

02; 12

© 1990 г.

ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В СПЕКТРАХ ЭПР СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АТОМОВ

Р. А. Житников, Ю. А. Дмитриев

С применением усовершенствованной экспериментальной методики получены атомы водорода и дейтерия, стабилизированные в матрицах твердых Ne, Ar и D₂. Определены матричные сдвиги констант СТС этих атомов. Обнаружен изотопный эффект в матричных сдвигах констант СТС стабилизированных атомов. Предложено объяснение этого эффекта, заключающееся в установлении влияния нулевых колебаний стабилизированных атомов на матричные сдвиги их констант СТС.

Сравнительные исследования различных изотопов одного и того же элемента часто представляют большой интерес, так как позволяют обнаружить существенно квантовые свойства, связанные с различиями в массах атомов. Наибольший интерес в качестве объектов изучения представляют изотопы водорода, так как различие в массах атомов водорода и дейтерия достигает 100 % и является максимальным (не считая нестабильного трития). В области исследований по матричной изоляции частиц с применением метода ЭПР в последние годы интенсивно изучались H и D — атомы, стабилизированные в твердых H₂, D₂ и HD, что привело, в частности, к обнаружению эффекта туннельной реакции изотопного обмена [1-3]. В других матрицах из замороженных газов исследования с атомами H и D немногочисленны.

В настоящей работе проведено сравнение свойств атомов водорода и дейтерия, стабилизированных в матрицах D₂ и инертных газов, приведшее к обнаружению нового изотопного квантового эффекта.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Методика эксперимента заключается в следующем. Смесь, состоящая из матричного газа с добавкой H₂ или D₂, пропускается через зону высокочастотного газового разряда и вымораживается на подложке, имеющей гелиевую температуру и находящейся в центре резонатора ЭПР спектрометра. По отдельной трубке к этой же подложке подается дополнительный поток матричного газа. Существенное отличие методики заключается в том, что и газовый разряд, и поток матричного газа охлаждаются жидким азотом. Затем регистрируются спектры ЭПР атомов, стабилизированных в матрицах из замороженных газов. Нами были стабилизированы атомы H и D в матрице Ne [4, 5], а также в матрицах D₂ и Ar (настоящая работа). Значения констант СТС A и матричных сдвигов констант СТС $\Delta A/A_{св}$ (где $\Delta A = A - A_{св}$, а $A_{св}$ — значение константы СТС для свободного атома водорода или дейтерия) для этих атомов приведены в таблице. В таблице приведены также соответствующие величины, рассчитанные из экспериментальных данных работы [6] для атомов H и D, стабилизированных в междоузельном (октаэдрическом) положении в матрицах Kr и Xe. Из таблицы хорошо видно, что во всех исследованных матрицах наблюдается изотопный эффект в матричных сдвигах констант СТС атомов водорода и дейтерия, заключающийся в том, что значения величин относительных матричных сдвигов $(\Delta A/A_{св})_H$ и $(\Delta A/A_{св})_D$ различны для атомов H и D в одной и той же матрице. Константа

Константы СТС и их матричные сдвиги для атомов Н и D, стабилизированных в матрицах из замороженных газов

Атом	Матрица	A, МГц	$\Delta A/A_{св}$, %	Положение в кристаллической решетке	Ссылка
H	Свободный атом	1420.40573 (5)			[3]
D	Свободный атом	218.256201 (20)			[3]
H	D ₂	1416.7 (2)	-0.26 (2)	Замещающее	Настоящая работа То же [4, 5] [5]
D	D ₂	217.56 (7)	-0.32 (3)	»	
H	Ne	1418.99 (15)	-0.10 (1)	»	
D	Ne	218.11 (6)	-0.07 (3)	»	
H	Ar	1413.74 (11)	-0.469 (8)	»	
D	Ar	217.108 (28)	-0.526 (13)	»	Настоящая работа То же [6] [6] [6] [6]
H	Kr	1428.23 (5)	0.551 (3)	Октаэдрическое	
D	Kr	219.60 (5)	0.616 (23)	»	
H	Xe	1405.70 (5)	-1.035 (3)	»	
D	Xe	216.15 (5)	-0.965 (23)	»	

СТС A пропорциональна квадрату модуля электронной волновой функции $|\psi(0)|^2$ на ядре атома H или D. Поэтому если бы волновые функции атомов водорода или дейтерия в одной и той же матричной клетке возмущались кристаллическим окружением одинаково, то наблюдалось бы равенство этих величин.

