

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Клещина Надежда Николаевна
Моделирование состояний матрично-изолированных атомов и их
спектральных характеристик

Специальность:
02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н. А.А. Бучаченко

Москва – 2020

Содержание

Введение	4
1 Литературный обзор	7
1.1 Экспериментальное изучение матричных систем Me@Rg	7
1.1.1 Na@Ar	8
1.1.2 Щелочные и щелочноземельные атомы металлов в матрицах Rg	16
1.1.3 Ba@Rg	20
1.1.4 Mn@Rg и Mn ₂ @Rg	24
1.2 Теоретическое моделирование систем матричной изоляции	27
1.2.1 Общие аспекты	27
1.2.2 Кластерное приближение	28
1.2.3 Периодическое приближение	29
1.2.4 Другие способы моделирования	31
1.3 Моделирование спектра электронного возбуждения	34
1.3.1 Расчет вертикального энергетического спектра.	34
1.3.2 Моделирование формы линии спектра поглощения	42
1.3.3 Влияние эффекта Яна-Теллера на форму линий	48
2 Модели и методы	51
2.1 Моделирование системы матричной изоляции	51
2.1.1 Описание кристалла инертного газа	55
2.1.2 Поиск стабильных сайтов захвата атомов металлов в матрицах Rg . . .	56
2.1.3 Поиск стабильных сайтов захвата димеров металлов в матрицах Rg . .	57
2.2 Парные потенциалы	58
2.2.1 Потенциалы Rg-Rg	58
2.2.2 Потенциалы Me-Rg	59
2.2.3 Потенциал Mn-Mn	66
2.2.4 Потенциалы Mn ₂ -Rg	67
2.2.5 Аппроксимация парных потенциалов	68
2.2.6 Эмпирическая модификация парных потенциалов	69
2.3 Моделирование вертикального спектра поглощения	71
2.4 Колебательный анализ	74
2.5 Моделирование спектров поглощения с помощью метода молекулярной динамики	77
2.6 Моделирование спектров поглощения для нормальных колебаний	79
3 Обсуждение результатов	80
3.1 Na@Ar	80
3.1.1 Стабильные сайты захвата	80
3.1.2 Энергии вертикального возбуждения	81

3.1.3	Моделирование формы полосы поглощения	81
3.1.4	Модификация газофазных парных потенциалов Rg-Rg и Me-Rg	88
3.2	Yb@Rg, Rg = Ar, Kr, Xe	94
3.2.1	Стабильные сайты захвата	94
3.2.2	Энергии вертикального возбуждения	96
3.2.3	Моделирование формы полосы поглощения	97
3.3	Eu@Rg, Rg = Ar, Kr, Xe	101
3.4	Ba@Rg, Rg = Ar, Kr, Xe	104
3.4.1	Стабильные сайты захвата	104
3.4.2	Моделирование спектров поглощения	106
3.5	Mn@Rg, Rg = Ar, Kr, Xe	111
3.6	Mn ₂ @Rg, Rg = Ar, Kr, Xe	113
	Выводы	120
	Список литературы	121

Введение

Актуальность работы и степень ее разработанности. В настоящее время в литературе большое внимание уделяется экспериментальным и теоретическим исследованиям свойств атомов, малоатомных кластеров, а также отдельных молекул, изолированных в кристаллах инертных газов (Rg). Изоляция в матрице позволяет стабилизировать короткоживущие частицы, что, зачастую, является единственным способом изучения их свойств. Кроме этого, при контролируемом проведении реакций в матрицах можно получить информацию об элементарных стадиях сложных превращений и структурах переходных состояний в них.

В результате встраивания в твердый кристалл спектроскопические свойства молекулы могут меняться, что вызвано влиянием матричного окружения на электронную структуру молекулы. Например, на спектре поглощения изолированного атома металла в матрице инертного газа вместо узких линий присутствуют несколько уширенных полос, центры которых могут быть смещены как в синюю, так и в красную области относительно соответствующей спектральной линии в газовой фазе. Из ряда экспериментальных статей известно, что полосы поглощения в случае встраивания атомов металлов чаще всего имеют триплетную структуру, природу которой связывают с проявлением эффекта Яна-Теллера. Количество полос обычно приравнивают к числу различных окружений (сайтов захвата) атома металла (Me) в той или иной матрице. Геометрии этих сайтов в разных системах Me@Rg могут повторяться.

На данный момент можно найти большое количество экспериментальных данных по системам изоляции атомов металлов в инертных матрицах Me@Rg (в качестве Rg в диссертации рассматриваются Ar, Kr и Xe). Структура сайта захвата атома металла задается числом атомов инертного газа, которые нужно удалить для образования вакансии, точечной группой симметрии и первым координационным полиэдром. Для этих систем обычно предполагают наличие высокосимметричных вакансий внутри кубической гранецентрированной (ГЦК) решетки инертного газа, а также менее симметричных сайтов, расположенных на междоузельных границах, в дефектах кристалла инертного газа.

Для достоверной интерпретации эксперимента необходимо выполнить теоретическое моделирование. Однако существующие подходы не позволяют анализировать термодинамическую стабильность сайтов захвата. Рассматривается ограниченное число интуитивно вероятных геометрий, причем обнаруживаются не все действительно устойчивые структуры, а некоторые из рассматриваемых могут быть неустойчивы. Таким образом, к явным недостаткам известных методов относится отсутствие критерия термодинамической устойчивости сайтов захвата и возможности сравнивать их по относительной устойчивости между собой, что необходимо, например, для интерпретации спектров до и после отжига матрицы. Также при достаточно большой разнице в относительной устойчивости появляется возможность проводить соотнесение структур сайтов и полос поглощения по интенсивностям последних.

В частности, современные работы pEXO-коллаборации, связанные с изучением природы нейтрино, предполагают детектирование единичных атомов или ионов бария в матрице ксенона. Для упрощения этой задачи в экспериментальном плане требуется сузить диапазон, в

котором должен наблюдаться спектр поглощения искомой частицы, а для этого необходимо знать, какой сайт наиболее вероятен в данном случае. Ответа на этот вопрос в литературе сейчас не представлено.

Системы типа $Me@Rg$ наиболее удобны для разработки подходов, позволяющих определять термодинамически устойчивые сайты захвата, а также для моделирования спектров поглощения с целью их последующего сравнения с многочисленными экспериментальными данными для верификации методов расчета.

Целью данной работы являлась разработка подхода для определения числа и структур стабильных сайтов захвата атомов металла Me и их димеров Me_2 в матрицах инертных газов. **Объектами** исследования являются матрично-изолированные атомы и димеры металлов. **Предметами** исследования являются образование термодинамически стабильных сайтов захвата и процессы возбуждения электронного состояния матрично-изолированных систем. Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**.

1. Собрать и проанализировать имеющиеся на данный момент экспериментальные и теоретические данные по системам матричной изоляции $Me@Rg$ и $Me_2@Rg$.
2. Разработать модель, позволяющую определять структуры стабильных сайтов захвата в системах $Me@Rg$ и $Me_2@Rg$.
3. Обосновать выбор способа моделирования спектров поглощения систем $Me@Rg$.
4. Рассчитать или найти в литературе парные потенциалы $Me-Rg$ и Me^*-Rg для избранных систем.
5. Провести апробацию разработанной модели на наиболее изученной на данный момент системе $Na@Ar$.
6. Применить разработанную модель для поиска стабильных сайтов захвата к системам $Yb@Rg$, $Eu@Rg$, $Mn@Rg$, $Mn_2@Rg$ и $Ba@Rg$ ($Rg = Ar, Kr, Xe$), смоделировать спектры поглощения некоторых из них и провести соотнесение рассчитанных и экспериментальных данных.

Научная новизна. Ранее в литературе не была представлена модель, позволяющая определять число и структуры стабильных атомных сайтов захвата в кристаллах инертных газов, а также сравнивать их относительные стабильности. Отличительная черта развитой в работе модели заключается в том, что при поиске наиболее устойчивых сайтов происходит перебор всевозможных геометрий для каждого определенного размера вакансии, а применение концепции выпуклых оболочек для вакансий разного размера определяет их термодинамическую стабильность. В работе несколькими способами установлена связь триплетной структуры полос поглощения высокосимметричных сайтов захвата с эффектом Яна-Теллера.

Стоит особо отметить низкосимметричный устойчивый сайт захвата для систем $Ba@Rg$, обнаруженный в кристаллической решетке инертного газа, а не в ее дефектах, как полагалось ранее. Методы, развитые в данной работе, обобщены на случай двухатомных молекул и использованы для исследования сайтов захвата димера марганца в инертных матрицах. Обнаруженные структуры двух стабильных сайтов в литературе не встречались.

Личный вклад автора заключается в обзоре экспериментальных и теоретических данных по системам $Me@Rg$, выборе путей решения поставленной задачи, реализации программ-

ного кода согласно выбранным методикам, выполнении расчетов с его помощью, обработке полученных данных и участии в написании статей по результатам работы.

Степень достоверности результатов работы. Достоверность полученных в работе данных гарантируется использованием подходов и моделей, хорошо зарекомендовавших себя для родственных систем, верификацией программного кода на ранее изученной системе, достаточно хорошим согласием с экспериментальными спектроскопическими данными. На настоящий момент использованные в работе подходы относятся к наиболее точным для систем изучаемого типа.

Теоретическая и практическая значимость результатов. Разработанные подходы могут применяться для предсказания и интерпретации формы и сдвигов спектров поглощения атомов и молекул, изолированных в матрицах инертных газов. После некоторой доработки примененные методы допускают обобщение на более сложные системы, в частности, молекулярные матрицы, и исследование других характеристик, например, спектров испускания или спектров электронного парамагнитного резонанса.

Положения, выносимые на защиту

1. Молекулярно-механическое моделирование, учитывающее только парные взаимодействия, позволяет достаточно точно описывать энергию систем Me@Rg. Метод выпуклой оболочки определяет термодинамически устойчивые сайты захвата и позволяет сравнивать их относительную стабильность.

2. Наблюдаемые стабильные сайты захвата в изученных системах Me@Rg образуются внутри правильных ГЦК-кристаллов, а не в дефектах этих матриц.

3. Применение молекулярно-динамического моделирования для описания ядерных движений позволяет воспроизводить форму полос электронного поглощения систем Me@Rg.

4. По мере увеличения эффективного объема сайта захвата сдвиг спектральной полосы поглощения смещается в синюю область.

Публикации и сведения об апробация работы. Основные идеи и положения работы в полной мере изложены в 9 публикациях: из них 6 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.04, и 3 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, описания моделей и методов, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 147 наименований. Работа представлена на 131 странице и включает в себя 60 рисунков и 24 таблицы.

1. Литературный обзор

1.1. Экспериментальное изучение матричных систем Me@Rg

На настоящий момент в литературе представлено большое количество экспериментальных работ по изоляции атомов и молекул в инертных матрицах. Информацию о таких системах получают из электронных спектров поглощения и испускания, а также спектров ЭПР. Спектры изолированных систем отличаются от спектров свободных. Как указывалось во введении, вместо одной или нескольких четких узких линий, присутствующих на спектрах в газовой фазе, наблюдаются смещенные уширенные полосы с мультиплетной структурой. Обычно полагают, что число полос эквивалентно количеству разных сайтов захвата, характерных для той или иной матричной системы.

Интерпретация таких спектров не является простой задачей. Зачастую, спектры характеризуются довольно сложной структурой, связанной с перекрыванием мультиплетных полос, что вызывает трудности при определении числа разных сайтов, дающих вклад в спектр. Кроме этого, достоверные данные, позволяющие предсказать форму отдельных полос, отсутствуют. Также стоит отметить, что на количество полос оказывает влияние температура, при которой проводится эксперимент. Образцы получают при низких температурах 3 — 20 К, когда из-за малой подвижности атомов в напыленном кристалле возможно образование множественных сайтов захвата. Избавиться от неустойчивых сайтов можно с помощью отжига, который представляет из себя нагрев системы до некоторой заданной температуры и последующее ее охлаждение, обычно до температуры, при которой был получен образец. В процессе отжига подвижность атомов возрастает, что приводит к перестройке неустойчивых сайтов в другие, более выгодные. Таким образом, число сайтов, а следовательно, и число сигналов на спектре, уменьшается. Число полос также зависит от скорости напыления образца на подложку и от источника атомов металла. Более подробно об этом будет сказано ниже.

Спектральные данные позволяют определять количество разных устойчивых сайтов, но, как правило, ничего не могут сказать об их структуре. Однако, можно предположить возможные устойчивые вакансии для той или иной матричной системы. Например, для систем Me@Rg (Me — атом металла в *S*-состоянии) во многих работах авторы исходят из структуры инертного кристалла Rg и размеров встраиваемого атома металла и предлагают в качестве стабильных следующие высокосимметричные сайты захвата: сайт замещения SV, тетраэдрическую TV и октаэдрическую NV вакансии, структуры которых приведены на рисунке 1.

Сайт замещения SV предполагает удаление из идеальной ГЦК-решетки одного атома инертного газа и встраивание на его место атома металла. Для образования вакансий TV и NV необходимо удалить 4 (тетраэдр) и 6 (октаэдр) атомов Rg соответственно. Атом металла внедряется в центр образованной полости.

Кристалл инертного газа имеет структуру трехслойной плотнейшей шаровой упаковки (кубическая гранецентрированная решетка), поэтому пустоты внутри матрицы имеют очень

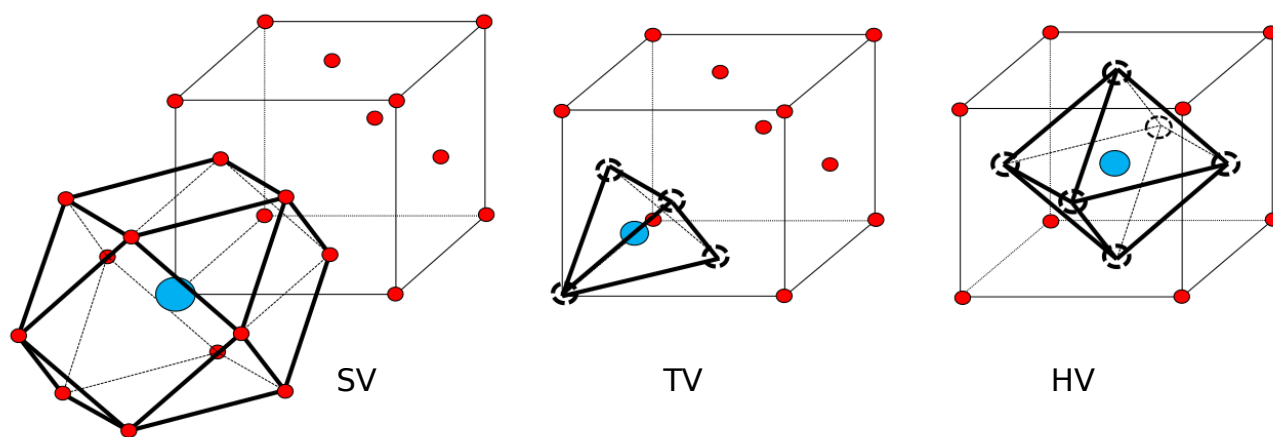


Рисунок 1. Сайты захвата атомов металлов в матрицах инертных газов: сайт замещения SV, тетраэдрическая вакансия TV, октаэдрическая вакансия HV. Синий кружок — атом металла; красные кружки — атомы Rg; кружки, нарисованные пунктирной линией — удаленные для образования вакансии атомы Rg.

малый размер. Исходя из этого, предположение, выдвинутое в некоторые статьи, о том, что атом металла может занять вакансию внедрения, то есть встроиться в октаэдрическую или тетраэдрическую пустоты в идеальном кристалле Rg, может быть правдоподобным только для совсем легких атомов.

Кроме указанных выше сайтов захвата авторы ряда работ считают, что атомы металла могут располагаться на внешней или внутренней поверхностях микрокристаллитов, из которых в действительности составлена инертная матрица.

Подводя итоги сказанного выше, можно заключить, что в рамках только экспериментальных подходов в общем случае невозможно установить структуры сайтов захвата и выявить закономерности в направлении их сдвигов. Такая информация может быть получена только из расчетов.

