

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А. Ф. Иоффе
Российской академии наук

на правах рукописи

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург - 2018

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	24
1.1. Краткий обзор методов матричной изоляции радикалов осаждением из газовой фазы.....	24
1.2. Основные узлы экспериментальной установки и особенности методики эксперимента	29
ГЛАВА 2. АТОМЫ ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ В ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	34
2.1. Матрица ксенона. Динамические эффекты в параметрах спектров ЭПР	34
2.1.1. Обзор литературных данных по ЭПР атомов H и D в твердом Xe. Постановка задачи ...	34
2.1.2. Экспериментальные результаты.....	36
2.1.3. Анализ результатов. Суперсверхтонкое взаимодействие	38
2.1.4. Анализ результатов. g-фактор	42
2.1.5. Анализ результатов. Сверхтонкое взаимодействие.....	44
2.2. Матрица твердого молекулярного азота. Исследование параметров спектров ЭПР водорода и необходимость пересмотра некоторых интерпретаций и моделей.....	46
2.2.1. Обзор литературы. Астрофизическая направленность исследований	46
2.2.2. Экспериментальные условия получения образца и параметры спектров ЭПР атомов H и D в N ₂	47
2.2.3. Новое о местах захвата и диффузии атомов H в N ₂ в применении к процессам и моделям, имеющим астрофизический интерес.....	51
2.3. Атомы водорода в криптоне. Локальная матричная структура аксиальной симметрии. ГПУ «против» ГЦК: температурные исследования и рассматриваемые модели	54
2.3.1. Обзор литературы. Структуры твердых газов, не находящихся в термодинамическом равновесии.....	54
2.3.2. Результаты по ЭПР атомов H в быстросконденсированном Kr: условия получения образца и вклад метастабильных структур.....	58
2.3.3. Обоснование модели.....	64

2.4. ЭПР-исследование атомов Н и D в твердом D ₂ . Локализация быстро движущихся атомов в линейных дефектах решетки матрицы.....	68
2.4.1. Литературные данные по изотопам атомарного водорода в матрицах твердых H ₂ , D ₂ и T ₂ . Методика и условия проведения представленных новых экспериментов.....	68
2.4.2. Экспериментальные результаты.....	70
2.4.3. Обсуждение результатов. Константа сверхтонкой структуры.....	81
2.4.4. Обсуждение результатов. Насыщение и время спин-решеточной релаксации	82
2.4.5. Обсуждение результатов. Ширины линий.....	85
2.4.6. Обсуждение результатов. Изотопный обмен	88
2.4.7. Выводы, оценки, сопоставление с литературными данными	94
2.5. Основные результаты и выводы Главы 2	100

ГЛАВА 3. АТОМЫ АЗОТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ В ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ..... 103

3.1. Обзор экспериментальных работ. Расхождения опытных данных и их интерпретаций	103
3.2. Матричные эффекты в спектрах ЭПР стабилизированных атомов азота	105
3.2.1 Теоретические аспекты ЭПР-спектроскопии атомарного азота в ван-дер-ваальсовых матрицах.....	105
3.2.2. Экспериментальные результаты.....	107
3.2.3. Интерпретация спектров: предлагаемые модели, пути поиска, обобщение результатов, формулировка задач	113
3.3. Процесс захвата радикалов при соконденсации с матрицей на низкотемпературной поверхности. Пути увеличения концентрации активного вещества и оценка ее предельного значения	123
3.3.1. Экспериментальная методика	123
3.3.2. Экспериментальные результаты.....	124
3.3.3. Поверхностная диффузия и рекомбинация атомов азота.....	128
3.3.4. Адекватность модели матричной изоляции атомов и некоторые численные оценки .	131
3.3.5. О предельных концентрациях матрично-изолированных атомов.....	134

3.4. Перспектива изучения атома N в молекулярных водородах как неподвижного парамагнитного зонда	136
3.5. Основные результаты и выводы Главы 3	139
ГЛАВА 4. МЕТИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ В ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	141
4.1. Введение к Главе 4	141
4.2. Вращение метильных радикалов в замороженных газах сферически симметричных частиц	143
4.2.1. Сравнение результатов для CH_3 в матрицах CO, Ar, Kr. Формулировка и обоснование модели вращения радикала в матрицах атомарных газов	143
4.2.2. Анизотропия спектров ЭПР и их параметры для CH_3 в твердых Ne, Ar, Kr и пара- H_2 . Изотропная константа СТС свободного радикала, как предельный переход в ряду матриц с убыванием взаимодействия радикал-матрица	152
4.2.3. Метильный радикал в твердом Ar: температурная зависимость торможения вращения. Особенности ориентационного движения захваченных радикалов в А- и Е-состояниях	162
4.2.4. Метильный радикал в твердом Kr: наблюдение Е-состояний при гелиевых температурах и новая метастабильная фаза сильно разупорядоченного Kr	171
4.3. Вращение метильных радикалов в замороженных газах линейных молекул	188
4.3.1. ЭПР метильных радикалов в матрице N_2 . Либрации молекул CH_3 в твердых N_2 , CO, N_2O , CO_2 и модель потенциального ящика для ориентационного движения	188
4.3.2. ЭПР А- и Е-состояний метильных радикалов в матрице CO. Анизотропия ширины линии и сверхмедленная анизотропная переориентация радикала вокруг осей второго порядка .	203
4.4. ЭПР дейтерированных метильных радикалов в квантовых и полуквантовых матрицах	213
4.5. Детектирование свободных радикалов, образующихся в поверхностных реакциях, представляющих астрофизический интерес	225
4.5.1. Введение	225
4.5.2. Реакции последовательного присоединения атомов водорода, протекающие на поверхности твердого CO	225
4.5.3. Низкотемпературные реакции в твердом метане	235

4.6. Особенности ориентационного движения радикалов CH_3 в твердых N_2O , CO_2 и меланофлогите. Экспериментальная поддержка новых результатов расчетов «из первых принципов» параметров спектра ЭПР метильного радикала	243
4.6.1. Детализация экспериментальной задачи по наблюдению CH_3 в матрицах линейных молекул с большим эксцентриситетом, следующая из результатов экспериментов с матрицами CO и N_2 и анализа литературных данных	243
4.6.2. Анизотропия ширины линии CH_3 в твердых N_2O и CO_2 . “Прыжковая прецессия” молекул матрицы в твердых газах из линейных молекул	245
4.6.3. Взаимодействие с матрицей и невращающиеся метильные радикалы. Эффект «либрационной ловушки»	255
4.6.4. Метильные радикалы в полостях меланофлогита. Переход от квантового ротатора к классическому	267
4.7. Основные результаты и выводы Главы 4	273
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ФОТОЭМИССИИ ИЗ ОТВЕРДЕВШИХ ГАЗОВ.....	276
5.1. Введение: вопросы фундаментальной науки, астрофизика и астрохимия, перспективные технические применения	276
5.2. Обнаружение резонансов нестабильных центров при гелиевых температурах. Проверочные эксперименты и установление их природы	280
5.2.1. Серия высокотемпературных измерений и критика гипотезы о наблюдении парамагнитного резонанса нестабильных центров	280
5.2.2. Решающий шаг в понимании природы нестабильных центров и условий их возникновения. Особенности спектра циклотронного резонанса в электронном облаке	285
5.3. Поверхностные и объемные эффекты в подавлении и стимулировании электронной фотоэмиссии из твердого Ne примесными газами.....	299
5.3.1. Введение	299
5.3.2. $\text{Ne}^*(*)$ – Ne эксперименты. Подавление выхода фотоэлектронов примесным Ne	299
5.3.3. $\text{Ne}^*(*)$ – CH_4 эксперименты. Тестирование возможного влияния отрицательного сродства к электрону примесного твёрдого газа	308

5.3.4. Ne(*)–D ₂ эксперименты. Немонотонная зависимость интенсивности выхода фотоэлектронов от потока примесного газа	313
5.4. Твердые инертные газы: ВУФ возбуждение и механизмы электронной фотоэмиссии	324
5.5. Основные результаты и выводы Главы 5	342
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	344
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	348
ЛИТЕРАТУРА	350

Введение

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 междисциплинарного сообщества исследователей, работы которых лежат в широкой области - 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, 2]. Особая роль отводится поверхностной гидrogenизации монооксида углерода, CO, как стартовому процессу образования органических молекул в космическом пространстве [3], и молекулярного кислорода, O₂, с образованием молекул воды, H₂O, и далее водяного льда, как доминантной твердотельной составляющей темных облаков [4]. 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 [5-6]. Эти молекулы играют важную роль в появлении, например, аминокислот в областях формирования звезд, в частности, в молекулярных облаках при температурах 9 -15 K [7]. Среди часто дискутируемых вопросов следует отметить объяснения большого (> 0,5) отношения количеств этана и метана, [C₂H₆]/[CH₄] в кометах [8, 9] и возможные механизмы конверсии метана в этан на поверхности и в объеме космических льдов.

Одним из способов моделирования процессов адсорбции и химических реакций в межзвездном пространстве являются опыты по подаче атомной составляющей, например, атомов водорода из газового разряда, к поверхности замороженного газа. Температура этой поверхности достаточно высокая - более 10 K, что исключает конденсацию молекулярного водорода, H₂, а атомы вместе с тем проникают через поверхность в кристаллическую решетку образца [10, 11]. Механизм проникновения атомов через поверхность 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, в последние годы широко обсуждается эффект «переходной подвижности» - transient mobility [12, 13]. Переходная подвижность

— это 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 больших концентраций радикалов в ван-дер-ваальсовых твердых газах. Рекордные значения средних концентраций атомарных азота, N, в твердом N₂ [14], 10^{18} см⁻³, и Kr [15], 5×10^{19} см⁻³, а также дейтерия, D, в твердых D₂ [16] и Kr [17], до 10^{18} и $3,3 \times 10^{19}$ см⁻³, соответственно, получены методом введения в сверхтекучий гелий при температуре около 2 К через его поверхность плазменной струи из высокочастотного газового разряда. Согласно одной из моделей, частицы матрицы образуют кластеры в газовой фазе над поверхностью жидкого гелия, на поверхность которых высаживаются радикалы. Таким образом, процессы адсорбции и поверхностной диффузии становятся существенными и в описанной методике достижения сверхвысоких концентраций радикалов. Сравнимые высокие концентрации были достигнуты конденсацией высокоэнергетичных атомов и молекул водорода, поступавших к поверхности твердого H₂ из газового разряда через пленку сверхтекучего гелия при 150 мК [18]. Достигнута средняя концентрация $3,3 \times 10^{19}$ см⁻³ для H в H₂. Большие концентрации радикалов это путь к наблюдению такого корреляционного эффекта, как конденсация Бозе-Эйнштейна. При применении описанной выше методики с наиболее низкой температурой подложки авторы сообщили об отклонении ядерной поляризации атомарного водорода – населенности двух нижних сверхтонких уровней от больцмановского распределения [19 – 22]. Еще один интересный эффект, наблюдению и исследованию которого способствует большая концентрация радикалов, – спектроскопия спиновых пар. Сообщалось, что в образце, полученном конденсацией в сверхтекучий гелий из газового разряда в смеси N₂-He обнаружен спектр ЭПР радикальной пары N-N [23]. Трансляционная подвижность химически-активных легких атомов и малых молекул в криогенных матрицах и, в частности в твердых инертных газах и водороде, рассматривается, как эффективный путь инициирования атом-молекулярных реакций и генерирования новых промежуточных радикальных частиц [24].

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 быстрое осаждение (quench-condensation) на холодную подложку [25]. Представляет интерес также получение новых метастабильных фаз вещества, которые образуются при быстрой конденсации. Важным техниче-

ским применением этого процесса является метод криофокусировки, основанный на быстрой конденсации и направленный на увеличение чувствительности аналитического оборудования при определении сверхмалых следов компонент в газовых смесях [26]. Изучение метастабильности быстроосажденных пленок может помочь в решении проблемы неустойчивости малых кластеров [27].

Сравнительная спектроскопия изотопных аналогов позволяет выявить квантовые эффекты в матричных сдвигах спектроскопических параметров, связанные с нулевым движением атомов и молекул. Полученные экспериментальные результаты существенны для соотнесения измеренных сдвигов конкретному матричному окружению, для развития теоретических подходов и моделей рассмотрения усреднения параметров за счет нулевых движений, и для описания релаксации решетки с учетом квантовости, как матричных частиц, так и примеси. Наиболее интересны и информативны опыты с самыми легкими атомами – изотопами водорода, H, D, T, для рассмотрения эффекта квантового трансляционного движения, и с молекулами, обладающими наименьшим моментом инерции для понимания эффекта квантованности вращательного движения. Одним из наиболее распространенных радикалов - квантовых ротаторов в земных условиях и во Вселенной являются метильные радикалы, CH_3 . Очевидные преимущества в направлении получения спектров ЭПР высокого разрешения метильных радикалов в недеформированном окружении в твердых телах, связанных слабыми дисперсионными и мультипольными силами, предлагает метод получения метильных радикалов совместным осаждением на холодную подложку продуктов газового разряда в метане и газового потока матрицы. В отличие от метода облучения, при осаждении из газовой фазы отсутствует деформация матричной клетки с захваченным радикалом, которая неизбежна при облучении из-за рассеяния большой энергии, выделяемой при диссоциации молекулы. Следует отметить, что применение матриц замороженных газов позволяет ограничиться слабыми дисперсионными взаимодействиями радикал-матрица и выявить, таким образом, наиболее существенные изменения в форме спектра ЭПР, связанные с воздействием матричного окружения.

Большой научный и практический интерес представляет процесс электронной фотоэмиссии из отвердевших газов. Конденсируемые из плазмы газового разряда вещества находятся под действием вакуумного ультрафиолетового, ВУФ, излучения этого открытого источника, которое может приводить к фотоэмиссии электронов. 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 эти 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 [28] и образуется мантия из летучих газов. Под воздействием ультрафиолетового и рентгеновского излучения звезд происходит фотоионизация этих мантий из отвердевших газов. Считается, что ионизация является основной причиной нагрева межзвездной среды. В этом случае возникает вопрос о том, будет ли результирующая температура газа и пылевых частиц в случае их покрытия мантией больше или меньше температуры областей, в которых поверхности частиц являются «голыми».

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 слабовзаимодействующих массивных частиц (WIMP) [29 – 31] и наблюдения редких событий [32]. 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 [32]. Требуют также изучения процессы перемещения быстрых электронов в приповерхностный слой, возбуждения ими экситонных состояний твердого инертного газа и дрейфа в приложенном внешнем электрическом поле. Экспериментально показан значительный квантовый выход люминесценции ($\lambda = 172$ нм) за счет дрейфующих через твердый ксенон быстрых электронов, что открывает перспективы создания эффективных преобразователей электрической энергии на отвердевших инертных газах в области вакуумного ультрафиолета [33, 34].

Целью работы является экспериментальное радиоспектроскопическое исследование образцов твердых газов с захваченными радикальными частицами и создание физической картины явлений, происходящих в ван-дер-ваальсовых криоосадках, конденсируемых из плазмы холодного газового разряда. В основе работы лежит получение сведений об особенностях динамики и структуры матричного окружения радикалов, об эффектах в спектрах, связанных с туннельным вращательным и поступательным движениями захваченных частиц, о процессах на поверхности при осаждении образца, о динамике и релаксации электронных возбуждений в образцах, возникающих под действием ВУФ излучения газоразрядного источника.

Научная новизна работы.

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 флуктуационного ориентационного потенциалов её взаимодействия с матричным окружением. Реализован и проанализирован широкий диапазон характеристик этого движения: квантово-механическое сво-

бодное 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 доказана возможность быстрой туннельной переориентации радикала вокруг осей второго порядка, эффективно усредняющей анизотропию его спектра ЭПР; впервые наблюдался для метильных радикалов в твердых телах аксиально-симметричный спектр ЭПР с анизотропным расщеплением двух низкопольных сверхтонких компонент; впервые разрешен в поликристаллическом образце анизотропный *E*-симметричный дублет в спектре ЭПР радикала CH_3 и наблюдалась температурная зависимость его параметров; впервые представлено сравнение частот туннелирования при переориентации вокруг осей второго порядка для метильных радикалов, захваченных в различных матрицах; 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, которая ранее наблюдалась при температурах выше 6 К в матрице твердого метана [35] и при температурах выше 14 К также в матрице метана [36]; 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 методом конденсации из газовой фазы 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 замещающем положении в ван-дер-ваальсовых твердых телах, экспериментально доказана 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 соответствии с которой интенсивность эмиссии регулируется в первую очередь поверхностными примесями.

Научная и практическая значимость.

Результаты и выводы проведенных исследований имеют практическую значимость в различных областях.

1. 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, и других более сложных молекул в межзвездном пространстве. Ожидается, что быстрая диффузия примесных частиц по нарушениям структуры отвердевшего газа приводит к увеличению скоростей низкотемпературных диффузионно-контролируемых химических реакций с барьерами до примерно 10 кДж/моль [37].

2. 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 быстроосажденных пленок Ne и Ar исследованием их акустических свойств [38].

3. 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 [39 – 41] динамических эффектов в суперсверхтонком взаимодействии водородов в широком диапазоне температур с заселением не только основного, но и возбужденных колебательных состояний водорода в матричной клетке. Атомарный водород рассматривается, как один из зондов при изучении структуры и кинетики твердых тел посредством наблюдения динамических свойств этих зондов (релаксация и диффузия) и спектроскопических параметров (сверхтонкое и суперсверхтонкое взаимодействие), включая влияние на эти свойства и параметры зависящего от массы вероятностного положения

атома в матричной клетке [42]. Тестирование сверхтонкого взаимодействия парамагнитных атомов и, в частности атомов водорода, дает обширную информацию о структуре и динамике материалов на основе углерода, и является необходимым инструментом контроля при разработке будущих электронных устройств на основе графена и родственных наноструктур [43]. В основе предложенного нового высокоточного стандарта-маркера поля для ЭПР-измерений [44] лежит изотропный спектр ЭПР атомов Н, стабилизированных в матрице октаизобутилсилесквиоксана, H@iBuT8 . Отмечая факторы, влияющие на сверхтонкое расщепление, авторы подчеркивают вклад, вносимый движениями атома из центра кубической матричной клетки, в том числе и нулевыми колебаниями. Очевидно, что повышение точности стандарта требует обнаружения и хорошего понимания механизмов, смещающих константу СТС, g -фактор, и влияющих на форму и ширину линий матрично-изолированного атомарного водорода.

4. Представленные результаты по Н и D в твердом Хе и их анализ доказывают наличие примеси ионного состояния $\text{Xe}^+ \dots \text{H}^- (\text{D}^-)$ и его заметный вклад в матричные сдвиги параметров спектров ЭПР замещающих атомов водорода. Этот факт, сопоставленный с катастрофически неудовлетворительным расчетом матричного сдвига константы СТС октаэдрического атома водорода в Хе [45], заставляет обратиться к модели захваченного в этой матрице атома, как квазимолекулы Xe_nH [46, 47], для получения новых теоретических сведений о слабосвязанных комплексах.

5. Развитие экспериментов с атомами Н и D, матрично-изолированными в линейных ловушках в твердом D_2 внесет вклад в разрабатываемую в настоящее время теорию эффекта DPD (dislocation pipe diffusion) [48 – 50] - диффузии атомов водорода и дейтерия, захваченных на дислокациях.

6. Сравнительное экспериментальное изучение спектров ЭПР атомов N 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 матричных сдвигов стабилизированных атомов N. Установление релаксации электронных спинов атомов Н и N, происходящей по прямому механизму в матрице твердого N_2 , является существенным экспериментальным результатом для развития теоретического рассмотрения спин-решеточной релаксации радикалов в замороженных газах и для разрешения противоречий в доступных из литературы экспериментальных данных.

7. Предложен путь поиска достижения максимальной концентрации радикалов в матрице при осаждении на подложку за счет подбора оптимальных значений потока радикалов и температуры подложки. Показано, что существующие теории оценки максимально возможных концентраций матрично-изолированных атомов, как статистические, основанные на подсчете спо-

собои размещения частиц, образующих матрицу, так и динамические, в которых величина предельной концентрации радикалов определяется началом цепной реакции рекомбинации в образце, должны быть скорректированы на значительное ограничение, связанное с рекомбинацией при диффузии атомов на поверхности образца.

8. Нерешенной проблемой остается различие на порядки в интегральных коэффициентах стимулированной *орто-пара* конверсии в твердом H_2 , измеренных разными группами авторов. Метод ЭПР позволяет наблюдать локальное окружение парамагнитной примеси, поэтому его дальнейшее развитие и применение к парамагнитным зондам, неподвижным в матрице H_2 , может помочь выяснить вопрос о возможном изменении локальной скорости диффузии *орто*-молекулы вблизи зонда и влиянии этого эффекта на величину интегральной стимулированной орто-пара конверсии.

9. Совместное исследование матричных сдвигов параметров спектров ЭПР стабилизированных радикалов CH_3 и степени их анизотропии показало, что, в противовес принятому приближению [51], «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.

10. Единственная выполненная до настоящего времени экспериментальная работа [52] по измерению изотропной константы СТС метильного радикала в газовой фазе дает эту величину с большой погрешностью. 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 константы, приведенного Дэвисом и соавторами, значению, получаемому аппроксимацией к нулю этого взаимодействия. Полученная оценка степени анизотропии тензора СТС свободного радикала CH_3 , усредненного быстрым вращением вокруг оси третьего порядка, совместно со значением изотропной компоненты этого тензора являются экспериментальным ориентиром, тестирующим применимость и точность теоретических моделей и подходов, разрабатываемых для расчета параметров свободных метильных радикалов.

11. Полученные экспериментальные оценки параметров, характеризующих ориентационное движение матрично - изолированного метильного радикала, таких, как частота туннелирования вокруг осей второго порядка, среднеугловые отклонения для либраций относительно этих осей и высота барьера для этого ориентационного движения, имеют существенное значение для развития теории ориентационного движения примесных молекул в ван-дер-ваальсовых кристаллах.

12. Исследование спектров ЭПР радикалов CH_3 и их изотопомеров в различных матрицах доказало, что ориентационное движение радикалов и, как следствие, форма спектра чувствительны к изменению структуры ближайшего окружения и динамики составляющих его матричных частиц, что отражается в изменении степени анизотропии различных параметров и мультиплетности спектра.

13. 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 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 даже на поверхности при гелиевых температурах.

14. 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.

15. 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 [53], основанной на предположении о существовании температурно-зависимой прыжковой прецессии молекул матрицы.

16. 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.

17. Обнаруженные эффекты расщепления линии циклотронного резонанса в электронном облаке представляют собой самостоятельный научный интерес для физики заряженной плазмы и ставят вопросы о связи этих особенностей с влиянием электронной плотности, эффектом Доплера для движущегося облака и описанием плазмы, как нелинейной среды, приводящей к появлению резонансов на комбинационных частотах.

18. 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. Этот резонансный метод отличается высокой чувствительностью и точностью определения положения регистрируемых узких линий, что приводит к надежной идентификации сигнала. Существенно также то, что не происходит постоянного на протяжении всего опыта роста заряда образца, что могло бы сказаться на результатах измерений.

19. Опыты с радикалами и молекулами N, CH₃, CH₄ на поверхностях твердых N₂, CH₄ и Ne, соответственно, доказывают наличие быстрой поверхностной 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.

20. Эксперименты с поверхностными примесями на твердом Ne показали, как деградацию (при использовании Ne, 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 Ne [54].

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 по-

движность 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 CH_3 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 CH_3 . 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 CH_3 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 H_2 и D_2 и в полуквантовой матрице Ne 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 углерод 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 фото-

электронов 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 Стабиа, Италия, 2009), 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 ра-

боты. 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.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора по теме диссертации и списка цитированной литературы. Объем диссертации составляет 383 страницы, в том числе 140 рисунков, 31 таблица, список публикаций автора по теме диссертации из 33 наименований, включающий две главы в коллективных монографиях и 31 статью в реферируемых научных журналах, и список цитируемой литературы из 470 наименований.

Первая глава «Экспериментальная установка и методика эксперимента» включает в себя обзор методов матричной изоляции радикалов осаждением из газовой фазы и описание экспериментальной установки со схемой основного ее узла, включающего в себя СВЧ резонатор, размещенную в нем подложку для образца и схему подачи к подложке газов. На основе представленного материала сформулированы отличительные черты и особенности использованных в диссертационной работе методики и установки.

Вторая глава «Атомы водорода и дейтерия, стабилизированные в ван-дер-ваальсовых твердых телах» написана по материалам работ [A1 - A4]. В параграфе 2.1 описаны эксперименты с H и D в твердом Xe. Результаты эксперимента свидетельствуют об изотопном эффекте в ширинах линий спектров ЭПР атомов водорода и дейтерия. Этот эффект объяснен динамическим вкладом нулевых колебаний стабилизированных атомов в их суперсверхтонкое взаимодействие с матричным окружением. С использованием экспериментальных данных по ширине линий, матричному сдвигу константы СТС и g -фактора, получены оценки амплитуды нулевых колебаний и величина примеси ионной связи $\text{Xe}^+ \cdots \text{H}$ к валентной компоненте $\text{Xe} \cdots \text{H}$. В параграфе 2.2 представлены эксперименты по стабилизации H и D в твердом N_2 из газовой фазы. Проанализировано суперсверхтонкое уширение линий ЭПР этих атомов, включая динамический вклад нулевых колебаний. Отмечен обнаруженный изотопный эффект в константах СТС H и D в N_2 . Анализ представленных результатов и обобщение известных из литературы данных позволили выдвинуть обоснование в поддержку представляющей астрофизический интерес модели проникновения при криогенных температурах атомов водорода из газовой фазы вглубь пленки твердого N_2 посредством диффузии по границам зерен. В параграфе 2.3 описаны опыты с атомами H в быстросконденсированном Kr. Исследован обнаруженный дублет узких линий с аксиально-симметричным тензором СТС. Этот спектр объяснен тем, что в областях регулярной

структуры Кг примесные атомы водорода захватываются в узлах стабильной при высоких температурах ГЦК и метастабильной ГПУ фазы матрицы. Показано, что значительная часть атомов водорода первоначально захватывается в областях кристаллической структуры быстросконденсированного Кг со значительным нарушением порядка. Релаксация структуры этих областей происходит при очень низких температурах, много меньших температуры плавления образца. В [параграфе 2.4](#) представлено ЭПР-исследование атомов Н и D в твердом D₂. На основе измеренных ширин линий, времен спин-решеточной релаксации, матричных сдвигов констант СТС и эффективности протекания реакции изотопного обмена $D + H_2 \rightarrow H + HD$ выдвинута модель захвата части атомов в линейных дефектах решетки твердого молекулярного дейтерия. В этих ловушках атомы обладают большой подвижностью. Получена нижняя оценка коэффициента диффузии. Основные результаты и выводы главы 2 представлены в [параграфе 2.5](#).

Третья глава «Атомы азота, стабилизированные в ван-дер-ваальсовых твердых телах» написана по материалам работ [A2, A5]. В [параграфе 3.1](#) проведен обзор экспериментальных работ по ЭПР N в N₂, известных из литературы, отмечено расхождение опытных данных и их интерпретаций. В [параграфе 3.2](#) представлены эксперименты с атомами N в твердом N₂, выполненные в диссертационном исследовании. Выявлены матричные эффекты в параметрах спектра ЭПР стабилизированных N атомов. Описан расчет суперсверхтонкого уширения линий. Проведено сравнение с литературными данными и выдвинуто предположение о существовании двух различных равновесных окружений примесного атома азота, захваченного в замещающем положении в кристаллической решетке твердого N₂. Одним из таких равновесных окружений является структура неискаженной кристаллической решетки твердого азота. Другим возможным вариантом матричного окружения примесного атома также является замещающее положение, но соседние молекулы азота развернуты осями к узлу матричной клетки с захваченным в ней атомом. Методом микроволнового насыщения исследована температурная зависимость спин-решеточной релаксации и установлен ее механизм. В [параграфе 3.3](#) описаны результаты опытов с различными потоками атомарного азота из газовой фазы к низкотемпературной подложке. Предложен анализ этих результатов, который позволил установить определяющую роль в накоплении стабилизированных атомов их поверхностной диффузии и рекомбинации и получить численную оценку предельно достижимой концентрации N в N₂ методом осаждения из газовой фазы. В [параграфе 3.4](#) рассматривается перспектива изучения атома N в молекулярных водородах, как неподвижного парамагнитного зонда. Отмечены противоречия различных литературных данных по скорости стимулированной орто-пара конверсии в твердом водороде и скорости диффузии в нем ортомолекул. Подчеркиваются преимущества, которые дает для разрешения этих противоречий наблюдение спектра ЭПР N в H₂. В [параграфе 3.5](#) перечислены основные результаты и подведены итоги работы, изложенной в главе 3.

Четвертая глава «Метильные радикалы, стабилизированные в ван-дер-ваальсовых твердых телах» написана по материалам работ [А6 - А23]. Параграф 4.1 представляет собой введение к главе, в котором объясняется повышенный интерес к метильным радикалам, как к объекту изучения. Параграф 4.2 посвящен метильным радикалам в матрицах сферически симметричных частиц – твёрдых Ar, Kr, Ne, пара-Н₂. На основании сопоставления результатов для СН₃ в СО и в перечисленных выше матрицах сделан вывод о быстром вращении радикалов вокруг их осей второго порядка в матрицах из сферически симметричных частиц. Обоснован вывод о том, что торможение этого вращения определяется в первую очередь паулевским отталкиванием между радикалом и матричными частицами. Предложена 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 СН₃ и матричным окружением. Показано, что в быстросконденсированном Kr образуется разупорядоченная фаза, способная к накоплению большого количества метильных радикалов. На примере СН₃ в Ag описаны особенности ориентационного движения радикалов в А-симметричных и Е-симметричных состояниях. В параграфе 4.3 рассмотрено вращение метильных радикалов в матрицах линейных молекул, N₂, СО, N₂O, СО₂. На основании анализа экспериментальных результатов предложена модель сложного ориентационного движения радикалов СН₃ в матрицах из линейных молекул, включающая быстрое вращение радикала вокруг оси третьего порядка, С₃, быстрые либрации вокруг осей второго порядка, С₂, медленное температурно-ассистированное туннельное вращение вокруг осей второго порядка. В параграфе 4.4 описаны опыты по стабилизации дейтерированных метильных радикалов в квантовых матрицах Н₂ и D₂ и в полуквантовой матрице Ne. 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. В параграфе 4.5 представлены опыты с радикалами, образующимися в поверхностных и твердотельных низкотемпературных реакциях, представляющих астрофизический интерес. Описывается обнаружение формильных, НСО и DCO, и метильных, СН₃ и CD₃, радикалов, образовавшихся в результате туннельных реакций гидрогенизации молекул СО на поверхности твердого монооксида углерода при гелиевых температурах. Показано, что в твердом метане в диапазоне температур 1,5 – 4,2 К наблюдается эффективное протекание туннельной реакции присоединения атомарного водорода к молекуле этана с выходом этильного радикала, $C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2$. В параграфе 4.6 рассматриваются особенности ориентационного движения СН₃ в твердых N₂O, СО₂ и меланофлогите. Показано, что сверхмедленное вращение радикала вокруг осей второго порядка и температурная зависимость тензора ширины линии являются следствием изменения

динамики ориентационного движения молекул матриц CO, N₂O и CO₂. На основе нового подхода в теоретическом рассмотрении спин-гамильтониана свободного радикала CH₃ и полученных экспериментальных результатов обосновывается наблюдение четырех сателлитных дублетов, как принадлежащих неврещающим *E*-симметричным метильным радикалам, ориентационное движение которых сводится к либрациям. Особенности спектра ЭПР радикалов CH₃ в меланофлогите хорошо описываются моделью, в соответствие с которой при температурах выше 80 К молекулы свободно движутся в пределах пор, испытывая частые соударения со стенками с переориентацией углового момента, соответствующего свободному вращению радикала, а при меньших температурах начинается ограничение подвижности радикала с быстрым ростом этой тенденции вблизи 25 К, что интерпретировано как адсорбция молекул на поверхности пор. Радикалы CH₃ в меланофлогите совершают достаточно быстрое туннельное вращение вокруг осей второго порядка даже при температуре жидкого гелия 3,8 К. В [параграфе 4.7](#) представлены основные результаты и выводы главы 4.

Пятая глава «Исследование электронной фотоэмиссии из отвердевших газов» написана по материалам работ [A24 – A33]. В [параграфе 5.1](#) рассматривается фотоэмиссия из твердых газов в применении к вопросам фундаментальной науки, астрофизики и астрохимии и в отношении перспективных технических приложений. В [параграфе 5.2](#) обоснована интерпретация синглета, наблюдаемого при осаждении на подложку инертных газов, пропускаемых через высокочастотный газовый разряд, как циклотронного резонанса свободных электронов, эмитированных из твердого образца под действием ВУФ-излучения открытого газового разряда. Приведена оценка концентрации электронов в облаке вблизи подложки и их энергии. В [параграфе 5.3](#) исследованы поверхностные и объемные эффекты в подавлении и стимулировании электронной фотоэмиссии из твердого Ne примесными Ne, CH₄, D₂, O₂, CO. Установлено, что фотоэмиссия из чистого Ne регулируется процессами на поверхности. Это связано с необычайно большой длиной пробега свободных экситонов и электронов проводимости в объеме твердого тела. Предложена и обоснована модель, в соответствии с которой активными поверхностными областями в отношении эмитируемых электронов являются ступеньки роста криокристалла. В [параграфе 5.4](#) в результате сравнительного изучения температурных зависимостей выхода фотоэлектронов в экспериментах «твердый Ne – разряд в Ne» и «твердый Ne – разряд в Ne» обнаружено два различных механизма, внутренний и внешний, ответственных за электронную эмиссию в наших экспериментах: вылет электронов, фотовозбужденных в зону проводимости, в первом случае и экситон-ассистированная эмиссия во втором случае. Внутренняя эмиссия из твердого Ne является температурно независимой в диапазоне 2 – 4,2 К, в то время как внешняя фотоэмиссия зависит от температуры: фотовыход уменьшается с уменьшением температуры образца. Основные результаты и выводы главы 5 представлены в [параграфе 5.5](#).

В **Заключении** приведен перечень полученных результатов.

Формулы и рисунки диссертации нумеруются по главам, нумерация литературы единая для всего текста.

Глава 1. Экспериментальная установка и методика эксперимента

1.1. Краткий обзор методов матричной изоляции радикалов осаждением из газовой фазы

Метод матричной изоляции позволяет продлить время жизни реакционноспособных частиц. В большинстве случаев это достигается путем замораживания изучаемых молекул в жестком окружении химически инертного вещества. При более общем рассмотрении речь может идти о стабилизации не только путем замораживания. Под матричной изоляцией мы будем понимать состояние радикала в матрице, при котором его взаимодействие с окружением описывается в основном ван-дер-ваальсовым притяжением и паулевским отталкиванием. Получение активных частиц осаждением из газовой фазы позволяет избежать локальных перегревов решётки матрицы до тысяч кельвин, характерных для методов облучения. Ниже перечислены экспериментальные методики, основанные на осаждении из газовой фазы.

1. При соконденсации радикалов и матрицы на холодной подложке химически активные частицы получают предварительно в газовой фазе различными способами. Одним из наиболее простых способов является нагревание твердого образца в высокотемпературном испарителе, например, в ячейке Кнудсена [55, 56]. В этом случае следует использовать эффективные радиационные экраны для того, чтобы избежать нагрева подложки тепловым излучением. В свою очередь, экраны не должны снижать фактор $d^2/(d^2 + 4D^2)$ перекрытием части пучка. Здесь d – диаметр поверхности конденсации, D – расстояние от этой поверхности до эффузионной ячейки. Давление испаряемого вещества должно быть по возможности ниже для снижения вероятности протекания вторичных реакций и агрегации активных частиц до их осаждения. Найт и соавторы [57] разработали высокотемпературную приставку к ЭПР спектрометру для получения в газовой фазе веществ с низким давлением пара и последующей матричной изоляцией соответствующих радикалов. Так ими были изучены [57] в твердом неоне при 4 К катионы SiO^+ , полученные электронной бомбардировкой и фотоионизацией газообразного SiO , образующегося при нагреве твердых SiO и SiO_2 до ≈ 2000 К в танталовой ячейке. Кроме нагревателей сопротивления, испарение образца путем нагрева можно осуществлять с помощью индукционных токов, лазерного луча или фокусировкой излучения мощной разрядной лампы, бомбардировкой пучками электронов или ионов высоких энергий. Например, атомы переходных металлов, образующие комплексы с малыми молекулами, H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , были матрично - изолированы в Ar , Ne и H_2 группой Эндрюс [58]. Для испарения образца металла использовался импульсный Nd:Yag лазер на длине волны 1064 нм, с энергией в импульсе 20-80 мДж, частотой повторения

1-10 Гц. Более ранние работы по лазерному испарению были выполнены Бондибеем и соавторами [59, 60].

2. Активные частицы также можно получать термической диссоциацией летучего при комнатной температуре исходного соединения. Смесь матричного газа и пары исходного вещества пропускают через нагретую трубку, осуществляя пиролиз, и далее конденсируют в матрицу. Используется также высоковакуумный пиролиз исходных соединений при давлении 10^{-3} – 10^{-4} мм. рт. ст. без пропуска инертного газа через нагретую зону [61].

3. Использование газового разряда для генерации активных частиц. В этом случае зажигается ВЧ или СВЧ безэлектродный разряд при низком давлении в потоке исходного газа, подвергающегося диссоциации или его смеси с матричным газом. Разряд обычно возбуждается в стеклянной или кварцевой трубке, помещенной в колебательный контур (емкостной или индуктивный тип разряда) или в волноводную ячейку СВЧ-генератора. Распространены три варианта применения газового разряда: а) предварительное смешивание в нужном соотношении исходного вещества с матричным газом и пропускание смеси через разряд с последующей конденсацией, б) разряд только в исходном веществе, продукты которого смешиваются с матричным газом перед конденсацией, в) разряд осуществляется только в матричном газе, а затем происходит смешивание с исходным веществом перед конденсацией. По третьему способу энергия разряда переносится возбужденными атомами и молекулами матричного газа. Диссоциация или ионизация молекул активного вещества происходит в результате столкновений с этими возбужденными частицами [62]. Таким образом исключается глубокая деструкция молекул исходного вещества. Еще один из вариантов - создание плазмы в смеси исходного вещества и инертного газа фокусировкой лазерного луча вблизи холодной подложки. Попов и др. [63] зажигали разряд в смеси метан/аргон с использованием эксимерного Ar/F лазера: длина волны - 193 нм, энергия в импульсе - 8 мДж, частота повторения - один импульс в 3-5 секунд. Лазерный луч фокусировался на расстоянии нескольких миллиметров от медной подложки.

4. Использование химической реакции различными методами. Один из вариантов - получение вначале промежуточных продуктов высокотемпературным испарением, пиролизом или в разряде. Затем эти продукты вводятся в реакцию со стабильным реагентом с образованием частиц, представляющих объект исследования. Возможно также проводить эти реакции в присутствии матричного газа с последующим замораживанием этой смеси в матрицу. Линдсей [64] получил таким образом атомы N, стабилизированные в N₂: использовалось совместное осаждение атомарного цезия, Cs, с кислородом, O₂, и избытком молекулярного азота, N₂. Группа Найта также применяла химические реакции для создания активных образцов. При исследовании методом ЭПР катионов BF⁺ на тонкую пластинку твердого бора было сфокусировано излучение на длине волны 532 нм Nd:YAG лазера (10 МДж на импульс при частоте повторения 10 им-

пульсов в секунду), которая одновременно обрабатывалась потоком бескислородного F_2 . Распыленные продукты, включая газообразный BF захватывались в матрице Ne при 5 К [65]. Другой, примененный в этой же работе способ, это нагрев твердой смеси B и CaF_2 в танталовой печи при 1600 К. Применялся резистивный нагрев печи, смонтированной на охлаждаемых водой медных электродах. В результате образовывался газообразный BF , который осаждался вместе с избытком Ne на холодной подложке с одновременной обработкой резонансным излучением 16,8 эВ неоновой лампой открытого газового разряда. Также двумя методами – лазерным распылением и нагревом, был получен [66] газообразный AlF для исследования методом ЭПР матрично-изолированных катионов AlF^+ .

5. Для образования и исследования методом ЭПР матрично-изолированных катионов и нейтральных радикалов Найт и соавторы впервые применили одновременное осаждение смеси матричного газа и исходного вещества и электронную бомбардировку образца [67]. В цитированной работе этот метод был с успехом использован для наблюдения спектров ЭПР ионов N_2^+ в матрице твердого неона. Другой метод, разработанный в лаборатории Найта для матричной изоляции молекулярных катионов, включал фотооблучение исходного летучего вещества и матрицы, подаваемых к холодной подложке [68]. В качестве лампы ВУФ излучения использовался открытый ВЧ - разряд в Ne , который также являлся и источником подачи матрицы. Молекулярная компонента подавалась по отдельной трубке в обход газового разряда. Авторы отмечают, что фотолиз матрицы Ne , содержащей CO , приводит к появлению сигнала CO^+ , гораздо менее интенсивного, чем фотолиз в процессе осаждения. Таким же образом – фотолизом резонансным излучением лампы Ne в процессе осаждения были получены катионы CH_3OH^+ и их изотопомеры [69].

6. Усилиями ряда научных групп получил развитие метод импульсного осаждения матрицы с исследуемыми частицами. Таким путем можно быстро сконденсировать значительное количество образца и получить оптически более прозрачные матрицы, дающие более узкие линии, чем матрицы, образованные при непрерывном медленном осаждении. Различают три методики импульсного осаждения. Метод, который использовали Фаярдо и соавторы, заключался в импульсной конденсации больших потоков (до 290 ммоль/час) на подложку при температуре около 2К. В опытах с параводородом скорость роста слоя составляла 75мкм/мин [70]. Оценки показали [71], что при осаждении параводорода потоком 190 ммоль/час на подложку при 2,9 К температура образца повышается до 4 К, а поток 290 ммоль/час приводит к повышению температуры от 2,1 до 3,3 К. В работе Йошиока и Андерсон [72] этим же методом были получены кластеры $CH_3F(ortho-H_2)_n$ в параводороде. Матричный параводород предварительно охлаждался и подавался потоком 170-200 ммоль/час к подложке BaF_2 при 2,5 К. Образец толщиной 3 мм выращивался около часа. Ву и соавторы [73] использовали осаждение на покрытую платиной

медную подложку при 5 К потока параводорода, пропущенного импульсами через сопло диаметром 0,25 мм. Частота импульсов газового потока – 5-20 Гц, длительность импульса – 0,30 - 0,50 мс. Давление газа на входе импульсного вентиля – 500 торр. Типичная средняя скорость потока – 10 ммоль/час. Время осаждения превышало 1 час. В качестве достоинства своей методики импульсного осаждения по сравнению с установкой Фаярдо авторы указывают на меньший подъём температуры во время осаждения – от 5 К до 5,5 К. Во всех реализациях импульсной методики осаждения газового потока радикалы получались последующим облучением сформировавшейся матрицы с захваченными исходными молекулами. Остается невыясненным вопрос о возможности захвата радикалов таким методом непосредственно из газовой фазы.

7. Миямото и др. [74] получали кристаллические образцы осаждением из газовой фазы в замкнутой ячейке. Так, при исследовании конверсии ядерных спинов молекул метана, CH_4 и CD_4 , в параводороде, предварительно в цилиндрическую медную ячейку подавалась газовая смесь метан: пара- H_2 (1:100000), температура которой понижалась до 8 К для выращивания образца в течение примерно 2 часов. Очевидно, что при таком экспериментальном подходе радикалы могут быть получены только путем облучения выращенных кристаллов.

8. Гордон и соавторы [75] предложили принципиально новую методику получения матрично-изолированных радикалов осаждением из газовой фазы. В их опытах вводилась газовая струя, содержащая избыточное количество гелия, матрицу и примесные радикалы, в объем сверхтекучего при 1,5 К гелия непосредственно через его поверхность. Исследования дифракции с использованием рентгеновского излучения синхротрона [76] показали, что в результате образуются микрокристаллы тяжелой примеси, например, Ne, Kr, N_2 , размером $\sim 60 \text{ \AA}$, на поверхности которых находится слой отвердевшего гелия. Таким методом были получены в примесь-гелиевых конденсатах близкие к рекордным средние концентрации матрично-изолированных атомов водорода и дейтерия [17]: $1,2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $3,3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, соответственно, а также рекордные концентрации матрично - изолированных атомов азота, $\sim 5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Анализ конденсации взвешенных в сверхтекучем He примесей [77] показал катализ этого процесса возбуждаемыми в гелии квантовыми вихрями, а также роль локальных перегревов вследствие коалесценции частиц в формировании морфологии и структуры примесь - гелиевых конденсатов. Эксперименты показали, что каркас из примесного вещества, формирующийся в сверхтекучем гелии, остается стабильным при небольшой концентрации радикалов и вне жидкого гелия («сухой» образец). Разработана также была методика приготовления примесь-гелиевых конденсатов из веществ, температура перехода которых в жидкое состояние много выше температуры кипения жидкого азота [78]. Получены образцы водяного и этанолового гелей в жидком гелии и в гелиевом паре. Предполагается, что распад водяных гелей, наблюдающийся при температуре выше температуры жидкого гелия и приводящий к формированию порошка льда, стабильного

до температуры жидкого азота, может стать новым способом приготовления и изучения аморфного состояния льда [79].

9. Хираока и др. использовали интересную модификацию методики осаждения. Задавшись целью моделирования химических реакций на поверхности космической пыли, они получили вначале матрицу N_2 с захваченными в ней атомами N осаждением на поверхность при 10-30 K из газового разряда, а затем обработали полученный образец плазмой водородного разряда [80]. В результате методом температурно-программированной масс-спектрометрии авторы наблюдали молекулы NH_3 , которые по их интерпретации образовались в твердом азотном льду в результате реакции захваченных атомов азота с атомами водорода, проникающими с поверхности и мигрирующими в образце. Позже этот же метод с подключением фурье-инфракрасной спектроскопии был использован при изучении реакций в тонких пленках C_2H_2 , C_2H_4 и C_2H_6 , осажденных на кремниевой подложке при 10 K и обработанных затем при 27 K потоком H атомов из разряда на постоянном токе в молекулярном водороде [81]. При этом, в отличие от ранних экспериментов, авторы использовали модификацию установки для предотвращения воздействия на образец заряженных частиц и УФ излучения плазмы разряда. Другие научные группы также использовали метод осаждения радикалов при низких температурах на поверхность матрицы и дальнейшего их проникновения в объем для получения матрично-изолированных частиц и исследования низкотемпературных реакций. Ряд экспериментов был проведен с целью изучения гидрогенизации твердого CO диффундирующим при примерно 10 K через его поверхность атомарным водородом [82, 83]. В работах Ахокас и коллег [19, 21] в резонатор ЭПР спектрометра подавался газ атомарного водорода из диссоциатора. Подложка, находившаяся при температуре ниже 1 K, была покрыта пленкой жидкого гелия, как и стенки резонатора и трубка для подачи газа из диссоциатора. Оседая на поверхности пленки, атомы водорода создавали двумерный газ, в котором происходила рекомбинация атомов. Образовавшиеся в результате молекулы H_2 проникали к подложке сквозь пленку гелия, что приводило к росту на этой подложке образца твердого водорода. В меньшей степени рекомбинация шла и в газовой фазе посредством трехчастичных соударений: $H + H + H = H_2^* + H$. Непрорекомбинировавший третий атом водорода приобретал достаточную кинетическую энергию для проникновения сквозь пленку гелия и стабилизации в твердом H_2 . Таким методом были получены значительные концентрации захваченных атомов водорода: $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для получения различных радикалов, содержащих атомы фтора, и исследования их методом ЭПР Мисочко и соавторы использовали высокую подвижность атомов F в матрице твердого Ag при температурах выше 20 K [84]. Атомы мигрировали на большие расстояния в решетке матрицы и вступали в реакцию с матрично-изолированными молекулами.

1.2. Основные узлы экспериментальной установки и особенности методики эксперимента

Экспериментальная установка собрана на основе промышленного спектрометра ЭПР РЭ-1308, перенастроенного на работу в 3-х сантиметровом диапазоне. С этой целью были заменены исходные полюсные наконечники на наконечники от спектрометра РЭ-1307, которые для дополнительного увеличения зазора между ними были частично сошлифованы. В результате зазор между полюсными наконечниками составил 59 мм. Работы по шлифовке, отжигу в атмосфере водорода, установке и юстировке наконечников выполняли специалисты СКБ АП АН СССР, Ленинград. Увеличенный зазор позволил разместить в нём цилиндрический трехсантиметровый резонатор с модой TE_{011} и пенопластовый дьюар, в котором расположен резонатор. Толщина стенок дьюара между полюсными наконечниками магнита – 4 мм. В дьюар вклеена пенопластовая вставка, в которую помещается датчик ЯМР измерителя магнитной индукции Ш1-1. Датчик подведен вплотную к резонатору на толщину стенки пенопластовой вставки – 4 мм. Поскольку датчик смещен из центра магнитного поля, то перед размещением криостата с резонатором была выполнена калибровка поля с помощью второго измерителя магнитной индукции. Измеренная поправка по полю составила +0,9 Гс. Исходный 8-мм блок СВЧ спектрометра был заменен на 3-см блок СВЧ, собранный и настроенный в лаборатории Атомной радиоспектроскопии ФТИ им. А. Ф. Иоффе. Отражательный резонатор соединен с блоком СВЧ прямоугольным волноводом и согласован подбором отверстия связи с корректировкой согласователем на выходе блока СВЧ. Генератор СВЧ выполнен на клистроне К-54 со стабилизацией частоты по частоте резонатора. Таким образом, спектрометр настроен на регистрацию поглощения СВЧ-мощности парамагнитным образцом. Для детектирования применена балансная схема. Осуществляется модуляция магнитного поля на частоте 100 кГц. В результате детектируется первая производная сигнала поглощения. Максимальная амплитуда модуляции – 4 Гс.

На рисунке 1.1 представлена схема основного узла экспериментальной установки, включающего в себя СВЧ-резонатор, подложку с образцом, трубки коммуникаций для подвода охлаждаемых газов. Здесь 1- отражательный цилиндрический резонатор спектрометра, 2 – разрядная стеклянная трубка. Резонатор изготовлен из прутка латуни марки ЛС-59, выбранного по наименьшему содержанию магнитных примесей. Внутренняя поверхность резонатора полирована и посеребрена. Нижняя крышка резонатора, также изготовленная из латуни полированная и посеребренная, присоединяется к нему вакуумноплотно с помощью индиевой проволоки, размещенной в соединении замкового типа. В верхней своей части резонатор также через индиевую прокладку присоединен к гелиевому криостату. Отрезок медного прямоугольного волновода вакуумно-плотно припаян оловянно-свинцовым припоем ПОС 40 к резонатору и серебряным припоем ПСр 40 к фланцу на другом конце. С помощью ответного фланца и уплотнения

через свинцовую прокладку он присоединен к длинному прямоугольному волноводу, выходящему в теплую зону к согласователю. Описанная схема позволяет вакуумировать и охладить резонатор до температуры жидкого азота. Вся конструкция, представленная на рисунке, находится в пенопластовом дьюаре между полюсными наконечниками магнита. В пенопластовый дьюар заливается жидкий азот или продуваются его пары из транспортного азотного дьюара, а температура вблизи резонатора измеряется по термо-эдс термопары медь-константан.

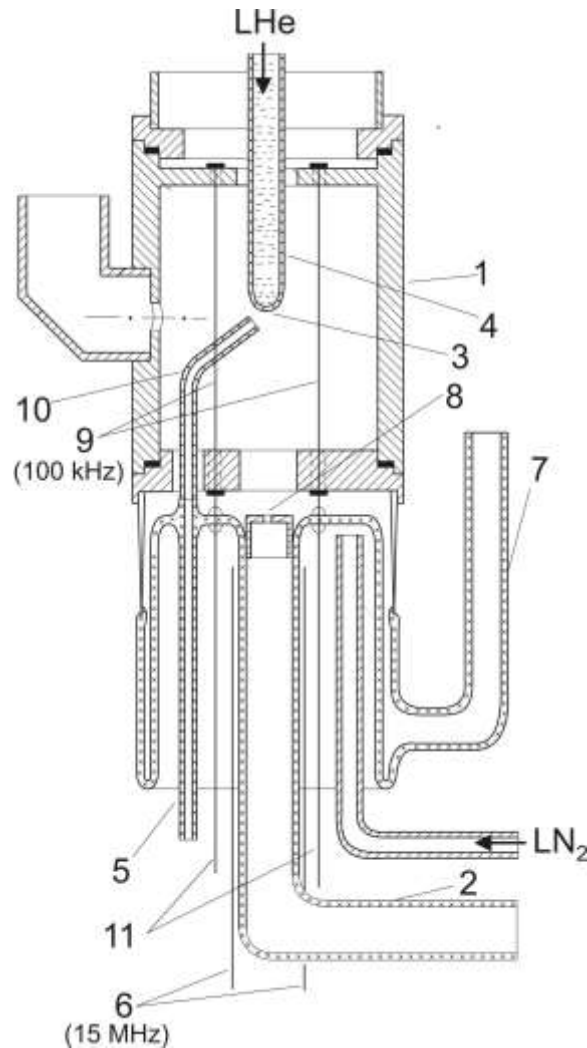


Рисунок 1.1. Схема основного узла экспериментальной установки, включающего в себя СВЧ-резонатор, подложку с образцом, трубки коммуникаций для подведения осаждаемых газов. Расшифровка обозначений на рисунке дана в тексте.

Образец формируется на доньшке 3 кварцевого пальца 4, введенного в объем резонатора. Матричный газ может подаваться в обход разряда по трубке 5. Доньшко размещено в центре резонатора, т. е. в максимуме СВЧ-магнитного поля моды TE_{011} . Установка работает в двух режимах по температуре образца: 1,2 – 4,2 К и 6,5 – 300 К. В качестве верхней границы второго диапазона указано ориентировочное значение комнатной температуры. В низкотемпературном режиме в кварцевом пальце, соединенном с гелиевым объемом криостата, находится жидкий

гелий. Для уменьшения теплового сопротивления подложки доньшко делается как можно более тонким – около 0,5 мм. Его площадь равна примерно 1 см². Кварцевый палец через систему согласующих спаев подсоединен к трубке из молибденового стекла, которая, в свою очередь, припаяна к стаканчику из бескислородной меди, заточенному на конус для получения очень тонкого края в месте соединения со стеклом и компенсации, таким образом, различия в коэффициентах теплового расширения соединяемых материалов. Медный стаканчик припаян эвтектическим кадмий-цинковым припоем к гелиевой ванне криостата объемом около 4 литров, изготовленной из немагнитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Кадмий-цинковый припой обладает отличными адгезионными свойствами, дает надежный вакуумно-плотный спай при криогенных температурах, обладает большой прочностью и не переходит в сверхпроводящее состояние при рабочих температурах описываемой установки. Последнее обстоятельство позволяет избежать искажения однородного магнитного поля спектрометра токами, индуцированными в сверхпроводнике. Горловина гелиевой ванны представляет собой длинную трубку из нержавеющей стали диаметром 40 мм с толщиной стенки 1 мм. На выходе эта трубка припаяна к тепловому фланцу криостата. Гелиевая ванна окружена медным экраном, который припаян к азотной ванне, размещенной вокруг горловины гелиевой ванны и находящейся в одном с ней вакуумном объеме.

Понижение температуры от 4,2 К осуществляется откачкой паров жидкого гелия механическими форвакуумными насосами: АВЗ-20Д и РВН-20. Минимальная температура, достигнутая при параллельной работе обоих насосов – 1,2 К. Температура измеряется по давлению пара гелия в гелиевом объеме криостата. Если в пенопластовый дьюар залит жидкий азот, то длительность работы при самых низких температурах достигает 8-ми часов. В высокотемпературном режиме внутрь кварцевого пальца непосредственно к его доньшку через фторопластовую трубочку подаются пары жидкого гелия. Температура регулируется скоростью подачи потока пара. На наружной поверхности кварцевого пальца вблизи входа в резонатор закреплена термопара золото-железо (0,07% Fe) в паре с медной проволокой. Второй спай помещен в термос с тающим льдом. Температура определяется по градуировочной кривой и показаниям вольтметра Щ4313. Измеряется также температура потока пара гелия. Для этого внутри кварцевого пальца на фторопластовой трубочке закреплен GaAs термометр сопротивления, изготовленный и откалиброванный в Институте физики полупроводников им. Лошкарёва, Киев. Показания снимаются измерителем “Triton 9004Т” компании “Terex”, Киев. Для подачи холодного пара гелия к подложке и работе при температурах выше 6,5 К используется прокачка жидкого гелия из транспортного дьюара по капиллярной трубке из нержавеющей стали 12Х18Н10Т внутренним диаметром 1 мм. Для этого в гелиевом объеме криостата создается разрежение насосом РВН 20. Температура регулируется изменением скорости откачки через вентиль тонкой регули-

ровки и величиной кольцевого зазора, изменяемого запорной иглой на входе в систему подачи внутри транспортного дьюара с жидким гелием. Капиллярная трубка находится в вакууме и окружена экраном, охлаждаемым парами жидкого азота, подаваемыми из транспортного дьюара. При работе с температурой подложки выше примерно 50 К охлаждение экрана отключается.

К нижней крышке резонатора вакуумноплотно присоединяется индий-оловянным припоем разрядная конструкция. Использовались два типа этой конструкции: полностью стеклянная (изображена на рисунке 1.1) и стелянно-металлическая на основе переходов «медь-стекло», спаянная индиевым припоем. Применение индиевого припоя позволяет понизить температуру пайки, что необходимо при близком расположении друг к другу нескольких спаев или при большой площади спая и и ниличии значительного теплоотвода. Припой также сравнительно неплохо (для мягких припоев) выдерживает многократное термоциклирование. На рисунке 1.1 стеклянная разрядная конструкция припаяна к медному стаканчику диаметром 40 мм, который присоединен посредством индиевого припоя к крышке резонатора. Трубка 7 используется для измерения давления в резонаторе. Разряд зажигается в стеклянной трубке 2, в которую плотно вставлен фторопластовый стаканчик 8 с отверстием диаметром в пределах 0.6 – 1 мм. Длина образующегося канала для выхода продуктов газового разряда 1,5 – 2 мм. В других вариантах конструкции стеклянная разрядная трубка имеет доньшко с отверстием. На рисунке изображена конструкция для емкостного газового разряда, когда ВЧ-мощность подводится посредством двух проволок 6 вдоль образующей трубки, припаянных к коаксиальному кабелю. Эксперимент показал, что лучшая устойчивость разряда при включенном магнитном поле достигается тогда, когда плоскость, в которой расположены электроды, перпендикулярна силовым линиям постоянного магнитного поля спектрометра. В теплой зоне на выходе из пенопластового дьюара расположен резонансный контур, согласованный с изготовленным в лаборатории ФТИ разрядным генератором, работающим на частоте 15 МГц. Мощность, отдаваемая генератором на омическую нагрузку, около 100 Вт в непрерывном режиме. Кабель с электродами, подсоединенный к контуру, дает вклад в емкость контура. В другом варианте подачи ВЧ-мощности использовалась индуктивная связь с разрядом. Резонансный контур был собран непосредственно на разрядной трубке в холодной зоне. Трубка проходила по оси катушки индуктивности. Выходной каскад генератора собран на четырех лампах Гу-50 и импульсно модулирован по аноду, что позволяет полностью снимать ВЧ-мощность в промежутке между импульсами. Напряжение модуляции подается с импульсного генератора Г5-63. Минимальная длительность радиоимпульса около 10 мкс и ограничена снизу длительностью фронтов радиоимпульса.

По отдельной трубке разрядной системы, рисунок 1.1, подводятся пары жидкого азота из транспортного дьюара для охлаждения разряда. Это необходимо и в том случае, когда в пенопластовый дьюар залит жидкий азот. Дело в том, что разрядная система расположена верти-

кально, поэтому испаряющийся азот создаёт газовый пузырь, сильно ухудшающий охлаждение. Вторая функциональная задача трубки для подачи паров – поддерживать температуру охлаждаемого разряда, резонатора и системы подачи газов выше температуры конденсации при работе с низкотетучими газами. Для оценки температуры вблизи трубок, подающих газы, использована термопара медь-константан.

В вакуумном объеме резонатора размещены четыре медных проволоочки 9 диаметром 1 мм. Эти штыри соединены так, что образуют две параллельные петли тока частотой 100 кГц, используемого для модуляции постоянного магнитного поля спектрометра и регистрации первой производной сигнала поглощения. В вакуумный объём также введена кварцевая трубочка 10 для подачи матричного газа непосредственно к подложке. Выход из трубочки располагается близко - на расстоянии примерно 3 мм, от подложки для эффективного вымораживания газа. Ток на модуляционные штыри подается по двум молибденовым проволокам 11, впаянным в стекло. Максимальная амплитуда модуляции магнитного поля – 0,4 мТ.

Система напуска газов и приготовления газовых смесей собрана на дюралевом листе, прикрепленном к электромагниту спектрометра. Эта система включает в себя два стеклянных баллона объёмом около 1 литра для подаваемых к подложке газов по матричному и разрядному каналам, палладиевые натекатели для очистки газообразных водорода и дейтерия, конвертер параводорода, игольчатые вентили для тонкой регулировки подаваемых газовых потоков, стрелочные вакуумметры, датчики для термопарного и ионизационного вакуумметров. Величина потока выставляется по измеряемому давлению газов после игольчатых вентилях, а измеряется по расходу газа из накопительных баллонов.

Описанная установка и экспериментальная методика обладают характерными особенностями, которые применялись и в экспериментах других научных групп, но, собранные в совокупности, в данном случае были реализованы впервые. Образец получается осаждением из газовой фазы непосредственно в резонаторе спектрометра, что позволяет регистрировать спектры ЭПР в процессе роста образца. Предварительное охлаждение разряда и матричного газа приводит к снижению энергии, выделяющейся при конденсации образца и к очистке продуктов разряда от молекул веществ с низким давлением пара, образующихся в разряде. Отсутствие тепловых окон «на комнату» не только способствует достижению наиболее низкой температуры подложки и увеличивает время работы при низких температурах, но предотвращает выход радикалов и заряженных частиц из мелких ловушек под действием видимого излучения, что необходимо для регистрации их методом ЭПР [85].

Глава 2. Атомы водорода и дейтерия, стабилизированные в ван-дер-ваальсовых твердых телах

2.1. Матрица ксенона. Динамические эффекты в параметрах спектров ЭПР

2.1.1. Обзор литературных данных по ЭПР атомов H и D в твердом Xe. Постановка задачи

Атомы водорода, стабилизированные в твердом ксеноне, впервые были получены Фонером и др. [86]. Образцы были созданы как фотолизом матрицы, содержащей молекулы HI, так и одновременным осаждением на холодную подложку атомов инертного газа и продуктов газового разряда в молекулярном водороде, H_2 . В экспериментах по фотолизу обнаружено, что каждая из сверхтонких компонент атома водорода расщеплена на не менее чем 13 линий и имеет протяженность в магнитном поле 98,2 Гс. С другой стороны, в экспериментах по осаждению сверхтонкие компоненты представляли собой две широкие бесструктурные линии с расстоянием между экстремумами первой производной, около 7 Гс. Появление мультикомпонентного спектра в экспериментах по фотолизу было объяснено авторами проявлением изотропного суперсверхтонкого Ферми-взаимодействия электронного спина атома H, локализованного в октаэдрическом положении внедрения, с магнитными ядрами соседних изотопов ^{129}Xe и ^{131}Xe . Было также предположено, что анизотропное взаимодействие, в случае его наличия, может вносить вклад в ширину зарегистрированных линий. Авторы пришли к заключению, что атомы водорода, полученные методом осаждения, захвачены в замещающем положении в твердом ксеноне. Было предположено, что ширина линии в этом случае определялась сверхтонким (СТВ) взаимодействием атомов водорода с атомными ядрами матрицы (^{129}Xe и ^{131}Xe). При этом, вследствие большего межъядерного расстояния для замещающего положения по сравнению с октаэдрическим, это суперсверхтонкое расщепление было много меньше чем для атомов в октаэдрическом месте захвата.

Джекел с соавторами [87] исследовали спектры ЭПР атомов водорода и дейтерия, матрично-изолированных в твердом ксеноне. Образцы были получены методом УФ облучения смесей $\text{Xe}:\text{NH}_3$, $\text{Xe}:\text{PH}_3$, а также их дейтерированных аналогов. Спектр атомов водорода оказался подобен спектру, обнаруженному Фонером и соавторами (мультикомпонентный спектр). Дополнительным свидетельством того, что именно суперсверхтонкое взаимодействие ответственно за расщепление сверхтонких компонент явилось установление того факта, что это расщепление, во-первых, оказалось одинаково для атомов водорода и дейтерия и, во-вторых, совпало по величине с измеренным Фонером и др. несмотря на то, что в работе Джекела и др. резонансная частота ЭПР спектрометра была равна 24 ГГц, а в работе Фонера с соавторами – 9

ГГц. Авторы предположили, что зарегистрированные спектры ЭПР обусловлены атомами, захваченными в октаэдрическом положении.

Результат работ, представленных Ивасаки и др. [88, 89] несколько отличается от результатов предыдущих работ. Авторы опубликовали спектр ЭПР атомов водорода, полученных УФ фотолизом смеси Хе:HI при 4,2 К. Количество суперсверхтонких компонент оказалось много больше 13: каждая сверхтонкая компонента занимала в магнитном поле область свыше 200 Гс. Авторы не приводят параметры спин-гамильтониана. Спектр ЭПР атомов водорода, опубликованный Кинугава и соавторами [90], также состоит из двух мультикомпонентных сверхтонких переходов, каждый из которых занимает в магнитном поле 214 Гс и состоит из более чем 80 линий. Этот результат близок к опубликованному в работе [88]. Образцы были получены УФ фотолизом молекул HI и HBr, захваченных в твердом ксеноне. Авторы предположили, что вследствие низкого отношения сигнал-шум спектр в работе [86] обнаруживал малое количество сверхтонких компонент и занимал небольшую область в магнитном поле. Кинугава и др. объяснили наблюдение мультикомпонентного спектра суперсверхтонким взаимодействием. Они сравнили экспериментальный спектр с расчетным спектром ЭПР атомов водорода, захваченных в замещающем положении и двух положениях внедрения (октаэдрическом и тетрагональном) и пришли к выводу о том, что атомы водорода стабилизированы в замещающем положении. Этот вывод противоречил результатам предыдущих исследований.

В работе Мортон и соавторов [91], посвященной атомам H и D матрично - изолированным в твердом Хе, образцы были получены фотолизом молекул HI и DI, захваченных в матрице ксенона, обогащенного до 37% изотопом ^{129}Xe и содержащего небольшое количество (1,7 %) примеси ^{131}Xe . Это позволило упростить спектры ЭПР атомов водорода. Обнаружено, что каждая из сверхтонких компонент спектров H и D атомов состоит из большого количества линий, занимающих в магнитном поле область равную приблизительно 200 Гс. Полученные результаты оказались в целом в согласии с опытами Ивасаки и др. и Кинугава с соавторами. Однако, в отличие от результатов предыдущих исследований, Мортон и др. сообщили об анизотропии суперсверхтонкого взаимодействия. Анализ суперсверхтонкого взаимодействия показал, что атомы H и D захвачены в октаэдрическом междоузельном положении матрицы Хе, что противоречило выводам работы Кинугава и др.

Расчеты Кильюнена и соавторов матричного сдвига константы СТС атома водорода в ксеноне [45] показали положительный сдвиг для октаэдрического положения атомов H и отрицательный для замещающего. Поскольку в ксеноне атомы водорода с положительным сдвигом не были обнаружены, Кильюнен и др. посчитали обоснованным свое утверждение о том, что обнаруженные ранее спектры H в Хе принадлежат атомам, стабилизированным в замещающем положении матрицы. Этот вывод был оспорен в работе Фельдмана и соавторов [92]. Атомы во-

дорода были получены бомбардировкой быстрыми электронами твердого ксенона, содержащего небольшое количество малых водородсодержащих молекул (ацетилен, вода). Были использованы как моноизотопная матрица ^{136}Xe ($I=0$), так и обогащенная ^{129}Xe матрица ($I = 1/2$). Моделирование спектров показало, что более, чем 99% атомов водорода, наблюдавшихся по спектрам ЭПР, были захвачены в октаэдрическом положении внедрения, в то время как на долю замещающего положения приходилось менее 1% атомов. Фельдман и др. подтвердили анизотропию суперсверхтонкого взаимодействия, наблюдавшуюся ранее в статье [91].

Таким образом, все исследования, кроме одного [86] были выполнены с применением техники облучения или бомбардировки. Представляло несомненный интерес получение атомов H и D в ксеноне методом осаждения и изучение их спектров ЭПР с целью выяснения мест захвата этих примесных атомов и обнаружение возможного изотопного эффекта. Кроме того, в литературе отсутствовали расчеты параметров спектров ЭПР и их сравнение с экспериментальными результатами для атомов водорода, стабилизированных в твердом ксеноне из газовой фазы. В работе [A1] были впервые получены и измерены спектры ЭПР атомов дейтерия, захваченных в матрице ксенона из газовой фазы, а также проведено сравнительное изучение этих спектров и спектров атомов водорода, стабилизированных в тех же условиях.

При проведении опытов ксенон чистотой по паспорту 99,990% был использован без дополнительной очистки. Молекулярные водород и дейтерий очищались диффузией газа через нагретую тонкую палладиевую стенку в вакуум. Типичная продолжительность осаждения газов – 30 минут. Концентрация молекулярных водорода и дейтерия в ксеноне была от 0,01 до 0,1 %. По разрядной трубке пропусклась смесь $\text{H}_2/\text{D}_2/\text{Xe}$. Поэтому, в каждом опыте одновременно записывались спектры ЭПР и атомарного водорода и атомарного дейтерия.

2.1.2. Экспериментальные результаты

На рисунке 2.1 представлена высокопольная линия спектра ЭПР, полученного для атомов водорода в ксеноне методом осаждения. Параметры спектров и матричные сдвиги этих параметров приведены в таблице 2.1 вместе с результатами других авторов. Резонансные линии имели ширину между экстремумами первой производной, равную 5,80 и 5,25 Гс для атомов H и D, соответственно. С другой стороны, наблюдалась небольшая вариация ($\leq 0,25$ Гс) ширин линий от эксперимента к эксперименту. Вместе с тем отношение $k_I = (\Delta H)_H/(\Delta H)_D$ оставалось постоянным: $k_I = 1,10(4)$. Таким образом, в ширинах линий стабилизированных атомов H и D был обнаружен изотопный эффект. Наблюдаемый спектр был отнесен атомам, захваченным в замещающем положении кристаллической решетки Xe. Этот вывод основан на сопоставлении результатов с результатами работ Фонера с коллегами [86] и Мортон и др. [91]. В нашем случае основной причиной уширения является неразрешенная суперсверхтонкая структура, возника-

ющая из-за взаимодействия неспаренного спина стабилизированного атома с ядерными магнитными моментами атомов матрицы.

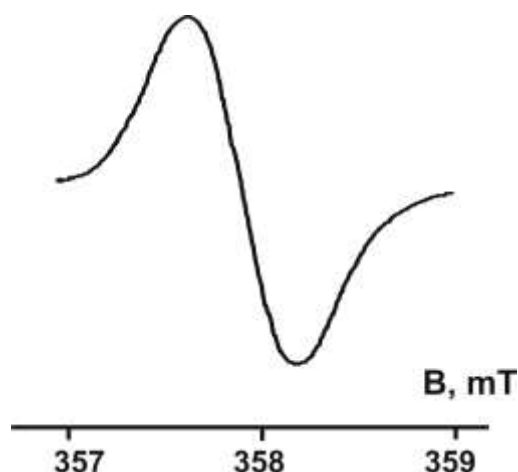


Рисунок 2.1. Высокопольная линия спектра ЭПР атомов водорода, осажденных совместно с потоком газообразного ксенона на подложку при температуре 4,2 К; $f_{рез} = 9435,56$ МГц.

Атомы водорода и дейтерия, обладающие малой массой по сравнению с массой матричных атомов, совершают нулевые колебания с большой амплитудой, которые увеличивают суперсверхтонкое взаимодействие [93], а следовательно, и ширину линии ЭПР в частном случае атомов Н и D в Хе. Изотопный эффект связан с различием амплитуд колебаний атомов Н и D, возникающим вследствие различия масс. Следует отметить, что изотопный эффект в константах суперсверхтонкого взаимодействия, $a_{\perp}$ и $a_{\parallel}$, был обнаружен в работе Мортон и соавторов для атомов Н и D в октаэдрическом положении в твердом Хе. Вместе с тем в работе [A1] в пределах погрешности эксперимента не наблюдался изотопный эффект в матричных сдвигах константы СТС и g -фактора для замещающих атомов Н и D в Хе. В то же время, этот эффект был отмечен в статье Мортон и соавторов для октаэдрических атомов.

Таблица 2.1. Константы СТС, g -факторы и их матричные сдвиги для атомов Н и D в твердом ксеноне. Методы получения образца обозначены следующим образом: ос. - осаждение, фот. – УФ-облучение, γ – гамма-облучение, бом. – бомбардировка быстрыми частицами. Ссылки: Фо – [86], Дм – [A1], Дж – [87], На – [94], Фе – [92], М – [91].

Атом	A (МГц)	$(\Delta A)/A^{ce}$ (%)	g	$-Ag \cdot 10^4$	Метод	Ссылка
Н	1404,99(28)	-1,09	2,00170(8)	5,6	ос.	Фо
Н	1405,57(34)	-1,04	2,00057(8)	16,9	фот.	Фо
Н	1405,55(38)	-1,05	2,00172(12)	5,4	ос.	Дм
D	215,88(22)	-1,09	2,00175(12)	5,1	ос.	Дм
Н	-	-1.02	-	22,7	γ	Дж

H	1405,70(5)	-1,035	2,00070(5)	16,2	фот.	М
D	216,15(5)	-0,965	2,00107(5)	12,5	фот.	М
H	1404(2)	-1,16(14)	2,0012(3)	10,6	фот/бом/ос	На
D	215,6(4)	-1,22(18)	2,0013(3)	9,6	фот/бом/ос	На
H	1405	-1,08	-	-	бом.	Фе
H	1404	-1,16	-	-	бом.	Фе

2.1.3. Анализ результатов. Суперсверхтонкое взаимодействие

В работе [91] отмечается, что окружение высокой симметрии для захваченного атома водорода может возникать в результате динамического усреднения положения радикала по набору потенциальных ям, смещенных на некоторое расстояние от центра положения замещения. Выполненная автором настоящей работы оценка профиля потенциальной ямы, создаваемой матричными атомами ксенона в области стабилизации замещающего атома водорода, обнаружила [A1] несколько минимумов потенциальной энергии взаимодействия «примесный атом – матрица», смещенных от центра матричной клетки и имеющих глубину не более 0,1 мэВ. При вычислении было использовано суммирование по парным энергиям взаимодействия Н-Хе для атомов матрицы, расположенных в пределах сферы с радиусом $3R_0$ с центром в центре матричной клетки. Здесь R_0 есть расстояние между ближайшими соседями в кристаллической решетке Хе. Энергия парного взаимодействия Н-Хе взята в виде потенциала Леннарда-Джонса:

$$f(r) = E_{\min} \left[\left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right], \quad (2.1)$$

где $E_{\min} = 7,1$ мэВ, $r_{\min} = 7,2 a_0$ взяты из книги [95], a_0 – боровский радиус. Набор таких мелких потенциальных ям не может в значительной степени повлиять на пространственную волновую функцию стабилизированного атома водорода ввиду отсутствия стационарных уровней энергии атома Н в этих смещенных потенциальных ямах.

Для замещающих атомов водорода рассчитаны [A1] параметры ЭПР в приближении сферической симметрии потенциальной ямы. Оценки показали, что потенциальная яма имеет довольно плоское дно. Поэтому, кроме обычно используемой модели сферически симметричного гармонического потенциала (HW, harmonic well), использована модель сферически симметричного потенциального ящика (SW, square-well potential).

В случае ЭПР спектра поликристаллического образца справедлива следующая формула для второго момента формы линии [96]:

$$M_2 = \frac{1}{3} \sum_i s_i \left[(c_i^x)^2 + (c_i^y)^2 + (c_i^z)^2 \right] \quad (2.2)$$

здесь величина s_i равна $1/4$, $1/3$ или $5/4$ в зависимости от спина ядра i : $1/2$, 1 или $3/2$, соответственно; c_i^x , c_i^y , c_i^z есть диагональные компоненты (в единицах частоты) тензора суперсверхтонкого взаимодействия, записанного в главных осях. Этот тензор описывает суперсверхтонкое взаимодействие между ядром Хе и электронным спином атома водорода. В случае цилиндрической симметрии суперсверхтонкого взаимодействия мы можем использовать термин $a_{\perp}$ взамен c^x и c^y и $a_{//}$ взамен c^z . Следующее выражение получено для атомов водорода, захваченных в замещающем положении кристаллической решетки природного Хе, содержащего два изотопа (^{129}Xe , ^{131}Xe) с ненулевыми спинами ядер:

$$M_2 = 1,09(a_{//}^2 + 2a_{\perp}^2) \quad (2.3)$$

Изотоп ^{129}Xe имеет ядерный спин $I = 1/2$, ядерный магнитный момент $\mu_I = -0,778\mu_N$ и природное содержание $C = 26\%$. Соответствующие величины для изотопа ^{131}Xe : $I = 1/2$, $\mu_I = 0,692\mu_N$, $C = 21\%$. Здесь μ_N есть ядерный магнетон; $a_{//}$ и $a_{\perp}$ - параллельная и перпендикулярная составляющие тензора суперсверхтонкого взаимодействия ядра ^{129}Xe , взятые в частотных единицах. Вклад изотопа ^{131}Xe учтен в коэффициенте $1,09$ в выражении (2.3), что оказывается возможным, поскольку компоненты $a_{//}$ и $a_{\perp}$ для изотопа ^{131}Xe пропорциональны соответствующим компонентам изотопа ^{129}Xe .

Форма линий спектров ЭПР атомов Н и D в Хе, обнаруженных в эксперименте, близка к гауссовой. Следовательно, второй момент, M_2 , в единицах магнитного поля есть $\frac{1}{4}(\Delta H)^2$, где ΔH ширина линии, измеренной между экстремумами первой производной поглощения. Следовательно, для ширины линии получаем:

$$\Delta H = 0,746(a_{//}^2 + 2a_{\perp}^2)^{1/2} \quad (2.4)$$

Здесь ΔH измеряется в единицах магнитного поля, а $a_{//}$ и $a_{\perp}$ взяты в единицах частоты.

Мортон и соавторы [91] получили формулу для изотропного и анизотропного (a и $B_{//}$, соответственно) параметров суперсверхтонкого взаимодействия между атомом водорода и ядром атома ксенона. В случае малой примеси с коэффициентом $\nu = (1 - \chi^2)^{1/2}$ компоненты ионной структуры $\text{Xe}^+ \cdots \text{H}^-$ к нормальной ковалентной компоненте $\text{Xe} \cdots \text{H}$, параметры суперсверхтонкого взаимодействия даются выражениями:

$$a(^{129}\text{Xe}) = N^2(^2\Sigma) \left[\chi^2 a_1 + 2\chi(1 - \chi^2)^{1/2} a_2 + (1 - \chi^2) a_3 \right] \quad (2.5)$$

$$B_{//}(^{129}\text{Xe}) = N^2(^2\Sigma) \left[\chi^2 b_1 + 2\chi(1 - \chi^2)^{1/2} b_2 + (1 - \chi^2) b_3 \right] \quad (2.6)$$

где

$$N(^2\Sigma) = \left[1 + 2\chi(1 - \chi^2)^{1/2} O^{\text{Xe}^0} O^{\text{H}^0} S' \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

есть нормировочная постоянная, S' - интеграл перекрытия, $S' = \langle \psi_{1s}^{H^0} | \psi_{5p_z}^{Xe^0} \rangle$, а $O^{H^0} = 0,949$ и $O^{Xe^0} = 0,985$ есть мало отличающиеся от единицы постоянные коррекции.

Волновая функция, описывающая взаимодействие между атомами водорода и ксенона дается следующей формулой:

$$\Psi(Xe \cdots H; {}^2\Sigma) = N({}^2\Sigma) \left[\chi A \Phi^{Xe^0} \Phi^{H^0}(1s) - (1 - \chi^2)^{1/2} A \Phi^{Xe^+}(5p_z) \Phi^{H^-} \right] \quad (2.8)$$

где A есть антисимметрирующий и нормализующий оператор, $\Phi^{Xe^0} \Phi^{H^0}(1s)$ означает произведение атомных орбиталей для валентной связи $Xe \cdots H$, и $\Phi^{Xe^+}(5p_z) \Phi^{H^-}$ есть произведение атомных орбиталей структуры $Xe^+ \cdots H^-$.

Авторы вычислили a_n , b_n и S' как функции расстояния от матричного атома до захваченного атома водорода.

С учетом следующих соотношений:

$$a_{\perp} = a - \frac{1}{2} B_{//}, \quad a_{//} = a + B_{//} \quad (2.9)$$

было рассчитано [A1] теоретическое значение ширины линий ЭПР атомов водорода, стабилизированных в замещающем положении в решетке ксенона:

$$(\Delta H)_{теор} = 2,83 \text{ Гс} \quad (2.10)$$

Для a и $B_{//}$ теория дает $a = 113$ МГц, $B_{//} = 49$ МГц (для октаэдрического атома водорода), что находится в хорошем соответствии с экспериментальными результатами, $a = 90$ МГц, $B_{//} = 46$ МГц, полученными Мортонем и соавторами [91], и более точными $a = 92,1$ МГц, $B_{//} = 44$ МГц, опубликованными Фельдманом и др. [92] для изотопически более обогащенной матрицы Хе (заметим, что величина B в работе Фельдмана и соавторов соответствует $1/2 B_{//}$ в обозначениях Мортон и коллег). С другой стороны, в рассматриваемом нами случае (замещающее положение атома) различие между теорией и экспериментом значительно больше: $(\Delta H)_{эксн}/(\Delta H)_{теор} = 2,05$. В то же время, из формы потенциальной ямы для атома водорода, захваченного в Хе, следует, что атом Н «размазан» по матричной клетке и в том случае, если параметры суперсверхтонкого взаимодействия существенно меняются с изменением расстояния r , ширина линии может быть значительно увеличена за счет этого «размазывания».

Рассмотрим этот эффект в деталях, опираясь на работы [97, 98]. Если выполнены условия:

$$\hbar\omega \gg kT; \quad \hbar\omega \gg hf \quad (2.11)$$

т. е. резонансная частота ЭПР перехода, f , много меньше частоты нулевых колебаний захваченного атома, а температура образца достаточно мала, чтобы только уровень, соответствующий нулевым колебаниям, был заселен, статические константы суперсверхтонкого взаимодействия

(соотношения (2.5) и (2.6)) следует усреднить по вероятностному распределению атома водорода по матричной клетке для получения теоретического значения ширины линий ЭПР атомов водорода:

$$\bar{a} = \frac{\int a(r) \phi(x)^2 dV}{\int \phi(x)^2 dV} \quad (2.12)$$

$$\bar{B}_{//} = \frac{\int B_{//}(r) \phi(x)^2 dV}{\int \phi(x)^2 dV} \quad (2.13)$$

Координаты x и r , описывающие положение атома водорода относительно ближайшего атома Хе, показаны на рис. 2.2. Здесь x это расстояние от мгновенного положения атома Н до его равновесного положения в матричной клетке; r есть мгновенное расстояние между колеблющимся

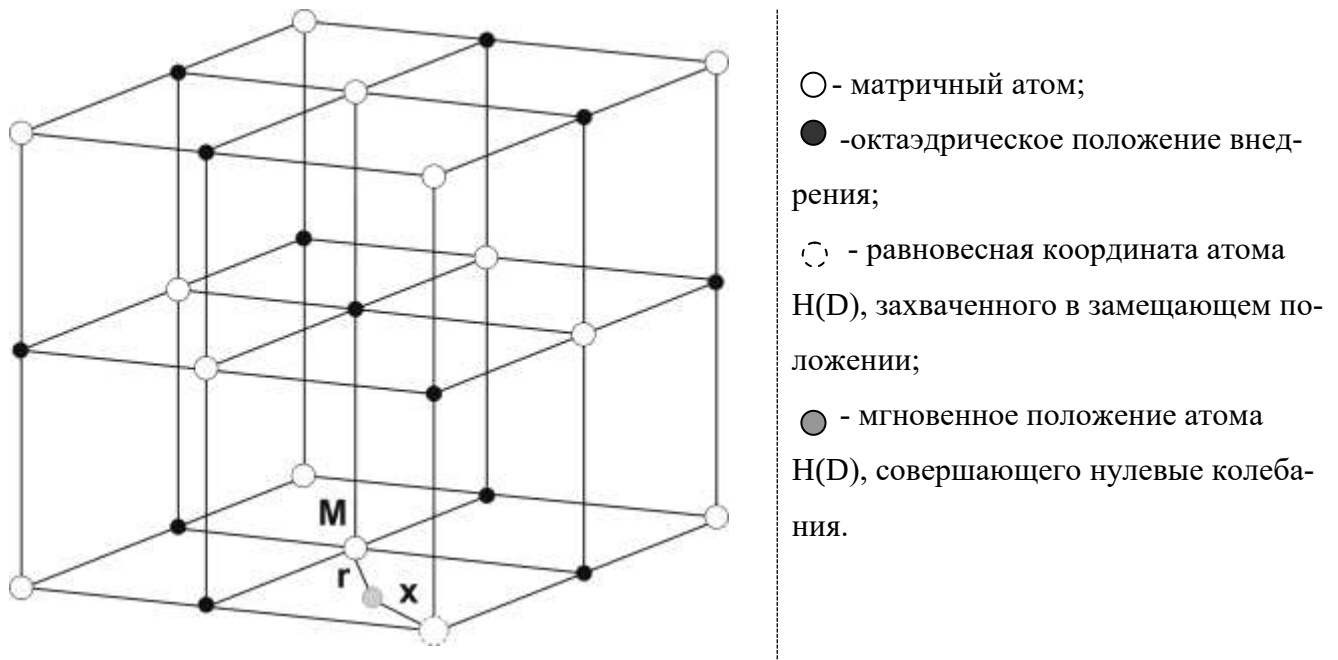


Рисунок 2.2. Атом водорода (дейтерия) в замещающем положении и места захвата в кристаллической ГЦК решетке твердого ксенона.

атомом водорода и матричным атомом M ; $\phi(x)$ - координатная волновая функция атома Н, описывающая вероятностный характер его положения в матричной клетке при совершении нулевых колебаний. На основе модели гармонического осциллятора и требования близости расчетной ширины линии ЭПР к её экспериментальному значению определены $(x_{0,5})_H$ и $(x_{0,5})_D$ - амплитуды колебаний, взятые, как расстояния между равновесным положением атома водорода и точкой, вероятность нахождения в которой для этого атома составляет половину от вероятности нахождения на координате $x = 0$:

$$(x_{0,5})_H = 1,02a_0 \quad (2.14)$$

$$(x_{0,5})_D = 0,95a_0 \quad (2.15)$$

Тогда для отношения k_3 имеем:

$$k_3 = \frac{(x_{0,5})_H}{(x_{0,5})_D} = 1,07 \quad (2.16)$$

Представленные выше оценки получены в приближении отсутствия примеси ионной связи.

В случае применимости модели HW потенциала для рассматриваемой системы параметр k_3 должен быть 1,2. В свою очередь, потенциал SW давал бы $k_3 = 1,0$ в случае его применимости. Таким образом, наиболее адекватная модель для замещающего атома Н занимает промежуточное положение между этими двумя. Повторение описанной выше процедуры дало радиус ямы, α , в модели SW потенциала:

$$\alpha = 2,9a_0 \quad (2.17)$$

Соотношение (2.11) действительно выполняется, поскольку для обеих моделей оценки дают:

$$kT = 0,36 \text{ мэВ}, hf = 0,038 \text{ мэВ}, \hbar\omega = 10 \text{ мэВ} \quad (2.18)$$

Таким образом, обнаружен необычайно большой вклад в ширины линий ЭПР атомов водорода и дейтерия нулевых колебаний этих атомов, в том случае, если для амплитуд нулевых колебаний получены разумные значения. Разумность этих значений подтверждается близостью к оценкам Балдини [99] с использованием двух разных моделей: $(x_{0,5})_H = 0,78a_0$, $(x_{0,5})_D = 0,65a_0$ и $(x_{0,5})_H = 1,02a_0$, $(x_{0,5})_D = 0,87a_0$ для замещающих атомов Н и D, стабилизированных в матрице Ar, которая является более тесной матрицей по сравнению с Хе.

2.1.4. Анализ результатов. g-фактор

На g -фактор захваченного атома влияет матричное окружение, приводя к его сдвигу на величину $\Delta g = g - g^{cb}$, где g^{cb} есть значение для свободного атома. Для атома водорода, захваченного в ксеноне теоретически предсказанное значение матричного сдвига g -фактора дано Мортоном и др. [91]:

$$\Delta g = \frac{4N_M}{3} N^2 \left({}^2\Sigma \right) \frac{(1 - \chi^2) \lambda_{5p}^{Xe^+} + 2\chi \sqrt{(1 - \chi^2)} O^{Xe^0} O^{H^0} S' / \sqrt{\lambda_{5p}^{Xe^+} \lambda_{5p}^{Xe^0}}}{|E^{Xe}|} - \frac{\langle \Psi_{1s}^{H^0} | \Psi_{5p_z}^{Xe^0} \rangle^2}{|E^H|} \frac{\chi^2 \lambda_{5p}^{Xe^0} + 2\chi \sqrt{(1 - \chi^2)} O^{Xe^0} O^{H^0} S' / \sqrt{\lambda_{5p}^{Xe^+} \lambda_{5p}^{Xe^0}}}{|E^H|} \quad (2.19)$$

Здесь N_M есть число ближайших матричных атомов; $\lambda_{5p}^{Xe^0}$ и $\lambda_{5p}^{Xe^+}$ - константы спин-орбитального взаимодействия для Хе5р и Хе⁺5р электронов; E^H - средняя энергия возбужденных уровней Н атома, которую приблизительно можно оценить, как среднее арифметическое энергии первого возбужденного состояния атома водорода и его энергии ионизации; E^{Xe} есть энергия возбуждения ионной связи (²Π) Хе⁺...Н⁻, приближенное значение которой может быть получено, как разность энергии ионизации атома Хе и кулоновской энергии ионного состояния Хе⁺...Н⁻.

Примесь ионной связи вносит как положительный, так и отрицательный вклад в Δg , в то время как перекрытие электронных оболочек дает отрицательный вклад. В приближении отсутствия примеси ионной связи ($\chi = 1$) сдвиг g -фактора, усредненный по нулевым колебаниям атома:

$$\overline{(\Delta g)}_{HW} = -9,0 \cdot 10^{-4} \quad (2.20)$$

$$\overline{(\Delta g)}_{SW} = -9,1 \cdot 10^{-4} \quad (2.21)$$

для HW и SW потенциалов, соответственно, и заметно превышает экспериментальную величину. Различие между теоретическим и экспериментальным значениями приводит к необходимости учета ионной связи, результирующий вклад которой является положительным. Опираясь, таким образом, на экспериментальное значение матричного сдвига g -фактора, мы можем оценить коэффициент переноса заряда, ν , следующим образом.

Коэффициент переноса заряда является функцией расстояния, r , между атомами водорода и ксенона: $\nu \equiv (1 - \chi^2)^{1/2} = \gamma \exp(-\eta r)$, где γ и η это константы, которые подлежат определению. Для решения поставленной задачи у нас есть три известные величины: коэффициент ν для атома водорода в октаэдрическом положении [91], а также ΔH и Δg , измеренные для замещающего положения атома в нашем эксперименте. Это дает нам возможность нахождения трех неизвестных величин: коэффициентов γ и η и амплитуды нулевых колебаний, $x_{0,5}$, которая несколько изменяет свое значение, так как, в соответствие с соотношениями (2.5) и (2.6) константы суперсверхтонкого взаимодействия увеличиваются когда $\chi \neq 1$. Для $r = R_0 = 5,76a_0$, что является расстоянием до ближайших соседей для октаэдрического положения атома, величины χ и ν есть $\chi(5,76) = 0,99982$, $\nu(5,76) = 0,0190$ [91]. Усредняя теоретические значения a , $B_{//}$ и Δg по вероятности нахождения атома водорода в различных положениях в матричной клетке и приближая усредненные расчетные значения ширины линии ΔH и сдвига g -фактора, Δg , к измеренным в эксперименте, мы приходим к следующим значениям определяемых параметров:

$(x_{0,5})_H = 0,93a_0$	HW приближение	
$\alpha = 2,65a_0$	SW приближение	
$\gamma = 25,707, \eta = 1,252$	оба приближения	(2.22)

Следовательно, коэффициент переноса заряда оказался независимым от используемой модели потенциальной ямы:

$$\nu(8,20) = 8,9 \cdot 10^{-4} \quad (2.23)$$

Здесь $8,20a_0$ расстояние до ближайших соседей для атома водорода в замещающем положении.

Найденное, «замещающее» значение ν составляет всего одну двадцатую от «октаэдрического». Если бы замещающий атом водорода не совершал нулевые колебания, то ширина линий

ЭПР была бы только 3,05 Гс. Эта величина отличается от приведенной выше, соотношение (2.10), благодаря вкладу ионной связи в константы сверхтонкого взаимодействия.

Таким образом, нулевые колебания атома водорода, захваченного в замещающем положении в твердом ксеноне, увеличивают ширину линий ЭПР этих атомов на 80% (или на 90%, если рассматривать изменение констант суперсверхтонкого взаимодействия). Это является очень большим динамическим эффектом. Но, даже больший ($\approx 100\%$) динамический вклад в изотропные константы суперсверхтонкого взаимодействия для атома водорода в положении замещения аниона в кристаллической решетке KCl был обнаружен Хедером и соавторами [97].

2.1.5. Анализ результатов. Сверхтонкое взаимодействие

Сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с ядром атома водорода описывается изотропной константой СТС, A , которая изменяется под действием матричного окружения. В соответствие с теорией матричного сдвига константы СТС, разработанной Адрианом [100], относительный матричный сдвиг вычисляется следующим образом:

$$\frac{\Delta A}{A^{cs}} = N_M \left[\left(\frac{2}{E^{H^0}} + \frac{1}{E^{H^0} + E^{Xe^0}} \right) E_V + \sum_{nl} \left| \langle \Psi_{1s}^{H^0} | \Psi_{nl}^{Xe^0} \rangle \right|^2 \right] \quad (2.24)$$

Здесь E^{H^0} и E^{Xe^0} усредненные значения энергий возбужденных состояний атомов H и Xe, соответственно; E_V - ван-дер-ваальсова энергия взаимодействия между атомами водорода и ксенона; функции $\Psi_{nl}^{Xe^0}$ есть одноэлектронные орбитали соседних к примесному атому атомов Xe. Коэффициент N_M отражает тот факт, что учитываются только ближайшие к стабилизированному водороду матричные атомы.

Интеграл перекрытия $\langle \Psi_{1s}^{H^0} | \Psi_{nl}^{Xe^0} \rangle$ быстро уменьшается с уменьшением квантовых чисел n и l . В качестве примера приведем следующие результаты:

$$\langle \Psi_{1s}^{H^0} | \Psi_{5p_z}^{Xe^0} \rangle = 0,0225 \quad (2.25)$$

$$\langle \Psi_{1s}^{H^0} | \Psi_{5s}^{Xe^0} \rangle = 0,0053 \quad (2.26)$$

Поэтому, при вычислении матричного сдвига константы СТС мы можем пользоваться следующим приближением: $\langle \Psi_{1s}^{H^0} | \Psi_{nl}^{Xe^0} \rangle \approx 0$, для всех орбиталей, за исключением $5p$ орбитали.

В результате для замещающего атома водорода теория дает:

$$\left(\frac{\Delta A}{A^{cs}} \right)_{теор1} = -0,60\% \quad (2.27)$$

Учет взаимодействия между стабилизированным атомом и атомами матрицы за пределами первой координационной сферы может компенсировать в значительной степени значительную часть различия между теоретическим и экспериментальным значениями, поскольку величина

интегралов перекрытия падает с увеличением расстояния от стабилизированного атома гораздо быстрее, чем вклад ван-дер-ваальсового взаимодействия, что в результате приводит к уменьшению сверхтонкого расщепления. В результате такой поправки мы приходим к значению:

$$\left(\frac{\Delta A}{A^{cs}} \right)_{теор2} = -0,91\% \quad (2.28)$$

Примесь ионной связи дает дополнительный отрицательный вклад в матричный сдвиг константы СТС. Хедер и соавторы [97] получили формулу для спиновой плотности неспаренного электрона для системы, включающей в себя как ковалентную, так и ионную структуры. С использованием этой формулы и полученного выше (формула (2.23)) значения ν , вклад ионной структуры в матричный сдвиг константы СТС оценивается следующей величиной:

$$\left(\frac{\Delta A}{A^{cs}} \right)_{ис} \approx -0,07\% \quad (2.29)$$

Окончательно:

$$\left(\frac{\Delta A}{A^{cs}} \right)_{теор} = -0,98\% \quad (2.30)$$

Результат находится в хорошем согласии с экспериментом. Заметим, что теоретическое значение матричного сдвига, полученное Кильюненом и соавторами [45] для замещающего Н в Хе, -0,66%, оказывается гораздо дальше от экспериментальных данных, -1,05% [A1] и -1,04% [86]. Еще более обескураживающие результаты получены для октаэдрических атомов водорода в Хе [45]: +0,183% в сравнении с экспериментальными значениями -1,09% [86], -1,02% [87], -1,035% [91], для «горячих» Н атомов, наблюдавшихся в экспериментах с облучением (фотолиз). Хорошее соответствие численной оценки константы СТС в работе [A1] эксперименту позволяет сделать два вывода. Первое – полуколичественный подход для матричного сдвига константы СТС, развитый в работе Адриана [100] и дополненный учетом примеси ионной связи атомов Н и Хе, адекватно описывает сдвиг и может служить ориентиром для дальнейшего развития методов и подходов расчета из первых принципов матричных эффектов в параметрах спектров ЭПР стабилизированных атомов водорода. Второе – для получения разумной численной оценки сдвига константы СТС для октаэдрических атомов Н в Хе принципиально важно учесть примесь ионного состояния $\text{He}^+ \cdots \text{H}^-$ которое, даст гораздо больший отрицательный относительный вклад в сдвиг чем для замещающего атома водорода. Перспективным представляется обращение к модели Креузбурга и др. [46], в которой октаэдрический атом Н описывался как составляющая термически нестабильной He_nH молекулы с энергией связи несколько миллиэлектронвольт.

Таким образом, в работе [A1] атомы дейтерия в твердом ксеноне были впервые стабилизированы из газовой фазы и исследованы методом ЭПР. Это позволило обнаружить изотопный эффект в ширинах линий ЭПР захваченных атомов Н и D. Сравнение экспериментальных зна-

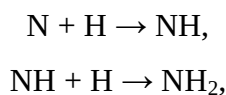
чений для ΔH с теоретическими величинами привело к обнаружению того факта, что динамическое уширение линий ЭПР, связанное с нулевыми колебаниями захваченных атомов, лишь немного меньше статического. Показано, что замещающие атомы Н и D, захваченные в твердом Хе, совершают заметно ангармонические колебания. Следует отметить, что в оптическом исследовании октаэдрических Н и D атомов в матрице Хе [46] также была обнаружена ангармоничность колебаний этих атомов. В работе [А1] было проведено сравнение экспериментальных и теоретических значений g -фактора и относительного матричного сдвига константы СТС для захваченного Н атома и обнаружено, что экспериментальные и теоретические значения находятся в хорошем согласии.

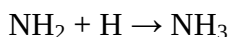
2.2. Матрица твердого молекулярного азота. Исследование параметров спектров ЭПР водорода и необходимость пересмотра некоторых интерпретаций и моделей

2.2.1. Обзор литературы. Астрофизическая направленность исследований

Твердый молекулярный азот, как и твердый аргон, представляет собой пример классической матрицы, представляющей интерес для сравнительного изучения диффузии атомарного водорода в классических и квантовых матрицах. Отличие от аргона, которое может сказаться на механизме диффузии атомов Н, связано с эксцентриситетом молекул N_2 и наличием ориентационного порядка у твердого молекулярного азота при низких температурах, степень которого уменьшается с повышением температуры, и при 35,6 К происходит переход из кубической α -фазы в гексагональную плотноупакованную ориентационно неупорядоченную β -фазу. В работе Шевцова и Масаки [101] атомы водорода в твердом азоте были получены диссоциацией при 4,2 К молекул NH , предварительно захваченных в матрице N_2 . Получены различные места захвата, приведены параметры спектров ЭПР и оценена константа скорости рекомбинации атомов Н при 11,5 К.

Диффузия и реакции, в которые вступает атомарный водород при низкой температуре представляют интерес для астрофизики и астрохимии при выяснении вопроса об образовании молекул NH_3 , обнаруженных в протозвездах большой и малой массы, а также в кометах. Поскольку молекулы NH_3 играют важную роль в химической эволюции, в особенности в образовании азотсодержащих молекул (например, аминокислот) в областях, где формируются звезды, многочисленные исследования были направлены на изучения процесса формирования NH_3 в низкотемпературной среде. При рассмотрении различных возможных процессов, одной из наиболее вероятных моделей представляется модель последовательного присоединения атомов водорода к атому N по следующей цепочке:





Эти реакции являются экзотермическими и происходят на поверхности пылевых зерен. Хидака и др. [11] обнаружили образование NH_3 методом ИК Фурье-спектроскопии. В их эксперименте применены две методики получения образца. В опыте первого типа к низкотемпературной подложке, находящейся при температуре 10 – 20 К, подавался поток атомарного водорода и молекулярного азота, содержащего небольшое количество атомов N. По второй схеме эксперимента образец твердого молекулярного азота с захваченными атомами N обрабатывался пучком атомарного водорода. В обоих экспериментах были зарегистрированы спектры молекул аммиака. Таким образом, авторам удалось показать, что даже при температуре 10 К происходит быстрая диффузия атомов водорода в твердом азоте. Следует отметить, что в диапазоне 10 – 20 К находятся температуры темных облаков межзвездного пространства.

Еще ранее эксперименты по этим двум схемам были поставлены Хираока и др. [80]. Изучая с помощью масс-спектрометрии продукты, десорбируемые при постепенном разогреве образца, авторы пришли к выводу о том, что атомы водорода подвижны в N_2 даже при температуре твердого азота 10 К, что приводит к появлению молекул аммиака. Для подтверждения диффузии атомов водорода в N_2 авторы обнаружили и изучили уменьшение интенсивности спектра ЭПР атомов H в N_2 при постепенном повышении температуры образца. Образцы были получены рентгеновским облучением при 4,2 К твердого азота, содержащего 5% H_2 . Для атомов водорода обнаружены два места захвата. Параметры спектров не приведены.

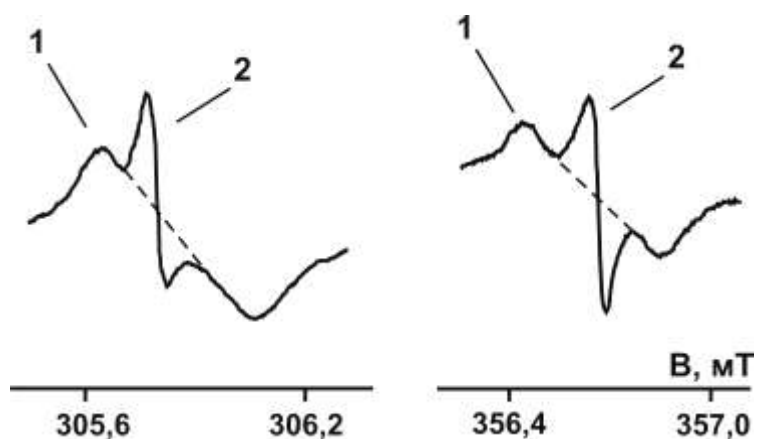
Дублет атома водорода хорошо виден на спектре ЭПР, представленном в работе Такеучи и др.² Образцы были приготовлены γ -облучением при 4,2 К твердой смеси $\text{N}_2\text{-CH}_4$ (10 мол. %). Параметры спектра также не приведены. Опираясь на свои результаты, авторы отмечают хорошую взаимную растворимость N_2 и CH_4 . Очевидно при этом, что столь большая концентрация примесного метана неминуемо возмущает спектр ЭПР атомарного водорода присутствием одной или нескольких соседних молекул CH_4 .

2.2.2. Экспериментальные условия получения образца и параметры спектров ЭПР атомов H и D в N_2

Параметры спектра ЭПР атомов водорода в матрице N_2 были впервые опубликованы в работе [102]. Для получения образца по центральному каналу через область газового разряда подавался поток чистого молекулярного водорода. По матричному каналу, в обход разряда, был подан поток молекулярного азота. Оба газовых потока охлаждались до температуры жидкого азота и высаживались на подложке при температуре 1,6 К.

В результате был получен спектр, представленный на рисунке 2.3.

² Takeuchi A., Miyazaki T., Fueki K., Gotoh K. ESR study of radiolysis of solid $\text{N}_2\text{-CH}_4$ mixtures at 4.2 K. Activation transfer and paired radical formation // J. Phys. Chem. – 1986. - Vol. 90, № 6. – P. 1204-1206



Температура подложки при осаждении, $T_{oc} = 1,6$ К. Концентрация молекулярного водорода в матрице, $[H_2]/[N_2] \approx 2 \cdot 10^{-2}$. Температура образца при записи спектра, $T_{рег} = 1,6$ К. Резонансная частота ЭПР спектрометра, $f_{рег} = 9335,44$ МГц.

Рисунок 2.3. Спектр ЭПР атомов Н в твердом N_2 .

Из рисунка видно, что каждая из линий водорода, низкопольная и высокопольная, представляет собой дублет, состоящий из двух резонансов, **1** и **2**. При записи спектра поддерживался малый уровень СВЧ-мощности, поскольку было обнаружено, что спектр узких ($\Delta H = 0,55$ Гс) линий **2** насыщается так, что спектры **1** и **2** становятся плохо разрешенными. Спектр **1** состоит из двух широких ($\Delta H \approx 4$ Гс) линий и имеет следующие параметры: $A = 1415,1(3)$ МГц, $(\Delta A)/A_H^{cg} = -0,38(2)\%$, $g = 2,00207(9)$. Соответствующие параметры для спектра **2**: $A = 1417,0(3)$ МГц, $(\Delta A)/A_H^{cg} = -0,24(2)\%$, $g = 2,00213(9)$, которые, включая ширину линий, практически совпадают с параметрами спектра атомов водорода в матрице H_2 . Таким образом, мы приходим к выводу о том, что спектр **2** принадлежит атомам водорода захваченным в микрокристаллах твердого H_2 , образующихся в процессе осаждения газовой смеси $H_2 - N_2$. Параметры спектра **2** значительно отличаются от параметра спектра **1**, в том числе и в отношении матричного сдвига константы СТС, $(\Delta A)/A_H^{cg}$. В работе отмечается, что большая ширина линий **1** связана с большим количеством дефектов кристаллической решетки матрицы твердого молекулярного азота. Сильно нерегулярная структура матрицы объясняется очень низкой температурой подложки при осаждении, большой концентрацией примесного водорода и наличием у молекулы азота эксцентриситета, т. е. возможно нарушение не только трансляционного, но и ориентационного порядка.

Большой по модулю отрицательный матричный сдвиг для дублета **1** свидетельствует о том, что эти атомы захвачены в матрице твердого N_2 . Как уже было показано в предыдущих разделах, из газовой фазы атомы не захватываются в междоузельные положения. Спектр **1** принадлежит атомам водорода, стабилизированным в замещающем положении в кристаллической решетке твердого азота.

Нами было также обнаружено, что температура подложки при осаждении, T_{oc} , влияет на ширину линий спектра ЭПР атомов водорода в азоте. Так получение образца при $T_{oc} = 4,2$ приводит к значительному сужению линий – до 1,2 Гс. Ширина линий спектра **2** при этом умень-

шается лишь немного – до 0,40 – 0,45 Гс. Нагревание или охлаждение образца, первоначально полученного при $T_{oc} = 1,6$ или 4,2 К, не сказывается на первоначальной ширине линий. В случае атома водорода в матрице N_2 , спектр 2, основной вклад в ширину линии вносит диполь-дипольное уширение магнитными моментами ядер ортомолекул $o-N_2$, расположенных во второй и последующих координационных сферах.

Дальнейшие опыты [A2] показали, что совместное действие двух факторов – низкая температура подложки и большая концентрация примесного молекулярного водорода, определяет наблюдение очень широких линий, $\Delta H \approx 4$ Гс. В результате снижение в несколько раз концентрации примесного водорода удалось получить даже при $T_{oc} = 1,5$ К ширины линий спектра 1 $(\Delta H)_H = 0,83(5)$ Гс и $(\Delta H)_D = 0,81(5)$ Гс для атомов водорода и дейтерия, соответственно. Остальные параметры спектра: для атомов водорода $A_H = 1415,24(26)$ МГц, $(\Delta A)/A_H^{cg} = -0,364(19)\%$, $g_H = 2,00209(12)$; для атомов дейтерия $A_D = 217,299(53)$ МГц, $(\Delta A)/A_D^{cg} = -0,439(25)\%$, $g_D = 2,00207(12)$. В опыте через газовый разряд пропускалась смесь $H_2:D_2:N_2$, а по матричному каналу подавался чистый N_2 . Именно использование в разряде не чистого водорода, как в первых опытах [102], а примеси водорода в азоте в количестве нескольких процентов, позволило на порядок уменьшить количество примесного молекулярного водорода в твердом азоте. Газовые компоненты H_2 и D_2 были дополнительно очищены диффузией в вакуум через тонкостенную нагретую палладиевую трубку.

Была получена теоретическая оценка уширения линий ЭПР для Н в N_2 :

$$(\Delta H)_{\text{теор}} = 0,57 \text{ Гс} \quad (2.31)$$

Схема расчета представлена в главе, посвященной стабилизированным атомам азота. Учитывалось суперсверхтонкое как дипольное, так и изотропное взаимодействие. Расчетное значение ширины линии для Н в N_2 оказалось несколько больше экспериментального. Заметим еще раз, что спектры всех атомов, Н, Н и D, записывались для одного и того же образца. То обстоятельство, что экспериментальное значение ширины линий Н в N_2 оказалось несколько меньше теоретического, в то время как для Н и D ситуация обратная, является хорошим свидетельством в пользу того, что дополнительное уширение линий для водородов связано с проявлением их квантовых свойств. Атомы Н и D, будучи легкой примесью в кристаллической решетке, совершают интенсивные колебания около положения равновесия. Если при этом выполняются неравенства (2.11), то гамильтониан взаимодействия электронного спина атома с ядерными магнитными моментами молекул матрицы следует усреднить по положениям атома в матричной клетке, описываемым его координатной волновой функцией. Поскольку энергии и дипольного, и контактного суперсверхтонких взаимодействий увеличиваются с уменьшением расстояния между Н и соседней молекулой матрицы, ширина линий ЭПР колеблющихся атомов водорода должна быть больше значения для неподвижного атома. Ранее было показано, (2.18), что нера-

венства (2.11) выполняются для Н в Хе. Очевидно, что для атома Н в более тесной матричной клетке твердого N₂ по сравнению с Хе, частота нулевых колебаний ω еще больше, а значит соотношения (2.11) выполняются.

Вклад динамического эффекта можно было бы примерно оценить следующим образом. Как было отмечено выше, наш метод расчета ширины линии для неподвижного атома дает несколько завышенное значение $(\Delta H)_{теор}$, что следует из сравнения теоретической, 0,61 Гс, и экспериментальной, 0,49 Гс, ширин линий для атомарного азота в N₂. Поэтому, можно предположить, что для неподвижного атома водорода оцениваемая таким же способом ширина линии была бы примерно 0,46 Гс. Влияние нулевых колебаний на ширину линии может быть найдено путем усреднения по координатной волновой функции захваченного атома интеграла перекрытия $\langle \Psi_{2s}(N_2) | \Psi_{1s}(H) \rangle^2$, определяющего энергию контактного взаимодействия с ядрами соседних молекул, и функции $1/r^3$, определяющей зависимость от координаты энергии диполь-дипольного суперсверхтонкого взаимодействия. При получении численных оценок мы использовали для атома водорода модель гармонического осциллятора в сферически-симметричной потенциальной яме. В этом случае его координатная волновая функция может быть записана в следующем виде:

$$\Phi(r) = \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{3/4} \exp\left(-\frac{\lambda r^2}{2} \right), \quad (2.32)$$

где $\lambda = \frac{\ln 2}{(r_{0,5})^2}$, а $r_{0,5}$ – амплитуда нулевых колебаний атома, определяемая расстоянием от равновесного положения до положения, в котором вероятность нахождения атома равна половине вероятности его нахождения в положении равновесия. Полагая, что усредненное значение $(\overline{\Delta H})_{теор} = (\Delta H)_{эксн}$, получаем следующую оценку амплитуды нулевых колебаний атома водорода: $r_{0,5} \approx 0,8 a_0$. Это вполне разумная величина, согласующаяся с приведенной в работе [99] для атомов водорода в кристаллической решетке твердого аргона: $r_{0,5} = 0,78 a_0$.

Заметим, что из-за меньшей массы атомов водорода амплитуда их нулевых колебаний больше, чем атомов дейтерия. Поэтому линии атомов Н должны быть несколько шире, чем линии атомов D. Расчет показывает, что принимая для атомов водорода $(\overline{\Delta H})_{теор} = (\Delta H)_{эксн} = 0,83$ Гс, для дейтерия с учетом того, что $r_{0,5} \sim m^{-1/4}$, следует ожидать $(\overline{\Delta H})_{теор} = 0,76$ Гс, т. е. отличие этой величины от значения для водорода составляет чуть менее 10% и изотопный эффект, 0,07 Гс, в ширинах линий оказывается, таким образом, в пределах погрешности измерений.

При рассмотрении ширины линий мы полагаем, что атомы Н и D локализуются в замещающем положении в кристаллической решетке. Покажем, что это действительно так [A2]. Будем опираться на измеренное значение матричного сдвига константы СТС. Теоретические величины $(\Delta A)/A_H^{c6}$ были для некоторых матриц рассчитаны Адрианом [100]. Из них наиболее близким по параметрам (постоянная решетки, поляризуемость частиц матрицы) к матрице N₂ является твердый аргон. Адрианом получены следующие значения относительного матричного сдвига константы СТС атомов водорода в аргоне: -0,72% для замещающего положения атома и 0,80% для октаэдрического междоузельного положения. Для тетраэдрического положения должен наблюдаться еще больший положительный сдвиг. Экспериментальное значение матричного сдвига для замещающего положения Н атома в Ar: -0,469(8)%. В силу близости параметров твердых Ar и N₂, атомы водорода в октаэдрическом положении в N₂ должны иметь положительный сдвиг константы СТС, а в замещающем – отрицательный. Если зарегистрированные нами спектры ЭПР обусловлены атомами Н в замещающем положении в матрице N₂, то отношение матричных сдвигов в двух рассматриваемых матрицах, N₂ и Ar, $w_{эксн} = (-0,364/-0,469) = 0,78$ должно быть в согласии с величиной $w = (\alpha^{N_2} / \alpha^{Ar}) \cdot (R_0^{Ar} / R_0^{N_2})^6$, где в первых скобках – отношение поляризуемостей частиц матриц, а во вторых – возведенное в шестую степень отношение расстояний до ближайших соседей для замещающего положения атома в этих матрицах. При составлении этого отношения мы учли то, что отрицательный матричный сдвиг определяется в основном ван-дер-ваальсовым взаимодействием атома Н с частицами матрицы. Подставив в приведенное выше выражения для w значения $\alpha^{Ar} = 11,08 a_0^3$, $\alpha^{N_2} = 11,74 a_0^3$, $R_0^{Ar} = 7,10 a_0$, $R_0^{N_2} = 7,54 a_0$, получаем $w = 0,74$, что очень близко к экспериментальному значению $w_{эксн}$. В качестве характерного расстояния до ближайших соседей в матрице N₂ мы взяли величину $7,54 a_0$, пренебрегая небольшим эксцентриситетом электронной оболочки молекулы азота [103]. Таким образом, зарегистрированные спектры ЭПР [102, A2] обусловлены атомами водорода и дейтерия, захваченными в замещающем положении кристаллической решетки твердого молекулярного азота.

2.2.3. Новое о местах захвата и диффузии атомов Н в N₂ в применении к процессам и моделям, имеющим астрофизический интерес.

Учет результатов представленного исследования [102, A2] приводит к пересмотру и корректировке выводов и положений некоторых из цитированных работ по атомам водорода, стабилизированным в N₂. Шевцов и Масаки [101] обнаружили три дублета атомов Н, дающие вклад в спектр ЭПР. Показано, что один из этих дублетов, обозначенный в их работе, как III, не связан с атомами Н в N₂. Анализ суперсверхтонкого расщепления сверхтонких компонент, а также положительный матричный сдвиг константы СТС, 0,344%, показали, что предпочтитель-

ной интерпретацией дублета *I* является соотнесение его атомам Н в тетрагональном месте захвата кристаллической решетки N₂. При повышении температуры образца сигнал стабилизированных атомов Н(*I*) уменьшался и пропадал вследствие их диффузии. В то же время интенсивность дублета *II* не изменялась. Эта особенность, а также увеличение относительной интенсивности сигнала атомов Н(*II*) при увеличении концентрации НI в Хе, привели авторов к выводу о том, что атомы Н(*II*) захвачены в микрокристаллах твердого НI, образующихся в матрице N₂. Подойдем к этому положению внимательнее. Вследствие ионной связи H⁺...I⁻, электронная оболочка иона I становится аналогичной электронной оболочке Хе. Это сказывается на близости параметров твердых НI и Хе. Плотность иодида водорода при 4,2 К равна 3,67 г/см³ [104], что очень близко к плотности твердого Хе при этой же температуре, 3,78. Мы можем сравнить плотности упаковки частиц в этих матрицах, взяв отношение плотности к молярной массе, 126,29+1,01 = 127,30 г/моль и 131,29 г/моль для НI и Хе, соответственно. В результате получаем: 3,67/127,3 = 0,02883, 3,78/131,29 = 0,02879, что означает одинаковую плотность упаковки. Таким образом, для Н в НI в замещающем или в междоузельном положении следовало бы ожидать такой же матричный сдвиг константы СТС, как и в Хе: -1,05% и -1,04%, соответственно, по сравнению с -0,344% для атомов Н(*II*), спектры которых были записаны Шевцовым и Ивасаки. Более того, наличие дипольного момента у молекулы НI приводит к дополнительному уменьшению спиновой плотности на ядре атома водорода и, поэтому, к большему по модулю отрицательному матричному сдвигу константы СТС. Предположение о стабилизации атомов Н(*II*) в микрокристаллах НI также не удовлетворяет анализу ширины линии. Как уже отмечалось выше, раздел 2.1, изотоп ¹²⁹Xe имеет ядерный спин $I = 1/2$, ядерный магнитный момент $\mu_I = -0,778\mu_N$ и природное содержание $C = 26\%$. Соответствующие величины для изотопа ¹³¹Xe: $I = 1/2$, $\mu_I = 0,692\mu_N$, $C = 21\%$. Для ¹²⁷I: $I = 5/2$, $\mu_I = 2,81\mu_N$, $C = 100\%$. Кроме того, учтем, что для ¹H: $I = 1/2$, $\mu_I = 2,79\mu_N$, $C = 99,99\%$. Следовательно, в НI для атома водорода ожидается суперсверхтонкое взаимодействие даже большее, чем в ксеноне. Это означает структурированность каждой сверхтонкой компоненты и ее протяженность в магнитном поле не менее, чем на 200 Гс для междоузельного положения атома Н, и ширину линии, не меньшую, чем 5.8 Гс для замещающего положения, по сравнению с отсутствием структуры и шириной 1,4 Гс, сообщенной Шевцовым и Масаки.

Таким образом, и ширина линии атомов Н(*II*) и матричный сдвиг константы СТС, - 0,34%, близкий к измеренному нами для Н в N₂, -0,36%, свидетельствуют о том, что атомы Н(*II*) стабилизированы в замещающем положении кристаллической решетки N₂. В пользу этого вывода говорит и бо́льшая температурная стабильность по сравнению с атомами Н(*I*). Что касается уменьшения количества атомов Н(*I*) при неизменности интенсивности сигнала Н(*II*) во время отжига образца при 17 К (авторы полагали, что его интенсивность должна была бы также

уменьшаться при рекомбинации с атомами $H(I)$, то следует привести результаты Фельдмана и соавторов [92], обнаруживших, что отжиг при температуре 38-45 К приводит к исчезновению дублета междоузельных атомов (99% полной интенсивности) в спектре ЭПР атомарного водорода в ксеноне, в то время как интенсивность дублета замещающих атомов H (менее 1% полной интенсивности) не изменялась. Васконен и др. [105] отмечают, что после отжига при температуре образца 16К, 90% междоузельных атомов H в Ag рекомбинируют и только 10% перезахватываются в замещающее положение. Образцы были получены фотолизом молекул HBr в матрице Ag . Авторы показали, что уменьшение количества атомов H идет по реакции первого порядка и делают вывод о том, что в этих реакциях восстанавливаются исходные молекулы HBr , а атомы водорода, образующиеся при диссоциации, захватываются вблизи атома Br , остающегося в матричной клетке. Очевидно, что тот же эффект фактически наблюдали Шевцов и Масаки для H в N_2 .

Увеличение количества атомов $H(II)$ при увеличении концентрации молекул HI в азоте также имеет альтернативное объяснение. В уже цитированной работе, Васконен и соавторы отмечали, что исходное количество замещающих атомов, образующихся при диссоциации молекул зависит от качества матрицы: условия, приводящие к росту мелкокристаллического образца, вызывают появление большего числа вакансий и, следовательно, к увеличению доли атомов H , захватываемых в замещающем положении. Наши опыты, описанные выше, показывают, что с ростом концентрации примеси в твердом N_2 действительно ухудшается структура образца, чем и объясняется концентрационный эффект, наблюдавшийся Шевцовым и Масаки.

Выводы, к которым мы приходим, делают более определенной картину диффузии H в N_2 , обнаруженной в работах Хираока и др. [80] и Хидака и др. [11]. Метод осаждения из газовой фазы, который использовали эти две группы, не может привести к появлению междоузельных атомов. В свою очередь, атомы H в замещающем положении в N_2 стабильны не только при 10 К, но и при гораздо более высоких температурах. Нам теперь становится ясно, что ЭПР эксперимент группы Хираока, призванный показать существование диффузии атомов H , поступающих к поверхности образца, внутрь матрицы N_2 , не является на самом деле доказательным. Действительно, в этом ЭПР эксперименте образец был получен рентгеновским облучением твердой смеси $N_2:H_2$. Очевидно, что после облучения большая часть атомов H оказываются захваченными в междоузельные положения внедрения и быстро исчезают при повышении температуры образца. Тогда возникает вопрос, каким образом в экспериментах групп Хираока и Хидака происходила все-таки диффузия атомов водорода внутрь твердого N_2 , приводившая к появлению молекул аммиака, NH_3 ?

Ключ к ответу на этот вопрос может быть найден в модели диффузии, предложенной в работах [106 – 108]. Исходя из первых принципов, авторы провели расчет коэффициентов диф-

фузии атомов кислорода в регулярных кристаллических решетках Ag и Xe и атомов водорода в такой же решетке твердого ксенона. Теоретическая скорость диффузии оказалась на несколько порядков меньше экспериментально наблюдаемой. Это обстоятельство привело их к выводу о том, что диффузия в матрице определяется наличием дефектов решетки – границ зерен, вакансий и других нерегулярностей. Расчет, действительно, показал, что учет определенной доли вакансий позволяет привести в хорошее соответствие теоретический и экспериментальный коэффициенты диффузии для атомов водорода в Xe при 40 K.

Эта модель была как решительно оспорена в работе Тансканен и др. [109], авторы которой утверждают, что при аккуратном выборе потенциалов взаимодействия расчет дает константы диффузии для H в регулярной решетке Xe, близкие к экспериментальным, так и поддержана расчетом и экспериментом в работе [110] посвященной диффузии атомов кислорода в твердом аргоне. Определяющая роль структурных неоднородностей в скорости химических реакций примесных молекул, первоначально захваченных в аморфном водяном льду, показана [37] на примере реакции $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$. Обнаружено, что как убыль количества молекул CO_2 , вступающих в реакцию, так и рост концентрации карбамата аммония (продукта реакции), коррелированы со структурными изменениями водяного льда, происходившими в изотермических процессах при температурах, бо́льших первоначальной температуры 100 K, при которой предварительно выдерживался аморфный лед для стабилизации его состояния. В силу малого барьера реакции, она является диффузионно-контролируемой. Авторы объясняют результаты своих опытов диффузией реагентов вдоль поверхностей трещин водяного льда, стимулированных структурными изменениями и, в частности, кристаллизацией. Скорость диффузии при этом возрастает на порядки. Разумно предположить, что если диффузия, например, междоузельных атомов водорода идет по нерегулярностям решетки, то какие-то из дефектов этой решетки могут накапливать примесные атомы и в спектре ЭПР должны появиться новые линии. Такой эффект появления линий, действительно, наблюдался в работах [80, 92, 105].

Таким образом, непротиворечивым объяснением эффекта проникновения атомов H вглубь образца твердого N_2 , обнаруженного в работах групп Хираока и Хидака, является диффузия атомов водорода по границам зерен поликристаллического образца.

2.3. Атомы водорода в криптоне. Локальная матричная структура аксиальной симметрии. ГПУ «против» ГЦК: температурные исследования и рассматриваемые модели

2.3.1. Обзор литературы. Структуры твердых газов, не находящихся в термодинамическом равновесии

В последние десятилетия большое количество экспериментальных и теоретических работ было сфокусировано на свойствах малых кластеров инертных газов и твердых инертных

газов с наноразмерными порами. Высокопористые структуры (гели) были получены в экспериментах, в которых струя газообразного гелия, содержащего малое количество примесных атомов и молекул, вводилась в сверхтекучий гелий через его поверхность [75]. Исследование методом дифракции рентгеновский лучей [76] привело к предположению о том, что эти вещества (гелий-примесные) в основном образованы малыми кластерами, изолированными друг от друга слоем отвердевшего гелия, покрывающего поверхность кластера.

Значительные усилия были направлены на решение смежной проблемы: получение и исследование неупорядоченных твердых тел, которые в термодинамическом равновесии являются кристаллами. Стржеменский и коллеги [25] предприняли исследование методом дифракции рентгеновских лучей структуры и морфологии быстросконденсированных низкотемпературных бинарных пленок смесей молекулярного водорода с аргоном и криптоном в поисках возможных аморфных состояний в обеих системах. Они пришли к выводу о том, что структура свежих (неотожженных) образцов во многих отношениях аналогична структуре гелий-примесных веществ. Здесь и далее под «быстросконденсированными» пленками мы понимаем терминологию “quench-condensed”, что означает переход к кристаллическому состоянию без поддержания теплового равновесия в процессе этого перехода.

Атомы и малые молекулы часто используются в качестве тестовых частиц для изучения микроструктуры и неоднородностей в быстросконденсированных инертных газах. В качестве таких частиц использовались молекулы метана, матрично-изолированные в твердых инертных газах [111 – 114]. Спектры нейтронного рассеяния высокого разрешения [111] быстросконденсированных неравновесных образцов CH_4/Kr показали наличие двух вращательных переходов для самых нижних уровней. Авторы соотнесли один из этих переходов вращательному $J = 0 \rightarrow 1$ переходу почти свободного квантового CH_4 ротатора в замещающем положении *ГЦК* (гранцентрированной кубической) решетки Kr, в то время как второй был отнесен тому же переходу $J = 0 \rightarrow 1$, но в замещающем положении в областях матрицы с симметрией *ГПУ* (гексагональной плотноупакованной), существование которых связывалось с дефектами упаковки или наличием *ГПУ* кристаллитов. Они далее подчеркивают, что различные ширины линий делают наиболее вероятным предположение о том, что места захвата с *ГЦК* и *ГПУ* симметриями существуют не в пределах одного кристаллита, как результат дефекта упаковки, а расположены в разных кристаллитах с разными симметриями - *ГЦК* и *ГПУ*.

Два основных места захвата были обнаружены [112] для примесных молекул CH_4 в твердых Ar, Kr и Xe в экспериментах, в которых изучались инфракрасные спектры поглощения высокого разрешения колебательной моды ν_4 этих молекул. Проанализировав тонкую структуру этих спектров, влияние отжига и температуры осаждения матрицы, авторы пришли к выводу о том, что одно из этих мест захвата соответствует замещающему положению в регулярной

ГЦК решетке, а второе – *ГПУ* области, существование которой связано с дефектом упаковки, образовавшимся в процессе осаждения.

Эксперименты по нейтронному рассеянию на осажденных из газовой фазы пленках CH_4/Ar [113] показали наличие хорошо разрешенных переходов, связанных с молекулами CH_4 , находившихся в различных хорошо воспроизводимых матричных окружениях. Эти положения примесных частиц были приписаны молекулам в а) замещающем положении неискаженной *ГЦК* решетки, б) *ГЦК* решетке в положении соседнем с дефектом упаковки, в) замещающем положении *ГПУ* кристаллита, г) в области дефекта упаковки в положении, имеющем *ГПУ* симметрию. Образцы CH_4/Ne , полученные конденсацией из газовой фазы, показали дифракционные пики гексагональных областей в дополнение к уширенным дифракционным линиям равновесной *ГЦК* решетки. Это означает также, что нарушения упаковки, создающие локальное окружение симметрии *ГПУ*, присутствуют в большой концентрации [114].

В работе [115] авторы, основываясь на данных по дифракции нейтронов и рентгеновских лучей на осажденном из газовой фазы чистом Кг, сообщают, что основной структурой образца является *ГЦК*, однако, в некоторых случаях появляется *ГПУ* структура, наличие которой связывается с дефектами упаковки.

Структура пленок сконденсированного из газовой фазы чистого Кг была также изучена в работе [116] в экспериментах по дифракции рентгеновских лучей. Авторы обнаружили только пики, которые могут быть соотнесены со структурой *ГЦК* и подчеркивают, что не обнаружено свидетельств наличия *ГПУ* структуры. Стржемечный и соавторы [25] исследовали быстросконденсированные смеси $\text{Kг}/\text{H}_2$ и Ag/H_2 методом рентгеновского рассеяния. Для малых примесей водорода ($c \leq 10\%$) они видели только отражения, которые могут быть приписаны (111) линии от обогащенной криптоном кубической решетки. Барретт и Мейер исследовали на рентгеновском дифрактометре твердый Ag [117], полученный замораживанием из жидкого состояния. Авторы отмечают эпизодическое появление *ГПУ* фазы в свежеприготовленных (неотожженных) образцах. Им удалось измерить параметры решетки этой фазы. Отмечается также, что определенные примеси, например азот, стабилизируют гексагональную фазу Ag .

Сонненблик и др. исследовали методом дифракции рентгеновских лучей структуру поликристаллических образцов Хе и Кг [118], полученных конденсацией из газовой фазы. Образцы, выращенные при температурах, меньших 103 К для ксенона и 75 К для криптона обнаруживали сосуществование двух кристаллических структур: стабильной *ГЦК* и метастабильной *ГПУ*. Как правило, количество *ГПУ* фазы было много меньше, чем *ГЦК*, однако, временами ее содержание доходило до 15%. При температурах, больших указанных, росла только стабильная *ГЦК* структура. Гексагональная фаза появлялась на всех протестированных в эксперименте подложках: поликристаллические поверхности меди и алюминия, окна из монокристаллических

отполированных MgF_2 и сапфира. При высоких температурах подложки при осаждении даже введение примесей (H_2O , CO_2 , N_2) не стимулировало рост гексагональных кристаллов, в то время как при низких (23 – 27 К, для криптона и ксенона) и промежуточных (80 – 94 К, для ксенона) температурах гексагональные кристаллиты появлялись для образцов Хе и Кг высокой чистоты. Для гексагональной фазы аксиальное отношение c/a оказалось близким к идеальному, 1,633, что совпадает с измерениями, которые выполнили Барретт и Мейер.

Импульсный ЯМР был использован для изучения малой примеси орто- H_2 ($o\text{-H}_2$) в твердых Ne, Ar, Kr и пара- H_2 ($p\text{-H}_2$) [119]. Проанализировав внутримолекулярную ядерную спиновую релаксацию изолированных молекул $o\text{-H}_2$, авторы пришли к выводу о том, что введение молекулы $o\text{-H}_2$ в твердый $p\text{-H}_2$ не сопровождается большим искажением решетки и возникновением хаотического статического кристаллического поля. В то же время, в твердых Ne и Ar обнаружена значительная потеря симметрии кристаллического поля вокруг положения $o\text{-H}_2$ в матрице. Авторы отмечают, что эти поля могут отражать искажения решетки, которые сопровождают введение примеси $o\text{-H}_2$ в твердые инертные газы через замещение матричного атома или другим способом. Случай H_2/Kr оказался более сложным, поскольку соответствующие экспериментальные данные свидетельствуют о наличии более симметричных полей, возможно практически аксиальных. Авторы предложили модель внутримолекулярной релаксации, основанную на наборе из мест захвата с большими кристаллическими полями, не имеющих симметрии (70%) и имеющих аксиальную симметрию (30%).

Быстроконденсированные мелкокристаллические (средний размер кристаллита - несколько десятков нанометров [120]) пленки имеют, по-видимому, свойства, отчасти сходные со свойствами наноразмерных кластеров, структура которых активно изучается в настоящее время. В работе Данильченко и др. [121] методом электронографии впервые на свободных кластерах, сформировавшихся в сверхзвуковых струях аргона, прослежен переход от ГЦК к смешанной ГЦК-ГПУ структуре в зависимости от размера кластера. В соответствии с моделью, обоснованной авторами, затвердевание малых нанокластеров приводит к беспорядку в ГЦК структуре в виде хаотически расположенных плотноупакованных атомных слоев. При размере кластера, превышающем примерно $2,5 \cdot 10^4$ атомов/кластер, в такой ГЦК структуре с сильным беспорядком образуются ГПУ домены, интенсивность которых достигает максимума к линейному размеру кластера около $110 \text{ \AA}$. Переход к смешанной ГПУ-ГЦК структуре сопровождается появлением в ГЦК матрице большого числа границ-двойников. При дальнейшем увеличении размеров доля ГПУ доменов начинает уменьшаться, а в ГЦК матрице число двойников возрастает. В работе [122] Крайнюкова и соавторы исследовали спектры рентгеновского рассеяния на макроскопическом ансамбле слабозаимодействующих нанокластеров аргона. Образцы были получены конденсацией газовой струи гелия с примесью ($\sim 1\%$) Ar в сверхтекучий гелий при 1,5 К.

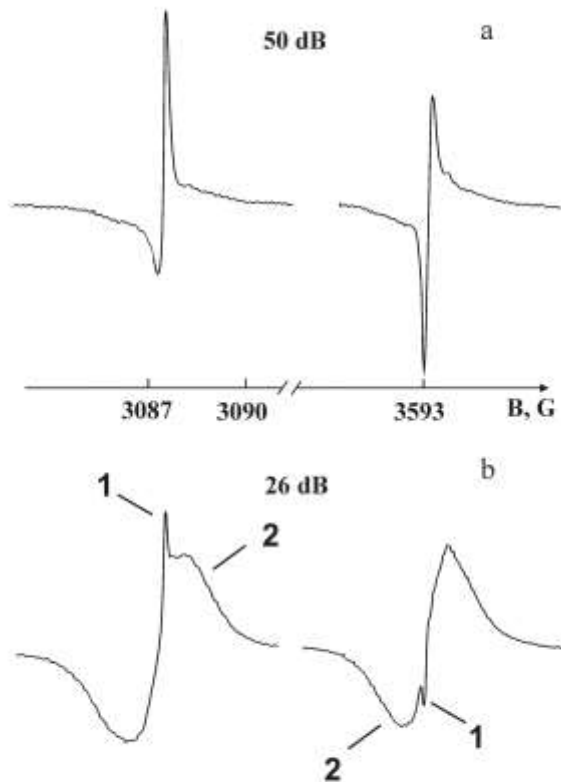
При температуре образования, 1,5 К, образцы представляли собой гексагональные икосаэдрические кластеры [123], средний размер которых был примерно 3500 атомов. Кластеры были образованы ГЦК фрагментами. При увеличении температуры до 13 К размер кластеров увеличился и появлялись новые пики, некоторые из которых невозможно было отнести ни к ГЦК, ни к ГПУ структуре. Эти резонансы были интерпретированы, как отражение промежуточной структуры, имеющей симметрию пятого порядка. Для образца при 40 К, когда произошло частичное «спекание» кластеров до размера ~ 65000 атомов, дифракционная картина была уже типичной для ГПУ структуры [122].

2.3.2. Результаты по ЭПР атомов Н в быстросконденсированном Кг: условия получения образца и вклад метастабильных структур

Таким образом, имеющиеся к настоящему времени результаты оставляют открытыми ряд вопросов относительно структуры неравновесных твердых газов и ближайшего матричного окружения примесных частиц в этих твердых телах. Целью исследования [А3] явилось получение дополнительной информации, необходимой для решения этой проблемы, с использованием матричной изоляции и метода ЭПР. Твердый Кг является наиболее подходящим объектом, во-первых, из-за высокой температуры сублимации, что способствует росту образца из малых кристаллитов, и, во-вторых, из-за малой концентрации атомов матрицы, обладающих ядерными магнитными моментами, что дает возможность получения спектров высокого разрешения.

На рисунке 2.4 представлен один из спектров атомов Н, захваченных в матрице Кг из газовой фазы. Температура подложки при осаждении, $T_{oc} = 6,5$ К. Обычно используемые газовые потоки составляют 0,4 и 0,6 ммоль/час по разрядному и матричному каналам, соответственно. Концентрация водорода в газовой смеси с Кг, пропускаемой через разряд была 5%. Оценка концентрации молекулярного водорода в твердом образце дает $1,7 \cdot 10^{-4}$. Характерной особенностью спектров ЭПР Н в Кг явилась хорошо заметная из рис. 2.4а анизотропия сверхтонких компонент и суперпозиция узких, спектр 1, и широких, спектр 2, линий, что становится очевидным из рис. 2.4b. Обнаружено, что узкие линии насыщаются гораздо сильнее широких. Такое свойство позволяет различить эти два спектра посредством насыщения одной из составляющих. Обнаружено также, что интенсивность спектра 2 уменьшается при повышении температуры T_{oc} и одновременно уменьшается величина анизотропии и ширина узких линий, рис. 2.5а. На рисунке 2.5b представлен спектр, полученный после отжига в течение короткого времени. Сразу после отжига температура образца была понижена до 12 К и в результате были записаны только узкие линии. Затем температура образца была плавно повышена до 23,5 К. Сравнение спектров, записанных в разных экспериментах приводит к неожиданному выводу о том, что положение спектра 2 в магнитном поле несколько меняется от опыта к опыту. Единственным объяснением

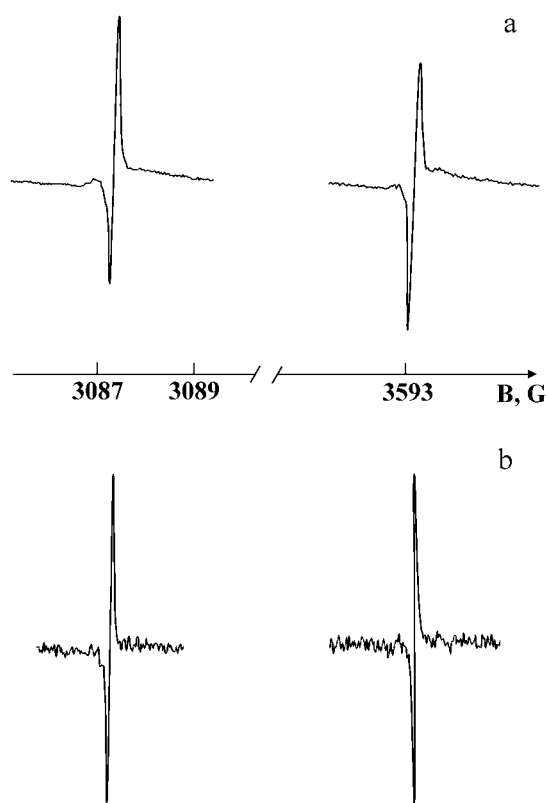
может быть то, что спектр 2 обусловлен не центрами одного типа, а является суперпозицией спектров атомов водорода в различных местах захвата.



Температура подложки при осаждении, $T_{oc} = 6,5$ К. Ослабление СВЧ мощности равно $\delta = 50$ дБ (a) и 26 дБ (b). Температура образца во время записи, $T_{рег} = 5$ К. Резонансная частота ЭПР спектрометра, $f_{рез} = 9410,82$ МГц.

Рисунок 2.4. Спектр ЭПР атомов водорода, захваченных в твердом крипто́не.

Это предположение проверено в эксперименте, в котором температура образца, $T_{рег}$, поэтапно менялась, рис. 2.6. В результате обнаружено не только необратимое уменьшение интенсивности линий, но и появление их структурированности, доказывающей сложный составной характер изначально широких линий спектра 2. Детальное исследование трансформации формы широких линий показало, что если увеличивать постепенно температуру образца, то трансформация спектра в целом заканчивается к достижению температуры около 20 К. Таким образом, наблюдалась релаксация решетки при очень низких температурах, когда самодиффузия атомов Кг в равновесной структуре незначительна. Во время такой релаксации некоторые из атомов Н, дающих вклад в широкие линии, оказываются магнито-неактивными вследствие рекомбинации. Некоторые из переходов, образующих в результате суперпозиции широкие линии, пропадают, в то время как другие линии сужаются, поскольку окружение становится более регулярным. Узкие линии обнаруживают только небольшое уменьшение интенсивности при повышении температуры до умеренных величин. Широкие линии спектра ЭПР, наблюдаемые в свежеприготовленных образцах, соответствуют Н атомам, захваченным в матрице сильно неоднородной или даже находящейся в аморфном состоянии.



$T_{oc} = 10,5$ К: *a* – перед отжигом; $T_{рег} = 11$ К, $f_{рез} = 9410,90$ МГц, $\delta = 50$ дБ; *b* – после кратковременного отжига при примерно 40 К; $T_{рег} = 23,5$ К, $\delta = 40$ дБ, усиление спектрометра увеличено.

Рисунок 2.5. Влияние отжига на спектр ЭПР атомов Н, захваченных в твердом Кг.

Первое из этих предположений представляется наиболее вероятным, поскольку считается, что чистые твердые инертные газы не могут быть получены в аморфном состоянии при экспериментально достижимых скоростях осаждения [116]. С другой стороны, аморфное состояние может появиться как локальная структура, не наблюдаемая методами дифракции нейтронов и рентгеновских лучей. Мы полагаем, что широкие линии спектра 2 не связаны с пористостью матрицы твердого газа. Этот вывод основывается на том, что количество пор начинает сильно увеличиваться, когда температура подложки при осаждении Кг становится меньше 35 К [124]. С уменьшением T_{oc} концентрация пор возрастает, становится больше разброс по размерам пор, и центр этого распределения по размерам смещается постепенно в сторону меньших величин. Однако, наши результаты свидетельствуют о резком возрастании интенсивности широких линий, когда T_{oc} уходит ниже 7 К. Интересно, что диффузионный спектр интенсивностей был обнаружен для дифракции нейтронов на быстросконденсированном Кг [115]. Авторы предположили, что такой спектр связан с непрерывным распределением деформации элементарных ячеек, посредством которого данное локальное возмущение решетки релаксирует при постепенном продвижении от него на значительное количество элементарных ячеек в невозмущенную зону

кристалла. Наше наблюдение спектра 2 широких линий ЭПР подтверждает наличие таких областей с непрерывным распределением по деформациям.

