

01

Ориентационная динамика метильного радикала и матричных молекул в твердых метанах, CH_4 и CD_4 , при криогенных температурах

© Ю.А. Дмитриев

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: dmitriev.mares@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 12.05.2021 г.

В окончательной редакции 21.05.2021 г.

Принята к публикации 26.05.2021 г.

Методом электронного парамагнитного резонанса определены температурные зависимости относительных населенностей вращательных уровней метильного радикала CH_3 в *A*- и *E*-симметричных состояниях для радикалов, стабилизированных в твердом метане CH_4 в диапазоне температур 1.4–4.2 К и в твердом СО в диапазоне 6–33 К. Определены особенности ориентационного движения радикалов при криогенных температурах. Проведенный анализ показывает, что в твердых метанах CH_4 и CD_4 сохраняется частичная ориентация молекул ближнего порядка даже в ориентационно разупорядоченной фазе и происходит коррелированная переориентация молекул в низкотемпературных фазах с полным или частичным ориентационным упорядочением.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, матричная изоляция, метильный радикал, изменение симметрии молекулы, твердый метан, низкотемпературное вращение, ориентационное упорядочение.

DOI: 10.21883/OS.2021.09.51337.2140-21

Введение

Настоящая работа посвящена 90-летию проф. М.О. Буланина, внесшего большой вклад в молекулярную спектроскопию при криогенных температурах.

Легкий и тяжелый метаны (CH_4 и CD_4 соответственно) образуют кристаллические структуры, претерпевающие ориентационные фазовые переходы при определенных значениях температур. Возможность существования подобной трансформации фаз у молекулярных кристаллов определяется величиной нецентрального взаимодействия молекул. При сильном взаимодействии ориентационная упорядоченность молекул кристалла сохраняется до температуры плавления как, например, у твердых N_2O и CO_2 . Напротив, кристаллы линейных молекул N_2 и СО демонстрируют фазовый переход при температурах 35.6 и 61.6 К соответственно. В области низких температур твердые N_2 и СО имеют кубическую структуру (α -фаза), а в области высоких температур — гексагональную плотноупакованную (β -фаза). Первая из них является ориентационно упорядоченной. Что касается второй, то в литературе широко дискутируются модели [1]: а) равномерная прецессия вокруг фиксированного направления оси, б) перескакивание между шестью эквивалентными ориентациями, в) вращение в пределах полного телесного угла, но с жесткой корреляцией переориентации молекул между собой, г) практически свободная прецессия молекул, сопровождаемая колебаниями их осей по углу.

Ожидается, что при столь высоких температурах имеет место классический характер ориентационного движения молекул, детали которого, как показано выше,

оказывается тем не менее довольно трудно определить. Недавно, на примере твердого CO_2 было обнаружено [2], что при очень низких температурах молекулы этого ориентационно упорядоченного кристалла выполняют сложное ориентационное движение, включающее прецессию их осей с большой амплитудой, которая увеличивается при понижении температуры. Из результатов исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) CH_3 -зонда в матрицах линейных молекул [3] следует, что эта модель „прыжковой прецессии“ справедлива также для твердых СО и N_2O . Вероятно, она является общей для твердых газов из линейных молекул.

В силу большей симметрии молекул твердые метаны являются в отношении ориентационного упорядочения кристаллами, промежуточными между описанными выше твердыми телами, образованными линейными молекулами, и твердыми водородами, где молекулы вращаются практически незаторможенно, а ориентационное упорядочение имеет исключительно квантовый характер.

Для оценки методов, подходящих для описания ориентационного упорядочения, часто используют квантовый параметр η , представляющий собой отношение вращательной постоянной молекулы B к энергии анизотропного взаимодействия молекул. Для водорода (электростатическое квадруполь-квадрупольное взаимодействие) $\eta(\text{H}_2) = 170$, для метана (октуполь-октупольное взаимодействие) $\eta(\text{CH}_4) = 0.5$, для азота (квадруполь-квадрупольное) $\eta(\text{N}_2) = 0.02$ [4]. В метанах температуры ориентационных фазовых переходов гораздо меньше, чем в N_2 и СО, что делает существенной роль туннельной переориентации частиц.

Выше температуры ориентационного упорядочения (20.4 К (CH_4) и 27.0 К (CD_4)) при низких давлениях реализуется разупорядоченная фаза I с относительно свободным вращением молекул, а ниже этой температуры — частично ориентационно упорядоченная фаза II за счет октуполь-октупольного взаимодействия молекул, имеющих структуру тетраэдра [5]. Кристаллическая структура этой фазы описывается шестью ориентационно-упорядоченными подрешетками и двумя разупорядоченными подрешетками. Таким образом, четверть молекул ориентационно разупорядочены и находятся в поле симметрии O_h , а три четверти молекул ориентированы и располагаются в матричных клетках симметрии D_{2d} . Тяжелый дейтерометан CD_4 имеет третью низкотемпературную фазу III [5], которая реализуется при температурах, меньших 22.1 К, и характеризуется полным ориентационным упорядочением молекул.

