,05 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Объем образца не изменялся во время разогрева. Видно, что при разогреве от 1,7 до 2,25 К не наблюдается рекомбинация примесных атомов азота и лишь дальнейший разогрев до 4,2 К вызывает рекомбинацию атомов азота в неон-гелиевом образце. Данный образец был выдержан в жидком гелии при температуре 4,2 К более 1 часа, что не привело к изменению ни его объема, ни количества стабилизированных в нем атомов азота.

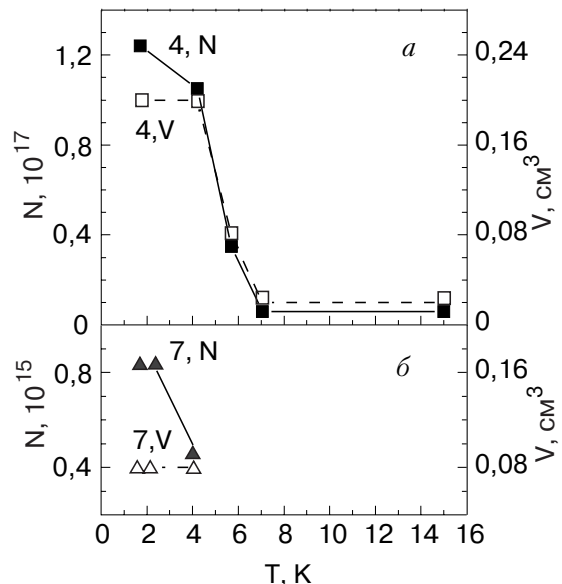


Рис. 5. Зависимости от температуры количества атомов азота (сплошные линии, ось слева) и видимого объема (пунктирные линии, ось справа) для образцов: $[\text{N}_2]:[\text{Ne}]:[\text{He}] = 1:100:10000$ (№4) (а), $[\text{Ne}]:[\text{He}] = 1:20$ (№7) (б).

На рис. 5 видно, что уменьшение числа атомов в неон-гелиевом образце с малой начальной концентрацией $n_0 \approx 1,05 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ происходит лишь после его разогрева выше λ -точки в гелии. Этот факт исследован нами более тщательно на азот-гелиевых образцах. Для этого несколько раз измеряли число атомов в образце вблизи λ -точки, сначала при $T_1 < T_\lambda$, а затем разогревали образец до $T_2 > T_\lambda$ и повторяли измерения числа атомов в образце. Результаты таких измерений для трех различных образцов приведены на рис. 6. Видно, что именно переход λ -точки в гелии инициирует рекомбинацию части (до 40 %) атомов азота в азот-гелиевых образцах с $n_0 \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

3.4. Обработка спектров ЭПР атомов азота, стабилизированных в примесь-гелиевых образцах

Анализ формы и ширины линий ЭПР дает обширную информацию о взаимодействии парамагнитных центров в системе. Как видно на рис. 3, для всех образцов ПГК зарегистрированные спектры ЭПР атомов азота в основном 4S состоянии сильно уширены. Определив ширину индивидуальной компоненты спектра, можно сделать вывод о локальной концентрации атомов азота в образцах [22]. Определение ширины индивидуальных компонент усложнено использованием в работе неоднородного сверхпроводящего магнита и кварцевого резонатора малого размера, в то время как исследуемые макроскопические образцы имели сравнительно большие размеры $\sim 0,1-0,5$ см. Таким образом, при обработке спектров требовалось учесть неоднородность основного магнитного поля и изменение квадрата амплитуды напряженности микроволнового магнитного поля H_1^2 по высоте резонатора.

