

02  
**Спектры ЭПР и частичная ориентация формильных радикалов, стабилизированных в поликристаллах CO и Ag при гелиевых температурах**

© Ю.А. Дмитриев

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

Поступила в редакцию 15.06.2023 г.  
В окончательной редакции 05.08.2023 г.  
Принята к публикации 21.10.2023 г.

Получены и исследованы спектры ЭПР формильных радикалов DCO и HCO, стабилизированных при гелиевых температурах в матрицах CO и Ag соответственно, осаждением из газовой фазы. Моделированием спектров установлено, что имеет место частичная ориентация захваченных радикалов в поликристаллическом образце. В твердом монооксиде углерода валентная связь C=O формильного радикала имеет выделенное направление, параллельное поверхности осаждения образца и перпендикулярное плоскости газовых потоков. В твердом аргоне таким выделенным направлением является нормаль к поверхности осаждения. Получены оценки степеней этой впервые наблюдавшейся для стабилизированных формильных радикалов частичной ориентации — около 4% в CO и около 17% в Ag.

**Ключевые слова:** электронный парамагнитный резонанс, матричная изоляция, криоосадки, формильный радикал, порошковый спектр, частичное ориентационное выстраивание.

DOI: 10.61011/OS.2023.10.56886.5321-23

## Введение

Формильные радикалы, HCO (DCO), являются промежуточными частицами в тепловых и фотохимических процессах, играющих важную роль в горении углеводородного пламени [1], в химии земной атмосферы и межзвездного пространства [2,3], выступая, в частности, источником атомарного водорода при диссоциации молекулы [4].

В изучении формильного радикала наиболее важную роль играет спектроскопия ЭПР, обладающая чувствительностью и селективностью по отношению к частицам с неспаренными электронами. Большинство таких частиц являются химически высокореактивными и короткоживущими в газовой фазе. Комбинация спектроскопии ЭПР с техникой матричной изоляции при низких температурах позволяет стабилизировать радикалы в относительно больших количествах для получения спектров с высоким отношением сигнал-шум, достаточным для тщательного изучения структуры радикала [5], его динамики [6], интенсивностей линий в спектрах поглощения и излучения [7].

Исследование особенностей параметров и формы спектра ЭПР матрично-изолированных (стабилизированных) радикалов HCO и DCO в основном электронном состоянии позволяет получить информацию о динамике атомов молекулы, о туннельном ориентационном движении молекулы, что возможно в силу ее чрезвычайно малого момента инерции относительно одной из главных осей, близкой к связи C=O, о возможных

механизмах спин-решеточной релаксации и влиянии на нее ориентационного движения радикала [8]. Сложность моделирования спектров ЭПР малых радикалов, стабилизированных при криогенных температурах, связана с проявлением в этих спектрах существенно квантовой динамики как самой парамагнитной молекулы, так и частиц матричного окружения. В качестве примера можно привести такие эффекты, как температурно-зависимая анизотропия тензора ширины линии радикала CH<sub>3</sub> в матрицах CO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, связанная со сверхмедленной угловой прецессией радикала [9] и молекул матрицы [10], появление в спектре CH<sub>3</sub> слабых спутных линий „остановленных“ метильных радикалов в E-симметричном состоянии в матрицах CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O и в меланофлогите [11–14], изменение симметрии малой свободно встраиваемой в кристаллическую решетку матрицы примесной молекулы по сравнению с симметрией этой молекулы в газовой фазе [15], что на примере CH<sub>3</sub> в CH<sub>4</sub> и CD<sub>4</sub> отражается в особенностях в форме спектра ЭПР, проявляющихся в относительной интенсивности A-симметричного квартета и E-симметричного дублета [16,17].

В настоящей работе представлены экспериментальные спектры ЭПР формильных радикалов в матрицах CO и Ag, проведен анализ на основе моделирования спектров и показано, что наблюдается частичное ориентационное упорядочение захваченных парамагнитных частиц. Частичная ориентация примесных парамагнитных центров в поликристаллических пленках или в стеклах, полученных осаждением молекул с

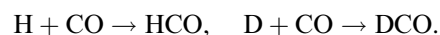
преимущественно ван-дер-ваальсовым взаимодействием (физическая адсорбция), является отражением частичной ориентации самой структуры пленки. При отсутствии эпитаксии это свойство конденсата часто является следствием сильного различия линейных размеров его молекул по трем координатам [18]. Речь может идти как о частичном трансляционном упорядочении образца, так и о преимущественной ориентации его молекул. В качестве примеров можно назвать жидкие кристаллы, ориентированные полимеры, биополимеры. Следует отметить, что высказанное замечание относительно геометрии молекулы не является строго необходимым для возникновения подобной ориентации. Так, обнаружено, что сконденсированный при 4.2 К из паров аргон (сферически симметричная частица) ориентируется плоскостью (111) параллельно поверхности, на которой происходит конденсация [19]. Условия эксперимента, приводящие к росту частично-ориентированных пленок, часто не являются очевидными. Dalal и соавторы обнаружили [20], что молекулярная ориентация в органических стеклах и, следовательно, их ориентационная анизотропия могут быть управляемы посредством изменения задаваемого экспериментального фактора, представляющего собой отношение температуры подложки при осаждении к температуре перехода вещества в фазу стекла. Недостаточная чувствительность к частичной ориентации структур таких методов, как спектроскопия рентгеновского и рамановского рассеяния, побудила исследователей предложить ЭПР парамагнитных примесей в качестве метода обнаружения и исследования этого ориентационного явления [18,21]. В основе этого направления лежит разработка способов моделирования экспериментальных спектров ЭПР [18,22] и определение из сравнения результатов эксперимента и расчетов параметров ориентационного порядка.

## Методика эксперимента

Экспериментальная установка и методика эксперимента были подробно описаны ранее в работе [23] и кратко в работе [8]. Ниже для удобства повторены основные моменты этого описания.

