

## АТОМЫ АЗОТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ В КРИСТАЛЛЕ НЕОНА

Ю. А. Дмитриев, Р. А. Житников

Получены атомы азота, стабилизированные из газового разряда в матрице неона при гелиевых температурах. Зарегистрированы спектры ЭПР этих атомов и определены для них константа сверхтонкого взаимодействия  $A=11.27$  (16) МГц, матричный сдвиг  $\Delta A/A_{\text{св}}=7.8\%$  и  $g$ -фактор  $g_J=2.00195$  (6). Для спектра ЭПР атомов азота в неоновой матрице наблюдались необычайно узкие линии с шириной менее 90 мГц. Установлено, что эти атомы азота стабилизируются в замещающих положениях регулярной решетки кристалла неона. Обнаружено, что полученный при  $T=4.5$  К образец с атомами азота в неоне является неравновесным и изменяется со временем.

Впервые о наблюдении стабилизированных атомов азота методом ЭПР было сообщено в работах [1, 2]. Обе группы исследователей использовали метод вымораживания продуктов разряда в азоте на поверхность, охлаждаемую жидким гелием. Позже были получены атомы азота в матрицах водорода, аргона, ксенона, метана [3]. Однако до последнего времени не было сообщений о стабилизации этих атомов в неоне, что представляет значительный интерес, так как неон по многим параметрам (поляризуемости, энергии связи, постоянной решетки, температуре диффузии и др.) сильно отличается от остальных инертных газов и наиболее близок к квантовым кристаллам водорода и гелия. В недавней работе [4], посвященной исследованию методом ЭПР молекулярных катионных радикалов, изолированных в матрице неона, отмечены также линии атомов азота. Определены при 4.2 К их сверхтонкое расщепление 4.1 Гс и  $g$ -фактор  $g_J=2.0017$  (3). Эти стабилизированные атомы азота, так же как молекулярные радикалы, получались путем фотолиза исходных молекул в процессе их захвата в матрицу.

В настоящей работе были впервые получены и исследованы атомы азота, стабилизированные в матрице неона из газового разряда. Разработанная методика дала возможность широко варьировать условия эксперимента, что позволило осуществить стабилизацию атомов азота в неоне, подробно изучить эту систему и обнаружить многие существенные ее особенности.

### Методика эксперимента

Экспериментальная установка включает в себя 3-см ЭПР спектрометр, гелиевый криостат, систему приготовления газовых смесей и их напуска, а также вакуумную систему. Матричный газ и продукты газового разряда осаждаются на тонкостенное доньшко трубчатого кварцевого пальца, введенного в резонатор через отверстие в верхней крышке. Толщина этого доньшка 0.3—0.5 мм. Кварцевый палец через переходы кварц—стекло и стекло—медь присоединен к металлическому криостату и вместе с ним заполняется жидким гелием. Путем откачки паров гелия температура поверхности осаждения может быть понижена до 4.4 К. К нижней крышке резонатора присоединена стеклянная конструкция, содержащая трубку для подвода матричного газа и разряд-

ную трубку с диафрагмой. Отверстие диафрагмы представляет собой канал диаметром 0.55 и длиной 1.5 мм. Трубка с матричным газом подводится возможно ближе к доньшку кварцевого пальца, и матричный газ почти весь вымораживается на этом доньшке. Высокочастотный индуктивный разряд питается от генератора мощностью 120 Вт на частоте 14 МГц. Была разработана несколько необычная экспериментальная методика: газовый разряд и матричный газ перед осаждением на низкотемпературную подложку охлаждались до температуры жидкого азота. Предварительное охлаждение матричного газа и продуктов разряда до азотной температуры позволяет добиться лучшей стабилизации активных частиц. Во время осаждения в резонаторе поддерживается давление  $2.5-7 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. Перед экспериментом криостат вместе с резонатором откачивается до давления  $3 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.

