

02

## Анизотропное насыщение спектра ЭПР радикала DCO, стабилизированного в твердом CO при 4.2 К, и его ориентационное движение

© Ю. А. Дмитриев

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

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

Поступила в редакцию 25.05.2022 г.

В окончательной редакции 07.10.2022 г.

Принята к публикации 14.10.2022 г.

Осаждением из газовой фазы на холодную подложку при температуре 4.2 К получены и исследованы методом ЭПР формильные радикалы DCO, стабилизированные в матрице твердого CO. Обнаружена анизотропия времени электронной спин-решеточной релаксации радикалов. Установлено, что эта анизотропия обусловлена анизотропным ориентационным движением радикала с наиболее интенсивными либрациями вокруг оси  $z$  с наименьшим моментом инерции молекулы. Показано, что в твердом CO либрационное движение малых молекул описывается моделью ориентационного потенциального ящика. Обосновано предположение о сложном характере ориентационного движения HCO в матрице твердого CO, включающего интенсивные либрации и медленное туннельное вращение молекулы вокруг оси  $z$ .

**Ключевые слова:** электронный парамагнитный резонанс, матричная изоляция, формильный радикал, анизотропия времени спин-решеточной релаксации, либрации и туннельное вращение молекул.

DOI: 10.21883/OS.2022.12.54084.3712-22

### Введение

Работа посвящена экспериментальному исследованию формильных радикалов на примере радикала DCO, матрично изолированных при криогенных температурах. Необходимость знания свойств формильного радикала определяется тем, что он является важной промежуточной частицей в широком спектре химических реакций. В таких, например, как образование сложных органических молекул в ледяных мантиях космической пыли [1], в процессах горения углеводородного пламени [2], в атмосферных химических реакциях с участием органических молекул [3]. Исследуемая частица является парамагнитной, что обуславливает применение метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), являющегося в этом случае наиболее чувствительным и информативным. Сочетание ЭПР-детектирования с техникой низкотемпературной матричной изоляции позволяет получать и исследовать химически высокоактивные радикалы в достаточно больших спиновых концентрациях для достижения высокого соотношения сигнал-шум, что является критичным для тщательного исследования структуры радикала, его динамики, особенностей взаимодействия с матричным окружением. Более того, матричная изоляция используется для моделирования низкотемпературных химических процессов, протекающих на зернах в межзвездных пылевых облаках [4,5].

В недавней работе [6] получены спектры ЭПР высокого разрешения радикалов HCO и DCO в твердом CO при температурах 1.4–4.2 К. Проведено моделирование

спектров и определены экспериментальные значения компонент  $g$ - и  $A$ -тензоров, а также индивидуальные ширины линий. С привлечением полтора десятков теоретических методов, как *ab initio*, так и DFT, выполнен расчет структуры молекул, их колебательных спектров и параметров спектров ЭПР с учетом влияния колебательных мод на эти параметры. Обнаружен существенный вклад колебательных мод и особенно тех, которые меняют положение протона (дейтрона), в изотропную компоненту тензора сверхтонкой структуры ( $A$ -тензора), что приводит к ее существенному увеличению по сравнению с расчетным значением для жесткой молекулы и отклонению отношений этих изотропных компонент для HCO и DCO от отношения  $g$ -факторов протона и дейтрона,  $g_n(H)/g_n(D) = 6.514$ . Этот изотопный эффект в изотропной компоненте  $A$ -тензора надежно регистрируется в эксперименте:  $(A_{iso}^H/A_{iso}^D)_{exp} = 6.77$ . Путем сравнения экспериментальных и теоретических результатов получены оценки амплитуд валентных и деформационных колебаний для легкого формильного радикала HCO. Что касается матричного сдвига параметров, то он существенен также в отношении  $A_{iso}$ , однако мало заметен в анизотропных компонентах тензора СТС и в компонентах  $g$ -тензора. Вместе с тем анизотропия  $g$ -тензора частично усредняется либрациями или туннельным вращательным движением формильного радикала вокруг оси тензора инерции с наименьшим собственным значением. В рамках либрационной модели получены оценки амплитуд либраций [6]:  $21.14^\circ$  для HCO и  $14.08^\circ$  для DCO. В рамках вращательной модели мо-

делированием спектров определено время корреляции вращательного движения  $\tau_c = 20$  ps.