Представленная выше картина структуры и ориентационной динамики твердых метанов описывает дальний порядок молекул. Что касается ближнего порядка, то можно ожидать более сложное поведение частиц. Так, ЭПР-исследование метильных радикалов, стабилизированных в матрицах линейных молекул [3,6,7], показало, что при криогенных температурах вплоть до 6 К реализуется модель сложного ориентационного движения радикалов, включающая быстрое вращение молекулы 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.

Спектроскопия ЭПР является чрезвычайно чувствительным инструментом изучения тонких эффектов взаимодействия радикала-зонда с ближайшим матричным окружением, что позволяет делать выводы не только о динамике зонда, но и о структуре и динамике матричных молекул. В настоящей работе этот подход применен к системе „ CH_3 -зонд-матрица метана“ с целью получения новых данных об ориентационной динамике квантового ротатора в ван-дер-ваальсовом твердом теле и об ориентационной подвижности молекул метана при криогенных температурах.

Методика эксперимента

Схема экспериментальной установки и методика эксперимента описаны ранее [8]. Твердые метаны с захваченными метильными радикалами были получены конденсацией газовой смеси на доннышке кварцевого пальца, охлаждаемого жидким гелием или его парами. Это доннышко располагалось в центре резонатора ЭПР-спектрометра. В опытах с твердым CH_4 газообразный метан пропускался перед осаждением через высокочастотный разряд. В результате к подложке поступали

как молекулы метана, так и радикалы вместе с продуктами их реакции, образовавшиеся в разряде. В настоящем исследовании был использован малый поток метана ($Q = 0.29 \text{ mmole/h}$) и слабый разряд. Регулировка интенсивности разряда обеспечивалась импульсным режимом с изменяемой скважностью. В описываемом эксперименте был применен разряд с длительностью импульса $30 \mu\text{s}$ и периодом повторения $600 \mu\text{s}$. Мощность высокочастотного генератора в непрерывном режиме на согласованную нагрузку 100 W. В условиях малого потока и слабого разряда не образуются захваченные этильные радикалы C_2H_3 [9]. В результате спектр ЭПР (X-диапазон) метильных радикалов не усложнен суперпозицией спектра этильных радикалов, часть компонент которого совпадает по положению в магнитном поле с компонентами спектра CH_3 .

При приготовлении образца CD_4 с захваченными радикалами CH_3 через разряд пропускалась газовая смесь $\text{CH}_4 : \text{He}$ (5% CH_4 в смеси), а по отдельному матричному каналу в обход разряда к подложке подавался поток CD_4 . Опираясь на геометрию системы осаждения газов и величины потоков, мы оценили примесь CH_4 в CD_4 величиной 0.6%. Охлаждение подложки осуществлялось подачей пара жидкого гелия внутрь кварцевого пальца к его доннышку. Изменением величины потока этого пара достигалась регулировка температуры. В опытах с жидким гелием температура подложки в диапазоне 1.4–4.2 К регулировалась откачкой паров над поверхностью жидкости.

Время осаждения было разным в разных опытах и обычно оказывалось в диапазоне 40–60 min. Температура подложки в опытах с жидким гелием определялась по давлению пара над гелием. В опытах с продувкой паров использовался Ge–GaAs-термометр сопротивления [10], изготовленный и откалиброванный в Институте полупроводников им. Лошкарёва (Киев) и компанией Микросенсор.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Полная волновая функция радикала CH_3 должна быть антисимметричной относительно перестановки ядер, являющихся фермионами. Это накладывает ограничения и связывает по симметрии ядерные спиновые и вращательные состояния молекулы. Симметричные ядерные спиновые состояния (полный ядерный спин равен 3/2) дают в спектре ЭПР квартет сверхтонких компонент, а антисимметричные состояния (полный ядерный спин равен 1/2) — дублет. В результате спектр ЭПР метильного радикала представляет собой суперпозицию квартета и дублета. При низких температурах населены практически только основное и первое возбужденное вращательные состояния. Основное состояние соответствует квартету линий, а возбужденное — дублету.

