

Дмитриев Юрий Анатольевич

**Динамика частиц на поверхности и в объеме пленок
ван-дер-ваальсовых криоосадков:
фотоэлектроны, легкие атомные и молекулярные примеси**

01.04.04 физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург - 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Межов-Деглин Леонид Павлович, доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук

Фельдман Владимир Исаевич, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Хмеленко Владимир Васильевич, доктор физико-математических наук, научный сотрудник, Texas A&M University

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук**

Защита состоится 18 апреля 2019 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002 205.03 при ФТИ им. А. Ф. Иоффе, по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул. 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А. Ф. Иоффе и на веб-сайте ФТИ www.ioffe.ru

Автореферат разослан2019 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к. ф.-м. н.

А. М. Красильщиков

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Работа выполнена на стыке наук и описывает исследование поверхностной подвижности частиц при их конденсации из газовой фазы на холодной подложке, динамические квантовые эффекты, связанные с вращательным и поступательным движением лёгких примесей, захваченных в объеме криоосадков, а также механизмы и условия, определяющие выход фотоэлектронов с поверхности замороженных газов. Все эти процессы и явления представляют большой интерес для широкого сообщества исследователей, интересы которых лежат от проблем появления органических веществ в межзвездном пространстве в условиях сверхнизких температур до создания детекторов и генераторов различных видов излучения на твердых инертных газах.

В астрофизике и астрохимии реакции, происходящие при адсорбции на поверхности пылевых зерен радикалов и молекул из газовой фазы, рассматриваются, как основной механизм образования примерно 180 относительно сложных молекул, обнаруженных в настоящее время в межзвездной среде, с числом атомов до 15 [1]. Особая роль отводится поверхностной гидрогенизации монооксида углерода, CO, как стартовому процессу образования органических молекул в космическом пространстве. Лабораторное исследование диффузии и реакции атомарного водорода в твердом N₂ при низких температурах должно помочь решить проблему образования молекул аммиака, NH₃, в составе комет и протозвезд [2, 3] и далее аминокислот в молекулярных облаках при температурах 9-15 К. Среди часто дискутируемых вопросов следует отметить объяснения большого ($> 0,5$) отношения количеств этана и метана, [C₂H₆]/[CH₄] в кометах [4] и возможные механизмы конверсии метана в этан на поверхности и в объеме космических льдов. Механизм проникновения атомов через поверхность замороженных газов и процесс их дальнейшей диффузии в объеме образца до настоящего времени не имеют единого понимания и описываются противоречащими друг другу моделями.

В литературе, посвященной адсорбции из газовой фазы, широко обсуждается эффект «переходной подвижности» - transient mobility [5], т. е. движение адсорбированной частицы при температурах ниже термического барьера для диффузии. Дискутируются не только различные механизмы, которые могли бы объяснить этот эффект сверхбольшой диффузионной длины адсорбируемого атома вдоль поверхности, но и само его существование.

Активно развиваются методы создания новых высокоэнергетичных веществ на основе матричной изоляции радикалов в ван-дер-ваальсовых твердых газах [6, 7]. Процессы адсорбции и поверхностной диффузии становятся существенными для достижения сверхвысоких концентраций радикалов.

Значительные усилия направлены на получение и исследование сильно неупорядоченных твердых тел, которые в термодинамическом равновесии являются кристаллами. Ввиду очень большой пористости и концентрации структурных дефектов такие образцы расцениваются, как промежуточное звено между нанокластерами и макроскопическими кристаллическими твердыми телами. Одним из способов получения этих объектов является быстрая конденсация (quench-

condensation) на холодную подложку [8]. Представляет интерес также получение новых метастабильных фаз вещества, которые образуются при быстрой конденсации. Важным техническим применением этого процесса является метод криофокусировки направленный на увеличение чувствительности аналитического оборудования при определении сверхмалых следов компонент в газовых смесях [9]. Изучение метастабильности быстросконденсированных пленок может помочь в решении проблемы неустойчивости малых кластеров [10].

Смещение спектроскопических параметров захваченных легких частиц под влиянием их нулевых движений дает не только важную информацию для физики межатомных взаимодействий, но и существенно для практических приложений в случае использования этих частиц в качестве зондов матричного окружения и стандартов-маркеров для различного вида измерений [11-13].

Большой научный и практический интерес представляет процесс электронной фотоэмиссии из отвердевших газов. Низкотемпературные конденсаты инертных газов, Ne, Ar, Kr, Xe, и простые летучие молекулярные газы, H_2 , N_2 , O_2 , CO, CH_4 , составляют особую группу криогенных твердых тел, атомы и молекулы которых собраны в простые кристаллические решетки, связанные очень слабыми межмолекулярными силами. Это обстоятельство делает отвердевшие газы чрезвычайно привлекательными для теории конденсированного состояния, а также для астрофизики, поскольку на наиболее холодных пылевых зернах происходит адсорбция компонент межзвездного газа за исключением H_2 и He [14] и образуется мантии из летучих газов. Под воздействием ультрафиолетового и рентгеновского излучения звезд происходит их фотоионизация. Считается, что ионизация является основной причиной нагрева межзвездной среды.

Изучение электронной фотоэмиссии из твердых инертных газов имеет не только фундаментальный научный интерес, но также предоставляет большой потенциал для генерирования знаний и технологий, которые могут привести к созданию новых типов средств измерений ВУФ излучения, электронных эмиссионных детекторов новых слабо взаимодействующих массивных частиц (WIMP) [15, 16] и наблюдения редких событий [16]. Несмотря на тот факт, что большой выход электронов из твердых инертных газов делает их особенно привлекательными для перспективных разработок и применений, использование этих сред сдерживается недостаточным знанием процессов захвата электронов в объеме образца и эмиссии с поверхности [16]. Требуют также изучения процессы перемещения быстрых электронов в приповерхностный слой, возбуждения ими экситонных состояний твердого инертного газа и дрейфа в приложенном внешнем электрическом поле, что открывает перспективы создания эффективных преобразователей электрической энергии на отвердевших инертных газах в области вакуумного ультрафиолета [17].

Целью работы является экспериментальное радиоспектроскопическое исследование образцов твердых газов с захваченными радикальными частицами и создание физической картины явлений, происходящих в ван-дер-ваальсовых криоосадках с участием легких примесных частиц. В основе работы лежит получение сведений об особенностях динамики и структуры матричного окружения радикалов, об эффектах в спектрах, связанных с туннельным вращательным и по-

ступательными движениями захваченных частиц, о процессах на поверхности при осаждении образца, о динамике и релаксации электронных возбуждений в образцах под действием ВУФ излучения газоразрядного источника.

Научная новизна и практическая значимость работы

Для достижения поставленных целей выполнены фундаментальные исследования в следующих направлениях.

1) С применением спектроскопии ЭПР плоской молекулы CH_3 экспериментально изучен переход от одномерного вращения к трехмерному и предложена модель, описывающая ориентационное движение молекулы при различных величинах статического и флюктуационного ориентационного потенциалов её взаимодействия с матричным окружением. Реализован и проанализирован широкий диапазон характеристик этого движения: квантово-механическое свободное вращение, либрации и вращательное туннелирование, вращательная диффузия. В процессе работы впервые получены спектры ЭПР метильных радикалов в ряде матриц и описаны новые эффекты и наблюдения, как в спектроскопии метильных радикалов, так и в процессах с их участием на низкотемпературных поверхностях. Например: впервые наблюдался для метильных радикалов в твердых телах аксиально-симметричный спектр ЭПР с анизотропным расщеплением двух низкочастотных сверхтонких компонент; впервые разрешен в поликристаллическом образце анизотропный *E*-симметричный дублет в спектре ЭПР радикала CH_3 и наблюдалась температурная зависимость его параметров; впервые для спектра ЭПР метильных радикалов наблюдалась анизотропия тензора ширины линии; обнаружены и исследованы матричные эффекты в интенсивности и температурной зависимости синглетного спектра CD_3 ; впервые экспериментально показано образование формильных радикалов в результате туннельной реакции гидрогенизации холодных молекул CO с холодными атомами водорода; впервые наблюдалась туннельная реакция $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$ в твердом образце при температурах жидкого гелия, вплоть до 1,5 К; впервые выполнено экспериментальное исследование динамики ориентационного движения гостевой молекулы в полостях меланофлогита.

2). Представлен экспериментальный и численный анализ эффективности захвата радикалов в матрице при их конденсации на низкотемпературную подложку из газовой фазы. Впервые показано, что даже при гелиевых температурах существенным ограничением достижения высоких концентраций легких радикалов является их поверхностная подвижность. Получена оценка предельно достижимой концентрации радикалов.

3). Проведено сравнительное изучение атомов H , D и N в матрицах замороженных газов с целью определения влияния квантовых движений на характеристики спектров ЭПР легких частиц. Представлен анализ обнаруженного вклада нулевых колебаний в уширение линий и матричный сдвиг параметров спектров ЭПР замещающих атомов водорода и дейтерия. В процессе работы впервые получены спектры ЭПР и определены их параметры для атомов дейтерия, захваченных в матрице ксенона из газовой фазы, атомов D в твердом N_2 , представлено первое наблюдение анизотропии СТС для H атомов, матрично-изолированных в замещающем положении в ван-дер-ваальсовых твердых телах, экспериментально доказа-

на возможность захвата атомов водорода в одномерных ловушках в замороженных газах.

4). Впервые для экспериментального изучения фотоэмиссии электронов из ван-дер-ваальсовых криоосадков применен метод циклотронного резонанса свободных электронов. Обнаружено и изучено влияние примесей на выход фотоэлектронов из твердых инертных газов. Предложена и обоснована модель, в соответствие с которой интенсивность эмиссии регулируется в первую очередь поверхностными примесями.

Результаты и выводы проведенных исследований имеют практическую значимость в различных областях. Анализ ЭПР-экспериментов с атомами H, D и N, стабилизированными в твердом N₂, позволяет выдвинуть обоснование в пользу модели диффузии примеси по границам зерен сконденсированного образца для атомов H, поступающих из газовой фазы к поверхности поликристаллического N₂. Этот диффузионный процесс представляет значительный интерес для астрофизических исследований образования молекул аммиака, NH₃, в межзвездном пространстве. Полученные в настоящем исследовании результаты для криоосадков Kr свидетельствуют в пользу существования аморфных или близких к ним метастабильных состояний в Kr, способных к накоплению и удержанию больших концентраций радикалов. В быстросконденсированном Kr наблюдается необратимая структурная релаксация решетки при температурах много меньших температуры десорбции образца. Таким образом, подтверждается эффект, ранее наблюдавшийся для быстросконденсированных пленок Ne и Ag исследованием их акустических свойств [18]. Обнаружение изотопных эффектов в сверхтонком и суперсверхтонком взаимодействиях H и D атомов, стабилизированных в замороженных газах, явилось существенным дополнением литературных данных по другим системам, обнаруживающим влияние массы захваченных атомарных водорода, дейтерия, трития, мюония на результаты спектроскопических измерений. Эти работы стимулировали теоретическое рассмотрение [19, 20] динамических эффектов в суперсверхтонком взаимодействии водородов в широком диапазоне температур с заселением не только основного, но и возбужденных колебательных состояний водорода в матричной клетке. Представленные результаты по H и D в твердом Xe и их анализ доказывают наличие и заметный вклад в матричные сдвиги параметров спектров ЭПР замещающих атомов водорода примеси ионного состояния $\text{Xe}^+ \dots \text{H}^- (\text{D}^-)$. Этот факт, сопоставленный с катастрофически неудовлетворительным расчетом матричного сдвига константы СТС октаэдрического атома водорода в Xe [21], заставляет обратиться к модели захваченного в этой матрице атома, как квазимолекулы Xe_nH для получения новых теоретических сведений о слабосвязанных комплексах. Развитие экспериментов с атомами H и D, матрично-изолированными в линейных ловушках в твердом D₂ внесет вклад в разрабатываемую в настоящее время теорию эффекта DPD (dislocation pipe diffusion) [22] - диффузии атомов водорода и дейтерия, захваченных на дислокациях. В представленной работе предложен путь поиска достижения максимальной концентрации радикалов в матрице при осаждении на подложку за счет подбора оптимальных значений потока радикалов и температуры подложки. Совместное исследование матричных сдвигов параметров спектров ЭПР стабилизированных радикалов CH₃