Следует отметить, что динамика радикала отчетливо отражается в параметрах спектра ЭПР легкой молекулы, HCO, и недостаточно выражена в параметрах спектра DCO, что связано как с меньшей амплитудой внутримолекулярного движения D-атома по сравнению с H-атомом и меньшей интенсивностью ориентационного движения DCO по сравнению с HCO, так и с меньшим разрешением сверхтонкой структуры спектра DCO из-за меньшего магнитного момента дейтрона. Задачей настоящей экспериментальной работы явилось обнаружение интенсивного туннельного ориентационного движения стабилизированного радикала DCO и выяснение его либрационного или вращательного характера.

## Методика эксперимента

Экспериментальная установка и методика эксперимента были подробно описаны ранее в работе [7]. Ниже представлено короткое их описание. Образцы были получены конденсацией на холодной подложке двух газовых потоков: один из которых представлял собой молекулярный D<sub>2</sub>, пропущенный через безэлектродный разряд на частоте 15 MHz, а другой — матричный CO, подаваемый к подложке в обход газового разряда. Как разряд, так и матричный газ охлаждались до температуры жидкого азота. Формирование образца происходило на поверхности кварцевого палца, расположенного в центре цилиндрического резонатора, настроенного на моду TE<sub>011</sub>. Палец охлаждался жидким гелием, температура которого регулировалась в диапазоне 1.2–4.2 K путем откачки пара из резервуара с жидким He. Использовался газообразный CO высокой чистоты, в котором трудноотделяемый N<sub>2</sub> давал вклад на уровне 1%. Молекулярный дейтерий очищался пропусканием исходного газа через нагретую стенку трубки из сплава Pd-Ag. Формильные радикалы образовывались в матрице в туннельной реакции присоединения атомарного дейтерия к молекулам CO: D + CO → DCO. В эксперименте был использован предельно малый поток газообразного дейтерия для того, чтобы избежать дальнейшей гидрогенизации монооксида углерода [7,8] и остановить эту цепочку реакций на первой стадии — образование формильного радикала [9,10]. Это особенно важно для наблюдения ЭПР триплета радикала DCO, расположенного по магнитному полю в районе  $g \approx 2.0$  и расстояние между сверхтонкими компонентами которого меньше, чем для дублета HCO. Опираясь на расход газа из накопительных баллонов с D<sub>2</sub> и CO, а также на геометрию системы осаждения газов вблизи подложки, мы оценили газовые потоки на подложку: 0.1 mmol/h из разрядной трубки (дейтерий) и 3 mmol/h по матричному каналу (CO). СВЧ мощность от клистрона подается к резонатору через аттенюатор, позволяющий регулировать амплитуду резонансного магнитного поля в

**Таблица 1.** Компоненты  $g$ - и  $A$ -тензоров, использованные при моделировании спектра ЭПР радикала DCO, рис. 1, *b*. Индивидуальная линия имеет лоренцеву форму и ширину (между экстремумами первой производной) 0.095 mT. Резонансная частота,  $f_{res} = 9347.53$  MHz

| Тензор | Компоненты |            |           |            |
|--------|------------|------------|-----------|------------|
|        | X          | Y          | Z         |            |
| $g$    | X          | 2.004268   | 0.0000028 | -0.0000026 |
|        | Y          | 0.0000028  | 2.0020339 | 0.0005632  |
|        | Z          | -0.0000026 | 0.0005632 | 1.9949954  |
| $A, G$ | X          | 19.031     | -0.0013   | 0.0011     |
|        | Y          | -0.0013    | 19.8153   | -0.8135    |
|        | Z          | 0.0012     | -0.8135   | 21.0877    |