В дальнейшем при наличии двух сайтов связывания у некоторой матричной системы они будут называться синим и красным, если же устойчивых вакансий будет три, то добавится еще и фиолетовый сайт. Такая номенклатура обычно используется в экспериментальных работах по данной тематике и обычно отражает знак сдвига полосы поглощения по отношению к его частоте в газовой фазе.

1.1.1. Na@Ar

Среди систем матричной изоляции типа Me@Rg наиболее широко изученной является система Na@Ar. Ее исследования начались еще в 1960-е годы и продолжаются до сих пор. Ранние работы в основном были исключительно экспериментальными, в них представлены спектры поглощения, возбуждения, испускания, а также ЭПР-спектры. Температуры получения образца варьировались от 4 до 8 К, отжиг проводили нагревом системы до 40 – 60 К. Более сильный нагрев системы невозможен, так как аргоновая матрица имеет достаточно низкую температуру плавления 83,8 К [1].

В одной из первых работ [2] по матричной изоляции атомов металлов представлены спектры ЭПР для ряда систем, в частности для системы Na@Ar. Исследованный образец был получен осаждением атомов натрия из камеры Кнудсена при температуре 4,2 К. Спектры были сняты сразу после напыления и после отжигов при температурах 36, 38 и 40 К.

В спектре только что приготовленного образца Na@Ar присутствовало 5 полос (рисунок 2). После отжига при 36 К три полосы исчезли, при повышении температуры отжига всего на 2 К (до 38 К) пропала еще одна полоса, а отжиг при 40 К привел к исчезновению последней линии. Последовательность исчезновения полос показывает порядок увеличения устойчивости сайтов захвата, отвечающих спектральным полосам. Таким образом, в работе делается вывод о наличии у системы Na@Ar как минимум трех различных сайтов захвата.

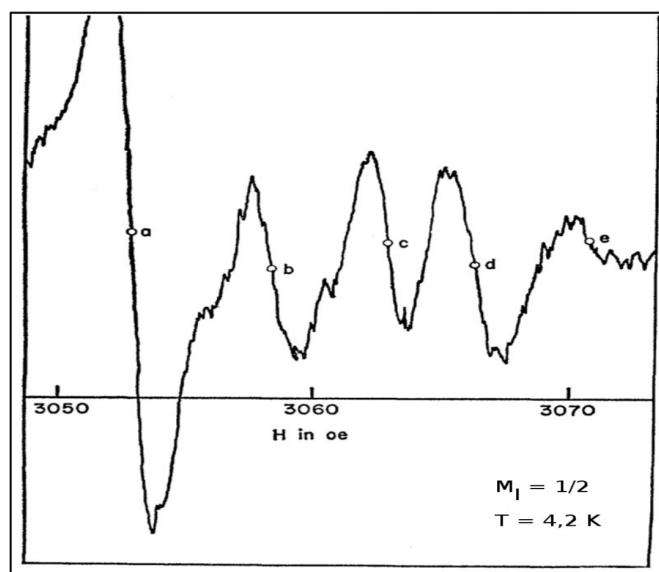


Рисунок 2. ЭПР-спектр свежеприготовленного образца Na@Ar, $T = 4,2$ К [2].

Работа [3] также посвящена ЭПР-спектрам матричной системы Na@Ar. В зависимости от способа генерации атомов металла для напыления их на подложку спектр содержал разное число сигналов. При термическом испарении присутствовало от 4 до 6 полос, а после отжига до 30 К осталась только одна. В случае же генерации атомов натрия лазерным облучением спектр имел более сложную структуру, выражающуюся большим количеством пиков, что говорило о существовании множественных сайтов захвата. Отжиг полученной системы не сделал спектр более разрешимым.

В 1959 году МакКарти и Роббинсон опубликовали первую работу по данной системе [4], представив ее спектр поглощения $^2S \rightarrow ^2P$ при 4,2 К. Он обладал двумя триплетами, при этом оба были смещены в синюю область относительно $S \rightarrow P$ перехода атома натрия в вакууме. Такое направление сдвига привело авторов к заключению об отталкивательном характере взаимодействия между матрицей и атомом-гостем, конкретных вариантов структуры этих сайтов они не предлагали.

Пипкин и соавторы изучали влияние подложки для напыления матрицы на структуры полос поглощения стабильных сайтов захвата Na@Ar [5]. При использовании сапфирового кристалла в спектре поглощения присутствовали 2 триплетные полосы, согласующиеся по

величинам сдвигов с наблюдаемыми в работе МакКарти [4]. Применение стекла для напыления образца привело к схожим результатам в величинах сдвигов. Спектр поглощения Na@Ag также имел две полосы. Однако интенсивность синего сигнала падала приблизительно на порядок по сравнению с образцом, полученным напылением на сапфировую подложку. В связи с этим авторы работы [5] полагают, что в данном случае все-таки присутствует только один стабильный сайт.

В работе проводится аналогия между матрично-изолированным атомом натрия и слабо-связанным F-центром в кристаллах алкил-хлоридов. Такое сравнение вызвано малой энергией диссоциации димера Na-Ag и отсутствием механизма, по которому может происходить сильное связывание атомов Rg и свободного электрона. Однако отмечается, что система Na@Ag является новым типом слабосвязанных центров, так как ее спектральные линии уширены и не четко разрешимы.

Мейер получал спектры поглощения разных систем Me@Rg [6]. Атомы металла генерировались в камере Кнудсена, напыление проводили на сапфировый стержень при 4 К. В спектре Na@Ag видны два триплетных сигнала, при этом интенсивность красной полосы ниже интенсивности синей. Строго противоположное соотношение интенсивностей наблюдалось в указанной выше работе [5]. Однако положения красной полосы, полученные в двух этих исследованиях, достаточно близки.

После отжига матрицы Na@Ag до 40 К [6], в спектре поглощения все равно присутствовало две полосы, хотя ожидалось, что останется только один сигнал от наиболее энергетически выгодного сайта захвата. В связи с этим впервые были выдвинуты качественные предположения о структуре наблюдаемых сайтов. Предполагалось, что наличие двух сайтов после отжига свидетельствует о том, что матрица имеет дефекты, проявляющиеся в нарушении правильной структуры ГЦК-решетки. Красная вакансия, по мнению авторов, состоит из нескольких кластеров, каждый из которых в свою очередь составлен из структурированных атомов инертного газа. Эта вакансия образуется в результате быстрого охлаждения конденсированного газа при низкой температуре. Геометрия синего сайта отвечает частично-отожженному кристаллу, который образуется путем перегруппировки структурированных кластеров Rg.

Мейер отмечает, что ширина полосы напрямую зависит от температуры и скорости напыления. Увеличение температуры, так же как и скорости потока газа носителя, приводят к уширению полосы поглощения. В то же время медленное напыление при минимально возможной температуре позволяет сделать линии более четкими, что сопоставимо с отжигом. Таким образом, основную роль в преимущественном образовании того или иного сайта захвата играют условия проведения эксперимента. В подтверждение такой точки зрения в работе приводится ссылка на вышеуказанную статью Пипкина и соавторов [5], в которой было изучено влияние подложки на число сайтов захвата в кристалле Na@Ag.

В указанных выше статьях в спектрах поглощения Na@Ag после отжига присутствовало максимально два сигнала, что говорит о наличии двух воспроизводимых сайтов связывания у изучаемой системы. Однако, последующие работы выявили большее число полос. Так, например, в работе [7] в спектре поглощения Na@Ag (рисунок 3) видны 4 сигнала, два из

которых имеют триплетную форму, а оставшиеся представляют из себя синглеты. Авторы отмечают ряд особенностей, характеризующих линии спектра поглощения. Во-первых, интенсивность полос А и В падает со временем, при этом сигнал А восстанавливается в темноте, а интенсивность В растет при облучении с частотой, отвечающей полосе D (обратная зависимость тоже выполняется). Кроме этого, интенсивность полосы А падает при повышении температуры.

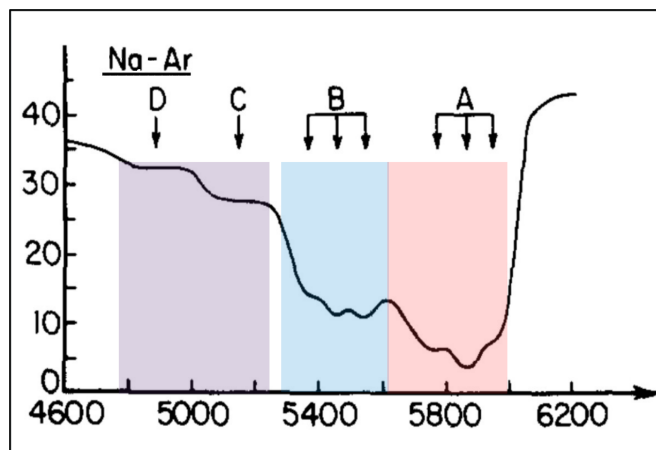


Рисунок 3. Спектр поглощения Na@Ar при 10 K [7].

В результате был сделан вывод о том, что матричная система Na@Ar имеет 4 сайта захвата, среди которых две вакансии, дающие полосы В и D, близки по структуре и получают друг из друга при лазерном облучении атома металла с частотой поглощения другого сайта. В более поздней работе [8] снова было зарегистрировано 4 полосы поглощения, однако, красный триплет исчезает после отжига. Величины всех сдвигов близки к результатам Баллинга [7], но уширения триплетов несколько меньше.

По сравнению с другими работами в последних двух рассмотренных статьях получено больше стабильных сайтов, нежели было обнаружено ранее. Однако в этих работах по-прежнему не обсуждаются геометрические характеристики вакансий, а следовательно, не приводится обоснование знаков и величин сдвигов спектральных полос. Отметим, что увеличение наблюдаемого числа полос в спектре может быть связано с разными факторами, поэтому интересно было более детально проанализировать влияние условий на спектр поглощения.

В работе Тама и Фаярдо [9] проведены достаточно детальные исследования влияния условий получения систем Me@Rg на сайты захвата в этих образцах. Отличие указанной работы от большинства предыдущих заключается в способе генерации свободных атомов металла. В данном случае использовался не нагрев в высокотемпературной печи, а лазерное испарение. Были рассмотрены следующие факторы: изменение частоты выбивающего атомы металла лазера, варьирование температуры и скорости напыления атомов инертного газа на подложку.

Увеличение энергии лазерного испарения атомов металла приводит к уменьшению интенсивности красного сигнала, который доминирует при минимальной энергии лазерного

облучения, а интенсивность синей полосы достигает своего максимума на рисунке 4 (b), а при дальнейшем возрастании энергии облучения она начинает падать. При максимальной энергии (рисунок 4 (d)) становится отчетливо видна фиолетовая триплетная полоса, которая в более ранних работах отсутствовала. Одновременно с этим две другие линии, красная и синяя, практически полностью пропадают.

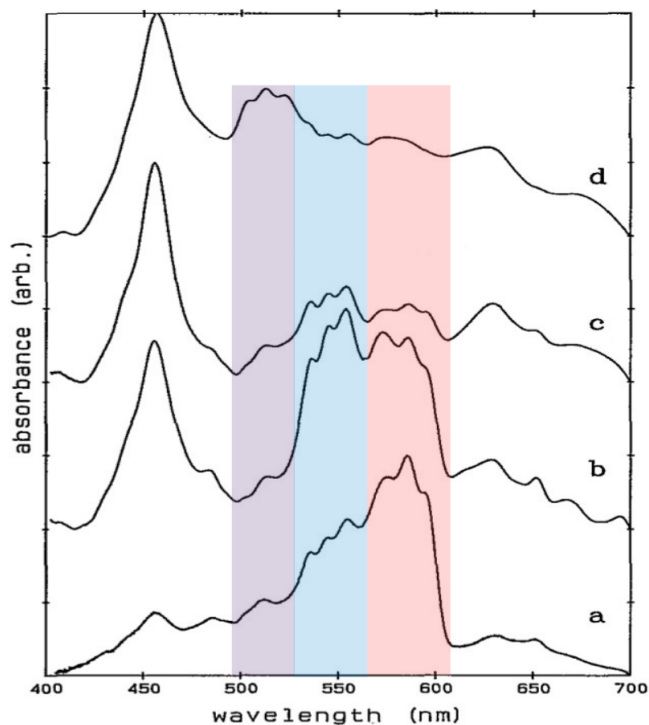


Рисунок 4. Влияние энергии лазерного возбуждения на спектр поглощения системы Na@Ag при 10 К [9]. Энергия лазера увеличивается от (a) к (d).

Стоит отметить, что именно в этой статье первый раз встречается фиолетовый триплетный сигнал, хотя при низких энергиях выбивающего облучения эта полоса больше похожа на синглет. Отсюда кажется логичным объяснение, что полученные ранее в аналогичном диапазоне частот синглетные полосы в действительности отвечают фиолетовому сайту захвата и при оптимальных условиях по форме не отличаются от других вакансий (на самом деле, синглет, который видят авторы работ [7, 8], — неразрешенный триплет).

Скорость потока атомов аргона при напылении образца также оказывает значимое влияние на процентное соотношение сайтов захвата в кристалле. Данная зависимость изучалась при максимальной энергии лазерного испарения атомов натрия из металлической пластины. На рисунке 5 видно, что увеличение скорости сопровождается ростом интенсивности синей полосы, которая в итоге становится сопоставимой по интенсивности с фиолетовой. Красный сайт на всех спектрах (рисунок 5 (a)-(c)) представлен в виде синглета малой интенсивности.

Тест на устойчивость к отжигу проводился в условиях, когда два рассмотренных выше параметра максимальны. Меньшую устойчивость продемонстрировали красный и фиолетовый сайты, после отжига при 30 К их полосы на спектре поглощения имели пренебрежимо малые интенсивности, в то время как синий триплет хорошо различим даже после отжига при 40 К. Показано, что нагревание системы до 50 К приводит к ее разрушению, и в спектре

отсутствуют какие-либо линии.

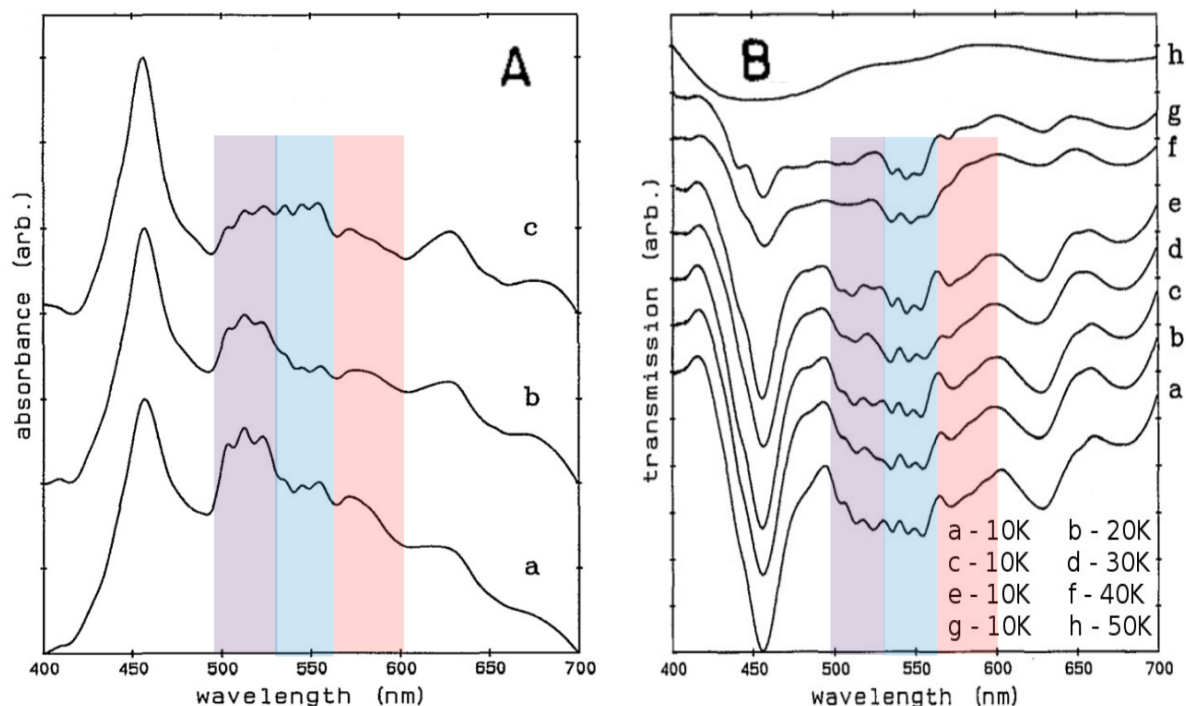


Рисунок 5. (А) Влияние скорости потока газа-носителя Ar на спектр поглощения системы Na@Ag при 10 K [9]. Скорость потока аргона увеличивается от (а) к (с). Спектр (b) соответствует спектру (d) на рисунке 4. (В) Эксперимент по отжигу матричной системы Na@Ag, полученной при 10 K. Спектр (a) аналогичен спектру (c) на рисунке (А). (a) — спектр только что полученного образца при 10 K, (b), (d), (f) и (h) — спектры при соответствующей температуре отжига 20, 30, 40 и 50 K, (c), (e), (g) — спектры после отжига до 20, 30 и 40 K, соответственно.

