

01 ЭПР-спектроскопия вращательных состояний радикалов CH_3 в твердом CH_4 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 26.04.2024 г.
В окончательной редакции 01.08.2024 г.
Принята к публикации 30.10.2024 г.

Метильные радикалы CH_3 стабилизированы в твердом CH_4 осаждением из газовой фазы на подложку при $T_{dep} = 4.2$ К. Записаны спектры ЭПР этих радикалов в диапазоне температур $T_{rec} = 1.4\text{--}4.2$ К. Анализ этих спектров, включающий определение относительной интенсивности запрещенных электрон-ядерных переходов и формы линий разрешенных переходов, указывает на корреляцию ориентационного движения радикала и матричных молекул.

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

DOI: 10.61011/OS.2024.11.59491.6359-24

Метильный радикал, CH_3 , является ротатором с хорошо выраженными квантовыми свойствами уже при умеренно низких температурах. Вследствие малой вращательной постоянной, $B = 6.76$ К, для вращения вокруг оси третьего порядка, C_3 , свободной молекулы расстояние по энергии между нижними вращательными состояниями составляет около 20 К. Это приводит к необходимости описания метильного радикала, как квантового ротатора даже при температурах, существенно выше гелиевых. Считается, что угловой момент молекул является идеальным объектом для квантового контроля вследствие присущей ему квантованности, точно описываемой временной эволюции с помощью известных гамильтонианов с небольшим набором достаточно определенных параметров, и осуществления переходов между вращательными уровнями посредством внешних полей различных областей электромагнитного спектра [1]. Связь вращательного состояния с колебаниями ядер, с орбитальным и спиновым моментами электронов, а также взаимодействие молекулы с окружением, если она находится в жидкой или твердой фазе, усложняет структуру вращательных уровней. С другой стороны, перечисленные обстоятельства предоставляют разнообразие рычагов для квантового контроля [1]. Влияние среды на вращательную динамику помещенного в нее молекулярного ротатора исследуется с применением различных подходов. Так, модели статического кристаллического поля и псевдовращающейся матричной клетки были применены [2] для анализа спектров ЭПР радикалов CH_3 , стабилизированных в твердых Ag и Kг. Для описания ротатора в окружении квантовых частиц предложена [3] и активно разрабатывается [4,5] модель квазичастицы, называемой ангулон. Описывая предлагаемую модель, авторы указывают на то, что для детального понимания квантово-механического поведения молекулярной

примеси в квантовой матрице требуемые приближения должны основываться на первых принципах, исходя из многочастичной задачи. В описываемой модели ангулон это полярон-подобная квазичастица, образованная молекулой — квантовым ротатором в „шубе“ многочастичных возбужденных состояний матричной среды, способных обладать угловым моментом. Хотя модель позиционируется как применимая к молекулярным ротаторам в жидких и твердых квантовых средах, единственные эксперименты, на которых она базируется, это опыты по захвату молекул в наноклапты сверхтекучего гелия.

Отметим, что процессы выстраивания молекул в осажденных тонких пленках и их ориентационной динамики привлекли в последние годы особенное внимание исследователей в связи с их исключительной важностью при, например, разработке оптоэлектронных устройств на органических материалах, создании новых полимерных материалов. Вместе с тем выясняется, что понимание этих процессов далеко от удовлетворительного даже на примере более простых неорганических молекул в твердых телах.