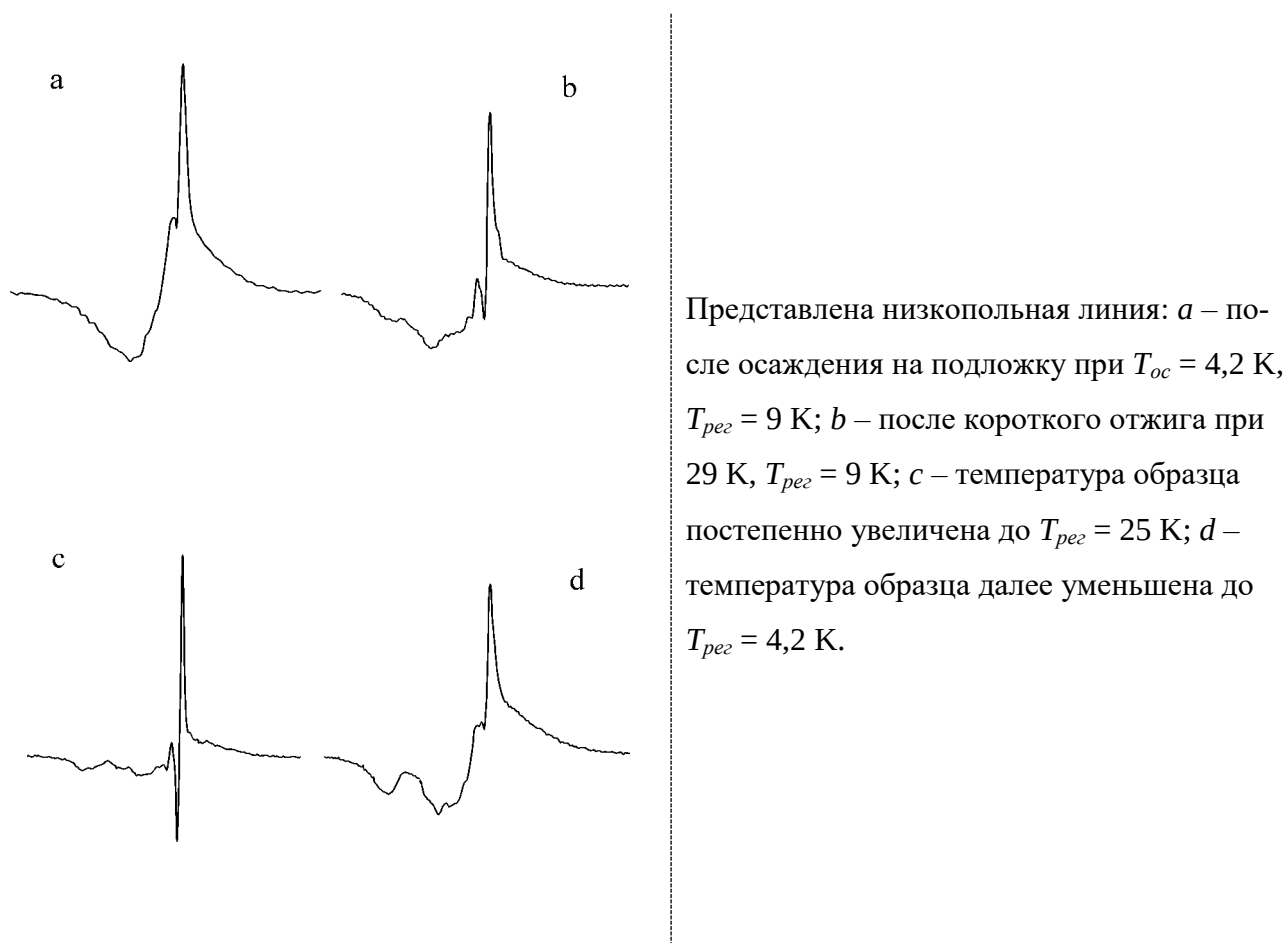


Рисунок 2.6. Влияние температуры образца, T_{deg} , на форму широких линий спектра.

В работах [125, 126] наблюдались сходные по форме спектры ЭПР атомов Н и D в Кг, представлявшие собой суперпозицию узких и широких линий. Образцы были получены конденсацией смесей $[H_2] : [Kr] : [He]$ и $[D_2] : [Kr] : [He]$ разного состава, пропущенных через газовый разряд, в сверхтекучий гелий при 1,5 К. Интересно, что, чем больше была концентрация молекулярного водорода в исходной газовой смеси, тем больше была относительная интенсивность спектра широких линий, что согласуется с обнаруженным нами влиянием концентрации примеси на разупорядоченность образца.

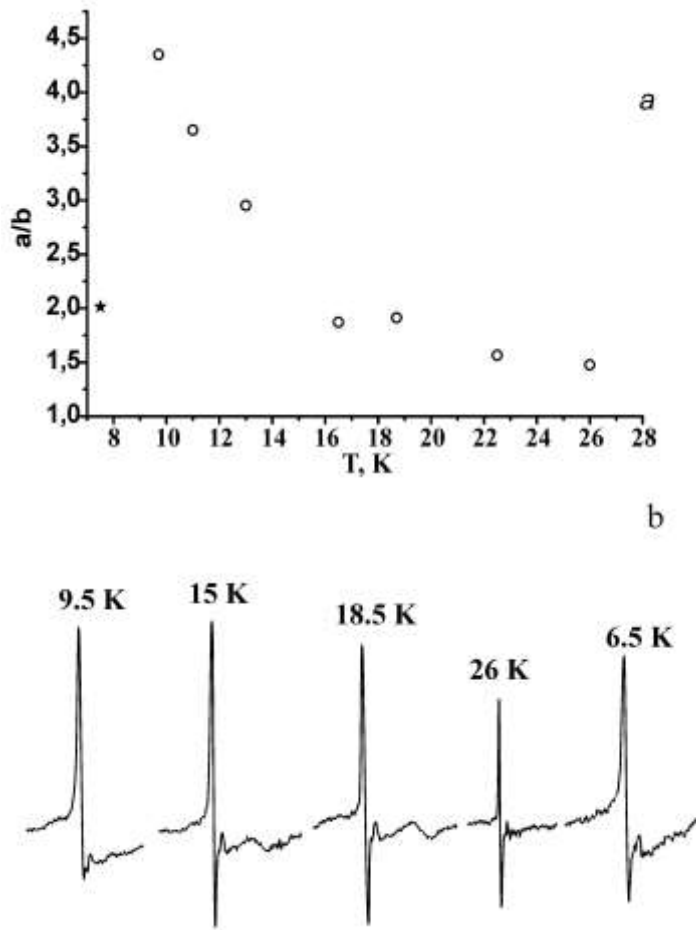
Еще один существенный результат, полученный в представленных опытах [A3] – анизотропия спектра ЭПР атомов водорода, хорошо заметная на узких линиях дублета 1. Для изотропных компонент параметров спектра ЭПР получены следующие значения: $A_{iso} = 1408,97(21)$, $g_{iso} = 2,00164(12)$. Эти величины близки к значениям, измеренным другими авторами для атомов Н в Кг [86, 105, 125, 126]. Из рисунка 2.4 видно, что аксиальная анизотропия тензора суперсверхтонкого взаимодействия хорошо выражена, в то время как анизотропия g -тензора неочевидна. Оценка различия между перпендикулярной, $A_{\perp}$, и параллельной, $A_{//}$, компонентами

тензора СТВ дала около 3 МГц [А3]. Возможность наблюдения этой довольно малой анизотропии обусловлена малой шириной линии, которая свидетельствует о высокой регулярности окружения захваченных атомов водорода. Ширина линий зависит, как от $T_{рег}$, так и $T_{ос}$, и лежит в пределах 0,12 – 0,3 Гс. Аксиальная анизотропия спектра является убедительным свидетельством аксиальности кристаллического окружения захваченного атома Н. Пусть a и b есть две амплитуды, измеренные для данного сверхтонкого перехода между нулевой линией и максимальным отклонением от нее. Пусть для определенности $a > b$. Тогда отношение a/b может рассматриваться, как мера анизотропии линии. Исследовав эту величину, мы обнаружили, что анизотропия уменьшается при увеличении температуры образца. Результат представлен на рис. 2.7.

Степень анизотропии при данной температуре образца, $T_{рег}$, зависит от $T_{ос}$. Для образцов, приготовленных при температуре подложки ниже примерно 5 К, и, особенно в тех случаях, когда широкие линии спектра ЭПР имеют значительную интенсивность, анизотропия может быть видна до температур порядка 40-48 К. При этих температурах образец в наших экспериментальных условиях начинает испаряться. Этот результат сравним с характеристической температурой десорбции, $T_{дес} = 42$ К, для быстросконденсированных пленок Кг, измеренной с помощью высокочастотных акустических поверхностных волн [127]. Даже после глубокого отжига в течение короткого времени спектр может остаться анизотропным, рис. 2.7. По мере уменьшения $T_{рег}$ линия ЭПР обнаруживает все большую анизотропию. Степень анизотропии может вернуться к исходной величине. Отчасти это зависит от максимальной температуры $T_{рег}$, достигнутой в процессе отжига, и от продолжительности отжига. Не полностью обратимая форма линии предполагает наличие некоторой структурной релаксации или диффузию атомов Н в другие места захвата. Образцы, полученные при $T_{ос}$ больше примерно 10 К, характеризуются спектрами ЭПР, более близкими к изотропным спектрам, рис. 2.5a. После короткого отжига, интенсивность спектра уменьшается, а линии меняют форму и становятся изотропными, рис. 2.5b. Этот результат характерен для всех спектров, полученных при высоких $T_{ос}$.

Анизотропия спектра ЭПР атомарного водорода это интересный и редко наблюдаемый эффект. Вместе с тем атомарный водород – прекрасный зонд структуры и динамики матричного окружения, поскольку позволяет наиболее точный расчет электронной оболочки и аккуратный вывод о симметрии матричного окружения. В работе Динсе [128] изучалась релаксация решетки силсесквиоксана на основе этильной группы, $(Et)_8Si_8O_{12}$, с захваченным в ячейке атомом водорода. Автор отмечает, что вследствие заметного суперсверхтонкого уширения линии спектр ЭПР Н атома не содержал особенностей и обнаружить таким образом отклонение симметрии ячейки от кубической не удалось. Поэтому автор использовал изотопное замещение атомарного водорода дейтерием с применением метода ДЭЯР. В результате была обнаружена аксиальная

анизотропия тензора сверхтонкой структуры атома и ее изменение при изменении температуры образца, что отражало различную степень деформации матричного окружения.



Представлена температурная зависимость отношения a/b , измеренная в одном из опытов. Это отношение используется в качестве приблизительной оценки анизотропии спектра ($T_{oc} = 7$ К, $\delta = 50$ дБ): a – $T_{рег}$ увеличивается (закрашенные кружки), температура образца $T_{рег}$ снова уменьшена (звездочка); b – несколько записей низкочастотной линии, сделанных в процессе температурного циклирования; последние две линии записаны с усилением, в 1,5 раза большим, чем при записи первых трех линий.

Рисунок 2.7. Температурная зависимость анизотропии спектра ЭПР Н в Кг.

Анизотропия СТС атомарного водорода в кристаллическом окружении получила теоретическое объяснение через рассмотрение квадрупольного взаимодействия [129] и примеси возбужденных состояний, в частности, $2p$ орбиталей водорода [130, 131]. Прассидес и др. обнаружили малую примесь $2p_z$ орбитали к волновой функции атомарного мюония, инкапсулированного в фуллерен C_{70} [132]. Оказалось, что электронная плотность атома очень хорошо воспроизводит аксиально симметричную скелетную структуру ячейки, в которую он инкапсулирован. В результате зарегистрирован аксиально-симметричный тензор сверхтонкой структуры мюония. Отмечается, что это небольшое возмущение волновой функции связано, как с перекрытием атомных орбиталей мюония с орбиталями атомов углерода, так и с самосжатием (pinching) электронного облака при осцилляциях мюония внутри матричной клетки. В экспериментах с облученным электронами монокристаллическим льдом – H_2O и D_2O , обнаружена небольшая анизотропия тензо-

ра СТС атомов Н, а при высоких магнитных полях наблюдалась и малая анизотропия g -тензора [133]. Во всех отмеченных в литературе случаях анизотропии ЭПР-параметров атомов водорода, g -тензор был или изотропным, или наблюдалась очень малая анизотропия на уровне чуть выше погрешности. В результате компоненты g -тензора оказываются гораздо менее информативными относительно матричного окружения атома по сравнению с более выраженной анизотропией тензора СТС [134]. Во всех описанных в литературе экспериментах анизотропия спектров ЭПР наблюдалась для положений внедрения атомарного водорода в кристаллическом твердом теле.

2.3.3. Обоснование модели

Рисунок 2.8. демонстрирует обратимые изменения в форме линии. Образец был получен при T_{oc} около 7 К и далее подвергнут промежуточному отжигу при 25 К, что привело к исчезновению широких линий. Будучи первоначально анизотропными, линии оказались изотропными при высоких температурах, но вернули свою исходную форму, когда температура образца была снова понижена. В процессе этих изменений количество ЭПР центров сильно уменьшилось, что означает рекомбинацию вследствие диффузии атомов. Интересно, что при изменении формы линий параметры спектра A_{iso} и g_{iso} остаются неизменными. Трансформации спектра ЭПР, описанные выше, могут быть объяснены [А3] в модели, в которой этот спектр является суперпозицией двух других спектров: один из которых принадлежит атомам Н, захваченным в ГЦК областях решетки, а второй – атомам в ГПУ областях. Действительно, ранее было показано, что матричные сдвиги константы СТС и g -фактора в основном определяются парным взаимодействием между захваченным атомом и атомами или молекулами матрицы. В этом случае величины A и g чувствительны к расстоянию между атомом Н и матричной частицей. Эти расстояния оказываются одинаковыми для матричных частиц из ближайшего окружения атома, захваченного в ГЦК и ГПУ структурах. Количество матричных частиц в первой координационной сфере также одинаково для этих структур. Таким образом, разумно ожидать, что соответствующие линии спектра будут совпадать по положению в магнитном поле. В принятой нами модели изменения в степени анизотропии спектра ЭПР могут быть объяснены изменением относительного количества ГЦК (окружение кубической симметрии) и ГПУ (окружение аксиальной симметрии) мест захвата. В согласии с результатами предыдущих наблюдений [111 – 115], гексагональное окружение появляется только в условиях быстрой конденсации. Полученные результаты [А3] хорошо коррелируют с наблюдавшейся ранее [113] высокой стабильностью ГПУ структуры. В экспериментах по рассеянию нейтронов на молекулах CH_4 , захваченных в твердом Ag, обнаружено [113], что требуется отжиг образца в течение 1 часа при температуре 80 К для того, чтобы ГПУ кристаллиты, которые, как полагают авторы, приводят к наблюдению линии при 0,59 мЭВ, исчезли в процессе рекристаллизации в структуру ГЦК. Именно поэтому в

некоторых экспериментах все-таки наблюдается [А3] анизотропия спектра ЭПР после глубокого короткого отжига. С другой стороны, возможность трансформации при очень низких температурах части ГПУ областей в области ГЦК очевидна из необратимого изменения степени анизотропии на рис. 2.7.

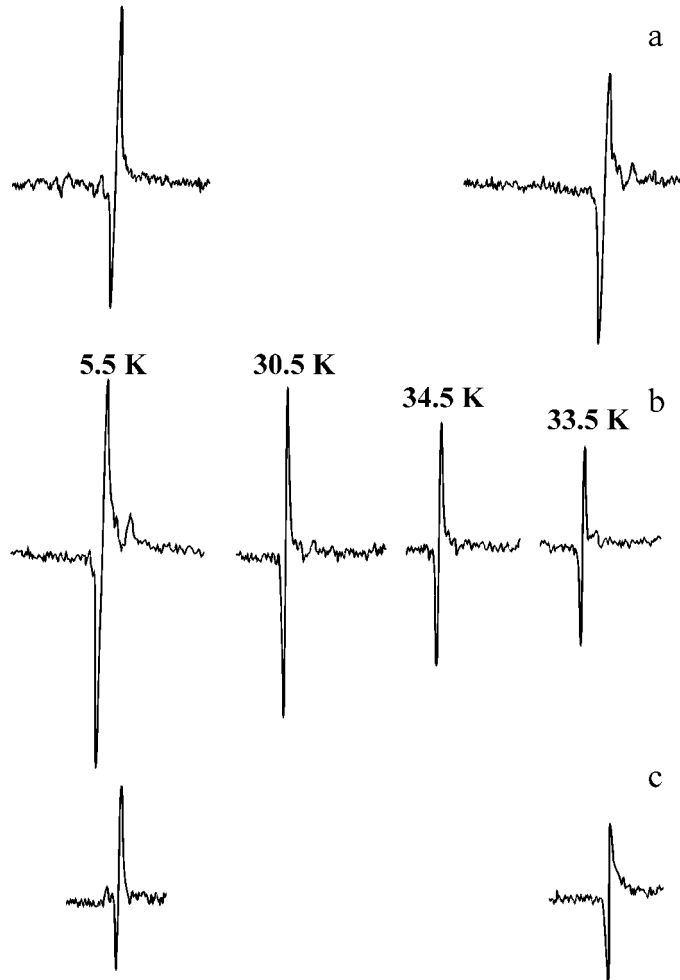
Необратимое уменьшение анизотропии при значительном изменении температуры образца, $T_{рег}$, также наблюдавшееся в исследовании [А3], наиболее вероятным образом может быть объяснено диффузией Н атомов и последующим их захватом в других узлах. Поскольку большая часть решетки имеет структуру ГЦК, степень анизотропии спектра в результате уменьшается. Было обнаружено, что подобное уменьшение часто сопровождается уменьшением интенсивности линий ЭПР, что подтверждает предположение о диффузии атомов.

В свою очередь, обратимые изменения степени анизотропии могут быть объяснены: а) влиянием, которое осцилляции ближайших матричных атомов имеют на степень анизотропии спектра, б) влиянием быстрого движения атома Н на форму линий ЭПР. С увеличением температуры осцилляции становятся более интенсивными, что приводит к уменьшению анизотропии. Ранее было обнаружено (моделирование методом молекулярной динамики вращения O_2 в твердых газах), что небольшое искажение решетки вокруг примеси в классических кристаллах уменьшается за счет решеточных колебаний, что может привести к практически сферической геометрии [135]. Действительно, об анизотропии спектров ЭПР не сообщалось для случая Н атомов в матрице H_2 , несмотря на то, что равновесной решеткой твердого H_2 является ГПУ-структура. Хотя неотожженные образцы осажденного из газовой фазы H_2 и содержат ГЦК области, которые преобразуются необратимо в ГПУ решетку при отжиге, считается установленным, что ГЦК-структура составляет только малую часть образца. Изотропные спектры Н в H_2 могут возникать по двум причинам: вследствие малого матричного сдвига константы СТС по сравнению с Кг, и вследствие больших нулевых колебаний молекул матрицы.

Значительное изменение формы линий при температурах около 32 К, рис. 2.8, сопровождалось быстрым уменьшением количества Н атомов. С другой стороны, выше было упомянуто, что для образцов, полученных при T_{oc} ближе к 4,2 К, анизотропия может сохраняться даже до температур выше 32 К. В таких образцах мы наблюдаем значительно более медленное уменьшение интенсивности линий с ростом $T_{рег}$ вблизи 32 К. Сравнение этих результатов показывает, что быстрое диффузионное движение атомов Н усредняет взаимодействие с окружением и убирает анизотропию линий ЭПР.

Представляет интерес сравнение результатов, полученных автором настоящей работы, с другими результатами, известными из литературы [105]. Исследуя методом ЭПР температурную подвижность атомов водорода в матрице Кг, Васконен и соавторы не наблюдали диффузию атомов Н, захваченных в замещающем положении в твердом Кг, вплоть до температуры

испарения матрицы. Температура испарения не была указана, однако она, по всей видимости, выше диапазона 30 – 40 К, в котором наблюдалась диффузия Н атомов, описанная выше. Причина такого различия заключается в том, что Васконен и др. работали не с быстросконденсированным образцом.



Образец был получен при T_{oc} около 7 К и подвергнут промежуточному отжигу при $T_{рег} = 25$ К, в результате чего широкие линии исчезли: *a* – анизотропный спектр ЭПР атомов Н в твердом Кг, $T_{рег} = 5,5$ К; *b* – высокопольная линия дублета, изотропная по форме при высокой температуре образца и уменьшающаяся по интенсивности с течением времени; над линиями указаны значения $T_{рег}$; *c* – спектр вернул свою анизотропную форму после того, как температура образца была снова уменьшена до $T_{рег} = 5,5$ К. Ослабление СВЧ мощности равно 50 дБ (*a*) и 40 дБ (*b*, *c*).

Рисунок 2.8. Термоциклирование и обратимая анизотропия спектра ЭПР Н в Кг.

Действительно, температура осаждения матрицы в их экспериментах была довольно высокой – 22 К, что не способствует образованию значительного числа вакансий, необходимых для диффузии замещающих атомов. Действительно, авторы подчеркивали, что атомы Н, полученные фотолизом молекул НВг и НСl в твердом Кг, захватывались преимущественно в октаэдрическом положении, а не в замещающем. Для свежеприготовленного образца количество октаэдрических атомов превышало на два порядка количество замещающих атомов. Очень быструю самодиффузию аргона вблизи температуры плавления обнаружили Барретт и Мейер [117]. Они связали этот результат с наличием большой плотности вакансий в образце. Свою роль во вкладе в диффузию может сыграть структурная релаксация матрицы. Классен и др., исследуя акустические свойства быстросконденсированных пленок Ne и Ar [38], наблюдали структурную ре-

лаксацию в довольно широкой температурной области. Для пленок Ag, сконденсированных при 3,6 К, релаксация была обнаружена в диапазоне от 3,6 до 7,5 К, а также при 10 К, 12,7 К и 13,9 К. Т. е. гораздо ниже температуры десорбции Ag [127]. Авторы пришли к заключению о том, что существует довольно широкий набор энергий активации, характеризующих необратимую структурную перестройку. Поэтому, когда температура повышается, происходят новые и новые структурные изменения, которые требуют преодоления все более высоких энергетических барьеров. Используя double-paddle осциллятор, Уайт и др. (White B. E., Jr., Hessinger J., Pohl R. O. Annealing and sublimation of noble gas and water ice films // J. Low Temp. Phys. – 1998. – Vol. 111, № 3-4. – P. 233-246) измерили модуль сдвига для тонких пленок Ag и Ne во время отжига при криогенных температурах. Для пленок Ag и Ne, полученных при температурах осаждения 1,2 и 1,3 К, соответственно, авторы наблюдали и изучили повышение жесткости при 10,407 и 20,155 К в Ag и при 3,049 К в Ne. Температура десорбции Ne – 8 К [127]. Очевидно, сходное поведение можно ожидать и для твердого Kг: структурную релаксацию при низких температурах в широком температурном диапазоне. Отчасти это подтверждается изменением формы широкой линии при температурах, меньших 20 К, которое наблюдалось в описанных опытах [A3]. Разумно ожидать, что при наличии большого количества вакансий в быстросконденсированном Kг, эти структурные изменения могут значительно увеличить диффузию атомарного водорода [A3].

Тот факт, что Васконен и др. получили изотропные линии спектра ЭПР атомов Н в Kг осажденном при $T_{oc} = 22$ К, является вполне ожидаемым результатом, поскольку полностью согласуется с полученными выше выводами относительно зависимости формы линий от температуры подложки при осаждении образца.

Прагер и Лангел обратили внимание [113] на то, что локальное окружение симметрии $ГПУ$ может быть образоваться за счет дефекта упаковки вдоль направления (111) структуры $ГЦК$ невозмущенной матрицы. Один дефект упаковки создает две (111) плоскости с ближайшим окружением симметрии $ГПУ$ и две $ГЦК$ плоскости, содержащие дефект. Атом Н, захваченный в таком $ГПУ$ окружении испытывает воздействие аксиального кристаллического поля. Однако, требуется расстояние в несколько постоянных решетки для того, чтобы произошла релаксация искажения. Это обстоятельство должно было бы оказать влияние на константу СТС захваченного атома, и уширить линию. По этой причине представляется наиболее вероятным объяснением наблюдаемой по спектрам ЭПР аксиальной симметрии ближайшего окружения атома Н захват атомов $ГПУ$ кристаллитами матрицы Kг. Точечная группа симметрии ближайшего окружения стабилизированного атома соответствует D_{3h} в $ГПУ$ решетке, и O_h в $ГЦК$ решетке. Из экспериментальных и теоретических работ по металлам следует, что $ГПУ$ -структура «склонна» к отклонению от идеальной с изменением аксиального отношения от значения 1,633

в большую или меньшую сторону. Возможно, такое отклонение и зафиксировано авторами работы [119] для замещающих H_2 в K_2 с выраженной аксиальной симметрией.

2.4. ЭПР-исследование атомов H и D в твердом D_2 . Локализация быстро движущихся атомов в линейных дефектах решетки матрицы

2.4.1. Литературные данные по изотопам атомарного водорода в матрицах твердых H_2 , D_2 и T_2 . Методика и условия проведения представленных новых экспериментов

Изучение примесей в твердых молекулярных водородах постоянно привлекает внимание исследователей, что связано как с проявлением квантовых эффектов в этих системах (например, квантовая диффузия примесных частиц, орто-пара конверсия молекул матрицы, реакции изотопного обмена и другие туннельные химические реакции), так и с поиском перспективного криогенного топлива. Некоторые из опытов с использованием ЭПР-спектроскопии [21, 136, 137] дают определенные, заслуживающие доверия свидетельства того, что значительная часть атомов H , D и T захватываются в нарушениях кристаллической решетки твердых молекулярных водородов, H_2 , D_2 , T_2 , которые в результате могут определять скорость квантовой диффузии [137] и оценку энергии, запасаемой в матрице. В настоящем разделе представлено ЭПР-исследование атомов H и D в матрице твердого молекулярного дейтерия [A4], описывающее, наряду с известными центрами, обнаруженные новые спектры ЭПР H и D , которые не могут быть отнесены атомам, локализованным в регулярных положениях неискаженной решетки. Дан сравнительный анализ свойств известных и новых центров.

Атомы водорода и дейтерия в матрице твердого D_2 были ранее получены с помощью различных методик. Метод конденсации продуктов разряда в газообразном дейтерии на подложку, охлажденную до температуры жидкого гелия, был использован в работах Джена и соавторов [138], Ребки и Вэйна [139], Исковских и соавторов [140]. В других работах были применены различные виды облучения. Среди них: воздействие на твердые водороды такого источника, как кобальт-60 [141, 142], приготовление образцов D -атомов, матрично-изолированных в D_2 посредством замораживания смеси, состоящей из большого количества дейтерия и небольшого количества трития [136, 143], генерация атомов H и D в твердых HD и D_2 рентгеновским облучением твердых смесей D_2-H_2 (2 мол. %) и $HD-D_2-H_2$ [144], УФ-фотолиз твердых смесей $HD-H_2-DI$ и D_2-H_2-DI с молекулярным содержанием 97,5:2:0,5 – 76,5:23:0,5 [145]. Гордон и соавторы [75, 146], а позже Бернارد и соавторы [16, 147] использовали методику приготовления образца, которая значительно отличается от описанных выше. Образец выращивался введением из газового разряда пучка атомов H и D , а также непродиссоциировавших молекул H_2 и D_2 , в сверхтекучий гелий при $T \approx 1,8$ К через его поверхность. Разряд зажигался в смеси $D_2:He = 1:20$.

В результате атомы захватывались в объеме или на поверхности малых кластеров D_2 , образовавшихся в жидком гелии.

В таблице 2.2 приведены данные по ширинам линий атомов D в матрице D_2 . Здесь ΔH_{ms} есть ширина линии между точками максимального наклона кривой поглощения, измеренная или пересчитанная из экспериментальной $\Delta H_{1/2}$ через соотношение $\Delta H_{1/2} / \Delta H_{ms} = 1,178$ в предположении гауссовой формы. $\Delta A / A_{free}$ - есть сдвиг константы сверхтонкой структуры захваченного атома, где $\Delta A = A - A_{free}$, а $A_{free} = 218,256201(20)$ МГц – константа СТС для свободного атома дейтерия [147]. Из анализа результатов следует, что независимо от метода получения твердого D_2 , при низкой концентрации атомной составляющей ширина линии лежит в пределах 1,2 – 1,9 Гс, а время спин-решеточной релаксации оказывается в пределах 0,003 – 2 с. Единственным исключением является работа Шарноффа и Паунда, которые кроме обычных атомных D-центров наблюдали центры другого типа, значительно отличающиеся по ширине линии и другим свойствам. Мы вернемся к этим необычным захваченным D-атомам в дальнейшей дискуссии.

Таблица 2.2. Экспериментальные данные по ширинам линий, ΔH_{ms} , и матричному сдвигу константы сверхтонкой структуры, $\Delta A / A_{free}$, для атомов D в матрице твердого молекулярного дейтерия.

ΔH_{ms} , Гс	$\Delta A / A_{free}$, %	Методика получения	Ссылки
1,2	-0,25(8)	осаждение	[138]
1,4	-	осаждение	[140]
1,3	-0,32(6)	осаждение	[A4], [148]
1,2	-	γ -облучение	[142]
1,9	0,28(7)	β -облучение	[136]
1,8	-	β -облучение	[143]
1,5	-0,28(2)	осаждение	[16]
1,3	-	УФ-облучение	[145]

В описываемых в данном разделе опытах [A4] по разрядному каналу подавался к подложке поток молекулярного D_2 . Типичные параметры импульсного разряда: длительность радиоимпульса, $\tau_{disch}=45$ мкс, период повторения, T_{disch} , изменялся от 500 до 750 мкс. Давление в разрядной трубке было около 0,1 мм рт. ст., в то время как давление в резонаторе составляло $\approx$

$3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Использовался также разряд в газовой смеси D_2/He (2:100). Были применены обе методики получения образца – с подачей потока D_2 по матричному каналу и с перекрытым матричным каналом. За счет откачки паров жидкого гелия из криостата температура подложки поддерживалась в диапазоне 1,2 – 4,2 К. Газовый поток через разряд составлял 1,8 – 2,4 ммоль/час. И подводимые газы, и резонатор охлаждались до температуры жидкого азота. В экспериментах, в которых использовался матричный канал, поток матричного газа был того же порядка. Основываясь на молярном объеме нормального дейтерия, $n\text{-}D_2$, $20 \text{ см}^3/\text{моль}$ [103], и времени осаждения, равном 2 часам, объем образца оценивается величиной $20 \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 0,08 \text{ см}^3$. Поскольку конденсация происходит на поверхности, площадь которой составляет около 1 см^2 , то максимальная толщина образца оказывается 0,8 мм. Чистота газообразного дейтерия: 99,8 мол.%. Наибольшей по концентрации примесью являлся молекулярный водород: 0,15 мол.%. Инструментальная ширина линии в описываемых опытах [A4] оценивается величиной, меньшей 0,1 Гс. Действительно, в других экспериментах [102] по атомам водорода, стабилизированным в Ne, была измерена ширина линии около 90 мГс. Еще более узкие ЭПР линии были зарегистрированы для атомов N в твердом Ag [149]. В разных опытах длительность процесса получения образца изменялась от 0,5 до 2 часов.

Из изложенных далее экспериментальных результатов следует, что температура подложки при осаждении образца является критическим фактором для получения новых центров атомарного водорода. При температурах ниже λ -точки жидкого гелия отвод теплоты от подложки во время осаждения образца обеспечивается превосходной теплопроводностью жидкого HeII за счет внутренней конвекции. При использовании нормального гелия можно было бы ожидать значительного перегрева образца и интенсивного образования пузырей газообразного гелия в кварцевом пальце, что могло значительно снизить эффективность охлаждения. Однако, в описываемых экспериментах [A4] не наблюдались флуктуации частоты резонатора, которые были бы неизбежны при появлении пузырей.

2.4.2. Экспериментальные результаты

На рисунках 2.9 и 2.10 представлены сверхтонкие переходы атомарного водорода (высокопольная линия) и дейтерия (высокопольная и низкопольная линии) в матрице молекулярного D_2 . Температура подложки при осаждении поддерживалась равной 1,3 К, а температура при записи спектра – 4,2 К. Как по матричному каналу, так и через разрядный канал подавался чистый D_2 с равными потоками 2,1 ммоль/час. Время осаждения – 1,5 часа. Использовался импульсный разряд с параметрами $\tau_{disch}=45 \text{ мкс}$, $T_{disch}=750 \text{ мкс}$. Параметры записи спектров: СВЧ-мощность равна 0,06 мВт, скорость развертки магнитного поля - 2,5 Гс/мин, амплитуда модуляции магнитного поля на частоте 100 кГц – 0,08 Гс. Вертикальные шкалы позволяют сравнить амплиту-

ды сигналов. Параметры записи были одинаковы для обоих спектров. Спектр атомов Н является дублетом узких, $\Delta H_{ms} = 0,17(2)$ Гс, линий, которые представляют собой первые производные кривых поглощения, записанные в условиях адиабатически медленного прохождения. Параметры спектра следующие: $A_H = 1418,49(15)$ МГц, g -фактор, $g_H = 2,00216(12)$, относительный матричный сдвиг константы СТС, $\left(\frac{\Delta A}{A_{free}}\right)_H = -0,135(10)\%$, где $\Delta A = A - A_{free}$, и $(A_{free})_H = 1420,40575$

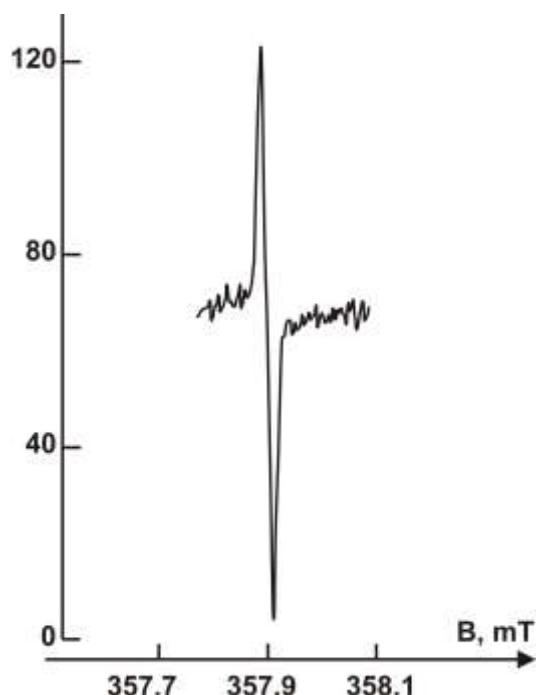
МГц – есть константа СТС для свободного Н-атома. Спектр атомов дейтерия оказался более сложным, обнаруживая наложение двух триплетов. На рисунке 2.10 замечен эффект быстрого прохождения при записи широких линий. Узкие же линии принадлежат центрам с гораздо меньшим временем спин-решеточной релаксации. Очевидно, что узкие линии водорода и дейтерия принадлежат центрам одного типа, что следует из сравнимости времен релаксации и близости ширин линий и относительных матричных сдвигов константы СТС. Для узких линий D-

атомов имеем: $(A_D)_{nar} = 217,90(8)$ МГц, $(g_D)_{nar} = 2,00217(12)$, $\left(\frac{\Delta A}{A_{free}}\right)_{Dnar} = -0,16(4)\%$. С увели-

чением амплитуды модуляции магнитного поля широкие линии проявляют тенденцию к «исправлению» формы, становясь ближе по своему виду к первой производной линии поглощения. Более того, в некоторых экспериментах, в которых использовался более интенсивный разряд и не подавался дополнительный поток D₂ по матричному каналу, широкие линии D-атомов, хотя и были легко насыщаемы, тем не менее имели «правильную» форму первой производной, рисунок 2.24. Спектры широких линий, полученные в экспериментах с чистым D₂, а также интенсивные спектры атомарного дейтерия, зарегистрированные в He:D₂ экспериментах, имели одни и те же параметры: $(A_D)_{broad} = 217,55(13)$ МГц, $(g_D)_{broad} = 2,00214(12)$,

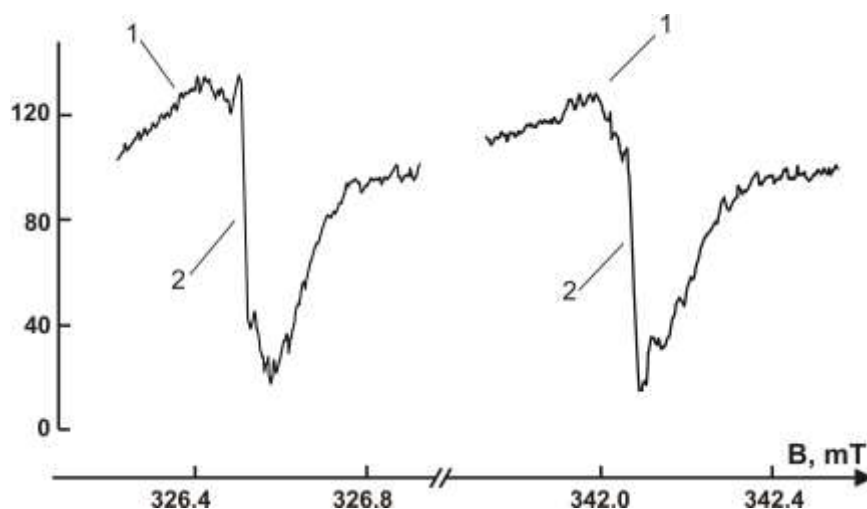
$\left(\frac{\Delta A}{A_{free}}\right)_{Dbroad} = -0,32(6)\%$. В экспериментах с чистым D₂ соответствующие широкие линии ато-

марного водорода не были получены, рисунок 2.11. Центры, ответственные за широкие линии D-атомов (центры первого типа), образовывались как при низкой, 1,3 К, так и при высокой, 4,2 К, температурах подложки, T_{dep} . Использовались оба метода осаждения – с подачей и без подачи потока матричного газа по второму каналу. Не обнаружено увеличения эффективности формирования этих центров при понижении T_{dep} . Линии хорошо видны уже через 10 минут после начала осаждения. В противоположность этому, узкие линии Н- и D-атомов (центры второго типа) обнаруживаются только в том случае, когда образец получен осаждением на подложку при достаточно низкой температуре, T_{dep} . Установлено, что центры узких линий отсутствуют при $T_{dep} = 4,2$ К и, что эффективность их формирования при $T_{dep} = 1,7$ К составляет около одной четверти от эффективности формирования при $T_{dep} = 1,4$ К.



Резонансная частота спектрометра, $f_{рез} = 9369,87$ МГц. Температура подложки при осаждении продолжительностью 1,5 часа равна 1,3 К. Спектр записан при температуре образца 4,2 К.

Рисунок 2.9. Высокопольная линия спектра ЭПР атомов водорода в матрице D_2 .



Резонансная частота спектрометра, $f_{рез} = 9370,03$ МГц. Каждая компонента представляет собой суперпозицию широкой (1) и узкой (2) линий. Спектры на рисунках 2.22 и 2.23 получены в одном и том же эксперименте.

Рисунок 2.10. Низкопольная и высокопольная компоненты спектра ЭПР атомов D в D_2 .

В том случае, когда образец выращен при низкой температуре T_{dep} , последующее повышение температуры образца до 4,2 К не приводит к уменьшению количества всех описанных выше центров – как первого, так и второго типа. В описываемой серии опытов не предпринимались попытки контролируемого увеличения температуры выше 4,2 К. Однако, иногда температура образца подскакивала выше этого значения спонтанно. По-видимому, такой эффект связан с тем, что плёнка твёрдого D_2 , формировавшаяся в эксперименте, содержала большое количество неоднородностей и испытывала значительные напряжения. Временами, в частности при осаждении на толстый слой уже сформированного образца, давление газа в резонаторе увеличива-

лось взрывным образом в несколько раз. Время нарастания давления составляло 1-2 секунды. Затем давление медленно уменьшалось, восстанавливаясь до прежнего значения. Очевидно, что температура образца во время этих «взрывов» была выше 4,2 К. Сравнение спектров, записанных до и после взрывного повышения давления, показывало, что интенсивность широких линий D-атомов не изменялась, в то время как интенсивность узких линий атомов водорода уменьшалась на десятки процентов. Соответствующие узкие линии атомов дейтерия исчезали.

На рисунке 2.11 представлены спектры ЭПР атомов H и D, полученные при осаждении образца в течение 1 часа при условии увеличенного по интенсивности радиочастотного разряда и отсутствии потока газа через матричный канал. Параметры разряда: $\tau_{disch} = 45$ мкс, $T_{disch} = 500$ мкс, поток газа через разряд – 1,9 ммоль/час. Температура подложки при осаждении поддерживалась равной 1,4 К, а спектры записаны при 4,2 К. Малая СВЧ мощность в резонаторе, 0,02 мкВт, была использована при записи спектров на рисунках 2.11(a) и 2.11(b), для того, чтобы избежать насыщения широких линий дейтерия.

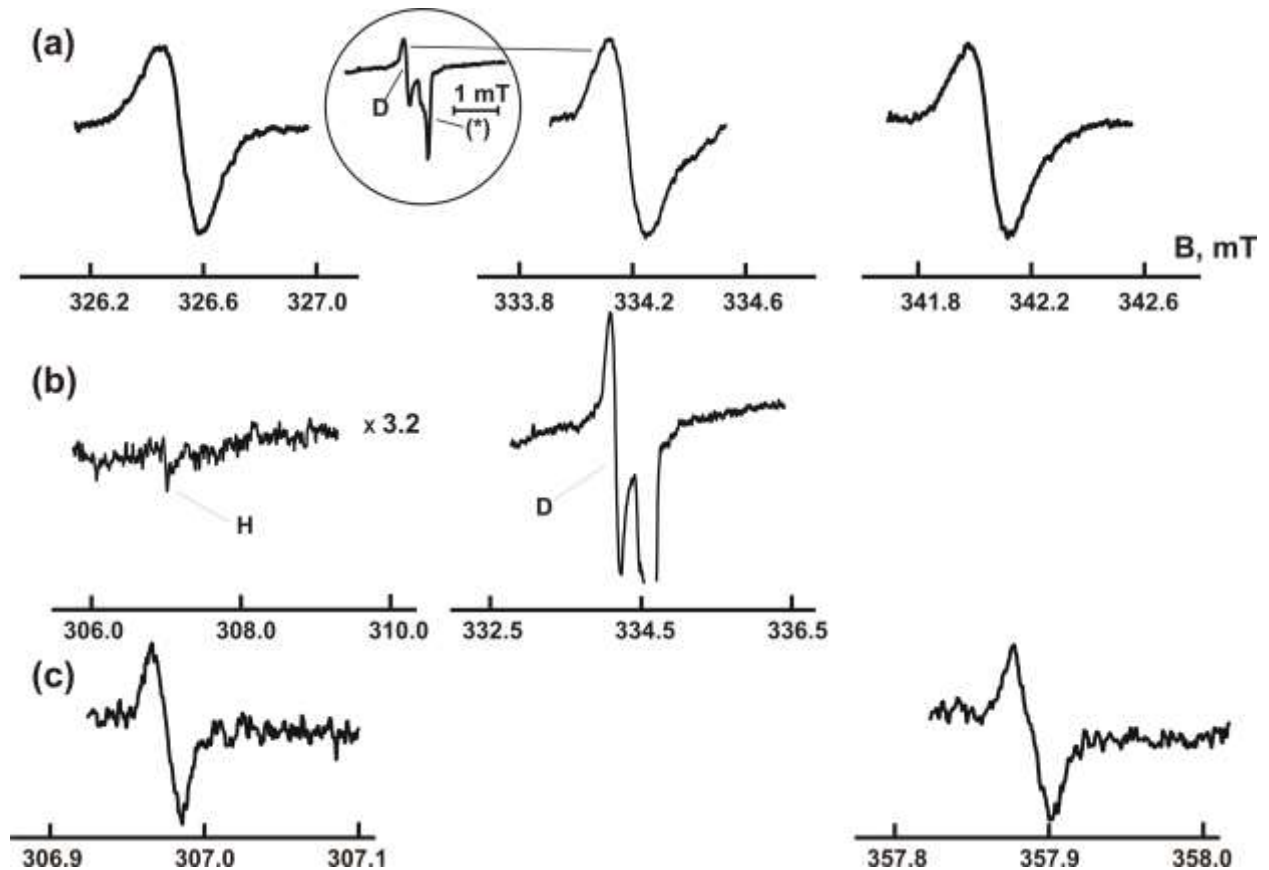


Рисунок 2.11. Спектры ЭПР атомов H и D в твердом D_2 . На рисунке показаны триплет широких линий D-атомов и дублет узких линий H-атомов. Время осаждения образца – 1 час.

Использовалась увеличенная интенсивность разряда в газообразном D_2 . Дополнительный поток газа по матричному каналу не подавался. Температура подложки при осаждении, $T_{dep} = 1,4$ К. Температура подложки при записи спектров, $T_{rec} = 4,2$ К. Резонансная частота спектрометра, $f_{рез}$

= 9369,60 МГц. (a) – три сверхтонкие компоненты D-атомов; на вставке показана центральная часть спектра, содержащая ЭПР переход центра в кварцевом стекле, отмеченный звездочкой, (*). (b) – центральная линия спектра D-атомов сравнивается с низкопольной линией H-атомов. (c) – сверхтонкие переходы атомарного водорода, записанные с малой разверткой магнитного поля.

Дублет водорода, рисунок 2.11(c), записан при СВЧ-мощности 0,06 мкВт. Скорость развертки магнитного поля: рисунок 2.11(a), 4,9 Гс/мин (10,6 Гс/мин для спектра, изображенного на вставке), рисунок 2.11(b), 10,6 Гс/мин, рисунок 2.11(c), 1,4 Гс/мин. Амплитуда модуляции магнитного поля: рисунки 2.11(a) и 2.11(b), 0,16 Гс, рисунок 2.11(c), 0,08 Гс. Вставка на рисунке 2.11(a), отмеченная звездочкой, представляет линию ЭПР-активных центров в кварцевой подложке. Центр записан в условиях быстрого адиабатического прохождения. Его сигнал увеличивается по интенсивности под действием ВУФ-излучения разряда. В условиях быстрого прохождения интенсивный сигнал кварца, накладываясь на центральную колоколообразную линию D-атомов, сильно затрудняет ее наблюдение. Представленный спектр H-атомов, рисунок 2.11(c), обнаруживает только узкие линии. Малая интенсивность этих линий связана с быстрой разверткой поля через линию. Разумно предположить, что «правильная» форма линий D-атомов на рисунке 2.11 связана с большей концентрацией атомов в образце по сравнению с экспериментом, результат которого представлен на рисунке 2.9. Большая концентрация атомов приводит к меньшему времени спин-решеточной релаксации, T_1 . Ширина резонансных линий D-атомов на рисунке 2.11(a) равна 1,42(5) Гс. Если просуммировать все данные при 4,2 К по ширинам узких линий H-атомов в наших экспериментах, то упоминавшаяся величина 0,17 Гс является нижней границей разброса средних значений для разных образцов, для которого имеем 0,17 – 0,21 Гс. По-видимому, этот разброс связан с небольшой вариацией решеточных параметров образцов быстросконденсированного дейтерия, испытывающего значительное напряжение.

В более ранних опытах (раздел 3.3) по атомам азота, матрично-изолированным в N_2 , для получения образца использовалась газовая смесь N_2 -He с концентрацией молекулярного азота, изменявшейся в пределах $[N_2]:[He+N_2] = 0.07 - 100\%$. Эта смесь пропусклась через зону импульсного радиочастотного разряда. Продукты газового разряда осаждались на подложке, поддерживаемой при температуре ниже 4,2 К за счет откачки паров жидкого гелия из криостата. Температура гелия, оцениваемая по давлению пара в гелиевой ванне, составляла около 2К, а оценка температуры подложки при осаждении давала $T_{dep} \approx 2.5$ К. Избыточный нагрев был связан с довольно большим давлением газообразного гелия в резонаторе вследствие невозможности его адсорбции в больших количествах на низкотемпературной поверхности. Было обнаружено, что концентрация атомов азота значительно увеличивается при уменьшении концентрации N_2 в газовой смеси. В описываемом в данном разделе исследовании [A4] применена та же

методика для получения больших концентраций атомов H и D. Была использована газовая смесь D_2/He с разбавлением $[D_2]:[D_2+He] = 1:100$. Смесь пропусклась через разряд с параметрами $\tau_{disch} = 45$ мкс и $T_{disch} = 400$ мкс. Использовался только разрядный канал при потоке через него равном 1,5 ммоль/час. На рисунке 2.12 представлены спектры ЭПР атомов H и D, полученные после осаждения длительностью 1,3 часа на подложку при низкой температуре.

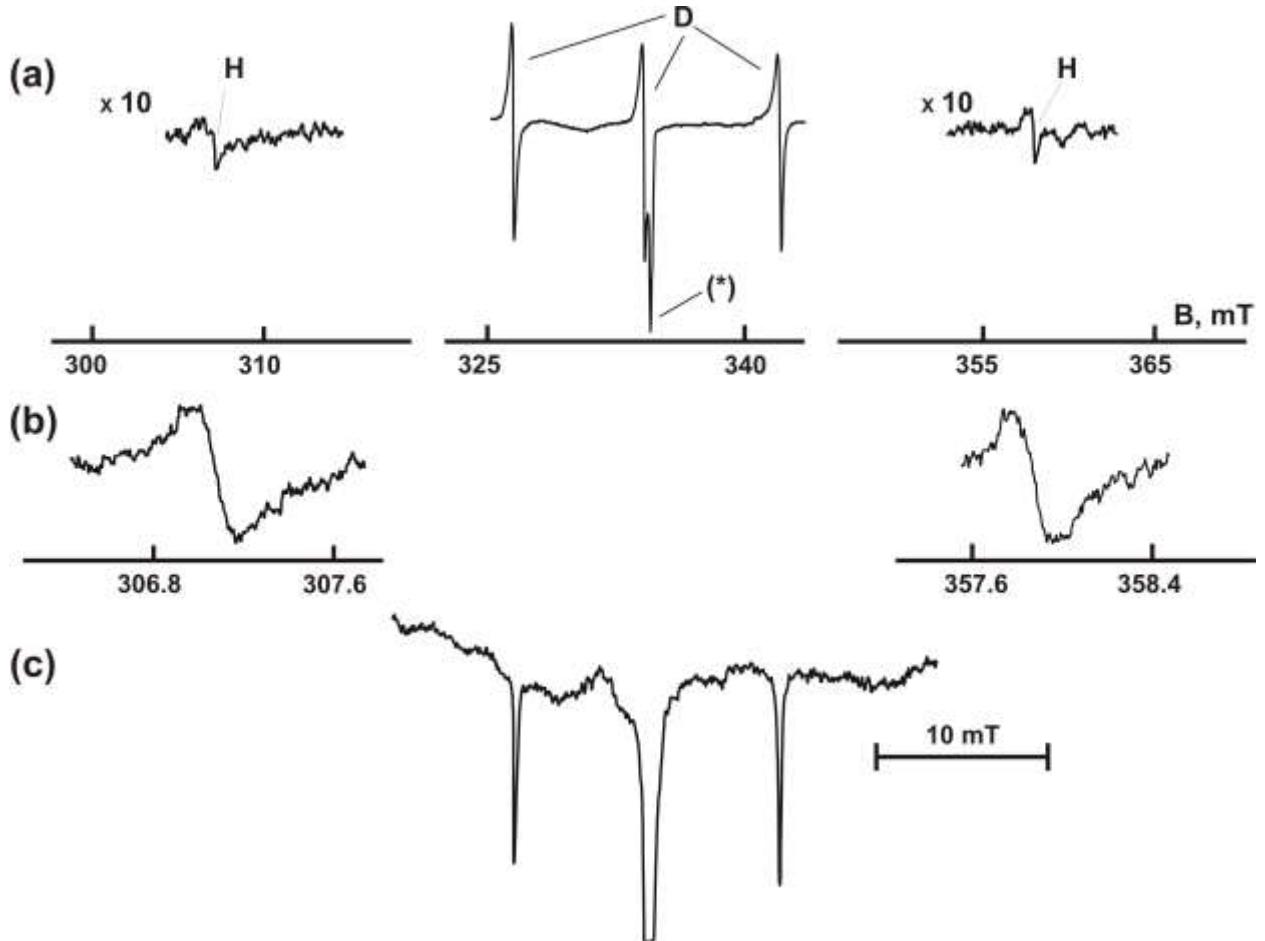


Рисунок 2.12. Спектры ЭПР H и D-атомов в твердом D_2 . Оба мультиплета образованы широкими линиями. Спектры *a* и *b* получены с использованием газовой смеси $[D_2]:[D_2+He] = 1:100$, пропущенной через импульсный разряд. Газ по матричному каналу не подавался. Температуры: $T_{dep} \approx 2,5$ K, $T_{rec} = 4,2$ K (спектр *a*), $T_{rec} = 1,3$ K (спектр *b*). Резонансная частота спектрометра, $f_{рез} = 9369,60$ МГц. (*a*) – триплет D-атомов и дублет H-атомов, записанные при большой развертке магнитного поля; усиление при записи H-атомов увеличено в 10 раз; ЭПР-центр в кварцевом стекле отмечен звездочкой, (*). (*b*) – дублет атомарного водорода, записанный при малой развертке магнитного поля. Спектр (*c*) колоколообразных линий D-атомов получен в эксперименте с чистым D_2 и применением двух каналов подачи газа: разрядного и матричного. Температура подложки при осаждении, $T_{dep} \approx 1,3$ K. Температура образца при записи спектра $T_{rec} = 1,3$ K. Центральная компонента дейтерия наложена на сигнал кварцевого центра.

Спектр на рисунке 2.12(a) записан при 4,2 К и СВЧ-мощности 0,06 мкВт. Он представляет собой три интенсивные сверхтонкие линии атомарного дейтерия «правильной» формы первой производной линии поглощения. Скорость развертки магнитного поля - 84 Гс/мин, а амплитуда модуляции – 0,2 Гс. Центральный переход наложен на сигнал кварца, обозначенный звездочкой. Также представлен дублет широких линий атомарного водорода.

Рисунок 2.12(b) демонстрирует в деталях дублет H-атомов, записанный при температуре подложки 1,3 К. Скорость развертки магнитного поля – 9,1 Гс/мин. Усиление увеличено в 10 раз. Остальные параметры остались неизменными. Для сравнения результатов на рисунке 2.12(c) представлен спектр колоколообразных сверхтонких компонент D-атомов, зарегистрированный в эксперименте с чистым дейтерием. Параметры спектра широких линий атомов водо-

рода следующие: $A_H = 1417,04(38)$ МГц, $g_H = 2,00224(12)$, $\left(\frac{\Delta A}{A_{free}}\right)_H = -0.237(27)\%$. Эти пара-

метры близки к результатам, которые опубликовали Джен с соавторами [138] для H в H₂: $A_H = 1417,11(20)$ МГц, $g_H = 2,00230(8)$. Ширина линий атомов водорода, рисунок 2.25(b), усредненная по нескольким экспериментам, равна $\Delta H_{ms} = 1,90(16)$ Гс при СВЧ-мощности 0,06 мкВт. Соответствующая величина для спектра D-атомов есть $\Delta H_{ms} = 1,69(7)$ Гс при СВЧ-мощности 0,15 мкВт. В экспериментах с чистым D₂ и «правильной» формой линии ширина линий оказывается в диапазоне 1,17 – 1,45 Гс, демонстрируя небольшое отклонение от опыта к опыту. Отклонение связано, по-видимому, с некоторым отличием в качестве быстросконденсированного образца, что, в свою очередь, связано с условиями его роста. Ширина линии не зависит от СВЧ-мощности, а амплитуда показывает довольно быстрое насыщение – уже при мощности 0,1 – 0,2 мкВт. Спектры, полученные в экспериментах D₂-He это уже совсем «другая история»! Во-первых, эти спектры обнаруживают дублет широких линий H-атомов, рисунок 2.12, не появляющийся в экспериментах с чистым дейтерием, рисунки 2.9 – 2.11. Во-вторых, в D₂-He экспериментах не наблюдаются ни спектр узких линий водорода, ни спектр узких линий дейтерия. В работе [A4] этот эффект связывается с относительно высокой температурой подложки при осаждении в D₂-He экспериментах. Зарегистрированные спектры дают несколько более широкие линии D-атомов в сравнении с опытами с чистым D₂. Также отличается и поведение в отношении насыщения, рисунок 2.13(a). Амплитуда демонстрирует насыщение при много большей СВЧ-мощности: 9-16 мкВт, а ширина линии увеличивается с увеличением СВЧ-мощности. Это же справедливо и в отношении спектра H-атомов. Для подгонки экспериментальных данных по насыщению линий, левый рисунок 2.13(a), использовано трехпараметрическое соотношение [150, 151]:

$$A = \frac{P_1 H_1}{\left(1 + H_1^2 / P_2\right)^{P_3}}. \quad (2.33)$$

Здесь, H_1 – амплитуда резонансного СВЧ магнитного поля, P_1, P_2, P_3 – подгоночные параметры. Величина P_1 пропорциональна коэффициенту усиления усилительного тракта спектрометра, P_3 – параметр, учитывающий форму линии спектра: $P_3 = 3/2$ для однородно уширенной первой производной линии поглощения, $P_3 = 1$ для линии поглощения (производная нулевого порядка), $P_3 = 1/2$ для полностью неоднородно уширенной первой производной линии поглощения. P_2 – параметр насыщения, обратно пропорциональный времени спин-решеточной релаксации, T_1 , и времени спин-спиновой релаксации, T_2 . Значение амплитуды СВЧ поля, соответствующее максимуму кривой поглощения, вычисляется как:

$$H_{1\max} = \frac{P_2}{2P_3 - 1}. \quad (2.34)$$

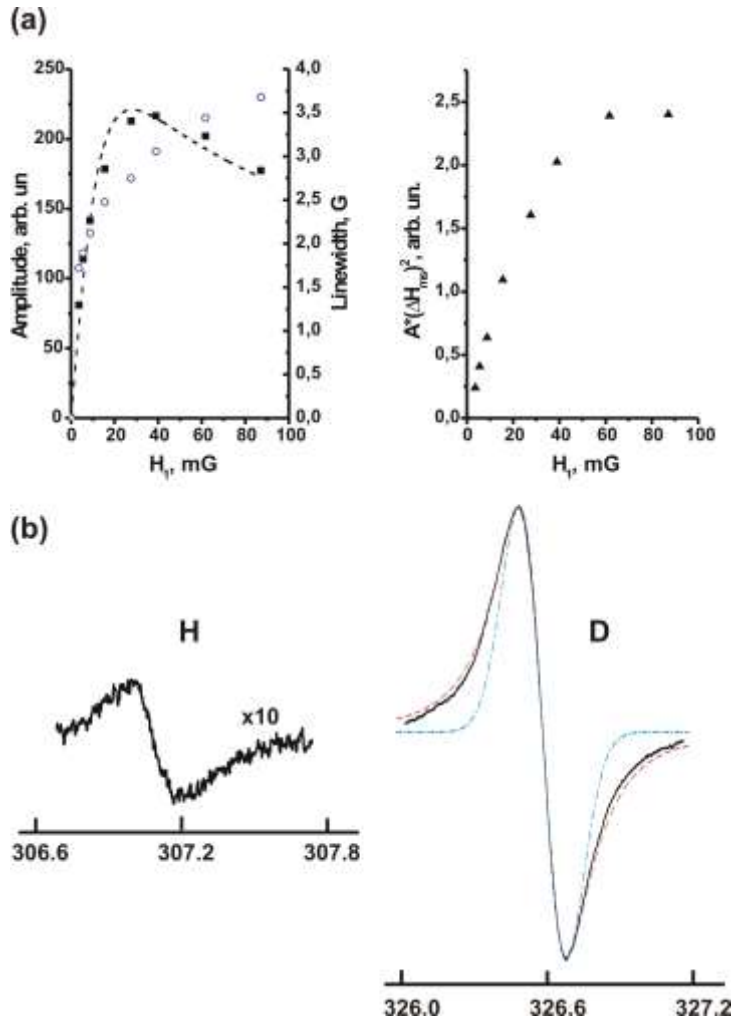
Подгоночная кривая, приведенная на рисунке 2.26(а), вычислена при $P_3 = 0,7$, $P_1 = 18,91138$, $P_2 = 315,29221$. Значения параметров получены по методу наименьших квадратов. В результате имеем, $H_{1\max} = 28$ мГс. Величина T_1 может быть оценена с применением соотношения [152]:

$$T_1 = \frac{1,97 \cdot 10^{-7} \cdot \Delta H_{ms}}{g H_1^2}. \quad (2.35)$$

При $\Delta H_{ms} = 1,5$ Гс и оценке $H_{1\max}$, приведенной выше, получаем $T_1 = 1,9 \cdot 10^{-4}$ с.

На рисунке 2.13(б) представлены низкочастотные компоненты спектров Н- и D-атомов. Оценка отношения интенсивности сигналов для Н и D дает $[D]/[H] \approx 58$. Отношение амплитуд, $\frac{A_D}{A_H} = \frac{2 [D]}{3 [H]}$, усредненное по серии D₂-He экспериментов равно 37(4). Форма экспериментальной линии близка к лоренцевой, что следует из правого рисунка 2.13(б). На рисунке сравнивается экспериментальная резонансная кривая с расчетными кривыми лоренцевой и гауссовой форм. Следует отметить, что в экспериментах с чистым D₂, рисунок 2.12, резонансные линии D-атомов имеют форму, промежуточную между лоренцевой и гауссовой. Мы полагаем, что увеличение скорости релаксации электронных спиновых состояний атомов D и H, а также лоренцева форма линии связаны со значительно большей концентрацией атомной компоненты в образцах, полученных в D₂-He экспериментах по сравнению с опытами с чистым D₂. Концентрация может быть грубо оценена из измерения ширины линий. Частично уширение линий связано со суперсверхтонким взаимодействием между спином неспаренного электрона атома водорода и ядерными спинами матричных молекул D₂. Это взаимодействие обеспечивает вклад гауссовой компоненты в форму резонансной линии и отвечает за уширение величиной $(\Delta H)_{Gms} = 0,9$ Гс (см. обсуждение в последующих пунктах данного раздела 2.4). Диполь-дипольное взаимо-

действие между электронными спинами D-атомов дает лоренцевый вклад в ширину линии, $(\Delta H)_L$. В том случае, когда имеет место одновременное действие гауссова и лоренцева механизмов уширения, ширина линии может быть рассчитана как: $(\Delta H)^2 = (\Delta H)_G^2 + (\Delta H)_L^2$ [153]. Основываясь на экспериментальной ширине линии 1,5 Гс и на расчетном значении суперсверхтонкого уширения 0,9 Гс, мы получаем оценку лоренцевой ширины $(\Delta H)_L = 0,96$ Гс. Концентрация D-атомов в решетке твердого D_2 связана с дипольной шириной линии следующим образом [147]: $n = 2,7 \cdot 10^{19} (\Delta H)_L \text{ см}^{-3}$.



(a) – насыщение низкопольной компоненты спектра D-атомов; левый рисунок – амплитуда сверхтонкой компоненты (черные закрашенные квадраты) и ширина линии (синие окружности) отложены в зависимости от амплитуды резонансного магнитного поля, H_1 ; правый рисунок – произведение амплитуды сверхтонкой компоненты, A , и квадраты ширины линии, $(\Delta H_{ms})^2$, как функция H_1 . (b) – низкопольные компоненты дублета H-атомов и триплета D-атомов; $f_{рез} = 9371,88$ МГц, амплитуда модуляции магнитного поля – 0,2 Гс, $H_1 = 15$ мГс, скорость развертки магнитного поля – 9,5 Гс/мин; левый рисунок – сверхтонкая компонента H-атомов, записанная с десятикратным усилением по отношению к записи спектра D-атомов; правый рисунок – экспериментальная сверхтонкая компонента D-атомов (черная сплошная кривая) сравнивается с расчетными резонансными линиями лоренцевой формы (красная пунктирная кривая) и гауссовой формы (синяя штрих-пунктирная кривая).

Рисунок 2.13. Спектры ЭПР атомов H и D, зарегистрированные в D_2 :He эксперименте. Оба мультиплета состоят из широких линий. Образец получен с использованием газовой смеси $[D_2]:[D_2+He] = 1:100$, пропущенной через импульсный разряд. Газовый поток по матричному каналу не подавался. Температуры: $T_{dep} \approx 2,5$ К, $T_{rec} = 1,3$ К.

Тогда, мы находим следующую оценку для концентрации - $n \approx 2,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Можно предположить, что это значение является верхней оценкой, поскольку даже в экспериментах с чистым дейтерием профиль линии является промежуточным между лоренцевым и гауссовым. В экспериментах, в которых были получены колоколообразные резонансные линии, поток молекулярного D_2 к подложке был на два порядка больше, чем поток в D_2 -He опытах. Далее будет показано, что колоколообразная форма резонансных линий соответствует времени T_1 порядка нескольких секунд. Поскольку процедура двойного интегрирования экспериментальных линий, проведенная для резонансов «правильной» формы, обнаруживает одинаковое по порядку количество атомов D в двух сериях экспериментов (с чистым D_2 и со смесями D_2 -He), то концентрация атомной компоненты в опытах D_2 -He оказывается на два порядка больше. Так как величина $1/T_1$ пропорциональна квадрату концентрации [153], то ожидаемое значение T_1 в экспериментах со спектрами колоколообразных линий должно превышать на четыре порядка полученное выше значение $T_1 = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ для D-атомов в D_2 -He экспериментах. В результате мы приходим к оценке T_1 в несколько секунд, что согласуется с экспериментальными результатами. Соответствующая концентрация атомной компоненты оказывается порядка 10^{17} см^{-3} .

Рисунок 2.14 демонстрирует анализ насыщения и ширины линии спектра узких Н-центров, полученных в экспериментах с чистым D_2 . Температура подложки при осаждении равна 1,3 К, а спектр записан при 4,2 К. Данные по насыщению были аппроксимированы черной сплошной кривой на рисунке 2.14(a) с использованием трехпараметрического выражения (2.33).

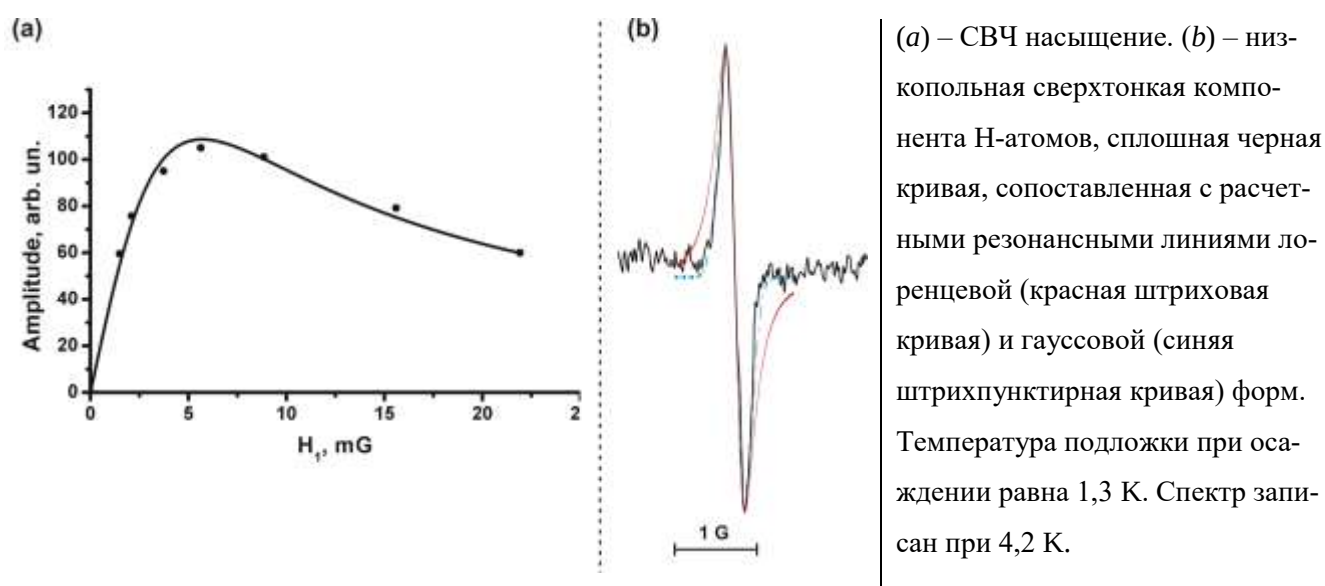
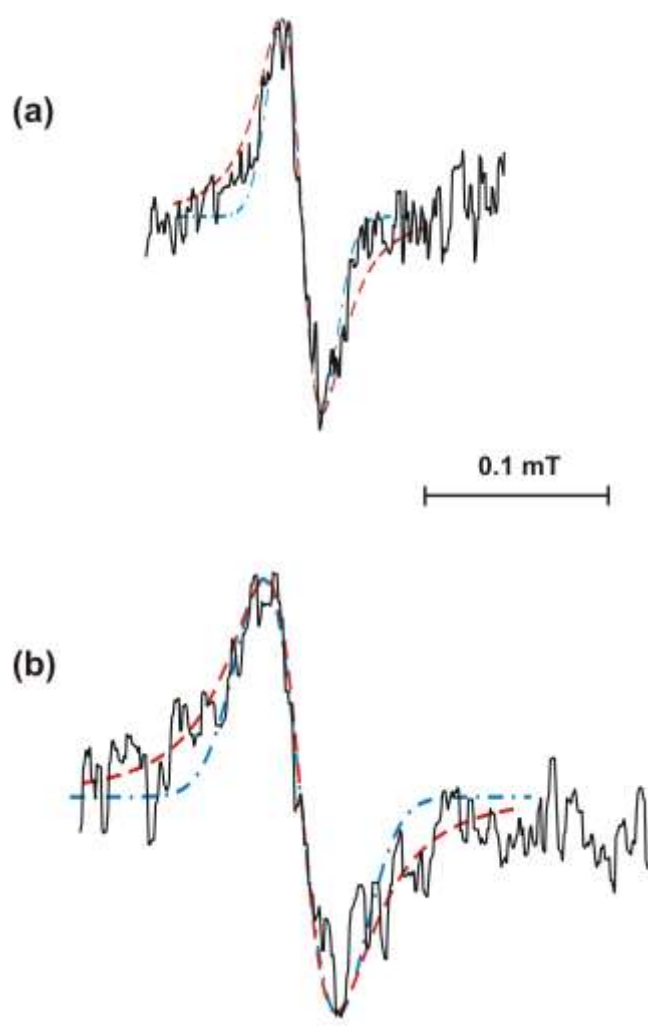


Рисунок 2.14. Спектр ЭПР узких линий атомов Н в твердом D_2 . Чистый D_2 подавался как по матричному, так и по разрядному каналам.

Получены следующие значения параметров: $P_1 = 39,54607$, $P_2 = 25,97604$, $P_3 = 0,9$. Значение СВЧ магнитного поля в максимуме кривой насыщения оценено по (2.34): $H_{1max} = 5,7$ мГс. Величина T_1 , полученная из соотношения (2.35), равна $5 \cdot 10^{-4}$ с. На рисунке 2.14(b) сравниваются форма экспериментальной линии (сплошная черная кривая) с расчетными резонансами лоренцевой (красная штриховая кривая) и гауссовой (синяя штрихпунктирная кривая) форм. Хотя в настоящих экспериментах и не проводилось тщательное исследование температурных изменений ширины и формы узких линий, некоторые предварительные выводы могут быть сделаны из рассмотрения спектров, представленных на рисунке 2.15. Из рисунка видно небольшое дополнительное уширение линии и сдвиг ее формы от гауссовой к лоренцевой при уменьшении температуры образца от 4,2 К до 1,3 К.



$T_{dep} = 1,3$ К. Спектр записан при $T_{rec} = 4,2$ К, (a), и 1,3 К, (b). Параметры записи следующие: СВЧ мощность – 0,06 мкВт, скорость развертки магнитного поля – 4,5 Гс/мин, амплитуда модуляции магнитного поля – 0,08 Гс. Экспериментальный спектр, сплошные черные кривые, сравнивается с расчетными резонансными линиями лоренцевой (красная штриховая кривая) и гауссовой (синяя штрих-пунктирная кривая) форм.

Рисунок 2.15. Низкопольная компонента спектров узких линий атомов водорода, полученных в опыте с чистым D_2 .

2.4.3. Обсуждение результатов. Константа сверхтонкой структуры

Величина относительного матричного сдвига константы СТС зависит как от рода матрицы, так и от места захвата атома водорода. Воспользуемся полуэмпирической теорией Адриана [100]. В предыдущих разделах были рассмотрены отличительные черты этого подхода и использованы его результаты. Поскольку парные взаимодействия в твердых газах слабые, матричный сдвиг константы СТС вычисляется в пренебрежении взаимодействия матричных частиц между собой, а вклады взаимодействий «матричная частица – атом Н(Д)» считаются аддитивными. В рассмотрение принимаются только ближайшие соседи. В таблице 2.3 представлены относительные матричные сдвиги атомов водорода, захваченных в замещающих положениях различных твердых газов.

Таблица 2.3. Поляризуемости, α , матричных частиц, расстояния до ближайших соседей, R_0 , и относительный матричный сдвиг константы СТС для атомов водорода, захваченных в замещающем положении в различных матрицах. Здесь, $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ есть борковский радиус.

Матрица	R_0, a_0	α, a_0^3	$\Delta A/A_{free}, \%$	Ссылки
Хе	8.19	27.06	-1.09	[86]
Kr	7.55	16.74	-0.59	[86]
Ar	7.09	11.08	-0.47	[149]
Ne	5.96	2.68	-0.13	[149]
H ₂	7.11	5.18	-0.23	[138]
N ₂	7.54	11.74	-0.36	[A2]

В таблице также представлены поляризуемости частиц, α , и расстояния до ближайших соседей в неискаженной решетке, R_0 . Из таблицы следует, что как α , так и (что более важно для обсуждения результатов эксперимента) R_0 оказывают влияние на матричный сдвиг. Например, несмотря на очень близкие значения поляризуемостей атомов Ar и молекул N₂, матричные сдвиги

$\left(\frac{\Delta A}{A_{free}}\right)^{Ar}$ и $\left(\frac{\Delta A}{A_{free}}\right)^{N_2}$ различаются значительно вследствие того, что энергия взаимодействия

M(Ar,N₂)-H, будучи пропорциональна α , гораздо больше зависит от расстояния, поскольку обратно пропорциональна шестой степени R_0 . Таким образом, на примере этих двух матриц мы видим «работу» параметра R_0 «в чистом виде». Опираясь на данные таблицы 2.3, нетрудно убе-

диться в том, что соотношение $\frac{\left(\frac{\Delta A}{A_{free}}\right)^{N_2}}{\left(\frac{\Delta A}{A_{free}}\right)^{Ar}} = \frac{\alpha_{N_2}}{\alpha_{Ar}} \left(\frac{R_0^{Ar}}{R_0^{N_2}}\right)^6$ выполняется с хорошей точностью. Ос-

новываясь на данных работы [100] и представленных экспериментальных результатах [A4], получаем оценку расстояния до ближайших к захваченным атомам H (D) матричных молекул D₂. В результате спектр широких линий дает $(R_0)_1 \approx 7,5 a_0$, а спектр узких линий - $(R_0)_2 \approx 8,5 a_0$. Здесь a_0 – боровский радиус. Для неискаженной решетки твердого D₂ R_0 , в случае замещающего положения атома, есть $6.8 a_0$ [103]. Сравнивая R_0 с $(R_0)_1$ и $(R_0)_2$, мы приходим к выводу о том, что атомы D, обуславливающие спектр 1, захвачены в замещающем положении. В таком случае большее значение, даваемое величиной $(R_0)_2$, означает то, что примесные атомы, обуславливающие спектр узких линий, испытывают значительно меньшее взаимодействие с матричным окружением и, следовательно, захвачены в нарушениях плотноупакованной кристаллической решетки поликристаллического D₂. Отметим, что константа СТС, соответствующая спектрам широких линий атомов D и H, согласуется с величиной, измеренной для D в D₂ Дженом и другими [138] и Бернардом и соавторами [16].

Далее мы обсудим другие отличительные особенности спектров ЭПР атомов H и D, которые подтверждают выдвинутые выше предположения о местах захвата этих примесных атомов в твердом D₂.

2.4.4. Обсуждение результатов. Насыщение и время спин-решеточной релаксации

Если обратиться к насыщению и времени спин-решеточной релаксации, то наиболее значительное отличие между спектрами широких и узких линий атомов D (H) наблюдается в экспериментах с малой концентрацией атомной компоненты. В этих экспериментах спектр ЭПР широких линий атомов D состоит из колоколообразных резонансов, в то время как спектр узких линий этих атомов демонстрирует «правильную» форму первой производной.

При малой амплитуде модуляции поля, H_m , широкие линии имеют форму кривой поглощения, хотя спектрометр ЭПР настроен на запись первой производной поглощения. Это есть так называемый эффект быстрого прохождения. Исследование линий показало следующее. При постоянных скорости развертки магнитного поля, $\frac{dH_0}{dt}$, и СВЧ-мощности, подаваемой в резонатор, т. е. амплитуде, H_1 , резонансного магнитного поля, форма широкой линии меняется при увеличении H_m , имея тенденцию к профилю первой производной кривой поглощения. Т. е. линия становится «правильной». Спектр на рисунке 2.10, записанный при умеренных значениях H_m , демонстрирует такое неполное «исправление» формы. Эксперименты с изменением H_1 и $\frac{dH_0}{dt}$ показали следующее: чем больше эти величины, тем большее значение H_m требуется для «исправления» формы линии. В модели невзаимодействующих спиновых пакетов такой эффект

известен как переход от быстрого умеренно неадиабатического прохождения (большие H_1 и $\frac{dH_0}{dt}$ при малом H_m) к режиму быстрого экстремально неадиабатического прохождения (малые H_1 и $\frac{dH_0}{dt}$ при большом H_m). Для первой производной дисперсии эффект «выпрямления» формы линии рассмотрен Бугай [154]. Он также следует из теоретического рассмотрения эффектов прохождения в парамагнитном резонансе, предпринятым Вегером [155], и соответствует переходу от «случая 11» к «случаям 9 и 10» в его обозначениях. Основываясь на наших экспериментальных данных и модели невзаимодействующих спинов, получим некоторые численные оценки.

Типичное значение амплитуды резонансного СВЧ-магнитного поля составляет в наших экспериментах с быстронасыщающимися сигналами ~ 1 мГс; циклическая частота модуляции магнитного поля, $\omega_m = 6 \cdot 10^5$ рад/с; скорость развертки, $\frac{dH_0}{dt} \approx 0.1$ Гс/с. Если ширина спинового пакета порядка H_1 (невзаимодействующие спины и неоднородно уширенные линии), то мы имеем в эксперименте дело с практически мгновенным прохождением. В этом случае мера неадиабатичности, $\frac{\gamma_e H_1^2}{\omega_m H_m} \approx 4 \cdot 10^{-4}$, оказывается меньше единицы. Для практически мгновенного прохождения вектор намагниченности не следует за эффективным магнитным полем во вращающейся системе координат и остается параллельным внешнему магнитному полю. Как и при медленном прохождении, компонента поглощения (действительная компонента) микроволновой восприимчивости находится в фазе с синусоидальным модулирующим полем, будучи также синусоидальной. Это означает, что на выходе фазового детектора в нашем эксперименте будет сигнал, пропорциональный первой производной линии поглощения в условиях медленного прохождения. Таким образом, форма «линии поглощения», полученная в эксперименте, означает, что при определенных параметрах записи, некоторые спиновые пакеты проходятся адиабатически. Это позволяет оценить ширину спинового пакета, $\Delta H_{sp}: \frac{\Delta H_{sp}}{\omega_m H_m} \gamma_e H_1 \sim 1$, что дает $\Delta H_{sp} \sim 1$ Г. Сравнивая полученную оценку для ΔH_{sp} с экспериментальной шириной линии на полувысоте, 1,4 Гс, мы приходим к выводу о том, что в значительной степени линии спектра 1 для D в D₂ являются однородно уширенными.

Для того, чтобы соотнести центры, полученные нами, с результатами других авторов, рассмотрим опубликованные данные по времени релаксации и форме линии, отражающие природу уширения.

Записывая первую производную линии поглощения, Джен и соавторы [138] наблюдали колоколообразные линии D в D₂. Форма линии оказалась промежуточной между лоренцевой и гауссовой, т. е. отражала как однородное, так и неоднородное уширение.

Уолл и другие [141] также обнаружили колоколообразные линии D в D₂ для первой производной поглощения. Как и в настоящих экспериментах, форма линий «исправлялась» при увеличении амплитуды модулирующего магнитного поля.

Большое время спин-решеточной релаксации наблюдали Шарнофф и Паунд [136] для H и D, захваченных в матрице D₂. Для атомов водорода величина T_1 оказалась не менее 2 с, а для атомов дейтерия время T_1 было в диапазоне от 2 с до 220 мс в зависимости от концентрации атомов в матрице. Проанализировав насыщение ЭПР-спектра D-атомов, Шарнофф и Паунд пришли к выводу о том, что линии являются по большей части однородно уширенными.

Форма линий ЭПР D в D₂, измеренная Исковских и другими [140], была удовлетворительно описана сверткой гауссовой и лоренцевой линий. Отношение четвертого момента резонансной линии к квадрату второго момента оказалось $\frac{M_4}{3M_2^2} = 1,4$. Таким образом, и в этом случае замечен значительный вклад однородного уширения в форму линии.

Измерения Коллинза и других [143] показали время спин-решеточной релаксации $T_1 = 100$ мс в образцах D₂ с концентрацией атомной компоненты $\sim 10^{-4}$. Моделируя линии ЭПР с примесью как лоренцевой, так и гауссовой формы, авторы заключили, что доля лоренцевой компоненты довольно велика: 0.7 ± 0.3 . Более того, им не удалось «выжечь дырку», что является свидетельством преимущественно однородного уширения.

Большое время спин-решеточной релаксации для D и H-атомов опубликовали Цурута и другие [142]. Линии насыщались даже при столь малой СВЧ-мощности, как 0,1 мкВт.

Бернард и другие [16] измерили время спин-решеточной релаксации $3 \cdot 10^{-3}$ с для образцов D₂ с небольшой концентрацией атомов D.

Таким образом, из рассмотрения времени спин-решеточной релаксации и формы линии следует, что спектр 1 широких линий, рисунок 2.10, соответствует спектрам, зарегистрированным ранее в работах других авторов.

Учитывая «правильную» форму первой производной и оценку времени T_1 по кривой насыщения на рисунке 2.14, мы заключаем, что узкие линии спектров H- и D-атомов, рисунки 2.9 и 2.10, должны соответствовать центрам с временами релаксации значительно более короткими по сравнению с временами центров, обуславливающих одновременно регистрируемые широкие линии D-атомов. Ранее в разделе 2.4.2 «Экспериментальные результаты» приведена оценка T_1 , равная $5 \cdot 10^{-4}$ с. Из анализа формы линии на рисунке 2.14(b) следует, что узкая линия

при 4,2 К лучше описывается гауссовым профилем, чем лоренцевым. Следовательно, основной вклад в форму линии при 4,2 К вносит неоднородное уширение.

Перечисленные особенности подтверждают, что узкие линии соответствуют атомарным центрам водорода (дейтерия) нового типа, которые до этого не наблюдались. Этот вывод совпадает с выводом предыдущего раздела, который следует из анализа матричных сдвигов константы СТС.

2.4.5. Обсуждение результатов. Ширины линий

Два различных спектра ЭПР атомарного дейтерия, наблюдавшиеся в описываемом исследовании [А4], отличаются также один от другого по ширине линии, ΔH , на порядок. Разумно предположить, что детальное рассмотрение уширения линий атомов Н и D в D₂ даст существенную информацию (наряду с данными по константам СТС и временам спи-решеточной релаксации) о природе двух типов центров для Н и D в твердом D₂.

Вследствие того, что сверхтонкие линии симметричны и практически идентичны друг другу, уширение линий не может быть приписано захвату атомов в орбитально неэквивалентных местах в решетке. В таком случае величина ΔH определяется электрон-электронным взаимодействием между спинами захваченных атомов и электрон-ядерным взаимодействием электронных спинов атомов с магнитными моментами матричных молекул. Уширение, связанное с электрон-электронным взаимодействием, пропорционально первой степени концентрации атомов: $\Delta H \sim n$. Это соотношение применимо при $n < 1\%$. Хотя в настоящих экспериментах атомная концентрация и не измерялась, большое значение времени спин-решеточной релаксации в экспериментах с чистым D₂ означает достаточно малую концентрацию, не вносящую заметный вклад в уширение линий. В таком случае, при анализе ширины линий в экспериментах с чистым D₂ мы будем принимать в рассмотрение только электрон-ядерное взаимодействие между захваченным атомом и молекулами матрицы. Далее будет показано, что этот механизм действительно дает значительный вклад в уширение линии.

Термодинамическое равновесие при гелиевых температурах означает, что практически все, за исключением доли процента, молекулы твердого D₂ находится в ортосостояниях с угловым вращательным моментом, равным нулю. При этом одна молекула из шести немагнитна и обладает ядерным спином $I_{D_2} = 0$. Остальные молекулы имеют $I_{D_2} = 2$. Вследствие большого различия в энергиях между соседними вращательными уровнями и слабого магнитного взаимодействия между матричными молекулами требуется длительное время (несколько часов) для установления термодинамического равновесия, т. е. для конверсии пара-молекул, сконденсированных из газовой фазы ($T_{gas} = 77$ К), в ортосостояние. Однако, присутствие парамагнитной примеси сильно ускоряет процесс пара-орто конверсии. В качестве примера, можно обратиться

к экспериментальной оценке скорости конверсии из ортоасостояния в парасостояние для молекулы H_2 , находящейся вблизи атома азота, захваченного в твердом H_2 [156]. Время жизни орто- H_2 в отношении перехода в парасостояние оказывается около 4 с [156]. Также наблюдалась орто-пара конверсия в твердом H_2 , стимулированная примесными Н-атомами, и ее скорость была оценена Шевцовым и другими [137] и Кумадой и соавторами [157] в исследованиях с применением методов ЭПР и ДЭЯР. Таким образом, для матричных молекул, находящихся вблизи D-атома, термодинамическое равновесие в отношении вращательных и ядерных спиновых состояний устанавливается в твердом D_2 в течение нескольких секунд. Это позволяет нам использовать приведенное выше распределение молекул по ядерным спиновым состояниям.

Электрон-ядерное спиновое взаимодействие описывается двумя компонентами: изотропной и анизотропной. Изотропная компонента имеет отношение к контактному взаимодействию между неспаренным электронным спином и ядрами соседних молекул. Уширение линий Н и D в твердом водороде, связанное с этим взаимодействием было впервые оценено Миязаки и коллегами [158]. Более детальное рассмотрение и вычисление представлено работе [159]. Авторы получили $\Delta H_{ms} = 0,34$ Гс для замещающего положения атома. Вследствие практического совпадения электронных волновых функций дейтерия и водорода, мы использовали этот результат для оценки изотропной составляющей уширения. Поскольку магнитный момент, μ_D , ядра D-атома составляет 0,31 от μ_H , а отношение $\frac{I_i + 1}{I_i}$ равно 2 для дейтерия и равно 3 для водорода, то ширина линии, не скорректированная на меньшее расстояние между ближайшими соседними молекулами в твердом D_2 по сравнению с H_2 , оценивается как

$\Delta H_{con} \approx 0,34 \cdot 0,31 \cdot \sqrt{\frac{2}{3} \cdot \frac{5}{6}} = 0,08$ Гс. В отличие от случая Н и D в твердом азоте [A2] контактное взаимодействие вносит небольшой вклад в ширину линий атомов D в D_2 .

Для оценки вклада анизотропного диполь-дипольного взаимодействия между неспаренным электроном и ядерными магнитными моментами молекул, мы воспользуемся формулой Ван-Флека для второго момента линии ЭПР парамагнитной частицы в жесткой решетке порошкового (поликристаллического) образца [152]

$$(M_2)_{dip} = \frac{5}{6} \cdot \frac{4}{15} (g_I \mu_0)^2 I(I+1) \sum \left(\frac{1}{r_{jk}} \right)^6 \quad (2.36)$$

Здесь I есть полный ядерный спиновый момент матричной молекулы, $g_I \mu_0 I$ есть ядерный магнитный момент молекулы, r_{jk} - вектор, проведенный от стабилизированного атома в j -м узле решетки, к молекуле в k -ом узле. Для гексагональной плоско упакованной структуры решеточ-

ная сумма в равенстве (2.36) равна в единицах R_0^6 14,455 [103]. В результате получаем $(\Delta H)_{dip} = 0,82$ Гс для дипольной компоненты ширины линии неподвижного атома в жесткой решетке. Результат согласуется с вычислениями диполь-дипольного уширения, представленными в литературе [136, 143]. Ранее было обнаружено, что поправка на относительное движение атома и матричной молекулы [159] увеличивает изотропное уширение в четыре раза. Очевидно, что подобная поправка для D-атома в D_2 также увеличит ширину линии. Однако, вычисления показывают, что это увеличение оказывается всего лишь около 10% от значения ширины линии для атома в жесткой решетке. При вычислении мы использовали парную корреляционную функцию [159] между H-атомом и молекулой H_2 . При этом атом был помещен в замещающее положение решетки твердого молекулярного водорода. Разумно предположить, что корреляционная функция для D и D_2 лишь немного отличается от той, которая представлена в работе [159]. Окончательно, теоретическая ширина линии для D в D_2 с учетом относительного движения центров масс атома и молекулы оказывается около 0,9 Гс.

Что касается междоузельных атомов в кристаллической решетке дейтерия, то есть два типа междоузельных положений в регулярной решетке: первое, большего объема, с шестью соседними молекулами (далее называемое как «первое междоузельное положение»), и второе с четырьмя ближайшими соседними молекулами («второе междоузельное положение»). Вычисление по приведенной выше процедуре даёт $(\Delta H)_{con} = 0,26$ Гс и $(\Delta H)_{dip} = 1,6$ Гс для первого междоузельного положения. Очевидно, ширина линии для второго междоузельного положения будет значительно больше экспериментальной величины.

Таким образом, расчет показывает, что ширина линий для спектра 1 атомов D в D_2 близка к оценкам для замещающего и первого междоузельного положений, в то время как линии спектра 2 для H и D атомов значительно уже, чем предсказывает проведенное теоретическое рассмотрение.

Отметим, что усредненное по нескольким экспериментам значение ширины, равное 1,3 Гс, лежит между двумя теоретическими оценками: для замещающего и для первого междоузельного положения. Рассмотренный механизм уширения линий приводит к гауссовому профилю. Выше было показано, однако, что линии в значительной степени уширены однородно. Хотя природа этого уширения дискутируется до настоящего времени, поправка в расчетное значение с учетом этого механизма уширения должна привести к уменьшению расхождения между экспериментальным значением, ΔH_{exp} , и оценкой для замещающего положения атомов, ΔH_{sub} , увеличивая в то же время различие между ΔH_{exp} и ΔH_{inter1} .

Из представленного выше анализа ширины линий следует также, что спектры узких линий, полученные в представленных экспериментах, не могут быть приписаны центрам, локализованным в регулярной решетке D₂.

2.4.6. Обсуждение результатов. Изотопный обмен

Сравнивая амплитуды A_D и A_H линий ЭПР атомов дейтерия и водорода, полученные в настоящей работе, мы с удивлением обнаруживаем, что в большинстве экспериментов, в которых зарегистрирован спектр узких линий атомов H, спектр узких линий D-атомов отсутствует.

Отношение амплитуд $\left(\frac{A_D}{A_H}\right)_{narr}$, полученное в опытах, в которых присутствуют оба мультиплета, оказывается около единицы. Для того, чтобы показать, что эти результаты заслуживают специального внимания, а также для дальнейшего продвижения в направлении понимания природы узких линий атомов H и D, мы исследуем атомный изотопный состав образцов твердых D₂-H₂ смесей с захваченными атомами. В экспериментах [A4] использовался газообразный дейтерий с примесью молекулярного водорода 0,15%. Если опираться на эту величину, то следует ожидать отношение амплитуд $\frac{A_D}{A_H} = \frac{99.85}{0.15} \cdot \frac{2}{3} = 444$, где коэффициент 2/3 отражает тот факт,

что спектр H-атомов состоит из двух сверхтонких компонент, в то время как спектр D-атомов – из трех компонент. Обозначим количества молекулярного водорода и дейтерия в газовой фазе $[H_2^0]$ и $[D_2^0]$, соответственно. Тогда ожидаемое отношение амплитуд сигналов ЭПР:

$$\frac{A_D}{A_H} = \frac{[D_2^0]}{[H_2^0]} \cdot \frac{2}{3} \quad (2.37)$$

Отклонение от отношения, рассчитываемого таким образом, впервые наблюдалось Уоллом и соавторами [141]. Для образца твердого D₂ с небольшой примесью молекулярного водорода было получено значение $\frac{A_D}{A_H}$, значительно меньшее рассчитанного в соответствии с выражением (2.37). Для объяснения результата авторы предположили существование перераспределения энергии, которое приводит при γ -облучении к преимущественному разрыву H-H связи по сравнению с D-D связью. Тот же эффект для отношения амплитуд наблюдали Солем и Ребка [160] в образцах твердого HD, подвергнутого рентгеновскому облучению. Вместо ожидаемого отношения 2/3 они обнаружили 1/10. Авторы не дали удовлетворительное объяснение эффекту. Позже изотопное отношение было измерено для твердых смесей D₂-H₂ с захваченными атомами, полученных как осаждением [146, 161], так и облучением [142]. В этих работах дано убедительное обоснование наблюдаемого эффекта, которое заключается в том, что $\frac{A_D}{A_H}$, меньшее

предсказываемого выражением (2.37), является следствием туннельной реакции отрыва атома водорода, $D + H_2 \rightarrow H + HD$, которая протекает даже при температурах жидкого гелия. Эта реакция экзотермическая в противоположность эндотермической реакции, $H + D_2 \rightarrow D + HD$, которая не идет при столь низких температурах.

Таким образом, вследствие наличия туннельной реакции, выражение (2.37) не применимо для сравнительного анализа интенсивностей линий атомарных компонент двух изотопов. Представленная ниже формула для отношения амплитуд линий ЭПР атомов H и D, захватываемых осаждением из газового разряда, учитывает туннельную реакцию отрыва атома водорода. Обозначим концентрацию молекулярного водорода в исходной газовой смеси посредством p_0 :

$p_0 = \frac{[H_2^0]}{[H_2^0] + [D_2^0]}$. Пусть $[H^0]$ и $[D^0]$ есть потоки атомов водорода и дейтерия из газового разряда. Поскольку константы диссоциации в разряде для двух изотопов равны, то

$p_0 = \frac{[H^0]}{[H^0] + [D^0]}$. Предположим, что скорость туннельной реакции, θ_{reac}^{-1} , значительно меньше

скорости роста образца, которая может быть оценена из времени, θ_{grow} , требуемого для создания двух последовательных монослоев кристалла при конденсации из газовой фазы. В случае такого соотношения скоростей туннельная реакция изотопного обмена протекает в твердой фазе. Если и степень диссоциации молекулярной компоненты в разряде и поверхностная плотность атомной компоненты малы, тогда в наших дальнейших вычислениях можно пренебречь процессами рекомбинации в газовой фазе и на поверхности. Через промежуток времени

$t \gg \theta_{reac}$ количество захваченных атомов дейтерия будет $[D_t] = [D^0] \cdot (1 - p_0)^{12} \cdot t$, где $(1 - p_0)^{12}$ есть вероятность присутствия молекулы водорода в ближайшем окружении замещающего D-атома. Количество захваченных атомов дается соотношением

$[H_t] = \left\{ [H^0] + [D^0] - [D^0] \cdot (1 - p_0)^{12} \right\} \cdot t$. Соответственно, выражение для отношения $[H_t]$ to $[D_t]$ принимает вид:

$$\frac{[H_t]}{[D_t]} = \frac{1 - (1 - p_0)^{13}}{(1 - p_0)^{13}}. \quad (2.38)$$

Зависимость отношения амплитуд линий ЭПР захваченных атомов H и D от концентрации молекулярного водорода в газовой фазе, близкая к выражению (2.38), была ранее обнаружена Ивлиевым и соавторами [161]. Они использовали два газовых потока, подаваемых к холодной подложке: поток атомов дейтерия и поток молекулярной смеси H_2 - D_2 . Полученный результат,

$\frac{[H_t]}{[D_t]} = \frac{1 - (1 - p_0)^{12}}{(1 - p_0)^{12}}$, совпадает с выражением (2.38) в предположении нулевого потока атомов водорода, $[H^0]$, к подложке.

Принимая во внимание концентрацию 0,15% молекулярного водорода в исходной газовой смеси в настоящих экспериментах, получаем из формулы (2.38) $\left(\frac{A_H}{A_D}\right)_{theor} = 0,029$. Экспериментальное значение этого отношения, полученное усреднением по нескольким D₂-He опытам, есть $\left(\frac{A_H}{A_D}\right)_{broad\ exp} = 0,027(3)$.

Рассмотрим спектры узких линий. Из опыта следует, что минимальное отношение $\left(\frac{A_H}{A_D}\right)_{nar}$ около единицы, в то время как максимальное значение, оцененное из отношения сигнал-шум в экспериментах, в которых не наблюдались узкие линии атомов дейтерия, превышает 3, оказываясь, таким образом, на три порядка больше отношения давлений молекулярных водорода и дейтерия, $\frac{[H_2^0]}{[D_2^0]}$, в исходной газовой смеси. Из всех механизмов, которые могли бы быть эффективны в отклонении измеренного значения $\left(\frac{A_H}{A_D}\right)_{nar}$ от $\frac{3}{2} \frac{[H_2^0]}{[D_2^0]}$, только реакция изотопного обмена увеличивает $\frac{A_H}{A_D}$. Таким образом, мы приходим к выводу, что четвертая отличительная черта (три других связаны с матричным сдвигом константы СТС, временем спин-решеточной релаксации, шириной линии) спектров узких линий заключается в том, что за эти резонансы ответственны атомы, которые с высокой вероятностью могут участвовать в реакции изотопного обмена.

На этом этапе поставим перед собой задачу определения природы нарушений кристаллической решетки, в которых происходит захват соответствующих атомов H и D. Мы постараемся выяснить являются ли эти нарушения одно-, двух- [137] или трехмерными дефектами. Для этого продолжим анализ эффективности реакции изотопного обмена для центров второго типа.

Предположим, что атомы локализованы в дефектном замещающем положении кристаллической решетки с ближайшими соседними молекулами матрицы, смещенными от стабилизированного атома. Тогда увеличение на 11% (приблизительная оценка, основанная на уменьшении абсолютной величины матричного сдвига константы СТС для спектров узких линий) радиуса первой координационной сферы сопровождается увеличением на 20% площади поверхности этой сферы и вхождением двух или трех матричных молекул в число ближайших соседей

захваченного атома. Допустим, что число ближайших соседей равно 15. Тогда соотношение

(2.38) принимает вид: $\frac{[H_t]}{[D_t]} = \frac{1 - (1 - p_0)^{16}}{(1 - p_0)^{16}}$, а для отношения амплитуд имеем:

$$\frac{A_H}{A_D} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1 - (1 - p_0)^{16}}{(1 - p_0)^{16}}. \text{ Подставляя } p_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}, \text{ получим } \frac{A_H}{A_D} = 3,6 \cdot 10^{-2}, \text{ что в 30-100 раз меньше}$$

экспериментального значения. Этот результат означает, что искомые структурные нарушения не являются трехмерными.

Обратившись к случаям одно- и двумерных дефектов, мы в дальнейшем увидим, что атомы Н и D, ответственные за спектры узких линий, обладают высокой подвижностью, что увеличивает число матричных молекул, доступных для участия в изотопном обмене с атомами, захваченными в одно- и двумерных дефектах. Экспериментальные данные позволяют оценить количество матричных молекул, m , образующих границу нарушений решетки подобного типа,

следующим образом. В общем случае выражение (2.38) имеет вид: $\frac{[H_t]}{[D_t]} = \frac{1 - (1 - p_0)^n}{(1 - p_0)^n}$, где ко-

личество «граничных» матричных молекул, $m = n - 1$. Полагая $\frac{1 - (1 - p_0)^n}{(1 - p_0)^n} > 1$ (минимальное из-

меренное значение $\frac{[H_t]}{[D_t]}$ около единицы), мы приходим к оценке $m > 460$. Для одномерного де-

фекта полученное количество «граничных» молекул предполагает длину дефекта около $120a$ (около $600 \text{ \AA}$), где a есть постоянная решетки для твердого D_2 . Если мы предположим, что атомы захвачены в двумерных нарушениях решетки, наподобие границ зерен, тогда минимальное значение m , равное 460, приводит к минимальному размеру кристаллита, $L_{cr} \approx 60 \text{ \AA}$. Известно, что осаждение из газовой фазы на холодную подложку при параметрах (давлении газа и температуре подложки) много меньших параметров, соответствующих тройной точке, приводит к образованию поликристаллической пленки с размером кристаллитов от десятков до сотен $\text{\AA}$ [120]. Основываясь на данных работы [120], в которой представлена информация по различным газам с широким разбросом данных по тройным точкам, мы замечаем, что размер кристаллитов дейтерия должен быть значительно больше $60 \text{ \AA}$, и что эта оценка скорее характерна для газов с гораздо большей температурой тройной точки - например, для CO_2 . Таким образом, следует предположить, что атомы захватываются в одномерных нарушениях кристаллической решетки наподобие дислокаций.

Далее мы дадим обоснование приведенного выше положения о том, что атомы, ответственные за спектры узких линий, обладают достаточно большой подвижностью. Действительно, ширина линий для центров второго типа на порядок по величине меньше, чем соответству-

ющий параметр для замещающих атомов в регулярной решетке, и, таким образом, не может быть отнесена исключительно к уменьшению магнитного взаимодействия между неспаренным электроном и ядрами молекул матрицы при увеличении расстояния до ближайших соседей. С другой стороны, хорошо известно [162], что движение парамагнитной частицы может приводить к сужению линии и уменьшению времени спин-решеточной релаксации. Основываясь на экспериментальных результатах, мы можем оценить время корреляции, τ_0 , отражающее скорость движения.

Предположим, что корреляционная функция экспоненциальна и флуктуации локального поля изотропны. Тогда [162]

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1}, \quad (2.39)$$

где, T_2' , T_2 , и T_1 есть поперечные и продольное времена релаксации. $\frac{1}{T_2'}$ есть уширение, соот-

ветствующее подвижному атому, которое связано с разбросом z-компоненты поля. $\frac{1}{2T_1}$ есть

уширение, обусловленное конечным временем жизни, а $\frac{1}{T_2}$ есть полное уширение для подвиж-

ного атома. Поскольку время T_1 длинное, $T_1 \approx 5 \cdot 10^{-4}$ с, мы приходим к приближительному соот-

ношению, $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'}$. Наша простая модель позволяет выразить времена релаксации подвижного

атома, как [162]

$$\frac{1}{T_1} = 2\gamma_e^2 \overline{H_q^2} \frac{\tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} \quad (2.40)$$

$$\frac{1}{T_2'} = \gamma_e^2 \overline{H_q^2} \tau_0, \quad (2.41)$$

где γ_e есть гиромагнитное отношение для электрона, $\overline{H_q^2}$ есть средний квадрат компоненты флуктуирующего магнитного поля, и ω_0 есть циклическая частота ЭПР-перехода. Из соотноше-

ния $(\Delta H)_{1/2} = \frac{2}{\gamma_e T_2}$ мы можем оценить поперечное время релаксации. Скорректировав наши

данные по ширине линии на величину аппаратного уширения, равного примерно 0,1 Гс, мы

получаем для экспериментальной ширины на полувысоте $(\Delta H)_{1/2} = 0,14$ Гс, что приводит к $T_2 \approx$

$1,2 \cdot 10^{-6}$ с. Из равенств (2.40) и (2.41) получаем для времени корреляции $\tau_0 = 3,4 \cdot 10^{-10}$ с.

Экспериментальные данные позволяют нам как оценить согласованность модели подвижного атома, так и выявить природу времени корреляции. Для замещающего неподвижного атома опыт показывает ширину линии на полувысоте 1,3 Гс. Разумно поэтому предположить, что компонента флуктуирующего магнитного поля в уравнениях (2.40) и (2.41) оказывается порядка одного гаусса: $\left(\overline{H_q^2}\right)_{\text{exp}} \approx 1 \text{ Гс}$. С другой стороны, мы можем получить оценку этой величины из (2.41), используя найденное время корреляции. Учитывая приближенный характер представленных вычислений, результат $\left(\overline{H_q^2}\right)_{\text{theor}} \approx 3 \text{ Гс}$ следует считать хорошо согласующимся с представленной выше экспериментальной оценкой. Поскольку магнитное взаимодействие между неспаренным электроном и ядрами матричных молекул дает значительный вклад в ширину линии и, следовательно, во флуктуирующее магнитное поле, мы приходим к выводу о том, что τ_0 имеет порядок времени, которое требуется для перемещения (прыжка) атома на расстояние, равной одной постоянной решетки. Опираясь на эту оценку времени прыжка и значение постоянной решетки, получаем для коэффициента диффузии:

$$D \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}. \quad (2.42)$$

Следует отметить, что разброс параметров матрицы быстросконденсированного образца может давать вклад в уширение узких линий вследствие небольшого различия в ближайшем окружении атома, захваченного в нарушениях кристаллической решетки. В этом случае оценку (2.42) следует рассматривать, как нижний предел коэффициента диффузии. Рисунок 2.15 предполагает также, что коэффициент диффузии является, по-видимому, температурно зависимым.

Экспериментальные условия, при которых наблюдаются центры узких линий, являются убедительным свидетельством в пользу модели движущихся атомов. Действительно, эти центры эффективно формируются только при достаточно низкой температуре подложки при осаждении. Как отмечено выше, эффективность их образования при $T_{\text{dep}} = 1,7 \text{ К}$ составляет одну четверть от эффективности образования при $T_{\text{dep}} = 1,3 \text{ К}$, а при $T_{\text{dep}} = 4,2 \text{ К}$ они вообще не наблюдаются. С другой стороны, количество образовавшихся центров не изменяется при изменении температуры подложки, T_{sub} , в диапазоне от 1,3 К до 4,2 К, уменьшаясь быстро при $T_{\text{sub}} > 4,2 \text{ К}$. В последнем случае потеря центров дейтерия второго типа значительно превышает потерю соответствующих атомов водорода, а количество одновременно наблюдаемых замещающих D-атомов (центры широких линий) не изменяется. И, действительно, с увеличением размера кристаллита при $T_{\text{sub}} > 4,2 \text{ К}$, т. е. длины дефекта, эффективное количество ближайших соседей подвижного атома также увеличивается, что сопровождается ростом вероятности участия в реакции изотопного обмена. Поскольку в результате этой реакции не только исчезают свободные

атомы дейтерия, но и появляются свободные атомы водорода, различие в амплитудах сигналов H и D становится более выраженным.

В качестве альтернативной модели следует обсудить захват атомов водорода в областях матрицы с избыточным содержанием H_2 . В этом случае имеет место быстрая стимулированная орто-пара конверсия молекул H_2 , что приводит к уменьшению суперсверхтонкого уширения. Ранее фазовое разделение (распад) в плёнках nH_2-nD_2 , происходящий во время роста образца, был обнаружен Стржемечным и др. [163]. Образцы были получены осаждением из газовой фазы на подложку при температуре около 5 К. Т. е. методика приготовления образцов была такой же, как и в работе [A4]. Хотя предположение о фазовом разделении и может объяснить появление узких линий H-атомов, оно, тем не менее, не объясняет появление центров узких линий D-атомов. В самом деле, захваченные атомы дейтерия не могут «выжить» в областях матрицы, обогащенных молекулярным водородом, вследствие протекания быстрой туннельной реакции изотопного обмена, $D + H_2 \rightarrow H + HD$. Более того, авторы сообщают, что фазовый распад наблюдался при концентрации компоненты nD_2 в твердой смеси в диапазоне от 20% до 85%, что означает содержание молекулярного водорода не менее 15%, значительно большее концентрации H_2 в газовой смеси в настоящем эксперименте.

2.4.7. Выводы, оценки, сопоставление с литературными данными

Представленный выше анализ быстро насыщаемого спектра широких линий D-атомов доказывает локализацию соответствующих атомов в замещающем положении кристаллической решетки D_2 , а сам спектр хорошо коррелирует с данными, доступными из литературы, по ЭПР H- и D-атомов в матрице D_2 .

Очевидно, что спектры узких линий не могут быть соотнесены атомам, захваченным в регулярных положениях (замещающем или междоузельных) неискаженной решетки D_2 . Основные характеристики, резко контрастирующие с предположением о локализации атомов в указанных местах захвата - это чрезвычайно малая ширина линий и необычайно высокая эффективность реакции изотопного обмена. В самом деле, ожидаемые ширины линий ЭПР междоузельных атомов даже больше, чем линии замещающих атомов, вследствие меньшего расстояния до ближайших матричных молекул. Что касается отношения амплитуд, $\left(\frac{A_H}{A_D}\right)_{nar}$, т. е. эффективности реакции изотопного обмена, то уменьшение количества ближайших соседей для междоузельного атома приводит к уменьшению этого отношения, что противоречит экспериментальным результатам. Модель, принимаемая для центров узких линий, должна объяснять непротиворечиво четыре характеристики соответствующих спектров, которые отличают их от спектров замещающих центров: малая величина матричного сдвига константы СТС, ширина

линии, меньшая на порядок, время спин-решеточной релаксации, на четыре порядка меньшее, и эффективность реакции изотопного обмена, на два порядка большая. Мы полагаем, что набор этих характеристик доказывает локализацию примесных атомов в определенных нарушениях кристаллической структуры решетки, в которых атомы способны быстро перемещаться.

Интересно соотнести этот вывод о захвате части атомов в нарушениях кристаллической решетки с наблюдениями других авторов, исследовавших примесные частицы в твердых водородных методами магнитного резонанса.

Кроме атомов, захваченных в междоузельных положениях, Шарнофф и Паунд [136] сообщили о наблюдении спектров ЭПР атомов D в твердом D₂, образованном гораздо более широкими линиями. Скорость роста амплитуды соответствующих линий (образец был получен в результате бомбардировки твердого D₂ быстрыми электронами β-распада молекулярного трития, захваченного в матрице) составляла всего 9% от соответствующей величины для междоузельных атомов, что означало много меньшее количество ловушек для центров широких линий. Параметры спектра следующие: $A_{broad} = 218,08 \pm 0,15$ МГц, $g_{broad} = 2,0019 \pm 0,00017$,

$\frac{\Delta A_{broad}}{A_{free}} = -0,08 \pm 0,04\%$. Следует отметить, что константа СТС для спектра широких линий оказалась ближе к величине для свободного атома по сравнению с соответствующим параметром для междоузельных и замещающих атомов. Атомы, ответственные за этот новый спектр, оказываются, таким образом, локализованы в определенных местах захвата, в которых они испытывают малое взаимодействие с ближайшими матричными молекулами. После рассмотрения ширины линий и времени спин-решеточной релаксации авторы пришли к выводу о том, что соответствующие атомы дейтерия быстро движутся в матрице. Оценка связанного с этим движением времени корреляции дала $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-9}$ с. Они также наблюдали сильную температурную зависимость для ширины линий: 44 Гс при 1,2 К в сравнении с 10,8 Гс при 4,2 К, означающую то, что обнаруженная диффузия атомов носит в значительной степени термоактивационный характер. Основываясь на таких характеристиках центров широких линий, как подвижность, малая скорость образования, близость величин A_{broad} и A_{free} , Шарнофф и Паунд предположили захват атомов в одно- или двухмерных дефектах кристаллической решетки. Полученные ими константа СТС и время корреляции близки к значениям, которые измерены в настоящем эксперименте для центров узких линий H и D. Можно заметить, что основное различие приходится на ширину линий. В самом деле, Шарнофф и Паунд измерили 10,8 Гс при 4,2 К, что на два порядка больше минимального значения 0,17 Гс в настоящем эксперименте. Однако, если принять во внимание установленное в [136] однородное уширение линий, то большая ширина, которую наблюдали Шарнофф и Паунд, объясняется большой концентрацией атомов. Представленные на рисунке 2.15 спектры также обнаруживают температурную зависимость ширины линий в

наших экспериментах – при низкой температуре образца линии шире, чем при высокой температуре. Таким образом, совпадения сразу нескольких различных отличительных характеристик спектров, заставляют нас рассматривать возможность эквивалентности центров второго типа атомов Н и D в настоящих экспериментах и подвижных центров, которые обнаружили Шарнофф и Паунд.

Михеев и другие исследовали диффузию примесей ^3He в твердом H_2 с использованием техники ЯМР при температурах ниже 1,4 К [164]. Авторы обнаружили удивительно быстрое движение примесей, в результате чего усреднялись локальные магнитные поля на ядрах ^3He . Удовлетворительное согласие между теорией и экспериментальными результатами было достигнуто в предположении о том, что бо/льшая часть ^3He была захвачена в дислокациях и осуществлялась быстрая диффузия примесей вдоль дислокационных линий. Обнаружено, что диффузия имеет неактивационный характер, а коэффициент D не зависит от температуры. Оценка дала максимальное значение D порядка $10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$.

Шевцов и соавторы [137] провели комплексное ЭПР и ЯМР исследование орто-пара конверсии в твердом H_2 , стимулированной примесями атомарного водорода. При объяснении результатов они предположили захват атомов водорода нарушениями кристаллической решетки твердого молекулярного водорода.

Ахокас и другие [21] представили экспериментальное исследование атомов Н, внедренных в тонкие пленки твердого H_2 при температурах ниже 1 К. В спектрах ДЭЯР они обнаружили две узкие линии атомов Н в H_2 , сдвинутые в красную сторону от положения свободного атома. Атомы первого типа характеризуются абсолютным сдвигом константы СТС $\Delta A \approx -1,3 \text{ МГц}$

и относительным сдвигом $\frac{\Delta A}{A_{\text{free}}} = -0,09\%$. Эти центры наблюдались в основном при малой

концентрации Н-атомов в образце. Вторая значительно более сильная линия при $\Delta A \approx -3,1 \text{ МГц}$,

$\frac{\Delta A}{A_{\text{free}}} = -0,22\%$, наблюдалась для центров с бо/льшими концентрациями атомарного водорода в

образце. Изучая рекомбинацию Н-атомов, авторы обнаружили, что атомы первого типа рекомбинируют быстрее, чем атомы второго типа, что свидетельствует об их большей подвижности. Как видно из представленных параметров, Н-атомы второго типа обладают матричным сдвигом константы СТС, близким к значению, о котором сообщалось ранее [138, 148] для замещающих атомов водорода, захваченных в регулярной решетке твердого H_2 . Стабильность этих центров [21] является еще одним непрямым свидетельством того, что они являются замещающими атомами в регулярной решетке. Атомы водорода первого типа имеют матричный сдвиг, согласующийся с тем, который приведен здесь для спектра узких линий Н-центров. В самом деле, твердый дейтерий обеспечивает больший матричный сдвиг в сравнении с твердым водородом. Это

связано с меньшей постоянной решетки [103, 148]: $5,07\text{\AA}$ для нормального D_2 в сравнении с $5,31\text{\AA}$ для нормального H_2 . Учитывая равенство поляризуемостей H_2 и D_2 , получаем

$$\frac{\left(\frac{\Delta A}{A_{free}}\right)^{D_2}}{\left(\frac{\Delta A}{A_{free}}\right)^{H_2}} = \left(\frac{R_0^{H_2}}{R_0^{D_2}}\right)^6 = \left(\frac{7,10a_0}{6,78a_0}\right)^6 = 1,32, \text{ откуда: } -0,09\% \cdot 1,32 = -0,12\% - \text{ оценка ожидаемого}$$

матричного сдвига для центров Н первого типа в матрице D_2 . Этот сдвиг очень близок к значе-

нию для узких центров Н-атомов в настоящей работе [A4], $\left(\frac{\Delta A}{A_{free}}\right)_H = -0,135(10)\%$. Ярвинен и

другие [22] провели эксперименты с атомами водорода, стабилизированными в толстых пленках H_2 при температурах $0,05 - 2$ К. Они обнаружили узкие и широкие линии дублета Н-атомов

со сдвигом $\Delta A = -3,1(3)$ МГц и относительным сдвигом $\frac{\Delta A}{A_{free}} = -0,22\%$, т. е. те центры, которые

наблюдались в ряде предыдущих исследований. Дублет с $\Delta A = -1,3$ МГц не был обнаружен. Таким образом, Н-атомы первого типа, которые зарегистрировали Ахокас и соавторы [21], демонстрируют следующие отличительные черты: малый относительный матричный сдвиг константы СТС по сравнению с атомами Н в регулярной решетке твердого H_2 , высокую подвижность, необходимость специфических экспериментальных условий при создании образца для наблюдения этих центров. Наличие этих отличительных черт может быть оценено в поддержку предположения о том, что атомы первого типа являются в действительности центрами, дающими спектры узких линий в наших экспериментах, т. е. атомами, захваченными в одномерных структурных нарушениях твердого водорода. Вместе с тем следует предположить меньшую глубину потенциальной ямы одномерного дефекта в твердом H_2 по сравнению с D_2 . По-видимому, малая глубина ответственна за диффузию атомарного водорода в объеме твердого тела и его последующую рекомбинацию. Неудача в наблюдении атомов первого типа в более раннем исследовании Ахокас и других [19] и в исследовании Ярвинена и других [22] с наибольшим основанием может быть отнесена к различию в методиках приготовления образцов, что отразилось на различном их структурном качестве. В первом магнитном исследовании атомарного водорода, внедренного в твердый H_2 , Ахокас и соавторы [19] использовали метод сверхмедленного осаждения (типичная скорость роста была $0,5 - 1$ молекулярный слой в час) для создания пленки твердого H_2 , содержащей атомарный водород, при температуре стенок ячейки при осаждении 350 мК. Молекулы H_2 образовывались в газовой фазе за счет рекомбинации атомов водорода, сгенерированных в радиочастотном разряде. Заметная концентрация атомов Н накапливалась внутри твердой пленки H_2 . Авторы показали, что захваченные атомы

стабилизировались после столкновения в ячейке с возбужденными молекулами H_2 . Принято считать, что такой метод создания образца твердого H_2 дает пленки твердого молекулярного водорода высокого качества [21, 165]. В эксперименте Ярвинена и других [22] слой твердого H_2 был сконденсирован путем медленного охлаждения из газовой фазы в районе тройной точки. Образцы, полученные с помощью такой процедуры, обладают наивысшим качеством и, соответственно, очень малым количеством структурных дефектов. В экспериментах, давших центры первого типа, Ахокас и соавторы [21] использовали образцы, выращенные при сверхмедленном осаждении газообразного атомарного водорода и последующей диссоциацией молекул H_2 в твердом теле при бомбардировке электронами из плазмы газового разряда, зажигаемого вблизи образца. Авторы подчеркивают, что электронный удар создает больше дефектов по сравнению с процедурой, когда к поверхности H_2 поступают атомы водорода [19]. Хотя Ярвинен и другие [22] также использовали электронный удар для создания захваченных атомов, высокое качество предварительно выращенного образца обеспечивало малую плотность дефектов.

Атомы H и D, захваченные на дислокациях, интенсивно изучались в металлах. Диффузия атомов вдоль дислокаций обозначается аббревиатурой DPD (dislocation pipe diffusion). Совсем недавно Хеузер и другие [48] представили первую количественную оценку DPD, выполнив прямые измерения времени захвата и длины прыжка при диффузии малой концентрации примесных атомов H в деформированном поликристаллическом PdH_x . Измеренное значение DPD коэффициента диффузии оказалось на один-два порядка больше соответствующего значения для объема образца. Измерение энергии активации DPD дало величину, в пять раз меньшую энергии активации для диффузии в объеме. Считается установленным, что, как энергия активации, так и выделение водорода на дислокациях и границах зерен, являются концентрационно зависимыми [21, 166, 167]. Ахокас и другие [21] подчеркивают, что переходы ЭПР H-атомов первого типа, обнаруженные в их работе и соответствующие относительному матричному сдвигу константы СТС -0,09%, наблюдались именно при низкой концентрации атомов H в образце. Ранее Констэбль и соавторы [168] опубликовали экспериментальное ЭПР-исследование атомов водорода, полученных в радиочастотном разряде вблизи поверхности кристалла H_2 . Проанализировав спектры, авторы с удивлением обнаружили, что экспериментальные результаты предполагают очень быструю диффузию атомов в образце при температуре 4,2 К: несколько миллиметров за день. Рассуждая о быстрой диффузии, они упоминают H в металлах, для которых обнаружена частота прыжка атомов, сравнимая с дебаевской частотой образца металла, в который внедрены атомы. Основываясь на коэффициенте диффузии для H в H_2 , равном $D = 3,2 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-\varepsilon_a / kT)$ см²/с, и энергии активации, ε_a , для диффузии атома H в H_2 , оцененной Роузенем [169, 170], Констэбль и другие отметили, что их оценка «предсказывает скорость диффузии даже много бо́льшую, чем требуется для объяснения» их экспериментальных ре-

зультатов. Из приведенной выше формулы следует $D = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$. В соответствие с подходом, применявшимся для H в металлах, предэкспоненциальный фактор для D получен, как произведение квадрата решеточной постоянной для твердого H_2 ($3,75 \text{ \AA}$) на дебаевскую частоту $2 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$.

В нашей модели, предполагающей захват атомов водорода в изолированных линейных дефектах D_2 (вероятнее всего на дислокациях), диффузия рассматривается, как пространственное перемещение атома вдоль линейного дефекта. Мы предполагаем, что так же, как и в случае водорода в металлах [171], уровни энергии атомов водорода в ловушках (дислокациях) расположены ниже, чем уровни энергии этих атомов в местах захвата в объеме материала. В металлах высвобождение водорода (из дислокаций) осуществляется при определенной высокой температуре и сопровождается диффузией по объему [165]. В наших экспериментах высвобождение атомов и их последующая объемная диффузия, сопровождавшаяся рекомбинацией, осуществлялась при температуре выше 4,2 К, когда центры узких линий атомов H сильно уменьшались в количестве, центры узких линий атомов D исчезали, а центры широких линий атомов D оставались примерно в том же количестве. Различие в энергиях между ловушкой-дефектом и положением атома в регулярной решетке называется энергией взаимодействия между атомом и ловушкой [171]. В представленных экспериментах [A4] изменение интенсивности сигналов надежно наблюдается и без наличия сравнительного (опорного) образца ввиду больших изменений интенсивности за короткое время. Определенная дискуссия возможна относительно концентрации линейных дефектов в нашем образце. Для примерного представления об этой концентрации обратимся к оценкам плотности изолированных дислокаций. Королук и другие [172] сообщили плотность линейных дефектов в *пара*- H_2 , допированном D_2 , равную $8.89 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ при 20%-ой концентрации примеси. Опираясь на оценку длины дефекта $600 \text{ \AA}$ (см. пункт «2.4.6. Обсуждение результатов. Изотопный обмен»), мы оцениваем концентрацию линейных дефектов как $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Полагая, что на один дефект приходится один атом H или D, получаем максимальную концентрацию центров узких линий порядка 10^{17} см^{-3} . Сравнительная оценка интенсивностей спектра узких линий атомов H и спектра широких линий атомов D приводит к отношению соответствующих концентраций $[\text{H}^{\text{nar}}]/[\text{D}^{\text{broad}}]$ около 1:300. Основываясь на оценке концентрации атомарной составляющей в экспериментах с «чистым» D_2 и «правильной» формой спектра широких линий D-атомов (см. оценки пункта «2.4.2. Экспериментальные результаты»), мы получаем концентрацию центров узких линий порядка 10^{15} - 10^{16} см^{-3} , что находится в согласии с полученной выше оценкой концентрации линейных ловушек. Таким образом, атомы водорода и дейтерия в матрице твердого D_2 являются в настоящее время, насколько нам известно, первым и единственным объектом в матричной изоляции, для которого наблюдаются несколько отличительных эффектов, непротиворечиво согласующихся между собой в модели за-

хвата части атомов в одномерных дефектах решетки. Перечислим экспериментальные условия наблюдения этих необычных центров.

Первое – требуется низкая температура подложки при осаждении образца, способствующая образованию большого количества дефектов. Второе – эксперименты показали [А4], что время осаждения должно быть длительным для получения достаточно интенсивных сигналов: от получаса до двух часов. Очевидно, что вероятность захвата атомов дефектами много меньше вероятности их захвата в положениях в регулярной кристаллической решетке матрицы. Это связано как с малым суммарным объемом нарушений решетки по сравнению с объемом всего образца, так и с большой подвижностью атомов в линейных ловушках, что увеличивает вероятность их рекомбинации. Третье – степень диссоциации в разряде должна быть с одной стороны достаточной для создания наблюдаемого количества атомов в образце, а с другой стороны относительно небольшой для обеспечения большого времени спин-решеточной релаксации атомов в положениях замещения. Действительно, вследствие большого различия в концентрациях между двумя типами центров и малого различия их констант СТС и g - факторов, узкие линии, наложенные на широкие резонансы, не могут быть различимы при коротких временах релаксации для спектра широких линий, т. е. в условии медленного прохождения.

2.5. Основные результаты и выводы Главы 2

В данной главе рассмотрены преимущественно квантовые эффекты, связанные с криозахватом квантовых примесей – атомарных водорода и дейтерия, в классических матрицах твердых N_2 , Kr , He и в квантовой матрице D_2 . Полученные впервые методом осаждения спектры ЭПР атомов D в He были сопоставлены со спектрами H в He , что привело к обнаружению изотопного эффекта в ширинах линий этих стабилизированных в замещающем положении кристаллической решетки He атомов. Благодаря достаточно узким линиям H и D в матрице N_2 и сопоставлению их с результатами для N в N_2 обнаружено уширение нулевыми колебаниями и изотопный эффект в матричном сдвиге констант СТС атомов водорода и дейтерия. Эти новые результаты явились существенным дополнением к построению теории изменения величины спектроскопических параметров примесных атомов и молекул в твердых телах за счет квантовых движений частиц примеси. В матрицах замороженных газов первым изотопный эффект для атомов H и D наблюдал Балдини [99]. Он регистрировал $1s-2p$ переходы в атомах водорода и дейтерия, захваченных в матрице твердого аргона из газовой фазы. Мортон и др. [91] показали методом ЭПР, что для октаэдрических атомов H и D в матрицах Kr и He наблюдается изотопный эффект в матричных сдвигах изотропных констант СТС, а также изотопный эффект в константах анизотропного суперсверхтонкого взаимодействия для H и D в He . В работе Найта и соавторов [94] приведены параметры спектров ЭПР H и D в замороженных газах: изотопный

эффект в константах СТС обнаруживается для замещающих атомов в Ag и Kr, для октаэдрических атомов в Kr, а также для атомов, изолированных в матрице Ne. В диссертации Шелудякова [173] представлены измеренные с высокой точностью значения констант СТС для H и D в D₂, а также H и T в T₂. Обе матрицы дают хорошо выраженный изотопный эффект. Работы Найта и др. и Шелудякова с соавторами явились хорошим подтверждением результатов, полученных ранее автором настоящей работы совместно коллегами [148, 149] и объясненных нулевыми колебаниями захваченных атомов в модели гармонического осциллятора [148, 174]. Эти исследования, а также предшествовавшие измерения Шпэтом в серии ЭПР и ДЭЯР-экспериментов матричных сдвигов констант суперсверхтонкого [93] и сверхтонкого [175] взаимодействий для атомов H и D в KCl, стимулировали экспериментальный поиск [39 - 41, 176 - 179] и теоретическое рассмотрение [39 - 41] динамических эффектов в суперсверхтонком взаимодействии водородов, включая мюоний, в широком диапазоне температур с заселением не только основного но и возбужденных колебательных состояний примесных атомов в матричной клетке.

Основные результаты и выводы Главы 2.

1. Впервые получены спектры ЭПР и определены их параметры для атомов дейтерия, захваченных в матрице ксенона из газовой фазы. Проведен анализ вклада нулевых колебаний в матричный сдвиг параметров спектра ЭПР замещающих атомов водорода и дейтерия. Обнаружен динамический эффект в ширинах линий спектров ЭПР атомов H и D в замещающих положениях в твердых Xe и N₂, обусловленный нулевыми колебаниями атомов. Получена оценка амплитуды колебаний и выявлен заметный ангармонизм колебаний H и D в Xe. Показано, что численные оценки матричных сдвигов *g*-фактора и константы СТС, учитывающие примесь ионной связи между атомами водорода и Xe, находятся в хорошем согласии с результатами эксперимента.

2. Впервые представлены параметры спектров ЭПР атомов D в твердом N₂. Обнаружено и впервые проанализировано уширение линий ЭПР атомов H нулевыми колебаниями атома, захваченного в замещающем положении твердого молекулярного азота. Обнаружен изотопный эффект в константах СТС атомов H и D, стабилизированных в твердом N₂.

3. Впервые обнаружена анизотропия тензора сверхтонкой структуры атомарного водорода в замещающем положении кристаллической решетки матрицы. Это наблюдение является также первым наблюдением анизотропии СТС для H атомов, матрично-изолированных в ван-дер-ваальсовых твердых телах. В областях регулярной структуры Kr примесные атомы водорода захватываются в узлах стабильной при высоких температурах ГЦК и метастабильной ГПУ фазы матрицы.

4. При осаждении смеси D₂ с небольшой добавкой H₂ из газового разряда на подложку при температуре, меньшей или около 2 К, часть атомов D и H стабилизируется в линейных де-

фектах решетки твердого молекулярного дейтерия. Эти атомы обладают большой подвижностью. Получена нижняя оценка коэффициента диффузии. Высвобождение атомов из линейных ловушек происходит при температуре образца выше 4,2 К.

Глава 3. Атомы азота, стабилизированные в ван-дер-ваальсовых твердых телах

3.1. Обзор экспериментальных работ. Расхождения опытных данных и их интерпретаций

Атом азота является одним из первых стабилизированных атомов, наблюдавшихся методом ЭПР в замороженных газах. В нескольких работах исследовались N в твердом N₂, захваченные из газового разряда [138, 180, 181]. Зарегистрированы спектры ЭПР и определены параметры этих спектров: g -фактор и константа сверхтонкой структуры, A . Обнаружено, что в спектре ЭПР могут наблюдаться 9 линий, три из которых связаны со сверхтонким взаимодействием электронной оболочки в состоянии $^4S_{3/2}$ с собственным ядром атома азота (ядерный спин изотопа ^{14}N : $I = 1$). Для объяснения двух дополнительных слабых триплетов было предположено, что часть атомов азота стабилизируются в аксиально симметричном окружении в матрице N₂, и что наличие этих дополнительных линий связано с расщеплением тонкой структуры в нулевом поле. Подобные же результаты сообщались в работе [141] для атомов N в N₂, полученных γ -облучением. Атомы азота, стабилизированные в твердом N₂, исследовались также в серии работ [75, 182, 183]. Авторами был разработан новый метод получения стабилизированных атомов посредством конденсации струи из газового разряда в сверхтекучий гелий через его поверхность. Им удалось добиться рекордной концентрации стабилизированных атомов: до 10% N атомов в твердом N₂ [184]. В последующих экспериментах с применением оптической спектроскопии, ЭПР, дифракции рентгеновских лучей, ультразвуковой техники было установлено, что образцы имеют пористую структуру, образованную нанокластерами примесей с характерным размером около 5 нм [76]. Поверхность этих примесных кластеров покрыта слоями отвердевшего гелия, а свободное пространство между кластерами заполнено сверхтекучим гелием [185].

Атомы азота, стабилизированные в матрицах инертных газов, получены в работах [87, 141, 186]. Джекед и др. привели параметры спектров ЭПР атомов азота, стабилизированных в γ -облученных матрицах Kr и Xe с азотсодержащими молекулами. Фишер и соавторы с помощью ультрафиолетового облучения стабилизировали атомы азота в матрицах Ar, Kr и Xe. Наконец, Уолл и др. стабилизировали с применением рентгеновского облучения атомы N в матрице аргона.

Найт и соавторы получили спектры ЭПР атомов азота в твердом Ne [67], при бомбардировке электронами твердой смеси Ne-N₂ (0,05% - 0,5% примеси азота в неоне) в процессе осаждения газов на подложку при 4 К. Для изотопа ^{15}N измеренное сверхтонкое расщепление ока-

залось равным $5,3(1)$ Гс, а g -фактор: $2,0018(1)$. Это расщепление, пересчитанное к константе СТС изотопа ^{14}N , исходя из модулей магнитных моментов ядер [95], $\mu(^{14}\text{N}) = 0,40376 \mu_N$ и $\mu(^{15}\text{N}) = 0,2832 \mu_N$ (здесь μ_N есть ядерный магнетон), а также спинов ядер, $I(^{14}\text{N}) = 1$ и $I(^{15}\text{N}) = 1/2$, дает $A(^{14}\text{N}) = 10,59$ МГц. Неон по многим параметрам (поляризуемости, энергии связи, постоянной решетки, температуре диффузии и др.) сильно отличается от остальных инертных газов и наиболее близок к квантовым кристаллам водорода. Однако для ^{14}N в H_2 Фонер и др. получили осаждением из газового разряда заметно отличающиеся параметры спектра ЭПР [187]: $A = 11,45(8)$ МГц, $g = 2,00202(6)$. Более того, в работе, опубликованной за год до цитированной выше, Найт и Сидмен [68] сообщили следующие значения параметров для изотопа ^{14}N : $A = 4,1(1)$ Гс ($11,49(28)$ МГц), $g = 2,0017(3)$. Образец был получен ВУФ облучением из открытого газового разряда в неоне потоков Ne и NH_3 осаждаемых на подложке при 4 К. Источником атомов азота могли являться как примесные молекулы N_2 в газовом разряде, так и фотолиз молекул NH_3 ВУФ излучением газового разряда. Еще раз отметим, что отношение расщеплений для изотопов ^{15}N и ^{14}N в опытах Найта и др., равное $5,3/4,1 = 1,293$, заметно отличается от отношения ядерных g -факторов, $g_I(^{15}\text{N})/g_I(^{14}\text{N}) = 1,4027$ [188], что не получило объяснения. Различие в параметрах вызывает вопрос о возможности реализации различных мест захвата атомов азота в неоне. Ранее сложный спектр ЭПР атомов N в N_2 [189], полученных осаждением из высокочастотного газового разряда на подложку при 14 К, был интерпретирован как суперпозиция спектров атомов, находящихся в трех разных местах захвата в матрице. При анализе авторы опирались на разницу в сверхтонком расщеплении. Однако, заслуживает также внимания заметное смещение триплетов ^{14}N в магнитном поле по отношению друг к другу, что является следствием разных значений g -фактора. В свою очередь, разброс по значениям g -фактора для атома N в одной и той же матрице, измеренным различными группами исследователей, оказывается даже много более существенным, чем несовпадение констант СТС. Странное несовпадение результатов измерения параметров спектров ЭПР стабилизированных атомов азота отмечалось уже в ранних работах, например Фонером и соавторами [187]. Мао и др. обнаружили [15], что добавление криптона в газовую смесь N_2 - He в экспериментах по стабилизации атомов в сверхтекучем гелии приводит к значительному увеличению концентрации атомарного азота в образце. Анализируя спектры ЭПР и сравнивая их параметры с известными данными из литературы, авторы пришли к выводу о трех различных вариантах матричного окружения атомов N , что позволило им обосновать модель стабилизации атомов азота при конденсации смеси N_2 - Kr - He в сверхтекучий гелий.

Из приведенного рассмотрения ясно, что вопрос о влиянии матрицы на параметры спектров ЭПР атомов N в замороженных газах является ключевым при интерпретации экспериментальных результатов и, в то же время, несмотря на значительный, накопленный эксперимен-

тальный материал, нет общего представления об этом вопросе, которое бы складывало все результаты в целостную картину.

Раздел 3.2 посвящен матричным эффектам в спектрах ЭПР стабилизированных атомов азота. В разделе 3.3 рассматривается динамика процесса захвата атомов в матрицу при осаждении на подложку при криогенных температурах на примере экспериментальных результатов для N в N₂.

3.2. Матричные эффекты в спектрах ЭПР стабилизированных атомов азота

3.2.1 Теоретические аспекты ЭПР-спектроскопии атомарного азота в вандер-ваальсовых матрицах

Электронная конфигурация основного состояния атома азота есть $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$. Так как p -оболочка заполнена наполовину, то орбитальный момент атома азота равен нулю, $L = 0$, а полный электронный спиновый момент равен, $S = 3/2$. Таким образом, основным состоянием атома азота, как и других атомов V группы, является $^4S_{3/2}$. Спин ядра основного изотопа ^{14}N равен, $I = 1$. Спектр ЭПР представляет собой три линии, отстоящие друг от друга примерно на 4 Гс. Вид спектра свидетельствует о том, что существует ненулевое сверхтонкое контактное взаимодействие электронного спина S с ядерным магнитным моментом μ_I , т. е. спиновая плотность электронов на ядре атома азота отлична от нуля, хотя три внешних p -электрона имеют узел волновой функции на ядре. Наличие ненулевой спиновой плотности на ядре объясняется конфигурационным взаимодействием электронных оболочек атома азота, в результате чего появляется примесь s -состояния электронов с неспаренным спином. Таким образом, спин-гамильтониан для атома азота, находящегося в магнитном поле, записывается в виде:

$$H = g_S \mu_0 \vec{S} \cdot \vec{H} + g_I \mu_0 \vec{I} \cdot \vec{H} + A \vec{S} \cdot \vec{I}, \quad (3.1)$$

где g_S – электронный g -фактор атома, $g_I = -\frac{\mu_I}{\mu_0 I}$ – ядерный g -фактор, μ_0 – магнетон Бора, A – константа СТС атома.

Так как для атома азота в 3-х сантиметровом диапазоне выполняется неравенство $A \ll \mu_0 H$, то уровни энергии из гамильтониана (3.1) могут быть найдены методом теории возмущений [138]:

$$W(M_S, M_I) = M_S g_S \mu_0 H + M_I g_I \mu_0 H + A M_S M_I + A^2 f(M_S, M_I), \quad (3.2)$$

где M_S – проекция электронного спинового момента на ось, совпадающую с направлением магнитного поля, а M_I – проекция ядерного спинового момента на эту ось. Величина $f(M_S, M_I)$ дается следующим выражением:

$$f(M_s, M_I) = \frac{1}{2(g_s - g_I)\mu_0 H} \left\{ M_s [I(I+1) - M_I^2] - M_I [S(S-1) - M_s^2] \right\} \quad (3.3)$$

Если пренебречь малым членом, пропорциональным A^2 , то получим:

$$W(M_s, M_I) = M_s g_s \mu_0 H + M_I g_I \mu_0 H + A M_s M_I \quad (3.4)$$

Принимая во внимание, что

$$h\nu = |W(M_s \pm 1, M_I) - W(M_s, M_I)|, \quad (3.5)$$

где ν - частота перехода, из (3.4) находим электронный g -фактор и константу СТС:

$$g_s = \frac{h\nu}{\mu_0 H_0} \quad (3.6)$$

$$A = h\nu \frac{\Delta H}{H_0} \quad (3.7)$$

Здесь ΔH – расстояние в Гс между соседними линиями спектра ЭПР атомов азота, H_0 – положение в магнитном поле центральной линии спектра.

Равенства (3.6) и (3.7) использованы в нашей работе для определения величин g_s и A по измеренным из результатов эксперимента значениям ν (частота генератора СВЧ), ΔH и H_0 .

Константа СТС и g -фактор стабилизированного атома отличаются от соответствующих величин для свободного атома азота, что вызвано взаимодействием между стабилизированным атомом и атомами или молекулами матрицы. Теория этого эффекта разработана Адрианом [190]. В результате использования ряда приближений им была получена формула [190] для матричного сдвига константы СТС стабилизированного атома азота:

$$\Delta A_N = -m \frac{2e^2}{R^6} \left(\frac{1}{E_N} + \frac{1}{E_N + E_M} \right) \frac{E_M \alpha_M}{E_N + E_M} (s | z | p_z)^2 A_{N^{14}2s}, \quad (3.8)$$

где $A_{N^{14}2s} = 1510$ МГц – константа СТС для $2s$ -электрона атома ^{14}N , $(s | z | p_z)^2 = 0,607 a_0^2$ – квадрат матричного элемента оператора z , вычисленного между орбиталями $2s$ и $2p$ атома азота,

$E_N = -0,402 \frac{e^2}{a_0}$ – энергия возбуждения $2s$ -электрона на $2p$ -уровень, E_M – энергия ионизации

матричного атома, взятая с отрицательным знаком, α_M – поляризуемость матричного атома, R – расстояние между ближайшими соседями матрицы, a_0 – боровский радиус, m – число соседних матричных частиц.

Из формулы (3.8) следует, что матричный сдвиг константы СТС стабилизированного атома азота всегда положителен, т. е. влияние матрицы приводит к увеличению константы СТС. Это влияние тем больше, чем больше поляризуемость атомов (молекул) матрицы и чем меньше

расстояние до ближайших соседей. Величины α_M и R определяют ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия матричных атомов (молекул) со стабилизированным атомом азота.

3.2.2. Экспериментальные результаты

В настоящем разделе представлены экспериментальные результаты по стабилизации атомов азота в матрицах Ne, Ar, H₂, D₂, N₂ из газового разряда. На рисунке 3.1 приведен спектр ЭПР атомов азота, стабилизированных в матрице неона на подложке, температура которой при осаждении, $T_{oc} = 4,2$ К [191]. Концентрация N₂ в осаждаемом неоне порядка 10^{-4} . Для стабилизированных в неоне атомов азота константа СТС $A = 11,27(16)$ МГц, что на 7,8% больше, чем у свободного атома, $A^{ce} = 10,45(2)$ МГц (т. е. матричный сдвиг $\frac{\Delta A}{A^{ce}} = 7,8(1,5)\%$, где $\Delta A = A - A^{ce}$), а g -фактор $g_S = 2,00195(6)$, что на 0,01% меньше, чем у свободного атома. Ширина линий, определяемая, как расстояние между экстремумами производной, не превышает 90 мГц. Столь же малая ширина линии, 0,1 Гс, была получена Фишер и др. [186] для атомов N в Ar. Очень малая ширина линий ЭПР свидетельствует о чрезвычайной регулярности матричного окружения стабилизированного атома.

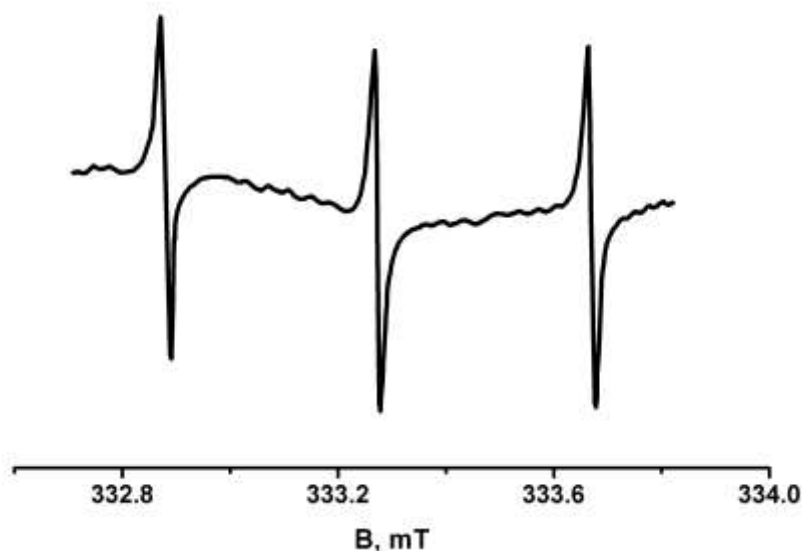


Рисунок 3.1. Спектр ЭПР атомов азота, стабилизированных в неоне при температуре подложки при осаждении, $T_{oc} = 4,2$ К. Резонансная частота спектрометра, $f_{рез} = 9338,11$ МГц.