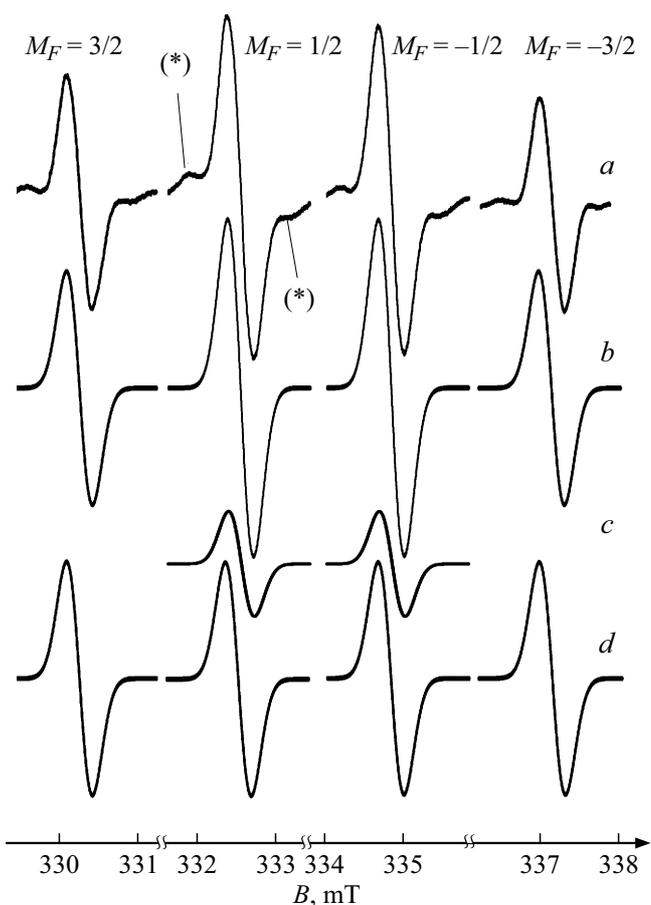


Рис. 1. Спектр ЭПР радикалов CH_3 в матрице CH_4 при 4.2 К: *a* — экспериментальный спектр; *b* — смоделированный спектр, являющийся суперпозицией ЭПР-дублета, *c* — *E*-симметричных радикалов и *d* — ЭПР-квартета *A*-симметричных радикалов. Параметры моделирования описаны в тексте. Резонансная частота $f_{\text{res}} = 9352.72$ МГц. В верхней части рисунка отмечены ядерные спиновые моменты сверхтонких компонент.

В магнитном поле эти мультиплеты сдвинуты всего на 0.025 мТ и не разрешены в случае широких линий.

На рис. 1 представлен спектр ЭПР радикалов CH_3 , захваченных в твердом CH_4 при 4.2 К. Сверхтонкие компоненты имеют ширину 0.33 мТ, и в результате *A*-квартет и *E*-дублет не разрешаются. Не усредненные вращением тензор сверхтонкого взаимодействия, *A*-тензор и *E*-тензор являются анизотропными для обоих состояний. Эта анизотропия позволяет оценивать вращение радикала и наблюдалась [11] для CH_3 в CD_4 , где линии метильного радикала гораздо более узкие — 0.09 мТ. Основной причиной уширения резонансных линий метильного радикала в матрицах метанов является суперсверхтонкое взаимодействие спина неспаренного электрона с магнитными моментами ядер матричных молекул. Действительно, отношение указанных выше значений ширин линий в матрицах CH_4 и CD_4 ($0.33/0.09 = 3.67$) близко к отношению магнитных моментов протона и дейтрона

($2.79285/0.85744 = 3.26$). Анизотропия спектра, проявляющаяся при более узких линиях CH_3 в CD_4 , незаметна в спектре широких линий для CH_3 в CH_4 . Вместе с тем относительная интенсивность двух центральных и двух крайних компонент позволяет выделить вклад дублета и сделать вывод относительно населенности возбужденного вращательного состояния и величины вращательной постоянной радикала.

На рис. 1, *a* звездочками отмечены слабые резонансы, соответствующие запрещенным электронно-ядерным переходам с одновременным переворачиванием спина неспаренного электрона и спина ядра соседней матричной молекулы. В результате каждая основная сверхтонкая компонента сопровождается сателлитным дублетом. Расстояние между соседними сателлитами равно 0.99 мТ для CH_3 в CH_4 и 0.15 мТ для CH_3 в CD_4 [11]. Отношение этих расстояний ($0.99/0.15 = 6.6$) действительно близко к отношению *g*-факторов протона и дейтрона, $g_n(H)/g_n(D) = 5.58569/0.85743 = 6.514$. При моделировании спектра вклад запрещенных переходов не учитывался. Моделированный спектр описывался изотропными *g*- и *A*-тензорами с величинами $g_{\text{iso}} = 2.00258$, $A_{\text{iso}} = 2.3000$ мТ, одинаковыми для дублета и квартета. Индивидуальная линия взята гауссовой с шириной 0.328 мТ. Как видно из рисунка, гауссова форма хорошо описывает экспериментальный спектр, что и ожидается в случае уширения линий суперсверхтонким взаимодействием. Интересно, что параметры g_{iso} и A_{iso} полностью совпадают с изотропными компонентами аксиально симметричных *g*- и *A*-тензоров для CH_3 в CD_4 [11]. В настоящей работе моделирование проведено с использованием программы WinEPR. Наилучшее совпадение с экспериментом (рис. 1) достигнуто при относительном вкладе дублета, равном 0.45.