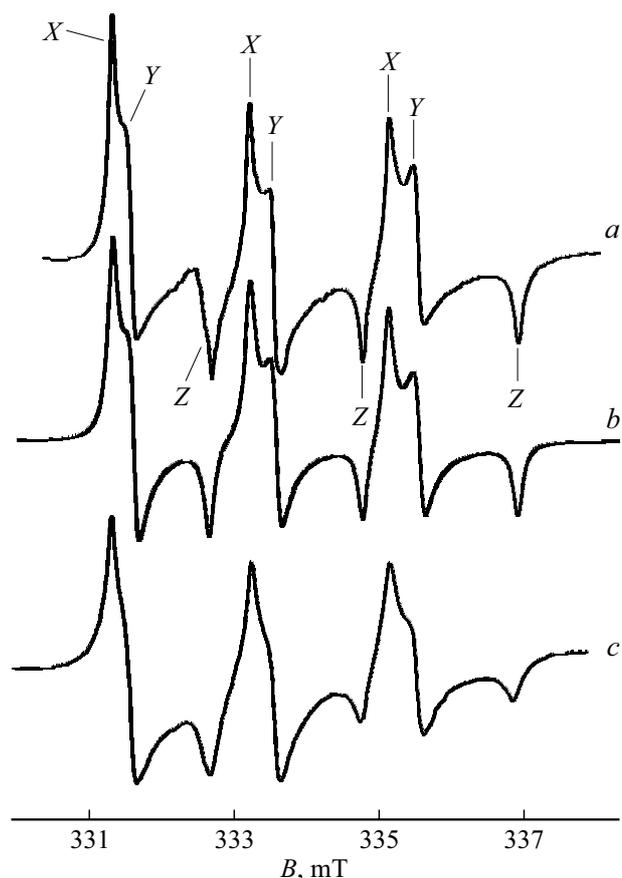
резонаторе в широком диапазоне. Мощность, падающая на аттенюатор, равна 15 mW.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен спектр ЭПР радикала DCO, стабилизированного в матрице CO при 4.2 K. В эксперименте амплитуды спектров, соответствующих представленным на рис. 1, *a* и рис. 1, *c* сильно отличаются. На рис. 1 они выровнены для того, чтобы более наглядным было изменение формы линий. Характерной особенностью спектра является наличие трех компонент с расстоянием в магнитном поле между соседними компонентами около 20 G. Такая структура спектра отражает взаимодействие неспаренного электрона радикала с ядром атома дейтерия, обладающего спином  $I = 1$ . Из рисунка видно, что и тензор сверхтонкого взаимодействия,  $A$ , и  $g$ -тензор обладают выраженной анизотропией с различными собственными значениями по трем главным осям. При моделировании использовались параметры спингамильтониана, перечисленные в табл. 1 и представленные в декартовой системе координат, в которой тензор инерции молекулы диагонален [6]. Ось  $z$  этой системы координат лежит в плоскости молекулы и направлена под небольшим углом к валентной связи C=O, ось  $y$  — в этой же плоскости, ось  $x$  перпендикулярна плоскости молекулы.

При увеличении СВЧ мощности резонансного магнитного поля линии ЭПР радикала уширяются, а их амплитуда изменяется нелинейно в зависимости от корня квадратного из мощности. На рис. 2 представлены зависимости амплитуд различных компонент сверхтонких переходов от  $P^{1/2}$ , где  $P$  — мощность СВЧ волны, подаваемой в резонатор.

Для подгонки экспериментальных данных по насыщению линий использовано трехпараметрическое соотно-

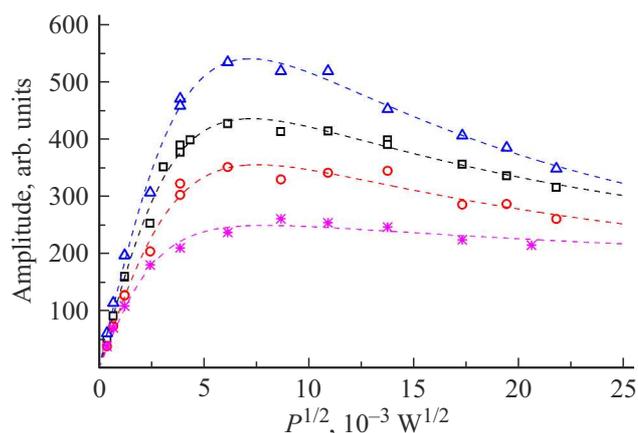


**Рис. 1.** Спектр ЭПР радикала DCO, стабилизированного в матрице СО при 4.2 К. Резонансная частота спектрометра,  $f_{res} = 9347.53$  МГц. *a* — экспериментальный спектр, записанный при ослаблении мощности электромагнитной волны, поступающей в СВЧ резонатор, равном 50 dB; *b* — моделированный с использованием программы EasySpin ненасыщенный спектр DCO (параметры спин-гамильтониана указаны в тексте); *c* — экспериментальный спектр, записанный при ослаблении СВЧ мощности, равном 30 dB.