Образцы были получены конденсацией на холодной подложке двух газовых потоков: один из которых представлял собой молекулярные  $H_2$  или  $D_2$ , пропущенные через безэлектродный разряд на частоте 15 МГц, а другой — матричный СО, подаваемый к подложке в обход газового разряда. Как разряд, так и матричный газ охлаждались до температуры жидкого азота. Формирование образца происходило на поверхности кварцевого пальца, расположенного в центре цилиндрического резонатора, настроенного на моду  $TE_{011}$ . Палец охлаждался жидким гелием, температура которого регулировалась в диапазоне 1.2–4.2 К путем откачки пара из резервуара с жидким He. Использовались газообразные Ag и СО высокой

чистоты. В монооксиде углерода трудноотделяемый  $N_2$  дает вклад на уровне 1%. Молекулярные водороды,  $H_2$  и  $D_2$ , очищались пропусканием исходного газа через нагретую стенку трубки из сплава Pd–Ag. Формильные радикалы образовывались в матрице в туннельной реакции присоединения атомарного водорода к молекуле СО:



Величины газовых потоков, подаваемых к подложке, оценивались по расходу газов из накопительных баллонов с учетом геометрии системы осаждения. СВЧ мощность 15 мВт от клистрона подавалась к резонатору через прецизионный аттенуатор, который позволял регулировать амплитуду резонансного магнитного поля в резонаторе в широком диапазоне. В экспериментах с матрицей Ag по матричному каналу подавался аргон, а по разрядному — смесь аргона с метаном,  $CH_4$ . Основными радикальными продуктами диссоциации метана являлись атомарный водород и метильные радикалы. Формильные радикалы образовывались в туннельных реакциях, отмеченных выше, вследствие наличия в установке остаточного СО. Типичное время осаждения образца — около 40 min.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

### DCO в матрице твердого СО

На рис. 1 представлены экспериментальный, *a*, и расчетный, *b*, спектры ЭПР радикала DCO в твердом СО. Образец получен осаждением на подложку при 1.4 К. При скорости подачи матрицы к подложке, равной 0.45 mmol/h, оценочная толщина пленки на подложке площадью около 1 cm<sup>2</sup> составляет 0.1 mm.

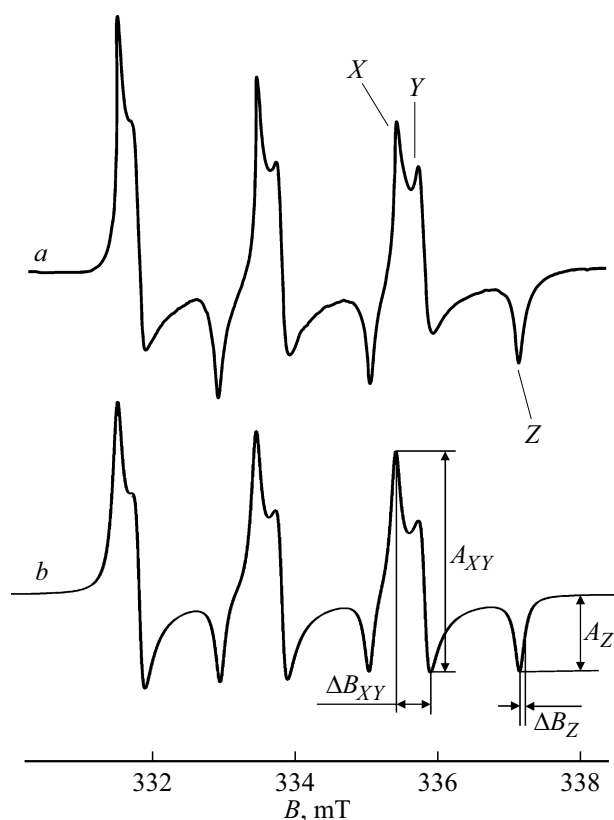
Спектр состоит из трех сверхтонких линий, связанных со взаимодействием неспаренного электрона радикала с ядром дейтерия, спин которого  $I = 1$ . Расстояние между сверхтонкими компонентами составляет около 2 мТ. Тензор сверхтонкого взаимодействия, *A*-тензор, и *g*-тензор являются орторомбическими, что обуславливает довольно сложную форму спектра ЭПР.

При моделировании спектра с применением программы *EasySpin* (доступна по адресу <http://www.easyspin.org>, версия 5.2.33), рис. 1, *b*, использованы эмпирические значения магнитных параметров и результаты теоретических расчетов [6]. Эти параметры записаны в системе главных осей тензора инерции и представлены в табл. 1. На рис. 2 приведена структура плоской молекулы формильного радикала DCO с направлениями главных осей тензора инерции и *g*-тензора [6].

При сравнении экспериментального и моделированного спектров обращает на себя внимание большая относительная амплитуда (в сравнении с амплитудой *X**Y*-компоненты) *Z*-компоненты экспериментального спектра. Этот характер формы линий не является

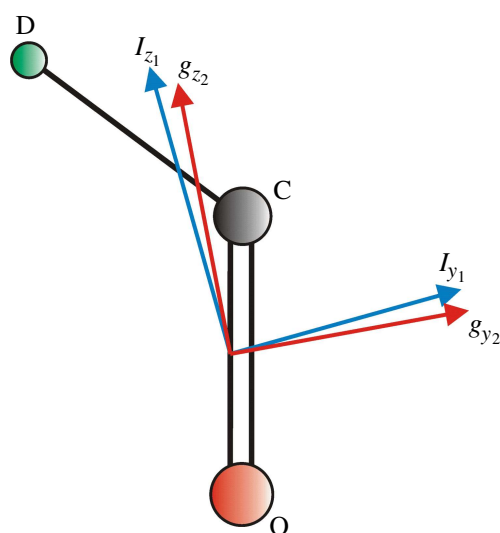
**Таблица 1.** Эмпирические значения магнитных параметров радикала DCO в главных осях тензора инерции молекулы и  $g$ -тензора. При моделировании спектра на рис. 1,  $b$  задана изотропная ширина индивидуальной линии  $\Delta B^{\text{ind}} = 0.095$  мТ лоренцевой формы