2. Обнаруженному здесь новому изотопному эффекту можно предложить следующее объяснение. Наличие матричного сдвига $\Delta A/A_{св}$ константы СТС стабилизированного атома обусловлено взаимодействием этого атома с атомами или молекулами матрицы, приводящим к изменению значения электронной волновой функции $|\psi(0)|$ на ядре стабилизированного атома по сравнению с соответствующим значением для свободного атома $|\psi(0)_{своб}|$. Силы притяжения между стабилизированным атомом и окружающими матричными частицами приводят к уменьшению $|\psi(0)|^2$ и, следовательно, к уменьшению $\Delta A/A_{св}$, а силы отталкивания — к увеличению $|\psi(0)|^2$ и росту $\Delta A/A_{св}$. В работе [7] с учетом ван дер Ваальсовых сил притяжения и сил отталкивания, связанных с принципом Паули, теоретически получена зависимость матричного сдвига константы СТС $\Delta A/A_{св}$ от расстояния R между стабилизированным атомом и матричными частицами. Приближение в этих расчетах заключается в том, что рассматриваются только парные взаимодействия с ближайшими соседями, результаты которых затем складываются аддитивно. Эта сумма дает сдвиг $\Delta A/A_{св}$ для атома водорода, стабилизированного в матрице. В работе [7] рассматривались атомы водорода, стабилизированные в матрицах инертных газов — Ne, Ar, Kr, а также в H₂. Еще одно приближение состояло в неучете колебаний H атомов. Эффект, который описывается в настоящей работе, связан именно с такими колебаниями. Дело в том, что волновые функции свободных H и D атомов одинаковы и расчеты [7] дают для них одинаковый матричный сдвиг в одной и той же матрице. В то же время большое различие в массах приводит к существенному различию амплитуд нулевых колебаний атомов H и D, которые особенно существенны при низких температурах 1.2—4.2 К, при которых получены данные приведенной выше таблицы. С этой целью выясним влияние амплитуды колебаний стабилизированного атома на матричные сдвиги $\Delta A/A_{св}$, полученные методами теории [7].

Легкие атомы H и D оказываются в потенциальной яме, близкой к сферической в ГЦК решетке матрицы. Матричные атомы или молекулы считаются при этом неподвижными. Тогда волновые функции стабилизированных атомов H и D в приближении гармонического осциллятора можно представить в виде

$$\Phi(r) = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/4} \exp\left(-\frac{\lambda \cdot r^2}{2}\right), \quad (1)$$

где r — расстояние от равновесного положения стабилизированного атома до некоторой точки внутри матричной клетки, $\lambda = m\omega/\hbar$, m — масса атома Н или D, колеблющегося в потенциальном поле $V(r) = (1/2) m\omega^2 r^2$.

Обозначим через $\Delta A/A_{\text{св}}(\mathbf{r})$ матричный сдвиг константы СТС для атома водорода (дейтерия), находящегося в матричной клетке в точке с радиус-вектором \mathbf{r} , отложенным от центра этой клетки. Значение $\Delta A/A_{\text{св}}(\mathbf{r})$ можно найти, просуммировав вклад в сдвиг от каждого из ближайших матричных атомов (молекул) $\Delta A/A_{\text{св}}(R_n)$, где $R_n = |\mathbf{r}_n - \mathbf{r}|$ — расстояние между стабилизированным Н или D атомом и n -ым атомом матрицы, а \mathbf{r}_n — радиус-вектор n -го атома матрицы. В результате получим

$$\frac{\Delta A}{A_{\text{св}}}(\mathbf{r}) = \sum_n \frac{\Delta A}{A_{\text{св}}}(R_n). \quad (2)$$