На рис. 2 представлена температурная зависимость отношения амплитуд центральных компонент ($M_F = -1/2$ — синие звездочки, $M_F = 1/2$ — синие треугольники) к амплитуде высокопольной ($M_F = -3/2$) компоненты. Черные кружки на рис. 2 дают значения относительной амплитуды низкопольной ($M_F = 3/2$) компоненты. Эта относительная амплитуда ожидаемо не меняется, оставаясь равной единице в пределах погрешности. Такой результат обусловлен тем, что высокопольная и низкопольная компоненты целиком принадлежат одному суперсверхтонкому квартету, а анизотропия квартета не наблюдаема из-за большой ширины линий. Относительные амплитуды центральных компонент уменьшаются с понижением температуры образца, что связано с уменьшением населенности возбужденного вращательного состояния и, как следствие, уменьшением вклада дублета. Красная штриховая линия соответствует расчетной зависимости отношения интенсивностей центральных сверхтонких компонент к интенсивностям крайних компонент. Расчет выполнен для свободного плоского метильного радикала в предположении бальмановского распределения населенностей

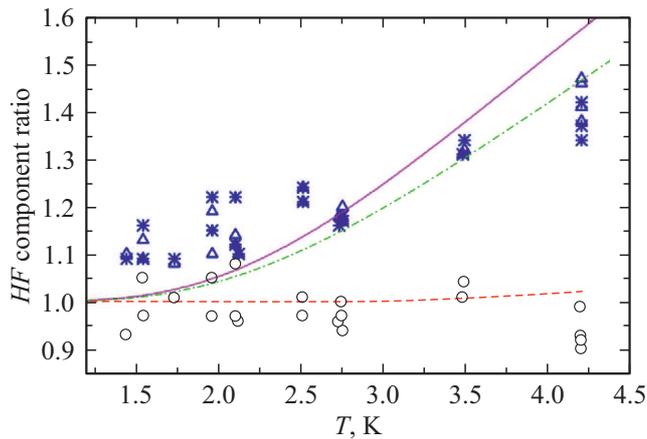


Рис. 2. Метильный радикал CH_3 в твердом CH_4 . Температурная зависимость относительных амплитуд сверхтонких компонент. Амплитуда компоненты $M_F = -3/2$ выбрана в качестве единичной. Для остальных компонент приняты следующие обозначения: $M_F = -1/2$ — синие звездочки, $M_F = 1/2$ — синие треугольники, $M_F = 3/2$ — черные кружки. Линии представляют собой расчетные температурные зависимости отношения интенсивностей внутренних компонент $M_F = -1/2$ и $M_F = 1/2$ ЭПР-квартета метильного радикала к интенсивностям внешних компонент $M_F = -3/2$ и $M_F = 3/2$ этого квартета. Принято бoльцмановское распределение населенностей вращательных уровней. Здесь красной штриховой линией представлен расчет, выполненный для свободного плоского метильного радикала с использованием соотношений, представленных в работах [12,13], и вращательной постоянной $B = 6.868$ К [13]. Пурпурная сплошная линия представляет соответствующую расчетную зависимость для захваченного в матрице CD_4 пирамидального метильного радикала с вращательной постоянной $B = 3.15$ К [11]. Зеленая штрихпунктирная линия соответствует случаю стабилизации CH_3 в частично упорядоченной фазе II твердого CD_4 , когда 60% радикалов имеют пирамидальную структуру, а 40% — плоскую [11]. При этом вращательная постоянная $B = 3.15$ К.

по вращательным уровням и с использованием соотношений, представленных в работах [12,13], а также вращательной постоянной $B = 6.868$ К [13]. Наблюдаемый разброс в измерении относительных амплитуд связан с небольшим уходом резонансных условий вследствие неравномерности потока паров жидкого азота, подаваемых к охлаждаемому СВЧ-резонатору, а также, возможно, с некоторым изменением структуры образцов от опыта к опыту. Абсолютное положение линий в магнитном поле определяется с использованием ЯМР-измерителя магнитной индукции с точностью до 0.02 мТ. При этом погрешность измерения относительного положения линий равна 0.005 мТ. Дополнительная проверка коррекции показаний датчика ЯМР, смещенного из центра полюсных наконечников электромагнита, осуществлена посредством регистрации сигнала циклотронного резонанса свободных электронов.