и степени их анизотропии показало, что, в противовес принятому приближению, «красный» сдвиг параметров, обеспечиваемый преимущественным влиянием ван-дер-ваальсового притяжения между радикалом и матричными частицами, вовсе не предполагает определяющее влияние этого взаимодействия на величину барьера для вращательного движения матрично-изолированной молекулы. Более существенным может оказаться паулевское отталкивание между захваченной молекулой и матричным окружением. Исследование матричного эффекта в изотропной константе СТС стабилизированных радикалов CH_3 в ряду матриц с постепенным уменьшением взаимодействия радикал-матрица обнаружило очень хорошее соответствие среднего значения измеренной ранее с большой погрешностью константы [23], значению, получаемому аппроксимацией к нулю этого взаимодействия. Согласно развитым в настоящее время моделям, исключительно важную роль в образовании сложных органических соединений в космическом пространстве играет метанол, CH_3OH , относящийся к наиболее распространенным органическим молекулам в межзвездном пространстве. Образование метанола, CH_3OH , в первую очередь связывают с протеканием четырехступенчатой низкотемпературной поверхностной (на космической пыли) реакции последовательного присоединения атомов водорода к молекулам монооксида углерода, CO . Проведенное исследование дает экспериментальную поддержку возможности осуществления первой реакции в этой цепочке: доказано образование формильных радикалов за счет туннельной реакции присоединения атомарного водорода к CO . Показано наличие эффективных каналов образования молекулярного этана при криогенных температурах за счет поверхностной рекомбинации метильных радикалов, а также появления захваченных этильных радикалов, источником которых является туннельная реакция присоединения атомарного водорода к молекуле этана. Полученные результаты имеют существенное значение для объяснения большого ($> 0,5$) отношения количеств этана и метана, $[\text{C}_2\text{H}_6]/[\text{CH}_4]$, в кометах и для установления механизмов формирования сложных C_3 - и C_4 -углеводородов на поверхности пылевых зерен в темных облаках космического пространства. Особенности динамики вращательного движения радикалов CH_3 в матрицах из линейных молекул, выявленные по наблюдению температурной зависимости тензора ширины линии, являются экспериментальной поддержкой новой модели структуры этих матриц, развитой на примере твердой CO_2 [24], основанной на предположении о существовании температурно-зависимой прыжковой прецессии молекул матрицы. Исследование спектра ЭПР радикала CH_3 в меланофлогите в широком диапазоне температур - от гелиевых до комнатной, дает новую экспериментальную информацию о взаимодействии этого ван-дер-ваальсового клатрасила с гостевой молекулой. Полученные результаты значимы для разработки перспективных материалов для новых технологий, поскольку клатрасилы рассматриваются, как потенциально эффективные вещества для накопления/хранения двуокиси углерода и как мембраны для сепарации газов. Структура меланофлогита полностью аналогична структуре гидрата метана, что предопределяет дальнейшее развитие ЭПР исследований метильных радикалов в клатратах в направлении изучения кинетики разложения гидратов. Опыты с радикалами и молекулами N , CH_3 , CH_4 на поверхностях твердых N_2 , CH_4 и Ne , соответственно, доказывают наличие быстрой поверх-

ностной диффузии примесных частиц вплоть до температуры матрицы 1,5 К. Эти результаты вносят вклад в поддержку дискутируемой до настоящего времени модели, предполагающей существование поверхностной подвижности адсорбируемых при низких температурах атомов и молекул. Эксперименты с поверхностными примесями на твердом Не показали, как деградацию (при использовании He, CH₄, O₂, CO), так и рост (в случае примеси D₂) выхода фотоэлектронов в зависимости от рода примеси. Эти эксперименты вносят вклад в совокупность опытных данных по поверхностным эффектам в электронной эмиссии, которые составляют базу для построения не развитой в настоящее время теории ионизации экситонов на поверхности и для детального понимания процессов выхода электронов проводимости при рассмотрении широкого класса твердых тел. Так совсем недавно обнаружена деградация свойств углеродных нанотрубок в отношении полевой эмиссии электронов при адсорбции на трубках атомарного He [25].

Положения, выносимые на защиту

1. Нулевые колебания стабилизированных замещающих атомов Н и D вносят вклад в суперсверхтонкое уширение линий ЭПР, сравнимый с величиной уширения для неподвижного атома. Часть атомов Н и D стабилизируется в твёрдом D₂ в одномерных ловушках, в пределах которых эти атомы быстро движутся за счет туннелирования. В твердом Кг часть атомов Н захватывается в замещающем положении регулярной метастабильной структуры матрицы с аксиальной симметрией матричной клетки.

2. В опытах по стабилизации N в N₂ из газовой фазы определяющую роль в ограничении достижения предельно высоких концентраций легких радикалов играют их поверхностная подвижность и рекомбинация. В быстросконденсированном Кг обнаружены метастабильные состояния со значительным нарушением порядка, эффективно аккумулирующие примесные атомы водорода и метильные радикалы.

3. Предложены и обоснованы модели ориентационного движения радикалов CH₃ в криоосадках из сферически-симметричных частиц, линейных молекул и в полостях меланофлогита. Торможение вращения радикала вокруг его осей второго порядка связано в первую очередь с паулевским отталкиванием между радикалом и матричными частицами. Получена экспериментальная оценка изотропной компоненты тензора СТС свободного радикала CH₃. Предложена эмпирическая формула, позволяющая с хорошей точностью определить величину смещенной межмолекулярным взаимодействием изотропной константы СТС изолированного метильного радикала посредством вычисления энергий ван-дер-ваальсового и паулевского взаимодействий между CH₃ и матричным окружением. Метильные радикалы в *E*-симметричных состояниях сильнее взаимодействуют с матричным окружением по сравнению с радикалами в *A*-симметричных состояниях, что сказывается в большей анизотропии спектра и торможении вращательного движения частицы, в большей ширине линии, в меньшем времени спин-решеточной релаксации.

4. В экспериментах по стабилизации дейтерированных метильных радикалов при гелиевых температурах в квантовых матрицах Н₂ и D₂ и в полуквантовой матрице Не обнаружены эффекты, связанные с симметричными ограничениями

полной волновой функции радикала на мультиплетность спектра – при понижении температуры образца зарегистрирован переход от высокотемпературного септета к низкотемпературному синглету, который соответствует основному $J = 0$ вращательному состоянию радикала CD_3 , и трансформация дублета квинтетов в дублет триплетов для CHD_2 .

5. На поверхности твердого монооксида углерода атомы H и D вступают при гелиевых температурах в туннельную реакцию гидрогенизации молекул CO с образованием формильных, HCO и DCO, и метильных, CH_3 и CD_3 , радикалов. В твердом метане в диапазоне температур 1,5 – 4,2 К происходит эффективное протекание туннельной реакции отрыва атома водорода между примесными H и C_2H_6 с образованием молекулы водорода, H_2 , и этильного радикала, C_2H_5 .

6. Из пленок замороженных инертных газов, находящихся под действием ВУФ излучения разряда в газообразных Ne, He и самих этих газах, происходит интенсивная эмиссия электронов. Оказывающиеся в объеме СВЧ резонатора спектрометра ЭПР свободные электроны ограничены в своем движении постоянным магнитным полем спектрометра и дают в регистрируемом спектре сигнал циклотронного резонанса (ЭЦР). Получены оценки для концентрации и энергии эмитированных электронов в электронном облаке. Установлено, что эмиссия фотоэлектронов из твердых инертных газов многократно превышает эмиссию из твердых молекулярных газов.

7. На выход фотоэлектронов из твердого Ne, находящегося под действием ВУФ-излучения газового разряда, влияют род и количество примесных частиц в образце в сочетании с его температурой. Показано, что основной вклад вносят поверхностные примеси. В результате сравнительного изучения температурных зависимостей выхода фотоэлектронов в экспериментах «твердый Ne – разряд в Ne» и «твердый Ne – разряд в He» обнаружено два различных механизма, внутренний и внешний, ответственных за электронную эмиссию в проведенных экспериментах: вылет электронов при возбуждении фотонами выше порога ионизации, в первом случае, и экситон-ассистированная эмиссия, во втором случае.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: International Conference on Effects in Insulating Materials (Нордкирхен, Германия, 1992), Fourth European Conference on Atomic and Molecular Physics (Рига, Латвия, 1992), 9th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (Бостон, США, 1993), International Symposium on Molecular Spectroscopy (Колумбус, США, 1994, 2009, 2010; Урабана-Шампейн, США, 2014, 2016), Congress Ampere - Magnetic Resonance and Related Phenomena (Казань, Россия, 1994; Кент, Великобритания, 1996), International Conference on Low Temperature Chemistry (Канзас-Сити, США, 1996; Берлин, Германия, 2004; Черноголовка, Россия, 2006; Хельсинки, Финляндия, 2008), The Third European ESR Meeting (Лейпциг, Германия, 1997), International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (Алма-Ата, Казахстан, 1995; Поляница-Здрой, Польша, 1997; Шклярска Пороба, Польша, 2000; Вроцлав, Польша, 2004; Харьков, Украина, 2006; Вроцлав, Польша, 2008; Черноголовка, Россия, 2010; Алма-Ата, Казахстан, 2014; Турку, Финляндия, 2016; Воянов, Польша, 2018), The Vth International Symposium on Magnetic

Field and Spin Effects in Chemistry and Related Phenomena (Иерусалим, Израиль, 1997), The 41st Rocky Mountain Conference on Analytical Chemistry (Денвер, США, 1999), Совещание по Физике Низких Температур (Казань, Россия, 2000, 2015), The Third Chernogolovka Workshop on Low Temperature Physics in Microgravity Environment (Черноголовка, Россия, 2002), The VII Voevodsky Conference “Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes” (Черноголовка, Россия, 2007), International Symposium on Quantum Fluids and Solids (Казань, Россия, 2007; Эванстон, США, 2009), The 21st Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy (Кастелламаре ди Стабия, Италия, 2009), Mini-symposium “Trapping of Atoms and Radicals in Condensed Matter” (Турку, Финляндия, 2017), The 28th International Conference on Low Temperature Physics (Гётеборг, Швеция, 2017).

Личный вклад автора

Содержание диссертации, основные положения, выносимые на защиту, и результаты диссертации отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Все эксперименты, за исключением ЭПР радикала CH_3 в меланофлогите, и обработка всех экспериментальных результатов выполнены автором. В создание и отладку экспериментальной установки автор внес решающий вклад. Во всех работах, выполненных в соавторстве, автор внес определяющий или весомый личный вклад в выбор направления исследований, постановку задач, построение теоретических моделей, проведение расчетов, написание и подготовку статей и глав монографий.

Публикации

В список публикаций по теме диссертации включены 33 работы, из них две главы в коллективных монографиях и 31 статья в реферируемых научных журналах.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора по теме диссертации и списка цитированной литературы. Объём диссертации составляет 383 страницы, в том числе 140 рисунков, 31 таблица и список цитируемой литературы из 470 наименований.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, отмечена научная новизна и практическая значимость результатов работы, приведены положения, выносимые на защиту, даны сведения об апробации работы и личном вкладе автора, описаны объём и структура работы.

Первая глава посвящена экспериментальной установке и методике эксперимента.

В параграфе 1.1 дан краткий обзор методов матричной изоляции радикалов осаждением из газовой фазы, различающихся способом получения активных частиц и режимом осаждения. На конкретных примерах подчеркнуты особенности перечисленных методик и их роль в получении определенных свойств образца.

Наибольшее внимание уделено установкам, связанным с применением метода ЭПР.

В параграфе 1.2 главы подробно описаны основные узлы экспериментальной установки и особенности методики эксперимента, использованные при получении большинства экспериментальных результатов, описанных в работе. Представлена схема основного узла экспериментальной установки, включающего в себя вакуумируемый охлаждаемый СВЧ-резонатор, подложку с образцом, трубки коммуникаций для подведения осаждаемых газов. Описаны особенности работы установки в двух режимах по температуре образца: 1,2 – 4,2 К и 6,5 – 300 К, приведены характеристики гелиевого криостата и подробно изложена методика эксперимента.

Во второй главе описаны эксперименты с атомами водорода и дейтерия, стабилизированными в ван-дер-ваальсовых твердых телах. Рассмотрены преимущественно квантовые эффекты, связанные с криозахватом квантовых примесей – атомарных водорода и дейтерия, в классических матрицах твердых N_2 , Kr, Xe и в квантовой матрице D_2 .

Параграф 2.1 посвящен динамическим эффектам в спектрах ЭПР атомов H и D в твердом Xe. Описаны эксперименты, в которых впервые [A1] получены методом осаждения спектры ЭПР атомов D в Xe и сопоставлены с одновременно регистрируемыми спектрами H в Xe, что привело к обнаружению изотопного эффекта в ширинах линий этих стабилизированных в замещающем положении кристаллической решетки Xe атомов. Представлен расчет суперсверхтонкого уширения неподвижного атома H (D) в замещающем положении решетки Xe с учетом малой примеси компоненты ионной структуры $He^+ \cdots H^-$ к нормальной валентной компоненте $He \cdots H$. Показано, что экспериментальная ширина линии H атома, $(\Delta H)_H$, на 80% больше расчетной для неподвижного атома. Отличие $(\Delta H)_D$ от $(\Delta H)_H$ в меньшую сторону свидетельствуют о необходимости учета «размазанности» атома по матричной клетке, т. е. его нулевых колебаний. Проанализированы две модели: модель сферически симметричного гармонического потенциала и модель сферически симметричного потенциального ящика. Показано, что колебания замещающего атома H (D) проявляют заметный ангармонизм. Совместный учет уширения линий нулевыми колебаниями атомов H и D и матричного сдвига g -фактора позволил получить коэффициент переноса заряда с атома Xe на замещающий атом H: $\nu = 8,9 \cdot 10^{-4}$, независимо от используемой модели потенциальной ямы. Для матричного сдвига константы СТС при учете вклада атомов Xe за пределами первой координационной сферы и примеси ионной связи $He^+ \cdots H^-$ и получена расчетная величина относительного матричного сдвига изотропной константы СТС замещающего атома, -0,98%, гораздо более близкая к экспериментальным данным -1,05% [A1], -1,04% [26] и -1,16% [27] чем теоретическая оценка Кильюнена и соавторов [21], -0,66%.