Магнитные параметры		В главных осях тензора инерции			В главных осях $g$ -тензора		
		$x$	$y$	$z$	$x$	$y$	$z$
$g$ -тензор	$x$	2.004448	0.0000028	0.0000026	2.004448	0	0
	$y$	0.0000028	2.002224	0.0005632	0	2.002226	0
	$z$	0.0000026	0.0005632	1.9949954	0	0	1.994959
$A$ -тензор, G	$x$	19.531	-0.0013	0.0011	19.51	0	0
	$y$	-0.0013	20.1153	-0.8135	0	19.99	-0.81
	$z$	0.0011	-0.8135	20.7877	0	-0.81	20.98



**Рис. 1.** Спектр ЭПР радикала DCO, стабилизированного в матрице твердого CO. Образец получен конденсацией из газовой фазы на подложку при 1.4 K. (a) Экспериментальный спектр, записанный при температуре образца 3.7 K. Резонансная частота спектрометра  $f_{\text{res}} = 9354.77$  МГц. (b) Моделированный спектр, построенный с использованием эмпирических значений магнитных параметров в главных осях тензора инерции молекулы (табл. 1).

температурно-зависимым и регистрируется во всем исследованном диапазоне 1.4–4.2 K. Возможное объяснение наблюдаемой особенности в относительных амплитудах заключается в анизотропии тензора ширины ли-



**Рис. 2.** Структура плоской молекулы формильного радикала DCO с указанием главных осей тензора инерции ( $x_1, y_1, z_1$ ) и  $g$ -тензора ( $x_2, y_2, z_2$ ). Оси  $x_1$  и  $x_2$  перпендикулярны плоскости рисунка.

нии — предполагаемая ширина индивидуальной линии  $Z$ -компоненты меньше, чем соответствующие ширины для  $X$ - и  $Y$ -компонент.

Нами был смоделирован спектр с применением программы WinEPR SimFonia (Bruker WINEPR-System, версия 1.25) для порошковых образцов с учетом второго порядка теории возмущений со значениями угловых параметров  $\theta$  и  $\phi$ , равными 100 и 30 соответственно, и в предположении аксиальной симметрии тензора ширины индивидуальной линии:

$$\Delta B_X^{\text{ind}} = \Delta B_Y^{\text{ind}} \neq \Delta B_Z^{\text{ind}}.$$

Значения тензора выбирались таким образом, чтобы получить относительную амплитуду  $Z$ -компоненты,  $A_Z/A_{XY}$ , и расстояние в магнитном поле между экстремумами  $XY$ -компоненты,  $\Delta B_{XY}$ , близкими к экспе-

риментальным 0.45 и 0.507 mT соответственно. Магнитные параметры были при этом определены в главных осях  $g$ -тензора, табл. 1. Наилучший результат получен при  $\Delta B_X^{\text{ind}} = \Delta B_Y^{\text{ind}} = 0.095$  mT,  $\Delta B_Z^{\text{ind}} = 0.071$  mT. Однако, как показывает сравнение результата моделирования с экспериментом, сужение  $Z$ -компоненты оказывается переоцененным. Действительно, полуширина  $Z$ -компоненты высокопольной сверхтонкой составляющей моделированного спектра,  $(\Delta B_Z)^{\text{anis}} = 0.062$  mT, оказывается гораздо меньше экспериментального значения,  $(\Delta B_Z)^{\text{exp}} = 0.096$  mT.

Другой возможный механизм, приводящий к наблюдаемой особенности в относительных амплитудах компонент, заключается в том, что парамагнитные центры DCO ориентированы не хаотически в поликристалле CO по отношению к осям лабораторной системы координат, а демонстрируют некоторую степень упорядоченности.

Программа моделирования спектров ЭПР EasySpin позволяет построить спектр с отражением частичного ориентационного упорядочения парамагнитных молекул. Нами была использована встроенная функция *Exp.Ordering* со значением коэффициента упорядочения  $\lambda = 0.2$ . Отличная от нуля величина  $\lambda$  означает неизотропное ориентационное распределение молекулярных осей. Положительное значение этого коэффициента указывает на то, что оси  $z$  молекул имеют предпочтительное направление вдоль внешнего магнитного поля (ось  $z$  лабораторной системы координат), а функция распределения по ориентациям  $P(\theta)$  имеет максимум при  $\theta = 0^\circ$  и  $\theta = 180^\circ$ , где  $\theta$  есть угол между направлением магнитного поля и осью  $Z$  молекулы (главные оси  $g$ -тензора). Функция распределения имеет вид

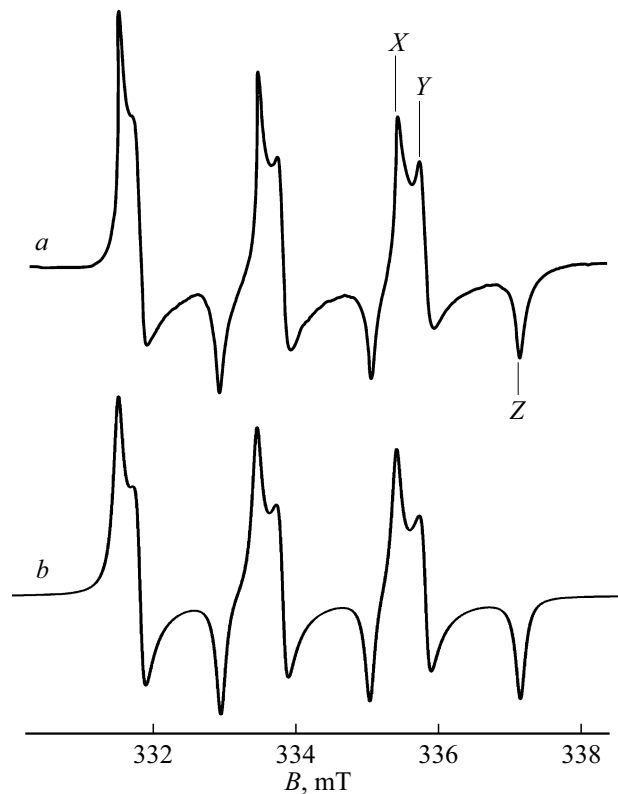
$$P(\theta) = \exp(-U(\theta)), \quad U(\theta) = -\lambda(3 \cos^2 \theta - 1)/2.$$

