

Исследование методом ЭПР атомов N, H и D, захваченных в матрице твердого молекулярного азота

Ю. А. Дмитриев, Р. А. Житников

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, РАН, Россия, 194021, г. С. Петербург, ул. Политехническая, 26
E-mail: dmitriev@mares.ioffe.rssi.ru

Статья поступила в редакцию 22 июля 1997 г.

Методом ЭПР изучено поведение атомов азота, водорода и дейтерия, захваченных из газовой фазы и матрично-изолированных в твердом молекулярном азоте. Установлено, что все эти атомы локализованы в замещающем положении кристаллической решетки матрицы. Зарегистрированные линии спектра ЭПР атомов азота оказались примерно в 4 раза уже, чем в большинстве известных к настоящему времени работ. Показано, что возможен вариант теоретического расчета, дающего ширину линии, согласующуюся с экспериментальной. Высказано предположение, что возможны два различных равновесных матричных окружения для захваченного в замещающем положении атома азота, одно из которых соответствует неискаженной кристаллической решетке N_2 . Для атомов водорода и дейтерия обнаружено уширение линий ЭПР под влиянием их нулевых колебаний. Экспериментально получены данные о величине и температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации атомов N, H и D в матрице твердого молекулярного азота.

Методом ЕПР вивчено поведінку атомів азоту, водню та дейтерію, захоплених із газової фази і матрично-ізолюваних у твердому молекулярному азоті. Встановлено, що всі ці атоми локалізовано у заміщуючому положенні кристалічної ґратки матриці. Зареєстровані лінії спектра ЕПР атомів азоту виявилися приблизно в 4 рази вужче, ніж в більшості відомих на теперішній час работ. Показано, що можливий варіант теоретичного розрахунку, який дає ширину лінії, погоджується з експериментальною. Висловлено припущення, що можливі два різних рівноважних матричних оточення для захопленого в заміщуючому положенні атома азоту, одне з них відповідає неспотвореній кристалічній ґратці N_2 . Для атомів водню та дейтерію виявлено розширення ліній ЕПР під впливом їх нульових коливань. Експериментально одержано дані про величину та температурну залежність часу спин-ґраткової релаксації атомів N, H і D в матриці твердого молекулярного азоту.

PACS: 76.30.-v

Введение

Атомы азота в матрице твердого молекулярного N_2 представляют собой один из первых объектов матричной изоляции, изученных методом ЭПР [1]. Именно эта система оказалась наиболее перспективной для получения большой концентрации атомарного вещества [2]. Атомарный азот и его соединения в матрицах из замороженных газов являются также предметом постоянного интереса исследователей в области астрофизики и химической физики. Еще большее число работ посвящено матрично-изолированным

атомам водорода, что связано с тремя обстоятельствами: 1) простота электронной оболочки атомов и, следовательно, возможность более точного, чем для других захваченных частиц, расчета изменения параметров спектров ЭПР, вызванного взаимодействием с матричным окружением, позволяет проверить теоретические подходы; 2) малая масса атомов обуславливает проявление существенно квантовых эффектов, таких как квантовая диффузия, подбарьерные химические реакции, нулевые колебания, орто-пара конверсия в матрице; 3) водород —

наиболее распространенный элемент во Вселенной и поэтому представляет исключительный интерес для исследователей, изучающих химические реакции в межпланетном пространстве.

С помощью описанной ранее [3] экспериментальной установки нами были получены атомы азота, захваченные из газовой фазы в твердом N_2 путем осаждения на холодную поверхность ($T = 1,3-4,2$ К) продуктов газового разряда в азоте. Результат оказался довольно неожиданным: ширина линий ЭПР атомов азота в матрице N_2 независимо от температуры была равна $\Delta H = 0,49(3)$ Гс, что в четыре раза меньше величин, приведенных большинством других авторов. Так, в работе [1] атомы азота в матрице N_2 были получены, как и в нашем опыте, методом осаждения на поверхность продуктов высокочастотного газового разряда при $T = 4,2$ К. Ширина линии полученных спектров ЭПР атомов азота составила около 2,5 Гс. Константа сверхтонкой структуры (СТС), ее матричный сдвиг $\Delta A = A - A_f$, g -фактор и ширина линий приведены в таблице. В работе не оценивалась концентрация атомов, поэтому из ее результатов невозможно определить, связано ли это уширение с диполь-дипольным взаимодействием электронных спинов захваченных атомов или вызвано другими причинами. Однако в работе [4] зарегистрирована такая же ширина линий (2,3 Гс) для N в N_2 , полученных осаждением из газовой фазы. При этом авторы отмечают, что вследствие малой концентрации атомов уширение линий не может быть обусловлено диполь-дипольным взаимодействием электронных спинов атомов азота. Что касается других параметров спектра, то константы СТС, приведенные в этих двух работах, совпадают в пределах погрешности, в то время как g -факторы заметно различаются. Иной метод получения стабилизированных атомов азота в матрице N_2 использовался в работе [5]. Образец твердого молекулярного азота облучался γ -излучением источника Со-60. Параметры спектра, включая и ширину линии (около 2 Гс), совпадают с полученными в экспериментах по осаждению (см. таблицу). Существенно, что сам твердый азот приготавливался замораживанием жидкой фазы, что, как отмечают авторы, в отличие от экспериментов по осаждению из газовой фазы должно было бы привести к росту более плотного и однородного образца. Особое внимание уделено определению концентрации атомов в матрице, и для N в N_2 получены образцы с различными концентрациями