Атомы, поступающие к подложке из охлаждаемого жидким азотом газового разряда, имеют тепловые скорости, соответствующие кинетической энергии 80 К, т. е. недостаточные для внедрения атома в междоузельные положения. В свою очередь, отсутствие расщепления в нулевом поле для радикала со спином $S = 3/2$ свидетельствует о высокой (кубической) симметрии атома N. Таким образом, мы приходим к выводу о том, что атомы азота, обуславливающие

спектр на рисунке 3.1, стабилизированы в замещающем положении кристаллической решетки неона. Из сравнения констант СТС следует, что такие же центры были получены в работе Найта и Сидмена 1982 года [68]. Известно, что аксиально-симметричное кристаллическое поле реализуется, например, для атомов, захваченных в кристалле берилла. Пониженная симметрия такого поля должна приводить к дополнительному расщеплению для случая $S = 3/2$. Действительно, этот эффект был обнаружен для атомов азота в структурном с-канале берилла [192]. Очень узкие линии ЭПР были также обнаружены для атома азота, расположенного симметрично в полости фуллерена C_{60} . Так измерения Мёрфи и др. дали для ширины линии N-атомов, определяемой как расстояние в магнитном поле между экстремумами первой производной, 0,16 Гс (0,016 мТ) в растворах фуллеренов в толуоле и в CS_2 [193]. При понижении температуры до 4 К линия уширилась до 0,22 Гс. Авторы пришли к выводу о существовании усреднения спектров ЭПР движением молекулы фуллерена, которое термически активируется при температурах выше 70 К. Это сужение линий движением получило подтверждение в работе Липс и др. [194]. Ширина линии атомов N в растворе фуллерена C_{60} оказалась 0,8 мкТ и определялась неоднородностью магнитного поля. Столь малая ширина линии была связана с высокой симметрией матричного окружения атома N в полости молекулы C_{60} , а также с усреднением движением всех возможных анизотропных взаимодействий. Мёрфи и соавторы записывали спектры в X- и Q-диапазонах работы спектрометра и пришли к выводу о том, что в их экспериментах ширина линии в основном определялась не неразрешенными сверхтонкими взаимодействиями, а разбросом по электронному g -фактору. Этот вывод является достаточно существенным поскольку предсказывает бо́льшую, при определенных условиях, чувствительность к матричному окружению g -фактора по сравнению с константой СТС.

В представленных в настоящем разделе опытах с матрицей Ne [191] стабилизация атомов азота при более низких температурах (1,4 – 2,0 К) или при повышенной концентрации молекулярного азота в неоне (более $3 \div 5 \cdot 10^{-4}$) приводит к заметному уширению линий ЭПР атомов азота, стабилизированных в неоне, причем линии могут ушириться до ≈ 2 Гс. При таком уширении линии значения константы СТС, A , и g -фактора, g_S , атомов азота в неоне остаются неизменными и совпадают с приведенными выше. Это уширение линий атомов азота можно объяснить нарушением регулярности кристаллической решётки неона. То, что такой эффект не связан с диполь-дипольным уширением линий за счет большего количества стабилизированных атомов, доказывается следующим опытом. По разрядному каналу подавалась смесь $[Ne]:[N_2]$ с концентрацией молекулярного азота $\approx 10^{-4}$. По матричному каналу подавался поток неона, содержащий $\approx 1\%$ молекулярного азота. Оказалось, что ширина линий ЭПР стабилизированных при $T_{oc} = 4,2$ К атомов азота увеличилась до 0,8 Гс, в то время как количество этих атомов, оче-

видно, не увеличилось по сравнению с опытами, в которых при том же потоке по разрядному каналу, по матричному каналу подавался чистый неон.

Спектр ЭПР атомов азота, стабилизированных в матрице твердого Ag, приведен на рисунке 3.2 [195]. Параметры этого спектра следующие: $A = 12,22(9)$ МГц, $\frac{\Delta A}{A^{cs}} = 16,94(80)\%$, $g_S = 2,00199(8)$. Концентрация N_2 в Ag составляла $10^{-5} \div 10^{-4}$, температура подложки при осаждении $T_{oc} = 4,2$ К и температура подложки при записи спектра $T_{pez} = 4,2$ К. Как и в неоне, в Ag атомы азота имеют очень узкие линии ЭПР: $\Delta H = 90$ мГс. Вместе с тем известно, что газы, обладающие большей температурой кристаллизации, $T_{кр}$, при конденсации на холодной поверхности образуют более дефектные кристаллические решетки, чем газы с низкой температурой кристаллизации [120, 196]. Для неона, $T_{кр} = 24,6$ К, а для аргона, $T_{кр} = 83,3$ К [197]. Полученный экспериментальный результат показывает, что несмотря на, по-видимому, бо́льшие нарушения дальнего порядка расположения атомов в матрице Ag по сравнению с матрицей Ne, ближний их порядок, к которому чувствительны спектры ЭПР стабилизированных атомов, имеет высокую степень регулярности.

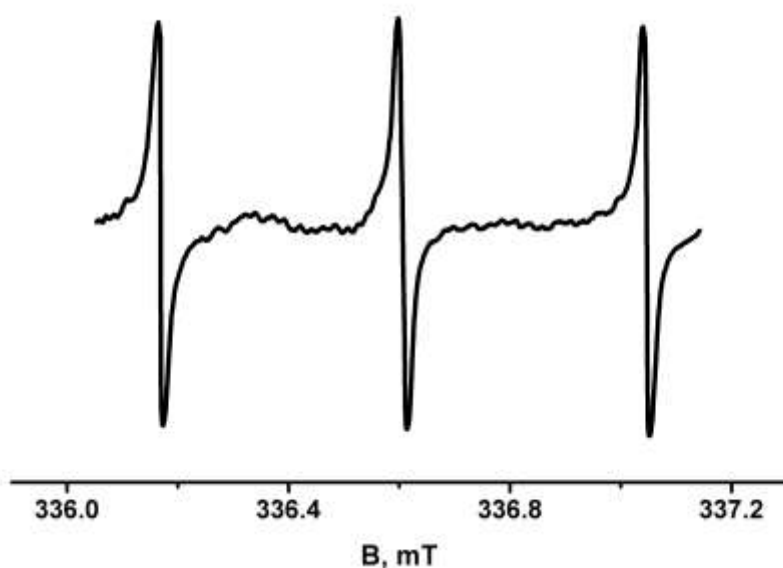


Рисунок 3.2. Спектр ЭПР атомов азота, стабилизированных в аргоне. $T_{oc} = 4,2$ К, $T_{pez} = 4,2$ К, $f_{рез} = 9431,80$ МГц.

Сравнивая полученные результаты с результатами других авторов, отмечаем, что Фишер и др. [186] для атомов N, стабилизированных в аргоне фотолизом молекул HN_3 , определили следующие параметры: $A = 11,88$ МГц, $\frac{\Delta A}{A^{cs}} = 13,68\%$, $g_S = 2,0013$. Значения, полученные Уол-

лом и др. с использование γ -облучения [141]: $A = 11,49(56)$ МГц, $\frac{\Delta A}{A^{cs}} = (9,9 \pm 5,4)\%$, $g_S = 2,0$. В работе [189] авторы получили N атомы, осажденные из газового разряда в смеси 95% [Ar] : 5% [N₂]. Сверхтонкое расщепление оказалось равным $A = 11,91(28)$ МГц, $\frac{\Delta A}{A^{cs}} = (14,0 \pm 2,7)\%$. Как уже отмечалось ранее, твердый Ar по своим параметрам близок к N₂. Фонер и др. [187] получили осаждением для N атомов в твердом N₂: $A = 12,08(12)$ МГц, $\frac{\Delta A}{A^{cs}} = (15,6 \pm 1,1)\%$, $g_S = 2,00200(6)$. Этот результат согласуется с полученным нами.

На рисунках 3.3 и 3.4 приведены спектры ЭПР атомов азота, стабилизированных в твердых H₂ и D₂ [198]. Определено, что для атомов азота в твердом H₂: $A = 11,33(10)$ МГц, $\frac{\Delta A}{A^{cs}} = 8,42(96)\%$, $g_S = 2,00202(8)$, а в твердом дейтерии: $A = 11,53(13)$ МГц, $\frac{\Delta A}{A^{cs}} = (10,3 \pm 1,2)\%$, $g_S = 2,00200(8)$. Близкие значения были получены Фонером и др. для N в H₂ методом осаждения из газового разряда: $A = 11,45(8)$ МГц, $\frac{\Delta A}{A^{cs}} = 9,57(77)\%$, $g_S = 2,00202(6)$. Эффекты, связанные с ширинами линий в этих двух матрицах, обсуждаются в следующем разделе. Как и ожидалось, параметры спектра ЭПР оказались близки для случаев стабилизации атомов азота в матрицах Ne и H₂.

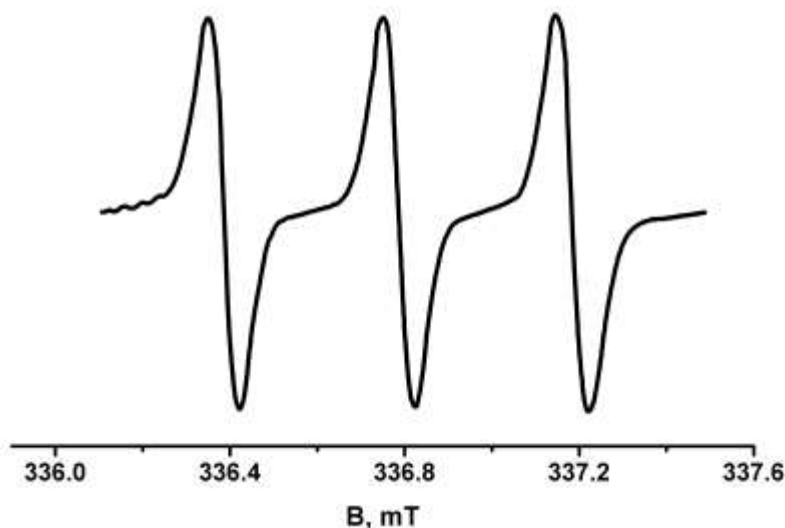


Рисунок 3.3. Спектр ЭПР атомов азота, стабилизированных в твердом H₂. $T_{oc} = 4,2$ К, $T_{pe2} = 4,2$ К, $f_{pe3} = 9437,27$ МГц.

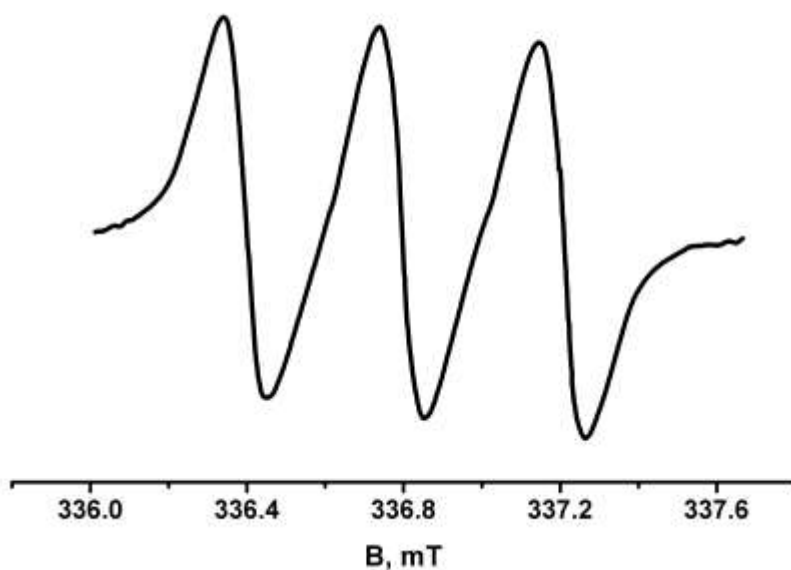


Рисунок 3.4. Спектр ЭПР атомов азота, стабилизированных в твердом D_2 . $T_{oc} = 4,2$ К, $T_{peг} = 4,2$ К, $f_{peг} = 9437,38$ МГц.

Атомы азота в матрице N_2 были также подробно изучены в работе [A2]. Получен довольно неожиданный результат: ширина линий ЭПР независимо от температуры подложки при осаждении ($T_{oc} = 1,3 \div 4,2$ К) из газового разряда составляет $\Delta H = 0,49(3)$ Гс, что в четыре раза меньше величин, приведенных другими авторами. Так в работе Коула и др. [181] атомы азота в матрице N_2 были получены, как и в [A2], методом осаждения на поверхность продуктов высокочастотного газового разряда при $T_{oc} = 4,2$ К. Ширина линий записанных спектров ЭПР атомов азота оказалась около 2,5 Гс. Константа сверхтонкой структуры, ее матричный сдвиг, g -фактор и ширина линий приведены в таблице 3.1. В работе не оценивалась концентрация атомов, поэтому из ее результатов невозможно определить, связано ли это уширение с диполь-дипольным взаимодействием электронных спинов захваченных атомов или вызвано другими причинами. Однако Джен и соавторы [138] зарегистрировали такую же ширину линий (2,3 Гс) для N в N_2 , полученных осаждением из газовой фазы. При этом авторы отмечают, что, вследствие малой концентрации атомов, уширение линий не может быть обусловлено диполь-дипольным взаимодействием электронных спинов атомов азота. Что касается других параметров спектра, то константы СТС, приведенные в этих двух работах, совпадают в пределах погрешности, в то время как g -факторы заметно различаются. Иной метод получения стабилизированных атомов азота в матрице N_2 использовался в работе [141]. Образец твердого молекулярного азота подвергался γ -облучению источника Co-60. Параметры спектра, включая и ширину линии (около 2 Гс), совпадают с параметрами, полученными в экспериментах по осаждению (см. таблицу). Существенно то, что сам твердый азот приготавливался замораживанием

жидкой фазы, что, как отмечают авторы, в отличие от экспериментов по осаждению из газовой фазы должно было бы привести к росту более плотного и однородного образца. Особое внимание уделено определению концентрации атомов в матрице, и для N в N₂ получены образцы с различными концентрациями атомов в пределах от 0,001 до 0,07%. Ширина линий при этом не изменялась. Это свидетельствует о том, что измеренное значение 2 Гс определяется не диполь-дипольным взаимодействием электронных спинов захваченных атомов. В работе [183] образец приготавливался конденсацией в сверхтекучем гелии пропущенной через разряд газовой смеси He-N₂. При этом использовался сверхпроводящий магнит с большой неоднородностью поля. По этой причине аппаратные эффекты всегда приводили к дополнительному уширению линий ЭПР атомов N, захваченных в микрокристаллах N₂. Хираока и др. [80] в своих ЭПР исследованиях с целью получения захваченных атомов азота облучали рентгеновскими лучами поликристаллический образец N₂ при температуре 4,2 К. Образец состоял из смеси молекулярных N₂ и H₂ (5,0 мол.% примеси H₂ в N₂). В статье не приведены параметры спектров ЭПР атомов N и H в матрице твердого азота. Однако, из опубликованных спектров видно, что ширина линий для N в N₂ составляет примерно 2,5 Гс. Работа [64] оказалась одной из двух работ, предшествовавших [A2], в которой ширины линий N в N₂ близки к измеренным Дмитриевым и Житниковым. Из представленных данных следует, что в диапазоне температур образца 7,7 – 28,5 К ширины линий равны 0,4 – 0,6 Гс. Линдсэй применил метод получения захваченных атомов, совершенно отличный от упомянутых ранее. Атомарный азот образовывался в результате совместной конденсации атомов Cs и молекулярного кислорода с избытком N₂.

Таблица 3.1. Параметры спектров ЭПР атомов азота в матрице молекулярного азота, полученных различными методами.

A, МГц	$A - A^{c6}$, МГц	g	ΔH , Гс	Метод получения	Ссылки
11,5 – 13,7	1,1 – 3,3	2,0005(2)	$\approx 2,5$	осажд.	[181]
12,08(12)	1,63(12)	2,00200(8)	2,3	осажд.	[138]
11,5(5)	1,1(5)	2,0	≈ 2	γ -облуч.	[141]
-	-	-	2,5	рентген.	[80]
11,77	1,32	2,0019	2,09	осажд.	[15]
11,83(16)	1,38(16)	2,00155(5)	0,4 – 0,6	хим.	[64]
11,91(28)	1,46(28)	-	0,45	осажд.	[189]
11,85(6)	1,40(6)	2,00201(12)	0,49(3)	осажд.	[A2]
11,77	1,32	2,0011	0,4544	осажд.	[15]

В работе [189] осаждением продуктов высокочастотного газового разряда в N_2 на подложку при 14 К был получен сложный спектр ЭПР атомов азота, соответствующий трем типам центров. Авторам удалось разделить этот композиционный спектр на составляющие его триплеты. Сверхтонкое расщепление, соответствующее одному из триплетов, свидетельствует о том, что этот спектр обусловлен атомами N, стабилизированными в замещающем положении в твердом N_2 . При этом ширины линий оказались около 0,45 Гс, таблица 3.1.

Таким образом, данные по ширинам линий являлись противоречивыми. Из большинства работ следовало, что независимо от способа выращивания матрицы (из газовой или жидкой фазы) и способа создания в ней атомарных центров N (облучение или осаждение из газового разряда) ширина линий ЭПР в отсутствие концентрационного диполь-дипольного уширения лежит в пределах 2 – 2,5 Гс. В двух работах ширины линий оказались в диапазоне 0,4 – 0,6 Гс. Такое противоречие стимулировало наше исследование атомов N в N_2 . Проведенные методом осаждения эксперименты [A2] подтвердили, строка восемь таблицы 3.1, существование центров N в N_2 , соответствующих замещающим атомам и дающих необычно узкие линии ЭПР.

3.2.3. Интерпретация спектров: предлагаемые модели, пути поиска, обобщение результатов, формулировка задач

3.2.3.1. Атомы азота в твердом N_2

Место локализации атома азота в матрице можно определить, сравнивая экспериментальное и теоретическое значения матричного сдвига константы СТС. Наблюдение узких линий ЭПР [A2] позволило с большой точностью измерить константы СТС и относительный матричный сдвиг константы СТС захваченных атомов: $A = 11,85(6)$ МГц, $\frac{\Delta A}{A^{cs}} = 13,4(6)\%$, $g_s = 2,00201(12)$. Воспользуемся формулой (3.8) для матричного сдвига константы СТС. Подставив в эту формулу полученное экспериментальное значение $\Delta A = 1,40$ МГц, определим расстояние до ближайших молекул матрицы, а значит установим место локализации захваченного атома.

Для матрицы азота $\alpha_{N_2} = 11,74a_0^3$, $E_{N_2} = -0,57 \frac{e^2}{a_0}$. Примем $m = 12$ – число ближайших соседей

для замещающего атома. В результате получаем $R = 7,48 a_0$. Неискаженная кристаллическая решетка твердого азота при гелиевых температурах является гранецентрированной кубической, ГЦК, с постоянной решетки равной $10,7 a_0$ [103] и расстоянием до центров масс ближайших соседей $R_{0\text{ зам}} = 7,54 a_0$ (замещающее положение атома). Полученное нами из результатов опыта значение R очень близко к $R_{0\text{ зам}}$. С другой стороны, если бы измеренный матричный сдвиг константы СТС соответствовал атомам N в октаэдрическом междоузельном положении, т. е. $m = 6$,

то мы получили бы $R = \frac{7,48}{\sqrt{2}} = 5,33 a_0$, что не согласуется со значением $R_{0\text{ окт}} = 5,33 a_0$ для ре-

шетки твердого азота. Таким образом, наблюдаемые спектры ЭПР обусловлены атомами азота, захваченными в замещающем положении в кристаллической решетке твердого молекулярного N_2 . Близкие значения матричных сдвигов, приведенные в таблице 3.1, свидетельствуют о том, что остальные, приведенные в таблице параметры, полученные различными экспериментальными группами, соответствуют центрам, также являющимся замещающими атомами азота.

Следующая проблема — это различие в ширинах линий. Можно ожидать, что уширение линий ЭПР атомов азота связано в первую очередь с суперсверхтонким взаимодействием спинов неспаренных электронов атома в $^4S_{3/2}$ состоянии с ядерными магнитными моментами молекул матрицы. Оценим это уширение.

Природный азот содержит в основном изотоп ^{14}N (99,63%) с ядерным спином, равным единице. Содержание же изотопа ^{15}N (0,37%) вносит пренебрежимо малый вклад в уширение линий. Молекулярный азот, состоящий из центрально-симметричных молекул, имеет две модификации: ортомодификация (суммарный ядерный спин молекулы $I = 0, 2$, вращательный момент четный, $J = 0, 2, 4, \dots$) и парамодификация ($I = 1, J = 1, 3, 5, \dots$). Энергия вращения молекулы равна $E_J = B_e J(J + 1)$, где B_e — постоянная, которая для молекулы $^{14}N_2$ равна 2,875 К. Следовательно, при комнатной температуре в газообразном азоте молекулы распределяются по значениям I в соответствие со статистическим весом: $I = 0$ для 1/9 общего числа молекул; $I = 1$ для 1/3 молекул и для 5/9 молекул $I = 2$. В образовавшемся кристалле азота это распределение сохраняется. Группа симметрии кристаллической решетки при гелиевых температурах есть $Ra\bar{3}$; при этом элементарная ячейка содержит четыре молекулы, центры тяжести которых расположены в узлах $ГЦК$ решетки, а оси направлены вдоль пространственных диагоналей куба — так называемая ориентационно-упорядоченная фаза [103] с либрационными колебаниями молекул.

Линии ЭПР близки по форме к гауссовым, что подтверждает предположение об их уширении за счет взаимодействия с ядерными магнитными моментами матрицы [153]. С применением формулы Ван-Флека для второго момента линии при диполь-дипольном взаимодействии неспаренного электрона с ядрами матрицы в порошковом образце с кубической симметрией [152] получена оценка анизотропной, т. е. диполь-дипольной составляющей уширения линии спектра ЭПР атомов азота [A2]:

$$(\Delta H_{meop})_{\text{дип}} = 0,25 \text{ Гс} \quad (3.9)$$

При оценке вклада изотропного суперсверхтонкого взаимодействия в ширину линии использовалась формула, первоначально полученная для вычисления контактного взаимодействия F -центров с ядрами соседних атомов кристаллической решетки KCl [199] и успешно

примененная для ряда систем и, в частности, для расчета ширины линий ЭПР для N в N₂ [159, 200]:

$$(M_2)_{\text{изо}} = \frac{64}{27} \pi^2 \sum \mu_j^2 \frac{I_j + 1}{I_j} |\Psi(j)|^2 \cdot 34,13, \quad (3.10)$$

здесь $(M_2)_{\text{изо}}$ – второй момент линии в гауссах для изотропного взаимодействия; μ_j – магнитный момент ядра j соседней молекулы азота (в ядерных магнетонах); I_j – спин ядра j ; $|\Psi(j)|^2$ – плотность неспаренного электрона на ядре j в атомных единицах; Ψ – электронная волновая функция. Для нахождения $|\Psi(j)|^2$ необходимо ортогонализировать электронную волновую функцию атома азота к электронной волновой функции молекулы матрицы. Это приводит к появлению в волновой функции захваченного атома примеси электронных волновых функций молекулы с той же проекцией спина, что и у неспаренных электронов атома. С использованием ортогонализации по Лёвдину и рутан-хартри-фоковских электронных волновых функций атома азота [201] получено следующее значение:

$$(\Delta H_{\text{теор}})_{\text{изо}} = 0,56 \text{ Гс} \quad (3.11)$$

Поскольку существуют два различных механизма, уширяющих линию (суперсверхтонкие диполь-дипольное и контактное взаимодействия), форма линии представляет собой свертку двух гауссовых функций и ширина может быть найдена, как $\Delta H_{\text{теор}} = \sqrt{(\Delta H_{\text{теор}})_{\text{дип}}^2 + (\Delta H_{\text{теор}})_{\text{изо}}^2}$.

Подставив в эту формулу величины (3.9) и (3.11), получим:

$$(\Delta H_{\text{теор}}) = 0,61 \text{ Гс}, \quad (3.12)$$

что сравнимо с шириной узких линий, зарегистрированных в экспериментах [A2], а также в работах других авторов, и много меньше величин, полученных в значительном количестве работ по ЭПР N атомов в твердом N₂, см. таблицу 3.1. В таблице также представлены параметры, измеренные Мао и др. [15] для спектра N в микрокристаллах N₂. Образцы были получены конденсацией в сверхтекучий гелий газовой смеси [N₂]:[Kr]:[He], пропущенной через высокочастотный газовый разряд. Ширина узких линий хорошо соответствует результатам авторов, также наблюдавших узкие линии (таблица 3.1). В этой работе также сообщалось о наблюдении спектров ЭПР N в N₂ с линиями гауссовой формы и ширинами около 2 Гс (таблица 3.1).

Таким образом, данные по ширинам линий для N в N₂ разбиваются на два диапазона: 2 – 2,5 Гс и 0,4 – 0,6 Гс. Опираясь на это обстоятельство, мы можем выдвинуть предположение о существовании двух различных равновесных окружений примесного атома азота, захваченного в замещающем положении в кристаллической решетке твердого N₂ [A2]. Из приведенных теоретических оценок следует, что одним из таких равновесных окружений, по-видимому, является структура неискаженной кристаллической решетки твердого азота. Другим возможным ва-

риантом матричного окружения примесного атома также является замещающее положение, но соседние молекулы азота развернуты осями к узлу матричной клетки с захваченным в ней атомом, который в силу малости своего размера может рассматриваться, как вакансия. Возрастание энергии межмолекулярного взаимодействия между частицами первой и последующих координационных сфер в этом случае снимается небольшим ($0,3 - 0,35 a_0$) смещением центров масс ближайших соседей по направлению к примесному атому. В этом случае для ширины линий ЭПР N в N_2 расчет показывает ($\Delta H_{теор}$) = 2,0 – 2,5 Гс. Что касается матричного сдвига константы СТС, то в соответствии с формулой (3.8) он возрастает от 1,4 МГц до примерно 1,8 МГц. Это не противоречит наиболее точному результату, представленному Дженом и соавторами [138]. Интересно, что в работе [189], кроме узких линий, наблюдались также и линии с шириной около 2,4 Гс. При этом матричный сдвиг константы СТС составил 3,14 МГц. Следует отметить, что в работах [15, 189] дополнительная сложность в определении параметров спектров была связана с необходимостью разложения составного экспериментального спектра на три простых триплета.

Представляет интерес получение сведений о механизме спин-решеточной релаксации радикалов в низкотемпературных матрицах. 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. На рисунке 3.5 представлено изменение времени T_1 при изменении температуры образца. Экспериментальная зависимость (точки) хорошо аппроксимируется степенной функцией $T_1 = 0,0001 T^{-1,12}$ с (сплошная линия).

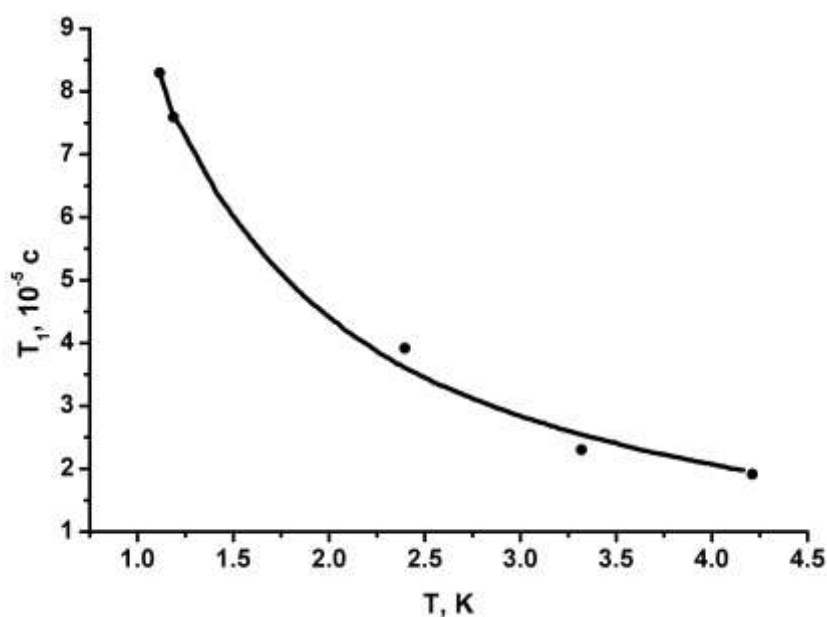


Рисунок 3.5. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации для атомов азота в матрице N_2 .

Близость показателя степени к -1 указывает на однофононный механизм спин-решеточной релаксации. Такая же степенная зависимость, близкая к $T_1 \sim T^{-1}$, получена и для атомов Н и D в твердом азоте. При этом времена продольной релаксации этих атомов совпадают, $T_1^H = T_1^D$, и примерно в 10 раз больше, чем время спин-решеточной релаксации для атомов азота: $T_1^H \approx 10T_1^N$. Такое различие времени T_1 для атомов водорода и азота объясняется его зависимостью от величины спина парамагнитной частицы [202]. Величина T_1 обратно пропорциональна квадрату энергии магнитного взаимодействия парамагнитной частицы с окружением, т. е. квадрату спина частицы. Следовательно, для отношения времен спин-решеточной релаксации атомом водорода и азота в одном и том же образце должно выполняться соотношение

$$\frac{T_1^H}{T_1^N} = \left(\frac{3/2}{1/2} \right)^2 = 9, \text{ что согласуется с результатом эксперимента.}$$

Заслуживает рассмотрения предположение о том, что однофононный процесс является преимущественным механизмом релаксации для радикалов в S-состоянии в матрицах замороженных газов при низких температурах. Так Попов и соавторы [63] установили, что зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры для метильных радикалов, CH_3 , в матрице Ag в интервале 16 – 38 К может быть описана, как T^{-1} кусочно-непрерывным образом на двух интервалах. Отметим, однако, невыясненный вопрос об электронной релаксации атомов Н и D в матрицах твердых молекулярных водородов. Так в работах Исковских и соавторов [140] и Фролова и соавторов [203] сообщается об установлении природы спин-решеточной релаксации электронного спина атома по бесфононному механизму как для Н атомов, так и для N-атомов в параводороде на примесных молекулах орто- H_2 . При этом отмечается, что однофононная релаксация, скорее всего, невозможна, поскольку ожидаемое значение T_1 достигает порядка 10^5 с даже в том случае, когда атом водорода располагается в соседнем с молекулой орто- H_2 узле [140]. Вместе с тем в диссертации Шелудякова [173], посвященной атомам Н, D и Т в матрицах молекулярных водородов, утверждается о прямом однофононном процессе на основе измеренной температурной зависимости времени продольной релаксации и зависимости T_1 от магнитного поля, как B^{-4} . Зависимость от магнитного поля оказалась противоположной опубликованной Фроловым и коллегами [203], которые обнаружили уменьшение скорости релаксации электронного спина на ортомолекулах водорода при увеличении магнитного поля. В опытах с примесью N_2 в пара- H_2 Фролов и соавторы зарегистрировали слабую релаксацию атомов Н на молекулах N_2 и быструю фонон-ассистированную релаксацию N на N_2 . Температурная зависимость скорости этой быстрой релаксации описывалась степенной функцией с показателем степени 2,3 и нуждалась, по мнению авторов, в тщательном теоретическом исследовании для объ-

яснения её механизма [203]. Работа [A2] доказывает, таким образом, возможность однофононного механизма релаксации электронного спина атомов Н и N в твердых молекулярных газах.

3.2.3.2. Матричные сдвиги констант СТС: сопоставление эксперимента и теории. Проблема матричного сдвига g-фактора

В таблице 3.2 приведены взятые из [103, 204] численные значения R , α_M , E_M для матриц неона, водорода, дейтерия, аргона, азота, криптона и ксенона. Здесь R – расстояние до матричных частиц, ближайших к стабилизированному в замещающем положении атому азота. Как поляризуемости матричных атомов или молекул, так и расстояния до ближайших соседей увеличиваются с увеличением массы частиц матрицы. Исключение составляет только твердый неон. В твердых водороде и дейтерии расстояние R велико из-за большой энергии нулевых колебаний этих легких молекул матрицы. Твердый неон в свою очередь отличается чрезвычайно малой поляризуемостью атомов, которая является рекордно малой (не считая атомов гелия).

Таблица 3.2. Расстояние между ближайшими соседями, R , поляризуемость атомов или молекул матрицы, α_M , энергия ионизации атомов или молекул матрицы, E_M , для твердых водорода, дейтерия, азота и инертных газов.

Матрица	R, a_0	α_M, a_0^3	$E_M, e^2/a_0$
H ₂	7,09	5,18	0,57
D ₂	6,81	5,39	0,57
Ne	5,95	2,68	0,79
Ar	7,10	11,08	0,58
Kr	7,54	16,74	0,52
N ₂	7,54	11,74	0,57
Xe	8,20	27,06	0,45

В таблице 3.3 представлены экспериментальные значения констант СТС, A , и матричных сдвигов констант СТС, ΔA и $\frac{\Delta A}{A^{св}}$, а также расчетные значения, $\Delta A_{теор}^{(1)}$ и $\Delta A_{теор}^{(2)}$, для атомов азота, стабилизированных в матрицах Ne, H₂, D₂, Ar, N₂, Kr и Xe. Величины $\Delta A_{теор}^{(1)}$ рассчитаны с использованием взятого из [190] значения $(s | z | p_z)^2$. В работе [87] для определения матричного элемента $(s | z | p_z)$ использованы более точные значения волновых функций атома азота, полученные в модели самосогласованного поля. При этом оказалось, что $(s | z | p_z)^2 = 0,306 a_0^{-2}$.

Из таблицы 3.3 видно, что полученные матричные сдвиги $\Delta A_{теор}^{(2)}$ гораздо ближе к экспериментальным значениям, $\Delta A_{эксп}$, чем $\Delta A_{теор}^{(1)}$. Из сравнения экспериментальных и теоретических значений следует, что: а) центры, параметры которых измерены и приведены в таблице 3.1, это атомы азота, стабилизированными в замещающем положении кристаллических решеток матриц, б) основным фактором, обуславливающим изменение константы СТС атомов азота, стабилизированных в матрицах замороженных газов, являются силы Ван-дер-Ваальса. В работе [186] в матрице ксенона были обнаружены атомы азота, матричный сдвиг константы СТС которых в два раза превышает как теоретическое значение $\Delta A_{теор}^{(2)}$, так и значение, определенное в [87]. Предполагая, что сдвиг ΔA обратно пропорционален R^6 , мы можем заключить, что, если бы эти атомы были стабилизированы в октаэдрическом положении в решетке ксенона ($R = 5,80 a_0$), то для них величина ΔA должна быть более, чем в четыре раза больше, 7,68 МГц, по сравнению с матричным сдвигом для атомов в замещающем положении. Поэтому центры,

Таблица 3.3. Константы СТС и их матричные сдвиги для стабилизированных атомов азота.

Матрица	A, МГц	$\frac{\Delta A}{A^{св}}, \%$	$\Delta A_{теор}^{(1)},$ МГц	$\Delta A_{теор}^{(2)},$ МГц	$\Delta A_{эксп},$ МГц	Метод получения	Ссылка
своб. атом	10,45(2)					газовый разряд	[205]
	11,33(10)	8,4(9)			0,88	осаждение	[198]
H ₂	11,45(8)	9,6(7)	1,86	0,94	1,00	осаждение	[138]
D ₂	11,53(13)	10,3(12)	2,06	1,24	1,08	осаждение	[198]
	11,27(16)	7,8(15)			0,82	осаждение	[191, 206]
Ne	11,49(28)	10,0(27)	2,95	1,49	1,04	фотолиз*	[68]
	12,08(12)	15,6(11)			1,63	осаждение	[138]
	11,85(6)	13,4(6)			1,40	осаждение	[A2]
N ₂	11,83(16)	13,2(15)	2,43	1,47	1,38	хим.	[64]
	12,22(9)	16,9(8)			1,77	осаждение	[156]
Ar	11,88	13,7	3,96	2,00	1,43	фотолиз	[186]
	12,29(29)	17,6(28)			1,85	γ -облучение	[87]
Kr	12,52	19,8	4,06	2,05	2,07	фотолиз	[186]
	12,41(28)	18,8(26)			1,96	γ -облучение	[87]
Xe	13,73	31,4	3,81	1,92	3,28	фотолиз	[87]

* см. обсуждение метода получения в начале главы 3

обнаруженные Фишер и др., являются замещающими атомами в, по-видимому, дефектной решетке. Авторы особо отметили приблизительный характер приводимого значения, не указав, однако, точность измерения.

В работе [189] авторы, кроме спектра ЭПР обусловленного замещающими атомами азота в регулярной решетке N_2 , таблица 3.2, обнаружили также центры с матричными сдвигами константы СТС 3,14 МГц и 2,16 МГц. Сравнивая эти экспериментальные значения с расчетными, авторы отнесли первый из спектров к октаэдрическому месту захвата атома, а второй – к тетраэдрическому. В их работе использовался метод стабилизации атомов из газового разряда. Известно, что метод осаждения из газового разряда не дает междоузельных атомов Н и D в силу малости кинетической энергии частиц, поступающих из газовой фазы. Разумно предположить, что то же самое относится и к атомам азота. Из таблицы 3.3 видно, что наша численная оценка матричного сдвига константы СТС для замещающего атома хорошо согласуется с экспериментальным значением. Тогда в случае междоузельных положений атома азота в регулярной решетке твердого N_2 следует ожидать матричные сдвиги: $1,47 \cdot \frac{6}{12} (\sqrt{2})^6 = 5,88 \text{ МГц}$ – для октаэ-

дрического атома, $1,47 \cdot \frac{4}{12} \left(\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \right)^6 = 9,29 \text{ МГц}$ – для тетраэдрического атома. Различия с экспериментом настолько значительны, что, с учетом сказанного относительно кинетической энергии поступающих из газовой фазы атомов, предположение о междоузельных деформированных местах захвата [189] представляется маловероятным. Еще одно настораживающее обстоятельство это необычайно большой матричный сдвиг g -фактора обсуждаемых центров относительно g -фактора замещающих атомов в регулярной решетке: -10^{-3} и $-2 \cdot 10^{-3}$, для центров первого и второго типов, соответственно. Обратим внимание на то, что симметрия высокого порядка матричного окружения стабилизированного атома азота сохраняет практически неизменным его g -фактор, т. е. приводит к малому матричному сдвигу Δg , в то время как сдвиг константы СТС оказывается довольно значительным. В подтверждение этого приводим, таблица 3.4, g -факторы замещающих N атомов в различных матрицах, измеренные разными экспериментальными группами. Из таблицы видно, что не наблюдается заметное изменение g -фактора при переходе от матрицы к матрице. При сравнении матриц желательно оставаться в пределах результатов одной группы, поскольку временами наблюдается большое различие в значениях g -фактора, публикуемых разными группами для одной и той же матрицы. Это связано, по-видимому, с погрешностями калибровки абсолютного значения магнитного поля. Поскольку симметрия высокого порядка сохраняется и для октаэдрических, а также тетраэдрических атомов, то разумно ожидать лишь малый матричный сдвиг g -фактора. Разумно также предположить, что сильное

Таблица 3.4. Значения g -фактора атома N в матрицах замороженных газов, измеренные различными экспериментальными группами. [Хи] – Heald и Beringer; [Дм] – Дмитриев и Житников; [Фо] – Foner и др.; [Дж] – Jackel и др.

Матрица	Экспериментальная группа			
	[Хи]	[Дм]	[Фо]	[Дж]
свободный атом	2,00215(3)			
H ₂		2,00202(8)	2,00202(6)	
D ₂		2,00200(8)		
Ne		2,00195(6)		
Ar		2,00199(8)		
N ₂		2,00201(12)	2,00200(6)	
CH ₄			2,00203(6)	
Kr				2,0021(6)
Xe				2,0019(6)

смещение g -фактора связано с понижением симметрии матричного окружения, которое может привести к примеси возбужденных состояний атома с орбитальным моментом, отличным от нуля. В результате g -фактор уменьшается. Интересно, что в экспериментах с N в Ne [191] также наблюдались центры со смещением триплета в сторону высоких полей, рисунок 3.6.

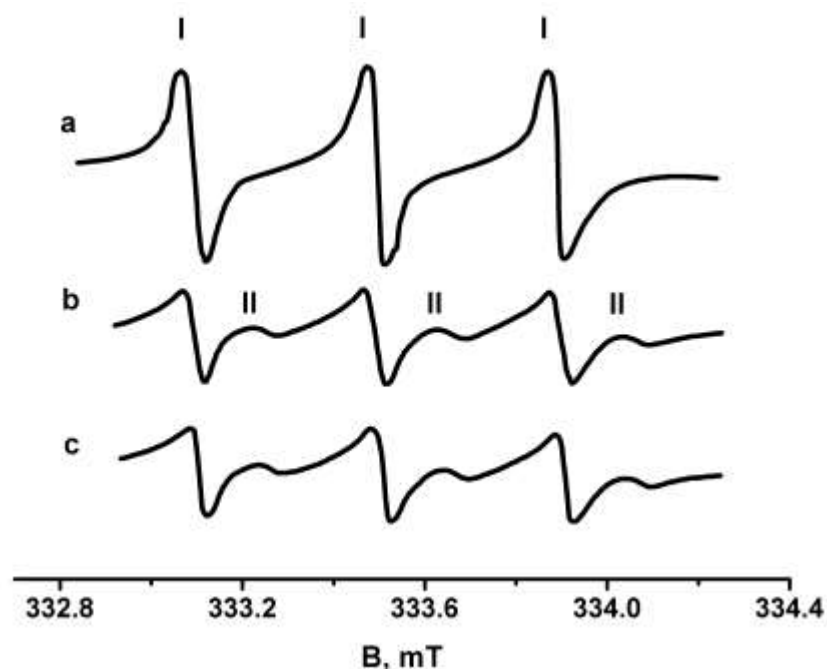


Рисунок 3.6. Спектр ЭПР N в Ne. Появление дополнительного триплета с меньшим g -фактором. Концентрация молекулярного азота в матрице: $[N_2];[Ne] = 10^{-2}$; температура подложки при осаждении, $T_{oc} = 1,45$ К.

На рисунке представлены спектры ЭПР атомов азота, стабилизированных в неоне при 1,45 К. Спектры зарегистрированы при этой же температуре. Концентрация азота в неоне при осаждении была равна примерно 10^{-2} . Спектр *a* получен сразу после выключения газового разряда и прекращения осаждения образца, длившегося 25 минут. Ширина линии здесь равна 450 мГц. Спектры *b* и *c* записаны затем с интервалом в 4 минуты. Спектры, записанные после *c*, от него уже не отличались, т. е. дальнейшее изменение спектра не происходило. Из рисунка 3.6 видно, что созданный в указанных условиях образец с атомами азота в матрице неона является неравновесным, а спектр изменяется со временем. Это изменение заключается в том, что при температуре 1,45 – 1,5 К постепенно возникает второй спектр *II*, линии которого сдвинуты от линий основного спектра *I* в сторону высоких полей и со временем возрастают по интенсивности. При этом смещение составило 1,6 Гс по магнитному полю или $9,6 \cdot 10^{-4}$ по *g*-фактору, что соответствует результатам работы [189]. Однако, в отличие от цитированной работы, в нашем случае сверхтонкое расщепление для смещенного триплета, *II*, такое же, как и для основного, *I*. Процесс изменения спектра, протекающий несколько минут и затем заканчивающийся, в некоторых случаях начинается еще при осаждении образца, но чаще через некоторое время после его окончания. Отогревание образца до 4,2 К не приводит к изменению спектра типа *c*. Особенностью линий спектра *II* является свойственное им более эффективное радиочастотное насыщение, чем для линий спектра *I*. Это особенно проявляется при низких температурах, $T \approx 1,5$ К. Очевидно, что обнаруженный в опытах с матрицей неона спектр ЭПР атомов азота с меньшим значением *g*-фактора, не связан с центрами в междоузельных положениях. Это третье обстоятельство в дополнение к отмеченным выше, которое приводит нас к предположению о том, что авторы работы [189] наблюдали не междоузельные, а замещающие атомы.

Как уже отмечено выше, в нашем опыте с матрицей неона спектры *I* и *II* имеют одну и ту же константу СТС, но сильно различаются по *g*-фактору. Наличие ненулевой спиновой плотности на ядре атома азота связано с конфигурационным взаимодействием и возбуждением 2*s*-электрона в верхние состояния. Поскольку константа СТС для 2*s*-электрона атома ^{14}N очень велика, $A_{N^{14}_{2s}} = 1510$ МГц, то даже малая примесь таких возбужденных состояний приводит к заметному сверхтонкому расщеплению на ядре атома, а модуляция этой примеси силами Ван-дер-Ваальса за счет возбуждения $(2s)^2(2p)^3 \rightarrow (2s)^1(2p)^4$ приводит к матричному сдвигу константы СТС, достигающему десятков процентов. Термы возбужденных состояний $2s^2 2p^2 3p (^4P^0)$ или $2s 2p^3 3s (^4S^0)$ для свободного атома азота [205] и терм возбужденного состояния $2s 2p^4 (^4P)$ или не вносят вклад в смещение *g*-фактора атома относительно *g*-фактора свободного электрона

(^4S -состояние), или вносят отрицательный вклад (^4P -состояние). Это следует из следующей формулы для g -фактора (множителя Ланде):

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.13)$$

Энергии этих состояний лежат очень высоко (> 10 эВ) и их примесь мала. Соответственно, и мало отклонение g -фактора как свободного, так и захваченного атома от g -фактора свободного электрона, $g_e = 2,00232$. Для величин из таблицы 3.4 это отклонение изменяется от $-1,7 \cdot 10^{-4}$, для свободного атома, до $-3,7 \cdot 10^{-4}$ для атома, матрично-изолированного в регулярной решетке неона. Твердый неон обуславливает, таким образом, матричный сдвиг, $\Delta g = -2 \cdot 10^{-4}$. Удивительно, что центры, дающие спектр II, приводят к матричному сдвигу g -фактора, почти на порядок большему, $\Delta g = -10^{-3}$, при отсутствии сколько-нибудь заметного изменения матричного сдвига константы СТС. Очевидно, что для объяснения этого экспериментального результата, требуется глубокая теоретическая разработка наблюдаемого эффекта. Одно из направлений поиска состоит в оценке возможности примеси для матрично-изолированного атома дублетных ^2D и ^2P термов, которые являются низколежащими по шкале энергий (2,38 эВ и 3,58 эВ, для ^2D и ^2P -термов, соответственно) и не вносят вклад в спиновую плотность на ядре атома.

3.3. Процесс захвата радикалов при соконденсации с матрицей на низкотемпературной поверхности. Пути увеличения концентрации активного вещества и оценка ее предельного значения

3.3.1. Экспериментальная методика

В экспериментах по матричной изоляции атомов методом конденсации из газовой фазы, в том числе и атомов N в твердом N₂, обычно поток на подложку матричных частиц (молекул или атомов) гораздо интенсивнее потока матрично-изолируемых атомов. В этих условиях процессы поверхностной диффузии и рекомбинации атомов на поверхности матрицы не играют заметной роли, так как адсорбированные атомы быстро покрываются слоями конденсирующихся матричных частиц, фиксируются и не успевают мигрировать по поверхности. Для создания условий матричной изоляции, при которых поток матричных частиц (молекул N₂) на подложку был бы сравним или даже много меньше потока матрично-изолируемых атомов N, через зону газового разряда на подложку нами пропускался не чистый азот, а газовая смесь N₂-He [A5]. При большом разбавлении азота гелием степень диссоциации молекул азота сильно возрастает, достигая практически 100% при малых концентрациях N₂ в He. 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. При этом предполагается, что концентрация атомов азота, адсорбированных на поверхности матрицы N₂,

так велика, что время их поверхностной диффузии до рекомбинации, $t_{рек}$, много меньше времени десорбции, $t_{дес}$, и десорбцией можно пренебречь. В работе [А5] с помощью метода ЭПР было проведено изучение процесса матричной изоляции в условиях использования газовой смеси N_2 -He с различной концентрацией азота.

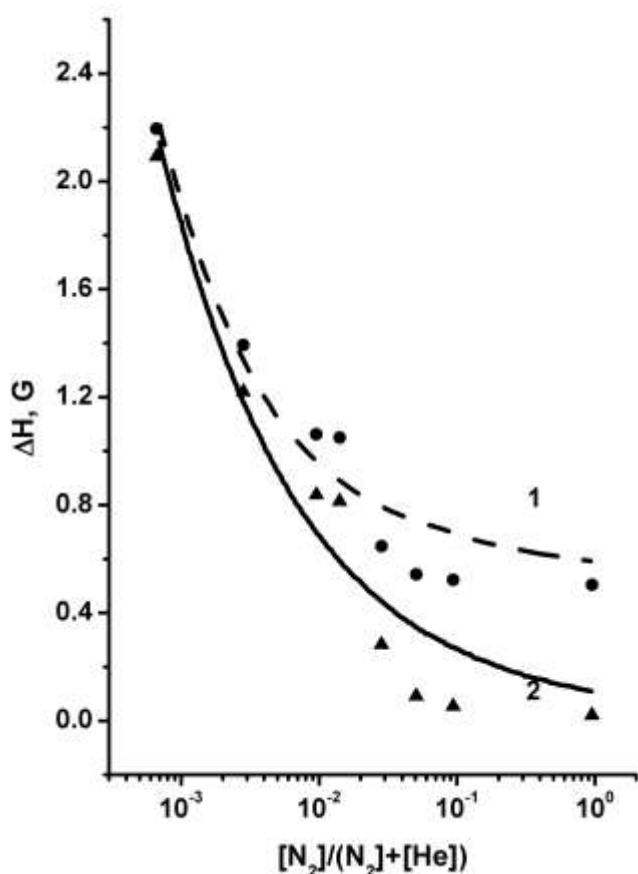
3.3.2. Экспериментальные результаты

Спектр ЭПР атомов азота, захваченных из газового разряда в N_2 , представляет собой триплет, обусловленный сверхтонким взаимодействием электронного состояния $^4S_{3/2}$ с ядром со спином $I = 1$, и имеет следующие параметры: $A = 11,85(6)$ МГц, $\frac{\Delta A}{A_{св}} = 13,4(6)\%$, $g_S = 2,00201(12)$; ширина линии, измеренная между точками экстремума производной $\Delta H = 0,49(3)$ Гс. Для исключения влияния на ширину линии электронного диполь-дипольного взаимодействия между атомами N обеспечивалась малая концентрация атомов в образце. С этой целью осаждался газ, пропущенный через слабый импульсный разряд с периодом $\theta = 500$ мкс и длительностью импульса $\tau = 36$ мкс. Температура подложки в пределах $T = 1,5 - 4,2$ К при осаждении образца не сказывалась на ширине линии. Оценка величины анизотропного (диполь-дипольного) и изотропного (контактного) взаимодействий электронного спина атома с ядерными магнитными моментами молекул, расположенных в узлах кристаллической решетки твердого молекулярного азота, дает ширину линии ЭПР $\Delta H = 0,61$ Гс, близкую к зарегистрированной нами.

В последующих экспериментах приготавливались газовые смеси N_2 -He с различными концентрациями молекулярного азота в гелии в пределах $0,07 - 100\%$. Эти газовые смеси пропускались через импульсный разряд, параметры которого были постоянными: $\theta = 380$ мкс, $\tau = 70$ мкс. Продукты газового разряда осаждались на подложку при низкой температуре и затем изучались спектры ЭПР полученных образцов. Температура жидкого гелия, оцениваемая по давлению пара в откачиваемой ванне, составляла около $T_{He} \approx 2$ К, а температура подложки во время осаждения образца была по оценкам $T_{подл} \approx 2,5$ К. Установлено, что константа СТС и g -фактор зарегистрированных спектров ЭПР атомов азота совпадают с соответствующими величинами для N в чистом N_2 . Это свидетельствует о том, что в результате осаждения смеси $N:N_2:He$ атомы захватываются в образующихся кристаллитах азота. В отличие от константы СТС и g -фактора, ширина линий ЭПР атомов азота оказалась очень чувствительной к составу газовой смеси, пропускаемой через зону разряда на подложку.

На рисунке 3.7 приведена зависимость ширины линии ΔH от концентрации молекулярного азота в газовой смеси, т. е. от отношения $c_{N_2} = \frac{[N_2]}{[N_2] + [He]}$. Оказалось, что ширина линии

растет при уменьшении концентрации азота в смеси. Мы предположили, что такое уширение обусловлено ростом концентрации атомов азота в образце, что связано с изменением потока атомов из разряда на поверхность матрицы.



Изменялась концентрация молекулярного азота в газовой смеси N_2 -He в разряде. Экспериментальные результаты: ● (кривая 1) – измеренная ширина линии; ▲ – лоренцева составляющая ширины линии (кривая 2 – аппроксимация степенной функцией зависимости для лоренцевой составляющей).

Рисунок 3.7. Ширина линий ЭПР N в N_2 в зависимости от состава газовой смеси в разряде.

Диполь-дипольное взаимодействие между электронными моментами атомов N в матрице должно давать вклад в ширину их линий ЭПР, возрастающий с увеличением концентрации этих атомов. Путем сравнения с расчетными кривыми установлено, что форма линии меняется от гауссовой (разряд в чистом азоте) до лоренцевой (уже при концентрации c_{N_2} около 1%. Это можно объяснить следующим образом. Известно [153], что при регулярном расположении уширяющих линию парамагнитных центров форма линии гауссова, а при хаотическом их расположении – лоренцева. При малой концентрации атомов линии ЭПР уширяются суперсверхтонким взаимодействием с ядерными магнитными моментами молекул матрицы, т. е. уширяющие центры расположены регулярно и поэтому линии гауссовы. При большой концентрации атомов N линия уширяется в основном за счет их электронного дипольного спин-спинового взаимодействия. При этом линия будет лоренцевой, если концентрация атомов c не превышает $0,01c_0$, где

$c_0 = \frac{1}{r_0^3}$, а r_0 – расстояние между ближайшими узлами кристаллической решетки матрицы, так

как в этом случае атомы расположены хаотически. При большей концентрации мы приближаемся к регулярному распределению и снова возрастает вклад гауссовой компоненты. Как будет видно из дальнейшего, максимальная концентрация атомов в наших образцах была порядка $0,01c_0$. Таким образом, наблюдаемое изменение формы линии подтверждает объяснение уширения линий ростом концентрации атомов N в матрице N₂. Дополнительным подтверждением предложенного объяснения уширения линии является обнаруженное уменьшение времени спин-решеточной релаксации T_1 при уменьшении концентрации молекулярного азота в газовой смеси, из которой был получен образец. Так, при $c_{N_2} = 1$ время $T_1 = 6,9 \cdot 10^{-5}$ с, а при $c_{N_2} = 0,01$ $T_1 = 8,3 \cdot 10^{-7}$ с. Время T_1 обратно пропорционально квадрату концентрации парамагнитных центров [153]. Следовательно, концентрация атомов в образце увеличилась в 9 раз при уменьшении концентрации молекулярного азота в газовой смеси в 100 раз, т. е. примерно обратно пропорционально корню квадратному из концентрации молекулярного азота в газовой смеси. Как будет показано далее, именно такая зависимость наблюдается и для ширины линии.

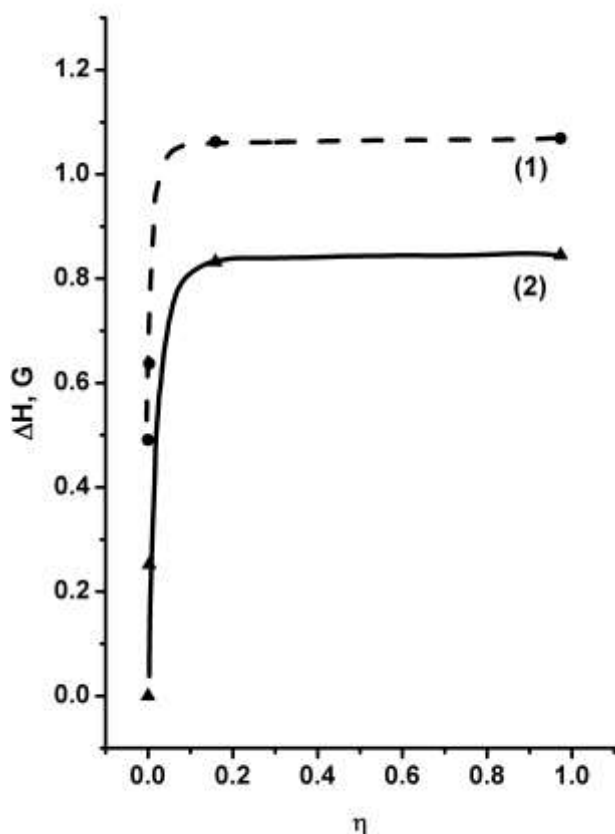
Предположим, что в нашем случае одной из причин увеличения концентрации атомов в образце может быть увеличение степени диссоциации молекулярного азота, т. е. отношения

$c_{N_2} = \frac{[N]}{[N] + [N_2]}$, в разряде при уменьшении величины c_{N_2} . Это связано с тем, что при разбавлении

гелием замедляется рекомбинация атомов азота в разряде.

Для проверки этого предположения нами были поставлены опыты, в которых степень диссоциации молекул изменялась путем изменения интенсивности разряда при постоянном $c_{N_2} = 0,01$. При этом изменялись длительность τ и период θ разрядных импульсов при неизменности их амплитуды. На рисунке 3.8 приведена зависимость ширины линии ЭПР атомов азота от интенсивности разряда, измеренной в единицах $\eta = \frac{\tau}{\theta}$, что пропорционально введенной в разряд мощности. Значение $\eta = 1$ соответствует непрерывному разряду, т. е. максимальной диссоциации азота и, следовательно, максимальной концентрации атомов азота в матрице; $\eta = 0$ соответствует предельно малой мощности разряда, при которой концентрация атомов в образце настолько мала, что влияние уширяющего электронного спин-спинового взаимодействия атомов пренебрежимо мало, т. е. уширение происходит только за счет ядерных моментов кристаллической решетки матрицы.

Из рисунка 3.8 видно, что ширина линии является возрастающей функцией интенсивности разряда с выходом на насыщение и, таким образом, эта зависимость качественно может



Измеренная ширина линии (1); лоренцева составляющая ширины линии (2). По оси абсцисс отложена величина $\eta = \frac{\tau}{\theta}$, где τ - длительность разрядных импульсов, θ - период повторения импульсов.

Рисунок 3.8. Ширина линий ЭПР атомов N в N₂ в зависимости от интенсивности разряда.

быть объяснена изменением степени диссоциации молекул в разряде. Поскольку линия ЭПР в наших экспериментах уширяется двумя различными взаимодействиями, одно из которых приводит к гауссовой форме, а другое – к лоренцевой, форма результирующей линии описывается сверткой распределений Гаусса и Лоренца. Зная экспериментальную ширину линии, ΔH , и гауссов вклад, $(\Delta H)_G = 0,49$ Гс, мы можем определить [153] лоренцеву ширину, $(\Delta H)_L$, отражающую концентрацию атомов в образце. На рисунке 3.8 также отложены точки, соответствующие

щие $(\Delta H)_L = \frac{\Delta H^2 - (\Delta H)_G^2}{\Delta H}$. Поскольку ширина лоренцевой составляющей пропорциональна

концентрации парамагнитных атомов в образце [153], этот график представляет собой также зависимость концентрации захваченных атомов от интенсивности разряда. Из графика на рисунке 3.8 следует, что при стандартных для нашего опыта параметрах разряда, $\theta = 380$ мкс, $\tau = 70$ мкс, при которых была получена зависимость ширины линии от концентрации молекулярного азота в газовой смеси, рисунок 3.7, уже для $c_{N_2} = 0,01$ наблюдается полная диссоциация молекул. Следовательно, внося вклад в уширение линии, рассмотренный нами механизм не может быть ответственным за увеличение ΔH при уменьшении c_{N_2} от величин порядка одного процента.

3.3.3. Поверхностная диффузия и рекомбинация атомов азота

Для объяснения характера зависимости, представленной на рисунке 3.7, необходимо рассмотреть процесс захвата в матрицу N_2 атомов азота. Концентрацию атомов в образце в зависимости от их потока на поверхность будем оценивать с учетом их поверхностной рекомбинации. Упростим задачу, предполагая, что десорбцией атомов можно пренебречь. Рассмотрим 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. Исходя из этой модели, произведем расчет концентрации атомов N , захваченных в матрицу N_2 . Пусть I_{at} – поток атомов из разрядной трубки на поверхность образца, k_{at} – скорость захвата их на ступеньках роста, а величина, обратная этой скорости, $\frac{1}{k_{at}}$ – время жизни свободного атома на поверхности, t_{at} , относительно его захвата на ступеньку. Пусть $\frac{1}{k_{mol}}$ – время жизни свободной молекулы на поверхности, т. е. характерное время ее захвата на ступеньку роста. Напишем два простых уравнения баланса для количества атомов, n_{at} , свободно движущихся по поверхности, и свободных молекул, n_{mol} , на поверхности образца для случая полной диссоциации молекул в разряде и отсутствия потока молекул на поверхность. Через a обозначим константу скорости рекомбинации атомов на поверхности. В результате получаем:

$$I_{at} - k_{at}n_{at} - an_{at}^2 = 0 \quad (3.14)$$

$$\frac{1}{2}(I_{at} - k_{at}n_{at}) = k_{mol}n_{mol} \quad (3.15)$$

Поскольку мы рассматриваем двухатомные молекулы, в уравнении (3.15) появляется коэффициент $1/2$.

В соответствие с принятой моделью атомы N захватываются на ступеньках роста, представляющих собой границу роста второго слоя плотноупакованных шаров ($ГЦК$ решетка молекулярного азота при гелиевых температурах), а затем атом диффундирует в угол ступеньки роста, где он имеет шесть ближайших соседей. Тогда концентрация атомов в образце записывается следующим уравнением:

$$C_{at} = \frac{k_{at}n_{at}(1 - C_{at})^6 p_m^6}{\left[\frac{I_{at} + k_{at}n_{at}(1 - C_{at})^6 p_m^6}{2} \right] + I_{mat}} \quad (3.16)$$

Соотношение (3.16) справедливо для более общего случая, когда диссоциация в разряде является неполной и на поверхность образца дополнительно подается поток молекул I_{mat} . В уравнении

приняты следующие обозначения: C_{at} – концентрация атомов в образце, определяемая, как отношение числа матрично-изолированных атомов к общему числу частиц (молекул и матрично-изолированных атомов) в образце; p_m – вероятность того, что попадающая на ступеньку роста частица окажется молекулой, появившейся в результате рекомбинации на поверхности, или молекулой из разряда, т. е.

$$p_m = \frac{k_{mol}n_{mol} + I_{mat}}{k_{mol}n_{mol} + k_{at}n_{at} + I_{mat}}, \quad (3.17)$$

где в числителе – поток молекул на ступеньки роста, а в знаменателе – общий поток частиц (включая атомы и молекулы) на эти ступеньки. В выражении (3.16) числитель дроби представляет собой число атомов, захватываемых в матрицу в единицу времени, которое равно потоку атомов в места роста, $k_{at}n_{at}$, умноженному на вероятность отсутствия рекомбинации в углу ступеньки для находящегося там атома. Эта вероятность определяется, как произведение вероятности отсутствия захваченного атома среди шести соседей ступеньки на вероятность того, что следующие шесть соседей будут молекулами. Знаменатель в (3.16) – это число узлов решетки, занимаемых в единицу времени молекулами и атомами.

Значения n_{at} определяются из уравнения (3.15) и выражение для p_m принимает вид:

$$p_m = \frac{I_{at}' - \sqrt{1 + 2I_{at}'} + 1 + 2I_{mat}'}{I_{at}' + \sqrt{1 + 2I_{at}'} - 1 + 2I_{mat}'}, \quad (3.18)$$

где $I_{at}' = \frac{2I_{at}a}{k_{at}^2}$, $I_{mat}' = \frac{2I_{mat}a}{k_{at}^2}$, или вводя обозначение $\frac{2a}{k_{at}^2} = \frac{at_{at}^2}{0,5} = \frac{1}{q}$, запишем $I_{at}' = \frac{I_{at}}{q}$,

$I_{mat}' = \frac{I_{mat}}{q}$. Поскольку максимальное значение C_{at} не может превышать величину $\sim 0,1$ (атомы,

находящиеся в соседних узлах решетки матрицы, рекомбинируют), в уравнении (3.16) можно положить $(1 - C_{at})^6 \approx 1 - 6C_{at}$. В результате получаем квадратное уравнение для C_{at} , решение которого имеет вид:

$$C_{at} = \frac{1}{12} \left[13 + A - \sqrt{(13 + A)^2 - 48} \right], \quad (3.19)$$

где

$$A = \frac{I_{at}' + 2I_{mat}'}{\sqrt{1 + 2I_{at}'} - 1} \left(\frac{I_{at}' + \sqrt{1 + 2I_{at}'} - 1 + 2I_{mat}'}{I_{at}' - \sqrt{1 + 2I_{at}'} + 1 + 2I_{mat}'} \right)^6 \quad (3.20)$$

Как было отмечено выше, ширина лоренцевой составляющей линий ЭПР атомов азота пропорциональна концентрации атомов в образце. Поэтому, зная экспериментальное значение $(\Delta H)_{л}$, можем определить концентрацию атомов в образце: $(\Delta H)_{л} \approx 10^{-9} \rho_{at}$, где ρ_{at} – плотность атомов [153]. Плотность молекул азота в твердом молекулярном азоте равна

$\rho_{N_2} = 2,77 \cdot 10^{22} \text{ см}^3$. Следовательно, для концентрации атомов получаем следующее выражение:
 $C_{at} \approx 4 \cdot 10^{-4} (\Delta H)_{\text{Л}}$. Максимальное значение $(\Delta H)_{\text{Л}}$, полученное в нашем эксперименте, равно 2,1 Гс, что соответствует концентрации атомарного азота $C_{at} \approx 10^{-3}$. Это означает, что в области концентраций атомов, полученных в эксперименте, величина A , определяющая C_{at} в формуле (3.19), много больше единицы. Тогда для C_{at} получаем:

$$C_{at} \approx \frac{2}{A} \quad (3.21)$$

или, при отсутствии потока матричного газа и полной диссоциации молекул в разряде:

$$C_{at} \approx \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{I_{at}'}} = \frac{2k_{at}}{\sqrt{I_{at}' a}}, \quad (3.22)$$

т. е. концентрация атомов в образце обратно пропорциональна корню квадратному из потока атомов из разряда на поверхность. Следовательно, при полной диссоциации молекулярного азота в разряде и неизменной скорости потока газовой смеси на подложку получаем следующую зависимость ширины линии от примеси N_2 в смеси N_2 -He:

$$(\Delta H)_{\text{Л}} \sim \frac{1}{\sqrt{C_{N_2}}} \quad (3.23)$$

Выражение вида (3.22) для концентрации атомов в образце, в котором a и I_{at} входят со степенью $(-1/2)$, а k_{at} — в первой степени, означает, что убыль свободных атомов на поверхности связана преимущественно с их поверхностной рекомбинацией, а не с захватом на ступеньках роста. Действительно, положив в уравнении (3.14) $k_{at} \approx 0$, для количества атомов на поверхности получаем $n_{at} \approx \sqrt{\frac{I_{at}}{a}}$. Тогда поток атомов на ступеньки роста равен $k_{at} \sqrt{\frac{I_{at}}{a}}$. Учитывая, что $n_{mol} \approx \frac{I_{at}}{2}$, для концентрации атомов в образце при малых C_{at} имеем:

$$C_{at} \approx \frac{k_{at} \sqrt{\frac{I_{at}}{a}}}{\frac{I_{at}}{2}} = \frac{2}{\sqrt{\frac{I_{at} a}{k_{at}^2}}} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{I_{at}'}} \quad (3.24)$$

т. е. соотношение (3.22).

На рисунке 3.7 сплошной линией представлена аппроксимация экспериментальной зависимости $(\Delta H)_{\text{Л}}$ от C_{N_2} (треугольники на рисунке) степенной функцией $(\Delta H)_{\text{Л}} = X_1 (C_{N_2})^{X_2}$ по методу наименьших квадратов. Показатель степени действительно оказался близок к -0,5 (см. формулу (3.23)): $X_2 = -0.44$. Интересно, что этот вывод подтверждается данными о времени спин-решеточной релаксации и при меньших разбавлениях молекулярного азота гелием (см.

раздел 3.3.2). Из формулы (3.22) и по экспериментальным значениям ширины линий мы можем определить величину I_{at}' для концентрации молекулярного азота в смеси $c_{N_2} = 0,01$, использованной в описанных выше экспериментах с изменением интенсивности разряда. В результате получаем $I_{at}'(0,01) = 5,5 \cdot 10^7$.

В экспериментах с 1% примеси N_2 в He, рисунок 3.8, увеличение потока атомов на подложку за счет увеличения интенсивности разряда приводит к росту концентрации атомов в образце, что противоположно зависимости, представленной формулой (3.22), описывающей эксперименты, в которых поток атомов из разряда рос за счет увеличения концентрации молекулярного азота в гелии. Такое различие объясняется следующим образом. В экспериментах с разрядом, меняющимся по интенсивности, мы имеем дело с неполной диссоциацией молекулярного азота в разряде. Тогда, используя формулу (3.20), в качестве потока матричного газа I_{mat} возьмём поток непродиссоциировавшего N_2 . Очевидно, что величина $I_{at}' + 2I_{mat}' = B$ в этом случае (при неизменном c_{N_2} и потоке газа через разряд) будет константой, т. е. величиной, не зависящей от интенсивности разряда. Это означает, что при $c_{N_2} = 0,01$ и при любой интенсивности разряда $B(0,01) = 5,5 \cdot 10^7$. Выражение для величины A , входящей в формулу (3.20), перепишем в следующем виде:

$$A = \frac{B}{\sqrt{1 + 2I_{at}'} - 1} \left(\frac{B + \sqrt{1 + 2I_{at}'} - 1}{B - \sqrt{1 + 2I_{at}'} + 1} \right), \quad (3.25)$$

или, учитывая неравенства $B \gg 1$, $B \gg \sqrt{I_{at}'}$:

$$A \approx \frac{B}{\sqrt{2I_{at}'}} \quad (3.26)$$

Подставив это значение в формулу (3.28), получаем:

$$C_{at} \approx \frac{2\sqrt{2}}{B} \sqrt{I_{at}'} \quad (3.27)$$

Таким образом, зависимость концентрации атомов в образце от их потока на поверхность в случае изменения потока атомов за счет изменения интенсивности разряда (рисунок 3.8) действительно противоположна той, которую дает формула (3.22), описывающая эксперимент с изменением концентрации молекулярного азота в гелии (рисунок 3.7).

3.3.4. Адекватность модели матричной изоляции атомов и некоторые численные оценки

Из результатов, представленных в предыдущих двух разделах, следует вывод о том, что определяющее влияние на концентрацию захваченных атомов в наших экспериментах при ма-

лых потоках молекулярной составляющей на поверхность осаждения оказывает их поверхностная рекомбинация, происходящая в результате диффузии атомов по поверхности.

Определяемая по экспериментальной ширине линий ЭПР безразмерная величина I_{at}' (формула (3.22) и рисунок 3.7) представляет собой поток атомов к подложке, нормированный на отношение

$$q = \frac{0,5}{at_{at}^2} \quad (3.28)$$

Поскольку поток атомов на поверхность при полной диссоциации азота в разряде может быть оценен по расходу газа, регистрировавшемуся в эксперименте, мы можем получить экспериментальное значение этого отношения.

При определении q мы использовали данные для концентрации N_2 в смеси N_2 -He, равной 10^{-3} . Так, $I_{at}'(0,1\%) = 10^7$, а поток атомов на подложку, $I_{at} = 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, следовательно, $q_{эксн} = 5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Оценим теперь величины, входящие в выражение для q в (3.28). Поскольку мы рассматриваем процессы на поверхности, задача является двумерной. При оценке a разумно предположить сечение рекомбинации равным удвоенному межъядерному расстоянию в молекуле азота, $2l_{N_2}$.

Двигаясь по поверхности, атом перескакивает из одной потенциальной ямы в другую с частотой прыжков ν . Обозначив параметр решетки через $l_{реи}$, для средней скорости движения атома по поверхности получаем следующее выражение: $V_{диф} = \nu l_{реи}$. Следовательно, для константы a (уравнение (3.14)) имеем $a \approx \frac{2l_{N_2} l_{реи} \nu}{S_{подл}}$, где $S_{подл}$ – площадь подложки. Порядок времени жизни

свободного атома на поверхности относительно захвата его на ступеньке роста, t_{at} , определяется временем его диффузии по поверхности, необходимым для перемещения на расстояние порядка размера микрокристалла $L_{крист}$. В модели случайных блужданий величина смещения атома из заданной точки за некоторое время пропорциональна корню квадратному из числа прыжков за

это время, поэтому $L_{крист} \approx l_{реи} \sqrt{t_{at} \nu}$; отсюда $t_{at} \approx \frac{1}{\nu} \left(\frac{L_{крист}}{l_{реи}} \right)^2$. Подставив полученные выраже-

ния для a и t_{at} в соотношение (3.28) и принимая $q = q_{эксн} = 5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, оценим время между двумя последовательными прыжками, $\tau_{пр}$, которое является величиной, обратной частоте прыжков ν :

$$\frac{1}{\nu} = \frac{10^{-7} S_{подл} l_{реи}^3}{2l_{N_2} L_{крист}^4} \quad (3.29)$$

С другой стороны, время $\tau_{пр}$ может быть выражено через энергию активации поверхностной диффузии, $E_{нов}$:

$$\tau_{np} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{нов}}{kT}\right), \quad (3.30)$$

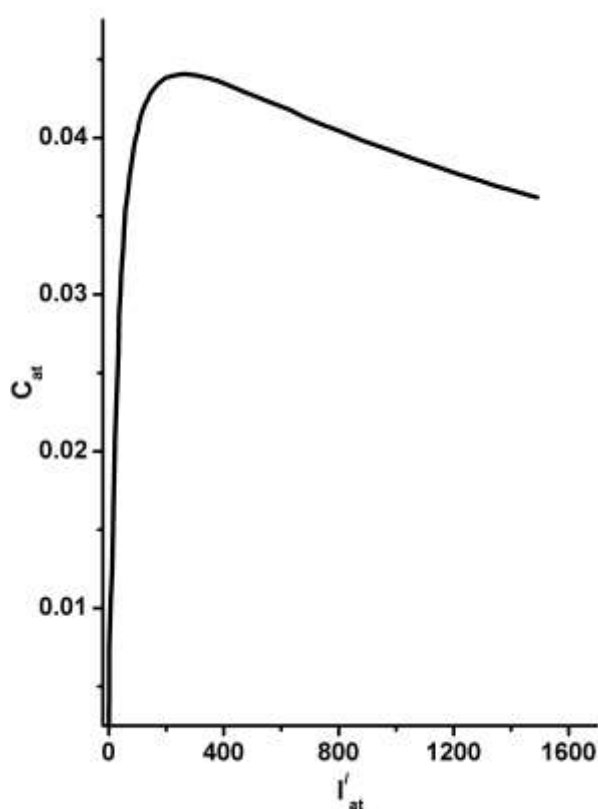
где $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с. Оценим эту энергию активации, используя соотношения (3.29) и (3.30). В эти выражения входят величины $S_{подл} = 1 \text{ см}^2$, $l_{реш} = 4,0 \text{ Å}$, $l_{N_2} = 1,1 \text{ Å}$, $T = 2,5 \text{ К}$, а размер кристаллита порядка $0,1 \text{ мкм}$. Действительно, в [120] приведены значения $L_{крист}$ для различных крокристаллов и, в частности, для твердого Ag, для которого среднее значение $L_{крист}$ при температуре конденсации $6,0 \text{ К}$ равно 60 нм . На размер кристаллитов при заданной температуре определяющее влияние оказывает теплота сублимации $Q_{субл}$, значения которой близки для Ag и N_2 :

$Q_{субл}^{N_2} = 250 \text{ Дж/г}$, $Q_{субл}^{Ar_2} = 200 \text{ Дж/г}$ [207]. Размеры кристаллитов порядка $0,1 \text{ мкм}$ в пленках твердого водорода, полученных медленным осаждением (со скоростью порядка 1 ммоль/ч и меньше) отмечены в работе [208]. В результате из соотношений (3.29) и (3.30) получаем следующую оценку $E_{нов}(N-N_2)_{оц1} \approx 66 \text{ К}$. Однако возможен и другой механизм потери атомов – рекомбинация захваченных поверхностью криокристалла, но еще не термализовавшихся, атомов, которые мигрируют вдоль поверхности, постепенно теряя свою избыточную кинетическую энергию. Величина $E_{нов}(N-N_2)_{оц1}$ получена нами в предположении только активационного механизма диффузии атомов N по поверхности матрицы N_2 . Если бы полученная таким образом величина оказалась существенно меньше, чем оценка, которую следует ожидать исходя из известных экспериментальных или теоретических данных, то это означало бы, что существенный вклад в рекомбинацию вносит диффузия нетермализованных атомов.

Оценим величину $E_{нов}(N-N_2)$ другим способом, опираясь на известные из литературы данные. Так, известно, что для молекул водорода на поверхности твердого H_2 экспериментальное значение энергии активации поверхностной диффузии равно 23 К [209]. Энергия активации поверхностной диффузии частицы пропорциональна ее энергии адсорбции на поверхности криокристалла, которая пропорциональна (в первом приближении) произведению поляризуемостей частицы матрицы и адсорбированной частицы. Такое рассмотрение дает возможность грубой оценки энергии активации поверхностной диффузии для N на N_2 , исходя из экспериментального значения $E_{нов}(H_2-H_2) = 23 \text{ К}$ и поляризуемостей $\alpha(N) = 7,5 a_0^3$, $\alpha(H_2) = 5,178 a_0^3$, $\alpha(N_2) = 11,74 a_0^3$. В результате получаем следующую оценку: $E_{нов}(N-N_2)_{оц2} \approx 76 \text{ К}$. Эта оценка, скорее всего, несколько занижена, так как при переходе от водорода к азоту необходимо учесть не только изменение поляризуемости, но и существенное увеличение массы как адсорбированной частицы, так и молекул матрицы, что, очевидно, должно привести к увеличению $E_{нов}(N-N_2)_{оц2}$. Таким образом, мы можем полагать, что заметная доля молекул азота образуется в результате поверхностной рекомбинации еще не термализовавшихся атомов.

3.3.5. О предельных концентрациях матрично-изолированных атомов

Одной из целей интенсивного развития исследований по матричной изоляции свободных радикалов является накопление больших концентраций радикалов как для изучения фундаментальных процессов в системах с большой плотностью неспаренных спинов, так и для создания новых видов топлива [14, 143, 183, 210, 211, 212]. Существующие теории оценки максимально возможных концентраций матрично-изолированных атомов как статистические, основанные на подсчете способов размещения частиц, образующих матрицу, так и динамические, в которых величина предельной концентрации радикалов определяется началом цепной реакции рекомбинации в образце, не учитывают рекомбинацию при диффузии атомов на поверхности образца. Работа [A5] показала, что этот канал уменьшения достигаемой концентрации матрично-изолированных атомов очень существен. Формула (3.19) позволяет построить зависимость концентрации захваченных атомов от величины I_{at}' , т. е. от потока атомов на поверхность образца, нормированного на отношение $q = \frac{0,5}{at_{at}^2}$. На рисунке 3.9 представлена эта теоретически рассчитанная зависимость для условий, когда дополнительный матричный газ не подается.



Расчетная зависимость концентрации атомов азота в матрице N_2 от нормированного потока атомов N на подложку при полной диссоциации азота в разряде. Здесь

$$I'_{at} = \frac{2I_{at}a}{k_{at}^2} - \text{безразмерная величина, пропорциональная потоку } I_{at} \text{ атомов на подложку.}$$

Рисунок 3.9. Концентрация N в N_2 в зависимости от потока атомов к подложке.

Из рисунка видно, что при постоянном q существует такое значение потока, при котором концентрация атомов в образце достигает максимума, равного примерно 4,5%. Причина возможного существования такого максимума заключается в постепенном переходе (при уменьшении потока атомов на поверхность) от рекомбинации свободно движущихся на поверхности атомов к рекомбинации их преимущественно после захвата на ступеньках роста. Для достижения этого максимума необходимо уменьшить поток атомов на поверхность образца в $3 \cdot 10^4$ раз по сравнению с минимальным в нашем эксперименте. Если добиваться этого только за счет уменьшения концентрации молекулярного азота в гелии, то эта концентрация должна быть меньше $10^{-5}\%$, что трудно достижимо, так как такое условие предполагает чрезвычайно высокую чистоту газов. Можно было бы попытаться уменьшать как поток газа через разряд, так и содержание примеси N_2 в He. Безразмерная величина I_{at}' учитывает соотношение между скоростью подачи атомов из разряда, скоростью их поверхностной рекомбинации и скоростью захвата в матрицу. Наш простой анализ показал, что существует некоторое оптимальное соотношение этих скоростей для достижения наибольшей концентрации. Концентрация около 4,5% является, таким образом, оценкой наибольшей концентрации атомов N в микрокристаллах N_2 , достижимой методом осаждения на холодную подложку.

В настоящее время очень перспективным для получения образцов с большим удельным энергосодержанием является метод осаждения газовой струи в сверхтекучий гелий [14, 75, 212] через его поверхность. Предварительно газовая струя He: N_2 проходит зону высокочастотного газового разряда. Образцы изучались различными группами исследователей с помощью разнообразных методик. В результате предложена модель, в соответствии с которой, атомы за счет диффузии и рекомбинации образуют нанокластеры N_2 , покрытые отвердевшим гелием. Атомы стабилизируются в основном на поверхности этих нанокластеров, образующих очень пористое вещество (примесь-гелиевый конденсат), состоящее в основном из атомов гелия. Таким образом, в описываемых опытах, так же как и в наших, атомы азота, поступающие из разряда в смеси с He, являются (при полной диссоциации) «строительным материалом» образца. Наше рассмотрение процесса матричной изоляции имеет довольно отдаленное отношение к примесью-гелиевым конденсатам (ПГК). Тем не менее, интересен следующий факт: если определить кон-

центрацию атомов азота как $\frac{[N]}{[N] + [N_2] + [He]}$, то из результатов работы [14] следует, что

наибольшая, наблюдавшаяся концентрация, оказалась 3,5 %. Более того, обобщив экспериментальные результаты, авторы пришли к такому же, как и в нашей работе, выводу [212] относительно способа повышения концентрации захваченных атомов: условием получения более энергоемких азот-гелиевых образцов является «конденсация газовых смесей $[N_2]/[He] < 0,4 \%$ при $T \leq 1,4 \text{ K}$ ». Оказалось, однако, что эти образцы очень быстро разрушаются.

Полученные в [A5] результаты и их анализ показывают, что наличие путей увеличения концентрации стабилизированных атомов методом осаждения на холодной подложке и для нахождения всех этих путей требуется лучшее понимание процесса матричной изоляции.

3.4. Перспектива изучения атома N в молекулярных водородах как неподвижного парамагнитного зонда

Исследования по атомам водорода и азота, представленные в главах 2 и 3, имеют взаимодополняющее отношение друг к другу при изучении примесных частиц и процессов в твердых водородах, H_2 , D_2 , HD . Это было, например, продемонстрировано в работах [140, 203] (раздел 3.2.3.1) по сравнительному исследованию продольной электронной релаксации атомов H и N в *para*-водороде с целью получения дополнительных сведений по диффузии H и D в матрицах молекулярных водородов. ЭПР-изучение атомов H и D, стабилизированных в твердых водородах, привело к обнаружению квантовой диффузии и квантовой реакции изотопного обмена атомов в этих матрицах [142, 146, 161, 213 - 215]. Вместе с тем представляет интерес исследование спектров ЭПР других атомов, стабилизированных в H_2 и D_2 , которые, благодаря большой массе могли бы служить «неподвижными зондами» в этих квантовых матрицах, в отличие от подвижных H и D атомов [156, 198, 216]. В цитированных работах обнаружено, что линии ЭПР атомов N, захваченных в матрице нормального молекулярного водорода, монотонно сужаются по мере наблюдения образца. Этот эффект был объяснен процессом *орто-пара* конверсии молекул H_2 , стимулированной парамагнитным атомом азота. Определено [156] экспериментальное значение скорости конверсии молекул H_2 в первой координационной сфере вокруг стабилизированного атома азота: $C_{1\text{эксп}}^N = 900 \pm 400 \text{ ч}^{-1}$. Результат оказался близок к теоретической оценке [156]: $C_{1\text{теор}}^N = 610 \text{ ч}^{-1}$.

Наблюдение за шириной линий ЭПР стабилизированных в твердом H_2 атомов было предложено в качестве метода исследования не только стимулированной *орто-пара* конверсии, но и термоактивированной самодиффузии в твердом водороде при $4 < T < 10 \text{ K}$ [156]. Разумно предположить, что при повышении температуры образца и появлении термоактивированной диффузии молекул H_2 , концентрация *орто*-молекул в ближайших к стабилизированному атому координационных сферах будет возрастать, что приведет к увеличению ширины линий ЭПР. Как правило, коэффициент термоактивированной диффузии определяется из измерения времен релаксации линий ЯМР в твердом H_2 . Однако, этот метод становится малочувствительным при понижении температуры. Поэтому все измерения коэффициента D к тому времени были проведены в диапазоне температур $10 - 14 \text{ K}$ (в работе [217] в области температур $0,02 - 3 \text{ K}$ наблюдалось по спектрам ЯМР образование пар *орто*-молекул H_2 , примесных в твердом *para*- H_2 , которое авторы связали с диффузией *орто*-молекул). Вместе с тем именно в диапазоне более низ-

ких температур можно обнаружить предсказанные в работе [218] квантовые вклады в диффузию молекул H_2 , связанные с возможным туннелированием молекул в вакантный узел [103].

Опыты с атомами N в H_2 в качестве парамагнитных зондов для изучения самодиффузии были выполнены другой исследовательской группой и обнаружено уширение линий ЭПР атомов N в $n\text{-H}_2$ при повышении температуры образца [219]. Для получения информации о величине коэффициента диффузии *орто*-молекул и энергии активации диффузии автор работы несколько видоизменил эксперимент. Температура образца скачкообразно повышалась и в результате этого постепенно устанавливалось новое большее значение ширины линии. Автор снимал временную зависимость этого уширения и по предложенной им модели рассчитывал коэффициент диффузии. Так при скачкообразном увеличении температуры от 4,2 К линия, первоначальная ширина которой была около 0,75 Гс, уширилась за 70 с до примерно 1,03 Гс. Серия таких измерений привела автора к выводу о том, что энергия активации диффузии *орто*-молекул $E_d = 115 \pm 20$ К, что указывает на туннельный вклад в диффузию, наблюдаемую в диапазоне 4,8 – 6,2 К [219].

Для сравнения величин отметим работу Жоу и др. [220], в которой авторам удалось исследовать диффузию вакансий в твердом водороде от практически температуры плавления, 13,5 К, до 1,5 К методом ЯМР. Для этого, однако, им пришлось ограничиться измерением диффузии, в *пара*-водороде, а в качестве диффундирующей частицы использовать молекулу HD. Эти ограничения были направлены на увеличение скорости диффузии, что совершенно необходимо для применимости метода ЯМР в области низких температур. Образец содержал 1,1% HD и 1,8% *орто*-- H_2 . Фактически определялось время *кросс*-релаксации HD на *орто*-- H_2 . В диапазоне температур $11 \text{ К} < T < 13 \text{ К}$ диффузия была классической. При промежуточных температурах, $7 \text{ К} < T < 11 \text{ К}$, характер диффузии был смешанный, т. е. сравнимый вклад вносила квантовая диффузия. При низких температурах, $1,5 \text{ К} < T < 7 \text{ К}$, диффузия определялась туннельными эффектами. Приведенная формула позволяет определить, что для HD в *пара*-- H_2 $D(5,3 \text{ К}) = 3,4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$, в сравнении с коэффициентом диффузии *орто*-молекул в $n\text{-H}_2$, сообщаемым Фроловым [219], $D(5,3 \text{ К}) = 4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$. Такое соотношение абсолютных величин, с одной стороны, соответствует представлению Жоу и др. о том, что диффузия *орто*-молекул при низких температурах практически заморожена, однако, с другой стороны, энергия активации $E_d = 115 \text{ К}$, приводимая Фроловым, говорит о преимущественно туннельном характере диффузии *орто*молекул, вклад которого Жоу и др. считали малым. Действительно, величина, измеренная Фроловым, 115 К, близка к соответствующему значению, 91 К, для квантового вклада, сообщенному Жоу и соавторами. Более того, для получения абсолютного значения $D(5,3 \text{ К}) = 4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$ по Фролову предэкспоненциальный фактор должен быть $10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, что довольно близко (если сравнить со значением $3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ для классической диффузии) к предэкспоненциальному фактору $9,8 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ для туннельного вклада у Жоу и соавторов.

Следует отметить, что ранее уширение линий Н в твердом Н₂ различного *орто-пара* состава при $T > 4,5$ К наблюдали Исковских и др. [221]. Они же отмечали временную зависимость ширины линий ЭПР. Однако анализ эффекта в этой работе был сильно затруднен наложением сразу трех квантовых процессов: диффузия *орто*-молекул водорода, диффузия атомов водорода и стимулированная движущимся атомом водорода *орто-пара* конверсия.

Работа Фролова по ЭПР N атомов в твердом Н₂ явилась, таким образом, первым экспериментом, в котором наблюдалась квантовая диффузия *орто*-молекул. Позже Шевцов и др. применили импульсный ЯМР для изучения образцов твердого водорода различного *орто-пара* состава с захваченными молекулами кислорода [222 - 224]. Измерялось количество *орто*-молекул в твердом водороде в зависимости от температуры образца и концентрации примесного кислорода в пределах $2,9 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-3}$. Одним из усложняющих обстоятельств интерпретации результатов такого эксперимента является допущение равенства концентрации изолированных в матрице молекул кислорода их концентрации в приготовленной газовой смеси, осаждаемой на холодную подложку. Однако, как видно на примере Н в Ne [102, 149], даже при большом разбавлении иногда не удается избежать не только кластеризации примеси и тем более создания пар, но даже образования микрокристаллитов примеси. Причиной этого является поверхностная диффузия примесных частиц [A5], раздел 3.3. Действительно, Шевцов и др. отмечают сдвиг экспериментальных результатов для скорости стимулированной конверсии для образцов с различным содержанием кислорода. Они связывают это обстоятельство с неточностью определения концентрации кислорода или на этапе приготовления газовой смеси, или на этапе роста твердого образца. Метод наблюдения спектра ЭПР примесных частиц в твердом Н₂ свободен от такого недостатка. Измерения Шевцова и др. дали скорость стимулированной конверсии через время конверсии τ_{01} *орто*-молекул водорода, ближайших к молекуле О₂: $\tau_{01} = 10,5$ с. Соответственно, скорость конверсии: $C_{1_{эксн}}^{O_2} = 343 \text{ ч}^{-1}$. Учитывая то, что магнитный момент электронной оболочки атома азота в 1,5 раза больше магнитного момента молекулы кислорода ($3\mu_e$ по сравнению с $2\mu_e$; где μ_e – магнитный момент электрона), мы можем ожидать скорость конверсии, стимулированной атомом N: $C_{1_{ожид}}^N = 771 \text{ ч}^{-1}$. Эта величина оказалась близкой к измеренной в ЭПР-эксперименте Дмитриевым и Житниковым [156]. Результаты измерения коэффициента диффузии подтвердили данные Фролова о туннельном характере диффузии *орто*-Н₂ в диапазоне температур 4 – 7 К. Для энергии активации было получено значение 96(8) К, а для предэкспоненциального множителя (частота туннелирования) – $3(2) \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$. Шевцову и соавторам удалось также измерить температурную зависимость скорости стимулированной конверсии в широком температурном диапазоне: 1,5 – 10,9 К. *Орто-пара* конверсия, стимулированная парамагнитными примесями в твердом водороде, была также изучена методом инфракрасной

спектроскопии в работах [225] (примесь молекулярного кислорода, O_2) и [226] (примесь атомарного хлора, Cl). В исследованиях этих трех групп определялась интегральная скорость стимулированной конверсии, определяемая как [222]:

$$K_{cc} = 4\pi \cdot R_{eff} \cdot D_{rel} \cdot n, \quad (3.60)$$

где R_{eff} – эффективный радиус конверсии, учитывающий соотношение времени стимулированной конверсии, τ_0 , и времени диффузии, τ ; D_{rel} – коэффициент диффузии парамагнитной частицы и *орто*-молекулы относительно друг друга; n – плотность узлов ГПУ кристаллической решетки. В диапазоне $T \leq 4,2$ К, в котором возможно сравнение результатов трех групп исследователей, интегральный коэффициент скорости стимулированной конверсии не зависит от температуры. Однако, его величина существенно различается у разных авторов: $\approx 0,06 \text{ мин}^{-1}$ [224], $0,17 \text{ мин}^{-1}$ [225], $4,64 \text{ мин}^{-1}$ [226]. Последнее значение пересчитано от Cl к O_2 , на основе соотношения их магнитных моментов. Столь большое различие результатов может быть связано, как с погрешностями методик, так и с разной скоростью диффузии *орто*-молекул вблизи различных примесей. Метод ЭПР позволяет наблюдать локальное окружение парамагнитной примеси. Его дальнейшее развитие и применение по нашей методике и методике Фролова, может помочь выяснить вопрос о возможном изменении локальной скорости диффузии *орто*-молекулы.

3.5. Основные результаты и выводы Главы 3

1. Сравнительное экспериментальное изучение спектров ЭПР атомов N 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 матричных сдвигов стабилизированных атомов N.

2. Установление релаксации электронных спинов атомов N и N, происходящей по прямому механизму в матрице твердого N_2 , является существенным экспериментальным результатом для развития теоретического рассмотрения спин-решеточной релаксации радикалов в замороженных газах и для разрешения противоречий в доступных из литературы экспериментальных данных.

3. Экспериментальные данные по стабилизации N в N_2 и их анализ позволили установить определяющую роль в накоплении стабилизированных атомов их поверхностной диффузии и рекомбинации и получить численную оценку предельно достижимой концентрации N в N_2 методом осаждения из газовой фазы. Показано, что существующие теории оценки максимально возможных концентраций матрично-изолированных атомов как статистические, основанные на подсчете способов размещения частиц, образующих матрицу, так и динамические, в которых

величина предельной концентрации радикалов определяется началом цепной реакции рекомбинации в образце, должны быть скорректированы на учет значительного ограничения, связанного с рекомбинацией при диффузии атомов на поверхности образца.

Глава 4. Метильные радикалы, стабилизированные в вандер-ваальсовых твердых телах

4.1. Введение к Главе 4

Цикл работ, обобщенный в настоящем исследовании в значительной степени ориентирован на изучение проявления существенно квантовых эффектов как в свойствах стабилизированных примесных частиц, так и в свойствах самих матриц. В этом отношении стабилизированные метильные радикалы представляют собой объект изучения повышенного интереса. Далее будет также отмечена практическая значимость новых знаний о CH_3 и других изотопомерах и предложены пути реализации этого потенциала.

Отметим ниже существенные особенности рассматриваемого объекта. 1) Параметры спин-гамильтониана свободного метильного радикала, g -тензор и тензор сверхтонкого взаимодействия, обладают заметной анизотропией и, таким образом, форма спектра ЭПР этой молекулы сильно зависит от ее вращательного движения. В результате этого движения в различной степени усредняются параметры спин-гамильтониана. 2) Расстояние С-Н связи в радикале равно 1,088 Å и он достаточно мал, чтобы встроиться в решетку твердого тела, не искажая ближайшее окружение. 3) В силу малости моментов инерции молекулы, она является квантовым ротатором с расстоянием между вращательными уровнями порядка или превышающим kT уже при температурах образца около 20 К. В то время как основное по вращательному движению состояние является квинтетом относительно сверхтонкого взаимодействия, возбужденные вращательные состояния дают также вклад в спектр ЭПР в виде дублета сверхтонкого взаимодействия. Таким образом, появляется возможность исследовать взаимодействие «радикал-матрица» отдельно для различных вращательных состояний методом ЭПР. Вследствие большого расстояния между вращательными уровнями радикала, постепенное изменение населенности этих уровней и, как следствие, постепенное изменение формы спектра ЭПР происходит в интервале температур в несколько десятков Кельвин. Таким образом, становится возможной оценка локальной температуры матрицы по форме спектра ЭПР метильного радикала. 4) Использование дейтерированного метильного радикала, CH_2D , CHD_2 , CD_3 , значительно расширяет поле исследования, поскольку а) все эти молекулы значительно различаются по величинам моментов инерции, б) меняется мультиплетность спектра, так как протон имеет ядерный спин $1/2$, а дейтрон - ядерный спин 1, в) мультиплетность спектра также определяется симметричными свойствами, включая перестановочные соотношения, которые у этих молекул различны. 5) Дополнительные сведения о метильных радикалах имеют большую практическую значимость, поскольку эти молекулы являются одними из наиболее распространенных радикалов в земных

условиях и во Вселенной. 6) Метильный радикал — это простая по структуре молекула, что стимулирует тестирование расчетов «из первых принципов» вычислением его параметров.

Успешное исследование метильных радикалов открывает путь к систематическому сравнительному изучению спектров ЭПР матрично-изолированных радикалов общего вида XY_3 в диапазоне от квантового до классического ротатора. Переход от квантового ротатора к классическому может быть выполнен на примере радикалов CH_3 и CF_3 . В обоих случаях (для метильного и трифторметильного радикалов) наблюдается сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона, занимающего орбиталь, имеющую в основном p -характер (более высокая степень sp -гибридизации проявляется для CF_3), с ядрами периферийных атомов со спином $1/2$. Однако молекулы сильно различаются по моменту инерции относительно молекулярных осей. Например, момент инерции CF_3 относительно оси симметрии третьего порядка в 22 раза больше соответствующей величины для радикала CH_3 . Для CF_3 оценка расстояния между вращательными уровнями составляет около 1 К. Для температур образца от 4,2 К и выше этот ротатор имеет в значительной степени классический характер в отличие от квантового ротатора CH_3 .

Определенное влияние на различие в описании спектров ЭПР радикалов CH_3 и CF_3 может оказывать не только значительное различие моментов инерции молекул, но и различие их структуры: плоская молекула CH_3 против пирамидальной структуры CF_3 . Для выделения влияния структуры на форму спектров ЭПР плодотворным может оказаться сравнительное теоретическое и экспериментальное изучение спектров молекул CH_3 и SiH_3 . Обе молекулы обладают сравнимыми моментами инерции и являются квантовыми ротаторами, однако, SiH_3 обладает пирамидальной структурой.

Столь очевидные отличительные особенности метильных радикалов не могли быть незамеченными. Поэтому возникла идея их применения в качестве спинового зонда и такое предположение высказывалось ранее в литературе. Однако, до недавнего времени оно не могло быть реализовано в достаточной мере. Дело в том, что сложность работы с метильными радикалами по сравнению с, например, нитроксильными радикалами связана с двумя обстоятельствами: 1) относительно высокая химическая реакционная способность, 2) трудность анализа спектров низкого разрешения. Именно второе обстоятельство явилось сдерживающим фактором в активном исследовании методом ЭПР матрично-изолированных метильных радикалов. Для того, чтобы извлечь информацию из спектров низкого разрешения, необходимо иметь развитые модели влияния взаимодействия «матрица - радикал» на спектр ЭПР радикала. Это может быть достигнуто изучением спектров ЭПР высокого разрешения метильных радикалов в недеформированном окружении в твердых телах, связанных слабыми дисперсионными и мультитипольными силами.

Очевидные преимущества в этом направлении предлагает метод получения метильных радикалов совместным осаждением на холодную подложку продуктов газового разряда в метане и газового потока матрицы. В отличие от метода облучения, при осаждении из газовой фазы отсутствует деформация матричной клетки с захваченным радикалом, которая неизбежна при облучении из-за рассеяния большой энергии, выделяемой при диссоциации молекулы. Следует отметить, что применение матриц замороженных газов позволяет ограничиться слабыми дисперсионными взаимодействиями радикал-матрица и выявить, таким образом, наиболее существенные изменения в форме спектра ЭПР, связанные с воздействием матричного окружения. Однако, использование метильного радикала, как зонда далеко не ограничивается только твердыми газами. Метильные радикалы могут быть получены и исследованы также в веществах с низкой летучестью и при высоких температурах. Андерсон [227] обнаружил, что интенсивность сигнала ЭПР радикалов CH_3 в *Maxixe*-типе берилле начинает уменьшаться только при температуре выше 673 К. Это наблюдение было подтверждено в работе Мэтью с соавторами [228]. Эдгар и Вэнс наблюдали радикалы CH_3 в берилле, стабильные до температуры 723 К [229]. Туркевич и Фужита [230] сообщали, на основании данных по ЭПР, о метильных радикалах, стабильных на поверхности и в порах стекла «Викор» на протяжении времени более недели при комнатной температуре. Данильчук с соавторами [231] обнаружили по спектрам ЭПР, что диффузия радикалов CH_3 в цеолите Na-A начинается только при температуре выше 280 К. Бускарино и соавторы [232, 233] зарегистрировали спектры ЭПР радикалов CH_3 в супразиле и меланофлогите как при низких температурах, так и при 300 К. Перечисленные примеры позволяют говорить о возможности широкой области применения этого зонда для исследования объемных и поверхностных эффектов в твердых телах.

4.2. Вращение метильных радикалов в замороженных газах сферически симметричных частиц

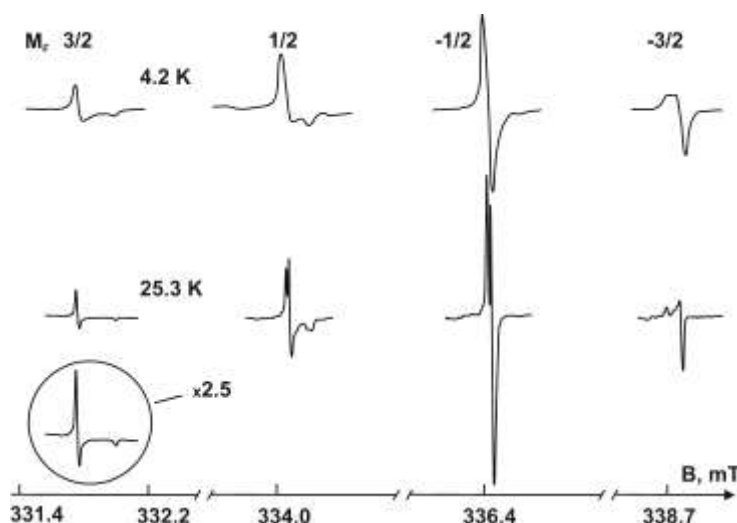
4.2.1. Сравнение результатов для CH_3 в матрицах CO, Ar, Kr. Формулировка и обоснование модели вращения радикала в матрицах атомарных газов

В большинстве экспериментов, представленных в литературе, спектр ЭПР метильных радикалов, CH_3 , при гелиевых температурах является квинтетом линий одинаковой интенсивности и с примерно одинаковым расстоянием в магнитном поле между соседними сверхтонкими компонентами. Вместе с тем при высоких температурах соотношение интенсивностей совпадает с ожидаемым для расщепления спектра неспаренного электрона на трех ядрах со спином $1/2$: 1:3:3:1. Объяснение, выдвинутое Мак-Коннелл [234], основано на связи ядерной спиновой функции с вращательным движением молекулы, которую накладывает симметрия радикала CH_3 . Рассматривается движение протонов вокруг оси третьего порядка в периодической потенциальной яме конечной глубины [235]. В результате нижний вращательный уровень расщепля-

ется на два уровня: один, с меньшей энергией, *A*-симметрии, и другой, дважды вырожденный с большей энергией, *E*-симметрии. При достаточно низких температурах населено только нижайшее *A*-состояние с суммарным ядерным спином $3/2$, что и обеспечивает квартет сверхтонких линий одинаковой интенсивности. При повышении температуры образца возрастает населенность дважды вырожденного *E*-состояния, что обеспечивает в спектре ЭПР дополнительные две компоненты, практически совпадающие с двумя центральными *A*-линиями. В результате в спектрах недостаточно высокого разрешения при высоких температурах наблюдаются четыре сверхтонкие компоненты с относительными интенсивностями 1:3:3:1.

Несмотря на предсказываемую теорией существенную анизотропию и тензора СТС, и *g*-тензора радикала CH_3 , в спектрах ЭПР радикалов, стабилизированных в замороженных газах сферически симметричных частиц, регистрируются сверхтонкие компоненты, симметричные относительно базисной линии с отсутствием признаков анизотропного расщепления линий. Объяснение этого эффекта, представленное Ли и Роджерсом [236], основывалось на предположении о быстром туннельном вращении плоской молекулы CH_3 вокруг оси третьего порядка, *z*, которое усредняет сверхтонкие компоненты A_{xx} и A_{yy} , приводя к спектру аксиальной симметрии с перпендикулярной компонентой, $A_{\perp} = \frac{1}{2}(A_{xx} + A_{yy})$, и параллельной компонентой, $A_{\parallel} = A_{zz}$. Поскольку эти компоненты практически одинаковы по величине, $A_{\perp} \approx A_{\parallel}$, то эффективный тензор сверхтонкого взаимодействия оказывается близким к изотропному, что приводит к наблюдению изотропных спектров ЭПР. В работе Ли и Роджерса [236] со ссылкой на исследование Фрида [235] отмечается, что ось третьего порядка может осциллировать вокруг осей второго порядка, лежащих в плоскости радикала, однако туннельное вращение вокруг этих осей невозможно. Однако, последующие ЭПР исследования высокого разрешения, проведенные при гелиевых температурах, привели к отказу от этого положения. В работе Ямада и соавторов [237] изучались радикалы CH_3 и их дейтерированные изотопомеры, CH_2D , CHD_2 , CD_3 , в твердом Ar в диапазоне температур 4,2 – 40 К. При всех температурах образцов, включая температуру жидкого гелия, сверхтонкие компоненты имели правильную форму производных линий поглощения без признаков анизотропного расщепления. Анализируя распределения интенсивностей по сверхтонким компонентам спектра, авторы пришли к выводу о том, что экспериментальные результаты хорошо согласуются с моделью захваченного метильного радикала как трехмерного квантового свободного ротатора. Решающим шагом в понимании вращательного движения матрично-изолированных молекул CH_3 явились работы группы «Атомной радиоспектроскопии» ФТИ им. А. Ф. Иоффе по ЭПР метильных радикалов, стабилизированных при гелиевых температурах в матрицах инертных газов и твердом CO . Если в твердых инертных газах наблюдались изотропные сверхтонкие компоненты, то в матрице CO впервые для радикалов

CH_3 в твердых телах наблюдался аксиально-симметричный спектр ЭПР с анизотропным расщеплением двух низкопольных сверхтонких компонент [A6, A7].



Положения линий пересчитаны к резонансной частоте $f_{\text{res}} = 9397,59$ МГц. Высокотемпературный спектр обнаруживает дополнительное расщепление компонент $M_F = \pm 1/2$ вследствие наложения A- и E- линий. Для высокотемпературного спектра измерена индивидуальная ширина линии 0,015 мТ в сравнении с шириной 0,043 мТ для низкотемпературного спектра. На вставке показана высокотемпературная $M_F = 3/2$ сверхтонкая компонента, записанная с бо́льшим усилением.

Рисунок 4.1. Спектры ЭПР радикалов CH_3 в твердом СО при температурах образца 4,2 К и 25,3 К, полученные в различных опытах с различными температурами подложки при осаждении: при 4,2 К, для низкотемпературного спектра, и в диапазоне 15-17 К, для высокотемпературного спектра.

Для сравнения, на рисунке 4.1 представлены спектры ЭПР радикалов CH_3 в твердом СО при температурах образца 4,2 К и 25,3 К, полученные в различных опытах с различными температурами подложки при осаждении: при 4,2 К, для низкотемпературного спектра, и в диапазоне 15-17 К, для высокотемпературного спектра. При температуре жидкого гелия в диапазоне 1,3 – 4,2 К радикалы стабилизированы в опытах, в которых к подложке подавался поток молекулярного водорода, пропущенного через высокочастотный безэлектродный разряд, а по матричному каналу подавался газообразный СО. Время осаждения – 30 минут, потоки газов по обоим каналам - $5 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$. Геометрия системы осаждения газов в резонаторе такова, что при равенстве потоков по подающим трубкам, поток СО к подложке превосходил поток молекулярного водорода к ней на порядок. В этих экспериментах радикалы образовывались в цепочке низкотемпературных туннельных реакций присоединения атомарного водорода. Первая в этой цепочке – реакция образование формильного радикала в реакции $\text{H} + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}$, который также обнаружен в эксперименте. В опытах при высоких температурах к подложке в обход газового разряда подавался поток чистого СО, а через разряд – смесь $\text{CH}_4\text{:He}$ с примесью метана 2 – 2,5%. Оценка концентрации CH_4 в матрице дает 0,15 – 0,2 %. Газообразный He практически не захватывается матрицей вследствие высокой температуры подложки при осаждении.

Полученные экспериментальные результаты были объяснены в рамках предложенной модели вращения радикала CH_3 в матрицах [А6], в соответствие 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 (в работе [А6] это твердые KCl и H_2) анизотропия спектров выражена гораздо меньше и проявляется только в различии ширины линий и амплитуд различных сверхтонких компонент, что связано с быстрой переориентацией оси C_3 между предпочтительными направлениями даже при гелиевых температурах.

В дальнейшем этот вывод был подтвержден в экспериментах с матрицей твердого Ag [А8]. На рисунке 4.2 представлен спектр ЭПР радикалов CH_3 в матрице твердого Ag . В эксперименте через разрядную трубку подавалась газообразная смесь $\text{CH}_4:\text{Ag}$ с примесью метана, равной 3%, а по матричному каналу – чистый Ag . По оценкам примесь метана в матрице составила 0,2 %. Температура подложки во время осаждения образца и при записи спектра была 4,2 К. Продолжительность осаждения – около 90 минут.

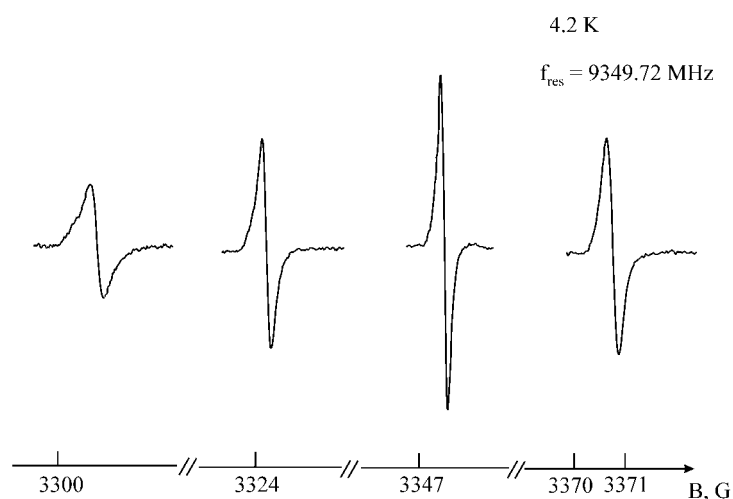


Рисунок 4.2. Спектр ЭПР радикалов CH_3 , захваченных в твердом Ag . Температура подложки при осаждении образца и при записи спектра – 4,2 К.

Отсутствие симметрии спектра относительно его центра предполагает наличие как анизотропии тензора СТС, так и анизотропии g -тензора. Обнаружено достаточно четкое соответствие ширины линий их амплитудам: более узкие линии имеют бо́льшую амплитуду. На рисунке 4.3 представлены полученные результаты. Ширины линий определены как расстояния в магнитном поле между экстремумами первой производной. Амплитуды нормированы к амплитуде первой ($M_F = 3/2$) линии. Здесь величина M_F есть z компонента полного ядерного спинового момента молекулы. Относительные интенсивности линий определены как произведения амплитуд линий

на квадраты их ширины. Близость значений интенсивностей сверхтонких компонент означает то, что наблюдаемый спектр обусловлен А-линиями метильного радикала. В опыте снимались кривые поглощения СВЧ мощности [А8] для того, чтобы убедиться в отсутствии насыщения при сопоставлении параметров сверхтонких компонент.

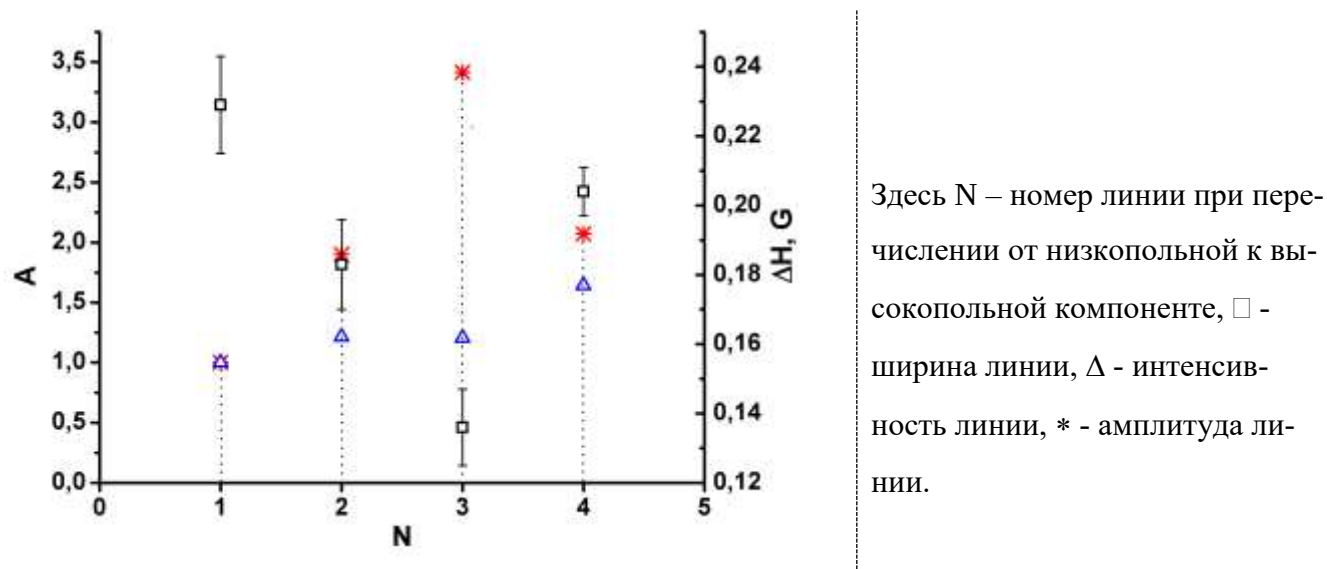


Рисунок 4.3. Амплитуды и ширины сверхтонких компонент спектра ЭПР радикалов CH_3 в Ag.

Эксперименты с матрицей СО при гелиевых температурах показали, что спектр может быть смоделирован в предположении следующих аксиально симметричных параметров [А6]: $A_{\perp} = -23,4 \text{ Гс}$, $A_{\parallel} = -22,3 \text{ Гс}$, $g_{\perp} = 2,0027$, $g_{\parallel} = 2,0022$. Введем следующие обозначения, $\Delta A = |A_{\perp}| - |A_{\parallel}|$, $\Delta g = g_{\perp} - g_{\parallel}$. Тогда получаем, $\Delta A > 0$, $\Delta g > 0$. Постепенное уменьшение анизотропии при моделировании спектра привело к пропаданию анизотропного расщепления линий и, в конце концов, к расчетному спектру [А8], близкому к тому, который был получен в эксперименте для CH_3 в твердом Ag. Означает ли это сохранение отмеченных выше знаков для ΔA и Δg и для случая твердого Ag или оба знака изменяются на противоположные? При выяснении этого вопроса был отмечен интересный эффект, выявляющийся при сравнении спектров CH_3 в Ag и Kг. Оказалось, что последовательность амплитуд сверхтонких компонент для CH_3 в Kг является зеркальным отражением такой же последовательности для CH_3 в Ag, рисунок 4.4. Этот же эффект хорошо виден на рисунке 4.5, представляющем спектр ЭПР образца твердого Ag с захваченными радикалами CH_3 , выращенного поверх образца матрицы Kг со стабилизированными радикалами CH_3 . Таким образом, оба спектра записаны одновременно. Хорошо также виден сдвиг спектра $\text{CH}_3\text{:Kг}$ в высокие поля относительно $\text{CH}_3\text{:Ag}$ и меньшее сверхтонкое расщепление для $\text{CH}_3\text{:Kг}$.

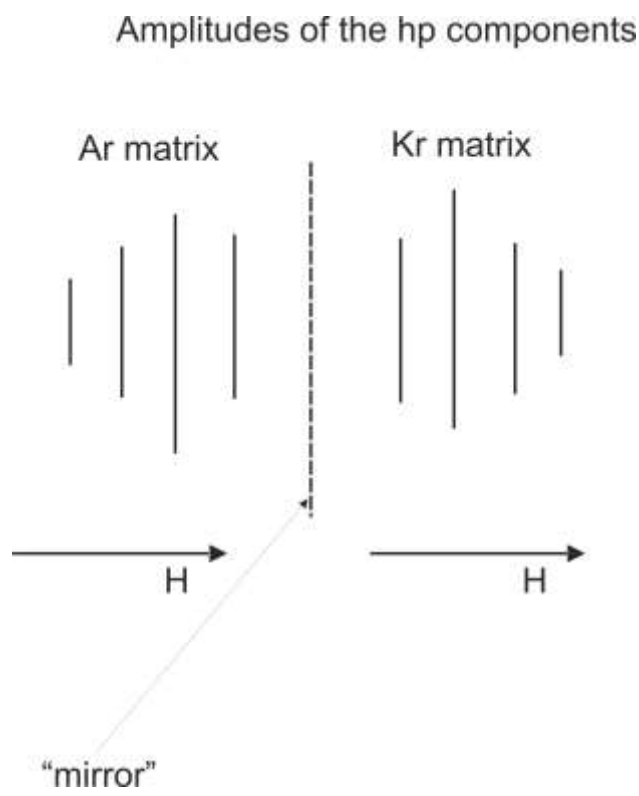


Диаграмма дает представление об относительных амплитудах сверхтонких компонент спектра ЭПР радикала CH_3 , находящегося в основном вращательном состоянии. Последовательность амплитуд для матрицы Kr оказывается зеркальным отражением последовательностей амплитуд, регистрируемых в матрицах Ar и Ne.

Рисунок 4.4. Относительные амплитуды сверхтонких компонент спектра ЭПР радикала CH_3 .

Исходя из сравнения последовательности амплитуд спектра CH_3 в двух матрицах и их «зеркального» соотношения, мы приходим к выводу, что в Kr ΔA и Δg различных знаков: или $\Delta A > 0$, $\Delta g < 0$, или $\Delta A < 0$, $\Delta g > 0$. Для того, чтобы выяснить знаки ΔA и Δg для образцов $\text{CH}_3\text{:Ar}$ и $\text{CH}_3\text{:Kr}$ были поставлены опыты, в которых метильные радикалы стабилизированы в твердой смеси Ar:Kr (1:1) [A8]. Хорошо известно, что твердые Ar и Kr полностью взаимно растворимы при любом соотношении концентраций. Также вследствие близости параметров этих матриц следует ожидать, что особенности вращения радикала в Ar и Kr такие же, как и в их смеси. С другой стороны, вклады взаимодействий $\text{CH}_3\text{:Ar}$ и $\text{CH}_3\text{:Kr}$ противоположны по знаку для ΔA или Δg . Таким образом, в эксперименте с матрицей из смеси газов можно ожидать отсутствие анизотропии или g -тензора в случае различных по знаку вкладов взаимодействий $\text{CH}_3\text{:Ar}$ и $\text{CH}_3\text{:Kr}$ в Δg , или A -тензора, если указанное различие справедливо для ΔA .

На рисунке 4.6а представлен экспериментальный спектр. Спектр свидетельствует об отсутствии анизотропии g -тензора и о заметном увеличении анизотропии A -тензора. Экспериментальный спектр сравнивается с расчетным спектром, представленном на рисунке 4.6б. Параметры моделирования следующие: $A_{\perp} = -22,8$ Гс, $A_{\parallel} = -23,6$ Гс, $g_{\text{iso}} = 2,002230$, индивидуальная ширина линии, $\Delta H = 0,7$ Гс, $f_{\text{res}} = 9343,54$ МГц. Опираясь на «скомпенсированную» анизотропию g -тензора и на анизотропию, $|\Delta A|$, значительно бо/льшую, чем для CH_3 в матрице Ar, можно предположить, что $\Delta A < 0$ для CH_3 в обеих матрицах, в то время как $\Delta g < 0$ в Ar и $\Delta g > 0$ в

Кг. Таким образом, мы получаем, что в двух матрицах инертных газов знак ΔA противоположен тому, который наблюдается в матрице СО.

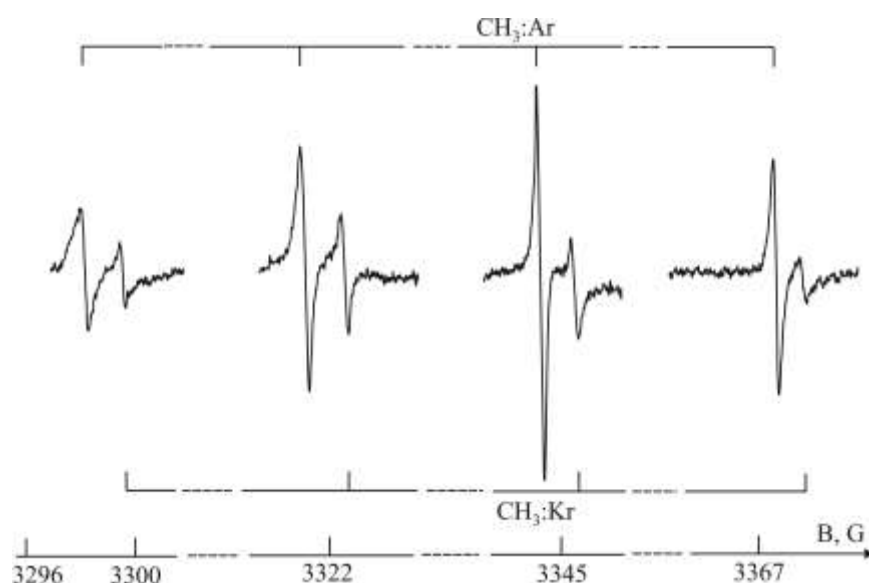


Рисунок 4.5. Спектры ЭПР радикалов CH_3 стабилизированных в матрицах Аг и Кг, и полученные в одном и том же эксперименте.

В работе, посвященной ЭПР радикалов CH_3 , SiH_3 , GeH_3 и SnH_3 в матрице Кг, Моханс и др. [238] изучили знаки ΔA и Δg . Радикалы были получены γ -облучением матрицы, находившейся при температуре 4,2 К, и содержавшей небольшие концентрации примесных молекул CH_4 , SiH_4 , GeH_4 и SnH_4 . Авторы наблюдали анизотропию A - и g -тензоров и пришли к выводу о том, что вращение радикалов оказывает влияние на параметры спектров ЭПР. В работе обосновано выполнение следующих соотношений: $g_{\perp}^r = \frac{1}{2}(g_{\parallel}^s + g_{\perp}^s)$ и $g_{\parallel}^r = g_{\perp}^s$, где $g_{\perp}^s$ - компонента g -тензора, наблюдаемая при ориентации индукции магнитного поля $\vec{B}$ перпендикулярно оси третьего порядка неподвижной (static) молекулы, а $g_{\parallel}^s$ - компонента g -тензора, наблюдаемая в том случае, когда магнитное поле параллельно оси симметрии третьего порядка неподвижного радикала. В свою очередь, $g_{\parallel}^r$ это компонента g -тензора вращающегося радикала, наблюдаемая в случае магнитного поля, параллельного оси вращения молекулы, лежащей в ее плоскости и перпендикулярной оси симметрии третьего порядка. Компонента $g_{\perp}^r$ это значение g -тензора для вращающейся молекулы при ориентации магнитного поля перпендикулярно указанной оси вращения.

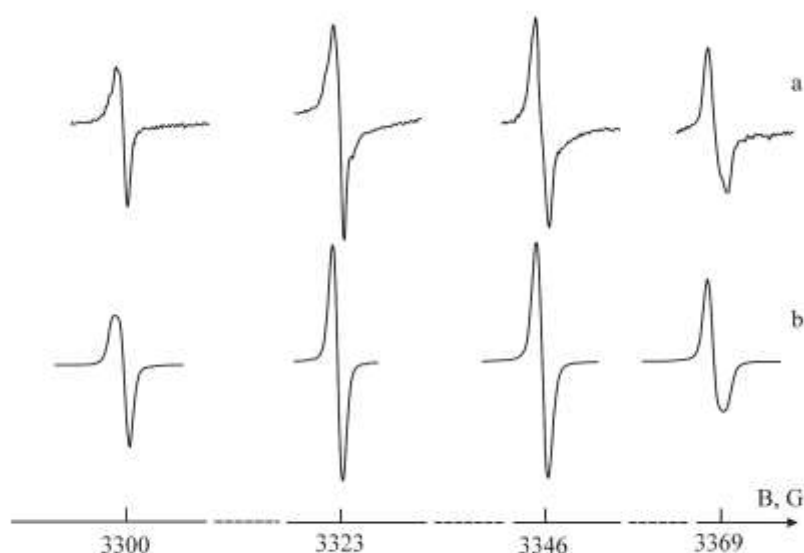


Рисунок 4.6. Экспериментальный (а) и смоделированный (б) спектры ЭПР радикала CH_3 в твердой смеси Ar:Kr . $f_{\text{res}} = 9343,54$ МГц, $T = 4,2\text{K}$.

В работе [238] показано, что для неподвижного радикала следует ожидать $g_{\perp}^s > g_{\parallel}^s$. Хотя анизотропия спектра ЭПР радикала CH_3 и не наблюдалась в описываемых в этой работе экспериментах, авторы приблизительные оценки компонент g -тензора неподвижной молекулы CH_3 , равные 2,0035 и 2,0025 для $g_{\perp}^s$ и $g_{\parallel}^s$, соответственно. Это означает $\Delta g > 0$ для неподвижного радикала. Отметим дополнительно, что термин «неподвижный» используется в отношении вращения радикала вокруг осей второго порядка. В работе [238] ширина линии CH_3 в Kr была около 1 Гс, что безусловно «смазывает» возможную анизотропию спектра. В работе Куботы и соавторов [239] были получены γ -облучением спектры ЭПР радикалов CH_3 в монокристалле $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{D}_2\text{O}$. Авторы измерили компоненты анизотропного тензора расщепления на протоне (в МГц): $A_{xx} = -31,4$, $A_{yy} = -93,7$, $A_{zz} = -60,3$. Усредняя эти величины в случае вращения радикала вокруг оси третьего порядка, получаем $A_{\parallel} = A_{zz} = -60,3$ МГц, $A_{\perp} = \frac{1}{2}(A_{xx} + A_{yy}) = -62,6$ МГц. Таким образом, абсолютные величины дают $\Delta A = |A_{\perp}| - |A_{\parallel}| > 0$, что совпадает со случаем CH_3 в CO . Заметим, что приведенные нами ранее значения тензора СТС для радикала CH_3 представляют именно модуль этой отрицательной величины. Основываясь на неравенствах $\Delta A > 0$ и $\Delta g > 0$ для этого радикала, мы приходим к выводу о возможном быстром вращении вокруг оси C_3 радикала CH_3 в матрице CO , полностью усредняющем x и y компоненты, а вращение вокруг осей второго порядка отсутствует. Далее в этой главе мы вернемся к рассмотрению аксиальной симметрии тензора СТС радикалов CH_3 при анализе новых данных теоретического рассмотрения этого вопроса. Таким образом, радикалы, захваченные в CO , обнаруживают «статичные»

параметры с $\Delta A > 0$ и $\Delta g > 0$. Для вращающегося вокруг осей второго порядка радикала величина расщепления $A_{\perp}^r$, наблюдаемая в случае магнитного поля, перпендикулярного оси вращения, является средним величин $A_{//}^s$ и $A_{\perp}^s$ для «статического» относительно рассматриваемого вращения радикала: $A_{\perp}^r = \frac{1}{2}(A_{//}^s + A_{\perp}^s)$, $A_{//}^r = A_{\perp}^s$. Опираясь на эти соотношения, мы приходим к неравенству $\Delta A = |A_{\perp}^r| - |A_{//}^r| < 0$ для радикала, вращающегося относительно осей второго порядка. Отрицательные знаки ΔA и Δg в матрице Ag предполагают достаточно быстрое вращение. В соответствии с параметрами, использованными при моделировании спектра CH_3 в Ag, имеем оценки этих величин [A9]: $\Delta A = -0,21$ Гс, $\Delta g = -5 \cdot 10^{-5}$. Полученные значения могут быть сравнены с результатами работы Попова и др. по ЭПР CH_3 в Ag [63]. Добившись очень узких линий индивидуальной шириной 0,068 Гс и, используя низкую частоту модуляции 1,68 кГц, авторы при наименьших достижимых для них температурах около 14 К наблюдали анизотропное расщепление сверхтонкой $M_F = 3/2$ компоненты. Моделированием экспериментального спектра были получены значения $\Delta A = -0,1$ Гс, $\Delta g = -3 \cdot 10^{-5}$, согласующиеся как по знаку, так и по величинам с нашими результатами.

Требует дополнительного рассмотрения проблема, возникающая в опытах с матрицей Kr. В этом случае ΔA и Δg имеют противоположные знаки: $\Delta A < 0$, $\Delta g > 0$. Возможное непротиворечивое объяснение заключается во влиянии матричного сдвига g -фактора. В работе [238] показано, что величина $g_{//}^s$ свободного радикала близка к значению спинового g -фактора свободного электрона, в то время как параметр $g_{\perp}^s$ превосходит это значение вследствие спин-орбитального взаимодействия с $\lambda < 0$. Таким образом, параметр $g_{\perp}^s$ чувствителен к изменениям конфигурации возбужденных состояний радикала. Матричный сдвиг g -фактора захваченного радикала связан с примесью орбиталей матричной частицы к электронной конфигурации радикала. Разумно предположить, что этот сдвиг будет больше для $g_{\perp}^s$ по сравнению со сдвигом параметра $g_{//}^s$. В большинстве случаев сдвиг является отрицательным для захваченных атомов и молекул, а его абсолютное значение увеличивается в ряду инертных матриц от Ne до Xe, следуя увеличению главного квантового числа орбиталей внешних электронов матричной частицы. Это наблюдение, подтверждается, в частности, рисунком 4.5, сравнивающим спектры ЭПР радикалов CH_3 в Ag и Kr. Мы полагаем, что в матрице твердого Kr $g_{\perp}^s < g_{//}^s$ вследствие матричного сдвига. Тогда $g_{\perp}^r > g_{//}^r$, в результате чего $\Delta g > 0$. Что касается A -тензора, то из представленных экспериментальных результатов следует вывод о том, что матричный сдвиг не оказывает

большого влияния на меру анизотропии, $\Delta A = |A_{\perp}^r| - |A_{\parallel}^r|$, в результате чего $\Delta A > 0$ для матрицы CO и $\Delta A < 0$ для матриц Ar и Kr.

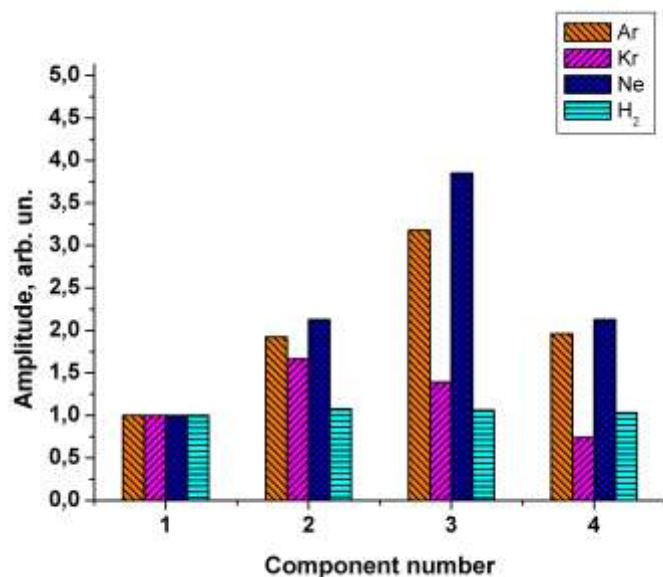
4.2.2. Анизотропия спектров ЭПР и их параметры для CH_3 в твердых Ne, Ar, Kr и пара- H_2 . Изотропная константа СТС свободного радикала, как предельный переход в ряду матриц с убыванием взаимодействия радикал-матрица

Для того, чтобы представить наглядно проявление остаточной анизотропии спектра ЭПР радикалов CH_3 в различных матрицах, на рисунке 4.7 отложены амплитуды сверхтонких компонент в зависимости от номера компоненты для матриц Ne, Ar, Kr и пара- H_2 . Номер компоненты увеличивается от высокопольной к низкопольной. Температуры образцов находились в диапазоне 1,5 К – 4,2 К. Ни для одной из матриц в пределах погрешности результатов не обнаружено изменение с температурой относительной амплитуды линий в исследованном диапазоне. При столь низких температурах образцов практически весь вклад в спектр вносит основное по вращательному движению вокруг оси третьего порядка состояние симметрии А. Анизотропия спектра проявляется в различной амплитуде сверхтонких компонент.

Из рисунка 4.7 следует, что наименьшая анизотропия (практически ее отсутствие) наблюдается для радикалов в матрице пара- H_2 , а наибольшая – для матрицы Ne [A10]. Отсутствие результирующего ядерного магнитного момента молекул пара- H_2 обеспечило наблюдение достаточно узких шириной 0,2 - 0,25 Гс линий ЭПР радикалов CH_3 . Процедура приготовления матрицы была следующей. Газообразный водород, H_2 , был очищен посредством его диффузии в вакуумный объем через тонкостенную нагретую палладиевую трубку. Конверсия выполнялась в орто-пара конвертере, изготовленном по чертежам и при участии сотрудников ФТИНТ, Харьков, Украина. Устройство конвертера в общих чертах описано в главе, посвященной экспериментальной установке и технике эксперимента.

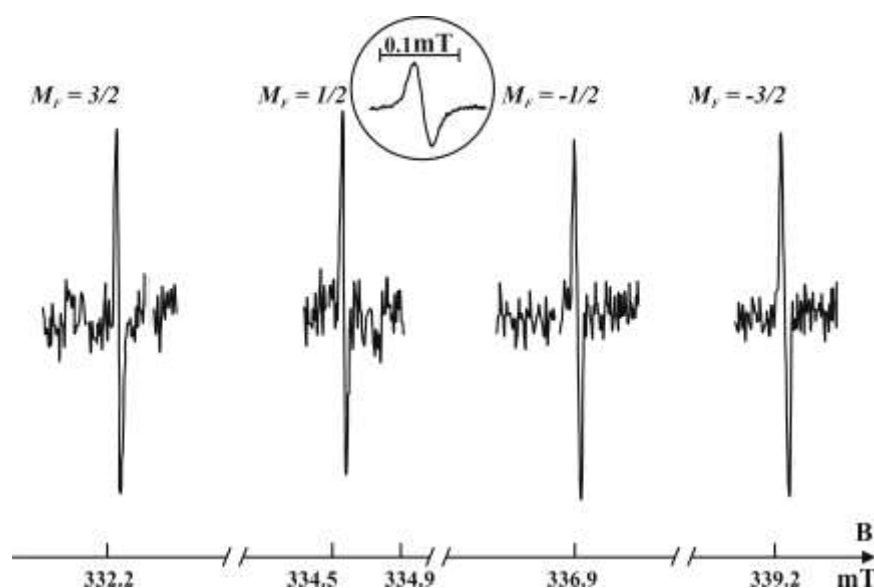
На рисунке 4.8 представлен спектр ЭПР радикалов CH_3 , матрично-изолированных в твердом пара- H_2 . Вставка на рисунке дает детальное представление о сверхтонкой компоненте $M_F = 1/2$. Эта линия записана с меньшей амплитудой развертки и с большей постоянной времени по сравнению с параметрами записи панорамного спектра. В результате было обеспечено большее отношение сигнал-шум. Через импульсный разряд на несущей частоте 14 МГц подавался пара- H_2 с примесью (1 мол. %) метана, CH_4 . Параметры радиоимпульсов следующие: $\tau_{\text{disch}} = 10$ мкс и $T_{\text{disch}} = 600$ мкс. Скважность, $T_{\text{disch}}/\tau_{\text{disch}} = 60$ была установлена по возможности больше для того, чтобы уменьшить обратную «конверсию», пара- $\text{H}_2 \rightarrow$ орто- H_2 , в разряде как следствие рекомбинации атомов. По матричному каналу подавался поток чистого пара- H_2 . Оценка примеси CH_4 в матрице пара- H_2 дала 0,03%. Охлаждение стенок разрядной трубки парами жидкого азота обеспечивало значительное снижение поступления в матрицу тяжелых уг-

леводородов, которые образуются в разряде с присутствием метана. Температура образца определялась по давлению пара над жидкостью в гелиевой ванне. При наблюдении спектра температура образца сканировалась в диапазоне 1,3 К – 4,2 К.



Номер компоненты увеличивается от низкопольной ($M_F = 3/2$) к высокопольной ($M_F = -3/2$). Первая компонента использована, как опорная и ее амплитуда положена равной единице.

Рисунок 4.7. Амплитуды сверхтонких компонент спектра ЭПР радикалов CH_3 , захваченных в различных матрицах твердых газов.



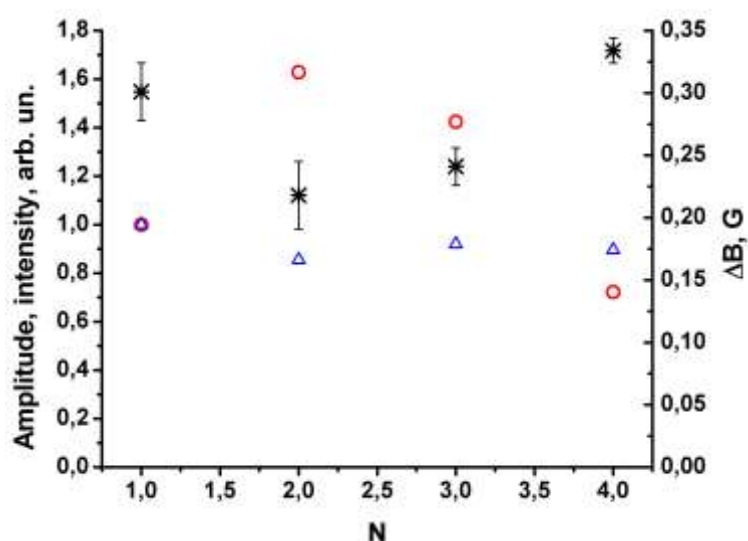
Спектр записан при температуре образца 4,2 К. Резонансная частота, $f_{\text{res}} = 9410,75$ МГц. На вставке представлена $M_F = 1/2$ компонента, записанная при малой развертке магнитного поля и при постоянной времени спектрометра, увеличенной в три раза по сравнению с той, при которой записывался панорамный спектр. Дальнейшие детали эксперимента изложены в тексте.

Рисунок 4.8. Сверхтонкий квартет радикалов CH_3 , захваченных в матрице *para*- H_2 при температуре подложки при осаждении, равной 3 К.

Остановимся теперь на величине, которая может являться мерой анизотропии. Корень квадратный из амплитуды линии зависит от величины проекции полного ядерного момента следующим образом:

$$A_0^{-1/2} = a + bM_F + cM_F^2 \quad (4.1)$$

Правая часть равенства (4.1) изначально записывалась для ширин линий сверхтонких компонент. При написании соотношения для амплитуд, (4.1), нами учитывался тот факт, что интенсивности всех компонент одинаковы, $\Delta H \cdot A^2 = const$. Для матриц Ag и Kг, например, это видно из рисунков 4.3 и 4.9. В предположении аксиальной симметрии, статической или динамической, коэффициенты b и c пропорциональны $(g_{||} - g_{\perp}) \cdot (A_{||} - A_{\perp})$ и $(A_{||} - A_{\perp})^2$, соответственно. Соотношение вида (4.1) тщательно разобрано в книге Пула [152] и использовалось, например, Мисочко и соавторами для анализа спектра метильных радикалов [240]. Выполнение этого соотношения было протестировано [A11] на примере матриц, Ag и Kг, рисунок 4.10.



Амплитуды, ширины и интенсивности сверхтонких компонент основного вращательного А-квартета спектра ЭПР радикала CH_3 в Кг. Здесь N – номер линии при переисчислении от низкопольной, $M_F = 3/2$, к высокопольной, $M_F = -3/2$, компоненте. Символы на рисунке соответствуют: * - ширина линии, ▲ - интенсивность линии, ● - амплитуда линии.

Рисунок 4.9. Параметры линий для CH_3 в Кг.

Подгоночные коэффициенты даны в таблице 4.1. Полученные расчетные кривые – пунктирная и штрихпунктирная линии на рисунке 4.10, хорошо соответствуют экспериментальным значениям.

Таблица 4.1. Значения коэффициентов a , b и c в соотношении (4.1), полученные при обработке экспериментальных результатов на рисунке 4.9.

Матрица/ коэффициент	a	b	c
Ag	0,60706	0,1113	0,10575
Kг	0,76956	-0,0663	0,14575

В работе [A10] обосновано использование соотношения

$$A_{rel} = \left(\sqrt{\frac{A_{0max}}{A_{0min}}} - 1 \right) / \left(\sqrt{\frac{A_{0max}}{A_{0min}}} + 1 \right) \quad (4.2)$$

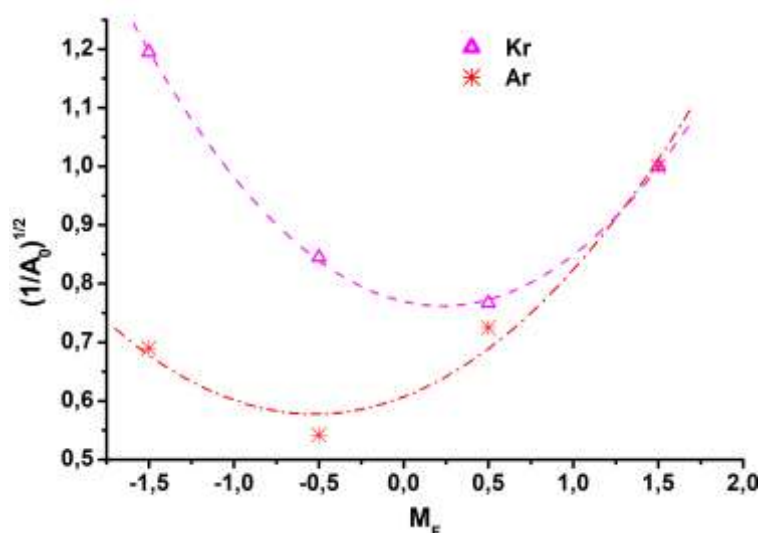


Рисунок 4.10. Зависимость корня квадратного из обратной амплитуды от проекции полного ядерного спина радикала CH_3 , определенная по спектрам ЭПР CH_3 , захваченных в матрицах Ar и Kr.