С целью выявления особенностей ориентационного движения стабилизированного молекулярного радикала в данной работе впервые проанализирована форма спектра ЭПР радикала CH_3 — квантового ротатора в твердом CH_4 . В представленном исследовании метильные радикалы, CH_3 , стабилизированы в твердом метане, CH_4 , осаждением из газовой фазы на подложку при гелиевых температурах. Известно, что метан является квантовым твердым телом ввиду большого значения квантового вращательного параметра де Бюра. Метильный радикал в твердом метане проявляет уникальные для стабилизированного метильного радикала свойства. Так, вращательная постоянная B испытывает рекордное уменьшение по сравнению со сдвигами в других

матрицах. Для сравнения сдвиг относительно значения для свободной молекулы, $\Delta B/B_{free}$, составляет 53% для CH_3 в CD_4 [6] и только 18% для CD_3 в орто- D_2 [7] и 20% для CH_3 в Kf [2]. Кроме того, в твердых метанах происходит [6] не наблюдавшаяся для метильных радикалов в других матрицах адаптация молекулы к матричному окружению с изменением ее симметрии, а именно с понижением от D_3 до C_3 , свидетельствующем о переходе от геометрии плоской свободной молекулы к пирамидальной структуре. Несмотря на то, что энергетический выигрыш первой структуры по сравнению со второй мал для свободной молекулы, подобная трансформация не наблюдается в других матрицах. Задачей настоящей работы явилось детальное изучение формы спектра ЭПР метильного радикала в твердом метане с целью установления особенностей низкотемпературного взаимодействия этого квантового ротатора с матричным окружением, образованным квантовыми ротаторами.

На рис. 1, *a* представлен спектр ЭПР радикала CH_3 , стабилизированного в матрице твердого CH_4 осаждением на подложку при 4.2 К. Спектр представляет собой неразрешенную суперпозицию квартета и дублета сверхтонких линий, являющихся первыми производными линий поглощения. 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. На рисунке обозначение (*M*) соответствует разрешенным переходам, а (*s*) — слабым резонансным спутными линиями, связанным с запрещенными электронно-ядерными переходами с одновременным переворачиванием спина неспаренного электрона и спина ядра соседней матричной молекулы. Относительная интенсивность спутников определяется, как I_{sat}/I_0 , где I_{sat} — интенсивность спутника, а I_0 — интенсивность разрешенной линии. Относительная интенсивность спутника дает возможность получить информацию [8] о количестве ближайших матричных молекул и расстоянии до них: $I_{sat}/I_0 = (3g^2\beta_0^2 N_p / 20H^2) \langle 1/R^3 \rangle^2$. Здесь g — электронный g -фактор, β_0 — магнетон Бора, N_p — количество протонов, взаимодействующих с радикалом, H — внешнее магнитное поле, $\langle 1/R^3 \rangle$ — усредненный обратный куб расстояния между неспаренным электроном и протоном. Относительная интенсивность существенно зависит от микроволновой мощности, подаваемой в резонатор, рис. 1, *b*. Записанная выше формула применима при условии отсутствия насыщения линий. В настоящем эксперименте это условие достигнуто при ослаблении мощности, подаваемой в резонатор на уровне 50 дБ. СВЧ-мощность, подводимая к аттенюатору равна 15 мВт. При этом записан спектр ЭПР с высоким отношением сигнал-шум, что позволило впервые экспериментально измерить относительную интенсивность спутника. Интегрированием экспериментальной кривой сверхтонкой компоненты $M_F = -3/2$ получена резонансная линия поглощения (рис. 2, *a*). Разрешенная линия поглощения (черные кружки) моделировалась кривой гауссовой фор-