атомов в пределах от 0,001 до 0,07%. Ширина линий при этом не изменялась. Это свидетельствует о том, что измеренное значение 2 Гс определяется не диполь-дипольным взаимодействием электронных спинов захваченных атомов. В работе [2] образец приготавливался конденсацией в сверхтекучем гелии пропущенной через разряд газовой смеси He- N_2 . При этом использовался сверхпроводящий магнит с большой неоднородностью поля. По этой причине аппаратурные эффекты всегда приводили к дополнительному уширению линии ЭПР атомов N, захваченных в микрокристаллах N_2 . Хираока и др. [6] в своих ЭПР исследованиях с целью получения захваченных атомов азота облучали рентгеновскими лучами поликристаллический образец N_2 при температуре 4,2 К. Образец состоял из смеси молекулярных N_2 и H_2 (5,0 мол.% примеси H_2 в N_2). В статье не приведены параметры спектров ЭПР атомов N и H в матрице твердого азота. Однако из опубликованных спектров видно, что ширина линий для N в N_2 составляет примерно 2,5 Гс. Работа [7] оказалась единственной, в которой ширины линий N в N_2 близки к измеренным нами. Из представленных данных следует, что в диапазоне температур образца 7,7–28,5 К ширины линий равны 0,4–0,6 Гс. Автором [7] был применен совершенно отличный от упомянутых метод получения захваченных атомов. Атомарный азот образовывался в результате совместной конденсации атомов Cs и молекулярного кислорода с избытком N_2 .

Таблица

Параметры спектров ЭПР атомов азота в матрице молекулярного азота, полученных различными методами

A, МГц	$A - A_f$, МГц	g	ΔH , Гс	Метод получения	Ссылки
11,5–13,7	1,1–3,3	1,0005(2)	$\cong 2,5$	осажд.	[1]
12,08(12)	1,63(12)	2,00200(8)	2,3	осажд.	[4]
11,5(5)	1,1(5)	2,0	$\cong 2$	γ -облуч.	[5]
11,83(16)	1,38(16)	2,00155(5)	0,4–0,6	хим.	[7]
11,85(6)	1,40(6)	2,00201(12)	0,49(3)	осажд.	наст. раб.

Примечание: числа в скобках означают погрешность в последних знаках.

Таким образом, данные по ширинам линий ЭПР для N в N_2 , накопленные к настоящему времени, являются противоречивыми. Из большинства работ следует, что независимо от способа выращивания матрицы (из газовой или

жидкой фазы) и способа создания в ней атомарных центров N (облучение или осаждение из газового разряда) ширина линий ЭПР в отсутствие концентрационного диполь-дипольного уширения лежит в пределах 2–2,5 Гс. В работе [7] (химический способ создания атомарных центров) и в настоящей работе (метод осаждения) ширины линий оказались в диапазоне 0,4–0,6 Гс. Столь большое расхождение заслуживает внимания и требует объяснения.

В связи с вопросом о ширине линий ЭПР атомов, захваченных в матрице N₂, представляет интерес получение при тех же условиях спектров N в этой же матрице и сравнение с результатами для атомов азота.

1. Атомы азота в матрице N₂

Место локализации атома азота в матрице можно определить, сравнивая экспериментальное и теоретическое значения матричного сдвига константы СТС. Наблюдение узких линий ЭПР в настоящей работе позволило с большой точностью измерить константу СТС и относительный матричный сдвиг константы СТС захваченных атомов: $A = 11,85(6)$ МГц, $\Delta A/A_f = 13,4(6)\%$, где $A_f = 10,45$ МГц — константа СТС свободного атома азота. При этом g -фактор оказался равным 2,00201(12). В работе [8] была получена следующая формула для матричного сдвига константы СТС атома азота:

$$\Delta A_N = -m \frac{2e^2}{R^6} \left(\frac{1}{E_N} + \frac{1}{E_N + E_M} \right) \times \frac{E_M \alpha_M}{E_N + E_M} \langle s|z|p_z \rangle^2 A_{N^{14}2s}, \quad (1)$$

где $A_{N^{14}2s}$ — константа СТС для 2s-электрона свободного атома ¹⁴N; $\langle s|z|p_z \rangle^2 = 0,607a_0^2$ — квадрат матричного элемента оператора z , вычисленного для перехода между состояниями 2s и 2p атома азота [9]; $E_N = -0,402(e^2/a_0)$ — энергия возбуждения 2s-электрона на 2p-уровень; E_M — энергия ионизации матричного атома, взятая с отрицательным знаком; α_M — поляризуемость матричного атома; R — расстояние до ближайших соседних матричных частиц; m — число этих частиц; a_0 — боровский радиус.