Авторы пытались интерпретировать вакансии, отвечающие трем полосам в спектре поглощения, в соответствии с их объемом. По мнению авторов, должно выполняться правило, что чем меньше сдвиг сигнала, тем больший объем имеет соответствующий сайт захвата. Получается, что синий сайт отвечает вакансии наименьшего объема, а красный — наибольшего. Говоря о конкретной структуре сайтов захвата, авторы придерживались модели микрокристаллитов, изначально предложенной для системы Li@Ar [10], в рамках которой предполагается, что красный сайт отвечает атому металла, встроенному вблизи внешней поверхности кристалла, а оставшиеся два сайта захвата, соответствующие синей и фиолетовой полосам, соответствуют вакансиям на границе микрокристаллитов внутри полученного образца. Заключение о структуре синего и фиолетового сайтов захвата основывалось на большей интенсивности их сигналов на спектре поглощения, полученном при достаточно высокой энергии лазерного облучения. Сайт захвата, которому отвечает присутствующая на всех спектрах сильно уширенная полоса, центрированная при 460 nm, не определен. Авторы полагают, что этот сигнал может относиться к димеру или кластерам натрия.

Таким образом, в работе [9] рассматриваются не высокосимметричные сайты захвата в правильной ГЦК-решетке, а сайты, образованные за счет неоднородности матрицы. Такая гипотеза о строении сайтов захвата имеет своих последователей, однако она весьма противо-

речива, особенно для образцов, полученных медленным напылением. Это в первую очередь связано с тем, что если атомы натрия и правда локализуются в дефектах, то разных полос в спектре поглощения должно быть значительно больше, так как дефекты очень разнообразны, и, скорее всего, для каждого из них сдвиги будут хоть как-то различаться. Кроме этого, спектры дефектных структур должны быть плохо воспроизводимы при различных параметрах приготовления образца. Исходя из этого более правдоподобным кажется поиск устойчивых структур среди сайтов, образованных внутри идеальной ГЦК-решетки инертных газов.

На рисунке 6 представлены спектры поглощения системы Na@Ar, взятые из работы [11]. Образец Na@Ar получали совместным напылением атомов инертного газа и атомов металла, испаренных в камере Кнудсена, на стержень CaF₂ при 10 К. Слева на этом рисунке представлен спектр только что приготовленного образца, состоящий из двух триплетов. Интенсивность красного сигнала значительно превосходит интенсивность синего. Однако красный сайт оказался термически не устойчив.

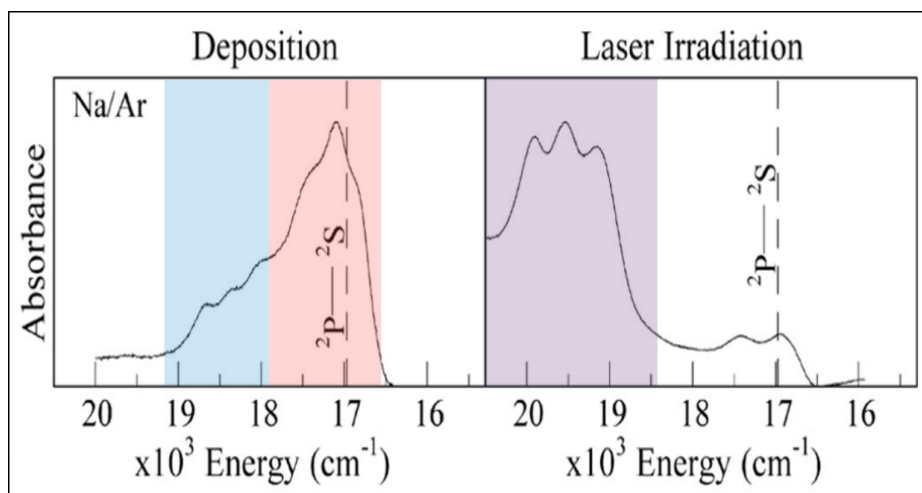


Рисунок 6. Спектр поглощения системы Na@Ar при 10 К. Слева представлен спектр только что приготовленного образца, справа спектр образца, на который действовали лазерным облучением [11].

После воздействия лазерного облучения на только что приготовленный образец в спектре появился фиолетовый триплет, который до облучения отсутствовал (рисунок 6, правая панель). Интенсивности синей и красной полос снизились практически до фонового значения. Такой результат согласуется с работой Тама и Фаярдо [9]. Полоса испускания, отвечающая фиолетовому сайту захвата, не была зарегистрирована, поэтому для него не удалось получить спектр возбуждения. Спектры возбуждения двух других сайтов обладали достаточно четкой триплетной формой.

Сдвиги, полученные для всех полос, наблюдаемых в указанных выше работах, представлены в таблице 1. Видно, что положения красного и синего триплетов в разных работах достаточно близки между собой, различие не превышает нескольких десятков ангстрем. Смещения полосы фиолетового сайта в работах [9] и [11] также хорошо согласуются.

Прослеживается аналогия между синглетными пиками, которые наблюдались в ранних

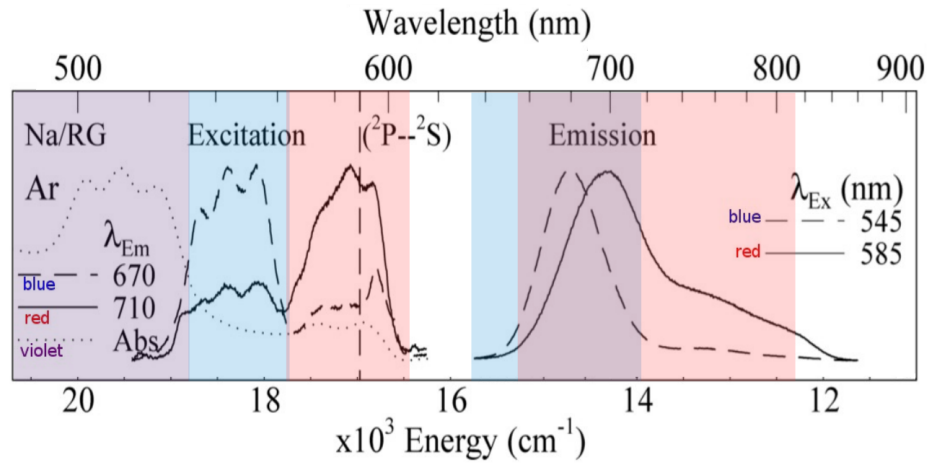


Рисунок 7. Матричная система Na@Ar. Слева представлены спектры возбуждения, полученные после отжига при 29 К. Фиолетовая полоса (черные точки) взята из спектра поглощения, так как испускание для данного сайта не зарегистрировано. Справа представлены спектры испускания красного и синего сайтов, фиолетовая область отвечает перекрыванию полос испускания этих сайтов (а не фиолетовому сайту) [11].

Таблица 1. Разрешенные максимумы полос поглощения красного, синего и фиолетового сайтов в системе Na@Ar. Единицы измерения сдвига Å.

	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[11]
Фиолетовый				4580	5046	5022	
				4880	5126	5118	
				5145	5100	5228	5219
Синий	5346		5350	5360	5360	5355	5350
	5439		5440	5450	5450	5448	5435
	5539		5530	5540	5550	5541	5528
Красный	5739	5737	5710	5775	5710	5733	5756
	5867	5860	5835	5875	5860	5856	5852
	5958	5947	5965	5945	5960	5942	5939

работах [8] и [7], и компонентами фиолетового триплета, обнаруженного позднее [9]. Величина сдвига центра фиолетового триплета близка к положениям синглетов при 5100 и 5145 Å. Полосу при 4880 Å можно отнести к плечу фиолетового триплета.

1.1.2. Щелочные и щелочноземельные атомы металлов в матрицах Rg

Наряду с натрием активно изучается встраивание и других металлов в матрицы инертных газов. Так, в работе [12] помимо Na с помощью метода электронного парамагнитного резонанса изучали встраивание Li, K, Cs и Rb. Искомые образцы синтезировались в камере Кнудсена при 10 К. Полученные для них спектры ЭПР обладали от 1 до 7 сигналами. Наименьшее число полос было характерно для встраивания в матрицу самого большого инертного газа, Хе. Исключение составила система Cs@Xe, чей спектр обладал весьма сложной структурой. Максимальной мультиплетностью обладали спектры систем K@Ar и Rb@Ar. Однако наличие большого числа полос не обязательно говорит о большом числе сайтов захвата, а может свидетельствовать о сложности с расшифровкой полученной огибающей. Основываясь на этом, авторы делают заключение, что наличие мультиплета на спектрах ЭПР говорит о существовании более одного устойчивого сайта захвата, но конкретное число этих сайтов не уточняют. В качестве возможных геометрий предполагаются различные искаженные сайты замещения или же расположение атомов металлов на границах микрокристаллитов, в дефектах решетки или в аморфных областях. Отмечено, что последние из представленных выше возможных сайтов давали бы более широкие полосы в ЭПР спектре, поэтому, по мнению авторов, их существование наименее вероятно.

В статье [13] для систем Cs@Ar и Rb@Ar выполнено соотнесение линий спектров поглощения с электронными переходами встроенных в матрицы атомов металлов. Образцы были приготовлены при 10 К, а затем подвергнуты отжигу. Для обеих систем в спектрах поглощения были обнаружены пики вблизи D-линии соответствующего атома металла в вакууме (Cs или Rb). Кроме этого и для цезия, и для рубидия нашли еще по одной более слабой полосе поглощения, сдвинутой в синюю область и относящейся, по мнению авторов, к другому сайту захвата. Спектр системы Rb@Ar имел триплетные полосы в отличие от спектра Cs@Ar, чьи сигналы имели форму дублетов. Результаты для атома рубидия согласуются с более ранней работой [5], а для атома цезия наблюдается ряд расхождений с результатами указанной работы. В ней [5] помимо подробно разобранный системы Na@Ar изучалась матричная изоляция атомов калия, цезия и рубидия. Для всех систем были обнаружены только красные полосы поглощения с хорошо различимой триплетной формой (кроме Cs@Xe).

Работа [14] посвящена встраиванию атома кальция в матрицы Ar, Kr и Xe. Спектр поглощения образца обладал четырьмя пиками, среди которых сигнал с наибольшей интенсивностью представлял собой дублет, однако из-за его асимметрии авторы предполагают, что в действительности это все-таки неразрешенный триплет. Все полосы в спектре сохранились после отжига при 30 К. В случае встраивания в матрицу криптона на спектре кальция присутствовали триплет и еще три малоинтенсивных сигнала. При встраивании в матрицу ксенона также был виден только один триплет, а вот число сигналов небольшой интенсивности уменьшилось до одного. Таким образом, все системы имели схожие спектры поглощения, состоящие из триплета и еще нескольких сигналов. Такая структура спектра привела авторов к заключению о наличии более чем одного сайта связывания во всех случаях. Так же как и в работе [12] точное количество сайтов не указывается. Авторы [14] полагают, что

атомы Ca слишком велики для того, чтобы занимать сайт замещения в матрицах инертных газов, поэтому, скорее всего, они могут встраиваться в вакансии с более низкой симметрией меньшего объема.

С помощью спектроскопии магнитного кругового дихроизма Миллер и соавторы [15] рассматривали системы Mg@Ar, Ca@Ar и Ca@Kr, Sr@Ar. Спектры снимали приблизительно при 6 К. Спектр поглощения $^1S \rightarrow ^1P$ первой из указанных систем имел один триплет. Линий, отвечающих другим электронным переходам, обнаружено не было. Авторы предположили, что сайт, отвечающий за триплетную полосу, должен иметь симметрию O_h .

В спектрах поглощения $^1S \rightarrow ^1P$ атома кальция в матрицах аргона и криптона было видно по два сигнала, предположительно триплетной формы. Для матрицы Ar удалось обнаружить линии $^1S \rightarrow ^1D$ перехода, но их интенсивности значительно ниже, чем при переходе $^1S \rightarrow ^1P$. Авторы полагают, что наиболее вероятная точечная группа симметрии вакансии — D_{3h} . Таким образом, атом Ca может находиться в вакансии замещения с симметрией D_{3h} , не существующей в ГЦК-решетке, а образующейся в гексагональной плотнейшей упаковке. Предположено, что эта модификация стабилизируется при наличии небольшого количества примесей. По структурным соображениям авторы считают симметрию T_d гораздо менее вероятной. Вариантом такой вакансии может служить сайт внедрения с малым диаметром, возможный, по мнению авторов, в системах Ca@Ar и Ca@Kr. (Ранее аналогичное мнение о существовании очень маленькой вакансии уже высказывалось в работе [14]). Тогда две полосы поглощения отвечают сайтам с разной симметрией, причем эти сайты формируются в по-разному кристаллизовавшихся частях матрицы.

В случае системы Sr@Ar спектры поглощения для электронных переходов $^1S \rightarrow ^1P$ и $^1S \rightarrow ^1D$ имеют по три отдельных сигнала. Авторы работы [15] предложили следующую интерпретацию: все три вакансии обладают структурой с симметрией D_{3h} , и каждый сайт отвечает ровно за одну полосу в спектре. В работе не приводятся примеры структур сайтов захвата, а также не указывается, где эти сайты должны быть расположены (в ГЦК-кристалле или в дефектах решетки), поэтому эту гипотезу сложно сравнить с предложенными ранее.

В работе [16], посвященной внедрению атома магния в инертные матрицы аргона, криптона и ксенона, получен спектр поглощения системы Mg@Kr с двумя пиками (рисунок 8). Оба эти сигнала относят к $^1S \rightarrow ^1P$ переходу. Один из них — это триплет, а второй, с меньшей интенсивностью, — синглет. После отжига при 46 К триплет не изменился, а синглетный сигнал приобрел форму мультиплета, что может быть связано, например, с появлением нового сайта захвата. Два сигнала присутствуют и в спектре поглощения системы Mg@Ar (рисунок 8). Отличие от спектра Mg@Kr заключается в том, что синглет после отжига при более низкой температуре 33 К полностью пропадает. Mg@Xe имеет только один триплетный сигнал, который сохраняется даже после отжига при 60 К.

Поскольку геометрия сайта захвата атома Mg в матрицах инертных газов точно не установлена, авторы [16] не исключают возможности того, что расщепление может быть связано со структурой вакансии, в которую встроен атом магния, а точнее с тем, что симметрия ниже октаэдрической. Однако остается не ясным, проявится ли это в форме спектра погло-

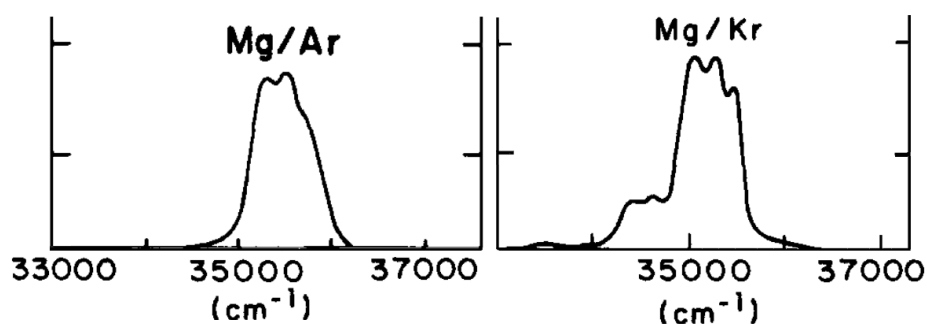


Рисунок 8. Спектр поглощения Mg@Ar и Mg@Kr при 10 К [16]. Предварительно система Mg@Ar была отожджена при 33 К, а Mg@Kr — при 46 К.