Смоделированный спектр представлен на рис. 3, *b*. Для удобства сравнения там же, на рис. 3, *a*, приведен экспериментальный спектр, соответствующий спектру на рис. 1, *a*. При моделировании использованы магнитные параметры радикала в главных осях  $g$ -тензора. При  $\lambda = 0.2$  и  $\Delta B^{\text{ind}} = 0.107$  mT моделированный спектр дает относительную амплитуду  $Z$ -компоненты, равную 0.45,  $\Delta B_{XY} = 0.495$  mT,  $(\Delta B_Z)^{\text{order}} = 0.094$  mT, т.е. значения, близкие к экспериментальным.

Так же как и в рассматриваемом случае, представленные далее в работе моделированные спектры сравнивались с экспериментальными, а параметры моделирования подбирались по соответствию относительных амплитуд линий и их ширин.

Получим примерную оценку степени ориентационного упорядочения. Для этого введем следующие обозначения:

$$P_{\text{tot}} = 2 \int_0^{\pi/2} P(\theta) \sin(\theta) d\theta,$$

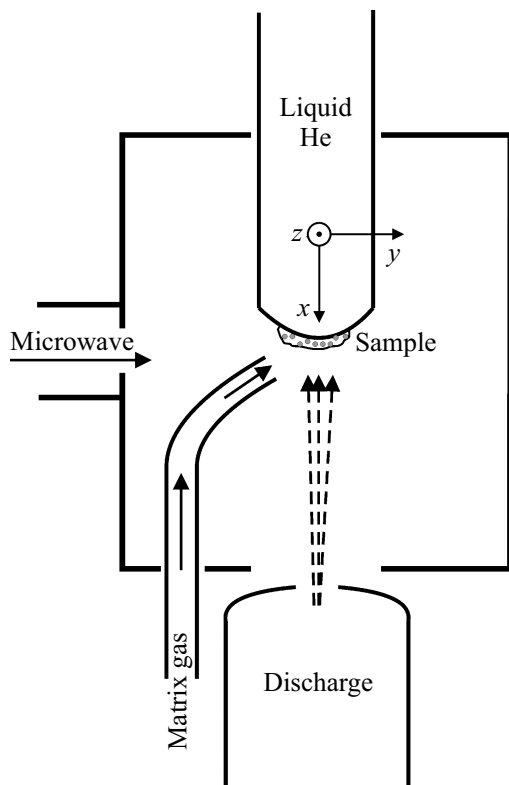


**Рис. 3.** Спектр ЭПР радикала DCO в матрице CO. (а) Экспериментальный спектр, соответствующий спектру на рис. 1, *a*. На рис. 3, *b* представлен смоделированный спектр радикала с использованием магнитных параметров в главных осях  $g$ -тензора (табл. 1) и с учетом предпочтительной частичной ориентации.

$$P_{\parallel} = 2 \int_0^{\pi/3} P(\theta) \sin(\theta) d\theta, \quad P_{\perp} = 2 \int_{\pi/3}^{\pi/2} P(\theta) \sin(\theta) d\theta.$$

Тогда часть ансамбля радикалов, ориентированных предпочтительно вдоль магнитного поля есть  $P_{\parallel}/P_{\text{tot}} = 0.54$ , а доля ориентированных в перпендикулярном направлении —  $P_{\perp}/P_{\text{tot}} = 0.46$ . Таким образом, ориентационная анизотропия довольно мала, а отклонение распределения от изотропного составляет около 4%.

На рис. 4 представлена схема той части экспериментальной установки, где происходит формирование образца. Образец растет из газовой фазы на холодном донышке кварцевого пальца, заполненного жидким гелием и помещенного вдоль оси вакуумированного цилиндрического резонатора ЭПР-спектрометра с рабочей модой TE<sub>011</sub>. В центре резонатора в месте расположения образца эта мода имеет максимальную амплитуду СВЧ-магнитного поля и, следовательно, обеспечивает наибольшую чувствительность спектрометра. Оси лабораторной системы координат на рис. 1 расположены следующим образом: ось  $z$  направлена вдоль силовых линий постоянного магнитного поля спектрометра, ось  $x$  — вдоль силовых линий СВЧ-магнитного поля, вызываю-



**Рис. 4.** Схема системы осаждения, включающей в себя цилиндрический резонатор спектрометра с волноводным трактом, кварцевый палец, заполненный жидким гелием, и с образцом, формирующемся на его доннышке, разрядную трубку и трубку подачи матричного газа. На рисунке показаны оси лабораторной системы координат:  $z$  — вдоль силовых линий постоянного магнитного поля спектрометра,  $x$  — вдоль силовых линий СВЧ-магнитного поля спектрометра, вызывающего переходы между магнитными уровнями радикала.

