01

Взаимная ориентационная динамика стабилизированных радикалов CH_3 и матричных молекул CH_4 в твёрдом метане в температурном диапазоне 1.4–35 K

© Ю.А. Дмитриев

ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: dmitriev.mares@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 28.04.2025 г.
В окончательной редакции 03.07.2025 г.
Принята к публикации 24.10.2025 г.

Представлены результаты опытов по стабилизации метильных радикалов CH_3 из газовой фазы в матрице твёрдого метана CH_4 и изучению их методом ЭПР. В первой серии опытов образцы, полученные осаждением на подложку при $T_{dep} = 4.2$ K, исследованы в температурном диапазоне $T_{rec} = 1.4-4.2$ K. Во второй серии опытов соответствующие характерные температуры подложки были в пределах $T_{dep} = 15-17$ K, $T_{rec} = 6.3-35.2$ K. Измерена относительная интенсивность запрещённых электронно-ядерных переходов в зависимости от микроволновой мощности и температуры образца. Анализ экспериментальных результатов свидетельствует о наличии двух температурных диапазонов с различной степенью корреляции ориентационного движения радикала и матричных молекул.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, матричная изоляция, метильный радикал, твёрдый метан, вращение молекул.

DOI: 10.61011/OS.2025.10.61936.7915-25

Метильные радикалы CH_3, стабилизированные в матрице твёрдого метана CH_4, представляют собой систему „квантовый ротатор в матрице квантовых ротаторов“ даже при температурах образца, значительно больших гелиевых. Это является следствием малости вращательной постоянной, $B = 6.76$ K, для вращения вокруг оси третьего порядка C_3 свободной молекулы, в результате чего расстояние по энергии между нижними вращательными состояниями составляет около 20 K. Для описания квантового ротатора в жидких и твёрдых средах квантовых частиц недавно была предложена [1] и активно развивается [2,3] модель новой квазичастицы — ангулона, представляющего примесную молекулу как частицу — ротатор в „шубе“ из фононов или других многочастичных возбуждённых состояний матричной среды, обладающих угловым моментом [3]. До настоящего времени единственными экспериментами, на которых базируется эта модель, являются опыты по захвату молекул в нанокапли сверхтекучего гелия. В твёрдом метане в качестве многочастичных возбуждённых состояний могут, в частности, выступать квазичастицы топоны — коллективные ориентационные движения молекул, существование которых было предложено для описания особенностей температурного поведения удельной теплоёмкости твёрдого CH_4 [4] и нашло косвенное подтверждение в особенностях ориентационного движения CH_3 в матрице CD_4 [5].

Из прикладных значений системы CH_3/CH_4 можно выделить её роль в химических процессах, протекающих в холодных облаках в межзвездном пространстве, на поверхности комет и в атмосфере планет Солнечной системы и их спутников. Стартовым этапом для последующей цепочки низкотемпературных химических реакций в твердом метане с выходом тяжелых углеводородов является фотолиз метана [6]:

$$CH_4 + h\nu \rightarrow CH_3 + H.$$

Этан, который является вторым по распространенности в атмосферах планет и космическом пространстве углеводородом после CH_4, эффективно образуется при низких температурах в реакции $2CH_3 \rightarrow C_2H_6$. Отметим также роль твёрдого метана как перспективного холодного замедлителя нейтронов, радиационная стойкость которого под нейтронным пучком ограничивается образованием определённого количества радиолитического водорода и „замороженных“ радикалов, включая метильные [7].

В настоящей работе получило развитие ЭПР-исследование обнаруженной ранее корреляции ориентационного движения метильного радикала, стабилизированного в диапазоне температур 1.4–4.2 K, с ориентационным движением молекул матрицы CH_4 (CD_4) [8,9]. Измеренная при гелиевых температурах [8] относительная интенсивность запрещенных электронно-ядерных переходов радикалов предполагает определённую предпочтительную ориентацию соседних молекул CH_4 по отношению к примесной молекуле CH_3 в A-симметричном состоянии, сохраняющуюся в динамике их взаимного ориентационного движения.