В случае гранцентрированной кубической решетки (ГЦК), которая при 1—4 К реализуется для матриц инертных газов, $n=1, 2, \dots, 12$ для замещающего места захвата, $n=1, 2, \dots, 6$ для октаэдрического места захвата. Величины $\Delta A/A_{\text{св}}(R_n)$ определяем из данных работы [7]. Матричный сдвиг $\Delta A/A_{\text{св}}$ для колеблющегося стабилизированного атома найдем, усреднив величину $\Delta A/A_{\text{св}}(\mathbf{r})$ по волновой функции основного колебательного состояния

$$\frac{\Delta A}{A_{\text{св}}} = \int \frac{\Delta A}{A_{\text{св}}}(\mathbf{r}) |\Phi(r)|^2 d\tau. \quad (3)$$

Поставленная задача для количественного расчета является довольно сложной, поэтому рассмотрим здесь проблему приближенно. В приближении малой амплитуды колебаний стабилизированного атома величину $\Delta A/A_{\text{св}}(R_n)$ можно считать линейной функцией R_n и представить в виде

$$\frac{\Delta A}{A_{\text{св}}}(R_n) = \left. \frac{d}{dR} \frac{\Delta A}{A_{\text{св}}}(R) \right|_{R_0} \cdot \Delta R_n + \frac{\Delta A}{A_{\text{св}}}(R_0). \quad (4)$$

Здесь $(\Delta A/A_{\text{св}})(R_0)$ — значение матричного сдвига константы СТС, вызванного взаимодействием между находящимся в центре матричной клетки атомом Н или D и атомом или молекулой матрицы. Тогда, подставляя (4) в (2) и учитывая, что $(d/dR)(\Delta A/A_{\text{св}})(R)|_{R_0} = \text{const}$, получим

$$\frac{\Delta A}{A_{\text{св}}}(\mathbf{r}) = N \frac{\Delta A}{A_{\text{св}}}(R_0) + \left. \frac{d}{dR} \frac{\Delta A}{A_{\text{св}}}(R) \right|_{R_0} \cdot \sum_n \Delta R_n. \quad (5)$$

Здесь в случае ГЦК решетки $N=12$ для замещающего места захвата и $N=6$ для октаэдрического места захвата. Подставив (5) в (3), получим

$$\frac{\Delta A}{A_{\text{св}}} = N \frac{\Delta A}{A_{\text{св}}}(R_0) + \int |\Phi(r)|^2 \left. \frac{d}{dR} \frac{\Delta A}{A_{\text{св}}}(R) \right|_{R_0} \cdot \sum_n \Delta R_n \cdot d\tau. \quad (6)$$

В равенстве (6) первое слагаемое в правой части представляет собой матричный сдвиг константы СТС для неподвижного атома, находящегося в центре матричной клетки, т. е. это та величина, которая определялась в [7]. Второе слагаемое есть поправка к этому сдвигу, связанная с нулевыми колебаниями атома. Эта поправка может быть как положительной, так и отрицательной. Действительно, матрицы, рассматриваемые здесь, образуют ГЦК (Ne, Ar, Kr, Xe) или ГПУ (D_2) решетки. В этих решетках атомы или молекулы, являющиеся ближайшими соседями стабилизированного атома, находятся от него на одинаковом расстоянии R_0 и к тому же расположены попарно симметрично относительно него, т. е. эти атомы или молекулы лежат на поверхности сферы с центром в месте расположения стабилизированного атома, причем так, что по два атома (или молекулы) находятся на концах одного диаметра этой сферы. Поэтому при любом смещении из центра сферы в точку с радиус-вектором \mathbf{r} сумма $\sum_n R_n$ расстояний от стабилизированного атома до ближайших частиц матрицы может только увеличиться. Следовательно, величина $\sum_n \Delta R_n$ всегда положи-