В параграфе 2.2 представлены экспериментальные данные и их анализ для атомов H и D в матрице твердого N_2 [A2]. На основе исследования матричного сдвига константы СТС сделан вывод о замещающем положении атомов H и D в кристаллической решетке N_2 . Расчётная величина суперсверхтонкого уширения линий атомов N, $(\Delta H)_{теор} = 0,61$ Гс, оказалась несколько больше эксперименталь-

ной, $(\Delta H)_N = 0,49(3)$ Гс, а атомов Н и D, $(\Delta H)_{\text{теор}} = 0,57$ Гс, меньше экспериментальной, $(\Delta H)_H = 0,83(5)$ Гс и $(\Delta H)_D = 0,81(5)$ Гс. Противоположное соотношение теоретических и опытных значений для Н (D) и N, регистрируемых одновременно в одном эксперименте, является хорошим свидетельством в пользу того, что дополнительное уширение линий для водородов связано с проявлением их квантовых свойств. Усреднение суперсверхтонкого взаимодействия по нулевым колебаниям атома в модели гармонического осциллятора в сферически-симметричной потенциальной яме привело к увеличению теоретической ширины линии для Н и D и позволило оценить амплитуду нулевых колебаний атома водорода. Ожидаемое различие в ширинах линий Н и D, 0,07 Гс, оказалось в пределах погрешности эксперимента. В параграфе получили новую интерпретацию опыты, выполненные Хираока и др. [28] и Хидака и др. [3], моделирующие возможность образования аммиака, NH_3 , на пылевых зернах в темных космических облаках за счет диффузии атомарного водорода из вакуума через поверхность твердого N_2 с захваченным атомарным азотом. Показано, что атомы Н, подаваемые из газовой фазы к поверхности твердого N_2 при 10 К в этих опытах диффундируют внутрь образца не по междоузлиям или вакансиям, а по границам зерен поликристаллического образца.

В параграфе 2.3 описаны опыты с атомами Н в матрице Кг. Во введении отмечается большое количество экспериментальных и теоретических работ сфокусированных на свойствах малых кластеров инертных газов и на решении смежной проблемы: получения и исследования неупорядоченных твердых тел, которые в термодинамическом равновесии являются кристаллами. Целью исследования Н в Кг [А3] явилось получение дополнительной информации, необходимой для решения этой проблемы, с использованием матричной изоляции и метода ЭПР. Атомы Н захватывались в твердом Кг на подложке при различных температурах, T_{oc} , в диапазоне от 4,2 К до 12 К. Температура подложки при регистрации спектра, $T_{рег}$, изменялась от 4,2 К до испарения образца при 40 – 48 К. Для образцов, полученных при низкой температуре T_{oc} , спектр ЭПР характеризуется наложением широких и узких (шириной 0,12 – 0,3 Гс) линий. Узкие линии показали анизотропию тензора сверхтонкой структуры атомарного водорода. Выяснено, что степень анизотропии увеличивается с уменьшением T_{oc} и уменьшается при увеличении $T_{рег}$. Изменение степени анизотропии с изменением $T_{рег}$ может быть обратимым, частично обратимым или необратимым, что определяется сочетанием T_{oc} и наибольшей температуры $T_{рег}$, достигнутой в процессе отжига образца. Особенности температурной трансформации формы спектра позволили сделать вывод о том, что он представляет собой на самом деле суперпозицию изотропного и анизотропного дублетов с совпадающими g -факторами и изотропными компонентами тензоров $СТС$. В работе обоснована модель, в соответствии с которой в быстросконденсированном Кг создаются, как области с сильным нарушением порядка (обуславливают широкие линии Н в Кг), так и области следующих регулярных структур, ответственных за узкие линии Н в Кг: стабильной ГЦК и метастабильной при высоких температурах ГПУ. Примесные атомы водорода, захваченные в замещающем положении первой из них, дают изотропный спектр ЭПР, а спектр Н атомов в замещающем положении ГПУ решетки характеризуется акси-

ально-симметричным тензором $СТС$. Области с сильным нарушением структуры создаются преимущественно при $T_{oc} < 7$ К и аккумулируют более половины стабилизированных атомов водорода. При повышении $T_{рез}$ происходит необратимая структурная релаксация этих областей, которая в целом заканчивается к достижению температуры около 20 К.

В параграфе 2.4 представлены результаты ЭПР-исследования [А4] атомов Н и D в быстросконденсированном на подложку при 1,3 – 4,2 К твердом нормальном D_2 с небольшой (0,15%) примесью H_2 . Обнаружено два типа Н и D центров, дающих узкие и широкие линии, рисунок 1. Для выяснения природы центров выполнен анализ [А4], включающий в себя сравнение матричных сдвигов констант $СТС$, рассмотрение насыщения и времен спин-решеточной релаксации, оценку суперсверхтонкого уширения, учет определяющего эффекта туннельной реакции изотопного обмена, $D + H_2 \rightarrow H + HD$, в относительной интенсивности спектров ЭПР Н и D атомов. Широкие линии объяснены стабилизацией атомов Н и D в замещающем положении регулярной решетки твердого D_2 . Центры узких линий появляются преимущественно при низких температурах T_{oc} . Их отличают от спектров замещающих центров следующие характеристики: малая величина относительного матричного сдвига константы $СТС$ (-0,14% в сравнении с -0,24%, для атомов водорода), ширина линии, меньшая на порядок (0,14 Гс в сравнении с 1,3 Гс на полувысоте линии, для атомов дейтерия), время спин-решеточной релаксации, на четыре порядка меньшее, и эффективность реакции изотопного обмена, на два порядка большая.

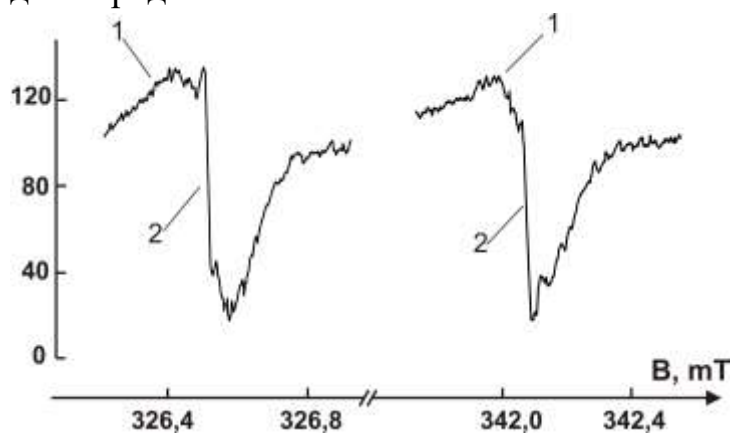


Рисунок 1. Низкопольная и высокопольная компоненты спектра ЭПР атомов D в D_2 . Резонансная частота спектрометра, $f_{рез} = 9370,03$ МГц. Каждая компонента представляет собой суперпозицию широкой (1) и узкой (2) линий.

из литературы, отмечены расхождения опытных данных и их интерпретаций.

В параграфе 3.2 рассмотрены матричные эффекты в спектрах ЭПР стабилизированных атомов азота. Сравнительное экспериментальное изучение спектров ЭПР атомов Н по пяти ван-дер-ваальсовым матрицам позволило выявить вклад матричных эффектов в параметры спектров и сформулировать проблему аномально большого сдвига g -фактора, наблюдаемого в ряде работ, требующую построения модели соответствующих центров и дальнейшего развития теории мат-

В работе [А4] обоснована модель, в соответствие с которой центры, дающие узкие линии ЭПР, являются атомами, захваченными в одномерных нарушениях структуры твердого D_2 и быстро движущимися вдоль дефекта. Нижним пределом коэффициента диффузии является оценка $D \approx 4 \cdot 10^{-6}$ см²/с.

В третьей главе описаны и проанализированы опыты, выполненные с атомами азота в ван-дер-ваальсовых твердых телах.

В параграфе 3.1 дан обзор экспериментальных работ, известных

ричных сдвигов стабилизированных атомов N. Особое внимание уделено атомам N в твердом N₂. Наблюдение узких линий ЭПР [A2] позволило с большой точностью измерить константы СТС и относительный матричный сдвиг константы СТС захваченных атомов. На основе анализа матричного сдвига константы СТС показано, что наблюдаемые [A2] спектры ЭПР обусловлены атомами азота, захваченными в замещающем положении в кристаллической решетке твердого молекулярного N₂. Выполнен подробный расчет суперсверхтонкого уширения линий с учетом как дипольного, так и контактного взаимодействия неспаренного электрона атома с ядрами атомов соседних молекул N₂ с учетом весовых коэффициентов орто- и парамодификаций. Выдвинуто предположение о существовании двух различных равновесных окружений примесного атома азота, захваченного в замещающем положении твердого N₂ [A2]: в неискаженной кристаллической решетке структуры *Ra3* и с матричным окружением, характеризующимся тем, что соседние молекулы азота развернуты осями к узлу матричной клетки с захваченным в ней атомом. Для центров второго типа приведены оценки дополнительного уширения линий ЭПР, матричного сдвига константы СТС и смещения центров масс ближайших молекул N₂. В работе [A2] методом насыщения при медленном прохождении измерены времена спин-решеточной релаксации, T_1 , для атомов N, H и D в матрице твердого молекулярного азота и доказана дискутировавшаяся возможность однофононного механизма релаксации электронного спина атомов H и N в твердых молекулярных газах. Сформулирована и рассмотрена проблема наблюдения центров N в N₂ с необычайно большим матричным сдвигом *g*-фактора.

Параграф 3.3 посвящен анализу процесса захвата радикалов при конденсации с матрицей на низкотемпературной поверхности и поиску условий достижения наибольшей концентрации радикалов. В эксперименте [A5] изучалось накопление атомов азота в твердом N₂. Через зону газового разряда на подложку при $T \approx 2,5$ К подавалась газовая смесь N₂-He с регулируемой концентрацией N₂ в He [A5] в пределах 0,07 – 100%. Путем изменения концентрации N₂ в He можно менять величину потока атомов к подложке и таким образом изучать влияние поверхностной диффузии и рекомбинации атомов на процесс их матричной изоляции. Обнаружено, что ширина линии спектра ЭПР атомов N в N₂ растет при уменьшении концентрации молекулярного азота в смеси. Уширение линий, изменение формы линии от гауссовой к лоренцевой, а также уменьшение времени спин-решеточной релаксации T_1 при уменьшении концентрации молекулярного азота в газовой смеси, из которой был получен образец, объяснены [A5] ростом концентрации атомов N в матрице N₂. Экспериментально установлено, что в описываемых опытах, происходит полная диссоциация молекулярного азота при содержании его в He, равном 1%. В работе [A5] рассмотрен следующий механизм захвата атомов в матрицу: 1) адсорбция атомов на поверхности матрицы, 2) диффузия адсорбированных атомов по поверхности; при этом часть атомов встречаются и рекомбинируют, а остальные захватываются на ступеньках островков роста и в дальнейшем либо тоже рекомбинируют, либо захватываются в матрицу. Показано, что при подаче к подложке только атомной составляющей без вклада молекулярной компоненты, лоренцева составляющая ширины линии должна быть

обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации N_2 в смеси N_2 -He, что совпадает с результатом опытов. Приведены оценки энергии активации диффузии N на N_2 и сделан вывод о том, что заметная доля молекул азота образуется в результате поверхностной рекомбинации еще не термализовавшихся атомов. Представлена немонотонная кривая расчетной зависимости концентрации атомов азота в матрице N_2 от потока атомов на подложку, характеризующаяся величиной 4,5% в максимуме, которая, таким образом, является оценкой наибольшей концентрации N в N_2 , достижимой методом осаждения на холодную подложку с учетом поверхностной рекомбинации атомов.

В параграфе 3.4 представлен анализ противоречий в доступных из литературы данных по интегральному коэффициенту скорости стимулированной парамагнитными примесями орто-пара конверсии в твердом H_2 и отмечается отсутствие моделей, описывающих диффузию ортомолекул вблизи примесей в молекулярном водороде. Метод наблюдения временной и температурной зависимостей ширины линий атомов N, стабилизированных в H_2 предложен в качестве методики, позволяющей выяснить вопрос о локальной скорости диффузии ортомолекулы.

Четвертая глава посвящена исследованию методом ЭПР метильных радикалов CH_3 и их дейтерированных аналогов в ван-дер-ваальсовых твердых телах.

Параграф 4.1 является введением к главе, в котором обращается внимание на существенно квантовые свойства метильного радикала, как квантового ротатора, на особую информативность спектра ЭПР радикалов CH_3 . Подчеркивается то обстоятельство, что метильный радикал, имеющий малые размеры может быть встроен в решетки большинства кристаллических твердых тел без изменения их структуры, что открывает возможность использования этих молекул, как парамагнитных зондов. Отмечено также то, что в связи с распространенностью метильных радикалов не только в земных условиях, но и во Вселенной, дополнительные сведения о них имеют большую значимость для физики и химии межзвездной среды.