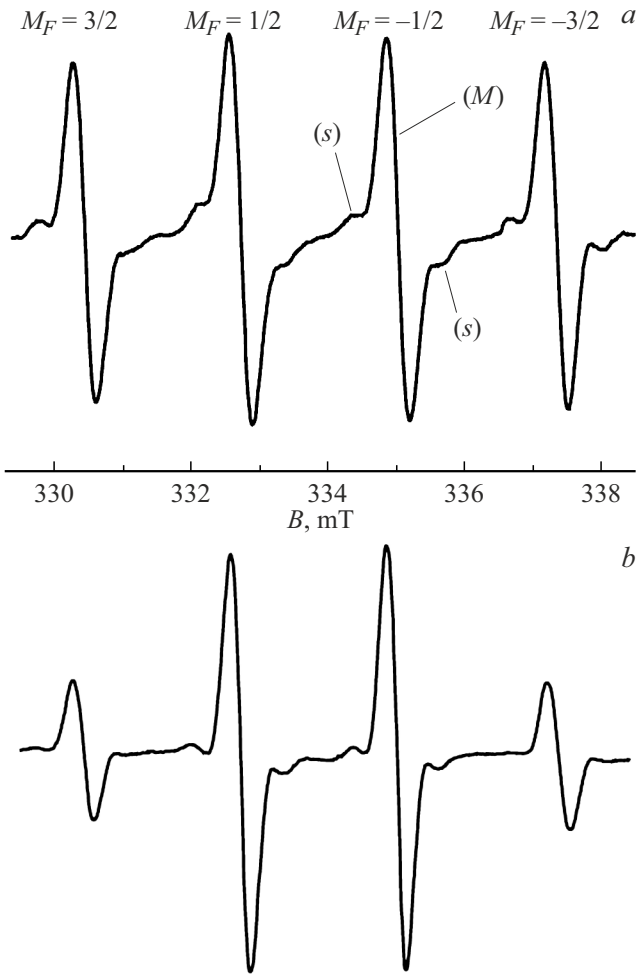

Рис. 1. Спектр ЭПР радикала CH_3, стабилизированного в матрице твёрдого CH_4. (*a*) Низкотемпературный образец получен осаждением из газовой фазы на подложку при $T_{dep} = 4.2$ K. Экспериментальный спектр записан при температуре $T_{rec} = 1.73$ K и мощности электромагнитной волны, поступающей в СВЧ резонатор, равной $0.15\,\mu$W. Резонансная частота спектрометра $f_{res} = 9359.20$ MHz. Здесь s — запрещённые переходы, проявляющиеся как сателлиты разрешённого перехода M. (*b*) Высокотемпературный образец получен и исследован при следующих экспериментальных параметрах: $T_{dep} = 15-17$ K, $T_{rec} = 29.9$ K, микроволновая мощность $0.15\,\mu$W. Для удобства сравнения записей положение высокотемпературного спектра в магнитном поле пересчитано к резонансной частоте 9359.20 MHz.

На рис. 1, *a*, *b* представлены экспериментальные спектры ЭПР радикала CH_3, стабилизированного в матрице твёрдого CH_4 осаждением из газовой фазы, записанные при температурах образца соответственно 1.73 и 29.9 K. Первый из этих спектров был получен в серии низкотемпературных экспериментов с осаждением на подложку при 4.2 K, находящуюся в центре вакуумированного СВЧ резонатора, смеси газообразного метана, подаваемого по матричному каналу, и продуктов высокочастотного газового разряда в метане из отдельной разрядной трубки. Второй спектр (рис. 1, *b*) получен в серии высокотемпературных экспериментов, в которых через разряд пропускалась смесь CH_4:He (2:25), а по матричному каналу подавался чистый метан. Осаждение происходило на подложку при $T_{dep} = 15-17$ K. Спектр ЭПР радикала CH_3 содержит четыре интенсивные линии и представляет собой неразрешённую суперпозицию квартета и дублета сверхтонких компонент, являющихся первыми производными линий поглощения. Симметричные ядерные спиновые *A*-состояния (полный ядерный спин равен 3/2) дают в спектре ЭПР сверхтонкий квартет, а антисимметричные *E*-состояния (полный ядерный спин равен 1/2) — дублет. Положения линий дублета в магнитном поле практически совпадают с положениями двух центральных линий квартета, что при ширине линии около 0.35 mT приводит к тому, что эти два мультиплета не разрешаются в спектре. На рис. 1, *a* обозначение (M) соответствует разрешённым переходам, а (s) — слабым резонансным сателлитным линиям, связанным с запрещенными электронно-ядерным переходами с одновременным переворачиванием спина неспаренного электрона и спина ядра соседней матричной молекулы. Преимущественное заселение при низких температурах основного вращательного состояния, являющегося *A*-симметричным, отражается в соотношении амплитуд и интенсивностей разрешённых сверхтонких компонент, близком к 1:1:1:1. При высоких температурах заселено не только основное, но и первое возбуждённое *E*-симметричное состояние, а также последующие возбуждённые вращательные состояния. Это приводит (рис. 1, *b*) к характерному для высоких температур соотношению интенсивностей 1:3:3:1.