в качестве приблизительной меры величины анизотропии. Здесь $A_{0\max}$ и $A_{0\min}$ есть амплитуды наибольшей и наименьшей сверхтонких компонент. Оказалось, что выполняется приближенное равенство: $A_{\text{rel}} \approx \frac{b+c}{a}$. Таким образом, в числителе этой дроби находится сумма коэффициентов при степенях M_F , т. е. величин, отвечающих за анизотропию, а в знаменателе – свободный член, отражающий изотропную составляющую.

Поскольку анизотропия «обратна» свободе вращательного движения молекулы, величина A_{rel} зависит от взаимодействия радикал-матрица. Рассмотрим ван-дер-ваальсово взаимодействие и ограничимся в разложении энергии ван-дер-ваальсового притяжения по степеням расстояния между частицами, R , только первым, наибольшим, членом:

$$E_V \approx -\frac{C_6}{R^6}, \quad (4.3)$$

где [241, 242]

$$C_6 = \frac{3}{2} \frac{E_{\text{CH}_3} E_M}{E_{\text{CH}_3} + E_M} \cdot \alpha_{\text{CH}_3} \alpha_M \quad (4.4)$$

и в свою очередь E_{CH_3} и E_M – энергии ионизации радикала CH_3 и матричной частицы, соответственно; величины α_{CH_3} и α_M – поляризуемости радикала и матричной частицы. Энергия ионизации метильного радикала равна 9,838 эВ [243]. Для оценки поляризуемости α_{CH_3} , неизвестной из литературы, примем ее равной поляризуемости молекулы метана, $\alpha_{\text{CH}_4} = 17,3 \text{ а}_0^3$. Ранее

было показано, что матричный сдвиг константы сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с протонами пропорционален, в первом приближении, энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия радикала CH_3 с матричными частицами [241]. Принимая во внимание указанную выше связь величин b и c в формуле (4.1) с параметрами спектра ЭПР, разумно предположить, что величина $A_0^{-1/2}$ пропорциональна квадрату энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия. В таблице 4.2 представлены величины анизотропии, A_{rel} , для CH_3 в различных матрицах, энергии парного ван-дер-ваальсового взаимодействия радикал - матричная частица и параметры, использованные при расчете.

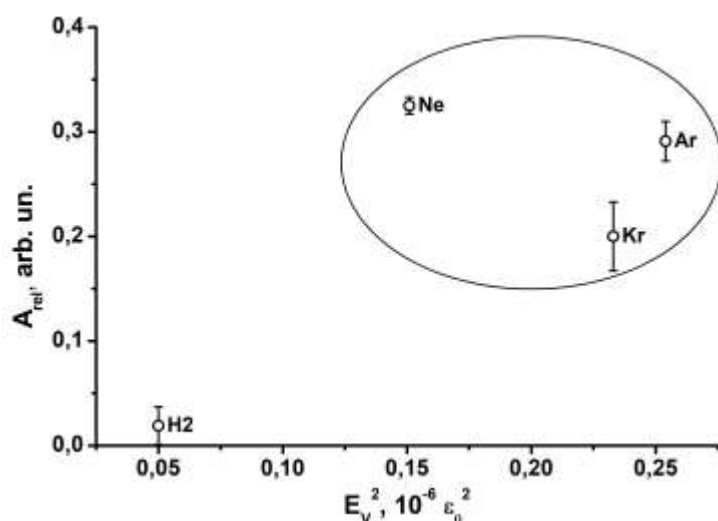
Таблица 4.2. Литературные данные параметров для расчета энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия, E_V , радикал-матричная частица для CH_3 в различных матрицах и определенные по результатам ЭПР-экспериментов величины $q_A = \sqrt{A_{0\max}/A_{0\min}}$ и A_{rel} . Представлены расстояние между ближайшими соседями, R_M , поляризуемость матричных частиц, α_M , их энергия ионизации [95], E_M . Для соответствующих величин использованы атомные единицы: $\varepsilon_0 = 27,212 \text{ эВ}$, для единицы энергии, $a_0 = 0,52918 \text{ \AA}$, для единицы длины.

Матрица	R_M, a_0	α_M, a_0^3	E_M, ε_0	$-E_V, 10^{-4} \varepsilon_0$	$E_V^2, 10^{-6} \varepsilon_0^2$	q_A^*	A_{rel}
Ne	5,95	2,68	0,792	3,891	0,151	3,85(13)	0,325(8)
Ar	7,09	11,08	0,579	5,039	0,254	3,31(28)	0,291(19)
Kr	7,59	16,74	0,514	4,824	0,233	2,25(31)	0,200(33)
H ₂	7,14	5,178	0,567	2,239	0,05	1,08(8)	0,019(18)

Рисунок 4.11 представляет A_{rel} в зависимости от E_V . Из рисунка следует, что ван-дер-ваальсово притяжение между радикалом и матричными частицами, тормозящее вращение, не может быть основным механизмом, отвечающим за проявление анизотропии в спектре ЭПР.

Учтем далее паулевское отталкивание, проявляющееся при небольших расстояниях между взаимодействующими частицами и возникающее вследствие перекрытия их электронных облаков. Запишем взаимодействие между частицами в виде потенциала Леннарда-Джонса [242]:

$$V = \varepsilon \left(\left(\frac{R_{\min}}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{\min}}{R} \right)^6 \right) \quad (4.5)$$



Тест на возможную связь между величиной анизотропии спектра ЭПР радикалов CH_3 и ван-дер-ваальсовым взаимодействием между радикалом и матричными частицами. Видно, что матрицы инертных газов дают значения, сгруппированные заметным образом в стороне от результата для *para*-H₂.

Рисунок 4.11. Анизотропия спектра и ван-дер-ваальсово взаимодействие CH_3 в матрице.

Здесь, ϵ есть глубина потенциальной ямы, R_{min} есть равновесное расстояние в минимуме 6-12 потенциала Леннарда-Джонса. Отрицательная компонента отражает ван-дер-ваальсово взаимодействие, $E_V = -2\epsilon(R_{min}/R)^6$, а положительная компонента – паулевское взаимодействие, $E_P = \epsilon(R_{min}/R)^{12}$. Рассматривая баланс взаимодействий, энергию паулевского отталкивания можно выразить как:

$$E_P = \left(\frac{E_V}{2} \right)^2 \frac{1}{\epsilon} \quad (4.6)$$

Используем также хорошо известное эмпирическое правило Лоренца-Берделота, см., например, работу Лейер и соавторов [127], которое дает глубину потенциальной ямы, ϵ_{AB} , для двух различных взаимодействующих частиц A и B в виде среднего геометрического соответствующих параметров взаимодействия в чистых веществах:

$$\epsilon_{AB} \approx \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}, \quad (4.7)$$

где ϵ_A и ϵ_B - соответствующие параметры для A - A и B - B потенциалов. Тогда для метильного радикала в матрице имеем: $\epsilon \approx \sqrt{\epsilon_{\text{CH}_3} \epsilon_M}$, где ϵ_M есть глубина потенциальной ямы при взаимодействии двух матричных частиц. Для оценки неизвестной величины ϵ_{CH_3} воспользуемся значением $2,11 \cdot 10^{-4} \epsilon_0$, полученным из потенциалов взаимодействия He-CH_4 и He-He . Результаты собраны в таблице 4.3 и приведены на рисунке 4.12.

Из рисунка 4.12 следует практически линейная зависимость величины анизотропии от квадрата энергии паулевского взаимодействия. Таким образом, именно паулевское отталкивание в наибольшей степени определяет анизотропию спектров ЭПР захваченных метильных радикалов.

Таблица 4.3. Величина анизотропии спектров ЭПР радикалов CH_3 и паулевское взаимодействие между захваченным радикалом и матричной частицей.

Матрица	R_M, a_0	$-E_V, 10^{-4} \epsilon_0$	$\epsilon_M, 10^{-4} \epsilon_0$	$E_P, 10^{-4} \epsilon_0$	$E_P^2, 10^{-6} \epsilon_0^2$	A_{rel}
		ϵ_0			ϵ_0^2	
Ne	5.95	3.891	1.32	2.264	0.051	0.325(8)
Ar	7.09	5.039	4.52	2.054	0.042	0.291(19)
Kr	7.59	4.824	6.32	1.592	0.025	0.200(33)
H ₂	7.14	2.239	1.10	0.821	0.007	0.019(18)

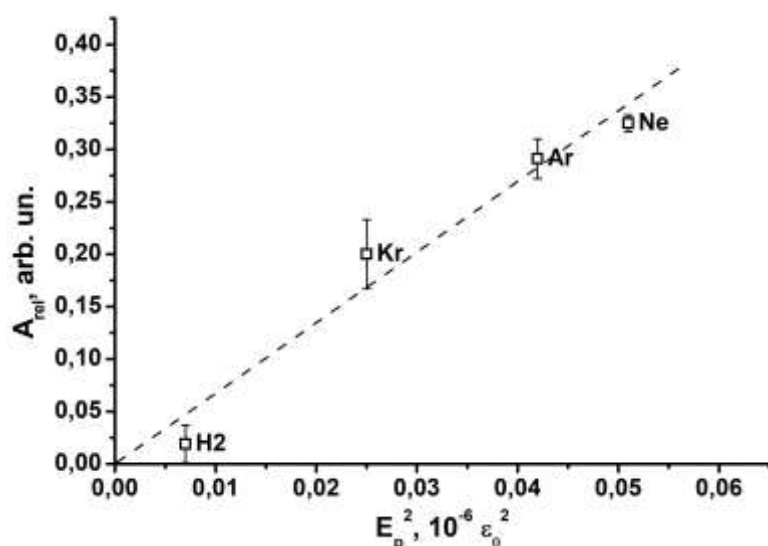


Рисунок 4.12. Влияние паулевского отталкивания между захваченным метильным радикалом и матричной частицей на величину анизотропии спектра ЭПР.

Отметим, что этот вывод согласуется с гипотезой, выдвинутой Кильюненом и соавторами [244]. Сравнивая результаты ЭПР-спектроскопии радикалов CH_3 в твердых Ar и Kr, а также результаты расчетов взаимодействия радикал - матрица, авторы отмечают, что несмотря на то что величина взаимодействия в Kr на 20% больше, чем в Ar, торможение вращения (вокруг оси второго порядка) в аргоне больше, чем в криптоне. Авторы связывают это различие с тем, что матричная клетка Ar более «тесная». Следует также отметить расчеты CH_3 -Ar взаимодействия Поповым и соавторами [63]. Авторы указывают на то, что взаимодействие в направлении C_3 оси радикала (C-Ar взаимодействие) является более отталкивательным (“is more repulsive”) по сравнению со взаимодействием в направлении C_2 оси (C-H) и поэтому ожидается, что C_3 ось ориентируется вдоль пустот ячейки, а не в направлении на ближайший соседний атом. В цити-

рованных работах измерения были проведены при температурах образцов выше 14 К. Отсутствие анизотропии для CH_3 в Кг во всем исследованном диапазоне как в виде расщепления линий, так и в виде различия амплитуд и ширин сверхтонких компонент, авторы связали с двумя конкурирующими гипотезами [244]. Первая – свободное вращение радикала в Кг как вокруг C_3 оси, так и вокруг C_2 осей. Вторая – различие в матричных сдвигах параллельной и перпендикулярной компонент тензора СТС для CH_3 в Кг приводит случайным образом к тому, что $A_{//} = A_{\perp}$ для матрично-изолированного радикала и, как следствие, к изотропному спектру. Наши результаты для CH_3 в Кг при гелиевых температурах доказывают, что причина не в различии матричных сдвигов и выравнивании за счет этого компонент, а в характере движения радикала.

Интересно отметить, что определяющее влияние короткодействующих сил отталкивания между ротаторами матрицы на их ориентационное взаимодействие установлено расчетами Хюллера и коллег [245], которые показали, что существование ориентационно-упорядоченной фазы III твердого CD_4 связано именно с паулевским отталкиванием между соседними молекулами метана.

Обратимся теперь к матричному сдвигу константы СТС. В таблице 4.4 представлены расстояния в магнитном поле, δH , между соседними сверхтонкими компонентами радикала CH_3 . Отметим различие в расщеплениях между соседними компонентами, что свидетельствует о проявлении эффекта второго порядка в спектре ЭПР. Впервые для CH_3 в замороженных газах этот эффект был обнаружен Ямада и коллегами для CH_3 в Ar [237]. Позже он был нами подтвержден [A8] и также наблюдался впервые в других матрицах замороженных газов [A10].

Таблица 4.4. Матричный эффект в расстояниях между соседними сверхтонкими компонентами вплоть до величин второго порядка по магнитному полю в спектре ЭПР радикалов CH_3 , стабилизированных в различных замороженных газах.

Матрица	Номер компоненты и расстояние в гауссах			Ссылки
	I - II	II – III	III - IV	
Ar	23.00	23.15	23.30	[237]
Ar	23.00(4)	23.12(4)	23.30(4)	[A8]
Kr	22.87(4)	22.97(4)	23.19(4)	[A10]
H₂	23.13(6)	23.22(6)	23.40(6)	[A10]
Ne	23.19(4)	23.31(4)	23.51(4)	[A10]

На рисунке 4.13 представлена зависимость усредненного по эффекту второго порядка сверхтонкого расщепления от энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия, E_V . Зависимость

отдаленно напоминает линейную, однако существенные отклонения от нее говорят о том, что необходимо учесть другой механизм, вносящий существенный вклад в матричный сдвиг константы СТС. Из рисунка видно, что для матрично-изолированного радикала константа СТС меньше, чем константа СТС свободного радикала. Это различие связано с уменьшением константы вследствие ван-дер-ваальсового взаимодействия радикал-матрица, как следует из теории Адриана [100]. Вместе с тем в соответствии с теорией паулевское взаимодействие может приводить к увеличению плотности неспаренного электрона на ядрах и к положительному матричному сдвигу константы СТС.

Для учета суммарного эффекта отложим δH в зависимости от величины $|E_v + \beta E_p|$, где β есть весовой коэффициент паулевского взаимодействия. При различных значениях β были отложены соответствующие зависимости и для каждой из них определено стандартное отклонение, SD , от линейной зависимости. В результате найдено оптимальное значение коэффициента: $\beta = 1,63$. Соответствующая зависимость представлена на рисунке 4.14. На рисунке 4.15 приведены значения SD для различных величин β .

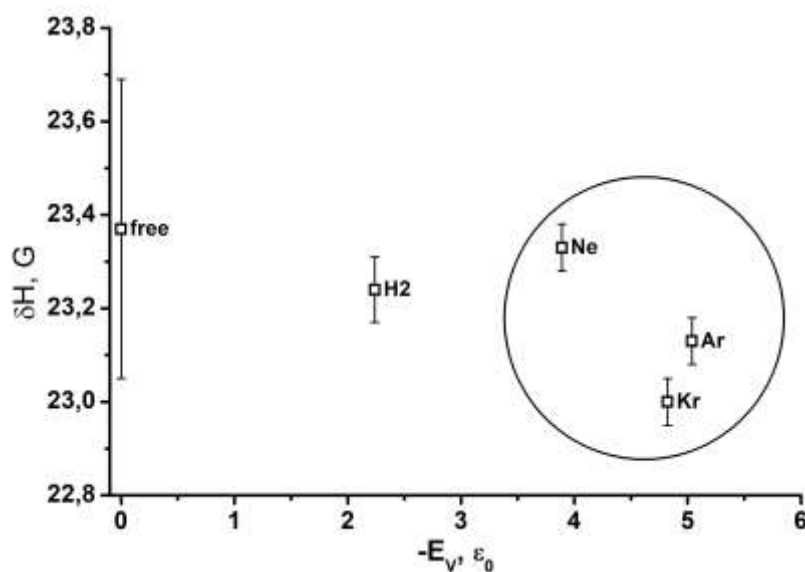


Рисунок 4.13. Расщепление между сверхтонкими компонентами, усредненное по эффекту второго порядка, δH , для захваченных радикалов CH_3 в зависимости от энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия радикал-матричная частица.

Из сравнения результатов на рисунках 4.13 и 4.14 следует, что наибольший эффект учет паулевского взаимодействия имеет в отношении наиболее «тесных» матриц Ne и Ar, смещая соответствующие величины по оси абсцисс в сторону меньших по модулю значений. Экспериментальные значения, таким образом, очень хорошо описываются линейной зависимостью от комбинации энергий взаимодействий. Приведенная зависимость, аппроксимированная к нуле-

вому взаимодействию радикал-матрица, дает значение изотропной константы СТС для свободного радикала. Это значение, рисунок 4.14, удивительно точно совпадает со средней

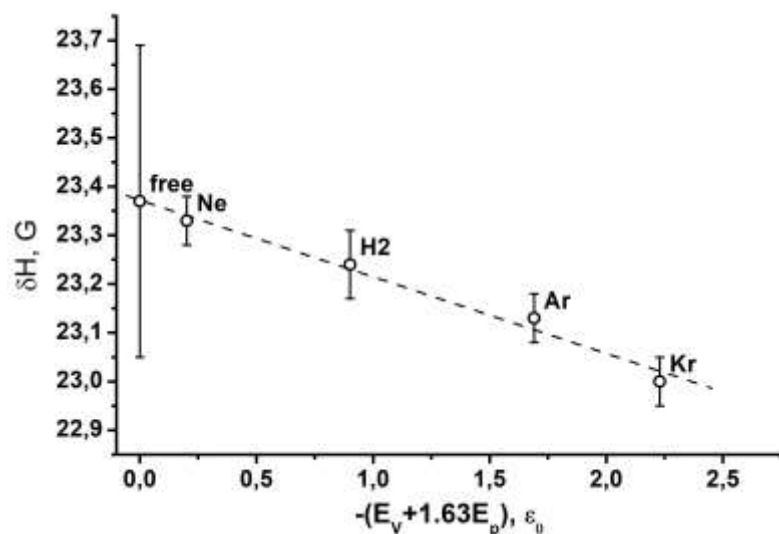


Рисунок 4.14. Расщепление между сверхтонкими компонентами с учетом влияния как ван-дер-ваальсового, так и паулевского взаимодействия.

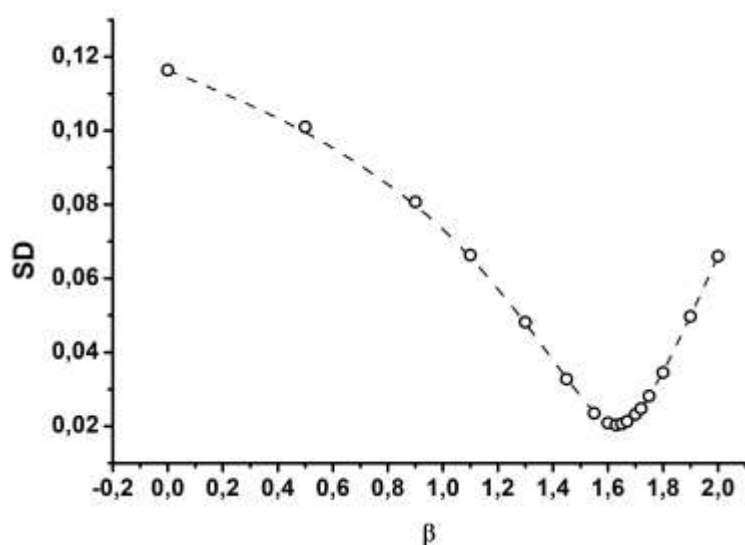


Рисунок 4.15. Стандартное отклонение, SD , зависимости сверхтонкого расщепления от линейной, отложенное, как функция параметра β , отражающего вклад паулевского взаимодействия радикал-матричная частица наряду с ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

величиной изотропной константы СТС, измеренной в работе Дэвиса и соавторов [52] со значительной погрешностью. Эта работа до настоящего времени является единственным экспериментом, в котором была измерена изотропная константа СТС свободного метильного радикала.

Радикалы были получены в электрическом разряде в сверхзвуковой холодной расширяющейся газовой смеси 1% метанола и 99% Ne. Представлены результаты оптических измерений, выполненных в ИК диапазоне.

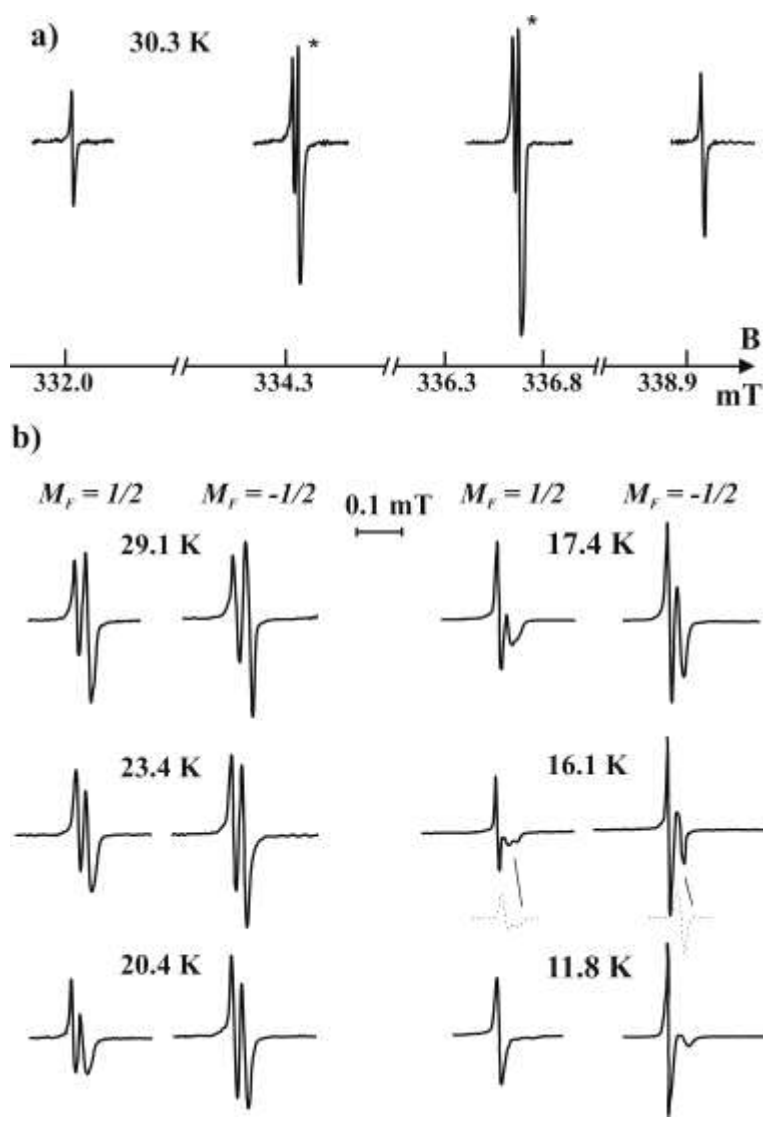
4.2.3. Метильный радикал в твердом Ar: температурная зависимость торможения вращения. Особенности ориентационного движения захваченных радикалов в А- и Е-состояниях

В развитие описанной в предыдущих разделах модели вращения захваченного радикала CH_3 представляют несомненный интерес исследования при температурах образца, бо́льших 4,2 К. В настоящем разделе описаны результаты спектроскопии ЭПР метильных радикалов в температурном диапазоне 12 – 30 К. В опытах через газовый разряд пропускалась смесь Ne- CH_4 (1,5 % CH_4), а по матричному каналу – поток чистого газообразного Ar. Температура подложки при осаждении была около 17 К вследствие остаточного давления Ne в вакуумном объеме, который осуществлял дополнительный теплоподвод к кварцевому пальцу. Присутствие в газовой фазе атомов Ne не приводило к появлению их значительной примеси в образце вследствие малой адсорбции при столь высокой температуре.

На рисунке 4.16 приведен спектр ЭПР радикалов CH_3 в Ar при различных температурах [A10]. Из рисунка следует, что кроме квартета А-линий присутствует также дублет Е-линий (обозначены звездочкой на панорамном спектре), которые особенно выражены при высоких температурах вследствие заселения вращательного уровня с $J = 1$.

Впервые дублет Е-линий для CH_3 в твердых телах был разрешен в работе Ямада и коллег [237] в образцах, полученных рентгеновским облучением твердого Ar с 0,2 мол. % примеси CH_4 . Позже этот же дублет представили Попов и коллеги [63]. Очевидно, что при рентгеновском облучении образуются промежуточные молекулярные состояния метана с высокой энергией электронного возбуждения, которая далее преобразуется частично в кинетическую энергию радикалов. На рисунке хорошо видна анизотропия А-симметричного квартета того же типа, что и при температурах жидкого гелия, т. е. выражающаяся в различии амплитуд и ширин разных сверхтонких компонент. Для оценки температурной зависимости анизотропии, на рисунке 4.17 отложено отношение амплитуды компоненты $M_F = -3/2$ к амплитуде компоненты $M_F = 3/2$. Выбраны внешние компоненты квартета, поскольку они не накладываются на линии дублета. Из рисунка следует слабая температурная зависимость отношения с монотонным уменьшением анизотропии А-линий при повышении температуры образца.

Другой интересный результат заключается в проявлении анизотропии дублета Е-линий. Эта анизотропия гораздо сильнее зависит от температуры образца и приводит к расщеплению компоненты $M_F = 1/2$ при низких температурах, рисунок 4.16.



Спектры ЭПР радикалов CH_3 в матрице Ag при различных температурах образца. Резонансная частота, $f_{\text{res}} = 9402,99$ МГц. Температура подложки во время осаждения: 17 К. На панорамном спектре (a) звездочкой, *, отмечен дублет E-состояния. Пунктирной линией при 16,1 К показан результат моделирования спектра E-линий.

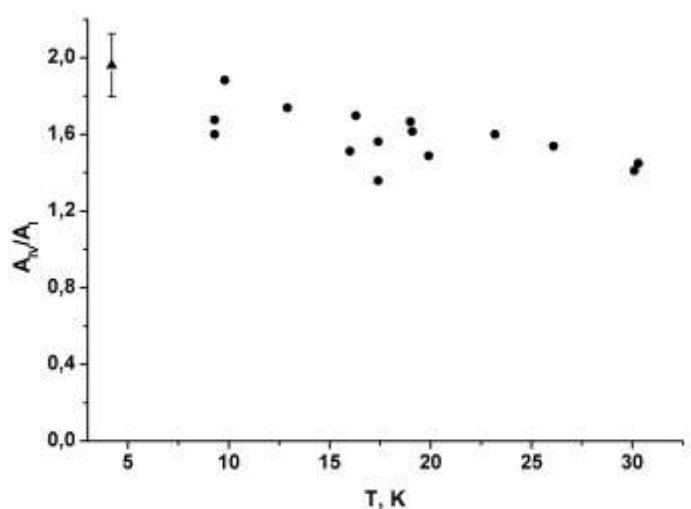
Рисунок 4.16. Высокотемпературные спектры ЭПР CH_3 в Ag.

В то время как анизотропия A-спектра неоднократно наблюдалась ранее при температурах, близких к температурам жидкого гелия [A6, A8, A9, 63, 246, 247, 248 - 250], наблюдение анизотропии E-спектра значительно более сложно, поскольку требуется выделение дублета линий при высоких температурах, наложенных на две центральные компонента A-квартета. В результате такого наложения спектр оказывается обычно неразрешенным или плохо разрешенным, что видно на примере абсолютного большинства высокотемпературных исследований [227, 230, 240, 246, 251, 252 - 259]. Как отмечалось выше, впервые дублет E-линий был разрешен в работе Ямада и соавторов [237] для CH_3 в твердом Ag. Оба мультиплета – дублет и квартет – оказались изотропными. Ранее частично разрешенный дублет был записан для метильных радикалов на поверхности пористого стекла «Викор» при 77 К [258] и в высокочистом синтетическом кварце при 102 К [259]. Опубликованные спектры [258, 259] позволяют предположить, что не только A-квартет, но и E-дублет является анизотропным. Позднее в экспериментах по ЭПР метильных радикалов высокого разрешения хорошо разрешенный дублет E-линий наблюдался в твердом

Ag [63, A10] и в твердом Kг [A9,244], а также частично разрешенный в твердых матрицах CO, CO₂ и N₂ [249]. Влияние температуры образца на анизотропию спектра А-симметричных состояний CH₃ в Ag наблюдалось в работах [63, A10]. По сравнению с А-состояниями Е-состояния радикала сильнее связаны с матричным окружением [63], что следует из обнаруженного значительного уширения Е-компонент с понижением температуры образца [63, 237] и более быстрой спин-решеточной релаксации Е-состояний по сравнению с А-состояниями [A9, A11,63].

Таким образом, хотя анизотропия А-спектра наблюдалась в ряде работ, мало что известно об анизотропии Е-спектра и о том как температура образца влияет на форму линий обоих мультиплетов.

На рисунке 4.16 показан пунктирной линией результат моделирования Е-дублета с использованием следующих параметров [A10]: $A_{\perp} = -23,30$ Гс, $A_{\parallel} = -22,61$ Гс, $g_{\perp} = 2.002312$, $g_{\parallel} = 2,002241$. В соответствие с этим получаем: $\Delta A = 0,69$ Гс > 0 , $\Delta g = 7 \cdot 10^{-5} > 0$. Эти значения не только больше модулей соответствующих величин для А-квартета, $\Delta A \approx -0,21$ Гс, $\Delta g = -5 \cdot 10^{-5}$ [A9] или $\Delta A \approx -0,1$ Гс, $\Delta g = -3 \cdot 10^{-5}$ [63], но и, что еще более интересно, противоположны по знаку.



Представлена температурная зависимость отношения амплитуды высокопольной компоненты (четвертая линия) к амплитуде низкопольной компоненты (первая линия) для спектра CH₃ в Ag. Обобщены результаты, полученные в нескольких экспериментах. Черными кружками обозначены данные опытов при температуре образца выше 4,2 К, черный треугольник суммирует результаты опытов при 4,2 К.

Рисунок 4.17. Температурная зависимость анизотропии А-симметричного квартета.

Следовательно, знаки ΔA и Δg для спектра Е-линий радикала CH₃ в Ag совпадают со знаками соответствующих величин для А-линий в твердом СО (параграф 4.2.1), в котором сильно заморожено вращение радикала относительно осей второго порядка. Результат, связанный со знаками является дополнительным свидетельством значительного торможения вращения Е-радикалов (CH₃ в Е-симметричных состояниях) по сравнению с А-радикалами (CH₃ в А-симметричных состояниях).

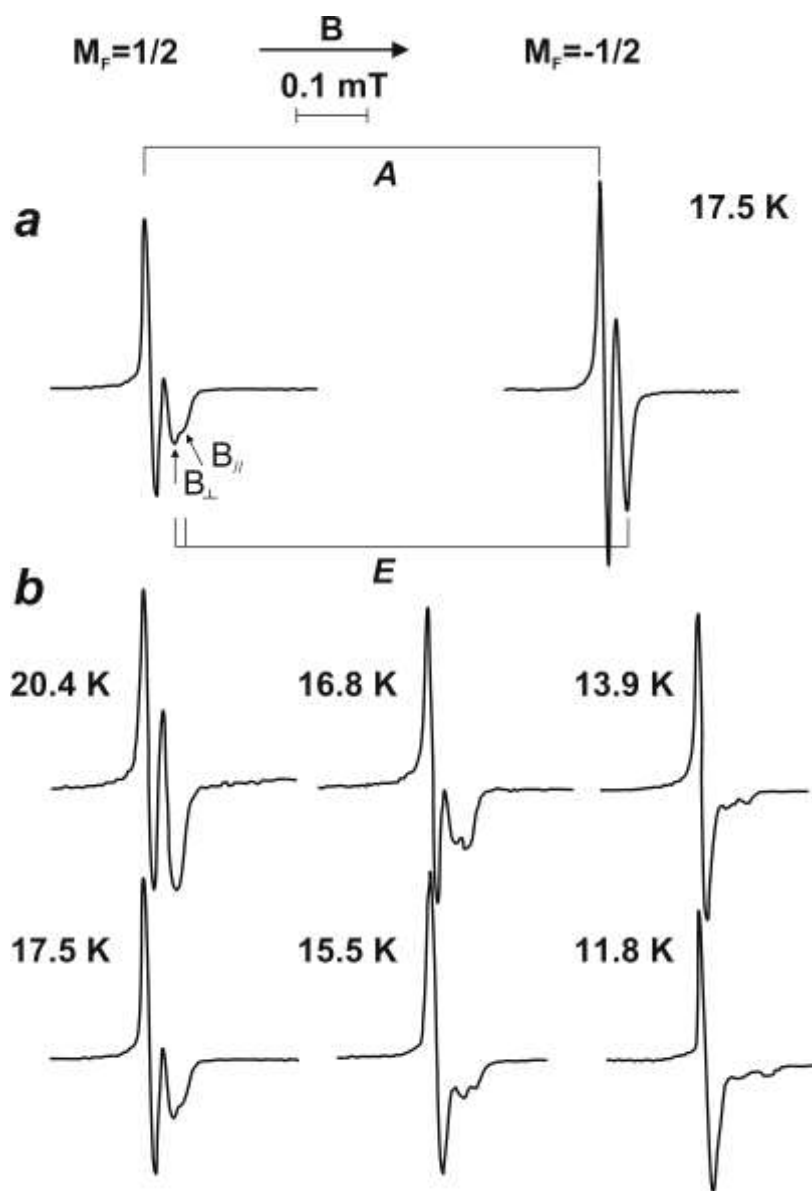
На рисунке 4.18 отдельно приведена температурная зависимость компоненты $M_F = 1/2$ для CH_3 в твердом Ar. Расстояние в магнитном поле между экстремумами, связанными с расщеплением линии, $\delta B = |B_{\perp} - B_{\parallel}|$, увеличивается при понижении температуры образца, что объясняется увеличением времени корреляции вращения вокруг осей второго порядка.

Для радикала CH_3 в матрицах из сферически-симметричных частиц сравнительная оценка времени корреляции вращения вокруг осей второго порядка получена [A12] моделированием экспериментальных спектров CH_3 с использованием программы EasySpin и режима быстрого вращения “fast –motion”. Представленный далее анализ относится к А-симметричному состоянию метильного радикала, совершающего туннельную переориентацию вокруг осей второго порядка. Строго говоря, следует рассуждать о частоте туннелирования, а не о времени корреляции вращения. Эту частоту можно оценить, как величину, обратную времени корреляции.

Рассмотрим сначала метильный радикал в Ar. Матрицы твердых N_2 и Ar близки друг к другу как по параметрам решетки, так и по энергиям взаимодействия частиц. Это подтверждается и близостью изотропных параметров спектра ЭПР.

Например, изотропные компоненты сверхтонкого расщепления практически совпадают: -2,313 мТ для CH_3 в Ar и -2,317 мТ для CH_3 в матрице N_2 . Изотропные g -факторы также близки, но различие более заметно: 2,002322 и 2,00250 для CH_3 в твердых Ar и N_2 , соответственно. Это объясняется тем, что матричный сдвиг g -фактора связан с примесью к волновой функции неспаренного электрона волновых функций внешних электронов матричных частиц. Внешние (валентные) электроны атома Ar находятся в состоянии с большим квантовым числом в сравнении с электронами молекулы N_2 и поэтому дают больший матричный сдвиг. Отличие заключается в том, что твердый Ar образован сферически симметричными атомами, а твердый N_2 – линейными молекулами с заметным эксцентриситетом, приводит в результате к сильному торможению переориентации радикала CH_3 вокруг осей C_2 в твердом молекулярном азоте. В результате спектр в N_2 является аксиально-симметричным и в спектре наблюдается хорошо выраженное анизотропное расщепление линий [A13]. Основываясь на проведенном сравнении матричных сдвигов параметров спектра ЭПР в аргоне и молекулярном азоте, мы при моделировании ЭПР CH_3 в Ar задали анизотропию А-тензора, $\Delta A = A_{\parallel} - A_{\perp}$, равной значению для CH_3 в твердом N_2 : $(\Delta A)^{\text{N}_2} = 0,098$ мТ. Наилучшее соответствие с экспериментом обеспечивалось при этом подбором анизотропии g -тензора, ширины индивидуальной линии, ΔH , и времени корреляции перпендикулярного (вокруг осей второго порядка) вращения, τ_{corr} . Изотропная часть тензоров А и g поддерживалась равной соответствующим значениям для CH_3 в твердом Ar:

$$A_{\text{iso}} = (2 \times A_{\perp} + A_{\parallel}) / 3 = -2,313 \text{ мТ}, \quad g_{\text{iso}} = (2 \times g_{\perp} + g_{\parallel}) / 3 = 2,002322.$$



(a) Две центральные компоненты спектра ЭПР, $M_F = \pm 1/2$, являющиеся суперпозицией мультиплетов А- и Е-линий. (b) Температурная зависимость формы линии сверхтонкой компоненты $M_F = +1/2$.

Рисунок 4.18. Отдельные сверхтонкие компоненты спектра ЭПР CH_3 в Ar.

Индивидуальная ширина линии была взята изотропной и форма линии соответствовала лоренцевой. Лучшее согласие с экспериментом было получено при $(\Delta g)^{\text{Ar}} = 1,73 \times 10^{-4}$, $(\Delta H)^{\text{Ar}} = 0,0086$ мТ, $(\tau_{\text{corr}})^{\text{Ar}} = 24$ нс. На рисунке 4.19, левая панель, результаты моделирования представлены красными кружками и находятся в хорошем соответствии с аппроксимирующей параболой, рассчитанной по формуле (4.1) со значениями параметров, $a = 0,62$, $b = 0,12$, $c = 0,09$, которые в свою очередь практически совпадают экспериментальным данным, $a = 0,61(4)$, $b = 0,11(2)$, $c = 0,11(3)$. Ширины сверхтонких компонент моделированного спектра, 0,0248, 0,0163, 0,0141, 0,0172 мТ, перечисленные в соответствии с увеличением магнитного поля, хорошо коррелируют с экспериментальными значениями, 0,0229, 0,0183, 0,0136, 0,0204 мТ.

Для сравнения был использован [A12] противоположный подход: моделирование в EasySpin при фиксированной анизотропии g -тензора, $(\Delta g)^{N_2} = 3,7 \times 10^{-4}$, равной значению для

CH_3 в твердом N_2 [A14], и подбираемой величине анизотропии A –тензора. Удовлетворительное согласие с экспериментом не было получено.

В твердом Кг, как уже отмечалось, последовательность амплитуд сверхтонких компонент является зеркальным отражением этой последовательности для CH_3 в Аг, а также в других отвердевших газах, Ne, Ar, N_2 , CO, N_2O , CO_2 . Ранее в разделе 4.2.1 отмечалось, что этот «эффект зеркала» связан с противоположным знаком анизотропии g -тензора для CH_3 в Кг по сравнению со знаком этой величины для матрицы Аг. Отличительной особенностью для системы CH_3 –Кг является также наибольший матричный сдвиг g –фактора по сравнению со сдвигами в других матрицах [A14], включая твердые газы, цеолиты, стекло «Викор», берил, гидраты метана, полевои шпат. В противоположность этому сверхтонкое взаимодействие для CH_3 в Кг не демонстрирует какую-либо исключительность: анизотропия сверхтонкого взаимодействия имеет тот же знак, что и в Аг, и матричный сдвиг константы СТС имеет умеренную величину. Линии ЭПР CH_3 в твердом Кг несколько шире, чем в Аг. Дополнительное уширение связано с тем обстоятельством, что натуральный Кг содержит 11,5% магнитно –активного изотопа $^{83}\text{Kг}$. Магнитные матричные ядра вносят вклад в ширину линии посредством суперсверхтонкого уширения и подмешивают гауссову форму в профиль линии.

Экспериментальные спектры были успешно смоделированы в программе *EasySpin*, рисунок 4.19, правая панель.

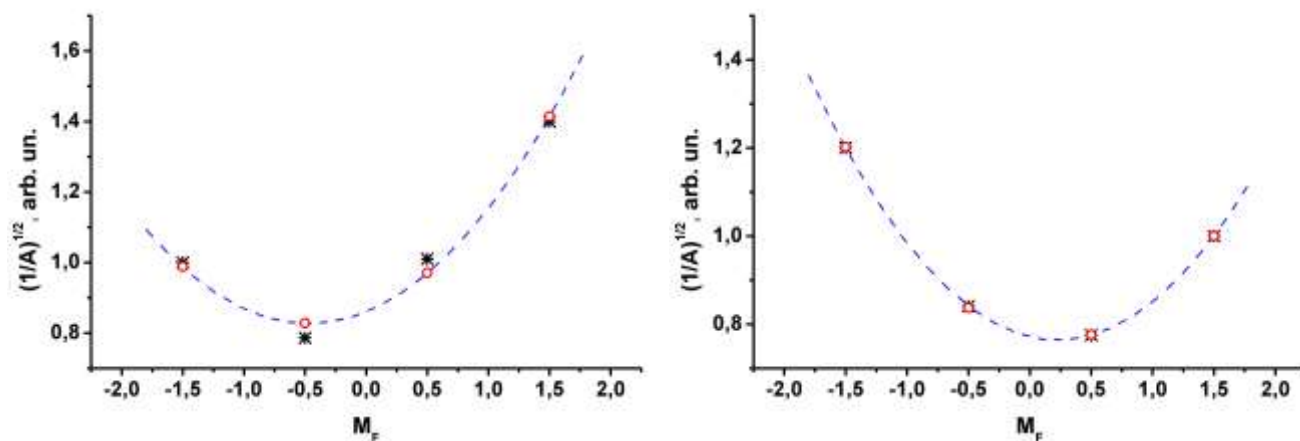


Рисунок 4.19. Моделирование с использованием программы *EasySpin* спектров ЭПР радикалов CH_3 в матрицах твердых Аг, левая панель, и Кг, правая панель. На графиках отложен корень квадратный из обратной амплитуды резонансной линии в зависимости от проекции полного ядерного спина молекулы. Голубая пунктирная линия рассчитана по формуле (4.1) и аппроксимирует экспериментальные значения, отмеченные звездочками. Результат моделирования представлен красными кружками. Параметры спектров, использованные при моделировании, приведены в тексте.

При моделировании изотропные части тензоров A и g были положены равными значениям, измеренным в эксперименте для CH_3 в твердом Kr: $A_{iso} = -2,300$ мТ, $g_{iso} = 2,001655$. Не только амплитуды, рисунок 4.19, но и ширины линий моделированного спектра, 0,0275, 0,0234, 0,0247, 0,0313 мТ (в направлении увеличения магнитного поля), хорошо соответствуют экспериментальным значениям: 0,0301, 0,0218, 0,0241, 0,0334 мТ. Индивидуальная линия была представлена сверткой гауссова и лоренцева профилей с вкладами 0,0156 и 0,0045 мТ, соответственно. Гауссов вклад в ширину линии близок к оценке, которую дает учет суперсверхтонкого уширения. При моделировании необходимо было изменять как анизотропию тензора СТС, ΔA , так и анизотропию g –тензора, Δg , для наилучшего соответствия экспериментальным результатам. В итоге получены следующие значения: $-\Delta g = 1,13 \times 10^{-4}$, $\Delta A = 0,138$ мТ, $\tau_{corr} = 17$ нс. Противоположный знак величины Δg по сравнению со значением для CH_3 в Ar является следствием большего матричного сдвига перпендикулярной компоненты, $g_{\perp}$, по сравнению с матричным сдвигом продольной компоненты, $g_{\parallel}$ [A14]. Сравнивая изотропные части g –тензоров, g_{iso} , в этих двух матрицах, мы приходим к выводу о том, что матричный сдвиг g –фактора в Kr много больше, чем в Ar. Вследствие этого компонента $g_{\perp}$ для CH_3 в Kr испытывает столь большой матричный сдвиг, что анизотропия Δg меняет знак. Обратим также внимание на анизотропию тензора СТС, полученную при моделировании. Значение 0,138 мТ находится между величинами анизотропии для CH_3 в матрицах N_2O и CO_2 будучи, таким образом, одним из самых больших для CH_3 , матрично –изолированных в твердых газах. Ожидается, что либрации радикала в замещающем положении в регулярной решетке Kr происходят с большей амплитудой по сравнению с либрациями в матрицах Ar и N_2 из-за большего параметра решетки: 6,13 Å в Kr по сравнению с 5,31 и 5,65 Å в Ar и N_2 , соответственно. Высокоамплитудные либрации уменьшают анизотропию тензора СТС [A13]. Это наблюдение приводит нас к выводу о том, что при быстром осаждении из газовой фазы, вследствие напряжений в решетке происходит локальное изменение кристаллической структуры вблизи примесного радикала CH_3 . В результате кубическая структура окружения изменяется на гексагональную аксиально –симметричную, что вносит дополнительный вклад в аксиальную анизотропию параметров спектра ЭПР. Этот вывод подтверждается наблюдениями аксиально - анизотропного спектра ЭПР атомов H в быстросконденсированном Kr [A3] и особенностями микроволнового насыщения спектра ЭПР радикалов CH_3 в этой же матрице [A15].

На рисунке 4.20, левая панель, представлены экспериментальные данные, их аппроксимация расчетной параболой и результаты моделирования спектра ЭПР в *EasySpin* для радикалов CH_3 в матрице твердого Ne. Индивидуальная линия шириной 0,0084 мТ имела лоренцеву форму и в этом отношении близка к той, что была заложена при моделировании спектра CH_3 в Ar.

Изотропные компоненты A_{iso} и g_{iso} поддерживались равными соответствующим значениям, измеренным в эксперименте. Наилучшее согласие с экспериментом также получено при величинах анизотропий тензоров A и g , $\Delta g = 1,844 \times 10^{-4}$, $\Delta A = 0,108$ мТ, близких к соответствующим значениям для CH_3 в матрице Аг. Оценка времени корреляции: $\tau_{corr} = 28,5$ нс, что немного больше чем для системы CH_3 -Аг. Твердый Не является более «тесной» матрицей в сравнении с твердым Аг, что видно из сопоставления параметров решетки: 4,46 Å и 5,31 Å, для Не и Аг, соответственно. Как уже обсуждалось выше, более тесная матрица обуславливает либрации с меньшими угловыми амплитудами, что ведет к большей остаточной анизотропии, ΔA . По-видимому различие анизотропий тензора СТС радикала в этих двух матрицах было бы больше, если бы не полуквантовая природа твердого Не характеризующаяся относительно большими нулевыми колебаниями атомов матрицы, что может сказаться в увеличении амплитуды либраций CH_3 .

Очень малое различие относительных амплитуд сверхтонких компонент получено в экспериментах с метильными радикалами, захваченными в матрице *para*-H₂ [A10]. В этом случае даже небольшая погрешность измерений может привести к заметной неопределенности при построении зависимости $1/(A)^{1/2}$ от проекции суммарного ядерного спина. Это заметно из рисунка 4.20, правая панель, на котором экспериментальные данные, отмеченные звездочками, более заметно отклоняются от расчетной подгоночной параболы, представленной синей пунктирной линией, в сравнении с результатами в твердых инертных газах на рисунках 4.19 и 4.20, левая панель. Резонансные линии, полученные в эксперименте, имеют ширину, 0,022 мТ для $M_F = -1/2$ сверхтонкой компоненты, в сравнении с шириной порядка 0,01 мТ, характерной для матриц с отсутствием магнитных ядер. Действительно, в Аг соответствующая компонента имела ширину 0,014 мТ. Небольшое дополнительное уширение в твердом *para*-H₂ связано, по всей видимости, с ненулевой концентрацией в матрице молекул *ortho*-H₂, которые генерируются в радиочастотном разряде в *para*-водороде перед осаждением матрицы. При моделировании индивидуальная линия была задана сверткой гауссовой и лоренцевой компонент с вкладом лоренцевой компоненты таким же, как в случае матрицы Кг: 0,0045 мТ. Задавшись этим значением и экспериментальными ширинами линий, мы определили гауссов вклад равным 0,0196 мТ. В процессе моделирования изотропные компоненты A - и g -тензоров были положены равными соответствующим экспериментальным значениям для CH_3 в твердом *para*-H₂ [A14]: $A_{iso} = -2,324$ мТ, $g_{iso} = 2,002516$. Малое различие в амплитудах сверхтонких компонент CH_3 в *para*-H₂ делает затруднительным подбор параметров лучшего соответствия моделированного спектра экспериментальному. Основываясь на результатах для матриц твердых инертных газов, мы положили оценку анизотропии тензора сверхтонкого взаимодействия, ΔA , порядка 0,1 мТ, по сравнению с

0,098 мТ в Ar, 0,138 мТ в Kr и 0,108 мТ в Ne. В настоящем исследовании установлено, что анизотропия сверхтонкого взаимодействия менее чувствительна к матричному окружению по сравнению с анизотропией g -тензора.

В результате для анизотропии g -тензора и времени корреляции получены следующие значения: $\Delta g = 0,6 \times 10^{-4}$ и $\tau_{corr} = 2,3$ нс. Анизотропия g -тензора оказалась наименьшей среди исследованных матриц. По-видимому, это связано с дополнительным усреднением из-за большей амплитуды либрационного движения радикала в квантовой матрице H_2 . Время корреляции вращения много меньше соответствующих значений для других матриц, т. е. радикал в пара-водороде оказывается гораздо более свободным. На рисунке 4.21 представлено время корреляции вращения в различных матрицах в зависимости от квадрата энергии паулевского отталкивания, E_p^2 . Здесь, $\varepsilon_0 = 27,212$ эВ есть атомная единица энергии.

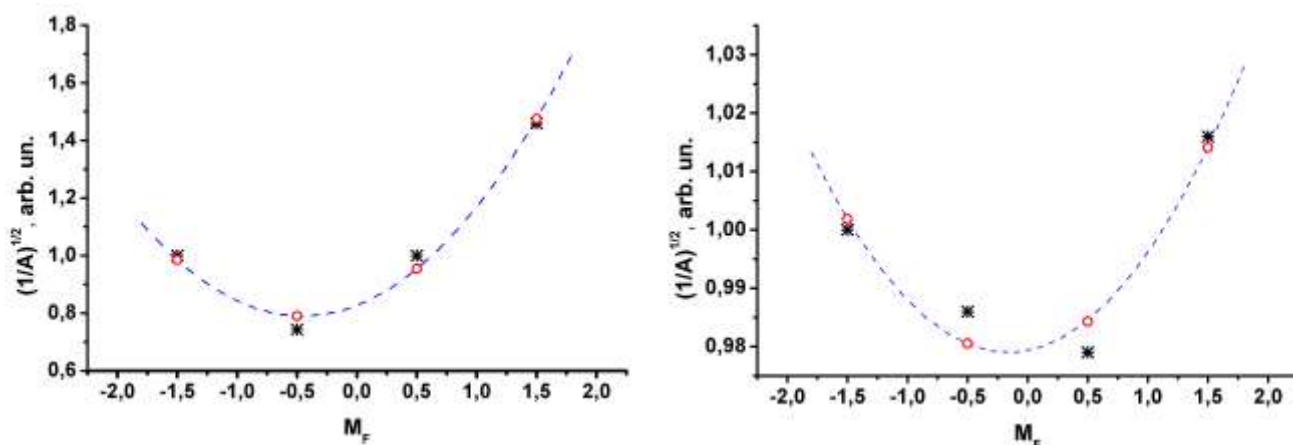


Рисунок 4.20. Моделирование с использованием программы *EasySpin* спектров ЭПР радикалов CH_3 в матрицах твердых Ne, левая панель, и $para-H_2$, правая панель. На графиках отложен корень квадратный из обратной амплитуды резонансной линии в зависимости от проекции полного ядерного спина молекулы. Голубая пунктирная линия рассчитана по формуле (4.1) и аппроксимирует экспериментальные значения, отмеченные звездочками. Результат моделирования представлен красными кружками. Параметры спектров, использованные при моделировании, приведены в тексте.

Полученная хорошая корреляция величин подтверждает то, что в основном именно отталкивательное взаимодействие определяет торможение вращения радикала.

Ранее Флайгер предложил теоретическое рассмотрение вращения примесных молекул, захваченных в замещающих октаэдрических положениях в матрицах твердых инертных газов [51]. Приступая к рассмотрению задачи, автор сразу заложил в качестве исходного допущения пренебрежимо малое влияние паулевского отталкивания по сравнению с ван-дар-ваальсовым притяжением на торможение вращения молекул. Это допущение основано на экспериментальном наблюдении красного сдвига в оптических спектрах молекул в замещающих местах твердых инертных газов. В случае захваченного метильного радикала этому эффекту соответствует

наблюдаемое уменьшение изотропной компоненты сверхтонкого взаимодействия по сравнению со значением для свободного радикала.

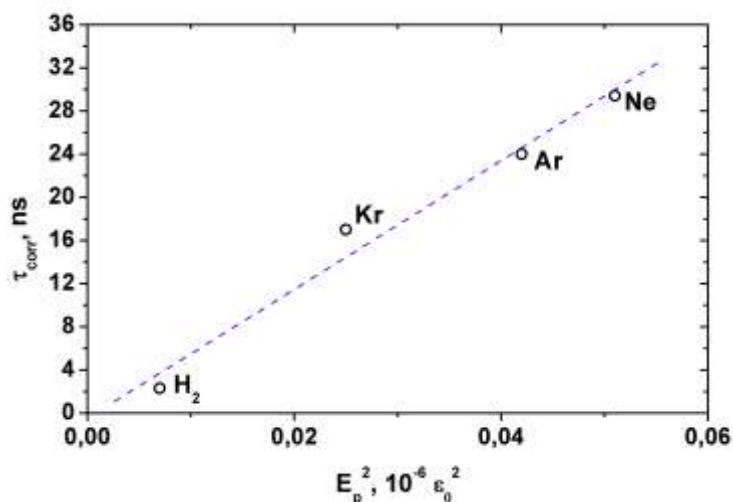


Рисунок 4.21. Время корреляции перпендикулярного вращения радикалов CH_3 в различных матрицах, отложенное в зависимости от квадрата энергии парного паулевского отталкивания, E_p^2 , между радикалом и матричной частицей.

Эти эффекты говорят о преимущественном вкладе ван-дер-ваальсового притяжения по сравнению с паулевским отталкиванием в матричные сдвиги спектроскопических констант. Вместе с тем это обстоятельство является косвенным при рассмотрении торможения вращательного движения молекулы. Результаты, полученные в наших исследованиях, свидетельствуют о категорической необходимости включения в рассмотрение паулевского отталкивания между примесной молекулой и матричными частицами.

4.2.4. Метильный радикал в твердом Kr: наблюдение E-состояний при гелиевых температурах и новая метастабильная фаза сильно разупорядоченного Kr

Образцы Kr с захваченными метильными радикалами получены осаждением на низкотемпературную подложку газообразного криптона и продуктов газового разряда в смеси CH_4 -Kr при концентрации CH_4 в пределах 3 - 10%. Принимая во внимание геометрию системы осаждения (резонатор с подводными трубками), получаем оценку доли примесного метана, CH_4 , в образце: от 0,15% до 0,5%. Не обнаружено какого-либо эффекта концентрации примеси на форму спектров ЭПР. Вследствие того, что твердые Kr и CH_4 полностью взаимно растворимы при любых концентрациях, не ожидается образования микрокристаллов твердого CH_4 с захваченными метильными радикалами, CH_3 , что иначе могло бы внести вклад в суммарный спектр ЭПР.

Экспериментальный спектр представлен на рисунке 4.22 [A9]. Этот спектр представляет собой суперпозицию по крайней мере двух мультиплетов: спектр широких сверхтонких компо-

нент шириной $\Delta H \approx 1,8$ Гс и два спектра узких компонент шириной $\Delta H \approx 0,2$ Гс. Один из мультиплетов узких линий это *A*-симметричный квартет, а второй - дублет, линии которого сдвинуты в сторону высоких полей относительно соседних линий квартета на 0,245(25) Гс. Компоненты этого дублета по положению в магнитном поле с большой точностью совпадают с расчетными значениями для сверхтонкого дублета *E*-состояний. Кроме того, как и обнаружено ранее для *E*-симметричного спектра [63], дублет узких линий в нашем опыте насыщается гораздо меньше *A*-симметричного квартета. Таким образом, несмотря на столь низкую температуру наблюдения спектра образца, удалось зарегистрировать *E*-симметричный дублет радикалов CH_3 . С учетом различия сверхтонких компонент мультиплетов по амплитудам и ширинам линий, установлено, что при малой СВЧ мощности в резонаторе интенсивности этих компонент одинаковы. Это касается, как спектра широких линий, так и спектров узких линий. На рисунке 4.23 приведены две компоненты спектра – одна центральная и одна крайняя, записанные при различных ослаблениях СВЧ-мощности в резонаторе. Отметим также то, что две центральные широкие компоненты спектра насыщаются заметно медленнее двух крайних широких компонент. Подобный же спектр широких линий был позднее обнаружен Кильюненом [244] и соавторами в их исследовании ЭПР радикалов CH_2 в твердом Кг. В этой работе спектр метильных радикалов в твердом Кг был изучен в диапазоне 17 – 31 К. В дополнение к узким *A*- и *E*-линиями авторы обнаружили наложенные на них резонансы, соответствующие четырем сверхтонким переходам CH_3 . При отжиге интенсивность этих резонансов уменьшалась. Однако, они оставались наблюдаемы даже при температуре образца 31 К. При этом интенсивность этих переходов в десять раз превышала интенсивность узких *A*- и *E*-резонансов. Измеренная ширина линии, 1,9 Гс, полностью согласуется с полученной в нашей работе – 1,8 Гс.

Было проведено сравнительное исследование насыщенности мультиплетов, а также записаны параметры насыщения при различных температурах образца [A9, A11, A15].

При этом для описания кривой насыщения, использовано примененное ранее в параграфе 2.4.2 трехпараметрическое соотношение.

Для удобства воспроизведем его здесь:

$$A = \frac{P_1 P^{1/2}}{(1 + P/P_2)^{P_3}} \quad (4.8)$$

Физический смысл параметров P_1 , P_2 и P_3 объяснен выше при описании формулы (2.33). Отличие (4.8) от (2.33) только в том, что вместо квадрата амплитуды резонансного СВЧ магнитного поля, H_1 , взята пропорциональная ей СВЧ мощность, P .

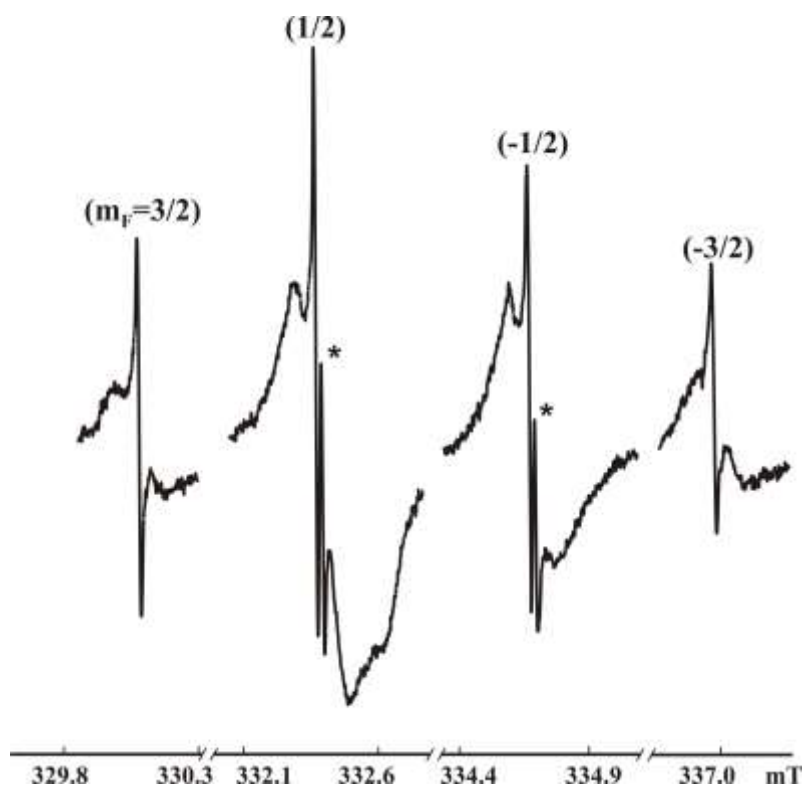


Рисунок 4.22. Спектр ЭПР CH_3 в Кг при 4,2 К.

Резонансная частота, $f_{\text{res}} = 9344,22$ МГц. Ослабление СВЧ-мощности – 26 дБ. Узкие линии дублета E -симметрии отмечены звездочками. Проекция m_F (то же, что M_F в предыдущих разделах) соответствует z -компоненте полного ядерного спина.

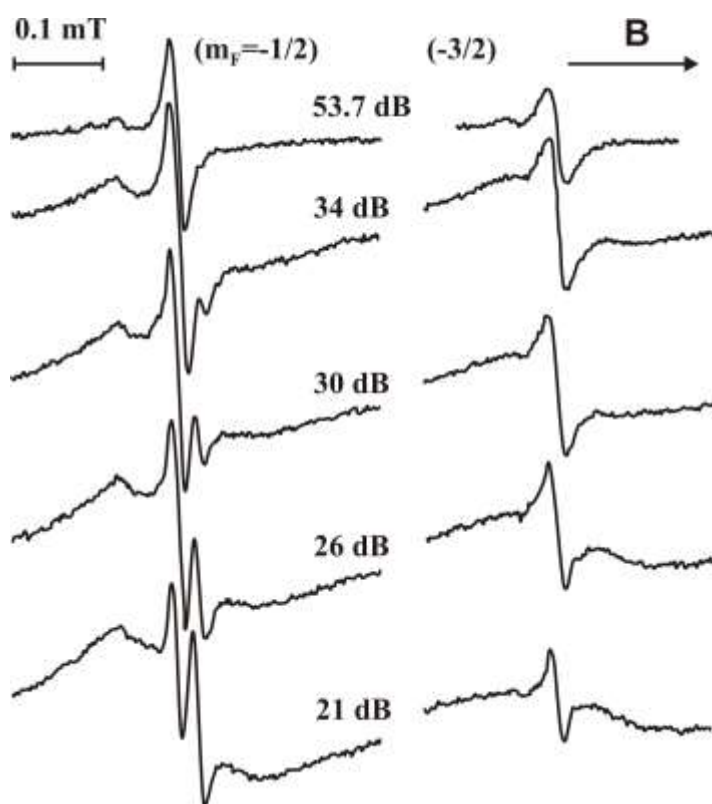
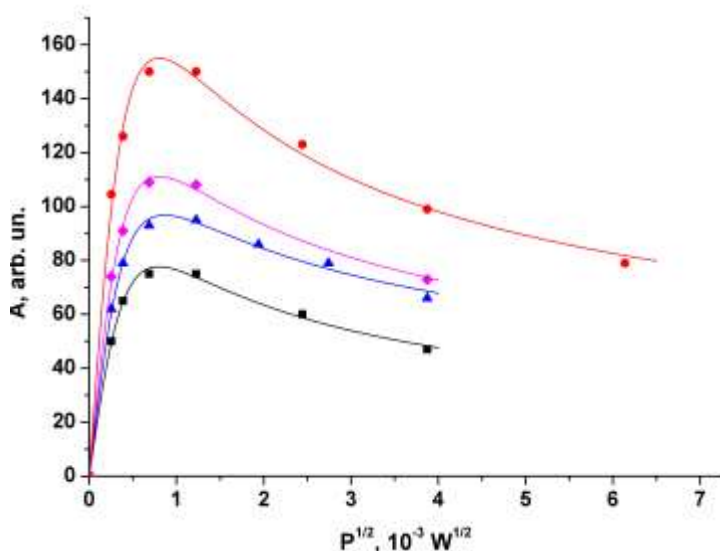


Рисунок 4.23. Насыщение линий спектра ЭПР радикалов CH_3 в твердом Кг.

Числами у каждой из записей обозначено значение ослабления СВЧ-мощности. По мере увеличения мощности возрастает относительная интенсивность E -линий, как широких, так и узких. Температура образца 4,2 К.

На рисунке 4.24 представлены кривые насыщения сверхтонких компонент А-симметричного спектра узких линий при 4,2 К, а на рисунке 4.25 приведены кривые насыщения третьей компоненты при двух различных температурах образца: 4,2 К и 1,9 К [А11]. Из рисунка 4.24 видно, что все четыре компоненты узких линий А-спектра насыщаются одинаково. Что касается времени спин-решеточной релаксации, T_1 , то эта величина увеличивается с уменьшением температуры, как видно из рисунка 4.25.



Температура образца при записи спектра, T_{rec} , равна 4,2 К. Компоненты: $\blacklozenge$ — первая, $\blacktriangle$ — вторая, $\bullet$ — третья, $\blacksquare$ — четвертая. На рисунке не выдерживалось соотношение амплитуд компонент, близкое к эксперименту, т. е. является произвольным. Компоненты пронумерованы в порядке от низких полей к высоким, т. е. от $M_F = 3/2$ к $M_F = -3/2$. Параметры, использованные при построении подгоночных кривых, перечислены в таблице 4.5.

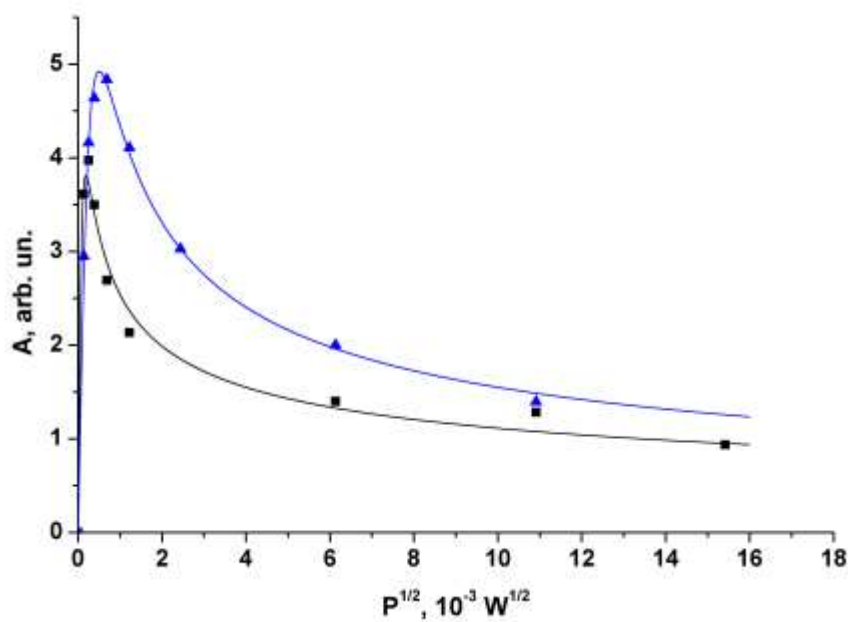
Рисунок 4.24. CH_3 в Kг - кривые насыщения для А-симметричного квартета узких линий.

Мощность, соответствующая экстремуму кривой насыщения, вычислена, как:

$$P_{\max} = \frac{P_2}{2P_3 - 1} \quad (4.9)$$

Температурная зависимость T_1 для спектра А-симметричного квартета узких линий находится в согласии с результатами, представленными Поповым и др. для CH_3 в твердом Ag [63]. Что касается анизотропии спектра ЭПР CH_3 в Kг (рисунки 4.9 и 4.10), то в исследованном нами диапазоне 1,5 – 4,2 К она оказалась не зависящей от температуры образца. Параметры, использованные при построении подгоночных кривых на рисунках 4.24 и 4.25, перечислены в таблицах 4.5 и 4.6.

Большой интерес представляет результат сравнительного исследования насыщения компонент спектра широких линий, рисунок 4.26. Оказалось, что две крайние широкие линии насыщаются много быстрее двух внутренних линий. В отношении насыщаемости крайние широкие линии напоминают А-симметричный спектр квартета узких линий, а внутренние широкие линии демонстрируют насыщение, близкое к насыщению узких линий Е-симметричного дублета, что хорошо видно из рисунка 4.27, на котором сравниваются данные насыщения различных линий, образующих суперпозицию третьей компоненты.



CH₃ в Kr. ▲ – T_{rec} = 4,2 K, ■ – T_{rec} = 1,9 K. Параметры, использованные при построении подгоночных кривых, перечислены в таблице 4.6.

Рисунок 4.25. Кривые насыщения для третьей компоненты квартета узких линий.

Таблица 4.5. Подгоночные параметры кривых насыщения, изображенных на рисунке 4.24.

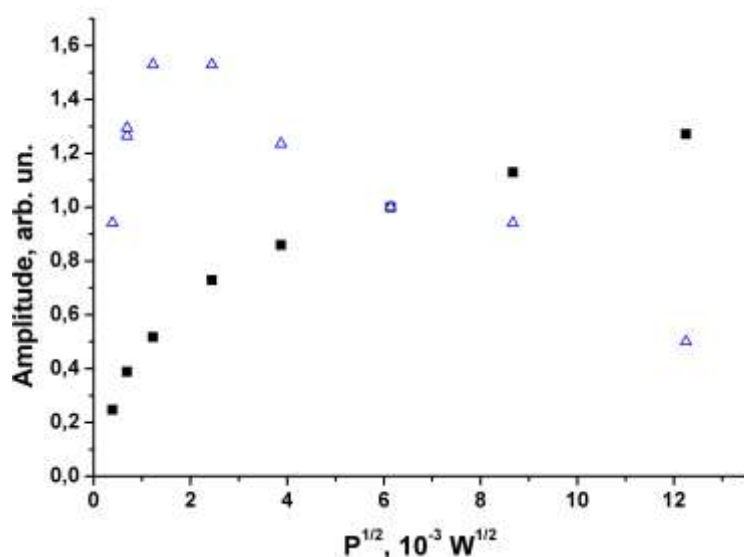
Сверхтонкая ком- понента	Параметры			
	P ₁	P ₂	P ₃	P _{max}
I	329,55803	0,26452	0,7032	0,651
II	276,58125	0,26907	0,68038	0,746
III	453,53182	0,28374	0,72038	0,644
IV	224,79633	0,29992	0,73523	0,638

Таблица 4.6. Подгоночные параметры кривых насыщения, изображенных на рисунке 4.25.

Температура	Параметры			
	P ₁	P ₂	P ₃	P _{max}
1,9 K	49,92652	0,01279	0,68117	3,53 10 ^{□2}
4,2 K	22,38412	0,12349	0,74241	2,55 10 ^{□1}

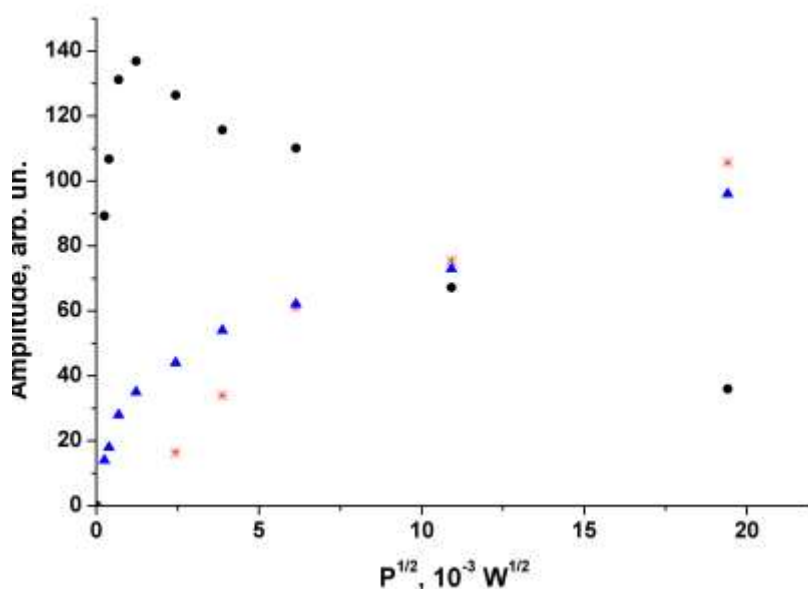
Такое различие в насыщении крайних и внутренних широких линий приводит к предположению о том, что этот спектр является в действительности суперпозицией *A*-симметричного квартета и *E*-симметричного дублета, компоненты которого быстро растут по интенсивности относительно широких *A*-компонент при увеличении СВЧ мощности в резонаторе.

На рисунке 4.28 приведены температурные зависимости в диапазоне 1,5 – 4,2 K амплитуд различных резонансных линий, образующих третью сверхтонкую компоненту спектра ЭПР радикала CH₃.



Температура образца равна 4,2 К.
 Δ – first component, $\blacksquare$ – third component.

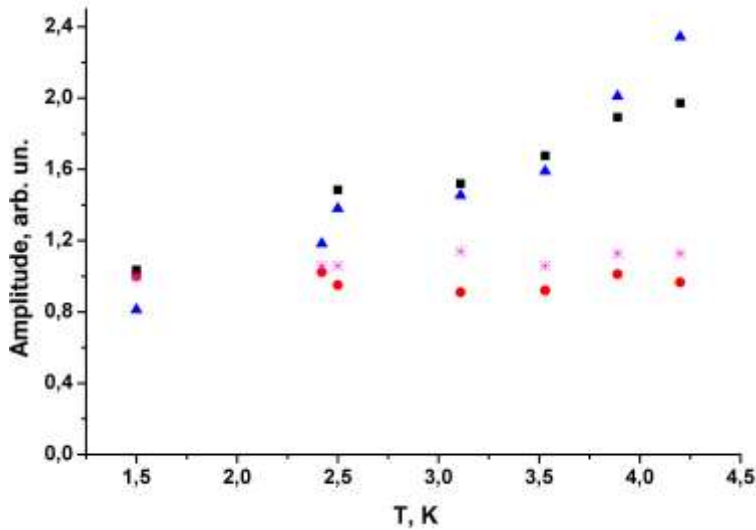
Рисунок 4.26. СВЧ насыщение двух широких линий спектра ЭПР радикалов CH_3 в матрице Кг.



Представлено насыщение при $T_{\text{rec}} = 4.2$ К трех перекрывающихся резонансных линий, вносящих вклад в третью сверхтонкую компоненту спектра ЭПР метильных радикалов в Кг. $\bullet$ – узкая А-линия; Δ – широкая линия; $*$ – узкая Е-линия.

Рисунок 4.27. Насыщение третьей сверхтонкой компоненты спектра ЭПР CH_3 в Кг.

Уменьшение с понижением температуры образца амплитуд, записанных при большой СВЧ мощности, узких А-линий и широких линий свидетельствует об увеличении времени спин-решеточной релаксации и, соответственно, большей насыщаемости образца. Действительно, амплитуда узкой А-линии, записанной при малой мощности, рисунок 4.28, практически не зависит от температуры. В свою очередь, насыщение узкой Е-линии, записанной при большой мощности, практически незаметно, что следует из того, что ее амплитуда не зависит от температуры образца.



Температурная зависимость амплитуд трех различных линий, образующих третью сверхтонкую компоненту. ● – узкая E-линия, записанная при ослаблении СВЧ мощности 26 дБ, т. е. при значении самой мощности $P \approx 40$ мкВт и амплитуде индукции микроволнового магнитного поля $B_1 \approx 9$ мкТ; ■ – узкая A-линия, записанная при 26 дБ; ▲ – широкая линия, записанная при 26 дБ; * – узкая A-линия, записанная при 53,7 дБ, $P \approx 65$ нВт, $B_1 \approx 0,6$ мкТ.

Рисунок 4.28. Амплитуды трех составляющих третьей сверхтонкой компоненты спектра ЭПР.

Сделаем некоторые численные оценки изменения амплитуды. Для оценки возьмем расстояние между $J = 0$ и $J = 1$ вращательными уровнями радикала, $\tilde{\varepsilon}_{1\pm 1, M}$, близким к $\Delta E \approx 16$ К - величине, характерной для CH_3 в твердом Ar [63]. Отношение населенностей для нижних вращательных A- и E-состояний, P_A и P_E , соответственно, при определенной температуре может быть вычислено следующим образом [63]:

$$\ln\left(\frac{P_A}{P_E}\right) = \ln\left(\frac{e^{-\varepsilon_{000}/k_B T}}{6e^{-\varepsilon_{1\pm 1, M}/k_B T}}\right) = \tilde{\varepsilon}_{1\pm 1, M} \frac{1}{T} - \ln(6) \quad (4.10)$$

Тогда отношение населенностей P_E при 1,5 К и 4,2 К будет:

$$\frac{P_E(1,5)}{P_E(4,2)} = \exp\left[-\tilde{\varepsilon}_{1\pm 1, M} \cdot \left(\frac{1}{1,5} - \frac{1}{4,2}\right)\right] = 1,01 \cdot 10^{-3} \quad (4.11)$$

С другой стороны, интенсивность линий ЭПР при понижении температуры образца увеличивается с увеличением разности заселенностей уровней в магнитном поле [152]:

$$Y_D = Y_0 \frac{1 - \exp(-h\nu/kT)}{1 + \exp(-h\nu/kT)}, \quad (4.12)$$

где Y_0 есть величина сигнала при $T \rightarrow 0$. Тогда:

$$\frac{Y_D(1,5)}{Y_D(4,2)} = 2,78 \quad (4.13)$$

Принимая во внимание соотношения (4.11) и (4.13), приходим к заключению, что E-линии должны были бы по амплитуде составлять при 1,5 К около 0,3% от величины при 4,2 К.

Малая ширина линий - около 0,2 Гс как A-, так и E-симметричных спектров метильных радикалов - свидетельствует о том, что соответствующие ЭПР-центры находятся в окружении высокой регулярности. В разделе 4.2.3 отмечалась неожиданно большая аксиальная анизотро-

пия “статичного” тензора СТС для *A*-симметричного состояния CH_3 в Кг, что может быть связано с аксиально-симметричным ближайшим окружением радикала. По-видимому, об этом же свидетельствует и рассматриваемый эффект - наблюдение *E*-симметричного дублета при температурах жидкого гелия. В этом случае следует предположить уменьшение расстояния ΔE между вращательными уровнями радикала и примеси верхних вращательных состояний к нижним. Окружением рассматриваемого типа являются кристаллиты ГПУ-структуры (симметрия D_{3h}), которые могут образовываться в быстросконденсированном Кг. Свидетельства формирования ГПУ-решетки в быстросконденсированных газах, включая Кг, были ранее опубликованы различными группами [111 - 115]. Также отметим исследования, описанные в разделе 2.3 по ЭПР атомов водорода в Кг. Спектр узких линий атомов Н демонстрирует аксиальную анизотропию тензора СТС, зависящую от температуры (исследования проведены при температурах выше температуры жидкого гелия) как при записи образца, так и при его получении. Результат объяснен [А3] тем, что каждая узкая линия сверхтонкого дублета является суперпозицией двух переходов, соответствующих атомам в двух регулярных матричных окружениях: в замещающих положениях ГЦК (октаэдрическая симметрия, O_h) и ГПУ (выделенная ось симметрии)-структур. Из этого обстоятельства можно сделать вывод о том, что и спектр узких линий CH_3 соответствует радикалам, стабилизированным в двух структурах решетки твердого Кг. Безусловно интересным является вопрос об увеличении эффективного момента инерции радикала CH_3 в аксиально-симметричном окружении в твердом Кг и о температурной зависимости этого эффекта. Для решения обозначенной проблемы требуется в первую очередь глубокая теоретическая работа, которая до настоящего времени не предпринималась.

Очевидно, что широкие линии CH_3 обусловлены вкладом радикалов, находящихся в местах захвата в сильно неупорядоченной структуре матрицы твердого Кг. В исследованиях атомов Н в быстросконденсированном Кг [А3] также отмечено появление широких линий атомарного водорода при достаточно низкой температуре конденсации образца – немного выше температуры жидкого гелия. Соответствующие разупорядоченные области матричного окружения атомов оказались метастабильными и могли быть в значительной степени отождествлены при повышении температуры образца.

Анализ экспериментальных данных по ЭПР радикальных частиц в твердом Кг, доступных из литературы, показал, что отмеченные выше особенности спектров CH_3 и Н в Кг наблюдались и в случае других радикалов. Рагунатан и Шимокоши [260] изучили спектры ЭПР радикалов SiH_3 , изолированных в матрицах Аг, Кг и N_2 . В их экспериментах смесь силана, SiH_4 , и соответствующего матричного газа осаждалась на плоскую поверхность медной мишени при 4,2 К. Затем образец подвергался фотолизу с использованием водородной газоразрядной лампы. В матрице Кг спектр SiH_3 , записанный сразу после получения образца, был усложненным супер-

позицией относительно узких линий спинового квартета с квартетом более широких и слабых линий. После отжига широкие линии уменьшались по интенсивности. Очевидно, что два мультиплета соответствовали радикалам, захваченным в неэквивалентных положениях двух типов в структуре твердого Кг. Узкие линии имели ширину 0,03 мТ. Оценка из рисунка 3 опубликованной работы [260] дает ширину линии второго мультиплета – 0,42 мТ. Т. е. различие в ширинах линий (как и в случае CH_3 в Кг) на порядок. Моделирование спектра, проведенное авторами, дало отношение интенсивностей сверхтонких компонент мультиплета узких линий 1:3:3:1. Такое распределение интенсивностей свидетельствует о совершенно неожиданной одинаковой населенности основного и возбужденного вращательных состояний при температуре образца 4,2 К. Мохаус и др. [238] в спектре ЭПР радикалов CH_3 в твердом Кг наблюдали распределение сверхтонких компонент при 4,2 К, отличающееся от гауссова, но не совпадающее с 1:1:1:1, что свидетельствует о заметном вкладе возбужденных вращательных состояний. Низкое разрешение спектра не позволяло выявить различные места захвата радикалов.

Уточним теперь природу и свойства широких линий радикалов CH_3 в твердом Кг. Как уже было отмечено выше, центры широких линий даже при гелиевых температурах представляют собой, предположительно, суперпозицию *A*-симметричного квартета и *E*-симметричного дублета. Однако, вследствие большой ширины линий, эти мультиплеты не могут быть разрешены, что затрудняет проверку выдвинутого предположения. Для анализа спектра широких линий воспользуемся изучением свойств этого спектра CH_3 в Кг при подаче насыщающей СВЧ-мощности [A15]. Для построения кривых насыщения вновь применим трехпараметрическое соотношение (4.8). Из таблиц 4.5 и 4.6 следует, что параметр насыщения линии, P_3 , лежит в диапазоне 0,68 – 0,74 для образцов при температуре 1,6 – 4,2 К. Поскольку параметр находится между граничными значениями 1/2 и 3/2, то он предполагает вклад механизмов, как однородного, так и неоднородного уширения. Сначала были построены кривые насыщения широкой линии компоненты $M_F = 3/2$, которая является «в чистом виде» *A*-линией. Применение соотношения (4.8) дало хороший результат, что видно из рисунка 4.29.

В таблице 4.7 приведены параметры кривой насыщения и их разбросы, полученные методом наименьших квадратов. Значение СВЧ-мощности, соответствующее максимуму кривой насыщения рассчитано по формуле (4.9). Интересно, что параметр $P_3 = 0,8$ близок к величинам, полученным для узких линий *A*-спектра. Значения статистические параметров качества подгонки кривой, $\chi^2 / \text{DoF} = 0,00847$, $R^2 = 0,9707$, свидетельствуют о хорошей аппроксимации экспериментальных данных.

Далее для параметра насыщения было задано фиксированное значение, $P_3 = 0,8$, а кривая насыщения вида:

$$A = \frac{P_1 \cdot \sqrt{P}}{\left(1 + \frac{P}{P_2}\right)^{0.8}} \quad (4.14)$$

была применена для описания зависимости от мощности амплитуды третьей сверхтонкой компоненты.

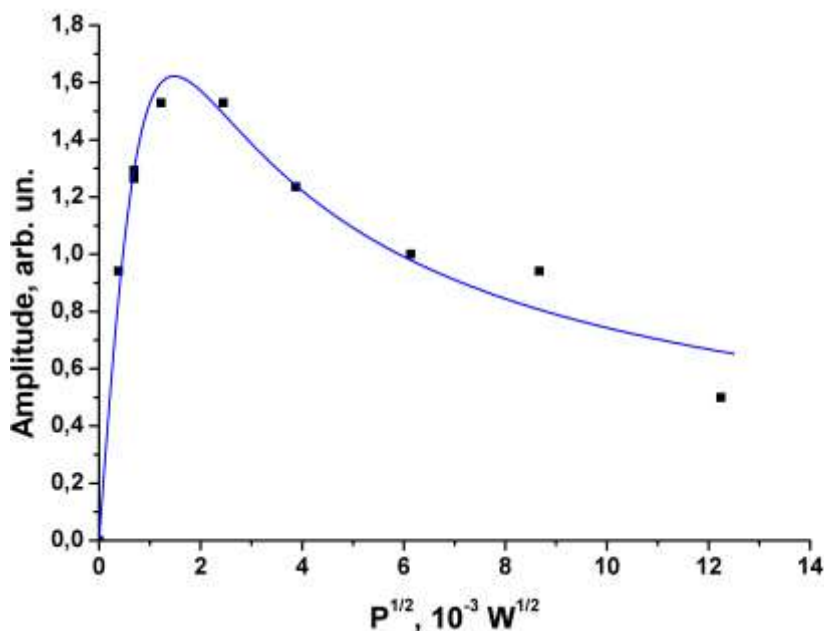


Рисунок 4.29. Насыщение компоненты $M_F = 3/2$ спектра ЭПР широких линий радикала CH_3 в твердом Kr. Температура образца при записи спектра равна 4,2 К.

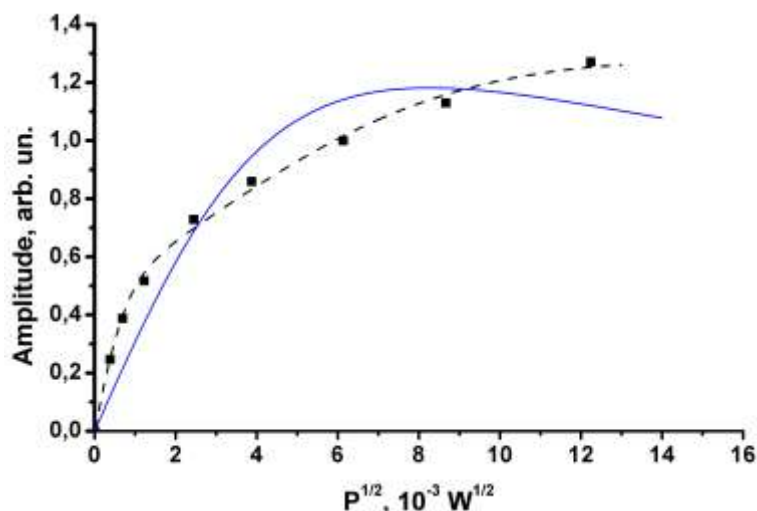
Таблица 4.7. Значения параметров кривой насыщения, построенной по экспериментальным данным на рисунке 4.29, и значение СВЧ-мощности, соответствующее максимуму кривой насыщения, $P_{\max}$, в мкВт.

P_1	2,40204	$\pm 0,17216$
P_2	1,31438	$\pm 0,33052$
P_3	0,79997	$\pm 0,04627$
$P_{\max}$	2,19	-

Из рисунка 4.30 (синяя сплошная линия) и приведенных ниже статистических данных видно, что результат на этот раз не является удовлетворительным. Получены следующие значения параметров: $P_1 = 0,31318 \pm 0,04286$; $P_2 = 41,04701 \pm 12,5729$; $P_3 = 0,8$ $\chi^2 / \text{DoF} = 0,01742$; $R^2 = 0,91591$.

Соответствие между расчетной кривой и экспериментальными данными может быть значительно улучшено, если мы предположим, что каждая внутренняя сверхтонкая компонента

является суперпозицией двух неразрешенных резонансов: А-линии и Е-линии. Тогда выражение для кривой насыщения будет содержать два слагаемых, учитывающих вклады двух мультиплетов:



Попытка описания экспериментальных данных по насыщению широкой линии сверхтонкой компоненты $M_F = -1/2$ спектра ЭПР CH_3 в Кг в соответствие с соотношением (4.14) – синяя сплошная кривая. Штриховая черная кривая на рисунке построена в соответствие с соотношением (4.15), учитывающим вклад двух слагаемых.

Рисунок 4.30. Тестирование соотношения (4.14) для насыщения широкой линии.

$$A = \frac{P_1 \cdot \sqrt{P}}{\left(1 + \frac{P}{P_2}\right)^{0,8}} + \frac{P'_1 \cdot \sqrt{P}}{\left(1 + \frac{P}{1,3}\right)^{0,8}} \quad (4.15)$$

Здесь первое слагаемое учитывает вклад Е-линии, а второе – вклад А-линии. В соответствие с результатом для первой сверхтонкой компоненты («чистая» А-компонента) спектра широких линий, Таблица 4.7, значение параметра насыщения для второго слагаемого в уравнении (4.15) положено равным $P'_2 = 1,3$. Кривая насыщения, построенная в соответствие с уравнением (4.15), приведена на рисунке 4.29 пунктирной черной линией. Полученные параметры перечислены в таблице 4.8.

Таблица 4.8. Подгоночные параметры для кривой насыщения, описываемой уравнением (4.15) и значения мощности, соответствующие максимальному значению каждого из слагаемых.

Кривая	Параметры			
	P_1, P'_1	P_2, P'_2	P_3, P'_3	$P_{\max}$
Слагаемое1	$0,15469 \pm 0,00829$	$156,50494 \pm 23,80262$	0,8	260
Слагаемое2	$0,5368 \pm 0,03369$	1,3	0,8	2,16

Результат находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными, рисунок 4.29. На рисунке 4.31 приведены как результирующая кривая, так и каждая из двух компонент, вносящая вклад. На рисунке 4.32 сравниваются кривые насыщения, трех перекрывающихся линий - две узкие и одна широкая, образующих третью сверхтонкую компоненту. Детали аппроксимации:

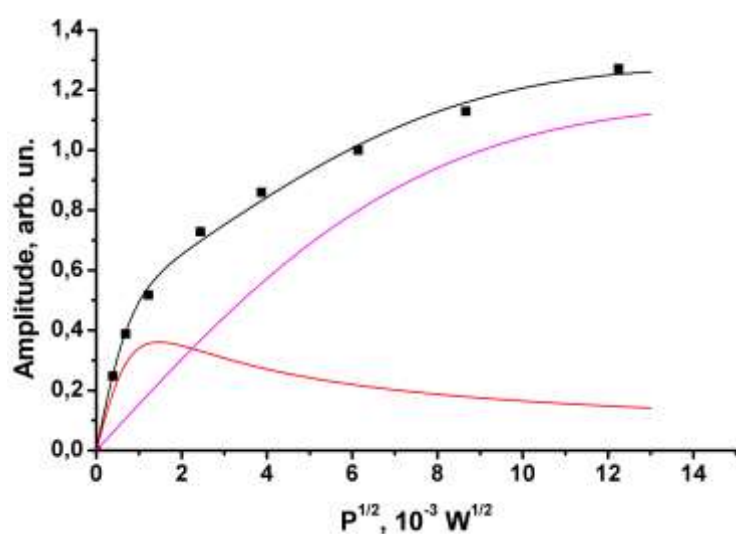
Узкая А-линия (черная сплошная кривая): $A = \frac{P_1 \cdot \sqrt{P}}{\left(1 + \frac{P}{P_2}\right)^{P_3}}$; $P_1 = 339,51441$, $P_2 = 0,43514$, $P_3 =$

0,70352.

Широкая линия (синяя штриховая кривая): $A = \frac{P_1 \cdot \sqrt{P}}{\left(1 + \frac{P}{P_2}\right)^{0,8}} + \frac{P_1' \cdot \sqrt{P}}{\left(1 + \frac{P}{1,3}\right)^{0,8}}$; $P_1 = 7,22565$, $P_2 =$

440,15417, $P_1' = 43,79463$.

Узкая Е-линия (красная пунктирная кривая): $A = \frac{P_1 \cdot \sqrt{P}}{\left(1 + \frac{P}{P_2}\right)^{0,8}}$; $P_1 = 9,17684$, $P_2 = 396,2204$.



Отдельные кривые насыщения широкой линии сверхтонкой компоненты $M_F = -1/2$ для каждого из слагаемых формулы (4.15) и результат их суперпозиции (черная сплошная кривая). Кривая насыщения А-линии имеет максимум (красная штриховая), в то время как кривая насыщения Е-линии (пурпурная пунктирная) является монотонно возрастающей вплоть до достаточно больших значений мощности.

Рисунок 4.31. Насыщение резонансных линий, составляющих третью компоненту.

Отметим интересный и существенный результат, заключающийся в том, что экспериментальные данные для узкой резонансной Е-линии хорошо описываются функцией насыщения (4.14) с одним слагаемым, в отличие от широкой резонансной линии, требующей два слагаемых, формула (4.15), для расчета кривой насыщения. Рисунок 4.32 подтверждает, что в действительности четыре мультиплета дают вклад в спектр ЭПР CH_3 в Кг: квартет и дублет узких

линий и кватер и дублет широких линий с сильно различающимися временами спин-решеточной релаксации.

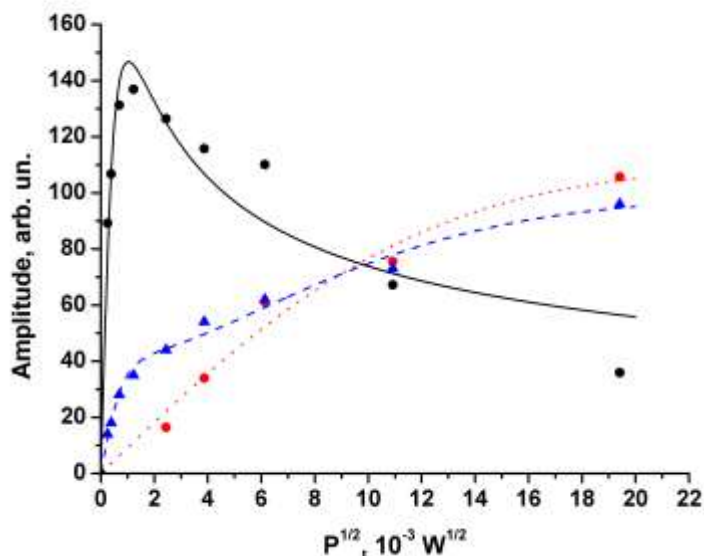
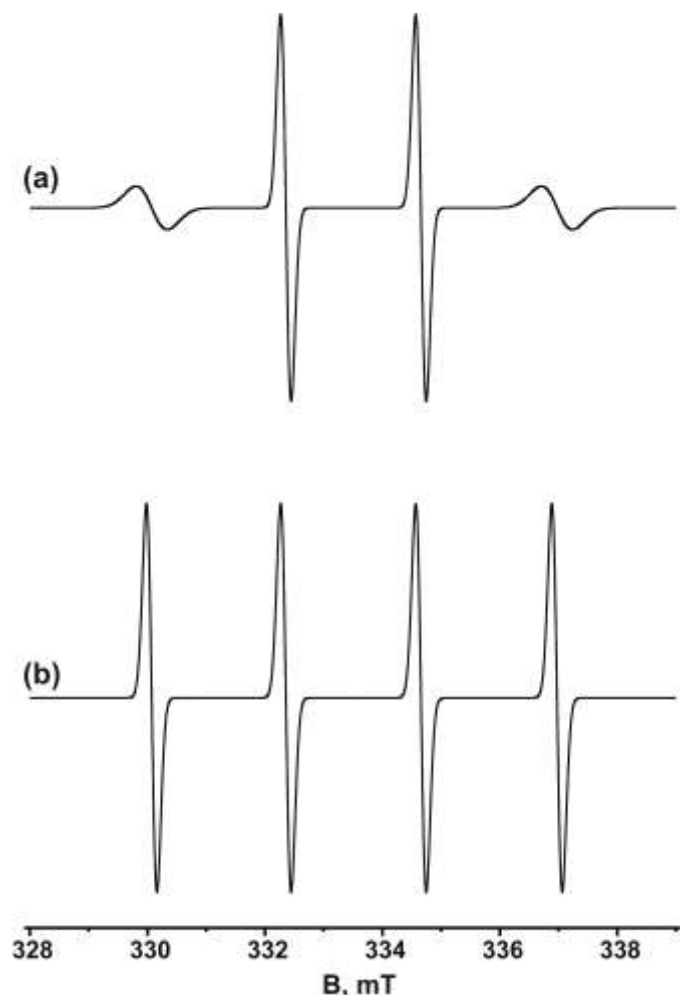


Рисунок 4.32. Насыщение трех линий, образующих третью компоненту спектра ЭПР радикала CH_3 в твердом KBr , записанного при температуре образца 4,2 К.

Вполне ожидаемо то, что сильно разупорядоченная структура быстросконденсированного твердого KBr , ответственная за широкие линии A - и E -симметричных мультиплетов, приводит к распределению (разбросу) параметров спектра ЭПР, т. е. значений константы СТС и g -фактора: “ A -strain” – A -деформация и “ g -strain” – g -деформация, соответственно. Эти распределения являются отражением матричного эффекта в параметрах спектра ЭПР стабилизированных радикалов – матричные сдвиги параметров. Результатом становится уширение линий. На рисунке 4.33 приведены расчетные спектры ЭПР радикалов CH_3 в случае A -деформации и g -деформации – спектры (a) и (b), соответственно. Моделирование проведено с использованием программного пакета *EasySpin*. Спектры были заданы изотропными со средними значениями гауссовых распределений A - и g -параметров, равными $A_{iso} = -2,3$ мТ, $g_{iso} = 2,001655$. Ширины распределений на полувысоте: $A_{str} = 11,7$ МГц, $g_{str} = 0,00125$. Ширины подобраны таким образом, чтобы уширение внутренних линий спектра составило 0,18 мТ. Форма индивидуальной линии была положена гауссовой с шириной 0,02 мТ. Резонансная частота: $f_{res} = 9344,22$ МГц. Рассматривается случай малой СВЧ-мощности, при которой записывается только A -симметричный кватер.

Из рисунка 4.32 следует, что в эксперименте имеет место не случай A -деформации, а случай g -деформации, когда амплитуды сверхтонких компонент практически одинаковы. Более того, моделирование A -деформации, рисунок 4.33(b) дает ширины крайних компонент, 0,54 мТ,

в три раза большие экспериментальных значений, и ширину гауссова распределения константы СТС, $A_{str} = 11,7$ МГц, эквивалентную $11,7/28,02 = 0,418$ мТ, что означает отклонение от среднего значения $0,209$ мТ, т. е. $8,94\%$ от величины константы СТС для свободного метильного радикала [52], $A_{iso}^{free} = -2,3373$ мТ.



Две внутренние линии спектра имеют уширение $0,18$ мТ вследствие распределения A - и g -параметров спектра. Рассматривается случай малой СВЧ мощности, когда проявляется только A -симметричный квартет. Индивидуальная линия имеет гауссову форму и ширину $0,02$ мТ. Резонансная частота: $f_{res} = 9344,22$ МГц.

Рисунок 4.33. Моделирование спектров ЭПР радикалов CH_3 в твердом Кг при $4,2$ К.

Вместе с тем сам сдвиг среднего значения константы СТС для CH_3 в Кг составляет только $\frac{-2,3 - (-2,3373)}{-2,3373} \cdot 100\% = 1,6\%$. Таким образом, требуемый разброс оказывается много больше самого матричного сдвига. Что касается g -деформации, рисунок 4.32(a), то, как и форма спектра, так и сами расчетные значения лучше согласуются с экспериментальными результатами. Для свободного неподвижного радикала CH_3 теория предсказывает аксиально-симметричный g -тензор с небольшой анизотропией [A14, 261, 262]. Опираясь на значение изотропного g -фактора, $g_{iso}^{free} = 2,002789$ [A13], мы получаем полуширину гауссова распределения g -фактора, составляющую $0,031\%$ от значения g -фактора для свободного метильного ради-

кала. Относительный матричный сдвиг g -фактора равен 0,057%. Таким образом, g -деформация удовлетворительно описывает наблюдаемое уширение линий.

Следует отметить, что в сравнении с другими результатами, полученными для CH_3 в матрицах твердых газов, твердый Kr обеспечивает наибольший матричный сдвиг g -фактора. Это хорошо видно из таблицы 4.9. Здесь $\Delta g = g - g_{iso}^{free}$ есть матричный сдвиг g -фактора.

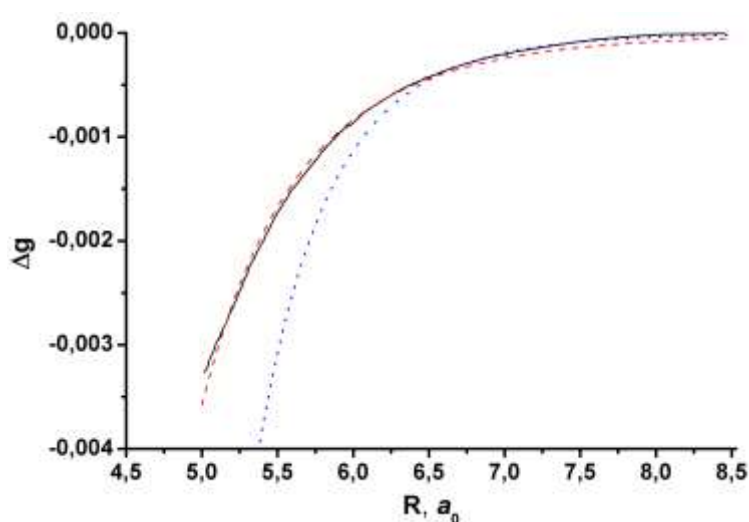
Ранее матричный сдвиг g -фактора был изучен теоретически для матрично-изолированных атомов водорода [91, 100]. Показано, что матричный сдвиг пропорционален второй степени интеграла перекрытия волновой функции атома водорода и внешней $p\sigma$ матричной частицы [100]. Здесь $p\sigma$ обозначает p -орбиталь, вдоль линии, соединяющей матричную частицу и атом водорода. Мы полагаем, что тот же механизм, т. е. перекрытие волновых функций, также ответственен за сдвиг g -фактора молекул CH_3 .

Таблица 4.9. Значения g -фактора и его матричные сдвиги для радикала CH_3 в твердых газах. Ссылки: (а), Бенетис и др. [A14], (b), Дмитриев и др. [A13].

Матрица	g -фактор	$-\Delta g \cdot 10^4$	$-\Delta g / g_{iso}^{free}, \%$	Ссылка
Ne	2,002526(13)	2,63	0,013	(а)
Ar	2,002322(56)	4,67	0,023	(а)
H_2	2,002516(60)	2,73	0,014	(а)
Kr	2,001655(36)	11,34	0,057	(а)
CO	2,00249(12)	2,99	0,015	(b)
N_2	2,00250(12)	2,89	0,014	(b)
N_2O	2,00254(12)	2,49	0,012	(b)
CO_2	2,00248(12)	3,09	0,015	(b)

Для того, чтобы оценить нарушение порядка локального окружения радикала, требуется разумное предположение о зависимости сдвига g -фактора от расстояния между радикалом и ближайшими матричными частицами, $\Delta g(R)$. Основываясь на природе этого сдвига, можно предположить, что функция $\Delta g(R)$ в значительной степени определяется зависимостью паулевских сил отталкивания от R . На расстояниях вблизи минимума потенциальной ямы, R_0 , взаимодействие между двумя частицами можно описать потенциалом Леннарда-Джонса (6-12), где отталкивательный член пропорционален R^{-12} . Положим, что то же соотношение выполняется для $\Delta g(R)$. Мы проверили это предположение аппроксимацией теоретической зависимости $\Delta g(R)$, рассчитанной Адрианом [100] для атома Н в твердом Kr. Результат представлен на рисунке 4.34. В результате подгонки теоретической кривой (сплошная черная линия) зависимостью R^n (штрихо-

вая красная линия) для частиц, расположенных на расстояниях в диапазоне $5.01 - 8.45 a_0$, получен показатель степени $n = 7,97$. Здесь a_0 есть боровский радиус. В регулярной ГЦК-решетке Кг расстояние между ближайшими соседями есть $R_1 = 7,59 a_0$ [103], которое может быть взято как расстояние от замещающего атома Н до соседнего атома Кг. Если ограничиться диапазоном аппроксимации $6.55 - 7.94 a_0$, включающим в себя расстояние между ближайшими соседями, то подгонка теоретической кривой степенной функций дает $n = -11,49$ (пунктирная синяя линия), что подтверждает наше предположение о матричном сдвиге: $\Delta g(R) \sim R^{-12}$.



Вычисление, выполненное Адрианом [100], представлено сплошной черной линией. Эта зависимость аппроксимирована для расстояний $5.01 - 8.45 a_0$ штриховой красной линией, а для расстояний $6.55 - 7.94 a_0$ – пунктирной синей линией. Здесь a_0 есть боровский радиус.

Рисунок 4.34. Зависимость матричного сдвига g -фактора от расстояния от захваченного Н атома до ближайших матричных атомов в твердом Кг.

Следуя Адриану, мы будем учитывать, вследствие слабой связи CH_3 и матричных частиц, только парные взаимодействия радикала с матричными частицами. Результирующий матричный сдвиг получается суммированием результатов отдельных вкладов 12-ти ближайших к радикалу соседей матрицы (положение замещения в кристаллической ГЦК-решетке). Рассмотрим простую модель нарушения локального порядка, заключающуюся в том, что радикал имеет по-прежнему 12 соседей на одинаковых расстояниях от него, R_1' , которые распределены в некотором диапазоне значений. Тогда, основываясь на зависимости $\Delta g \sim R^{-12}$ и на полуширине на полувывоте для гауссова распределения g -фактора, равной 0,000625, получим примерный диапазон разброса расстояния между ближайшими соседями, $7,32 a_0 < R_1' < 8,11 a_0$.

Сравнивая эффект, который оказывает матрица Кг на вращательные уровни радикала CH_3 , с влиянием матрицы Аг, Кильюнен и соавторы обнаружили [244], изучая температурные зависимости интенсивностей А- и Е-линий, что криптон более смещает вращательные уровни. Интересно, что Рагунатан и Шимокоши [260] в свою очередь установили, что матрица твердого Кг генерирует меньшее расстояние между вращательными уровнями $J = 0$ и $J = 1$ в спектрах ЭПР матрично-изолированных силильных радикалов, SiH_3 , по сравнению с матрицей Аг. Это

следует из того факта, что при температуре образца 4,2 К для относительных интенсивностей сверхтонких компонент в Ag получена последовательность 1:1:1:1, а в Kг - 1:3:3:1. С другой стороны, остаточная анизотропия (если таковая еще наблюдается) более выражена в Ag, чем в Kг, как для CH_3 [244, A10], так и для SiH_3 [260]. Нами показано в параграфе 4.2.2, что величина анизотропии определяется в основном паулевским отталкиванием между радикалом CH_3 и матричными частицами: чем больше отталкивание, тем более выражена анизотропия. Поскольку остаточная анизотропия связана с неполным усреднением параметров тензора СТС и g -тензора вращением радикала вокруг осей второго порядка (перпендикулярное вращение), то обнаруженный эффект свидетельствует о том, что перпендикулярное вращение ограничивается в основном силами отталкивания. Отталкивательный потенциал для взаимодействия молекулы CH_3 с атомом Ag равен $2.054 \cdot 10^{-4} \varepsilon_0$ по сравнению со значением $1.592 \cdot 10^{-4} \varepsilon_0$ для взаимодействия CH_3 -Kг [A10]. Здесь $\varepsilon_0 = 27,212$ эВ есть энергия в атомных единицах. Следует отметить, что притягивательный потенциал также больше для взаимодействия в матрице Ag, чем в матрице Kг. Сравнивая воздействие матрицы на перпендикулярное и параллельное вращение, мы обнаруживаем, что ситуация с параллельным (вокруг оси C_3) вращением обратная: больший эффект оказывает твердый Kг по сравнению с твердым Ag. Возможное объяснение выдвинуто Кильюненом и др. [244]. Авторы предположили, что при описании вращения радикала требуется объединение двух теоретических моделей для получения правильного результата: модель статического кристаллического поля и модель «псевдовращающейся» матричной клетки. Во втором случае [244, 263, 264] эффективный момент инерции содержит вклад свободной молекулы, I_0 , и индуцированный вклад ΔI ближайших соседних матричных атомов, которые образуют синхронно псевдовращающуюся ячейку. Индуцированный вклад пропорционален массе матричной частицы, которая в два раза больше для Kг, чем для Ag.

Обнаружено, что в быстросконденсированном Kг кроме областей регулярной структуры присутствуют сильно разупорядоченные области кристаллической структуры.

Установлено, что большей частью радикалы CH_3 , захватываются в разупорядоченных областях [A9, 244]. Это следует из относительной интегральной интенсивности спектров широких и узких линий. Однако, разупорядоченные области составляют только малую часть объема образца. В результате, мы приходим к следующим выводам: (а) эти области с нарушением порядка оказываются наиболее эффективными в процессе захвата примесных молекул; (б) радикалы CH_3 обладают переходной подвижностью (transient mobility) на поверхности Kг даже при температурах жидкого гелия, что позволяет им находить и «выбирать» разупорядоченные области. Можно было бы также предположить, что примесные молекулы CH_3 стимулируют в локальном окружении образование разупорядоченных структур матрицы при конденсации. Следует, однако, учитывать близость параметров Леннарда-Джонса для атомов Kг и молекул CH_4

[103], в результате чего наблюдается большая взаимная растворимость в твердой фазе метана и криптона (до 80%) с образованием высоко регулярной по положению частиц решетки твердого раствора. Полагая, что по параметрам Леннарда-Джонса, молекула CH_3 близка к молекуле CH_4 , мы можем ожидать отсутствия искажения ближайшего окружения захваченного метильного радикала. Об этом же свидетельствует и наблюдение спектров узких линий CH_3 в Kr.

В работе Найта и коллег по катионам N_2^+ в твердом Ne [67], приведены спектры ЭПР радикалов CH_3 в Ne. На спектрах хорошо видно, что интенсивность двух центральных линий многократно превышает интенсивность крайних линий квартета. В тексте авторы указывают, что отклонение распределения интенсивностей сверхтонких компонент «от их нормального распределения при 4 К» является следствием микроволнового насыщения. Опираясь на представленное выше исследование, мы можем с уверенностью объяснить эффект, обнаруженный Найтом и коллегами, тем что, в их работе спектр CH_3 при 4 К представлял собой суперпозицию *A*- и *E*-состояний. Интересно, что Абуаф-Маргуин и Дубост [265] для объяснения количества линий инфракрасного спектра молекул NH_3 в твердом Ne и их температурного поведения предположили одновременное существование двух фаз – ГЦК и ГПУ поликристаллической матрицы.

4.3. Вращение метильных радикалов в замороженных газах линейных молекул

4.3.1. ЭПР метильных радикалов в матрице N_2 . Либрации молекул CH_3 в твердых N_2 , CO, N_2O , CO_2 и модель потенциального ящика для ориентационного движения

Ранее, в параграфе 4.2.1, было отмечено, что в твердом CO фактически отсутствует переориентация радикала CH_3 вокруг осей второго порядка вплоть до начала сублимации матрицы и, что такая картина ориентационного движения – свободное вращение вокруг оси C_3 и запрет переориентации вокруг осей C_2 , есть характерная особенность для CH_3 в матрицах других линейных молекул, обладающих ориентационным упорядочением. В данном параграфе представлена проверка этой гипотезы на примере спектров ЭПР радикалов CH_3 в матрицах твердых N_2 , CO, N_2O и CO_2 .

Из всех перечисленных выше матриц линейных молекул молекулы твердого N_2 обладают наименьшим эксцентриситетом. В этом отношении твердый азот может рассматриваться как матрица, промежуточная между матрицами, образованными из сферически симметричных частиц и допускающими практически свободное вращение CH_3 , и матрицами, образованными из линейных молекул, которые фиксируют ось третьего порядка CH_3 в определенном направлении. Кильюнен и др. обнаружили особенности в спектре CH_3 в N_2 , которые не наблюдались в матрицах других линейных молекул. Рассматривая вклад *A*- и *E*-состояний в композиционный

спектр, авторы наблюдали чрезвычайно малое отношение A/E интенсивностей при всех температурах, несмотря на то, что населенность основного вращательного A -состояния должна быть доминирующей при гелиевых температурах. Более того, оказалось, что E -состояния заселяются более эффективно при температуре образца 16,8 К, чем при температуре 35,4 К. Это обстоятельство противоречит как газофазной структуре уровней, так и больцмановской населенности этих уровней. Подобный эффект не наблюдался для других матриц линейных молекул. Авторы подчеркнули, что значительное уширение линий CH_3 в N_2 создавало трудности для анализа спектров и спектр, имевший аксиальную симметрию, был по виду близок к изотропному.

Исследование CH_3 в N_2 может внести вклад в изучение химических реакций во льдах $\text{N}_2:\text{CH}_4$, представляющих интерес для астрофизики. Действительно, обнаружено, например, что поверхностные льды транснептуновых объектов (объекты солнечной системы, существующие за орбитой Нептуна и известные как пояс Койпера) таких, как Тритон, Плутон и Эрис, состоят преимущественно из льда N_2 с растворенными в нем CO , CO_2 , CH_4 , H_2O , причем последние две примеси вносят наибольший вклад. Предполагается, что пояс Койпера это основной источник короткопериодических комет, которые, возможно, переносят к Земле органические молекулы [266]. Вследствие большого интереса к этой проблематике, смешанный лед $\text{N}_2:\text{CH}_4$ был подвергнут различным видам облучения, после чего ультрафиолетовые и инфракрасные спектры фотопродуктов были изучены различными исследовательскими группами. Среди полученных таким образом продуктов были обнаружены метильные радикалы: в опытах Миллиган и Джей-кокс [267] и Ходис с соавторами [268] с использованием ультрафиолетового облучения водородной газоразрядной лампой, Ву и другими [269] и Ло [270] с соавторами с использованием ВУФ излучения синхротронного источника, а также Ву и другими посредством электронной бомбардировки [266]. В экспериментах по фотолизу обнаружены новые молекулы, являющиеся следствием реакций с участием продуктов диссоциации CH_4 в матрице N_2 , включая образование молекулы этана в реакции рекомбинации метильных радикалов: $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$. Это наблюдение подтверждает то положение [A11], что радикалы, создаваемые непосредственно в матрице, являются достаточно энергетичными для того, чтобы обладать большой подвижностью в матрице и занимать (или образовывать) положения захвата, недоступные медленным термализованным молекулам, поступающим из холодного газового разряда.

Для получения радикалов нами использовалось осаждение на холодную подложку газовой смеси $\text{He}:\text{CH}_4$ (3 – 8 мол % CH_4), пропущенной через импульсный газовый разряд. Время осаждения варьировалось от 40 минут до 1 часа. Температура подложки в процессе осаждения превышала 13 К. Не отмечено влияние изменения температуры подложки в диапазоне 12 – 16 К на вид спектра ЭПР. Скорость осаждения: 5 – 9 ммоль/час. По матричному каналу подавался

чистый N_2 . В соответствии с оценкой содержание примесного CH_4 в твердом N_2 составляло 0,14 – 0,31 %.

На рисунке 4.35 представлен спектр радикалов CH_3 в твердом N_2 , записанный при температуре образца 27,3 К [A13]. Температура подложки при осаждении равна 10 К. Параметры спин-гамильтониана, использованные при моделировании спектра, перечислены в таблице 4.10.

Таблица 4.10. Параметры спин-гамильтониана, использованные для моделирования спектра на рисунке 4.34. Главные оси A - и g -тензоров совпадают. Форма индивидуальной линии положена гауссовой с шириной ΔH между экстремумами первой производной. Параметры A - и E -спектров приняты одинаковыми.

Параметр	$A_{ }$, мТ	$A_{\perp}$, мТ	A_{iso} , мТ	ΔH , мТ	$g_{ }$	$g_{\perp}$	g_{iso}
Величина	-2,251	-2,349	-2,316	0,043	2,00222	2,00262	2,00249

Экспериментальные спектры на рисунках 4.35 и 4.36 превосходят по разрешению и по соотношению сигнал-шум результаты, опубликованные Кильюненом и соавторами [249]. Наши результаты свидетельствуют о том, что спектр ЭПР CH_3 в N_2 является аксиально-симметричным во всем исследованном температурном диапазоне, несмотря на малый эксцентриситет молекул. Однако, анизотропия оказывается наименьшей среди матриц линейных молекул, см. далее таблицу 4.13.

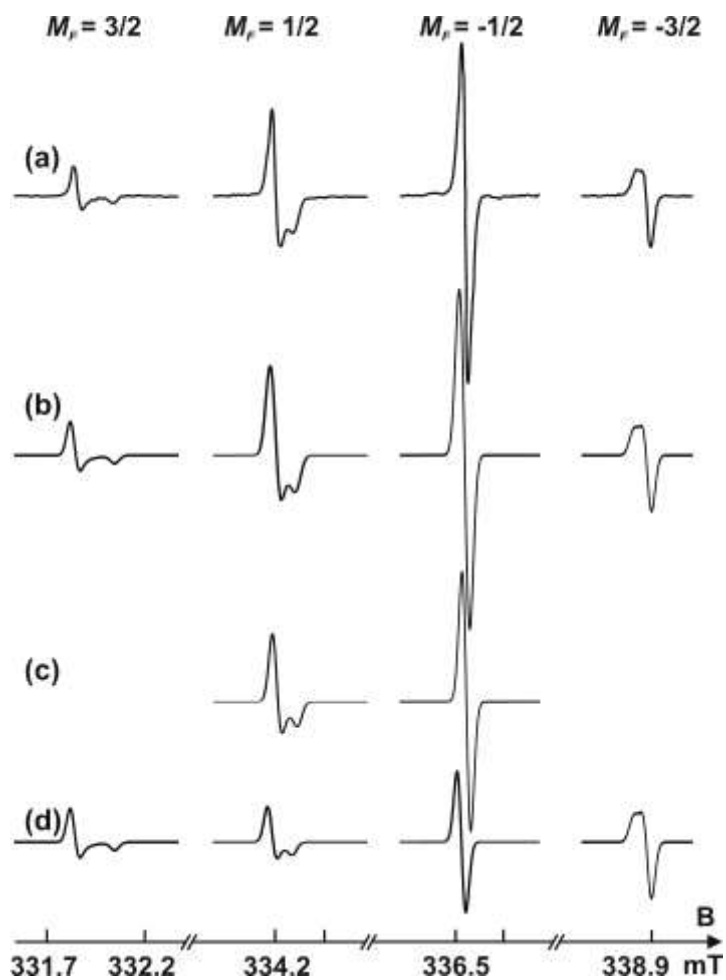
На рисунке 4.36 представлена температурная зависимость формы спектра ЭПР радикалов CH_3 в твердом N_2 . Из рисунка следует, что обсуждавшаяся выше немонотонная зависимость отношения интенсивностей A/E , не наблюдается.

В параграфе 4.2.2 показано, что, смещенные взаимодействием с матрицей из сферически симметричных частиц, изотропные константы СТС захваченных метильных радикалов изменяются практически линейно с величиной $|E_V + 1.63 E_P|$, где E_V есть энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия, а E_P есть энергия паулевского отталкивания. Возникает вопрос о применимости этого эмпирического соотношения и для радикалов в матрицах из линейных молекул и о корректировке коэффициента, учитывающего вклад паулевского отталкивания.

Расчет энергий взаимодействий был проведен по схеме, изложенной в параграфе 4.2.2 и получены результаты, представленные в таблицах 4.11 и 4.12 вместе с данными для матриц сферически симметричных частиц, приведенными для сравнения.

Таблица 4.13 суммирует полученные нами данные компонент тензора СТС для метильных радикалов в различных матрицах. Для матриц инертных газов и *пара*-водорода изотропная константа СТС взята как среднее значение трех расстояний в магнитном поле между соседними резонансными линиями. Эти расстояния, как видно из таблицы 4.4, увеличиваются от низких

полей к высоким. Для сравнения приведены также компоненты g -тензоров CH_3 радикалов в матрицах линейных молекул. Рисунок 4.37 дает изотропную часть константы СТС в зависимости от величины $-(E_V + 1.63 E_P)$ для CH_3 в различных матрицах.



Спектр записан при температуре образца 27,3 К; резонансная частота, $f_{\text{res}} = 9400,30$ МГц. (а) экспериментальный спектр, (б) смоделированный спектр, (с) смоделированный E -симметричный дублет, (д) смоделированный A -симметричный квартет. Параметры моделирования приведены в тексте.

Рисунок 4.35. Спектр ЭПР CH_3 в твердом N_2 .

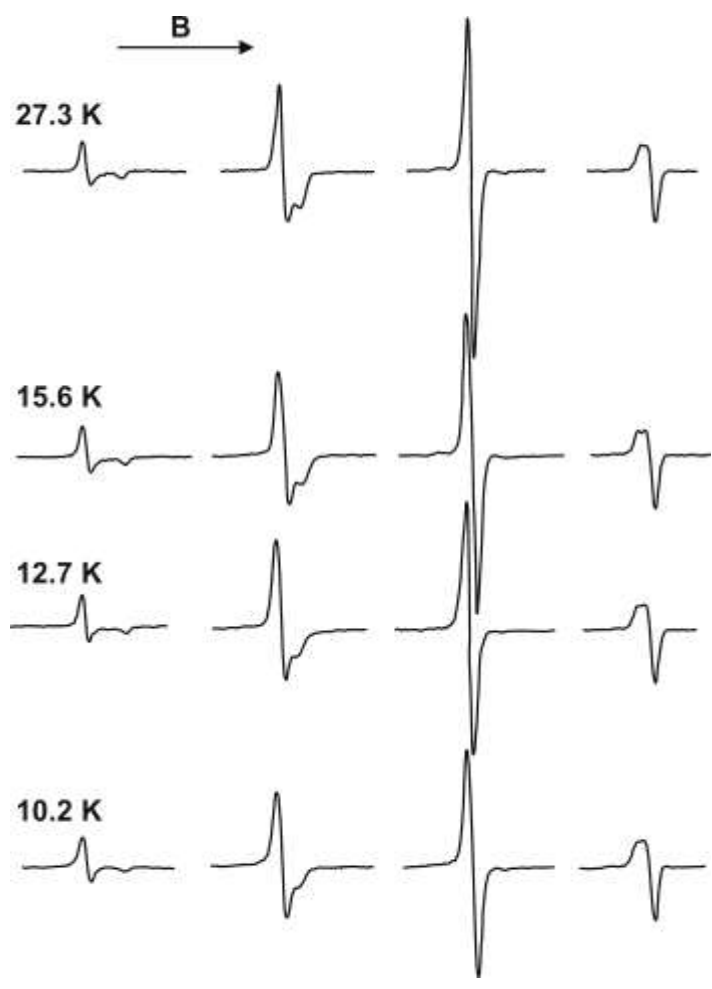
Аппроксимирующая черная прямая соответствует результату, представленному на рисунке 4.14 и учитывает только данные по матрицам сферически симметричных частиц, что дает коэффициент корреляции линейной регрессии для этих данных, равный 0,99. Если учесть все экспериментальные результаты, представленные на рисунке 4.37, то коэффициент корреляции уменьшается до 0,75. Из рисунка видно, что за исключением матрицы N_2 , результаты для матриц линейных молекул с большим эксцентриситетом оказываются несколько сдвинутыми влево. Это обстоятельство подразумевает наличие дополнительных сил притяжения между CH_3 и несферическими молекулами, которые вносят дополнительный вклад в отрицательный матричный сдвиг константы СТС. Разумно предположить, что это дополнительное притяжение является анизотропным нецентральным взаимодействием между радикалом и линейными молекулами. Для того, чтобы учесть это взаимодействие, следует рассмотреть анизотропию поляризуемости матричных частиц, которая вносит вклад в дисперсионные силы [103].

Таблица 4.11. Литературные данные [95, 103, 204] параметров матриц: расстояния до ближайших соседей, R_M ; поляризуемости матричных частиц, α_M ; их энергии ионизации E_M . Расчетные значения энергии ван-дер-ваальсового притяжения, E_V . Использованы атомные единицы для соответствующих величин: $\varepsilon_0 = 27,212$ эВ – единица энергии, $a_0 = 0,52918$ Å – единица длины.

Матрица	$R_M (a_0)$	$\alpha_M (a_0^3)$	$E_M (\varepsilon_0)$	$-E_V (10^{-4} \varepsilon_0)$
Ne	5,95	2,68	0,792	3,891
Ar	7,09	11,08	0,579	5,039
Kr	7,59	16,74	0,514	4,824
H ₂	7,14	5,178	0,567	2,239
CO	7,553	13,341	0,515	3,961
N ₂ O	7,538	20,245	0,474	5,872
CO ₂	7,421	17,748	0,507	5,818
N ₂	7,548	11,924	0,573	3,708

Таблица 4.12. Литературные данные [95, 103, 204] и расчетные величины промежуточных параметров для расчета энергии паулевского взаимодействия. Последняя колонка таблицы представляет собой сумму энергий взаимодействия с весовыми коэффициентами, $-(E_V + 1.63 E_P)$, которая сопоставляется изотропной части тензора сверхтонкого взаимодействия матрично-изолированного радикала CH₃.

Матрица	$R_M(a_0)$	$-E_V (10^{-4} \varepsilon_0)$	$\varepsilon_M (10^{-4} \varepsilon_0)$	$E_P, (10^{-4} \varepsilon_0)$	$-(E_V + 1.63 E_P), (10^{-4} \varepsilon_0)$
Ne	5,95	3,891	1,32	2,264	0,201
Ar	7,09	5,039	4,52	2,054	1,691
Kr	7,59	4,824	6,32	1,592	2,229
H ₂	7,14	2,239	1.10	0,821	0,901
N ₂	7,548	3,708	3,01	1,362	1,488
CO	7,544	3,989	3,17	1,537	1,483
N ₂ O	7,538	5,881	7,46	2,178	2,330
CO ₂	7,421	5,819	6,93	2,212	2,213



Спектры записаны при различных температурах образца, указанных на рисунке. Из рисунка виден температурно-зависимый вклад E -симметричного дублета в интенсивность двух центральных сверхтонких компонент. Форма сверхтонких компонент остается примерно одинаковой при всех температурах.

Рисунок 4.36. Спектры ЭПР CH_3 в твердом N_2 при изменении температуры образца.

Таблица 4.13. Параметры спин-гамильтониана для A -симметричного квартета спектра ЭПР радикалов CH_3 , захваченных в низкотемпературных матрицах. Главные оси A - и g -тензоров совпадают. Сверхтонкое расщепление измерено в мТ; $\Delta A = A_{\perp} - A_{\parallel}$. Каждая компонента тензора СТС представлена своим модулем.

Мат- рица	Параметры							
	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	A_{iso}	ΔA	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	g_{iso}	$\Delta g, 10^{-4}$
Ne			2,333(5)					
Ar			2,313(5)					
Kr			2,300(5)					
H_2			2,324(7)					
N_2	2,350(2)	2,252(4)	2,317(5)	0,099(3)	2,00262(12)	2,00225(12)	2,00250(12)	3,70(25)
CO	2,343(5)	2,233(5)	2,306(7)	0,110(6)	2,00263(12)	2,00220(12)	2,00249(12)	4,14(25)
N_2O	2,333(4)	2,198(4)	2,288(4)	0,135(3)	2,00267(12)	2,00229(12)	2,00254(12)	3,84(42)
CO_2	2,339(6)	2,197(2)	2,292(4)	0,142(6)	2,00264(12)	2,00215(12)	2,00248(12)	4,93(30)

При оценке парного взаимодействия между метильным радикалом и линейной молекулой матрицы примем во внимание отсутствие дипольного момента у молекул CH_3 , N_2 и CO_2 и малую величину дипольных моментов несимметричных молекул CO и N_2O . В общем случае известно, что индуцированное взаимодействие в системах, которые рассматриваются нами, гораздо меньше дисперсионных сил [103].

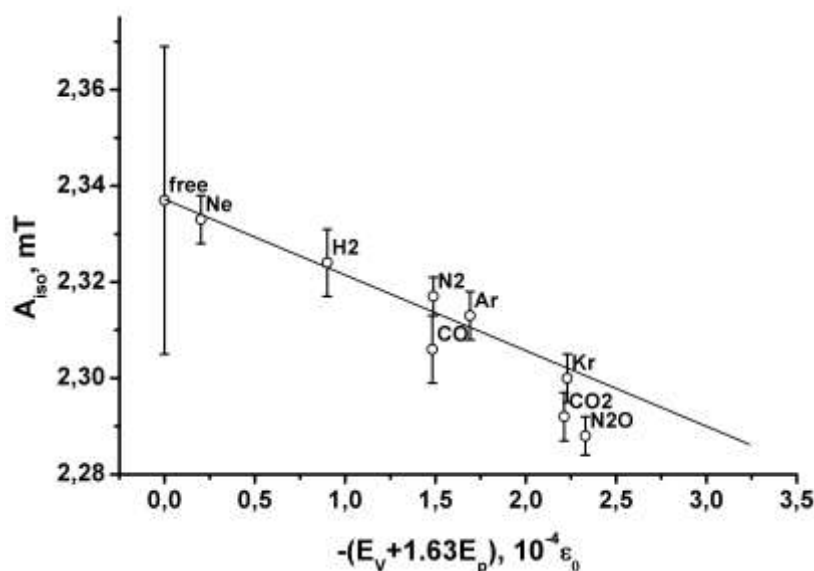
Рассмотрим взаимодействие CH_3 -М: диполь-дипольное и диполь-квадрупольное взаимодействия метильного радикала с матричной частицей М. Среднее значение дипольной поляризуемости, α , и анизотропия дипольной поляризуемости, γ , определяются следующим образом:

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) \quad (4.16)$$

и

$$\gamma = (\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}) \quad (4.17)$$

где $\alpha_{\parallel}$ и $\alpha_{\perp}$ есть параллельная и перпендикулярная компоненты, соответственно.



Представлены результаты для радикалов CH_3 , изолированных в различных отвердевших газах. Константы СТС отложены в функции эмпирического коэффициента, учитывающего вклад вандер-ваальсового притяжения и паулевского отталкивания в матричный сдвиг константы. Аппроксимирующая прямая получена методом наименьших квадратов с учетом только данных для CH_3 в инертных газах и молекулярном водороде.

Рисунок 4.37. Изотропные константы СТС метильных радикалов без учета анизотропии взаимодействия с матричными частицами.

Оценим анизотропию поляризуемости метила, основываясь на вычислениях из первых принципов для дейтерированного радикала [271], из которых следует: $\gamma_{\text{CD}_3} = 0.0811 \cdot 10^{-41} \frac{\text{C} \cdot \text{m}^2}{\text{V}}$ или $0.049 a_0^3$ в атомных единицах. Очевидно, что значение γ_{CH_3} имеет такой же порядок величины, оказываясь, таким образом, много меньше $17,3 a_0^3$, что является мерой средней поляризуемости CH_3 (параграф 4.2.2). Мы пренебрежем анизотропией дипольной поляризуемости метила, полагая

$$\alpha_{\perp}^{\text{CH}_3} = \alpha_{\parallel}^{\text{CH}_3} = \alpha_{\text{CH}_3} \quad (4.18)$$

Дисперсионное диполь-дипольное взаимодействие, учитывающее анизотропию поляризуемости матричной молекулы, может быть записано в виде:

$$E_V^{dd} = -\frac{E_{CH_3} E_M}{4(E_{CH_3} + E_M)} \cdot \frac{\alpha_{CH_3}}{R^6} \cdot (4\alpha_{//}^M + 2\alpha_{\perp}^M) \quad (4.19)$$

Здесь мы адаптировали парный потенциал взаимодействия, приведенный ранее в диссертации Хошина [271] для взаимодействия CH_3 и молекулы *para*- H_2 в твердом параводороде.

Определим

$$k_M = \frac{1}{3} \gamma_M, \quad (4.20)$$

параметр анизотропии, который является мерой анизотропии поляризуемости молекулы. Тогда:

$$\alpha_{//}^M = (1 + 2k_M) \cdot \alpha_M \quad (4.21)$$

$$\alpha_{\perp}^M = (1 - k_M) \cdot \alpha_M$$

Воспользовавшись соотношениями (4.21), перепишем равенство (4.19) в виде

$$E_V^{dd} = -\frac{3E_{CH_3} E_M}{2(E_{CH_3} + E_M)} \cdot \frac{\alpha_{CH_3} \alpha_M}{R^6} \cdot (1 + k_M) \quad (4.22)$$

Таким образом, вклад анизотропии поляризуемости матричной молекулы в дисперсионную энергию зависит линейно от параметра анизотропии. Из соотношения (4.22) следует, что анизотропия увеличивает абсолютное значение ван-дер-ваальсовой энергии притяжения. Мы полагаем, что выражение (4.22) переоценивает вклад анизотропии, поскольку мы пренебрегли дисперсионным диполь-квадрупольным взаимодействием между метильным радикалом и матричной молекулой. Выражение для энергии Ван-дер-Ваальса, учитывающее оба взаимодействия, может быть написано следующим образом [271]:

$$E_V^{dd,dq} = -\frac{E_{CH_3} E_M}{4(E_{CH_3} + E_M)} \left[\frac{1}{R^6} \alpha_{CH_3} (4\alpha_{zz}^M + \alpha_{yy}^M + \alpha_{xx}^M) - \frac{6}{R^7} \alpha_{CH_3} (-A_{x,xz}^M - A_{y,yz}^M + A_{z,xx}^M + A_{z,yy}^M - 2A_{z,zz}^M) \right], \quad (4.23)$$

где $A^{(M)}$ есть тензор квадрупольной поляризуемости матричной молекулы.

Для упрощения наших вычислений заменим k_M на эффективный параметр дипольной анизотропии, k_M' , который учитывает оба взаимодействия. Тогда:

$$E_V \approx -\frac{3E_{CH_3} E_M}{2(E_{CH_3} + E_M)} \cdot \frac{\alpha_{CH_3} \alpha_M}{R^6} \cdot (1 + k_M') \quad (4.24)$$

Воспользовавшись экспериментальными данными для энергии притяжения матричных молекул, получим приблизительную оценку параметра k_M' .

В случае двух взаимодействующих матричных частиц выражение (4.19) может быть записано в виде:

$$E_V^{dd} = -\frac{E_M E_M}{4(E_M + E_M)} \cdot \frac{1}{R^6} \cdot (4\alpha_{//}^M \cdot \alpha_{//}^M + 2\alpha_{\perp}^M \cdot \alpha_{\perp}^M) \quad (4.25)$$

Из соотношений (4.21) и (4.25) получаем:

$$E_V^{dd} = -\frac{3E_M E_M (\alpha_M)^2}{2(E_M + E_M)} \cdot \frac{1}{R^6} \cdot (1 + 2k_M + 3k_M^2) \quad (4.26)$$

Для малых k_M равенство (4.26) принимает вид:

$$E_V^{dd} \approx -\frac{3E_M E_M (\alpha_M)^2}{2(E_M + E_M)} \cdot \frac{1}{R^6} \cdot (1 + 2k_M) \quad (4.27)$$

Тогда приближенное выражение для энергии ван-дер-ваальсового притяжения между двумя матричными молекулами, учитывающее вклад дисперсионных диполь-дипольных и диполь-квадрупольных сил, может быть записано как:

$$E_V \approx -\frac{3E_M E_M (\alpha_M)^2}{2(E_M + E_M)} \cdot \frac{1}{R^6} \cdot (1 + 2k_M') \quad (4.28)$$

В таблице 4.14 перечислены величины центральных, E_c , и нецентральных, E_{nc} , взаимодействий, включая электрическое квадрупольное, E_q , парное взаимодействие между матричными молекулами твердых N_2 , CO, N_2O и CO_2 .

Таблица 4.14. Вклады различных компонент межмолекулярного взаимодействия притяжения в энергию основного состояния при $T = 0$ К (кал/моль). E_c , E_{nc} , E_q взяты из [103]. Последняя строчка дает эффективный параметр анизотропии поляризуемости молекулы, k_M' , в соответствии с выражением (4.29).

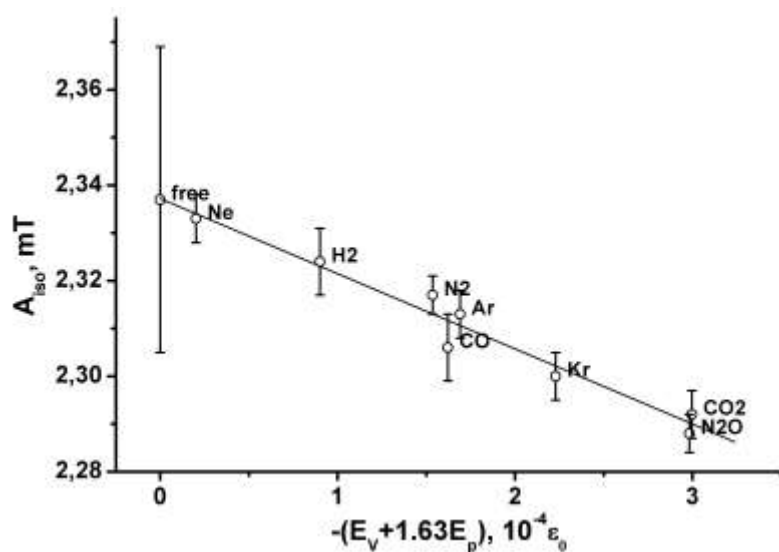
Тип взаимодействия/энергия	N_2	CO	N_2O	CO_2
Центральное притяжение/ E_c	-3495,6	-4066,4	-10143,6	-10786,6
Нецентральное притяжение/ E_{nc}	-343,0	-726,8	-6230,0	-7725,8
Квадрупольное взаимодействие, дающее вклад в E_{nc} / E_q	-252,9	-445,1	-3980,0	-4819,7
Дисперсионное притяжение/ E_{disp}	-90,1	-281,7	-2250	-2906,1
Эффективный параметр анизотропии поляризуемости молекулы / k_M'	0,013	0,035	0,111	0,135

Для того, чтобы получить энергию нецентрального взаимодействия за счет дисперсионных сил, следует взять разность $E_{disp} = E_{nc} - E_q$. Эффективный параметр анизотропии может быть оценен, как:

$$k_M' \approx \frac{E_{disp}}{E_c} \quad (4.29)$$

Мы полагаем, что валентные силы, дающие вклад в анизотропную часть межмолекулярного потенциала малы по сравнению с изотропным притяжением. Непрямое подтверждение этого обстоятельства следует из доступных данных для энергии взаимодействия между матричными частицами [103].

На рисунке 4.38 представлены экспериментальные константы СТС радикалов CH_3 в различных матрицах, отложенные в функции комбинации парных энергий притяжения и отталкивания, скорректированных на наличие анизотропных сил. Линейная регрессия, отложенная на рисунке так же, как и ранее, получена методом наименьших квадратов с учетом только данных для CH_3 в инертных газах и молекулярном водороде. Коэффициент корреляции линейной регрессии, вычисленный по всем точкам на рисунке 4.38, равен 0,98.



Константы СТС метильных радикалов, изолированных в низкотемпературных матрицах, отложены в функции эмпирической величины, учитывающей вклад ван-дер-ваальсового притяжения и паулевского отталкивания в матричный сдвиг константы СТС. Аппроксимирующая прямая получена методом наименьших квадратов с учетом только данных для CH_3 в инертных газах и молекулярном водороде. Энергии парных взаимодействий между метильным радикалом и молекулами матриц скорректированы на вклад анизотропных взаимодействий.

Рисунок 4.38. Изотропные константы СТС метильных радикалов с учетом анизотропии взаимодействия с матричными частицами.

Таким образом, оказалось, что простая эмпирическая зависимость, полученная в параграфе 4.2.2 на основе экспериментальных данных для CH_3 в матрицах инертных газов и параводорода, хорошо описывает результаты для гораздо более широкой группы низкотемпературных ван-дер-ваальсовых матриц.

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. Из таблицы 4.13 хорошо видно, что анизотропия тензора СТС, $\Delta A = A_{\perp} - A_{\parallel}$, увеличивается в ряду матриц от N_2 до CO_2 . Если предположить, что величина ΔA определяется только отсутствием вращения радикала вокруг осей второго порядка, то тогда анизотропия, скорректированная на матричный сдвиг будет одинакова в различных матрицах. Простейший возможный способ коррекции анизотропии на матричный сдвиг связан с введением коэффициента $\tilde{\alpha}$, равного отношению изотропной константы СТС матрично-изолированного радикала к изотропной константе СТС свободного радикала:

$$\tilde{\alpha}^M = \frac{A_{iso}^M}{A_{iso}^{free}}, \quad (4.30)$$

где M – обозначение матричной частицы. Тогда для скорректированной анизотропии получаем:

$$\Delta A_{corr}^M = \frac{\Delta A^M}{\tilde{\alpha}^M}, \quad (4.31)$$

где ΔA^M есть величина из таблицы 4.13. Результаты собраны в таблице 4.15.

Таблица 4.15. Анизотропия сверхтонкого взаимодействия метильных радикалов, захваченных в низкотемпературных матрицах, ΔA ; коррекция анизотропии на матричный сдвиг, ΔA_{corr} ; корректирующий коэффициент, $\tilde{\alpha}^M$; усредненное угловое отклонение оси симметрии C_3 радикала CH_3 , $\sin^{-1}\left(\sqrt{\langle \sin^2 \theta \rangle}\right)$; ширина потенциального ящика для вращательного движения захваченного метильного радикала, θ_0 ; усредненная угловая девиация матричной молекулы, $\sqrt{\langle \theta^2 \rangle}$. Температура образца равна 20 К.