шение [11,12]:

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

Здесь  $P$  — мощность 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 мощности СВЧ поля, соответствующее максимуму кривой поглощения, вычисляется



**Рис. 2.** Символами отмечены экспериментальные данные по микроволновому насыщению резонансных линий спектра ЭПР DCO-радикала, рис. 1. Здесь синие треугольники, черные квадраты и красные окружности — данные для резонансов, соответствующих X- и Y-компонентам  $g$ -тензора ( $g_{xx}$  и  $g_{yy}$ ), которые определены из записей соответственно низкопольной, средней и высокопольной сверхтонких линий; пурпурные снежинки — данные для резонанса высокопольной линии, соответствующего Z-компоненте  $g$ -тензора. Штриховые подгоночные линии вычислены с использованием трехпараметрической формулы, описанной в тексте.

как

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

Подгоночные кривые, приведенные на рис. 2, вычислены при значениях параметров  $P_1, P_2, P_3$ , перечисленных в табл. 2. Эти значения параметров получены из экспериментальных данных по методу наименьших квадратов.

Оценка времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  может быть получена с применением соотношения [13]:

$$T_1 = \frac{1.97 \cdot 10^{-7} \Delta H_{ms}}{g H_1^2}.$$

Здесь  $\Delta H_{ms}$  — ширина линии (в гауссах), измеренная между экстремумами первой производной,  $H_1$  — амплитуда магнитной составляющей (в гауссах) резонансного СВЧ поля, соответствующая максимуму кривой поглощения,  $T_1$  — время (в секундах) спин-решеточной релаксации. В результате величины  $T_1$ , определенные по XY-резонансам низкопольной, средней и высокопольной линий, равны соответственно  $8.935 \cdot 10^{-6}$ ,  $8.828 \cdot 10^{-6}$ ,  $8.096 \cdot 10^{-6}$  с. После усреднения по трем сверхтонким компонентам имеем,  $T_1^{XY} = 8.62(37) \cdot 10^{-6}$  с, в сравнение со значением  $T_1^Z = 7.31 \cdot 10^{-6}$  с, определенным по записям Z-резонанса высокопольной сверхтонкой линии.

Таким образом, в эксперименте наблюдается анизотропия времени электронной спин-решеточной релаксации для радикала DCO, стабилизированного в матрице СО. Известно, что ограничения пространственного движения спинового зонда могут приводить к анизотропии времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации.

**Таблица 2.** Параметры  $P_1, P_2, P_3$ , определенные по экспериментальным данным и использованные для построения кривых насыщения, рис. 2, в соответствии с формулой (1). В таблице также приведены величины  $P_{\max}$ , формула (2), соответствующие абсциссам максимумов теоретических кривых насыщения на рис. 2 и вычисленные с использованием формулы (2)

| Резонансы, соответствующие компонентам $g$ -тензора | Сверхтонкая линия | Параметры |          |         |            |
|---|-------------------|-----------|----------|---------|------------|
|   |                   | $P_1$     | $P_2$    | $P_3$   | $P_{\max}$ |
| XY  | Низкопольная      | 155.92808 | 40.90017 | 0.89364 | 51.95124   |
|   | Средняя           | 134.69104 | 28.31195 | 0.76924 | 52.57753   |
|   | Высокопольная     | 105.4297  | 30.50075 | 0.766   | 57.33224   |
| Z   | Высокопольная     | 93.0594   | 10.64649 | 0.56595 | 63.513     |

В большинстве работ это явление наблюдалось при регистрации спектров ЯМР. Так, авторы работ [14,15] обнаружили анизотропию  $T_1$  по спектрам ЯМР ядер водорода в жидкостях в нанопорах размером меньше, чем 700 nm, и имеющих аксиальную симметрию. Времена релаксации, определяемые взаимодействием зонда и стенок нанопор, испытывающих флюктуационные движения, различались на порядки величин в случаях магнитного поля, ориентированного вдоль оси симметрии ячейки и перпендикулярно этой оси. В конденсированном состоянии молекулы гексаметилбензола совершают интенсивное ориентационное движение вокруг осей шестого порядка („ $C_6$ -движение“) в широком диапазоне температур. В результате этой анизотропной переориентации время ядерной спин-решеточной релаксации проявляет сильную зависимость от ориентации осей шестого порядка по отношению к приложенному магнитному полю [16]. В цитированной работе исследовались дейтерированные образцы. В результате „ $C_6$ -движения“ происходили флюктуации квадрупольного взаимодействия ядер дейтерия, ответственного за спин-решеточную релаксацию. В работе [17] изучалась анизотропия времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$  ядерного магнитного резонанса протонов воды в скелетных мышцах. Природой анизотропии является частичная ориентация молекул воды при их взаимодействии с нитями актомиозина. При изучении нитрооксидных радикалов обнаружено [18], что время электронной спин-решеточной релаксации, измеренное в различных точках линии ЭПР при 6 К, изменяется более чем на порядок по величине. Отмечается, что для нитрооксидных радикалов связь электронов с фононами матрицы осуществляется преимущественно через спин-орбитальное взаимодействие неспаренных электронов [18]. Возможные механизмы электронной спиновой релаксации, связанные с движением молекул, имеют своей природой модуляцию следующих параметров и взаимодействий: анизотропии сверхтонкого взаимодействия, анизотропии  $g$ -тензора, спин-вращательного взаимодействия, диполь-дипольного взаимодействия [19].