Из формулы (1) следует, что матричный сдвиг константы СТС захваченного атома азота всегда положителен, т.е. влияние матрицы приводит к увеличению константы СТС. Это влияние тем

больше, чем больше поляризуемость атомов (молекул) матрицы и чем меньше расстояние до ближайших соседей. Таким образом, подставив в эту формулу полученное экспериментально значение $\Delta A = 1,40$ МГц, определим расстояние до ближайших молекул матрицы, а значит, установим место локализации захваченного атома. Для матрицы азота $\alpha_N = 11,74 a_0^3$, $E_N = -0,57(e^2/a_0)$. В результате $R = 7,48 a_0$. Нейскаженная кристаллическая решетка твердого азота при гелиевых температурах является гранцентрированной кубической (ГЦК) с постоянной решетки равной $10,7a_0$ [10] и расстоянием до центров масс ближайших соседей $R_{0 \text{ sub}} = 7,54a_0$ (замещающее положение атома). Соответственно для октаэдрического положения атома $R_{0 \text{ oct}} = 5,33a_0$. Таким образом, наблюдаемые спектры ЭПР обусловлены атомами азота, захваченными в замещающем положении в кристаллической решетке молекулярного N₂. По данным, приведенным в таблице, делаем вывод о том, что и в экспериментах других авторов наблюдались атомы также в замещающем положении, так как для атома в октаэдрическом положении внедрения матричный сдвиг константы СТС был бы примерно в 8 раз больше, т.е. около 11 МГц. Это означает, что сильное уширение линий ЭПР атомов N в N₂ в указанных экспериментах не может объясняться тем, что атомы были локализованы в других положениях кристаллической решетки. Можно ожидать, что уширение линий ЭПР атомов азота связано в первую очередь с суперсверхтонким взаимодействием спинов неспаренных электронов атома в ⁴S_{3/2} состоянии с ядерными магнитными моментами молекул матрицы. Оценим это уширение.

Природный азот содержит в основном изотоп ¹⁴N (99,63%) с ядерным спином равным единице. Содержание же изотопа ¹⁵N (0,37%, спин ядра 1/2) вносит пренебрежимо малый вклад в уширение линий. Молекулярный азот, состоящий из центрально-симметричных молекул, имеет две модификации: ортомодификация (суммарный ядерный спин молекулы $I = 0, 2$, вращательный момент четный, $J = 0, 2, 4, \dots$) и парамодификация ($I = 1, J = 1, 3, 5, \dots$). Энергия вращения молекулы равна $E_J = B_e J(J+1)$, где B_e — постоянная, для молекулы ¹⁴N₂ равная 2,875 К. Следовательно, при комнатной температуре в газообразном азоте молекулы распределяются по значениям I в соответствии со статистическим весом: $I = 0$ для 1/9 общего числа молекул; $I = 1$ для 1/3 молекул и для 5/9

молекул $I = 2$. В образовавшемся кристалле азота это распределение сохраняется. Группа симметрии кристаллической решетки при гелиевых температурах есть $Ra3$; при этом элементарная ячейка содержит четыре молекулы, центры тяжести которых расположены в узлах ГЦК решетки, а оси направлены вдоль пространственных диагоналей куба — так называемая ориентационно-упорядоченная фаза [10] с либрационными колебаниями молекул.

Оценим анизотропную, т.е. диполь-дипольную составляющую уширения линии спектра ЭПР атомов азота вследствие суперсверхтонкого взаимодействия с атомными ядрами окружающих молекул N_2 . Эти линии близки по форме к гауссовым, что подтверждает предположение об их уширении за счет взаимодействия с ядерными магнитными моментами матрицы [11]. Таким образом, теоретическое значение ширины линии мы можем получить, вычислив $(\Delta H_{\text{theor}})_{\text{dip}} = \sqrt{4}(M_2)_{\text{dip}}$, где $(M_2)_{\text{dip}}$ — второй момент линии для диполь-дипольного взаимодействия. Второй момент для порошкового образца с кубической симметрией при уширении вследствие взаимодействия с ядерными магнитными моментами, расположенными в узлах регулярной решетки, равен [12]

$$(M_2)_{\text{dip}} = \frac{4}{15} g_n \beta_n I(I+1) \sum_j \left(\frac{1}{r_j}\right)^6. \quad (2)$$

Здесь β_n — ядерный магнетон; g_n — g -фактор ядра; I — его спин; r_j — расстояние от захваченного атома до атомного ядра с номером j молекулы решетки. Суммирование ведется по всем ядрам. Применим эту формулу к случаю, когда в узлах решетки находятся двухъядерные симметричные молекулы, треть из которых имеет суммарный ядерный спин равный единице, а пять девяток — равный двум. При этом правая часть формулы (2) разбивается на два слагаемых:

$$M_2 = \frac{4}{15} \cdot \frac{1}{3} g_n \beta_n \cdot 1(1+1) \sum_j \left(\frac{1}{r_j}\right)^6 + \frac{4}{15} \cdot \frac{5}{9} g_n \beta_n \cdot 2(2+1) \sum_j \left(\frac{1}{r_j}\right)^6.$$

В обоих слагаемых суммирование ведется по всем молекулам. Далее рассмотрим величину r_j . Расстояние между ядрами в молекуле азота равно $\delta = 2,1a_0$. Ядра молекулы неразличимы, а это означает, что каждое ядро находится с вероятностью $1/2$ в одном из двух положений.