В параграфе 4.2 рассмотрено вращение метильных радикалов в замороженных газах сферически симметричных частиц. Отмечается, что решающим шагом в понимании вращательного движения матрично-изолированных молекул CH_3 явилось первое наблюдение аксиально-симметричного спектра ЭПР с анизотропным расщеплением двух низкопольных сверхтонких компонент на примере метильного радикала в твердом CO [A6, A7]. Представлены экспериментальные результаты по ЭПР-спектроскопии и их сравнительный анализ для радикалов CH_3 в ориентационно упорядоченном твердом CO и в матрицах без ориентационного упорядочения [A6, A8, A9, A10]: H_2 , Kr, Ar, Ne. Предложена и обоснована модель вращения радикала CH_3 в матрицах [A6], в соответствии с которой в матрицах с ориентационным упорядочением молекул ось симметрии третьего порядка, C_3 , радикала CH_3 фиксирована в определенном положении, но при этом возможно быстрое туннельное вращение вокруг этой оси, в результате чего регистрируемый спектр ЭПР является аксиально симметричным. В матрицах же с отсутствием ориентационного порядка анизотропия спектров выражена гораздо меньше и проявляется только в различии ширин линий и амплитуд различных сверхтонких компонент,

что связано с быстрой переориентацией оси C_3 между различными предпочтительными направлениями даже при гелиевых температурах. На примере CH_3 в матрицах сферически симметричных частиц, Ne, Ar, Kr, *para*- H_2 , показано [A11], что анизотропия спектров ЭПР, а, следовательно, и торможение вращения вокруг осей второго порядка, C_2 , в наибольшей степени определяется паулевским отталкиванием между радикалом и матричными частицами. Обнаружено также [A11], что изотропная компонента тензора CTC стабилизированного радикала линейно зависит от определенной линейной комбинации энергий ван-дер-ваальсового и паулевского взаимодействий молекулы CH_3 с матричными частицами. Эта зависимость, рисунок 2, аппроксимированная к нулевому взаимодействию «радикал-матрица» в ряду Kr, Ar, H_2 , Ne, дает значение изотропной константы CTC для свободного радикала, точно совпадающее со средней величиной изотропной константы CTC , измеренной в работе Дэвиса и соавторов [23] со значительной погрешностью. Представлены спектры высокого разрешения CH_3 в Ar при температурах выше температуры жидкого гелия [A11]. Впервые обнаружено анизотропное расщепление линий дублета в возбужденном вращательном состоянии E -симметрии радикала CH_3 . Представлено убедительное подтверждение предположения о том, что радикалы CH_3 в E -состояниях сильнее связаны с матричным окружением, чем радикалы в A -состояниях [A11]. Для радикалов CH_3 в матрицах сферически симметричных частиц при гелиевых температурах получена [A12] сравнительная (по матрицам) оценка времени корреляции вращения (частоты туннелирования)

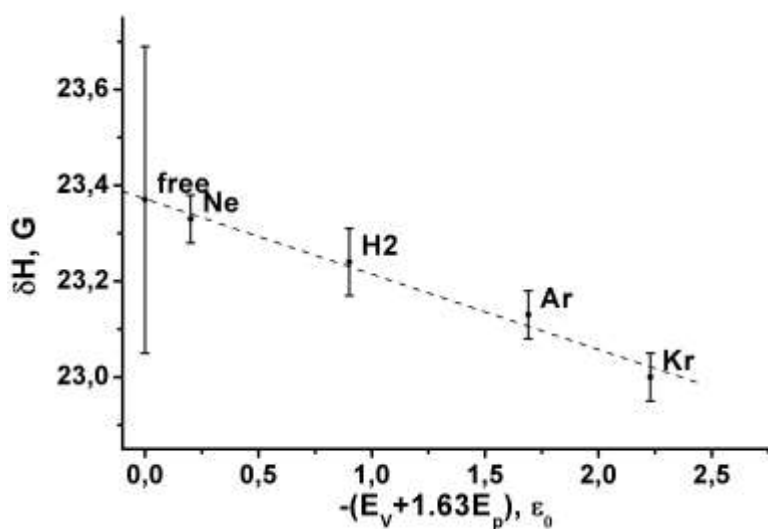


Рисунок 2. Расщепление в гауссах между сверхтонкими компонентами с учетом влияния как ван-дер-ваальсового, так и паулевского взаимодействия. $\varepsilon_0 = 27,212 \text{ эВ}$.

$\approx 0,2$ Гс. Путем сравнительного исследования насыщенности сверхтонких компонент в диапазоне температур 1,5 К – 4,2 К установлено [A9, A13, A14], что как широкие, так и узкие линии образованы суперпозицией различных мультиплетов: A -симметричных квартетов и E -симметричных дублетов. Оценка относительных интенсивностей мультиплетов узких линий и их температурных зависимостей

вокруг осей второго порядка. Установлено, что анизотропия g -тензора демонстрирует большую чувствительность к матричному окружению по сравнению с анизотропией A -тензора, что связано с большими матричными сдвигами перпендикулярной, $g_{\perp}$, компоненты [A12].

Представлены спектры ЭПР радикалов CH_3 , захваченных из газовой фазы в твердом Kr [A9]. Спектры представляют собой наложение широких, $\Delta H \approx 1,8$ Гс, сверхтонких линий и узких компонент шириной ΔH

приводит к выводу о том, что метильные радикалы захвачены в регулярном матричном окружении двух различных структур, что соответствует результатам, полученным для атомов Н в Кг. Мультиплеты широких линий (дублет и квартет) обусловлены стабилизацией части радикалов, и при этом большей, в областях твердого разупорядоченного Кг [A9], которые, таким образом, оказываются наиболее эффективными в процессе захвата примесных молекул. В свою очередь радикалы CH_3 обладают переходной подвижностью (transient mobility) на поверхности Кг даже при температурах жидкого гелия, что позволяет им находить и «выбирать» разупорядоченные области. Выяснено [A14], что основной вклад в большую ширину линий вносит разброс по g -факторам. Рассмотрена простая модель нарушения локального порядка, заключающаяся в том, что радикал имеет по-прежнему 12 соседей на одинаковых расстояниях от него, R_1' , которые распределены в некотором диапазоне значений. Представлена оценка этого диапазона.

Параграф 4.3 посвящен ЭПР метильных радикалов в замороженных газах линейных молекул, N_2 , CO , N_2O , CO_2 . Эмпирическая формула для матричного сдвига изотропной константы СТС (параграф 4.2) обобщена на матрицы линейных молекул. Показано [A15], что в энергии ван-дер-ваальсового притяжения следует учесть дополнительный вклад, связанный с анизотропией дисперсионных диполь-дипольного и диполь-квадрупольного взаимодействий метильного радикала и матричной молекулы. В представленном приближенном рассмотрении [A15] этот вклад пропорционален эффективному параметру дипольной анизотропии, k_m' , который представляет собой треть анизотропии дипольной поляризуемости матричной молекулы, $\frac{1}{3}(\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel})$, уменьшенной на величину, учитывающую анизотропию тензора квадрупольной поляризуемости матричной молекулы. Численные значения параметра k_m' получены с привлечением значений компонент межмолекулярного взаимодействия притяжения для твердых N_2 , CO , N_2O , CO_2 , известных из литературы. Характерной особенностью спектров ЭПР радикалов CH_3 в матрицах линейных молекул является анизотропное расщепление сверхтонких компонент вследствие значительных величин анизотропии тензора СТС и g -тензора [A15]. Это связано в первую очередь с невозможностью быстрого вращения радикала вокруг осей второго порядка, C_2 . Установлено, что анизотропия тензора СТС увеличивается в ряду матриц от N_2 до CO_2 . Показано, что наблюдаемое различие определяется различной амплитудой либрационного движения вокруг осей C_2 в различных матрицах. Получены усредненные угловые отклонения оси симметрии C_3 радикала CH_3 и значения энергии основного состояния либрационного движения метильного радикала. Представлены оценки параллельной и перпендикулярной компонент тензора СТС свободного метильного радикала, выполняющего быстрое вращение C_3 : $\langle A_{\parallel} \rangle^r = -2,238 \text{ мТ}$ и $\langle A_{\perp} \rangle^r = -2,387 \text{ мТ}$. Соответственно, анизотропия тензора: $\Delta A^{r_{ee}} = -0,149 \text{ мТ}$. Спектры ЭПР высокого разрешения метильных радикалов в твердом CO , рисунок 3, позволили исследовать температурную зависимость анизотропии параметров этих спектров, как для A -симметричных, так и E -симметричных состояний, [A16]. И квартет, и дублет спектра CH_3 в CO демонстрируют аксиальную симметрию тензора СТС и g -

тензора, которые не изменяются при изменении температуры образца в изученном диапазоне от 7 до 32 К. Ширина линии в обоих случаях оказывается температурно-зависимой. При этом она описывается аксиально-симметричным тензором для дублета, рисунок 4, и является изотропной для квартета. Для объяснения совокупности экспериментальных фактов, связанных с анизотропией параметров

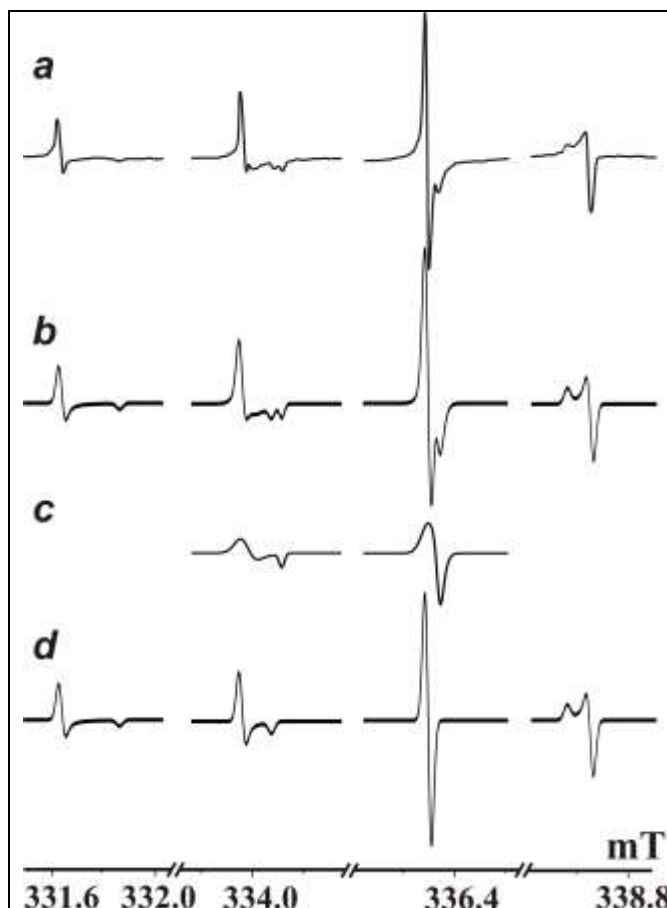


Рисунок 3. Спектр ЭПР радикалов CH_3 в твердом СО. Спектр записан при температуре образца 7,7 К; резонансная частота: $f_{\text{res}} = 9394,10$ МГц; температура подложки в процессе осаждения – около 16 К. а) Экспериментальный спектр, б) смоделированный спектр, в) смоделированный дублет E -состояния, д) смоделированный квартет A -состояния.

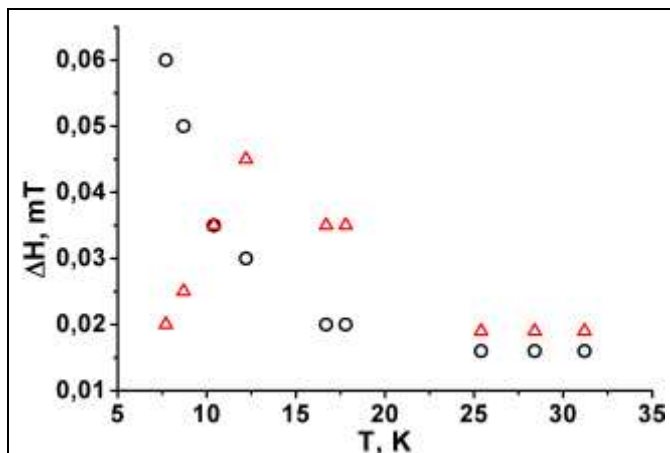


Рисунок 4. Ширина линии E -симметричного дублета для CH_3 в СО: температурная зависимость $\Delta H_{\perp}$, черные кружки, и $\Delta H_{\parallel}$, красные треугольники компонент тензора ширины линии.

спектра ЭПР, предложена модель [A16] сложного ориентационного движения метильного радикала в СО, состоящего из быстрого вращения вокруг C_3 -оси, быстрых либраций вокруг C_2 -осей, и сверхмедленной (частотой порядка единиц МГц для E -состояния радикала) туннельной температурно-ассистированной анизотропной при низких и изотропной при высоких температурах переориентации вокруг этих же осей второго порядка. Показано, что наблюдается обратимая по температуре релаксация структуры матричного окружения радикала, приводящая к

уменьшению «статичной» ширины линии при увеличении температуры образца.

В параграфе 4.4 описаны эксперименты по ЭПР дейтерированных метильных радикалов, CD_3 , CH_2D , CHD_2 , в квантовых и полуквантовых матрицах [A17, A18]. Вследствие требования симметрии полной волновой функции молекулы при перестановке двух дейтронов (бозонов), низкотемпературный спектр радикала CD_3 должен быть синглетом, поскольку ядерная спиновая функция для основного вращательного состояния $J=0$ является антисимметричной и соответствует пол-

ному спине, равному нулю. Такой синглет был впервые обнаружен в работе Ямада и соавторов [29] для радикалов CD_3 в твердом Ar, полученных рентгеновским облучением твердого аргона с 0,2 мол. % примесью метана. В экспериментах [A17, A18] с осаждением из газовой фазы к подложке при 4,2 К подавался по разрядному каналу чистый газообразный дейтерий с примесью 2 мол. % CH_4 . Одновременно по матричному каналу подавался поток матрицы: H_2 , D_2 , Ne. Обнаружено, что спектр CD_3 в H_2 при 4,2 К является суперпозицией высокотемпературного практически биномиального спектра и низкотемпературного синглета, образуя ряд относительных интенсивностей сверхтонких компонент 1:3:6,5:12:6,5:3:1.