Из рис. 2 следует, что модель свободного радикала плохо описывает температурную зависимость относи-

Таблица 1. Уменьшение величины вращательной постоянной B метильного радикала, захваченного в криокристаллах

| Матрица | $\Delta B/B_{\text{free}}$, % | Ссылка |
|----------------------|--------------------------------|-----------|
| Ar | 10 | [14] |
| Kr | 20 | [14] |
| CD_4 | 53 | [11] |
| para- H_2 | 4* | [15] |
| ortho- D_2 | 18* | [15] |
| CO | Малое | [13], [a] |
| CO_2 | Малое | [13] |
| N_2O | Малое | [16] |
| CH_4 | Большое | [17], [a] |

Примечание. * Данные для радикала CD_3 . [a] Настоящая работа.

тельных амплитуд центральных сверхтонких компонент. Эта экспериментальная зависимость указывает на значительное уменьшение вращательной постоянной и, что важно, хорошо согласуется с теоретической кривой, полученной для CH_3 в матрице CD_4 при более высоких температурах — от 6 К. Можно было бы предположить, что уменьшение обусловлено барьерами для вращения захваченного в матрице радикала. Однако такое предположение не подтверждается экспериментальными данными по многим матрицам (табл. 1). В таблице приведены данные из литературы для CH_3 в различных матрицах. Указано уменьшение (в процентах) вращательной постоянной ($\Delta B/B_{\text{free}}$) по сравнению с величиной для свободной молекул, $B_{\text{free}} = 6.76$ К [11]. В тех случаях, когда количественный результат отсутствует, но экспериментальные спектры дают основание сделать качественный вывод о малом или большом отклонении вращательной постоянной от B_{free} , применяются обозначения „малое“ или „большое“ соответственно.

В таблице собраны матрицы как с низкими, так и с высокими барьерами для переориентации радикала, однако корреляции между уменьшением вращательной постоянной и высотой барьера нет.

В качестве примера и для сравнения с матрицами твердых метанов разберем подробно случай CH_3 в матрице CO. Метильный радикал в твердом монооксиде углерода выполняет достаточно быстрое параллельное (вокруг оси третьего порядка) вращение, усредняющее в E -симметричном состоянии орторомбический A -тензор до аксиальной симметрии. Вместе с тем перпендикулярное (вокруг осей второго порядка) вращение практически заморожено и проявляется только в уменьшении этим вращением анизотропии тензора ширины линии E -симметричных радикалов. Скорости туннелирования частотой порядка 1.7 МГц при этом недостаточно для сколько-нибудь заметного усреднения анизотропных g - и A -тензоров вплоть до температуры 32 К [6], близкой к началу сублимации образца. При этом A -симметричные радикалы имеют усредненный изотропный тензор ширины линии. Перпендикулярное вращение достаточно медленное, поскольку не сказывается на анизотропии

g - и A -тензоров. В твердом CD_4 метильный радикал более свободен — перпендикулярное вращение настолько быстрое, что заметно уменьшает анизотропию g - и A -тензоров [11]. Так, частота туннелирования для перпендикулярного ориентационного движения радикала в A -симметричном состоянии составляет 40 МГц при температуре образца 6 К и 400 МГц при температуре 30 К. Хотя для E -симметричного радикала частота поперечной переориентации падает до 2 МГц, но с ростом температуры она быстро увеличивается, достигая 400 МГц при 30 К.

Сравним изменение вращательной постоянной стабилизированного радикала в метанах и в CO . На рис. 3 черными квадратами дана экспериментальная температурная зависимость отношения интенсивностей A -симметричного квартета и E -симметричного дублета. Вклады мультиплетов определены моделированием экспериментальных спектров. Для сравнения синими треугольниками представлены результаты, полученные Кильюненом и соавторами [13]. Из рисунка видно, что экспериментальные данные хорошо описываются расчетными значениями [13] для свободного радикала CH_3 . Таким образом, изменение вращательной постоянной метильного радикала в матрице CO значительно меньше, чем в CD_4 , несмотря на то, что радикал в твердом метане более свободен в своем вращении — его ось третьего порядка не фиксирована в отличие от CH_3 в CO .