Относительная интенсивность сателлитов определяется, как I_{sat}/I_0, где I_{sat} — интенсивность сателлита, I_0 — интенсивность разрешённой линии. Относительная интенсивность сателлита даёт возможность получить информацию о количестве ближайших матричных молекул и расстоянии до них [10], а также о преимущественной взаимной ориентации радикала и матричных молекул [8]. При гелиевых температурах существенным обстоятельством, затрудняющим анализ спектров, является гораздо более сильное насыщение разрешённых линий при увеличении СВЧ мощности в резонаторе по сравнению с запрещенными резонансами. Это может приводить к искажению относительного вклада сателлитов, который должен, таким образом, быть определён из спектров при низких уровнях микроволновой мощности. На рис. 2 изображены измеренные по спектрам отношения I_{sat}/I_0 в зависимости от корня квадратного из СВЧ мощности в резонаторе для образцов при различных температурах. Из рисунка следует, что функция $I_{sat}/I_0(P^{1/2})$ очень чувствительна к температуре и уже при $T_{rec} = 8.5$ K близка к константе. Оценочные максимальные значения микроволновой мощности для измерения отношений интенсивностей следующие: $0.15\,\mu$W (1.41 K), $1\,\mu$W (4.2 K), $9\,\mu$W (8.5 K), $49\,\mu$W (13 K). Этот результат согласуется

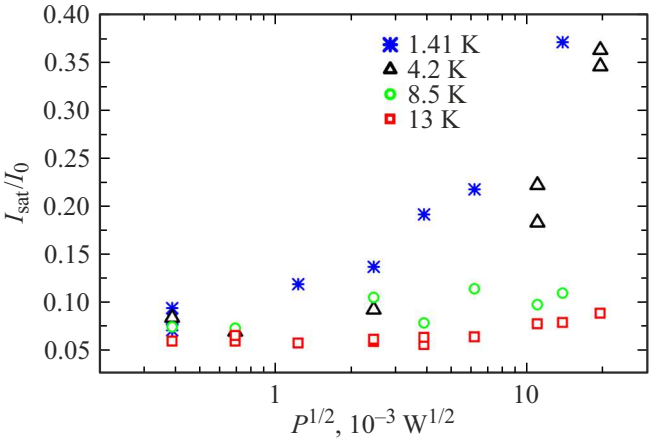

Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности сателлитных линий низкопольной и высокопольной сверхтонких компонент спектра ЭПР CH_3 в CH_4 от СВЧ мощности в резонаторе спектрометра для образцов при различных температурах. Здесь I_{sat} — интенсивность сателлита, I_0 — интенсивность разрешённой линии. Результаты, обозначенные синими звёздочками, соответствуют температуре образца 1.41 K, чёрными треугольниками — 4.2 K, зелёными кружками — 8.5 K, красными квадратами — 13 K. Наибольшие и наименьшие значения корня квадратного из мощности СВЧ, отложенного по оси абсцисс, получены при мощности соответственно 0.15 и 377 μW.