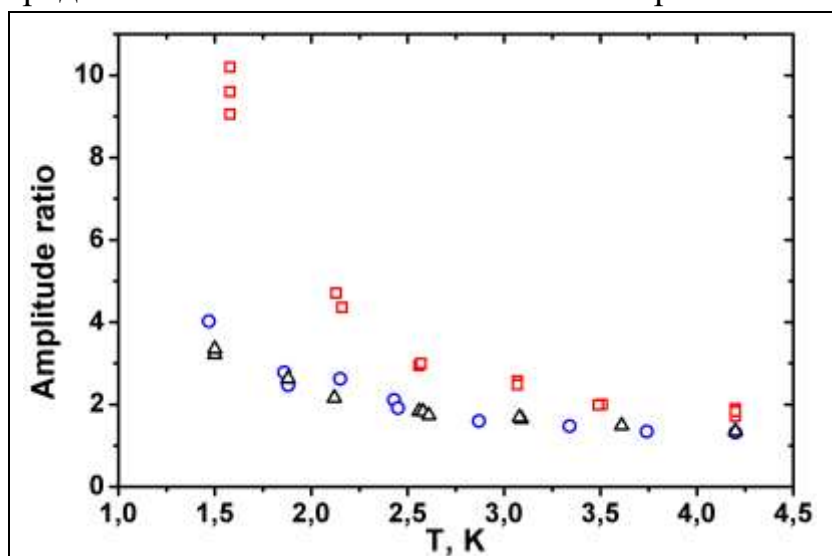


Рисунок 5. Температурная зависимость отношения амплитуды центральной компоненты CD_3 , $M_F = 0$, к амплитудам соседних компонент, $M_F = \pm 1$ для радикалов, захваченных в твердых: H_2 - квадраты, D_2 - круги, Ne - треугольники.

В пользу этого вывода свидетельствуют также температурные эффекты и опыты по СВЧ-насыщению компонент. Спектр CHD_2 в H_2 является при 4,2 К дублетом квинтетов с распределением, отличающимся от биномиального. Этот спектр превращается в низкотемпературный дублет триплетов при понижении температуры до 1,6 К. Подобная температурная трансформация относительных интенсивностей сверхтонких компонент наблюдалась и для CHD_2 в Ne. Сравнение полученных результатов для радикалов CD_3 привело к обнаружению матричного эффекта в появлении синглета, заключающегося в том, что для выбранной температурной точки, распределение сверхтонких компонент CD_3 по интенсивности тем дальше от биномиального, чем выше квантовость матрицы в ряду Ne, D_2 , H_2 , рисунок 5.

В параграфе 4.5 рассматриваются опыты по детектированию свободных радикалов, образующихся в поверхностных реакциях, представляющих астрофизический интерес [A19]. Подвижность химически-активных легких атомов и малых молекул в криогенных матрицах рассматривается, как эффективный путь получения новых промежуточных радикальных частиц [30]. Первая серия опытов посвящена поверхностной гидрогенизации монооксида углерода, CO. На подложку при 1,3-4,2 К подавались одновременно два потока из газовой фазы: смесь H/H_2 , полученная в разрядной трубке, и молекулярный CO, пропускаемый в обход разряда. В результате были записаны многокомпонентные спектры ЭПР, рисунок 6, представляющие собой суперпозицию спектров метильного, CH_3 , и этильного, HCO , радикалов. Была также проведена низкотемпературная реакция гидрогенизации молекул CO атомами дейтерия, D, с получением суперпозиции мультиплетов CD_3 и DCO . Оценка по смоделированным спектрам давала 2% и 1%, соответ-

ственно, содержания CH_3 и CD_3 относительно количеств HCO и DCO . Спектры ЭПР матрично-изолированных в CO атомов H и D не обнаружены. Дополнительный контроль был проведен тестовым экспериментом, в котором к подложке при 4,2 К подавался газовый поток H/H_2 из разрядной трубки, а в обход разряда – газообразный Kt . Были зарегистрированы спектры ЭПР атомарного водорода, при этом спектры HCO и CH_3 отсутствовали. Появление формильных радикалов свидетельствует о протекании туннельной реакции гидрогенизации монооксида углерода, $\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{HCO}$, с термализованными атомами водорода в пленке образца при гелиевых температурах. Образование метильных радикалов соответствует дереву низкотемпературных реакций гидрогенизации CO , предложенному Вуном [31], в котором доминантная роль принадлежит цепочке реакций присоединения атомов водорода с выходом формальдегида и метанола. Метильные радикалы образуются в реакции фрагментации метоксильного радикала CH_3O

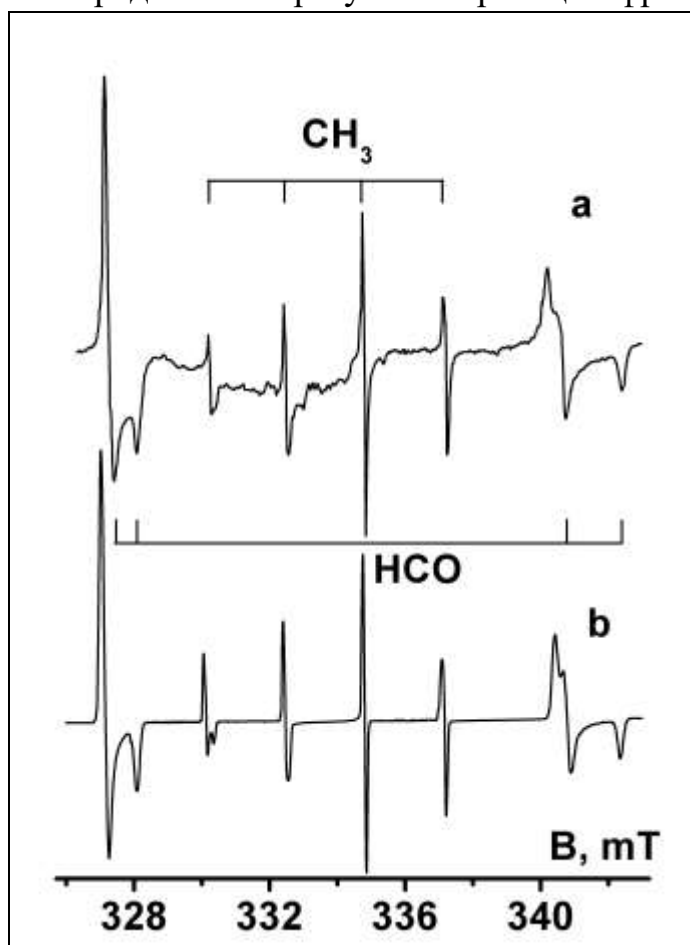


Рисунок 6. Спектры ЭПР радикалов HCO и CH_3 в твердом CO . а) Спектр ЭПР радикалов HCO и CH_3 , образованных в последовательности реакций присоединения атомов H к молекулам CO , протекающим в твердом монооксиде углерода при 4,2 К. Резонансная частота ЭПР: $f_{\text{res}} = 9353,04$ МГц. б) смоделированный спектр ЭПР радикалов HCO и CH_3 в твердом CO ; $f_{\text{res}} = 9353,04$ МГц.

на CH_3 и OH . Малая относительная концентрация радикала CH_3 (CD_3) в сравнении с HCO (DCO) означает то, что в экспериментах [A19] при температуре подложки 4,2 К и ниже и при оценочном потоке атомарного водорода к подложке менее 0,1 от потока CO цепочка реакций тормозится на начальной стадии после образования формальдегида, H_2CO , в быстропротекающей безбарьерной радикал-радикальной реакции $\text{H} + \text{HCO} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$. Такое ограничение связано как с недостаточным количеством атомов водорода, так и с малой их подвижностью вследствие захвата в матрице.

Во второй серии опытов [A19] изучались реакции на поверхности и в объеме твердого метана, CH_4 . При малых потоках CH_4 через разряд на подложку при 4,2 К и перекрытом матричном канале зарегистрирован только спектр ЭПР радикала CH_3 . Спектр ЭПР атомарного водорода при этом отсутствовал. В других опытах использовались два потока, одновременно подаваемых к подложке при 4,2 К: CH_4 через разряд при прежней малой интенсивности потока и CH_4 по матричному каналу с интенсивностью потока на порядок большей, чем по разрядному каналу. В этом случае реги-

стрировался сложный спектр ЭПР, представлявший собой суперпозицию спектров метильного и этильного, C_2H_5 , радикалов. Моделирование спектров показывает, что отношение концентраций радикалов C_2H_5 и CH_3 составляло 7:3. При конденсации на поверхность, имеющую температуру ниже 4,2 К, линии C_2H_5 обнаруживаются даже при очень малых потоках CH_4 по разрядному каналу и отсутствии потока по матричному каналу. Оказалось также, что даже при $T_{dep} = 4,2$ К и использовании только потока по разрядному каналу, спектр C_2H_5 может быть получен просто увеличением потока газа через разряд. Во всех случаях появление спектра C_2H_5 сопровождается появлением спектра матрично-изолированных атомов Н. Установлено, что этильные радикалы образуются на поверхности твердого метана в реакции рекомбинации метильных радикалов $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$, и

последующей туннельной реакции отрыва атома водорода от молекулы метана с образованием молекулярного водорода, $C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2$.

В параграфе 4.6 описаны особенности ориентационного движения радикалов CH_3 в твердых N_2O , CO_2 и меланофлогите. В этих матрицах, в отличие от CH_3 в CO , тензор ширины линии анизотропен, демонстрируя аксиальную симметрию не только для радикалов в *E*-состоянии, но и для радикалов в *A*-состоянии, рисунок 7. Температурные зависимости $[A_{12}, A_{20}]$ компонент ширины линии свидетельствуют об осуществлении температурно-ассистированного относительно медленного туннельного вращения вокруг осей второго порядка *A*- и *E*-симметричных радикалов CH_3 в матрицах N_2O и CO_2 . Пороговые температуры, выше которых линия становится изотропной, составляют, приблизительно, 25, 55-60 и около 70 К для CH_3 в CO , N_2O и CO_2 матрицах, соответственно. Установлено, что пороговые значения температуры практически линейно зависят от ширины потенциальной ямы для вращающегося радикала. Начало

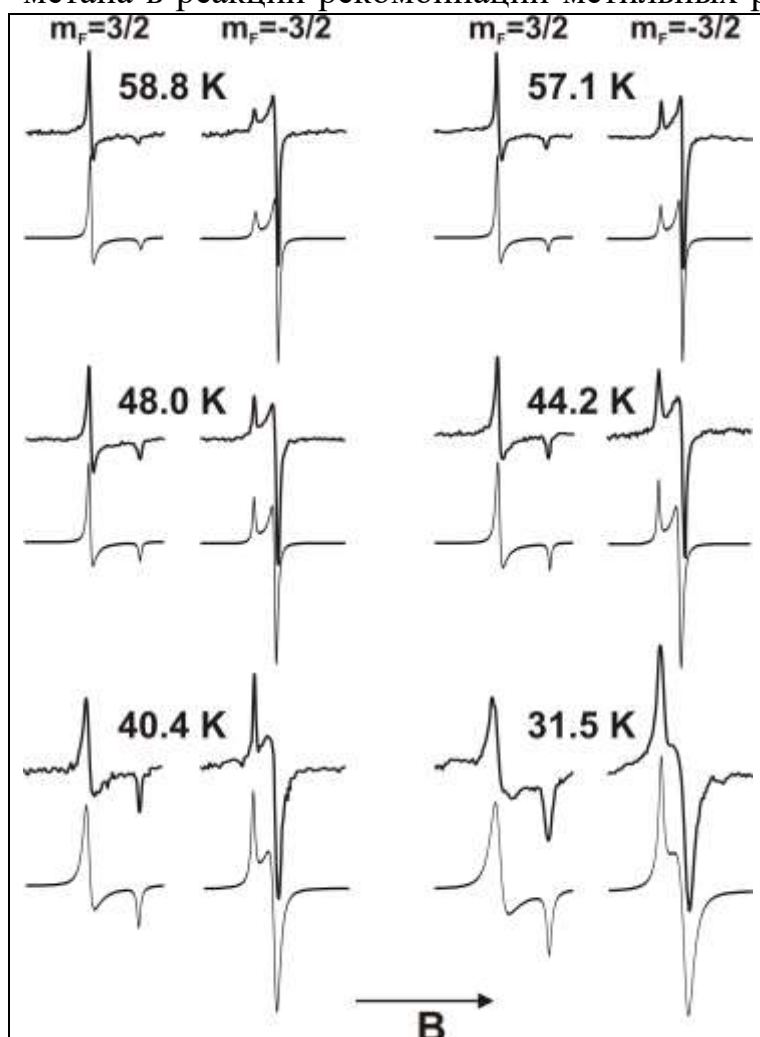


Рисунок 7. Крайние сверхтонкие компоненты ЭПР квартета CH_3 в твердом CO_2 . Верхние компоненты записи в каждой температурной точке – экспериментальные кривые; нижние компоненты – моделирование с учетом аксиальной анизотропии *g*-тензора, *A*-тензора и тензора ширины линии. Рисунок демонстрирует очевидную анизотропию ширины линии и ее температурную зависимость.