Разумно предположить, что анизотропия  $T_1$  в нашем случае связана с активной выделенной переориентацией молекулы DCO вокруг главной оси  $z$  тензора инерции [6], соответствующей минимальному моменту

инерции DCO. Малый момент инерции способствует проявлению квантового туннелирования в ориентационном движении при гелиевых температурах образца. Проведем оценку по порядку величины вклада анизотропной переориентации молекулы DCO в анизотропию времени релаксации  $T_1$ . Вклады изотропной и анизотропной составляющих могут быть проанализированы представлением скорости релаксации в виде суммы соответствующих компонент [17]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1,iso}} + \frac{1}{T_{1,aniso}}. \quad (3)$$

В нашем случае  $T_1 = T_1^Z$ ,  $T_{1,iso} = T_1^{XY}$ . В результате находим,  $T_{1,aniso} = 4.8 \cdot 10^{-5}$  s.

Для определения механизмов, которые могут внести заметный вклад в  $T_{1,aniso}$ , воспользуемся в качестве порядковых оценками влияния изотропного броуновского вращательного движения [20,21] на время релаксации. При криогенных температурах отсутствует населенность возбужденных вращательных уровней молекулы и, следовательно, вклад гамильтониана, соответствующего спин-вращательному механизму,  $H^{SR} = \hbar \mathbf{S} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{J}$ , равен нулю. В приведенном выражении  $\mathbf{S}$  и  $\mathbf{J}$  — векторы, соответствующие электронному спину и угловому моменту молекулы.

Вклад модуляции анизотропии  $g$ -тензора:

$$(T_{1,aniso}^g)^{-1} = \frac{2}{5} \left( \frac{\mu_B \omega}{g\beta} \right)^2 \left[ \frac{(\Delta g)^2}{3} + (\delta g)^2 \right] \frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2}, \quad (4)$$

где  $\Delta g = g_{zz} - 0.5(g_{xx} + g_{yy})$ ,  $\delta g = 0.5(g_{xx} - g_{yy})$ ;  $\mu_B$  — электронный магнетон Бора;  $i$  — перечисление декартовых проекций  $x, y, z$ ;  $g_e = 2.0023$ , а скорость релаксации не зависит от резонансной частоты.

Для вклада модуляции анизотропии сверхтонкого взаимодействия ( $A$ -тензора) имеем

$$(T_{1,aniso}^A)^{-1} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 (A_i - \bar{A})^2 \frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2}. \quad (5)$$

Здесь  $i$  — перечисление декартовых проекций  $x, y, z$ ;  $\omega = 2\pi f_{res}$  — резонансная круговая частота.

Наибольший вклад в скорость релаксации достигается при  $\omega\tau_c = 1$ , т.е. при частотах модуляции вблизи ларморовой частоты и соответственно времени корреляции  $\tau_c = 1.7 \cdot 10^{-11}$  с. Очевидно, что туннельная вращательная переориентация со временем корреляции [6]  $\tau_c = 20$  ns не вносит заметный вклад в спин-решеточную релаксацию. Основываясь на полученной экспериментальной оценке  $T_{1,aniso}$ , формула (3), и вкладе в скорость релаксации модуляции анизотропии  $g$ -тензора, формула (4), получаем для времени корреляции  $\tau_c^g = 2.64 \cdot 10^{-12}$  с и соответственно частоты модуляции значение  $3.8 \cdot 10^{11}$  Hz. При этом формула (5) демонстрирует пренебрежимо малый вклад модуляции анизотропии  $A$ -тензора в скорость релаксации:  $T_{1,aniso}^A = 0.137$  с. Опираясь на полученное время корреляции  $\tau_c^g$  и оценку амплитуды либраций DCO  $14.08^\circ$  (см. Введение), необходимую для достижения требуемой скорости релаксации частоту либраций, можно грубо оценить, как  $3.8 \cdot 10^{11} (360^\circ/4 \cdot 14.08^\circ) = 2.4 \cdot 10^{12}$  Hz. Здесь выражение в скобках есть отношение пройденных углов переориентации за период вращения и период либраций.