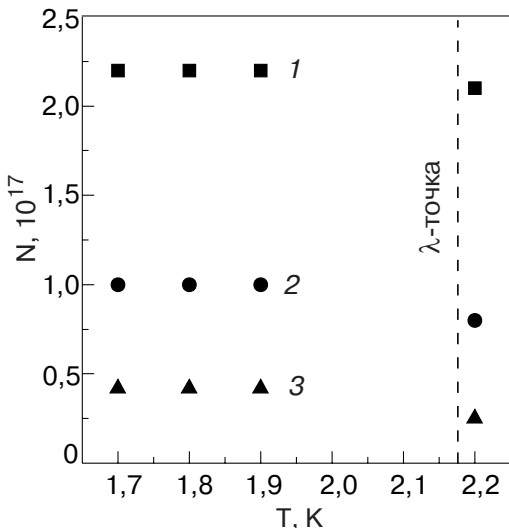


Рис. 6. Зависимость от температуры количества атомов азота в образцах ПГК, погруженных в He II, при переходе λ -точки: $[\text{N}_2]:[\text{He}] = 1:25$, $n_0 = 5,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $V = 0,04 \text{ см}^3$ (1); $[\text{N}_2]:[\text{He}] = 1:500$, $n_0 = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $V = 0,08 \text{ см}^3$ (2); $[\text{N}_2]:[\text{He}] = 1:500$, $n_0 = 0,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $V = 0,06 \text{ см}^3$ (3).

Для определения ширины индивидуальных компонент был применен метод, учитывающий экспериментально измеренные неоднородность магнитного поля $\Delta H(h)$ и изменение H_1^2 по высоте образца. Регистрировались сигналы ЭПР от миниатюрного ($0,5 \text{ мм}^3$) образца ДФПГ, помещаемого в различные точки на оси резонатора в области размещения образца. При этом определялись значения резонансного магнитного поля из положения центра линии, а H_1^2 — из амплитуды регистрируемого спектра. Полученные экспериментальные зависимости, приведенные на рис. 2, хорошо описываются формулами:

$$\gamma(h) = A_\gamma \cos^2\left(\frac{\pi h}{d_\gamma}\right), \quad (1)$$

$$H(H_0, h) = H_0 - \alpha h^2, \quad (2)$$

где $A_\gamma = 0,328$, $d_\gamma = 7,04 \text{ мм}$, $\alpha = 0,590 \text{ Гс/мм}^2$.

Обозначим как $g(H)$ «природный» контур поглощения исследуемого образца, тогда контур, получаемый с учетом неоднородностей, будет описываться выражением

$$\tilde{g}(H) = \frac{1}{h_s} \int_{h_b}^{h_t} \gamma(h) g[H(H_0, h)] dh, \quad (3)$$

где h_t и h_b — соответственно координаты верхней и нижней поверхностей образца по оси резонатора, а высота образца $h_s = h_t - h_b$.

Поскольку для регистрации спектра использовали метод модуляции магнитного поля (частота модуляции $\omega = 6,3 \text{ кГц}$, амплитуда модуляции $H_M = 1 \text{ Гс}$), то регистрируемый сигнал пропорционален первому коэффициенту разложения $\tilde{g}(H)$ в ряд Фурье [23] и описывается выражением

$$f(H) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos(\omega t) \tilde{g}[H + H_M \cos(\omega t)] d(\omega t). \quad (4)$$

Подставляя (3) в (4) с учетом (1) и (2), получаем

$$f(H) = \frac{A_\gamma}{h_s \pi} \int_{-\pi}^{\pi} d(\omega t) \int_{h_b}^{h_t} dh \cos(\omega t) \cos^2\left(\frac{\pi h}{d_\gamma}\right) \times \\ \times g[H - \alpha h^2 + H_M \cos(\omega t)]. \quad (5)$$

В качестве исходного контура для атома азота был выбран триплет лоренцевых линий, так как в условиях эксперимента, скорее всего, реализуется хаотичное расположение спинов и ожидаемая относительная концентрация атомов существенно меньше 10 %:

$$g(H) = A \left\{ \frac{1}{1 + \left(\frac{H - H_0}{\Delta H_L} \right)^2} + \frac{1}{1 + \left(\frac{H - H_0 + a}{\Delta H_L} \right)^2} + \frac{1}{1 + \left(\frac{H - H_0 - a}{\Delta H_L} \right)^2} \right\}, \quad (6)$$

где A — амплитуда, H_0 — резонансное поле, a — константа сверхтонкого взаимодействия, ΔH_L — полуширина индивидуальной компоненты на половине высоты.

Подставляя (6) в (5), получаем окончательное выражение, описывающее регистрируемые ЭПР спектры атомов азота в образцах ПГК:

$$f(H) = \frac{AA_\gamma}{h_s \pi} \int_{-\pi}^{\pi} d(\omega t) \int_{h_b}^{h_t} dh \cos(\omega t) \cos^2 \left(\frac{\pi h}{d_\gamma} \right) \left\{ \frac{1}{1 + \left(\frac{H - \alpha h^2 + H_M \cos(\omega t) - H_0}{\Delta H_L} \right)^2} + \frac{1}{1 + \left(\frac{H - \alpha h^2 + H_M \cos(\omega t) - H_0 + a}{\Delta H_L} \right)^2} + \frac{1}{1 + \left(\frac{H - \alpha h^2 + H_M \cos(\omega t) - H_0 - a}{\Delta H_L} \right)^2} \right\}. \quad (7)$$

Интегрирование при расчетах производили методом прямоугольников.