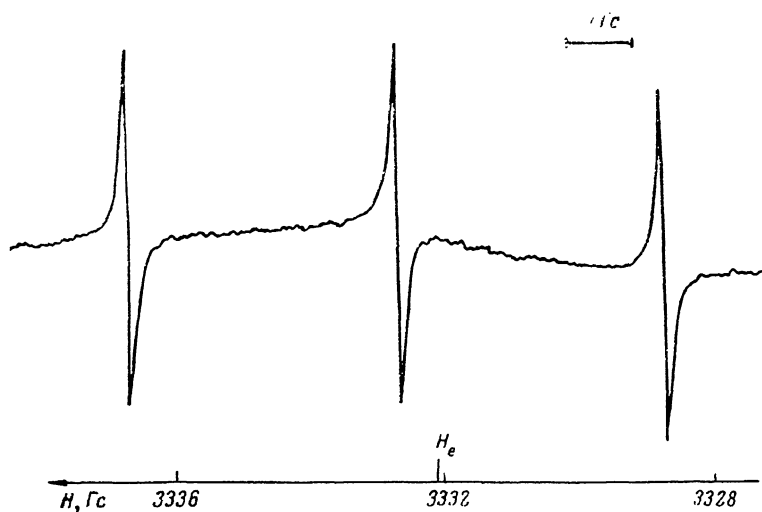


Рис. 1. Спектр ЭПР атомов азота, стабилизированных в неоне при температуре подложки  $T_{\text{п}}=4.2$  К.

$H_e$  — положение линии ЭПР свободного электрона,  $f_{\text{рез}}=9338.11$  МГц.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как известно, атомы азота имеют ядерный спин и в основном ( $2s^2 2p^3$ )  $^4S_{3/2}$ -состоянии дают спектр ЭПР из трех линий с расщеплением между соседними  $\sim 4$  Гс и центральной линией вблизи  $g=2$ . На рис. 1 представлен спектр ЭПР атомов азота, стабилизированных из газового разряда на подложку с температурой 4.2 К при концентрации  $N_2$  в осаждаемом Ne порядка  $10^{-4}$ . Для этих стабилизированных в неоне атомов азота константа сверхтонкой структуры (СТС)  $A=11.27$  (16) МГц, что на 7.8 % больше, чем у свободного атома  $A_{\text{св}}=10.45$  (2) МГц (т. е. матричный сдвиг  $\Delta A/A_{\text{св}}=7.8$  %, где  $\Delta A = A - A_{\text{св}}$ ), а  $g$ -фактор  $g_J =$

Матрица	$A$ , МГц	$\Delta A/A_{\text{св}}$ , %	$\Delta H$ , Гс
Газовая фаза	10.45 (2)		0.08
$H_2$	11.45 (8)	9.6	1.4
$N_2$	12.08 (12)	15.6	1.9
$CH_4$	13.54 (22)	29.5	4.7
Ne	11.27 (16)	7.8	$<0.09$

$=2.00195$  (6), что на 0.01 % меньше, чем у свободного атома. Оказалось также, что ширина линий (рис. 1), определяемая как расстояние между экстремумами производной  $<99$  МГц, на порядок меньше ширины самых узких линий, наблюдавшихся ранее у стабилизированных атомов (лишь в недавней работе [5] для атомов водорода, стабилизированных в параводороде, получены линии ЭПР с шириной порядка 100 МГц). Было далее установлено, что ширина линий на рис. 1 является, вероятнее всего, аппаратной и что реальная ширина этих линий существенно меньше, чем зарегистрированное

значение  $\sim 90$  мГс, которое, по-видимому, в основном определяется неоднородностью постоянного магнитного поля спектрометра ЭПР. Неоднородное уширение наблюдаемых линий азота подтверждается тем, что при изменении амплитуды резонансного СВЧ магнитного поля эффект насыщения выражается только в изменении интенсивности линий ЭПР атомов азота без заметного изменения их ширины.

В таблице приведены сравнительные данные по константам СТС  $A$ ,  $\Delta A/A_{св}$  и ширинам линий ЭПР  $\Delta H$  для атомов азота, стабилизированных в различных матрицах (все данные, кроме случая N в Ne, взяты из [3]; для N в Ne приводятся данные настоящей работы).