В работе [22] было показано, что в твердых инертных газах и *para*-H<sub>2</sub> анизотропия спектра ЭПР радикала CH<sub>3</sub> определяется силами паулевского отталкивания между примесным радикалом и матричными частицами. Разумно предположить, что этот же вывод справедлив в случае матриц линейных молекул. Валентные силы являются короткодействующими. Поэтому будем рассматривать молекулу DCO как совершающую осцилляционное движение в поле, потенциал которого задан следующим образом:  $U(\theta) = 0$  при  $|\theta| < \theta_0$  и  $U(\theta) = \infty$  при  $|\theta| > \theta_0$ . Оценим частоту либраций молекулы DCO в модели потенциального ориентационного ящика. Значение квадрата синуса угла осцилляций, усредненного по уровням энергии частицы в этом потенциальном ящике, дается следующим выражением [23]:

$$\langle \sin^2(\theta) \rangle = \left( \frac{1}{2} - \frac{\sin(2\theta_0)}{4\theta_0} \right) + \frac{\sin(2\theta_0)}{4\theta_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{W_n}{1 - \left(\frac{\pi n}{2\theta_0}\right)^2},$$

где  $n = 1, 2, 3, \dots$ , а вероятность обнаружения системы в состоянии с квантовым числом  $n$  при температуре  $T$  имеет вид

$$W_n = \exp[-(n^2 - 1)\beta] - \exp\{-(n + 1)^2 - 1\}\beta\}$$

при

$$\beta = \frac{h^2}{32I\theta_0^2 kT}.$$

Компонента  $I_z$  тензора инерции радикала DCO для вращения вокруг оси  $z$  есть  $I_z = 1.2 \cdot 10^{-47}$  kg·m<sup>2</sup>. Либрационные уровни энергии даются формулой [23]:

$$E_n = \frac{n^2}{32} \frac{h^2}{I\theta_0^2}.$$

**Таблица 3.** Моменты инерции молекул,  $I$ , и амплитуды низкотемпературных либраций этих молекул,  $\theta$ , в твердом СО

| Молекула        | $I, 10^{-47}$ kg·m <sup>2</sup> | $\theta, \text{grad}$ | Ссылка |
|-----------------|---------------------------------|-----------------------|--------|
| CO              | 14.76                           | 14.67                 | [28]   |
| CH <sub>3</sub> | 2.97                            | 16.92                 | [27]   |
| DCO             | 1.20                            | 14.08                 | [6]    |
| HCO             | 0.74                            | 21.14                 | [6]    |

Для амплитуды либраций  $14.08^\circ$  мы получаем следующую оценку ширины потенциального ящика:  $\theta_0 = 39.5^\circ$ . Для энергии основного состояния либрационного движения и частоты колебаний имеем соответственно 173.4 К и  $3.2 \cdot 10^{12}$  Hz. Полученное значение частоты хорошо коррелирует с оценкой частоты, приведенной выше при рассмотрении времени спин-решеточной релаксации:  $2.4 \cdot 10^{12}$  Hz.