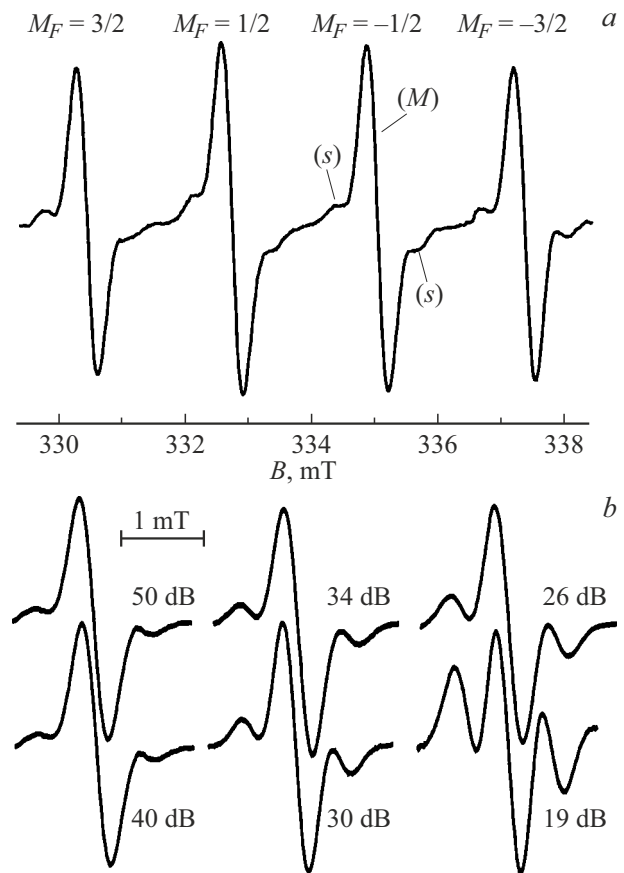


Рис. 1. Спектр ЭПР радикала CH_3 , стабилизированного в матрице твердого CH_4 осаждением на подложку при 4.2 К. (*a*) Экспериментальный спектр, записанный при температуре образца 1.73 К и ослаблении мощности электромагнитной волны, поступающей в СВЧ-резонатор, равном 50 дБ. Резонансная частота спектрометра $f_{res} = 9359.20$ МГц. Здесь *s* — запрещенные переходы, проявляющиеся как спутники разрешенного перехода, *M*. (*b*) Высокопольная сверхтонкая компонента, $M_F = -3/2$, записанная при различных уровнях ослабления СВЧ-мощности в резонаторе. Температура образца 1.41 К. Для удобства определения трансформации формы линии амплитуды резонансных кривых при различных уровнях мощности на рисунке приведены к одной величине. В эксперименте они сильно различаются.

мы (красная штриховая линия на рисунке). Спектр спутников был получен как разность экспериментальной и расчетной линий (вставка на рис. 2, *a*). Спутники промоделированы суперпозицией двух гауссовых линий (пурпурная сплошная линия). Линии поглощения и ее первая производная на рис. 2, *a* и *b* свидетельствуют о хорошем совпадении расчета (зеленая сплошная линия) и эксперимента. В результате относительная интенсивность, определенная по спутникам высокопольной и низкопольной сверхтонких линий

А-симметричного квартета в диапазоне температур 1.4–4.2 К, составила $(I_{sat}/I_0)_{exp} = 0.078(9)$. Если считать, что молекулы CH_4 , соседние с радикалом CH_3 , ориентированы хаотически, то для 12 соседей, располо-