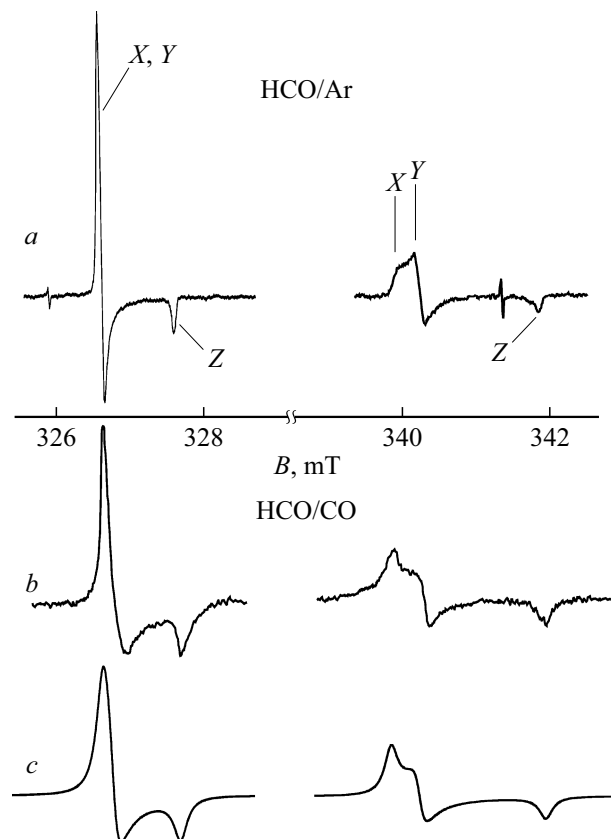
шего резонансные переходы. Из рисунка видно, что реализуется анизотропия подачи газовых потоков, скорости которых лежат преимущественно в плоскости  $xу$ .

Опираясь на сходную структуру молекул HCO и CO, включая практически одинаковую длину C=O-связи 1.13 Å, разумно предположить, что радикалы стабилизированы в замещающем положении кристаллической решетки CO и ориентированы так же, как и замещаемые молекулы. В таком случае анизотропия ориентации парамагнитных частиц отражает анизотропию ориентации молекул матрицы. Поликристалл растет таким образом, что реализуется небольшое преимущественное расположение валентной C=O-связи в направлении, перпендикулярном плоскости расположения осаждаемых газовых потоков. При этом спектр ЭПР радикала DCO свидетельствует о том, что ориентация радикалов изотропная для поворотов вокруг этой оси. По-видимому, это обстоятельство является отражением аксиальной симметрии молекул матрицы CO, в которую встроены радикалы.

### HCO в матрице твердого Ar

На рис. 5, *a* представлен экспериментальный спектр ЭПР радикалов HCO в Ar. Температура подложки при осаждении образца и при записи спектра равна 4.2 К. При скорости подачи матрицы к подложке, равной 1 mmol/h, оценочная толщина пленки на подложке площадью около 1 cm<sup>2</sup> составляет 0.23 nm. Для сравнения на рис. 5, *b* приведен экспериментальный спектр HCO в CO, записанный также при 4.2 К для образца, полученного при той же температуре. Отметим, что радикалы DCO в CO (рис. 1, *a*) и HCO в CO (рис. 5, *a*) были стабилизированы в разных экспериментах.

Что касается концентрации радикалов, то мы можем дать только ее верхнюю оценку — не более 10<sup>-4</sup>. Этот вывод основывается на том, что ширины линий в различных экспериментах примерно одинаковы, несмотря на значительно различающиеся интенсивности спектров, т.е. концентрационное уширение линии не превышает величины порядка 0.01 mT.



**Рис. 5.** Экспериментальные спектры радикалов HCO в матрицах Ar (рис. 5, *a*) и CO (рис. 5, *b*), записанные при 4.2 К. Температура подложки при осаждении образцов равна 4.2 К. Резонансная частота спектрометра  $f_{\text{res}} = 9350.87$  MHz. Рис. 5, *c* — моделированный спектр HCO в CO в отсутствие частичного ориентационного упорядочения радикалов. Эмпирические значения магнитных параметров, использованных при моделировании, перечислены в табл. 2.

**Таблица 2.** Эмпирические значения магнитных параметров радикалов НСО в главных осях  $g$ -тензора для молекул, стабилизированных в матрицах Ar и СО. Спектр НСО/Ar смоделирован для линии, являющейся сверткой гауссовой и лоренцевой форм с ширинами, соответственно равными  $\Delta B_G^{\text{ind}} = 0.1$  и  $\Delta B_L^{\text{ind}} = 0.02$ . При моделировании спектра НСО/СО (рис. 5, *b*) задана ширина индивидуальной линии  $\Delta B^{\text{ind}} = 0.125$  мТ лоренцевой формы

Магнитные параметры		Матрица Ar			Матрица СО		
		$x$	$y$	$z$	$x$	$y$	$z$
$g$ -тензор	$x$	2.003912	0	0	2.003994	0	0
	$y$	0	2.002710	0	0	2.002080	0
	$z$	0	0	1.995500	0	0	1.994950
А-тензор, G	$x$	133.530	0	0	132.074	0	0
	$y$	0	136.09	-5.042	0	134.011	-5.042
	$z$		-5.042	141.98		-5.042	142.082

На рис. 5, *c* представлен моделированный в *EasySpin* спектр НСО в СО с использованием эмпирических значений магнитных параметров, перечисленных в табл. 2. Спектр рассчитан без учета частичной ориентации радикалов и хорошо воспроизводит экспериментальный результат. Сравнение спектров НСО, построенных при различных значениях параметра  $\lambda$  для предпочтительной ориентации оси  $z$  молекулы вдоль внешнего магнитного поля, показывает, что эти спектры не так „чувствительны“ к изменению  $\lambda$ , как спектры DCO. В результате моделированный при  $\lambda = 0.2$  спектр для ориентированной системы НСО/СО практически (с учетом погрешности записи экспериментальных спектров) не отличается от спектра для хаотической ориентации радикалов в этой системе. Это обстоятельство делает невозможным сопоставление степеней ориентации исследуемых изотопов в матрице СО и обсуждение возможного влияния степени „квантовости“ вращательного движения формильного радикала относительно оси  $z$  на его ориентационное поведение в матрице при формировании образца.