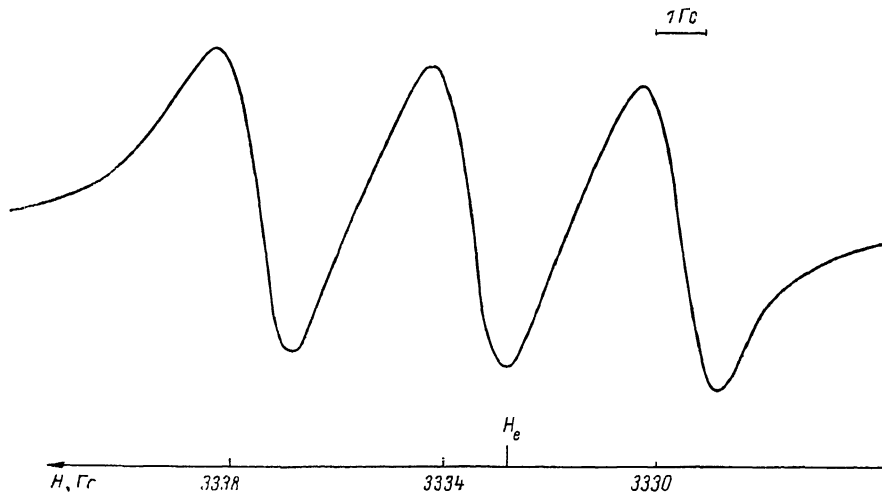


Рис. 2. Спектр ЭПР атомов азота в неоне при температуре подложки  $T_{пл}=2$  К и  $[N_2]/[Ne]$ , равном нескольким процентам.  $f_{рес}=9340.34$  МГц,  $T_p=2$  К.

Необычайно малая ширина линий ЭПР и малость матричного сдвига для величины  $A$  (меньшие, чем у всех ранее наблюдавшихся атомов азота в различных матрицах) позволяют сделать вывод о том, что впервые получены атомы азота, стабилизированные в замещающем положении регулярной решетки кристалла неона. Этот вывод согласуется с теоретическим рассмотрением работы [6], где матричные сдвиги  $\Delta A/A_{св}$  для атомов азота объясняются ван-дер-ваальсовым взаимодействием этого атома с частицами матрицы, создающим примесь возбужденного ( $2s2p^4$ ) состояния к основному ( $2s^2 2p^3$ ) состоянию атомов азота.

Стабилизация при более низких температурах (1.4–2.0 К) или при повышенной концентрации азота по отношению к неону (более  $3-5 \cdot 10^{-4}$ ) приводит к заметному уширению линий ЭПР атомов азота, стабилизированных в неоне, причем линии могут ушириться до  $\sim 2$  Гс. При таком уширении линий значения константы СТС  $A$  и  $g$ -фактора  $g_l$  атомов азота в неоне остаются неизменными и совпадают с приведенными выше значениями. Это уширение линий атомов азота можно объяснить нарушением регулярности кристаллической решетки неона. Неизменность значений  $A$  и  $g_l$  приводит к заключению, что атомы азота, дающие широкие линии ЭПР, также находятся в замещающем положении решетки неона. Однако в этом случае регулярность решетки, по-видимому, нарушена дефектами, близкими к атому азота. Так, при больших концентрациях азота в матрице это может быть молекула азота, находящаяся вблизи стабилизированного атома азота. При малых концентрациях азота, но низких температурах стабилизации основной причиной уширения могут быть дефекты решетки неона типа вакансий, дислокаций и др. При температуре подложки 4.2 К во время конденсации образца, когда его температура, по-видимому, выше этого значения, должен происходить отжиг дефектов и образование совершенной кристаллической решетки, что и проявляется в сужении линий ЭПР.

На рис. 2 показан спектр атомов азота, стабилизированных в неоне при 2 К и при концентрации азота в неоне порядка нескольких процентов. Подобный спектр получался обычно в различных других матрицах (см. таблицу). Видно, что ширина линии на рис. 2 достигла  $\sim 2$  Гс. При этом значения  $A$  и  $g_J$  здесь равны приведенным выше значениям.

Понижение температуры с 4.2 до 1.4 К не изменяет вида спектров (рис. 1). При понижении температуры, однако, увеличивается эффект радиочастотного насыщения, по-прежнему выражающийся в изменении интенсивности линий без изменения их ширины.

На рис. 3 представлены спектры ЭПР атомов азота, стабилизированных в неоне при 1.45 К. Спектры зарегистрированы при этой же температуре. Концентрация азота по отношению к неону при осаждении была равна примерно  $10^{-2}$ . Спектр *a* получен сразу после выключения газового разряда и прекращения осаждения образца, длившегося 25 мин. Ширина линии здесь равна 450 мГс. Спектры *b*, *в* записаны затем с интервалами в 4 мин. Спектры, записанные после *в*, от него уже не отличались, т. е. дальнейшего измене-