Матрица	ΔA , мТ	ΔA_{corr} , мТ	$\tilde{\alpha}^M$	$\sin^{-1}\left(\sqrt{\langle \sin^2 \theta \rangle}\right)$, град	θ_0 , град	$\sqrt{\langle \theta^2 \rangle}$, град
N_2	-0,099	-0,1	0,991	19,63	55,8	19,49
CO	-0,110	-0,111	0,987	16,92	47,9	14,67
N_2O	-0,135	-0,138	0,979	9,06	25,3	5,57
CO_2	-0,142	-0,145	0,981	5,20	14,4	5,17

Из колонок 2 и 3 таблицы видно, что процедура коррекции на матричный сдвиг не выровняла анизотропии, ΔA_{corr} . Таким образом, должен существовать еще один механизм, вносящий вклад в ΔA в матрицах с ориентационным упорядочением, в которых запрещена переориентация оси C_3 . Разумно предположить, что таким механизмом является либрационное движение радикала в матрице. Элементы тензора СТС, усредненные комбинацией быстрого вращения молекулы вокруг оси третьего порядка и осцилляциями вокруг осей C_2 , могут быть получены

использованием формул Вана и соавторов [272] и Черновой и соавторов [273] для анизотропного осцилляционного движения спинового зонда:

$$\begin{aligned}\langle A_x \rangle^{osc} &= A_x + (A_z - A_x) \langle \sin^2 \theta_y \rangle^{osc} + (A_y - A_x) \langle \sin^2 \theta_z \rangle^{osc} \\ \langle A_y \rangle^{osc} &= A_y + (A_z - A_y) \langle \sin^2 \theta_x \rangle^{osc} + (A_x - A_y) \langle \sin^2 \theta_z \rangle^{osc} \\ \langle A_z \rangle^{osc} &= A_z + (A_x - A_z) \langle \sin^2 \theta_y \rangle^{osc} + (A_y - A_z) \langle \sin^2 \theta_x \rangle^{osc},\end{aligned}\quad (4.32)$$

где $\langle \sin^2 \theta_i \rangle$ есть квадрат синуса углового отклонения, усредненный по всем парамагнитным частицам, $i = x, y, z$. Элементы тензора, усредненные по вращению вокруг оси z , направленной вдоль оси третьего порядка радикала, даются соотношениями:

$$\langle A_{\perp} \rangle^r = \frac{1}{2}(A_x + A_y), \quad \langle A_{\parallel} \rangle^r = A_z \quad (4.33)$$

Для комбинированного движения получаем:

$$\begin{aligned}\langle A_{\perp} \rangle &= \langle A_{\perp} \rangle^r \tilde{\alpha} + \tilde{\alpha} (\langle A_{\parallel} \rangle^r - \langle A_{\perp} \rangle^r) \langle \sin^2 \theta \rangle \\ \langle A_{\parallel} \rangle &= \langle A_{\parallel} \rangle^r \tilde{\alpha} + 2\tilde{\alpha} (\langle A_{\perp} \rangle^r - \langle A_{\parallel} \rangle^r) \langle \sin^2 \theta \rangle,\end{aligned}\quad (4.34)$$

где $\langle A_{\parallel} \rangle^r$ и $\langle A_{\perp} \rangle^r$ вычисляются по соотношениям (4.33) с A_x и A_y , взятых для свободного радикала; $\langle A_{\parallel} \rangle$ и $\langle A_{\perp} \rangle$ - ЭПР параметры, измеренные в эксперименте; $\tilde{\alpha}$ есть ранее введенный коэффициент, равенство (4.46), отвечающий за учет матричного сдвига компонент тензора СТС. Ранее процедура усреднения за счет комбинированного вращательно-либрационного движения была применена для оценки дипольных элементов тензора СТС метильного радикала в монокристалле $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [274]. Авторы наблюдали малое отклонение тензора СТС от аксиальной симметрии, что означало осцилляцию метильного радикала только вокруг одной из осей второго порядка. Такая особенность движения связана авторами с низкой орторомбической C_{mmm} пространственной группой симметрии матричного окружения радикала. В наших исследованиях не обнаружено отклонение от аксиальной симметрии тензора СТС, что, по-видимому, и следует ожидать для ГЦК-структуры матрицы. Ранее, параграф 4.2.2, было показано, что в твердых инертных газах и пара- H_2 анизотропия спектра ЭПР радикала CH_3 определяется силами паулевского отталкивания между радикалом и матричными частицами. Примем, что этот же вывод справедлив в случае матриц линейных молекул. Валентные силы являются короткодействующими. Поэтому, будем рассматривать молекулу CH_3 , как совершающую осцилляционное движение в поле, потенциал которого задан следующим образом: $U(\theta) = 0$ at $|\theta| < \theta_0$ и $U(\theta) = \infty$ at $|\theta| > \theta_0$. Тогда значение квадрата синуса угла осцилляций, усредненного по уровням энергии частицы в этом потенциальном ящике дается следующим выражением [275]:

$$\langle \sin^2(\theta) \rangle = \left(\frac{1}{2} - \frac{\sin(2\theta_0)}{4\theta_0} \right) + \frac{\sin(2\theta_0)}{4\theta_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{W_n}{1 - \left(\frac{\pi \cdot n}{2\theta_0} \right)^2}, \quad (4.35)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$, а вероятность обнаружения системы в состоянии с квантовым числом n при температуре T имеет вид:

$$W_n = \exp[-(n^2 - 1)\beta] - \exp\{-(n+1)^2 - 1\}\beta\}, \quad (4.36)$$

при

$$\beta = \frac{h^2}{32I\theta_0^2 kT} \quad (4.37)$$

Перпендикулярная компонента тензора инерции радикала CH_3 для вращения вокруг оси C_2 есть $I_{\perp} = 2,972 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$.

Соотношение (4.35) показывает, что для легких молекул при низких температурах среднее значение квадрата синуса угла осцилляций слабо зависит от температуры и, в то же время, сильно чувствительно к ширине потенциального ящика. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Нами не обнаружена существенная температурная зависимость анизотропии тензора константы СТС для всех изученных матриц линейных молекул, в то время как величина этой анизотропии меняется от матрицы к матрице. В соотношении (4.35) первый член, который заключен в скобки, отвечает за усреднение классическим движением в потенциальном ящике и не зависит от температуры, а второе слагаемое является квантово-механической коррекцией. Эта коррекция становится значительной в случае легких частиц и большой ширины потенциального ящика.

В случае либраций малой амплитуды величина $\langle \sin^2(\theta) \rangle$ практически равна среднему значению квадрата угла отклонения, $\langle \theta^2 \rangle$. Соотношения (4.34) – (4.37) позволяют нам определить ширину потенциального ящика, θ_0 . Для того, чтобы выполнить вычисления, нам необходима приблизительная оценка компонент тензора СТС свободного радикала. Поскольку из опытов в газовой фазе известна только изотропная составляющая, A_{iso}^{free} , мы воспользуемся данными ДЭЯР экспериментов в матрицах низкой симметрии [274, 276]. Торияма и соавторы [274] обнаружили, что компонента B_z , отвечающая оси C_3 , равна +0,90 Гс. Опираясь на значение изотропной компоненты, равное 21,16 Гс [274], получаем коэффициент коррекции $\tilde{\alpha}$ из соотношения (4.30), равный 0,905. Тогда $\langle A_{//} \rangle^r = -23,373 + \frac{0,90}{0,905} = -22,379$. Ли и Бокс [276] изме-

рили элементы дипольного тензора взаимодействия неспаренного электрона с α -протоном в облученном при 4,2 К рентгеновскими лучами монокристалле DL-серина: +12,04 Гс, -12,96 Гс,

+0,89 Гс, с изотропной компонентой, равной -20,96 Гс. Основываясь на этих данных, получаем величину $\langle A_{//} \rangle^r = -22,381$, которая находится в превосходном согласии с предыдущим оценочным значением. Положим, таким образом, $\langle A_{//} \rangle^r = -2,238$. В таблице 4.15 приведены усредненные значения углового смещения оси молекулы, полученные, как арксинус величины $\sqrt{\langle \sin^2 \theta \rangle}$, а также значения ширины потенциальной ямы, θ_0 . Температура образца взята равной 20 К [103]. Средние значения отклонения угла $\sqrt{\langle \theta^2 \rangle}$ для матричных молекул при $T = 20$ К приведены для ссылки. Средние угловые отклонения либраций метильного радикала, колонка 5 таблицы, и соответствующая величина для матричных молекул, колонка 7, оказались удивительно близки друг к другу. Квантовый вклад в угловое смещение CH_3 , уравнение (4.35), оказался довольно большим: в CO_2 , 61,9%, в N_2O , 60,3%, в CO , 58,4 %, в N_2 , 56,7%. Подтверждение качества нашей аппроксимации может быть получено из сравнения энергии основного либрационного состояния, E_1 , и высоты барьера для вращения матричной молекулы, E_b , таблица 4.16. Уровни энергии метильного радикала даются формулой [275]

$$E_n = \frac{n^2}{32} \frac{h^2}{I\theta_0^2} \quad (4.38)$$

Таблица 4.16. Энергия основного состояния либрационного движения метильного радикала, E_1 , и барьеры для вращательного движения матричных молекул при 0 К, [103].

Матрица	E_1 , К	E_b , К
N_2	347,9	325,6
CO	472,2	688,2
N_2O	1692,4	5844,5
CO_2	5224,3	7293,8

Из таблицы следует применимость нашей модели. Действительно, величины E_1 , полученные из ЭПР-экспериментов, оказываются такого же порядка, что и высоты барьеров, E_b , известные из литературы. Более того, оба значения - E_1 и E_b , увеличиваются с увеличением эксцентриситета матричных молекул. В трех матрицах, CO , N_2O и CO_2 , с наибольшим эксцентриситетом молекул величина E_1 меньше, чем E_b . Это связано, очевидно, с тем, что в перечисленных матрицах анизотропное взаимодействие «матричная молекула-матричная молекула» больше анизотропного взаимодействия «метильный радикал-матричная молекула». Обратная ситуация, таблица 4.16, наблюдается для твердого N_2 , образованного линейными молекулами с наименьшим экс-

центриситетом. Этому обстоятельству может быть дано, по-видимому, следующее объяснение. Поскольку переориентация метильного радикала вокруг осей C_2 определяется отталкивательным взаимодействием с соседними матричными молекулами, то разумно предположить, что барьер для соответствующего вращательного движения в твердом N_2 будет больше для радикала CH_3 , чем для молекулы N_2 . Качественно этот вывод следует из сравнения размеров молекул. Длины связей N-N и C-H равны, соответственно, 110 и 109 пм. Если же взять в качестве размера молекулы метильного радикала расстояние Н-Н, то получаем оценку 189 пм.

Как было ранее замечено, соотношение (4.35) предполагает слабую температурную зависимость параметров тензора СТС через температурную зависимость усредненного значения квадрата синуса угла отклонения. Для того, чтобы иметь представление о возможной вариации параметров спектра ЭПР радикалов CH_3 , приведем соответствующие оценки. Рисунок 4.39 демонстрирует изменение с температурой величины

$$D = \left(\frac{\langle \sin^2(\theta) \rangle^T}{\langle \sin^2(\theta) \rangle^0} - 1 \right) \cdot 10^2.$$

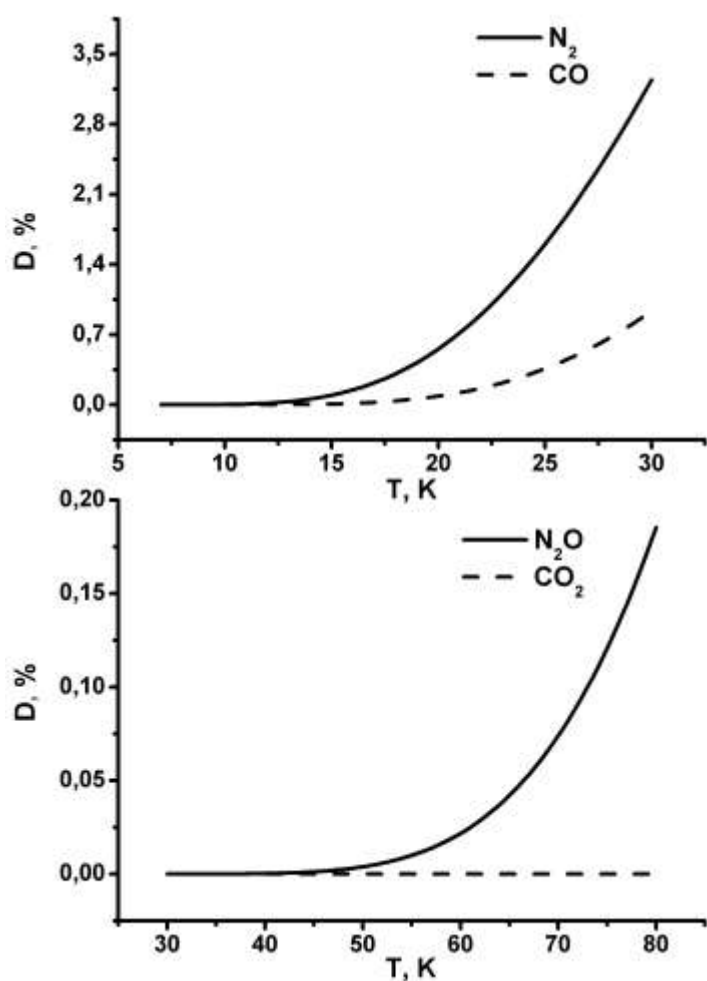


Рисунок 4.39. Расчетная температурная зависимость усредненного (по либрационному движению) отклонения оси симметрии C_3 от равновесного положения для радикалов CH_3 в матрицах из линейных молекул.

Здесь T – температура образца. Значение D дает в процентах отклонение $\langle \sin^2(\theta) \rangle^T$ от его величины при $T = 0$.

Из рисунка хорошо видно ожидаемое увеличение сдвига параметров ЭПР при увеличении температуры образца. При этом наибольшее расчетное значение сдвига, 2,5%, получено в твердом N_2 при 28 К – наибольшей температуре для этой матрицы, достигаемой в нашем эксперименте. Малая величина D объясняет ненаблюдаемость в наших экспериментах температурных эффектов g - и A -тензоров.

Полученные оценки параллельной и перпендикулярной компонент тензора СТС для свободного метильного радикала: $\langle A_{||} \rangle^r = -2,238 \text{ мТ}$ и $\langle A_{\perp} \rangle^r = -2,387 \text{ мТ}$, соответственно, приводят к оценке степени анизотропии $\Delta A^{free} = -0,149 \text{ мТ}$. Эта оценка подтверждается экспериментальными результатами. Действительно, в твердом CO_2 , являющемся наиболее жесткой матрицей относительно запрета переориентации оси C_3 молекулы, анизотропия тензора СТС, пересчитанная к свободному радикалу, таблица 4.16, дает $-0,145 \text{ мТ}$. Этот результат находится в хорошем согласии с найденной оценкой для ΔA^{free} , которая является, таким образом, первой экспериментальной оценкой степени анизотропии для свободного метильного радикала.

4.3.2. ЭПР А- и Е-состояний метильных радикалов в матрице СО. Анизотропия ширины линии и сверхмедленная анизотропная переориентация радикала вокруг осей второго порядка

Монооксид углерода, не обладающий ядерными магнитными моментами, является матрицей, для которой можно ожидать минимального уширения линий ЭПР стабилизированных радикалов вследствие отсутствия суперсверхтонкого взаимодействия. Такие спектры высокого разрешения должны обладать большой информативностью, позволяющей предложить и обосновать модель вращательного движения CH_3 в твердых телах.

Монооксид углерода представляет также особый интерес для астрофизики и астрохимии, поскольку является второй по распространенности молекулой в межзвездном пространстве после H_2 . Полагают, что слой твердого льда СО является обязательной компонентой внешних слоев коры зерен в центре сжимающихся космических облаков высокой плотности [3]. В соответствии с принятым представлением, молекулы «вмораживаются» в пылевые зерна плотных молекулярных облаков. Понтопайден опубликовал [277] карту содержания льда СО в молекулярном облаке Ро-Змееносца, которая представляет собой первое прямое наблюдение профиля молекулярного СО, замороженного на пылевые зерна дозвездного ядра. Реакции гидрогенизации СО в межзвездных и околозвездных льдах рассматриваются, как важный начальный этап формирования более сложных молекул [3], включая CH_3 [A16]. Таким образом, метильные ра-

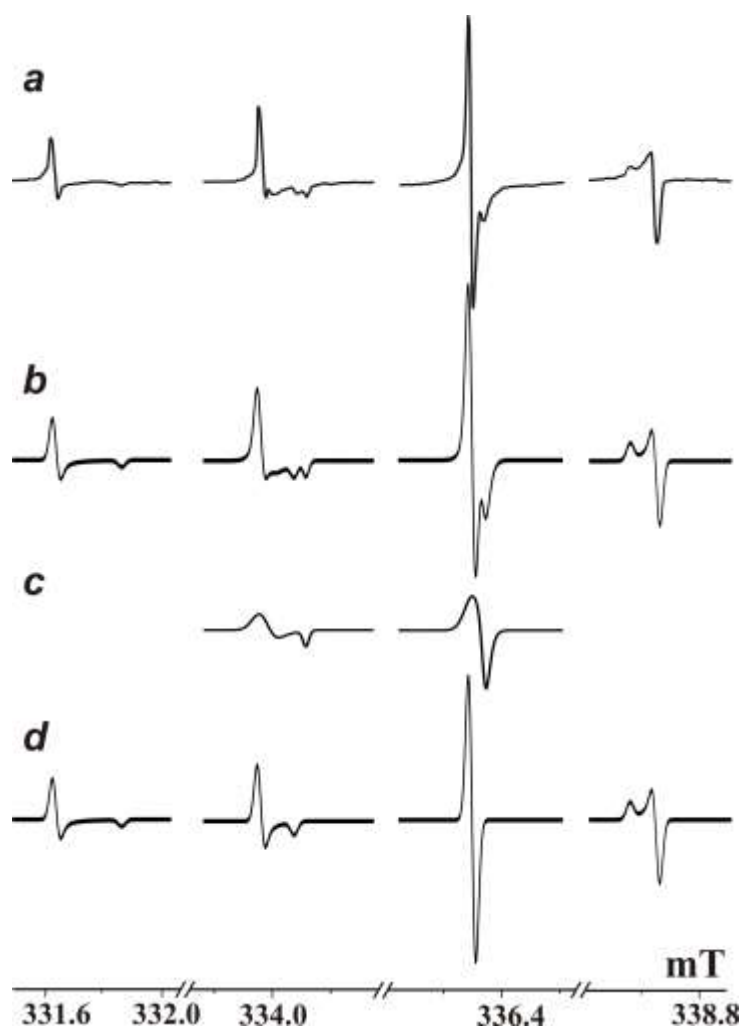
дикалы в твердом СО являются возможным промежуточным продуктом в межзвёздных реакциях на пылевых зернах.

В наших экспериментах [A17] образец получен конденсацией смеси из газовой фазы на наружной стороне донышка кварцевого пальца, температура которого регулировалась изменением потока холодного газообразного гелия, подаваемого в кварцевый палец. Температура подложки при осаждении поддерживалась в диапазоне $T_{dep} = 15 - 17$ К. Осаждаемые газы подавались по двум каналам: по разрядному каналу – смесь CH_4 :He с малой примесью метана, а по матричному каналу – избыток чистого СО. В матрице основной примесной компонентой являлся метан, концентрация которого оценена как 0,15 – 0,2 % в разных экспериментах. Использовался безэлектродный импульсный разряд с длительностью импульсов, $\tau_{disch} = 60$ мкс, и периодом повторения, $T_{disch} = 260$ мкс. Типичный поток матричного газа к подложке: $Q \approx 9$ ммоль/час. Время осаждения менялось от 35 до 50 минут. Для спектров ЭПР полученных образцов не обнаружены необратимые эффекты при термоциклировании.

На рисунке 4.40 представлен спектр ЭПР радикалов CH_3 [A17], записанный при температуре образца, $T_{rec} = 7,7$ К, и при достаточно малой СВЧ-мощности, исключающей насыщение спектра. Центральные компоненты спектра содержат линии, сдвинутые в сторону высоких полей по отношению к сверхтонким переходам $m_F = \pm \frac{1}{2}$ спектра А-симметричного радикала. Положение этих линий совпадает с ожидаемым положением переходов Е-симметричного радикала (сдвиг второго порядка). Этот вывод подтверждается моделированием спектра, представленным на рисунках 4.40 (b), (c), (d).

Из рисунка 4.41 следует наблюдение другой отличительной черты Е-симметричного дублета, а именно, меньшая насыщаемость Е-линий по сравнению с А-линиями [A9, 63]. Кроме того, очевиден постепенный рост отношения интенсивностей Е- и А-компонент при увеличении температуры образца, рисунок 4.42.

В таблице 4.17 приведены параметры спектра ЭПР, использованные при моделировании спектра на рисунке 4.40. Эти параметры близки к значениям, измеренным для CH_3 в СО при гелиевых температурах, $A_{\perp} = 2,34$ мТ, $A_{\parallel} = 2,23$ мТ, $g_{\perp} = 2,0027$, $g_{\parallel} = 2,0022$, раздел 4.2.1. Однако, ширина индивидуальной линии, равная 0,25 Гс, оказалась значительно меньше значения 0,43 Гс, характерного для экспериментов при температуре жидкого гелия. В результате, приведенные в настоящем разделе спектры, обнаруживают новые интересные особенности: анизотропное расщепление линий Е-симметричного дублета, рисунки 4.40 и 4.42. Это расщепление хорошо видно по форме линии компоненты $m_F = +\frac{1}{2}$.

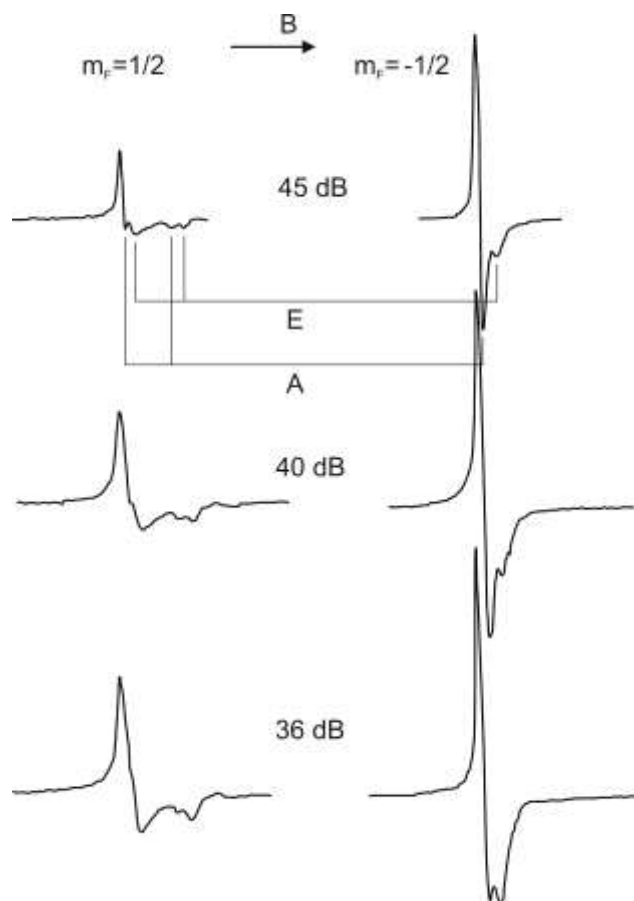


Спектр записан при температуре образца 7,7 К; резонансная частота: $f_{res} = 9394,10$ МГц; температура подложки в процессе осаждения – около 16 К. а) Экспериментальный спектр, b) смоделированный спектр, c) смоделированный дублет *E*-состояния, d) смоделированный квартет *A*-состояния.

Рисунок 4.40. Спектр ЭПР радикалов CH_3 в твердом CO.

Следует отметить, что ширина индивидуальной линии несколько больше для *E*-симметричных переходов по сравнению с *A*-симметричными. Это наблюдение согласуется как с опытами по CH_3 в твердом Ag, раздел 4.2.3, так и с выводами теории [237], предсказывающей более сильную связь *E*-симметричных состояний радикала с матричным окружением.

Другой интересной особенностью является изменение с температурой образца параллельной компоненты *E*-линий, которое очевидно из рисунка 4.41. Вместо того, чтобы становиться более выраженной с увеличением температуры (характерное поведение для перпендикулярной компоненты *E*-линии), параллельная компонента постепенно уменьшается по интенсивности, практически исчезая при примерно 17 К. С учетом вышеупомянутого различия во взаимодействии с матрицей *A*- и *E*-состояний, ясно, что спектр *E*-линий не может стать изотропным, в то время как анизотропия спектра *A*-состояний сохраняется. И, действительно, параллельная компонента для *E*-состояний появляется снова при температуре около 23 К, превосходя по амплитуде соседнюю параллельную компоненту *A*-симметричного перехода при продолжении повышения температуры.



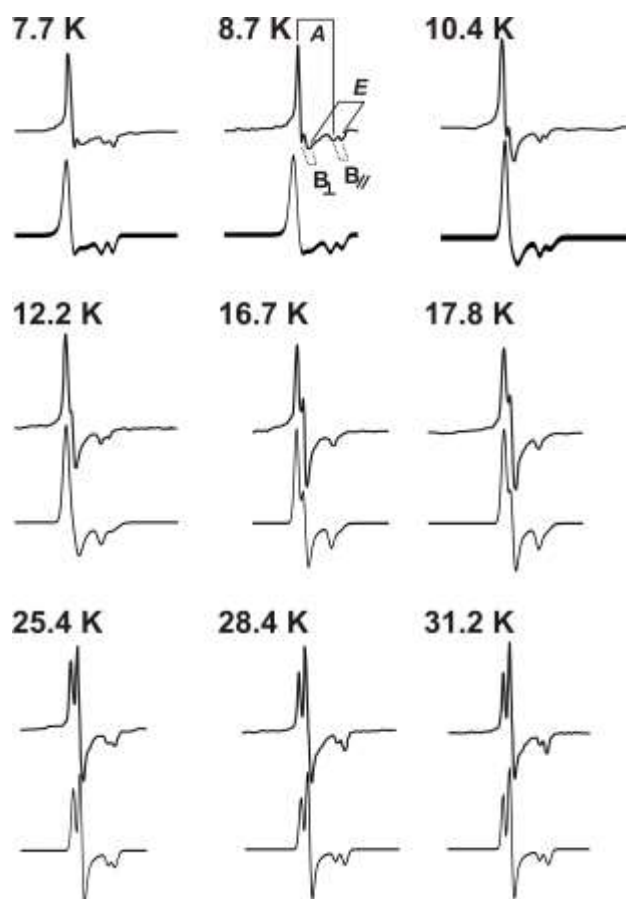
Образец получен при $T_{rec} = 8,7$ К. На рисунке показаны два центральных перехода мультиплета из четырех линий, записанные при различных значениях ослабления СВЧ-мощности в резонаторе спектрометра. Мощность, поступающая к аттенюатору, равна 15 мВт. В случае сверхтонкого перехода $m_F = -1/2$ перпендикулярные и параллельные A - и E - компоненты накладываются друг на друга, давая только два пика вместо четырех, характерных для перехода $m_F = 1/2$. Из рисунка следует увеличение интенсивности E -линий по сравнению с A -линиями при увеличении резонансной СВЧ-мощности. Значения в дБ дают ослабление СВЧ-мощности, подаваемой в резонатор спектрометра.

Рисунок 4.41. Центральные компоненты спектра ЭПР радикалов CH_3 в твердом CO .

Таблица 4.17. CH_3 в матрице CO . Параметры спин-гамильтониана, использованные для моделирования спектра на рисунке 4.40. Главные оси A -, g - и ΔH -тензоров приняты совпадающими. Сверхтонкое расщепление и ширина линии приведены в мТ. Принята гауссова форма индивидуальной линии.

Мультиплет	Параметр ЭПР						
	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$\Delta H_{\perp}$	$\Delta H_{\parallel}$	ΔH_{iso}
Квартет A -линий	-2,343	-2,233	2,00263	2,00222	-	-	0,025
Дублет E -линий	-2,344	-2,226	2,00268	2,00216	0,06	0,02	-

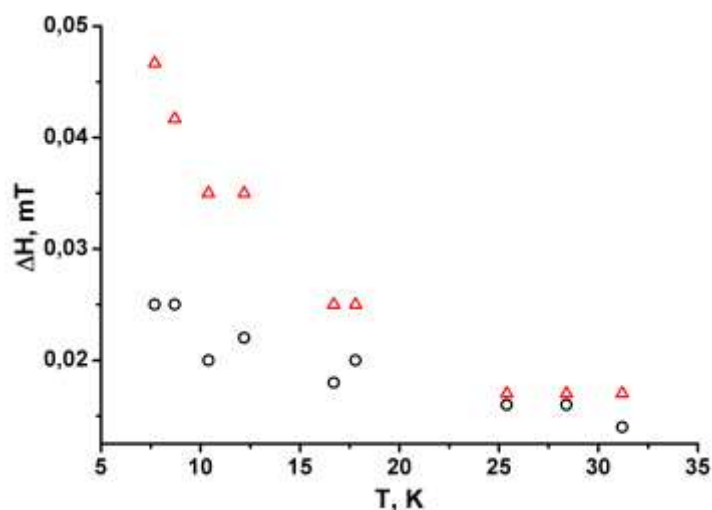
Из рисунка 4.42 видно, что этот эффект может быть объяснен температурной зависимостью анизотропии тензора ширины линии спектра E -состояний, которая наблюдается как для изотропной составляющей, рисунок 4.43, так и перпендикулярной, $\Delta H_{\perp}$, и параллельной, $\Delta H_{\parallel}$, компонент тензора ширины линии, рисунок 4.44.



Спектр записан при разных температурах образца. Из последовательности записей следует, что ширина линии сверхтонких E -симметричных компонент является температурно зависимой. При каждом указанном значении температуры верхняя кривая представляет экспериментальный результат, а нижняя – результат моделирования с использованием программы WIN-EPR *SimFonia* software, version 1.25 (Bruker Analytische Messtechnik GmbH, 1996).

Рисунок 4.42. Форма линии сверхтонкой компоненты $m_F = 1/2$ спектра ЭПР CH_3 в CO .

Представляется интересной и нуждающейся в объяснении противоположная температурная зависимость параллельной и перпендикулярной компонент тензора ширины линии при температурах, меньших приблизительно 12 К. Эта особенность может быть объяснена в предположении о начале вращения радикала вокруг осей второго порядка при температуре около 7 К. Это движение смешивает перпендикулярную и параллельную компоненты, в результате чего первая из перечисленных уменьшается по величине, а вторая увеличивается. В своих рассуждениях будем следовать модели, которую предложили Мохаус и др. [238] при анализе компонент g -тензора для вращающихся и неподвижных радикалов. Здесь мы повторим в более подробном виде рассмотрение, представленное в разделе 4.2.1. Рассмотрим радикал, совершающий быстрое вращение вокруг молекулярной z оси (ось симметрии третьего порядка) и при этом не вращающийся вокруг осей, лежащих в плоскости радикала (оси симметрии второго порядка). Будем называть этот радикал «статичным». Введем обозначение $\Delta H_z = \Delta H_{//}^s$ для главного значения тензора ΔH , наблюдаемого в случае магнитной индукции, направленной вдоль оси z . Тогда соотношение $\Delta H_x = \Delta H_y = \Delta H_{\perp}^s$ дает главные значения тензора, наблюдаемые в направлениях, перпендикулярных оси z . Обозначим как DH разность $DH = \Delta H_{\perp} - \Delta H_{//}$.



Радикалы CH_3 в твердом CO .

Результаты для *A*-симметричного спектра представлены черными кружками, а результаты для *E*-симметричного спектра представлены красными треугольниками.

Рисунок 4.43. Температурная зависимость изотропной ширины линии, ΔH .

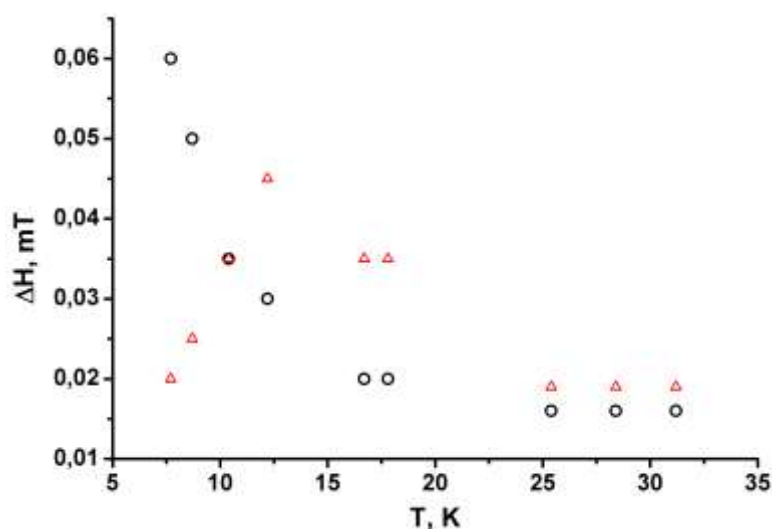


Рисунок 4.44. Ширина линии *E*-симметричного дублета для CH_3 в CO : температурная зависимость $\Delta H_{\perp}$, черные кружки, и $\Delta H_{\parallel}$, красные треугольники компонент тензора ширины линии.

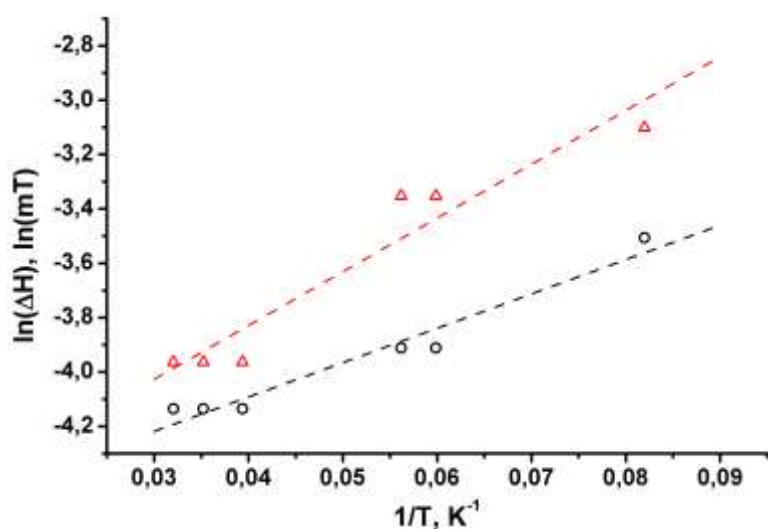
При достаточно низких температурах, рисунок 4.44, $DH = \Delta H_{\perp}^s - \Delta H_{\parallel}^s > 0$. Обозначим через $\Delta H_{\parallel}^r$ компоненту ΔH , наблюдаемую при индукции $\vec{B}$, параллельной оси вращения в плоскости радикала. Если осуществляется быстрое вращение вокруг этой оси, то $\Delta H_{\parallel}^r = \Delta H_z = \Delta H_{\perp}^s$, $\Delta H_{\perp}^r = \frac{1}{2}(\Delta H_{\parallel}^s + \Delta H_{\perp}^s)$. Можно ожидать, что при низких температурах, когда такое вращение заморожено, компоненты тензора ширины линии близки к своим «статичным» значениям. Тогда, из рисунка 4.44 получаем $\Delta H_{\parallel}^s \approx 0,02$ мТ, $\Delta H_{\perp}^s \approx 0,06$ мТ. Это приводит к $\Delta H_{\parallel}^r = 0,06$ мТ, $\Delta H_{\perp}^r = 0,04$ мТ, т. е. $DH = \Delta H_{\perp}^r - \Delta H_{\parallel}^r < 0$, в согласии с экспериментальными результатами при температуре выше примерно 12 К, рисунок 4.44.

При оценке вышеприведенной модели возникает вопрос о возможности анизотропного вращения радикала вокруг осей второго порядка в матрице СО. Обратимся снова к работе Кильюнена и соавторов [244] с анализом вращения метильного радикала в матрице твердого Кг. Опираясь на парное взаимодействие метильного радикала с матричными атомами, авторы рассчитали барьеры для вращения. Вычисления показали, что в случае свободного вращения вокруг оси C_3 взаимодействия в плоскости радикала усредняются, в то время как может оставаться анизотропия взаимодействия в направлении, параллельном этой оси. Благодаря октаэдрической симметрии матричной клетки ГЦК-структуры твердого Кг, полное взаимодействие становится изотропным, если принять, что соседние атомы находятся в положениях, соответствующих регулярной решетке Кг [244]. Однако, оптимизация геометрии решетки, содержащей молекулу с фиксированной геометрией, показала, что появляется небольшая анизотропия потенциальной энергии взаимодействия. Оценки также привели к выводу о том, что небольшие колебания решетки достаточны для заметного изменения момента инерции молекулы в том случае, если они синхронизированы с ее движением. Обладая ГЦК-кристаллической структурой, матрица СО образована линейными молекулами с определенной величиной эксцентриситета и более сильным взаимодействием между радикалом и матричной частицей по сравнению со случаем CH_3 -Кг. Следовательно, можно ожидать и большей анизотропии потенциала взаимодействия CH_3 в СО.

Из рисунка 4.44 видно, что $\Delta H_{//}^r$ не достигает значения 0,06 мТ, а зависимость от температуры меняет характер с возрастания на убывание, в то время как $\Delta H_{\perp}^r$ уходит ниже 0,04 мТ. Окончательно, при высоких температурах обе компоненты приходят к практически одинаковым значениям. Эта ситуация свидетельствует о наличии двух эффектов: достижение практически изотропного вращения вокруг осей в плоскости молекулы и уменьшение «статичной» ширины линии при увеличении температуры. Суперпозиция этих двух температурных эффектов – постепенный переход к изотропному вращению при одновременном уменьшении «статичной» ширины, – обеспечивает: а) немонотонную зависимость $\Delta H_{//}^r(T)$ с максимумом (около 0,045 мТ), который оказывается меньше оценки, даваемой низкотемпературными значениями – 0,06 мТ; б) монотонное убывание $\Delta H_{\perp}^r(T)$ к значению 0,016 мТ, которое оказывается меньше 0,4 мТ, получаемого усреднением низкотемпературных величин; в) равенство перпендикулярной и параллельной компонент при высоких температурах. При низких температурах, рисунок 4.44, увеличение $\Delta H_{//}^r(T)$ и уменьшение $\Delta H_{\perp}^r(T)$ с ростом температуры обусловлены размо-
раживанием вращения радикала вокруг осей симметрии второго порядка. Опираясь на характер зависимости $\Delta H_{//}^r(T)$ и $\Delta H_{\perp}^r(T)$, можно предположить, что при температурах выше примерно

12 К, эта зависимость в основном определяется уменьшением «статичной» ширины. В предположении о выполнении закона Аррениуса для кривых $\Delta H_{//}^r(T)$ и $\Delta H_{\perp}^r(T)$ при температурах выше 12 К, нами получены «энергии активации» 20 и 13 К, соответственно, рисунок 4.45.

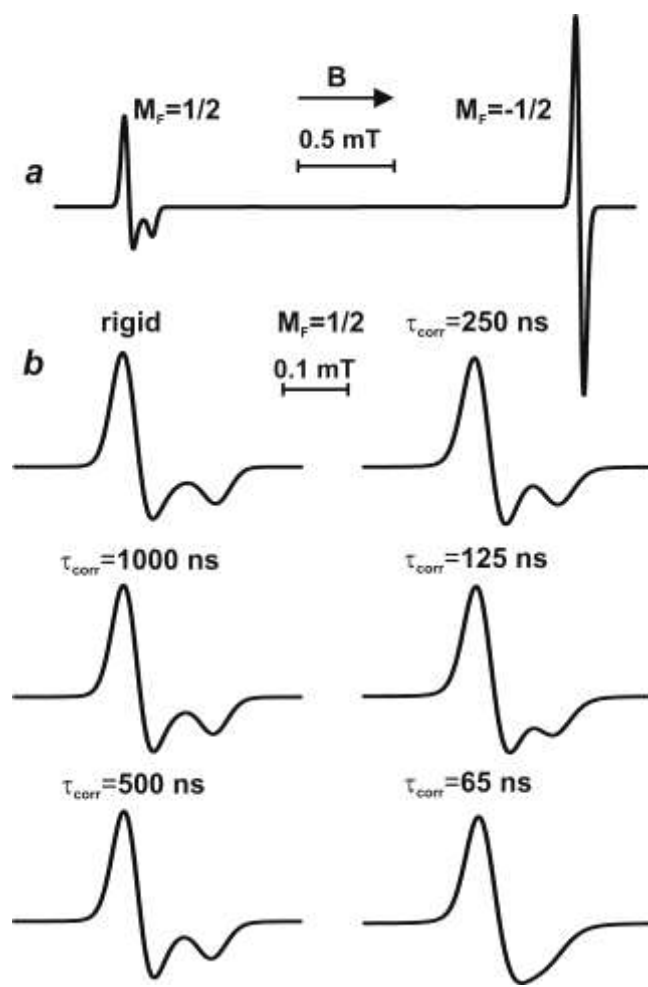
Для того, чтобы оказывать влияние на ширину линии, частота переориентации должна быть порядка этой ширины, взятой в единицах частоты. Тогда в нашем случае частота переориентации вокруг осей второго порядка оказывается равной примерно $\nu_{reor} \approx 2,8 \cdot 0,6 = 1,7$ МГц.



Натуральные логарифмы компонент, $\Delta H_{\perp}$, черные круги, и $\Delta H_{//}$, красные треугольники, тензора ширины линии, отложенные в функции от обратной температуры. Приведены экспериментальные значения для температурного диапазона выше 12 К. Данные аппроксимированы линейными зависимостями со значениями пересечения и наклона: -4,6 и 12,6 К, для $\Delta H_{\perp}$, -4,6 и 19,8 К, для $\Delta H_{//}$.

Рисунок 4.45. Аппроксимация температурной зависимости компонент тензора ширины линии радикала CH_3 в E -состоянии.

Хотя соответствующее время корреляции вращения, равное нескольким сотням наносекунд, оказывается достаточно малым, чтобы изменить значительно компоненты тензора ширины линии, это вращение не оказывает заметного влияния на тензор CTC и g -тензор. На рисунке 4.46 представлена анизотропно расщепленная E -линия сверхтонкой компоненты $M_F = 1/2$ радикала CH_3 , вращающегося в матрице CO . Моделирование выполнено с использованием *EasySpin*. Принято положение об анизотропном вращении: радикал совершает как быстрое вращение вокруг оси C_3 , так и медленное вращение вокруг одной из осей C_2 , лежащей в плоскости радикала; вращение вокруг второй оси C_2 заморожено. Числа у каждой из кривых являются величинами времени корреляции, τ_{corr} , для вращения вокруг оси в плоскости радикала, взятыми в наносекундах. Функция *chili* программы *EasySpin* была использована для моделирования спектра при медленном вращении, а функция *pepper* – для моделирования спектра ЭПР «неподвижной» молекулы. Параметры ЭПР соответствуют значениям, представленным в таблице 4.18. Ширина линии взята изотропной (0,04 мТ), поскольку функция *chili* не позволяет закладывать анизотропию ширины линии.



Моделирование трансформации формы E -линии для компоненты $M_F = 1/2$. (a) Панорамный спектр для «неподвижной» молекулы, (b) компонента $M_F = 1/2$ радикала, совершающего медленное вращение вокруг оси, лежащей в плоскости радикала и быстрое вращение вокруг C_3 -оси. Числа у каждой из линий дают время корреляции (в наносекундах) вращения вокруг C_2 -оси.

Рисунок 4.46. Моделирование спектра ЭПР радикала CH_3 , вращающегося в матрице CO .

Из рисунка 4.45 следует, что влияние вращения на форму линии становится наиболее выраженным при $\tau_{\text{corr}} > 130$ нс, а линия становится изотропной когда время корреляции становится порядка нескольких десятков наносекунд. Эти оценки соответствуют значению, полученному из

сверхтонкого расщепления линий: $\tau_{\text{corr}} \approx \frac{1}{\delta H} = \frac{1000}{23 \cdot 2,8} = 16$ нс. Здесь приблизительное значение

сверхтонкого расщепления взято, как $\delta H = 23 \text{ Г} = 23 \cdot 2,8 \text{ МГц}$. Таким образом, не следует ожидать влияния на анизотропное расщепление вращения молекулы при скорости этого вращения порядка нескольких мегагерц, рисунок 4.46. Действительно, в эксперименте не обнаружено изменений параметров A - и g -тензоров при изменении температуры. При рассмотрении природы уширения спектральных линий CH_3 в твердом CO следует учесть то обстоятельство, что суперсверхтонкое взаимодействие не вносит значительный вклад в ширину линии ЭПР вследствие малости доли магнитно активных ядер, ^{13}C и ^{17}O : $0,011$ и $3,8 \cdot 10^{-4}$, соответственно. Природа анизотропного «статичного» уширения и его зависимость от температуры будут более подробно разобраны далее при анализе спектра ЭПР радикалов CH_3 в твердом CO_2 .

Таблица 4.18. ЭПР-параметры радикала CH_3 , захваченного в твердом CO . Компоненты A -тензора приведены в мТ. Результат получен усреднением по нескольким независимым измерениям.

Мультиплет	ЭПР-параметры			
	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$
Квартет A - линий	-2,343(5)	-2,233(5)	2,00263(12)	2,00220(12)
Дублет E -линий	-2,343(5)	-2,230(5)	2,00266(12)	2,00219(12)

Таким образом, впервые наблюдается и измерено анизотропное расщепление E -симметричных линий радикала CH_3 , соответствующих возбужденным вращательным состояниям и в основном - состоянию $J = 1$. Определены параметры спектра ЭПР, таблица 4.18. Даже при такой низкой температуре, как 7,7 К, рисунок 4.40, возбужденное $J = 1$ состояние достаточно заселено для того, чтобы E -симметричный дублет был свободно различим при наложении на него более интенсивного A -симметричного квартета, соответствующего основному $J = 0$ состоянию. Установлено различие в величине взаимодействия «радикал-матрица» для CH_3 в основном и возбужденном вращательном состояниях. Этот эффект связан с различиями в пространственных волновых функциях вращательных состояний [249]. Т. е. молекулы, соответствующие различным вращательным состояниям, вращаются (осциллируют), находясь в несколько различающихся потенциальных ямах. Например, A -симметричный квартет насыщается легче, чем E -симметричный дублет, рисунок 4.41. При этом линии дублета оказываются шире, чем линии квартета и демонстрируют отличающуюся температурную зависимость, рисунок 4.43. Установлено, что тензор ширины линий дублета является аксиально анизотропным, в то время как анизотропия ширины линии не обнаружена для сверхтонких компонент квартета, таблица 4.17. Таким образом, в твердом CO , как и в твердом Ag , барьер для переориентации вокруг C_2 -оси оказывается для E -состояния выше, чем для A -состояния.

В разделе 4.3.1 показано, что ввиду больших барьеров для переориентации CH_3 в матрицах линейных молекул, этот процесс может быть реализован, как туннельное движение. Из результатов, представленных на рисунке 4.44, следует, что для E -симметричного радикала туннельное вращение в CO является температурно-ассистированным, вследствие, предположительно, температурно-обратимой релаксации геометрии матричной клетки с захваченным метильным радикалом. Малая величина «энергии активации», меньшая 20 К, является еще одним

свидетельством в поддержку вывода о туннельном характере переориентации вокруг осей C_2 . Очевидно, что своей природой «энергия активации» имеет релаксацию матричного окружения CH_3 при изменении температуры образца. Пересечения на рисунке 4.45 могут быть взяты в качестве оценки уширения линии при высоких температурах после окончания структурной релаксации и в результате вращательного усреднения. В случае радикала в А-состоянии потенциальный барьер для переориентации оказывается меньше, а туннельные повороты оказываются быстрее и независимыми от температуры. В результате, для радикала в А-состоянии наблюдается изотропная ширина линии во всем исследованном температурном диапазоне 7 – 32 К. Таким образом, радикал в твердом СО и, по-видимому, в других матрицах линейных молекул, совершает сложное ориентационное движение, состоящее из быстрого вращения вокруг C_3 -оси, быстрых либраций вокруг C_2 -осей, и сверхмедленной туннельной анизотропной переориентации вокруг этих же осей второго порядка.

4.4. ЭПР дейтерированных метильных радикалов в квантовых и полуквантовых матрицах

При исследовании продуктов химических реакций, в том числе и промежуточных, использование селективно дейтерированных компонент является существенным методом соотнесения спектров ЭПР органических радикалов, что достигается различием магнитных свойств, например ядерного спина и магнитного момента атомов Н и D. Вместе с тем сравнение спектров ЭПР дейтерированных и протонированных радикалов имеет не только практический интерес. В результате дейтерирования ожидается проявление важных изотопных эффектов в статической и динамической структуре радикалов вследствие различия в массах. Однако, методом ЭПР изучалось весьма ограниченное количество дейтерированных молекул, что часто связано со сложностью получения соответствующих веществ, а также большими затратами времени и средств на это процесс [278].

В наших экспериментах с дейтерированными метильными радикалами к подложке по разрядному каналу подавался чистый газообразный дейтерий с примесью 2 мол. % CH_4 . Одновременно по матричному каналу подавался поток чистого газообразного H_2 . Поток по матричному каналу много превосходил поток по разрядному каналу и в результате примесь D_2 в матрице твердого H_2 была не более 1:30. Был применен импульсный высокочастотный разряд со скважностью 10. Газы осаждались на подложку при 4,2 К.

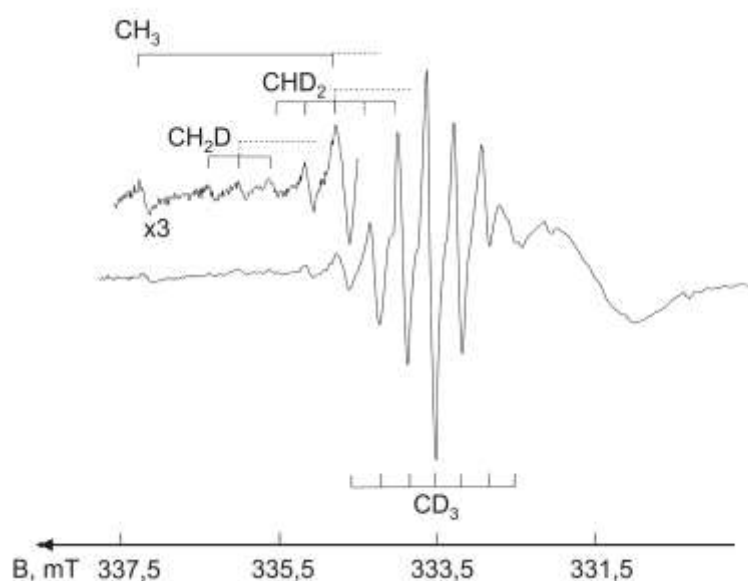
На рисунке 4.47 представлен спектр ЭПР твердого H_2 с захваченными радикалами [A18]. Экспериментальный спектр обнаруживает семь интенсивных линий радикала CD_3 и слабые линии радикалов CH_3 , CH_2D и CHD_2 . Отдельно на вкладке представлены высокопольные линии, записанные при большем усилении. Крайние линии со стороны низких и высоких полей принадлежат А-симметричному квартету радикала CH_3 . Три эквидистантных линии образуют часть

спектра радикала CH_2D , который является триплетом триплетов вследствие сверхтонкого расщепления на двух ядрах водорода, которое дает основной триплет, и одном ядре дейтерия, дающим сателлитный триплет. Одна из компонент в высоких полях на фрагменте спектра, записанном с большим усилением, является «чистой» компонентой CHD_2 , в то время как соседняя компонента справа образована наложением крайней низкочастотной CD_3 линии, CHD_2 линии и $M_F = -1/2$ сверхтонкого перехода CH_3 . При высоких температурах спектр CHD_2 является дублетом квинтетов.

Семь эквидистантных линий CD_3 имеют ширину, $\Delta H = 0,86(6)$ Гс, и сверхтонкое расщепление, $\delta H = 3,59$ Гс. Относительные интенсивности линий образуют ряд 1:3:6,5:12:6,5:3:1, который, за исключением центральной линии, близок к биномиальному распределению интенсивностей, 1:3:6:7:6:3:1. Ямада и соавторы [237] наблюдали практически биномиальное распределение интенсивностей сверхтонких компонент для CD_3 в твердом Ag при температуре образца выше 10 К. В этом случае вклад в мультиплет вносит не только основное вращательное состояние, $J = 0$, но и возбужденные вращательные состояния. При понижении температуры до 4,1 К центральная линия увеличивалась, в то время как остальные шесть линий быстро уменьшались по амплитуде. В результате отношение интенсивностей центрального и соседнего переходов достигло значения 15. В работе показано, что спектр, соответствующий вращательному состоянию $J = 0$, является синглетом.

Возвращаясь к нашим результатам, можно предположить, что спектр CD_3 в H_2 при 4,2 К является суперпозицией высокотемпературного практически биномиального спектра и низкотемпературного синглета. Одновременно наблюдаемый спектр CH_3 является квинтетом линий равной интенсивности, что соответствует основному вращательному состоянию $J = 0$. Т. е. мультиплет CH_3 является низкотемпературным. Такое различие в композиции спектров CH_3 и CD_3 не является удивительным, энергетическая щель между $J = 0$ и $J = 1$ вращательными состояниями для CH_3 в два раза больше, чем для CD_3 . Поэтому состояние $J = 1$ радикала CH_3 в твердом H_2 не заселено при температурах жидкого гелия. Нами также обнаружено, что спектр CHD_2 является в действительности суперпозицией высоко- и низкотемпературных спектров. Это будет показано ниже при рассмотрении температурных эффектов. Определенный вывод относительно композиции спектра CH_2D сделать не удалось, поскольку центральный CH_2D триплет не наблюдался из-за наложения интенсивных переходов радикала CD_3 . Из рисунка 4.46 видно, что спектр CD_3 является самым интенсивным. Мы оценили интенсивности спектров относительно спектра CH_3 . В результате получены значения: 35:1, для CD_3 , 2:1, для CHD_2 , 1,3:1 для CH_2D . Таким образом, метан в разряде практически полностью дейтерирован через промежуточные продукты CH_2D и CHD_2 в конечный продукт CD_4 . Реакция изотопомеров метильного радикала

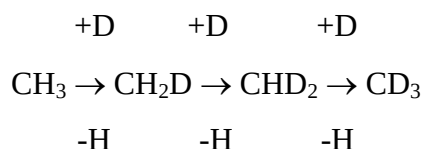
(CH₃, CH₂D и CHD₂) в газовой фазе с избыточным количеством атомов дейтерия изучалась ранее с использованием масс-спектрометрии [279].



Температура подложки при осаждении, $T_{dep} = 4,2$ К. Температура образца при записи спектра, $T_{rec} = 4,2$ К. $f_{res} = 9349,98$ МГц.

Рисунок 4.47. Спектр ЭПР образца твердого H₂ с захваченными метильными радикалами.

Радикалы CH₃ и D создавались в определенном месте газового потока, несущей компонентой которого являлся He, и далее вниз по потоку анализировался изотопный состав метильных радикалов. Показано, что вклад CH₃ монотонно убывает, в то время как вклады CH₂D и CHD₂ имеют максимумы в функции времени пролета от положения источника, а концентрация CD₃ монотонно возрастает. На достаточном удалении от источника относительные концентрации изотопмеров метильных радикалов располагаются в следующем порядке [279]: $[CD_3] > [CHD_2] > [CH_2D] > [CH_3]$, что свидетельствует об образовании CD₃ в результате последовательного дейтерирования метильного радикала с заменой H-атома D-атомом:



В наших экспериментах наблюдается такая же последовательность концентраций радикалов, что предполагает тот же процесс дейтерирования метила.

На рисунке 4.48 показана центральная часть спектра CD₃, записанная при нескольких температурах. Из рисунка сразу видно, что интенсивность перехода $M_F = 0$ по отношению к соседним сверхтонким линиям быстро возрастает при понижении температуры образца. Сравнение кривых насыщения центральной и соседних линий показывает, что высокотемпературный спектр не насыщается в исследованном диапазоне мощностей как при 4,2 К, так и при 1,6 К. В

то же время, центральная резонансная линия свидетельствует о начале насыщения при больших мощностях при 4,2 К и о хорошо выраженном насыщении при 1,6 К. Такое различие в температурной зависимости насыщения является дальнейшим подтверждением того, что центральная линия является суперпозицией переходов, отвечающих различным состояниям радикала.

На рисунке 4.49 представлено изменение с температурой формы спектра высокопольного квинтета CHD_2 . Крайний слева переход ($M_F(D) = -2$) CHD_2 наложен на крайнюю правую линию высокопольного триплета CH_2D . Здесь «D» означает расщепление на ядре атома дейтерия. Переход $M_F(D) = 0$ – третья компонента слева для CHD_2 , – накладывается на высокопольную, $M_F(D) = -3$, линию CD_3 . Следующие два перехода справа для CHD_2 не видны на фоне сильных резонансов CD_3 . Высокотемпературный спектр CHD_2 имеет биномиальное распределение относительных интенсивностей компонент квинтета: 1:2:3:2:1. Ранее было обнаружено, что в матрице Ar квинтет трансформируется в триплет при понижении температуры от 10 до 4,2 К. В наших экспериментах спектр CHD_2 в H_2 является при 4,2 К все еще дублетом квинтетов, однако показывает распределение интенсивностей, значительно отличающееся от биномиального, что очевидно из того факта, что отношение амплитуды компоненты $M_F(D) = -1$ к крайней левой компоненте $M_F(D) = -2$ значительно больше 2. Из рисунка 4.49 видно, что переход $M_F(D) = -2$ радикала CHD_2 исчезает при понижении температуры, в то время как линия $M_F(D) = -1$ становится более выраженной на фоне уменьшающихся по интенсивности линий высокотемпературного спектра CD_3 . Таким образом, мы приходим к выводу о том, что и в матрице H_2 , как и в матрице Ar, квинтет CHD_2 превращается в триплет при уменьшении температуры образца. Это изменение формы спектра с температурой хорошо соответствует изменению формы спектра ЭПР радикала CD_3 в матрице H_2 .

Ниже представлена серия экспериментов, проведенных с метильными радикалами, захваченными в матрице твердого D_2 . Через разряд подавался молекулярный дейтерий с примесью 4 мол. % CH_4 , а по матричному каналу пропусклся чистый D_2 . Значительное превышение потока матричного газа над потоком через разряд обеспечило малую оценочную концентрацию примесного метана, CH_4 , в матрице D_2 : 0,5 – 1%. Скважность импульсного разряда была установлена равной 7, а температура подложки при осаждении равна 4,2 К. На рисунке 4.50 представлен спектр ЭПР образца твердого D_2 с захваченными радикалами. Для наглядного соотнесения сверхтонких линий соответствующим мультиплетам как на этом рисунке, так и на рисунке 4.47 и последующих, схемы переходов различных изотопомеров метильного радикала приведены на рисунке 4.51 согласно работе Ямады и др. [237].

Экспериментальный спектр обнаруживает семь сильных линий радикала CD_3 и несколько слабых линий радикалов CH_3 , CH_2D и CHD_2 . На вставке приведена запись высокопольной части спектра при большем усилении спектрометра. Вследствие довольно большого уширения

линий (ширина между экстремумами первой производной, $\Delta H = 1,15(5)$ Гс) лишь небольшое количество компонент спектров CH_3 , CH_2D и CHD_2 оказывается разрешено.

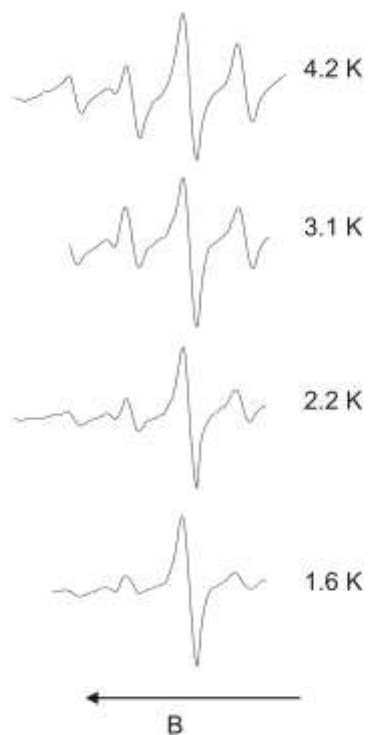


Рисунок 4.48. Центральная часть температурно-зависимого спектра ЭПР радикалов CD_3 в матрице H_2 . Температура подложки при осаждении, $T_{\text{dep}} = 4,2$ К.

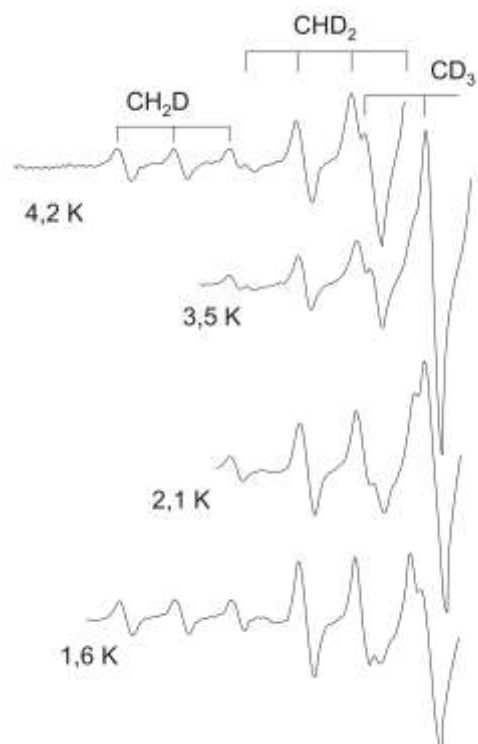
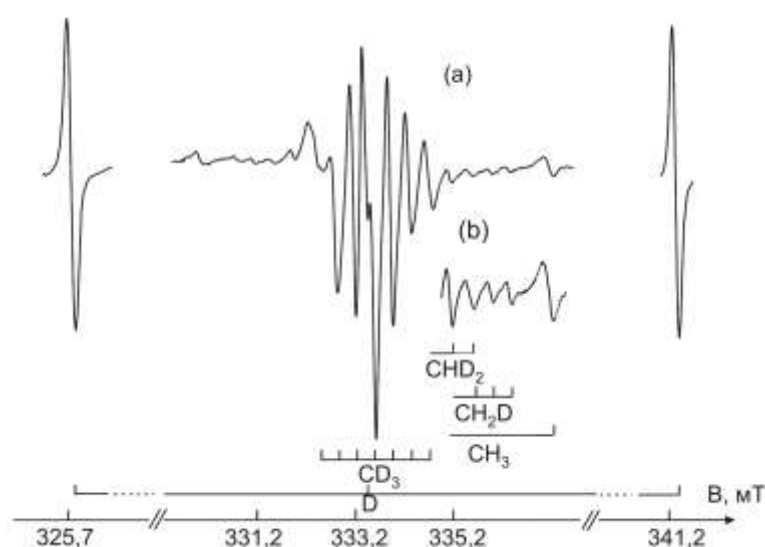


Рисунок 4.49. Температурно-зависимый высокопольный квинтет спектра ЭПР радикалов CHD_2 , матрично-изолированных в твердом H_2 . Температура подложки при осаждении, $T_{\text{dep}} = 4,2$ К.



Также показаны сверхтонкие переходы D-атомов. (b) Высокопольная часть спектра, записанная при большем усилении. Температура подложки при осаждении, $T_{\text{dep}} = 4,2$ К. Время осаждения равно 75 минут; резонансная частота спектрометра, $f_{\text{res}} = 9348,22$ МГц.

Рисунок 4.50. (a) Спектр ЭПР образца твердого D_2 при 4,2 К с захваченными метильными радикалами.

Спектр CH_3 состоит, предположительно, из четырех линий одинаковой интенсивности. На рисунке 4.50 можно различить высокопольный триплет CH_2D . Высокотемпературный спектр CHD_2 является дублетом квинтетов и рисунок 4.50 позволяет сделать вывод о том, что зарегистрированный спектр этого радикала содержит значительную примесь возбужденных вращательных состояний.

Для радикала CD_3 расстояние между соседними сверхтонкими компонентами на рисунке 4.50, $\delta H = 3,54(4)$ Гс. Довольно сложным оказывается определение относительной интенсивности для центральной и других линий из-за перекрытия мультиплетов и большей ширины линий по сравнению с матрицей H_2 . Однако, можно установить по двум «чистым» высокопольным компонентам, а именно, третьей и второй (считая слева направо), что их отношение близко к 2, что ожидаемо для биномиального распределения. Линия, наложенная на центральный пик CD_3 на рисунке 4.50, является средней компонентой триплета атомов D. Мы также зарегистрировали две крайние сверхтонкие компоненты D-атомов, которые были свободны от перекрытия с другими резонансами, рисунок 4.50. Эти компоненты использованы для того, чтобы «вытащить» чистую центральную линию радикала CD_3 путем вычитания из суперпозиции спектров линии D-атома, рисунок 4.52. В результате отношение амплитуды центральной линии CD_3 к амплитуде соседней компоненты было оценено равным 1,32, что оказывается несколько больше, чем биномиальное значение 7:6. Таким образом, спектр CD_3 в D_2 при 4,2 К является высо-

котемпературным практически биномиальным спектром с возможной небольшой примесью низкотемпературного синглета. Спектр CH_3 образован четырьмя линиями равной интенсивности и является низкотемпературным кваттетом.

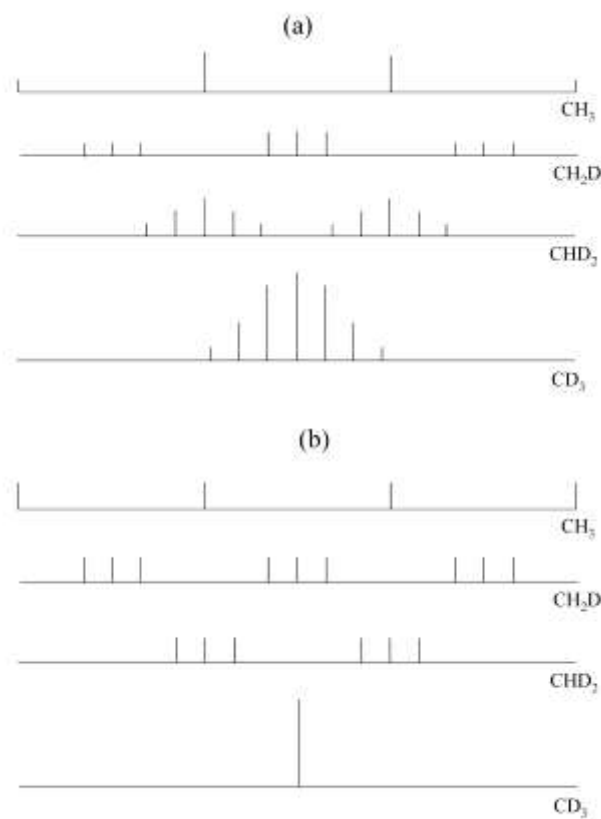
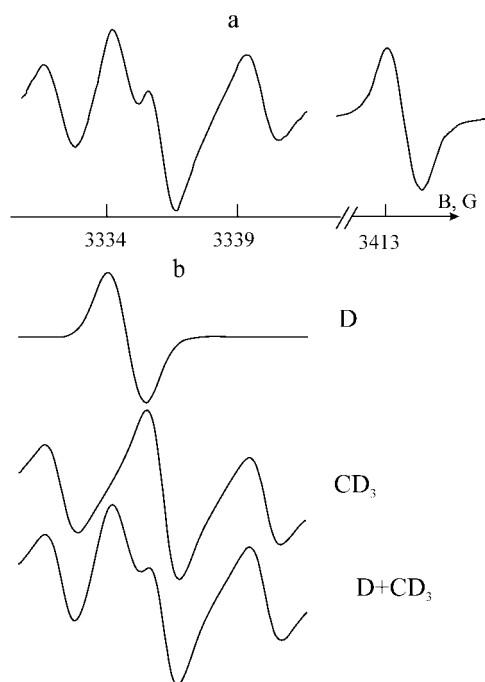


Рисунок 4.51. Схема ЭПР переходов для радикалов CH_3 , CH_2D , CHD_2 и CD_3 при высоких, (а), и низких, (б), температурах.

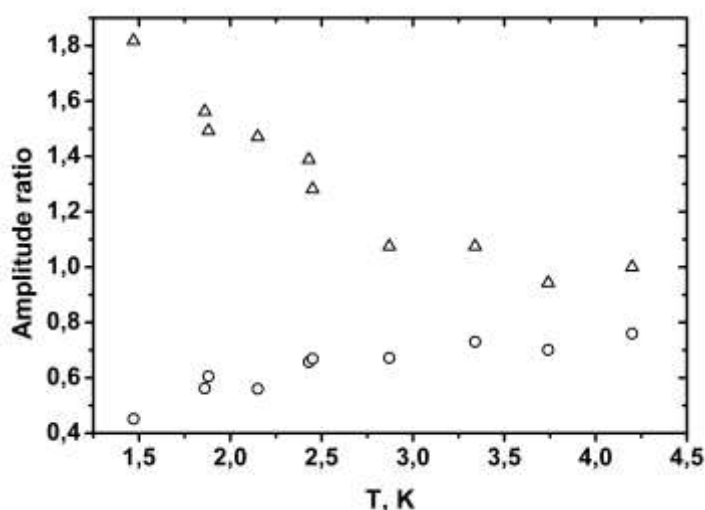
Обнаружена температурная зависимость формы спектра CD_3 . В качестве опорного сигнала при оценке амплитуды использовалась высокопольная компонента D-атома. На рисунке 4.53 отложена зависимость от температуры амплитуд центральной компоненты CD_3 и ближайшей сверхтонкой компоненты со стороны высоких полей. Из рисунка хорошо видно увеличение линии $M_F = 0$ при понижении температуры образца и уменьшение соседней линии. При измерении особое внимание было обращено на отсутствие микроволнового насыщения спектра. Отличие в температурном поведении компонент является хорошим свидетельством того, что центральный пик в действительности является суперпозицией переходов, отвечающих вращательным состояниям $J = 0$ и $J = 1$. Населенность нижнего $J = 0$ уровня возрастает при понижении температуры образца, в то время как высокие вращательные состояния теряют в населенности. Различие в температурном поведении амплитуд также хорошо видно из рисунка 4.54, на кото-

ром представлено отношение амплитуды центральной компоненты к амплитуде соседней линии CD_3 .



(а) Экспериментальный спектр - центральная часть спектра ЭПР радикалов матрице D_2 , который представляет собой суперпозицию мультиплетов CD_3 и D . $T_{dep} = 4,2$ К, температура образца при записи спектра, $T_{rec} = 2,85$ К. (б) смоделированная суперпозиция сверхтонких компонент CD_3 и D .

Рисунок 4.52. Экспериментальный и моделированный спектры радикалов в твердом D_2 .



Амплитуды центральной линии CD_3 , треугольники, и ее ближайшей соседней компоненты со стороны высоких полей, круги, в зависимости от температуры образца. В качестве опорного сигнала взят сверхтонкий переход D -атома.

Рисунок 4.53. Метильные радикалы в твердом D_2 .

Нами исследовано влияние температуры на насыщенность компонент CD_3 в матрице H_2 , рисунок 4.55. На рисунке представлены амплитуды центральной и соседней компонент спектра ЭПР радикала в зависимости от мощности СВЧ-резонансного излучения. Высокотемпературный спектр практически не испытывает насыщения в исследованном диапазоне мощностей как при 4,2 К, так и при 1,6 К. В то же время центральный пик начинает насыщаться при высоких

мощностях при 4,2 К и показывает выраженное насыщение при 1,6 К. Это отличие в насыщаемости линий и температурном поведении насыщения является дальнейшим доказательством того, что центральный пик CD_3 есть суперпозиция спектров различных состояний радикала.

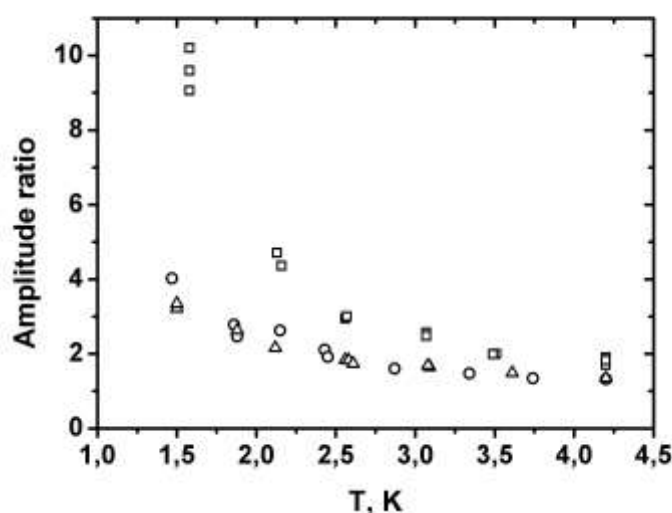


Рисунок 4.54. Температурная зависимость отношения амплитуды центральной компоненты CD_3 , $M_F = 0$, к амплитудам соседних компонент, $M_F = \pm 1$ для радикалов, захваченных в твердых: H_2 - квадраты, D_2 - круги, Ne - треугольники.

Был также исследован твердый Ne с захваченными метильными радикалами. Образец приготовлен совместной конденсацией при 4,2 К двух потоков: Ne с примесью в количестве 1/3 D_2 , содержащего 5 мол. % метана, и чистого Ne. Концентрация примеси в Ne была оценена в 1 – 1,5 %. Применялся импульсный высокочастотный разряд. В результате получен хорошо разрешенный спектр, рисунок 4.56, довольно узких линий парамагнитных центров шириной 0,2 – 0,25 Гс. Относительная интенсивность компонент для CD_3 радикала, 1:2,9:5,4:7,5:4,8:2,8:1, близка к биномиальному распределению. В эксперименте наблюдалось увеличение амплитуды центральной компоненты относительно амплитуд ближайших соседних высокотемпературных компонент, рисунок 4.54. На рисунке 4.57 представлена центральная часть спектра ЭПР радикала CD_3 в Ne при различных температурах образца. Из рисунка хорошо видно, что центральный пик, $M_F = 0$, при понижении температуры быстро растет по амплитуде по отношению к соседним компонентам.

Спектр CHD_2 в D_2 и Ne при 4,2 К все еще близок к высокотемпературному дублету квинтетов. Вместе с тем для радикала в Ne распределение интенсивностей сверхтонких компонент отличается от биномиального, что следует из отношения амплитуды линии $M_F = -1$ к ам-

плитуде линии $M_F = -2$ равному 3. Так же, как и для CHD_2 в H_2 компонента $M_F = -2$ исчезает при 1.5 K, а другие две становятся равными по амплитуде.

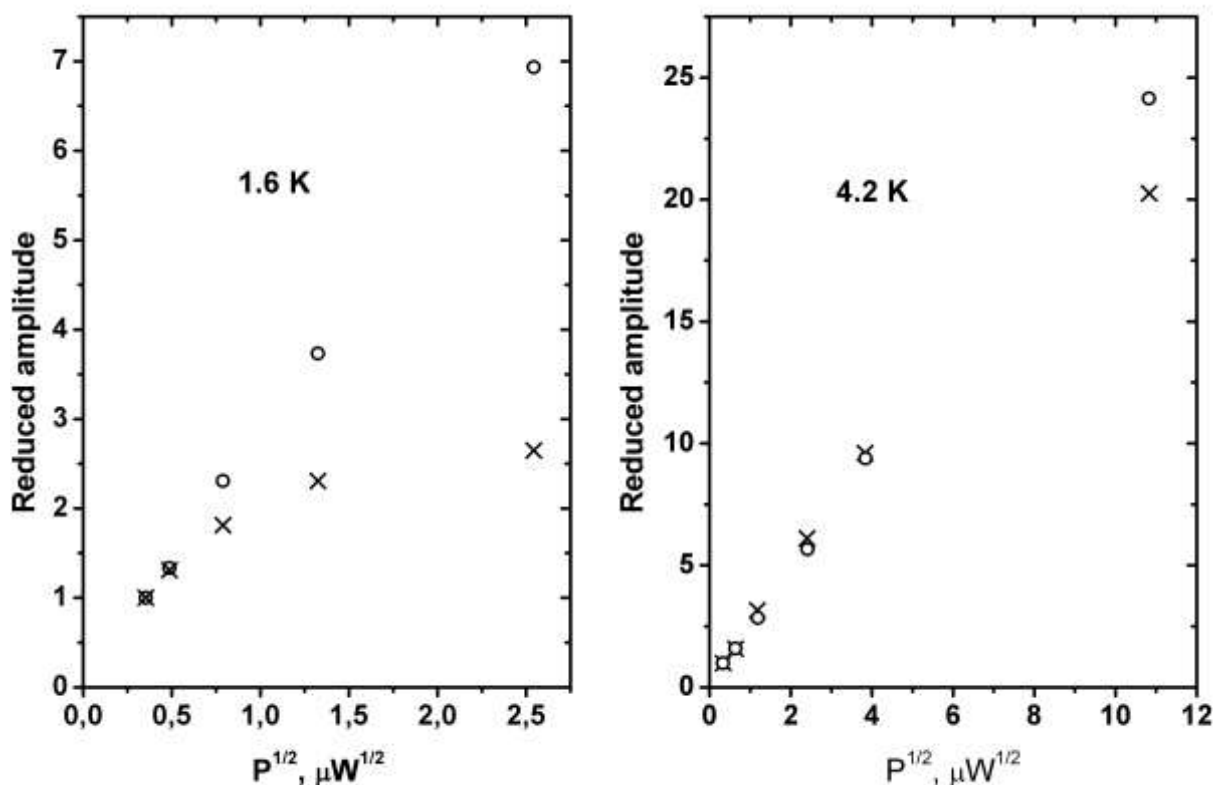


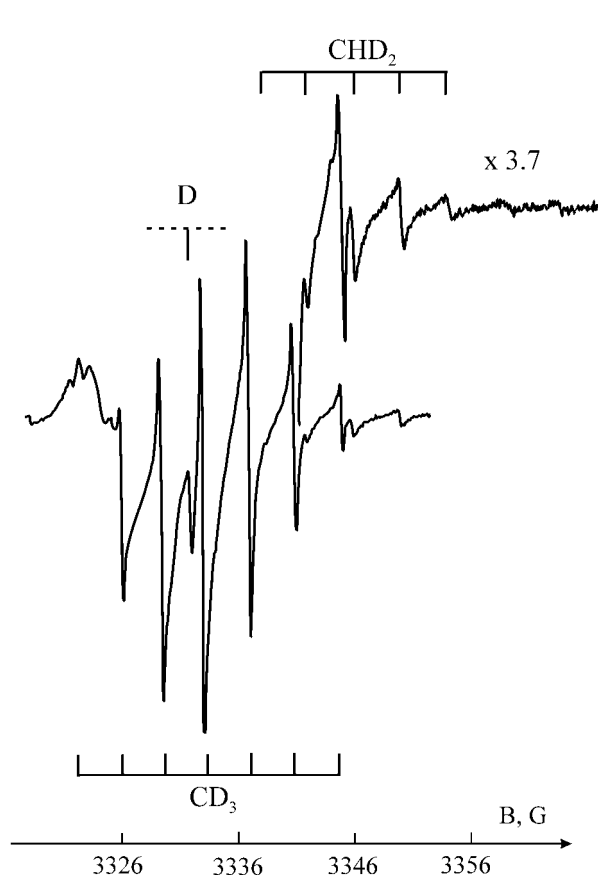
Рисунок 4.55. Амплитуды центральной, $M_F = 0$ (крестики), и соседних к ней, $M_F = \pm 1$ (кружки), сверхтонких компонент спектра ЭПР радикала CD_3 в твердом H_2 , отложенные в функции корня квадратного из микроволновой мощности. Для удобства сравнения амплитуды компонент положены равными при наименьшей мощности.

Т. е. происходит переход от суперпозиции высокотемпературного и низкотемпературного спектров к низкотемпературному дублету триплетов. Эта трансформация спектра хорошо коррелирует с температурной трансформацией формы спектра CD_3 в матрицах Ne и H_2 .

Какое-либо заключение относительно температурной зависимости формы спектра CHD_2 в твердом D_2 сделать оказалось невозможным ввиду недостаточного разрешения спектра в этой матрице. Также не удалось проследить трансформацию спектра CH_2D как в D_2 , так и в Ne , поскольку центральный триплет CH_2D неразличим на фоне наложенных на него интенсивных сверхтонких компонент радикала CD_3 . Спектр на рисунке 4.56 может быть сопоставлен со спектром CH_3 в Ne , полученным при 4,2 K в опыте с разрядом в смеси CH_4/Ne [A19].

Ранее Миязаки и соавторы [280] получили спектры ЭПР радикалов CD_3 в матрице твердого в нормального H_2 и пара- H_2 при 4,2 K. Образцы были получены фотолизом CD_3I (0,06 мол. %) в матрице H_2 при 4,2 K. Приведенные в работе спектры дают возможность оценить отноше-

ние амплитуды центральной сверхтонкой компоненты к амплитуде соседней компоненты со стороны низких полей.



Спектр ЭПР образца твердого Ne при 4,2 К с захваченными метильными радикалами. Отдельно представлена высокопольная часть спектра при большем усилении. $T_{dep} = 4,2$ К, время осаждения равно 1 часу, $f_{res} = 9353,43$ МГц.

Рисунок 4.56. Метильные радикалы в твердом Ne.

В нормальном водороде линии частично перекрываются за счет суперсверхтонкого взаимодействия. Для спектра ЭПР в этой матрице получаем отношение 2,35, а для пара- H_2 с гораздо лучшим разрешением линий – 2,57. Оба значения находятся в согласии с результатом нашей работы, 1,81 [A20] – рисунок 4.54.

В представленных экспериментах установлено наличие 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 . Этот эффект коррелирует с последовательным в этом ряду уменьшением отталкивательного взаимодействия радикала с матричным окружением. Таким образом, результаты опытов с дейтерированными метильными радикалами подтверждают вывод о том, что наибольшее влияние на вращательное движение радикала в матрице имеет именно отталкивательное взаимодействие метильного радикала с матричными частицами. Также подтверждается вывод о том, что полученные методом облучения в матрице радикалы, имеют бо/льшую свободу вращения за счет деформации матричной клетки при диссоциации исходной

молекулы. В работе Ямада и коллег [237] центральный сверхтонкий переход был в 4 раза уже других компонент мультиплета.

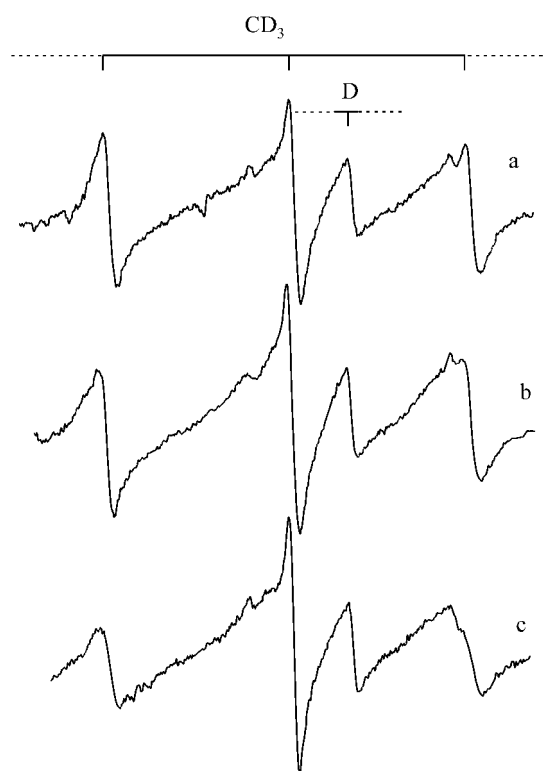


Рисунок 4.57. Центральная часть спектра ЭПР радикала CD_3 в твердом Ne, записанная при различных температурах образца: 4,2 К (a), 3,1 К (b), 1,5 К (c). $T_{\text{dep}} = 4,2$ К.

Если мы теперь пересчитаем отношение 105:1 для амплитуд центральной и крайней компонент септета CD_3 , измеренное в работе Ямады и др., к отношению интенсивностей (с учетом ширины линий) центральной и соседних компонент, то получим 12,5:6 при 4,1 К в матрице Ag в эксперименте Ямада и др. с CD_3 , образованными рентгеновским облучением. Это значение сравнимо с результатами наших экспериментов осаждением в других матрицах при 4,2 К: 12:6,5, в H_2 , 8:6, в D_2 , 7,5:5,4, в Ne. Вместе с тем отношение 13:6 ставит облученный Ag по свободе вращения радикала на уровень осажденного из газовой фазы H_2 в наших опытах. С этим же выводом относительно влияния облучения согласуется отмеченный выше результат Миязаки и др., который для фотолиза в матрице H_2 дает значение, несколько большее полученного нами в осажденной из газовой фазы матрице.

4.5. Детектирование свободных радикалов, образующихся в поверхностных реакциях, представляющих астрофизический интерес

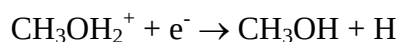
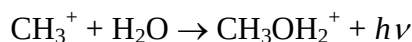
4.5.1. Введение

В составе межзвездных облаков, комет, планет солнечной системы обнаружено значительное количество органических веществ. В плотных межзвездных облаках существенно уменьшается интенсивность излучения звезд, что приводит к меньшему вкладу газофазных ионно-молекулярных реакций. Это означает, что в условиях холодного и темного межзвездного вещества возрастает роль химических реакций на поверхности космической пыли. Эти реакции в лабораторных условиях изучались и остаются объектом активных исследований многих научных групп. Среди применявшихся аналитических методов измерений отметим ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию, газовую хроматографию, ЯМР. Для создания химически активных частиц использовалось УФ-облучение и бомбардировка заряженными частицами аналогов космических льдов с захваченными примесями. Каждый из перечисленных методов измерения имеет как свои преимущества, так и ограничения. Некоторые из них обладают невысокой чувствительностью (ЯМР и ИК-спектроскопия), другие (масс-спектрометрия) не позволяют изучать продукты реакций в твердой фазе, *in situ*, и требуют термической десорбции, что может приводить к наблюдению продуктов реакций, отличных от получаемых в тех начальных реакциях, которые протекают в газовой фазе. Метод ЭПР, обладающий высокой чувствительностью и информативностью, позволяет изучать продукты низкотемпературных реакций и кинетику этих реакций в твердой фазе при различных температурах образца. Что очень важно, этот метод обладает уникальной чувствительностью именно к промежуточным продуктам химических реакций, характеризующимся наличием неспаренных электронных спинов. Тем не менее, ЭПР до сих пор, к сожалению, мало применялся в области лабораторных астрофизических исследований [281].

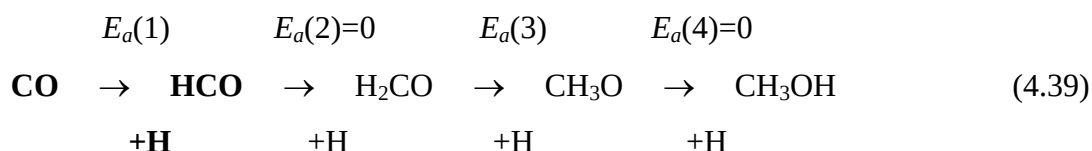
4.5.2. Реакции последовательного присоединения атомов водорода, протекающие на поверхности твердого СО

Моноксид углерода, СО, является наиболее распространенной молекулой в межзвездной среде [282] после молекулярного водорода, H_2 , и широко присутствует как в газовой, так и в твердой фазе. Эта молекула играет ключевую роль в синтезе многих органических веществ в космическом пространстве. В настоящее время в межпланетном пространстве обнаружено более 180 молекул, из которых около 50 содержат шесть и более атомов, являясь, таким образом, сложными структурами в соответствии с астрохимическими стандартами [2]. Большая часть из них имеют в составе атомы Н, С и О и могут рассматриваться, как сложные органические молекулы. Назовем для примера метанол (CH_3OH), формальдегид (H_2CO), муравьиную кислоту

(НСООН), метилформиат (метиловый эфир муравьиной кислоты, НСООСН_3), диметиловый эфир, ацетон ($\text{СН}_3\text{СОСН}_3$), этиленгликоль ($\text{СН}_2(\text{ОН})\text{СНО}$) [283]. Сложность состава этих молекул, их взаимная относительная распространенность и в целом неожиданно большая концентрация в межзвездном пространстве поднимают вопросы об источнике и механизме их образования. Относительно недавно было показано, что считавшиеся наиболее вероятным источником этих молекул ионно-молекулярные реакции, протекающие в газовой фазе, оказываются значительно менее эффективными [283], чем предполагалось ранее [284, 285]. В этом случае особое значение имеют реакции, протекающие на поверхности космических пылинок, которые и могли бы в значительной степени объяснить наблюдаемые распространенности органических молекул в межзвездном пространстве. Согласно развитым в настоящее время моделям, исключительно важную роль в образовании сложных органических соединений играют метанол, $\text{СН}_3\text{ОН}$, и аммиак, NH_3 , которые относятся к наиболее распространенным молекулам в межзвездном пространстве. Так метанол обнаружен в темных молекулярных облаках, в составе протозвезд малой массы, в комах комет, в биполярных истечениях, в областях формирования массивных звезд [286]. Были предложены различные модели для объяснения распространенности метанола в космическом пространстве. В частности, предполагалось образование метанола в газовой фазе за счет реакции радиационного присоединения с последующей реакцией диссоциативной рекомбинации:



Однако скорости этих реакций оказались на три порядка меньше требуемых для объяснения наблюдаемых концентраций метанола [287]. Поэтому образование метанола в первую очередь связывают с протеканием четырехступенчатой низкотемпературной поверхностной реакции последовательного присоединения атомов водорода к молекулам монооксида углерода, СО [288].



ИК-спектроскопию НСО впервые выполнили Эвинг и соавторы [289]. Радикалы были получены фотолизом светом ртутной лампы при 20 К твердого СО с захваченными примесными молекулами HI , DI , HBr , DBr . Опыты Миллиган и Джейкокс, в которых ртутной лампой среднего давления облучались образцы $\text{Ar}:\text{CO}:\text{HI}$ и $\text{Ar}:\text{CO}:\text{H}_2\text{S}$ при 14 и 20 К, не привели к обнаружению НСО [290], хотя в таких же условиях была получена реакция H -атомов с молекулами O_2 и обра-

зованием HO_2 [291]. С использованием водородной лампы и примесных молекул HCl , H_2O и CH_4 , те же авторы зарегистрировали спектры HCO и DCO в Ag при 14 К [292]. Неудача первого эксперимента объяснялась тем, что атомы водорода, полученные диссоциацией, быстро теряли свою энергию, перемещаясь в матрице, в результате чего их энергия оказывалась недостаточной для преодоления активационного барьера реакции присоединения к CO [290, 292]. Ван-Дзендорн и соавторы [293] исследовали спектры поглощения в видимой области радикалов HCO , стабилизированных в матрицах Ag , Kt , Xe , CH_4 , CO , N_2 . Избыток матричного газа, содержащий в качестве примесей CO и CH_4 , осаждался на подложку при 10 К. Во время осаждения смесь облучалась УФ-излучением микроволнового разряда водородной лампы. Кроме спектра HCO авторы в матрицах Ag и Kt обнаружили линии поглощения на 905 см^{-1} и 853 см^{-1} , которые они отнесли захваченным в матрицах атомам водорода. При повышении температуры образца от 10 до 15 К эти линии уменьшались по интенсивности, а спектр HCO увеличивался. Основываясь на этом наблюдении, авторы предположили, что мигрирующие в матрице при повышении температуры атомы водорода вступают в реакцию с CO . Свой результат они рассматривали, как экспериментальное обоснование протекания реакции гидрогенизации монооксида углерода на поверхности межзвёздной пыли при низких температурах с образованием формильных радикалов. Однако, авторы вынуждены были признать, что отнесение двух отмеченных линий к спектру атомарного водорода, является дискуссионным, поскольку в работе Миллиган и Джейкокс [294] эти же линии были отнесены комплексам Ag_nH^+ и Kt_nH^+ . Этот вывод подтвердили Вит и соавторы [295], идентифицировавшие линию на 854 см^{-1} , как принадлежащую ионам Kt_nH^+ в твердом криптоне. Авторы также сообщали о наблюдении ионов Ag_nD^+ . Возвращаясь к опыту Ван-Дзендорна и соавторов отметим, что в работе сообщается о наблюдении предположительных линий атомов водорода только в матрицах Ag и Kt . Это обстоятельство в статье никак не обсуждается. Вместе с тем захваченные атомы водорода, очевидно, должны были наблюдаться и в других исследованных матрицах: Xe , CH_4 , N_2 . Ссылка авторов на низкотемпературность диапазона термического отжига линий 905 см^{-1} и 853 см^{-1} – от 10 до 15 К, не представляется решающим доводом. Действительно, Кунтту и Сиитула [296] обнаружили фотогенерированные комплексы Ar_2H^+ , Kt_2H^+ , Xe_2H^+ , а также их дейтерированные аналоги в матрицах Ag , Kt , Xe , и установили, что термический отжиг этих ионов происходит уже при 12 К. Признанием Ван-Дзендорном и др. спорности идентификации линий 905 см^{-1} и 853 см^{-1} является их замечание о возможности решения проблемы в будущем одновременным наблюдением ИК и ЭПР спектров в матрицах Ag и Kt с захваченными атомами водорода.

Возможно, что реакцию термализованных атомов H и D с CO в матрицах CH_4 и CD_4 наблюдали методом ЭПР Бхатачария и др. [36]. В эксперименте исследователи подвергали фотолизу при 5 К образцы твердого CH_4 , содержащего 0,01 М HI и 1 мол % CO , а также твердый

CD₄ с таким же количеством HI и неустановленной концентрацией CO. Производился также радиолиз твердого CD₄. Отмечается, что после облучения наблюдались сигналы HCO и DCO, которые вырастали в несколько раз (“grew several fold”) после того, как образец был отогрет до температуры начала распада ансамбля H-атомов, т. е. начала их диффузии, и затем снова охлажден до 7 К. В результате в статье сделан вывод о том, что полученные результаты демонстрируют протекание реакции $H + CO \rightarrow HCO$ при температурах ниже 20 К с участием термализованных атомов водорода. К сожалению, авторы в работе не приводят сравнение исходных, т. е. до отжига H-атомов, спектров HCO (DCO) и спектров после отжига. Также неясно, идет ли речь о «возрастании в несколько раз» амплитуды линий при неизменной их форме или интенсивности, оцененной двойным интегрированием спектра. Поэтому не исключено то обстоятельство, что увеличение спектра в несколько раз может быть кажущимся и связанным с изменением формы линий.

В работе Адриана и соавторов [297] исследовались спектры ЭПР образца твердого быстросконденсированного метана с захваченными примесными молекулами CO (1 %) и HI (0,1 %), облученного светом ртутной лампы высокого давления при 10 К. В работе отмечается, что после облучения получен был интенсивный спектр атомарного водорода и слабые спектры HCO и CH₃. Очевидно, что формильные радикалы получены в реакции быстрых атомов H, образовавшихся при диссоциации молекулы HI, с CO. Анализ спектра H атомов показал, что атомы водорода стабилизированы в октаэдрическом положении внедрения матрицы твердого метана. В статье указано, что после нагрева до 20 К спектр атомарного водорода практически исчез и значительно вырос интенсивный изотропный спектр HCO. Такая трансформация спектра интерпретирована авторами, как протекание реакции $H + CO \rightarrow HCO$. Однако, как и в работе Бхатачариа и др., Адриан и соавторы не привели исходные, т. е. полученные до разогрева матрицы, спектры ЭПР формильных радикалов HCO. Эти спектры вполне могли быть анизотропными вследствие быстрой конденсации матрицы и ее неравновесной структуры (доказывается, например, нашими исследованиями по атомарному водороду в быстросконденсированном Kr), что требует осторожности в сравнении интенсивностей при изменении формы спектра. Что касается анизотропии спектров HCO, то она наблюдалась не только в твердом CO [298], но и в смеси Ar:CO (79:20) [299].

Следует также подчеркнуть то обстоятельство, что не только в работе Адриана с коллегами, но и в экспериментах Бхатачариа и соавторов речь идет о предположительной реакции междоузельных атомов водорода. Действительно, различными группами исследователей доказано, что замещающие атомы водорода стабильны вплоть до температуры сублимации матрицы в отличие от примесных атомов водорода в положениях внедрения, диффузия которых начинается при гораздо более низких температурах [92, 105, 300]. Находясь в тесной матричной клет-

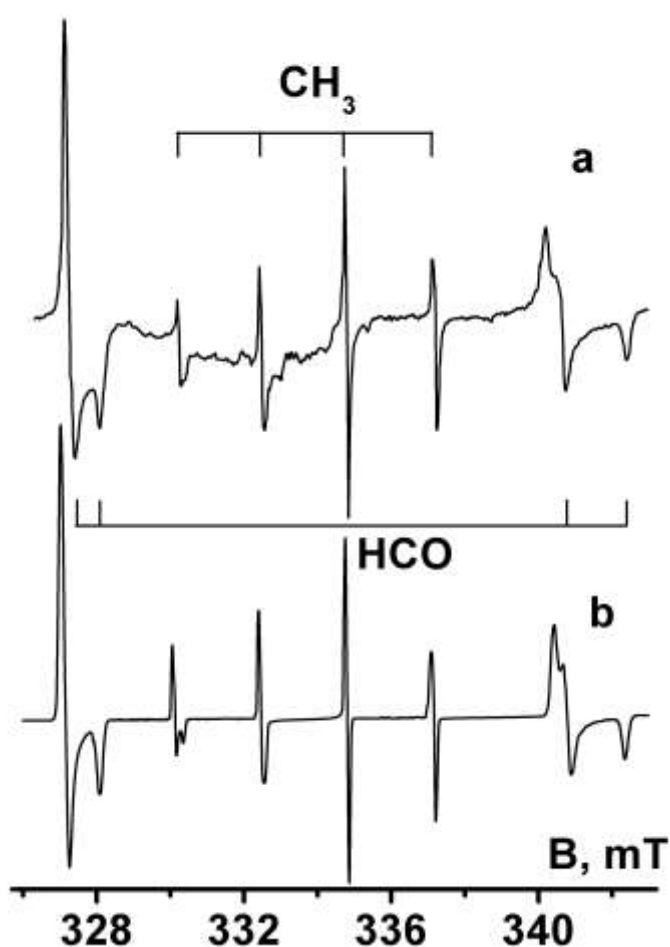
ке, междоузельные, хотя и термализованные, атомы обладают большой энергией нулевых колебаний, что подтверждается невозможностью стабилизации атомов в междоузельных положениях осаждением из газовой фазы холодного разряда. Таким образом, речь может идти о реакции с участием достаточно энергичных стабилизированных атомов.

Другие исследования, проведенные в низкотемпературных матрицах [298, 299, 301, 302], показывали возможность образования НСО только в реакции монооксида углерода с быстрыми атомами водорода. Квантовохимические вычисления [303 - 307] дают расчетную величину активационного барьера $E_a(1)$ для газофазной реакции в диапазоне 15-21 кДж/моль. Измеренное методом Лайман- α абсорбционной фотометрии значение энергии активации для реакции гидратации СО в газовой фазе составило $8,3 \pm 2$ кДж/моль в диапазоне температур 298-373 К [308]. Ввиду столь значительного активационного барьера классическая надбарьерная реакция присоединения водорода оказывается практически невозможной при температурах 5 – 20 К. Вместе с тем в экспериментах Хираока и др. [309, 310] методом температурно-программируемой масс-спектрометрии были обнаружены продукты реакций такие, как НСНО, СН₃ОН, СН₄, после обработки при 12 К поверхности твердого СО потоком медленных атомов Н из разряда в газообразном водороде на постоянном токе. Эти результаты стимулировали серию исследований, представленных позже, в которых также обнаружены как протонированные, так и дейтерированные молекулы формальдегида и метанола [3, 4, 82, 83, 288, 311 - 317].

Возможное образование сложных органических молекул за счет реакций на поверхности пылевых зерен атомарного углерода изучалось в опытах по совместному осаждению в нанокapлях Не атомов С с наиболее распространенными в межзвездной среде молекулами Н₂, Н₂О и СО [318]. В инфракрасных спектрах поглощения обнаружены интенсивные полосы, соответствующие группам =СН_x. Предложена цепочка реакций образования сложных углеводородов, начальным этапом которой является безбарьерная реакция соединения атома углерода и молекулы водорода, $\text{H}_2 + \text{C} \rightarrow \text{HCN}$, и предположительно последующее безбарьерное присоединение монооксида углерода, $\text{HCN} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$.

Метод ЭПР дает преимущество в наблюдении промежуточных радикальных продуктов цепочки реакций гидрогенизации монооксида углерода. В наших экспериментах [A16] на подложку при 1,3-4,2 К подавались одновременно два потока из газовой фазы: смесь Н/Н₂, полученная в разрядной трубке, и молекулярный СО, пропускаемый в обход разряда. Время осаждения образца – около 30 минут. Газовые потоки охлаждались парами жидкого азота, и оценочная температура атомов и молекул в газовой фазе перед осаждением составляла 80-100 К. Поток СО по матричному каналу примерно на порядок превышал поток водорода через разрядный канал. В результате были зарегистрированы спектры ЭПР [A16], один из которых представлен на рисунке 4.58а. Спектр НСО является дублетом с расстоянием между сверхтонкими компонен-

тами 140 Гс и $g = 2,00$. Спектр CH_3 – квартет с $g = 2,00$ и средним расстоянием между соседними сверхтонкими компонентами 23,5 Гс. Спектры ЭПР формильного и метильного радикалов были смоделированы (WINEPR SimFonia, Version 1.25, для спектров в этом параграфе) с использованием следующих компоненты A- и g -тензоров: для HCO , $A_{xx} = 132,89$ Гс, $A_{yy} = 136,32$ Гс, $A_{zz} = 142,11$ Гс, $A_{yz} = 5,79$ Гс, $g_x = 2,0011$, $g_y = 1,9997$, $g_z = 1,9930$, ширина индивидуальной линии гауссовой формы равна 1,6 Гс (см. также работу Адриана и др. [298]); для CH_3 , $A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp} = 23,50$ Гс, $A_{zz} = A_{\parallel} = 22,20$ Гс, $g_x = g_y = g_{\perp} = 2,0026$, $g_z = g_{\parallel} = 2,0022$, принята индивидуальная линия гауссовой формы шириной 0,75 Гс.



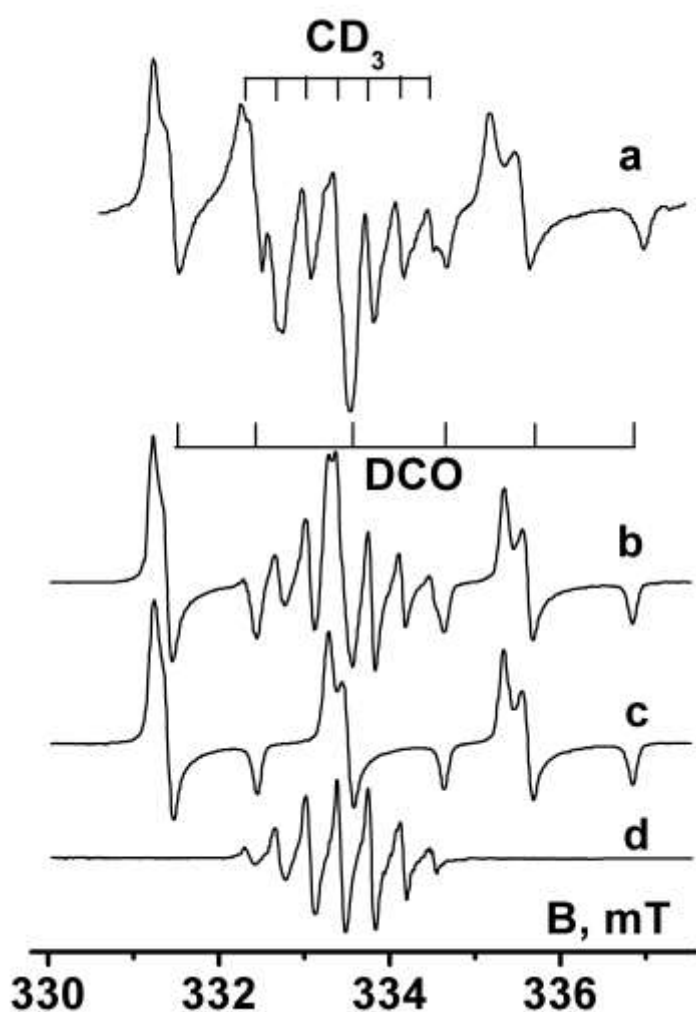
а) Спектр ЭПР радикалов HCO и CH_3 , образованных в последовательности поверхностных реакций присоединения атомов Н к молекулам CO , протекающим в твердом монооксиде углерода при 4.2 К. Резонансная частота ЭПР: $f_{\text{res}} = 9353,04$ МГц. б) смоделированный спектр ЭПР радикалов HCO и CH_3 в твердом CO ; $f_{\text{res}} = 9353,04$ МГц.

Рисунок 4.58. Спектры ЭПР радикалов HCO и CH_3 в твердом CO .

Оценка, выполненная по смоделированному спектру, рисунок 4.58б, дает концентрацию радикалов CH_3 на уровне 2% концентрации формильных радикалов, HCO .

Нами была также проведена низкотемпературная реакция поверхностной гидрогенизации молекул CO атомами дейтерия, D. Результирующий спектр представлен на рисунке 4.59.

Расчетные спектры смоделированы при следующих параметрах A- и g-тензоров: для DCO, $A_{xx} = 20,45$ Гс, $A_{yy} = 20,97$ Гс, $A_{zz} = 21,86$ Гс, $A_{yz} = 0,89$ Гс, $g_x = 2,0033$, $g_y = 2,0019$, $g_z = 1,9952$, ширина индивидуальной линии равна 0,9 Гс, форма линии является сверткой 1:1 гауссовой и лоренцевой линий (см. также работу Адриана и др. [298]); для CD_3 , $A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp} = 3,62$ Гс, $A_{zz} = A_{\parallel} = 3,42$ Гс, $g_x = g_y = g_{\perp} = 2,0026$, $g_z = g_{\parallel} = 2,0022$, принята индивидуальная линия лоренцевой формы шириной 0,75 Гс (см. работу Торияма и соавторов [35]).



а) Спектр ЭПР радикалов DCO и CD_3 , образованных в результате реакции присоединения атомов D на поверхности твердого CO при 4,2 К; $f_{res} = 9345,66$ МГц. б) Смоделированный спектр ЭПР, являющийся суперпозицией спектров радикалов DCO и CD_3 , захваченных в твердом CO. в) Смоделированный спектр ЭПР радикалов DCO в твердом CO, дающий вклад в результирующий спектр б). г) Спектр ЭПР радикалов CD_3 , наложенный на компоненты DCO на спектре б). Резонансная частота принята равной, $f_{res} = 9345,7$ МГц.

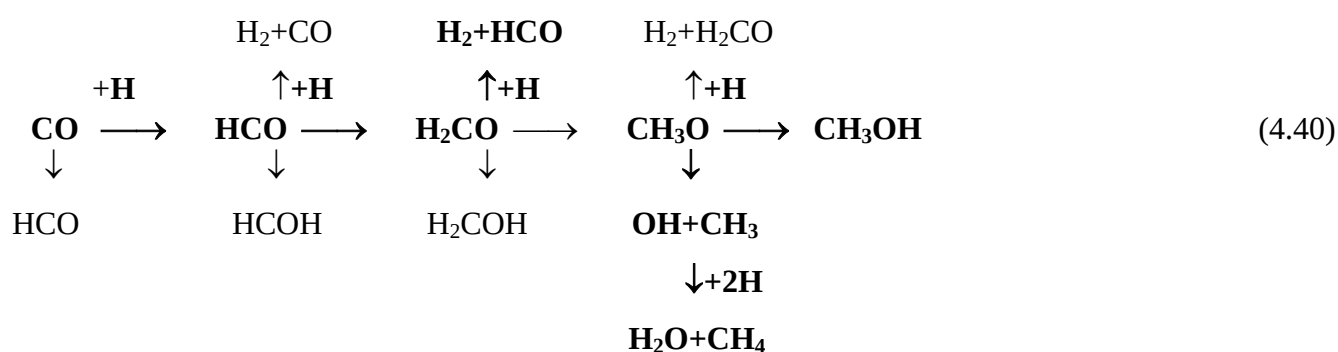
Рисунок 4.59. Спектры ЭПР радикалов DCO и CD_3 в твердом CO.

Оценка, выполненная по смоделированному спектру, рисунок 4.59б, дает концентрацию радикалов CD_3 на уровне 1% концентрации формильных радикалов, DCO. Полученные спектры протонированных и дейтерированных радикалов стабильны в течение нескольких (до восьми) часов наблюдения.

Для исключения возможного влияния примесей в водородном разряде на результаты эксперимента, молекулярные водород и дейтерий очищались натеканием в вакуум через нагрет-

тую палладиевую трубку. Перед каждым экспериментом до заливки в криостат гелия разрядная трубка очищалась от возможных адсорбированных газов водородным разрядом в течение не менее 10 минут. Дополнительный контроль был проведен тестовым экспериментом, в котором к подложке при 4,2 К подавался газовый поток Н/Н₂ из разрядной трубки, а в обход разряда – газообразный Кг. Были зарегистрированы спектры ЭПР атомарного водорода, при этом спектры НСО и СН₃ отсутствовали.

Образование радикалов СН₃ в наших экспериментах свидетельствует о продолжении цепочки реакций (4.39) на поверхности твердого СО далее вслед за первым этапом – гидрогенизацией монооксида углерода. В работе Вуна [304] приводится следующее дерево низкотемпературных реакций:



Доминантная роль принадлежит центральной цепочке реакций (4.40) последовательного присоединения атомов водорода с выходом формальдегида и метанола. Приведены также альтернативные реакции присоединения, нижняя цепочка, и отрыва, верхняя цепочка атомов водорода. Показана и реакция фрагментации CH₃O на CH₃ и OH с дальнейшей гидрогенизацией и образованием метана и воды. Наиболее вероятные промежуточные результаты и продукты реакций выделены жирным шрифтом. Вторая реакция в основной цепочке с образованием формальдегида является экзотермической и безбарьерной, в отличие от образования HCON, идущего с преодолением барьера. Образование H₂CON в третьей реакции основной цепочки сопровождается чуть бо́льшим выделением теплоты по сравнению с образованием CH₃O, однако она имеет барьер на 10 ккал/моль больше, чем путь в основной цепочке и поэтому заметно менее вероятна. Все реакции отрыва атомарного водорода являются барьерными и поэтому практически неосуществимы, ввиду конкурирующих безбарьерных радикал-радикальных реакций образования H₂CO и CH₃OH. Поскольку образование метоксильного, CH₃O, радикала идет с преодолением барьера, то эта реакция конкурирует с реакцией отрыва атомарного водорода с образованием формильного радикала. Газофазная реакция образования метоксильного радикала имеет расчётный барьер (без учета туннельного эффекта) около 4.9 ккал/моль [304] или 2100 К [283], что сравнимо с расчётным барьером образования формильного радикала при присоединении Н к

СО. Вместе с тем этот барьер становится ниже на поверхности твердого тела. Так Фаш и соавторы [3], опираясь на свои экспериментальные результаты, приводят следующие величины барьеров при температуре образца 12 К для образования формильного и метоксильного радикалов в реакциях $\text{CO} + \text{H}$ и $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}$, соответственно: 390 К и 415 К, что примерно в пять раз меньше барьеров газофазных реакций. Эти оценки являются не прямым измерением, а результатом моделирования по методу Монте Карло временной зависимости выхода стабильных продуктов реакций, H_2CO , CH_3OH , и остаточного количества непрореагировавшего монооксида углерода с учетом не только барьеров реакций, но также механизмов адсорбции, десорбции, диффузии вдоль поверхности СО и проникновения вглубь этой поверхности радикальных и стабильных частиц.

Схема реакций, в основном совпадающая с последовательностью (4.40) была также предложена Хираока и соавторами [310]. Присоединение атомарного водорода, H , к метоксильному радикалу, CH_3O , является экзотермической реакцией с выделением достаточного количества энергии для разрыва $\text{C}-\text{O}$ связи метанола с образованием радикалов CH_3 и OH [304, 318, 319]. Так, стандартная теплота образования составляет [10] минус 435 кДж/моль в реакции $\text{H} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ и минус 393 кДж/моль в реакции $\text{H} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$. Малая относительная концентрация радикала CH_3 (CD_3) в сравнении с HCO (DCO) предположительно означает, что в наших экспериментах при температуре подложки 4,2 К и ниже и при оценочном потоке атомарного водорода к подложке менее 0,1 от потока СО цепочка реакций (4.56) тормозится после образования формальдегида, H_2CO , в быстропротекающей безбарьерной радикал-радикальной реакции $\text{H} + \text{HCO} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$. Такое ограничение может быть связано как с недостаточным количеством атомов водорода, так и с ограничением их подвижности вследствие захвата в матрице. В таком случае следовало бы ожидать и значительно меньшей концентрации CH_3OH по сравнению с концентрацией H_2CO , т. е. малое отношение $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{H}_2\text{CO}]$. Этот вывод подтверждается в исследованиях Ватанабе [312] и соавторов и Фаша и соавторов [3]. Обе группы обрабатывали поверхность твердого СО потоком атомарного водорода и наблюдали только стабильные продукты реакций вследствие очень небольшого количества радикалов из-за быстрого их исчезновения в безбарьерных реакциях [312]. Было установлено, что при малой дозе Н-атомов (малые поток и/или время экспозиции) отношение концентраций $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{H}_2\text{CO}]$ оказывается много меньшим 1. Так из рисунка 5 работы Ватанабе и других [312] оцениваем отношение формальдегид/метанол, которое оказывается равным примерно 13 при дозе атомарного водорода около 0,1 количества СО в пленке образца и температуре образца 10 К. Это отношение быстро увеличивается при уменьшении дозы Н-атомов. Фаш и соавторы проводили исследование образцов в диапазоне температур 12-20 К. Они обнаружили, что понижение температуры способствует уменьшению отношения $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{H}_2\text{CO}]$, т. е. сдвигу цепочки реакций к ее нача-

лу – образованию формальдегида. С представленными нами результатами по относительным концентрациям радикалов согласуются данные работы Пирим и коллег [83]. Обработывая поверхность твердого СО при 10 К атомарным водородом, авторы обнаружили образование H_2CO и CH_3OH при отсутствии радикалов HCO и CH_3O , что совпадает с результатами Ватанабе и др. и Фаш и др. Интересно, что продукты реакций, в том числе и стабильные, отсутствовали при обработке поверхности СО при 3 К. Авторы отнесли этот эффект образованию пленки H_2 на поверхности СО, оказывавшей экранирующий эффект для гидрогенизации монооксида углерода. Другой экспериментальный способ проведения реакций заключался в одновременной конденсации потоков H/H_2 и СО на холодной подложке, т. е. воспроизводилась схема нашего эксперимента. При температуре подложки 10 К были зарегистрированы спектры слабой интенсивности радикала HCO и более интенсивные спектры H_2CO и CH_3OH . Также наблюдались и не идентифицированные спектры. При температуре подложки 3 К в этих опытах по совместной конденсации обнаружены только спектры HCO и H_2CO (слабее по интенсивности, чем HCO). При этом не наблюдались сигналы H_3CO и CH_3OH . Таким образом, в экспериментах Пирим и коллег по соконденсации подтверждено то, что при низкой температуре подложки цепочка реакций в значительной мере ограничена стадией формирования формальдегида.

Пирим и соавторы отметили, что отсутствие H_3CO и CH_3OH в опытах при соконденсации на поверхность при 3 К, «легко объясняется» образованием микрокристаллов твердого молекулярного водорода, в которых изолируются молекулы HCO и H_2CO , экранированные, таким образом, от реакции с атомарным водородом. Однако, описанные выше наши эксперименты по ЭПР не позволяют сделать такой вывод. Действительно, в матрице H_2 спектр ЭПР должен существенно отличаться как по матричным сдвигам параметров, так и по форме от спектра в СО. Так, например, в твердом CH_4 спектр HCO изотропный [297], а в матрице СО и в твердой смеси $\text{Ar}:\text{CO}$ [299] с преимущественным содержанием Ar (4:1) – анизотропный. Как наши исследования по матрично-изолированным радикалам, так и данные литературы позволяют утверждать, что в твердом H_2 спектр ЭПР HCO должен обладать малыми матричными сдвигами и быть изотропным. Т. е. существование микрокристаллов твердого водорода в матрице СО, в которых захвачены формильные радикалы, должно было бы надежно проявиться в спектрах ЭПР.

Существенным является в нашей работе наблюдение метильного радикала, CH_3 (CD_3). Метильный радикал задействован в низкотемпературном синтезе целой субгруппы углеводов, включая ацетальдегид, CH_3CHO , ацетонитрил, CH_3CN , метан, CH_4 [318], и гораздо более сложных молекул [283]. Наблюдение нами метильного радикала свидетельствует о возможности продолжения цепочки реакций присоединения H -атомов вплоть до образования метанола даже при температуре подложки 4,2 К при соконденсации потоков газообразных СО и смеси H/H_2 . При этом цепочка реакций смещена к началу, о чем может свидетельствовать отношение

концентраций метильного и формильного радикала величиной около 1-2%. К выводу о таком смещении пришла также группа под руководством Пирим [83, 316], изучавшая ИК Фурье-спектры при соконденсации на подложке при 3 К пучка СО и смеси Н/Н₂. Обнаружено, что отношение концентраций [Н₂СО]/[НСО] достигает в максимуме 0,14, а метанол не наблюдается. В наших экспериментах важная информация о протекании реакций может быть получена из обнаружения спектра ЭПР метоксильного радикала СН₃О. Однако, ожидаемая амплитуда этого спектра значительно меньше амплитуды спектра СН₃ в силу большой анизотропии *g*-тензора радикала, стабилизированного в матрицах [320].

В обзоре, посвященном лабораторным исследованиям астрохимических реакций на пылевых зернах, Филлион и соавторы [1] делают обобщающий вывод о том, что плотности радикалов в работах по соконденсации сильно зависят как от температуры образца, так и от концентрации Н атомов, что свидетельствует о различии протекания «поверхностных» реакций при обработке поверхности отвердевшего газа атомарным водородом и «объемных» реакций при соконденсации газовых потоков. Также в ряде работ, например [316, 321], указывается на чувствительность протекания реакций к морфологии льдов. Однако этот аспект астрохимии на поверхности пылевых зерен фактически не исследован до сих пор.

4.5.3. Низкотемпературные реакции в твердом метане

Метан, СН₄, и этан, С₂Н₆, обнаружены в кометах, атмосферах планет солнечной системы, в составе межзвездных льдов. Типичное содержание метана в межзвездном пространстве оценивается диапазоном от 1 до 5 % относительно Н₂О [322 - 324], в зависимости от объекта наблюдения, и вплоть до наибольшего значения 13-17% [324]. Обнаружение насыщенных углеводородов, адсорбированных на поверхности пылевых зерен или находящихся в газовой фазе, является надежным доказательством того, что реакции на поверхности зерен играют важную роль в химической эволюции межзвездного пространства.

Для объяснения большого (> 0,5) отношения количеств этана и метана, [С₂Н₆]/[СН₄], в кометах [8, 9] был предложен механизм конверсии СН₄ в С₂Н₆ в присутствии Н₂О через образование С₂Н₆ на поверхности зерен льда, составляющих мантию исходных облаков. Показано, что конверсия метана в этан может происходить путем фотолиза богатых метаном льдов [325 - 328], путем реакции присоединения атомарного водорода к сконденсированному из газовой фазы С₂Н₄ [329] и С₂Н₂ [81] или за счет бомбардировки быстрыми заряженными частицами льда метана [324, 331, 332, 333, 334]. Одним из промежуточных продуктов являются этильные радикалы, С₂Н₅, неподвижные при температурах около 10 К, являющихся типичными температурами на поверхности зерен в темных облаках. Этильные радикалы становятся подвижными при разогреве льда СН₄ и вступают в радикал-радикальные реакции, приводящие к образованию более сложных С₃- и С₄-углеводородов [281].

На рисунке 4.60 представлен спектр ЭПР, полученный конденсацией в течение 30 минут на поверхность при 4,2 К газового потока из разрядной трубки, через которую по центральному каналу подавался поток метана, CH_4 [A16]. При этом матричный канал был перекрыт. Поток по разрядному каналу был сведен к минимуму, при котором еще было возможно поддерживать разряд.

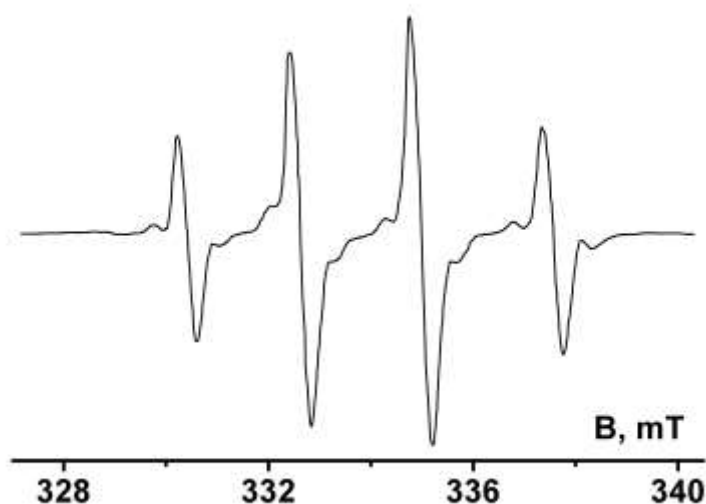


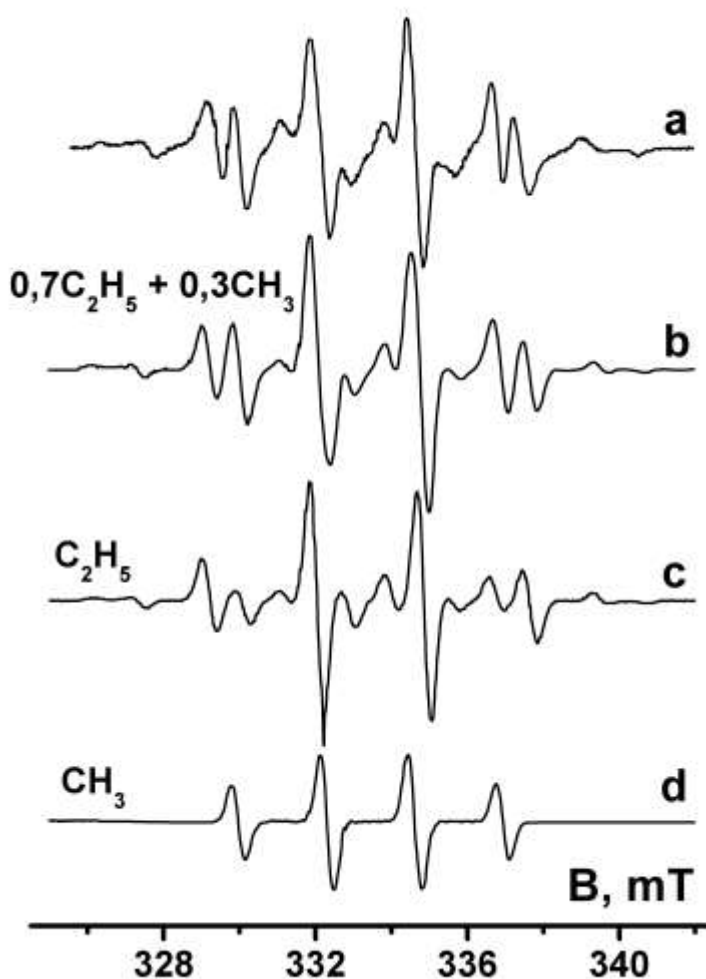
Рисунок 4.60. Спектры ЭПР радикалов CH_3 , захваченных при 4,2 К в матрице CH_4 при условии малого газового потока, подаваемого через разряд и отсутствии потока по матричному каналу. $f_{\text{res}} = 9355,22$ МГц.

Из рисунка следует, что наблюдается только характерный четырехкомпонентный спектр радикала CH_3 в матрице CH_4 . Характерной особенностью описываемых экспериментов является также то, что в них не обнаруживаются спектры ЭПР атомов водорода.

В серии других экспериментов 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. Спектр ЭПР после 30 минут осаждения представлен на рисунке 4.61. Этот спектр отличается от предыдущего и в значительной степени совпадает с результатами для этильных радикалов, полученными ранее [35, 335]. Экспериментальный спектр, рисунок 4.61а был нами смоделирован, рисунок 4.61 б, в предположении суперпозиции спектров этильного и метильного радикалов при соотношении интенсивностей 7:3. Спектры на рисунках 4.61с и 4.61d радикалов C_2H_5 и CH_3 смоделированы при следующих параметрах спин-гамильтониана: для C_2H_5 , $A_{zz} = A_{//} = 29,00$ Гс, $A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp} = 18,4$ Гс, для α -протонов, и $A_{//} = 29,2$ Гс, $A_{\perp} = 27,4$ Гс, для β -протонов, $g = 2,00232$; для CH_3 , $A = 23,0$ Гс, $g = 2,00214$ (изотропный спектр). Принята индивидуальная линия

гауссовой формы шириной 3,5 Гс (см. также [35]). В этих экспериментах наблюдение спектра C_2H_5 сопровождалось появлением спектра атомарного водорода.

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 отсутствию потока по матричному каналу. Слабые линии C_2H_5 наблюдаются уже при температуре подложки 3,7 К и становятся еще интенсивнее при дальнейшем уменьшении температуры подложки при осаждении.



а) Экспериментальный спектр: суперпозиция спектров ЭПР радикалов CH_3 и C_2H_5 . Этильные радикалы образованы в реакции между продуктами газового разряда, сконденсированными в твердом CH_4 .

б) Смоделированный спектр ЭПР, соответствующий экспериментальному. Наилучшее соответствие при отношении интенсивностей C_2H_5 к CH_3 , равном 7:3.

с) Смоделированный спектр радикалов C_2H_5 в твердом CH_4 .

д). Смоделированный спектр радикалов CH_3 в твердом CH_4 .

$f_{res} = 9348,7$ МГц. Параметры, использованные при моделировании, приведены в тексте.

Рисунок 4.61. Спектры ЭПР радикалов CH_3 и C_2H_5 , захваченных при 4,2 К в матрице CH_4 при использовании газовых потоков по двум каналам.

При $T_{dep} = 1,5$ К спектры практически такие же, как и на рисунке 4.61а. 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.

Радикалы CH_3 , обнаруживаемые в наших экспериментах, захвачены из газовой фазы и не являются полученными путем фотолиза метана светом газового разряда. Очевидно, что интенсивность светового потока ВУФ-излучения, поступающего через отверстие газоразрядной трубки диаметром 0,5 мм недостаточна для образования наблюдаемого количества продуктов фотолиза. Этот вывод также подтверждается наблюдаемым спектром атомарного водорода, соответствующим замещающему положению атомов в решетке CH_4 , а не октаэдрическому положению, реализующемуся при фотолизе в твердом метане [297].

Газовый разряд в метане, поддерживаемый при комнатной и выше температуре, состоит в основном из непродиссоциировавших молекул CH_4 , а также радикалов CH_3 , H , и молекул H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 . Вклад трехуглеродных молекул незначителен. Масс-спектрометрический анализ продуктов газового разряда в метане представлен в ряде работ [336 - 342]. Анализ экспериментальных данных и теоретические модели показали, что вклад ионной компоненты весьма незначителен – несколько процентов от состава газовой смеси [341], что предположительно связано с тем, что для ионизации углеводородных молекул пороговая энергия электрона при столкновении с молекулой больше, чем для диссоциации этих молекул [342]. Несмотря на огромную проделанную работу, многое в химии газового разряда в метане остается не выясненным до сих пор. Тем не менее, в литературе считается установленным, что начало цепочки реакций, приводящих к потере метана в разряде, связано с диссоциацией электронным ударом:



В эксперименте обнаруживается большая концентрация радикалов CH_3 при очень малой концентрации радикалов CH_2 и CH [342]. Различие в концентрациях составляет, например, два порядка при сопоставлении $[\text{CH}_3]$ и $[\text{CH}_2]$ в радиочастотном разряде при давлении 10 мТорр и мощности 10 Вт [337]. Общепринято также понимание того, что коэффициент прилипания для радикалов CH_x ($0 \leq x \leq 3$) увеличивается с уменьшением x и достигает 1 при $x = 0$ (коэффициент прилипания для атомов углерода равен 1) [338]. Именно различию в коэффициентах прилипания относят большинство авторов сильное отличие в концентрациях радикалов CH_x в разряде. Для коэффициента прилипания CH_3 на различных поверхностях при комнатных температурах и выше оценки в основном дают значение порядка менее 10^{-3} [338, 343]. Вместе с тем следует отметить большой разброс данных, приводящих временами к оценкам порядка 10^{-2} . Наблюдается также значительное различие в относительном выходе реакций (4.41) – (4.43) в пользу метильного радикала: 0,76, 0,144 и 0,073, соответственно. Коэффициент прилипания этильного ради-

кала гораздо больше, чем метильного, а оценки сходятся к величине 0,03 при комнатных температурах [344, 345]. Основной канал исчезновения метильных радикалов связан с протеканием зависящей от давления трехчастичной радикал-радикальной реакции в газовой фазе:



Здесь M обозначает молекулу метана или молекулу водорода. Этот же канал является основным в образовании молекул этана. В свою очередь, исчезновение этана происходит преимущественно в результате неупругого электронного удара по двум схемам:



с одинаковым относительным выходом, 0,24, этих реакций [342]. Решающая роль реакций (4.41), (4.44) и (4.45) подтверждена также при относительно высоких давлениях метана в разряде: 15 Па [338], 100 Па [342]. Оценочное давление метана в использованном нами разряде значительно больше и составляет несколько мм рт. ст. Для столь высоких давлений выводы проведенных исследований несколько различаются. Например, Сугаи и соавторы [339] приходят к выводу о том, что при давлении метана около 120 мТорр основной выход метильных радикалов достигается в ион-молекулярной реакции $\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_5^+$. Вместе с тем реакция (4.41) является основным аккумулятором энергии разряда в метане при давлении 20 Торр [346].

Следует отметить, что во многом вышеописанная схема соответствует ВЧ мощности в разряде, равной нескольким десяткам ватт. При мощностях несколько сотен ватт – единиц киловатт преимущественным радикальным продуктом становится молекула CH , а концентрация ацетилена, C_2H_2 , в разряде значительно превышает концентрацию этана, C_2H_6 , т. е. наблюдается ситуация обратная той, что реализуется при меньших мощностях.

Существенная особенность примененного нами разряда заключается в охлаждении стенок разрядной трубки парами жидкого азота. В этом случае резко возрастает коэффициент прилипания для всех двухуглеродных молекулярных компонент, что сильно снижает их концентрацию в газовой фазе. Газовая фаза такого криогенного разряда состоит преимущественно из атомарного и молекулярного водорода, H , H_2 , молекул CH_4 и радикалов CH_3 . Отсутствие радикалов C_2H_5 в газовом потоке, подаваемом к подложке, подтверждается отсутствием в спектре ЭПР линий радикала C_2H_5 при наличии интенсивного спектра CH_3 , рисунок 4.60. Вместе с тем из рисунка 4.61 следует, что при подаче потока метана по матричному каналу появляется ин-

тенсивный спектр C_2H_5 , а количество этильных радикалов в матрице превышает количество метильных радикалов

Таким образом, из результатов эксперимента следует, что этильные радикалы в нашем эксперименте захвачены не из газовой фазы, а образуются уже на поверхности твердого метана. Канал их образования следующий. Поступающие к низкотемпературной подложке радикалы CH_3 из газового разряда мигрируют вдоль поверхности и вступают в реакцию рекомбинации, образуя молекулы метана, C_2H_6 . На поверхности также адсорбируется определенное количество атомов водорода, которые в результате поверхностной диффузии вступают в туннельную реакцию отрыва атома водорода от молекулы метана с образованием молекулярного водорода [35, 81, 347]:



При фотолизе метана в газовой фазе на длине волны 121,6 нм основными молекулярными продуктами кроме H_2 являются радикалы CH_3 , CH_2 и CH с квантовыми выходами 0,42, 0,51 и 0,07, соответственно [348]. Энергии фотонов УФ-излучения в космическом пространстве занимают диапазон больше 6 эВ [325, 333], что достаточно для фотодиссоциации молекул метана в газовой фазе на атом водорода, H , и метильный радикал, CH_3 , при пороговой длине волны 270,5 нм, соответствующей этой реакции [349]. На примере радикала CH_3 нами впервые показано, что при адсорбции даже на поверхности при температурах жидкого гелия (до 1,5 К) диффузионной длины радикалов достаточно для эффективного образования двухуглеродной молекулы в результате поверхностной реакции. Следует ожидать, что диффузионная длина этих молекул на поверхности зерен на основе кремния и углерода в межгалактических плотных темных облаках при температурах 10-40 К оказывается еще больше вблизи низкотемпературного края этого диапазона. Известно, что одним из основных каналов образования молекулярного водорода в межзвездном пространстве является реакция рекомбинации $H + H \rightarrow H_2$ [350] на поверхности пылевых зерен, которая практически не идет в газовой фазе в отличие от например, ионно-молекулярной реакции $H^+ + H \rightarrow H_2 + e$. Наши исследования показывают, что и поверхностная рекомбинация радикалов CH_3 может оказаться существенным источником образования этана и других двухуглеродных молекул. Содержание метана в газовой фазе межзвездного пространства относительно невелико – 10^{-3} от содержания CO в газовой фазе, в то время как твердые CO и CH_4 находятся в сравнимых количествах [351]. Вместе с тем локальное количество газообразного метана может быть повышенным вследствие его летучести и циклов разогрева и охлаждения межзвездного вещества в отдельных областях пространства. Например, рассматривается испарение льдов в околосолнечной туманности и последующая их конденсация на пылевые

зерна, перемещающиеся в места скопления и образования комет [8]. Известно, что формирование C_2H_6 в газовой фазе крайне неэффективно [8]. В качестве одной из моделей образования большого количества этана в веществе кометы Хиакутаке 1996 рассматривалась гидрогенизация ацетилена [8]. Предложена следующая схема: ацетилен, C_2H_2 , образующийся в облаках в газовой фазе, конденсируется на поверхности зерен и далее подвергается нескольким последовательным процессам гидрогенизации атомарным водородом, H , до образования C_2H_6 . Что касается содержания CH_4 , то рассматриваются две модели: конденсация из газовой фазы и последовательная гидрогенизация CO по цепочке $HCO-H_2CO-CH_3OH$ с конечными продуктами CH_4 и H_2O . По-видимому, более прямой и короткий процесс образования C_2H_6 посредством конденсации метильных радикалов, CH_3 , и последующей их рекомбинации может составлять конкуренцию другим, более сложным моделям. Несмотря на то, что в литературе активно продвигается модель последовательной гидрогенизации C_2H_2 до C_2H_6 , называемая авторами «рутинной» [352], остается ряд вопросов. Среди них, например, удивительно большая относительная концентрация этана по сравнению с ацетиленом. Так в составе кометы C/2001 A2 (LINEAR) обнаружено следующее соотношение содержаний углеводородов $[C_2H_6]:[C_2H_2]:[CH_4] = 1,7:0,5:1,2$ [353]. Близкие к этим данным по отношению «этан-ацетилен» результаты получены для комет [353] Хиакутаке (Hyakutake), 6,2:1,6:7,9, и Ikeya-Zhang, 6,2:1,8:5,1. И, наконец, удивительнейшие данные по комете C/2007 W1 (Boattini): $[C_2H_6]:[C_2H_2]:[CH_4] = 1,96:0,29:1,57$ [354]. Такое значительное различие в количествах этана и ацетилена делает необходимым предположение о наличии других механизмов образования C_2H_6 кроме гидрогенизации ацетилена. Заметим, что во всех приведенных случаях относительные концентрации «этан-метан» изменялись в гораздо более узком диапазоне. Обратим внимание также на общее замечание о том, что в пределах гомологического ряда содержание конкретных молекул в кометах уменьшается по мере роста сложности этих молекул [355]. Так типичные относительные содержания метана и этана в кометах - 1,5:0,6 [355]. Однако, даже для «типичных» комет количества ацетилена и этана относятся, как 0,2:0,6 [355], что плохо соотносится с длиной и сложностью цепочки получения этана через гидрогенизацию ацетилена.

Отметим, что из наших опытов следует, что количество метильных радикалов, рекомбинировавших с образованием C_2H_6 значительно превышает количество стабилизированных радикалов CH_3 , что снова говорит об эффективности поверхностной рекомбинации. К сожалению, в литературе нет данных для скоростей реакций рекомбинации обсуждаемых нами радикалов на поверхности твердого тела при низких температурах. В газовой фазе скорость реакции $H + CH_3 \rightarrow CH_4$ оценивается как $3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при давлении 30 мТорр метана, а скорость реакции $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$ имеет оценку $8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [341]. Обе реакции являются в газовой фазе трехчастичными. В конденсированном состоянии роль «третьей частицы» выполняет поверхность

твёрдого тела. В отсутствие других данных, разумным выглядит предположение о том, что столь большое различие в скоростях реакций сохраняется и для частиц на поверхности, что приводит к преимущественному каналу исчезновения адсорбированных метильных радикалов через их взаимную рекомбинацию. Беннет и соавторы, моделируя выход продуктов реакции в своих экспериментах по облучению твёрдого метана при 11 К электронами с энергией 5 кэВ, среди восемнадцати включенных в модель реакций рассматривали рекомбинацию атомарного водорода с образованием молекулы H_2 и рекомбинацию метильных радикалов с образованием метана, однако рекомбинация H и CH_3 в модель не была включена [324].

В известных из литературы исследованиях [329, 330] указывается, что реакция отрыва атома водорода, (4.47), имеет малую скорость. Поэтому, мы полагаем, что отрыв атома водорода от молекулы C_2H_6 радикалом H с образованием молекулы H_2 происходит уже в твёрдом теле. При понижении температуры образца растёт время адсорбции атомарного водорода, что способствует захвату большего количества атомов. К такому же эффекту приводит увеличение потока матричного газа, поскольку уменьшается время образования монослоя. Ожидаемая температурная зависимость количества захватываемых атомов H близка к экспоненциальной, поскольку контролируется временем адсорбции атома на поверхности. Именно сильная температурная зависимость появления радикалов C_2H_5 и атомов H наблюдается в наших экспериментах. Следует отметить, что гидрогенизация C_2H_2 быстро уменьшается с ростом температуры образца и при температуре выше 25 К образование этана практически не идёт [330]. Хираока и соавторы связывают это обстоятельство со значительным уменьшением коэффициента прилипания атомарного водорода и увеличением скорости рекомбинации атомов вследствие большей их подвижности. Наши опыты с CH_3 в Ag показывают, что интенсивный спектр метильных радикалов может быть получен и при температуре образца при осаждении, большей 20 К. Несмотря на малую концентрацию в межзвездном пространстве метильных радикалов по сравнению с атомами водорода, они могут вносить заметный вклад в образование этана при более высоких температурах зерен.

В представленных экспериментах обнаружена сильная температурная зависимость времени адсорбции атомов водорода на поверхности твёрдого метана в диапазоне 1,5 – 4,2 К. Впервые наблюдалась туннельная реакция $C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2$ при температурах жидкого гелия, вплоть до 1, 5 К. Ранее эта реакция наблюдалась при температурах выше 6 К в матрице твёрдого метана [35] и при температурах выше 14 К также в матрице метана [36].

4.6. Особенности ориентационного движения радикалов CH_3 в твердых N_2O , CO_2 и меланофлогите. Экспериментальная поддержка новых результатов расчетов «из первых принципов» параметров спектра ЭПР метильного радикала

4.6.1. Детализация экспериментальной задачи по наблюдению CH_3 в матрицах линейных молекул с большим эксцентриситетом, следующая из результатов экспериментов с матрицами CO и N_2 и анализа литературных данных

В разделе 4.3.2 приведены результаты ЭПР исследования метильных, CH_3 , радикалов в матрице твердого CO . Обоснована модель сложного ориентационного движения радикала в CO [A17], которое включает в себя быстрое вращение вокруг оси третьего порядка, C_3 , быстрое либрационное движение вокруг осей второго порядка, C_2 , лежащих в плоскости молекулы, относительно медленную туннельную переориентацию радикала в A -состоянии относительно C_2 -осей и медленную температурно-ассистированную переориентацию вокруг этих же осей радикала в E -состоянии. Сверхмедленное ориентационное движение было обнаружено благодаря наблюдению анизотропии тензора ширины линии ЭПР радикала. Анизотропия ширины линии в ЭПР является достаточно редким эффектом и для метильных радикалов наблюдалась в твердых газах впервые благодаря высокому разрешению полученных спектров. Эта аксиальная анизотропия обнаруживалась для радикалов в E -состоянии, в то время как спектр A -радикалов давал температурно-зависимую ширину линии, как и в случае E -радикалов, однако, тензор ширины линии оставался изотропными и при самых низких температурах, достигнутых в эксперименте. Ненаблюдаемость анизотропии ширины линии для радикалов в A -состоянии объяснялась меньшей величиной сил взаимодействия между CH_3 и матричным окружением для A -радикалов по сравнению с E -радикалами, следствием чего являлась возможность относительно быстрой туннельной переориентации радикала вокруг осей второго порядка с усреднением компонент тензора ширины линии. Оставалась, однако, возможность альтернативного объяснения изотропности ширины линий тем, что анизотропия ширины для A -состояния радикала очень мала, что затрудняет ее наблюдение и для невращающегося вокруг осей C_2 радикала. Эксперименты с CH_3 в других матрицах могли бы прояснить этот вопрос. Наиболее подходящими для такой цели веществами являются матрицы из линейных молекул N_2O и CO_2 . Что касается твердого азота, N_2 , то эта матрица более «мягкая» по сравнению с CO , см. раздел 4.3.1, что облегчает переориентацию радикала и делает более эффективным усреднение параметров спин-гамильтониана. Кроме того, ненаблюдаемости анизотропии ширины линии способствует и дополнительное уширение линий, вызванное суперсверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с ядерными магнитными моментами молекул N_2 матрицы. В настоящем разделе опи-

саны ЭПР-эксперименты с CH_3 в твердых N_2O и CO_2 , позволившие уточнить модель сложного ориентационного движения метильного радикала в твердых телах.

Представляет значительный интерес исследование неврацающих метильных радикалов и их спектров ЭПР. Впервые предположение о наблюдении таких радикалов было выдвинуто Кильюненом и соавторами [249], обнаружившими слабые сателлитные линии в спектре ЭПР радикалов CH_3 в твердом CO_2 . Линии обнаруживались при малой температуре образца и были предположительно интерпретированы как относящиеся к «неврацающим» метильным радикалам. Указывалось, что при отжиге линии пропадают и поэтому, по мнению авторов, связаны с местами захвата радикалов, не являющимися замещающими в регулярной решетке CO_2 . Какие-либо дополнительные свойства, обнаруживаемые в эксперименте, или моделирование этих сателлитных линий, а также указание на их принадлежность *A*- или *E*-симметричным состояниям радикала не представлены. Эта публикация Кильюнена и др. стимулировала нас к анализу информации из литературы, которая дала бы дополнительные сведения в пользу существования неврацающих метильных радикалов [A7, A21]. Слабые сателлитные линии для радикалов CH_3 на поверхности твердого пористого SiO_2 наблюдались в работе Шига и Лунда, рисунок 1 их статьи [256], и Шига и др., рисунки 1а и 1с, представленные в работе [356]. Эти сателлитные резонансы располагались вблизи двух внутренних линий четырехкомпонентного спектра радикалов CH_3 . Линии были интерпретированы как спин-флип переходы, связанные со взаимодействием неспаренного электрона с ядрами молекул матрицы. Однако, в отличие от такого же эффекта для CH_3 в твердом CH_4 , рисунок 4.60, сателлитные линии не наблюдались вблизи двух внешних компонент квартета и в дополнение к этому интенсивность сателлитов была температурно-зависимой, уменьшаясь при повышении температуры образца от 4 К до 183 К [356]. Перечисленные особенности заставляют предположить принадлежность слабых дополнительных резонансов, обнаруженных Шига и соавторами, спектру ЭПР неврацающих метильных радикалов, которые наблюдали Кильюнен и др. [249]. К тому же расщепление магнитного поля для дублета сателлитов составило $A_{yy} = 3,4$ мТ в работе Шига и др. [356], что, как далее будет видно, хорошо согласуется с нашими результатами для CH_3 в N_2O и CO_2 и с результатами Кильюнена и др. [249]. Два типа сателлитных переходов наблюдались Бротиковским и соавторами [246] для CH_3 , захваченных на поверхности силикагеля при температурах образца 4,2 и 77 К. Сателлиты первого типа располагались симметрично по обе стороны каждой линии основного квартета и были хорошо заметны при высоких и низких температурах. Этот сателлитный спектр был предположительно объяснен сверхтонким взаимодействием протонов матрицы с неспаренным электроном радикала. Сателлиты второго типа (две пары слабых линий) сопровождали только внутренние линии основного квартета и были расположены несимметрично по отношению к каждому из основных переходов. Более того, сателлиты этого

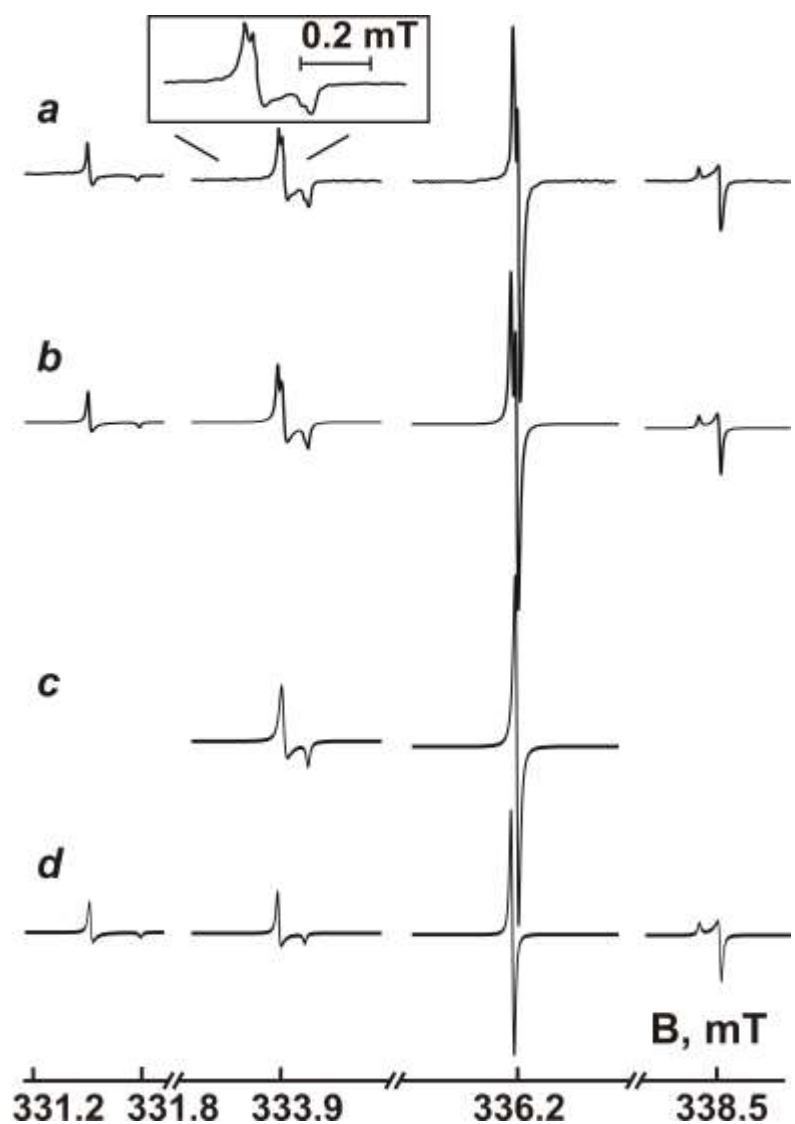
типа исчезали при 77 К и вновь появлялись при 4,2 К. Расщепления линий дублетов, оказались 1,43 мТ и 3,64 мТ. Эти значения близки к величинам, измеренным Кильюненом и соавторами [249] для неврещающих радикалов в твердом CO_2 : $A_{xx} = -1,50$ мТ, $A_{yy} = -3,78$ мТ. Два типа сателлитов наблюдали Кубота и др. в их ЭПР исследовании метильных радикалов на поверхности силикагеля [357]. Посредством измерений спектров в X - и K -диапазонах обнаружено, что расщепление между линиями одного из типов сателлитов изменялось при изменении величины магнитного поля, в то время как расщепление для линий другого типа не зависело от магнитного поля. Сателлиты первого типа могли быть отнесены спин-флип переходам неспаренного электрона метильного радикала, взаимодействующего с протонами кристаллизованной воды. Поведение второго сателлитного мультиплета совпадает с ожидаемым для спектра неврещающих CH_3 .