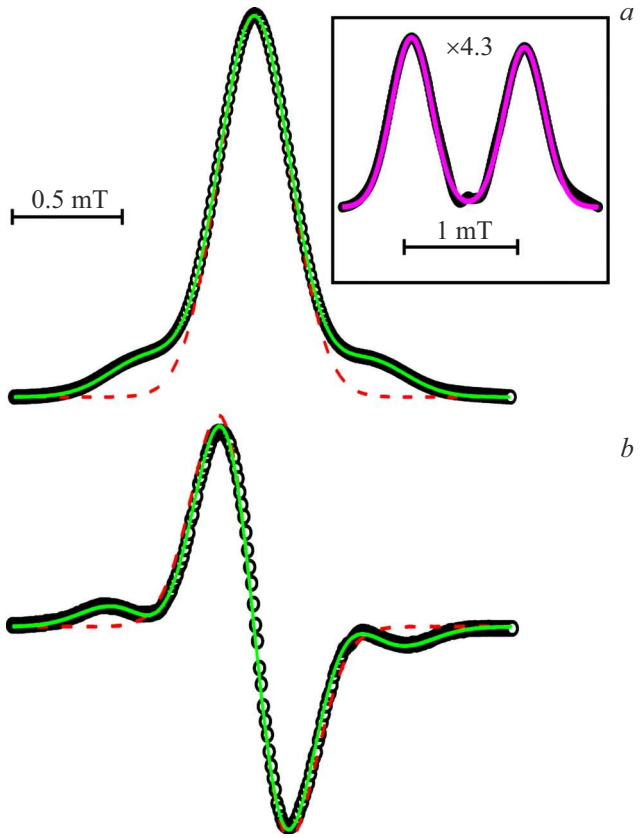

Рис. 3. Моделирование высокопольной, $M_F = -3/2$, сверхтонкой компоненты спектра ЭПР радикала CH_3. Спектр получен при температуре образца $T_{rec} = 8.5$ K и СВЧ мощности в резонаторе, равной 189 μW. (*a*) Моделирование линии поглощения. Здесь чёрные кружки — резонансная кривая, полученная интегрированием экспериментального спектра; красная штриховая кривая — расчётная гауссова кривая, моделирующая основную (разрешённую) линию ЭПР; зелёная сплошная кривая — моделирование экспериментального результата суперпозицией основной и сателлитных линий. На вставке показана с увеличением 4.3 разностная кривая экспериментального (чёрные кружки) и расчётного (красная штриховая кривая) резонансов, представляющая собой сателлитный спектр. Моделирование этой разностной кривой представлено пурпурной линией и расчитано как суперпозиция двух гауссовых резонансных кривых. (*b*) Моделирование первой производной поглощения. Здесь чёрные кружки — экспериментальный результат; красная штриховая кривая — расчётная гауссова кривая, моделирующая основную (разрешённую) линию ЭПР; зелёная сплошная кривая — моделирование экспериментального результата суперпозицией основной и сателлитных линий.

с соответствующей величиной 10 μW, представленной в работе [10] для образца CH_3 в CH_4 при 10 K.

Обработка экспериментального спектра проводилась следующим образом (рис. 3). Интегрированием экспериментальной кривой (чёрные кружки, рис. 3, *b*) сверхтонкой компоненты, в данном случае $M_F = -3/2$, нами была получена резонансная линия поглощения — чёрные кружки на рис. 3, *a*. Разрешённая линия поглощения моделировалась кривой гауссовой формы (красная штриховая кривая на рис. 3, *a*) и полученной взятием производной от неё (красная штриховая кривая на рис. 3, *b*). Спектр сателлитов был выделен как разность экспериментальной и расчётной (гауссовой) кривых — чёрные кружки на вставке на рис. 3, *a*. Сателлиты промоделированы суперпозицией двух гауссовых линий — пурпурная сплошная кривая. Суперпозиции разрешённого и запрещённых резонансов (сплошные зелёные линии на рис. 3, *a*, *b*) хорошо воспроизводят эксперимент.