Обратимся к еще более „жестким“ матрицам, т.е. с большим нецентральным взаимодействием и соответственно с большим ограничением переориентации

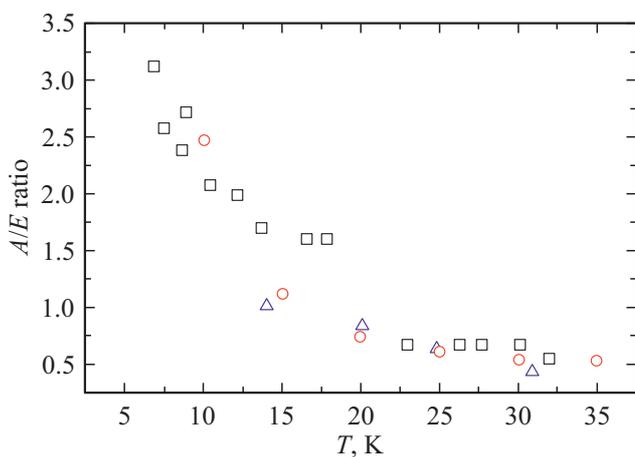


Рис. 3. Метильный радикал CH_3 в твердом CO . Температурная зависимость отношения интенсивностей A -симметричного квартета и E -симметричного дублета. Черные квадраты — настоящая работа; отношение интенсивностей определено моделированием экспериментального спектра ЭПР. Синие треугольники — результаты Кильюнена и соавторов [13]; отношение интенсивностей получено двойным интегрированием экспериментального спектра ЭПР. Красные кружки — теоретический расчет Кильюнена и соавторов [13] для свободного радикала CH_3 , основанный на модели бoльцмановского заселения вращательных уровней.

Таблица 2. Сравнительные характеристики матриц из линейных молекул [1] и параметров, связанных с ориентационным движением метильного радикала в них [7]. Вторая, третья и четвертая колонки: усредненное угловое отклонение оси симметрии C_3 радикала CH_3 , $\sin^{-1}(\sqrt{\langle \sin^2 \theta \rangle})$; ширина модельного 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. Пятая и шестая колонки: энергия основного состояния либрационного движения метильного радикала E_1 и барьеры для вращательного движения матричных молекул при 0 К

| Матрица | $\sin^{-1}(\sqrt{\langle \sin^2 \theta \rangle})$, grad | θ_0 , grad | $\sqrt{\langle \theta^2 \rangle}$, grad | E_1 , К | E_b , К |
|----------------------|---|----------------------|---|-----------|-----------|
| N_2 | 19.63 | 55.8 | 19.49 | 347.9 | 325.6 |
| CO | 16.92 | 47.9 | 14.67 | 472.2 | 688.2 |
| N_2O | 9.06 | 25.3 | 5.57 | 1692.4 | 5844.5 |
| CO_2 | 5.20 | 14.4 | 5.17 | 5224.3 | 7293.8 |

молекул. Сравнительные характеристики матриц из линейных молекул [1] и параметров, связанных с ориентационным движением метильного радикала в них [7], приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что в матрицах N_2O и CO_2 следует ожидать еще более сильное по сравнению с матрицей CO торможение вращательного движения радикала CH_3 . Действительно, только в этих матрицах наблюдались невращающиеся метильные радикалы [13,16,18] — молекулы CH_3 , находящиеся в возбужденном либрационном состоянии для переориентации относительно оси третьего порядка. Более того, только в этих матрицах аксиально-симметричный тензор ширины линии был обнаружен не только для возбужденного E -симметричного, но и для основного A -симметричного вращательного состояния [3].

Уникальность матрицы метана для стабилизированных радикалов CH_3 наглядно продемонстрирована на рис. 4, где представлены температурные зависимости отношений интенсивностей центральных линий к интенсивностям крайних линий сверхтонкого мультиплетта спектра ЭПР метильных радикалов в матрицах N_2O [16] — черные кружки, CO_2 [13] — пурпурные звездочки, CD_4 [11] — сплошные линии, CH_4 — оранжевые кружки (настоящая работа).

Красными треугольниками, соединенными красной штриховой линией, обозначены результаты расчета [13] для свободного метильного радикала. Черная, синяя и зеленая сплошные линии аппроксимируют [11] экспериментальные результаты для CH_3 в CD_4 с постоянной вращением радикала, составляющей 47% от значения для свободной молекулы, в трех ориентационных фазах матрицы: 1) фаза I ($T > 27.0$ К) — ориентационный беспорядок, при этом половина радикалов опи-

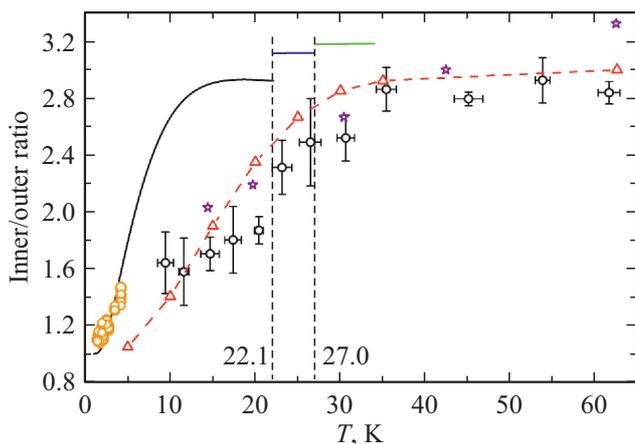


Рис. 4. Отношение интенсивностей центральных и крайних компонент ЭПР-мультиплета радикалов CH_3 в матрицах N_2O — черные кружки, CO_2 — пурпурные звездочки, CD_4 — сплошные линии, CH_4 — оранжевые кружки. Красными треугольниками, соединенными красной штриховой линией, обозначены результаты расчета для свободного метильного радикала. Подробное описание дано в тексте.