щения, и если да, то как именно. Поэтому более правдоподобной причиной возникновения триплетной структуры кажется эффект Яна-Теллера. Авторы склонны считать, что узнать природу возникновения триплета наверняка можно только при условии, что удастся снять спектр системы, про которую будет заведомо известно, что атом металла в основном состоянии занимает сайт захвата с октаэдрической симметрией.

В статье [17] проведено исследование матричных систем Li@Rg ($\text{Rg} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$). Четыре сигнала присутствовали на спектре поглощения лития в матрице аргона и ксенона, пять сигналов — в матрице криптона. Все линии отвечали одному и тому же переходу атома лития $^2\text{S} \rightarrow ^2\text{P}$. Отжиг привел к уменьшению числа линий, однако не позволил свести спектр к единственному триpletу. Авторы придерживаются гипотезы, что атом лития встраивается в асимметричную вакансию, которая и дает спектр сложной структуры, то есть идей, высказанных в работах [14, 15].

Несколько противоречащие результаты по системам Li@Rg были получены Баллингом и соавторами [18]. В каждом из трех случаев спектры поглощения систем Li@Rg , снятые при 10 К, характеризовались только одним красным триплетным сигналом. Сравнивая свои результаты с предыдущими, авторы заключили, что большее число полос поглощения связано исключительно с условиями проведения эксперимента. Такая гипотеза безусловно не безосновательна, так как на примере системы Na@Ar было показано, что варьирование условий действительно приводит к проявлению разных сайтов. Предполагается, что для атома лития вакансия замещения является слишком маленькой, поэтому сайты захвата образуются путем удаления из решетки нескольких атомов Rg.

Баллинг и соавторы также изучали и другой щелочной металл — калий [19]. Для систем K@Rg также были сняты спектры при 10 К, на которых видно, что при встраивании атома калия в матрицу аргона наиболее интенсивный синий сигнал имеет структуру триплета, а атом калия, внедренный в матрицы Kr и Xe, дает на спектре синие полосы дублетной формы. Второй, более слабый красный сигнал, присутствующий на спектрах всех инертных газов, по своей структуре напоминает перекрывание нескольких сигналов. В итоге авторы говорят о присутствии четырех вакансий в каждом из трех случаев K@Rg и делают еще один интересный вывод, который ранее не приводился ни в одной из описанных работ. Он заключается в том, что структура полосы может быть абсолютно произвольной, наличие триплетной струк-

туры совершенно не обязательно. Такое заключение значительно усложняет расшифровку спектров, так как исходя из него становится невозможно оценить (не прибегая к дополнительным экспериментам), какие полосы относятся к одному сайту, а какие свидетельствуют о множественности вакансий в изучаемой системе.

Авторы работы [20] изучали систему Rb@Ar . По их мнению, полученный ими образец состоял из большого числа микрокристаллов. В спектре поглощения присутствовали красный триплет и синяя полоса, представленная четырьмя пиками. ЭПР-спектр данной системы обладал тремя различными сигналами, что свидетельствовало о встраивании атома Rb в три разных сайта захвата. Неизменность пиков в спектре поглощения после отжига и достаточно узкие линии на ЭПР-спектре явились аргументами в пользу встраивания атома рубидия внутри микрокристаллитов, а не на их внешние или внутренние границы.

В работах [8, 21] Хормес и соавторы изучали систему Na@Xe , продемонстрировавшую три группы сигналов в спектре поглощения. Один из них был значительно уширен и обладал малой интенсивностью, которая уменьшалась при увеличении температуры, что указывало на нестабильность соответствующего сайта захвата. Авторы полагают, что красный триплет отвечает вакансии замещения, а синий триплет на самом деле является плечом красного, при этом триплетная структура вызвана эффектом Яна-Теллера. Свои выводы авторы делают, полагая, что в основном состоянии атом металла находится в окружении с O_h симметрией и в предположении весьма сильного спин-орбитального связывания.

Авторы [22, 23] получили спектр поглощения и ЭПР-спектр для атома калия в матрице аргона. В спектре поглощения видны красный и синий триплеты, каждому из которых в спектре ЭПР отвечает несколько сигналов. Авторы считают, что атом калия не сможет встроиться в вакансию замещения в ГЦК-кристалле, ему нужна как минимум тетраэдрическая вакансия. Вторая возможная устойчивая структура — аморфный сайт (рисунок 9), иначе говоря, некоторая полость, которая не может образоваться в правильной ГЦК-решетке. Наличие такого сайта кажется авторам возможным по ряду причин: нестабильность при низких температурах, маленькие сдвиги и неоднородное уширение спектров поглощения и ЭПР-спектров. Выдвинуто предположение, что такая вакансия может получиться медленным осаждением атомов на подложку при температуре ниже 12 К. Среди двух указанных геометрий, авторы [22, 23] все-таки больше склоняются к сайту TV, поэтому мультиплетность спектров объясняют существованием в изучаемом образце нескольких разных стабильных сайтов захвата с симметрией T_d , структурные отличия которых очень малы. Аналогичное предположение о том, что все сайты имеют одну и ту же точечную группу симметрии, уже было высказано в работе [15], где всем сайтам в системах Ca@Ar и Sr@Ar приписывалась симметрия D_{3h} .

В работе 2019 года [24] изучалась система Na@Xe , атомы металла для соконденсации получали облучением. Спектр поглощения свежеприготовленного образца при 12,7 К имел сложную мультиплетную структуру (рисунок 10). После отжига системы при 35 К спектр состоял только из одного триплета, смещенного в синюю область относительно перехода атома натрия в газовой фазе. В результате вычитания из общего спектра поглощения образца

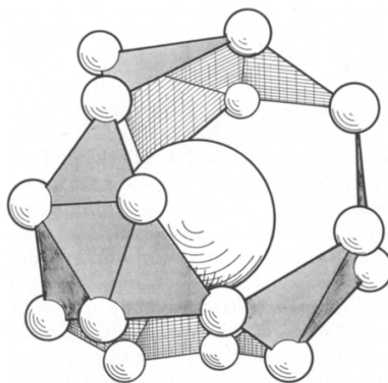


Рисунок 9. Открытый сайт захвата в системе K@Ar . Атом K находится в центре, его окружают 18 атомов Ar , равноудаленные от атома металла. Сайт имеет симметрию T_d , в ГЦК-решетке соответствующая вакансия образоваться не может [22].

после отжига был получен второй триплет, центр которого обладал небольшим красным сдвигом. Авторы делают вывод о наличии двух стабильных сайтов изоляции атома натрия в матрице ксенона, предположительно TV и SV . Найденное число устойчивых сайтов захвата согласуется с работами [9, 25].

1.1.3. Ba@Rg

Баллинг и Райт первыми начали изучать системы Ba@Rg ($\text{Rg} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$) [26]. Спектры поглощения получали при 10 К. Спектр атома бария в матрице аргона, отвечающий переходу $^1\text{S} \rightarrow ^1\text{P}$ состоял из одного триплета, однако, авторы предположили, что в действительности это два перекрывающихся дублета. В случае встраивания в матрицу криптона наблюдалась аналогичная ситуация, но здесь перекрывание двух сигналов стало более очевидным, так как результирующий триплет имел выраженную асиметрию. Для системы Ba@Xe удалось определить только центры полос поглощения, что было связано с неустойчивостью данной системы. Авторы считают, что спектр этой системы также должен состоять из двух перекрывающихся полос. Отжиг изучаемых образцов не внес особых изменений в формы спектров. Таким образом, в кристаллах аргона, криптона и ксенона, атом Ba предположительно занимает по два разных сайта захвата. Геометрии этих вакансий в работе не обсуждались.

Ряд более современных работ по системам Ba@Rg принадлежат Дэвису и МакКаффри [27–29]. Работа 2016 года посвящена спектрам поглощения атомов Ba и Sr , внедренных в инертные матрицы. Как известно, металлический барий обычно загрязнен стронцием, температура плавления которого близка к температуре плавления Ba , а вот температура кипения приблизительно на 500 К меньше. Такая разница в температурах приводит к тому, что при термической генерации атомов металла для напыления на подложку достаточно велика доля испаренного стронция. Именно такой результат и виден на спектрах поглощения образцов, полученных термическим испарением (рисунок 11). В них присутствуют не только сигналы атомов бария, но и атомов стронция, а это значит, что некоторые полосы в спектрах поглощения Ba@Xe , представленных в работе [30], относятся не к ионам бария Ba^+ , как полагалось в указанной работе, а к атомам примесного стронция.

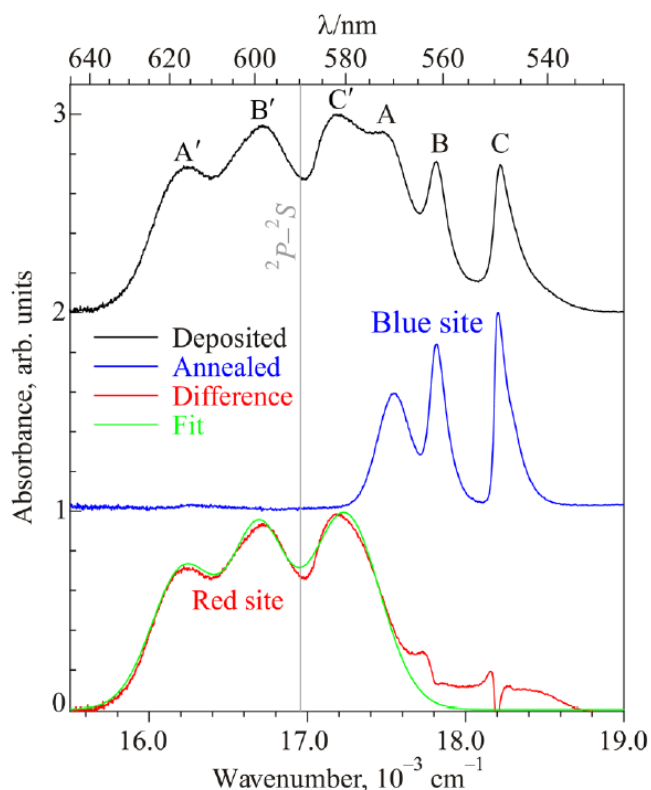


Рисунок 10. Система Na@Xe. Черная линия — спектр поглощения, снятый при 12,7 K, синяя линия — спектр, снятый после отжига матрицы при 35 K, красная линия — спектр, полученный в результате вычитания спектра после отжига из спектра, снятого до отжига. Зеленая линия — аппроксимация тремя гауссовыми функциями красной полосы. Вертикальная линия на рисунке указывает положение перехода атома Na $2S \rightarrow 2P$ в газовой фазе [24].

Уменьшить примесь стронция в полученной матрице удалось, воспользовавшись для испарения атомов металла лазерным излучением. Как видно из рисунка 11, в результате использования такого метода пик при 460 нм практически полностью исчез.

Анализ, проведенный в работе [27], показал, что увеличение концентрации атомов в матрице приводит к появлению дополнительных полос поглощения, относящихся не к атомарному бария, а к его димерам, поэтому необходимо использовать минимально возможные концентрации атомов металла, чтобы не происходило загрязнение спектра сигналами от димеров и кластеров бария.

В спектре поглощения атома бария в матрице аргона при $T = 10$ K видно четыре сигнала, после отжига при 30 K их число уменьшилось до трех (рисунок 12). Эти достаточно четкие полосы смещены в синюю область относительно энергии перехода свободного атома бария. Для двух других систем, Ba@Kr и Ba@Xe, ситуация аналогична: как и следовало ожидать, после отжига спектр становится более структурированным. В случае матрицы ксенона осталась только одна полоса, а в случае матрицы криптона даже после отжига выделить точное число сигналов оказалось достаточно сложно. В ряду $Ar \rightarrow Xe$ величина сдвига изменяется от $+855 \text{ cm}^{-1}$ (синий) до -130 cm^{-1} (красный).

Рассуждая о геометрии вакансий, авторы исходят из ван-дер-ваальсовых радиусов. И хотя точно что-либо утверждать в рамках этого метода не стоит, можно предположить, какие

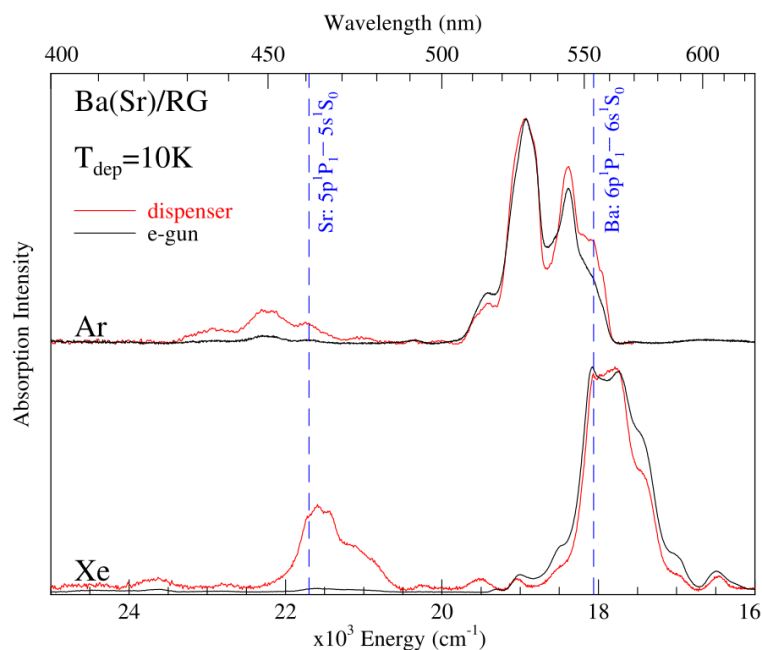


Рисунок 11. Спектры поглощения для систем Ba@Ar и Ba@Xe при 10 К. Черным обозначены спектры образца, при получении которого атомы металла испарялись с помощью лазерного облучения, а красным — образца, при получении которого использовалось термическое испарение атомов металла [27].

структуры будут устойчивы, а какие нет. Так, вакансии замещения практически не реализуема для систем Ba@Rg, в это же время встраивание атома бария в тетраэдрическую вакансию кажется выгодным во всех изучаемых в данной работе матричных системах. В качестве наиболее устойчивого сайта в Ba@Ar авторы предлагают вакансию, которая представляет собой большую полость, образовавшуюся из вакансии замещения путем удаления ее ближайшего координационного полиэдра из 12 атомов инертного газа. Суммарно из решетки нужно убрать 13 атомов Rg.

В 2018 году та же научная группа опубликовала статью, посвященную исключительно системе Ba@Xe [28]. Особое место в работе уделялось фиолетовому сайту, обладающему нехарактерным для систем типа Me@Rg спектром поглощения. Эта полоса была обнаружена при получении спектров возбуждения после отжига образца при 60 К. Огибающая данного сигнала представляла собой не триплет, а разнесенные по частоте дублет и синглет (структура 2+1). Синглет и дублет отстояли друг от друга на 700 см^{-1} (рисунок 13), при этом синглет был смещен в красную область относительно перехода атоме бария в газовой фазе, а центр дублета имел небольшой сдвиг в синюю область, около 100 см^{-1} .

Помимо этого асимметричного сайта система Ba@Xe обладала еще двумя сайтами захвата, спектры которых представлены на рисунке 13 синей и зеленой линиями. Одна из полос имела четко выраженную триплетную структуру, а вторая являлась синглетом, центрированным там же, где и синглет полосы со структурой 2+1. Оба сигнала присутствовали как до отжига, так и после него, синий сайт исчезал из спектра поглощения, если эксперимент проводился при температуре 35 К.