Полученные результаты для относительной интенсивности сателлитов в зависимости от температуры образца изображены на рис. 4. Довольно большой разброс точек на графике объясняется тем, что сателлиты имеют малую интенсивность и выделяются как результат разности двух величин значительно большей интенсивности: экспериментальной и расчётной. Из рисунка видно, что совокупность экспериментальных значений разбивается на две группы: низкотемпературную и высокотемпературную. Параллельная оси абсцисс штриховая прямая соответствует вкладу сателлитов в интенсивности резонансной линии при хаотической ориентации соседних к стабилизированному радикалу молекул матрицы [8]. Вертикальная штриховая прямая соответствует температуре (20.4 K) перехода в твёрдом метане от низкотемпературной фазы II с частичным ориентационным упорядочением молекул CH_4 к высокотемпературной фазе I с отсутствием ориентационного порядка. Различные ориентационные фазы твёрдого CH_4 и переходы

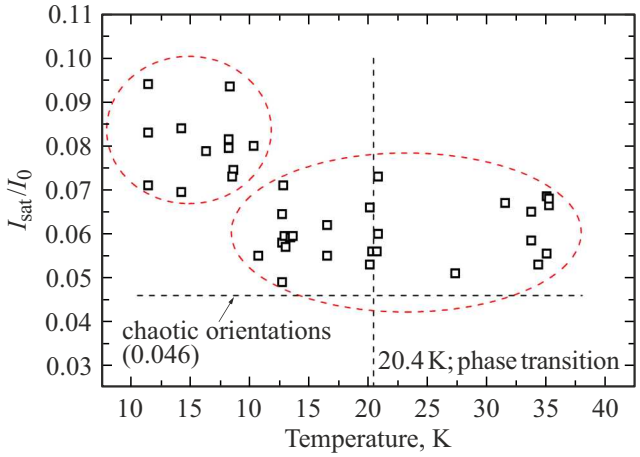

Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности сателлитных линий низкопольной и высокопольной сверхтонких компонент спектра ЭПР CH_3 в CH_4 от температуры образца.

между ними были обнаружены по результатам калориметрических исследований, когерентного рассеяния нейтронов, рентгеновского рассеяния, времяпролётной импульсной порошковой нейтронографии, исследований теплопроводности и другим. Фаза II характеризуется наличием восьми подрешёток, в двух из которых молекулярное поле исчезает и молекулы CH_4, таким образом, не ориентированы. Шесть из восьми молекул метана ориентационно упорядочены. Кристаллическая структура, соответствующая центрам масс молекул, является гранецентрированной кубической. Низкотемпературная фаза III, соответствующая полной ориентационной упорядоченности молекул, наблюдалась при нулевом давлении только для тяжёлого метана CD_4 при температуре ниже 22.1 K. В свою очередь фазовый переход I–II в CD_4 происходит при температуре 27.0 K. Ранее в опытах по стабилизации CH_3 в CD_4 [9] обнаружено, что метильные радикалы, захваченные в низкотемпературной матрице (фаза III), меняют симметрию с планарной D_3, характерной для свободной молекулы, на пирамидальную C_3. С увеличением температуры образца и переходом ориентационной структуры матрицы к фазам II и I заметная доля молекул — около 40% в первом случае и 50% во втором случае — восстанавливает планарную структуру. Эти результаты были получены при исследовании температурной зависимости относительной интенсивности разрешённых линий дублета и квартета, изменяющейся в зависимости от населённости вращательных уровней радикала CH_3. Следует также отметить драматическое падение вращательной постоянной для CH_3 в CD_4, $B = 3.15$ K, в сравнении со значением для свободной молекулы, $B_{\text{free}} = 6.76$ K. Такое же изменение вращательной постоянной наблюдалось и в опытах при гелиевых температурах по стабилизации CH_3 в CH_4 [11]. Из рис. 4 следует, что переход при 20.4 K от фазы I твёрдого CH_4 к фазе II заметным образом не отражается на взаимной ориентации радикала и матричных молекул. Этот вывод коррелирует с описанным выше результатом по малому изменению симметрии молекул CH_3 в CD_4 при переходе фаза I — фаза II. Что касается скачкообразного изменения относительной интенсивности сателлитов (рис. 4), то ориентировочная температура этого изменения, $T_{\text{trans}} = 10$ K, практически равна температуре перехода линейного коэффициента расширения твёрдого CH_4 от положительных значений к отрицательным [12,13]. Объём ячейки кристалла, таким образом, достигает минимума и сменяется ростом при изменении температуры. Отрицательный линейный коэффициент расширения является характерной особенностью именно лёгкого твёрдого метана CH_4 и не наблюдается в тяжёлом CD_4. Метан CH_4 является смесью трёх спиновых модификаций A, T, E с полным ядерным спином молекул 2, 1, 0 соответственно. Основное вращательное состояние ($J = 0$) имеет A-симметрию и соответствует наименьшей энергии молекулы. Если время конверсии после осаждения образца в нижние по энергии состояния занимает в чистом метане несколько часов [14], то вблизи парамагнитной примеси, например радикала CH_3, это время сокращается до секунд. Каждая молекула CH_4 находится в твёрдом метане в кристаллическом поле с несколькими эквивалентными минимумами, между которыми может туннелировать, что приводит к туннельному расщеплению вращательных уровней. При малой высоте барьера расщепление уровней по энергии велико, а с увеличением высоты уменьшается вероятность туннелирования и, следовательно, уменьшается расщепление уровней. Равновесный объём ячейки при данной температуре соответствует минимуму свободной энергии как функции объёма. Вклад в свободную энергию вносят [12,13] туннельные уровни, заселённость которых меняется с температурой, упругая деформация, возбуждения решётки, связанные с либронами и фононами. При низких температурах преимущественный вклад вносят первые две компоненты, определяющие существенно квантовый характер коэффициента линейного расширения и его отрицательное значение в этом диапазоне. При высоких температурах определяющей является третья компонента, приводящая к положительному коэффициенту и его классическому температурному ходу. Таким образом, наблюдаемая в нашем эксперименте граница $T_{\text{trans}} \sim 10$ K между двумя предпочтительными взаимными ориентациями радикала CH_3 и соседних молекул CH_4 соответствует переходу между диапазонами преимущественно квантовой и преимущественно классической природы свободной энергии твёрдого метана.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] R. Schmidt., M. Lemeshko. Phys. Rev. Lett., **114** (20), 203001 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.203001