сывается точечной группой симметрии C_3 (пирамидальная структура), а вторая половина — точечной группой симметрии D_3 (плоская структура); 2) фаза II ($22.1 < T < 27.0 \text{ K}$) — частичный ориентационный порядок, при этом 60% радикалов имеют пирамидальную структуру, а 40% — плоскую; 3) фаза III ($T < 22 \text{ K}$) — ориентационный порядок, структура всех радикалов имеет симметрию C_3 .

Таким образом, даже в матрицах с сильным торможением переориентации радикала его вращательная постоянная гораздо ближе к значению B_{free} , чем в твердых метанах. Наличие достаточно высокого барьера для вращения может свести переориентацию к либрационному движению, но не к уменьшению вращательной постоянной.

При гелиевых температурах твердый метан CH_4 образует фазу II с частичным ориентационным порядком. Зеленая штрихпунктирная линия на рис. 2 соответствует расчетной [11] температурной зависимости относительной амплитуды центральных компонент при отношении содержания пирамидальных и плоских радикалов CH_3 , равном 3:2. Таким образом, для радикала CH_3 в твердом CH_4 наблюдается такое же сильное уменьшение вращательной постоянной, как и в твердом CD_4 . Совпадение параметров спектров ЭПР (g_{iso} и A_{iso}) в матрицах CH_4 и CD_4 указывает на их одинаковые матричные сдвиги. Матричный сдвиг, в свою очередь, определяется величинами отталкивательного и притягивательного взаимодействий радикала и матрицы [7,19]. Перечисленные соответствия свойств радикала CH_3 в матрицах CH_4 и CD_4 позволяют утверждать, что и характер ориентационного движения радикала в этих матрицах одинаков.

Выводы

Проведенные нами исследования показывают, что в широком диапазоне температур (от 1.5 до 30 K) метильный радикал, стабилизированный в твердых метанах, демонстрирует драматическое уменьшение вращательной постоянной по сравнению со значением для свободной молекулы, что свидетельствует об увеличении его эффективного момента инерции вследствие взаимодействия радикала с матричным окружением. Вместе с тем радикал совершает достаточно быстрое туннельное вращение относительно осей второго порядка, частично усредняющее анизотропию его параметров спектра ЭПР. Динамика стабилизированного радикала, таким образом, является отражением ориентационной динамики и ближнего порядка матричных молекул. Из представленных во введении данных следует, что квантовый параметр метана находится между соответствующими величинами для, например, H_2 и N_2 . В результате ориентационная подвижность молекулы метана оказывается промежуточной между почти свободным вращением молекул в твердых водородах и гармоническими осцилляциями в твердом азоте. Такое же соответствие наблюдается и для стабилизированных метильных радикалов: изотропный полностью усредненный вращением [19,20], близким к свободному, спектр ЭПР CH_3 в твердом водороде в сравнении с фиксацией оси третьего порядка в твердом N_2 и возможностью переориентации этой оси в метанах.

Полученные нами данные по ориентационной подвижности метильных радикалов в матрицах метанов в сопоставлении с результатами по другим матрицам свидетельствуют о достаточной быстрой подбарьерной переориентации метильного радикала и коррелированной туннельной переориентацией молекул метана, происходящей даже при гелиевых температурах в ориентационно упорядоченном твердом теле. Возможность одновременной переориентации молекул метана рассматривалась ранее [21] для объяснения результатов измерения времени спин-решеточной релаксации в опытах по ЯМР в твердом CH_4 при температурах ниже 10 K. Оценки показали, что эта величина равна 4.2 ns и по порядку сравнима, таким образом, с временем корреляции перпендикулярного вращения радикала CH_3 в твердом CD_4 при тех же температурах [11]: $\tau_{\text{corr}} = 24 \text{ ns}$. Наличие быстрой переориентации молекул в твердом CD_4 , усредняющей внутримолекулярное квадрупольное и магнитное диполь-дипольное уширение, при температурах до 1.4 K следует также из наблюдения очень узких линий ЯМР в поликристаллическом CD_4 [22]. Ширина этих линий, определяемая в этом случае межмолекулярным магнитным диполь-дипольным взаимодействием, не зависит от температуры в диапазоне 1.4–60 K.