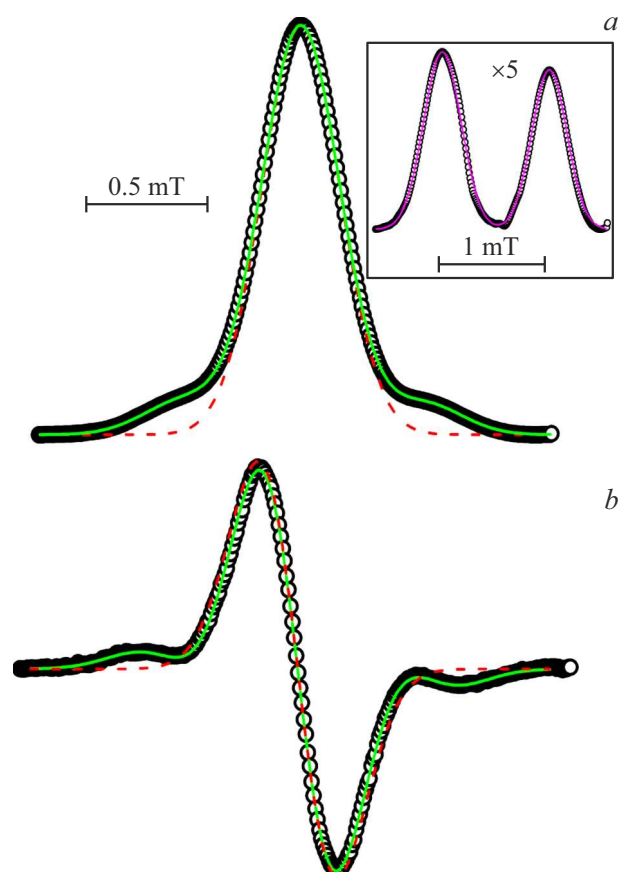


Рис. 2. Моделирование высокопольной, $M_F = -3/2$, сверхтонкой компоненты спектра ЭПР радикала CH_3 . Спектр получен при температуре образца $T_{rec} = 4.2 \text{ K}$ и ослаблении СВЧ-мощности в резонаторе, равном 50 dB . (a) Моделирование линии поглощения. Здесь черные кружки — резонансная кривая, полученная интегрированием экспериментального спектра; красная штриховая линия — расчетная гауссова кривая, моделирующая основную (разрешенную) линию ЭПР; зеленая сплошная кривая — моделирование экспериментального результата суперпозицией основной и спутниковых линий. На вставке показана с пятикратным увеличением разностная кривая экспериментального (черные кружки) и расчетного (красная штриховая линия) резонансов, представляющая собой спутниковый спектр. Моделирование этой разностной кривой представлено пурпурной линией и рассчитано, как суперпозиция двух гауссовых резонансных кривых. (b) Моделирование первой производной поглощения: черные кружки — экспериментальный результат, красная штриховая линия — расчетная гауссова кривая, моделирующая основную (разрешенную) линию ЭПР, зеленая сплошная кривая — суперпозиция основной и спутниковых линий.

женных на расстоянии 4.12 \AA от радикала, расчет дает $(I_{sat}/I_0)_{calc1} = 0.046$. Экспериментальное отношение интенсивностей при условии хаотической ориентации матричных молекул соответствует расстоянию 3.77 \AA между радикалом и соседней произвольно ориентированной матричной молекулой CH_4 . Метильный радикал, CH_3 , по своим геометрическим размерам сходен с

молекулой метана, CH_4 , поэтому не следует ожидать релаксации кристаллической решетки вокруг подобной замещающей примеси со сдвигом матричных частиц на 8.5% в направлении стабилизированного радикала. Действительно, в близкой по параметру решетки и энергии парных взаимодействий частиц матрицы Кг контракция матричного окружения вокруг замещающего атома Н, который фактически является вакансией в отличие от CH_3 , составляет всего 2.5% [9]. Таким образом, мы приходим к выводу о том, что матричные молекулы и стабилизированный метильный радикал, совершая при низких температурах туннельные вращения, сохраняют определенную относительную ориентацию вследствие корреляции этих вращений. Оценки показывают, что при определенных ориентациях молекул метана относительная интенсивность спутников может значительно изменяться. Так, например, при отсутствии контракции решетки и таком расположении молекул метана, когда один из атомов водорода каждой соседней молекулы CH_4 оказывается ближайшим к радикалу, относительная интенсивность спутников составляет 0.09 .