[2] Y.Y. Liu, Y. Cui, X.Z. Shang, R.B. Yang, Z.Q. Li, Z.W. Wang. J. Chem. Phys., **159**, 114305 (2023). DOI: 10.1063/5.0162004

[3] Z. Zeng, E. Yakaboylu, M. Lemeshko, T. Shi, R. Schmidt. J. Chem. Phys., **158**, 134301 (2023). DOI: 10.1063/5.0135893

[4] А.Ю. Захаров, А.В. Леонтьева, А.Ю. Прохоров, А.И. Эренбург. ФТТ, **56** (7), 1446 (2014). https://journals.ioffe.ru/articles

[5] A.Yu. Prokhorov, A.V. Leont'eva, Yu.A. Dmitriev. J. Phys: Conf. Ser., **1352**, 012041 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1352/1/012041

[6] B. Gans, S. Boyé-Péronne, M. Broquier, M. Delsaut, S. Douin, C.E. Fellows, P. Halvick, J.-C. Loison, R.R. Lucchese, D. Gauyacq. Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 8140 (2011). DOI: 10.1039/C0CP02627A

[7] O. Kirichek, C.R. Lawson, D.M. Jenkins, C.J.T. Ridley, D.J. Haynes. Cryogenics, **88**, 101 (2017). DOI: 10.1016/j.cryogenics.2017.10.017

[8] Ю.А. Дмитриев. Опт. и спектр., **132** (11), 1108 (2024). DOI: 10.61011/OS.2024.11.59491.6359-24

[9] Yu.A. Dmitriev, N.P. Benetis. J. Phys. Chem. A., **122**, 9483 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpca.8b09478

[10] F.J. Adrian, B.F. Kim, J. Bohandy. J. Chem. Phys., **82** (4), 1804 (1985). DOI: 10.1063/1.448414

[11] Ю.А. Дмитриев. Опт. и спектр., **129** (9), 1129 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.09.51337.2140-21

[12] Yu.A. Freiman, V.V. Vengerovsky, A.F. Goncharov, Fiz. Nizk. Temp., **46** (2), 219 (2020). DOI: 10.1063/10.0000537

[13] Ю.А. Фрейман. ФНТ, **9** (6), 657 (1983).

[14] А.Н. Александровский, В.Б. Кокшенёв, В.Г. Манжелий, А.М. Толкачёв. ФНТ, **4** (7), 915 (1978).