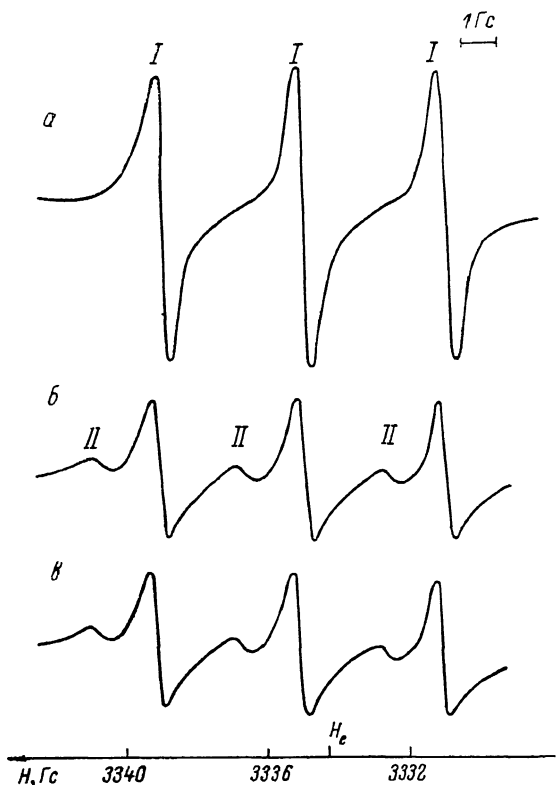


Рис. 3. Изменение спектра ЭПР, полученного при  $[N_2]/[Ne]=10^{-2}$ ,  $T_n=1.45$  К.

*a* — сразу после окончания конденсации; *b*, *в* — после *a* с интервалами в 4 мин при  $T_p=1.45$  К,  $f_{рез}=9344.39$  МГц.

ния спектра не происходило. Из рис. 3 видно, что образующийся в указанных условиях образец с атомами азота в кристалле неона является неравновесным и изменяется со временем. Это изменение заключается в том, что при температуре  $T=1.4-1.5$  К постепенно возникает второй спектр *II*, линии которого сдвинуты от линий основного спектра *I* в сторону высоких полей и со временем возрастают по интенсивности. Этот процесс, протекающий несколько минут и затем заканчивающийся, в некоторых случаях начинается еще при осаждении образца, но чаще через некоторое время после его окончания. Отогревание образца до 4.2 К не приводит к изменению спектра типа *в*. Особенностью линий появляющегося позже второго спектра *II* является свойственное им более эффективное радиочастотное насыщение, чем для линий основного спектра *I*. Это особенно проявляется при низких температурах ( $T \approx 1.5$  К). Характер процессов, приводящих к изменениям (рис. 3, *a-v*), сейчас не ясен. По-видимому, по крайней мере часть стабилизированных атомов азота захватывается неравновесно и затем достаточно медленно переходит в равновесное состояние либо путем диффузии или миграции в другое место захвата, либо вследствие перестройки ближайшего матричного окружения этих атомов.

### Заключение

Таким образом, в настоящей работе впервые получены и исследованы методом ЭПР атомы азота, стабилизированные в матрице неона конденсацией из газового разряда. Измерены константа СТС и  $g$ -фактор этих атомов. Пока-

зано, что эти атомы азота стабилизируются в замещающих положениях регулярной кристаллической решетки неона. Наблюдались рекордно узкие для стабилизированных атомов ширины линий спектров ЭПР. Впервые в экспериментах по матричной изоляции обнаружено и исследовано влияние концентрации примесного газа и температуры поверхности осаждения на ширину линий ЭПР стабилизированных атомов. Обнаружен эффект перехода образца со стабилизированными атомами в равновесное состояние, который наблюдался при весьма низкой температуре (1.45 К), происходил достаточно медленно и носил необратимый характер. Природу этого необычного низкотемпературного процесса в твердом теле должно прояснить дальнейшее исследование.

#### Литература

- [1] *Cole T., Harding J. T., Pellam J. R., Yost D. M.* J. Chem. Phys., 1957, v. 27, N 2, p. 593—594.
- [2] *Foner S. N., Jen C. K., Cochran E. L., Bowers V. A.* J. Chem. Phys., 1958, v. 28, N 1, p. 351—352.
- [3] Образование и стабилизация свободных радикалов / Под ред. Басса А. и Бройда Г. М.: ИЛ, 1962. 622 с.
- [4] *Knight L. B., Steadman J. J.* J. Chem. Phys., 1982, v. 77, N 4, p. 1750—1756.
- [5] *Исковских И. С., Катунин А. Я., Лукашевич И. И.* и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, т. 42, № 1, с. 26—29.
- [6] *Adrian F. J.* Phys. Rev., 1962, v. 127, N 3, p. 837—843.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
12 июня 1986 г.