Ранее [24] модель ориентационного потенциального ящика была применена для описания либраций вокруг осей второго порядка,  $C_2$ , метильного радикала CH<sub>3</sub>, захваченного в матрицах из линейных молекул, N<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>. Амплитуды либраций были оценены на основе анализа частичного усреднения анизотропии тензора СТС переориентацией молекулы. Полученные значения амплитуд,  $19.63^\circ, 16.92^\circ, 9.06^\circ, 5.20^\circ$ , для CH<sub>3</sub> в матрицах N<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> соответственно оказались удивительно близки к усредненным угловым девиациям матричных молекул [25]:  $19.49^\circ, 14.67^\circ, 5.57^\circ, 5.17^\circ$ . При низких температурах и заселении только основного либрационного состояния амплитуда либраций молекулы в потенциальном ящике не зависит от тензора инерции молекулы и определяется только шириной ящика [23], которая в свою очередь разная для разных матриц. Моменты инерции молекул CO, CH<sub>3</sub>, DCO равны  $14.76 \cdot 10^{-47}, 2.97 \cdot 10^{-47}, 1.20 \cdot 10^{-47}$  kg·m<sup>2</sup> соответственно. Различия моментов велики, а амплитуды низкотемпературных либраций почти совпадают:  $14.67^\circ, 16.92^\circ, 14.08^\circ$ . Это обстоятельство свидетельствует в пользу применимости модели потенциального ящика. Вместе с тем либрационная амплитуда HCO в CO, равная  $21.14^\circ$ , заметно больше перечисленных, при том что момент инерции легкого формильного радикала,  $0.74 \cdot 10^{-47}$  kg·m<sup>2</sup>, вполне укладывается в ряд приведенных выше моментов инерции. Для удобства оценки перечисленные сведения собраны в табл. 3.

Отмеченное несоответствие может быть объяснено следующим образом. В работе [26] установлено, что ориентационное движение радикала CH<sub>3</sub> вокруг осей  $C_2$  имеет сложный характер: кроме быстрых либраций наблюдается еще сверхмедленное анизотропное туннельное вращение со временем корреляции, оцениваемым в несколько сотен наносекунд. Такая малая скорость вращения не сказывается на усреднении анизотропии

тензора СТС, однако проявляется в усреднении анизотропии тензора ширины линии. В рассматриваемом нами случае стабилизированных формильных радикалов ожидаемая амплитуда либраций  $14\text{--}15^\circ$  для НСО в ориентационном потенциальном ящике в твердом СО не достаточна для наблюдаемого усреднения анизотропии  $g$ -тензора. Следует предположить, что, как и в случае  $\text{CH}_3$  в СО, молекула НСО в твердом монооксиде углерода совершает сложную переориентацию вокруг оси  $z$ , представляющую собой быстрые либрации и туннельное вращение со временем корреляции в несколько десятков наносекунд, вносящее дополнительный по отношению к либрациям вклад в усреднение анизотропии  $g$ -тензора. В случае тяжелого формильного радикала DCO в матрице СО это дополнительное вращение гораздо более медленное и не проявляется в спектре.

## Выводы

В работе [6] путем сравнительного анализа спектров ЭПР радикалов НСО и DCO, стабилизированных в твердом монооксиде углерода, СО, при гелиевых температурах, а также путем сопоставления экспериментальных и расчетных спектров, обнаружен значительный вклад в измеряемые параметры этих спектров нулевых внутримолекулярных колебательных движений атомов формильного радикала, а также нулевого ориентационного движения молекулы как жесткого ротатора. Эти эффекты отчетливо наблюдались в спектре легкого изотопа НСО, но не являлись выраженными в спектре DCO в силу много меньшего сверхтонкого расщепления линий и не достаточной в этом случае точности теоретических расчетов. В настоящей работе обнаружена анизотропия времени электронной спин-решеточной релаксации радикала DCO в твердом СО при 4.2 К, в основе которой лежит хорошо выраженный анизотропный характер либрационного движения дейтерированной молекулы. Обнаруженный эффект является проявлением динамики нулевых движений в спектре ЭПР стабилизированного радикала и представляет также интерес для теории спектроскопии магнитного резонанса, поскольку анизотропию  $T_1$  редко удавалось наблюдать при гелиевых температурах.

Теория ориентационного движения как матричных, так и примесных молекул в твердых телах, очевидно, нуждается в дальнейшем развитии. Наиболее интересен случай ван-дер-ваальсовых твердых тел при криогенных температурах, когда возможна корреляция углового движения и, в частности, квантового туннелирования матричных молекул и примесной частицы [27,28]. Следует предположить, что при встраивании примесной частицы в замещающее положение кристаллической решетки ван-дер-ваальсова кристалла происходит „адаптация“ (релаксация) матрицы и самой примесной частицы, что

для примесной частицы может проявиться, например, в изменении ее симметрии [27–29].