роста при повышении температуры параллельной компоненты тензора ширины линии, проявляющей немонотонную температурную зависимость, свидетельствует о начале анизотропного перпендикулярного (вокруг оси второго порядка) вращения радикала. В твердом CO это вращение начинается при приблизительно 7 К, а в матрицах CO₂ и N₂O при 45 и 30 К, соответственно. Представленные результаты температурного исследования начала анизотропного перпендикулярного вращения радикала хорошо согласуются с новыми экспериментальными данными по динамике матричных частиц и структуре твердого диоксида углерода [24], которые объясняются авторами в предложенной ими модели «прыжковой» прецессии молекул CO₂. В параграфе описаны полученные экспериментальные спектры ЭПР радикалов CH₃ в порах меланофлогита (клатрат SiO₂) и их моделирование [A21]. Совпадение экспериментального и расчетного спектров свидетельствует о вращении CH₃ вокруг осей второго порядка в меланофлогите даже при очень низких температурах вплоть до 3,8 К. При этом вращение является достаточно быстрым, частично усредняя анизотропию *g*-фактора и сверхтонкого взаимодействия, и приводя к изотропному тензору ширины линии.

В параграфе также представлены результаты теоретического расчета параметров спектра ЭПР невращающихся метильных радикалов [A22]. Показано, что эти центры ответственны за слабые сателлитные линии в спектрах ЭПР радикалов CH₃ в матрицах N₂O, CO₂, меланофлогите [A21, A22, A23] и на поверхности силикагелей. Обнаружена обратимая температурная зависимость интенсивности спектра невращающихся CH₃ – интенсивность увеличивается при понижении температуры образца. Обоснована модель невращающихся центров, представляющих собой молекулы CH₃, находящиеся в возбужденном либрационном состоянии относительно переориентации вокруг оси C₃, в которое часть молекул “переходит” из возбужденного состояния параллельного (вокруг оси C₃) вращения, *J* = 1. Этот эффект назван в работе «либрационная ловушка» [A12]. Наличие такой либрационной ловушки свидетельствует о том, что при низких температурах ориентационные движения радикала и матричных молекул не являются независимыми, а коррелированы, в результате чего уменьшается потенциальная энергия взаимодействия между радикалом и ближайшими матричными частицами. Этому уменьшению соответствует потенциальная яма глубиной около 4 К.

Пятая глава посвящена исследованию электронной фотоэмиссии из отвердевших газов.

В параграфе 5.1 анализируется научный и практический интерес к электронной фотоэмиссии из отвердевших газов в применении к вопросам фундаментальной науки, астрофизики и астрохимии, разработки фоточувствительных материалов для устойчивых к радиации и химически инертных солнечно-слепых детекторов ВУФ и детекторов мягкого рентгеновского излучения, а также детекторов новых слабовзаимодействующих массивных частиц и редких процессов.

Параграф 5.2 посвящен установлению природы нестабильных центров, возникающих при осаждении продуктов высокочастотного газового разряда на подложку при гелиевых температурах. Обнаруженный сигнал регистрировался только при включенном разряде и исчезал в момент его выключения [A24 - A28].

Представленные на рисунке 8 спектры получены в опытах [A27] с разрядом в Ne при температурах выше 4,2 К. По матричному каналу в обход газового разряда

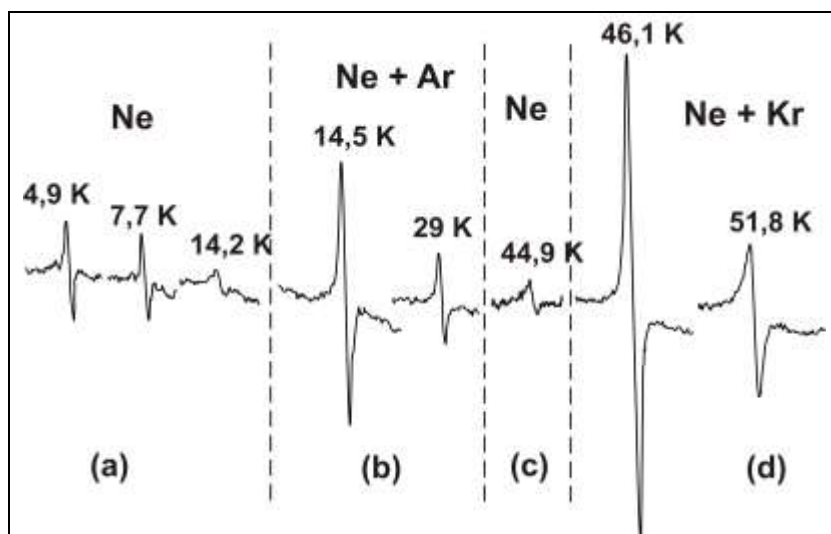


Рисунок 8. Спектры нестабильных центров при различных температурах подложки и потоках газообразных Ar и Kr, подаваемых по матричному каналу.

подавались поочередно потоки газообразных Ar, Kr, CO при неизменных параметрах разряда. Температура образца, регулируемо повышалась до испарения матрицы. Из рисунка видно, что интенсивность сигнала резко падает в отсутствие пленки инертного газа на подложке. На рисунке приняты следующие обозначения: (a) разряд в газообразном неоне при отсутствии подачи газа по матричному каналу; (b) и (d) разряд тот же, но по матричному каналу подаются Ar и Kr, соответ-

ственно; (c) поток по матричному каналу перекрыт, разряд по-прежнему горит. В результате проведенного исследования [A27] установлено, что синглет с g -фактором и шириной линии $g = 1,99991(12)$ и $\Delta H = 0,23(3)$ Гс, соответственно, регистрируемый спектрометром ЭПР, является сигналом циклотронного резонанса свободных электронов, ЭЦР, эмитированных из пленки твердого газа на криогенной подложке, находящейся в центре резонатора спектрометра. Рассмотрена конфигурация электрического и магнитного полей, приводящих к регистрации сигнала ЭЦР. Представлена совокупность литературных данных о наблюдении спектров ЭЦР с помощью стандартных спектрометров ЭПР при работе с другими объектами. Из анализа ширины линии ЭЦР, а также наблюдаемых при определенных условиях несимметрии синглета и мультиплетности спектра, получены оценки концентрации электронов в электронном облаке, $n_e \approx 3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$, и их энергии, $T_e \approx 500 \text{ К}$. Показано, что эмиссия электронов из криоосадка вызвана воздействием на образец ВУФ излучения открытого газового разряда.

Параграф 5.3 посвящен обнаруженным поверхностным и объемным эффектам в подавлении и стимулировании электронной фотоэмиссии из твердого Ne примесными газами. Наблюдение циклотронного резонанса свободных электронов, эмитированных из твердого инертного газа под действием ВУФ-излучения, падающего на его поверхность, предложено как один из методов изучения распространения и релаксации электронных возбуждений в твердых инертных газах [A24]. Высокая чувствительность метода ЭЦР и регистрация чрезвычайно узких линий приводят к надежной идентификации сигнала и возможности обнаружения тонких эффектов. Существенно также то, что не происходит постоянного на протяжении всего опыта роста заряда образца, что могло бы сказаться на результатах измерений. В первой серии экспериментов [A29, A30] через разряд подавался газообразный Ne, а по матричному каналу – Ne. Символическое обозначение такого

эксперимента записывается как «Ne^(*)-He». При температуре подложки 4,2 К интенсивность сигнала ЭЦР не изменялась с изменением потока He к подложке, а при 1,6 К быстро уменьшалась при увеличении этого потока. Измерялось также давление газа в резонаторе, как функция величины потока He, и обнаружен температурно-зависимый эффект криооткачки гелия неоном. Анализ экспериментальных результатов позволяет сделать вывод о том, что за подавление выхода фотоэлектронов ответственны адсорбированные на поверхности Ne атомы He, в то время как объемные примесные атомы не влияют на эмиссию. В предположении о том, что эмиссия происходит из тех областей поверхности, которые не заняты адсорбированными атомами He, получено соотношение, моделирующее зависимость интенсивности сигнала ЭЦР от потока примесного He:

$$A(p) = \frac{b_2}{1 + c_2 \cdot p^{d_2}} + a_2. \text{ Здесь } a_2, b_2, c_2 \text{ и } d_2 - \text{подгоночные параметры. Компонента } a_2$$

отвечает за тот факт, что вновь формирующийся слой Ne оказывается достаточно “горячим”, что способствует десорбции атомов He. Значения компонент a_2 и b_2 определяются нормировкой величины сигнала. Параметр c_2 задается, в частности, абсолютной величиной потоков газов. Наиболее интересен физический смысл параметра d_2 . Значение $d_2 = 1$ соответствует подавлению эмиссии примесными атомами, адсорбированными на гладкой террасе. В свою очередь, $d_2 = 2$ означает, блокирование электронной эмиссии атомами He, адсорбированными на атомных ступенях. Моделирование экспериментальной зависимости, рисунок 9, дало значение параметра $d_2 = 2,30(26)$. Величина d_2 , несколько бо́льшая 2 предполагает, что, возможно, не только ступени на поверхности активны в отношении эмиссии электронов, но и трехкоординатные поверхностные структуры – углы и изломы. Анализ времен аккомодации He на поверхности Ne подтверждает предположение

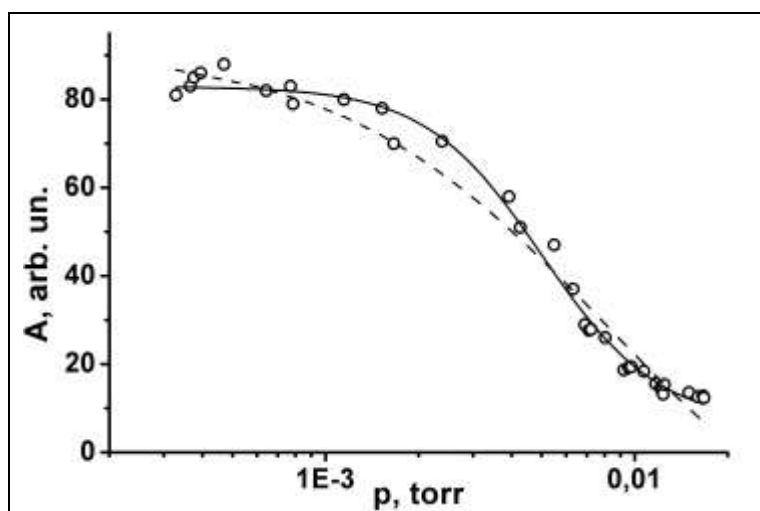


Рисунок 9. Ne^(*)-He эксперимент при 1,6 К; моделирование интенсивности сигнала ЭЦР. Уменьшение амплитуды сигнала при увеличении потока He к подложке при 1,6 К (кружки). Подгоночные кривые: пунктирная линия построена для $d_2 = 1$; сплошная линия соответствует выражению (5) при $d_2 = 2,3$.

о том, что фотоэлектроны покидают образец из областей поверхности, представляющих собой ступеньки роста. В серии опытов Ne^(*)-CH₄ [A31] обнаружено уменьшение эмиссии фотоэлектронов при увеличении потока метана как при температуре подложки 4,2 К, так и при температуре 1,6 К. Однако, в отличие от опытов Ne^(*)-He, влияние примесного CH₄ гораздо больше при высокой температуре подложки. Моделирование экспериментальных зависимостей интенсивности сигнала ЭЦР от потока CH₄ подтвердило вывод о том, что активными в отношении эмиссии электронов оказываются ступени на поверхности растущей пленки

твердого Ne. Атомарный Ne является частицей с малым положительным сродством к электрону, 0,073 эВ, а молекула CH_4 имеет большое отрицательное сродство к электрону, $E_a = -5$ эВ. Несмотря на разное по знаку сродство к электрону, обе эти примеси эффективно препятствуют выходу электронов из твердого Ne.

В серии экспериментов $\text{Ne}^{(*)}\text{--D}_2$ [A32] тестировалось влияние примесного молекулярного дейтерия, D_2 , на выход фотоэлектронов. В отношении сродства к электрону молекулярный дейтерий оказывается между Ne и CH_4 . В описываемых экспериментах $\text{Ne}^{(*)}\text{--D}_2$ была получена немонотонная зависимость интенсивности сигнала ЭЦР от потока D_2 : возрастание интенсивности сигнала ЭЦР при относительно небольшой концентрации примесного D_2 в твердом Ne и уменьшение интенсивности при большой концентрации. Таким образом, влияние примеси D_2 ярко контрастирует с влиянием примесных Ne и CH_4 на фотоэлектронную эмиссию из твердого Ne. Вследствие близости параметров Леннарда-Джонса для твердых D_2 и Ne, молекулы D_2 в Ne могут рассматриваться как почти изотопическая примесь. Опыты с примесными Ne и CH_4 показывают, что не сродство примеси к электрону в том случае, если оно отрицательно или вблизи нуля, а нарушение регулярности решетки вдоль ступени роста определяет блокирование выхода электронов из образца. Следовательно, адсорбированный дейтерий не оказывает отрицательное влияние на эмиссию электронов со ступенек на поверхности Ne. Более того, в результате диффузии по поверхности твердого Ne подвижные молекулы D_2 могут захватываться на дефектных местах террасы, восстанавливая, таким образом, ее структуру («лечащий эффект»). Как следствие, меньшее количество поверхностных ловушек на террасе доступно для электронов, которые, в конце концов, появляются на ступеньках, являющихся активными местами в отношении электронной эмиссии. Уменьшение интенсивности при дальнейшем увеличении потока дейтерия связано с образованием микрокристаллитов D_2 и уменьшением количества микрокристаллитов фазы ГЦК чистого Ne. Экспериментальная зависимость была успешно смоделирована с учетом двух описанных выше эффектов, а также с учетом образования микрокристаллов D_2 и нагрева образца, который приводит к термически индуцированной эмиссии электронов из мелких ловушек.