После усреднения по ядерным координатным волновым функциям гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия электронного спина с ядерными спинами (при выводе формулы (2)) для величины $(1/r_j)^6$ получается следующее выражение:

$$\left(\frac{1}{r_j}\right)^6 = \left(\frac{1}{r_{0j}}\right)^6 \left[\left(\frac{1}{1+x^2-2x\cos\gamma} \right)^3 + \left(\frac{1}{1+x^2+2x\cos\gamma} \right)^3 \right],$$

где r_{0j} — расстояние от захваченного атома до центра тяжести молекулы матрицы; $x = (\delta/2)/r_{0j}$; γ — угол между линией, соединяющей равновесное положение захваченного атома и центр тяжести соседней молекулы, и осью молекулы. Величина в квадратных скобках принимает максимальное значение при совпадении этих направлений. Причем отношение этого значения к значению, равному 2 (что соответствует $x = 0$, т.е. пренебрежению размером молекулы), равно 1,41 для молекул первой координационной сферы, 1,19 — для второй, 1,13 — для третьей и т.д. Рассчитаем второй момент и ширину линии с учетом направления осей молекул. При этом в пределах первых четырех координационных сфер ведется суммирование, а для молекул, расположенных на больших расстояниях, суммирование заменяется интегрированием (концентрация молекул в твердом азоте равна $2,77 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$). В результате для ширины линии, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием, получаем

$$(\Delta H_{\text{theor}})_{\text{dip}} = 0,25 \text{ Гс}. \quad (3)$$

Оценим вклад изотропного суперсверхтонкого взаимодействия в ширину линии. Для этого воспользуемся формулой, первоначально полученной для вычисления контактного взаимодействия F -центров с ядрами соседних атомов кристаллической решетки KCl [13] и успешно примененной для ряда систем и, в частности, для расчета ширины линий ЭПР для N в N_2 [14,15]:

$$(M_2)_{\text{is}} = \frac{64}{27} \pi^2 \sum_j \mu_j^2 \frac{I_j + 1}{I_j} |\Psi(j)|^2. \quad (4)$$

здесь $(M_2)_{\text{is}}$ — второй момент линии в гауссах для изотропного взаимодействия; μ_j — магнитный момент ядра j соседней молекулы азота (в ядерных магнетонах); I_j — спин ядра j ; $|\Psi(j)|^2$ —

плотность неспаренного электрона на ядре j в атомных единицах; Ψ — электронная волновая функция.

Для вычисления $|\Psi(j)|^2$ необходимо ортогонализировать электронную волновую функцию атома азота к электронной волновой функции молекулы матрицы. Это приводит к появлению в волновой функции захваченного атома примеси электронных волновых функций молекулы с той же проекцией спина, что и у неспаренных электронов атома. Поскольку плотность $2p$ -электронов молекулы N_2 на ее ядрах равна нулю, при вычислении $(M_2)_{is}$ необходимо учесть только примесь внутренних $2s$ -электронов молекулы к волновой функции атома. При этом волновые функции $2s$ -электронов в молекуле и в атоме близки друг к другу. Эта примесь $2s$ -электрона молекулы пропорциональна интегралу перекрытия $\langle \Psi_{2s}(N_2) | \Psi_{2p}(N) \rangle$. Как известно [15], электронные орбитали могут быть ортогонализированы методом последовательных приближений:

$$|\Psi_{n+1}(i)\rangle = K_n(i) \left[|\Psi_n(i)\rangle - \sum_{j \neq i} c_{ij} S_n^{ij} |\Psi_n(j)\rangle \right], \quad (5)$$

где $K_n(i)$ — константа нормализации; c_{ij} — неопределенные коэффициенты, а $S_n^{ij} = \langle \Psi_n(i) | \Psi_n(j) \rangle$. При этом для коэффициентов c_{ij} должно выполняться условие $c_{ij} + c_{ji} = 1$. Такой способ ортогонализации, когда какой-либо из коэффициентов c_{ij} или c_{ji} принимается равным нулю, является процедурой Грэма—Шмидта. При $c_{ij} = c_{ji} = 1/2$ имеет место ортогонализация по Левдину. При вычислении контактного суперсверхтонкого взаимодействия часто используется тот или иной способ ортогонализации (по Шмидту или по Левдину) без упоминания причин, побудивших сделать именно такой выбор. Вместе с тем расчетное значение энергии контактного взаимодействия может отличаться для этих двух способов в несколько раз. Это обстоятельство особо отмечено в работе [15], в которой рассчитана ширина линий для атомов водорода, захваченных в пара- H_2 . Авторы подчеркивают, что на самом деле не существует произвола в выборе коэффициентов c_{ij} , которые определяются условием минимума электронной энергии рассматриваемой системы. Такие вычисления были проведены и оказалось [15], что для N в H_2 эти коэффициенты близки к $1/2$, при этом теоретические ширины близки к экспериментальным. Ортогонализация же по Шмидту дала ширины, значительно