тельна. В свою очередь производная $(d/dR)(\Delta A/A_{св})(R)|_{R_0}$ может быть как положительной, так и отрицательной, что зависит от матрицы, которая используется, а также (и в основном) от места захвата стабилизированного атома (замещающее или внедренное). В результате изменение величины $\Delta A/A_{св}$ в (6), связанное с колебаниями стабилизированного атома, может быть как положительным, так и отрицательным. Причем это изменение будет больше для атома водорода, чем для атома дейтерия, так как вследствие того, что атом Н легче атома D, волновая функция $\Phi_H(r)$ спадает с расстоянием r медленнее, чем $\Phi_D(r)$.

3. Рассмотрим Н и D атомы, стабилизированные в аргоне. Зависимость $(\Delta A/A_{св})(R)$ для Н и Ar, заимствованная из работы [7], приведена на рис. 1. Без учета деформации решетки вокруг стабилизированного атома величина R_0 для Н и D в Ar в замещающем положении есть $R_0 = 7.09 a_0$ (в боровских ради-

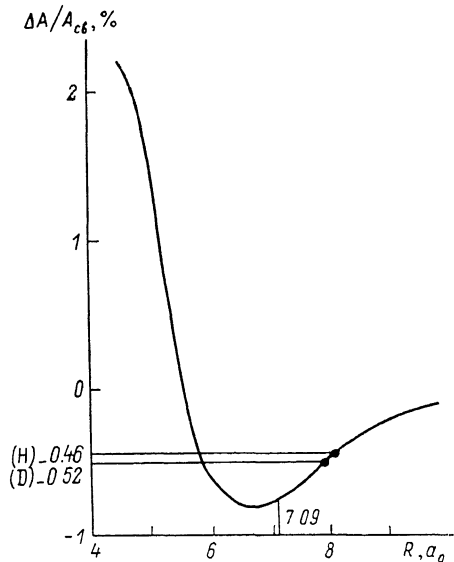
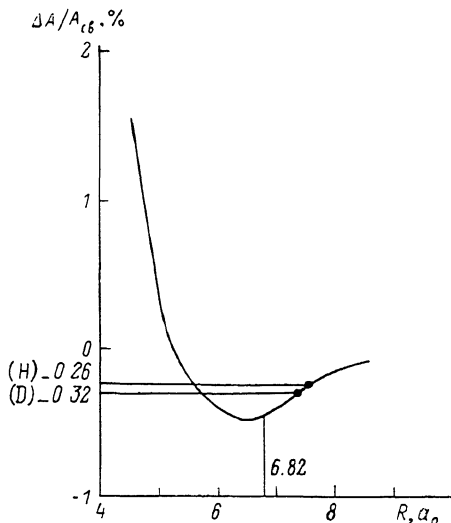


Рис. 1. Зависимость относительного матричного сдвига константы СТС от расстояния R до ближайшей матричной частицы для атомов водорода и дейтерия, стабилизированных в матрице твердого аргона.

Результат рассчитан для 12 соседних матричных частиц, находящихся на одинаковых расстояниях R от стабилизированного атома (замещающее положение атома в кристалле Ar).

Рис. 2. То же для атомов водорода и дейтерия, стабилизированных в матрице твердого молекулярного дейтерия.

Замещающее положение атома в кристалле D_2 .



усах) и производная $(d/dR)(\Delta A/A_{св})(R)|_{R_0}$, как видно из рисунка, положительна. Поэтому второе слагаемое в равенстве (6) положительно, следовательно, должно выполняться соотношение

$$\left(\frac{\Delta A}{A_{св}}\right)_H^{Ar} > \left(\frac{\Delta A}{A_{св}}\right)_D^{Ar}, \quad (7)$$

что и наблюдается в эксперименте (см. таблицу).