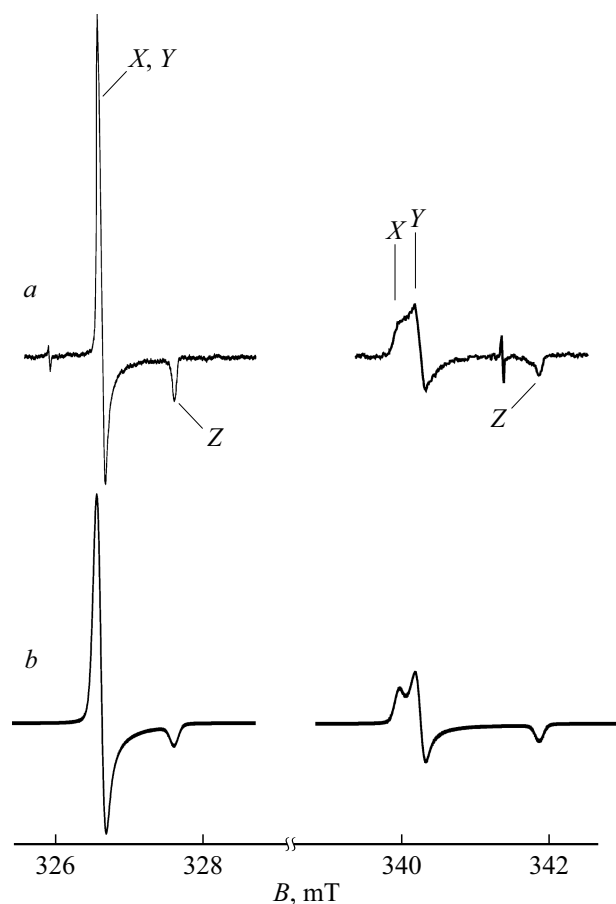
Спектр ЭПР НСО в Ar (рис. 5, *a*) характеризуется малой относительной амплитудой  $Z$ -компоненты, формой линии, близкой к гауссовой, и обратным соотношением амплитуд  $X$ - и  $Y$ -компонент высокопольной линии в сравнении со спектром изотропно ориентированных радикалов (рис. 5, *c*). Моделирование в *EasySpin* показало, что прямое применение функции *Exp.Ordering* не приводит к положительному результату. Это означает, что преимущественная ориентация связи С=О не может быть описана, как реализующаяся вдоль оси  $z$  лабораторной системы координат или изотропно в плоскости, перпендикулярной ей.

Таким образом, задачей является как выяснение степени преимущественной ориентации, так и нахождение ее направления. Нами был написан небольшой скрипт, в соответствии с которым программа *EasySpin* определяла взятую произвольную ориентацию моле-

кулы не относительно оси  $z$ , а пересчитывала ее в ориентацию относительно оси  $z'$  системы координат, повернутой по отношению к лабораторной. Соответственно функция распределения молекул по направлениям, описанная в предыдущем разделе, задавалась в новой системе координат. Наилучший результат получен для системы координат, описываемой углами Эйлера  $(-\pi/8, \pi/2, 0)$  и при применении положительного коэффициента степени ориентации  $\lambda = 0.9$  (рис. 6). Форма линии представляет собой свертку гауссовой и лоренцевой форм с ширинами соответственно  $\Delta B_G^{\text{ind}} = 0.1$  мТ и  $\Delta B_L^{\text{ind}} = 0.02$  мТ. Таким образом, валентные связи С=О молекул частично упорядочены по ориентациям в направлении оси  $z'$ , которая лежит в плоскости  $xu$  и составляет угол  $22.5^\circ$  с осью  $x$  и угол  $112.5^\circ$  с осью  $y$  лабораторной системы координат. Это означает (рис. 4) их преимущественную ориентацию перпендикулярно растущей поверхности образца и отчасти в направлении газового потока матрицы, который значительно превосходит поток из разрядной трубки.

В настоящей работе радикалы DCO в Ar не исследовались. В этой связи следует упомянуть то, что об осуществлении частичной ориентации радикалов в системе НСО/Ar свидетельствует аномальное соотношение амплитуд  $X$ - и  $Y$ -компонент, которое возможно наблюдать только для высокопольной сверткой линией НСО, где они частично разрешаются. Низкопольная компонента в этом отношении оказывается неинформативна. Что касается радикала DCO, то  $X$ - и  $Y$ -компоненты не разрешены для всех сверткой линией спектра.

Отметим, что степень частичной ориентации ансамбля радикалов НСО в матрице Ar больше, чем молекул DCO в твердом СО. Для системы НСО/Ar доля радикалов, ориентированных предпочтительно вдоль оси  $z'$  есть  $P_{\parallel}/P_{\text{tot}} = 0.67$ , а доля ориентированных в перпендикулярном направлении —  $P_{\perp}/P_{\text{tot}} = 0.33$ . То есть отклонение распределения осей молекул от изотропного составляет 17%.



**Рис. 6.** Спектр ЭПР HCO в матрице Ar. Экспериментальный спектр (рис. 6, *a*) является копией спектра на рис. 5, *a*. Резонансная частота спектрометра  $f_{\text{res}} = 9350.87$  МГц. На рис. 6, *b* представлен моделированный спектр HCO в Ar с учетом частичного ориентационного упорядочения радикалов. Магнитные параметры, использованные при моделировании, перечислены в табл. 2.