На рис. 3 представлен результат моделирования одной из центральных сверхтонких компонент, а именно $M_F = 1/2$. Экспериментальные результаты для линии поглощения и ее первой производной представлены черными кружками на рис. 3, a и b. Основная линия является суперпозицией смещенных на 0.025 mT друг относительно друга разрешенных переходов А-симметричного квартета и Е-симметричного дублета. Интенсивность А-линии должна быть равна интенсивности $M_F = -3/2$ компоненты. В этом случае, однако, моделирование гауссовыми линиями дает сильно завышенную амплитуду разрешенного резонанса (красная штриховая линия на рис. 3, a). Предположим, что разрешенный переход Е-симметричного дублета, соответствующий при таких низких температурах первому возбужденному $J = 1$ вращательному состоянию, является на самом деле суперпозицией гауссовой и лоренцевой кривых с относительными вкладами в интенсивность 0.59 и 0.41 соответственно (синяя штрихпунктирная линия на рис. 3, a). Как и для компоненты $M_F = -3/2$, спутники моделировались по разностной кривой. Результат моделирования (зеленая сплошная линия) хорошо воспроизводит эксперимент (рис. 3, a и b). Ранее мы обнаружили, что спектр одного и того же радикала при одних и тех же температурах в разных матрицах описывается разными по форме кривыми. Так, спектр NCO в твердом CO моделирован лоренцевыми линиями, а в Ag — гауссовыми [10]. Зависит это, очевидно, от характера взаимодействия между радикалом и матрицей. Разумно предположить, что матрица из линейных молекул, такая как CO , определенным образом влияет на ориентационное движение формильного радикала и через это взаимодействие — на форму спектра ЭПР NCO , характеризующегося значительной анизотропией как тензора СТС , так и g -тензора. Е-симметричный дублет спектра CH_3 характеризуется большей анизотропией параметров

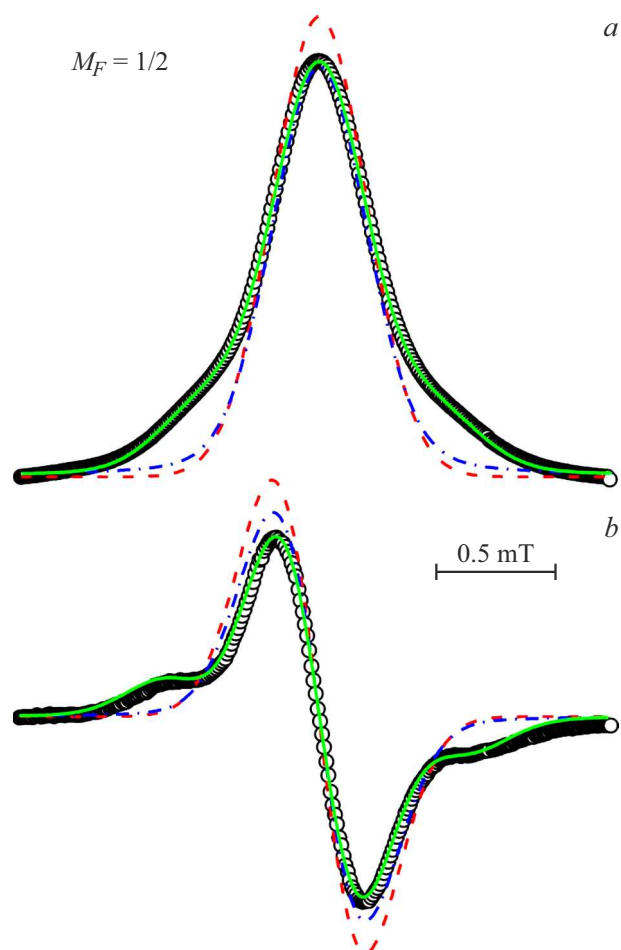


Рис. 3. Моделирование сверхтонкой компоненты $M_F = 1/2$ спектра ЭПР радикала CH_3 . Температура подложки при осаждении газовой смеси, $T_{dep} = 4.2$ К; спектр записан при температуре образца $T_{rec} = 1.44$ К и ослаблении СВЧ-мощности в резонаторе, равном 50 dB. (a) Моделирование линии поглощения: черные кружки — резонансная кривая, полученная интегрированием экспериментального спектра, красная штриховая линия — расчетная кривая, моделирующая основную (разрешенную) линию ЭПР в предположении, что обе компоненты E -симметричного дублета и A -симметричного квартета имеют гауссову форму, зеленая сплошная кривая — суперпозиция основной и спутниковых линий. Основная линия представляет собой суперпозицию компонентов A -симметричного квартета гауссовой формы и компоненты E -симметричного дублета, описываемой двумя составляющими — лоренцевой и гауссовой формы с относительными вкладами в интенсивность 0.59 и 0.41 соответственно. Спектр спутников моделируется суперпозицией двух гауссовых резонансных кривых. (b) Моделирование первой производной поглощения. Обозначения для экспериментальных и расчетных результатов соответствуют описанному выше для линии поглощения.