Как известно, полоса с 2+1 структурой может возникать, если сайт не является высоко-

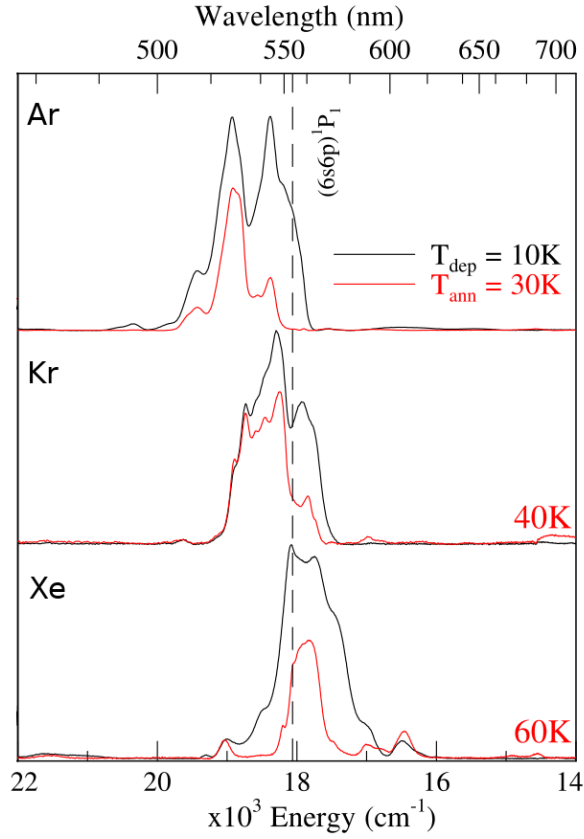


Рисунок 12. Спектры поглощения систем Ba@Rg. Черным обозначены спектры только что полученных образцов при 10 K, а красным тех же образцов после отжига при 30, 40 и 50 K для матриц аргона, криптона и ксенона соответственно [27]. Исчезновение красных сайтов после отжига характерно для всех образцов.

симметричным. Авторы полагают, что получить нужный сайт в ГЦК-решетке невозможно, а значит он должен быть связан с дефектами в матрице. Например, он может получиться на внутренних границах кристаллитов, из которых состоит матрица. В качестве наиболее вероятной в работе [29] выступает вакансия 5V с симметрией D_{3h} , которая может образоваться, как дефект в ГЦК-решетке, вызванный сдвигом слоев. Такой сайт образуется путем удаления из системы трех атомов Rg, лежащих на границе раздела ГЦК-кристаллитов, и еще по одному атому Rg с обеих сторон от нее (рисунок 14).

В последней работе по изоляции бария [29] представлены спектры возбуждения не только для системы Ba@Xe, но и для Ba@Ar и Ba@Kr (рисунок 13). Фиолетовый сайт, спектр которого имеет структуру 2+1, присутствует во всех системах. Помимо синего и зеленого сайтов в матрицах аргона и криптона появляется еще и красный сайт. Таким образом, сделан вывод о том, что атом бария в Ar и Kr занимает четыре разных сайта захвата.

Соотнесение геометрий сайтов захвата со спектрами возбуждения выполнено, на основе показанной ранее [11, 31], близкой к линейной зависимости сдвигов полос поглощения от поляризуемости (рисунок 13), поэтому одинаковые цвета полос в спектрах разных матриц отвечают сайтам захвата, которые по мнению авторов, должны иметь одинаковую структуру. Предположено, что синий сайт — это тетраэдрическая вакансия, а зеленый — октаэдрическая. Два оставшихся сайта, красный и фиолетовый (рисунок 14), скорее всего, должны

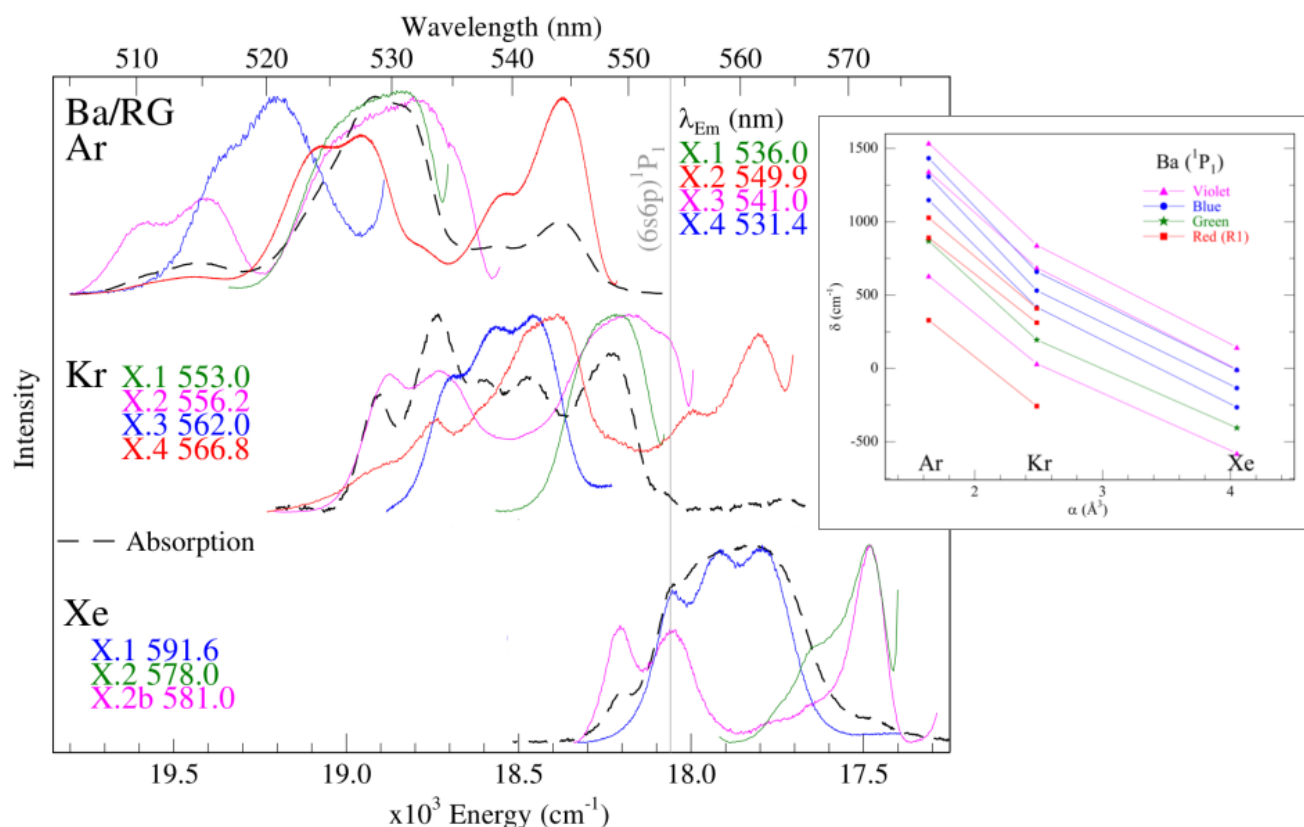


Рисунок 13. Черная пунктирная линия — спектр поглощения систем Ba@Rg $^1P_1 \leftarrow ^1S_0$ при 10 К. Сплошные цветные линии — спектры возбуждения для разных сайтов захвата. Предварительно образцы были подвержены отжигу при 28, 38 и 60 К для матриц Ar, Kr и Xe соответственно [28, 29]. Справа представлена зависимость сдвига полосы поглощения атома бария в матрицах Ar, Kr и Xe (δ , см⁻¹) от поляризуемости соответствующего инертного газа Rg (α , Å³) [29].

располагаться на межзеренных границах внутри матрицы.

1.1.4. Mn@Rg и Mn₂@Rg

Атом марганца, пожалуй, чаще всего упоминается в контексте молекулярного магнетизма, что связано с его высоким электронным спином $s = 5/2$ и с высокой стабильностью его электронной конфигурации $3d^5 4s^2$ в основном состоянии [32]. В некоторых из ранних экспериментальных работ по встраиванию атома Mn в матрицы инертных газов [33, 34] приведено объяснение присутствия нескольких сигналов в спектрах поглощения внедренного Mn. Недавние исследования спектров поглощения, возбуждения и эмиссии, проведенные Мак-Каффри и соавторами [35–39], показали, что атом Mn в матрицах аргона и криптона может занимать два стабильных сайта связывания (синий и красный), и всего один устойчивый сайт был найден в системе Mn@Xe (на рисунке 15, его сигнал в спектре поглощения изображен синим). Сопоставив литературные потенциалы димера Mn-Rg [36] (позже эмпирические потенциалы Mn-Rg [39]) с параметрами чистых решеток инертных газов, синей и красной вакансиям приписали структуры замещения SV и тетраэдрического сайта TV, соответственно.

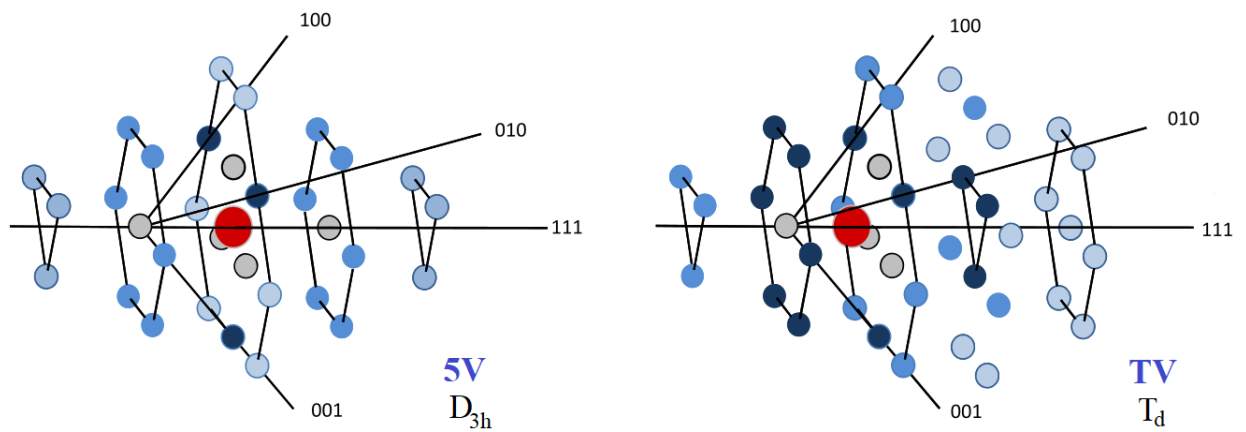


Рисунок 14. Сравнение структур тетраэдрического сайта захвата TV с симметрией T_d (справа) и вакансии 5V с симметрией D_{3h} (слева) [29]. Красный кружок — атом металла, другие кружки — атомы Rg.

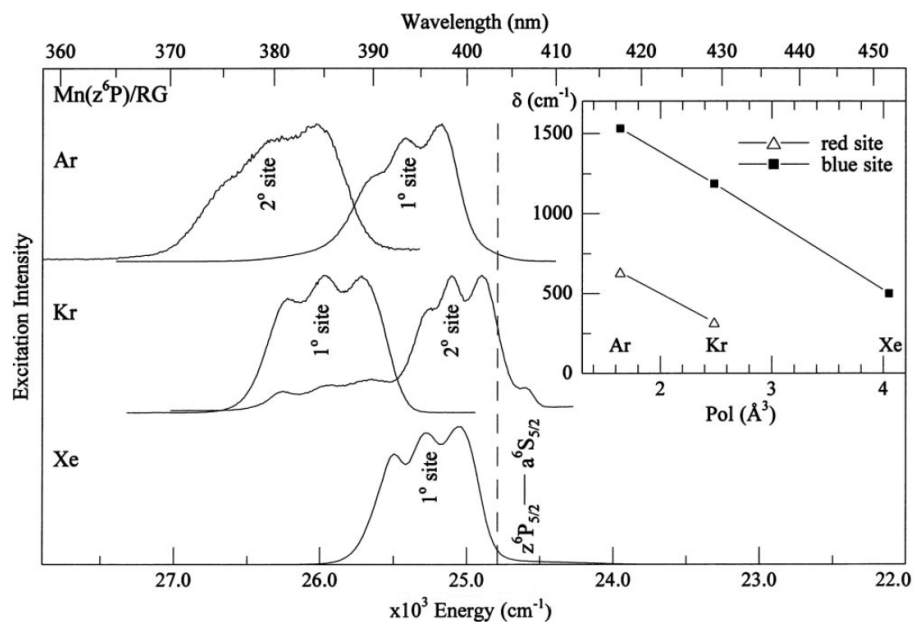


Рисунок 15. Спектры возбуждения, отвечающие переходу $z^6P_{5/2} \leftarrow a^6S_{5/2}$ атома Mn, встроенного в матрицы Ar, Kr и Xe при 12 K. В верхнем правом углу представлена зависимость сдвига полосы поглощения от поляризуемости Rg, для синего сайта ее можно считать линейной [36].

Более подробные доказательства наличия нескольких сайтов разной структуры были получены в недавнем анализе спектров возбуждения и эмиссии электронных состояний D-симметрии [35, 39]. Наблюдение узких полос, относящихся к состояниям b^4D , a^4D и a^6D в диапазоне, где должен быть виден сигнал от синего сайта захвата, и состоянию b^4D в диапазоне красного сигнала, позволило разрешить фоновую структуру и идентифицировать несколько нулевых фононных линий, приписанных к расщеплению кристаллического поля, индуцированного матрицей. Найденные закономерности согласуются с симметрией T_d для красных сайтов и симметрией O_h для синих.

В течение последних четырех десятилетий структура и магнитные свойства нейтральных кластеров Mn_N были предметом многочисленных экспериментальных и теоретических

исследований. В то время как нетривиальная зависимость магнитных свойств кластеров Mn_N в газовой фазе при $N > 4$ была успешно интерпретирована с использованием теории функционала плотности (DFT), самые маленькие кластеры все еще остаются загадкой для теории. Теоретические предсказания противоречат эксперименту даже в случае димера марганца [40], для которого отсутствуют газофазные данные, но есть обширные результаты по матричной изоляции.

Систему $Mn_2@Rg$ изучали различными спектроскопическими методами, такими как спектроскопии ЭПР [41–43], магнитного кругового дихроизма [42], комбинационного рассеяния [44,45], поглощения и возбуждения [44–46]. Низшие возбужденные состояния атома Mn, обусловленные переходом $4s \rightarrow 3d$, $4p$, обладают большим спином и ненулевым орбитальным моментом, что является причиной сложной структуры спектра поглощения димера [44, 45]. Спектры комбинационного рассеяния $Mn_2@Ar$ и $Mn_2@Kr$ показали наличие в первом случае трех сайтов захвата, а во втором — двух (рисунок 16).

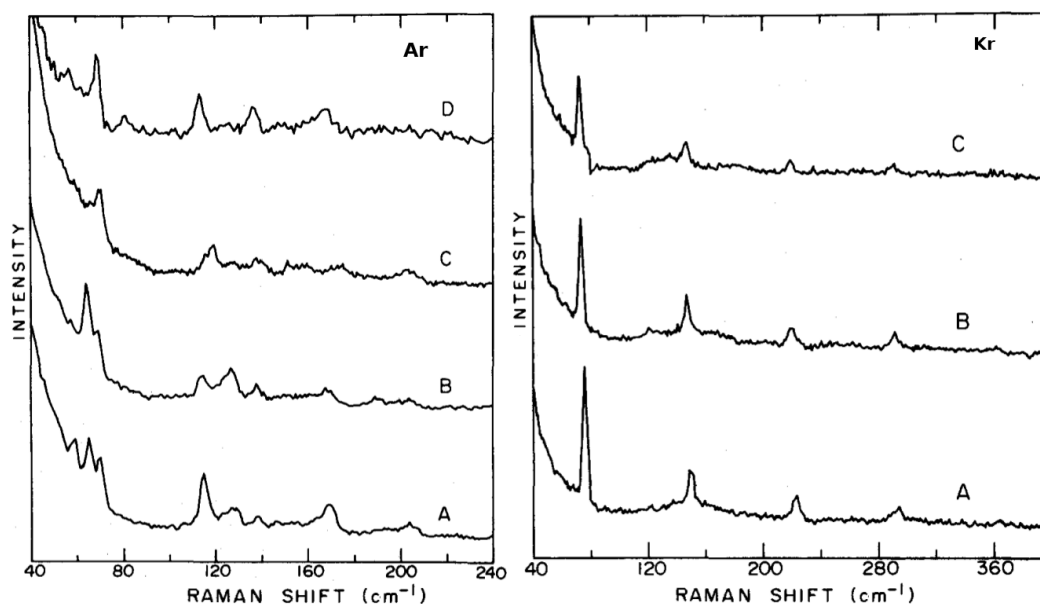


Рисунок 16. Спектр комбинационного рассеяния димера марганца в матрицах аргона и криптона [44]. Левая панель $Mn_2@Ar$: А – при 13 К, В – при 13 К после длительного облучения, С – при 23 К, D – использовалась большая энергия лазерного облучения, чем в случаях (А) – (С). Правая панель $Mn_2@Kr$: А – при 13 К, В – при 25 К, С – при 35 К.