Ряд параметров был определен экспериментально: $H_M = 1$ Гс, $H_0 = 3181$ Гс. Остальные параметры a , ΔH_L и A были подобраны таким образом, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментально полученных спектров от спектров, рассчитанных по формуле (7), было минимальным. Среднеквадратичное отклонение вычислялось по формуле

$$\sigma^2 = \sum_i (y_i - f(H_i, a, \Delta H_L, A))^2, \quad (8)$$

где y_i — интенсивность ЭПР сигнала для поля H_i , измеренная экспериментально, а $f(H_i)$ — величина, рассчитанная по формуле (7).

После ряда попыток был подобран параметр $a = 4,2$ Гс, соответствующий сверхтонкому расщеплению для атома азота, находящегося в твердой матрице азота [17], который был приблизительно одинаков для исследованных азот-гелиевых образцов.

После этого вариацией оставшихся параметров ΔH_L и A добивались хорошего соответствия расчетного спектра экспериментальному. Спектры, рассчитанные по формуле (7), хорошо описывают экспериментальные спектры. В табл. 3 приведены параметры расчетных спектров, описывающих экспериментальные спектры атомов азота, стабилизированных в различных примесь-гелиевых образцах.

Считая, что уширение линий обусловлено диполь-дипольным взаимодействием парамагнитных центров, хаотически расположенных в жесткой решетке, можно получить соотношение между полушириной индивидуальной компоненты спектра ΔH_L и локальной концентрацией атомов n_L [22]:

$$\Delta H_L = \frac{4\pi^2}{9\sqrt{3}} \xi \beta_B n_L, \quad (9)$$

где β_B — магнетон Бора, $\xi = 3/2$ для эквивалентных спинов.

В этом случае (для эквивалентных спинов) получим

$$\Delta H_L [\text{Гс}] = 7,05 \cdot 10^{-20} n_L [\text{см}^{-3}] \quad \text{или} \\ n_L = 1,43 \cdot 10^{19} \Delta H_L. \quad (10).$$

Рассчитанные согласно этому соотношению значения локальных концентраций атомов азота для различных примесь-гелиевых образцов также приведены в табл. 3. Видно, что локальные концентрации атомов азота существенно (примерно на два порядка) выше средних концентраций атомов в азот-гелиевых образцах, а в случае неон-гелиевых образцов содержание азота гораздо меньше, и в результате концентрации различаются на 3–4 порядка.

Таблица 3. Определение локальной концентрации атомов N(⁴S) в примесь-гелиевых образцах.

| № образца | Полуширина инд. компоненты на полувысоте, ΔH_L , Гс | Локальная концентрация, $n_L \cdot 10^{19}$, см ⁻³ | Средняя концентрация, $n \cdot 10^{17}$, см ⁻³ |
|-----------|---|--|--|
| 1 | 11,0 | 15,6 | 6,5 |
| 2 | 12,5 | 17,7 | 12 |
| 3 | 13,8 | 19,6 | 8,5 |
| 4 | 5,7 | 8,09 | 2,25 |
| 5 | 6,0 | 8,51 | 0,86 |
| 6 | 3,0 | 4,25 | 0,25 |
| 7 | 3,0 | 4,25 | 0,045 |