4.6.2. Анизотропия ширины линии CH_3 в твердых N_2O и CO_2 . “Прыжковая прецессия” молекул матрицы в твердых газах из линейных молекул

На рисунке 4.62 представлен спектр ЭПР высокого разрешения метильных радикалов, матрично-изолированных в твердой двуокиси углерода, CO_2 [A22]. На спектре хорошо видна анизотропия g - и A -тензоров во всех деталях. Вклад в спектр вносит как квартет A -линий, так и дублет E -линий. Малая ширина линий позволяет измерить аксиальную симметрию отдельно для квартета и дублета. Переходы, соответствующие E -симметричному спектру, сдвинуты на 0,025 мТ в сторону высоких полей относительно переходов, соответствующих A -симметричному спектру. Для сверхтонкой компоненты $m_F = 1/2$ видны как параллельные, так и перпендикулярные резонансы, а для компоненты $m_F = -1/2$ они оказываются неразрешенными. Также на рисунке представлены смоделированные A -симметричный квартет, (d), и E -симметричный дублет, (c). Суперпозиция этих спектров с равными весовыми коэффициентами, (b), моделирует экспериментальный спектр, (a). На рисунке 4.63 отражено необычное совпадение спектров SiO_2/CH_3 и $\text{N}_2\text{O}/\text{CH}_3$, которые оказались близки по параметрам [A23]. Очевидное отличие связано с величиной анизотропии g - и A -тензоров, которая больше для $\text{N}_2\text{O}/\text{CH}_3$. Нами было предположено, что бо́льшая близость SiO_2/CH_3 спектра к изотропному связана с возможностью туннельного вращения радикала CH_3 , находящегося в порах меланофлогита, вокруг осей второго порядка даже при очень низких температурах. На рисунке 4.64а на экспериментальный спектр CH_3 в меланофлогите наложен смоделированный спектр, полученный гипотетическим вращением $\text{N}_2\text{O}/\text{CH}_3$ ЭПР-центра. На рисунке 4.64b представлена наиболее анизотропная по форме $m_F = 3/2$ компонента спектра CH_3 , рассчитанного при различных временах корреляции.

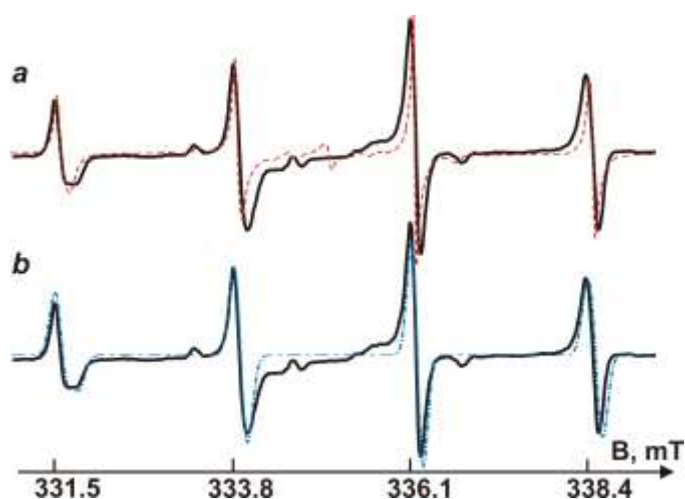
При моделировании, представленном на рисунке 4.64а, параметры спин-гамильтониана были приняты равными величинам, измеренным для CH_3 в N_2O , с учетом смещения по магнит-

ному полю (скорректированная изотропная компонента g -фактора) и заложенной изотропной ширины линии, равной 0,06 мТ: $A_{\perp} = -2,332$ мТ, $A_{\parallel} = -2,186$ мТ, $g_{\perp} = 1,998619$, $g_{\parallel} = 1,99827$, $\Delta H = 0,06$ мТ. Здесь разность $(g_{\perp} - g_{\parallel}) = 3,5 \times 10^{-4}$ равна величине анизотропии, измеренной в $\text{N}_2\text{O}/\text{CH}_3$ эксперименте. Хорошее совпадение экспериментального и расчетного спектров свидетельствует о вращении CH_3 в меланофлогите даже при очень низких температурах. При этом вращение является достаточно быстрым, частично усредняя анизотропию g -фактора и сверхтонкого взаимодействия. В отличие от ЭПР спектра CH_3 в меланофлогите, обнаруживающего изотропный тензор ширины линии [A23], этот тензор является анизотропным для ЭПР метильных радикалов в CO_2 и N_2O . На рисунке 4.65 представлены [A12] крайние компоненты для CO_2/CH_3 , являющимися «чистыми» А-компонентами, и их моделирование в программе WINEPR SimFonia 1.25.



Спектр записан при температуре образца 51,7 К; резонансная частота, $f_{\text{res}} = 9391,01$ МГц. а) экспериментальный спектр, б) смоделированный спектр, в) смоделированный дублет E -линий, д) смоделированный квартет A -линий. ЭПР параметры, использованные при моделировании, перечислены в таблице 4.19.

Рисунок 4.62. ЭПР спектр CH_3 в твердом CO_2 при 51,7 К.

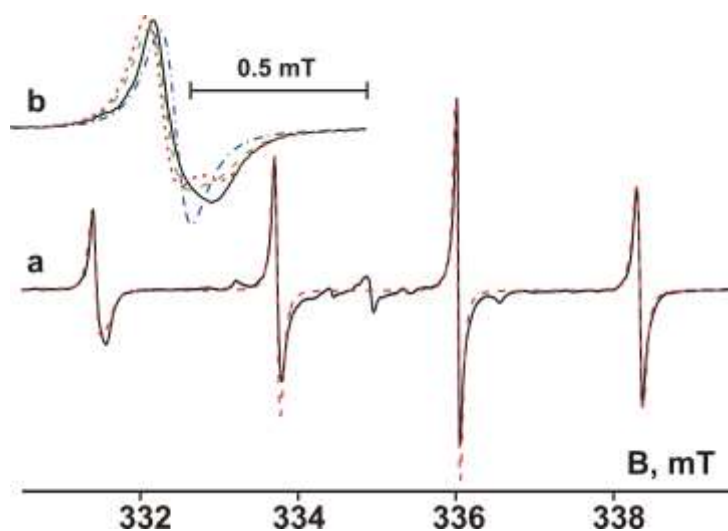


(а) Сравнение экспериментальных спектров: SiO_2/CH_3 при 3,8 К, красная штриховая линия, и $\text{N}_2\text{O}/\text{CH}_3$, черная сплошная линия. Значения индукции магнитного поля соответствуют экспериментальному спектру $\text{N}_2\text{O}/\text{CH}_3$, записанному при $f_{\text{res}} = 9391,37$ МГц. Исходный спектр SiO_2/CH_3 сдвинут в сторону высоких полей вследствие меньшего g -фактора по сравнению с образцом $\text{N}_2\text{O}/\text{CH}_3$. (б) Тот же экспериментальный $\text{N}_2\text{O}/\text{CH}_3$ спектр, черная сплошная линия, и моделированный спектр, синяя штрихпунктирная линия, построенный с использованием ЭПР-параметров, перечисленных в таблице 4.19.

Рисунок 4.63. CH_3 в N_2O и меланофлогите при низких температурах.

Таблица 4.19. CH_3 в матрицах твердых CO_2 и N_2O . Приведены параметры спин-гамильтониана, использованные при моделировании спектров на рисунках 4.62 и 4.63. Главные оси g -, A - и ΔH -тензоров совпадают. Сверхтонкие расщепления и ширины линий измерены в мТ. При моделировании была задана лоренцева форма линии для CH_3 в CO_2 , рисунок 4.62, и гауссова форма линии для CH_3 в N_2O , рисунок 4.63.

Параметры	Матрица			
	$\text{CO}_2/\text{A-}$ линия	$\text{CO}_2/\text{E-}$ линия	$\text{N}_2\text{O}/\text{A-}$ линия	вакуум
$A_{ }$	-2,197	-2,196	-2,186	...
$A_{\perp}$	-2,335	-2,338	-2,332	
A_{iso}	-2,289	-2,291	-2,283	-2,337
$\Delta H_{ }$	0,012	0,014	0,145	0,03
$\Delta H_{\perp}$	0,014	0,023	0,158	0,04
ΔH_{iso}	0,013	0,020	0,154	0,037
$g_{ }$	2,002154	2,002192	2,002197	
$g_{\perp}$	2,00266	2,002636	2,002547	
g_{iso}	2,002491	2,002488		



а) Смоделированный спектр CH_3 , красная штриховая линия, наложенный на экспериментальный SiO_2/CH_3 спектр, черная сплошная линия. Значение резонансной частоты $f_{\text{res}} = 9368$ МГц. Время корреляции вращения $\tau_{\text{corr}} = 60$ нс. б) Низкопольная, $m_F = 3/2$, компонента, смоделированная при различных временах корреляции вращения: экспериментальный спектр, черная сплошная линия, смоделированный спектр при $\tau_{\text{corr}} = 60$ нс, зеленая штриховая линия, $\tau_{\text{corr}} = 90$ нс, красная линия, выполненная короткими штрихами, $\tau_{\text{corr}} = 20$ нс, синяя штрихпунктирная линия.

Рисунок 4.64. Метильный радикал, полученный в $\text{N}_2\text{O}/\text{CH}_3$ эксперименте, выполняющий гипотетическое вращение вокруг осей второго порядка.

На рисунке 4.66 приведены экспериментальные резонансные кривые и, в качестве примера, их моделирование при 76,2 К, для двух центральных линий квартета CH_3 в CO_2 [A12].

ЭПР спектры CH_3 в твердом N_2O имеют меньшее разрешение по сравнению с системой CO_2/CH_3 и SiO_2/CH_3 , что связано с наличием суперсверхтонкого уширения линий спектра. Нами были тщательно проанализированы экспериментальные данные и обнаружена анизотропия тензора ширины линии [A12]. Этот вывод был сделан для А-симметричного квартета на основе моделирования спектра и особенностей перехода $m_F = 3/2$. Результаты моделирования представлены на рисунке 4.67. Очевидно, что тензор ширины линии Е-симметричного дублета также анизотропен, поскольку радикал в соответствующих вращательных состояниях сильнее взаимодействует с матричным окружением. Ввиду меньшего разрешения спектра, смоделировать эту анизотропию не представляется возможным.

На рисунках 4.68-4.71 представлены результаты измерения компонент тензора ширины линии для систем CO_2/CH_3 и $\text{N}_2\text{O}/\text{CH}_3$ в зависимости от температуры образца.

Наблюдение анизотропии ширины линии для CH_3 в твердых N_2O и CO_2 приводит нас к важному выводу о том, что ненаблюдаемость анизотропии ширины линии для А-симметричного квартета CH_3 в твердом CO связана с относительно быстрым туннельным вращением метильного радикала в А-состоянии вокруг осей второго порядка. Температурные зависимости [A12] компонент ширины линии на рисунках 4.68 – 4.71 свидетельствуют об осуществлении температурно –ассистированного относительно медленного туннельного вращения вокруг осей второго порядка А- и Е-симметричных радикалов CH_3 в матрицах N_2O и CO_2 . Отсутствие анизотропии ширины линии для CH_3 в меланофлогите является ожидаемым, поскольку

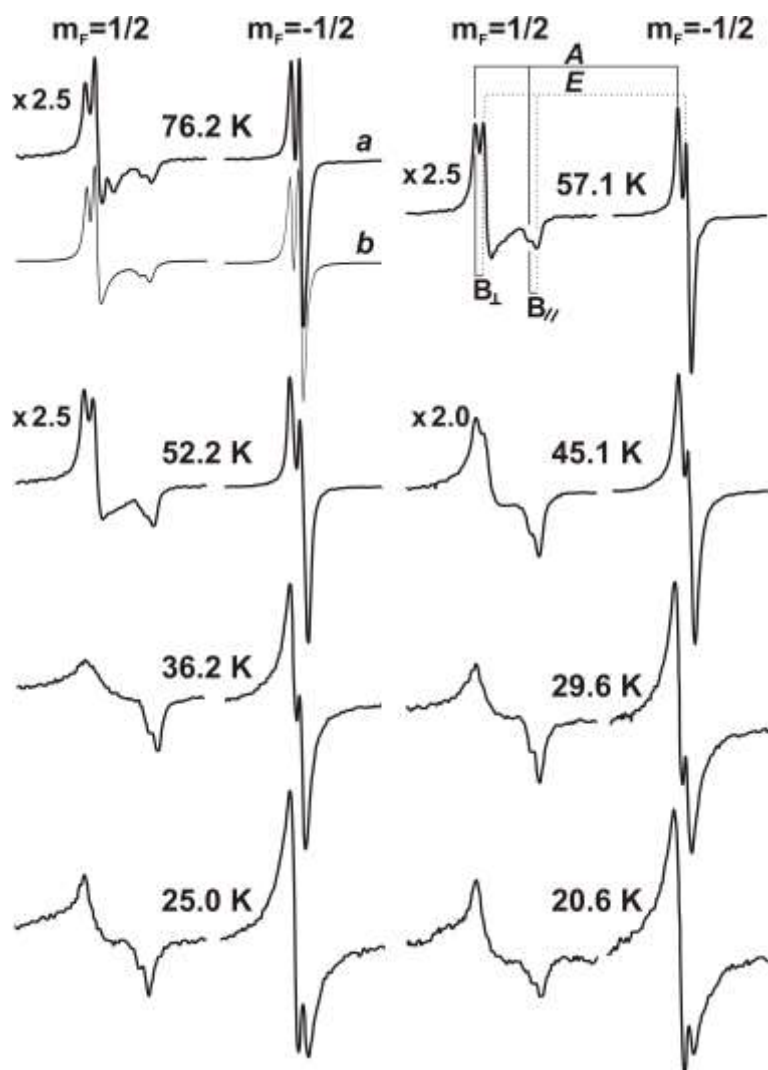
ку вращение радикала настолько быстрое, что приводит к частичному усреднению даже g - и A -тензоров. Различие в ряду матриц CO , N_2O , CO_2 , объясняется различным барьером для перпендикулярного вращения в этих матрицах. Опираясь на представленные результаты, мы можем отметить, что пороговые температуры, выше которых линия становится изотропной, составляют приблизительно 25, 55-60 и 70 К для CH_3 в CO , N_2O и CO_2 матрицах, соответственно.



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.

Рисунок 4.65. Крайние сверхтонкие компоненты ЭПР квартета CH_3 в твердом CO_2 .

Нами установлено, что пороговые значения температуры практически линейно зависят от ширины потенциальной ямы для вращающегося радикала, рисунок 4.72, оцененной ранее, таблица 4.15, раздел 4.3.1, значениями $47,9^0$, $25,3^0$, $14,4^0$ для матриц CO , N_2O и CO_2 , соответственно. Очевидно, что увеличение ширины ямы уменьшает ширину потенциального барьера.



Числами около каждой пары сверхтонких компонент указаны значения температуры образца при записи спектра ЭПР. Рисунок демонстрирует наблюдаемую температурную зависимость формы двух центральных компонент, образованных суперпозицией *A*- и *E*-симметричных переходов. Для температурной точки 76,2 К представлен как экспериментальный результат, верхние кривые, так и моделирование, нижние кривые.

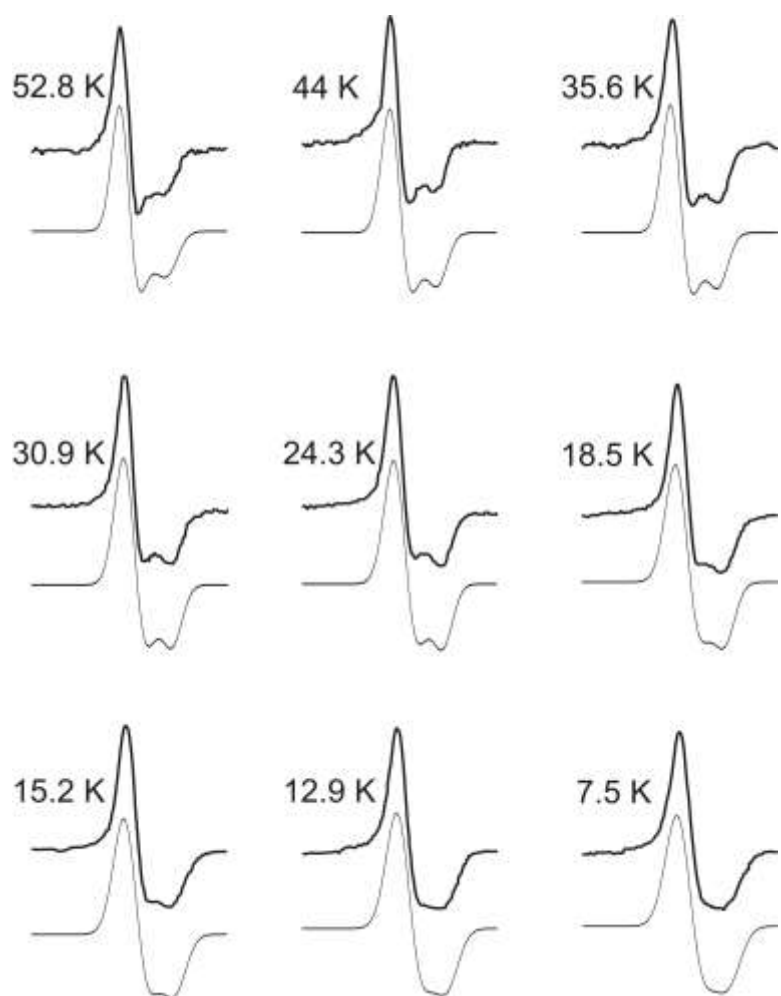
Рисунок 4.66. Две центральные сверхтонкие компоненты ЭПР квартета CH_3 в твердом CO_2 .

Следовательно, при более узком барьере для достижения той же частоты туннелирования, что и при широком барьере, требуется меньшая температура. Зависимость на рисунке 4.72 качественно согласуется с картиной туннелирования радикала CH_3 при его ориентационном движении вокруг осей второго порядка.

Как уже указывалось при анализе ширины линии CH_3 в CO , начало роста параллельной компоненты тензора ширины линии при повышении температуры свидетельствует о начале анизотропного перпендикулярного (вокруг оси второго порядка) вращения радикала. В твердом CO это вращение начинается при приблизительно 7 К, а в матрицах CO_2 и N_2O при 45 и 30 К, соответственно, что следует из рисунков 4.68 и 4.70. Для визуализации полученных результатов на рисунке 4.73 приведена температура начала анизотропного вращения радикала, T_{anis} , в зависимости от температуры перехода к изотропному перпендикулярному вращению, T_{isotr} . Хорошая корреляция между T_{anis} и T_{isotr} означает то, что в основе обоих этих значений ле-

жит один и тот же базовый механизм, определяющий вращение радикала. Представленные результаты температурного исследования начала анизотропного перпендикулярного вращения радикала хорошо согласуются с новыми экспериментальными данными по динамике матричных частиц и структуре твердого диоксида углерода. До настоящего времени считалось установленным [103], что твердый CO_2 образует $Ra\bar{3}$ кристаллическую структуру с четырьмя молекулами на элементарную ячейку. Молекулы ориентированы вдоль четырех пространственных диагоналей куба и совершают либрационное движение с малым углом отклонения оси молекулы от диагонали куба: около 5-6 градусов при низких температурах. Однако, недавно было предложено новое понимание структуры и молекулярной динамики в твердом CO_2 [53]. Авторами цитированной работы выполнено исследование дифракции высокоэнергетичных электронов на пленке твердой двуокиси углерода в диапазоне температур 15-87 К.

Проанализировав результаты, авторы пришли к выводу о том, что концы молекул ориентированы в направлении пустот между двумя молекулами ближайших основных плоскостей (“basal planes”) вместо того, чтобы быть ориентированными вдоль диагоналей куба.



На рисунке представлена температурная зависимость сверхтонкой компоненты, $m_F = 3/2$. Каждая температурная точка представлена двумя кривыми: экспериментальной, верхняя запись, и расчетной, нижняя запись.

Рисунок 4.67. Низкопольная компонента ЭПР квартета CH_3 в твердом N_2O .

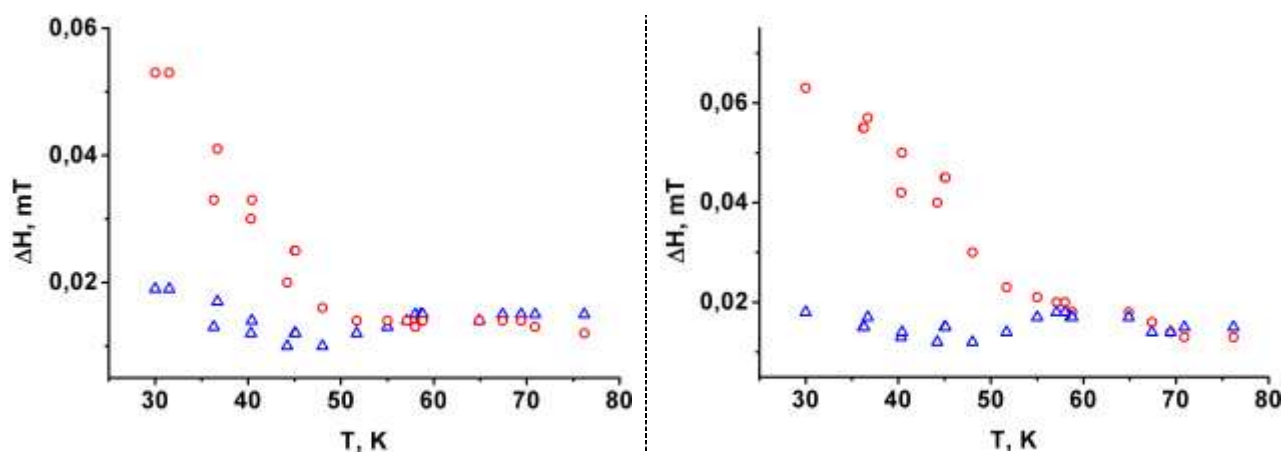


Рисунок 4.68. CH_3 в твердом CO_2 . Квартет А-линий – левая половина рисунка, дублет Е-линий – правая половина рисунка. Температурная зависимость перпендикулярной, $\Delta H_{\perp}$, красные кружки, и параллельной, $\Delta H_{\parallel}$, синие треугольники, компонент тензора ширины линии.

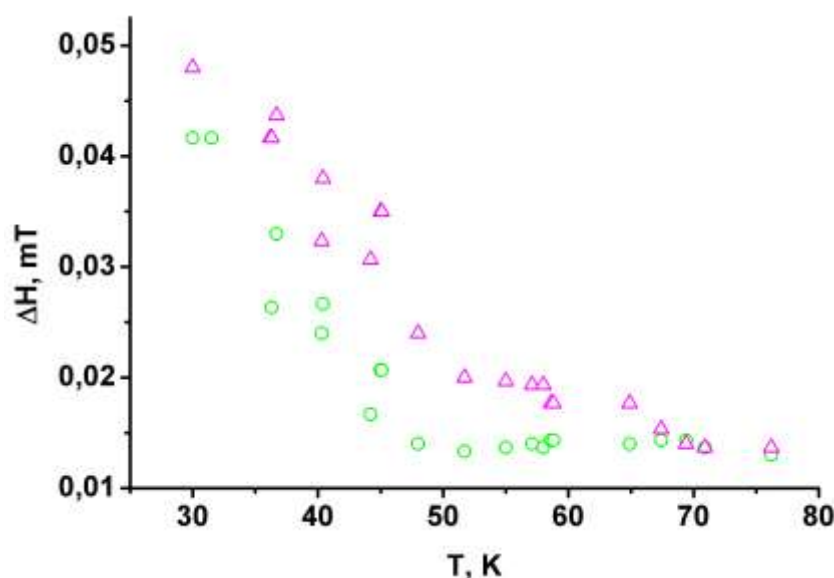


Рисунок 4.69. CH_3 в твердом CO_2 . Температурная зависимость изотропной компоненты ширины линии для А-симметричного квартета, зеленые кружки, и Е-симметричного дублета, пурпурные треугольники.

«Основная плоскость» это плоскость, в которой лежат три ближайшие друг к другу соседние (из 12-ти соседей) матричные частицы. Проекция оси молекулы на эту плоскость расположены по трем углам равностороннего треугольника – точки B_2 в обозначении авторов. Центр треугольника, точка А в авторском обозначении, соответствует ориентации молекулы вдоль пространственной оси куба, которая реализуется при температурах выше 80 К. Отклонение направлений B_2 от диагонали куба достигает 30° при низких температурах. В свою очередь, направление А сдвинуто от диагонали примерно на 25° при низких температурах. Ориентация оси молекулы постоянно изменяется между тремя направлениями B_2 и направлением А.

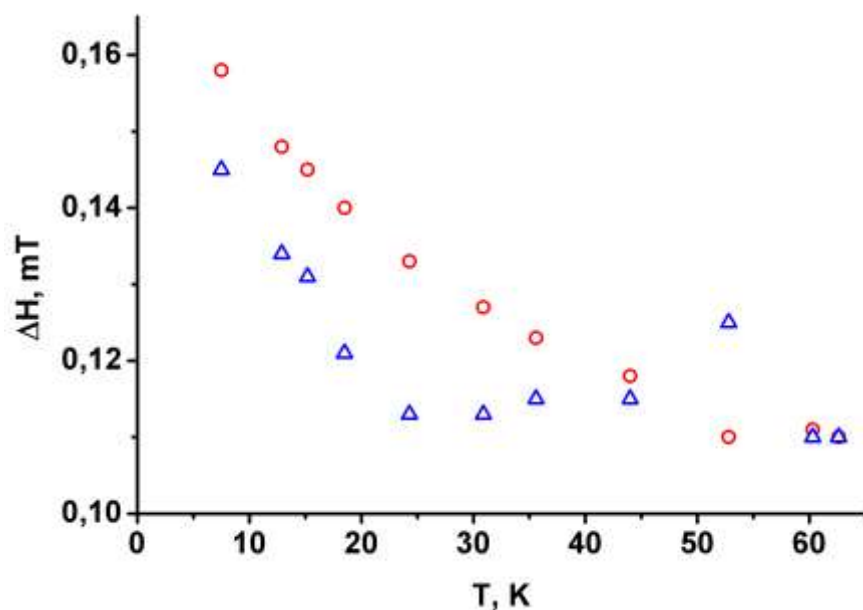


Рисунок 4.70. CH_3 в твердом N_2O ; квартет А-линий. Температурная зависимость перпендикулярной, $\Delta H_{\perp}$, красные кружки, и параллельной, $\Delta H_{\parallel}$, синие треугольники, компонент тензора ширины линии.

Т. е. молекула, таким образом, совершает «прыжковую прецессию». Если эта переориентация оказывается достаточно быстрой, то матричная молекула «замечает» достаточно большой телесный угол, препятствуя перпендикулярному вращению молекулы CH_3 .

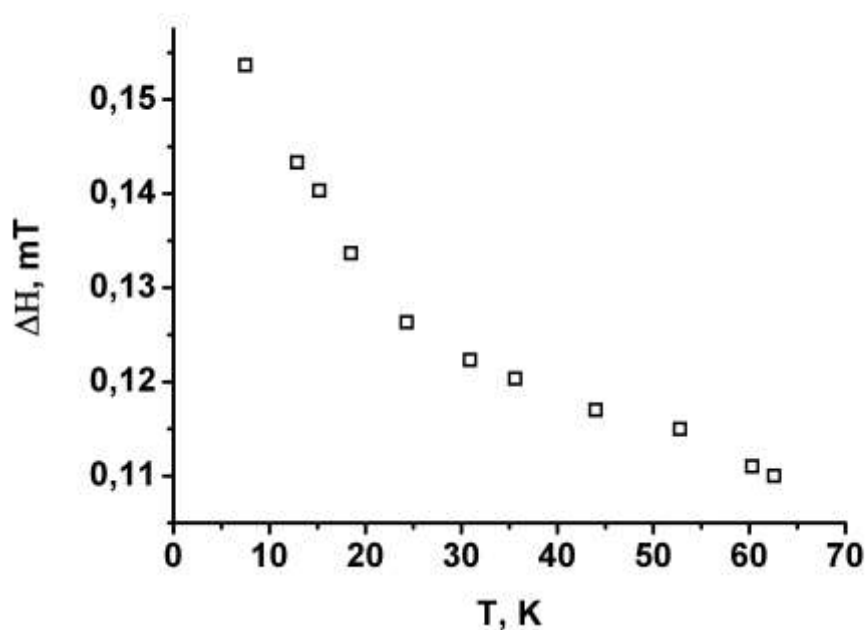


Рисунок 4.71. CH_3 в твердом N_2O . Температурная зависимость изотропной компоненты ширины линии для А-симметричного квартета.

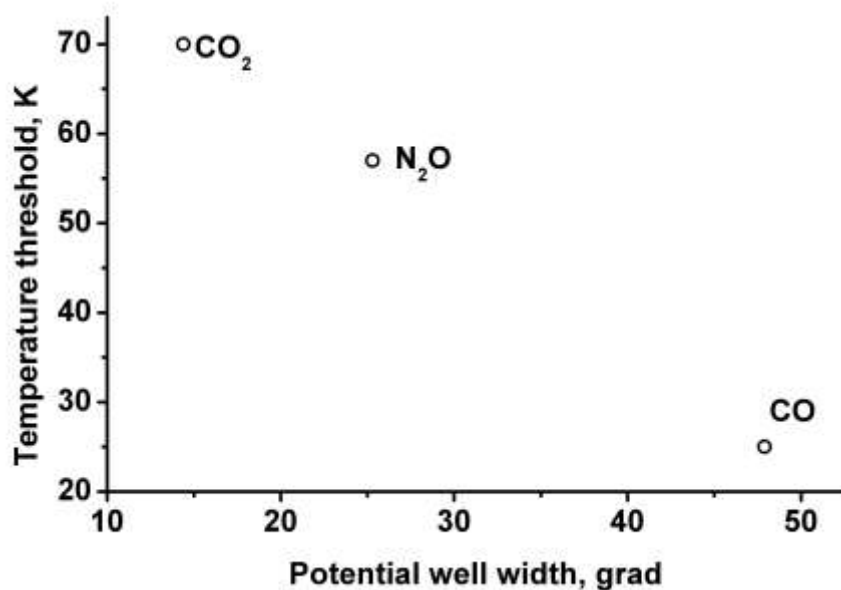


Рисунок 4.72. Зависимость пороговой температуры снятия анизотропии тензора ширины линии для CH_3 в различных матрицах в зависимости от ширины потенциальной ямы для вращения радикала вокруг осей второго порядка.

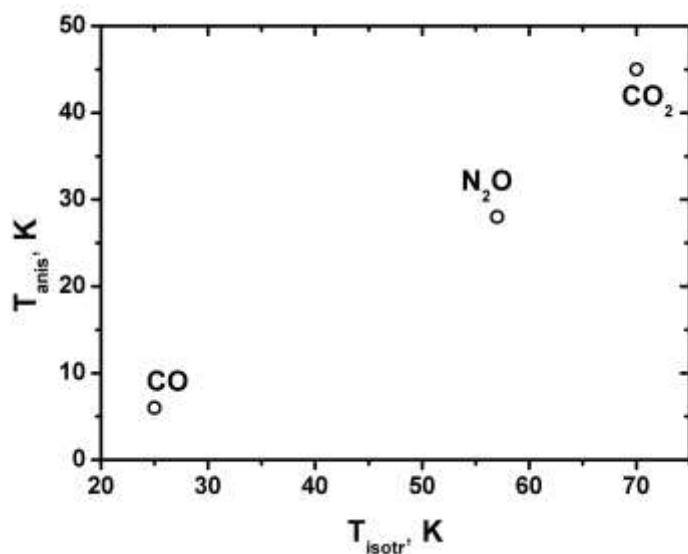


Рисунок 4.73. Температура начала анизотропного перпендикулярного вращения радикала CH_3 , T_{anis} , в зависимости от приблизительного значения нижнего температурного предела перехода к изотропному перпендикулярному вращению, T_{isotr} .

При температуре образца выше 45-50 К амплитуда прецессии быстро уменьшается [53]. Это уменьшение размораживает переориентацию радикала CH_3 вокруг оси второго порядка. Пороговая температура быстрого уменьшения амплитуды прецессии, измеренная Крайнюковой и Кухта [53], в точности совпадает с началом анизотропного перпендикулярного вращения CH_3 в

CO₂ по данным представленного ЭПР-исследования [A12]. Опираясь на эти результаты [A12], можно предсказать наблюдение прыжковой прецессии и в твердом N₂O с быстрым уменьшением амплитуды при температурах выше 25-30 К. Что касается матрицы CO, то уже при наиминимальшей, исследованной в ЭПР-экспериментах с прокачкой паров жидкого гелия температуре 7,7 К для этой матрицы, наблюдается перпендикулярное анизотропное вращение радикала. Вместе с тем при 4,2 К и ниже изменение формы линий ЭПР CH₃ в CO не наблюдалось при изменении температуры. Поэтому, начало уменьшения амплитуды прыжковой прецессии в CO можно отнести к диапазону 5-7 К.

При анализе опытов с CH₃ в твердом CO для объяснения немонокотной температурной зависимости параллельной компоненты тензора ширины линии и монокотного уменьшения значений $\Delta H_{//}^r(T)$ и $\Delta H_{\perp}^r(T)$ после начала перпендикулярного вращения было предположено [A17] уменьшение с температурой величин $\Delta H_{//}^s(T)$ и $\Delta H_{\perp}^s(T)$. Однако, сами «статичные» компоненты не наблюдались в зависимости от температуры, поскольку перпендикулярное вращение осуществлялось уже на нижней границе исследованного диапазона температур. Результаты, представленные для матриц CO₂ и N₂O, рисунки 4.68 и 4.70, доказывают, что $\Delta H_{//}^s(T)$ и $\Delta H_{\perp}^s(T)$ действительно уменьшаются при увеличении температуры образца, что видно из соответствующих графиков при температурах меньших 45 и 30 К для твердых CO₂ и N₂O, соответственно.

4.6.3. Взаимодействие с матрицей и невращающиеся метильные радикалы. Эффект «либрационной ловушки»

На рисунке 4.74 приведены спектры ЭПР стабилизированных радикалов CH₃ [A21], в нескольких температурных точках при последовательном повышении температуры образца. Для сравнения спектров, положения линий на рисунке 4.74 были пересчитаны к одной резонансной частоте, $f_{res} = 9391,37$ МГц. На приведенных спектрах хорошо видны при низких температурах слабые резонансные линии. Измеренные расщепления близки к опубликованным данным в работе Кильюнена и др. [249] для предположительно невращающихся метильных радикалов в матрице твердого CO₂: $A_{xx} = -1,50$ мТ, $A_{yy} = -3,78$ мТ. Интенсивность сателлитов быстро уменьшается при повышении температуры образца. Это зависимость оказывается обратной, что следует из измеренного отношения амплитуд сателлитов и основных компонент спектра CH₃ при последовательном повышении или понижении температуры, а также после частичного отжига образца, рисунок 4.75. Результаты, представленные на рисунке 4.75, получены в различных экспериментах для образцов, осажденных при различных потоках матрицы и тем-

пературах подложки. Во всех случаях отношения амплитуд примерно одинаковы и обратимы по температуре.

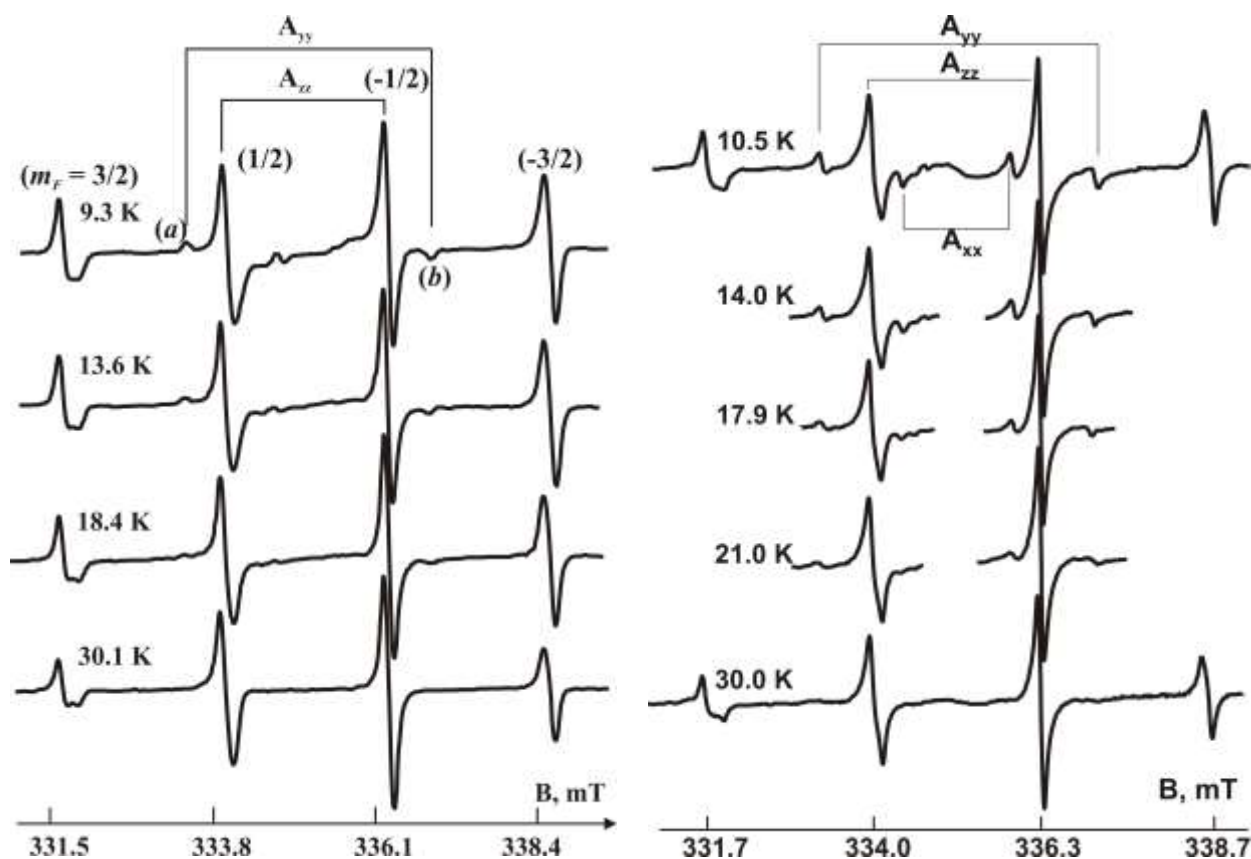
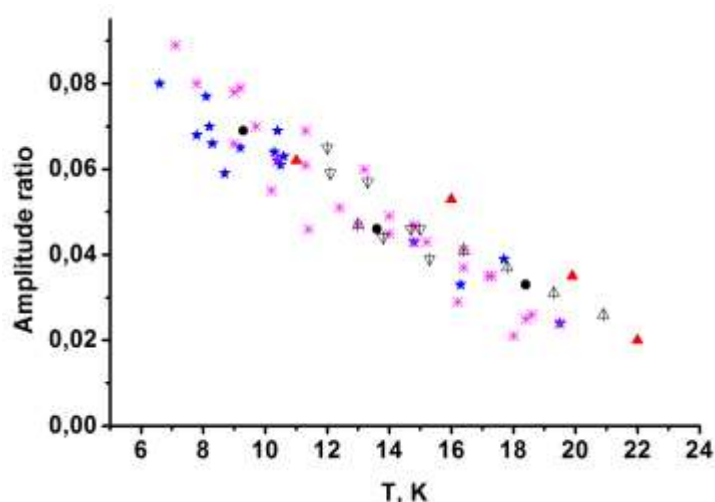


Рисунок 4.74. Левая часть рисунка: спектр ЭПР CH_3 в твердом N_2O , $A_{yy} = -3,40$ мТ. Правая часть рисунка: спектр ЭПР CH_3 в твердом CO_2 , $A_{xx} = -1,47$ мТ, $A_{yy} = -3,83$ мТ. Для спектров в обеих матрицах пара слабых сателлитных линий, соответствующих расщеплению A_{zz} , оказывается неразрешенной, накладываясь на гораздо более интенсивные два центральных перехода. Поэтому для оценки расщепления берем $A_{zz} \approx -2,3$ мТ.

Следовательно, появление сателлитов не связано с захватом CH_3 в дефектные места решеток твердых инертных газов. Мы приходим к выводу о том, что соответствующие места захвата являются регулярными местами захвата в матрице. Меньшее разрешение линий в CO_2 на рисунке 4.74 по сравнению со спектрами, представленными в предыдущем разделе, связано с использованием большей СВЧ мощности для наблюдения сателлитов, быстрым прохождением линий при снятии панорамного спектра и более низкой температурой подложки при осаждении.

В работе [A14] представлены результаты расчета методом функционала плотности параметров спин-гамильтониана для свободного радикала CH_3 . Для невращающегося радикала были получены значения g -тензора и тензоры $\mathbf{A}_1$, $\mathbf{A}_2$, $\mathbf{A}_3$ сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами трех протонов. Показано, что спектр ЭПР радикала описывается двумя орторомбическими дублетами, $\mathbf{D}_1$ и $\mathbf{D}_2$, и аксиально-симметричным квартетом, $\mathbf{Q}$:



На рисунке отложено отношение амплитуды слабого сателлита, (b), рисунок 4.77, к амплитуде основной $m_F = 3/2$ сверхтонкой компоненты. Различные обозначения относятся к различным экспериментам. В одном из экспериментов отношение амплитуд было измерено до, ↓, и после, ↑, кратковременного отжига при температуре около 80 К с частичной потерей образца вследствие сублимации.

Рисунок 4.75. CH_3 в N_2O . Температурная зависимость интенсивности сателлитов.

$$\begin{cases} Q = \frac{1}{3}(A_1 + A_2 + A_3) \\ D_1 = \frac{1}{3}(A_1 + A_2 - 2A_3) \\ D_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(A_1 - A_2) \end{cases} \quad (4.48)$$

Расчетные значения аксиально-симметричного **g**-тензора: $\mathbf{g} = (2,002993, 2,002993, 2,002231)$.

Для тензора сверхтонкого расщепления и группы симметрии C_3 молекулы мы получили следующие значения в Гс:

$$\mathbf{D}_1 = \begin{pmatrix} -30,0163 & 0,000 & 0,000 \\ 0,000 & -16,0237 & -0,00932177 \\ 0,000 & -0,00932177 & -23,1352 \end{pmatrix} \quad (4.49)$$

Собственные значения = $(-30,0163, -16,0237, -23,1352)$ Гс

Дублет является практически диагональным. Второй дублет:

$$\mathbf{D}_2 = \begin{pmatrix} -23,0197 & 6,9963 & 0,00894609 \\ 6,9963 & -23,0197 & 0,000 \\ 0,00894609 & 0,000 & -23,0197 \end{pmatrix} \quad (4.50)$$

Собственные значения = $(-30,016, -16,0234, -23,0197)$ Гс

Углы Эйлера, $\mathbf{R}(\mathbf{D}_2) = (-45,00, 0,00, -90,00)$ градусов.

Квартет **Q** является диагональным аксиально-симметричным с компонентами $(-23,2577, -23,257, -22,313)$ Гс.

С использованием программы *EasySpin* было проведено [A14] моделирование спектра ЭПР радикалов CH_3 на основе приведенных выше расчетных значений. На рисунках 4.76 и 4.77 представлен результат моделирования, в котором для лучшего понимания трансформации спек-

тра, связанной со сверхтонким взаимодействием, задан изотропный g -фактор, 2,002320. Видно, что расчетный спектр содержит сателлитные линии, находясь в хорошем соответствии с экспериментальными спектрами. Вместе с тем на смоделированном спектре есть дополнительный дублет в виде двух центральных сателлитов с наименьшим расщеплением. В экспериментах с матрицей N_2O [A12, A14] такой дублет, действительно, обнаруживается. На рисунке 4.78 приведен расчетный спектр, левая половина рисунка, и экспериментальный спектр, правая половина рисунка.

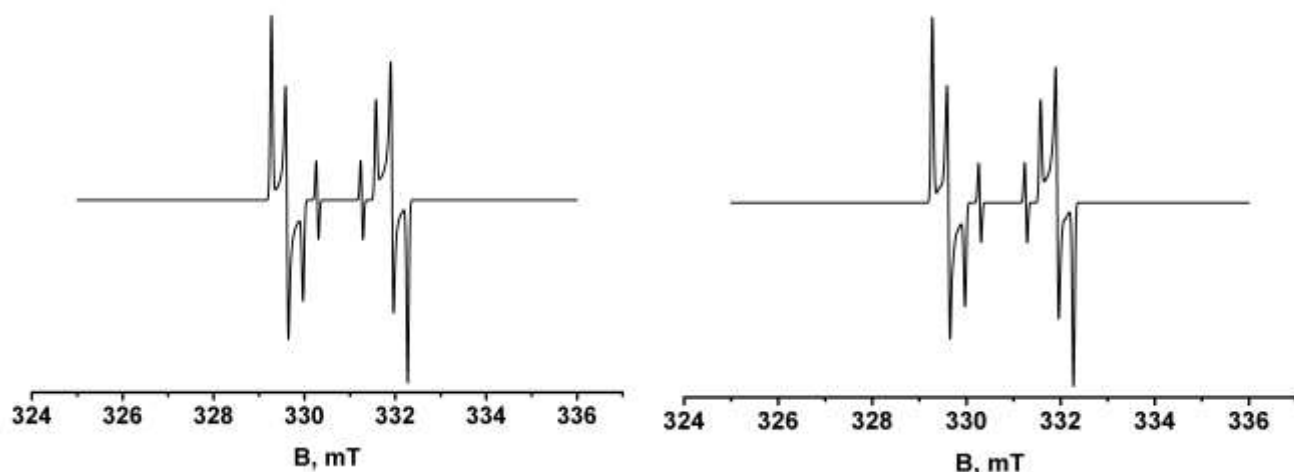


Рисунок 4.76. Левая часть рисунка: моделирование дублета D_1 . Правая часть рисунка: моделирование дублета D_2 . Параметры тензоров указаны в тексте. g -фактор принят изотропным, $g = 2,002320$. Ширина гауссовой индивидуальной линии: $\Delta H = 0,05$ мТ. Резонансная частота: $f_{res} = 9,27$ ГГц.

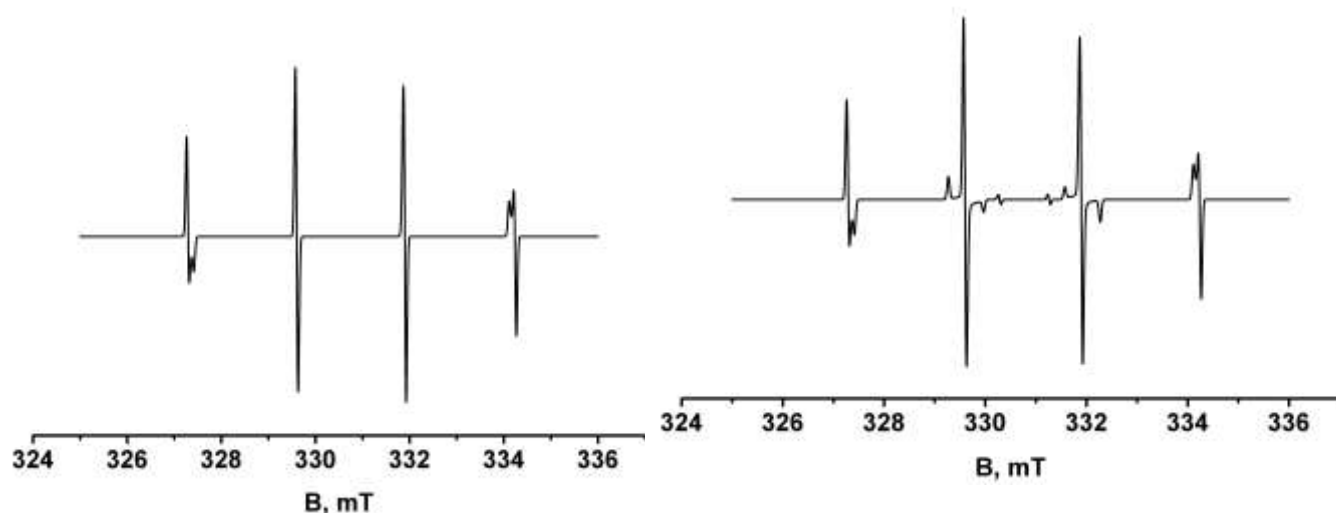


Рисунок 4.77. Левая часть рисунка: моделирование квартета Q ; ширина гауссовой индивидуальной линии: $\Delta H = 0,05$ мТ; резонансная частота: $f_{res} = 9,27$ ГГц; g -фактор принят изотропным, $g = 2,002320$. Правая часть рисунка: суперпозиция квартета и двух дублетов, рисунок 4.76; интегральная интенсивность квартета взята равной интегральной интенсивности двух дублетов, что отражает высокотемпературное равенство населенностей вращательных уровней.

Для того, чтобы получить представление о близости расчетного спектра к экспериментальному, мы вернулись при моделировании к теоретическому аксиально-симметричному g -тензору, взяв его равным экспериментальным значениям для CH_3 в N_2O , $g_{\perp} = 2,00267$ и $g_{\parallel} = 2,00229$, что дает возможность учесть матричный эффект. Кроме того, при моделировании мы учитываем суперсверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с ядрами азота матрицы заданием ширины индивидуальной линии $\Delta H = 0,1$ мТ. Принята гауссова форма индивидуальной компоненты. Вычисления выполнены для резонансной частоты $f_{\text{res}} = 9,391$ ГГц.

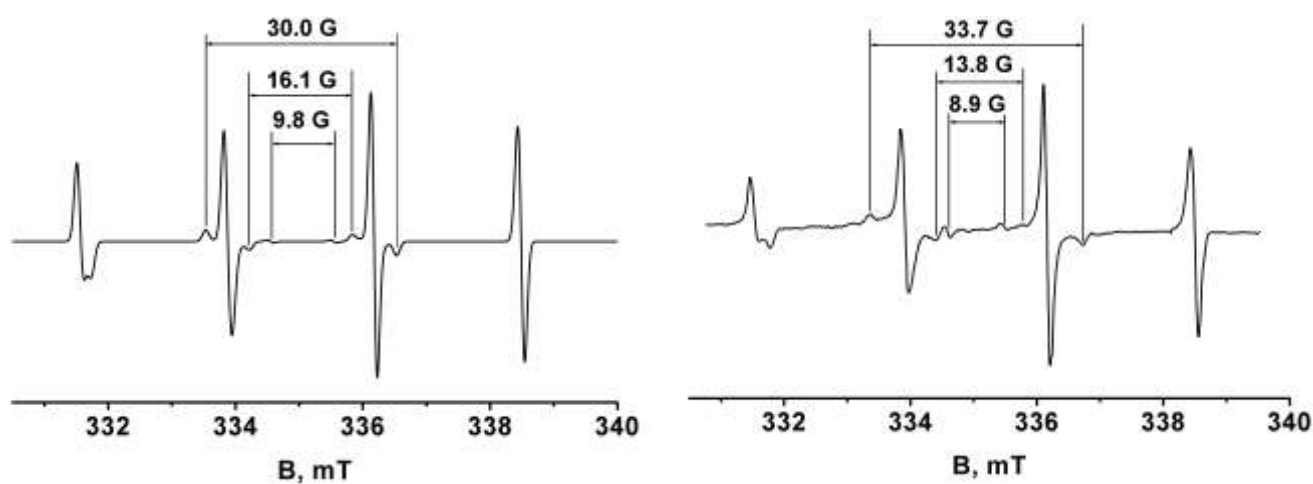


Рисунок 4.78. Левая часть рисунка: смоделированный спектр CH_3 в твердом N_2O . Правая часть рисунка: экспериментальный спектр CH_3 в твердом N_2O ; температура образца при записи спектра равна 8,7 К; температура подложки при осаждении равна 17 К.

Хорошее согласие рассчитанного из первых принципов и экспериментального спектров свидетельствует о правильности теоретических положений, что приводит к пониманию природы сателлитов.

Спектры невращающихся метильных радикалов обнаружены также и в меланофлогите [A23], рисунок 4.79. Это наблюдение является совершенно неожиданным, что будет ясно из дальнейшего анализа. Что касается самого спектра на рисунке 4.79, то обращает на себя внимание прежде всего наличие трех разрешенных сателлитных дублетов, и близость расщеплений к значениям в матрице N_2O , рисунок 4.78.

Нами был предпринят [A14] анализ спектра ЭПР радикала CH_3 с целью выяснения природы дублета линий с наименьшим расщеплением. В описанных в этой главе исследованиях спектр E -симметричного состояния радикала моделировался нами рассмотрением частицы с электронным спином $S = 1/2$ и сверхтонким расщеплением на ядре с эффективным спином $I = 1/2$ и гироманнитным отношением $\gamma^{1H} = 5,5856912$ в ядерных магнетонах.

Варьируя параметры сверхтонкого взаимодействия, мы последовательно моделировали спектр ЭПР радикала, описываемый тензором $\mathbf{D}_1$, (4.49), отмечая возможные изменения расщепления линий внутреннего дублета. Оказалось, что величина $(\Delta A_{inner})^{1H} = 9,9$ Гс остается практически неизменной. Далее мы заменили ядро ^1H на ядро ^{31}P с тем же спином $I = 1/2$, но с меньшим гиромагнитным отношением, $\gamma^{31P} = 2,26320$. Расщепление сильно изменилось и составило $(\Delta A_{inner})^{31P} = 4,08$ Гс. Дальнейшая замена протона на ядро ^{13}C ($I = 1/2$) с еще меньшим гиромагнитным отношением, $\gamma^{13C} = 1,40482$, привела к дальнейшему уменьшению расщепления, $(\Delta A_{inner})^{13C} = 2,59$ Гс. Если разделить полученные расщепления на соответствующие гиромагнитные отношения, то мы получим примерно одинаковые значения: $(\Delta A_{inner})^{1H} / \gamma^{1H} = 0,177$, $(\Delta A_{inner})^{31P} / \gamma^{31P} = 0,180$, $(\Delta A_{inner})^{13C} / \gamma^{13C} = 0,184$. Близость этих значений свидетельствует о том, что внутренний дублет имеет своим происхождением запрещенный двойной электронно-ядерный переход [358]. Из рисунка 4.80 следует, что не только расщепление линий, но и их интенсивности зависят от гиромагнитного отношения ядра.

С использованием *EasySpin* нами были рассчитаны уровни энергии радикала CH_3 в магнитном поле [A14]. Схема уровней и наблюдаемые переходы представлены на рисунке 4.81.

Обратимся к температурной зависимости интенсивности сателлитов. Весьма характерной оказывается противоположность температурных зависимостей центральных линий основного квартета и сателлитов, рисунки 4.74 и 4.75. Одно из предположений заключается в том, что природа постепенного уменьшения интенсивности сателлитов с ростом температуры образца связана с предположением о влиянии изменения скорости вращения радикала вокруг оси третьего порядка, т. е. с постепенным размораживанием этого вращения с ростом температуры. Для проверки этого предположения нами было выполнено [A14] моделирование в *EasySpin* спектров при изменении скорости вращения, рисунок 4.82. Спектр неподвижного радикала на рисунке является суперпозицией *A*-симметричного квартета и *E*-симметричного дублета с одинаковыми интегральными интенсивностями. Очевидно, что форма линий аксиально-симметричного квартета не изменяется при вращении радикала относительно оси C_3 . Потому, результаты дальнейшего моделирования показаны только для центральной части спектра. Из рисунка хорошо видно, что интенсивность сателлитов уменьшается при увеличении скорости вращения. Однако есть еще дополнительное изменение, связанное со смещением положения сателлитов в магнитном поле, которое не наблюдается в эксперименте.

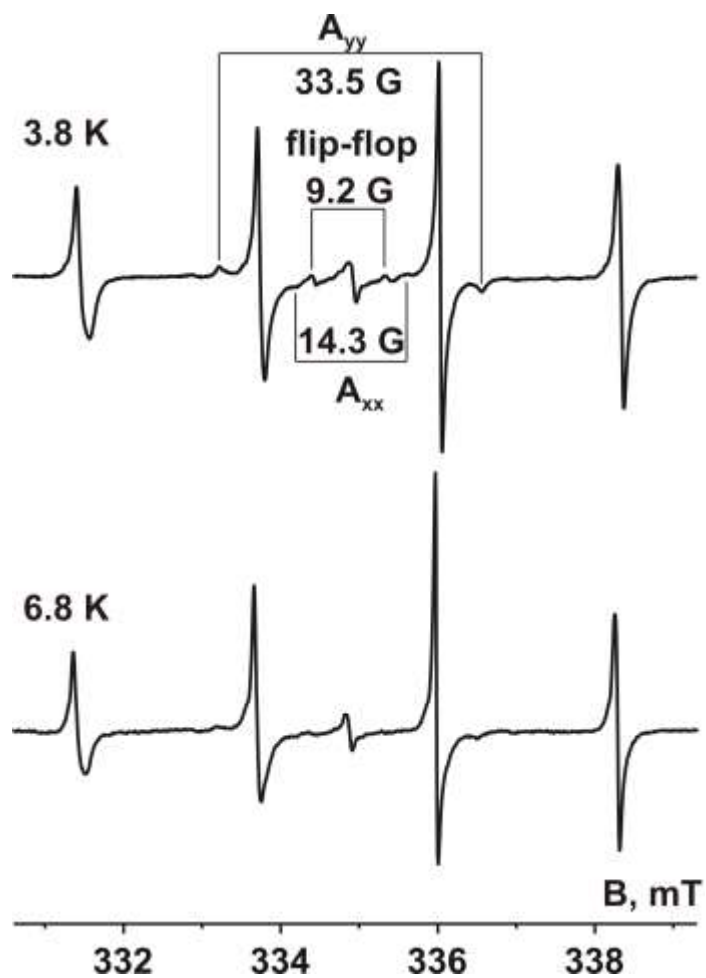


Рисунок 4.79. Спектр ЭПР радикалов CH_3 в меланофлогите.

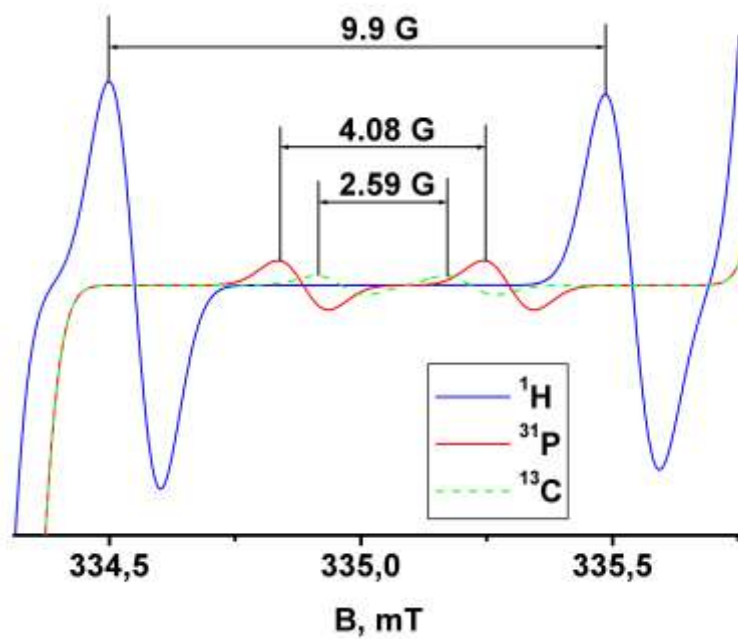
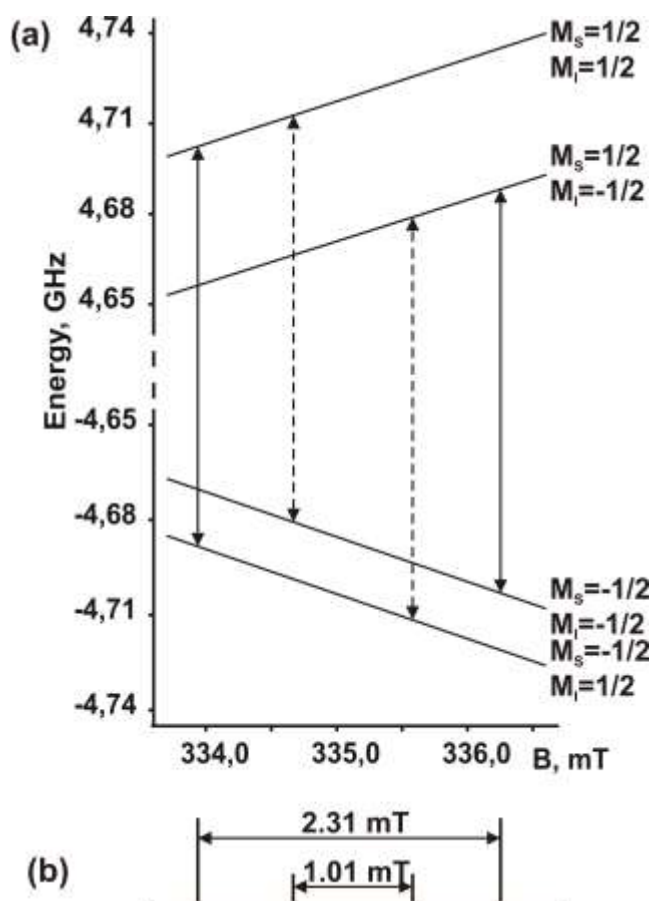


Рисунок 4.80. Расчетный спектр, представляющий трансформацию дублета с наименьшим расщеплением при гипотетической замене протона ядрами ^{31}P и ^{13}C с меньшим гиромагнитным отношением.



(а). Уровни энергии в магнитном поле. Поле ориентировано вдоль молекулярной оси. Сплошными стрелками обозначены разрешенные переходы, а пунктирными – запрещенные двойные электронно-ядерные переходы.
 (б). Диаграмма, показывающая взаимное расположение спутных линий спектра ЭПР. Резонансная частота, $f_{res} = 9,391$ ГГц.

Рисунок 4.81. Схема уровней энергии и переходы CH_3 , определяемые тензором СТС $\mathbf{D}_1$, (4.49).

Нами была предложена [A14] другая модель для объяснения температурного эффекта, которая заключается в следующем. При достаточно низких температурах ориентационное движение радикала CH_3 описывается либрациями вокруг осей симметрии. Либрационное движение подчиняется тем же симметричным ограничениям, связанным с полным ядерным моментом, что и вращательное движение. Ранее это было показано в экспериментах Корренти и коллег [85] с положительно заряженными ионами молекулярного водорода в матрице Ne. В результате в наших опытах регистрируется спектр, представленный на рисунке 4.78. При повышении температуры часть метильных радикалов начинает вращение относительно оси C_3 и их спектр ЭПР в E -симметричном возбужденном состоянии не содержит спутники и представляет собой аксиально-симметричный дублет. При дальнейшем увеличении температуры все бо́льшая часть радикалов принимает участие во вращательном движении, в то время как количество радикалов, ориентационное движение которых ограничено либрациями, уменьшается. В результате две центральные линии основного дублета увеличиваются по интенсивности, а спутные линии уменьшаются.

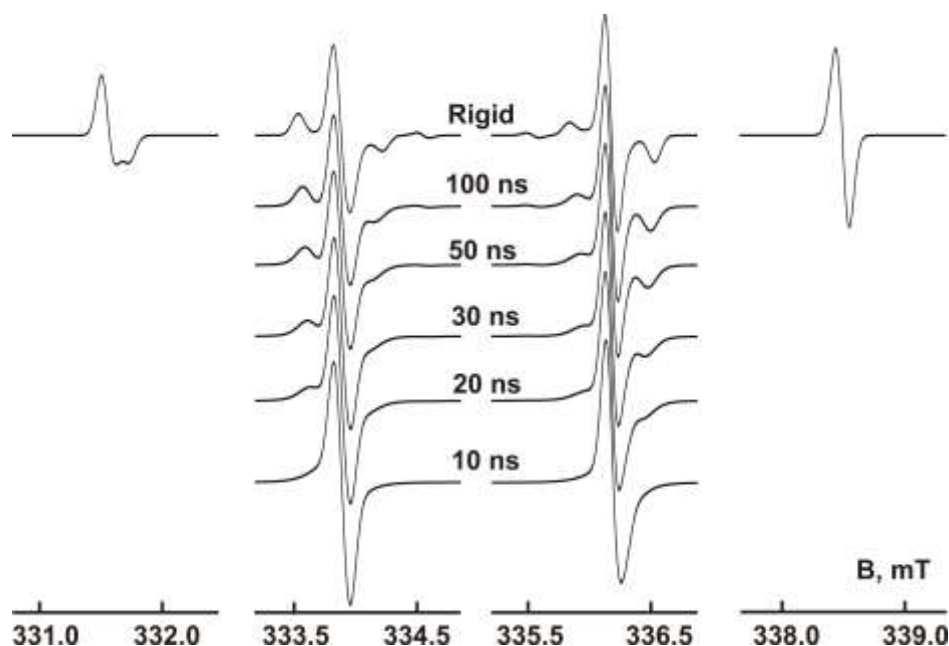


Рисунок 4.82. Форма спектра ЭПР радикала CH_3 в зависимости от времени корреляции для вращения радикала вокруг оси C_3 . Резонансная частота, $f_{\text{res}} = 9391$ МГц. Параметры спектры такие же, как при моделировании, представленном на рисунке 4.78, левая половина. Вместе с тем интегральные интенсивности взяты одинаковыми для *A*-симметричного квартета и *E*-симметричного дублета.

Таблица 4.20 суммирует некоторые отличительные особенности спектров ЭПР в различных ван-дерваальсовых твердых телах. Опираясь на данные таблицы, мы приходим к выводу о том, что меланофлогит по свойствам находится между твердыми Ar и N_2 и вряд ли стоило бы ожидать появления неврацающих CH_3 в матрице, являющейся очевидно «мягкой» по сравнению с «жесткими» матрицами молекулярных газов. Обнаруженная остановка вращения у части радикалов свидетельствует о наличии положений в ячейке меланофлогита, которые характеризуются заметно более сильным взаимодействием между радикалом и матрицей.

Для сравнения неврацающих радикалов, оказавшихся в различном матричном окружении, мы отложили отношение амплитуды сателлитных A_{yy} компонент, усредненной по обеим линиям, к амплитуде $m_F = -3/2$ компоненты основного квартета в зависимости от температуры, рисунок 4.83. Из рисунка хорошо видна следующая особенность: чем меньше величина взаимодействия радикал-матрица в цепочке CO_2 , N_2O , SiO_2 , тем меньше интенсивность появляющегося при понижении температуры образца спектра сателлитов. Пунктирными линиями на рисунке представлена аппроксимация экспериментальных результатов простой экспоненциальной зависимостью, $A \cdot \exp(-T/T_0)$. Здесь величина A описывает относительное количество остановленных радикалов, а T_0 определяется механизмом торможения.

Таблица 4.20. Особенности формы спектров ЭПР и их температурной трансформации для метильных радикалов в твердых газах и в клатрате SiO₂. Связь этих особенностей с появлением невращающихся радикалов CH₃.

Матрица	Форма спектра ЭПР и ее особенности						Невращающиеся метильные радикалы
	Асимметрия линий или анизотропное расщепление		Сохранение анизотропии при изменении температуры ^a		Анизотропия ширины линии		
			А-кварт.	Е-дубл.	А-кварт.	Е-дубл.	
Пара-Н ₂	-	-	-	-	-	-	-
Kr ^b	-	-	-	-	-	-	-
Ne	-	? ^c	-	? ^c	-	? ^c	-
Ar	-	+	-	-	-	-	-
N ₂	+	+	+	+	-	-	-
CO	+	+	+	+	-	+	-
N ₂ O	+	+	+	+	+	+	+
CO ₂	+	+	+	+	+	+	+
SiO ₂	+	+	-	-	-	-	+

^aбез учета анизотропии ширины линии

^bтолько для температур 4,2 К и ниже

^cЕ-симметричные состояния не наблюдались вследствие низкой температуры отжига твердого Ne

С использованием метода наименьших квадратов получены следующие значения: $A(\text{CO}_2) = 0,55$, $A(\text{NO}_2) = 0,18$, $A(\text{SiO}_2) = 0,01$, $T_0(\text{CO}_2) = 9,33$ К, $T_0(\text{NO}_2) = 9,13$ К, $T_0(\text{SiO}_2) = 5,11$ К. Для CO₂ и N₂O значения параметра T_0 оказались практически одинаковыми и отличающимися от величины этого параметра для SiO₂. Совпадение отражает факт одинаковости кристаллической структуры CO₂ и N₂O и условий для вращательной динамики захваченного радикала, в то время как различие говорит о различном механизме торможения вращения радикала в твердых молекулярных газах и в меланофлогите.

В температурную зависимость отношения амплитуд на рисунке 4.83 вносят вклад две противоположные тенденции. Поскольку невращающиеся метильные радикалы — это молекулы CH₃ в возбужденном либрационном состоянии «перешедшие» из возбужденного состояния параллельного (вокруг оси C₃) вращения, то ожидается тенденция уменьшения их количества при уменьшении температуры образца вследствие уменьшения заселенности возбужденных состояний. С другой стороны, при уменьшении температуры образца все бо́льшая часть молекул останавливается в своем вращательном движении вокруг оси третьего порядка, переходя к либрациям. Представляет интерес температурная зависимость этого второго процесса. Нами проведен анализ на основе результатов работы, в которой исследовалась применимость статистики Бозе-Эйнштейна (BEq-) к заселению спин-вращательных состояний молекулы CH₃ в дополнение к статистике Максвелла-Больцмана (Boltzmann) [A21].

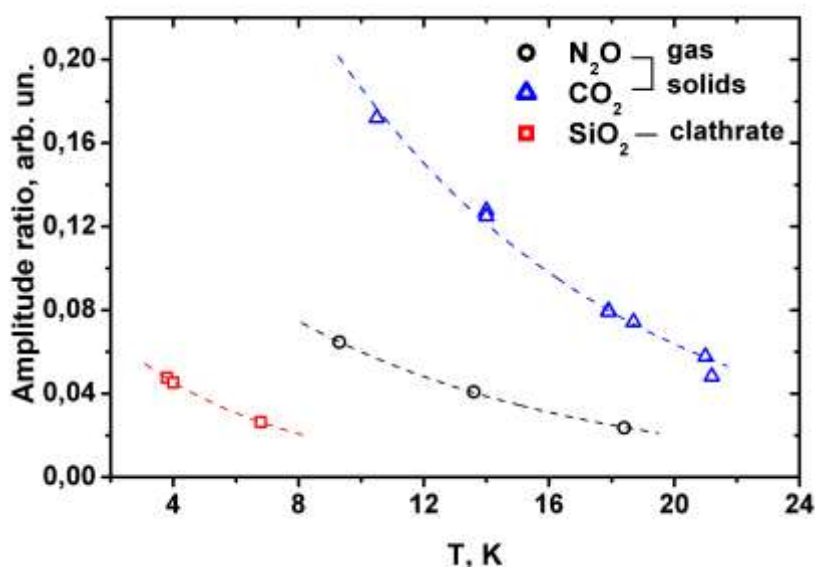


Рисунок 4.83. Отношение амплитуды спутного дублета A_{yy} к амплитуде $m_F = -3/2$ сверхтонкой компоненты основного квартета в зависимости от температуры образца для спектра ЭПР радикалов CH_3 в твердых N_2O , CO_2 и в меланофлогите.

На рисунке 11 цитированной статьи отношение населенностей E и A – симметричных состояний, P_E/P_A , для CH_3 в матрице N_2O было отложено в зависимости от температуры образца и подогнано теоретическими кривыми, вычисленными в модели применимости симметрии точечной группы C_3 для метильного радикала и статистики (BEq -). Расчетные кривые были построены для различных значений абсолютной активности, λ . Наилучшее соответствие эксперименту достигнуто при $\lambda = 0.5$. Разделив отношение амплитуд на рисунке 4.83 на расчетное значение величины P_E/P_A , мы оцениваем температурную зависимость эффекта трансформации возбужденного ориентационного движения CH_3 от вращения к либрациям, рисунок 4.84.

Для радикала в твердом CO_2 применен тот же подход в отношении группы симметрии и статистики, что и для матрицы N_2O . Это обосновано близостью физических параметров двух твердых тел, N_2O и CO_2 . Экспериментальные результаты аппроксимированы простой экспоненциальной зависимостью: $A \cdot \exp(-T/T_0)$. С использованием процедуры наименьших квадратов получены следующие значения параметров: $A(\text{CO}_2) = 130,542$, $A(\text{NO}_2) = 98,057$, $T_0(\text{CO}_2) = 4,02$ К, $T_0(\text{NO}_2) = 3,803$ К.

Таким образом, в матрицах из линейных молекул с максимальным эксцентриситетом метильные радикалы в E -симметричном возбужденном вращательном состоянии испытывают более сильное взаимодействие с матрицей по сравнению с радикалами в основном A -симметричном состоянии и переходят от вращения к либрациям вокруг оси третьего порядка при понижении температуры образца. Этот эффект смены характера ориентационного движения мы назвали «либрационная ловушка» [A12]. Наличие такой либрационной ловушки свиде-

тельствует 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.

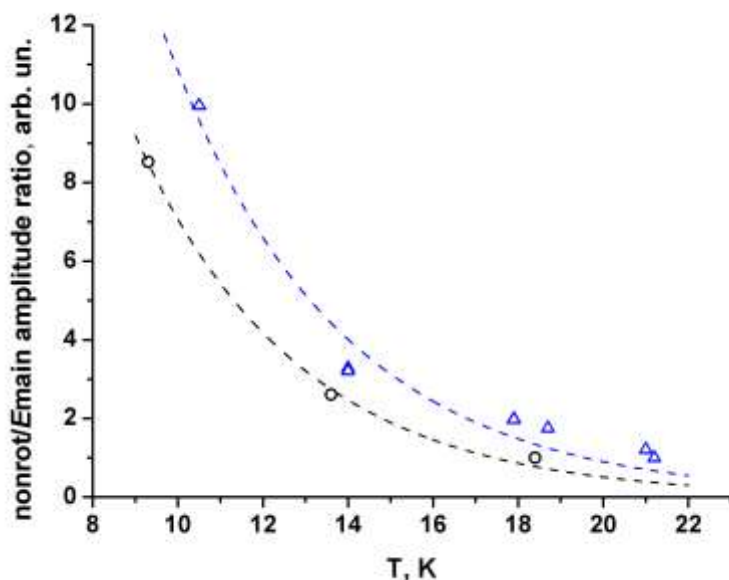


Рисунок 4.84. Температурная зависимость отношения амплитуд сверхтонких компонент спектров ЭПР невращающихся радикалов и радикалов в *E*-симметричном возбужденном вращательном состоянии. Черные кружки и синие треугольники представляют результаты для матриц N₂O и CO₂, соответственно. Подгоночные кривые вычислены в предположении простой экспоненциальной зависимости.

Отметим еще раз близкое соответствие параметров спектров ЭПР радикалов CH₃ в твердом N₂O и в меланофлогите. Это подтверждается также таблицей 4.21, в которой представлены величины сверхтонких расщеплений невращающихся метильных радикалов.

Таблица 4.21. Экспериментальные значения сверхтонких расщеплений невращающихся метильных радикалов.

Матрица	A_{xx} , мТ	A_{yy} , мТ	A_{zz} , мТ	Запрещенные переходы, мТ
N ₂ O	1,38	3,37	2,288	0,89
CO ₂	1,47	3,83	2,292	-
SiO ₂	1,43	3,35	2,290	0,92

4.6.4. Метильные радикалы в полостях меланофлогита. Переход от квантового ротатора к классическому

ЭПР-исследование метильных радикалов в полостях меланофлогита представляет уникальную возможность наблюдения перехода ориентационного движения молекулы от либраций и туннельного вращения квантового ротатора при низких температурах к классической вращательной диффузии при высоких температурах. В таблице 4.22 представлена [359] классификация видов ориентационного движения молекул, реализующихся при различных значениях энергии взаимодействия молекул с матричным окружением.

Таблица 4.22. Классификация вращательного движения молекул в молекулярных кристаллах в зависимости от вращательного потенциала. Различные характерные случаи сгруппированы в зависимости от величин статического и флуктуационного потенциалов.

Статический потенциал	Флуктуационный потенциал	
	Сильный	Слабый
Сильный	Прыжковое вращение	Либрации и туннельное вращение
Слабый	Вращательная диффузия	Квантово-механическое свободное вращение

При определении характера ориентационного движения приведённые в таблице потенциалы следует оценивать в единицах вращательной постоянной, $B = \hbar^2 / 2I$, где I есть момент инерции. При низких температурах возбуждено небольшое количество фононных мод решетки, а примесные молекулы находятся в основном вращательном и близких к нему состояниях. Таким образом, флуктуационная часть потенциала оказывается слабой и система хорошо описывается стационарными квантово-механическими уравнениями. Если матрица представляет собой при низких температурах ориентационно-упорядоченную структуру, то имеет место сильный статический потенциал. В этом случае молекулы совершают либрационное движение, которое обычно является негармоническим. Реализуется также туннельное расщепление уровней вследствие перекрытия волновых функций молекулы, находящейся в соседних ориентационных потенциальных ямах. Эта ситуация имеет место для метильных радикалов в матрицах из линейных молекул. Слабый статический потенциал характерен в первую очередь в молекулярном водороде, а также в атомарных твердых газах. В этих системах наблюдается вращение метильного радикала, близкое к свободному. CH_3 в меланофлогите представляет собой случай, промежуточный между перечисленными двумя, что видно из таблицы 4.20. С повышением температуры образца увеличивается заселение фононных состояний кристалла и растет флуктуационный по-

тенциал. Однако этого роста не хватает для изменения характера ориентационного движения радикалов CH_3 в матрицах из линейных молекул даже при повышении температуры до значений, предшествующих сублимации образца. Изначально (при низких температурах) более «мягкая» в отношении переориентации метильного радикала матрица клатрата SiO_2 , допускающая сильное повышение температуры, позволяет рассчитывать на переход системы от состояния, промежуточного между условиями «сильный статический-слабый флуктуационный» и «слабый статический-слабый флуктуационный» потенциалы, к вращательной диффузии, реализуемой в условиях «слабый статический-сильный флуктуационный» потенциалы.

На рисунке 4.85 приведена температурная зависимость индивидуальной ширины линии А-симметричных квартетов и Е-симметричных дублетов. Из рисунка хорошо видны немонотонный ход зависимости и значительное увеличение ширины линии при высоких температурах.

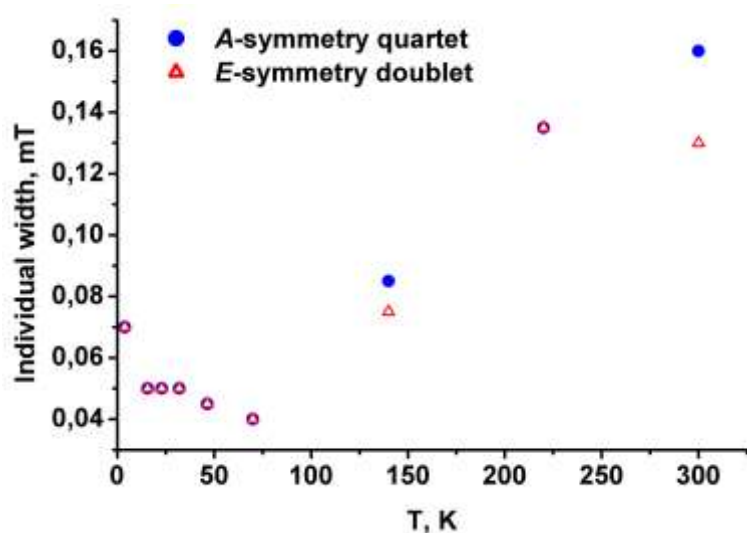


Рисунок 4.85. Температурная зависимость индивидуальной ширины линии для А-симметричных квартетов (синие заполненные кружки) и Е-симметричных дублетов (красные пустые треугольники), полученная с помощью моделирования экспериментальных CH_3/SiO_2 спектров в программе *EasySpin*.

Для объяснения уширения линий была предложена [A23] следующая модель. Клатратная структура SiO_2 характеризуется довольно большим размером полостей, диаметр которых можно оценить величиной около $5,7 \text{ \AA}$ для малой ячейки приблизительно сферической симметрии. Что касается плоской молекулы CH_3 , то можно поступить следующим образом для определения ее характерного размера. Практически изотропный спектр узких линий радикалов CH_3 в такой «тесной» матрице, как кристаллический Ne, свидетельствуют о том, что эта молекула встраивается в замещающее положение решетки Ne без нарушения ее порядка. Расстояние между соседними атомами Ne равно $3,1 \text{ \AA}$, что можно принять в качестве оценки диаметра молекулы CH_3 . Это подтверждается расчетами [360], в соответствие с которыми электронная плотность уменьшается до 0,1

от электронной плотности в центре молекулы на расстоянии 1,4 Å от ядра атома углерода, что позволяет получить оценку 2,8 Å для диаметра молекулы. Таким образом, этот размер оказывается значительно меньше диаметра малой ячейки меланофлогита и, тем более, меньше характерных размеров, 5,8 Å и 7,7 Å, большой ячейки, форма которой близка к эллипсоиду вращения. Движение метильного радикала в клатрате при высоких температурах можно представить, как движение свободной молекулы, испытывающей частые столкновения со стенками ячейки. В течение короткого промежутка времени между последовательными столкновениями молекула совершает свободное вращение, а столкновения приводят к изменению вектора углового момента, определяя, таким образом, время поперечной релаксации через механизм спин-вращательного взаимодействия. Среднее время флуктуации углового момента оценивается, как $\tau_J = I / 8\pi\eta\alpha^3$, и оказывается обратно пропорциональным времени корреляции вращения: $\tau_R = 4\pi\eta\alpha^3 / 3kT$. Эти выражения характерны для описания вращения малых молекул в жидкостях [361]. Здесь α есть ван-дер-ваальсов радиус молекулы, η - вязкость жидкости. Время поперечной релаксации задается формулой [362]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{kTIC^2}{\hbar^2} \left[\tau_J + \frac{\tau_J}{1 + \omega_{0S}^2 \tau_J^2} \right] \quad (4.51)$$

Формула (4.51) демонстрирует довольно сложную зависимость скорости релаксации, $1/T_2$, от температуры: прямая пропорциональная зависимость посредством коэффициента перед выражением в квадратных скобках и неявная зависимость через изменение с температурой вязкости, $\eta(T)$, а с ней и среднего времени флуктуации углового момента, τ_J . Величина $\omega_{0S} \approx 9,3$ ГГц есть резонансная частота спектрометра. Параметр C равен одной трети следа тензора, C , спин-вращательного взаимодействия, описывающего взаимодействие электронного облака вращающейся молекулы с электронным спином радикала:

$$H = \mathbf{S} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{J} \quad (4.52)$$

В общем случае тензор спин-вращательного взаимодействия непосредственно связан с g -тензором:

$$C_{\mu\nu} = -2 \sum_k B_{\mu k} \Delta g_{k\nu}, \quad (4.53)$$

где компоненты Δg определяются сдвигом g -фактора относительно его величины для свободного электрона, $g_e = 2,00232$:

$$\Delta g_{\mu\nu} = g_e \delta_{\mu\nu} - g_{\mu\nu} \quad (4.54)$$

Для получения численных оценок рассмотрим простейший случай изотропного тензора вращения с соответствующим средним значением вращательной постоянной, B , равной 237 ГГц [363]. Тогда гамильтониан (4.52) упрощается при использовании скаляра C для постоянной спин-вращательного взаимодействия: $H = C \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{J}$.

В таблице 4.23 приведены значения среднего времени флуктуации углового момента, оцененные по экспериментальным результатам, при различных температурах образца в высокотемпературной области, в которой начинается рост ширины линии, рисунок 4.85.

Таблица 4.23. Температурная зависимость среднего времени флуктуации углового момента, τ_J , метильного радикала, полученная из значений экспериментальной ширины линии его спектра ЭПР при различных температурах образца.

$(T, \Delta H)$, (К, мТ)	(70, 0,04)	(142, 0,084)	(220, 0,134)	(300, 0,156)
τ_J , с	$6,71 \times 10^{-13}$	$6,95 \times 10^{-13}$	$7,16 \times 10^{-13}$	$6,11 \times 10^{-13}$
$T \cdot \tau_J$, К·с	$4,70 \times 10^{-11}$	$9,87 \times 10^{-11}$	$1,57 \times 10^{-10}$	$1,83 \times 10^{-10}$

Результаты, представленные в таблице, получены из данных по ширине линии и матричному сдвигу g -фактора [362]:

$$\tau_J = \frac{I}{2kT} \cdot \frac{\Delta H}{\Delta g^2} \quad (4.55),$$

Здесь $I = 5,6 \times 10^{-47}$ кг·м² – момент инерции молекулы относительно оси третьего порядка. Для этих оценок существенное значение имеет корректная величина g -фактора матрично-изолированного радикала. В абсолютном большинстве случаев, включая радикалы на поверхности силикагеля, значение g -фактора находится в пределах 2,0022 – 2,0027 и не опускается ниже 2,001 [A14]. В этой связи величина 1,9987, приведенная в [A23], представляется заниженной, что связано, очевидно, с неточностью калибровки магнитного поля. Для представленной выше оценки времени флуктуации углового момента нами принято значение $g = 2,00254$, равное g -фактору CH_3 в матрице N_2O . Этот выбор опирается на неоднократно отмеченное совпадение параметров спектров радикалов в закиси азота и меланофлогите. Тогда, матричный сдвиг g -фактора, $\Delta g = g - g_e = 2,2 \times 10^{-4}$. Оценка величины $\omega_{0S} \cdot \tau_J \approx 9,3 \text{ ГГц} \times 7 \times 10^{-13} \text{ с} \approx 6,5 \times 10^{-3} \ll 1$ подтверждает приближенную линейную зависимость от $T \cdot \tau_J$, уравнение (4.51).

Воспользуемся представленными результатами по ЭПР радикала CH_3 в меланофлогите для приближенной оценки константы спин-вращательного взаимодействия. Приблизительно линейная высокотемпературная часть графика зависимости ширины линии, рисунок 4.85, дает

возможность определить тангенс угла наклона: $d(\Delta H)/dT = 6,27 \times 10^{-4}$ мТ/К. Тогда из соотношения (4.51) следует:

$$\frac{\Delta H}{T} = \frac{kIC^2}{\hbar^2} 2\tau_J = 6,27 \times 10^{-4} \text{ мТ/К} \quad (4.56)$$

Опираясь на усредненное значение $\tau_J = 7 \times 10^{-13}$ с, таблица 4.22, получаем $C \approx 425$ МГц. Эта оценка хорошо коррелирует с результатом, полученным Ямадой и соавторами [364], 350 МГц, из наблюдения колебательно-вращательных спектров свободного радикала.

Следует отметить что условия, в которых происходит движение метильного радикала в полостях меланофлогита сильно отличаются от условий, характерных для твердых газов.

Окружение радикала в клатрате представляет собой каркас из атомов кремния и кислорода, взаимодействие между которыми много больше взаимодействия с гостевой молекулой CH_3 . В твердых газах взаимодействия между матричными частицами, а также между матричными частицами и радикалом, являются величинами примерно одного порядка.

При понижении температуры образца от комнатной до гелиевых значений возрастает анизотропия спектра ЭПР, которая в свою очередь отражает особенности ориентационного движения радикала при низких температурах. Для наглядного представления величины анизотропии можно воспользоваться методом, предложенным в работах Гарбутта и Гессера [257], а также Шига и соавторов [356]: асимметрия линий оценивается отношением размера нижней части линии к размеру всей линии. На рисунке 4.86 представлены соответствующие графики для двух крайних компонент спектра CH_3 . Из рисунка следует, что форма линии компоненты $m_F = 3/2$ меняется с увеличением температуры, в то время как компонента $m_F = -3/2$ не демонстрирует изменение формы. Интересно, что такое же различие в поведении этих компонент наблюдали Шига с соавторами [356] для CH_3 на поверхности силикагеля. На графике асимметрии компоненты $m_F = 3/2$, рисунок 4.86, наблюдается хорошо выраженный минимум в районе 25 К, где также наблюдается экстремум на графике анизотропии g -тензора [A23]. Быстрое увеличение анизотропии спектра ЭПР радикала CH_3 при низких температурах может быть интерпретировано в принятой модели свободного движения молекулы в порах клатрата как проявление адсорбции этих молекул на стенках пор. Эта интерпретация поддерживается близостью параметров анизотропии низкотемпературного спектра CH_3 в клатрате SiO_2 , $\delta A = 0,05$ мТ, $\delta g = -3,5 \times 10^{-4}$ при температурах 23 и 32 К, и CH_3 на поверхности аморфного SiO_2 , $\delta A = 0,07$ мТ, $\delta g = -3 \times 10^{-4}$ [356]. Об этом же свидетельствует наблюдение спектров невращающихся радикалов при гелиевых температурах в обоих случаях. Шига и соавторы получали адсорбированные молекулы CH_3 на поверхности SiO_2 даже при достаточно высоких температурах – до 183 К. «Адсорбция» в

порах меланофлогита происходит при гораздо более низкой температуре – 25 К, что является отражением особенности поведения частиц в системах ограниченной геометрии.

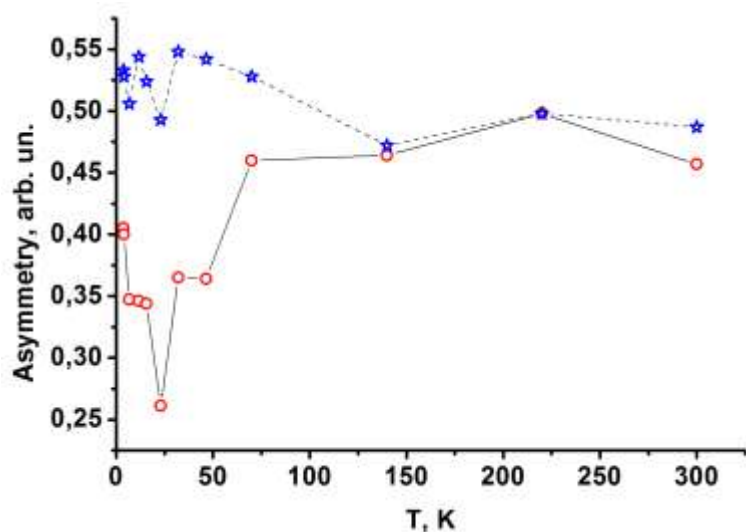


Рисунок 4.86. Асимметрия двух внешних сверхтонких линий квартета спектра CH_3/SiO_2 , отложенная в зависимости от температуры образца: $m_F = 3/2$, красные кружки, $m_F = -3/2$, синие звездочки.

Известно, например, что кристаллизация в нанопорах происходит при температурах, много меньших, чем кристаллизация массивного образца со свободной поверхностью [365], и температурные диапазоны процесса кристаллизации в нанопорах гораздо более размыты. Отличия тем более выражены, чем меньше размер пор.

Гейгер и коллеги [366] выполнили экспериментальное термодинамическое исследование меланофлогита, в котором измерили разность теплоемкостей образца, содержащего молекулы метана в порах, и образца, в котором отсутствуют гостевые молекулы. Эта разность, очевидно, отражает вклад в теплоемкость молекул метана, захваченных в меланофлогите. При понижении температуры от 70 К начинается постепенное уменьшение разностной теплоемкости, что может быть интерпретировано, как ограничение подвижности молекул. Эта температурная граница хорошо коррелирует со сменой при 75 К уменьшения ширины линий ЭПР радикалов CH_3 на ее увеличение и с началом роста анизотропии спектра, рисунки 4.85 и 4.86. Наиболее быстрое падение разностной теплоемкости при дальнейшем уменьшении температуры образца начинается при 30 К. Эта температурная точка находится в соответствии с областью вблизи 25 К, где зафиксирован экстремум параметра анизотропии формы линии, рисунок 4.86, и наибольшая анизотропия g -фактора [A23].

4.7. Основные результаты и выводы Главы 4

1. На примере CH_3 в матрице CO впервые для метильных радикалов в твердых телах наблюдался аксиально-симметричный спектр ЭПР с анизотропным расщеплением двух низкочастотных сверхтонких компонент и впервые получен и исследован спектр ЭПР метильного радикала в криокристалле из линейных молекул. Для радикалов CH_3 в твердых Ne, Ar и Kr определены ранее неизвестные знаки анизотропий аксиально – симметричного тензора СТС и g -тензора. Установлено, что остаточная, не усредненная туннельной переориентацией молекулы, анизотропия параметров спектров ЭПР радикалов CH_3 в матрицах из сферически симметричных частиц определяется в основном величиной отталкивательного взаимодействия между захваченным радикалом и ближайшими матричными частицами.

2. 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 CH_3 и матричным окружением.

3. Установлено, что метильные радикалы в E – симметричном состоянии сильнее взаимодействуют с матричным окружением, чем радикалы в A – симметричном состоянии, что сказывается в большем торможении их вращательного движения. На примере CH_3 в Ar впервые для метильных радикалов в поликристаллическом образце разрешен анизотропный E -симметричный дублет в спектре ЭПР. Эта работа явилась первым наблюдением температурной зависимости анизотропного расщепления линий порошкового спектра ЭПР метильных радикалов.

4. Зарегистрированы спектры ЭПР рекордного разрешения CH_3 в матрицах из линейных молекул, N_2 , CO, N_2O , CO_2 , что позволило наиболее точно определить их параметры. Впервые для спектра ЭПР метильных радикалов наблюдалась анизотропия тензора ширины линии. Предложена и обоснована модель сложного ориентационного движения радикалов CH_3 в матрицах из линейных молекул, включающая быстрое вращение радикала вокруг оси C_3 , быстрые либрации вокруг осей C_2 , медленное температурно-ассистированное туннельное вращение вокруг осей второго порядка. При низких температурах медленное вращение вокруг осей второго порядка является анизотропным с постепенным переходом к изотропному характеру с ростом температуры. Получены экспериментальные оценки средних угловых отклонений для либрационного движения оси третьего порядка радикала CH_3 в матрицах из линейных молекул, а также экспериментальная оценка барьера для вращение радикала вокруг осей второго порядка в этих матрицах. Оценена изотропная компонента и степень анизотропии тензора СТС свободного радикала CH_3 .

5. Эксперименты по стабилизации дейтерированных метильных радикалов в квантовых матрицах H_2 и D_2 и в полуквантовой матрице Ne подтверждают влияние температуры образца на форму спектров ЭПР радикалов CD_3 и CHD_2 , до этого опубликованное только для матрицы твердого Ar. Подтверждено обнаружение низкотемпературного синглета, отвечающего основному $J = 0$ вращательному состоянию радикала CD_3 , и трансформация дублета квинтетов в дублет триплетов для CHD_2 при понижении температуры образца. Установлено наличие 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 .

6. Обнаружено образование формильных, HCO и DCO , и метильных, CH_3 и CD_3 , радикалов в результате туннельных реакций гидрогенизации молекул CO на поверхности твердого монооксида углерода при гелиевых температурах. Впервые для проведения этой туннельной реакции использован метод совместной конденсации потоков молекулярного оксида углерода и атомарного водорода, развитый впоследствии в работах других авторов. В твердом метане в диапазоне температур 1,5 – 4,2 К наблюдалось эффективное протекание туннельной реакции присоединения атомарного водорода к молекуле этана с выходом этильного радикала, $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$.

7. Впервые был получен и измерен спектр ЭПР метильных радикалов в твердой закиси азота, N_2O . Обнаружены неврашающиеся E -симметричные метильные, CH_3 , радикалы в матрицах твердых N_2O , CO_2 и меланофлогите, ориентационное движение которых сводится к либрациям. 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. 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.

8. Обнаружено, что радикалы CH_3 в меланофлогите совершают достаточно быстрое туннельное вращение вокруг осей второго порядка с частотой около 16 МГц даже при температуре жидкого гелия 3,8 К. Несмотря на гораздо более слабое ограничение ориентационного движения CH_3 в меланофлогите по сравнению с матрицами N_2O и CO_2 , тем не менее, в порах клатрата существуют положения, исключаяющие вращение радикала при гелиевых температурах. Особенности спектра ЭПР радикалов CH_3 в меланофлогите хорошо описываются моделью, в соответствие с которой при температурах выше 80 К молекулы свободно движутся в пределах пор, испытывая частые соударения со стенками с переориентацией углового момента, соответствующего свободному вращению радикала, а при меньших температурах начинается ограничение

подвижности радикала с быстрым ростом этой тенденции вблизи 25 К, что интерпретировано как адсорбция молекул на поверхности пор.

Глава 5. Исследование электронной фотоэмиссии из отвердевших газов

5.1. Введение: вопросы фундаментальной науки, астрофизика и астрохимия, перспективные технические применения

Научный и практический интерес к электронной фотоэмиссии из отвердевших газов обусловлен целым рядом обстоятельств. 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 этих твердых тел собраны в простые кристаллические решетки, связанные очень слабыми межмолекулярными силами. Это обстоятельство делает отвердевшие газы чрезвычайно привлекательными для теории конденсированного состояния, что выразилось в быстром росте количества научных работ и в решительном продвижении в технике экспериментов в области низких температур, см. обзор [A24] и ссылки в нем.

Вышеупомянутые твердые газы представляют также интерес для астрофизики. Теоретические разработки и данные наблюдений свидетельствуют о том, что происходит циклирование космической пыли между плотными межзвездными облаками где происходит формирование звезд и планет и диффузными облаками космического пространства. Считается, что малые силикатные частички, которые выносятся солнечным ветром из холодных проэволюционировавших звезд, являются ядрами конденсации летучих газов при температуре 10 – 20 K, которая является характерной для пыли в межзвездном пространстве, ISM (interstellar medium) [367]. Пылевые зерна, образовавшиеся в областях, занятых галактиками, и переместившиеся в межзвездное пространство, являются силикатными или графитовыми частицами. Осаждением атомарного углерода в объеме сверхтекучего жидкого He была продемонстрирована возможность образования частично графитовых углеродных зерен [318] за счет предполагаемого внезапного роста температуры криоосадка в процессе его образования, который ранее был обнаружен при слипании сферических кластеров ряда металлов, полученных абляцией в сверхтекучем He [368]. Атомы и молекулы газовых диффузных облаков время от времени сталкиваются с поверхностью пылевых зерен и адсорбируются на этой поверхности с вероятностью, которая экспоненциально зависит от температуры и энергии физисорбции (физической адсорбции). В конце концов после ряда соударений происходит адсорбция на наиболее холодных зернах компонент газа за исключением H_2 и He [28]. В результате на пылевых зернах образуется мантия из летучих газов. Под воздействием ультрафиолетового и рентгеновского излучения звезд происходит фотоионизация этих мантий из отвердевших газов. Считается, что ионизация является основной причиной нагрева межзвездной среды. В этом случае возникает вопрос о том, будет

ли результирующая температура газа и пылевых частиц в случае их покрытия мантией больше или меньше температуры областей, в которых поверхности частиц являются голыми. В соответствии с недавно предложенной моделью [369], заряженные положительно или отрицательно пылевые частицы могут играть существенную роль в образовании сложных молекул за счет протекания на их поверхности окислительных и восстановительных реакций. Исследователи отмечают, что на поверхности пылевых зерен возможна адсорбция и инертных газов, что могло бы объяснить некоторые характерные особенности состава метеоритов, связанные с обнаруженными в них инертными газами. Работа Марочи и соавторов [370] показала, что происходящая при низких давлениях физическая адсорбция инертных газов в вещества, из которых образуется материал метеорита, гораздо более эффективна, чем следовало из ранее проведенных экспериментов при высоких давлениях. Авторы полагают, что физисорбция инертных газов при низких давлениях может объяснить наблюдаемое содержание этих газов в метеоритах даже в том случае, когда всего несколько процентов от количества первоначально адсорбированного газа окажется захвачено.

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. Одно из возможных практических приложений – это разработка фоточувствительных материалов для устойчивых к радиации и химически инертных ВУФ солнечно-слепых детекторов и детекторов мягкого рентгеновского излучения. В конце 40-х Дэвидсон и Ларш [371], а также Хатчинсон [372], обнаружили электронную проводимость в жидком и твердом Ar, которая была инициирована облучением с помощью ядерного источника, и выдвинули предположение о конденсированных инертных газах как активной среде детекторов ионизирующего излучения. Позднее Гулликсон обнаружил [373] чрезвычайно большую глубину выхода горячих электронов из твердых инертных газов и предложил использование этих твердых тел как крайне чувствительных фотокатодов для детектирования рентгеновского излучения. Эти эталонные изоляторы являются материалами с самой большой шириной запрещенной зоны в природе, и энергия электронного возбуждения достигает величин порядка десятков электронвольт: 20,3, 13,9, 11,9 и 9,7 для Ne, Ar, Kr и Xe, соответственно. Это свойство, а также большой фотовыход электронов, оказываются очень существенными для изучения солнечного ионизирующего излучения в области длин волн, меньших 125 нм (9,9 эВ). Хорошо известно, что солнечный спектр имеет максимум интенсивности в видимой области [374, 375]. Для спокойного солнца интенсивность мягкого рентгеновского и жесткого ультрафиолетового излучений (измеряемая в $\text{квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) примерно на 7 порядков меньше излучения в видимой области. Таким образом, для исследования солнца в коротковолновом диапазоне требуется сильно подавить излучение с длинами волн

большими 125 нм [376]. Использование обычных кремниевых детекторов предполагает применение большого количества плёнок-фильтров таких, например, как In, Ge, Ti, Al, Be, Sc, C, B. Наличие большого количества микротрещин и микродыр практически неизбежно в используемых фильтрах с толщинами 100 – 1500 нм, что значительно ухудшает оптические и механические характеристики фильтров [376]. Для того, чтобы уменьшить количество устанавливаемых фильтров, разрабатываются солнечно-слепые УФ-детекторы на основе полупроводников с большой шириной запрещенной зоны, wide band gap (WBG) semiconductors. Исследования фокусируются на GaN (3,4 эВ), алмазе (5,5 эВ), AlN (6,2 эВ), кубическом нитриде бора cBN (6,4 эВ). Очевидно, что ни один из этих широкозонных полупроводников не приближается к длине волны отсечки 125 нм и, поэтому, оказывается невозможным полностью исключить использование фильтров. Использование в условиях орбитального полета показало [377], что радиометр УФ солнечного излучения деградировал со временем и эта деградация была связана с фильтрами. Недостатком является также то, что фильтры работают в малых угловых апертурах. Сами полупроводниковые фотодиоды также демонстрируют определенную нестабильность в вакуумном ультрафиолете. Так испытание кремниевых фотодиодов на стойкость к ВУФ излучению на длине волны 121,6 нм обнаружило деградацию чувствительности на уровне десятков процентов при дозах излучения порядка десятков мДж/см² и времени облучения от 3-х до 6-ти часов [378]. Сравнение значений пороговых энергий для эмиссии фотоэлектронов из инертных газов с длинноволновой границей требуемого ВУФ диапазона свидетельствует о том, что твердые инертные газы подходят как нельзя лучше в качестве материалов для солнечно-слепых детекторов. Дополнительными достоинствами являются высокая радиационная стойкость и практически нулевой темновой ток.

В качестве другой области применения детекторов на твердых инертных газах можно назвать контроль излучения источников когерентного ВУФ. В таких источниках световая мощность УФ лазеров накачки на несколько порядков превышает мощность полезного когерентного ВУФ излучения. Детекторы на твердых инертных газах смогут обеспечить отсечку фонового излучения. Следует отметить, что в последние годы для измерения мощности интенсивных лазеров ВУФ разрабатываются также детекторы на основе фотоионизации инертных газов малой плотности, $10^{11} - 10^{12}$ см³, в частности, с использованием Хе [379].

В последние годы возрос интерес [29 - 31] к использованию твердых инертных газов в качестве детекторов новых слабовазаимодействующих массивных частиц, weakly interacting massive particles (WIMPs), в рамках усилий по поиску темной материи, для поиска двойного безнейтринного бета-распада, наблюдения когерентного рассеяния нейтрино. К преимуществу применения твердых инертных газов в качестве мишеней для WIMPs можно отнести то, что эти мишени позволяют считывать три сигнала одновременно посредством наблюдения фонного

спектра, ионизации, сцинтилляции. Сообщается об успешных попытках выращивания большого оптически прозрачного поликристалла ксенона массой 850 г [29]. Авторы предположили, что в том случае, когда удастся создать детектор на большом кристалле ксенона, можно будет получить значительное усиление за счет когерентного эффекта при выполнении условия Брэгга. Газофазные и жидкофазные детекторы излучений на основе инертных газов зарекомендовали себя превосходными характеристиками такими, как разрешение по энергии и координатам, идентификация частиц. В свою очередь, твердые инертные газы также являются перспективными активными веществами, поскольку обеспечивают бо/льшую интенсивность сцинтилляции, более быстрый дрейф электронов, большой ионизационный выход, отсутствие загрязнений при перемешивании, возможность реализации без использования контейнера, отсутствие отгаживания, меньшую чувствительность к механическим вибрациям [29, 380]. Ксенон и неон являются особенно подходящими средами, так как не имеют долгоживущих радиоактивных изотопов и поэтому не создают шумовой фон радиации. Эйприл и др. продемонстрировали [380], что свет сцинтилляции от твердых Хе, Кг и Аг может быть зарегистрирован с помощью CsI фотокатода, размещенного в непосредственном контакте с твердым газом. Сигнал, даваемый CsI фотокатодом, расположенным внутри твердых газов, был на 20 – 100% больше по сравнению с фотокатодом, размещенным внутри тех же жидкостей. Следует отметить активную разработку в последнее десятилетие мультипиксельных счетчиков фотонов, МРРС (multi-pixel photon counter), в частности, на основе кремния. Одно из направлений их применения — это регистрация сцинтилляции от сконденсированных инертных газов. Разработчикам удалось продвинуться в область вакуумного ультрафиолета. Так излучение на длине волны 115 нм зафиксировано с эффективностью порядка 2% [381].

Среди других детекторов электронные эмиссионные детекторы рассматриваются как наиболее перспективная технология, которую следует применить для поиска экзотических частиц и наблюдения редких событий в экспериментах, имеющих фундаментальное значение [32]. Предполагается применение двухфазных детекторов, в которых в качестве одной из фаз используется конденсированное состояние (жидкость или твердое тело) неполярного диэлектрика (в особенности, конденсированные инертные газы) как массивной и плотной активной среды, взаимодействующей с детектируемым излучением. Образующиеся электроны, вытянутые из конденсированной фазы, далее могут быть достаточно эффективно и просто продетектированы во второй - газовой фазе или в вакууме (если его рассматривать, как частный случай газа очень низкой плотности).

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 [32].

5.2. Обнаружение резонансов нестабильных центров при гелиевых температурах. Проверочные эксперименты и установление их природы

5.2.1. Серия высокотемпературных измерений и критика гипотезы о наблюдении парамагнитного резонанса нестабильных центров

В работах [382, A25, A26] сообщено об обнаружении нестабильных центров при поиске спектров ЭПР образца, формирующегося при осаждении продуктов высокочастотного газового разряда на подложке при гелиевых температурах. Подложка была расположена в центре резонатора спектрометра ЭПР. Путем откачки паров жидкого гелия из криостата температура подложки могла быть установлена в диапазоне 1,3 – 4,2 К. Обнаруженный сигнал исчезал в момент выключения газового разряда. При замене инертных газов на молекулярные такой спектр не наблюдался. Была поставлена серия экспериментов [A25, A26], в которых газообразный гелий подавался по разрядному каналу, в то время как матричный газ пропусклся по отдельному матричному каналу в обход газового разряда. При действующем разряде в He, но отсутствие матричного газа, сигналы не наблюдались. Очевидно, что конденсация газообразного гелия на подложке не происходила. Спектр появлялся только после подачи к подложке потока какого-либо из инертных газов, Ne, Ar, Kr, Xe, и начала роста на ее поверхности твердого конденсата. Подача к подложке молекулярных газов таких, как H₂, N₂, CO, O₂ не приводила к появлению спектра нестабильных центров. В большинстве экспериментов зарегистрирована сильная одиночная линия в магнитном поле, соответствующем $g = 2,000$. В некоторых экспериментах наблюдались две дополнительные линии малой интенсивности, расположенные симметрично в магнитном поле относительно синглета $g = 2,000$. Обнаружено, что при больших потоках газа через разряд сигнал нестабильных центров представлял собой несколько линий, тесно расположенных вблизи $g = 2,000$. Сразу же отметим невозможность проникновения электронов из разрядной трубки в объем резонатора спектрометра. Разрядная трубка внутренним диаметром около 8 мм заканчивается отверстием диаметром 0,6 – 1 мм, расположенным на расстоянии около 40 мм от центра резонатора. При больших газовых потоках, возможно «провисание» разряда в резонатор спектрометра, что хорошо видно по возникающему сильному шуму прибора при записи спектров. При потоках, задействованных в исследовании нестабильных центров, «провисание» разряда не происходило и он был замкнут в пределах разрядной трубки, которая находилась в поперечном по отношению к ее оси (т. е. к направлению на резонатор спектрометра) сильном магнитном поле напряженностью около 3300 Гс. Действительно, если мы примем значение 20 эВ (близко к энергии ионизации атома Ne) в качестве характерной величины для кине-

тической энергии электрона в разрядной трубке, то ларморовский радиус равен всего лишь 46 мкм, что делает невозможным появление электрона в резонаторе. Положение о том, что наблюдаемые нестабильные сигналы не связаны с появлением электронов из разряда, поддерживается также рядом особенностей в возникновении и изменении интенсивности сигналов, среди которых уже описанные выше эксперименты с разрядом в гелии. Кроме того, обнаружена и изучена [A26] зависимость интенсивности синглета от температуры подложки. Характер этой зависимости оказался различным при использовании различных инертных газов в матричном и разрядном каналах.

Итак, в цитированных первых экспериментах были обнаружены новые нестабильные центры, проделана большая работа по установлению условий их возникновения и изменения интенсивности, неопровержимо показано, что существование этих центров связано с ростом на поверхности образца криоконденсата инертного газа. Рабочей гипотезой относительно природы этих центров было предположение о том, что наблюдаемые сигналы принадлежат парамагнитным $^3P_2$ атомам инертных газов, захваченным в их криоконденсатах. Вместе с тем оставалось одно наблюдение принципиального характера, не получившее объяснения. Дело в том, что в соответствии с проведенными измерениями, g -факторы синглетов при использовании различных инертных газов совпадали с точностью до 0,0001: 1,99987(12), 1,99986(12), 1,99986(12), 1,99983(12), в опытах с Ne, Ar, Kr и Xe, соответственно. Выдвинутое предположение о расщеплении уровней $^3P_2$ атома в сильном кристаллическом поле объясняло, в принципе, отсутствие матричного сдвига, однако, g -фактор в этом случае должен был быть очень близок к g -фактору свободного электрона, $g_e = 2,0023$, который сильно отличается от наблюдаемого значения.

Позднее экспериментальная установка была усовершенствована таким образом, что стало возможным проводить эксперименты при температурах выше 4,2 К, вплоть до комнатной температуры. Новые эксперименты, выполненные на модернизированной установке, дали возможность выяснить природу нестабильных центров. На этих экспериментах [A27] мы остановимся подробнее.

Донышко кварцевого пальца охлаждалось парами жидкого гелия. Соответственно температура этого донышка, являвшегося подложкой для осаждаемых газов, регулировалась потоком этих паров. Температура измерялась термопарой хромель – золото (0,07% железа), расположенной на внешней стороне кварцевого пальца. Для оценки температуры паров использовался угольный термометр сопротивления, размещенный внутри кварцевого пальца. Для получения температурной зависимости интенсивности сигнала, температура подложки скачком изменялась до нового значения и измерения проводились при установлении этого нового значения. Через разряд подавался поток газообразного Ne со скоростью 0,6 ммоль/ч. Генератор разряда работал в импульсном режиме. В большинстве случаев частота повторения импульсов была 20

– 30 кГц при длительности импульса 15 мкс. Давление Ne в резонаторе составляло при этом $(1,4 - 2,3) \times 10^{-4}$ мм. рт. ст., а давление до напуска газов – $< 2 \times 10^{-6}$ мм. рт. ст. Следует отметить, что в самом начале эксперимента интенсивность сигнала сразу после подачи газа и включения разряда оказывалась сначала небольшой и через некоторое время выходила на своё установившееся значение. Это означает, что, по-видимому, требовалось накопление на подложке слоя Ne определенной толщины, находящегося под воздействием ультрафиолетового излучения из разряда. Хотя в деталях эта начальная стадия экспериментальной процедуры не исследована, можно сказать, однако, что задержка с установлением интенсивности сигнала составляла до нескольких десятков секунд. Если исходить из геометрии той части установки, где происходит рост образца, то грубая оценка начальной толщины слоя Ne дает несколько сотен монослоев.

На рисунке 5.1 представлен спектр обнаруженных нестабильных центров. g -фактор и ширина линии составили $g = 1,99991(12)$ и $\Delta H = 0,23(3)$ Гс, соответственно, совпав с теми значениями, которые были измерены ранее [382]. Измеренная зависимость интенсивности линии от температуры подложки представлена на рисунке 5.2. Обнаружено, что интенсивность сигнала остается практически постоянной при температуре подложки, $T_{подл}$, в диапазоне от 4,2 К до 7 К. При дальнейшем увеличении температуры интенсивность падает практически на порядок и далее остается постоянной при температурах бо́льших 11,5 К. С учетом результатов работы [A25], мы приходим к выводу о том, что интенсивность сигнала не меняется в диапазоне температур 2,2 – 7 К и быстро падает при возрастании температуры подложки от 7 до 11,5 К. Существенно так же то, что сигнал при высоких температурах не исчез. Будучи малым по интенсивности, он наблюдается вплоть до $T_{подл} = 21$ К, максимальной температуре подложки в этой серии экспериментов. Очевидно, что при такой высокой температуре твердый Ne уже не образуется. При росте $T_{подл}$ от 4,2 К до примерно 9 К давление газообразного Ne в резонаторе остается постоянным и начинает увеличиваться при $T_{подл} > 9$ К. При температуре около 10 – 11 К давление очень быстро увеличивается до примерно 10^{-3} мм. рт. ст. Дальнейшее увеличение температуры не вызывает изменение давления. Такая же зависимость давления от $T_{подл}$ наблюдается при обратном проходе по температуре. Очевидно, что наблюдавшееся соотношение между давлением в резонаторе и температурой подложки связано с температурной зависимостью давления насыщенного пара Ne. Эта серия экспериментов показала, что даже при отсутствии твердого инертного газа на подложке, всё-таки слабый сигнал нестабильных центров может наблюдаться. Спектры при температурах подложки 6,5 и 13,4 К сравниваются на рисунке 5.1, (a) и (b), соответственно. Подтверждена [A27] обнаруженная ранее [A25, A26] исключительная роль слоя инертного газа на подложке в получении интенсивных сигналов нестабильных центров. Установлено, что сигнал, наблюдаемый при адсорбции инертного газа на подложке, на порядок интенсивнее сигнала в отсутствие этой адсорбции. Этот вывод был далее подтвержден в экспе-

риментах, в которых газообразные Ag, Kг или CO подавались по матричному каналу, в то время как поток Ne проходил по разрядному каналу. Результаты представлены на рисунках 5.3 и 5.4. Поток Ne и условия разряда поддерживались постоянными, а изменения были связаны с подачей газов по матричному каналу. В эксперименте, отображенном на рисунке 5.3, температура подложки постепенно увеличивалась от 4,2 К. После сублимации слоя Ne амплитуда сигнала сильно упала до некоторой стабильной величины. После этого по матричному каналу был подан поток Ag. Немедленно амплитуда сигнала сильно увеличилась, а g -фактор при этом остался неизменным. При дальнейшем увеличении температуры амплитуда постепенно уменьшалась и достигла значения примерно такого же, как перед напуском Ag, рис. 5.3.

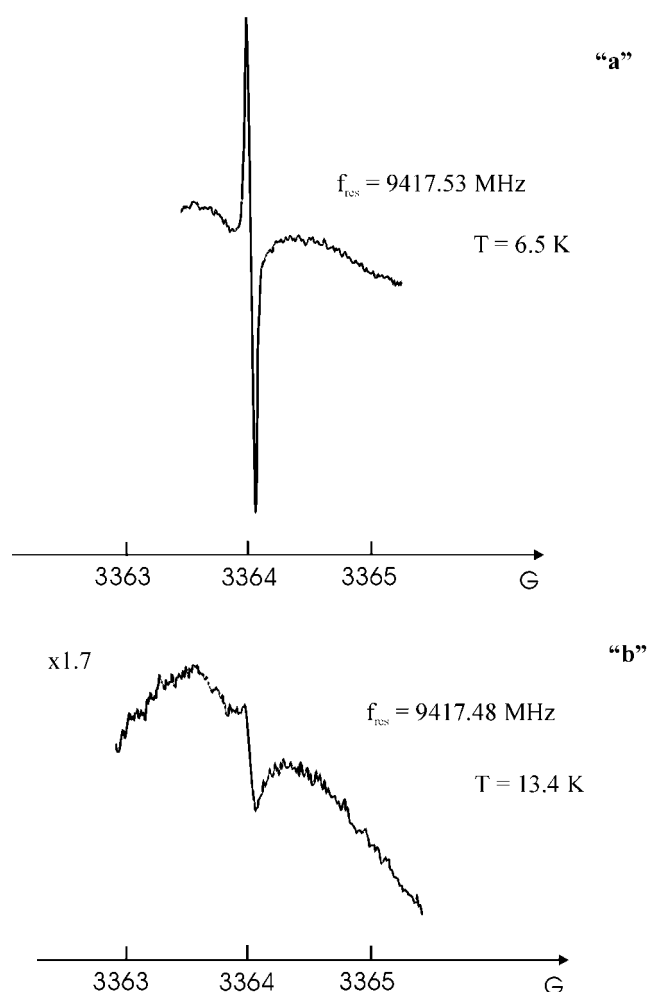
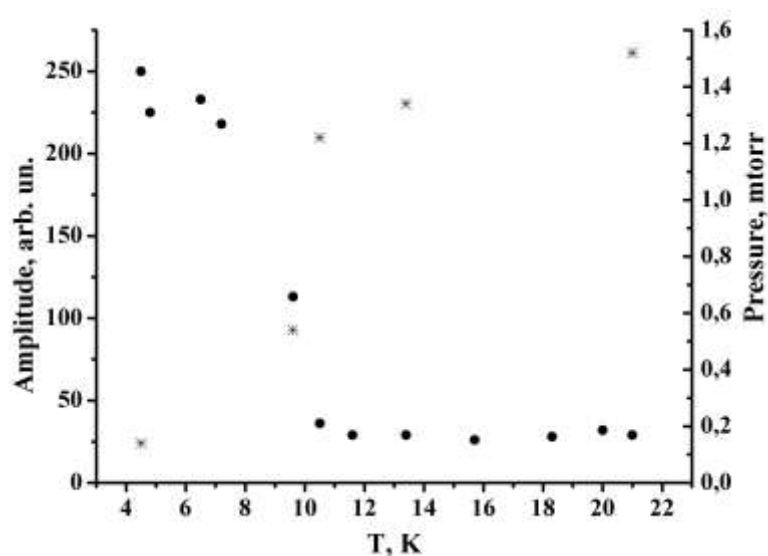


Рисунок 5.1. Спектр нестабильных центров, полученных при температуре подложки 6,5 К (а) и 13,4 (б). Через разрядный канал подавался поток газообразного Ne. По матричному каналу газ не пропускался. f_{res} — резонансная частота спектрометра.

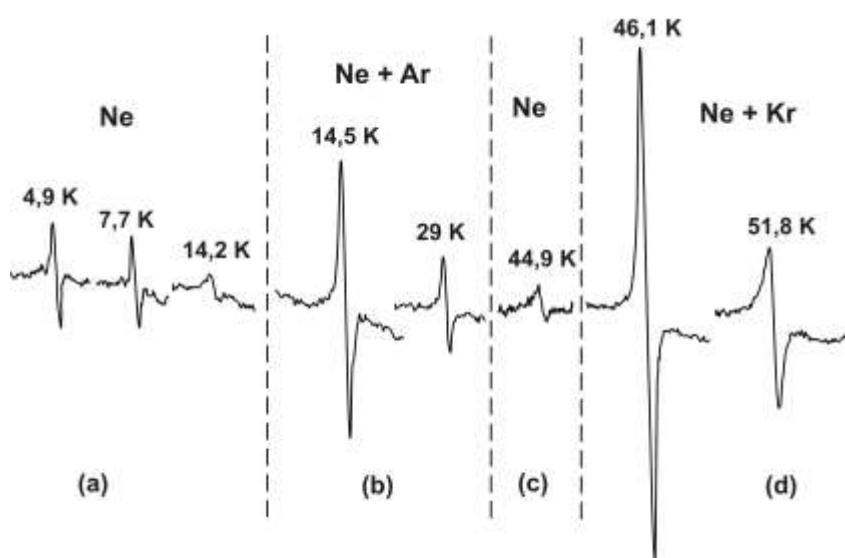
Затем поток Ag был перекрыт и вместо него по матричному каналу подан поток Kг. Амплитуда сигнала тут же сильно выросла, рис. 5.3. Как и прежде, g -фактор остался неизменным. С дальнейшим ростом температуры амплитуда сигнала снова стала уменьшаться. Наконец, когда при

высоких температурах криоосадок Кг уже не образовывался, сигнал снова стал таким же слабым, как и до подачи Кг. Для сравнения, на рисунке 5.4 показан эксперимент, в котором разряд был зажжен в Ne, а по матричному каналу дополнительно подавался поток СО. Измерение проводилось при температуре подложки 16,5 К, при которой слой твердого Ne не образовывался.



Зависимость амплитуды сигнала (точки) и давления Ne в резонаторе (звездочки) от температуры подложки. Газообразный Ne подается по разрядному каналу; по матричному каналу потока газа нет.

Рисунок 5.2. Температурная зависимость амплитуды сигнала и давления Ne в резонаторе.



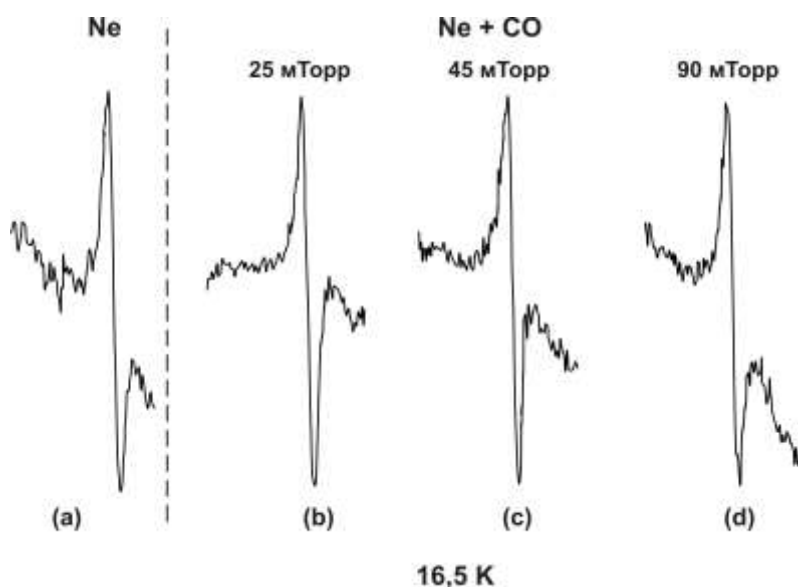
Разряд горит в газообразном Ne при неизменных частоте и длительности разрядных радиоимпульсов, а также давлении Ne. На рисунке приняты следующие обозначения: (a) разряд горит в газообразном неоне при отсутствии подачи газа по матричному каналу; (b) и (d) разряд тот же, но по матричному каналу подаются Ar и Kr, соответственно; (c) поток по матричному каналу перекрыт, разряд по-прежнему горит.

Рисунок 5.3. Спектры нестабильных центров при различных температурах подложки и потоках газообразных Ar и Kr, подаваемых по матричному каналу.

И рисунка видно, что ни подача потока монооксида углерода (b), ни изменение этого потока по величине (b – d) не привели к какому-либо увеличению сигнала нестабильных центров.

Таким образом, описанная серия экспериментов [A27] подтвердила: (1) существование интенсивного синглета нестабильных центров при осаждении инертного газа на подложку, в то

время как сигнал был слабый или не наблюдался, когда на подложке не образовывался криоосадок инертного газа или на подложке конденсировался молекулярный газ; (2) при всех условиях g -фактор имел одну и ту же величину, близкую к 2,000; интенсивность сигнала зависела от температуры отвердевшего инертного газа. Вместе с тем результаты этих экспериментов неопровержимо свидетельствовали о том, что нестабильные центры, дающие зарегистрированные спектры, не могут быть $^3P_2$ -атомами инертных газов.



На рисунке сравниваются спектры, полученные под действием разряда в Ne в двух случаях: (a) отсутствие газового потока по матричному каналу; (b - d) по матричному каналу подается газообразный CO при различных потоках, что отображается значениями давления в резонаторе, указанными над спектрами. Температура подложки в обоих случаях 16,5 К.

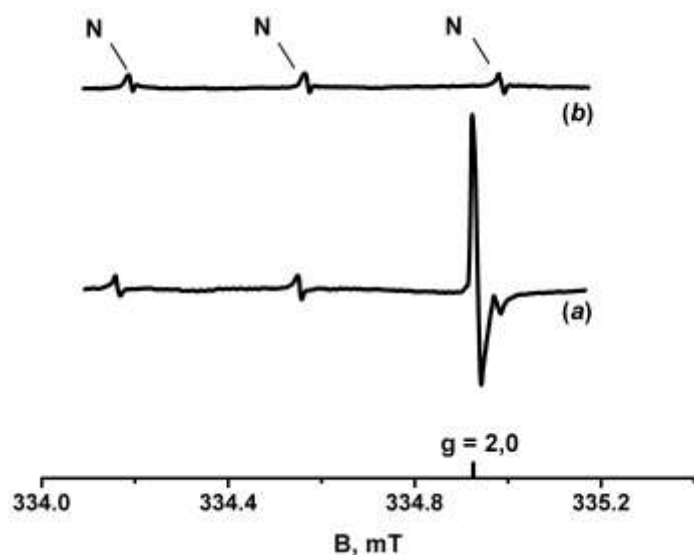
Рисунок 5.4. Спектры нестабильных центров при изменении потока матричного CO.

5.2.2. Решающий шаг в понимании природы нестабильных центров и условий их возникновения. Особенности спектра циклотронного резонанса в электронном облаке

Сопоставление высокотемпературных результатов [A27] с полученными ранее при гелиевых температурах [382, A25, A26, A28] привело к пересмотру не только модели нестабильных центров, но и природы наблюдаемого сигнала.

Для того, чтобы дать наиболее полное представление о наблюдении нестабильных центров, мы приводим спектр [A28] на рисунке 5.5. Спектр записан в конце продолжительного 4-х часового эксперимента, в котором через разряд подавался Ne, а по матричному каналу – O₂. Запись (a) сделана после перекрытия потока кислорода, при этом разряд в Ne по-прежнему горел. На этой записи видны три линии спектра ЭПР атомарного азота.

Вся совокупность результатов по нестабильным центрам объясняется тем, что наблюдаемый спектр нестабильных центров не является спектром ЭПР. На самом деле в эксперименте записывался сигнал циклотронного резонанса на свободных электронах, ЭЦР. Т. е. измерялось поглощение СВЧ-мощности свободными электронами, эмитированными в объем вакуумированного резонатора из слоя отвердевшего газа.



(a), запись сделана в условиях разряда в Ne в центральном канале и отсутствия потока газа по матричному каналу; (b), спектр записан сразу после выключения разряда. Температура подложки 4,2 К.

Рисунок 5.5. Разряд в Ne. Стабильные и нестабильные центры.

Запись (b) сделана сразу же после выключения разряда. Видно, что интенсивный сигнал при $g = 2,0$ полностью исчез. Неизменность спектра атомарного азота доказывает неизменность условий записи.

В этом случае резонансной частотой поглощения является циклотронная частота свободных электронов, $\omega_0 = \frac{eB}{m}$, где e – заряд электрона, B – индукция магнитного поля, m – масса электрона, а g -фактор равен 2,0000 и совершенно не зависит от рода используемого газа.

В наших опытах использовался стандартный спектрометр ЭПР. Однако из литературы известно, что иногда с помощью этих приборов удастся наблюдать сигнал ЭЦР. Работа Инграма и Тэпли [383] была одной из первых, в которой таким образом наблюдалось поглощение на циклотронной частоте. Авторы использовали технику обычного ЭПР для записи линий поглощения центров, возникающих в газовом разряде, занимавшем область максимального микроволнового магнитного поля в резонаторе спектрометра. Разряд в воздухе дал резонансную линию с полушириной 200 Гс на g -факторе $2,0 \pm 0,05$. Проанализировав интенсивность сигнала, авторы пришли к выводу о том, что поглощение СВЧ-мощности было связано с электронным циклотронным резонансом. Обнаружено, что ширина резонансной линии уменьшается при охлаждении электродов до 200 К, а также уменьшается при падении давления газа ниже примерно 10^{-2} мм. рт. ст. Одна из наиболее узких линий наблюдалась при разряде в Ag и имела ширину около 60 Гс. С применением электронной пушки Лазукин [384] наблюдал ЭЦР свободных электронов, пролетающих внутри резонатора спектрометра ЭПР. Автор подчеркивает, что низкое давление газа, а также электронный пучок малой интенсивности обеспечили довольно уз-

кую линию. К сожалению, ширина линии не была указана. При изучении полиатомных свободных радикалов Коллинз [385] обнаружил мультикомпонентный сигнал вблизи $g = 2,0000$. В этих экспериментах использовался спектрометр ЭПР X-диапазона. Исследовались продукты безэлектродного разряда в метане и пропилене. Структура спектра хорошо наблюдалась при низких давлениях - меньших 0,02 мм. рт. ст., что приводило к сужению линий. Ширина некоторых из компонент была около 2 Гс. Автор показал, что наблюдаемый спектр является сигналом циклотронного резонанса электронов, выбиваемых из молекул углеводородов при УФ-облучении. В ряде опытов применялся разряд в гелии для облучения газовых потоков различных углеводородов и аммиака. В пропилене при низких давлениях Коллинз наблюдал триплет, при этом g -фактор центральной линии составил $g = 1,9999 \pm 0,0002$. Интересно, что количество линий в структуре резонанса зависело от вида используемого газа. Байес, Кивельсон и Вонг измеряли поперечное сечение рассеяния электронов на молекулах при 295 К, наблюдая поглощение на частоте электронного циклотронного резонанса [386]. Для спектрометрии они использовали стандартный ЭПР спектрометр с резонатором на частоте 9,5 МГц. Рабочая мода ячейки (резонатора) была TE_{102} , а напряженность поля магнита 3200 Гс. В таких условиях вектор напряженности радиочастотного электрического поля был направлен вдоль постоянного магнитного поля и поэтому наблюдение циклотронного резонанса было бы невозможно. Авторы соотносят наблюдение линии ЭЦР неоднородностям магнитного поля, нечеткой ориентации ячейки, искажению радиочастотного поля, вызванному введением кварцевой разрядной трубки в резонатор. Ширина линии ЭПР была от 20 до 200 Гс. С использованием стандартной ЭПР-техники Кудрл и др. наблюдали одновременно ЭПР атомов азота и ЦР свободных электронов в плазме послесвечения газового разряда в молекулярном азоте [387]. Линия ЭЦР имела ширину около 300 Гс. Шелудяков и др. [388] наблюдали линии ЭЦР шириной около 20 Гс, обусловленные электронами газового разряда, горящего в молекулярном водороде, H_2 , вблизи подложки с твердым водородом при температуре 0,75 К. Использовался открытый резонатор Фабри-Перо на частоте 128 ГГц, соответствовавшей магнитному полю 4,6 Т. Измеренное значение g -фактора, $g = 2$. В дальнейшей дискуссии будет упомянут ряд других работ, в которых целенаправленно и с успехом применялась стандартная техника ЭПР для наблюдения циклотронного резонанса. Следует отметить, что сложная структура спектра ЭЦР, которая будет обсуждаться далее, является дополнительным затрудняющим обстоятельством, приводящим к путанице между сигналами ЭПР и ЭЦР. Так Фробен и Виллард [389], исследуя методом ЭПР УФ-облученную матрицу 3-метилпентана с захваченными атомами Li, K, Na, Mg, Cd, обнаружили синглет короткоживущих центров (со временем жизни, меньшим 0,2 с) вблизи $g = 2,0$, который они соотнесли спектру ЭПР захваченных электронов, слабо связанных с матрицей. Сопровождающие же синглет боковые линии, они предположительно приписали захваченным положи-

тельными ионам, с которыми рекомбинировали электроны. Позже после проведения дополнительных экспериментов Сринивасан и Виллард выяснили [390], что несмотря даже на определенные различия в свойствах синглета и боковых линий, весь этот спектр являлся спектром циклотронного резонанса свободных электронов.

В использованной нами аппаратуре взаимное расположение постоянного магнитного поля и радиочастотного электрического поля благоприятно для наблюдения сигнала ЭЦР. На рисунке 5.6 показан цилиндрический резонатор ЭПР спектрометра, работающий на моде TE_{011} .

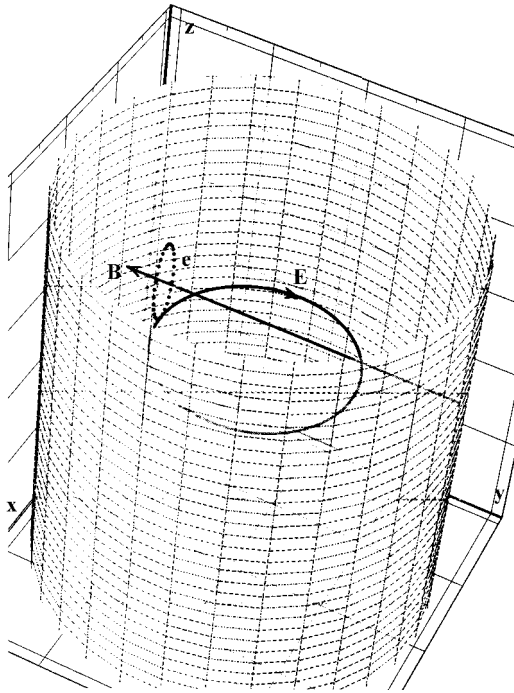


Рисунок демонстрирует техническую возможность наблюдения электронного циклотронного резонанса с использованием спектрометра ЭПР. Цилиндрический СВЧ-резонатор работает на моде TE_{011} . Пунктирная окружность является траекторией электрона (e), движущегося в скрещенных постоянном магнитном (B) и радиочастотном электрическом (E) полях. Радиочастотное магнитное поле на рисунке не показано.

Рисунок 5.6. Конфигурации полей в резонаторе и траектория электрона.

Пунктирной линией обозначена траектория электрона, движущегося в постоянном магнитном поле. Вектор напряженности электрического поля, рассматриваемый в плоскости движения электрона, (x, z), перпендикулярен напряженности магнитного поля электромагнита. Таким образом, возникает условие для ускорения электронов микроволновым полем. Наличие радиочастотного магнитного поля, H_1 , также может вносить вклад в поглощение на частоте ЭЦР [386] посредством возникающей силы Лоренца. Поглощаемая в этом случае мощность пропорцио-

нальна $\left(H_1 \frac{v}{c}\right)^2$ в сравнение с мощностью, пропорциональной E_1^2 , поглощаемой за счет дей-

ствия радиочастотного электрического поля. Здесь E_1 и H_1 – напряженности радиочастотных электрического и магнитного полей, соответственно. Используемая нами мода TE_{011} предполагает максимальное значение напряженности H_1 в центре резонатора, т. е. в месте расположения

образца, и минимальное значение напряженности E_1 . Тем не менее, вследствие малости множителя $\left(\frac{v}{c}\right)^2$, поглощением, связанным с переменным магнитным полем, можно пренебречь.

Наблюдавшиеся нами линии ЦР свободных электронов шириной от 0,1 – 0,2 Гс при осаждении Ne до 0,2 – 0,35 Гс при осаждении Xe [A28], оказываются много уже чем линии в работах других авторов. Исключение составляют две работы с участием Вилларда [389, 390], в которых ширины линий ЭЦР составили от 0,07 до 0,3 Гс в зависимости от давления газов в области, в которой находились электроны в резонансе с радиочастотным полем, работа Граффа и др. по одновременному наблюдению ЭПР и ЭЦР свободных электронов в квадрупольной ловушке с наложенным постоянным магнитным полем [391], а также работы Васильева и соавторов из Университета Турку (частное сообщение) по ЭПР электронов в твердом молекулярном водороде, в которых наблюдался ЭЦР свободных электронов. Графф и др. при давлении остаточных газов 10^{-9} мм. рт. ст. зарегистрировали ширину линии ЭЦР менее 0,01 Гс, которую связали с распределением («размазыванием» распределения) релятивистских масс, эффектом Доплера второго порядка и возможным влиянием неоднородности магнитного поля. Однако, в отличие от первых двух работ, авторы использовали не стандартный спектрометр ЭПР, а специально созданную установку. Уширение линии ЭЦР в наших опытах может быть объяснено столкновением электронов с нейтральными атомами или молекулами, электрон-электронными столкновениями и неоднородностью магнитного поля. Вклад в ширину линии вносит также время жизни свободного электрона, поскольку электрон, эмитированный в вакуумный объем из твердотельного образца, находится не в фазе с микроволновым электрическим полем и требуется несколько оборотов по круговой орбите, чтобы произошла фазировка. Для оценки уширения за счет столкновений электронов с атомами воспользуемся формулой, полученной Байесом и др. [386] в предположении постоянной длины свободного пробега электрона и максвелловского

распределения электронов по скоростям: $\Delta H_m(G) = \frac{15,3\sigma^A P^{mm}}{\sqrt{T}}$. Здесь σ^A – поперечное сечение

рассеяния для электрона, выраженное в $\text{\AA}^2$, P^{mm} – давление газа в мм. рт. ст., ΔH_m – ширина линии ЭЦР в Гс, измеряемая, как расстояние в магнитном поле между экстремумами производной. Опираясь на известные значения поперечного сечения рассеяния на Ne [392], Ar [393], Kr [394], Xe [395] и полагая, что электроны термализованы при 4 К, мы для измеренных давлений газов в резонаторе (порядка 10^{-4} мм. рт. ст.) получили следующие оценки ширин линий: $\Delta H_m^{Ne} = 2,4 \times 10^{-4}$, $\Delta H_m^{Ar} = 0,01$, $\Delta H_m^{Kr} = 0,06$, $\Delta H_m^{Xe} = 0,19$ Гс. Эти оценки дают лишь незначительный вклад в уширение для Ne и Ar. Более заметное уширение за счет столкновений электронов с атомами следует ожидать для Kr и Xe. Этот качественный вывод согласуется с эксперимен-

тальными результатами [396]. Еще одно обстоятельство заключается в следующем. Если бы ширины линий определялись столкновениями электронов с атомами в газовой фазе, то следова-

ло бы ожидать $\left(\frac{\Delta H_m^{Xe}}{\Delta H_m^{Ne}} \right)_{расч} \approx 800$, что на два с половиной порядка превышает эксперименталь-

ное значение, $\left(\frac{\Delta H_m^{Xe}}{\Delta H_m^{Ne}} \right)_{экс} \approx 3$.

В описываемых опытах резонатор вместе с разрядной частью установки охлаждался парами жидкого азота или погружался в жидкий азот. Температуру стенок резонатора можно оценить, как $T_{ст} \approx 80$ К. Такая же температура газа, поступающего к подложке. Электроны, вылетевшие из образца, не успевают достичь теплового равновесия с газом, поступающим по матричному каналу или из охлаждаемого разряда. Действительно, в соответствие с [397], время термализации в газообразном Ne дается соотношением:

$$\tau_{терм} \approx \frac{p \tau_{терм} 10^{-6} \ln \left(\frac{T_{ст}}{T_{подл}} \right)}{((1,1 - 1,0368)p)}, \quad (5.1)$$

где $p \tau_{терм} \approx 1000$ (мм.рт.ст.×мкс), $T_{подл} = 4$ К, температура подложки. Оценка времени термализации для наших экспериментальных условий: $\tau_{терм} \approx 240$ с. Если задаться энергией электронов в несколько эВ, то и в этом случае время термализации составит несколько десятков секунд, по сравнению со временем жизни свободного электрона, не превышающим 0,1 с, т. е. постоянной времени тракта регистрации спектрометра (сигнал пропадает сразу при выключении разряда). Хотя время термализации и уменьшается значительно в ряду инертных газов Ne – Xe, тем не менее, оно остается очень большим также и для случаев Ar, Kr, Xe.