Воспроизводимое наблюдение нескольких сайтов и взаимное превращение между ними при изменении температуры [44] свидетельствует в пользу того, что димер Mn захватывается в объеме кристалла, а не локализуется на дефектах матрицы. Еще более убедительным аргументом в пользу кристаллической модели дают исследования спектральных свойств атомарного Mn в инертных матрицах [33,34,36–38,47]. Они выявили существование различных высокосимметричных сайтов связывания.

1.2. Теоретическое моделирование систем матричной изоляции

1.2.1. Общие аспекты

Экспериментальные данные не дают прямой информации для определения геометрии сайтов захвата, поэтому для этой цели необходимо привлекать теоретические подходы. Первые предположения о геометрии вакансий можно сделать исходя из ван-дер-ваальсовых радиусов атомов металла и инертного газа.

Как уже упоминалось ранее, инертные газы обладают кубической гранецентрированной решеткой, в которой атомы металлов с наибольшей вероятностью занимают одну из трех высокосимметричных вакансий: TV, HV и SV (рисунок 1), менее вероятными считаются сайты внедрения в тетраэдрическую I_d и октаэдрическую I_h полости (рисунок 17). Каждый сайт захвата характеризуется некоторым координационным полиэдром, который определяет точечную группу симметрии этого сайта: сайты HV, SV и I_h отвечают группе O_h , а сайты TV и I_d — группе T_d .

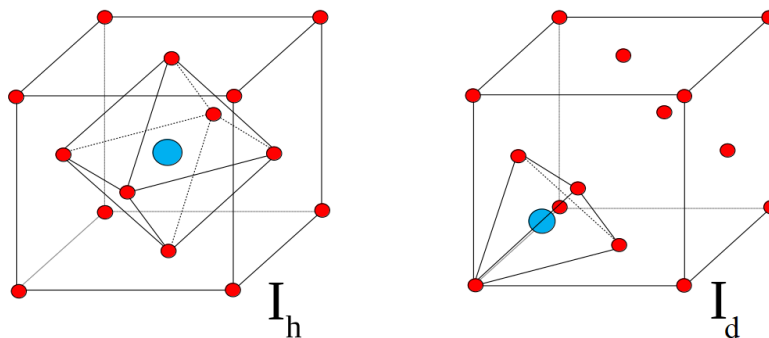


Рисунок 17. Сайты внедрения в октаэдрическую I_h и тетраэдрическую I_d пустоты.

Зачастую структурный анализ может оказаться полезен, но очевидно, что на термодинамическую стабильность сайта влияют не столько геометрические, сколько энергетические критерии. В статьях [48–50] делаются попытки оценить энергии сайтов захвата, опираясь на параметры потенциалов парных взаимодействий Me-Rg, рассматривая равновесное расстояние и энергию диссоциации пары металл-инертный газ. Однако и такие исследования не учитывают возможную реорганизацию атомов матрицы, расположенных вблизи атома металла.

Таким образом, для адекватного описания устойчивости и строения сайта захвата атома металла в матрице инертного газа необходимо привлечь методы молекулярного моделирования. Кристалл Rg является достаточно большим объектом для таких исследований, поэтому часто используют кластерное или периодическое приближения. Они учитывают тот факт, что нас интересуют свойства системы, которые определяются в основном ближайшим окружением внедренного атома. В этом случае предпочтение отдают кластерному приближению, которое позволяет выделить некоторый фрагмент кристалла, имитирующий ближайшее окружение, и проводить расчеты только для него. Сложность заключается в выборе размера этого фрагмента и в корректном учете появления у моделируемой системы новой границы

раздела фаз, влияние которой на некоторые свойства объекта может быть весьма значимым.

В результате расчетов было выяснено, что кластерное приближение в обычном смысле не дает правильных результатов. Во-первых, это связано с трудностью в учете эффекта искусственной границы раздела фаз, во-вторых, с отсутствием дальнего порядка в кластерах конечного размера. Таким образом, можно предположить, что периодическая модель лучше подойдет для моделирования матричных систем. В рамках этой модели в системе выбирается некоторая область, которую считают периодически повторяющейся, а при моделировании накладывают соответствующие граничные условия. Минус метода заключается в достаточно больших вычислительных затратах, ведь иногда приходится выбирать большую область повторяемости, например, для воссоздания аморфной системы или раствора. Кроме этого, большой размер фрагмента важен во избежание взаимодействия нескольких дефектов при релаксации, если в реальной системе они достаточно сильно удалены друг от друга.

1.2.2. Кластерное приближение

Кластерное приближение для моделирования матричных систем применялось многими научными группами. Встречаются работы, посвященные как маленьким кластерам, которые далеки от реальных систем, с которыми работают в эксперименте, так и достаточно большим. Подходы к молекулярному моделированию варьировались от молекулярной механики до неэмпирических методов квантовой химии.

В работах [51–54] изучались небольшие кластеры MeRg_n с числом атомов инертного газа n не превышающим 17. На примере малых кластеров NaAr_n [51] проводилась апробация методов расчета спектров электронного возбуждения. В результате оптимизации атом металла всегда оказывался на поверхности кластера из атомов аргона, и в следствие этого полученные для таких систем спектры поглощения не могли быть идентичны экспериментальным. Выход атома-гостя на поверхность вызван тем, что связывание димера Me-Rg слабее взаимодействия Rg-Rg , что приводит к тому, что атому металла выгоднее находиться вне инертного кластера. Таким образом, работы на малых кластерах не могут дать представления о сайтах захвата в аналогичных матрицах, однако могут служить хорошим полем для проведения тестовых расчетов.

Для проведения расчетов Гроб использовал метод полулокальных псевдопотенциалов [55]. Система матричной изоляции Na@Ar моделировалась с помощью кластеров NaAr_{20} и NaAr_{63} . Первоначальные геометрии кластера были выбраны таким образом, чтобы атом натрия располагался в вакансии замещения и в тетраэдрическом сайте. После оптимизации стартовая структура претерпевала небольшие изменения, и уже для искаженного кластера рассчитывалась энергия вертикального возбуждения. Оказалось, что рассчитанные энергии согласуются с некоторыми пиками в экспериментальном спектре поглощения, однако такое совпадение в значительной мере случайно, так как при дальнейших расчетах была обнаружена заметная зависимость вертикальной энергии от размера кластера.

Относительно небольшие кластеры иттербия YbNe_{15} и YbNe_{18} , строение которых определили по D_e и R_e парных потенциалов димеров Ne-Ne и Ne-Yb , использовали для моделиро-

вания сдвигов спектров поглощения системы Yb@Ne [48]. Для этого воспользовались методикой, описание которой представлено в работе [56]. Подход основывался на методе ДФВМ (двухатомных фрагментов в молекуле), для которого требовалось знать парные потенциалы для основного и возбужденного состояний Yb-Ne. Расчеты помогли выявить наиболее вероятные структуры стабильных сайтов захвата.

Использование маленьких кластерных систем в общем случае дает величины спектральных характеристик, которые далеки от эксперимента, поэтому необходимость проводить расчеты на более крупных системах не вызывает вопросов. Однако такие системы уже не могут изучаться на квантово-химическом уровне. В то же время ван-дер-ваальсово взаимодействие вносит основной вклад в энергию связи исследуемых матричных систем, что говорит о практически неизменной электронной структуре отдельных атомов, и поэтому проведение молекулярно-механических расчетов в рамках предположения, что энергия системы хорошо описывается суммой двухчастичных потенциалов (с возможностью многочастичных поправок), является оправданным.

Именно таким образом была описана система Ba@Ar [50]. С использованием методов молекулярной механики моделировалось строение двух кластеров BaAr_n, где $n = 125, 113$. Потенциалы Ar-Ar и Ba-Ar описывали функцией Леннарда-Джонса, параметры подбирались так, чтобы они согласовывались с экспериментальными величинами равновесного расстояния и энергии диссоциации. В работе показано, что наиболее устойчивая конфигурация представляется в виде кластера инертного газа с расположенным на его поверхности атомом металла. Этот результат еще раз продемонстрировал существенный недостаток кластерного подхода. В обзоре [49] этот вопрос обсуждается в более подробной форме.

В связи с тем, что ван-дер-ваальсов радиус металлов обычно превышает радиус инертного газа, то образование сайта захвата требует удаления из кристаллической структуры инертного газа нескольких атомов Rg для образования полости, в которой сможет разместиться атом металла. Встраивание атома Me внутрь кристалла не является энергетически выгодным. Для формирования устойчивой вакансии необходимо, чтобы вокруг атома-гостя находилось достаточно большое число атомов инертного газа, которые за счет слабых взаимодействий Rg-Rg будут формировать устойчивую структуру, не позволяющую металлу выходить на поверхность.

1.2.3. Периодическое приближение

Альтернативой кластерному подходу является метод осаждения, базирующийся на двумерном периодическом приближении. Данная методика работает с молекулярно-динамическими подходами с использованием парных потенциалов и призвана моделировать реальный процесс формирования матрицы с внедренными атомами металла.

В работе Баллинга [57] данный подход применяли для описания процесса совместного осаждения атомов натрия и инертного газа (аргона или ксенона) на подложку. Моделируемая система состояла из 150 атомов: 27 атомов инертного газа участвовали в образовании подложки и были неподвижны при оптимизации, а остальные атомы напылялись из газовой

фазы и могли менять свои координаты во время проведения расчетов (рисунок 18).

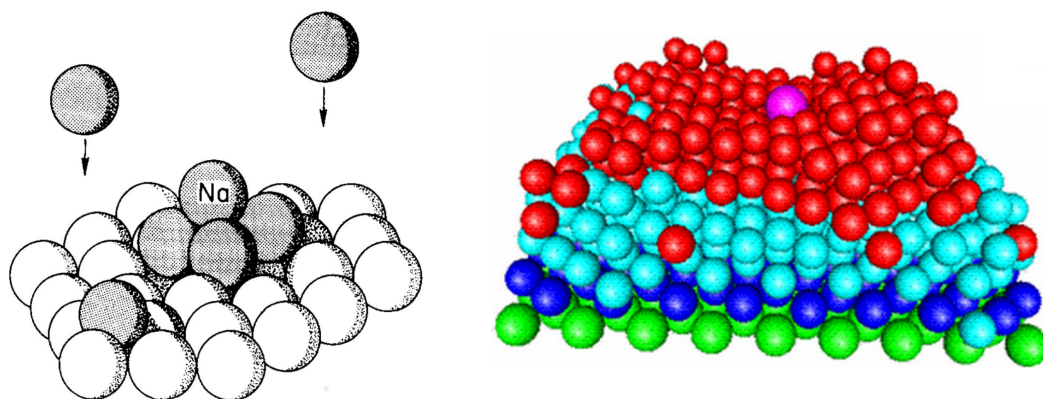


Рисунок 18. Модель осаждения системы Me@Rg. Слева [57], справа [11].

Модель напыления атомов Rg и Na из работы МакКаффри с соавторами [11] представлена на рисунке 18. Ячейка выбиралась так, чтобы плоскость xy совпадала с кристаллографической гранью (100). Размер по измерениям x и y составлял $45 \text{ \AA}$, что соответствует 10 ячейкам кристалла аргона. Подложка состояла из четырех слоев. Первый слой представлял собой неподвижные атомы Rg, которые необходимы для обеспечения периодической структуры. Атомы инертного газа во втором слое термостатировались и выполняли функцию поддержания температуры в системе. Следующие два слоя могли двигаться исключительно под действием межмолекулярных сил.

В процессе моделирования на подложку напыляли 400 – 600 атомов Rg и один атом металла. Осаждение атомов проводили медленно, в течение 100 пс, и быстро, в течение 20 пс. В работе утверждается, что такое время достаточно для релаксации системы. Экспериментальный процесс напыления атомов составлял 40 мкс, однако такие времена обычно не моделируются. После напыления атомов полученную систему термостатировали и только после этого начинали проводить исследование стабильных сайтов захвата.

В более современной работе той же группы [24] для моделирования сайтов захвата атома натрия в матрице ксенона использовался аналогичный подход, однако был увеличен размер смоделированной системы, теперь она состояла из 9 слоев атомов Rg, которые включали в себя 1292 атома. Для создания вакансий TV и SV из центра этой системы были удалены 1 и 4 атома Rg соответственно, при этом в первом случае система содержала 1291 атом, а во втором — 1288 атомов.

Трехмерное периодическое приближение для определения сайтов захвата в системе Li@Ne было использовано в работе [58]. Образец был смоделирован в двух размерах: 128 ($6 \times 6 \times 6$) и 256 ($8 \times 8 \times 8$) атомов Rg. В качестве исходных геометрий были взяты сайты, образованные удалением одного, двух, четырех и шести атомов инертного газа. Для имитации бесконечного кристалла были использованы периодические граничные условия, также были наложены ограничения на диапазон взаимодействий между атомами, который не превышал половины длины ячейки.

Главный недостаток представленных выше методик моделирования матричных систем

заключается в том, что они не позволяют ответить на вопрос: какой из сайтов является более термодинамически выгодным. Проблема вызвана тем, что разные сайты захвата образуются путем удаления разного количества атомов инертного газа из матрицы, что приводит к необходимости сравнивать энергии систем с разным числом атомов, а также большой ролью кинетических факторов. Второй недостаток кластерного подхода и модели осаждения связан с тем, что целевой функцией в молекулярном моделировании является энергия всего объекта, при этом заметный вклад вносит энергия поверхностных атомов Rg, хотя в реальных матрицах она слабо влияет на объемные свойства. Различие в поверхностной энергии затрудняет сравнение энергий разных вакансий. Наконец, малые времена моделирования отражают скорее кинетическую, а не термодинамическую устойчивость обнаруженных сайтов.

1.2.4. Другие способы моделирования

Жако, Жерве и соавторы моделировали три разных типа вакансий атомов металлов в матрицах инертных газов [59]. Рассматривались аморфная вакансия, сайты на границе зерен и внутри кристалла. При моделировании сайтов захвата, расположенных в кристалле, один атом металла встраивался в кластер атомов инертного газа, который представлял собой сферу с радиусом 36 а.е., вырезанную в центре ГЦК-кристалла аргона. На поверхность сферы ограничения не накладывались. Аprobация проводилась на системе Na@Ar. Авторы утверждают, что удовлетворительные результаты были достигнуты при использовании системы из 600 атомов аргона. Имитация кристаллической ГЦК-решетки инертного газа выполнялась посредством контроля сохранности ГЦК-структуры на протяжении релаксации, как в основном, так и в возбужденном состояниях.

Сайт захвата на внешней границе представлялся как своеобразное углубление, в котором выгодно находиться атому металла. Объем такой вакансии превышал объем сайта внутри кристалла. Сайты захвата на границе зерен моделировались по следующей схеме. Сначала строили два кристаллита с двойной границей так, чтобы имелась общая кристаллическая плоскость, затем из решетки удаляли атомы Ar, лежащие на расстоянии менее чем 5 а.е. к какому-либо атому аргона на противоположной стороне границы (в другом кристаллите) (рисунок 19). Авторы полагали, что все атомы находятся внутри сферы, центр которой расположен на общей кристаллической плоскости.