В литературе частичная ориентационная упорядоченность легких парамагнитных молекул в ван-дер-ваальсовых матрицах наблюдалась и изучалась методом ЭПР преимущественно на примере диоксида азота  $\text{NO}_2$  и близкого по структуре радикала дифторида азота  $\text{NF}_2$ . В работе [24] были получены спектры ЭПР этих парамагнитных частиц в матрицах твердых инертных газов (Ne, Ar, Kr) осаждением из газовой фазы на подложку при 4.2 К. Для систем  $\text{NO}_2/\text{Ne}$ ,  $\text{NF}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{NF}_2/\text{Kr}$  отмечена преимущественная ориентация оси, перпендикулярной плоскости молекулы, в направлении нормали к поверхности образца, что означает ориентацию плоскости молекулы параллельно поверхности осаждения. Сообщается о различии степеней ориентации одних и тех же молекул в разных матрицах. Эта величина оценивается только качественно, и при этом в ряде случаев отмечена как значительная. В твердом Kr степень ориентации радикалов  $\text{NF}_2$  оказалась меньше, чем в Ar, и равной нулю в Ne. Обсуждается возможная роль направления

потока газа по отношению к осаждаемой поверхности в формировании частичного ориентационного порядка захватываемых парамагнитных частиц.

В работе [25] изучены спектры ЭПР молекул  $\text{NO}_2$ , захваченных в матрице тетраоксида диазота  $\text{N}_2\text{O}_4$  осаждением из газовой фазы на подложку, в диапазоне 35–65 К. Анализ спектров показал, что ось симметрии второго порядка молекул  $\text{NO}_2$  ориентирована преимущественно перпендикулярно поверхности осаждения, что свидетельствует о перпендикулярном расположении плоскости молекулы по отношению к поверхности пленки образца. Экспериментальные спектры моделировались суперпозицией спектра статистически (изотропно) ориентированных молекул и молекул с преимущественной ориентацией, указанной выше. При осаждении на подложку при 35 К степень ориентации составила 73%, а при температуре осаждения 65 К — 10%.

Спектры ЭПР другой стабильной парамагнитной молекулы — диоксида хлора  $\text{ClO}_2$ , подобной по структуре молекуле  $\text{NO}_2$ , продемонстрировали [26] для частиц, стабилизированных в Ne, Ar и Kr при 4.2 К, преимущественную ориентацию плоскости молекулы параллельно поверхности осаждения.

В работах группы Найта обнаруживалась методом ЭПР преимущественная ориентация молекулярных ионов и нейтральных молекул в матрицах замороженных газов. В качестве примера можно привести катионы ацетальдегида,  $\text{CH}_3\text{CHO}^+$ , ориентирующиеся в матрице Ne [27] плоскостью  $\text{CCHO}$  параллельно поверхности осаждения. Обнаружена существенная зависимость степени преимущественной ориентации от температуры подложки при осаждении.

Другой пример — радикалы  $\text{VO}$  в матрицах Ne и Ar. Анализ спектров ЭПР показал [28], что оси этих молекул лежат в плоскости, перпендикулярной поверхности осаждения преимущественно параллельно или перпендикулярно этой поверхности. Радикалы же, стабилизированные в твердом Ar, ориентированы хаотически.

## Выводы

В настоящей работе впервые обнаружена частичная ориентация формильных радикалов при стабилизации их из газовой фазы в ван-дер-ваальсовых матрицах на примере радикалов DCO в твердом CO и HCO в твердом Ar. Результат несомненно представляет интерес, поскольку основная масса опубликованных работ с использованием методики стабилизации из газовой фазы является ЭПР-исследованиями эффекта частичной ориентации малых стабильных молекул и радикалов структуры, подобной структуре молекулы  $\text{NO}_2$ . В настоящей работе установлено, что возможна принципиально различная преимущественная ориентация одних и тех же примесных молекул по отношению к поверхности осаждения при захвате в различные матрицы. Это наблюдение является

подтверждением того, что противоположные литературные данные по ориентации матрично-изолированных молекул NO<sub>2</sub> не противоречат друг другу.

Заметим, что смена направления частичной ориентации захваченных молекул NO<sub>2</sub> сопутствовала переходу в экспериментах от сферически симметричных матричных частиц, которыми являются атомы инертных газов, к частицам, обладающим пониженной симметрией в случае тетраоксида диазота. В настоящей работе смена направления преимущественной ориентации формильных радикалов также сопровождала понижение симметрии матричных частиц — от сферически симметричного атома Ar к аксиально-симметричной молекуле CO. Повидимому, в случае матрицы плотноупакованных шаров, Ar, наиболее выгодная ориентация формильных радикалов определяется структурой нарастающих слоев Ar [19], а в случае проявляющих анизотропное взаимодействие молекул CO существен также вклад ориентационного упорядочения.

Разумно предположить возможный вклад в наблюдаемый ориентационный эффект релаксации решетки вокруг примесной молекулы. В этом случае исходя из сравнительных геометрических характеристик частиц матрицы и радикалов следует ожидать большего влияния такой релаксации в случае системы формильный радикал/Ar по сравнению с системой формильный радикал/CO. Проведенный нами поиск по литературе, включая оптические методы исследования, показал, что только в малом количестве работ [29–33] представлено сопоставление свойств формильных радикалов в различных матрицах или предприняты шаги в направлении анализа поведения радикала в матрице.