отличающиеся от экспериментальных. В наших оценках изотропной составляющей ширины линии $(\Delta H)_{is} = \sqrt{4(M_2)_{is}}$ по формуле (4) использовалась процедура ортогонализации Левдина и рутан-хартри-фоковские электронные волновые функции атома азота [16]. В результате получено следующее значение:

$$(\Delta H_{\text{theor}})_{is} = 0,56 \text{ Гс} . \quad (6)$$

Поскольку существуют два различных механизма, уширяющих линию (диполь-дипольное и контактное суперсверхтонкие взаимодействия), форма линии представляет собой свертку двух гауссовых функций и ширина может быть найдена как $\Delta H_{\text{theor}} = \sqrt{(\Delta H_{\text{theor}})_{\text{dip}}^2 + (\Delta H_{\text{theor}})_{is}^2}$. Подставив в эту формулу величины (3) и (6), получим

$$\Delta H_{\text{theor}} = 0,61 \text{ Гс} , \quad (7)$$

что сравнимо с шириной узких линий, зарегистрированных в наших экспериментах ($\Delta H_{\text{exp}} = 0,49(3)$ Гс) и в работе [7] (0,4–0,6 Гс) и много меньше данных, приводившихся другими авторами (2–2,5 Гс).

Таким образом, данные по ширинам линий для N в N_2 разбиваются на два диапазона: 2–2,5 Гс и 0,4–0,6 Гс. Разумно предположить, что причиной такой ситуации является существование двух различных равновесных окружений примесного атома азота, захваченного в замещающем положении в кристаллической решетке твердого N_2 . Из приведенных теоретических оценок следует, что одним из таких равновесных окружений, по-видимому, является структура неискаженной кристаллической решетки твердого азота. Другим возможным вариантом матричного окружения примесного атома также является замещающее положение, но соседние молекулы азота могут быть, например, развернуты осями к центру матричной клетки с захваченным в ней атомом, который в силу малости своего размера может играть ту же роль, что и вакансия. Возрастание энергии межмолекулярного взаимодействия между частицами первой и последующих координационных сфер в этом случае снимается небольшим $(0,3-0,35a_0)$ смещением центров тяжести ближайших соседей по направлению к примесному атому. В этом случае для ширины линий ЭПР N в N_2 расчет показывает, что $\Delta H_{\text{theor}} = 2,0-2,5$ Гс. Что касается матричного сдвига константы СТС, то в соответствии с формулой (1) он должен возрасти от 1,38–1,40 МГц (см. таблицу) для

неискаженной решетки до примерно 1,8 МГц. Из таблицы также следует, что наиболее точный результат для ΔA для широких линий действительно дает значение, большее измеренного как в данной работе, так и в [7]. В настоящее время невозможно указать причины и условия реализации того или иного равновесного окружения. По-видимому, второй тип окружения возникает в случае, когда в матрице создаются напряжения, способствующие перестройке локального окружения примесного атома.

2. Атомы водорода и дейтерия в матрице N_2

Атомы водорода и дейтерия являются еще одним объектом, для которого по аналогии с атомами N в N_2 можно ожидать как узких, так и широких линий ЭПР в матрице твердого молекулярного азота. В работе [17] впервые получен спектр ЭПР атомов H в N_2 . Параметры его при температуре подложки 1,6 К следующие: $A = 1415,1(3)$ МГц, $\Delta A/A_f = -0,38(2)\%$, $g = 2,00207(12)$. При этом было обнаружено, что в образце, полученном осаждением на поверхность при температуре $T_d = 1,6$ К, наблюдаются линии шириной 4 Гс. В случае же температуры подложки $T_d = 4,2$ К ширина линии составляла 1,2 Гс. В обоих случаях ширина зарегистрированных линий не изменялась в дальнейшем при понижении или повышении температуры образца. Значительное уширение при $T_d = 1,6$ К объяснено ростом при этой температуре образца с большим количеством дефектов. Однако, сопоставляя результаты настоящей работы для N в N_2 ($\Delta H_{\text{exp}} = 0,49(3)$ Гс) с данными работы [17], следует отметить, что даже линии с $\Delta H = 1,2$ Гс оказываются слишком широкими по сравнению с теми, которые следует ожидать для атомов водорода в замещающем положении неискаженной кристаллической решетки твердого молекулярного азота. Действительно, теоретические оценки $(\Delta H_{\text{theor}})_{\text{dip}}$ и $(\Delta H_{\text{theor}})_{\text{is}}$ по схеме, примененной выше для атома азота, приводят для атома H к следующей величине:

$$\Delta H_{\text{theor}} = 0,57 \text{ Гс} . \quad (8)$$

В настоящей работе нами получены спектры ЭПР атомов водорода и дейтерия, захваченных в матрице твердого N_2 из газового разряда в смеси $N_2 : D_2 : H_2$. Условия роста образца были близки к тем, для которых зарегистрирован спектр ЭПР атомов азота, описанный в разд. 1. Параметры спектров атомов H и D при