Описанный способ приводил к образованию неустойчивой конфигурации, в связи с чем пришлось добавить 300 атомов аргона, которые расположили по внешней границе параллельно общей плоскости двух кристаллов. Эти атомы Ar оставались замороженными на протяжении релаксации системы. В работе были рассмотрены только три варианта межзеренных вакансий. В двух случаях было удалено по 10 атомов Rg, а в последнем случае — 11 атомов. Расчет спектров поглощения показал возможность существования рассмотренных вакансий.

Однако, нельзя не отметить тот факт, что в каждом новом эксперименте дефекты в матрице не смогут быть одинаковыми, а значит и границы микрокристаллитов всегда будут разными. Таким образом, если бы на спектре поглощения были бы видны межзеренные сайты, то спектры разных образцов одной и той же системы отличались бы друг от друга, но как

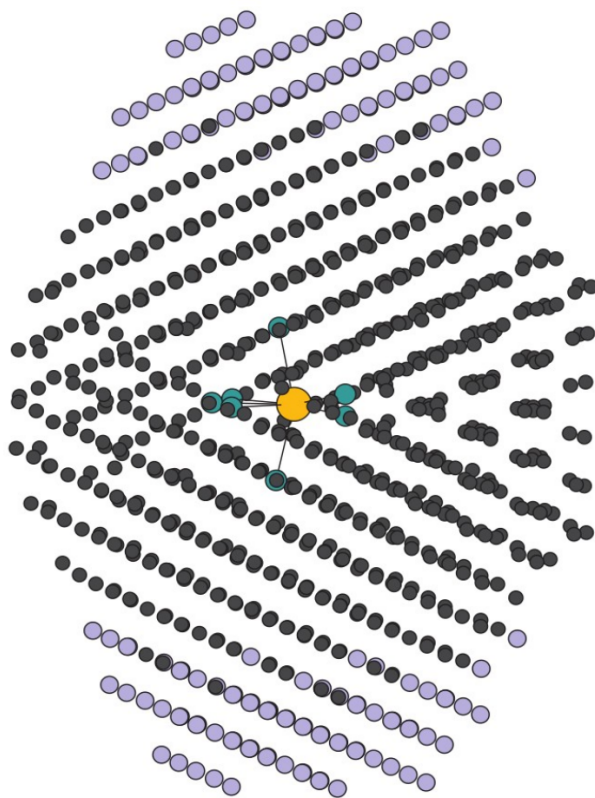


Рисунок 19. Сайт захвата на границе двух кристаллитов [59]. Маленькие черные кружки — это атомы Rg, большой желтый кружок в середине рисунка — атом металла, светлые кружки снизу и сверху — замороженные во время релаксации атомы Rg. Зелеными кружками обозначены ближайшие к атому металла атомы Rg.

известно из экспериментальных работ полосы поглощения Me@Rg хорошо воспроизводимы и не слишком широкие. При моделировании аморфный сайт захвата состоял из 600 атомов. Расчеты спектров поглощения для такого сайта не дали согласия с экспериментом, и авторы исключили аморфные сайты из числа возможных вакансий.

Авторы статьи [60] применяли молекулярную динамику для поиска стабильных сайтов захвата в системах Li@Rg . Моделирование проводилось в рамках микроканонического ансамбля с учетом только парных потенциалов. Система представляла из себя ГЦК-решетку из атомов Rg, количество которых максимально составляло 1372. Атом металла встраивался либо в октаэдрическую вакансию HV, либо в сайт замещения SV. Также рассматривались случаи низкосимметричных вакансий, полученных удалением 3, 8 и 12 атомов инертного газа из идеальной решетки. В качестве начальных условий для динамики задавались скорости атомов, выбор которых осуществлялся случайным образом исходя из распределения Максвелла-Больцмана. Температура моделирования для неона составляла 5 К, а в остальных случаях — 15 К. Система подвергалась термостатированию в течение 2,5 пс, а динамику наблюдали в течение 17,5 пс.

В результате было получено, что в матрицах Ne и Ar сайт внедрения неустойчив, а в кристаллах Kr и Xe, наоборот, является стабильным. По результатам расчетов, стабилизация лития в матрице аргона требует удаления большего числа атомов инертного газа, чем

нужно для образования вакансии NV. Оказалось, что сайты, полученные удалением 8 и 12 ближайших друг к другу атомов аргона, являются наиболее устойчивыми. В матрице криптона атомы лития встраиваются в вакансии NV и в полость, образовавшуюся после того, как из кристалла убрали 12 атомов инертного газа. При встраивании в кристалл ксенона атом лития занимает только второй из указанных для криптона сайтов. Таким образом, полученные в статье результаты идут в разрез с очевидной закономерностью: чем больше атом инертного газа, тем меньше этих атомов необходимо удалить из решетки для встраивания атома-гостя.

Приведенный выше обзор подтверждает тот факт, что на данный момент в литературе не представлены модели, которые бы позволяли определять термодинамическую устойчивость сайтов захвата в системах Me@Rg, полученных удалением разного числа атомов инертного газа из решетки и точно определять их структуру. Отсюда вытекает необходимость разработки универсального подхода, позволяющего отсчитывать энергию от некоего стандартного состояния, определенного для всех сайтов связывания и оценивать устойчивость сайтов исходя из чисто термодинамических критериев.

1.3. Моделирование спектра электронного возбуждения

Для построения спектра поглощения сначала необходимо установить энергию и волновые функции исследуемой системы матричной изоляции для атома металла, находящегося в возбужденном состоянии. В рамках классического рассмотрения процесса перехода молекулы из основного состояния в возбужденное полагается, что геометрия системы в момент перехода идентична геометрии основного состояния системы (франк-кондоновский вертикальный переход). Тогда разность энергий систем, в одной из которых атом металла находится в основном состоянии, а в другой — в возбужденном, равна вертикальной энергии возбуждения системы. Энергия возбуждения из минимума основного состояния определяет центр полосы поглощения.

1.3.1. Расчет вертикального энергетического спектра.

Так как мы рассматриваем типичную ситуацию, в которой основное состояние атома металла не несет орбитального электронного момента (тип S), то возбужденное состояние должно иметь симметрию P. При возбуждении атома металла в матрице происходит снятие вырождения его P-уровня, компоненты которого в результате расщепляются по энергии в соответствии с симметрией окружения. Таким образом, при каждом фиксированном расстоянии в димере Me-Rg есть не одна, а две энергии вертикальных переходов, отвечающие возбуждениям на разные термы комплекса, Π и Σ . Значит, расчет энергии системы типа Me@Rg исключительно как суммы парных потенциалов, в отсутствие угловой зависимости, не может дать удовлетворительных результатов, сопоставимых с экспериментом.

Для определения энергии матричной системы в возбужденном состоянии могут быть использованы разные подходы: метод двухатомных фрагментов в молекуле (ДФВМ), теория возмущений или метод псевдопотенциалов.

Метод двухатомных фрагментов в молекуле ДФВМ был предложен Эллисоном в 1963 году [61] (*англ.* DIM, diatomics-in-molecules). К настоящему времени он апробирован на большом числе систем [24,28,56,61–64] и достаточно хорошо себя зарекомендовал. Главной его особенностью является то, что волновые функции многоатомных молекул представляются как суперпозиции n -электронных волновых функций валентных связей $\{\phi_m\}$, образующих полный базисный набор системы [65]:

$$\psi_l(1, 2, \dots, n) = \sum_m C_{lm} \phi_m(1, 2, \dots, n). \quad (1)$$

Уравнение Шредингера в таком случае принимает вид:

$$\Delta C = CE, \quad (2)$$

где

$$\Delta = S^{-1}H. \quad (3)$$

Особенность метода ДФВМ заключается в том, что матрицу Δ строят не по формуле (3), а с использованием различных приближений. Для этого n -электронный гамильтониан представляют через одночастичные $H^{(K)}$ и двухчастичные гамильтонианы $H^{(KL)}$. Полученное таким способом выражение является точным:

$$H = \sum_K \sum_{L>K} H^{(KL)} - (n-2) \sum_K H^{(K)}. \quad (4)$$

Одночастичный гамильтониан отвечает изолированному атому, в него входят операторы кинетической энергии и те члены потенциальной, которые зависят только от положения ядра и координат электронов, относящихся к нему. Двухчастичный оператор также соответствует изолированной системе, но в отличие от $H^{(K)}$ содержит слагаемые, описывающие взаимодействие двух атомов.

Матрицы $\Delta^{(K)}$ и $\Delta^{(KL)}$ можно определить по формуле (3):

$$\Delta^{(K)} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{H}^{(K)}, \quad (5)$$

$$\Delta^{(KL)} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{H}^{(KL)}. \quad (6)$$

Тогда матрица Δ может быть определена следующей формулой:

$$\Delta = \sum_K \sum_{L>K} \Delta^{(KL)} - (n-2) \sum_K \Delta^{(K)}. \quad (7)$$

Отсюда следует, что задача определения вида матрицы Δ сводится к поиску вида фрагментарных матриц $H^{(KL)}$ и $H^{(K)}$. Исходя из метода валентных связей, использующегося для построения базисных функций, можно записать:

$$\phi_m = \xi_m^{(A)} \xi_m^{(B)} \xi_m^{(C)} \dots \xi_m^{(N)}, \quad (8)$$

где $\xi_m^{(N)}$ – атомные орбитали, центрированные на атоме N , m – обобщенный индекс, отвечающий количеству орбиталей, по которым осуществляется разложение. Тогда из уравнений (5), (6) одно- и двухчастичные матрицы выражаются как

$$\Delta^{(K)} = \mathbf{C}^{(K)} + \mathbf{S}^{-1} \mathbf{\Omega}^{(K)}, \quad (9)$$

$$\Delta^{(KL)} = \mathbf{C}^{(KL)} + \mathbf{S}^{-1} \mathbf{\Omega}^{(KL)}, \quad (10)$$

где $\mathbf{C}^{(K)}$ и $\mathbf{C}^{(KL)}$ – коэффициенты разложения функции $\phi_m^{(K)} = \xi_m^{(K)}$, соответствующей K -ому атому, по атомным орбиталям $\{\phi_m\}$. Матрицы $\mathbf{\Omega}^{(K)}$ и $\mathbf{\Omega}^{(KL)}$ отражают неполноту базисного набора функций $\{\phi_m\}$, применяемого в практических расчетах ДФВМ.

Теперь введем непосредственно основное приближение метода ДФВМ, которое заключается в пренебрежении в выражениях (9) и (10) вторыми слагаемыми, то есть полагается, что волновая функция системы хорошо разлагается по неполному базисному набору.

$$\Delta^{(K)} \approx \mathbf{C}^{(K)}, \quad (11)$$

$$\Delta^{(KL)} \approx \mathbf{C}^{(KL)}. \quad (12)$$

По причине того, что фрагментные матрицы относятся к изолированным системам, их несложно получить, используя данные только об изолированных атомах и соответствующих двухатомных фрагментах, а уже опираясь на них, можно записать полную молекулярную матрицу Δ по уравнению (7).

Неточность описанного метода, связана только с неполнотой базисного набора. Использование ограниченного базиса влечет за собой погрешности в одно- и двухфрагментных матрицах $\Delta^{(K)}$ и $\Delta^{(KL)}$. Для уменьшения погрешности при их вычислении обычно прибегают к полуэмпирическим оценкам.

На практике метод ДФВМ может быть реализован двумя путями: неэмпирическим и полуэмпирическим. Суть первого заключается в расчете методом конфигурационного взаимодействия каждого изолированного атомного и двухатомного фрагментов молекулы с использованием базисных функций $\xi_m^{(K)}$, аналогичных тем, по которым в последствии будет раскладываться многоатомная функция. Затем полученные функции берутся в качестве базиса для поиска молекулярных энергетических уровней и соответствующих волновых функций. В рамках неэмпирического подхода матрицы $\Delta^{(K)}$ и $\Delta^{(KL)}$ определяются по формулам (11), (12), что требует расчета фрагментных матриц.

Главный минус этого подхода состоит в значительном увеличении погрешности вычислений, которое происходит при уменьшении числа используемых в разложении базисных функций. В полуэмпирическом методе такая ошибка значительно меньше, что достигается за счет использования иного способа определения вида матриц $\Delta^{(K)}$, $\Delta^{(KL)}$. Данный подход основывается на специальных приближениях и использовании экспериментальных данных вместо проведения неэмпирических расчетов матричных элементов.

Вид формул (11), (12) можно несколько изменить вследствие использования выражений:

$$\mathbf{h}^{(K)}\phi^{(K)} = \mathbf{S}^{(K)}\phi^{(K)}\epsilon^{(K)}, \quad (13)$$

$$\mathbf{h}^{(KL)}\phi^{(KL)} = \mathbf{S}^{(KL)}\phi^{(KL)}\epsilon^{(KL)}, \quad (14)$$

где $\phi^{(K)}$, $\phi^{(KL)}$ — собственные атомные функции, $\epsilon^{(K)}$, $\epsilon^{(KL)}$ — собственные значения энергии. Тогда матрицы $\Delta^{(K)}$ и $\Delta^{(KL)}$ можно вычислить по формулам:

$$\Delta^{(K)} = \phi^{(K)}\epsilon^{(K)}\phi^{(K)-1}, \quad (15)$$

$$\Delta^{(KL)} = \phi^{(KL)}\epsilon^{(KL)}\phi^{(KL)-1}. \quad (16)$$

В полуэмпирическом методе фрагментные матрицы $\Delta^{(K)}$, $\Delta^{(KL)}$ рассчитывают именно по формулам (15) и (16). Для построения $\epsilon^{(K)}$ и $\epsilon^{(KL)}$ используют либо экспериментальные, либо

точные теоретические данные, матрицы $\phi^{(K)}$ принимают единичными, а $\phi^{(KL)}$ вычисляют исходя из теории валентных связей.

Именно такой подход дает хорошие результаты для многих систем. В то же время стоит отметить, что известны и случаи, когда он приводит к плохим результатам. Это может быть связано с произвольностью в использовании экспериментальных данных и расчете перекрытий или же в отсутствии жестких требований к точности базисных волновых функций. Во избежание таких ситуаций необходимо использовать базисный набор, удовлетворяющий ряду свойств, выполнение которых способствует получению достоверных результатов и одновременно с этим значительно упрощает вычисления.

1. Базисные функции должны быть собственными для оператора $\hat{S}^2$ и оператора его проекции на ось z ($\hat{S}_z$). Если это выполняется, то матрицы $\Delta^{(K)}$ и $\Delta^{(KL)}$ представимы в блочно-диагональном виде, а значит, искомая матричная задача может быть разбита на несколько более простых задач с меньшей размерностью.
2. Базисные функции должны быть собственными для операторов орбитального углового момента $\hat{L}^2$ и для оператора его проекции на ось z ($\hat{L}_z$). В таком случае для двухатомных фрагментов ось z можно выбрать наиболее удобным способом — вдоль молекулярной оси.
3. Базисные функции должны обеспечивать антисимметричность полной электронной функции по отношению к каждой перестановке любых двух электронов системы.
4. Базисные функции должны быть ортонормированы по отношению ко всем другим функциям, центрированным на одном и том же атоме. Это требование упрощает вид матрицы перекрытия базисных функций, делая ее единичной.

Подводя итоги всего сказанного выше, удобнее использовать не многоатомные базисные функции, а комбинации из этих функций. В таком случае базис будет собственным для операторов углового момента, и матрица Δ примет блочно-диагональный вид, что значительно упростит вычисления.

Авторы статьи [66] рассчитывали спектр поглощения для кластера BaAg_n и сверяли полученные результаты с экспериментальными данными, опубликованными в той же статье. Расчет энергий системы в возбужденном состоянии осуществляли по описанному методу ДФВМ. Гамильтониан системы был записан в виде, аналогичном уравнению (4):

$$H = \sum_i H_{0i} + \sum_i \sum_{j < i} H_{ij} - (n - 2) \left(H_0 + \sum_i H_i \right), \quad (17)$$

где индекс 0 обозначает атом металла, а индексы i, j — атомы инертного газа.