В параграфе 5.4 рассмотрен процесс ВУФ возбуждения твердых инертных газов и механизмы электронной фотоэмиссии из них [A33]. В начале параграфа исследуется возможное влияние большого положительного сродства примеси к электрону на эмиссию фотоэлектронов, которое было протестировано в опытах $\text{Ne}^{(*)}\text{--O}_2$ [A33]. Оказалось, что экспериментальные точки хорошо описываются подавлением транспорта электронов молекулами примесного O_2 как в объеме образца Ne, так и, по-видимому, вблизи гладкой поверхности террас. Представленный в данном параграфе анализ температурных эффектов в опытах с примесным метаном позволил сделать вывод о проявлении переходной подвижности молекул CH_4 осаждаемых на поверхность твердого Ne при гелиевых температурах. Проведено сравнительное изучение температурных зависимостей выхода фотоэлектронов в экспериментах «твердый Ne – разряд в Ne» и «твердый Ne – разряд в Ne». Оказалось, что при температурах ниже 4,2 К выход фотоэлектронов в первом случае является температурно-независимым, а во втором случае быстро уменьшается при понижении температуры. Установлено, что адсорбция Ne на поверхно-

сти твердого Ne не является определяющим фактором указанного уменьшения фотовыхода. Из анализа спектров газоразрядных ламп на основе Ne и He, расположения экситонных полос твердого Ne, и данных по выходу фотоэлектронов из Ne возбуждением в области далекого ультрафиолета с использованием синхротронного источника, сделан вывод о том, что в случае облучения разрядом в Ne происходит внутренняя свехпороговая эмиссия, $E > E_{Th}$, а при облучении твердого Ne фотонами из разряда в He, попадающими в диапазон $E_{n=1} \leq E \leq E_{Th}$, осуществляется внешняя фотоэмиссия. Здесь «внешняя» означает то, что процесс фотоэмиссии идет за счет пробега возникающего экситона к границе образца, откуда происходит выход фотоэлектрона вследствие ионизации экситонов на поверхности изолятор-вакуум из-за отрицательного сродства к электрону твердого Ne.; $E_{Th} = 20,3$ эВ – порог фотоэмиссии (уровень вакуума). Для объяснения температурной зависимости фотовыхода, обнаруженной [A25] в экспериментах «твёрдый Ne-разряд в He», проанализирована трехступенчатая модель фотоэмиссии [32], состоящая из следующих этапов: а) электронное возбуждение в объёме образца – в результате поглощения света генерируются фотовозбужденные носители; б) перемещение носителей в приповерхностный слой; в) выход электронов с поверхности в вакуум. Сделан вывод о том, что за эту зависимость ответственен третий этап – ионизация экситона на поверхности образца.

В Заключение подведены итоги работы и приведен перечень полученных результатов:

1. Ширина линии ЭПР атомарного водорода в замещающем положении в твердом ксеноне демонстрирует большой динамический эффект, будучи уширена на 80% за счет нулевых колебаний атомов H. Как следствие, в ширинах линий H и D наблюдается изотопный эффект. Замещающие атомы H и D, захваченные в твердом Xe, совершают заметно ангармонические колебания. Сравнительное исследование спектров ЭПР атомов N, H и D, стабилизированных в одних и тех же образцах твердого N₂, также позволило установить динамический эффект в ширинах линий атомов H и D в N₂ и оценить амплитуду нулевых колебаний.

2. Опыты с радикалами H и CH₃ в быстроосажденном Kг показали наличие сильно разупорядоченных областей матрицы, структура которых может быть описана непрерывным распределением деформации элементарных ячеек. Обосновано положение о том, что разупорядоченные области матрицы оказываются более эффективным аккумулятором примесных частиц по сравнению с регулярными областями. Отмеченная бо/льшая эффективность захвата возможна только при значительной переходной подвижности осаждаемых примесных частиц. В областях регулярной структуры Kг атомы водорода захватываются в узлах стабильной при высоких температурах ГЦК и метастабильной ГПУ фазы матрицы.

3. При осаждении смеси D₂ с небольшой добавкой H₂ из газового разряда на подложку при температуре меньшей примерно 2 К, часть атомов D и H стабилизируется в линейных дефектах решетки твердого молекулярного дейтерия. Эти атомы обладают большой туннельной подвижностью. Получена нижняя оценка их коэффициента диффузии.

4. На основе анализа спектров ЭПР N в N₂ обоснована модель диффузии при низкой температуре атомов азота из газовой фазы в объем твердого N₂ по грани-

цам зерен. Обнаружено увеличение концентрации атомов N в N₂ при уменьшении потока азота из разряда на холодную подложку. Установлено, что определяющее влияние на увеличение концентрации матрично изолированных атомов оказывает уменьшение рекомбинации атомов при диффузии на поверхности образца вследствие уменьшения их поверхностной плотности. Дана численная оценка предельно достижимой концентрации N в N₂ методом осаждения из газовой фазы, величина которой ограничивается поверхностной рекомбинацией атомов.

5. В ван-дер-ваальсовых матрицах из сферически симметричных частиц происходит усреднение анизотропии параметров спектров ЭПР стабилизированных метильных радикалов даже при гелиевых температурах за счет быстрой туннельной переориентации радикала вокруг оси третьего порядка и вокруг осей второго порядка. Остаточная анизотропия параметров спектров ЭПР радикалов CH₃ в матрицах из сферически симметричных частиц определяется в основном величиной отталкивательного взаимодействия между захваченным радикалом и ближайшими матричными частицами.

6. Получена эмпирическая формула, позволяющая с хорошей точностью определить величину смещенной межмолекулярным взаимодействием изотропной константы СТС изолированного метильного радикала посредством вычисления определенной комбинации ван-дер-ваальсового и паулевского взаимодействий между CH₃ и матричным окружением.

7. Зарегистрированы спектры ЭПР рекордного разрешения CH₃ в матрицах из линейных молекул, N₂, CO, N₂O, CO₂, что позволило наиболее точно определить их параметры. Предложена и обоснована модель сложного ориентационного движения радикалов CH₃ в матрицах из линейных молекул, включающая быстрое вращение радикала вокруг оси C₃, быстрые либрации вокруг осей C₂, медленное температурно-ассистированное туннельное вращение вокруг осей второго порядка. При низких температурах сверхмедленное вращение вокруг осей второго порядка является анизотропным с постепенным переходом к изотропному характеру с ростом температуры.

8. Путем сравнительного изучения спектров ЭПР метильных радикалов в различных матрицах получены оценки изотропной компоненты и степени анизотропии тензора СТС свободного радикала CH₃.

9. Эксперименты по стабилизации дейтерированных метильных радикалов в квантовых матрицах H₂ и D₂ и в полуквантовой матрице Ne подтверждают влияние температуры образца на форму спектров ЭПР радикалов CD₃ и CHD₂, до этого опубликованное только для матрицы твердого Ag. Подтверждено обнаружение низкотемпературного синглета, отвечающего основному $J = 0$ вращательному состоянию радикала CD₃, и трансформация дублета квинтетов в дублет триплетов для CHD₂ при понижении температуры образца.

10. Обнаружено образование формильных, HCO и DCO, и метильных, CH₃ и CD₃, радикалов в результате туннельных реакций гидрогенизации молекул CO на поверхности твердого монооксида углерода при гелиевых температурах.

11. Обнаружена быстрая поверхностная диффузия осаждаемых из газовой фазы радикалов CH₃ при гелиевых температурах образца твердого метана. Установлено, что в результате этой диффузии происходит рекомбинация значительной

части радикалов с образованием молекул этана C_2H_6 . Наблюдалось эффективное протекание в образце твердого метана туннельной реакции образования формильного радикала: $C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2$.

12. Обнаружены неврещающиеся метильные, CH_3 , радикалы в матрицах твердых N_2O , CO_2 и меланофлогите. Представлен анализ спектров ЭПР радикалов CH_3 в этих матрицах, который явился экспериментальным подтверждением корректности нового теоретического подхода и правильности расчета из первых принципов параметров g -тензора и тензора СТС метильных радикалов. Анализ температурной зависимости ориентационного движения радикала вокруг оси третьего порядка привел к обнаружению нового эффекта – «либрационная ловушка». Приведена оценка глубины потенциальной ямы для CH_3 в N_2O и CO_2 , соответствующей изменению энергии взаимодействия с матричным окружением радикала при попадании в либрационную ловушку.

13. Показано, что происходит эмиссия электронов из пленок замороженных газов, находящихся под действием ВУФ излучения разряда в инертных газах. Получены оценки для концентрации и энергии эмитированных электронов. Установлено, что эмиссия фотоэлектронов из твердых инертных газов многократно превышает эмиссию из твердых молекулярных газов.

14. Обнаружено подавление электронной фотоэмиссии из твердого Ne примесными атомами Ne и молекулами CH_4 . Показано, что основной вклад в уменьшение эмиссии вносят поверхностные примеси. Предложена и обоснована модель, в соответствии с которой эмиссия электронов из твердого инертного газа идет со ступенек роста кристалла, а «гладкая» терраса оказывается неактивной в отношении эмиссии. Обнаружено, что примесный D_2 не подавляет эмиссию со ступенек роста кристалла Ne. Обоснована модель «лечащего эффекта» дефектной структуры поверхности Ne, оказываемого молекулами D_2 , в результате которого наблюдается значительное увеличение выхода фотоэлектронов из Ne.

15. Сравнительное изучение температурных зависимостей выхода фотоэлектронов в экспериментах «твердый Ne – разряд в Ne» и «твердый Ne – разряд в Ne» привело к обнаружению двух различных механизмов – внутреннего и внешнего, ответственных за электронную эмиссию в проведенных экспериментах: вылет электронов, фотовозбужденных в зону проводимости, в первом случае, и экситон-ассистированная эмиссия, во втором случае. В обоих случаях фотоэмиссия из чистого Ne регулируется процессами на поверхности.

Результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

[A1] Dmitriev Yu. A. The influence of hydrogen and deuterium zero-point vibrations on electron spin resonance parameters of the atoms matrix isolated in solid xenon // J. Phys.: Condens. Matter. – 1993. - Vol. 5, № 30. - P. 5245-5254.

[A2] Дмитриев Ю. А., Житников Р. А. Исследование методом ЭПР атомов N, H и D, захваченных в матрице твердого молекулярного азота // ФНТ. – 1998. - Т. 24, №1. - С. 58-66.

- [A3] Dmitriev Yu. A. Structural formation and thermal relaxation of quench-condensed Kr films: effect on EPR spectrum of trapped hydrogen atoms // ФНТ. – 2007. – Т. 33, № 6-7. – С. 661-667.
- [A4] Dmitriev Yu. A. EPR study of H and D atoms in quench-condensed solid D₂ // J. Low Temp. Phys. – 2015 - Vol. 180, № 3-4. - P. 284-314.
- [A5] Дмитриев Ю. А., Житников Р. А. Изучение матричной изоляции атомов азота в твердом N₂ // ФНТ. – 1998. – Т. 24, № 4. – С. 375.
- [A6] Dmitriev Yu. A., Zhitnikov R. A. EPR study of methyl radicals. Anisotropy and tumbling motion in low-temperature matrices // J. Low Temp. Phys. – 2001. – V. 122, №3/4. – P. 163-170.
- [A7] Benetis N. P., Dmitriev Yu. A. Dynamical effects in CW and pulsed EPR / глава 3 в монографии EPR of Free Radicals in Solids I. Trends in Methods and Applications Progress in Theoretical Chemistry and Physics / под ред. A. Lund, M. Shiotani. – Dordrecht: Springer Science + Business Media, 2013. –С. 103-169.
- [A8] Dmitriev Yu. A. High-resolution EPR and the origin of the spectrum anisotropy of CH₃ radicals in Ar, Kr, and CO matrices at liquid helium temperatures // Phys. B. – 2004. - Vol. 352, № 1-4. - P. 383-389.
- [A9] Dmitriev Yu. A. Peculiarities of EPR spectra of methyl radicals in quench-condensed krypton films // ФНТ. – 2008. – Т. 34, №1. – С. 95-98.
- [A10] Dmitriev Yu. A. EPR of matrix isolated methyl radicals // J. Low Temp. Phys. – 2005. – Vol. 139., №5/6 – P. 541-549.
- [A11] Dmitriev Yu. A., Benetis N. P. EPR line-shape anisotropy and hyperfine shift of methyl radicals in solid Ne, Ar, Kr, and *p*-H₂ gas matrices // J. Phys. Chem. A. – 2010. – Vol. 114, № 39. – P. 10732-10741.
- [A12] Dmitriev Yu. A., Zelenetckii I. A., Benetis N. P. Low-temperature matrix effects on orientational motion of methyl radical trapped in gas solids: Angular tunneling vs. libration. // Phys. B. – 2018. - Vol. 537 – P. 51-57.
- [A13] Benetis N. P., Dmitriev Yu. A. Inertial rotation and matrix interaction effects on the EPR spectra of methyl radicals isolated in “inert” cryogenic matrices // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – Vol. 21, № 10. – 103201.
- [A14] Dmitriev Yu. A., Melnikov V. D., Styrov K. G., Benetis N. P. CH₃ spin probe on solid Kr: Matrix structure and guest-host interaction // Phys. B. – 2015. - Vol. 458 – P. 44-50.
- [A15] Dmitriev Yu. A., Melnikov V. D., Styrov K. G., Tumanova M. A. EPR study of methyl radical in van-der-Waals solids // Phys. B. – 2014. – Vol. 440. - P. 104-112.
- [A16] Dmitriev Yu. A., Melnikov V. D., Styrov K. G., Tumanova M. A. Complex rotational motion of CH₃ in solid CO as found by EPR // Phys. B. – 2014. - Vol. 449 – P. 25-30.
- [A17] Dmitriev Yu. A., Zhitnikov R. A. EPR spectra and rotation of CH₃, CH₂D, CHD₂, and CD₃ radicals in solid H₂ // ФНТ. – 2003. - Т. 29, № 6. - С. 695-698.
- [A18] Dmitriev Yu. A. EPR spectra of deuterated methyl radicals trapped in low temperature matrices // ФНТ. – 2005. - Т. 31, № 5. - С. 558-564.
- [A19] Zhitnikov R.A., Dmitriev Yu.A. Detection of free radicals in low-temperature gas-grain reactions of astrophysical interest // Astron. Astrophys. – 2002. - Vol. 386, № 3 – P. 1129-1138.