температуре подложки 1,5 К оказались следующими: для атомов водорода $A_H = 1415,24(26)$ МГц, $g_H = 2,00209(12)$, $(\Delta H)_H = 0,83(5)$ Гс, $(\Delta A/A_f)_H = -0,364(19)\%$; для атомов дейтерия $A_D = 217,299(53)$ МГц, $g_D = 2,00207(12)$, $(\Delta H)_D = 0,81(5)$ Гс, $(\Delta A/A_f)_D = -0,439(25)\%$. Таким образом, ширина линий оказалась близка к расчетной и меньшей, чем в работе [17]. Вероятная причина того, что в работе [17] при 1,6 К были получены существенно более широкие линии (4 Гс), заключается в большей концентрации молекулярного водорода в матрице N_2 и большей скорости осаждения образца.

Из анализа представленных результатов (соотношения (7) и (8)) следует, что расчетное значение ширины линии для азота несколько больше экспериментального, а для водорода меньше. Необходимо отметить, что, в отличие от атомарного азота, атомы H, являясь легкой примесью в кристаллической решетке, совершают интенсивные колебания около положения равновесия. Если при этом выполняются неравенства

$$\hbar\omega \gg kT ; \quad \hbar\omega \gg hf , \quad (9)$$

т.е. резонансная частота ЭПР перехода f много меньше частоты нулевых колебаний ω захваченного атома, а температура образца достаточно мала для того, чтобы можно было считать, что только нулевой колебательный уровень заселен, то гамильтониан взаимодействия электронного спина атома с ядерными магнитными моментами молекулы матрицы следует усреднить по положениям атома в матричной клетке, описываемым его координатной волновой функцией. Поскольку энергии и дипольного и контактного суперсверхтонких взаимодействий увеличиваются с уменьшением расстояния между H и соседней молекулой матрицы, ширина линий ЭПР колеблющихся атомов водорода должна быть больше значения для неподвижного атома. Действительно, в работе [18] обнаружено, что вследствие нулевых колебаний ширина линий ЭПР атомов водорода, захваченных в замещающем положении в матрице ксенона, увеличивается на 80%. При этом (для температуры образца $T = 4,2$ К и ЭПР спектрометра трехсантиметрового диапазона) $kT = 0,36$ мэВ, $hf = 0,038$ мэВ, $\hbar\omega = 10$ мэВ, т.е. выполняются неравенства (9). Очевидно, для более тесной матричной клетки твердого N_2 по сравнению с ксеноном частота нулевых колебаний ω еще больше, а значит, соотношения (9) выполняются.

Как было отмечено выше, наш метод расчета ширины линии для неподвижного атома дает несколько завышенное значение ΔH_{theor} , что следует из сравнения теоретической, 0,61 Гс, и экспериментальной, 0,49 Гс, ширин для атомарного азота. Это означает, что для неподвижного атома водорода оцениваемая таким же способом ширина линии была бы примерно 0,46 Гс. Влияние нулевых колебаний на ширину линии, вычисленной по формулам (2) и (4), может быть найдено путем усреднения по координатной волновой функции захваченного атома квадрата интеграла перекрытия $\langle \Psi_{2s}(\text{N}_2) | \Psi_{1s}(\text{H}) \rangle^2$, определяющего энергию контактного взаимодействия с ядрами соседних молекул азота, и функции $1/r^3$, определяющей зависимость от координаты энергии диполь-дипольного суперсверхтонкого взаимодействия. При получении численных оценок мы использовали для атома водорода модель гармонического осциллятора в сферически-симметричной потенциальной яме. В этом случае его координатная волновая функция может быть записана в следующем виде:

$$\Phi(r) = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/4} \exp\left(-\frac{\lambda r^2}{2}\right), \quad (10)$$

где $\lambda = \ln 2/(r_{0,5})^2$, а $r_{0,5}$ — амплитуда нулевых колебаний атома, определяемая расстоянием от равновесного положения до положения, в котором вероятность нахождения атома равна половине вероятности нахождения его в положении равновесия. Полагая $\Delta H_{\text{theor}} = \Delta H_{\text{exp}}$, получаем следующую оценку амплитуды нулевых колебаний атома водорода: $r_{0,5} \approx 0,8a_0$. Это вполне разумная величина, согласующаяся с приведенной в работе [19] для атомов водорода в замещающем положении в кристаллической решетке твердого аргона: $r_{0,5} \approx 1,0a_0$.

Заметим, что из-за меньшей массы атомов водорода амплитуда их нулевых колебаний больше, чем атомов дейтерия, поэтому линии атомов Н должны быть несколько шире, чем линии атомов Д. Расчет показывает, что, принимая для атомов водорода $\Delta H_{\text{theor}} = \Delta H_{\text{exp}} = 0,83$ Гс, для дейтерия с учетом того, что $r_{0,5}$ пропорционально $m^{-1/4}$, следует ожидать $\Delta H_{\text{theor}} = 0,76$ Гс, т.е. отличие этой величины от значения для водорода составляет чуть менее 10% и изотопный эффект в ширинах линий оказывается, таким образом, в пределах погрешности измерений.