по сравнению с A -симметричным квартетом [11] и более сильным взаимодействием с матричным окружением. Эти особенности приводят к появлению и наблюдению невращающихся радикалов и меньшего микроволнового насыщения E -симметричных линий [11]. Известно [12],

что в твердом CH_4 четверть молекул ориентационно разупорядочены и находятся в поле симметрии O_h , а три четверти молекул ориентированы и располагаются в матричных клетках симметрии D_{2d} . По-видимому, взаимодействием E -симметричных радикалов с двумя типами матричных молекул метана и определяется наличие однородного и неоднородного уширения линий дублета. Ранее однородное уширение колебательно-вращательного спектра CH_3 в гелиевых нанокляпках было объяснено [13] в рамках модели ангулонов связью его углового момента с коллективными возбуждениями матричного окружения.

Таким образом, увеличенная относительная интенсивность спутниковых линий по сравнению с ожидаемой для хаотической ориентации соседних молекул так же, как и особенности формы разрешенных линий сверхтонких компонент, указывают на связь ориентационных движений стабилизированного в твердом CH_4 метильного радикала и соседних матричных молекул. Дальнейшее продвижение в изучении этого явления может быть достигнуто ЭПР-исследованием образцов в широком диапазоне температур выше гелиевых.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] С.Р. Koch, M. Lemesko, D. Sugny. *Rev. Mod. Phys.*, **91** (3), 035005 (2019). DOI: 10.1103/RevModPhys.91.035005
- [2] Toni Kiljunen, Evgeny Popov, Henrik Kunttu, Jussi Eloranta. *J. Chem. Phys.*, **130** (16), 164504 (2009). DOI: 10.1063/1.3122004
- [3] R. Schmidt, M. Lemesko. *Phys. Rev. Lett.*, **114** (20), 203001 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.203001
- [4] 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
- [5] Z. Zeng, E. Yakaboylu, M. Lemesko, T. Shi, R. Schmidt. *J. Chem. Phys.*, **158**, 134301 (2023). DOI: 10.1063/5.0135893
- [6] Yu.A. Dmitriev, N.P. Benetis. *J. Phys. Chem. A.*, **122** (49), 9483 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpca.8b09478
- [7] M. Fushitani, Y. Miyamoto, H. Hoshina, T. Momose. *J. Phys. Chem. A.*, **111**, 12629 (2007). DOI: 10.1021/jp0761113
- [8] F.J. Adrian, B.F. Kim, J. Bohandy. *J. Chem. Phys.*, **82** (4), 1804 (1985). DOI: 10.1063/1.448414
- [9] T. Kiljunen, J. Eloranta, H. Kunttu. *J. Chem. Phys.*, **110** (24), 11814 (1999). DOI: 10.1063/1.479173
- [10] Ю.А. Дмитриев. *Опт. и спектр.*, **131** (10), 1350 (2023). DOI: 10.61011/OS.2023.10.56886.5321-23
- [11] N.P. Benetis, Y. Dmitriev, F. Mocchi, A. Laaksonen. *J. Phys. Chem. A.*, **119** (35), 9385 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpca.5b05648
- [12] M.A. Neumann, W. Press, C. Nöldeke, B. Asmussen, M. Prager, R.M. Ibberson. *J. Chem. Phys.*, **119** (3), 1586 (2003). DOI: 10.1063/1.1580809
- [13] I.N. Cherepanov, M. Lemesko. *Phys. Rev. Materials*, **1** (3), 035602 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.035602