Оценка ларморовского радиуса для электрона с энергией 4 К дает 0,2 мкм. Малый ларморовский радиус и ожидаемый небольшой положительный заряд образца приводят к предположению о том, что электроны, вылетевшие из образца, образуют облако вблизи поверхности конденсата инертного газа. В этом облаке возможна довольно значительная плотность электронов, что может сказаться на ширине линии ЭЦР за счет электрон-электронных взаимодействий. В соответствие со стандартным анализом данных циклотронного резонансного поглощения [398] частота рассеяния, ν_{ee} , может быть определена следующим образом:

$$\nu_{ee} = \frac{e \Delta H_{1/2}}{m}, \quad (5.2)$$

где $\Delta H_{1/2}$ - ширина линии на полувысоте. Задавшись лоренцевой формой линии и шириной между экстремумами производной, $\Delta H_m \approx 0,2$ Гс, мы получаем оценку для частоты рассеяния

(столкновений), $\nu_{ee} \approx 6 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Сео и др. [399] связали частоту столкновений, ν_{ee} , с концентрацией электронов (в см^{-3}), n_e , и электронной температурой (в эВ), T_e :

$$\nu_{ee} = 2,91 \cdot 10^{-6} n_e \cdot \ln \Lambda \cdot T_e^{-3/2}, \quad (5.3)$$

где кулоновский логарифм дается выражением

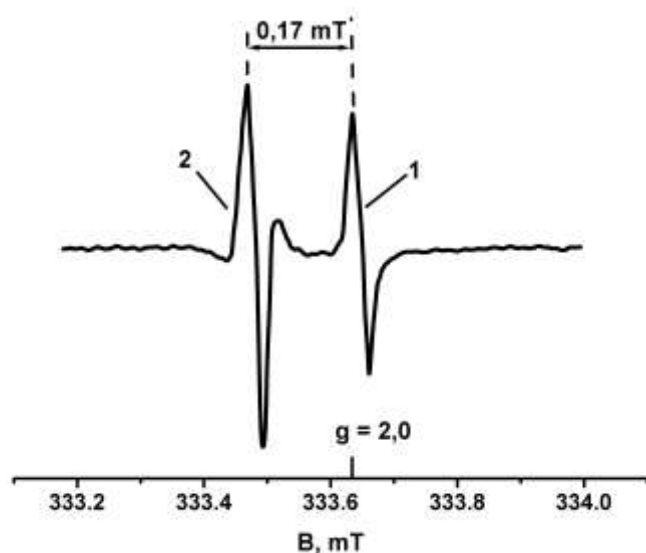
$$\ln \Lambda = 23 - \ln(\sqrt{n_e} \cdot T_e^{-3/2}), \text{ при } T_e \leq 10 \text{ эВ} \quad (5.4)$$

Предположив, что $T_e = 4 \text{ К}$, что эквивалентно $0,35 \text{ мэВ}$, мы получаем $n_e \approx 4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$. Хва [398] вычислил вклад электрон-электронных столкновений в ширину линии ЭЦР в газоразрядной плазме: $\approx 0,065 \omega_0$ для $\omega_0 = 10^{10} \text{ с}^{-1}$ и концентрации электронов $n_e = 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Принимая во внимание приблизительно линейную зависимость между уширением и концентрацией электронов, мы получаем для условий нашего эксперимента $n_e \approx 1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$, что согласуется с полученным выше значением. Термализация электронов за счет электрон-электронных столкновений происходит, если $\tau \nu_{ee} \geq 1$, где τ - время жизни свободного электрона. Тогда в нашем случае время жизни свободного электрона не меньше 10^{-6} с .

Хотя приведенные оценки и дают нам представление о верхней границе концентрации электронов, тем не менее эта оценка очень зависит от энергии электронов, что сильно «размывает» оцениваемую величину. Так для энергии электронов 1 эВ значение концентрации оказывается $\approx 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Мы попытаемся получить еще одну оценку для концентрации, опираясь на обнаруженную нами мультиплетность сигнала ЭЦР [382, А28].

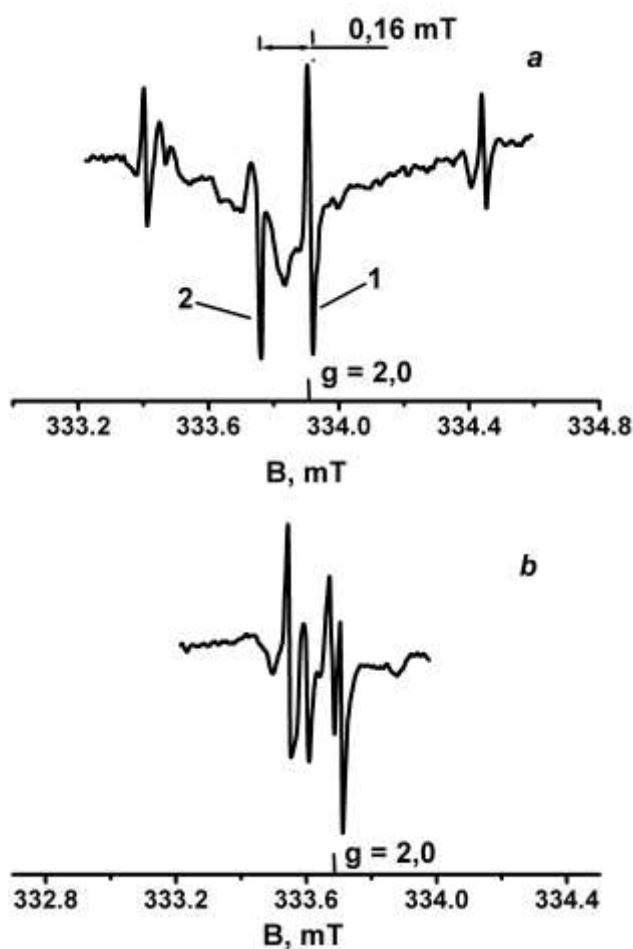
Остановимся несколько подробнее на эффекте расщепления (мультиплетности) линии ЭЦР. На рисунке 5.7 показан спектр ЭЦР, записанный в опыте [А28], в котором использовался только центральный (разрядный) канал при потоке газообразного Ne $Q = 0,7 \text{ ммоль/ч}$, осаждаемого на подложку при $T_{\text{подл}} = 4,2 \text{ К}$. Видно, что спектр представляет собой дублет вблизи $g = 2,0$ ^[3]. Если поток газа уменьшить, $Q < 0,5 \text{ ммоль/ч}$, то остается только линия **1** при $g = 2,0$, а линия **2** полностью пропадает. К такому же эффекту в центральной части спектра приводит и осаждение на подложку Ag при увеличенном потоке через разряд, рис. 5.8a. В некоторых экспериментах [А28] при таких же потоках, как и на рис. 5.8a, наблюдалось дополнительное расщепление линий, рис. 5.8b. При малых потоках газа записывался только синглет на $g = 2,0$. Остальные линии исчезали. По большей части, дополнительные линии возникают со стороны низких полей. Однако, как видно из рисунка 5.8b, возможно появление линий и со стороны более высокого поля по отношению к ЭЦР на $g = 2,0$. Расщепление линий наблюдалось также в экспериментах по ЭЦР в плазме [385, 389, 400, 401]. Для наблюдения сигнала ЭЦР авторы этих работ использовали стандартные спектрометры ЭПР.

³ Заметим, что для сигнала ЭЦР понятие g -фактора теряет смысл. Однако, для удобства, мы будем его использовать для уточнения положения линии ЭЦР в магнитном поле.



Спектр ЭЦР, полученный в опыте, в котором на подложку при $T_{подл} = 4,2$ К, осаждался газообразный Ne, пропущенный через разряд. Матричный канал не задействован. Поток Ne через разряд, $Q = 0,7$ ммоль/ч. $f_{res} = 9338,94$ МГц.

Рисунок 5.7. Сигнал ЭЦР при большом потоке Ne через разряд.



Спектры ЭЦР, полученные в опытах, в которых на подложку при $T_{подл} = 4,2$ К, осаждался газообразный Ag, пропущенный через разряд. Матричный канал не задействован. Поток Ag через разряд, $Q = 2,2$ ммоль/ч. $f_{res} = 9346,60$ МГц (a); $f_{res} = 9340,93$ МГц (b).

Рисунок 5.8. Сигнал ЭЦР при большом потоке Ag через разряд.

Во всех случаях расщепление линий составляло несколько гаусс, при том, что ширины линий были лишь немного меньшими по величине. В опыте Коллинза [385] наблюдались триплеты с

центральной линией при $g = 2,0$ и симметричным расположением двух боковых. Наблюдаемый эффект был предположительно объяснен тем, что при наступлении некоторой критической скорости создается возможность таких соударений с молекулами газа, при которых часть электронов захватывается или для них теряется фазировка. В результате в контуре профиля поглощения возникают провалы, дающие дополнительные линии при взятии первой производной. Похожую симметричную структуру, но с количеством линий 5 и 7 наблюдали Фробен и Виллард [389]. В работах Бредли с соавторами был зарегистрирован дублет [400, 401], также симметрично расположенный относительно $g = 2,0$. Бёрк обратил внимание на то, что расщепление сигнала ЭЦР может быть связано с присутствием электронов различных энергий или температур [402]. С учетом частоты рассеяния электронов, ν , резонансная частота сигнала ЭЦР записывается следующим образом:

$$\omega_{c,r} = \sqrt{2\omega_0(\nu^2 + \omega_0^2)^{1/2} - (\nu^2 + \omega_0^2)} \quad (5.5)$$

Поскольку частота рассеяния электронов зависит от их энергии, то наличие электронов, соответствующих двум различным температурам, может привести к расщеплению сигнала ЭЦР за счет разного значения резонансных частот. Из формулы (5.5) следует, что рассеяние электронов приводит к уменьшению резонансной частоты и, следовательно, к появлению дополнительных линий со стороны низких полей. В соответствие с расчетами автора смещению в магнитном поле на $0,75$ Гс соответствует частота рассеяния $2 \cdot 10^9$ с⁻¹, а смещению $3,5$ Гс – частота рассеяния $3 \cdot 10^9$ с⁻¹.

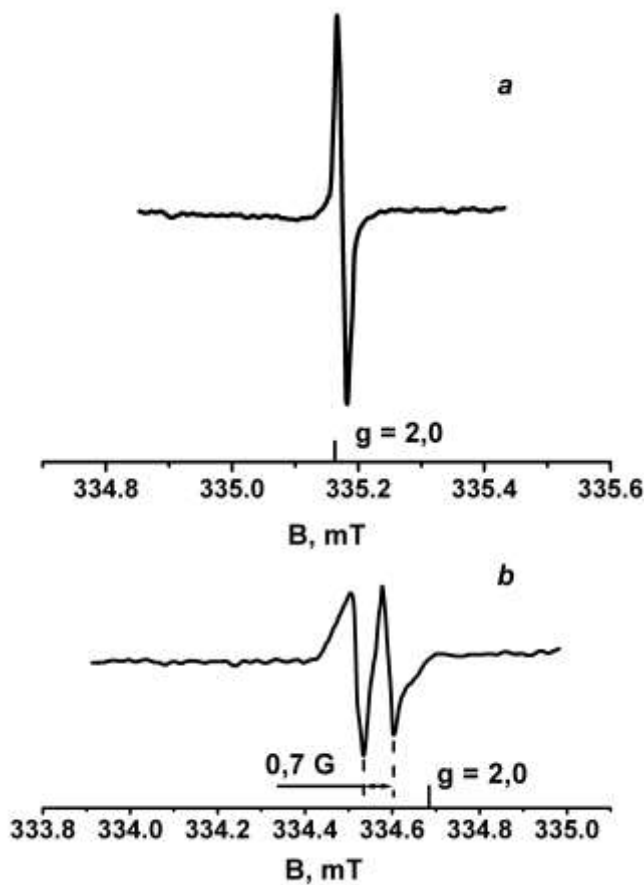
В наших экспериментах давление газа в резонаторе на два порядка меньше, чем в упоминавшихся экспериментах по циклотронному резонансу в плазме. Возможно также, что у са/мой подложки, где сосредоточено электронное облако, это давление еще ниже. В таком случае вид спектра ЭЦР определяется в значительной степени электрон-электронным взаимодействием. Действительно, представляется сомнительным, что увеличение концентрации атомов Ne за счет увеличения потока газа от $0,5$ ммоль/ч до всего лишь $0,7$ ммоль/ч может привести к расщеплению линии, рис. 5.7, за счет эффекта, предложенного Коллинзом. Кроме того, расщепление в нашем случае несимметрично относительно $g = 2,0$, чему еще одним свидетельством является трансформация спектра ЭЦР при разряде в Kr [A28], представленная на рисунке 5.9. И, наконец, в дополнительных экспериментах одновременно с разрядом в неоне мы подавали дополнительный поток матричного газа, величина которого изменялась в широких пределах – более, чем на три порядка, при том, что поток газа через разрядную трубку не изменялся. Расщепление синглета ЭЦР в этих экспериментах не наблюдалось [A28].

При дальнейшем анализе рассмотрим работу Кроуфорда и др. [403], в которой авторы измеряли передачу радиочастотной волны через положительный столб тлеющего разряда в па-

рах ртути, находящийся в магнитном поле. Зафиксировав частоту передатчика, ω , и изменяя величину магнитного поля, они наблюдали несколько резонансов, ω_c , принимаемого сигнала со стороны низких магнитных полей. Здесь ω_c соответствует частоте циклотронного резонанса, вычисленной для соответствующего резонансного магнитного поля. При малых разрядных токах выполнялось простое соотношение: $(\omega_c/\omega) = 1/n$, где $n = 1, 2, \dots$. При более интенсивном разряде величина (ω_c/ω) изменялась с изменением тока разряда. Авторы установили, что фундаментальная мода, $n = 1$, подчиняется эмпирическому соотношению:

$$\omega^2 = \omega_c^2 + 0.25\omega_p^2, \quad (5.6)$$

где ω_p есть плазменная частота.



Спектры ЭЦР, полученные в опытах, в которых на подложку при $T_{подл} = 4,2$ К, осаждался газообразный Кг, пропущенный через разряд. Матричный канал не задействован. $Q = 0,2$ ммоль/ч, $f_{res} = 9382,04$ МГц (a); $Q = 0,5$ ммоль/ч, $f_{res} = 9368,63$ МГц (b).

Рисунок 5.9. Сигналы ЭЦР при разряде в Кг.

Авторы связали обнаруженный эффект с дисперсионным соотношением Бернштейна для электромагнитной волны, распространяющейся в нейтральной плазме поперек магнитного поля. Гораздо меньше работ и особенно экспериментальных посвящено циклотронному резонансу в заряженной плазме. Если вслед за Гоулдом и Лапойнтом, исследовавшими циклотронный резонанс в цилиндрическом столбе чистой электронной плазмы [404, 405], предположить, что дисперсионное соотношение Бернштейна:

$$\omega^2 = (n\omega_c)^2 + \omega_p^2 S_n \quad (5.7)$$

справедливо и для заряженной плазмы, то мы можем использовать результат (5.6) для грубой оценки плотности электронного облака в нашем эксперименте через плазменную частоту:

$$\omega_p^2 \approx 8\omega^2 \frac{\delta H}{H_0} \quad (5.8)$$

Здесь $\omega = 2\pi \cdot 9,3 \cdot 10^9$ рад/с - резонансная частота спектрометра, $\delta H \approx 1$ Гс – смещение линии из положения $g = 2,0$, $H_0 \approx 3300$ Гс – резонансное значение магнитного поля. Учитывая, что $\omega_p = 5,64 \cdot 10^4 \sqrt{n_e}$, где концентрация электронов, n_e , выражена в см^{-3} , получим:

$$n_e \approx 2,5 \cdot 10^{-7} \omega^2 \frac{\delta H}{H_0} \quad (5.9)$$

Наша оценка дает в результате:

$$n_e \approx 2,6 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}. \quad (5.10)$$

Опираясь на полученную оценку концентрации электронов и частоты их рассеяния (найденную из ширины линии):

$$\nu_{ee} \approx 6 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}, \quad (5.11)$$

мы приходим к следующей оценке, формула (5.3), энергии свободных электронов:

$$T_e \approx 500 \text{ К} \quad (5.12)$$

Таким образом, мы полагаем, что энергия электронов, получаемых при фотоэмиссии твердых инертных газов в наших опытах, составляет несколько сотен электрон-вольт.

Косвенным подтверждением довольно большой электронной концентрации в наших опытах является временами наблюдаемая несимметрия резонансной линии, рис. 5.5. Эта асимметрия возникает из-за того, что мнимая часть показателя преломления содержит как действительную, так и мнимую части проводимости, что показали Шнейдер и Хофманн [406]. Байес и др. [386] составили таблицу, позволяющую из отношения положительного и отрицательного пиков первой производной определить величину

$$\Delta = \frac{4\pi m_e e^2 \tau_0}{2m\omega_0} \quad (5.13)$$

где $\tau_0 = 1/\nu_{ee}$ – среднее время между столкновениями для электрона, ω_0 – резонансная частота спектрометра. Например, для отношения пиков, равного 1.92 (что наблюдается и на рис. 5.5) авторы вычислили концентрацию электронов $244 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ при условии $\tau_0/\omega_0 = 3 \cdot 10^{-20}$. В нашем случае $\tau_0/\omega_0 = 3 \cdot 10^{-18}$, что в соответствии с формулой (5.13) приводит к концентрации, на два порядка меньшей:

$$n_e \approx 2,44 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}. \quad (5.14)$$

Столь высокую степень совпадения значений (5.10) и (5.14) следует считать случайной. Однако, проведенный анализ концентрации электронов по асимметрии линии подтверждает порядок этой величины, найденный из расщепления линии ЭЦР.

Достаточно ли такой концентрации электронов для наблюдения сигнала циклотронного резонанса? Значению энергии 500 К отвечает ларморовский радиус на циклотронной частоте 9300 МГц, равный 2 мкм. При толщине слоя электронов хотя бы на порядок больше, т. е. 20 мкм, и площади подложки 1 см² мы получаем

$$N = 5 \cdot 10^6 \quad (5.15)$$

для оценки количества электронов в резонаторе спектрометра. Сринивасан и др. [390] сообщали о наблюдении сильного сигнала ЭЦР от

$$N_{ref} = 10^3 \quad (5.16)$$

электронов в активной (для наблюдения ЭПР) части резонатора. Ширина линии при этом была 0,07 Гс. Измерения проводились с помощью стандартного ЭПР спектрометра Varian E-15 на моде резонатора TE_{102} и частоте модуляции магнитного поля 100 кГц. Следует отметить, что мода TE_{102} прямоугольного резонатора так же, как и мода TE_{011} цилиндрического резонатора в наших опытах имеет минимум радиочастотного электрического поля в месте расположения образца. Расщепление линии ЦР в наших опытах при увеличении потока газа через разряд, связано с ростом концентрации свободных электронов за счет увеличения количества света из открытого газового разряда. При некотором критическом значении концентрации появляются области в электронном облаке с повышенной плотностью, см. соотношения (5.10) и (5.15), что отражается в расщеплении линии ЭЦР. Очевидно, что в таком случае (5.10), (5.14) и (5.15) дают верхнюю оценку для концентрации и количества электронов в облаке. Вместе с тем (5.16) позволяет говорить о большом запасе по чувствительности спектрометра.

Вследствие возникающего заряда подложки электронное облако в нашем опыте находится в скрещенных постоянных электрическом и магнитном полях. Это может привести к движению облака как целого. Можно предположить, что появление линии со стороны высоких полей относительно $g = 2,0$, рис. 5.8, обусловлено эффектом Доплера для движущегося облака. Действительно, Гоулд и Лапойнт, исследуя циклотронный резонанс в чистой электронной плазме, наблюдали появление серии резонансов в полях, бо'льших $g = 2,0$, которые они объяснили эффектом Доплера для вращающейся плазмы [404, 405].

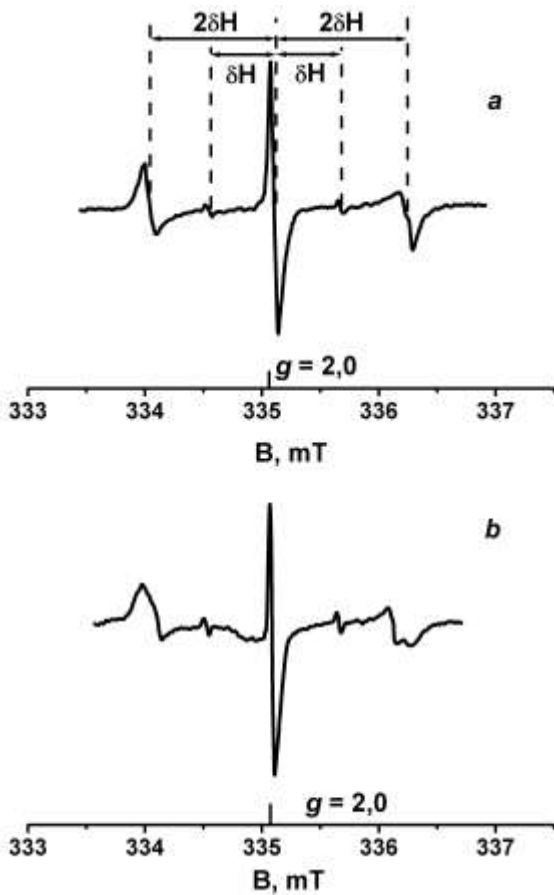
Обратим внимание на две более слабые сателлитные линии, рис. 5.8, расположенные в магнитном поле симметрично относительно $g = 2,0$. Эти линии наблюдаются не только при осаждении Ag, но и при осаждении Ne [A28]. Их появление не связано с большим потоком газа через разряд и, следовательно, с большой плотностью электронов. Интенсивность этих линий относительно интенсивности центрального резонанса изменяется от достаточно большой вели-

чины до полной ненаблюдаемости. Условия, влияющие на их интенсивность, нами не исследовались. При осаждении Kr и Xe сателлиты не были обнаружены, что, возможно, связано с их очень малой амплитудой. Интересно, что Сринивасан и Виллард [390] наблюдали похожие спектры ЭЦР с сильной центральной линией и отстоящими от нее более слабыми боковыми линиями, симметрично расположенными относительно центральной при $g = 2,0$. Расстояния между центральной и боковыми линиями были разные для разных использованных примесей металлов и в случае использования термоэмиссии (см. описание опыта выше): 4,8 Гс, 11 Гс, 5 Гс, 4 Гс, и 15 Гс, для Na, Mg, Cd, Re и термоэлектронов, соответственно. Вместе с тем эти расщепления менялись от опыта к опыту даже для одного и того же металла. Нередко боковые линии, в зависимости от условий эксперимента, записывались асимметричными, дисперсионного типа, и/или имеющими структуру. Часто они были более широкими, чем центральная линия. Авторы затруднились с выяснением эффектов, приводящих к появлению боковых линий. Характеристики этих резонансов в работе Сринивасана и Вилларда удивительным образом во многом совпадают с теми, которые наблюдались в наших опытах, включая временами проявляющиеся асимметрию и структурированность, симметричность расположения в магнитном поле, примерно такого же порядка расстояния между линиями, значительно меньшую, как правило, интенсивность, временами бо́льшую, чем у центральной линии ширину [A28]. Вместе с тем есть обстоятельство, которое все-таки свидетельствует о том, что природа боковых линий в наших опытах другая. В нашем эксперименте расстояние между центральной линией и сателлитами не менялось от опыта к опыту и было одно и то же, как при осаждении Ne, так и при осаждении Ar – 5,2 Гс. Расстояние в 5,2 Гс между центральной и боковой линиями, пересчитанное в разность частот, дает 14,5 МГц, что совпадает с частотой разрядного генератора. Ранее Эллис и Порко-лаб [407] поставили эксперимент, в котором в объем, занятый газоразрядной Ne плазмой с концентрацией электронов $10^8 - 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и при давлении 3×10^{-3} мм. рт. ст., подавались два радиочастотных сигнала, f_1 и f_2 , в диапазоне 200 – 700 МГц. На плазму накладывалось магнитное поле, напряженность которого изменялась от 0 до 500 Гс. Антенна приемника, снимавшая сигнал из плазмы, могла быть настроена на суммарную, $f_+ = f_1 + f_2$, и разностную, $f_- = f_1 - f_2$, частоты, а также на гармоники, nf_1 и nf_2 . Изменяя величину магнитного поля, авторы зарегистрировали серию электромагнитных излучений плазмы, среди которых сигналы на частотах f_+ и f_- в тот момент, когда соответствующая частота совпадала с частотой циклотронного резонанса. Возможная гипотеза, объясняющая боковые линии в нашем эксперименте, заключается в том, что эти линии связаны с ЦР на комбинационных частотах, $f_{res} \pm f_{dis}$, в основе которых лежат частота микроволнового излучения клистрона, f_{res} , и частота излучения генератора газового разряда, f_{dis} . Косвенным свидетельством в пользу такой гипотезы является наблюдение в некоторых экспе-

риментах [408] еще двух боковых линий на расстояниях от центральной в два раза бо/льших, рис. 5.10, что можно было бы рассматривать, как циклотронный резонанс на частотах $f_{res} \pm 2 f_{dis}$.

Описанные в настоящем разделе эффекты, связанные с особенностями циклотронного резонанса в электронном облаке, несомненно представляют собой самостоятельный научный интерес для физики заряженной плазмы.

Особенности электронной фотоэмиссии из твердых инертных газов под действием ВУФ-излучения газового разряда будут рассмотрены в следующих разделах. Здесь мы отметим то, что слой осаждаемого инертного газа, например, Ne, подвержен не только воздействию светового излучения из разряда в инертном газе, но и бомбардировке метастабильными атомами.



Спектры ЭЦР, полученные в опытах, в которых на подложку при $T_{подл} = 4,2$ К, осаждался газообразный Ne, подаваемый по матричному каналу. Через разрядный канал подавался поток газообразного Ne. $f_{res} = 9381$ МГц. Спектры (a) и (b) записаны без изменения экспериментальных условий.

Рисунок 5.10. Разряд в Ne и подача Ne по матричному каналу.

Для проверки возможного вклада метастабильных атомов в возникновение записываемых сигналов был поставлен следующий эксперимент [A27]. Разрядная часть установки была организована таким образом, что ось выходного отверстия разрядной трубки была отклонена от направления на подложку и образовывала некоторый угол, α , с этим направлением. В этом случае можно ожидать только небольшое уменьшение потока метастабильных атомов к подложке, по-

скольку для малых углов поток газа пропорционален $\cos(\alpha) \sim 1 - \frac{\alpha^2}{2}$. В свою очередь, умень-

шение светового потока из отверстия пропорционально α . В соответствии с геометрией разрядной части нашей установки, при углах $\alpha \approx 10^\circ$ световой поток на подложку практически отсутствует, в то время как поток метастабильных атомов уменьшается не более, чем на 1,5%. Действительно, для угла вблизи указанного выше значения опыт показал падение интенсивности сигнала нестабильных центров на порядок, что свидетельствует о решающем вкладе ВУФ излучения разряда в возникновение этого спектра.

5.3. Поверхностные и объемные эффекты в подавлении и стимулировании электронной фотоэмиссии из твердого Ne примесными газами

5.3.1. Введение

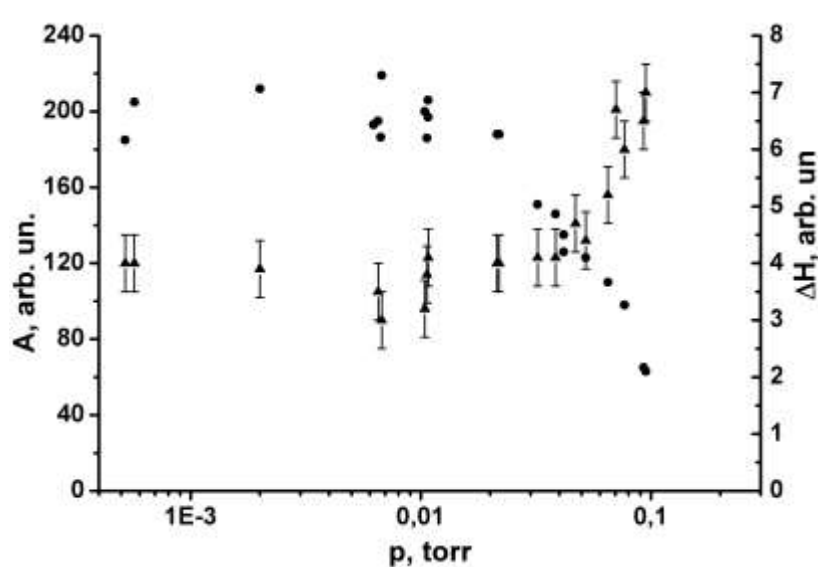
Наблюдение циклотронного резонанса свободных электронов, эмитированных из твердого инертного газа под действием ВУФ-излучения, падающего на его поверхность, предложено нами как один из методов изучения распространения и релаксации электронных возбуждений в твердых инертных газах [A24]. В предыдущем разделе было показано, что метод ЭЦР отличается чрезвычайно высокой чувствительностью. Поскольку регистрируются рекордно узкие линии, то возможна большая точность определения положения линии циклотронного резонанса, что приводит к надежной идентификации сигнала. Существенно также то, что не происходит постоянного на протяжении всего опыта роста заряда образца, что могло бы сказаться на результатах измерений. Для изучения возбуждений в твердых инертных газах мы будем наблюдать за откликом интенсивности сигнала ЭЦР на введение различных примесей, изменение потока к подложке собственного газа, изменение температуры образца, варьирование спектра излучения при возбуждении образца. В этом разделе будут рассмотрены эффекты, связанные с введением примесей в твердый Ne.

5.3.2. Ne(*)–Ne эксперименты. Подавление выхода фотоэлектронов примесным Ne

В описываемых экспериментах [A29, A30] через разряд подавался газообразный Ne, а по матричному каналу – He. Будем записывать символическое обозначение такого эксперимента, как «Ne(*)–Ne». Поскольку в нашем методе образец исследуется посредством наблюдения интенсивности сигнала свободных электронов, то результат (интенсивность сигнала) является следствием реализации трех процессов: возбуждение образца, распространение возбуждения к поверхности и его трансформация, выход электрона с поверхности в вакуумный объем. Первая задача, которую мы поставили, состояла в выделении третьей из этих ступеней образования свободного электрона. Идея заключалась в том, чтобы ввести в Ne примесь, которая бы слабо поглощала излучение из газового разряда в Ne и, будучи захвачена в объеме образца, наимень-

шим образом влияла на электронные возбуждения в нем. Кроме того, существенную роль в эксперименте должно было играть взаимодействие «примесная частица – поверхность твердого Ne». Единственная примесь, которая удовлетворяет перечисленным условиям, это He. Однако, успех такого эксперимента был совсем не очевиден. Хорошо известно, что добавление элементов с положительным сродством к электрону уменьшает выход электронов, в то время как атомы или молекулы с малой энергией ионизации должны служить донорами электронов. В этом отношении He, имеющий сродство к электрону вблизи нуля и самый высокий потенциал ионизации, представлялся совершенно нейтральной примесью эффект добавки которой мог быть чрезвычайно малым.

На рис. 5.11 представлена зависимость амплитуды и ширины линии сигнала ЭЦР от давления гелия, p , измеренного на теплом (при комнатной температуре) конце трубки, подводящей газообразный Ne к подложке при температуре 4,2 К [A29]. Через разряд пропусклся газообразный Ne. Измеряемое давление p связано линейно с потоком газообразного гелия к подложке, что было проверено в отдельных экспериментах [A30]. Из рисунка 5.11 видно, что при достаточно большом потоке гелия амплитуда сигнала начинает уменьшаться, а ширина линии увеличивается. Интенсивность сигнала остается приблизительно неизменной, что означает неизменность полного количества вылетающих электронов. Наблюдаемое уширение линии связано с уширением за счет столкновений свободных электронов с атомами гелия.



Зависимость амплитуды сигнала ЭЦР, A (круги), и ширины линии, ΔH (треугольники), от давления гелия, p , измеренного на теплом конце трубки матричного канала, подающей поток газа к подложке. Давление p пропорционально потоку Ne. Температура подложки равна 4,2 К.

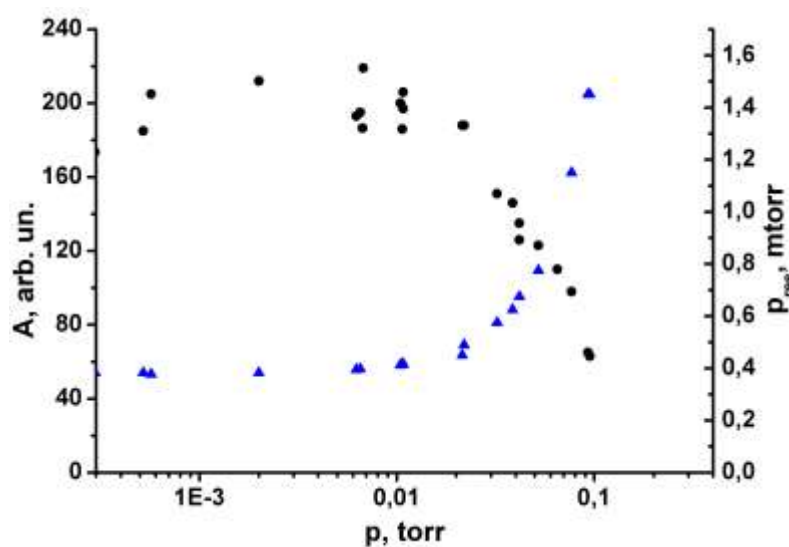
Рисунок 5.11. Ne^(*)-Ne эксперимент при 4.2 К; амплитуда сигнала и ширина линии.

Заметное уширение линии гелием в нашем опыте по сравнению с уширением неоном определяется двумя обстоятельствами: 1) поперечное сечение рассеяния электронов с энергией близкой к нулю, $\approx 0,04$ эВ (см. соотношение 5.12), примерно в 22 раза больше на He, чем на Ne [395]; 2) конец трубки матричного канала расположен очень близко, в 3-х мм, от подложки, что означает

гораздо большее давление невымораживающегося при 4,2 К газообразного Не у подложки, где сосредоточено электронное облако, чем давление уже рассеянного газа в резонатор, которое учитывалось нами ранее при расчете уширения столкновениями с Не. Наш вывод об уширении линии ЭЦР столкновениями электронов с атомами Не подтверждается рисунком 5.12, из которого видно, что падению амплитуды сигнала сопутствует быстрый рост давления в резонаторе СВЧ.

Еще одно существенное наблюдение [A30] следует из рисунка 5.13, который свидетельствует о том, что в нашем опыте реализуется криозахват газообразного Не конденсирующимся Не. Это следует из нелинейной зависимости давления Не в резонаторе, p_{He} , от p для малых потоков Не. Способность твердого Не абсорбировать Не при совместном осаждении ограничена. Поэтому при достаточно больших потоках Не зависимость $p_{\text{He}}(p)$ становится в конце линейной.

Очень интересные результаты были получены в экспериментах, проведенных при температуре подложки 1,6 К [A29, A30]. Из рисунка 5.14 видно, что быстрое уменьшение амплитуды сигнала ЭЦР при увеличении потока Не происходит при неменяющейся ширине линии. Таким образом, это падение амплитуды свидетельствует об уменьшении эмиссии электронов из твердого Не. Сравнивая результаты экспериментов при 4,2 К и 1,6 К, мы видим еще одно отличие: падение амплитуды сигнала ЭЦР при 1,6 К начинается при потоках гелия много меньших, чем в экспериментах с температурой образца 4,2 К.



Зависимость амплитуды сигнала ЭЦР, A (черные круги), и давления газа в резонаторе, p_{res} (синие треугольники), от давления гелия, p , пропорционального потоку Не. Температура подложки равна 4,2 К.

Рисунок 5.12. $\text{Ne}^{(*)}$ -Не эксперимент при 4.2 К; амплитуда сигнала и давление в резонаторе.

Еще одно важное наблюдение, рис. 5.15, состоит в том, что давление в резонаторе при увеличении потока Не не меняется, что означает практически полное поглощение гелия неонам.

Качественное рассмотрение обнаруженных эффектов приводит нас к выводу о том, что подав-

ление электронной эмиссии из твердого Ne вызвано образованием монослоя Ne на поверхности Ne. Ранее Ширрон и др. [409] из анализа изотерм адсорбции, полученных в экспериментах при температуре образца 1,72 К, пришли к выводу о том, что на поверхности твердого Ne образуется один монослой несверхтекучего Ne.

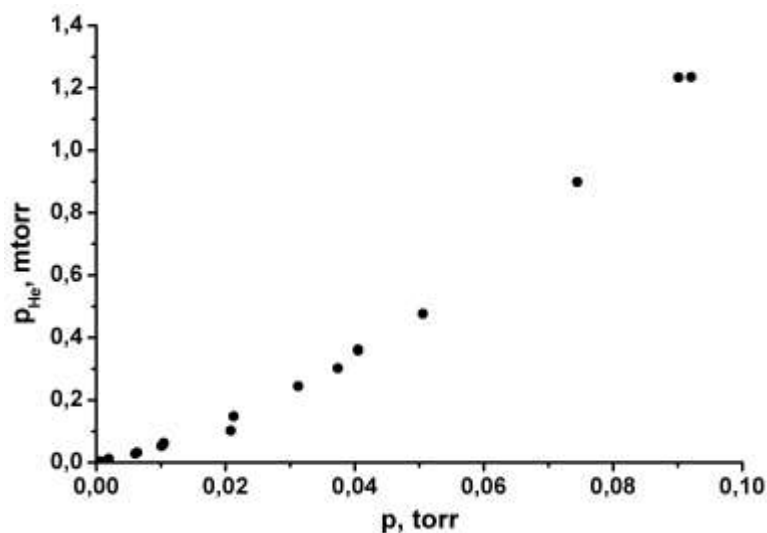
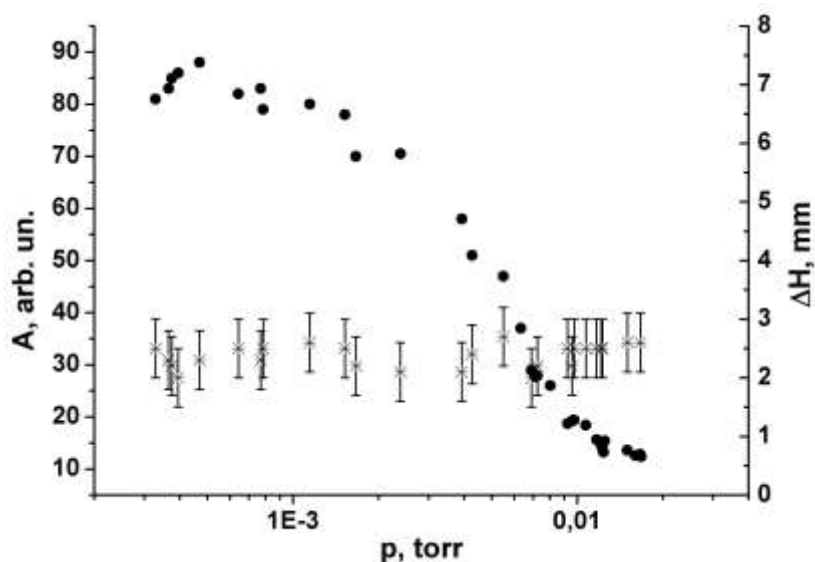


Рисунок 5.13. Зависимость давления гелия в резонаторе от давления гелия, p , в матричном канале, пропорционального потоку Ne. Температура подложки равна 4,2 К.

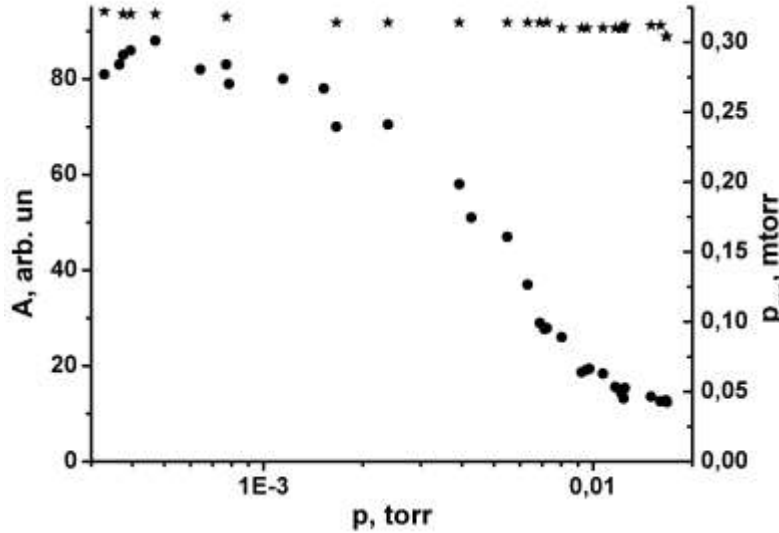


Зависимость амплитуды сигнала ЭЦР, A (круги), и ширины линии, ΔH («снежинки»), от давления гелия, p , пропорционального потоку Ne по матричному каналу. Температура подложки равна 1,6 К.

Рисунок 5.14. Ne^(*)-Ne эксперимент при 1,6 К; амплитуда сигнала и ширина линии.

Этот вывод находится в согласии с более поздним результатом работы [410], в которой метод крутильного осциллятора был применен для изучения пленок Ne на различных подложках.

Далее рассматривается моделирование экспериментальных зависимостей, представленных на рисунках. Эти результаты не только подтверждают вывод об определяющем влиянии поверхностного He на электронную эмиссию из Ne, но и позволяют выяснить некоторые существенные детали этого процесса.



Зависимость амплитуды сигнала ЭЦР, A (круги), и давления газа в резонаторе, p_{res} (звездочки), от давления гелия, p , пропорционального потоку He. Температура подложки равна 1,6 К.

Рисунок 5.15. $Ne^{(*)}$ -He эксперимент при 1,6 К; амплитуда сигнала и давление в резонаторе.

Образец твердого Ne в нашем эксперименте является постепенно растущим. Следовательно, всегда найдется часть поверхности этого образца, не покрытая слоем сконденсировавшегося гелия. Разумно предположить, что часть поверхности неона, закрытая слоем сконденсировавшегося гелия (сформированным монослоем), не участвует в адсорбции атомов He из газовой фазы. Введем обозначения S_{free} и S_{occup} для площадей поверхностей твердого Ne, свободных и закрытых сконденсированным He, соответственно. Вследствие практически полного вымораживания при температуре подложки 1,6 К газообразных потоков He и Ne, подаваемых в резонатор, разумно предположить, что отношение S_{free}/S_{occup} пропорционально отношению давлений, p_{Ne}/p_{He} , где p_{Ne} — давление газообразного Ne в резонаторе:

$$\frac{S_{free}}{S_{occup}} = \gamma \frac{p_{Ne}}{p_{He}} \quad (5.17)$$

Здесь γ - коэффициент пропорциональности.

Поток He, откачиваемый вследствие явления криозахвата, q_{tr} , пропорционален $S_{free} \cdot p_{He}$ и может быть записан как функция p_{He} следующим образом:

$$q_{tr} \sim \frac{p_{He}}{\left(1 + \frac{p_{He}}{p_{Ne} \cdot \gamma}\right)}, \quad (5.18)$$

где S_{free} даётся выражением:

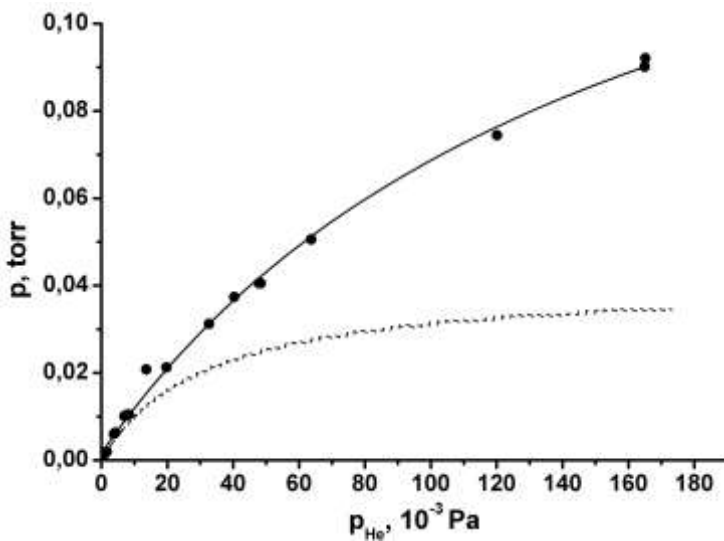
$$S_{free} \sim \frac{1}{1 + \frac{p_{He}}{p_{Ne} \cdot \gamma}} \quad (5.19)$$

При выводе соотношения (5.19) мы учли то обстоятельство, что $S_{free} + S_{occup} = \text{constant}$. Обратный поток атомов He, десорбированных в вакуум, q_{des} , следует той же зависимости от p_{He} , что и q_{tr} . Суммируя q_{tr} , q_{des} и поток через насос, q_1 , получаем полный поток He, $q_0 \sim p$, подаваемый в резонатор из накопительного баллона с газом. Окончательно мы получаем следующее выражение:

$$p(p_{He}) \sim p_{He} + \frac{b \cdot p_{He}}{(1 + c \cdot p_{He})}, \quad (5.20)$$

где b и c – подгоночные параметры.

Сопоставление экспериментальных и расчетных зависимостей [А30] приведено на рис. 5.16. В формуле (5.20) второе слагаемое в правой части описывает результирующую криооткачку поверхностью твердого Ne, а первое слагаемое учитывает откачку насосами криовакуумной установки.



Криозахват наблюдался в процессе конденсации Ne на подложке при 4.2 К. Подгоночная кривая, показанная сплошной линией, построена по зависимости (5.20) и учитывает два процесса откачки: конденсирующимся Ne и насосами криовакуумной установки. Пунктирная кривая учитывает только криооткачку.

Рисунок 5.16. Криозахват примесного Ne образцом твердого Ne.

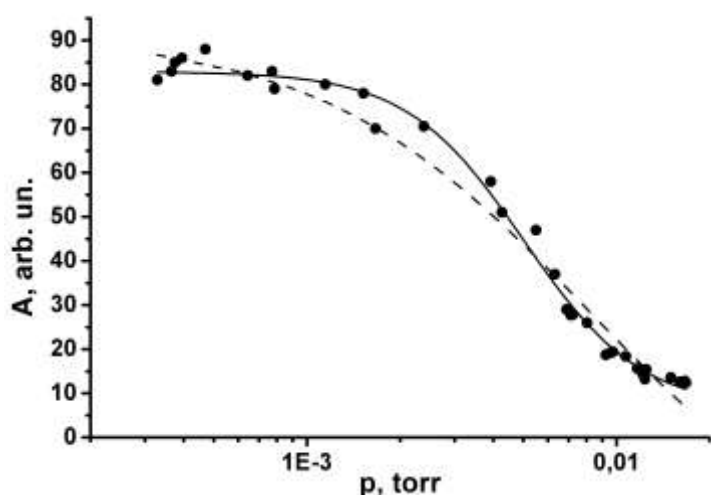
Основываясь на анализе, представленном на рис. 5.16, мы оцениваем часть потока Ne, захватываемую конденсирующимся Ne, как $3/4$ для давления $p = 1,33$ Па. Таким образом, при малых потоках бо́льшая часть газообразного Ne, подаваемого в резонатор, захватывается образцом Ne при 4,2 К и стабилизируется в виде объёмных примесей. С другой стороны, в эксперименте не наблюдается увеличение p_{He} в резонаторе при увеличении p для образца при 1,6 К, рис. 5.15, что означает полную откачку газообразного Ne холодным образцом. Следовательно, при малых одинаковых потоках Ne образцы и при 4,2 К и при 1,6 К содержат почти одинаковую концентрацию захваченных атомов Ne. Это означает, что падение интенсивности сигнала ЭЦР, кото-

рое начинается при $p \approx 0,01$ мм. рт. ст. для образцов при температуре 1,6 К и не наблюдается для образцов при 4,2 К, не может быть связано с объёмными примесями Не, которые, таким образом, имеют малый эффект или не влияют вовсе на фотоэмиссию электронов. В частности, отсутствует индуцированная экситонами фотоэмиссия за счет примесных атомов Не.

В результате, становится очевидным то, что именно атомы Не на поверхности образца твёрдого Не уменьшают выход фотоэлектронов. Пусть $A(p)$ есть амплитуда сигнала ЭЦР. Вследствие того, что ширина линии ЭЦР не зависит от p для образцов при 1,6 К, величина A может быть взята мерой интенсивности сигнала, т. е. количества эмитированных свободных электронов. Получим формулу, описывающую экспериментальную зависимость $A(p)$. Сделаем разумное предположение о том, что эмиссия происходит из тех областей поверхности, которые не заняты адсорбированными атомами Не. Чем больше площадь таких областей, тем больше амплитуда сигнала ЭЦР, A . Следовательно, функция $A(p)$ должна напоминать выражение (5.18). Поскольку практически все атомы Не, попадающие в резонатор, захватываются в образце при 1,6 К, мы можем заменить p_{He} на p вследствие пропорциональности p и p_{He} . Окончательно, мы приходим к следующему подгоночному выражению:

$$A(p) = \frac{b_1}{1 + c_1 \cdot p} + a_1 \quad (5.21)$$

Компонента a_1 отвечает за тот факт, что вновь формирующийся слой Не оказывается достаточно “горячим”, что способствует десорбции атомов Не. Поэтому эффект “экранирования” на таких областях не работает и электроны покидают поверхность. На рисунке 5.17 показан результат моделирования.



Уменьшение амплитуды сигнала ЭЦР при увеличении потока Не к подложке при 1,6 К (точки). Подгоночные кривые: пунктирная линия построена в соответствии с выражением (5.21); сплошная линия соответствует выражению (5.22) при $d_2 = 2,3$.

Рисунок 5.17. Ne^(*)-Не эксперимент при 1,6 К; моделирование интенсивности ЭЦР.

Хотя в целом расчетная зависимость следует экспериментальным значениям, согласие между экспериментом и теоретической моделью является неудовлетворительным при больших пото-

как Ne и должно быть улучшено также и для средних по величине потоков. Хуже того, компонента a_1 оказывается отрицательной, что не имеет физического смысла. Поэтому мы модифицировали выражение для $A(p)$ следующим образом:

$$A(p) = \frac{b_2}{1 + c_2 \cdot p^{d_2}} + a_2 \quad (5.22)$$

Сопоставление теоретической кривой и экспериментальных результатов дало нам наилучшее значение параметра $d_2 = 2,30(26)$. При этом все подгоночные параметры положительны.

Наилучшее значение d_2 , близкое к 2, приводит нас к предположению о структуре определенных мест поверхности образца, с которых идет эмиссия электронов [A30]. Действительно, компонента $c_1 p$ в формуле (5.21) отражает тот факт, что отношение S_{free}/S_{occup} обратно пропорционально p для плоской поверхности (местоположение на террасе), (5.17). Предположим, что выход электронов идет в действительности из областей около линии пересечения двух плоскостей твердого Ne (местоположение на ступени). Мы будем рассматривать область, как «свободную от адсорбированных атомов Ne», если каждая из плоскостей не содержит атомов Ne вблизи их линии пересечения. Тогда (5.17) преобразуется следующим образом:

$$\frac{S_{free}}{S_{occup}} = \gamma \left(\frac{p_{Ne}}{p_{He}} \right)^2 \quad (5.23)$$

В этом случае мы получаем выражение (5.22) с $d_2 = 2$. Возможно, что этими особыми областями (где электроны покидают образец) являются атомные ступени на поверхности Ne, которые отвечают за рост образца. На рисунке 5.18 представлена [A30] зависимость погрешности моделирования в зависимости от величины параметра d_2 .

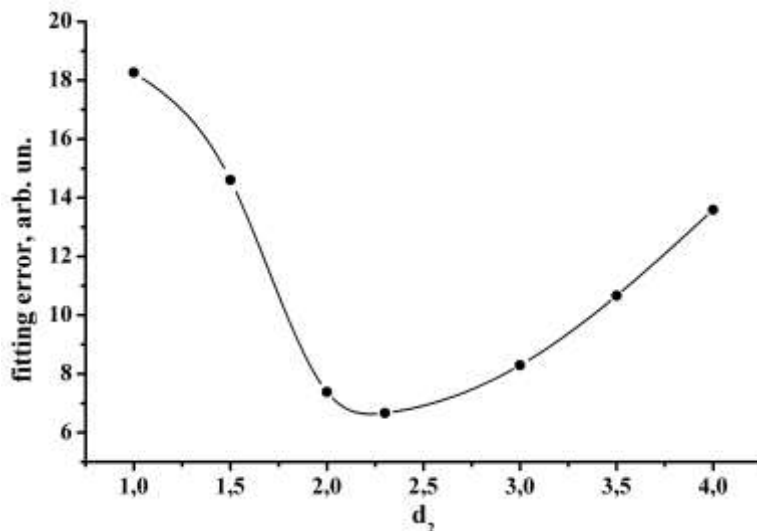


Рисунок 5.18. Погрешность моделирования для экспериментальных данных (рис. 5.20), описываемых в соответствии с формулой (5.22) при различных значениях параметра d_2 .

Минимум кривой на рисунке в районе $d_2 = 2,3$ предполагает, что, возможно, не только ступени на поверхности активны в отношении эмиссии электронов, но и трехкоординатные поверхностные структуры – углы и изломы (corners and kinks).

Обратимся вновь к формуле (5.20), в которой второе слагаемое учитывает криооткачку, а первое связано с работой откачной системы (насосов) экспериментальной установки. Тогда скорость криооткачки в единицах скорости откачной системы криостата даётся соотношением:

$$s_{\text{cryo}} \sim \frac{b}{1 + c \cdot p_{\text{He}}} \quad (5.24)$$

Рисунок 5.19, демонстрирует зависимость скорости криооткачки от потока подаваемого гелия [A30]. Подгоночные параметры равны значениям, найденным ранее при анализе экспериментальных данных на рис. 5.16.

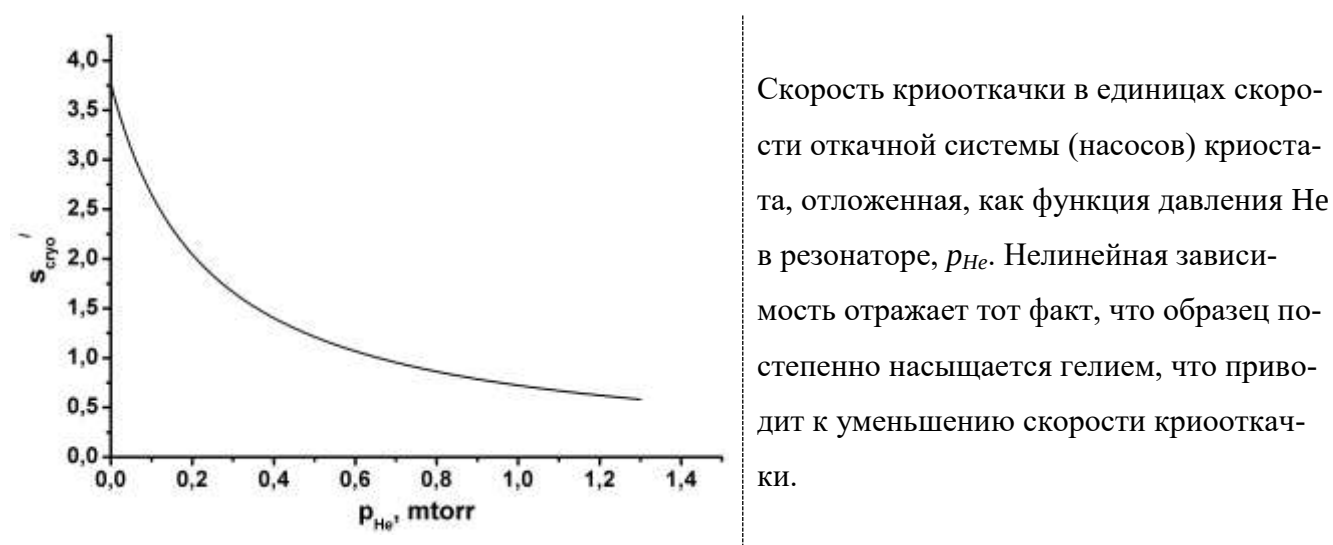


Рисунок 5.19. Скорость криооткачки гелия неонем при 4,2 К.

Поверхностные эффекты, обнаруженные в работе [A30], имеют отношение к явлению радиационно-индуцированного заряда в поликристаллических изоляционных материалах. Недавние расчеты из первых принципов продемонстрировали, что захват электронов на поверхности возможен даже для материалов с отрицательным сродством к электрону [411, 412]. Основываясь на исследованиях диэлектриков таких, как MgO, LiF, и NaCl, авторы показали, что низкокоординационные положения и границы зёрен могут действовать, как ловушки электронов проводимости. Вычисления были подтверждены экспериментальными результатами по десорбции под действием ультрафиолетового излучения нейтральных атомов Mg и O из определенных мест на поверхности MgO [413, 414]. Предложенный механизм десорбции основан на локализации экситонов, а также электронов и дырок в трёхкоординатных поверхностных структурах – в углах и на изломах. Интересные результаты получены при изучении заряженных центров в твердом Ag [415], который также является веществом с отрицательным сродством к электрону.

Объединив метод температурно-стимулированной экзоэлектронной эмиссии и метод температурно-стимулированной люминесценции, авторы доказали существование ловушек электронов в твердом Ag, которые дают вклад в эмиссию электронов из образца.

Шелудяков и соавторы [388] обнаружили появление сигнала ЭЦР при повышении температуры выше 1 К образца твердой смеси D₂:H₂ (5:1), предварительно обработанной электронной бомбардировкой из газового разряда. Оказалось, что адсорбция гелия на поверхности водорода приводит к уменьшению сигнала ЭЦР и, в конечном итоге, к его исчезновению при адсорбции более 5 мкмоль He в ячейке с образцом. Сигнал ЭЦР интерпретирован авторами, как принадлежащий электронам, эмитированным с поверхности образца. Обнаружена температурная зависимость интенсивности этого сигнала. Очевидно, что уменьшение количества эмитированных из H₂ электронов адсорбированным He имеет ту же природу, что и в описанных выше экспериментах Ne^(*)-He.

5.3.3. Ne^(*)-CH₄ эксперименты. Тестирование возможного влияния отрицательного сродства к электрону примесного твёрдого газа

Отсутствие влияния объемных примесей He на выход фотоэлектронов из твёрдого Ne, обнаруженное в экспериментах, описанных выше, могло бы быть объяснено несовпадением атомных уровней He и экситонных полос Ne. Такое несовпадение приводит к невозможности эффективного тушения экситонов твердого Ne объёмными примесями He. Для того, чтобы продвинуться в понимании роли объёмных и поверхностных примесей, полезно провести эксперименты по фотоионизации Ne с использованием примеси с более низким (по сравнению с Ne) потенциалом ионизации и легко адсорбирующейся на поверхности образца при температуре жидкого гелия. В качестве такого зонда была использована примесь молекулярного метана, CH₄ [A31]. Примесный метан, CH₄, может служить не только ловушкой для свободных электронов, но способен также вносить вклад в эмиссию электронов. Действительно, порог электронной фотоэмиссии примеси есть $E_{th}^i = E_g^i + E_a$, где $E_g^i = 12,98$ эВ – это потенциал ионизации молекулы метана, а $E_a = -1,3$ эВ – отрицательное сродство к электрону твердого Ne. Тогда $E_{th}^i = 11,68$ эВ оказывается меньше энергии возбужденных состояний матрицы Ne. В свою очередь, возможно прямое возбуждение состояний примеси выше порогового значения, E_{th}^i , светом источника открытого газового разряда в Ne, который используется в эксперименте для облучения образца. Такой канал может давать вклад в выход фотоэлектронов. На первый взгляд суммарный эффект допирования твёрдого Ne примесным метаном может быть, как отрицательным, т. е. приводить к уменьшению эмиссии, так и положительным, увеличивая эмиссию. Однако, принимая во внимание тот факт, что величина выхода фотоэлектронов из твердых инертных газов много превышает выход из молекулярных твердых газов [A27], разумно ожидать малый вклад CH₄ в фотовыход по сравнению с эффектом подавления эмиссии.

В эксперименте [A31] по матричному каналу подавался чистый газообразный метан с содержанием примесей 0,1 %. На рисунке 5.20 черными кружками представлены экспериментальные результаты, полученные для образца при температуре 1,6 К. Также приведены расчетные кривые, основанные на различных механизмах влияния примесного CH_4 на фотоэмиссию из твердого Ne. Таким образом, эксперимент показал уменьшение амплитуды сигнала ЭЦР, A , при увеличении концентрации примесного метана в Ne, которая пропорциональна давлению p , измеренному на теплом конце трубки матричного канала, подающей газообразный CH_4 к подложке. Таким образом, основным эффектом допирования неона метаном является подавление электронной фотоэмиссии из образца. Рассмотрим сначала объёмный эффект. Пусть q есть скорость возникновения электронов в объёме образца, k – скорость захвата этих электронов примесными молекулами CH_4 , k_1 – скорость потери электронов образцом за счет эмиссии с его поверхности. Тогда, в условиях равновесия:

$$q - k \cdot n \cdot N - k_1 n = 0 \quad (5.25)$$

Здесь n есть концентрация электронов в объёме образца, а N – концентрация примеси CH_4 .

Следовательно, зависимость $A(p)$ может быть записана в виде:

$$A(p) = \left(\frac{a_1}{1 + b_1 \cdot p} \right), \quad (5.26)$$

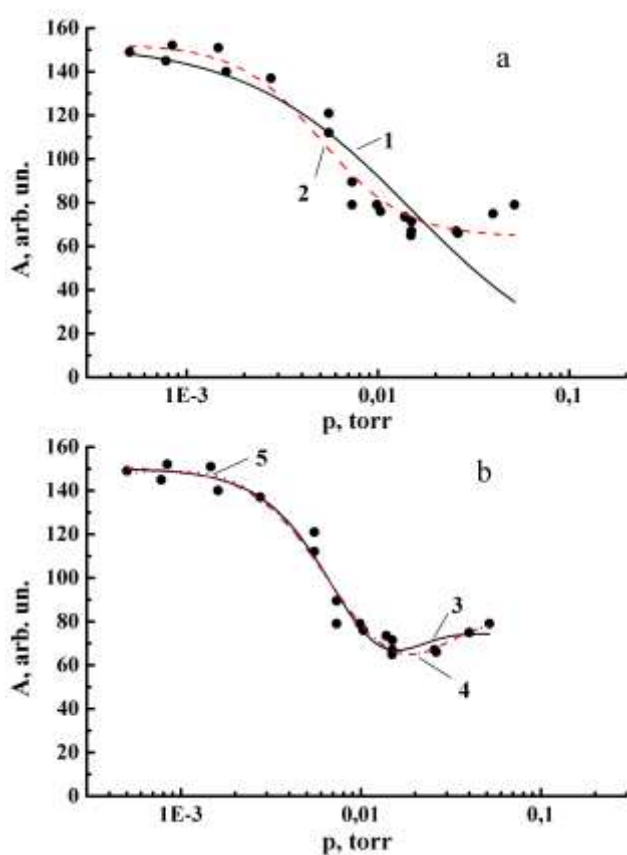
где константы a_1 и b_1 находятся процедурой подгонки экспериментальных результатов.

Зависимость (5.26), отложенная на рис. 5.20(a), довольно плохо следует экспериментальным результатам, особенно при умеренных и больших потоках CH_4 .

В другой модели, учитывающей поверхностную примесь CH_4 , предполагается, что электронная эмиссия в вакуум происходит с поверхности образца, свободной от адсорбированных примесных молекул. В предыдущем разделе 5.3.2 показано, что в этом случае зависимость амплитуды сигнала ЭЦР также даётся формулой (5.26). Таким образом, ни объёмные примеси CH_4 , ни молекулы CH_4 на гладкой террасе не являются ответственными за подавление электронной фотоэмиссии.

Далее была протестирована модель, оказавшейся успешной при описании подавления фотоэмиссии из твердого Ne атомными примесями Ne [A29, A30]. Кривая 2 на рис. 5.20(a) представляет результат подгонки параметров выражения (5.22) для $d_2 = 2$. Из рисунка следует, что достигнуто удовлетворительное соответствие между теорией и экспериментом для малых и средних потоков CH_4 . Однако, физический смысл компоненты a_2 не так очевиден, как в случае примесей Ne. Другое различие между результатами с использованием примесей Ne и CH_4 заключается в тренде амплитуды к несколько бо́льшим значениям при больших потоках, наблюдаемом при использовании CH_4 и отсутствовавшим в экспериментах с Ne. Можно предполо-

жить, что при больших потоках CH_4 начинается образование микрокристаллитов метана, которые, подвергаясь воздействию УФ излучения, дают вклад в фотоэлектронную эмиссию.



(а) Интенсивность, A , сигнала ЭЦР для образца при температурное 1,6 К, отложенная относительно давления, p , измеренного на теплом конце трубки матричного канала, подающего газообразный CH_4 к подложке. Черные кружки – экспериментальные результаты; подгоночные кривые: 1 – расчет, выполненный при предположении о том, что объёмные примеси CH_4 играют основную роль в подавлении фотоэмиссии, 2 – расчет в предположении основной роли поверхностных молекул CH_4 . (б) Теоретическая кривая $A(p)$ основана на предположении о том, что ключевую роль в подавлении эмиссии играют молекулы CH_4 на поверхности образца; экспериментальные точки те же, что и на рис. 5.21(а); экспериментальные данные описаны следующими кривыми: 3 и 4 (черная сплошная и красная штриховая линии) построены по формулам, учитывающим образование микрокристаллитов CH_4 и, соответственно, содержащим или не содержащим компоненту, не зависящую от давления p , 5 (синяя пунктирная линия) – расчет учитывает как образование микрокристаллитов, так и прямую фотоионизацию примесных молекул CH_4 .

Рисунок 5.20. $\text{Ne}^{(*)}\text{-CH}_4$ эксперимент при температуре подложки 1,6 К.

Разумно предположить, что концентрация кристаллитов CH_4 пропорциональна $\frac{p^{d_3}}{1 + k_2 \cdot p^{d_3}}$ с $d_3 \geq 2$. Для нашего качественного рассмотрения существенно то, что результат подгонки экспериментальных данных оказывается не зависящим критически от значения d_3 и, например, квадратичная зависимость от давления, p^2 , даёт кривую, отличающуюся незначительно от полученной в предположении кубической зависимости, p^3 . Примем $d_3 = 3$. Кривые 3 и 4 на рисунке 5.20(б) отложены с использованием выражений (5.27) и (5.28), соответственно, которые включают эффект формирования микрокристаллов CH_4 :

$$A(p) = \frac{a_3}{1 + b_3 \cdot p^2} + \frac{c_3 \cdot p^3}{1 + e_3 \cdot p^3} \quad (5.27)$$

$$A(p) = a_4 + \frac{b_4}{1 + c_4 \cdot p^2} + \frac{e_4 \cdot p^3}{1 + f_4 \cdot p^3} \quad (5.28)$$

Из рисунка 5.20(б) видно, что компонента a_4 (не содержащая зависимость от давления) почти не влияет на результат при малых и средних потоках CH_4 . С другой стороны, при больших потоках кривая 4 лучше согласуется с экспериментальными результатами, что свидетельствует в пользу всё-таки наличия третьей компоненты. Мы предполагаем, что эта компонента отвечает за пря-

мую ионизацию примесных молекул CH_4 и пропорциональна $\frac{p}{1+k_3 \cdot p}$. В результате приходим к следующему выражению для $A(p)$:

$$A(p) = \frac{a_4}{1+b_4 \cdot p^2} + \frac{c_4 \cdot p^3}{1+e_4 \cdot p^3} + \frac{f_4 \cdot p}{1+g_4 \cdot p} \quad (5.29)$$

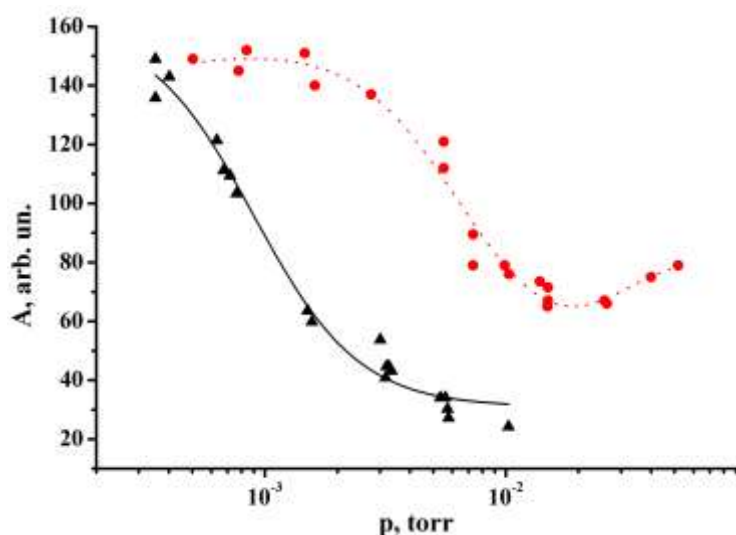
Кривая 5 на рисунке 5.20(b), отложенная в соответствие с выражением (5.29), хорошо согласуется с экспериментальными результатами [A31]. При средних и больших потоках CH_4 она неотличима от кривой 4.

Для образцов при температуре 4,2 К, рисунок 5.21, общий ход зависимости похож на тот, который зарегистрирован при 1,6 К. Основное отличие состоит в том, что падение амплитуды сигнала ЭЦР при увеличении потока CH_4 происходит гораздо быстрее, чем для образцов при 1,6 К. Из рисунка следует, что образование микрокристаллитов CH_4 не наблюдалось в экспериментах при 4,2 К. Очевидно, это связано с относительно небольшими потоками метана в этих экспериментах. Поэтому, соотношение (5.29) было модифицировано путем удаления второго слагаемого:

$$A(p) = \frac{a_5}{1+b_5 \cdot p^2} + \frac{c_5 \cdot p}{1+e_5 \cdot p} \quad (5.30)$$

Согласие между теоретической моделью и экспериментом, рисунок 5.21, является достаточно хорошим. Для сравнения приведены также результаты, полученные при 1,6 К.

В результате проведенного исследования обнаружено [A31], что суммарный эффект примеси с относительно малым потенциалом ионизации на выход фотоэлектронов из твердого Ne заключается в уменьшении эмиссии свободных электронов. Основная роль в изменении величины эмиссии при допировании твердого Ne принадлежит поверхностным примесям молекул CH_4 . Такой же вывод был сделан и по результатам экспериментов в системе твёрдый Ne-примесь Ne. Схожесть поведения эмиссии электронов при допировании такими различными веществами, как Ne и CH_4 заслуживает особенного внимания. Известно, что в таких матрицах, как Ar [416] и Ne не происходит самозахват электронов вследствие отрицательного сродства к электрону этих матриц. В номинально чистых матрицах электроны могут быть захвачены такими дефектами решетки как вакансии, кластеры вакансий, а также в порах [416]. Принято полагать, что дефекты являются относительно мелкими ловушками, в то время как примесные атомы или молекулы образуют гораздо более глубокие ловушки [416]. Атомарный Ne, однако, является частицей с малым положительным сродством к электрону, 0,0054 R [417], что эквивалентно 0,073 эВ, а молекула CH_4 имеет отрицательное сродство к электрону, $E_a = -5$ эВ [418, 419].



Амплитуда сигнала ЭЦР, A , в зависимости от давления, p , измеренного на теплом конце трубки, подающей газобразный CH_4 к подложке: треугольники – образец при температуре 4,2 К, круги – образец при температуре 1,6 К.

Рисунок 5.21. $\text{Ne}^{(*)}\text{-CH}_4$; влияние температуры подложки.

Несмотря на разное по знаку сродство к электрону, обе примеси – и Ne и CH_4 , оказываются эффективными ловушками в твердом Ne , препятствующими выходу их в вакуум. Наблюдаемый эффект имеет отношение к изучавшемуся процессу захвата электронов в изоляционных материалах [419, 420]. Авторы установили взаимосвязь между захватом электронов и молекулярными свойствами материала. Они проанализировали дефекты как физической (нарушение конформационного порядка), так и химической (разрыв связей и присутствие примесей) природы, и показали, что ловушки «физической природы» имеют глубину примерно 0,15 эВ и во всяком случае не глубже, чем 0,3 эВ (для полимерных изоляторов), а ловушки «химической природы» достигают 1 эВ даже в случае примесей, имеющих отрицательное сродство к электрону для свободной молекулы [420]. Энергия захвата, E_{trap} , была определена, как разность между значениями сродства к электрону системы, содержащей и не содержащей дефект, т. е.

$$E_{\text{trap}} = E_{a \text{ defect}} - E_{a \text{ reference}} . \quad (5.31)$$

Другое предположение относительно механизма подавления электронной эмиссии примесями заключается в том, что этот эффект, возможно, не связан со сродством к электрону примеси, т. е. поверхностные примеси любой природы препятствуют появлению электронов из объема образца на его поверхности. Для проверки этого предположения представляют интерес эксперименты как с примесями, обладающими положительным сродством к электрону, например, O_2 , $E_a = 0,44$ эВ [204], NO_2 , $E_a = 2,43$ эВ [204], так и с примесями, обладающими отрицательным сродством к электрону, H_2 и CO , $E_a = -1,8$ эВ [421].

Описываемые результаты экспериментов $\text{Ne}^{(*)}\text{-CH}_4$ отличаются значительно от результатов экспериментов $\text{Ne}^{(*)}\text{-Ne}$ в отношении температурной зависимости фотоэмиссии. Действительно, Ne-Ne эксперименты показали быстрое падение выхода фотоэлектронов из образца при 1,6 К по сравнению с образцом при 4,2 К, в то время как обратная ситуация наблюдается для

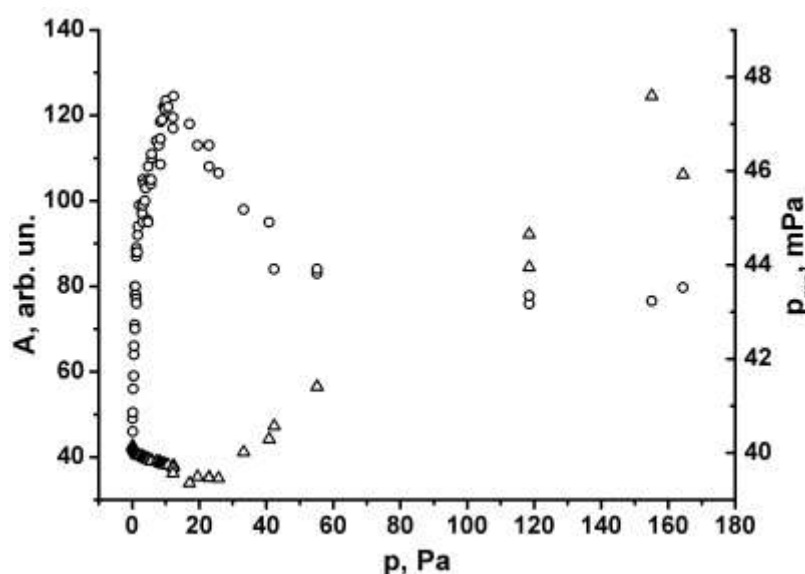
экспериментов Ne-CH₄. При температуре твердого неона 4,2 К атомы Ne обладают слишком малым временем адсорбции на ступеньке откуда предположительно осуществляется эмиссия электронов. Время адсорбции возрастает экспоненциально при понижении температуры образца. Поэтому примесный Ne имеет значительно больший эффект на подавление выхода фотоэлектронов для образца при 1,6 К по сравнению с образцом при 4,2 К. Ситуация для CH₄ оказывается совершенно противоположной - длинное время адсорбции примесных молекул при обоих значениях температуры. В наших экспериментах с примесным CH₄ низкая температура осаждения благоприятствует эмиссии электронов. Это следует из того обстоятельства, что подавление эмиссии примесью CH₄ менее эффективно при 1,6 К, чем при 4,2 К, рисунок 5.23. Мы вернемся к объяснению этого эффекта в разделе 5.3.4.

5.3.4. Ne(*)-D₂ эксперименты. Немонотонная зависимость интенсивности выхода фотоэлектронов от потока примесного газа

В предыдущих разделах подавление выхода фотоэлектронов из твердого Ne примесями было протестировано на примерах Ne и CH₄, обладающих как разным по знаку сродством к электрону, так и разной величиной этого параметра. Одно из предположений заключалось в том, что подавление электронной эмиссии примесью не связано с ее сродством к электрону и будет наблюдаться для любых примесей. Для проверки этого предположения мы продолжили тестирование примесных молекул, выбрав молекулярный дейтерий, D₂. Что касается сродства к электрону молекулы D₂, в научной литературе есть общее понимание того, что это сродство отрицательно, однако точное значение его величины дискутируется. Используя метод валентных связей, Далгарно и Мак-Дауэлл рассчитали $E_a = -3,6$ эВ [422], а Фишер-Хьялмарс сообщила $E_a = -0,28$ эВ [423]. Значение $-2,4$ эВ приводится в книге Мэсси [424], а результаты между -2 и -1 эВ представлены Парком в зависимости от способа вычисления, см. [425] и представленные в этой работе ссылки. В отношении сродства к электрону молекулярный водород оказывается между Ne и CH₄. Здесь уместно заметить, что покрытие водородом меняет сродство к электрону кристалла алмаза с положительного $+0,38$ эВ на отрицательное $-1,27$ эВ [426]. Покрытие водородом осуществлялось в водородной плазме.

В нашем эксперименте [A32] использовался газообразный дейтерий чистотой 0.3% (основную примесь составлял молекулярный водород). На рисунке 5.22 представлена зависимость интенсивности сигнала ЭЦР, A , и давления газа в СВЧ-резонаторе, p_{res} , для образца Ne при 4,2 К от давления, p , измеренного на теплом конце трубки, подающей примесный газообразный дейтерий к подложке, на которой происходит конденсация Ne. Это давление пропорционально потоку примесного D₂. Значения интенсивности были получены с учетом амплитуды и ширины линии ЭЦР. Некоторое избыточное уширение было отмечено при больших потоках дейтерия. Интенсивность скорректирована на уширение будучи принятой пропорциональной квадрату

ширины первой производной сигнала ЭЦР. Это избыточное уширение может быть следствием как столкновений электронов с нейтральными атомами Ne и молекулами D₂, так и рассеяния электронов на неоднородностях поверхности образца. Предполагается, что этот последний процесс может вносить заметный вклад в ширину вследствие малости ларморовского радиуса эмитируемых электронов и значительной шероховатости поверхности быстроконденсируемых пленок Ne. В результате ширина ΔH , измеренная от пика до пика производной, увеличивается с ростом p_{res} . Такой же эффект был обнаружен в Ne^(*)-Ne экспериментах [A29, A30]. В этих работах эффект наблюдался в большем диапазоне по давлению p_{res} , что дало возможность построить зависимость $\Delta H(p_{res})$.



Зависимость интенсивности сигнала ЭЦР, A (круги), и давления газа в резонаторе, p_{res} (треугольники), для образца при 4,2 К от давления, p , измеренного на теплом конце трубки, подающей примесный газообразный D₂ к подложке, на которой происходит конденсация Ne из разряда. Это давление пропорционально потоку D₂.

Рисунок 5.22. Ne^(*)-D₂ эксперимент при температуре подложки 4,2 К.

Избыточное уширение оказалось пропорционально давлению газа в резонаторе, как и ожидается для ЭЦР свободных электронов в частично ионизованных газах [386]. Таким образом, как эксперименты Ne^(*)-Ne, так и опыты Ne^(*)-D₂ подтверждают предположение о том, что столкновения электронов с нейтральными частицами могут вносить заметный вклад в ширину линии ЭЦР в наших экспериментах при больших потоках по матричному каналу. Этот эффект возможно связан с тем, что большинство свободных электронов вращаются по орбитам во внешнем магнитном поле, близким к поверхности образца, взаимодействуя как с облаком нейтральных частиц большой плотности, так и с неоднородностями поверхности образца.

Из рисунка 5.22 следует немонокотонная зависимость A от p : возрастание интенсивности сигнала ЭЦР при относительно небольшой концентрации примесного D₂ в твердом Ne и уменьшение интенсивности при большой концентрации [A32]. Таким образом, влияние примеси D₂ ярко контрастирует с влиянием примесных Ne и CH₄ на фотоэлектронную эмиссию из твердого Ne.

Анализируя в предыдущих разделах опыты с примесными He и CH₄, мы пришли к выводу о том, что в подавлении эмиссии основную роль играют поверхностные примеси, в то время как эффект примесей в объеме образца сравнительно мал. Более того, гладкая поверхность оказывается неактивной в отношении электронной эмиссии, которая, скорее всего, осуществляется с низкокоординационных мест на поверхности. Примесные He и CH₄ адсорбированные в этих местах на поверхности представляют собой структурные нарушения, блокирующие эмиссию. Однако, удивительно то, что в этом процессе никак не проявляется различие в средстве к электрону между примесями. Это обстоятельство заставило нас продолжить поиск модели подавления фотоэмиссии из твердого He примесными частицами.

Исключительная роль низкокоординационных поверхностных мест захвата становится более очевидной, если обратиться к различной эффективности подавления электронной эмиссии примесным He при температурах образца твердого He 4,2 К и 1,6 К, раздел 5.3.2. Оказалось, что поток газообразного примесного He не влияет на выход электронов из образца He при 4,2 К, подавляя вместе с тем этот выход на порядок для образцов при 1,6 К. Этот эффект можно соотнести малой энергии связи атомов He на поверхности He. Экспериментальные значения константы Ван-дер-Ваальса, C_3 , глубины ямы, D , и энергии связи, E_b , для потенциала взаимодействия «⁴He-гладкая поверхность He» в настоящее время неизвестны. Реалистичные оценки этих величин могут быть получены из гармонического приближения [427]:

$$E_b = -D + \frac{\hbar \cdot \omega_1}{2}, \quad (5.32)$$

где ω_1 есть частота нулевых колебаний, полученная из почти универсального потенциала физисорбции который определен в экспериментах по неупругому рассеянию атомов He на различных поверхностях [428]:

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{k}{m}} \cdot D^{\frac{5}{6}} \cdot C_3^{-\frac{1}{3}} \quad (5.33)$$

Здесь $k = 21$, m – масса атома ⁴He, $D = 60$ К, $C_3 = 163 \text{ К} \cdot \text{\AA}$, из работы [411] и ссылок, приведенных в ней. Опираясь на формулы (5.32) и (5.33), мы рассчитали энергию связи, $E_b = 44$ К, что согласуется со значением $E_b = 37$ К для ³He на поверхности твердого He, см. работу [410] и ссылки, приведенные в ней. Атомы He, первоначально адсорбированные на террасе, могут далее, как двигаться вдоль террасы к ступеньке и захватываться там, так и десорбироваться с поверхности He. Время перескока между положениями на террасе:

$$\tau_h = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_b}{2T}\right) \quad (5.34)$$

Время адсорбции на террасе:

$$\tau_a = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_b}{T}\right) \quad (5.35)$$

Здесь $\tau_0 = 10^{-13}$ с.

Если мы возьмем для оценки линейный размер террасы, L , порядка размера кристаллита, тогда $L \sim 100$ нм [120]. Основываясь на этой оценке и на постоянной решетки Ne, $a = 0.3153$ нм, мы получаем количество диффузионных прыжков, которые требуются атому Ne для достижения ступеньки при условии случайного блуждания:

$$N = \left(\frac{L}{a}\right)^2 \quad (5.36)$$

Уравнения (5.34) и (5.36) дают нам время диффузии:

$$\tau_d = \tau_h \cdot N$$

Отношение τ_a/τ_d даёт представление о вероятности того, что атом Ne будет захвачен на ступеньке. Зададимся значением $E_b = 37$ К. Тогда отношение τ_a/τ_d будет 8×10^{-4} и 1 для образцов при 4,2 К и 1,5 К, соответственно. Таким образом, атомы Ne, первоначально адсорбированные на террасе, с большой вероятностью захватываются на ступеньках образца при 1,5 К, но десорбируются с поверхности образца при 4,2 К. В то же время, при 4,2 К присутствует такой эффект, как криооткачка небольших потоков Ne твердым Ne, см раздел 5.3.2. Наличие эффекта очевидно из нелинейной зависимости $p(p_{\text{He}})$, где p_{He} – давление гелия в резонаторе. Этот эффект достигается посредством серии процессов «адсорбция-десорбция» атома Ne на высокопористой поверхности образца Ne, в результате чего атом или попадает в места захвата с большой энергией связи, или десорбируется в вакуумный объем. При увеличении потока Ne эти места захвата «насыщаются» и зависимость $p(p_{\text{He}})$ становится линейной. Опираясь на времена аккомодации, можно было бы предположить, что эти «специальные» места (места с большей энергией связи) являются положениями адсорбированного атома (адатома) с 8 или 9 соседями [120].

Действительно, для образца при 4,2 К время адсорбции на ступеньке:

$$\tau_{\text{edge}} = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_b \times \frac{5}{3}}{T}\right) \approx 2.4 \times 10^{-7} \text{ с},$$

которое оказывается много меньше времени образования монослоя, $\tau_{\text{mono}} = 0,02$ с, оцениваемого из величины потока газообразного Ne. Следовательно, атом Ne будет десорбирован со ступеньки и не захватится на ней. С другой стороны, положения адатома с 8 или 9 соседними атомами Ne дают τ_{edge} , равное $1,6 \times 10^{-3}$ с и 0,03 с, соответственно, что оказывается гораздо ближе к τ_{mono} . Ранее было показано [429], что криоконденсаты ван-дер-ваальсовых газов, включая твердый Ne, являются эффективными сорбентами гелия, проявляя физический механизм адсорбции. Ад-

сорбционные свойства были соотнесены со структурными и термofизическими параметрами криоконденсатов.

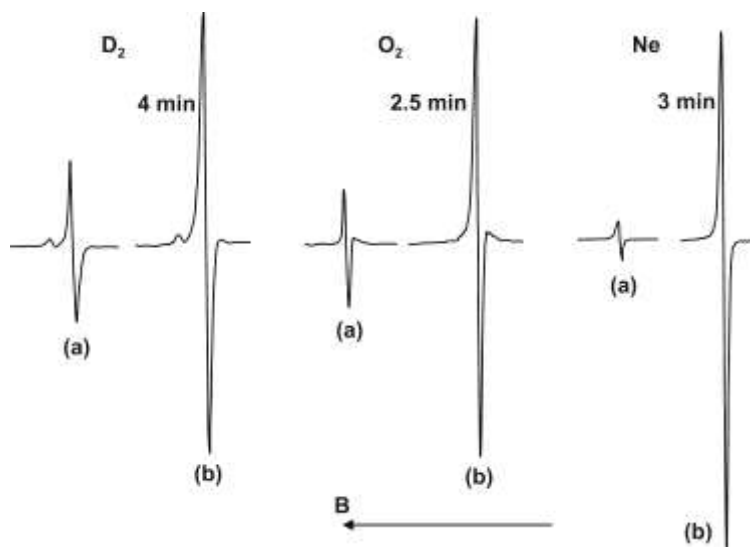
Таким образом, анализ времен аккомодации подтверждает предположение о том, что фотоэлектроны покидают образец из областей поверхности, представляющих собой ступеньки роста.

В экспериментах $\text{Ne}^{(*)}$ -Ne и $\text{Ne}^{(*)}$ - CH_4 обнаружено, что амплитуда сигнала ЭЦР начинает уменьшаться при относительно малых потоках примесного газа. Соответствующие значения давления p были 0,2 Па в $\text{Ne}^{(*)}$ -Ne экспериментах при температуре образца 1,6 К, 0,04 Па в $\text{Ne}^{(*)}$ - CH_4 экспериментах при температуре образца 4,2 К, и 0,3 Па в $\text{Ne}^{(*)}$ - CH_4 экспериментах при температуре образца 1,6 К. В любом случае, выход фотоэлектронов падал в несколько раз к тому моменту, как давление p на теплом конце трубки, подводящей примесный газ, достигало значения 2 Па. Опираясь на коэффициенты динамической вязкости газов при 273 К: 19 мкПа·с Ne, 11 мкПа·с CH_4 , и 12,5 мкПа·с D_2 (оценка получена из 8,8 мкПа·с для H_2), мы приходим к выводу о том, что потоки перечисленных газов должны быть близки при близких значениях величины p . Таким образом, из рисунка 5.22 следует, что в экспериментах с примесным D_2 подавление фотоэмиссии из низкокоординационных состояний на поверхности Ne не наблюдалось. Напротив, амплитуда сигнала ЭЦР заметно увеличивалась с ростом p до значения примерно 10 Па. Отчасти объяснение этого феномена могло бы основываться на следующем наблюдении. Обычно в нашем эксперименте часть матричной линии между игольчатым и запирающим вентилем (объем этой части равен примерно 100 см^3) была заполнена примесным газом при давлении несколько сотен Па. Когда запирающий вентиль быстро открывался, значительный поток газа «импульсно» подавался к образцу твердого Ne, находящемуся под воздействием открытого газового разряда в Ne. Немедленно сигнал ЭЦР увеличивался в несколько раз по амплитуде независимо от рода подаваемого импульсно потока примесного газа [A32]. На рисунке 5.23 представлены записи сигнала ЭЦР при закрытом запирающем вентиле и через несколько минут после того, как вентиль был открыт. Эффект внезапного роста амплитуды ЭЦР наблюдался не только для случаев D_2 , O_2 и Ne, представленных на рисунке, но также и с использованием Ne и CH_4 .

По мере того, как происходила откачка объема 100 см^3 через линию напуска матричного газа, сигнал ЭЦР уменьшался и достигал амплитуды, близкой к значению, зарегистрированному до открытия запирающего вентиля.

Ключ к объяснению ступенчатообразного возрастания электронной эмиссии под действием импульсного газового потока лежит, по-видимому, в наличии мелких электронных ловушек в твердых инертных газах с отрицательным сродством к электрону. Ранее Франковский с соавторами [430] и Савченко с соавторами [431] обнаружили значительную концентрацию

электронов, захваченных в твердом неоне. Авторы измерили температурно стимулированную экзоэлектронную эмиссию (*TSEE*) из пленок твердого неона, образованных осаждением газа на холодную подложку при одновременном облучении электронами.



На рисунке представлено внезапное увеличение интенсивности сигнала ЭЦР в случае, когда к подложке подается импульсный газовый поток по матричному каналу: до открытия запирающего вентиля (a); через несколько минут после того, как запирающий вентиль был открыт (b). На рисунке показаны результаты, полученные при использовании молекулярных дейтерия, кислорода, а также атомарного неона. Температура жидкого гелия в криостате равна 4,2 К.

Рисунок 5.23. Эмиссия фотоэлектронов из твердого Ne при импульсном нагреве.

Электронная эмиссия из предварительно облученных образцов была обнаружена в двух типах экспериментов: при постепенном нагревании образца с постоянной скоростью, и в серии дискретных нагревов с шагом 1 К. Показано, что захваченные электроны локализованы не в одинаковых ловушках с одинаковой глубиной и одинаковой энергией активации, а во множестве различных ловушек, практически непрерывно распределенных по параметру глубины. Выясняя вопрос о захвате электронов по всему объему или только в приповерхностном слое, авторы пришли к заключению, что бо́льшая часть тока экзоэлектронов возникает за счет электронов в приповерхностном слое толщиной 10-20 мкм. Мелкие электронные ловушки также были обнаружены в Ar – другой матрице инертного газа с отрицательным сродством к электрону [415, 432]. В первом сообщении по *TSEE* из твердого Ar [415] один из пиков эмиссии при 12 К был отнесен к ловушкам на свободной поверхности и к ловушкам на поверхностях в рыхлом поликристаллическом образце. Еще более мелкие *TSEE* пики наблюдались при 9 К. Авторы подчеркнули две особенности, касающиеся выхода экзоэлектронов из пленок Ne и Ar. Первая заключалась в том, что концентрация электронов оказалась много больше в быстросконденсированных неотожженных пленках [432]. Вторая особенность – интенсивность *TSEE* из пленок, выращенных под обработкой электронным лучом, превышала интенсивность, измеренную для образцов, облученных электронами после осаждения [430, 432]. Таким образом, разумно предположить, что в наших опытах с быстросконденсированным Ne, находящимся под воздействием возбуждающего облучения во время ионизации, создаются благоприятные условия для наблюдения большой электронной эмиссии из образца.

Мы полагаем, что наши результаты с импульсным газовым потоком подтверждают данные цитированных выше работ об образовании мелких электронных ловушек на поверхности Ne. Действительно, обнаружен тот факт, что теплота, поступившая к поверхности образца при конденсации газа любой природы, приводит к выходу электронов с поверхности образца в вакуум. Здесь следует остановиться на влиянии температуры образца на эмиссию электронов из твердого Ne, рисунок 5.2. В опытах, результаты которых представлены на этом рисунке, температура образца медленно изменялась от 4,2 К до 21 К. Обнаружено, что интенсивность эмиссии падает на порядок по величине при росте температуры от 7 К до 12 К. Т. е. наблюдавшийся температурный эффект противоположен тому, который обнаружен в опытах с импульсным осаждением газа, рисунок 5.23. Предположительно, это различие связано с тем, что при постепенном повышении температуры подложки, рисунок 5.2, растет температура всего объема образца пленки твердого Ne, в то время как импульсная конденсация большого газового потока преимущественно приводит к нагреву поверхности образца и образованию температурного градиента по его толщине. Электроны проводимости, появляющиеся в объеме образца твердого Ne, конденсируемого из газовой фазы и подверженного ВУФ облучению, частично рекомбинируют, а частично достигают поверхности и эмитируются в вакуум или захватываются на неоднородностях поверхности. Можно предположить два механизма, которые дают вклад в уменьшение эмиссии в опытах на рисунке 5.2. Первое предположение связано с тем, что повышение температуры всего образца Ne приводит к уменьшению эффективности образования электронов проводимости. Второй вариант — это предположение о том, что вероятность samozaxvata электронов уменьшается с увеличением температуры, в то время как их подвижность увеличивается и, следовательно, значительно увеличивается скорость образования центров люминесценции в результате рекомбинации [433], что знаменует собой потерю электронов проводимости. В отличие от этого, умеренный и неоднородный нагрев поверхности образца импульсным газовым потоком освобождает электроны из мелких ловушек, не оказывая воздействие на образование электронов проводимости в объеме образца.

В отличие от экспериментов с примесями Ne и CH_4 , опыты с примесным D_2 не выявили влияния температуры образца в диапазоне 1,5 – 4,2 К на эмиссию электронов [A32]. Наиболее ярким отличием экспериментов с примесным D_2 является увеличение эмиссии электронов при увеличении потока примеси, рисунок 5.22. Вследствие близости параметров Леннарда-Джонса для твердых D_2 и Ne, молекулы D_2 в Ne могут рассматриваться как почти изотопическая примесь. Действительно, параметры потенциалов имеют следующие значения: $\sigma = 2,96 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 36,7 \text{ K}$ и $\sigma = 2,79 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 36,7 \text{ K}$, для твердых D_2 и Ne, соответственно [103]. Отличие в основном связано с различием энергий нулевых колебаний. Так параметр де Бура равен 0,193 для D_2 и 0,0918 для Ne [103]. Следовательно, адсорбированный дейтерий не оказывает отрицатель-

ное 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. Описанный предположительный механизм включает в себя заметную растворимость примеси в твердом Ne. Растворимость He и CH_4 в Ne близка к нулю в отличие от D_2 . Экспериментально обнаружено большое содержание компоненты D_2 в твердых растворах D_2 -Ne. «Лечащий эффект», оказываемый молекулами водорода в отношении структуры своих конденсатов отмечали, например, Шимизу и соавторы [434], связывая его с большой амплитудой нулевых колебаний молекул. Отмечая удивительную независимость параметров и объемов решеток ГЦК и ГПУ₂ фаз на основе Ne от концентрации примесного H_2 , Гальцов и др. [435] отмечают, что наблюдаемое явление можно объяснить, если предположить подавление квантовости молекул водорода при вхождении в решетку Ne. «Тогда замена в узлах ячейки атомов неона на молекулы водорода вследствие близости их молекулярных параметров не должна заметно менять энергию взаимодействия и приводить к ощутимым деформациям решетки в широком концентрационном интервале» [435].

Посредством $A(p)$ обозначим интенсивность сигнала ЭЦР в зависимости от давления p , пропорционального потоку газообразной примеси. Выявление по экспериментальным данным зависимости $A(p)$ может подтвердить предположение о роли поверхностных атомов D_2 и дать существенную информацию о механизме фотоэлектронной эмиссии. Разумно принять количество электронов, избежавших благодаря «лечащему эффекту» адсорбированных молекул D_2 захвата на ловушках поверхности, пропорциональным концентрации, n , молекул D_2 . Также разумно предположить, что эта концентрация достигает максимума, n_{max} , на пределе растворимости D_2 в быстросконденсированном Ne. Наличие такой предельной концентрации при больших потоках дейтерия очевидным образом проявляется в наших экспериментах через внезапное взрывное повышение давления вследствие частичного распада образца. В этом случае можно предположить, что приращение концентрации n соотносится с потоком, пропорциональным p , следующим образом:

$$\Delta n \sim (n_{max} - n)^\gamma \cdot \Delta p,$$

где Δp есть величина, пропорциональная увеличению потока газообразного дейтерия. Наше последующее моделирование кривой $A(p)$ показало, что показатель степени γ близок к 2.

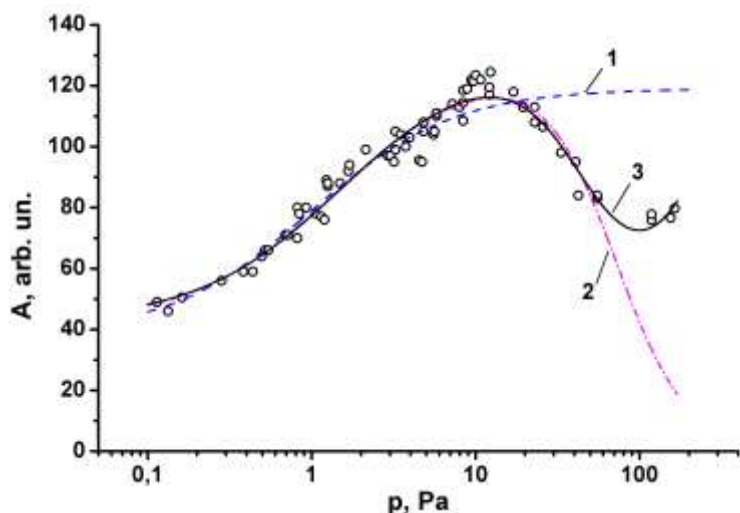
Таким образом мы принимаем, что зависимость $A(p)$, описывающая электронную эмиссию, возрастающую благодаря «лечащему» эффекту адсорбированных молекул D_2 , может быть записана в виде:

$$A(p) = a_1 + \frac{b_1}{1 + c_1 \cdot p} \quad (5.37),$$

где константы a_1 , b_1 (отрицательная величина) и c_1 определяются в процессе подгонки экспериментальной кривой.

Кривая 1 (рисунок 5.24, полученная по формуле (5.37), хорошо описывает экспериментальные результаты при малых потоках D_2 . Уменьшение интенсивности при превышении потоком дейтерия величины примерно 10 Па предположительно связано с формированием микрокристаллитов D_2 в образце. В предыдущем параграфе был отмечен эффект образования микрокристаллитов CH_4 в образце Ne при давлении примеси выше примерно 2 Па и его влияние на электронную эмиссию. Чем больше поток дейтерия, тем меньше свободная (не покрытая твердым дейтерием) поверхность Ne, S_{free} , с которой идет эмиссия электронов в вакуум. Опираясь на концентрацию примесных микрокристаллов, пропорциональную $\frac{p^{d_3}}{1 + k_2 p^{d_3}}$ с $d_3 = 2$ (см. раздел 5.3.3), мы приходим к заключению, что концентрация микрокристаллов Ne пропорциональна $\frac{1}{1 + k_2 p^{d_3}}$. Тогда мы получаем следующее подгоночное соотношение:

$$A(p) = \left(a_1 + \frac{b_1}{1 + c_1 \cdot p} \right) \cdot \frac{1}{1 + c_2 \cdot p^2}. \quad (5.38)$$



Подгоночные кривые: штриховая синяя линия – расчетная зависимость, полученная для небольших газовых потоков D_2 в предположении «лечащего эффекта» дефектной структуры поверхности Ne, оказываемого молекулами D_2 (1); штрихпунктирная розовая линия соответствует расчетной зависимости учитывающей, как «лечащий эффект», так и то обстоятельство, что концентрация микрокристаллов Ne уменьшается при увеличении газового потока D_2 (2); сплошная черная линия – расчетная кривая, которая учитывает описанные выше эффекты, а также образование микрокристаллов D_2 и нагрев образца, который приводит к термически индуцированной эмиссии электронов из мелких ловушек (3).

Рисунок 5.24. $Ne^{(*)}-D_2$ эксперимент. Моделирование экспериментальной зависимости интенсивности сигнала ЭЦР, A , для образца неона при температуре 4,2 К от давления p , измеренного на теплом конце трубки, подающей газообразный дейтерий к подложке. Круги – экспериментальные результаты. Штрихпунктирная розовая линия рассчитана для малых и средних потоков D_2 . Сплошная черная линия – расчетная кривая, описывающая экспериментальные данные во всем доступном диапазоне давлений.

Кривая (2), отложенная с использованием соотношения (5.38), находится в хорошем согласии с экспериментальными данными при не очень больших величинах p . Можно предположить, что большие потоки примеси приводят к нагреву образца и индуцированию эмиссии электронов из мелких ловушек. Поверхностная температура образца пропорциональна p . Принимая во внимание этот эффект, мы окончательно получаем соотношение, которое также отражает вклад в эмиссию микрокристаллов дейтерия, описываемый слагаемым, пропорциональным $\frac{p^2}{1 + d_1 \cdot p^2}$:

$$A(p) = \left(a_1 + \frac{b_1}{1 + c_1 \cdot p} \right) \cdot \frac{1}{1 + d_1 \cdot p^2} + a_2 \cdot p + \frac{b_3 \cdot p^2}{1 + d_1 \cdot p^2}. \quad (5.39)$$

Согласие теоретической модели, кривая (3), с экспериментом является хорошим (рисунок 5.28).

Постоянные a_1 , b_1 и c_1 , полученные при подгонке теоретической кривой, позволяют получить грубую оценку предела растворимости D_2 в быстроконденсируемом Ne. Основываясь на расходе газообразных Ne и D_2 из накопительных баллонов в течение эксперимента, а также принимая во внимание геометрию системы подачи газов в резонаторе СВЧ, мы оценили, что при $p \approx 10$ Па поток D_2 приблизительно равен потоку Ne и составляет 0,28 ммоль/ч. Хотя растворимость Ne в H_2 мала, обратная растворимость H_2 в Ne оказывается гораздо значительнее [436, 437]. Таким образом, используемая нами модель смеси микрокристаллов Ne, допированных молекулами D_2 , с микрокристаллами чистого D_2 представляется разумной. Начальная интенсивность сигнала ЭЦР, равная $A(0) = a_1 + b_1$, соответствует эмиссии из кристаллитов чистого Ne. Коэффициент a_1 представляет собой асимптотическую величину интенсивности $A(\infty) = a_1$ и пропорционален пределу растворимости D_2 в быстросконденсированном Ne. Далее мы примем, что примесь D_2 при концентрации 1% в основном растворима в Ne. Действительно, ранее было обнаружена растворимость H_2 в быстросконденсированном Ne до концентрации 40% [436] при 5 К. В нашем опыте концентрация D_2 в Ne, равная 1%, соответствует $p \approx 0,1$ Па. Тогда, опираясь на принятую нами пропорциональность дополнительной эмиссии электронов концентрации D_2 , мы получаем предел растворимости как

$$\frac{a_1 - (a_1 + b_1)}{A(0,1) - (a_1 + b_1)} \cdot 0.01 = \frac{127,8894 - (127,8894 + (-85,0025))}{48,2721 - (127,8894 + (-85,0025))} = 0,158$$

Таким образом, грубая оценка предела растворимости D_2 в быстросконденсированном Ne равна 16%. В образцах, богатых Ne, ГПУ-фаза с объемом решетки, близким к объему чистого D_2 , наблюдалась только при концентрациях D_2 выше 50% в газообразной смеси Ne- D_2 [437]. При меньших концентрациях наблюдались две структуры – ГЦК и ГПУ фазы с объемом решетки, близким к объему чистого Ne. Монофазная область смеси структуры ГЦК была обнаружена для

дейтерия при концентрациях, меньших 5%. Белан с соавторами [438] выполнили рентгеновское исследование вакуумных конденсатов бинарных смесей Ne-nD₂ при температурах от 6 К до температуры плавления раствора. В среднем диапазоне концентраций D₂ в Ne они обнаружили метастабильную ГПУ₂ фазу с объемом, близким к объему решетки Ne, а также равновесные ГПУ₁ и ГЦК фазы твердого дейтерия и неона, соответственно. Оказалось, что при концентрации D₂, большей 4,5 мол. %, дейтерий полностью растворен в метастабильной ГПУ₂ фазе. Вдобавок к этому оказалось, что при увеличении концентрации молекул nD₂ количество этой метастабильной фазы увеличивается линейно, а количество ГЦК фазы уменьшается. При концентрации дейтерия выше 50 мол. % количество ГЦК фазы в образце, сконденсированном на подложку при 6 К, так мало, что в пределах чувствительности эксперимента обнаруживаются только две гексагональные фазы – ГПУ₁ и ГПУ₂. Авторы [438] приводят данные по оценке максимальной концентрации H₂ в твердом Ne, составляющей 10%.

Модель, которую мы используем, не предполагает внезапного появления ГПУ фазы чистого D₂, см. уравнение 5.39, при достижении концентрации D₂ выше “пороговой”, равной 50%. Однако, уравнение показывает довольно быстрый рост концентрации микрокристаллов D₂ с увеличением p . Грубая оценка “порогового” значения концентрации D₂ может быть получена из нашей модели, если в качестве этого значения мы примем положение максимума производной

функции $A_3(p) = \frac{b_3 \cdot p^2}{1 + d_1 \cdot p^2}$. Для $d_1 = 0,00047$, полученного в результате подгонки кривой (3),

мы определяем $p = 26$ Па, как положение максимума производной $A_3(p)$, что соответствует «пороговой» концентрации 70%.

Таким образом, полученная нами оценка предельной растворимости находится в согласии с предыдущими результатами по исследованию структуры твердых растворов Ne-D₂.

Рассмотрим теперь максимальный температурный градиент по толщине образца, возникающий при конденсации на его поверхности максимальных потоков дейтерия. Для получения оценки толщины пленки образца примем наибольший поток газообразного D₂ равным 4,4 ммоль/ч. В этом случае образец является в основном твердым дейтерием. Подобный поток, подаваемый в течение часа, приводит к осаждению 4,4 ммоль твердого D₂ на подложке, т. е. на доньшке кварцевого пальца. Площадь доньшка равна приблизительно $S = 1$ см². Принимая объем решетки nD₂ равным 20 см³/моль [103], мы получаем толщину образца около 1 мм. Теплопроводность твердого D₂ при 4 К и теплота фазового превращения (при понижении температуры от 80 до 4 К) равны ≈ 100 Вт·м⁻¹·К⁻¹ и 3,483 кДж/моль, соответственно [120]. В этом случае температурный градиент оказывается $\Delta T \approx 0,4$ мК для пленки толщиной 1 мм. Ожидается, что теплосоппротивление доньшка кварцевого пальца внесет большой вклад в поверхностную температуру слоя отвердевшего газа. Задавшись толщиной доньшка $d = 0,5$ мм, мы оцениваем от-

водимый тепловой поток при перепаде температуры по толщине доньшка в 2 К, равным

$$P = \frac{S}{d} \cdot \int_4^6 \lambda dT = 42 \text{ мВт}. \text{ Здесь } \int_4^6 \lambda dT = 0,211 \text{ есть интегральная теплопроводность плавленого}$$

кварца [120]. Оценка максимального теплопритока в процессе конденсации, равная 4,3 мВт, дает температурный градиент по толщине доньшка 0,2 К. При столь небольшом среднем нагреве поверхности разумно предположить, что термостимулированная электронная эмиссия происходит из областей поверхности, нагретых гораздо выше среднего, что связано с неравномерным распределением температуры вдоль образца, растущего при конденсации газообразной Ne-D₂ смеси. Можно предположить, что перегрев отдельных областей поверхности связан с релаксацией решетки быстросконденсированной смеси Ne-D₂. Как уже отмечалось в настоящем разделе, в опыте наблюдалось выделение большого количества теплоты в результате релаксации структуры матрицы, что приводило время от времени к взрывному росту давления в резонаторе вследствие разрушения образца, конденсирующегося из газовой смеси с большим количеством примеси.

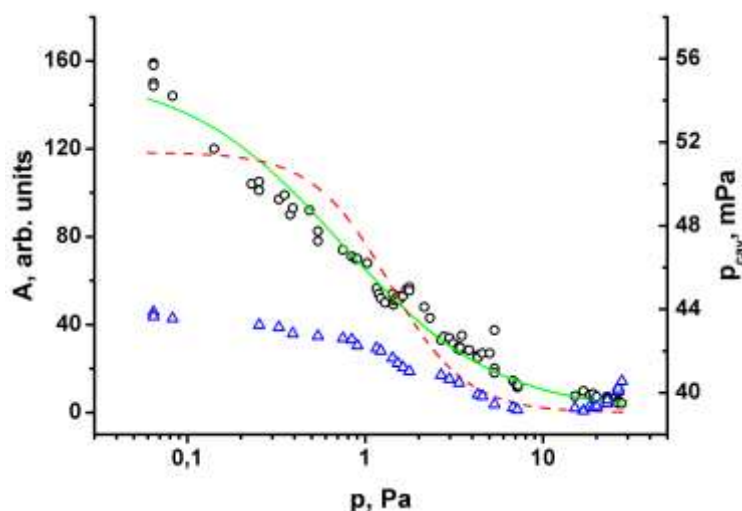
Рисунок 5.22 демонстрирует возрастание давления p_{res} на примерно 8 мПа при больших потоках дейтерия, что означает частичную потерю газообразного дейтерия, подаваемого к подложке. В результате часть примеси откачивается насосами установки через кольцевой зазор между кварцевым пальцем и крышкой резонатора. Оценки, однако, показывают, что эта потеря очень невелика. Это следует из того факта, что всего лишь 1 Па роста давления p неконденсируемой компоненты приводит к увеличению p_{res} на 22 мПа, см. рисунок 5.16. Таким образом, увеличение p_{res} на 8 мПа вносит в значение p несущественную поправку величиной около 0,36 Па.

5.4. Твердые инертные газы: ВУФ возбуждение и механизмы электронной фотоэмиссии

В настоящем разделе подробно рассмотрены механизмы фотовозбуждения и электронной релаксации в твердых инертных газах. Представлены также экспериментальные результаты, позволяющие обосновать выдвигаемые модели и детализировать рассматриваемые процессы [A33].

На рисунке 5.25 представлены сигнал ЭЦР, A , и давление в резонаторе, p_{cav} , для образца твердого Ne при 4,2 К в зависимости от давления p , измеренного на теплом конце трубки, подающей газообразный O₂ к подложке [A33]. Как указывалось в предыдущих разделах, это давление пропорционально величине газового потока примеси. В опыте не обнаружено уширение линий, что означает пропорциональность интенсивности сигнала его амплитуде.

Из рисунка 5.25 следует монотонное убывание интенсивности сигнала ЭЦР с ростом потока примеси. Влияние примесного O_2 оказывается таким же, как примесей He и CH_4 - подавление электронной эмиссии из образца.



Давление p пропорционально величине потока примесного O_2 . Подгоночные кривые: красная штриховая линия рассчитана в предположении решающей роли в подавлении эмиссии примесных молекул O_2 адсорбированных на поверхности; зеленая сплошная линия представляет расчетную зависимость предполагающую подавление фотоэмиссии за счет примесного O_2 в объеме образца Ne .

Рисунок 5.25. Интенсивность сигнала ЭЦР, A , (черные круги) и давление газа в резонаторе, p_{cav} , (треугольники) для образца Ne при 4,2 К в зависимости от давления p , измеренного на теплом конце трубки, подающей газообразный O_2 к подложке.

Протестируем модель, которая успешно была применена для $Ne^{(*)}-He$ и $Ne^{(*)}-CH_4$, разделы 5.3.2 и 5.3.3. Было обнаружено, что экспериментальная зависимость $A(p)$ в основном описывается следующей компонентой:

$$A(p) = \frac{b_1}{1 + c_1 p^{d_1}}, \quad (5.40)$$

где показатель степени d_1 близок к 2. Анализ этого значения привел нас к выводу о том, что электроны покидают поверхность образца из особых областей этой поверхности где пересекаются две плоскости решетки Ne . По-видимому, ими являются ступеньки роста образца. Соотношение (5.40) с $d_1 = 2$ было протестировано для описания подавления эмиссии из твердого Ne молекулярным кислородом – красная штриховая линия на рисунке 5.25. В этом случае соответствие между теорией и экспериментом нельзя считать удовлетворительным.

Рассмотрим теперь возможный объемный эффект примеси. Пусть q есть скорость появления свободных электронов в объеме образца, k – константа, дающая скорость захвата этих электронов молекулами O_2 , k_1 – скорость потери электронов через эмиссию с поверхности образца. Тогда для установившегося состояния имеем:

$$q - knN - k_1 N = 0. \quad (5.41)$$

Здесь N – концентрация свободных электронов в объеме образца, n – концентрация O_2 .

Следовательно, зависимость $A(p)$ может быть записана в форме:

$$A(p) = \frac{a_2}{1 + b_2 p} \quad (5.42)$$

с константами a_2 и b_2 , получаемыми в процедуре подгонки. Расчетная зависимость (5.42), представленная на рисунке 5.25 сплошной зеленой линией, хорошо описывает экспериментальные результаты.

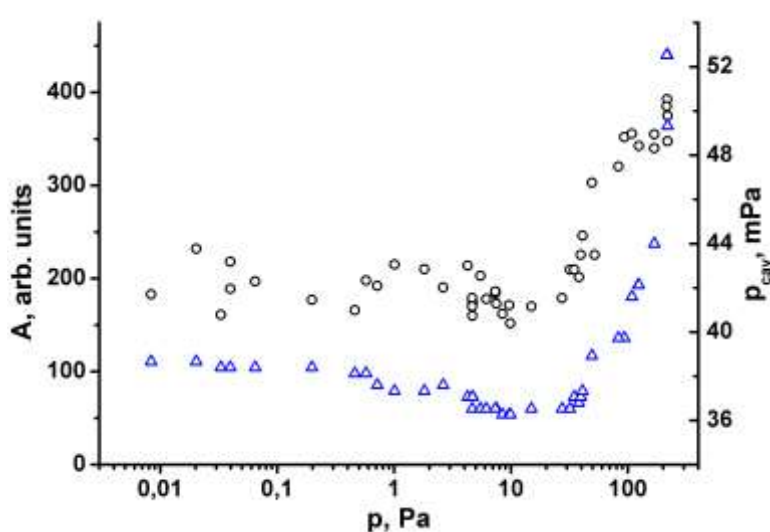
Проанализируем также другую модель, в которой принимается то, что электронная эмиссия в вакуум происходит с плоской поверхности (террасы) твердого Ne, свободной от адсорбированных молекул O_2 . В разделе 5.3.2 показано, что в этом случае зависимость $A(p)$ также описывается соотношением вида (5.42). Таким образом, ответственными за подавление фотоэмиссии являются молекулы примесного O_2 как в объеме образца Ne, так и на плоской поверхности. Возможно, что молекулы O_2 , адсорбированные на атомных ступеньках, также вносят вклад в подавление эмиссии, однако этот вклад (если он существует) оказывается слишком малым для того, чтобы быть заметным в эксперименте.

В разделе 5.3.3 нами был описан эффект более сильного подавления выхода фотоэлектронов примесным CH_4 при температуре образца 4,2 К по сравнению с образцом при 1,6 К [A31]. Обратимся к анализу этого эффекта. Одно из возможных предположений связано с изменением микроструктуры криоосадка при изменении температуры осаждения. Низкая температура осаждения приводит к появлению большого количества ступенек роста на поверхности Ne и, в таком случае, большой поток CH_4 необходим для блокирования эмиссии с этих ступенек. В работе Хижного и соавторов [439] обнаружено, что температурно-стимулированная люминесценция (TSL) и температурно-стимулированная экзоэлектронная эмиссия ($TSEE$) из твердого Хе, предварительно облученного электронами низкой энергии, чувствительны к температуре осаждения образца. Авторы объясняют эффект увеличением количества дефектов решетки при понижении температуры образца. Также обнаружено, что TSL и $TSEE$ из твердого Ne, предварительно облученного электронным пучком, чувствительны к структуре образца, которая в свою очередь определяется температурой осаждения и предысторией [440].

Для выяснения ситуации с возможным влиянием структуры криоосадка на интенсивность фотоэмиссии мы исследовали фотоэффект из твердого Ne при одновременной подаче к подложке дополнительного потока газообразного Ne по матричному каналу. Была измерена интенсивность сигнала ЭЦР в зависимости от величины потока, в то время как поток через разряд поддерживался постоянным. Считается установленным, что структура конденсата чувствительна к величине потока газа, конденсирующегося на низкотемпературной подложке [120, 429]. Чем больше поток, поступающий к подложке, тем меньше размер кристаллитов [120] и большее количество ступенек появляется на поверхности криоконденсата.

На рисунке 5.26 представлена для образца при 4,2 К зависимость интенсивности сигнала ЭЦР, A , и давления газа в резонаторе, p_{cav} , от давления p , измеренного на теплом конце трубки, подающей дополнительный поток газообразного Ne к подложке [A33]. Давление пропорционально величине этого дополнительного потока. При малых и умеренных потоках сигнал ЭЦР остается примерно неизменным по интенсивности. Отметим, что величина потока при этом изменяется в очень широких пределах – на четыре порядка. Таким образом, мы приходим к выводу о том, что плотность ступенек на поверхности Ne не является фактором, который влияет на величину выхода фотоэлектронов. При больших потоках наблюдается увеличение интенсивности сигнала, сопровождающееся быстрым повышением давления газа в резонаторе. Такой же эффект наблюдался и для случая Ne, допированного D_2 , раздел 5.3.4. Разумно предположить, что источником дополнительного выхода электронов является термостимулированная эмиссия, запущенная теплотой конденсации, выделяющейся при больших потоках. Поскольку по физическим свойствам криоосадки D_2 и Ne схожи, то для Ne справедливы те же оценки температурных градиентов, что и в случае D_2 , раздел 5.3.4. Таким образом, и в $Ne^{(*)}$ -Ne экспериментах возможна термически активированная электронная эмиссия из областей поверхности с большой температурой вследствие ее неравномерного распределения по образцу. Этот перегрев связан релаксацией решетки быстросконденсированного Ne.

Дополнительное свидетельство того, что растущее количество ступенек на поверхности не оказывает влияния на выход фотоэлектронов, получено в опытах, в которых интенсивность сигнала ЭЦР измерялась в зависимости от температуры образца, рисунок 5.27. Рисунок демонстрирует отсутствие заметного роста интенсивности сигнала при понижении температуры подложки от 5 К [A25].



Интенсивность сигнала ЭЦР для образца Ne при 4,2 К (черные круги), A , и давление газа в резонаторе (синие треугольники), p_{cav} , отложенные в зависимости от давления p , измеренного на теплом конце трубки матричного канала, подающей дополнительный поток газообразного Ne к подложке. Это давление пропорционально величине потока Ne.

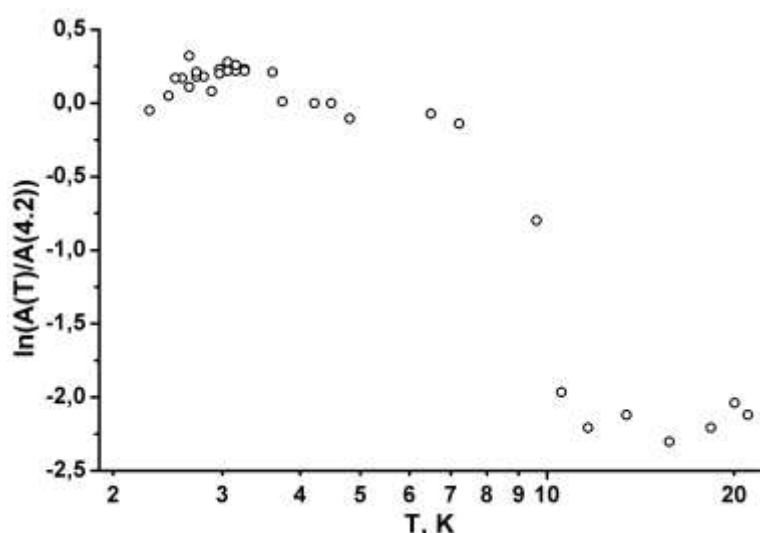
Рисунок 5.26. $Ne^{(*)}$ -Ne эксперимент.

Таким образом, мы приходим к выводу о том, что возможное увеличение мелкокристалличности образца не может объяснить температурный эффект, обнаруженный [А31] в опытах с Не допированным CH_4 , раздел 5.3.3. Для того, чтобы при конденсации образца молекула метана оказалась захвачена на ступеньке поверхности, она должна обладать заметной диффузионной длиной пробега на террасе. Можно предположить, что температурный эффект, установленный для системы $\text{Ne}^{(*)}\text{-CH}_4$, имеет отношение к температурной зависимости диффузионной длины свободного пробега молекулы в процессе адсорбции при низкой температуре.

Оценим энергию связи, $E_b^{\text{CH}_4}$, молекулы CH_4 на плоской поверхности неона. Разумно предположить, что энергия связи пропорциональна парному потенциалу взаимодействия Ne-CH_4 . Пусть ε есть глубина потенциальной ямы. Хорошо известное эмпирическое правило смешивания Лоренца-Бертелота, см., например, [127], дает глубину потенциальной ямы, ε_{AB} , для двух различных взаимодействующих частиц, A и B , равную геометрическому среднему глубинам для соответствующих чистых веществ:

$$\varepsilon_{AB} \approx \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}, \quad (5.43)$$

где ε_A и ε_B есть глубины ям потенциалов взаимодействия $A\text{-}A$ и $B\text{-}B$.



Интенсивность сигнала ЭЦР, A , отложенная в зависимости от температуры подложки. Через разряд подается поток газообразного Ne .

Рисунок 5.27. $\text{Ne}^{(*)}$ эксперимент. Газ по матричному каналу не подается.

Опираясь на $\varepsilon_{\text{Ne}} = 3,6 \text{ мЭВ}$ [95] и литературные данные для метана, $\varepsilon_{\text{CH}_4} = 147,94 \text{ K} = 12,7 \text{ мЭВ}$ [441] и $\varepsilon_{\text{CH}_4} = 160,3 \text{ K} = 13,8 \text{ мЭВ}$ [442], мы получаем величину $\varepsilon_{\text{NeCH}_4}$, равную 6,8 мЭВ и 7,0 мЭВ, соответственно. Эти результаты соответствуют энергии связи $0,22 \text{ ккал/моль} = 9,5 \text{ мЭВ}$, вычисленной Жао и Труларом [443] для слабозадействующего комплекса $\text{CH}_4 \cdots \text{Ne}$. Переходя к твердому Ne , мы получаем оценку $E_b^{\text{CH}_4}$, опираясь на энергию связи атома ^3He на поверхности твердого Ne , $E_b^{\text{He}} = 37 \text{ K}$. В результате:

$$E_b^{CH_4} \approx \frac{\varepsilon_{NeCH_4}}{\varepsilon_{NeHe}} \cdot E_b^{He} = \frac{6.8}{1.9} \cdot 37 = 132 \text{ K},$$

где $\varepsilon_{NeHe} = 1,9 \text{ мэВ}$ [410].

Для термализованной молекулы время прыжка между положениями на террасе:

$$\tau_h(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_b}{2T}\right), \quad (5.44)$$

где T есть температура поверхности.

Тогда $\frac{\tau_h(1,6)}{\tau_h(4,2)} = \exp\left(\frac{132}{2 \cdot 1,6} - \frac{132}{2 \cdot 4,6}\right) = 1,23 \cdot 10^{11}$. Этот результат фактически означает не-

возможность для молекулы метана, аккомодированной на террасе при 1,6 К, достичь ступеньки за счет диффузии по поверхности. Т. е. интенсивности ЭЦР сигнала при 1,6 К и 4,2 К должны были бы отличаться на порядки. Однако, из результатов эксперимента (раздел 5.3.3) следует, что одинаковое ослабление интенсивности сигнала ЭЦР при двух различных температурах соответствует потокам метана, отличающимся только в 8 раз. Следовательно, вероятности адсорбции молекулы CH_4 на ступеньке различаются при этих двух температурах образца не на 11 порядков, а всего на порядок.

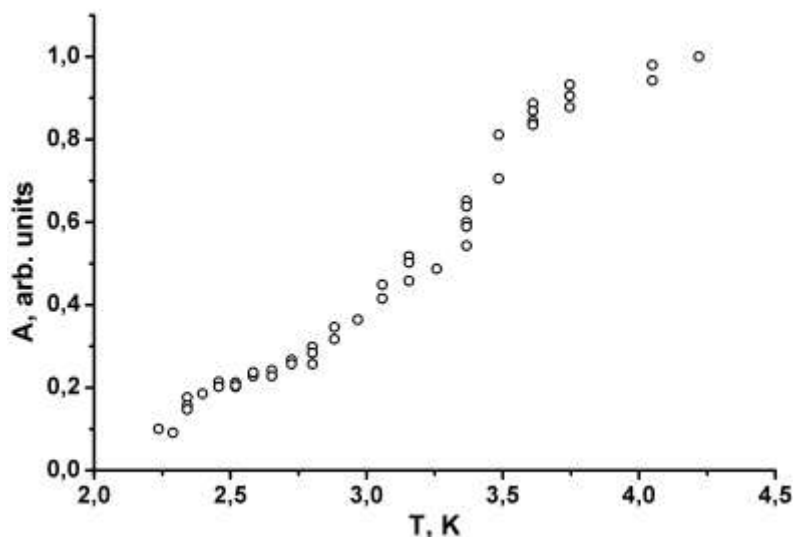
Таким образом, дополнительные эксперименты и анализ результатов приводят к выводу о том, что для системы $Ne^{(*)}-CH_4$ различие в степени подавления электронной эмиссии при двух различных температурах образца связано с различной поверхностной подвижностью примесных молекул на Ne, которая остается значительной как при 4,2 К, так и при 1,6 К [A33]. Процесс адсорбции атомов и молекул на поверхности твердого тела принято разделять на три части: (1) столкновение с поверхностью, (2) захват, (3) прилипание [444]. До того, как передать свою избыточную энергию поверхности и быть захваченной в определенном положении в решетке, адсорбированная молекула может оставаться подвижной и находиться в состоянии, в котором она слабо связана с поверхностью. Если температура поверхности достаточно высока, то происходит тепловая диффузия адсорбированной частицы. Другой тип движения этой частицы – промежуточная подвижность [12]. Промежуточная подвижность – это движение адсорбированной частицы (при температурах ниже термического барьера для диффузии) за счет энергии адсорбции, кинетической энергии частицы, поступающей из газовой фазы, и/или энергии, выделяющейся в экзотермической поверхностной реакции. Данные теоретических и экспериментальных исследований различаются в отношении пространственных и временных масштабов диффузии адсорбированной частицы, что приводит к противоположным взглядам на само существование промежуточной подвижности [12]. Феррис и соавторы показали [12], что молекулы бензола, адсорбируясь на плоскости $\{110\}$ кристалла Ni при 4 К, не прилипают к поверхности в месте их попадания в том случае, если они находятся на некотором критическом

расстоянии от ступеньки. Если молекула бензола находится от ступеньки на расстоянии, меньшем четырех расстояний до ближайшего соседа ($\sim 10 \text{ \AA}$ для плоскости $\text{Ni}\{110\}$), то она перемещается к этой ступеньке и там захватывается. Эгелхоф и Якоб опубликовали результаты [445] по дифракции быстрых электронов (reflection high-energy electron diffraction (RHEED)) при эпитаксии атомов металлов на плоскостях $\text{ГЦК}(001)$ поверхности своих или других металлов при температуре 77 К. Они наблюдали отчетливо различимые сильные осцилляции для всех изученных систем, включая Cu и Fe на Cu(100) и Ag, Cu, Fe, и Mn на Ag (100). Осцилляции свидетельствовали о росте образца слоями. Это был совершенно неожиданный эффект, поскольку при 77 К диффузия перечисленных адатомов представляется полностью замороженной. Авторы предложили следующее объяснение: энергия конденсации поступающего на поверхность атома трансформируется некоторым образом в кинетическую энергию адатома, что обеспечивает его быстрое диффузионное движение даже при температуре подложки слишком низкой для преодоления любого из соответствующих барьеров для аккомодированной частицы. Вейсс и Эйглер получили изображения (real-space images) атомов Хе на поверхности $\text{Pt}\{111\}$ при 4 К [446]. В пределе малого покрытия поверхности они обнаружили тот факт, что почти все атомы Хе захвачены на ступеньках. По их оценке, нижний предел диффузионной длины атомов Хе до наступления термической аккомодации составляет около 100 ангстрем. Бомбардировка атомами низкой энергии поверхности $\text{Ag}(110)$ была смоделирована с применением метода молекулярной динамики на основе многочастичных потенциалов [13]. Расчеты показали как отклонение траектории, вызванное взаимодействием атом-поверхность, так и эффект промежуточной подвижности, следовавший за ударом. Вся приведенная дискуссия имеет отношение к атомам и молекулам в основном электронном состоянии. Заметим, что в наших опытах по N в N_2 также был выявлен [A5] подобный тип поверхностной подвижности атома, раздел 3.3. Также в ЭПР-исследовании матрично-изолированных из газовой фазы радикалов CH_3 в твердом метане [A16] нами обнаружена активная рекомбинация этих радикалов в результате их поверхностной диффузии до наступления термализации. Процесс наблюдался даже при температуре подложки 1,5 К.

В экспериментах с твердым Ne, подвергнутому ВУФ облучению открытого гелиевого разряда [A25], была обнаружена температурная зависимость выхода фотоэлектронов, который уменьшался при уменьшении температуры образца. На рисунке 5.28 представлена интенсивность сигнала ЭЦР, $A(T)$, в зависимости от температуры образца.

Из рисунков 5.27. и 5.28 следует, что для образцов при температуре ниже 4,2 К температурная зависимость выхода фотоэлектронов из твердого Ne определяется используемым для облучения источником: разряд в Ne, рисунок 5.27, и разряд в He, рисунок 5.28. Это наблюдение ставит следующий вопрос: связано ли такое различие с различием в механизмах фотоэмиссии

из Ne в этих двух случаях, или объяснение следует искать в механизме адсорбции атомов Ne на поверхности Ne при низких температурах, см. раздел 5.3.2. Опираясь на зависимости, представленные на рисунках, 5.17, раздел 5.3.2., и 5.28, мы построили [A33] зависимость $p(T)$, рисунок 5.29.



Интенсивность сигнала ЭЦР, A , в зависимости от температуры образца. Разряд поддерживается в газообразном Ne, в то время как газообразный Ne подается к подложке по матричному каналу в обход разряда.

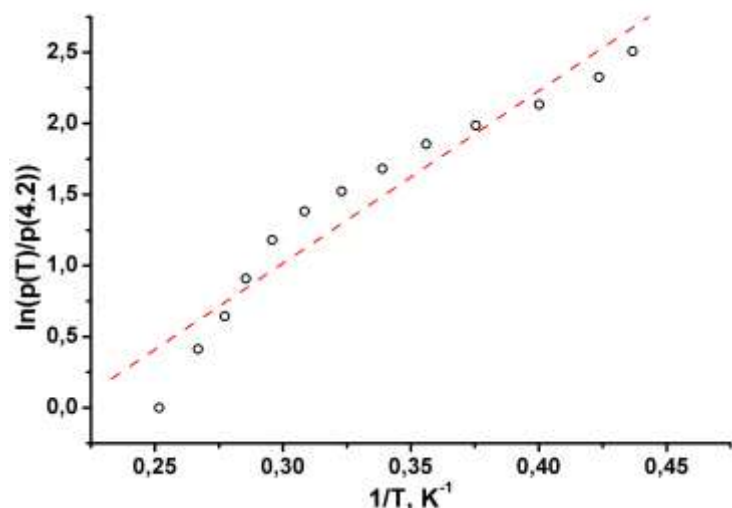
Рисунок 5.28. $\text{Ne}^{(*)}$ -Ne эксперимент.

Если бы адсорбция Ne была основным механизмом, подавления эмиссии на рисунке 5.28, тогда зависимость $p(T^1)$ была близка к экспоненциальной. Это связано с тем, что величина p пропорциональна поверхностной концентрации атомов Ne, которая зависит от времени адсорбции атомов Ne на твердом Ne, $\tau_a = \tau_0 \exp\left(\frac{E_b}{T}\right)$. Результат, представленный на рисунке 5.29 для

$\ln\left(\frac{p(T)}{p(4,2)}\right)$, убеждает в том, что линейная зависимость недостаточно хорошо подгоняет экспериментальные результаты. Более того, величина $E_b = 12$ К, полученная в процессе подгонки, оказывается гораздо меньше соответствующего значения для ^3Ne на поверхности Ne: 37 К [410].

Таким образом, мы приходим [A33] к заключению о том, что, хотя частично уменьшение выхода фотоэлектронов с понижением температуры образца, рисунок 5.28, может быть объяснено более эффективной адсорбцией Ne при низких температурах, эффект в основном связан с особенностью процесса фотовозбуждения твердого Ne светом гелиевого разряда. Гелиевый разряд низкого давления дает очень высокую интенсивность ВУФ излучения в некоторых спектральных линиях. Установлено, что линия Ne_I (58,43 нм, что эквивалентно 21,22 эВ) является наиболее интенсивной [447, 448]. Эта линия практически точно попадает в экситонную полосу $n = 4$ твердого Ne [449]. В таблице 5.2 приведены позиции экситонов в твердом Ne, полученные в опытах на прохождение электромагнитной волны. Энергия фотона находится в диапазоне

между $E_{Th} = 20,3$ эВ и $E_G = 21,58$ эВ, где первое из значений является порогом фотоэмиссии (уровень вакуума), а второе значение – ширина запрещенной зоны, взятая как разность между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны. Падевилл и соавторы опубликовали экспериментальные данные по исследованию выхода фотоэлектронов как из чистого Ne, так и из Ne с примесями в области далекого ультрафиолета ($\hbar\omega = 8 - 30$ эВ), полученные с использованием синхротронного излучения [450].



Представлена зависимость $p(T)$, полученная в предположении того, что уменьшение сигнала ЭЦР на рисунке 5.28 связано с увеличением адсорбции Ne на поверхности Ne при понижении температуры образца. В этом случае давление p пропорционально концентрации атомов Ne на поверхности твердого Ne. Штриховая линия представляет собой попытку подгонки экспериментальных данных линейной функцией.

Рисунок 5.29. Предположительная адсорбция Ne на Ne.

Они измерили внутреннюю (intrinsic) фотоэмиссию выше порога и обнаружили, что зависимость по энергии выхода фотоэлектронов проявляет структуру в диапазоне $E = 20 \div 21,5$ эВ и быстрый рост при энергиях выше 21,5 эВ. Из рисунка 3 работы [450] можно определить, что один из максимумов фотоэмиссии соответствует значению 21,2 эВ, что совпадает с положением экситона $n = 4$, таблица 5.1. Другая Ne_I линия (53.70 нм, что эквивалентно 23,09 эВ) может

Таблица 5.1. Энергии экситонов в твердом Ne, полученные в опытах на пропускание света [449]. Здесь, n есть главное квантовое число, а j есть угловой момент дырки.

n	1		2		3		4		5	
j	3/2	1/2	3/2	1/2	3/2	1/2	3/2	1/2	3/2	1/2
положение	17,36	17,50	20,25	20,36	20,94	21,02	21,19		21,32	
по энергии, (эВ)										

вносить значительный вклад в фотовыход электронов, поскольку соответствующая энергия фотона попадает в максимум кривой фотоэмиссии [450]. Согласно данным работы [448], интен-

сивность линии 53,70 нм составляет две пятых от интенсивности линии 58,43 нм. В то же время, для сил осцилляторов было опубликовано соотношение 1:3,8 [95]. Парес и соавторы [451] определили, что в их опытах с непрерывным разрядом в He интенсивность линии 58,43 нм на порядок больше интенсивности линии 53,70 нм. Ворбургер и соавторы наблюдали [452], что при возбуждении микроволнового разряда в газообразном He единственными значительными линиями в спектре излучения были He_I 21,22 эВ и He_{II} 40,81 эВ. Вклад других основных линий был малым. Авторы проинформировали, что при давлении газа, при котором реализуется максимум интенсивности излучения He_{II}, это излучение составляло 1/16 значения для He_I при этом же давлении и 1/55 от излучения He_I при давлении в лампе 250 Па (1,88 мм рт. ст.).

В твердых инертных газах после максимума при $E \approx E_G$ зависимость фотоэмиссии от энергии фотона обнаруживает минимум при энергиях около $2E_G$ в Ag и Kr, и около E_1 в Xe. Здесь E_1 есть энергия $n = 1$ экситона. Минимум объясняется электрон-электронным рассеянием [453]: с увеличением энергии фотона появляется возможность возбуждения первичным электроном электрона из валентной зоны в область дна зоны проводимости при $E = 2E_G$. Интересно, что минимум наблюдается как для твердого Ag – матрицы с отрицательным сродством к электрону, $E_A = -0,3$ эВ [453], так и для Kr и Xe с положительным E_A : 0,3 эВ и 0,4 эВ, соответственно [453]. Сродство к электрону твердого Ne является отрицательным: $E_A = -1,3$ эВ [454]. Пороговая энергия, E_{SC} , для электрон-электронного рассеяния была ранее получена различными методами. В экспериментах по неупругому рассеянию электронов начало рассеяния определяется как $E_{SC} = E_G + E_1$ – энергия валентного электрона, возбужденного в зону проводимости, при которой он неупруго рассеивается на дно зоны проводимости за счет возбуждения другого валентного электрона в экситонное состояние $n = 1$ [454]. В экспериментах по фотоэлектронной эмиссии и люминесценции первичный электрон захватывается одной из дырок и затем эта система распадается на два экситонных состояния. В этом случае пороговая энергия меньше: $E_{SC} = 2E_1$. В результате для Ne получаем: $2E_1 = 34,72$ эВ, $E_G + E_1 = 38,86$ эВ, $2E_G = 43,00$ эВ [454]. Линии вблизи 40,8 эВ, которые являются наиболее интенсивными для He_{II} излучения, близки к порогу электрон-электронного рассеяния в твердом Ne и попадают, таким образом, в минимум фотоэмиссионной линии. Более того, сравнение потоков фотонов 21,22 эВ He_I и 40,8 эВ He_{II} на основе данных, доступных из литературы [452, 455, 456], показывает, что в втором случае интенсивность на один-три порядка меньше, чем в первом случае, что делает вклад фотонов с более высокой энергией в фотоэмиссию несущественным.

Для понимания различия в температурных зависимостях фотоэмиссии на рисунках 5.27 и 5.28, т. е. при использовании открытых газоразрядных источников на основе Ne и He, мы далее проанализируем основные отличительные черты спектра излучения Ne в сравнении со спектром He, описанным выше. В соответствии с данными, представленными Сансонетти и

Мартинотом [448], линия 61,563 нм Ne_I хорошо попадает в $n = 2(3/2)$ зону поглощения Ne, в то время как 59,183 и 58,991 нм линии Ne_I попадают в $n = 3(3/2)$ и $n = 3(1/2)$ зоны, соответственно. Спектр излучения разряда в Ne содержит также очень интенсивные Ne_{II} линии, соответствующие энергиям фотонов выше порога фотоэлектронной эмиссии. Парес и соавторы [451] определили, что излучение Ne_{II} , близкое к 46 нм, на порядок интенсивнее линий Ne_I , близких к 59 нм, и значительно интенсивнее линии 61,6 нм Ne_I . Излучение на длине волны 46 нм оказалось таким же мощным, как хорошо известная интенсивная УФ линия 73,6 нм Ne_I . Масауд и соавторы [457] измерили ВУФ излучение цилиндрического диэлектрического барьерного разряда (cylindrical dielectric barrier discharge) в диапазоне 60–90 нм, возбужденного на радиочастоте 13,56 МГц в чистом Ne. Наиболее мощное ВУФ излучение, наблюдавшееся из Ne плазмы низкого давления (10 мм рт. ст.) давали резонансные линии 73,59 и 74,37 нм. Спектр на рисунке 2 работы [455] не содержит признаков излучения на длинах волн 61 – 62 нм, подтверждая, таким образом, их низкую интенсивность. В работе [455] наиболее интенсивными линиями спектра разряда в Ne оказались резонансы Ne_I на длинах волн 73,59 и 74,37 нм, и Ne_{II} на 46,07 и 46,24 нм. Также значительный вклад в спектр вносило излучение на 41 нм. Таким образом, мы приходим к выводу о том, что слабые линии Ne_I , попадающие в экситонные полосы, дают малый вклад в выход фотоэлектронов из твердого Ne. Основной эффект связан со сверхпороговым излучением Ne_{II} . В отличие от разряда в Ne, разряд в He обеспечивает выход электронов за счет их возбуждения интенсивными линиями газоразрядного спектра в экситонные полосы. Это различие согласуется с обнаружением различных температурных зависимостей фотовыхода электронов под действием открытого разряда в Ne и He. Таким образом, в случае разряда в Ne происходит обычная внутренняя (intrinsic) сверхпороговая эмиссия, $E > E_{Th}$. При облучении же твердого Ne фотонами из разряда в He, попадающими в диапазон $E_{n=1} \leq E \leq E_{Th}$, осуществляется внешняя (extrinsic) фотоэмиссия. Здесь «внешняя» означает то, что процесс фотоэмиссии идет за счет пробега экситона к границе образца, откуда происходит выход фотоэлектрона. В таблице 5.2 перечислены энергии, длины волн и относительные интенсивности фотонов He- и Ne-разрядов, которые вносят наиболее существенный вклад в электронную фотоэмиссию из твердого Ne.

В различных исследованиях по выходу фотоэлектронов из твердых инертных газов внешняя фотоэмиссия связывается с диффузией экситонов к подложке из золота (эмиттерный электрод), вслед за чем идет эжекция электронов из электрода. Также считается, что внешняя фотоэмиссия может происходить вследствие фотоионизации примесей, индуцированной экситонами. Однако, в ряде исследований, эффекты подложки и примесей были проанализированы и признаны дающими незначительный вклад в фотоэмиссию. О’Брайен и Тиигарден [458] измерили выход фотоэлектронов из тонких пленок ксенона и криптона, подвергнутых световому

облучению в диапазоне от 7,5 до 11, 7 эВ. Эмиссия наблюдалась ниже порога в обоих материалах.

Таблица 5.2. Энергии, длины волн и относительные интенсивности для фотонов разрядов в Ne и Ne, дающих наибольший вклад в фотоэмиссию из твердого Ne. Относительные интенсивности приведены из справочника Сансонетти и Мартина [448]. Значения справедливы при сравнении интенсивностей линий для каждого элемента между собой.