Следует отметить продемонстрированные возможности спектроскопии ЭПР в наблюдении таких тонких эффектов, как частичная преимущественная ориентация молекул на уровне 4% их ансамбля. Можно предположить, что обобщение известных из литературы экспериментальных данных по частичной ориентации парамагнитных молекул в криоосадках и дальнейшая целенаправленная экспериментальная работа с использованием ЭПР и матричной изоляции различных по структуре радикалов могут привести к значительному продвижению теории образования конденсатов из газовой фазы. При планировании экспериментов следует, по-видимому, опираться на малые примесные парамагнитные молекулы, легко встраиваемые в замещающее положение решетки исследуемого поликристалла без существенного нарушения геометрии ближайшего окружения.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J. Zeng, L. Cao, M. Xu, T. Zhu, J.Z.H. Zhang. *Nat. Commun.*, **11** (11), 5713 (2020). DOI: 10.1038/s41467-020-19497-z
- [2] M. A. Hanif, F. Nadeem, I.A. Bhatti, H.M. Tauqeer. *Environmental chemistry: a comprehensive approach* (John Wiley & Sons, 2020).
- [3] 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). DOI: 10.1093/mnras/stz879
- [4] N.J. Labbe, R. Sivaramakrishnan, C.F. Goldsmith, Y. Georgievski. *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (1), 85 (2106). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b02418
- [5] F.J. Adrian, E.L. Cochran, V.A. Bowers, *J. Chem. Phys.*, **36** (6), 1661 (1962). DOI: 10.1063/1.1732794
- [6] Yu.A. Dmitriev, A. Laaksonen, N.P. Benetis. *AIP Advances*, **10**, 125309 (2020). DOI: 10.1063/5.0027835
- [7] S.V. Ryazantsev, D.A. Tyurin, V.I. Feldman, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **187**, 39 (2017). DOI: 10.1016/j.saa.2017.06.018
- [8] Ю.А. Дмитриев. *Опт. и спектр.*, **130** (12), 1803 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.12.54084.3712-22
- [9] Yu.A. Dmitriev, I.A. Zelenetckii, N.P. Benetis. *Physica B: Condensed Matter*, **537**, 51 (2018). DOI: 10.106/j.physb.2018.01.045
- [10] N.V. Krainyukova, B. Kuchta. *J. Low Temp. Phys.*, **187** (1–2), 148 (2017). DOI: 10.1007/s10909-016-1717-3
- [11] T. Kiljunen, E. Popov, H. Kunttu, J. Eloranta. *J. Phys. Chem. A*, **114** (14), 4770 (2010). DOI: 10.1063/1.2715589
- [12] N.P. Benetis, Yu.A. Dmitriev, F. Mocchi, A. Laaksonen. *J. Phys. Chem. A*, **119** (35), 9385 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpca.5b05648
- [13] G. Buscarino, A. Alessi, S. Agnello, B. Boizot, F.M. Gelardi, R. Boscaino. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (26), 13360 (2014). DOI: 10.1039/C4CP01499E
- [14] Yu.A. Dmitriev, G. Buscarino, N.P. Benetis. *J. Phys. Chem. A*, **120** (31), 6155 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpca.6b04119
- [15] Р.Е. Асфин, М.В. Бутурлимова, Т.Д. Коломийцова, И.К. Тохадзе, К.Г. Тохадзе, Д.Н. Щепкин. *Опт. и спектр.*, **128** (10), 1478 (2020). DOI: 10.21883/OS.2021.09.51337.2140-21
- [16] Yu.A. Dmitriev, N.P. Benetis. *J. Phys. Chem. A*, **122** (49), 9483 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpca.8b09478
- [17] Ю.А. Дмитриев. *Опт. и спектр.*, **129** (9), 1129 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.09.51337.2140-21
- [18] E.G. Boguslavsky, A.M. Danilenko, V.A. Nadolinsky. *Chemistry for Sustainable Development*, **8**, 21 (2000).
- [19] *Образование и стабилизация свободных радикалов*, под ред. А. Басса и Г. Бройда (Изд. Иностранной литературы, М., 1962), гл. 9.
- [20] S.S. Dalal, D.M. Walters, I. Lyubimov, J.J. de Pablo, M.D. Ediger. *PNAS*, **112** (14), 4227 (2015). DOI: 10.1073/pnas.1421042112
- [21] N.F. Yudanov, E.G. Boguslavsky, I.I. Yakovlev, S.P. Gabuda. *Izv. AN SSSR. Ser. Khim.*, **2**, 272 (1988).
- [22] A.Kh. Vorobiev, T.S. Yankova, N.A. Chumakova. *Chem. Phys.*, **409**, 61 (2012). DOI: 10.1016/j.chemphys.2012.10.006
- [23] R.A. Zhitnikov, Yu.A. Dmitriev. *Astron. Astrophys.*, **386** (3), 1129 (2002). DOI: 10.1051/0004-6361:20020268
- [24] C.A. McDowell, H. Nakajima, P. Raghunathan. *Canad. J. Chem.*, **48**, 805 (1970). DOI: 10.1139/v70-130.
- [25] M. Beckendorf, U.J. Katter, T. Risse, H. Schlienz, H.-J. Freund. *J. Phys. Chem.*, **100** (22), 9242 (1996). DOI: 10.1021/jp9522627
- [26] J.C. Tait. *Electron paramagnetic resonance studies of matrix isolated inorganic radicals, A thesis submitted in*



- partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of philosophy* (Department of Chemistry, The University of British Columbia, Vancouver, March 1974). DOI: 10.14288/1.0061090
- [27] L.B. Knight, B.W. Gregory, S.T. Cobranchi, F.W. Williams, X.Z. Qin. *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (2), 327 (1988). DOI: 10.1021/ja0021a001
- [28] L.B. Knight, Jr., W.C. Easley, W.W. Weltner, Jr. *J. Chem. Phys.*, **54** (4), 1610 (1971). DOI: 10.1063/1.1675061
- [29] F.J. Adrian, J. Bohandy, B.F. Kim. *J. Chem. Phys.*, **44** (9), 3805 (1984). DOI: 10.1063/1.448182
- [30] D. Bhattacharya, H.-Y. Wang, J.E. Willard. *J. Phys. Chem.*, **85** (10), 1310 (1981). DOI: 10.1021/j150610a009
- [31] S.V. Ryazantsev, D.A. Tyurin, V.I. Feldman. *Spectrochim. Acta, Part A*, **187**, 39 (2017). DOI: 10.1016/j.saa.2017.06.018
- [32] L.J. van Ijzendoorn, L.J. Allamandola, F. Baas, J.M. Greenberg. *J. Chem. Phys.*, **78** (12), 7019 (1983). DOI: 10.1063/1.444745
- [33] P.V. Zasimov, E.V. Sanochkina, D.A. Tyurin, V.I. Feldman. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25** (6), 4624 (2023). DOI: 10.1039/D2CPo5356J