4. Обсуждение результатов

Для анализа процессов, происходящих в примесь-гелиевых конденсатах, необходимо учитывать их структуру. Представление о ПГК как аморфном твердом теле, образовавшемся в результате смерзания примесь-гелиевых кластеров, центрами которых являются примесные частицы, позволило объяснить ряд экспериментальных результатов: высокие относительные концентрации атомов азота $[N]/[N_2] \sim 0,1-0,5$ [6,11], а также элементный состав ПГК $[He]/[Im] \sim 20-60$ [11,16]. Спектральные исследования N-Rg-гелиевых образцов [24] показали возможность стабилизации малых примесных кластеров в отвердевшем гелии. А проведенные исследования дифракции рентгеновского излучения на образцах, полученных введением примесных частиц из газовой струи в объем сверхтекучего гелия в узком канале рентгеновского криостата, доказали возможность стабилизации в отвердевшем гелии кластеров из примесных частиц с характерным размером 3–10 нм [5,8,9]. На основании полученных данных был сделан вывод, что введенные из газовой фазы в сверхтекучий гелий примесные частицы находятся в основном в нанокластерах (в случае молекулярного азота число примесных частиц в кластерах достигает 5000). Из сравнения интенсивностей сигналов дифракции от атомов примеси и атомов He в этих исследованиях оказалось возможным оценить среднюю плотность примесных частиц, находящихся в гелии: $\sim 10^{20}$ см⁻³ для азота и неона и $\sim 10^{21}$ см⁻³ для дейтерия. При исследовании структуры дейтеро-гелиевых конденсатов, благодаря соизмеримым интенсивностям рассеяния рентгеновского излучения на атомах

гелия и дейтерия, удалось зарегистрировать в сухих образцах наличие связанного с примесным каркасом гелия $\sim 10^{21}$ атомов/см³ [5].

Метод ЭПР позволяет определить как среднюю концентрацию атомов в образце из измерений абсолютного количества атомов в образце известного объема, так и их локальную концентрацию — из анализа формы линий регистрируемого сигнала. Эта информация также позволяет провести анализ структуры исследуемого объекта.

Средняя концентрация атомов азота в азот-гелиевых образцах сразу после их приготовления составляет $\sim 10^{18}$ см⁻³ (см. табл. 2). Если атомы азота распределены в ПГК равномерно, то индивидуальные ширины линий при учете диполь-дипольного взаимодействия должны быть ~ 70 мГс (0,5 Гс — в предположении орбитально-эквивалентных мест захвата, что связано в основном с контактным взаимодействием неспаренных электронов с ядерными магнитными моментами молекул). Экспериментально наблюдаемые ширины 22–27,6 Гс (см. табл. 3) превышают это значение более чем на два порядка. Столь сильное отличие локальных и средних концентраций атомов азота в образцах ПГК объясняется неравномерным распределением атомов азота по объему образца, т.е. наличием областей с высокой локальной концентрацией — азотных нанокластеров. Нахождение атомов азота в молекулярных кластерах азота подтверждается величиной константы сверхтонкого взаимодействия, равной 4,2 Гс.

Относительная концентрация $[N]/[N_2]$ в азот-гелиевых образцах легко определяется из полученных величин средней и локальной концентраций. Отношение средней концентрации атомов $\sim 10^{18}$ см⁻³ к плотности азота в азот-гелиевых образцах $\sim 10^{20}$ см⁻³, полученной в экспериментах по рентгеновской дифракции, равно 10^{-2} . Аналогичное значение $[N]/[N_2]$ получается из соотношения локальной концентрации атомов $\approx 2 \cdot 10^{20}$ см⁻³ (см. табл. 3) к плотности кристаллического азота $2,22 \cdot 10^{22}$ см⁻³ [25] (полагая, что плотность нанокластеров молекулярного азота лишь незначительно меньше используемой величины).

Таким образом, анализ результатов ЭПР исследований атомов азота в азот-гелиевых образцах позволяет заключить, что атомы азота в основном стабилизированы в кластерах молекулярного азота с относительной концентрацией 10^{-2} . В неон-гелиевых образцах, содержащих примесный азот, локальная концентрация примесных атомов азота еще больше превышает среднюю концентрацию по образцу. Это указывает на образование областей с высокой локальной концентрацией азота и в неон-гелиевых образцах.

При формировании образцов ПГК из кластеров минимальных размеров (содержащих от одной до нескольких молекул азота) возможно достижение более высокой относительной концентрации атомов азота. Сопоставление полученных ранее экспериментальных данных по определению элементного состава образцов ПГК [10,12] и ЭПР спектроскопии атомов азота в азот-гелиевых образцах [15] позволяет определить энергосодержание азот-гелиевых конденсатов.