- [A20] Dmitriev Yu. A., Melnikov V. D., Zelenetckii I. A., Benetis N. P. Rotational states of methyl radical monitored by EPR line shape of matrix-isolated CH_3 in CO_2 and N_2O solids. // J. Low Temp. Phys. – 2016. – Vol. 185, № 5-6. – P. 633-640.
- [A21] Dmitriev Yu. A., Buscarino G., Benetis N. P. Methyl radical in clathrate silica voids. The peculiar physisorption features of the guest –host molecular dynamics interaction. // J. Phys. Chem. A. – 2016. – Vol. 120, № 31. – P. 6155-6169.
- [A22] Benetis N. P., Dmitriev Yu., Mocci F., Laaksonen A. Rotation dynamics do not determine the unexpected isotropy of methyl radical EPR spectra // J. Phys. Chem. A. – 2015. – Vol. 119, № 35. – P. 9385-9404.
- [A23] Benetis N. P., Dmitriev Yu. Anomalous EPR intensity distribution of the methyl radical quartet adsorbed on the surface of porous materials. Comparison with solid gas matrix isolation // J. Phys. Chem. A – 2013. – Vol. 117, № 20. – P. 4233-4250.
- [A24] Savchenko E. V., Dmitriev Yu. A. New aspects of relaxation processes in cryogenic solids: глава 2 в монографии Applied Physics in the 21st Century / под ред. R. P. Valencia. - New York: Nova Science Publishers, 2010. - С. 113-162.
- [A25] Zhitnikov R. A., Dmitriev Yu. A. Excitation energy transfer from the metastable excited $\text{He}2^3\text{S}_1$ atom to the neon cryocrystal // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. - Vol. 6, № 14. - P. 2727-2738.
- [A26] Zhitnikov R. A., Dmitriev Yu. A. Internal ionization of Ar and Kr noble-gas cryocrystals by the excitation energy of trapped metastable excited atoms // J. Phys.: Condens. Matter. – 1995. - Vol. 7, № 14. - P. 2819-2828.
- [A27] Dmitriev Yu. A. Electrons in rare-gas solids probed by EPR technique // Phys. B. – 2007. – Vol. 392, № 1-2. - P. 58-66.
- [A28] Zhitnikov R. A., Dmitriev Yu. A. EPR investigation of electronic excitations in rare gas solids // ФНТ. -1998. - Т. 24, №10. - С. 923-940.
- [A29] Dmitriev Yu. A. Low-temperature adsorption of helium on quench-condensed solid neon probed by electron emission from the solid // J. Low. Temp. Phys. – 2008. – Vol. 150, № 3-4. – P. 544-548.
- [A30] Dmitriev Yu. A. Photoelectron emission from solid Ne quenched by He impurities. // J. Low Temp. Phys. – 2010. - Vol. 158, № 3-4. - P. 502-508.
- [A31] Dmitriev Yu. A. Photoelectron emission from solid Ne tested by impurity adsorption // ФНТ. – 2009. – Т. 35, №4. – С. 350-354.
- [A32] Dmitriev Yu. A. Role of surface structure in photoelectron emission from solid Ne: impurities, defect and low-coordinated sites // ФНТ. – 2012, №8. - Т. 38. - С. 884 - 893.
- [A33] Dmitriev Yu. A. ECR study of electron photoemission from gas solids // Phys. B. – 2013. – Vol. 428. - P. 53-64.

Список литературы

1. Fedoseev G., Cuppen H. M., Ioppolo S., Lamberts T., Linnartz H. Experimental evidence for glycolaldehyde and ethylene glycol formation by surface hydrogenation of CO molecules under dense molecular cloud conditions // Mon. Not. R. Astron. Soc. - 2015. - Vol. 448, № 2. - P. 1288-1297.
2. Bottinelli S., Boogert A. C. A., Bouwman J., Beckwith M., van Dishoeck E. F., Oberg K. I., Pontoppidan K. M., Linnartz H., Blake G. A., Evans II N. J., Lahuis F. The

- c2d *Spitzer* spectroscopic survey of ices around low-mass young stellar objects. IV. NH_3 and CH_3OH // *Astrophys. J.* – 2010. - Vol. 718, № 2. - P.1100-1117.
3. Hidaka H., Watanabe M., Kouchi A., Watanabe N. FTIR study of ammonia formation *via* hydrogenation of N atoms trapped in solid N_2 matrix at low temperatures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. - Vol. 13, № 35 - P. 15798-15802.
 4. Kawakita H., Watanabe J.-I., Kinoshita D., Ishiguro M., Nakamura R. Saturated hydrocarbons in comet 153P/Ikeya-Zhang: ethane, methane, and monodeuterio-methane // *Astrophys. J.* – 2003. - Vol. 590, №1. - P. 573-578.
 5. Ceriotti M., Ferrando R., Montalenti F. Impact-driven effects in thin-film growth: steering and transient mobility at the Ag(110) surface // *Nanotechnology.* – 2006. - Vol. 17, №14. – P. 3556–3562.
 6. Mao S., Boltnev R. E., Khmelenko V. V., Lee D. M. ESR studies of nitrogen atoms stabilized in aggregates of krypton-nitrogen nanoclusters immersed in superfluid helium // *ΦHT.* – 2012. - T. 38, № 11. - C. 1313-1319.
 7. Khmelenko V. V., Lee D. M., Vasiliev S. Matrix isolation of H atoms at low temperatures // *J. Low Temp. Phys.* – 2011. - V. 162, № 3-4. - P.105-120.
 8. Strzhemechny M. A., Galtsov N. N., Prokhvatilov A. I. Quench-deposited Kr- H_2 and Ar- H_2 mixtures: in quest of impurity-hydrogen gels // *ΦHT.* - 2003. - T. 29, № 6. – C. 699-705.
 9. Suzuki T. T., Sakaguchi I. Temperature programmed desorption of quench-condensed krypton and acetone in air; selective concentration of ultra-trace gas components // *Anal. Sci.* – 2016. - V. 32, № 4. - P. 449-454.
 10. Krainyukova N. V., Efimov V. B., Mezhev-Deglin L. P. Instability of small deuterium clusters in superfluid helium near the λ point // *J. Low Temp. Phys.* – 2013. – V. 171, № 5-6. – P. 718-724.
 11. Stoll S., Ozarowski A., Britt R. D., Angerhofer A. Atomic hydrogen as high-precision field standard for high-field EPR // *J. Magn. Reson.* – 2010. - V. 207, № 1. - P. 158-163.
 12. Chemerisov S. D., Trifunac A. D. Probing nanoconfined water in zeolite cages: H atom dynamics and spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. - V. 347, № 1-3. - P. 65-72.
 13. Yazyev O. V. Hyperfine interactions in graphene and related carbon nanostructures // *Nano Lett.* – 2008. - V. 8, № 4 - P. 1011-1015.
 14. Omont A. Molecules in galaxies // *Rep. Prog. Phys.* – 2007, № 7. - V. 70. - P. 1099–1176.
 15. Lazanu I., Lazanu S. Transient thermal effects in solid noble gases as materials for the detection of dark matter // *J. Cosmol. Astropart. Phys.* – 2011, - Vol. 2011, № 7. – 013.
 16. Aprile E., Bolotnikov A., Bolozdynya A., Doke T. Noble Gas Detectors // Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. - 2006. - 362 pages.
 17. Гордон Е. Б., Фроссати Дж., Усенко А. Электронное возбуждение матрицы при дрейфе избыточных электронов через твердый ксенон // *ЖЭТФ.* – 2003. – Т. 123, № 5. – С. 962-974.
 18. Classen J., Meier J., Heitz M., Hunklinger S. Annealing effects in quench-condensed neon and argon films // *Phys. B.* – 1998. - V. 263 - P. 163-166.

19. Roduner E., Percival P. W., Han P., Bartels D. M. Isotope and temperature effects on the hyperfine interaction of atomic hydrogen in liquid water and in ice // J. Chem. Phys. – 1995. - V. 105, № 15. - P. 5989-5997.
20. Dilger H., Roduner E., Scheuermann R., Major J., Schefzik M, Stößer R., Päch M., Fleming D. G. Mass and temperture effects on the hyperfine coupling of atomic hydrogen isotopes in cages // Phys. B. 2000. - V. 289-290. – P. 482-486.
21. Kiljunen T., Eloranta J., Kunttu H. *Ab initio* and molecular-dynamics studies on rare gas hydrides: Potential-energy curves, isotropic hyperfine properties, and matrix cage trapping of atomic hydrogen // J. Chem. Phys. – 1999. - V. 110, №24. - P. 11814-11822.
22. Schiavone E. J., Trinkle D. R. *Ab initio* modelling of quasielastic neutron scattering of hydrogen pipe diffusion in palladium // Phys. Rev. B. – 2016. - V. 94, № 5. – P. 054114.
23. Davis S., Anderson D. T., Duxbury G., Nesbitt D. J. Jet-cooled molecular radicals in slit supersonic discharges: Sub-Doppler infrared studies of methyl radicals // J. Chem. Phys. – 1997. - V. 107, №15. - P. 5661-5675.
24. N. V. Krainyukova, B. Kuchta. Hopping precession of molecules in crystalline carbon dioxide films // J. Low Temp. Phys. – 2017. – V. 187, № 1-2. – P.148-155.
25. Umaev S. M., Levchenko A. A., Kolesnikov N. N., Filatov S. V. Influence of helium atoms absorbtion on the emission properties of carbon nanotubes // J. Low Temp. Phys. – 2017. – V. 187, №1-2. – P. 166-171.
26. Foner S. N., Cochran E. L., Bowers V. A., Jen C. K. Multiple trapping sites for hydrogen atoms in rare gas matrices // J. Chem. Phys. – 1960 - V. 32, № 4. - P. 963-971.
27. Feldman V. I., Suhkov F. F., Orlov A. Yu. Hydrogen atoms in solid xenon: Trapping site structure, distribution, and stability as revealed by EPR studies in monoisotopic and isotopically enriched xenon matrices // J. Chem. Phys. – 2008. – V. 128, № 21. – 214511.
28. Hiraoka K., Yamashita A., Yachi Y., Aruga K., Sato T. Ammonia formation from the reactions of H atoms trapped in a solid N₂ matrix at 10 – 30 K // Astrophys. J. – 1995. - V. 443, № 1. - P. 363-370.
29. Yamada T., Komaguchi K., Shiotani M., Benetis N. P., Sornes A. R. High-resolution EPR and quantum effects on CH₃, CH₂D, CHD₂, and CD₃ radicals under argon matrix isolation conditions // J. Phys. Chem. – 1999. - V. 103, № 25. - P. 4823-4829.
30. Мисочко Е. Я., Акимов А. В., Гольдшлегер И. У. Современные приложения метода матричной изоляции для изучения радикальных частиц, генерированных в атом-молекулярных реакциях // Усп. хим. – 2003. – Т. 72, № 3. – С. 262-286.
31. Woon D. E. Modeling gas-grain chemistry with quantum chemical cluster calculations. I. Heterogeneous hydrogenation of CO and H₂CO on icy grain mantles // Astrophys. J. – 2002. - V. 569, № 1. - P. 541-548.
32. Bandis C., Pate B.B. Photoelectric emission from the negative-electron-affinity diamond (111) surface: exciton breakupversus conduction band emission // Phys. Rev. B. – 1995. - Vol. 52, № 16. - P. 12056-12071.