Энергия фотона, эВ	20,14	20,95	21,02	21,22	23,09	26,82	26,92	30,46	30,55	40,81
Длина волны, нм	61,56	59,18	58,99	58,43	53,70	46,24	46,07	40,71	40,59	30,38
Спектр	Ne _I	Ne _I	Ne _I	Ne _I	Ne _I	Ne _{II}	Ne _{II}	Ne _{II}	Ne _{II}	Ne _{II}
Относительная интенсивность	170	70	30	1000	400	500	1000	120	150	1000

Опираясь на то, что оптические спектры не показали наличие примесей в пленках, авторы пришли к заключению о том, что в приведенном выше диапазоне спектра эмиссия осуществляется за счет взаимодействия возбужденных состояний кристалла с дефектами. Авторы не предложили модель дефектов. Падевилл и соавторы [450] проанализировали различные механизмы внешней фотоэмиссии из твердого Ne. Они исключили эффект, связанный с примесями, и эжекцию электронов из электрода. В качестве наиболее предположительного объяснения внешней фотоэмиссии они предложили ионизацию экситонов на границе изолятор-вакуум. Крафт и соавторы [459] обнаружили фотопроводимость образцов твердого Kг после возбуждения его объемных и поверхностных экситонов. Они обсудили различные возможные механизмы образования свободных носителей заряда несмотря на то, что только связанные состояния носителей были возбуждены. Авторы исключили диффузию к электродам и объяснили появление фотопроводимости эффектом Пула-Френкеля в электрических полях, созданных поверхностными зарядами, появившимися в результате облучения.

Поскольку методика эксперимента, применявшаяся в настоящем исследовании, не включала использование металлической подложки и приводила к получению образцов достаточно большой толщины, мы можем утверждать, что обнаруженная нами фотоэмиссия не связана с ионизацией подложки через процесс передачи энергии. Прямая фотоэмиссия из примесных состояний выше пороговых значений для примеси, а также вызываемая экситонами ионизация примеси в объеме образца тоже не могут рассматриваться в качестве механизма внешней фотоэмиссии. Действительно, в подобном случае не следовало бы ожидать различия в температур-

ных зависимостях фотоэмиссионного выхода для внешнего и внутреннего процессов. Более того, почти все наши эксперименты с примесями в твердом Ne показали деградацию фотоэмиссионного выхода при увеличении содержания примеси. Этот эффект наблюдался с использованием таких допантов, как He, CH₄, O₂, CO.

Мы полагаем, что возможным вкладом в фотоэмиссию поверхностных зарядов через механизм Пула-Френкеля можно пренебречь. В самом деле, в нашем эксперименте не может идти постоянное накопление поверхностных зарядов вследствие того, что поверхность все время обновляется.

Таким образом, мы приходим к выводу о том, что внешняя фотоэмиссия в экспериментах «твердый Ne-разряд в Ne» возникает вследствие ионизации экситонов на поверхности изоллятор-вакуум из-за отрицательного сродства к электрону твердого Ne. Экситон $n = 4$ твердого Ne может быть описан в терминах водородоподобной модели экситонов Ванье-Мотта, основанной на приближении эффективной массы. Эта простая модель была с успехом применена для состояний с $n \geq 2$ в твердых инертных газах [454]. Радиус экситона может быть вычислен следующим образом:

$$r_n = \frac{\varepsilon_0 n^2}{\mu}, \quad (5.44)$$

где ε_0 есть электрическая постоянная, μ - приведенная эффективная масса экситона:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}. \quad (5.45)$$

В формуле (5.45) m_e и m_h есть эффективные массы электрона и дырки, соответственно.

Для состояния $n = 1$ в Ne были получены следующие радиусы: 1,17 Å ($j = 3/2$) и 1,19 Å ($j = 1/2$) [103]. Соотношение (5.44) дает оценку радиуса для экситона $n = 4$, равную 19 Å, и значительно превосходящую расстояние между ближайшими соседями в твердом Ne – 3,156 Å. Экситон, таким образом, движется свободно по кристаллу. Ранее было установлено, что экситоны Ванье-Мотта являются основным источником фотоэлектронной эмиссии из такого материала, как алмаз, который обладает отрицательным сродством к электрону. Образцы алмаза возбуждались фотонами с энергиями от значения, примерно равного ширине запрещенной зоны, до величин, больших на 0,5 эВ пороговых значений [460, 461]. Авторы пришли к выводу о том, что обусловленная экситонами эмиссия, возникает в результате диссоциации экситона на поверхности алмаза, граничащей с вакуумом. Несмотря на тот факт, что значительный вклад в фотоабсорбцию вносил процесс возбуждения «свободных» электронов в зону проводимости, авторы не заметили вклад зоны проводимости в полный выход электронов для фотонов от порога до $h\nu = 6,1$ эВ. В качестве механизма, ответственного за подавление эмиссии электронов из зоны проводимости назывались искривление зоны и/или закон сохранения волнового вектора. Искрив-

ление зоны на поверхности создает электрическое поле, отталкивающее электроны зоны проводимости и, в то же время, имеющее малое влияние на незаряженные носители (возбуждения) такие, как экситоны [460, 461]. Вследствие того, что алмаз является непрямозонным полупроводником, для эмиссии электронов с неискаженной поверхности кристалла требуется выполнение не только закона сохранения энергии, но и сохранение компоненты волнового вектора электрона ($k_{\parallel}$), параллельной эмитирующей поверхности [460, 462]. В этом случае импульс, параллельный поверхности, сохраняется, а нормальная компонента изменяется взаимодействием с кристаллом. Предполагается, что такое взаимодействие электрона проводимости с поверхностью носит общий характер, как для непрямозонных, так и прямозонных материалов, в случае чистой поверхности высоко регулярной структуры [462]. Наличие ограничения, связанного с сохранением продольной компоненты волнового вектора электрона, сильно затрудняет эмиссию с регулярной поверхности. В таком случае для эмиссии требуется значительное по модулю отрицательное сродство к электрону [460, 461], а волновой вектор эмитированных электронов должен иметь большую параллельную составляющую. Однако, было обнаружено, что угловое распределение эмитированных электронов имеет максимум в направлении нормали к поверхности и очень широкое распределение по углам цилиндрической симметрии [461]. Авторы предположили, что этот результат связан, по-видимому, с большой ролью шероховатости поверхности в эмиссии электронов.

Наше наблюдение электронной фотоэмиссии из твердого Ne обнаруживает впечатляющее сходство в особенностях эмиссии из алмаза и из Ne. Действительно, анализ экспериментальных данных по эмиссии в зависимости от концентрации примеси, разделы 5.3.2 и 5.3.3, приводит нас к заключению, что вероятность выхода электрона с регулярной поверхности Ne (положение на террасе) мала и большую часть эмиссионного потока образуют электроны, покидающие поверхность из положений на атомных ступеньках. Таким образом, шероховатость поверхности на самом деле играет заметную роль. Разумно предположить, что электроны, волновой вектор которых перпендикулярен поверхности, без затруднений покидают образец, в то время как эмиссия электронов с компонентой импульса, параллельной поверхности, сильно ограничена. Эти электроны перемещаются вдоль поверхности твердого Ne на некоторое расстояние, достигая ступенек. Импульс электронов, подходящих к ступеньке, оказывается перпендикулярен ей, что позволяет эмиссию этих электронов. Часть электронов проводимости, перемещающихся под поверхностью захватывается мелкими и глубокими ловушками или рекомбинирует. Франковский и соавторы [430] обнаружили электроны, захваченные в мелких ловушках, локализованных в твердом Ne в приповерхностном слое толщиной 10 – 20 мкм. В наших опытах новые слои твердого Ne появляются один за другим в процессе конденсации. По этой причине «насыщение» ступенек не достигается, а захваченные первоначально вблизи поверх-

ности электроны оказываются в результате в глубине образца и не дают вклад в эмиссию. Этот процесс «поглощения» электронов приводит к тому, что некоторая (возможно бо́льшая часть) электронов проводимости, достигающих поверхности образца, не участвует в создании эмиссионного потока. Наличие сильной температурной зависимости выхода фотоэлектронов, рис. 5.28, предполагает то, что экситонно-ассистированная фотоэмиссия под действием HeI 58,43 нм излучения много превосходит по величине эмиссию электронов проводимости, вызванную излучением HeI 53,70 нм. Более того, нами обнаружено, что интенсивность сигнала ЭЦР в экспериментах «твердый Ne-разряд в Ne» не менее, чем на порядок превосходит интенсивность этого сигнала в экспериментах «твердый Ar(Kr)-разряд в Ne» и «твердый Ne-разряд в Ne». Это наблюдение подтверждает предположение о бо́льшей эффективности фотоэмиссии, достигаемой за счет возбуждения в экситонные полосы Ne. Эффект подавления электронной эмиссии примесями может быть предположительно отнесен к изгибу вверх зон, который возможно достигается при адсорбции примеси на ступеньке.

Для того, чтобы понять температурную зависимость фотовыхода, обнаруженную [A25] в экспериментах «твердый Ne-разряд в Ne», рис. 5.28, рассмотрим трехступенчатую модель фотоэмиссии [461, 463], состоящую из следующих этапов: а) электронное возбуждение в объеме образца – в результате поглощения света генерируются фотовозбужденные носители; б) перемещение носителей в приповерхностный слой; в) выход электронов с поверхности в вакуум. В общем случае фотовыход электронов из твердого Ne под действием излучения открытого разряда в Ne осуществляется за счет транспорта к поверхности образца как электронов, так и экситонов. Следуя работе [461], мы будем рассматривать в этом случае два независимых процесса, связанных с перемещением носителей и выходом электронов, для описания поведения экситонов и электронов проводимости. Полный выход электронов дается суммой по двум компонентам:

$$Y(h\nu, T) = \sum Y_i,$$

где

$$Y_i = P_i(h\nu, T) \cdot \frac{L_i(h\nu, T) \cdot \alpha_i(h\nu, T)}{1 + L_i(h\nu, T) \cdot \alpha(h\nu, T)}. \quad (5.46)$$

Здесь, i - экситоны или электроны, $\alpha_{ex}(h\nu, T)$ или $\alpha_{el}(h\nu, T)$ - коэффициенты поглощения для переходов, в которых конечное состояние лежит в экситонной полосе или зоне проводимости, соответственно. Полный коэффициент поглощения является суммой этих двух коэффициентов: $\alpha(h\nu, T) = \alpha_{ex}(h\nu, T) + \alpha_{el}(h\nu, T)$. Здесь, L_i есть диффузионная длина носителя, определяемая свойствами объема кристалла, а P_i есть вероятность выхода электрона с поверхности.

Сначала выясним, может ли температурное смещение положения экситонной полосы $n = 4$ твердого Ne заметно влиять на поглощение линии Ne_I 58.43 нм. Ранее температурная зависимость формы резонансной полосы $I(3/2)$ была обнаружена в твердом Xe [464, 465]. Спектры резонансной люминесценции сдвигались в направлении низких энергий при увеличении температуры (температурный коэффициент равен 0,7 мэВ/К). Насколько нам известно, подобный эффект не был обнаружен для других инертных газов, в которых, по-видимому, сдвиг еще меньше, чем в Xe. Однако, если предположить, что температурный коэффициент для Ne приблизительно такой же, как для Xe, тогда понижение температуры образца на 2 К, рис. 5.28, обеспечило бы сдвиг в сторону бо́льших энергий всего на 1,1 мэВ, что много меньше ширины $n = 1$ полосы, равной 200 мэВ [449]. Для $n \geq 2$ экситонных состояний Сэйл и Коч дали грубую оценку полуширины, равную примерно 100 мэВ [449]. В случае приближения слабой связи кинетическая энергия экситона определяется его массой, $m_{\text{ex}} = m_e + m_h$, и, следовательно, полуширина экситонной полосы в Γ -направлении для экситонов $n \geq 2$ может быть оценена как

$$B_{\text{ex}}^{\text{EMA}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{ex}} a^2} = 0,3 \text{ эВ} [103, 466].$$

Таким образом, возможный температурный сдвиг полосы поглощения в твердом Ne не может оказать заметное воздействие на коэффициент поглощения и, следовательно, не может объяснить наблюдаемую температурную зависимость выхода фотоэлектронов, рис. 5.28.

Мы можем предположить далее, что уменьшение выхода фотоэлектронов определяется температурной зависимостью диффузионной длины экситона. При перемещении свободного экситона следует учитывать два пограничных случая передачи энергии. (А) В случае слабой связи экситон-решетка рассматривают когерентную передачу энергии с групповой скоростью экситона. Этот идеальный случай в реальности не реализуется, поскольку даже в чистом кристалле вступают в действие механизмы экситонного рассеяния, включающие взаимодействие с фононами, структурными неоднородностями и другие [454]. Передача когерентных экситонов может оцениваться в терминах средней длины свободного пробега, Λ , которая значительно превышает постоянную решетки, a , т. е., $\Lambda \gg a$. Б) Некогерентный экситонный транспорт имеет место в случае сильного рассеяния фононами, неоднородностями и т. д., а средняя длина свободного пробега сравнима с постоянной решетки, $\Lambda \cong a$. В этом случае передача экситонов характеризуется коэффициентом диффузии D , который связан с диффузионной длиной, ℓ , соотношением $\ell = (D\tau)^{1/2}$, где τ есть время жизни экситона [454]. Слабое или сильное рассеяние отражается на форме линии поглощения экситона. Экспериментальные спектры поглощения для $n = 1$ экситонов в Ar, Kr и Xe обнаруживают ширину линии в 80 мэВ, в то время как в твердом Ne ширина составляет несколько сотен мэВ (см. обсуждение выше). Сэйл и Коч [449] пола-

гают, что грубая оценка ширины в 200 мэВ свидетельствует об экситонных состояниях, подобных локализованным (случай сильного рассеяния). Принято, однако, считать, что для твердого Ne реализуется пограничный случай между сильным и слабым взаимодействием [454]. Тем не менее, при любом рассмотрении экситонный транспорт в Ne является некогерентным и характеризуется коэффициентом диффузии D . В работах [103, 465] проанализированы кинетические параметры экситонов в том случае, когда передача энергии реализуется свободными экситонами при их диффузии в результате упругого рассеяния на фононах. Показано, что для термализованных экситонов в пределе

$$T > 2ms^2 \quad (5.47)$$

диффузионная длина свободного пробега, $l_{ph}(T)$, изменяется пропорционально $1/T$:

$$l_{ph}(T) = v_k \cdot \tau_{ph}(T) = \frac{4\hbar s}{3\lambda T}, \quad (5.48)$$

где s есть продольная скорость звука, λ - безразмерный параметр рассеяния, $\tau_{ph}(T)$ есть время диффузии, и ms^2 – мера кинетической энергии колебаний решетки. Величины, характеризующие диффузию, $\tau_{ph}(T)$ и $l_{ph}(T)$, описывают движение экситона в кристалле в форме волнового пакета с групповой скоростью v_k . Для Ne $2ms^2 = 1,58$ К [465] и, следовательно, соотношение (5.47) выполняется. Диффузионная длина пути термализованных экситонов не зависит от волнового вектора, соотношение (5.48). Представляет также особый интерес передача энергии нетермализованными «горячими» экситонами. Показано [103, 465], что в случае нетермализованных экситонов, обладающих большим значением волнового вектора, коэффициент диффузии оказывается независимым от температуры и волнового вектора экситона. Однако, при достаточно больших значениях температуры величина l_{ph} дается [465] также формулой (5.48). Таким образом, в общем случае длина пробега экситона в твердом Ne ожидаемо увеличивается при уменьшении температуры образца и, следовательно, не является ответственной за наблюдаемую температурную зависимость выхода фотоэлектронов, рис. 5.28. Поскольку ни первая, ни вторая ступень трехступенчатой модели фотоэмиссии не объясняют экспериментальную зависимость, мы приходим к выводу, что за эту зависимость ответственен третий этап – ионизация экситона на поверхности образца.

Глубина проникновения поглощаемого фотона, $1/\alpha$, в твердом Ne есть [450] 33 Å при 17,5 эВ ($n = 1$ экситонное состояние). Коэффициент поглощения сильно уменьшается для фотонов бо́льших энергий. В случае экситонной полосы $n = 4$ глубина поглощения может быть оценена из рисунка 1 работы [450] величиной порядка 600 Å. Диффузионная длина, L , для свободных экситонов $n = 1, 1', 2$ в твердом Ne была измерена равной 2500 ± 500 Å [450, 454]. Интересно, что количественный анализ внешней фотоэмиссии из твердого Кг дает хорошо выраженную зависимость энергии от диффузионной длины [454]. Диффузионная длина увеличивается от

$L \cong 30 \text{ \AA}$ на низкоэнергетическом хвосте $n = 1$ экситона до $L \cong 300 \text{ \AA}$ для $n = 2$ экситона. Остается дискутируемым вопрос о том является ли монотонное увеличение длины отражением перехода от движения в условиях сильного некогерентного рассеяния при низких энергиях к когерентному движению при высоких энергиях. В твердом Ne также ожидается меньшее рассеяние для экситонов высоких энергий, что может привести к диффузионным длинам, большим $2500 \text{ \AA}$. В результате мы приходим к заключению, что произведение $L \cdot \alpha$ оказывается значительно большим единицы, а трехшаговая модель, (5.46), может быть описана более простым равенством:

$$Y = P_{ex}(h\nu, T). \quad (5.49)$$

Таким образом, проведенное рассмотрение характеристик поглощения и диффузии подтверждает вывод о том, что наблюдаемая температурная зависимость выхода фотоэлектронов связана с процессом ионизации экситонов на границе раздела твердое тело-вакуум [A33].

Тот факт, что примесный Ne не влияет на фотовыход, является дальнейшим свидетельством того, что фотоэмиссия, наблюдаемая в экспериментах «твердый Ne-разряд в Ne» не связана с транспортом к поверхности фотовозбужденных электронов проводимости.

Принято считать, что в твердом Ne экситоны с $n \geq 2$ быстро релаксируют в более низкое $n = 1$ состояние свободного экситона. Время электронной релаксации из исходного $n = 2$ экситонного состояния оценивается в $\sim 10^{-13}$ с. С другой стороны, большая диффузионная длина $n = 2$ экситона свидетельствует о том, что экситоны больших энергий имеют достаточно высокую скорость и достаточно продолжительное время жизни для преодоления больших расстояний при своей диффузии. Хираяма и Аракава [467] изучили десорбцию, индуцированную электронными переходами в твердых инертных газах при селективном возбуждении экситонов. Они подвергли твердый Ne ВУФ облучению в диапазоне $55 \text{ нм} - 75 \text{ нм}$. Измеряя времяпролетные спектры метастабильных атомов Ne, десорбированных при облучении образца на длине волны, соответствующей объемным B2 ($n = 2$) экситонам, авторы обнаружили дополнительное плечо на высокоэнергетичной стороне спектра B2. Авторы интерпретировали это плечо, как вклад от атомов Ne^* в состоянии $2p^5 4s$. Данное наблюдение является доказательством того, что $n = 2$ экситон в действительности появляется на поверхности до того, как успевает прорелаксировать в $n = 1$ состояние. Иноуе с соавторами сообщили об обнаружении видимой люминесценции между уровнями $3p$ и $3s$ свободных экситонов в твердом Ne [468]. Клойбер и Циммерер изучили десорбцию нейтральных атомов Ne, которая следовала за селективным возбуждением экситонов твердого Ne ВУФ излучением [469]. Они установили решающую роль экситонов в передаче энергии возбуждения из объема образца к его поверхности и в самом механизме десорбции на микроуровне. Высоковозбужденные $n = 4, 4'$ экситоны вносят значительный вклад в полный десорбционный выход и, в то же время, играют малую роль в десорбции метастабильных ($^3P_2$,

$^3P_0$) и возбужденных $^3P_1$ атомов [469]. В противоположность этому, возбуждение в полосы $n = 1, 1'$ твердого Ne обеспечивает десорбцию большей части отмеченных выше атомов. Таким образом, мы заключаем, что свободные экситоны достигают поверхности до конвертации в нижние $n = 1, 1'$ состояния.

Процесс ионизации экситонов на границе раздела «твердое тело – вакуум» не известен в деталях. Принято полагать, что вследствие дипольной природы границы «твердое тело – вакуум» и полярной природы электрон-дырочной пары, разумно ожидать сильной экситон-решеточной связи, которая приводит к рождению фононов в результате распада экситона на поверхности [461]. Таким образом, эмиссия электрона в результате распада экситона является многочастичной задачей с участием не только эмитированного свободного электрона, но также нескольких фононов и горячей дырки. Возможно, именно температурная зависимость фононного спектра твердого Ne ответственна за наблюдаемую температурную зависимость выхода фотоэлектронов в наших экспериментах «твердый Ne – разряд в Ne».

В опытах «твердый Ne – разряд в Ne» основными носителями являются электроны проводимости. Фотоны Ne_{II} 46 нм и 41 нм ВУФ диапазона из открытого разряда в Ne, попадающие на образец твердого Ne, возбуждают электроны проводимости с энергиями 27,0 эВ и 30,2 эВ, соответственно. Эти величины значительно меньше пороговых энергий электрон-электронного рассеяния в твердом Ne. В этом случае средняя длина свободного пробега электрона оказывается очень велика. Глубина выхода электронов из твердого Ne была оценена в $\approx 3500 \text{ \AA}$ [450], т. е. не меньше, чем диффузионная длина экситонов. Коэффициент поглощения твердого Ne для энергий фотонов, больших 25 эВ, слабо зависит от энергии фотона [470], а оценка глубины проникновения излучения линий Ne_{II} близка к 300 $\text{\AA}$ [450]. И в этом случае трехступенчатая модель (5.46) сводится к поверхностному эффекту:

$$Y = P_{el}(h\nu, T). \quad (5.50)$$

Этот вывод согласуется с результатами по фотоэмиссии электронов, описанными в разделах настоящей главы.

5.5. Основные результаты и выводы Главы 5

1. Экспериментально показано, что из образцов, осаждаемых на холодную подложку из открытого разряда в инертных газах идет активная эмиссия фотоэлектронов. Продемонстрировано, что применение стандартного спектрометра ЭПР является эффективным методом наблюдения циклотронного резонанса свободных фотоэлектронов и изучения процессов электронной релаксации в замороженных газах. Обнаруженные эффекты расщепления линии циклотронного резонанса в электронном облаке представляют собой самостоятельный научный интерес для физики заряженной плазмы и ставят вопросы о связи этих особенностей с влиянием электрон-

ной плотности, эффектом Доплера для движущегося облака и описанием плазмы, как нелинейной среды, приводящей к появлению резонансов на комбинационных частотах. Получены оценки для концентрации и энергии эмитированных электронов. Установлено, что эмиссия фотоэлектронов из твердых инертных газов многократно превышает эмиссию из твердых молекулярных газов.

2. Обнаружено изменение интенсивности выхода фотоэлектронов из твердого Ne при подаче к подложке допирующих газов Ne, CH₄, D₂, O₂. В опытах с примесями Ne, CH₄ и D₂ установлена преимущественная роль поверхностных примесных частиц в изменении интенсивности выхода фотоэлектронов. Анализ температурных эффектов в опытах с примесным метаном позволил сделать вывод о проявлении переходной подвижности молекул CH₄ осаждаемых на поверхность твердого Ne при гелиевых температурах.

3. В результате изучения свойств электронной эмиссии из твердого Ne установлено, что фотоэмиссия из чистого Ne регулируется процессами на поверхности. Это связано с необычайно большой длиной пробега свободных экситонов и электронов проводимости в объеме твердого тела. Предложена и обоснована модель, в соответствии с которой активными поверхностными областями в отношении эмитируемых электронов являются ступеньки роста криокристалла.

4. Обнаружена немонотонная зависимость фотовыхода электронов из твердого Ne от концентрации примесного D₂. Экспериментальная зависимость хорошо аппроксимируется расчетной кривой в предположении «лечащего эффекта» дефектной структуры поверхности Ne, оказываемого молекулами примеси, а также учета уменьшения концентрации микрокристаллов Ne при увеличении газового потока D₂, образования микрокристаллов D₂ и нагрева образца при больших потоках примеси.

5. При допировании Ne примесным O₂ подавление эмиссии электронов осуществляется за счет их захвата объемными и находящимися на гладкой террасе примесными молекулами кислорода.

6. 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 наших экспериментах: вылет электронов, фотовозбужденных в зону проводимости, в первом случае и экситон-ассистированная эмиссия во втором случае. Внутренняя эмиссия из твердого Ne является температурно независимой в диапазоне 2 – 4,2 К, в то время как внешняя фотоэмиссия зависит от температуры: фотовыход уменьшается с уменьшением температуры образца.

Заключение

Ниже 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 Н. Как следствие, в ширинах линий Н и D наблюдается изотопный эффект. Замещающие атомы Н и D, захваченные в твердом Хе, совершают заметно ангармонические колебания. В измеренные параметры спектра ЭПР такие, как ширина линии, матричные сдвиги константы СТС и g -фактор, заметный вклад вносит примесь ионной $\text{Xe}^+ \cdots \text{H}^-$ структуры к валентной $\text{Xe} \cdots \text{H}$ связи. Сравнительное исследование спектров ЭПР атомов N, Н и D, стабилизированных в одних и тех же образцах твердого N_2 , также позволило установить динамический эффект в ширинах линий атомов Н и D в N_2 и оценить амплитуду нулевых колебаний.

2. Опыты с радикалами Н и CH_3 в быстросконденсированном Кг показали наличие сильно разупорядоченных областей матрицы, структура которых может быть описана непрерывным распределением деформации элементарных ячеек. Из опытов с CH_3 получена численная оценка разброса расстояний до соседних матричных частиц в модели, в которой сохраняется плотноупакованная структура с 12-ю соседями. Обосновано положение о том, что разупорядоченные области матрицы оказываются более эффективным аккумулятором примесных частиц по сравнению с регулярными областями. Отмеченная бо́льшая эффективность захвата возможна только при значительной переходной подвижности осаждаемых примесных частиц. Показано, что две широкие внутренние линии спектра ЭПР метильных радикалов, CH_3 , при гелиевых температурах являются в действительности суперпозицией дублета $J = 1$ вращательного состояния и квартета $J = 0$ основного вращательного состояния. В областях регулярной структуры Кг атомы водорода захватываются в узлах стабильной при высоких температурах ГЦК и метастабильной ГПУ фазы матрицы. Исследованием остаточной анизотропии спектра ЭПР и насыщаемости линий показано, что часть матрично-изолированных радикалов CH_3 стабилизируется при 4,2 К в областях регулярной ГПУ-структуры.

3. При осаждении смеси D_2 с небольшой добавкой H_2 из газового разряда на подложку при температуре, меньшей примерно 2 К, часть атомов D и Н стабилизируется в линейных дефектах решетки твердого молекулярного дейтерия. Эти атомы обладают большой подвижностью. Получена нижняя оценка коэффициента диффузии. Высвобождение атомов из линейных ловушек происходит при температуре образца выше 4,2 К.

4. В твердом N_2 атомы азота при гелиевых температурах стабилизируются в двух местах захвата: в замещающем положении $Pa3$ регулярной решетки матрицы и в замещающем поло-

жении с переориентацией и смещением матричных молекул ближайшего окружения стабилизированного атома. Спин-решеточная релаксация атомов H, D и N в твердом N₂ идет по однофононному механизму.

5. 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. Обнаружена и объяснена зависимость концентрации атомов в образце как обратно пропорциональной корню квадратному из потока атомов к подложке. Дана численная оценка предельно достижимой концентрации N в N₂ методом осаждения из газовой фазы, величина которой ограничивается поверхностной рекомбинацией атомов.

6. В ван-дер-ваальсовых матрицах из сферически симметричных частиц происходит усреднение анизотропии параметров спектра ЭПР стабилизированных метильных радикалов даже при гелиевых температурах за счет быстрой туннельной переориентации радикала вокруг оси третьего порядка и вокруг осей второго порядка.

7. 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. Сравнительный анализ спектров ЭПР метильных радикалов в матрицах Ag и Kг показал, что торможение параллельного (вокруг оси C₃) вращения радикала больше в Kг, а торможение перпендикулярного (вокруг осей C₂) вращения больше в Ag. Этот эффект свидетельствует о проявлении двух механизмов торможения вращения CH₃ в матрицах [244].

8. 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. Показано, что формула хорошо описывает экспериментальные результаты как для матриц из сферически симметричных частиц, так и для матриц из линейных молекул.

9. Установлено, что метильные радикалы в *E* –симметричном состоянии сильнее взаимодействуют с матричным окружением, чем радикалы в *A* –симметричном состоянии, что в результате выражается в большей анизотропии параметров спектра, большей ширине линии и меньшем времени спин –решеточной релаксации спиновых дублетов по сравнению с квантетами. Также барьер для переориентации вокруг C₂-оси оказывается для радикала в *E*-состоянии выше, чем в *A*-состоянии.

10. Показано, что анизотропия g –тензора стабилизированного метильного радикала испытывает больший матричный сдвиг, чем анизотропия тензора СТС. При этом основной вклад в это различие вносит более сильное влияние матрицы на перпендикулярную компоненту, $g_{\perp}$, по сравнению с относительно слабым матричным сдвигом параллельной компоненты, $g_{\parallel}$.

11. Зарегистрированы спектры ЭПР рекордного разрешения CH_3 в матрицах из линейных молекул, N_2 , CO , N_2O , CO_2 , что позволило наиболее точно определить их параметры. Предложена и обоснована модель сложного ориентационного движения радикалов CH_3 в матрицах из линейных молекул, включающая быстрое вращение радикала вокруг оси C_3 , быстрые либрации вокруг осей C_2 , 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.

12. Путем сравнительного изучения спектров ЭПР метильных радикалов в различных матрицах получены оценки изотропной компоненты и степени анизотропии тензора СТС свободного радикала CH_3 .

13. Эксперименты по стабилизации дейтерированных метильных радикалов в квантовых матрицах H_2 и D_2 и в полуквантовой матрице Ne подтверждают влияние температуры образца на форму спектров ЭПР радикалов CD_3 и CHD_2 , до этого опубликованное только для матрицы твердого Ar . Подтверждено обнаружение низкотемпературного синглета, отвечающего основному $J = 0$ вращательному состоянию радикала CD_3 , и трансформация дублета квинтетов в дублет триплетов для CHD_2 при понижении температуры образца.

14. Обнаружено образование формильных, HCO и DCO , и метильных, CH_3 и CD_3 , радикалов в результате туннельных реакций гидрогенизации молекул CO на поверхности твердого монооксида углерода при гелиевых температурах.

15. Обнаружена быстрая поверхностная диффузия осаждаемых из газовой фазы радикалов CH_3 при гелиевых температурах образца твердого метана. Установлено, что в результате этой диффузии происходит рекомбинация значительной части радикалов с образованием молекул этана C_2H_6 . Обнаружено существенное влияние температуры подложки на время адсорбции атомов водорода на поверхности твердого метана в диапазоне 1,5 – 4,2 К. Наблюдалось эффективное протекание в образце твердого метана туннельной реакции образования формильного радикала: $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$.

16. Обнаружены неврацающиеся 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. Экспериментально показано, что при в целом слабом взаимодействии CH_3 с каркасом меланофлогита тем не менее существуют в полостях положения радикала, в которых наблюдается сильное взаимодействие вплоть до остановки вращательного движения CH_3 . 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. Особенности спектра ЭПР радикалов CH_3 в меланофлогите хорошо описываются моделью, в соответствие с которой при температурах выше 80 К молекулы свободно движутся в пределах пор, испытывая частые соударения со стенками с переориентацией углового момента, соответствующего свободному вращению радикала, а при меньших температурах начинается ограничение подвижности радикала с быстрым ростом этой тенденции вблизи 25 К, что интерпретировано, как адсорбция молекул на поверхности пор.

17. Показано, что происходит эмиссия электронов из пленок замороженных газов, находящихся под действием ВУФ излучения разряда в инертных газах. 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. Установлено, что эмиссия фотоэлектронов из твердых инертных газов многократно превышает эмиссию из твердых молекулярных газов.

18. 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 соответствие с которой эмиссия электронов из твердого инертного газа идет со ступенек роста криокристалла, а «гладкая» терраса оказывается неактивной в отношении эмиссии. Обнаружено, что примесный D_2 не подавляет эмиссию со ступенек роста криокристалла Ne. Обоснована модель «лечащего эффекта» дефектной структуры поверхности Ne, оказываемого молекулами D_2 , в результате которого наблюдается значительное увеличение выхода фотоэлектронов из Ne.

19. В результате сравнительного изучения температурных зависимостей выхода фотоэлектронов в экспериментах «твердый Ne – разряд в Ne» и «твердый Ne – разряд в Ne» обнаружено два различных механизма – внутренний и внешний, ответственных за электронную эмиссию в проведенных экспериментах: вылет электронов, фотовозбужденных в зону проводимости, в первом случае, и экситон-ассистированная эмиссия во втором случае. Внутренняя эмиссия из твердого Ne является температурно независимой в диапазоне 2 – 4,2 К, в то время как внешняя фотоэмиссия зависит от температуры – фотовыход уменьшается с уменьшением температуры

образца. В обоих случаях фотоэмиссия из чистого Ne регулируется процессами на поверхности. Это связано с необычайно большой длиной пробега свободных экситонов и электронов проводимости в объеме твердого тела.

Настоящая работа выполнена в лаборатории Атомной радиоспектроскопии ФТИ им. А. Ф. Иоффе. Я благодарен своим коллегам по лаборатории за поддержку и многолетнюю творческую дружескую атмосферу. Хочу выразить признательность своим соавторам и особенно Николасу Бенетису (Nikolas Benetis) за энтузиазм теоретика и продолжительное плодотворное сотрудничество. Большое значение и при этом не только материальное имела финансовая поддержка фонда РФФИ (проекты 08-02-90409-Укр, 13-02-00373-а, 16-02-00127а). Я благодарен своей жене, Валентине Викторовне Дмитриевой, за уверенность, терпение и помощь.

Список публикаций по теме диссертации

- [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 - 382.
- [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. – pp. 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., 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.
- [A11] 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. – P. 103201.
- [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, May 15. – P. 51-57.
- [A13] 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, May 1. – P. 104-112.
- [A14] 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.
- [A15] 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, February 1. – P. 44-50.
- [A16] 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.
- [A17] 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, September 15. – P. 25-30.
- [A18] Dmitriev Yu. A., Zhitnikov R. A. EPR spectra and rotation of CH₃, CH₂D, CHD₂, and CD₃ radicals in solid H₂ // Φ HT. – 2003. – T. 29, № 6. – C. 695-698.
- [A19] Dmitriev Yu. A. EPR of matrix isolated methyl radicals // J. Low Temp. Phys. – 2005. – Vol. 139, №5-6. – P. 541-549.
- [A20] Dmitriev Yu. A. EPR spectra of deuterated methyl radicals trapped in low temperature matrices // Φ HT. – 2005. – T. 31, № 5. – C. 558-564.
- [A21] 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.
- [A22] 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 CH₃ in CO₂ and N₂O solids. // J. Low Temp. Phys. – 2016. – Vol. 185, № 5-6. – P. 633-640.
- [A23] Dmitriev Y. 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.

- [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. – pp. 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. - Т. 38, №8. - С. 884-893.
- [A33] Dmitriev Yu. A. ECR study of electron photoemission from gas solids // *Phys. B.* – 2013. – Vol. 428, November 1. - P. 53-64.

Литература

- [1] Fillion J. H., Dulieu F., Romanzin C., Cazaux S. Gas-surface interactions and heterogeneous chemistry on interstellar grains analogues // *EPJ Web Conf.* – 2011. - Vol. 18. - P. 03002.
- [2] 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.
- [3] Fuchs G. W., Cuppen H. M., Ioppolo S., Romanzin C., Bisschop S. E., Andersson S., van Dishoeck E. F., Linnartz H. Hydrogenation reactions in interstellar CO ice analogues – A combined experimental/theoretical approach // *Astron. Astrophys.* – 2009. - Vol. 505, № 2. - P. 629-639.
- [4] Ioppolo S., Cuppen H. M., Linnartz H. Surface formation routes of interstellar molecules: hydrogenation reactions in simple ices // *Rend. Fis. Acc. Lincei* – 2011. - Vol 22. - P. 211-224.

- [5] 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.
- [6] Bockeleer-Morvan D., Crovisier J., Mumma M. J., Weaver H.A. The composition of cometary volatiles, in *Comets II*, eds. M. C. Festou, H. U. Keller, H. A. Weaver - LPI Arizona, 2004, Pp. 391-423.
- [7] Schnee S., Rosolowsky E., Foster J., Enoch M., Sargent A. The gas temperature of starless cores in Perseus // *Astrophys. J.* – 2009. - Vol. 691, №2. - P. 1754-1763.
- [8] Mumma M. J., DiSanti M. A., Russo N. D., Fomenkova M., Magee-Sauer K., Kaminski C. D., Xie D. X. Detection of abundant ethane and methane, with carbon monoxide and water, in comet C/1996 B2 Hyakutake: evidence for interstellar origin // *Science.* – 1996. - Vol. 272, 31 May. - P. 1310-1314.
- [9] 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.
- [10] Hiraoka K., Wada A., Kitagawa H., Kamo M., Unagiike H., Ueno T., Sugimoto T, Enoura T., Sogoshi N., Okazaki S. The reactions of H and D atoms with thin films of formaldehyde and methanol at cryogenic temperatures // *Astrophys. J.* – 2005. - Vol. 620, № 1. - P. 542-551.
- [11] 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.
- [12] Ferris J.H., Kushmerick J.G., Johnson J.A., Weiss P.S. Molecular motion to substrate step edges // *Surf. Sci.* – 2000. - Vol. 446, № 1-2. - P. 112–118.
- [13] 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. - 3556–3562.
- [14] Болтнев Р. Е., Крушинская И. Н., Пельменев А. А., Попов Е. А., Столяров Д. Ю., Хмеленко В. В. Исследование стабилизации и рекомбинации атомов азота в примесь-гелиевых конденсатах // *ФНТ* – 2005. - Т. 31, № 7. - С. 723-734.
- [15] 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 // *ФНТ* – 2012. - Т. 38, № 11. - С. 1313-1319.
- [16] Bernard E. P., Boltnev R. E., Khmelenko V. V., Kiryukhin V., Kiselev S. I., Lee D. M. Deuterium atoms and molecules in nanoclusters of molecular deuterium // *Phys. Rev. B.* – 2004. - Vol. 69, № 10. - P. 104201.

- [17] Boltnev R. E., Khmelenko V. V., Lee D. M. Stabilization of H and D atoms in krypton-helium nanocondensates // ФНТ. – 2010. - Т. 36, №5. - С. 484-494.
- [18] Khmelenko V. V., Lee D. M., Vasiliev S. Matrix isolation of H atoms at low temperatures // J. Low Temp. Phys. – 2011. - Vol. 162, № 3-4. - P. 105-120.
- [19] Ahokas J., Järvinen J., Khmelenko V. V., Lee D. M., Vasiliev S. Exotic behavior of hydrogen atoms in solid H₂ at temperatures below 1 K // Phys. Rev. Lett. – 2006. - Vol. 97, № 9. – P. 095301.
- [20] Ahokas J., Vainio O., Jarvinen J., Khmelenko V. V., Lee D. M., Vasiliev S. Stabilization of high-density atomic hydrogen in H₂ at T<0.5 K // Phys. Rev. B. – 2009. - Vol. 79, № 22. – P. 220505.
- [21] Ahokas J., Vainio O., Novotny S., Jarvinen J., Khmelenko V. V., Lee D. M., Vasiliev S. Magnetic resonance study of H atoms in thin films of H₂ at temperatures below 1 K // Phys. Rev. B. – 2010. - Vol. 81, №10. - P. 104516.
- [22] Järvinen J., Khmelenko V. V., Lee D. M., Ahokas J., Vasiliev S. Atomic hydrogen in thick H₂ films at temperatures 0.05 – 2 K // J. Low Temp. Phys. – 2011. - Vol 162, № 3-4. - P. 96-104.
- [23] Khmelenko V. V., Kunttu H., Lee D. M. Recent progress in studies of nanostructured impurity-helium solids // J. Low Temp. Phys. - 2007, Vol. 148, № 1-2. - P. 1-31.
- [24] 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.
- [25] Strzhemechny M. A., Galtsov N. N., Prokhvatilov A. I. Quench-deposited Kr-H₂ and Ar-H₂ mixtures: in quest of impurity-hydrogen gels // ФНТ. – 2003. - Т. 29, № 6. - С. 699-705.
- [26] 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. – Vol. 32, № 4. - P. 449-454.
- [27] 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.
- [28] Omont A. Molecules in galaxies // Rep. Prog. Phys. – 2007. - Vol. 70, № 7. - P. 1099–1176.
- [29] Balakishiyeva D.N., Maharaptra R., Saab T., Yoo J. Solid xenon project // AIP Conf. Proc. – 2010. - Vol. 1274. - P. 138-143.
- [30] 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.
- [31] Bozorgnia N., Gelmini G.B., Condolo P. Channeling in solid Xe, Ar and Ne direct dark matter detectors // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A – 2011. - Vol. 654, № 1. - P. 162–169.
- [32] Aprile E., Bolotnikov A., Bolozdynya A., Doke T. Noble Gas Detectors - Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006 - 362 pages.

- [33] 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.
- [34] Гордон Е. Б., Матюшенко В. И., Сизов В. Д., Фокин В. Б. Спектры люминесценции твердого ксенона, возбуждаемой объемным электрическим разрядом // Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т. 106, № 5. – С. 785-792.
- [35] Toriyama K., Iwasaki M., Nunome K. ESR studies of irradiated methane and ethane at 4.2 K and mechanism of pairwise trapping of radicals in irradiated alkanes // J. Chem. Phys. -1979. - Vol. 71, № 4. - P. 1698-1705.
- [36] Bhattacharya D., Wang H.-Y., Willard J. E. Trapped hydrogen atoms, deuterium atoms, and methyl radicals in CH₄ and CD₄ at 5-50 K. Yields from photolysis of HX and from radiolysis; decay mechanisms, reactions with O₂ and CO // J. Phys. Chem. – 1981. - Vol. 85, № 10. - P. 1310-1323.
- [37] Ghesquière P., Ivlev A., Noble J. A., Theulé P. Reactivity in interstellar ice analogs: role of the structural evolution // Astron. Astrophys. – 2018. - Vol. 614, June. – P. A107.
- [38] Classen J., Meier J., Heitz M., Hunklinger S. Annealing effects in quench-condensed neon and argon films // Phys. B. – 1998.- Vol. 263-264, March. - P. 163-166.
- [39] 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. - Vol. 105, № 15. - P. 5989-5997.
- [40] Dilger H., Roduner E., Scheuermann R., Major J., Schefzik M, Stößer R., Päch M., Fleming D. G. Mass and temperature effects on the hyperfine coupling of atomic hydrogen isotopes in cages // Phys. B. – 2000. - Vol. 289-290, August. – P. 482-486.
- [41] Päch M., Macrae R. M., Carmichael I. Hydrogen and deuterium atoms in octasilsesquioxanes: experimental and computational studies // J. Am. Chem. Soc. – 2006. - Vol. 128, № 18. - P. 6111-6125.
- [42] Chemerisov S. D., Trifunac A. D. Probing nanoconfined water in zeolite cages: H atom dynamics and spectroscopy // Chem. Phys. Lett. – 2001. - Vol. 347, № 1-3. - P. 65-72.
- [43] Yazyev O. V. Hyperfine interactions in graphene and related carbon nanostructures // Nano Lett. – 2008. - Vol. 8, № 4. - P. 1011-1015.
- [44] Stoll S., Ozarowski A., Britt R. D., Angerhofer A. Atomic hydrogen as high-precision field standard for high-field EPR // J. Magn. Reson. – 2010. - Vol. 207, № 1. - P. 158-163.
- [45] 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. - Vol. 110, №24. - P. 11814-11822.
- [46] Creuzburg M., Koch F., Wittl F. Low-temperature photolysis of hydrocarbons in solid xenon: evidence for metastable Xe_nH // Chem. Phys. Lett. – 1989. - Vol. 156, № 4. - P. 387-391.

- [47] Creuzburg M., Wittl F. Hydrogen centers in solid noble gases // J. Mol. Struct. – 1990.- Vol. 222, №1-2. - P. 127-140.
- [48] Heuser B. J., Trinkle D. R., Jalarvo N., Serio J., Schiavone E. J., Mamontov E., Tyagi M. Direct measurement of hydrogen dislocation pipe diffusion in deformed polycrystalline Pd using quasielastic neutron scattering // Phys. Rev. Lett. – 2014. - Vol. 113, № 2. - P. 025504-1 – 025504-5.
- [49] Schiavone E. J., Trinkle D. R. *Ab initio* modelling of quasielastic neutron scattering of hydrogen pipe diffusion in palladium // Phys. Rev. B – 2016. - Vol. 94, № 5. – P. 054114.
- [50] Ogawa H. Atomistic simulation of hydrogen dynamics near dislocations in vanadium hydrides // J. Alloys Comp. – 2015. - Vol. 645, Suppl. 1. - P. S205-S208.
- [51] Flygare W. H. Molecular rotation in the solid state. Theory of rotation of trapped molecules in rare gas lattices // J. Chem. Phys. – 1963. - Vol. 39, № 9. – P. 2263-2273.
- [52] 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. - Vol. 107, №15. - P. 5661-5675.
- [53] Krainyukova N. V., Kuchta B. Hopping precession of molecules in crystalline carbon dioxide films // J. Low Temp. Phys. – 2017. – Vol. 187, № 1-2. – P. 148-155.
- [54] Umaev S. M., Levchenko A. A., Kolesnikov N. N., Filatov S. V. Influence of helium atoms adsorption on the emission properties of carbon nanotubes // J. Low Temp. Phys. – 2017. – Vol. 187, №1-2. – P. 166 – 171.
- [55] Barnes A., Orville-Thomas W. J., Gaufres R., Muller A. Matrix isolation spectroscopy - Springer Science & Business Media, 2012 - 605 c.
- [56] Weltner W., Jr. Magnetic atoms and molecules - New York: Scientific and Academic Editions, 1983.
- [57] Knight L. B., Jr., Ligon A., Woodward R. W., Feller D., Davidson E. R. The generation and trapping of the high-temperature oxosilyliumyl cation radicals ($^{28}\text{SiO}^+$ and $^{29}\text{SiO}^+$) in neon matrixes at 4 K; an ESR and *ab initio* CI theoretical investigation // J. Am. Chem. Soc. – 1985. - Vol. 107, № 10. - P. 2857-2864.
- [58] Andrews L. Matrix infrared spectra and density functional calculations of transition metal hydrides and dihydrogen complexes // Chem. Soc. Rev. – 2004. - Vol. 33, № 2. – P. 123-132.
- [59] Bondybey V. E., English J. H. Laser induced fluorescence of metal clusters produced by laser vaporization: gas phase spectrum of Pb_2 - J. Chem. Phys. – 1981. - Vol. 74, № 12. - P. 6978-6979.
- [60] Bondybey V. E. Laser vaporization of silicon carbide. Lifetime and spectroscopy of silicon carbide (SiC_2) // J. Phys. Chem. – 1982. - Vol. 86, № 17. - P. 3396-3399.
- [61] Кталхерман М.Г., Намятов И.Г. Пиролиз углеводородов в потоке теплоносителя при быстром смешении компонентов // Физика горения и взрыва. – 2008. – Т. 44, № 5. – С. 38-44.

- [62] Jacox M. E., Thompson W. E. The vibrational spectra of molecular ions isolated in solid neon. I. CO_2^+ and CO_2^- // J. Chem. Phys. – 1989. - Vol. 91, № 3. - P. 1410-1416.
- [63] Popov E., Kiljunen T., Kunttu H., Eloranta J. Rotation of methyl radicals in a solid argon matrix // J. Chem. Phys. – 2007. - Vol. 126, № 13. - P. 134504-1 – 134504-10.
- [64] Lindsay D. M. ESR spectra of atomic nitrogen in an N_2 matrix // J. Chem. Phys. – 1984. - Vol. 81, № 7, P. 3356-3358.
- [65] Knight L. B., Jr., Ligon A., Cobranchi S. T., Cobranchi D. P., Feller E. E., Davidson E. R. Neon matrix ESR and CI theoretical investigation of $^{10}\text{BF}^+$ and $^{11}\text{BF}^+$: Photoionization of BF from reactive laser sputtering and high temperature sources // J. Chem. Phys. – 1986. - Vol. 85, № 10. - P. 5437-5445.
- [66] Knight L. B., Earl E., Ligon A. R., Cobranchi D. P., Woodward J. R., Bostick J. M., Davidson E. R., Feller D. Neon matrix ESR and CI theoretical investigation of AlF^+ ; photoionization of AlF from thermal and laser sputtering generation methods // J. Am. Chem. Soc. – 1986. - Vol. 108, № 17. - P. 5065-5071.
- [67] Knight L. B., Jr., Bostick J. M., Woodward R. W., Steadman J. An electron bombardment procedure for generating cation and neutral radicals in solid neon matrices at 4 K: ESR study of $^{14}\text{N}_2^+$ and $^{15}\text{N}_2^+$ // J. Chem. Phys. – 1983. - Vol. 78, № 11. - P. 6415-6421.
- [68] Knight L. B., Jr., Steadman J. An experimental procedure for ESR studies of rare gas matrix isolated molecular cation radicals: $^{12}\text{CO}^+$, $^{13}\text{CO}^+$, $^{14}\text{NH}_3^+$, and $^{15}\text{NH}_3^+$ // J. Chem. Phys. – 1982. - Vol. 77, № 4. - P. 1750-1756.
- [69] Knight L. B., Jr., Kerr K., Villanueva M., McKinley A. J. Theoretical and neon matrix electron spin resonance studies of the methanol cation: CH_3OH^+ , CH_3OD^+ , CH_2DOH^+ , and $^{13}\text{CH}_3\text{OH}^+$ // J. Chem. Phys. – 1992. - Vol. 97, № 8. - P. 5363-5376.
- [70] Tam S., Fajardo M. E. Ortho/para hydrogen converter for rapid deposition matrix isolation spectroscopy // Rev. Sci. Instrum. – 1999. - Vol. 70, № 4. – P. 1926-1932.
- [71] Fajardo M. E., Tam S. Rapid vapor deposition of millimeters thick optically transparent parahydrogen solids for matrix isolation spectroscopy // J. Chem. Phys. – 1998. - Vol. 108, № 10. - P. 4237-4241.
- [72] Yoshioka K., Anderson D. T. Infrared spectra of $\text{CH}_3\text{F}(\text{ortho-H}_2)_n$ clusters in solid parahydrogen // J. Chem. Phys. – 2003. - Vol. 119, № 9. - P. 4731-4742.
- [73] Wu Y.-J., Yang X., Lee Y.-P. Infrared matrix-isolation spectroscopy using pulsed deposition of $p\text{-H}_2$ // J. Chem. Phys. – 2004. - Vol. 120, № 3. - P. 1168-1171.
- [74] Miyamoto Y., Fushitani M., Ando D., Momose T. Nuclear spin conversion of methane in solid parahydrogen // J. Chem. Phys. – 2008. - Vol. 128, № 11. - P. 114502.

- [75] Гордон Е. Б., Межов-Деглин Л. П., Пугачев О. Ф. Стабилизация атомов азота в сверхтекучем гелии // Письма в ЖЭТФ. – 1974. - Т. 19, № 2. - С. 103-106.
- [76] Kiryukhin V., Keimer B., Boltnev R. E., Khmelenko V. V., Gordon E. B. Inert-gas solids with nanoscale porosity // Phys. Rev. Lett. – 1997. - Vol. 79, № 9. - P. 1774-1777.
- [77] Гордон Е. Б. Влияние сверхтекучести на конденсацию примесей в жидком гелии // ФНТ. – 2012. - Т. 38, № 11. - С. 1320-1328.
- [78] Межов-Деглин Л. П. Примесные нанокластерные структуры в жидком гелии // УФН. – 2005. - Т. 175, № 10. - С. 1115-1124.
- [79] Mezhev-Deglin L. P., Efimov V. B., Nesvizhevsky V. V. Nanocluster impurity-helium gel – a new class of soft matter // Abstracts of the 11th international conference on cryocrystals and quantum crystals. - 1-24 August, 2016, Turku, Finland. - P. 48.
- [80] Hiraoka K., Yamashita A., Yachi Y., Aruga K., Sato T. Ammonia formation from the reactions of H atoms with N atoms trapped in a solid N₂ matrix at 10 K // Astrophys. J. – 1995. - Vol. 443, № 1. - P. 363-370.
- [81] Hiraoka K., Takayama T., Euchii A., Handa H., Sato T. Study on the reactions of H and D atoms with solid C₂H₂, C₂H₄, and C₂H₆ at cryogenic temperatures // Astrophys. J. – 2000. - Vol. 532, № 2. - P. 1029-1037.
- [82] Hidaka H., Kouchi A., Watanabe N. Temperature, composition, and hydrogen isotope effect in the hydrogenation of CO on amorphous ice surface at 10-20 K // J. Chem. Phys. – 2007. - Vol. 126, № 20. - P. 204707.
- [83] Pirim C., Krim L., Laffon C., Parent Ph., Pauzat F., Pilme J., Ellinger Y. Preliminary study of the influence of environment conditions on the successive hydrogenations of CO // J. Phys. Chem. A. – 2010. - Vol. 114, № 9. - P. 3320-3328.
- [84] Misochko E. Ya., Akimov A. V., Belov V. A., Tyurin D. A., Laikov D. N. High resolution EPR spectroscopy of C₆₀F and C₇₀F in solid argon: reassignment of C₇₀F regioisomers // J. Chem. Phys. – 2007. - Vol. 127, № 8. – P. 084301-1 – 084301-9.
- [85] Correnti M. D., Dickert K. P., Pittman M. A., Felmly J. W., Banisaukas J. J., III, Knight Jr. Lon, B. Electron spin resonance investigation of H₂⁺, HD⁺, and D₂⁺ isolated in neon matrices at 2 K // J. Chem. Phys. – 2012. - Vol. 137, № 20. - P. 204308.
- [86] 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. - Vol. 32, № 4. - P. 963-971.
- [87] Jackel G. S., Nelson W. H., Gordy W. Matrix perturbations of the ESR of trapped H, N, P, and As atoms at 4.2 K // Phys. Rev. – 1968. - Vol. 176, № 2. - P. 453-460.
- [88] Iwasaki M., Toriyama K., Muto H. Electron spin resonance of ¹²⁷I atoms trapped in Xe matrices - J. Chem. Phys. – 1979. - Vol. 71, № 7. - P. 2853-2859.

- [89] Iwasaki M., Toriyama K., Muto H., Nunome K., Fukaya M. Reactions of thermal hydrogen atoms at cryogenic temperature below 77 K as studied by ESR. 4. Abstraction from C_3H_8 and $i-C_4H_{10}$ and addition to C_2H_4 in xenon matrices // J. Phys. Chem. – 1981. - Vol. 85, № 10. - P. 1326-1332.
- [90] Kinugawa K., Miyazaki T., Hase H. Trapping and reaction of hydrogen atoms produced by ultra-violet photolysis of xenon-isobutan mixtures at 4 and 77 K // J. Phys. Chem. – 1978. - Vol. 82, № 15. - P. 1697-1700.
- [91] Morton J. R., Preston K. F., Strach S. J., Adrian F. J., Jette A. N. Anisotropic hyperfine interactions of rare-gas nuclei near trapped hydrogen atoms // J. Chem. Phys. – 1979. - Vol. 70, № 6. - P. 2889-2893.
- [92] Feldman V. I., Sukhov 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. - Vol. 128, № 21. - P. 214511.
- [93] Spaeth J. M. Influence of zero-point vibration on the superhyperfine interactions of hydrogen and deuterium centres in KCl // Phys. Stat. Sol. – 1969. - Vol. 34, № 1. - P. 171–181.
- [94] Knight L. B., Jr., Rice W. E., Moore L., Davidson E. R., Dailey R. S. Theoretical and electron spin resonance studies of the $H\cdots H$, $H\cdots D$, and $D\cdots D$ spin-pair radicals in rare gas matrices: A case of extreme singlet–triplet mixing // J. Chem. Phys. – 1998. - Vol. 109, №4 - P. 1409-1424.
- [95] Радциг А. А., Смирнов Б. М. Параметры атомов и атомных ионов - М.: Энергоатомиздат, 1986 - 344 с.
- [96] Lefebvre R., Maruani J. Use of computer programs in the interpretation of electron paramagnetic resonance spectra of dilute radicals in amorphous solid samples. I. High-field treatment. X-band spectra of π -electron unconjugated hydrocarbon radicals // J. Chem. Phys. – 1965. - Vol. 42, № 5. - P. 1480-1496.
- [97] Heder J., Spaeth J. M., Harker A. H. Electronic structure of atomic hydrogen at anion sites in KCl // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1980. - Vol. 13, № 26. - P. 4965-4977.
- [98] Jette A. N., Adrian F. J., Spaeth J. M. Contributions of hydrogen zero-point vibration to fluorine transferred hyperfine constants nearest neighbor to the H_i^0 center in CaF_2 // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1982. - Vol. 15, № 11. - P. L345-L348.
- [99] Baldini G. 1s-2p transition of H and D in solid argon // Phys. Rev. – 1964. - Vol. 136, № 1A. - P. A248-A251.
- [100] Adrian F. J. J. Matrix effects on the electron spin resonance spectra of trapped hydrogen atoms // J. Chem. Phys. – 1960. - Vol 32, № 4. - P. 972–981.
- [101] Shevtsov V., Masaki N. ESR study of hydrogen atoms in solid nitrogen // Chem. Phys. Lett. – 1995. - Vol. 244, № 1-2. - P. 188-194.

- [102] Житников Р. А., Дмитриев Ю. А. Атомы водорода, стабилизированные в матрицах неона и азота // ЖЭТФ. - 1987. - Т. 92, № 5. - С. 1913-1918.
- [103] Криокристаллы; под ред. Б. И. Веркина, А. Ф. Прихотько. Киев: Наукова Думка, 1983. - 526 с.
- [104] Mauer F. A., Keffer C. J. Polymorphism in hydrogen iodide - J. Chem. Phys. – 1965. - Vol. 42, № 4. - P. 1465-1466.
- [105] Vaskonen K., Eloranta J., Kiljunen T., Kunttu H. Thermal mobility of atomic hydrogen in solid argon and krypton matrices, J. Chem. Phys., v. 110, №4, 1999, P. 2122-2128.
- [106] Ford M. B., Foxworthy A. D., Mains G. J., Raff L. M. Theoretical investigations of O₃ vibrational relaxation and oxygen atom diffusion rates in Ar and Xe matrices // J. Phys. Chem. – 1993. - Vol. 97, № 47. – P. 12134-12143.
- [107] Perry M. D., Mains G. J., Raff L. M. Theoretical investigations of hydrogen atom diffusion rates in xenon matrices // J. Phys. Chem. – 1994. - Vol. 98, № 51. - P. 13766-13771.
- [108] Pan R., Raff L. M. Classical variational transition state theory study of hydrogen atom diffusion dynamics in imperfect xenon matrices // J. Phys. Chem. A. – 1997. - Vol. 101, № 3. - P. 235-242.
- [109] Tanskanen H., Khriachtchev L., Lignell A., Räsänen M., Johansson S., Khyzhniy I., Savchenko E. Formation of noble-gas hydrates and decay of solvated protons revisited: diffusion-controlled reactions and hydrogen atom losses in solid noble gases// Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. - Vol. 10, № 5. - P. 692-701.
- [110] Ning X.-J, Zhang L.-N., Chen M.-H, Qin Q.-Z. Mobility of oxygen atoms generated from photolysis of O₃ isolated in argon matrices // J. Chem. Phys. – 2000. - Vol. 112, № 1. - P. 386-395.
- [111] Prager M., Langel W. Rotational excitations of methane molecules in nonequilibrium krypton matrix // J Chem Phys. – 1989. - Vol. 90, № 10. - P. 5889-5890.
- [112] Jones L. H., Ekberg S. A., Swanson B. I. Hindered rotation and site structure of methane trapped in rare gas solids // J. Chem. Phys. – 1986. - Vol. 85, № 6. - P. 3203-3210.
- [113] Prager M., Langel W. Methane in vapor deposited argon: An inelastic neutron scattering study // J. Chem. Phys. – 1988. - Vol. 88, № 12. - P. 7995-7999.
- [114] Prager M., Asmussen B., Carlile C. J. Methane in neon: Nearly free rotation in a mismatched guest-host system // J. Chem. Phys. – 1994. - Vol. 100, № 1. - P. 247-251.
- [115] Langel W., Schuller W., Knözinger E., Fleger H.-W., Lauter H. J. Disordered phases in vapor deposited rare gases // J. Chem. Phys. – 1988. - Vol. 89, № 3. - P. 1741-1742.
- [116] Menges H., Löhneysen H. v. Specific heat of disordered and amorphous rare-gas solids: quench-condensed pure and binary films // J. Low Temp. Phys. – 1991. - Vol. 84, №. 3-4 - P. 237-260.
- [117] Barret C. S., Meyer L. X-ray diffraction study of solid argon // J. Chem. Phys. – 1964. - Vol. 41, № 4. - P. 1078-1081.

- [118] Sonnenblick Y., Kalman Z. H., Steinberger I. T. Growth and crystal structures of solid xenon and krypton // J. Cryst. Growth. – 1982. - Vol. 58, № 1 - P. 143-151.
- [119] Conradi M. S., Luszczynski K., Norberg R. E. Pulsed NMR of dilute ortho-H₂ in solid Ne, Ar, Kr, and para-H₂ // Phys. Rev. B. – 1979. - Vol. 20, № 7. - P. 2594-2616.
- [120] Хэфер Р. Криовакуумная техника. М.: Энергоатомиздат, 1983. - 272 с.
- [121] Данильченко А. Г., Коваленко С. И., Самоваров В. Н. Электронография ГЦК-ГПУ перехода в кластерах аргона при изменении их размера // ФНТ. – 2008. - Т. 34, № 11. - С. 1220-1224.
- [122] Krainyukova N. V., Boltnev R. E., Bernard E. P., Khmelenko V. V., Lee D. M., Kiryukhin V. Observation of the fcc-to-hcp transition in ensembles of argon nanoclusters // Phys. Rev. Lett. – 2012. - Vol. 109, № 24. - P. 245505.
- [123] Kiryukhin V., Bernard E. P., Khmelenko V. V., Boltnev R. E., Krainyukova N. V., Lee D. M. Noble-gas nanoclusters with fivefold symmetry stabilized in superfluid helium // Phys. Rev. Lett. – 2007. - Vol. 98, № 19. - P. 195506.
- [124] Nepijko S. A., Rabin I., Schulze W. Morphology of frozen rare-gas layers, Chem. Phys. Chem., v. 6, № 2, 2005, P. 235-238.
- [125] Boltnev R. E., Bernard E. P., Järvinen J., Khmelenko V. V., Lee D. M. Stabilization of hydrogen atoms in aggregates of krypton nanoclusters immersed in superfluid helium // Phys. Rev. B. – 2009. - Vol. 79, № 18. - P. 180506.
- [126] Boltnev R. E., Bernard E. P., Järvinen J., Krushinskaya I. N., Khmelenko V. V., Lee D. M. Stabilization of H and D atoms in aggregates of Kr nanoclusters immersed in superfluid helium // J. Low Temp. Phys. – 2010. - Vol. 158, № 3-4 - P. 468-477.
- [127] Layer M., Netsch A., Heitz M., Meier J., Hunklinger S. Mixing behavior and structural formation of quench-condensed binary mixtures of solid noble gases - Phys. Rev. B. – 2006. - Vol. 73, № 18. - P. 184116.
- [128] Dinse K.-P. EPR investigation of atoms in chemical traps // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. - Vol. 4, № 22. - P. 5442-5447.
- [129] Baryshevskii V. G., Kuten S. A., Rapoport V. I. Quadrupole interactions of muonium in crystals // Z. Naturforsch. – 1986. - Vol. 41a, № 1-2. - P. 19-23.
- [130] Weil J. A. Hydrogen atom in a spherical box. II. Effect on hyperfine energy of excited state admixture // J. Chem. Phys. – 1979. - Vol. 71, № 7. - P. 2803-2805.
- [131] Goshen S., Friedman M., Thieberger R., Weil J. A. Models for the hydrogen atom confined within crystalline quartz // J. Chem. Phys. – 1983. - Vol. 79, № 9. - P. 4363-4366.

- [132] Prassides K., Dennis T. J. S., Christides C., Roduner E., Kroto H. W., Taylor R., Walton D. R. M. Mu@C₇₀: Monitoring the dynamics of fullerenes from inside the cage // J. Phys. Chem. – 1992. - Vol. 96, № 26. - P. 10600-10602.
- [133] Percival P. W., Brodovitch J.-C. H and Mu diffusion in ice // Hyperfine Interact. – 1994. - Vol. 85, № 1. - P. 91-96.
- [134] Weil J. A. Hydrogenic atoms in silicon dioxide // Hyperfine Interact. – 1981. - Vol. 8, № 4-6. - P. 371-374.
- [135] Li Z., Apkarian V. A. Impurity rotations in quantum versus classical solids: O₂ in solid hydrogens // J. Chem. Phys. – 1997. - Vol. 107, №5. - P. 1544-1550.
- [136] Sharnoff M., Pound R. V. Magnetic resonance studies of unpaired atoms in solid D₂ // Phys. Rev. – 1963. - Vol. 132, № 3. - P. 1003 – 1022.
- [137] Shevtsov V., Frolov A., Lukashevich I., Ylinen E., Malmi P., Punkkinen M. The ortho-to-para conversion in solid hydrogen, catalyzed by hydrogen atoms // J. Low Temp. Phys. – 1994. - Vol.95, № 5-6. - P. 815 - 833.
- [138] Jen C. K., Foner S. N., Cochran E. L., Bowers V. A. Electron spin resonance of atomic and molecular free radicals trapped at liquid helium temperature, Phys. Rev., 1958, v. 112, № 4, P. 1169-1182.
- [139] Rebka G. A., Waine Jr., M. Dynamic orientation of the nuclei of solid deuterium // Bull. Am. Phys. Soc. – 1962. - Vol. 7. – P. 538.
- [140] Исковских А. С., Катунин А. Я., Лукашевич И. И., Скляревский В. В., Сураев В. В., Филиппов В. В., Филиппов Н. И., Шевцов В. А. Рекомбинация и спиновая релаксация атомов водорода и дейтерия в молекулярных кристаллах // ЖЭТФ. – 1986. - Т. 91, №5 - С. 1832-1847.
- [141] Wall L. A., Brown D. E., Florin R. E. Atoms and free radicals by γ -irradiation at 4,2 K // J. Phys. Chem. – 1959. - Vol. 63, № 10. - P. 1762-1769.
- [142] Tsuruta H., Miyazaki T., Fueki K., Azuma N. Remarkable isotope effect on production and decay of D and H atoms in γ -radiolysis of D₂-H₂ mixtures at 4 K. A quantum-mechanical tunneling effect // J. Phys. Chem. – 1983. - Vol. 87, № 26. - P. 5422-5425.
- [143] Collins G. W., Maienschein J. R., Mapoles E. P., Tsugawa R. T., Fearon E. M., Souers P. C., Gaines J. R., Fedders P. A. Atomic ESR relaxation in tritiated solid hydrogen // Phys. Rev. B. – 1993. - Vol. 48, № 17. - P. 12620-12627.
- [144] Kumada T., Noda T., Kumagai J., Aratono Y., Miyazaki T. Trapping sites of hydrogen atoms in solid HD and D₂: An electron spin echo study // J. Chem. Phys. – 1999. - Vol. 111, № 24. – P. 10974-10978.

- [145] Kumada T. Tunneling chemical reactions $D+H_2 \rightarrow DH+H$ and $D+DH \rightarrow D_2+H$ in solid D_2-H_2 and $HD-H_2$ mixtures: An electron-spin-resonance study // J. Chem. Phys. – 2006. - Vol. 124, № 9. – P. 094504.
- [146] Гордон Е. Б., Пельменев А. А., Пугачев О. Ф., Хмеленко В. В. Атомы водорода и дейтерия, стабилизированные конденсацией атомного пучка в сверхтекучем гелии // Письма в ЖЭТФ. – 1983. - Т. 37, №5. - С. 237-239.
- [147] Bernard E. P., Boltnev R. E., Khmelenko V. V., Kiryukhin V., Kiselev S. I., Lee D. M. ESR and x-ray investigations of deuterium atoms and molecules in impurity-helium solids // J. Low Temp. Phys. – 2004. - Vol. 134, № 1-2. - P. 169-174.
- [148] Житников Р. А., Дмитриев Ю. А. Изотопный эффект в спектрах ЭПР стабилизированных атомов, ЖТФ, т. 60, № 1, 1990, С. 154-159.
- [149] Дмитриев Ю. А. Житников Р. А., Каймаков М. Е. Атомы водорода и дейтерия, стабилизированные в матрицах аргона и неона, ФНТ, т. 15, №5, 1989, С. 495-501.
- [150] Haas D. A., Mailer C., Robinson B. H. Using nitroxide spin labels – how to obtain T(1e) from continuous wave electron-paramagnetic resonance-spectra at all rotational rates // Biophys. J. – 1993. - Vol. 64, №. 3. - P. 594-604.
- [151] Nielsen R. D., Canaan S., Gladden J. A., Gelb M. H., Mailer C., Robinson B. H. Comparing continuous wave progressive saturation EPR and time domain saturation recovery EPR over the entire motional range of nitroxide spin labels // J. Magn. Res. – 2004. - Vol. 169, № 1. - P. 129-163.
- [152] Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир, 1970. - 557 с.
- [153] Лебедев Я. С., Муромцев В. И. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов - М.: Химия, 1972. - 255 с.
- [154] Бугай А. А. Эффекты прохождения для линий ЭПР с неоднородным уширением при использовании высокочастотной модуляции магнитного поля // ФТТ. – 1962. - Т. 4, № 11. - С. 3027 - 3034.
- [155] Weger M. Passage effects in paramagnetic resonance experiments // Bell System Tech. J. – 1960. - Vol. 39, №4. - P. 1013-1112.
- [156] Дмитриев Ю. А., Житников Р. А. *Орто-пара* конверсия в твердом H_2 , стимулированная атомарными примесями азота // ФНТ. – 1990. – Т. 16, № 1. - С. 94-101.
- [157] Kumada T., Kitagawa N., Noda T., Kumagai J., Aratono Y., Miyazaki T. An ENDOR spectrum of H atoms in solid H_2 // Chem. Phys. Lett. – 1998. - Vol. 288, № 5-6. - P. 755-759.
- [158] Miyazaki T., Morikita H., Fueki K., Hiraku T. Trapping sites of hydrogen atoms in solid hydrogen at 4.2 K analyzed by ESR linewidths // Chem. Phys. Lett. – 1991. - Vol. 182, № 1. - P. 35-38.
- [159] Li D., Voth G. A. Calculation of electron spin resonance linewidths for hydrogen atom impurities in solid para-hydrogen // J. Chem. Phys. – 1994. - Vol.100, № 3. - P. 1785-1796.

- [160] Solem J. C., Rebka G. A. Jr. EPR of atoms and radicals in radiation-damaged solid H₂ and HD // Phys. Rev. Lett. – 1968. - Vol. 21, № 1. - P. 19-21.
- [161] Ивлиев А. В., Исковских А. С., Катунин А. Я., Лукашевич И. И., Складневский В. В., Сураев В. В., Филиппов В. В., Филиппов Н. И., Шевцов В. А. Исследование кинетики поведения атомов водорода и дейтерия в твердом растворе H₂ в D₂ при гелиевых температурах // Письма в ЖЭТФ. – 1983. - Т. 38, № 7. - С. 317-320.
- [162] Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса - М.: Мир, 1981. - 448 с.
- [163] Strzemechny M. A., Prokhvatilov A. I., Shcherbakov G. N., Galtsov N. N. Phase separation in nH₂-nD₂ alloys // J. Low Temp. Phys. – 1999. - Vol. 115, № 3-4. - P. 109-126.
- [164] Mikheev V. A., Maidaniv V. A., Mikhin N. R. Quasi-one-dimensional diffusion of He³ impurities in molecular solid hydrogen // Phys. B. – 1981. - Vol. 107, № 1-3. - 275-276.
- [165] Xiao Y. M., Buchman S., Pollack L., Kleppner D., Greytak T. J., Nuclear relaxation during the formation of H₂ spin-polarized hydrogen // Phys. Rev. B. – 1993. - Vol. 48, №21. - P. 15744-15754.
- [166] Harris T. M. Hydrogen diffusion and trapping in electrodeposited nickel // Doctor of Philosophy Thesis at the Massachusetts Institute of Technology. - 1989.
- [167] Kirchheim R. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. II. Experimental evidence and consequences // Acta Mater. – 2007. - Vol. 55, № 15. - P. 5139-5148.
- [168] Constable J. H., Gaines J. R., Sokol P. E., Souers P. C. Production of H atoms in solid H₂ by RF discharge // J. Low Temp. Phys. – 1985.- Vol. 58, №5-6. - P. 467-477.
- [169] Rosen G. Storage and recombination of atomic H in solid H₂ // J. Chem. Phys. – 1976. - Vol. 65, №5. - P. 1735-1740.
- [170] Rosen G. Stability of the equilibrium for atomic H in solid H₂ // J. Chem. Phys. – 1977. - Vol. 66, №12. - P. 5423-5427.
- [171] Diao Y., Cao M., Wan X. Hydrogen trapping by dislocations and grain boundaries in Fe-3%Si alloy // J. Mater. Sci. Technol. – 1993. - Vol. 9 - P. 385-387.
- [172] Korolyuk O. A., Krivchikov A. I., Gorodilov B. Ya. Influence of structure defects on thermal conductivity in solid p-H₂ and p-H₂ - o-D₂ solid solutions // J. Low Temp. Phys. – 2001. - Vol. 122, №3-4. - P. 203-210.
- [173] Sheludiakov S. Magnetic resonance study of atomic hydrogen stabilized in matrices of hydrogen isotopes below 1 K, PhD thesis, University of Turku, Turku, 2017.
- [174] Дмитриев Ю. А., Житников Р. А. Сверхтонкое взаимодействие в атомах водорода и дейтерия, стабилизированных в матрицах замороженных газов, Оптика и спектроскопия, т. 69, № 6, 1990, С. 1231-1237.

- [175] Spaeth J. M. Atomic hydrogen and muonium in alkali halides // *Hyperfine Interact.* – 1986. - Vol. 32, № 1-4. - P. 641-658.
- [176] Weiden M., Päch M., Dinse K.-P. Pulsed EPR and ENDOR investigation of hydrogen atoms in silsesquioxane cages // *Appl. Magn. Res.* – 2001. - Vol. 21, № 3-4. - P. 507-516.
- [177] Matsuda Y. Encapsulation of atomic hydrogen into silsesquioxane cages and ESR of encapsulated hydrogen atoms // *Appl. Magn. Reson.* – 2003. - Vol. 23, № 3-4. – P. 469-480.
- [178] Mitrikas G. Pulsed EPR characterization of encapsulated atomic hydrogen in octasilsesquioxane cages // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. - Vol. 14, № 11. - P. 3782-3790.
- [179] Stowe A. C., Knight L. B., Jr. Electron spin resonance studies of ^{199}HgH , ^{201}HgH , ^{199}HgD and ^{201}HgD isolated in neon and argon matrices at 4 K: an electronic structure investigation // *Mol. Phys.* – 2002. - Vol. 100, № 3. - P. 353-360.
- [180] Cole T., McConnell H. M. Zero field splittings in atomic nitrogen at 4,2 K // *J. Chem. Phys.* – 1958. - Vol. 29, № 2. - P. 451-452.
- [181] Cole T., Harding J. T., Pellam J. R., Yost D. M. EPR spectrum of solid nitrogen afterglow at 4,2 K // *J. Chem. Phys.* – 1957. - Vol. 27, № 2. - P. 593-594.
- [182] Гордон Е. Б., Межов-Деглин Л. П., Пугачев О. Ф., Хмеленко В. В. Тепловая устойчивость конденсированных систем, содержащих стабилизированные атомы // *ЖЭТФ.* – 1977. - Т. 73, № 3. - С. 952-960.
- [183] Гордон Е. Б., Пельменев А. А., Межов-Деглин Л. П., Пугачев О. Ф., Хмеленко В. В. О предельных концентрациях атомов, стабилизированных в сверхтекучем гелии – ДАН. – 1985. - Т. 280, № 5. - С. 1174-1176.
- [184] Gordon E. B., Khmelenko V. V., Pelmenev A.A., Popov E. A., Pugachev O. F. Impurity-helium van der Waals crystals // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. - Vol. 155, № 3. - P. 301-304.
- [185] Kiselev S. I., Khmelenko V. V., Lee D. M., Kiryukhin V., Boltnev R. E., Gordon E. B., Keimer B. Structural studies of impurity-helium solids // *Phys. Rev. B.* – 2001. - Vol. 65, № 2. - P. 024517.
- [186] Fischer P. H. H., Charles S. W., McDoweld C. A. Electron spin resonance study of the photolytic decomposition of HN_3 in inert matrices at 4.2^0 K // *J. Chem. Phys.* – 1967. - Vol. 46, № 6. - P. 2162-2166.
- [187] Foner S. N., Jen C. K., Cochran E. L., Bowers V. A. Electron spin resonance of nitrogen atoms trapped at liquid helium temperature // *J. Chem. Phys.* – 1958. - Vol. 28, № 2, P. 351-352.
- [188] Spaeth J.-M., Niklas J. R., Bartram R. H. Structural analysis of point defects in solids, Springer Series in Solid State Sciences, v. 43. Berlin – New York: Springer-Verlag, 1992. - 367 p.
- [189] Delannoy D. D., Tribollet B., Valadier F., Erbeia A. ESR of nitrogen atoms in multiple trapping sites – Nitrogen matrix // *J. Chem. Phys.* – 1978. - Vol. 68, № 5. - P. 2252-2256.

- [190] Adrian F. J. Effect of matrix interaction and buffer gases on the atomic nitrogen hyperfine splittings // *Phys. Rev.* – 1962. - Vol. 127, № 3. - P. 837-843.
- [191] Дмитриев Ю. А., Житников Р. А. Атомы азота, стабилизированные в кристалле неона // *ЖТФ.* – 1987. - Т. 57, № 9. - С. 1811-1815.
- [192] Mashkovtsev R. I., Thomas V. G. Nitrogen atoms encased in cavities within the beryl structure as candidates for qubits // *Appl. Magn. Res.* – 2005. - Vol. 28, № 3-4. - P. 401-409.
- [193] Murphy T. A., Pawlik Th., Weidinger A., Höhne M., Alcalá R., Spaeth J.-M. Observation of atomlike nitrogen in nitrogen-implanted solid C_{60} // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. - Vol. 77, № 6. - P. 1075-1078.
- [194] Lips K., Waiblinger M., Pietzak B., Weidinger A. Atomic nitrogen encapsulated in fullerenes: realization of a chemical Faraday cage // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 2000. – Vol. 177, № 1. - P. 81-91.
- [195] Дмитриев Ю. А. Стабилизация атомов N, H и D в замороженных газах и исследование их методом ЭПР: диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук, ФТИ им. А.Ф.Иоффе АН СССР, Ленинград, 1990.
- [196] Коваленко С. И., Багров Н. Н. Структура тонких поликристаллических пленок аргона и неона // *ФТТ.* – 1969. - Т. 11, № 10. - С. 2724-2731.
- [197] Головкин Г. А. Криогенное производство инертных газов - Л.: Машиностроение, 1983. - 416 с.
- [198] Житников Р. А., Дмитриев Ю. А., Каймаков М. Е. Наблюдение стимулированной орто-пара конверсии в твердых H_2 и D_2 методом ЭПР // *ФНТ.* – 1989. - Т. 15, № 6. - С. 651-653.
- [199] Kip A. F., Kittel C., Levy R. A., Portis A. M. Electronic structure of *F*-centers: hyperfine interactions in electron spin resonance // *Phys. Rev.* – 1953. - Vol. 91, № 5. - P. 1066-1071.
- [200] Miyazaki T., Morikita H. Further study of trapping sites of hydrogen atoms in solid hydrogen at 4.2 K analyzed by the ESR linewidths // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1992. - Vol. 66, № 8. - P. 2409-2411.
- [201] Bunge C. F., Barrientos J. A., Bunge A. V. Roothaan-Hartree-Fock ground-state atomic wave functions: Slater-type orbital expansions and expectation values for $Z = 2 - 54$ // *At. Data Nucl. Data Tables.* – 1993. - Vol. 53, № 1. - P. 113-162.
- [202] Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс- М.: Физматгиз, 1961. - 368 с.
- [203] Фролов А. В., Шевцов В. А., Лукашевич И. И. Атомы H и N в кристалле пара- H_2 . 2. Исследование процессов электронной спиновой релаксации // *ЖЭТФ.* – 1992. - Т. 101, №2. - С. 713-721.
- [204] Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике - М.: Атомиздат, 1980. - 240 с.

- [205] Heald M. A., Beringer R. Hyperfine structure of nitrogen // *Phys. Rev.* – 1954. - Vol. 96, № 1. - P. 645-648.
- [206] Житников Р. А., Дмитриев Ю. А. Атомы азота, стабилизированные в неоне // Тезисы докладов всесоюзного семинара по оптической ориентации атомов и молекул (ВСООАМ), Ленинград, 1986. - С. 193-194.
- [207] Малков М. П. Справочник по физико-техническим основам криогеники - М.: Энергоатомиздат, 1983. - 431 с.
- [208] Tam S., Macker M., Fajardo M. E. Matrix isolation spectroscopy of laser ablated carbon species in Ne, D₂, and H₂ matrices // *J. Chem. Phys.* – 1997. - Vol. 106, № 22. - P. 8955-8963.
- [209] Albrecht U., Conradt R., Herminghaus S., Leiderer P. Wetting phenomena in films of molecular hydrogen isotopes // *ФНТ.* – 1996. - Т. 22, № 2. - С. 158-164.
- [210] Pritt A. T., Jr., Presser N., Herm R. R. Metal atoms trapped in cryogenic matrices as potential rocket fuels, *J. Propul. Power.* – 1993. - Vol. 9, № 5. - P. 714-718.
- [211] Fajardo M. E., Tam S., Thompson T. L., Cordonnier M. Spectroscopy and reactive dynamics of atoms trapped in molecular-hydrogen matrices // *Chem. Phys.* – 1994. - Vol. 189, № 2. - P. 351-365.
- [212] Болтнев Р.Е., Крушинская И.Н. Примесь-гелиевые конденсаты - новые энергоемкие криогенные наноматериалы // *Известия РАН. Серия Энергетика.* – 2008. - №3. - С.151-157.
- [213] Ивлиев А. В., Катунин А. Я., Лукашевич И. И., Скляревский В. В., Сураев В. В., Филиппов В. В., Филиппов Н. И., Шевцов В. А. Температурная зависимость квантовой диффузии атомов Н в твердом Н₂ в области 1,35 К – 4,2 К // *Письма в ЖЭТФ.* – 1982. - Т. 36, № 11. - С. 391-393.
- [214] Lee K.-P., Miyazaki T., Fueki K., Gotoh K. Rate constant for tunneling reaction D₂ + D → D + D₂ in radiolysis of D₂-HD mixtures at 4,2 and 1,9 K // *J. Phys. Chem.* – 1987. - Vol. 91, № 1. - P. 180-182.
- [215] Atom tunneling phenomena in physics, chemistry, and biology, Miyazaki T., Ed. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. 305 с.
- [216] Дмитриев Ю. А., Житников Р. А., Каймаков М. Е. Наблюдение стимулированной орто-пара конверсии в твердых Н₂ и D₂ методом ЭПР // Тезисы докладов Второго Всесоюзного семинара по оптической ориентации атомов и молекул (ВСООАМ-II), Ленинград, 1989. - С. 113-114.
- [217] Washburn S., Schweizer R., Meyer H. NMR studies on single crystals of H₂. III. Dynamic effects - *J. Low Temp. Phys.* – 1980. - Vol. 40, № 1-2. - P. 187-205.
- [218] Ebner C., Sung C. C. Vacancies and diffusion in solid hydrogen // *Phys. Rev. A.* – 1972. - Vol. 5, № 6. - P. 2625-2629.

- [219] Фролов А. В. ЭПР спектроскопия атомов Н и N в твердых растворах *орто-пара* H₂ - диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. - Долгопрудный, 1991.
- [220] Zhou D., Rall M., Brison J. P., Sullivan N. S. NMR studies of vacancy motion in solid hydrogen // Phys. Rev. B. – 1990. - Vol. 42, № 4. - P. 1929-1939.
- [221] Исковских А. С., Катунин А. Я., Лукашевич И. И., Скляревский В. В., Шевцов В. А. Аномальная температурная зависимость ширины линии ЭПР атомов водорода в кристалле твердого молекулярного водорода // Письма в ЖЭТФ. – 1985. - Т. 42, № 1. - С. 26-29.
- [222] Shevtsov V., Scherbakov A., Malmi P., Ylinen E., Punkkinen M. Ortho-para conversion in solid hydrogen catalyzed by molecular oxygen impurities // J. Low Temp. Phys. – 1996. - Vol. 104, № 3-4. - P. 211-235.
- [223] Shevtsov V., Malmi P., Ylinen E., Punkkinen M. High-temperature limit for the O₂-catalyzed ortho-para conversion rate in solid hydrogen // J. Low Temp. Phys. – 1999. - Vol. 114, № 5-6. - P. 431-444.
- [224] Shevtsov V., Malmi P., Ylinen E., Punkkinen M. Ortho-para conversion in solid hydrogen catalyzed by O₂ impurities // Phys. B. – 2000. - Vol. 284-288, Part 1. - P. 385-386.
- [225] Abouaf-Marguin L., Vasserot A.-M. Nuclear spin conversion of O₂ doped normal H₂ at 4,2 K: An empirical law to determine the *ortho*-H₂ concentration by infrared absorption spectroscopy // Chem. Phys. Lett. – 2008. - Vol. 460, № 1-3. - P. 82-85.
- [226] Raston P. L., Kettwich S. C., Anderson D. T. Infrared studies of *ortho-para* conversion at Cl-atom and H-atom impurity centers in cryogenic solid hydrogen // ФХТ. – 2010. - Т. 36, № 5. - С. 495-503.
- [227] Andersson L. O. EPR investigation of the methyl radical, the hydrogen atom and carbon oxide radicals in Maxixe-type beryl // Phys. Chem. Minerals. – 2008. - Vol. 35, № 9. - P. 505- 520.
- [228] Mathew G., Karanth R. V., Rao T. K. G., Deshpande R. S. Colouration in natural beryls: A spectroscopic investigation // J. Geol. Soc. India. – 2000. - Vol. 56. - P. 285-303.
- [229] Edgar A., Vance E. R. Electron paramagnetic resonance, optical absorption, and magnetic circular dichroism studies of the CO₃⁻ molecular-ion in irradiated natural beryl // Phys. Chem. Minerals. – 1977. - Vol. 1, № 2. - P. 176-178.
- [230] Turkevich J., Fujita Y. Methyl radicals: preparation and stabilization // Science. – 1966. - Vol. 152, № 3. - P.1619-1621.
- [231] Danilczuk M., Pogocki D., Lund A., Michalik J. EPR and DFT study on the stabilization of radiation-generated methyl radicals in dehydrated Na-A zeolite // J. Phys. Chem. B. – 2006. - Vol. 110, № 48. - P. 24492- 24497.

- [232] Buscarino G., Agnello S., Gelardi F. M., Boscaino R. Properties of methyl radical trapped in amorphous SiO₂ and in natural SiO₂-clathrate melanophlogite // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2013. - Vol. 361, February 1. - P. 9-12.
- [233] Buscarino G., Alessi A., Agnello S., Boizot B., Gelardi F. M., Boscaino R. Isolation of the CH₃• rotor in a thermally stable inert matrix: first characterization of the gradual transition from classical to quantum behaviour at low temperatures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. - Vol. 16, № 26. - P. 13360-13366.
- [234] McConnell H. M. Free rotation in solids at 4.2 K // *J. Chem. Phys.* – 1958. - Vol. 29, № 6. - P. 1422.
- [235] Freed J. H. Quantum effects of methyl-group rotations in magnetic resonance: ESR splittings and linewidths // *J. Chem. Phys.* – 1965. - Vol. 43, №5. - P. 1710-1720.
- [236] Lee J. Y., Rogers M. T. Tunneling rotation of the methyl radical in solids // *J. Chem. Phys.* – 1976. - Vol. 65, № 2. - P. 580-581.
- [237] 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. A*. – 1999. - Vol. 103, № 25. - P. 4823-4829.
- [238] Morehouse R. L., Christiansen J. J., Gordy W. ESR of free radicals trapped in inert matrices at low temperature: CH₃, SiH₃, GeH₃, and SnH₃ // *J. Chem. Phys.* – 1966. - Vol. 45, № 5. - P. 1751-1758.
- [239] Kubota S., Iwaizumi M., Ikegami Y., Shimokoshi K. Anisotropic hyperfine interaction in the electron spin resonance spectrum of the methyl radical trapped in CH₃COONa•3D₂O crystal at low temperatures // *J. Chem. Phys.* – 1979. - Vol. 71, №12. - P. 4771-4776.
- [240] Misochko E. Ya., Benderskii V. A., Goldschleger A. U., Akimov A. V., Benderskii A. V., Wight C. A. Reactions of translationally excited and thermal fluorine atoms with CH₄ and CD₄ molecules in solid argon // *J. Chem. Phys.* – 1997. – Vol. 106, № 8. - P. 3146- 3156.
- [241] McKenzie I., Brodovitch J.-C., Ghandi K., McCollum B. M., Percival P. W. Hyperfine coupling in methyl radical isotopomers // *J. Phys. Chem. A*. – 2007. - Vol. 111, № 42. - P. 10625 – 10624.
- [242] Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей - М.: Ин. лит., 1961. 929 с.
- [243] Blush J. A., Chen P., Wiedmann R. T., White M.G. Rotationally resolved threshold photoelectron spectrum of the methyl radical // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98, № 4. - P. 3557 – 3559.
- [244] Kiljunen T., Popov E., Kunttu H., Eloranta J. Rotation of methyl radicals in a solid krypton matrix // *J. Chem. Phys.* – 2009. - Vol. 130, № 16. - P. 164504.
- [245] Hüller A., Prager M., Press W., Seydel T. Phase III of solid methane: the orientational potential and rotational tunneling // *J. Chem. Phys.* – 2008. - Vol. 128, № 3. – P. 034503.

- [246] Бротиковский О. И., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Квантовые эффекты анизотропного вращения в ЭПР метильного радикала // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1972. - Т. 8, № 6. - С. 792-800.
- [247] Cirelli G., Russu A., Wolf R., Rudin M., Schweiger A., Gunthard Hs. H. Detection of ENDOR spectra of paramagnetic species isolated in solid argon // Chem. Phys. Lett. – 1982. - Vol. 92, № 3. - P. 223- 224.
- [248] McKinley A. J., Michl J. EPR-ENDOR spectroscopy of matrix-isolated ammonia (1+) and methyl radicals // J. Phys. Chem. – 1991. - Vol. 95, №7. - P. 2674- 2679.
- [249] Kiljunen T., Popov E., Kunttu H., Eloranta J. Rotation of methyl radicals in molecular solids // J. Phys. Chem. A. – 2010. - Vol. 114, № 14. - P. 4770-4775.
- [250] Kasai P. H., McLeod D. Jr. Electron spin resonance study of pyrolysis and photolysis of 2-iodoacetic acid and 2-iodoacetamide // J. Am. Chem. Soc. – 1972. - Vol. 94, № 23. - P. 7975-7981.
- [251] Rogers M. T., Kispert L. D. Methyl radical in irradiated single crystals of sodium acetate trihydrate // J. Chem. Phys. – 1967. – Vol. 46, № 1. - P. 221- 223.
- [252] Janecka J., Vyas H. M., Fujimoto M. ESR spectra of methyl radicals in γ -irradiated crystals of sodium acetate 3D₂O // J. Chem. Phys. – 1971. - Vol. 54, № 7. - P. 3229-3230.
- [253] Noble G. A., Serway R. A., O'Donnell A., Freeman E. S. Stability of methyl radicals trapped in zeolite matrix // J. Phys. Chem. – 1967. - Vol. 71, № 13. - P. 4326- 4329.
- [254] Парийский Г. Б., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Спектр ЭПР метильных радикалов, адсорбированных на поверхности силикагеля // Журнал структурной химии. – 1963. - Т. 4, № 3. - С. 364- 367.
- [255] Gardner C. L., Casey E. J. Tumbling of methyl radicals adsorbed on a silica gel surface studied by electron spin resonance // Can. J. Chem. – 1968. - Vol. 46, № 2. - P. 207- 210.
- [256] Shiga T., Lund A. g factor and hyperfine coupling anisotropy in the electron spin resonance spectra of methyl-, ethyl-, and allyl-type radicals adsorbed on silica gel // J. Phys. Chem. – 1973. - Vol. 77, № 4. - P. 453- 455.
- [257] Garbutt G. B., Gesser H. D., Fujimoto M. Temperature dependences of the hyperfine interactions, linewidths, and line asymmetries in methyl radicals stabilized on porous glass surfaces // J. Chem. Phys. – 1968. - Vol. 48, № 10. - P. 4605- 4614.
- [258] Garbutt G. B., Gesser H. D. Electron spin resonance studies of methyl radicals stabilized on porous VYCOR glass: various surface interactions, second-order splitting, and a linewidth temperature study // Can. J. Chem. – 1970. - Vol. 48, № 17. - P. 2685- 2694.
- [259] Friebele E. J., Griscom D. L., Rau K. Observation of the methyl radical CH₃^{*} in irradiated high-purity synthetic fused silica // J. Non-Cryst Solids. – 1983. - Vol. 57, № 1. - P. 167- 175.

- [260] Raghunathan P., Shimokoshi K. On the anisotropic electron spin resonance spectroscopic parameters and motional states of matrix-isolated silyl (SiH_3) radical at low temperatures // *Spectrochim. Acta.* – 1980. - Vol. 36A, № 3. – P. 285-290.
- [261] Schreckenbach G., Ziegler T. Calculation of the g -tensor of electron paramagnetic resonance spectroscopy using gauge-including atomic orbitals and density function theory // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. - Vol. 101, № 8. - P. 3388-3399.
- [262] Vahtras O., Engström M., Schimmelpfennig B. Electronic g -tensors obtained with the mean-field spin-orbit Hamiltonian // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. - Vol. 351, № 5-6. - P. 424-430.
- [263] Manz J. Rotating molecules trapped in pseudorotating cages // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. - Vol. 102, № 6. - P. 1801-1806.
- [264] Momose T., Hoshina H., Fushitani M., Katsuki H. High-resolution spectroscopy and the analysis of ro-vibrational transitions of molecules in solid parahydrogen // *Vib. Spectrosc.* – 2004. - Vol. 34, № 1. - P. 95-108.
- [265] Abouaf-Marguin L., Dubost H. Infrared spectra of NH_3 trapped in neon matrix. Evidence for rotation and inversion // *Chem. Phys. Lett.* – 1972. - Vol. 15, № 3. - P. 445-449.
- [266] Wu Y.-J., Chen H.-F., Chuang S.-J., Huang T.-P. Ultraviolet and infrared spectra of electron-bombarded solid nitrogen and methane diluted in solid nitrogen // *Astrophys. J.* – 2013. - Vol. 768, № 1. - P. 83.
- [267] Milligan D. E., Jacox M. E. Infrared and ultraviolet spectroscopic study of the products of the vacuum ultraviolet photolysis of methane in Ar and N_2 matrices. The infrared spectrum of the free radical CH_3 // *J. Chem. Phys.* – 1967. - Vol. 47, № 12. - P. 5146-5156.
- [268] Hodyss R., Howard H.R., Johnson P.V., Goguen J.D., Kanik I. Formation of radical species in photolyzed $\text{CH}_4:\text{N}_2$ ices // *Icarus.* – 2011. - Vol. 214, № 2. - P. 748-753.
- [269] Wu Y.-J., Wu C. Y. R., Chou S.-L., Lin M.-Y., Lu H.-C., Lo J.-I., Cheng B.-M. Spectra and photolysis of pure nitrogen and methane dispersed in solid nitrogen with vacuum-ultraviolet light // *Astrophys. J.* – 2012. - Vol. 746, № 2. - P. 175.
- [270] Lo J.-I., Chou S.-L., Peng Y.-C., Lin M.-Y., Lu H.-C., Cheng B.-M. Formation of N_3 , CH_3 , HCN, and HNC from the far-UV photolysis of CH_4 in nitrogen ice // *Astrophys. J., Suppl. Ser.* – 2015. - Vol. 221, №1. - P. 20.
- [271] Hoshina H. Spectroscopy and dynamics of small molecules in solid parahydrogen - Doctoral Thesis, Kyoto University, Kyoto, 2003.
- [272] Van S. P., Birrell G. B., Griffith O. H. Rapid anisotropic motion of spin labels. Models for motion averaging of the ESR parameters // *J. Magn. Reson.* – 1974. - Vol. 15, № 3. - P. 444-459.
- [273] Chernova D. A., Vorobiev A. K. Molecular mobility of nitroxide spin probes in glassy polymers. Quasi-libration model // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* – 2009. - Vol. 47, № 1. – P. 107-120.

- [274] Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M. ENDOR studies of methyl radicals in irradiated single crystals of $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *J. Chem. Phys.* – 1976. - Vol. 64, № 5. - P. 2020-2026.
- [275] Михейкин И. Д., Жидомиров Г. М. Усреднение спектров магнитного резонанса в случае квантового финитного движения с большой амплитудой // *Теор. эксп. хим.* – 1976. - Т. 12, № 2. - С. 245-247.
- [276] Lee J.Y., Box H.C. ESR and ENDOR studies of DL-serine irradiated at 4.2 K // *J. Chem. Phys.* – 1973. - Vol. 59, № 5. - P. 2509-2512.
- [277] Pontoppidan K. M. Spatial mapping of ices in the Ophiuchus-F core. A direct measurement of CO depletion and the formation of CO_2 // *Astron. Astrophys.* – 2006. - Vol. 453, № 3. - P. L47-L50.
- [278] Shiotani M., Komaguchi K. Deuterium labeling studies and quantum effects of radicals in solids, EPR free radicals in solids I, *Progress in theoretical chemistry and physics*, Lund A., Shiotani M. (Eds.), Dordrecht: Springer Science + Business Media Ch. 4, 2013 - P. 171-221.
- [279] Seakins P. W., Robertson S. H., Pilling M. J., Wardlaw D. M., Nesbitt F. L., Thorn R. P., Payne W. A., Stief L. J. Temperature and isotope dependence of the reaction of methyl radicals with deuterium atoms // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. - Vol. 101, № 51. - P. 9974-9987.
- [280] Miyazaki T., Yamamoto K., Arai J. Effect of rotational states ($J = 0, 1$) of matrix H_2 molecules on ESR spectra of radicals at 4.2 K // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. - Vol. 219, № 5-6. – P. 405-408.
- [281] Bossa J.-B., Paardekooper D. M., Isokoski K., Linnartz H. Methane ice photochemistry and kinetic study using laser desorption time-of-flight mass spectrometry at 20 K // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. - Vol. 17, № 26. - P. 17346-17354.
- [282] Herbst E. Chemistry of star-forming regions // *J. Phys. Chem. A.* – 2005.- Vol. 109, № 18. - P. 4017-4029.
- [283] Garrod R. T., Weaver S. L. W., Herbst E. Complex chemistry in star-forming regions: an expanded gas-grain warm-up chemical model // *Astrophys. J.* – 2008. - Vol. 682, № 1. - P. 283-302.
- [284] Herbst E., Green S., Thaddeus P., Klemperer W. Indirect observation of unobservable interstellar molecules // *Astrophys. J.* – 1977. - Vol. 215. - P. 503-510.
- [285] Charnley S. B., Kress M. E., Tielens A. G. G. M. Interstellar alcohols // *Astrophys. J.* 1995. - Vol. 448. - P. 232-239.
- [286] Jheeta S., Domaracka A., Ptasińska S., Sivaraman B., Mason N. J. The irradiation of pure CH_3OH and 1:1 mixture of $\text{NH}_3\text{:CH}_3\text{OH}$ ices at 30 K using low energy electrons // *Chem. Phys. Lett.* – 2013. - Vol. 556, January 29. - P. 359-364.
- [287] Maret S., Ceccarelli C., Tielens A. G. G. M., Caux E., Lefloch B., Faure A., Castets A., Flower D. R. CH_3OH abundance in low mass protostars // *Astron. Astrophys.* – 2005. - Vol. 442, № 2. - P. 527-538.

- [288] Pirim C., Krim L. A neon-matrix isolation study of the reaction of non-energetic H-atoms with CO molecules at 3 K // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. - Vol. 13, № 43. - P. 19454-19459.
- [289] Ewing G. E., Thompson W. E., Pimentel G. C. Infrared detection of the formyl radical HCO // *J. Chem. Phys.* – 1960. - Vol. 32, № 3. - P. 927-932.
- [290] Milligan D. E., Jacox M. E. Infrared spectrum of HCO // *J. Chem. Phys.* – 1964. - Vol. 41, № 10. - P. 3032-3036.
- [291] Milligan D. E., Jacox M. E. Infrared spectroscopic evidence for the species HO₂ // *J. Chem. Phys.* – 1963. - Vol. 38, № 11. - P. 2627-2631.
- [292] Milligan D. E., Jacox M. E. Matrix-isolation study of the infrared and ultraviolet spectra of the free radical HCO. The hydrocarbon flame bands // *J. Chem. Phys.* – 1969. - Vol. 51, № 1. - P. 277-288.
- [293] van Ijzendoorn L. J., Allamandola L. J., Baas F., Greenberg J. M. Visible spectroscopy of matrix isolated HCO: The $^2A''(I) \leftarrow X^2A'$ transition // *J. Chem. Phys.* – 1983. - Vol. 78, № 12. - P. 7019-7028.
- [294] Milligan D. E., Jacox M. E. Infrared spectroscopic evidence for the stabilization of HAr_n⁺ in solid argon at 14 K // *J. Mol. Spectrosc.* – 1973. - Vol. 46, №3. – P. 460-469.
- [295] Wight C. A., Bruce S. A., Andrews L. On microwave discharge sources of new chemical species for matrix-isolation spectroscopy and the identification of charged species // *J. Chem. Phys.* – 1976. - Vol. 65, №4. - P. 1244-1249.
- [296] Kunttu H. M., Seetula J. A. Photogeneration of ionic species in Ar, Kr and Xe matrices doped with HCl, HBr and HI // *Chem. Phys.* – 1994. - Vol. 189, № 2. - P. 273-292.
- [297] Adrian F. J., Kim B. F., Bohandy J. Matrix isolation spectroscopy in methane. Isotopic ESR spectrum of HC¹⁷O // *J. Chem. Phys.* – 1985. - Vol. 82, № 4. – P. 1804-1809.
- [298] Adrian F. J., Cochran E. L., Bowers V. A. ESR spectrum and structure of the formyl radical // *J. Chem. Phys.* – 1962. - Vol. 36, № 6. - P. 1661-1672.
- [299] Cochran E. L., Adrian F. J., Bowers V. A. ¹³C hyperfine splittings in the electron spin resonance spectra of HCO and FCO // *J. Chem. Phys.* – 1966. - Vol. 44, № 12. - P. 4626-4629.
- [300] Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M. Reactions of thermal hydrogen atoms at cryogenic temperature below 77 K as studied by ESR. Isotope effect in hydrogen abstraction from ethane in xenon matrices // *J. Phys. Chem.* – 1980. - Vol. 84, № 19. - P. 2374-2381.
- [301] Maier G., Lautz C. Laser irradiation of monomeric acetylene and the T-shaped acetylene dimer in xenon and argon matrices // *Eur. J. Org. Chem.* – 1998, № 5. - P. 769-776.
- [302] Sullivan P. J., Koski W. S. An electron spin resonance study of the relative stabilities of free radicals trapped in irradiated methanol at 77 K // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. - Vol. 85, № 4. - P. 384-387.
- [303] Woon D. E. An *ab initio* benchmark study of the H + CO → HCO reaction // *J. Chem. Phys.* – 1996. - Vol. 105, № 22. - P. 9921 – 9926.

- [304] 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. - Vol. 569, № 1. - P. 541-548.
- [305] Goumans T. P. M., Wander A., Catlow C. R. A., Brown W. A. Silica grain catalysis of methanol formation // *J. Mon. Not. R. Astron. Soc.* – 2007. - Vol. 382, № 4. - P. 1829-1832.
- [306] Goumans T. P. M., Catlow C. R. A., Brown W. A. Hydrogenation of CO on silica surface: An embedded cluster approach // *J. Chem. Phys.* – 2008. - Vol. 128, № 13. - P. 134709.
- [307] Petraco N. D. K., Allen W. D., Schaefer H. F. Fragmentation path for hydrogen atom dissociation from methoxy radical // *J. Chem. Phys.* – 2002. - Vol. 119, № 23. - P. 10229-10237.
- [308] Wang H. Y., Eyre J. A., Dorfman L. M. Activation energy for the gas-phase reaction of hydrogen atoms with carbon monoxide // *J. Chem. Phys.* – 1973. - Vol. 59, № 9. - P. 5199-5200.
- [309] Hiraoka K., Ohashi N., Kihara Y., Yamamoto K., Sato T., Yamashita A. Formation of formaldehyde and methanol from the reactions of H atoms with solid CO at 10-20 K // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. - Vol. 229, № 4-5. - P. 408-414.
- [310] Hiraoka K., Miyagoshi T., Takayama T., Yamamoto K., Kihara Y. Gas-grain processes for the formation of CH₄ and H₂O: Reactions of H atoms with C, O, and CO in the solid phase at 12 K // *Astrophys. J.* – 1998. - Vol. 498, № 2. - P. 710-715.
- [311] Hiraoka K., Sato T., Sato S., Sogoshi N., Yokoyama T., Takashima H., Kitagawa S. Formation of formaldehyde by the tunneling reaction of H with solid CO at 10 K revised // *Astrophys. J.* – 2002. - Vol. 577, № 1. - P. 265-270.
- [312] Watanabe N., Kouchi A. Efficient formation of formaldehyde and methanol by addition of hydrogen atoms to CO in H₂O-CO ice at 10 K // *Astrophys. J.* – 2002. - Vol. 571, № 2. - P. L173-L176.
- [313] Watanabe N., Nagaoka A., Shiraki T., Kouchi A. Hydrogenation of CO on pure solid CO and CO-H₂O mixed ices // *Astrophys. J.* – 2004. - Vol. 616, № 1. - P. 638-642.
- [314] Hidaka H., Watanabe N., Shiraki T., Nagaoka A., Kouchi A. Conversion of H₂CO to CH₃OH by reactions of cold atomic hydrogen on ice surfaces below 20 K // *Astrophys. J.* – 2004. - Vol. 614, № 2. - P. 1124-1131.
- [315] Nagaoka A., Watanabe N., Kouchi A. H-D substitution in interstellar solid methanol: a key route for D enrichment // *Astrophys. J.* – 2005. - Vol. 624, № 1. - P. L29-L32.
- [316] Pirim C., Krim L. An FTIR study on the catalytic effect of water molecules on the reaction of CO successive hydrogenation at 3 K // *Chem. Phys.* – 2011. - Vol. 380, № 1-3. - P. 67-76.
- [317] Pirim C., Krim L. Hydrogenation of CO on interstellar dust: what is the role of water molecules? // *RSC Adv.* – 2014. - V. 4, № 30. - P. 15419-15427.

- [318] Krasnokutski S. A., Goulart M., Gordon E. B., Ritsch A., Jäger C., Rastogi M., Salvenmoser W., Henning Th., Scheier P. Low-temperature condensation of carbon // *Astrophys. J.* – 2017. - Vol. 847, № 2. - P. 89.
- [318] Kalvans J. Ice chemistry in starless molecular cores // *Astrophys. J.* – 2015. - Vol. 806, № 2. - P. 196-1 – 196-27.
- [319] Manion J.A., Huie R.E., Levin R.D., Burgess D.R. Jr., Orkin V.L., Tsang W., McGivern W.S., Hudgens J.W., Knyazev V.D., Atkinson D.B., Chai E., Tereza A.M., Lin C.-Y., Allison T.C., Mallard W.G., Westley F., Herron J.T., Hampson R.F., Frizzell D.H. // NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data version 2013.03, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320, 2013, <http://kinetics.nist.gov/>.
- [320] Tsegaw Y. A., Sander W., Kaiser R. I. Electron paramagnetic resonance spectroscopy study on nonequilibrium reaction pathways in the photolysis of solid nitromethane (CH_3NO_2) and D3-nitromethane (CD_3NO_2) // *J. Phys. Chem. A.* – 2016. - Vol. 120, № 9. - P. 1577-1587.
- [321] Linnartz H., Ioppolo S., Fedoseev G. Atom addition reactions in interstellar ice analogues // *Int. Rev. Phys. Chem.* – 2015. - Vol. 34, № 2. - P. 205-237.
- [322] Gibb E. L., Whittet D. C. B., Boogert A. C. A., Tielens A. G. G. M. Interstellar ice: the infrared space observatory legacy // *Astrophys. J.* – 2004. - V. 151, № 1. - P. 35-73.
- [323] Oberg K. I., Boogert A. C. A., Pontoppidan K. M., van Broek S., van Dishoeck E. F., Bottinelli S., Blake G. A., Evans II N. J. The Spitzer ice legacy: ice evolution from cores to protostars // *Astrophys. J.* – 2011. - Vol. 740, № 2. - P. 109-1 – 109-16.
- [324] Bennett C. J., Jamieson C. S., Osamura Y., Kaiser R. I. Laboratory studies on the irradiation of methane in interstellar, cometary, and solar system ices // *Astrophys. J.* – 2006. - Vol. 653, № 1. - P. 792-811.
- [325] Gerakines P. A., Schutte W. A., Ehrenfreund P. Ultraviolet processing ice analogs. I. Pure ices // *Astron. Astrophys.* – 1996. - Vol. 312, August. - P. 289-305.
- [326] Lo J.-I., Lin M.-Y., Peng Y. C., Chou S. L., Lu H. C., Cheng B. M., Ogilvie J. F. Far-ultraviolet photolysis of solid methane // *J. Mon. Not. R. Astron. Soc.* – 2015. - Vol. 451, № 1. - P. 159-166.
- [327] Paardekoooper D. M., Bossa J.-B., Isokoski K., Linnartz H. Laser desorption time-of-flight mass spectrometry of ultraviolet photo-processed ices // *Rev. Sci. Instrum.* – 2014. - Vol. 85, № 10. - P. 104501-1 – 104501-10.
- [328] Baratta G. A., Leto G., Palumbo M. E. A comparison of ion irradiation and UV photolysis of CH_4 and CH_3OH // *Astron. Astrophys.* – 2002. - Vol. 384, № 1. - P. 343-349.
- [329] Hiraoka K., Yamamoto K., Kihara Y., Takayama T., Sato T. Reaction of H atoms with solid C_2H_4 and C_2H_6 at 13 K // *Astrophys. J.* – 1999. - Vol. 514, № 1. - P. 524-528.

- [330] Hiraoka K., Takayama T., Euchii A., Handa H., Sato T. Study of the reactions of H and D atoms with solid C_2H_2 , C_2H_4 , and C_2H_6 at cryogenic temperatures // *Astrophys. J.* – 2000. - Vol. 532, № 2. - P. 1029-1037.
- [331] Jones B. M., Kaiser R. I. Application of reflectron time-of-flight mass spectroscopy in the analysis of astrophysically relevant ices exposed to ionization radiation: methane (CH_4) and D4-methane (CD_4) as a case study // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. - Vol. 4, № 11. - P. 1965-1971.
- [332] de Barros A. L. F., Bordalo V., Duarte E. S., da Silveira E. F., Domaracka A., Rothard H., Boduch P. Cosmic ray impact on astrophysical ices: laboratory studies on heavy ion irradiation of methane // *Astron. Astrophys.* – 2011. - Vol. 531, July. - P. A160.
- [333] Kaiser R. I., Roessler K. Theoretical and laboratory studies on the interaction of cosmic-ray particles with interstellar ices. III. Suprathermal chemistry-induced formation of hydrocarbon molecules in solid methane (CH_4), ethylene (C_2H_4), and acetylene (C_2H_2) // *Astrophys. J.* – 1998. - Vol. 503, № 2. - P. 959-975.
- [334] Megia C. F., de Barros A. L. F., Bordalo V., da Silveira E. F., Boduch P., Domaracka A., Rothard H. Cosmic ray-ice interaction studied by radiolysis of 15 K methane ice with MeV O, Fe and Zn ions // *J. Mon. Not. R. Astron. Soc.* – 2013. - Vol. 433, № 3. - P. 2368-2379.
- [335] Cochran E. L., Adrian F. J., Bowers V. A. Electron spin resonance study of elementary reactions of fluorine atoms // *J. Phys. Chem.* – 1970. - Vol. 74, № 10. - P. 2083-2090.
- [336] Toyoda H., Kojima H., Sugai H. Mass spectroscopic investigation of the CH_3 radicals in a methane rf discharge // *Appl. Phys. Lett.* – 1989. - Vol. 54, № 16. - P. 1507-1509.
- [337] Kojima H., Toyoda H., Sugai H. Observation of CH_2 radical and comparison with CH_3 radical in rf methane discharge // *Appl. Phys. Lett.* – 1989. - Vol. 55, № 13. - P. 1292-1294.
- [338] Mozetic M., Vesel A., Alegre D., Tabares F. L. Destruction of methane in low-pressure, electrodeless radio frequency plasma on quartz walls // *J. Appl. Phys.* – 2011. - Vol. 110, № 5. - P. 053302.
- [339] Sugai H., Kojima H., Ishida A., Toyoda H. Spatial distribution of CH_3 and CH_2 radicals in a methane rf discharge // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. - Vol. 56, № 26. - P. 2616-2618.
- [340] Sugai H., Toyoda H. Appearance mass-spectrometry of neutral radicals in radio-frequency plasmas // *J. Vac. Technol.* – 1992. - Vol. 10, № 4. - P. 1193-1200.
- [341] Dagel D. J., Mallouris C. M., Doyle J. R. Radical and film growth kinetics in methane radio-frequency glow discharge // *J. Appl. Phys.* – 1996. - Vol. 79, № 11. - P. 8735-8747.
- [342] Serdyuchenko A. The chemical composition of rf discharges in methane: diagnostics and analysis // PhD dissertation, Department of Physics and Astronomy of Bochum Ruhr University, Bochum 2006, 113 pages.
- [343] Schwaederle L., Brault P., Rond C., Gisquel A. Molecular dynamics calculations of CH_3 sticking coefficient onto diamond surfaces // *Plasma Processes Polym.* – 2015. - Vol. 12, № 8. - P. 764-770.

- [344] Jacob W. Redeposition of hydrocarbon layers in fusion devices // *J. Nucl. Mater.* – 2005. - Vol. 337-339, March 1. - P. 839-846.
- [345] Perrin J., Shiratani M., Kae-Nune P., Videlot H., Jolly J., Guillon J. Surface reaction probabilities and kinetics of H, SiH₃, Si₂H₅, CH₃, and C₂H₅ during deposition of α -Si:H and α -C:H from H₂, SiH₄, and CH₄ discharges // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1998. - Vol. 16, № 1. - P. 278-289.
- [346] Ganguly B. N., Parish J. W. Absolute H atom density measurement in pure methane pulsed discharge // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. - Vol. 84, № 24. - P. 4953-4955.
- [347] Adrian F. J., Bohandy J., Kim B. F. Reactions of thermal hydrogen atoms in ethane and propane at 10 K: Secondary site selectivity in hydrogen abstraction from propane // *J. Chem. Phys.* – 1994. - Vol. 100, № 11. - P. 8010 – 8013.
- [348] Gans B., Boye-Peronne S., Broquier M., Delsaut M., Douin S., Fellows C. E., Halvick P., Loison J. C., Lucchese R. R., Gauyacq D. Photolysis of methane revisited at 121.6 nm and at 118.2 nm: quantum yields of the primary products, measured by mass spectrometry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. - Vol. 13, № 18. - P. 8140-8152.
- [349] Lin M.-Y., Lo J.-I., Lu H.-C., Chou S.-L., Peng Y.-C., Cheng B.-M., Ogilvie J. F. Vacuum-ultraviolet photolysis of methane at 3 K: Synthesis of carbon clusters up to C₂₀ // *J. Phys. Chem.* – 2014. - Vol. 118, № 19. - P. 3438-3449.
- [350] Smoluchowski R. Rate of H₂ formation on amorphous grains // *Astrophys. Space Science.* – 1981. - Vol. 75, № 2. - P. 353-363.
- [351] Lacy J. H., Carr J. S., Evans II N. J., Baas F., Achtermann J. M., Arens J. F. Discovery of interstellar methane: observations of gaseous and solid CH₄ absorption toward young stars in molecular clouds // *Astrophys. J.* – 1991. - Vol. 376, August 1. - P. 556-560.
- [352] DiSanti M. A., Bonev B. P., Villanueva G. L., Mumma M. J. Highly depleted ethane and mildly depleted methanol in Comet 21P/Giacobini-Zinner: Application of a new empirical ν_2 -band model for CH₃OH near 50 K // *Astrophys. J.* – 2013. - Vol. 763, № 1. - P. 763-1 – 763-19.
- [353] Magee-Sauer K. M., Mumma M. J., DiSanti M. A., Russo N. D., Gibb E. L., Bonev B. P., Villanueva G. L. The organic composition of Comet C/2001 A2 (LINEAR): I. Evidence for an unusual organic chemistry // *Icarus.* – 2008. - Vol. 194, № 1. - P. 347-356.
- [354] Villanueva G. L., Mumma M. J., DiSanti M. A., Bonev B. P., Gibb E. L., Magee-Sauer, Blake G. A., Salyk C. The molecular composition of Comet C/2007 W1 (Boattini): Evidence of a peculiar outgassing and a rich chemistry // *Icarus.* – 2011. - Vol. 216, № 1. - P. 227-240.
- [355] Crovisier J. Recent results and future prospects for the spectroscopy of comets // *Mol. Phys.* – 2006. - Vol. 104, № 16-17. - P. 2737-2751.

- [356] Shiga T., Yamaoka H., Lund A. Conformation and mobility of radicals in heterogeneous systems ESR spectra at 4 K of methyl, ethyl, *n*-propyl and allyl radicals adsorbed on silica gel // Z. Naturforsch. – 1974. - Vol. 29, № 4. - P. 653-659.
- [357] Kubota S., Iwaizumi M., Isobe T. ESR studies of methyl radicals stabilized on silica-gel surfaces // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1971. - Vol. 44, № 4.- P. 2684-2688.
- [358] Вертц Дж, Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР - Москва: Мир, 1975, 548 с.
- [359] Press W. Single-Particle Rotations in Molecular Crystals. Springer Tracts in Modern Physics, volume 92 // Springer-Verlag: Berlin Heidelberg GmbH. – 1981. – 129 pages.
- [360] Dagdigian P. J., Alexander M. H. Theoretical investigation of rotationally inelastic collisions of the methyl radical with helium // J. Chem. Phys. – 2011. - Vol. 135, № 6. P. 064306.
- [361] Hubbard P. S. Theory of nuclear magnetic relaxation by spin-rotational interactions in liquids // Phys. Rev. – 1963. - Vol. 131, № 3. - 1155-1165.
- [362] Atherton N. M. Electron spin resonance. Theory and application - John Wiley and Sons: New York, 1973.
- [363] NIST Chemistry WebBook // webbook.nist.gov.
- [364] Yamada C., Hirota E., Kawaguchi K. Diode laser study of the ν_2 band of the methyl radical // J. Chem. Phys. – 1981. - Vol. 75, № 11. - P. 5256-5264.
- [365] Adsorption and phase behaviour in nanochannels and nanotubes / L. Dunne, G. Manos (eds.) - Springer Science + Business Media, Springer Netherlands, 2010 - 295 pages.
- [366] Geiger C. A. Dachs E., Nagashima M. Heat capacity and entropy of melanophlogite: molecule-containing porosils in nature // Am. Mineral. – 2008. - Vol. 93, № 7. - P. 1179–1182.
- [367] Schutte W.A. The low temperature crystallization effect reevaluated // Astron. Astrophys. – 2002. - Vol. 386, № 3. - P. 1103-1105.
- [368] Гордон Е. Б., Карабулин А. В., Матюшенко В. И., Сизов В. Д., Ходос И. И. Строение металлических нанопроволок и нанокластеров, образующихся в сверхтекучем гелии // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 139, № 6. – С 1209-1220.
- [369] Caruana D. J., Holt K. B. Astroelectrochemistry: the role of redox reactions in cosmic dust chemistry // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. - Vol. 12, № 13. - P. 3072-3079.
- [370] Marrocchi Y., Razafitianamaharavo A., Michot L. J., Marty B. Low-pressure adsorption of Ar, Kr, and Xe on carbonaceous materials (kerogen and carbon blacks), ferrihydrite, and montmorillonite: Implications for the trapping of noble gases onto meteoritic matter // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2005. - Vol. 69, № 9. - P. 2419–2430.
- [371] Davidson N., Larsh A. E., Jr. Conductivity pulses in liquid argon // Phys. Rev. – 1948. - Vol. 74, № 2. - P. 220-220.

- [372] Hutchinson G.W. Ionization in liquid and solid argon // *Nature*. – 1948. - Vol. 162. - P. 610-611.
- [373] Gullikson E. Hot-electron diffusion lengths in the rare-gas solids // *Phys. Rev. B*. – 1988. - Vol. 37, № 13. - P. 7904-7906.
- [374] Tobiska W.K., Woods T., Eparvier F. The SOLAR2000 empirical solar irradiance model and forecast tool // *J. Atm. Solar-Terrestrial Phys.* – 2000. - Vol. 62, № 14. - P. 1233-1250.
- [375] BenMoussa A., Soltani A., Haenen K., Kroth U., Mortet V., Barkad H.A., Bolsee D., Hermans C., Richter M., De Jaeger J.C. New developments of diamond photodetector for VUV solar observations // *Semicond. Sci. Technol.* – 2008. - Vol. 23, № 3. - P. 0350261–0350267.
- [376] Афанасьев И. М., Зоткин И. А. Сравнение характеристик «солнечно-слепых» приемников ионизирующего излучения // *Оптический журнал*. – 2005. - Т. 72, № 8. - С. 68-70.
- [377] Stockman Y., BenMoussa A., Dammasch I., Defise J.-M., Dominique M., Halain J.-P., Hochedez J.-F., Koller S., Schmutz W., Schühled U. In-flight performance of the solar UV radiometer LYRA/PROBA-2 // *International Conference on Space Optics ICSO 2010, Rhodes, Greece, 4 - 8 October 2010*; <http://hdl.handle.net/2268/95999>.
- [378] Забродский В. В., Белик В. П., Аруев П. Н., Бер Б. Я., Бобашев С. В., Петренко М. В., Суханов В. Л. Исследование стабильности кремниевых фотодиодов в вакуумном ультрафиолете // *Письма в ЖТФ*. – 2012. - Т. 38, №17, С. 69-77.
- [379] Sorokin A. A., Bobashev S. V., Feldhaus J., Gerth Ch., Gottwald A., Hahn U., Kroth U., Richter M., Shmaenok L. A., Steeg B., Tiedtke K., Treusch R. Gas-monitor detector for intense and pulsed VUV/EUV free-electron laser radiation // *AIP Conference Proceedings*. – 2004. - Vol. 705, № 1. - P. 557-560.
- [380] Aprile E., Bolotnikov A., Chen D., Xu F., Peskov V. First observation of the scintillation light from sjkid Xe, Kr and Ar with a CsI photocathode // *Nucl. Instr. and Meth. A*, v. 353, № 1-3, 1994, P. 55-58.
- [381] Забродский В. В., Аруев П. Н., Белик В. П., Бер Б. Я., Бобашев С. В., Петренко М. В., Соболев Н. А., Филимонов В. В., Шварц М. З. Исследование фотоответа кремниевого мультипиксельного счетчика фотонов в вакуумном ультрафиолете // *Письма в ЖТФ*. – 2014. - Т. 40, № 6. - С. 23-29.
- [382] Житников Р. А., Дмитриев Ю. А., Каймаков М. Е. Обнаружение парамагнитных возбужденных состояний в криокристаллах инертных газов методом ЭПР // *ЖЭТФ*. – 1991. - Т. 99, № 6. - С. 1804-1815.
- [383] Ingram D. J. E., Tapley J. G. Electron resonance in gas discharge // *Phys. Rev.* – 1955. - Vol. 97, № 1. - P. 238-239.
- [384] Лазукин В. Н. Определение g-фактора из сравнения частот парамагнитного и циклотронного резонансов электронов // *ДАН СССР*. – 1960. - Т. 131, № 5. - С. 1064 – 1066.

- [385] Collins R. L. Complex cyclotron resonance in dilute gases // J. Chem. Phys. – 1961. - Vol. 34, № 4. - P. 1425-1428.
- [386] Bayes K. D., Kivelson D., Wong S. C. Measurement by cyclotron resonance of molecular cross sections for elastic collisions with 295^0 K electrons // J. Chem Phys. – 1962. - Vol. 37, № 6. - P. 1217-1225.
- [387] Kudrle V., Vasina P., Talsky A., Mrazkova M., Stec O., Janca J. Plasma diagnostics using electron paramagnetic resonance // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. - Vol. 43, № 12. P. 124020.
- [388] Sheludiakov S., Ahokas J., Järvinen J., Vainio O., Lehtonen L., Zvezdov D., Khmelenko V., Lee D. M., Vasiliev S. Electron spin resonance study of electrons trapped in solid molecular hydrogen films // J. Low Temp. Phys. – 2016. - Vol. 183, № 3-4. - P. 120-126.
- [389] Froben F. W., Willard J. E. Paramagnetic species produced by ultraviolet irradiation of lithium, potassium, sodium, magnesium, and cadmium in 3-methylpentane at 77^0 K // J. Phys. Chem. – 1971. - Vol. 75, № 1. - P. 35-40.
- [390] Srinivasan S. C., Willard J. E. Cyclotron resonance spectra of electrons produced in *vacuo* by photoejection from metal films and by thermoionic emission // J. Chem. Phys. – 1973. - Vol. 59, № 4. - P. 1701-1705.
- [391] Graff G., Major F. G., Roeder R. W. H., Werth G. Method for measuring the cyclotron and spin resonance of free electrons // Phys. Rev. Lett. – 1968. - Vol. 21, № 6. - P. 340-342.
- [392] O'Malley T. F., Crompton R. W. Electron-neon scattering length and S-wave phaseshifts from drift velocities // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1980. - Vol. 13, № 17. - P. 3451-3464.
- [393] Haddad G. N., O'Malley T. F. Scattering cross sections in argon from electron transport parameters // Austr. J. Phys. – 1982. - Vol. 35, № 1. - P. 35-39.
- [394] Buckmann S. J., Lohmannn B. The total cross section for low-energy electron scattering from krypton // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1987. - Vol. 20, № 21. - P. 5807-5816.
- [395] O'Malley T. F. Extrapolation of electron-rare gas atom cross sections to zero energy // Phys. Rev. – 1963. - Vol. 130, № 3. - P. 1020-1029.
- [396] Житников Р. А., Дмитриев Ю. А., Каймаков М. Е. Наблюдение и исследование локальных метастабильных возбуждений в криокристаллах инертных газов с помощью ЭПР // ФНТ. – 1992. - Т. 18, № 7. - С. 751-760.
- [397] Bronić I. K., Kimura M. Electron thermalization in rare gases and their mixtures // J. Chem. Phys. – 1996. - Vol. 104, № 22. - P. 8973-8988.
- [398] Hwa R. C. Effects of electron-electron interactions on cyclotron resonances in gaseous plasmas // Phys. Rev. – 1958. - Vol. 110, № 2. - P. 307-313.
- [399] Seo S.-H., Chung C.-W., Hong J.-I., Chang H.-Y. Nonlocal electron kinetics in a planar inductive helium discharge // Phys. Rev. E. – 2000. - Vol. 62, № 5. - P. 7155-7166.

- [400] Bradley J. N., Tse R. S. Splitting of electron cyclotron resonance signals produced during chemi-ionization // J. Chem. Phys. – 1968. - Vol. 49, № 4. - P. 1968-1969.
- [401] Bradley J. N., Metcalfe E. Cyclotron emission and thermalisation of electrons in rare gas after-glow plasmas // Chem. Phys. Lett. – 1977. - Vol. 50, № 3. - P. 479-481.
- [402] Burke R. R. Splitting of electron cyclotron resonance signals produced during chemi-ionization // J. Chem. Phys. – 1970. - Vol. 52, № 4. - P. 2164-2165.
- [403] Crawford F. W., Kino G. S., Weiss H. H. Excitation of cyclotron harmonic resonances in a mercury-vapor discharge // Phys. Rev. Lett. – 1964. - Vol. 13, № 7. - P. 229-232.
- [404] Gould R. W., LaPointe M. A. Cyclotron resonance in a pure electron plasma column // Phys. Rev. Lett. – 1991. - Vol. 67, № 26. - P. 3685-3688.
- [405] Gould R. W., LaPointe M. A. Cyclotron resonance phenomena in a pure electron plasma // Phys. Fluids B. – 1992. - Vol. 4, № 7. - P. 2038-2043.
- [406] Schneider J., Hofmann F. W. Absorption and dispersion of microwaves in flames // Phys. Rev. – 1959. - Vol. 116, № 2. - P. 244-249.
- [407] Ellis R. A., Porkolab M. Nonlinear interactions of cyclotron harmonic plasma waves // Phys. Rev. Lett. – 1968. - Vol. 21, № 8. - P. 529-533.
- [408] Zhitnikov R. A., Dmitriev Yu. A. Interaction of trapped metastable excited He atoms with solid noble gases, Ne, Ar and Kr, investigated by EPR // Appl. Magn. Res. – 1995. - Vol. 8, № 3-4. - P. 457-473.
- [409] Shirron P. J., Gillis K. A., Mochel J. M. Self-consistent measurements of the adsorption of He on Cu, CO₂, Ar, and Ne // J. Low Temp. Phys. - 1989. - Vol. 75, № 5/6. - P. 349-358.
- [410] Csáthy G. A., Reppy J. D., Chan M. H. W. Substrate-tuned boson localization in superfluid ⁴He films // Phys. Rev. Lett. – 2003. - Vol. 91, № 23. – P. 235301.
- [411] McKenna K. P., Shluger A. L. Electron-trapping polycrystalline materials with negative electron affinity // Nat. Mater. – 2008. – Vol. 7. – P. 859-862.
- [412] McKenna K. P., Sushko P. V., Shluger A. L. Inside powders: A theoretical model of interfaces between MgO nanocrystallites // J. Am. Chem. Soc. – 2007. - Vol. 129, № 27. – P. 8600-8608.
- [413] Beck K. M., Henyk M., Wang C., Trevisanutto P. E., Sushko P. V., Hess W. P., Shluger A. L. Site-specific laser modification of MgO nanoclusters: Towards atomic-scale surface structuring // Phys. Rev. B. – 2006. - Vol. 74, № 4. – P. 045404.
- [414] Beck K. M., Joly A. G., Diwald O., Stankic S., Trevisanutto P. E., Sushko P. V., Shluger A. L., Hess W. P. Energy and site selectivity in O-atom photodesorption from nanostructured MgO // Surf. Sci. – 2008. - Vol. 602, № 11. – P. 1968-1973.

- [415] Savchenko E. V., Grigorashchenko O. N., Ogurtsov A. N., Rudenkov V.V., Gumenchuk G. B., Lorenz M., Lammers A., Bondybey V. E. Stability of charge centers in solid Ar // J. Low Temp. Phys. – 2001. - Vol. 122, № 3-4. – P. 379-387.
- [416] Gumenchuk G. B., Ponomaryov A. N., Belov A.G., Savchenko E.V., Bondybey V.E. Stimulated by laser light exoelectron emission from solid Ar pre-irradiated by an electron beam // ФНТ. – 2007. - Т. 33, № 6-7. - С. 694-700.
- [417] Guo Y., Wrinn M. C., Whitehead M. A. Electron affinities for rare gases and some actinides from local-spin-density-functional theory // Phys. Rev. A. – 1989. - Vol. 40, № 11. - P. 6685-6688.
- [418] Rohr K. Cross beam experiment for the scattering of low-energy electrons from methane // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. – 1980. - Vol. 13, № 24. - P. 4897-4905.
- [419] Meunier M., Quirke N. Molecular modeling of electron trapping in polymer insulators // J. Chem. Phys. – 2000. - Vol. 113, № 1. - P. 369-376.
- [420] Meunier M., Quirke N., Aslanides A. Molecular modeling of electron traps in polymer insulators. Chemical defects and impurities // J. Chem. Phys. – 2001. - Vol. 115, № 6. - P. 2876-2881.
- [421] Rempt R. D. Electron-impact excitation of carbon monoxide near threshold in the 1.5- to 3-eV incident energy range // Phys. Rev. Lett. – 1969. - Vol. 22, № 20. - P. 1034-1035.
- [422] Dalgarno A., McDowell M. R. C. Charge transfer and the mobility of H^- ions in atomic hydrogen // Proc. Phys. Soc. London. – 1956. - Vol. A69, № 8. - P. 615-623.
- [423] Fisher-Hjalmars I. Theoretical investigation of the negative hydrogen molecule ion // J. Chem. Phys. – 1959. - Vol. 30, № 4. - P. 1099-1099.
- [424] Massey H. S. W. Negative ions, Cambridge monographs on physics - Cambridge: Cambridge Univ. Pr., 2011 - 760 p.
- [425] Park J. K. Avoided curves crossings of the Rydberg $[(AH_a^+)(e^-)_{\text{Rydberg}}]$ ($a = 2-4$) radical // Internet Electron J. Mol. Des. – 2005. - Vol. 4, № 4. - P. 279-308.
- [426] Cui J. B., Ristein J., Ley L. Electron affinity of the bare and hydrogen covered single crystal diamond (111) surface // Phys. Rev. Lett. – 1998. - Vol. 81, № 2 - P. 429-432.
- [427] Cheng E., Ihm G., Cole M. W. State of the ^4He film at monolayer completion // J. Low Temp. Phys. – 1989. - Vol. 74, № 5-6. - P. 519-528.
- [428] Vidali G, Cole M. W., Klein J. R. Shape of physical adsorption potentials // Phys. Rev. B – 1983. - Vol. 28, № 6. - P. 3064-3073.
- [429] Юферов В. Б. Сорбционные свойства вакуумных криоконденсатов // ФНТ. – 1993. - Т. 19, № 5. - С. 579-585.
- [430] Frankowski M., Savchenko E. V., Smith-Gicklhorn A. M., Grogorashchenko O. N., Gumenchuk G. B., Bondybey V. E. Thermally stimulated exoelectron emission from solid Ne // J. Chem. Phys. – 2004. - Vol. 121 № 3. - P. 1474-1479.

- [431] Savchenko E. V., Khyzhniy I. V., Uyutnov S. A., Gumenchuk G. B., Ponomaryov A. N., Bondybey V. E. Relaxation channels and transfer of energy stored by pre-irradiated rare gas solids // ФНТ. – 2009. - Т. 35, № 5. - С. 520-523.
- [432] Savchenko E. V., Khyzhniy I. V., Uyutnov S. A., Gumenchuk G. B., Ponomaryov A. N., Beyer M. K., Bondybey V. E. Charging effects in an electron bombarded Ar matrix and the role of chemiluminescence-driven relaxation // J. Phys. Chem. A. - 2011. - Vol. 115, № 25. - P. 7258-7266.
- [433] Белов А. Г. Рекомбинация зарядовых носителей в криокристаллах неона с примесью кислорода // ФНТ. – 1999. - Т. 25, № 1. - С. 53-62.
- [434] Shimizu Y., Inagaki M., Kumada T., Kumagai J. Negative and positive ion trapping by isotopic molecules in cryocrystals in case of solid parahydrogen containing electrons and H_6^+ radical cations // J. Chem. Phys. – 2010. - Vol. 132, № 24. – P. 244503.
- [435] Гальцов Н. Н., Прохвятилов А. И., Стржемечный М. А. Влияние примеси молекул H_2 на структуру и параметры решетки Ne // ФНТ. – 2004. - Т. 30, № 12. - С. 1307-1314.
- [436] Барыльник А. С., Прохвятилов А. И., Стржемечный М. А., Щербаков Г.Н. Структурные исследования твердых растворов Ne- H_2 , ФНТ, 1993, т. 19, № 5, С. 625-627.
- [437] Барыльник А. С., Прохвятилов А. И., Щербаков Г.Н. Структура и свойства твердых растворов p- H_2 – Ne. Влияние примесей ортоводорода и дейтерия, ФНТ, 1995, т. 21, № 8, С. 787-791.
- [438] Белан В. Г., Гальцов Н. Н., Прохвятилов А. И., Стржемечный М. А. Твердые растворы Ne-nD₂. Диаграмма фазового равновесия, ФНТ, т. 31, №11, 2005, С. 1245-1249.
- [439] Khyzhniy I.V., Grigorashchenko O.N., Ponomaryov A.N., Savchenko E.V., Bondybey V.E. Thermally stimulated exoelectron emission from solid Xe // ФНТ. – 2007. - Т. 33, № 6-7. - С. 701-704.
- [440] Khyzhniy I.V., Grigorashchenko O.N., Ogurtsov A.N., Savchenko E.V., Frankowski M., Smith-Gicklhorn A. M, Bondybey V.E. Activation spectroscopy of solid Ne // SPIE. – 2004. - Vol. 5507. - P. 235-241.
- [441] Jorgensen W. L., Madura J. D., Swenson C. J. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons // J. Am. Chem. Soc. – 1984. - Vol. 106, № 22. - P. 6638–6646.
- [442] Errington J.R., Boulougouris G.C., Economou I.G., Panagiotopoulos A.Z., Theodorou D.N. Molecular simulation of phase equilibria for water-methane and water-ethane mixtures // J. Phys. Chem. B. – 1998. - Vol. 102, № 44. – P. 8865–8873.
- [443] Zhao Y., Truhlar D.G. Benchmark databases for nonbonded interactions and their use to test density functional theory // J. Chem. Theory Comput. – 2005. - Vol. 1, № 3. - С. 415-432.
- [444] Somorjai G.A. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis - New York: Wiley, 1994. - 667 p.

- [445] Egelhoff W.F., Jacob I. Reflection high-energy electron diffraction (RHEED) oscillations at 77 K // *Phys. Rev. Lett.* – 1989. - Vol. 62, № 8. - P. 921-924.
- [446] Weiss P.S., Eigler D.M. Adsorption and accommodation of Xe on Pt{111} // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. - Vol. 69, № 15. - P. 2240 - 2243.
- [447] Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J. NIST ASD Team (2012). NIST Atomic Spectra Database (version. 5.0), [Online]. Available from: <http://physics.nist.gov/asd> [2012, August 2]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.).
- [448] Sansonetti J.E., Martin W.C. Handbook of basic atomic spectroscopic data // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2005. - Vol. 34, № 4. - P. 1560-2259.
- [449] Saile V., Koch E.E. Bulk and surface excitons in solid Ne // *Phys. Rev. B.* – 1979. - Vol. 20, № 2. - P. 784-794.
- [450] Pudewill D., Himpsel F.-J., Saile V., Schwentner N., Skibowski M., Koch E. E., Jortner J. Exciton dynamics in solid Ne // *J. Chem. Phys.* – 1976. - Vol. 65, № 12. - P. 5226-5238.
- [451] Paresce F., Kumar S., Bowyer C. S. Continuous discharge line source for the extreme ultraviolet // *Appl. Opt.* – 1971. - Vol. 10, № 8. - P. 1904-1908.
- [452] Vorburger T.V., Waclawski B.J., Sandstrom D.R. Improved microwave-discharge source for uv photoemission // *Rev. Sci. Instrum.* – 1976. - Vol. 47, № 4. - P. 501-504.
- [453] Schwentner N., Skibowski M., Steinmann W. Photoemission from the valence bands of solid rare gases // *Phys. Rev. B.* – 1973. - Vol. 8, № 6. - P. 2965-2968.
- [454] Schwentner N., Koch E.-E., Jortner J. Electron excitations in condensed rare gases - Berlin Heidelberg New York Tokyo: Springer-Verlag, 1985. - 239 P.
- [455] Schönhense G., Heinzmann U. A capillary discharge tube for the production of intense VUV resonance radiation // *J. Phys. E: Sci. Instrum.* – 1983. - Vol. 16, № 1. - P. 74-82.
- [456] Dehmer J. L., Berkowitz J. Partial photoionization cross sections for Hg between 600 and 250 Å. Effect of spin-orbit coupling on the $^2D_{5/2}/^2D_{3/2}$ branching ratio of Hg // *Phys. Rev. A.* – 1974. - Vol. 10, № 2. - P. 484 – 490.
- [457] Masoud N., Martus K., Becker K. Vacuum ultraviolet emissions from a cylindrical dielectric barrier discharge in neon and neon-hydrogen mixtures // *Int. J. Mass Spectrom.* – 2004. - Vol. 233, № 1-3. - P. 395–403.
- [458] O'Brien J.F., Teegarden K. J. Relative quantum yield for photoemission from thin films of xenon and krypton // *Phys. Rev. Lett.* – 1966. - Vol. 17, № 17. - P. 919-921.
- [459] Kraft J., Schrimpf A., Schweitzer B., Ibbeken K., Stöckmann H.-J. Poole-Frenkel ionization of excitons in solid Kr // *Europhys. Lett.* – 1997. - Vol. 39, № 4. - P. 459-464.
- [460] Bandis C., Pate B.B. Electron emission due to exciton breakup from negative electron affinity diamond // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. - Vol. 74, № 5. - P. 777-780.

- [461] Bandis C., Pate B.B. Photoelectric emission from the negative-electron-affinity diamond (111) surfaces: exciton breakup versus conduction band emission // *Phys. Rev. B.* – 1995. - Vol. 52, № 16. - P. 12056-12071.
- [462] Kane E. O. Implications of crystal momentum conservation in photoelectric emission from band-structure measurements // *Phys. Rev. Lett.* – 1964. - Vol. 12, № 4. - P. 97-98.
- [463] Spicer W. E. Photoemissive, photoconductive, and optical absorption studies of alkali-antimony compounds // *Phys. Rev.* – 1958. - Vol. 112, № 1. - P. 114-122.
- [464] Fugol' I. Ya., Grogorashchenko O. N., Savchenko E. V. Polariton and spatial dispersion effects in exciton spectra of xenon cryocrystals // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 1982. - Vol. 111, № 1. - P. 397-401.
- [465] Fugol' I. Ya. Free and self-trapped excitons in cryocrystals: kinetics and relaxation processes // *Adv. Phys.* – 1998. - Vol. 37, № 1. - P. 1 – 35.
- [466] Фуголь И. Я., Белов А. Г., Тарасова Е. И., Юртаева Е. М. Формирование и локализация электронных возбуждений в криокристаллах неона // *ФНТ.* – 1999. - Т. 25, № 8/9. - С. 950-963.
- [467] Hirayama T., Arakawa I. Exciton induced photodesorption in rare gas solids // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. - Vol. 18, № 30. – P. S1563 – S1580.
- [468] Inoue K., Sakamoto H., Kanzaki H. Excitation spectrum of the visible luminescence in solid Ne // *Solid State Commun.* – 1984. - Vol. 49, № 2. - P. 191 – 193.
- [469] Kloiber T., Zimmerer G. Recent results from photon stimulated desorption of rare gas solids excited with synchrotron radiation // *Phys. Scr.* – 1990. - Vol. 41, № 6. - P. 962-965.
- [470] Haensel R., Keitel G., Kosuch N., Nielsen U., Schreiber P. Optical absorption of solid neon and argon in the soft X-ray region // *Journal de Physique Colloques.* – 1971. - Vol. 32, № C4. - P. C4-236 – C4-240.