4. Матрица D_2 . Значения $(\Delta A/A_{св})_H^{D_2}$ и $(\Delta A/A_{св})_D^{D_2}$ также приведены в таблице. Величина $(\Delta A/A_{св})_D^{D_2}$ близка к значению, определенному в работе [8]. Зависимость $(\Delta A/A_{св})(R)$ для матрицы D_2 приведена на рис. 2, также взятом из [7]. В твердом дейтерии для атома в замещающем положении недеформированной решетки $R_0 = 6.82 a_0$. И в этом случае, как следует из рис. 2, точка $(\Delta A/A_{св})(R_0)$ также попадает на восходящую ветвь кривой, поэтому должно выполняться неравенство

$$\left(\frac{\Delta A}{A_{св}}\right)_H^{D_2} > \left(\frac{\Delta A}{A_{св}}\right)_D^{D_2}, \quad (8)$$

находящиеся в согласии с результатами эксперимента (см. таблицу).

5. Для матрицы неона в замещающем положении $R_0 = 5.81 a_0$. На рис. 3 приведена взятая из [7] зависимость $(\Delta A/A_{cb})(R)$ для H в Ne. В точке $R=R_0$ производная $(d/dR)(\Delta A/A_{cb})(R)$ отрицательна, следовательно, в соответствии

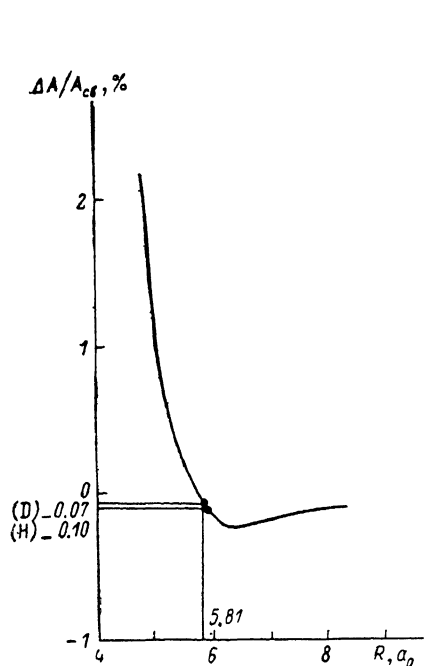


Рис. 3. То же для атомов водорода и дейтерия, стабилизированных в матрице твердого неона. Замещающее положение атома в кристалле Ne.

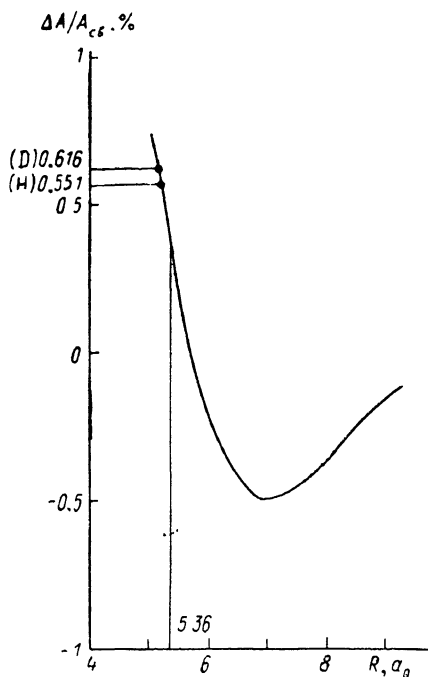


Рис. 4. То же для атомов водорода и дейтерия, стабилизированных в матрице твердого криптона.

Результат рассчитан для 6 соседних матричных частиц, находящихся на одинаковых расстояниях R от стабилизированного атома (октаэдрическое положение атома в кристалле Kr).