Тот факт, что доля радикалов CH_3 с симметрией C_3 в твердом CD_4 , хотя и уменьшается по величине от 100% в фазе III при повышении температуры, но сохраняется заметной и в ориентационно разупорядоченной фазе I, говорит о сохранении определенного ближнего

порядка. Опираясь на результаты экспериментов по инфракрасной спектроскопии кластеров CH_4 в гелиевых каплях [23], можно утверждать, что оценка нижнего предела количества молекул, которые образуют этот ближний порядок, превышает 5 молекул. Действительно, в работе [23] установлено, что вращательная постоянная молекул метана в кластерах такого размера лишь немного меньше значения для свободной частицы, а вращение молекул является почти свободным. Интересно, что изменение симметрии малой свободно встраиваемой в кристаллическую решетку матрицы примесной молекулы по сравнению с симметрией этой молекулы в газовой фазе, обнаруженное нами на примере радикала CH_3 в твердых CH_4 и CD_4 , является, по-видимому, достаточно общим и важным для спектроскопии эффектом. Так, в совсем недавней работе [24] методом ИК спектроскопии высокого разрешения молекул силана SiH_4 , матрично изолированных в Ar и N_2 , обнаружено и подтверждено расчетами наличие молекул симметрии T_d ((3–15)%), D_{2d} ((47–37)%), C_1 ((50–48)%) в матрице Ar , и симметрии C_{3v} (практически 100%) в матрице N_2 .

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Криокристаллы* / Под ред. Веркина Б.И., Прихотько А.Ф. Киев: Наукова Думка, 1983. 526 с.
- [2] *Krainyukova N.V., Kuchta B.* // J. Low Temp. Phys. 2017. V. 187. N 1–2. P. 148.
- [3] *Dmitriev Yu.A., Zelenetskii I.A., Benetis N.P.* // Phys. B. 2018. V. 537. P. 51.
- [4] *Sprink M., Trappeniers N.J.* // Physica. 1980. V. 103A. P. 411.
- [5] *Neumann M.A., Press W., Nöldeke C., Asmussen B., Prager M., Ibberson R.M.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. N 3. P. 1586.
- [6] *Dmitriev Yu.A., Melnikov V.D., Styrov K.G., Tumanova M.A.* // Phys. B. 2014. V. 449. P. 25.
- [7] *Dmitriev Yu.A., Melnikov V.D., Styrov K.G., Tumanova M.A.* // Phys. B. 2014. V. 440. P. 104.
- [8] *Benetis N.P., Dmitriev Yu.A.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. 103201.
- [9] *Zhitnikov R.A., Dmitriev Yu.A.* // Astron. Astrophys. 2002. V. 386. P. 1129.
- [10] *Mitin V.F., McDonald P.C., Pavese F., Boltovets N.S., Kholevchuk V.V., Nemish I.Y., Basanets V.V., Dugaev V.K., Sorokin P.V., Konakova R.V., Venger V.F., Mitin E.V.* // Cryogenics. 2007. V. 47. P. 474. <http://www.microsensor.com.ua>
- [11] *Dmitriev Yu.A., Benetis N.P.* // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. P. 9483.
- [12] *Popov E., Kiljunen T., Kunttu H., Eloranta J.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. 134504.
- [13] *Kiljunen T., Popov E., Kunttu H., Eloranta J.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 4770.
- [14] *Kiljunen T., Popov E., Kunttu H., Eloranta J.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. 164504.
- [15] *Fushitani M., Miyamoto Y., Hoshina H., Momose T.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 12629.
- [16] *Benetis N.P., Dmitriev Yu.* // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 4233.
- [17] *Jackel J.S., Gordy W.* // Phys. Rev. 1968. V. 176. P. 443.
- [18] *Benetis N.P., Dmitriev Yu., Mocci F., Laaksonen A.* // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. № 35. P. 9385.
- [19] *Dmitriev Yu.A., Benetis N.P.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 10732.
- [20] *Miyazaki T., Yamamoto K., Arai J.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 219. P. 405.
- [21] *Briganti G., Calvani P., Luca F.De., Maraviglia B.* // Can. J. Phys. 1978. V. 56. N 9. P. 1182.
- [22] *Pyykkö P.* // Phys. Lett. 1966. V. 23. N 5. P. 296.
- [23] *Hoshina H., Skvortsov D., Slipchenko M.N., Sartakov B., Vilesov A.F.* // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. 084305.
- [24] *Асфин Р.Е., Бутурлимова М.В., Коломийцова Т.Д., Тохадзе И.К., Тохадзе К.Г., Щепкин Д.Н.* // Опт. и спектр. 2020. Т. 128. № 10. С. 1478; *Asfin R.E., Buturlimova M.V., Kolomiitsova T.D., Tokhadze I.K., Tokhadze K.G., Shchepkin D.N.* // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. P. 1588.