Таблица 4. Удельное содержание энергии в азот-гелиевых образцах, содержащих стабилизированные атомы $N(^4S)$.

| Состав конденсируемой смеси $[N_2]/[He]$ | Относительная концентрация атомов азота | | Удельное энергосодержание | |
|--|---|------------------------|---------------------------|--------|
| | $[N]/[N_2] \cdot 100\%$ | $[N]/[He] \cdot 100\%$ | Дж/см ³ | Дж/г |
| 1/25 | 50 | 3,6 | 800 | 4650 |
| 1/40 | 29,4 | 2,1 | 470 | 2730 |
| 1/82 | 14 | 1,0 | 240 | 1400 |
| 1/100 | 54 | 3,9 | 860 | 5000 |
| 1/500 | >13 | > 0,9 | > 210 | > 1220 |

Значения относительных концентраций атомов азота и удельного энергосодержания для образцов, полученных конденсацией азот-гелиевых смесей различного состава, прошедших через РЧ разряд, представлены в табл. 4, для каждой смеси приведены максимально достигнутые значения энергоемкости.

При расчетах была использована величина стехиометрического коэффициента $[He]/[N] = 14$, полученная в эксперименте с азот-гелиевым образцом, приготовленным с использованием РЧ разряда. Видно, что из-за пористости образцов удельное содержание энергии невелико (от 210 до 860 Дж/см³), но вследствие их низкой плотности (незначительно большей плотности жидкого гелия) ее содержание на грамм образца достигает значительных (вплоть до 5 кДж/г) величин, что сравнимо уже с лучшими взрывчатыми веществами.

Кроме таких экспериментальных фактов, как достижение относительной концентрации $[N]/[N_2] \sim 0,1-0,5$ и влияние содержания неона (криптона) в конденсируемой газовой струе на форму α -группы [24], указывающих на существование образцов, сформированных из мельчайших кластеров, имеется еще одно свидетельство возможности создания таких образцов. При приготовлении образцов при $T \leq 1,4$ К мы неоднократно наблюдали спонтанное

разрушение азот-гелиевых образцов непосредственно в объеме сверхтекучего гелия, сопровождающееся яркими вспышками и выплескиванием значительного количества (несколько см³) жидкого гелия из стакана. Вспышки происходили в объеме ~ 1 см³, причем, как правило, перед вспышкой в соответствующей части стакана не было видно ничего кроме жидкого гелия. Это явление может быть объяснено тем, что наряду с высоким энергосодержанием такие образцы имеют и несколько иную структуру: вряд ли столь малые кластеры способны образовать каркас из примесного вещества с большими порами (размерами до 800 нм, при этом суммарный объем пор может составлять до 80 % от видимого объема образца [11]), а в отсутствие жесткого каркаса гораздо большая часть объема заполняется примесным веществом и связанным с ним гелием. В таком случае, несмотря на то, что образец находится в He II, в местах наибольшей концентрации примесного вещества должен быть затруднен теплоперенос и в результате рекомбинации атомов азота возможны локальные перегревы, инициирующие дальнейшую рекомбинацию атомов азота. Таким образом «выгорает» область с наиболее высокой концентрацией атомов азота, а гелий в зоне перегрева быстро испаряется с образованием пузыря, вытесняющего жидкий гелий из стакана. Малостью кластеров и пор между ними объясняется и «невидимость» таких образцов.

Очевидно, что энергоемкость этих образцов в принципе выше, чем та, которую можно достичь при более высоких температурах простым механическим прессованием. Это следует хотя бы из того факта, что даже при равных плотностях примесного вещества в образцах, полученных при $T \leq 1,4$ К, содержится на порядок больше атомов азота. Кроме того, прессование образца приводит к инициированию рекомбинации атомов: кластеры сближаются до соприкосновения их поверхностей, поскольку адсорбированный на поверхностях гелий не настолько прочно связан, чтобы препятствовать сближению. Взаимодействие атомов азота может инициировать локальный разогрев и дальнейшую рекомбинацию атомов в ближайшем окружении, приводящую к уменьшению количества стабилизированных атомов.