с (6) можно ожидать, что будет справедливо наблюдаемое на опыте (см. таблицу) соотношение

$$\left(\frac{\Delta A}{A_{cb}}\right)_H^{Ne} < \left(\frac{\Delta A}{A_{cb}}\right)_D^{Ne} \quad (9)$$

6. Для H и D атомов в матрице криптона в октаэдрическом положении $R_0 = 5.36 a_0$ и соответствующая производная, как видно из рис. 4 (рис. 3 в [7]), также отрицательна, поэтому

$$\left(\frac{\Delta A}{A_{cb}}\right)_H^{Kr} < \left(\frac{\Delta A}{A_{cb}}\right)_D^{Kr} \quad (10)$$

что также соответствует результатам эксперимента (см. таблицу).

7. Для H атомов, стабилизированных в матрице ксенона, зависимость $(\Delta A/A_{cb})(R)$ в литературе не приведена. Однако определенные выводы можно сделать из парного потенциала $U(R)$ взаимодействия H и Xe. Для потенциала взаимодействия атомов H и Xe $U(R)$ принимает минимальное значение при $R_{min} = 7.1 a_0$. Так как минимум для зависимости $(\Delta A/A_{cb})(R)$ обычно лежит вблизи R_{min} , то, поскольку для H атома, стабилизированного в октаэдрическом положении в кристаллической решетке ксенона, $R_0 = 5.76 a_0$, что существенно меньше, чем $7.1 a_0$, можно ожидать, что точка $(\Delta A/A_{cb})(R_0)$ попадает на спадающую ветвь кривой $(\Delta A/A_{cb})(R)$ и производная $(d/dR)(\Delta A/A_{cb})(R)|_{R_0}$ будет отрицательна, следовательно,

$$\left(\frac{\Delta A}{A_{\text{св}}}\right)_{\text{H}}^{\text{Xe}} < \left(\frac{\Delta A}{A_{\text{св}}}\right)_{\text{D}}^{\text{Xe}} \quad (11)$$

Это согласуется с данными таблицы.

Таким образом, предложенное объяснение наблюдаемому изотопному эффекту в матричных сдвигах констант СТС стабилизированных атомов находит подтверждение во всех полученных экспериментальных результатах.

Заключение

В настоящей работе обнаружен изотопный квантовый эффект в матричных сдвигах констант СТС стабилизированных атомов. Эффект наблюдался для атомов водорода и дейтерия, стабилизированных в замороженных газах Ar, D₂, Ne. Дано объяснение этого эффекта, заключающееся в установлении влияния нулевых колебаний стабилизированных атомов на матричные сдвиги их констант СТС. Это объяснение при полукачественном рассмотрении полностью согласуется как с результатами экспериментов по стабилизации H и D атомов в замещающих положениях в указанных матрицах, так и с данными для атомов водорода и дейтерия, стабилизированных в октаэдрическом положении в матрицах Kr и Xe. Для проведения намеченных количественных расчетов величин $(\Delta A/A_{\text{св}})_{\text{H}}$ и $(\Delta A/A_{\text{св}})_{\text{D}}$ потребуется решить задачу о волновых функциях основного колебательного состояния атомов H и D, стабилизированных в матрицах.

Список литературы

- [1] Гордон Е. Б., Пельменев А. А., Пугачев О. Ф., Хмеленко В. В. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. Вып. 5. С. 237—239.
- [2] Ивлиев А. В., Исковских А. С., Катунин А. Я. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. Вып. 7. С. 317—320.
- [3] Tsuruta H., Miyazaki T., Fueki K., Azuma N. // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. N 26. P. 5422—5425.
- [4] Житников Р. А., Дмитриев Ю. А. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. Вып. 5. С. 1913—1919.
- [5] Дмитриев Ю. А., Житников Р. А. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 7. С. 661—664.
- [6] Morton J. R., Preston K. F. et al. // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70. N 6. P. 2889—2893.
- [7] Adrian F. J. // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 32. N 4. P. 972—981.
- [8] Jen C. K., Foner S. N., Cochran E. L., Bowers V. A. // Phys. Rev. 1958. Vol. 112. N 4. P. 1169—1182.
- [9] Kuch P. // Phys. Rev. 1955. Vol. 100. N 4. P. 1188—1190.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
22 июля 1988 г.
В окончательной редакции
17 января 1989 г.