Для матрицы ксенона экспериментально установлено [18], что различие в ширинах линий

для атомов водорода и дейтерия в замещающем положении в кристалле есть величина порядка 10%.

При рассмотрении ширины линий мы полагаем, что атомы Н и Д локализируются в замещающем положении в кристаллической решетке. Покажем, что это действительно так. Как и в случае атомов азота, рассмотренном в разд. 1, будем опираться на измеренное значение матричного сдвига константы СТС. Теоретические значения величин $(\Delta A/A)_\text{H}$ были рассчитаны для некоторых матриц в работе [20]. Из них наиболее близким по параметрам (постоянная решетки, поляризуемость частиц матрицы) к матрице N_2 является твердый аргон. В [20] получены следующие значения относительного матричного сдвига константы СТС атомов водорода в аргоне: -0,72% для замещающего положения атома и 0,80% для октаэдрического междуузельного положения. Для тетраэдрического положения должен наблюдаться еще больший положительный сдвиг. Экспериментальная величина оказалась равной -0,469(8)% [21]. При этом необычайная узость линий (0,055(15) Гс) свидетельствует о высокой регулярности кристаллического окружения. Сравнение же экспериментального и теоретического значений относительного матричного сдвига константы СТС приводит к выводу о стабилизации атомов водорода в замещающем положении кристаллической решетки твердого Аг. В силу близости параметров твердых Аг и N_2 атомы водорода в октаэдрическом положении в N_2 должны иметь положительный сдвиг константы СТС, а в замещающем — отрицательный. Если зарегистрированные нами спектры ЭПР обусловлены атомами Н в замещающем положении в матрице N_2 , то по теории [20] отношение матричных сдвигов в двух рассматриваемых матрицах, N_2 и Аг, $w_{\text{exp}} = (-0,364/-0,469) = 0,78$ должно быть в согласии с величиной $w = (\alpha^{\text{N}_2}/\alpha^{\text{Ar}})(R_0^{\text{Ar}}/R_0^{\text{N}_2})^6$, где в первых скобках — отношение поляризуемостей частиц матриц, а во вторых — возведенное в шестую степень отношение расстояний до ближайших соседей для замещающего положения этих матриц. Это означает, что определяющее влияние на матричный сдвиг атомов водорода в замещающем положении оказывает ван-дер-ваальсово взаимодействие атома Н с частицами матрицы. Подставив в приведенное выше выражение для w значения $\alpha^{\text{Ar}} = 11,08a_0^3$, $\alpha^{\text{N}_2} = 11,74a_0^3$, $R_0^{\text{Ar}} = 7,10a_0$, $R_0^{\text{N}_2} = 7,54a_0$, получаем $w_{\text{theor}} = 0,74$, что очень близко к

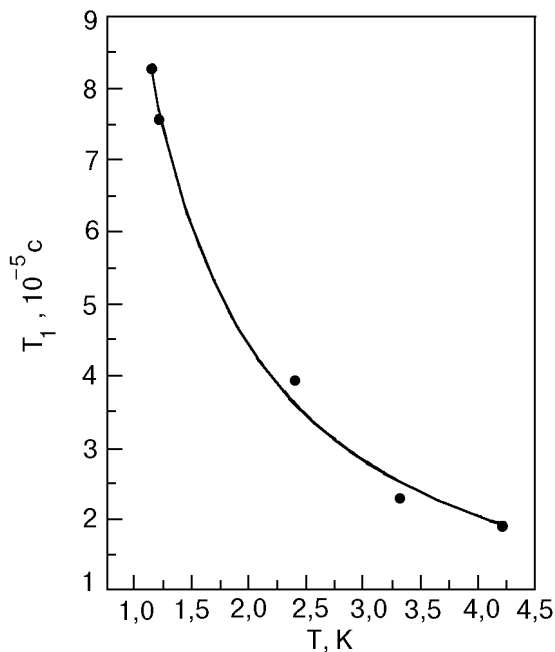


Рис. 1. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации для атомов азота в матрице N_2 .

экспериментальному значению w_{exp} . В качестве характерного расстояния до ближайших соседей в матрице азота мы взяли величину $7,54 a_0$, пренебрегая небольшим эксцентриситетом электронной оболочки молекулы азота [10]. Таким образом, зарегистрированные нами спектры ЭПР обусловлены атомами водорода и дейтерия, захваченными в замещающем положении кристаллической решетки твердого молекулярного азота.