Следует отметить, что при высоких величинах локальных концентраций атомов азота ($8 \cdot 10^{20}$ см⁻³), стабилизированных в азот-гелиевых образцах [6], можно ожидать проявления обменного сужения линий в ЭПР спектрах атомов [22]. Значительный интерес также вызывают процессы, происходящие на стадии разрушения азот-гелиевых образцов, содержащих высокие концентрации стабилизированных атомов азота. Уплотнение образцов в начале разру-

шения вызывает увеличение концентрации атомов и, по-видимому, приводит к достижению предельных для подобных систем концентраций радикалов. Дальнейшее уплотнение образцов сопровождается рекомбинацией большей части стабилизированных в образце атомов. Знание предела концентраций атомарного азота в примесь-гелиевых конденсатах позволило бы определить величину достижимого энергосодержания в таких системах. Для исследования подобных переходных процессов необходимо применение методов определения количества спинов в образцах с более высоким временным разрешением. Применение импульсного ЭПР позволило бы исследовать нестабильные образцы азот-гелиевых конденсатов, приготовленных при $T \leq 1,4$ К. По параметрам спектров ЭПР атомов азота, стабилизированных в кластерах, можно определить, действительно ли образцы образованы кластерами из нескольких молекул азота. В настоящее время в Корнельском университете (США) создан импульсный ЭПР спектрометр для исследования быстропротекающих процессов в образцах ПГК.

Полученные в работе данные, кроме того, подтверждают, что как механическое прессование, так и разогрев ПГ образцов, сопровождаются уменьшением количества атомов азота в основном состоянии. Это свидетельствует о рекомбинации атомов азота в образцах, в результате которой и появляются метастабильные молекулы и атомы азота, ответственные за люминесценцию. Таким образом, получено прямое экспериментальное доказательство происхождения термолюминесценции примесь-гелиевых образцов, содержащих стабилизированные атомы азота, по механизму, предложенному Эдвардом для объяснения термолюминесценции атомов азота в молекулярной матрице азота [17].

Проведенные исследования показали возможность выполнения измерений при последовательном увеличении плотности образцов ПГК. Возможность изменения в ходе эксперимента геометрии ПГК (изменение распределения по размерам пор) и плотности примесного вещества (стабилизированных радикалов) открывает перспективы для проведения низкотемпературных экспериментов, в частности, по исследованию свойств сверхтекучего гелия в ограниченной геометрии при изменении пористости образца во время эксперимента и для изучения зависимости эффективности конверсии звука в He II от плотности примеси [14].

Заключение

Результаты, полученные в представленной работе, позволяют сделать следующие выводы.

1. Зарегистрирована рекомбинационная гибель атомов азота в ПГ конденсатах при механическом прессовании образцов в He II и при их разогреве в температурном диапазоне 1,7–7 К. Это доказывает, что причиной термолюминесценции образцов ПГК, содержащих атомы азота в основном состоянии, является их рекомбинация, приводящая к образованию возбужденных атомов и молекул азота. В случае стабилизации высоких концентраций атомов азота в азот-гелиевых образцах взрывное разрушение таких образцов может происходить даже в объеме сверхтекучего гелия.

2. Результаты ЭПР исследований образцов ПГК, содержащих стабилизированные атомы азота, показали, что основное количество атомов азота находится на поверхности и в объеме кластеров примесного вещества, образующих пористую структуру образцов.

3. Показана принципиальная возможность эффективного увеличения (до 8 раз) удельного энергосодержания азот-гелиевых конденсатов, содержащих атомы азота, механическим прессованием образцов ПГК в сверхтекучем гелии.

4. При гелиевых температурах проведены эксперименты с образцами, свойства которых (объем, плотность примесного вещества и концентрация стабилизированных радикалов, распределение пор по размерам) целенаправленно менялись непосредственно в ходе эксперимента. Эта уникальная особенность примесь-гелиевых конденсатов открывает новые перспективы для низкотемпературных исследований.

1. В.В. Несвижевский, *Ядерная физика* **65**, 426 (2002).
2. G. Frossati, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 521 (1998).
3. R.E. Boltnev, G. Frossati, E.B. Gordon, I.N. Krushinskaya, E.A. Popov, and A. Usenko, *J. Low Temp. Phys.* **127**, 245 (2002).
4. B. Palaszewski, L.S. Ianovski, and P. Carrick, *J. of Prop. and Power* **14**, 641 (1998).
5. E.P. Bernard, R.E. Boltnev, V.V. Khmelenko, V. Kiryukhin, S.I. Kiselev, and D.M. Lee, *Phys. Rev.* **B69**, 104201 (2004).
6. E.P. Bernard, R.E. Boltnev, V.V. Khmelenko, and D.M. Lee, *J. Low Temp. Phys.* **134**, 199 (2004).
7. Е.Б. Гордон, Л.П. Межов-Деглин, О.Ф. Пугачев, *Письма в ЖЭТФ* **19**, 103 (1974).
8. V. Kiryukhin, B. Keimer, R.E. Boltnev, V.V. Khmelenko, and E.B. Gordon, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1774 (1997).
9. S.I. Kiselev, V.V. Khmelenko, D.M. Lee, V. Kiryukhin, R.E. Boltnev, E.B. Gordon, and B. Keimer, *Phys. Rev.* **B65**, 024517 (2001).
10. Р.Е. Болтнев, Е.Б. Гордон, И.Н. Крушинская, А.А. Пельменев, Е.А. Попов, О.Ф. Пугачев, В.В. Хмеленко, *ФНТ* **18**, 819 (1992).