## Благодарности

Автор признателен своему коллеге и соавтору многих работ доктору N.P. Benetis за сведения о тензорах инерции молекул НСО и DCO, полученных расчетом методом B3LYP-Pople.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] T. Butscher, F. Duvernay, G. Danger, R. Torro, G. Lucas, Y. Carissan, D. Hagebaum-Reignier, T. Chiavassa. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **486** (2), 1953 (2019).
- [2] N.J. Labbe, R. Sivaramakrishnan, C.F. Goldsmith, Y. Georgievskii, J.A. Miller, S.J. Klippenstein. *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (1), 85 (2016).
- [3] R. Atkinson. *Atmos. Environ.*, **24** (1), 1 (1990).
- [4] N. Watanabe, A. Kouchi. *Prog. Surf. Sci.*, **83** (10–12), 439 (2008).
- [5] A.G.G.M. Tielens. *Rev. Mod. Phys.*, **85** (3), 1021 (2013).
- [6] Yu.A. Dmitriev, A. Laaksonen, N.P. Benetis. *AIP Advances*, **10**, 125309 (2020).
- [7] R.A. Zhitnikov, Y.A. Dmitriev. *Astron. Astrophys.*, **386** (3), 1129 (2002).
- [8] D.E. Woon. *Astrophys. J.*, **569** (1), 541 (2002).
- [9] G.W. Fuchs, H.M. Cuppen, S. Ioppolo, C. Romanzin, S.E. Bisschop, S. Andersson, E.F. van Dishoeck, H. Linnartz. *Astron. Astrophys.*, **505** (2), 629 (2009).
- [10] N. Watanabe, A. Kouchi. *Astrophys. J.*, **571** (2), L173 (2002).
- [11] D.A. Haas, C. Mailer, B.H. Robinson. *Biophys. J.*, **64** (3), 594 (1993).
- [12] R.D. Nielsen, S. Canaan, J.A. Gladden, M.H. Gelb, C. Mailer, B.H. Robinson. *J. Magn. Res.*, **169** (1), 129 (2004).
- [13] Ч. Пул. *Техника ЭПР-спектроскопии* (Мир, М., 1970).
- [14] G. Furman, V. Meerovich, V. Sokolovsky, Y. Xia. *J. Magn. Res.*, **311**, 106669 (2020).
- [15] G. Furman, S. Goren, V. Meerovich, A. Panich, V. Sokolovsky, Y. Xia. *J. Magn. Res.*, **331**, 107051 (2021).
- [16] J. Tang, L. Sterna, A. Pines. *J. Magn. Res.*, **41**, 389 (1980).
- [17] S.R. Kasturi, D.C. Chang, C.F. Hazlewood. *Biophys. J.*, **30** (3), 369 (1980).
- [18] E.M.M. Weber, H. Vezin, J.G. Kempf, G. Bodenhausen, D. Abergel, D. Kurzbach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (24), 16087 (2017).
- [19] T.N. Makarov, E.G. Bagryanskaya, H. Paul. *Appl. Magn. Res.*, **26** (1–2), 197 (2004).
- [20] B.H. Robinson, D.A. Haas, C. Mailer. *Science*, **263**, 490 (1994).
- [21] J.R. Biller, H. Elajaili, V. Meyer, G.M. Rosen, S.S. Eaton, G.R. Eaton. *J. Magn. Reson.*, **236**, 47 (2013).
- [22] Yu.A. Dmitriev, N.P. Benetis. *J. Phys. Chem. A*, **114**, 10732 (2010).
- [23] И.Д. Михейкин, Г.М. Жидомиров. *Теор. эксп. хим.*, **12** (2), 245 (1976).

- [24] Yu.A. Dmitriev, V.D. Melnikov, K.G. Styrov, M.A. Tumanova. *Physica B*, **440**, 104 (2014).
- [25] *Криокристаллы*, под ред. Б.И. Веркина, А.Ф. Прихотько (Наукова Думка, Киев, 1983).
- [26] Yu.A. Dmitriev, V.D. Melnikov, K.G. Styrov, M.A. Tumanova. *Physica B*, **449**, 25 (2014).
- [27] Yu.A. Dmitriev, N.P. Venetis. *J. Phys. Chem. A*, **122**, 9483 (2018).
- [28] Ю.А. Дмитриев. *Опт. и спектр.*, **129** (9), 1129 (2021).
- [29] Р.Е. Асфин, М.В. Бутурлимова, Т.Д. Коломийцова, И.К. То-хадзе, К.Г. Тохадзе, Д.Н. Щепкин. *Опт. и спектр.*, **128** (10), 1478 (2020).