3. Спин-решеточная релаксация

В настоящей работе методом насыщения измерялись времена спин-решеточной релаксации T_1 для атомов N, H и D в матрице твердого молекулярного азота. На рис. 1 показано изменение времени T_1 при изменении температуры образца. Экспериментальная зависимость (точки) хорошо аппроксимируется степенной функцией $T_1 = 0,0001T^{-1,12}$ с (сплошная линия). Близость показателя степени к -1 указывает на однофононный механизм спин-решеточной релаксации. Такая же степенная зависимость, близкая к $T_1 \sim T^{-1}$, получена и для атомов H и D в твердом азоте. При этом времена релаксации этих атомов совпадают, $T_1^H = T_1^D$, и примерно в 10 раз больше, чем время спин-решеточной релаксации для атомов азота: $T_1^H \approx 10T_1^N$. Такое различие времени T_1 для атомов водорода и азота объясняется его зависимостью от величины спина парамагнитной

частицы [22]. Величина T_1 обратно пропорциональна квадрату энергии магнитного взаимодействия парамагнитной частицы с окружением, т.е. квадрату спина частицы. Следовательно, для отношения времен спин-решеточной релаксации атомов водорода и азота в одном и том же образце должно выполняться соотношение $T_1^H/T_1^N = [(3/2)/(1/2)]^2 = 9$, что согласуется с результатом эксперимента.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе получены осадением из газовой фазы и изучены методом ЭПР атомы азота, водорода и дейтерия, захваченные в твердом молекулярном азоте. Установлено, что все эти атомы локализованы в замещающем положении кристаллической решетки матрицы. Зарегистрированные линии спектра ЭПР атомов азота оказались примерно в 4 раза уже, чем в большинстве известных к настоящему времени работ. Оказалось, что возможен вариант теоретического расчета, дающего ширину линии, согласующуюся с экспериментальной. Можно предположить, что возможны два различных равновесных матричных окружения для захваченного в замещающем положении атома азота, одно из которых соответствует неискаженной кристаллической решетке N_2 , а второе — положению, при котором оси ближайших соседних молекул направлены к захваченному атому, а центры тяжести молекул смещены на $0,3-0,35a_0$ к центру матричной клетки.

Для атомов водорода и дейтерия рассмотрено уширение линий ЭПР под влиянием нулевых колебаний атомов в матрице N_2 . Получены экспериментальные результаты по величине и температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации атомов N, H и D в этой матрице.

Один из авторов (Ю.А.Д.) выражает признательность А. Э. Киллоуп за поддержку.

1. T. Cole, J. T. Harding, J. R. Pellam, and D. M. Yost, *J. Chem. Phys.* **27**, 593 (1957).
2. Е. Б. Гордон, А. А. Пельменев, О. Ф. Пугачев, В. В. Хмеленко, *ДАН* **280**, 1174 (1985).
3. R. A. Zhitnikov and Yu. A. Dmitriev, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 2727 (1994).
4. C. K. Jen, S. N. Foner, E. L. Cochran, and V. A. Bowers, *Phys. Rev.* **112**, 1169 (1958).
5. L. A. Wall, D. W. Brown, and R. E. Florin, *J. Phys. Chem.* **63**, 1762 (1959).
6. K. Hiraoka, A. Yamashita, Y. Yachi, K. Aruga, T. Sato, and H. Muto, *Astrophysical J.* **443**, 363 (1995).
7. D. M. Lindsey, *J. Chem. Phys.* **81**, 3356 (1984).

8. F. J. Adrian, *Phys. Rev.* **127**, 837 (1962).
9. G. S. Jackel, W. H. Nelson, and W. Gordy, *Phys. Rev.* **176**, 453 (1968).
10. *Криокристаллы*, Б. И. Веркин, А. Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
11. Я. С. Лебедев, В. И. Муромцев, *ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов*, Химия, Москва (1972).
12. Ч. Пул, *Техника ЭПР-спектроскопии*, Мир, Москва (1970).
13. A. F. Kip, C. Kittel, R. A. Levy, and A. M. Portis, *Phys. Rev.* **91**, 1066 (1953).
14. T. Miyazaki and H. Morikita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66**, 2409 (1993).
15. D. Li and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **100**, 1785 (1994).
16. C. F. Bunge, J. A. Barrientos, and A. V. Bunge, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **53**, 113 (1993).
17. Р. А. Житников, Ю. А. Дмитриев, *ЖЭТФ* **92**, 1913 (1987).
18. Yu. A. Dmitriev, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 5245 (1993).
19. G. Baldini, *Phys. Rev.* **136**, A248 (1964).
20. F. J. Adrian, *Phys. Rev.* **131**, 2056 (1963).
21. Ю. А. Дмитриев, Р. А. Житников, М. Е. Каймаков, *ФНТ* **15**, 495 (1989).
22. С. А. Альшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс*, Физматгиз, Москва (1961).

ESR studies of N, H, and D atoms trapped in solid molecular N₂ matrix

Yu. A. Dmitriev and R. A. Zhitnikov

Nitrogen, hydrogen and deuterium atoms are matrix-isolated in solid N₂ by deposition from gas phase and studied by electron spin resonance (ESR). These atoms are found to be trapped at the substitutional position of the cryocrystal lattice. The ESR linewidths of the N atoms in the recorded spectra appear to be one-fourth as those cited by most authors. It is shown that a calculation is possible which gives a theoretical linewidth matching the experimental one. Two distinct types of matrix surrounding are possible for the substitutional nitrogen atoms, one of which being consistent with the nondistorted N₂ crystal lattice. Hydrogen and deuterium ESR linewidths are found to broaden due to the zero-point vibration of the atoms. Spin-lattice relaxation times of N, H, and D atoms in solid N₂ matrix are presented.