11. E.B. Gordon, V.V. Khmelenko, A.A. Pelmenev, E.A. Popov, O.F. Pugachev and A.F. Shestakov, *Chem. Phys.* **170**, 411 (1993).
12. Р.Е. Болтнев, Е.Б. Гордон, И.Н. Крушинская, М.В. Мартыненко, А.А. Пельменев, Е.А. Попов, В.В. Хмеленко, А.Ф. Шестаков, *ФНТ* **23**, 753 (1997).
13. S.I. Kiselev, V.V. Khmelenko, and D.M. Lee, *J. Low Temp. Phys.* **121**, 671 (2000).
14. Peter Brusov, J.M. Parpia, Paul Brusov, and G. Lawes, *Phys. Rev.* **B36**, 140507 (2001).
15. Е.Б. Гордон, А.А. Пельменев, Е.А. Попов, О.Ф. Пугачев, В.В. Хмеленко, *ФНТ* **15**, 86 (1989).
16. R.E. Boltnev, E.B. Gordon, V.V. Khmelenko, I.N. Krushinskaya, M.V. Martynenko, A.A. Pelmenev, E.A. Popov, and A.F. Shestakov, *Chem. Phys.* **189**, 367 (1994).
17. J. W. Edwards, *Chemical and Physical Studies of Trapped Radicals in: Formation and Trapping of Free Radicals*, A.M. Bass and H.P. Broida (eds.) Academic Press, New York (1960).
18. E.B. Gordon, V.V. Khmelenko, A.A. Pelmenev, E.A. Popov, and O.F. Pugachev, *Chem. Phys. Lett.* **155**, 301 (1989).
19. Е.Б. Гордон, А.А. Пельменев, О.Ф. Пугачев, В.В. Хмеленко, *ФНТ* **8**, 601 (1982).
20. Л.И. Зарубин, И.Ю. Немиш, *Полупроводниковая техника* **16**, 3 (1974).
21. R.E. Boltnev, I.N. Krushinskaya, A.A. Pelmenev, D.Yu. Stolyarov, and V.V. Khmelenko, *Chem. Phys. Lett.* **305**, 217 (1999).
22. Я.С. Лебедев, В.И. Муромцев, *ЭПР и релаксация свободных радикалов*, Химия, Москва (1972).
23. Ч. Пул, *Техника ЭПР-спектроскопии*, Мир, Москва (1970).
24. R.E. Boltnev, E.B. Gordon, V.V. Khmelenko, M.V. Martynenko, A.A. Pelmenev, E.A. Popov, and A.F. Shestakov, *J. Chim. Phys.* **92**, 362 (1995).
25. *Криокристаллы*, Б.И. Веркин, А.Ф. Приходько (ред.), Наукова Думка, Киев (1992).

**Study of the stabilization and recombination
of nitrogen atoms in impurity-helium condensates**

R.E. Boltnev, I.N. Krushinskaya, A.A. Pelmenev,
E.A. Popov, D.Yu. Stolyarov, and V.V. Khmelenko

Stabilization and recombination of nitrogen atoms $N(^4S)$ in nitrogen-helium and nitrogen-neon-helium condensates created by injecting of impurity particles from a gas discharge into superfluid helium were investigated by the EPR method. It is found that the stabilized nitrogen atoms mainly reside inside and on the surfaces of impurity clusters, which form a porous structure in the bulk of superfluid helium. A possibility of increasing the specific energy content of impurity-helium condensates by mechanical compression is studied. An 8-fold increase of the energy density was achieved for the nitrogen-helium samples. The recombination of the nitrogen atoms $N(^4S)$ in the impurity-helium condensates on warming through the temperature range 1.7–7 K was detected. This allowed verification of the mechanism of thermoluminescence for the impurity-helium condensates to be clarified.