На следующем шаге гамильтониан H_{0i} переписали в матричном виде в базисе функций углового момента относительно осей $\{x, y, z\}$ молекулярной системы координат, при этом

ось z была направлена параллельно оси двухатомной системы, для которой записывается гамильтониан.

$$\begin{pmatrix} V_{\Pi}^i & 0 & 0 \\ 0 & V_{\Pi}^i & 0 \\ 0 & 0 & V_{\Sigma}^i \end{pmatrix}, \quad (18)$$

где V_{Π}^i и V_{Σ}^i — потенциалы комплекса $\text{Me}^*\text{-Rg}$, соответствующие его возбужденным состояниям Π и Σ .

Матрица гамильтониана H_{0i} при такой записи имеет диагональный вид, однако, если теперь записать другие операторы Гамильтона $\{H_{0j}\}_{ji}$ в том же базисе, то их вид уже не будет диагональным. Более того он будет различным для каждой конкретной пары атомов Me-Rg . В результате, придется определять вид гамильтониана для каждой пары по отдельности, что сильно усложнит и удлинит вычисления, поэтому удобнее перейти от молекулярной системы координат к лабораторной.

Далее матрицы всех двухчастичных гамильтонианов записывали в общем для них базисном наборе функций. В качестве такого базиса в работе [11] использовались функции углового момента относительно осей $\{x', y', z'\}$ лабораторной системы координат, переход к которой осуществлялся при помощи D-функций Вигнера. В результате слагаемые матрицы гамильтониана представляются в следующем виде:

$$\mathbf{H}_{0i} = \begin{pmatrix} V_{\Pi}^i + x_i^2 \Delta^i & x_i y_i \Delta^i & x_i z_i \Delta^i \\ x_i y_i \Delta^i & V_{\Pi}^i + y_i^2 \Delta^i & y_i z_i \Delta^i \\ x_i z_i \Delta^i & y_i z_i \Delta^i & V_{\Pi}^i + z_i^2 \Delta^i \end{pmatrix}, \quad (19)$$

где x_i , y_i и z_i — направляющие косинусы углов Эйлера, $\Delta^i = V_{\Sigma}^i - V_{\Pi}^i$.

К плюсам перехода в лабораторную систему координат относится то, что полученная матрица $\mathbf{H}_{0i}$ является симметричной и действительной. Аналогичным образом можно построить метод ДФВМ для изолированного в матрице атома в произвольном электронном состоянии. Для целей настоящей работы достаточно рассмотренного примера атома в Π -состоянии с произвольной спиновой мультиплетностью.

Применение **теории возмущений первого порядка** для расчета энергетических уровней атомов металлов, находящихся в некотором матричном окружении, началось еще в 80-е годы [53, 57, 67], в то время как метод ДФВМ впервые был применен к матричным системам приблизительно на 10 лет позднее. Гамильтониан валентного электрона атома металла записывался в виде суммы $H^0(r)$ (невозмущенный гамильтониан валентного электрона) и оператора возмущения, равного сумме парных потенциалов $V_i(r, R)$, описывающих взаимодействие атома металла с атомом инертного газа:

$$H = H^0(r) + \sum_i V_i(r, R). \quad (20)$$

Энергия вертикального перехода атома металла, встроенного в матрицу, в рамках теории возмущений равна первой поправке по энергии, для расчета которой нужно знать собствен-

ные функции невозмущенной системы $H^0(r)$. В качестве базисных функций использовались те же функции, что и в методе ДФВМ $\{p_{-1}, p_0, p_1\}$. Полученная в итоге матрица для расчета поправки первого порядка по энергии [53] абсолютно идентична матрице метода ДФВМ. Таким образом, методы ДФВМ и теория возмущений первого порядка при условии использования одинаковых базисных наборов (три функции Р-терма атома металла) дают на выходе идентичные значения энергий.

В связи с этим в современных работах теория возмущений не встречается. Распространение получили метод ДФВМ и использование псевдопотенциалов.

Метод псевдопотенциалов. Изначально с помощью псевдопотенциалов проводили расчеты термов некоторых систем Me-Rg [68–71], а затем данный метод был модифицирован и начал применяться для расчета энергии всей системы целиком. В рамках данного метода отдельно рассматривается валентный электрон щелочного атома металла, а другие электроны включаются в псевдопотенциал, описывающий атомы инертного газа и ядро атома металла. Следовательно, задача сводится к эффективной одноэлектронной модели. Соответствующий одноэлектронный гамильтониан имеет вид:

$$H = -\frac{\Delta}{2} + V_a + \sum_b (V_b + V_{ab}) + \sum_{b < c} V_{bc}, \quad (21)$$

где V_a , V_b , V_{ab} и V_{bc} описывают парные взаимодействия между электроном и остовом атома металла, электроном и атомом аргона, остовом атома металла и атомом аргона и между двумя атомами аргона, соответственно. Взаимодействия электрона с остовами V_a и V_b включают в себя две составляющие. Первый вклад вносят электростатическое и обменное взаимодействия. В случае остова атома металла этот вклад соответствует притяжению, а вот в случае атома аргона имеет отталкивательный характер. Такой тип взаимодействия параметризуется полулокальным псевдопотенциалом, параметры для которого можно определить, например, из экспериментальных работ по рассеянию атомов.

Вторым вкладом является ван-дер-ваальсово взаимодействие, доминирующее на больших расстояниях в слабосвязанных системах. В работах [55, 59, 72] оно описывается остовно-поляризуемым псевдопотенциалом [73], который задается поляризацией каждого остова в поле электрона, ионным зарядом и диполями. Для атомов Rg можно учитывать как дипольную поляризуемость, так и квадрупольную. Вклад от последней, безусловно, намного меньше, однако на коротких расстояниях не стоит его считать пренебрежимо малым. Расчет, выполненный для систем Li-Ar, Na-Ar и K-Ar, подтверждает этот факт [59].

Как видно из таблицы 2, для всех представленных систем учет обеих поляризуемостей по сравнению с расчетом, выполненным с пренебрежением квадрупольной поляризуемостью, значительно улучшает согласие параметров основного состояния с экспериментом, а вот длина связи и глубина потенциальной ямы в $B^2\Sigma$ состоянии изменяются незначительно. Также учет квадрупольного момента позволяет очень точно воспроизвести экспериментальное значение энергии диссоциации $A^2\Pi$ -терма (за исключением системы Li@Ar), что ранее сделать не удавалось.

Таким образом, теоретический подход, основанный на остовно-поляризованном псевдо-

Таблица 2. Параметры потенциалов систем Li-Ar, Na-Ar и K-Ar. Равновесное расстояние указано в а.е., а энергия диссоциации, записанная в скобках, приведена в см^{-1} [59].

	$X^2\Sigma$	$B^2\Sigma$	$A^2\Pi$
Li-Ar			
Эксперимент [74]	9,25 (42,15)	11,80 (33,8)	4,73 (957)
Диполь+квадруполь [59]	9,25 (38,9)	11,95 (28,8)	4,92 (898)
Диполь [59]	8,90 (52,2)	11,90 (31,3)	4,90 (1030)
Na-Ar			
Эксперимент [75]	9,46 (41,6)	12,30 (32,3)	5,52 (588)
Диполь+квадруполь [59]	9,42 (40,6)	13,10 (28,0)	5,60 (584)
Диполь [59]	9,10 (51,7)	13,05 (28,9)	5,59 (620)
K-Ar			
Эксперимент [76]	10,21 (40,1)	13,4 (23)	6,31 (427)
Диполь+квадруполь [59]	10,1 (41,6)	13,9 (27,3)	6,42 (427)
Диполь [59]	9,9 (47,5)	13,9 (27,4)	6,40 (441)

потенциале, позволяет достаточно точно охарактеризовать взаимодействие хозяин-гость и описать спектроскопические свойства щелочных атомов, так как рассчитанные сдвиги полос поглощения для сайтов SV и TV дали хорошее согласие с экспериментом для трех изученных в работе [59] систем. В отличие от полуэмпирического, базисно-ограниченного метода ДФВМ, данный подход позволяет точно учитывать деформацию валентной орбитали атома металла, вызванную наличием окружающих атомов инертного газа. В то же время, когда система находится в равновесной геометрии, рассчитанная [59] энергия хорошо воспроизводится суммой парных потенциалов по всем атомам, что эквивалентно расчету с методом ДФВМ [11].

Стоит отдельно отметить, что расчеты комплексов, выполненные с учетом квадрупольной поляризуемости атомов Ar и диполь-дипольного взаимодействия между атомом металла и ближайшими к нему атомами Rg, продемонстрировали, что пренебрежение именно этими взаимодействиями может приводить к неверным значениям в сдвигах спектров поглощения. Степень значимости этих двух факторов зависит от геометрии сайта захвата, она возрастает при увеличении компактности сайта, то есть в ряду $HV \rightarrow SV$. Однако, влияние указанных факторов на сдвиги в матрице Ar не велико. Тем не менее, стоит ожидать, что эффект возрастет в случае встраивания в матрицу более поляризуемого, более тяжелого инертного газа, такого как ксенон.

Подход, представленный в работах [77, 78], также основан на использовании псевдопотенциалов. Его отличие от описанного выше заключается в использовании нелокальных псевдопотенциалов вместо остовно-поляризуемых при описании взаимодействия валентного электрона с атомами Rg. Помимо этого, в работе ищут волновую функцию атома металла, а не одноэлектронную функцию валентного электрона. Авторы считают, что эффект матрицы является лишь небольшим возмущением локализованных электронных термов встроеного атома. Таким образом, спектральные сдвиги полос поглощения можно найти, рассчитав разницу между возбуждениями S и P термов атома металла.

В рамках данного подхода эффективный псевдопотенциал $V(r, r')$ [79], включающий кулоновское притяжение экранированных атомов Rg (ответственное за возмущение уровней атома металла), центрирован на каждом ближайшем к атому металла атоме инертного газа (орбитали Rg атомов полагаются невозмущенными).

$$V(r, r')|\phi_A\rangle = \left(V_N(r) - \sum_j |\phi_{j,N}(r)\rangle\langle\phi_{j,N}(r')|V_N(r')| \right) |\phi_A\rangle, \quad (22)$$

где V_N — потенциал взаимодействия атомов Rg, ϕ_A , $\phi_{j,N}$ — атомные орбитали атомов металла и инертного газа соответственно. И использованные волновые функции были рассчитаны релятивистским методом Хартри-Фока, эффективный потенциал, включающий обменный вклад, был рассчитан исходя из хартри-фовских зарядовых плотностей.

Локализованная на атоме металла функция ψ аппроксимировалась атомными орбиталями ϕ_A , ортогонализированными к матричным функциям ϕ_M , являющимися слабозвозмущенными атомными орбиталями.

$$|\psi\rangle = \frac{|\phi_A\rangle - \sum_M |\phi_M\rangle\langle\phi_M|\phi_A\rangle}{\sqrt{1 - \sum_M |\langle\phi_A|\phi_M\rangle|^2}}. \quad (23)$$

Определить энергию возмущенного терма атома металла E можно, рассчитав интеграл $\langle\psi|H|\psi\rangle$.

$$E = E_A + \frac{\langle\phi_A|\sum_M V_M|\phi_A\rangle - \sum_{M'} \langle\phi_A|\phi_{M'}\rangle\langle\phi_{M'}|\sum_M V_M|\phi_A\rangle}{1 - \sum_{M'} |\langle\phi_A|\phi_{M'}\rangle|^2}. \quad (24)$$

Функция ϕ_M всех атомов Rg, входящих в матрицу, может быть разложена по атомным орбиталям, входящих в нее атомов. Авторы [79] отмечают, что функция ϕ_M представляется как сумма всех атомных орбиталей, центрированных на разных атомах Rg. Полагая, что атомные орбитали атома металла могут перекрываться только с атомными орбиталями ближайших к металлу атомов Rg и интегралы типа $\langle\phi_{j,N}|V_{N'}|\phi_A\rangle$ отличны от нуля только при $N = N'$, формулу (24) можно несколько упростить. Тогда выражение для расчета изменения энергии терма атома металла в результате возмущения матрицей ΔE_A можно записать в следующем виде:

$$\Delta E_A = E - E_A = \frac{\sum_{NN'} \langle\phi_A|V_N|\phi_A\rangle - \sum_j \langle\phi_A|\phi_{j,N}\rangle\langle\phi_{j,N}|V_N|\phi_A\rangle}{1 - \sum_{j,N} |\langle\phi_A|\phi_{j,N}\rangle|^2}. \quad (25)$$

Разность изменений энергий S и P -термов ($\Delta E_S - \Delta E_P$) равна сдвигу полосы поглощения в спектре соответствующей системы Me@Rg. Расчеты сдвигов полос поглощения для атомов Na, K, Cu, Ag и Au в инертных матрицах, проведенные в рамках описанной модели [77, 78], дали неплохое согласие с экспериментальными данными, однако расчеты с остоно-поляризуемыми псевдопотенциалами дают более точные результаты.

Подводя итоги, можно заключить, что использование остоно-поляризуемых псевдопотенциалов и метода ДФВМ (альтернативного теории возмущений первого порядка) для расчета возбужденных состояний матрицы приводит к хорошему соответствию сдвигов центров

полос поглощения с экспериментальными величинами.

1.3.2. Моделирование формы линии спектра поглощения

Спектры, получаемые в эксперименте, никогда не представляют собой просто вертикальные линии, они размыты, а так как цель моделирования — сравнить рассчитанные спектры с экспериментальными, нужно не просто установить центры полос поглощения, но и определить форму линий. Этим вопросом занимаются уже достаточно давно, и на данный момент опубликовано достаточно большое число работ, посвященных данной тематике. Эту задачу решают с помощью двух подходов: молекулярной динамики и метода Монте-Карло. В обоих случаях генерируется большое число разных геометрий изучаемой матричной системы, однако отличаются способы этой генерации и факторы, которые затем нужно учесть при расчете огибающей спектра системы.

Молекулярная динамика. В ранее упомянутой работе [66] форма спектров поглощения кластеров BaAg_n ($n = 113, 125$) моделировалась с помощью метода молекулярной динамики [80]. Меньшее значение n отвечает случаю, когда атом металла располагается внутри кластера, а большее — на его поверхности.

После термостатирования системы геометрия определялась каждые 10 фс, всего динамика длилась несколько наносекунд. Для всех полученных структур рассчитывался вертикальный спектр (метод ДФВМ). Затем строили гистограмму, где по оси x откладывали частоты колебаний, а по оси y — число раз (максимальное значение равняется отношению времени динамики к 10 фс), когда частота вертикального спектра, отвечающего одной из структур, имела соответствующее значение. Такая гистограмма и есть спектр поглощения исследуемой системы.

Динамика кластера BaAg_{113} , где атом Ba встроен в полость, образованную удалением 12 атомов Ag из центра кластера, проводилась при 35 К. Исходя из того, что число ближайших к атому Ba атомов Ag резко упало после первой же наносекунды, авторы полагают, что атом металла вышел на поверхность кластера и до конца моделирования оставался там. Спектр поглощения BaAg_{113} , построенный только с учетом конфигураций, где атом металла расположен внутри кластера, является триплетом с большим уширением (рисунок 20, верхняя панель), что абсолютно не соответствует экспериментальным данным.

Динамика кластера BaAg_{125} , проводимая при 30 К в течение нескольких наносекунд, показала, что если атом бария был изначально расположен на поверхности, то он не встраивается внутрь кластера. Спектр поглощения BaAg_{125} по положению сигналов и форме линий довольно хорошо воспроизводит экспериментальный спектр (рисунок 20, нижняя панель). В обоих случаях в спектрах присутствует по два сигнала, дублет и синглет. Уширения синглетных сигналов в расчете и эксперименте заметно различаются. Авторы предположили, что это может быть связано с неверно подобранной температурой моделирования. Однако, после проведения ряда тестовых расчетов спектров поглощения при других значениях температур было показано, что любое изменение данного показателя ведет к синхронному изменению обоих сигналов. Таким образом, улучшение соответствия одного из сигналов по отношению

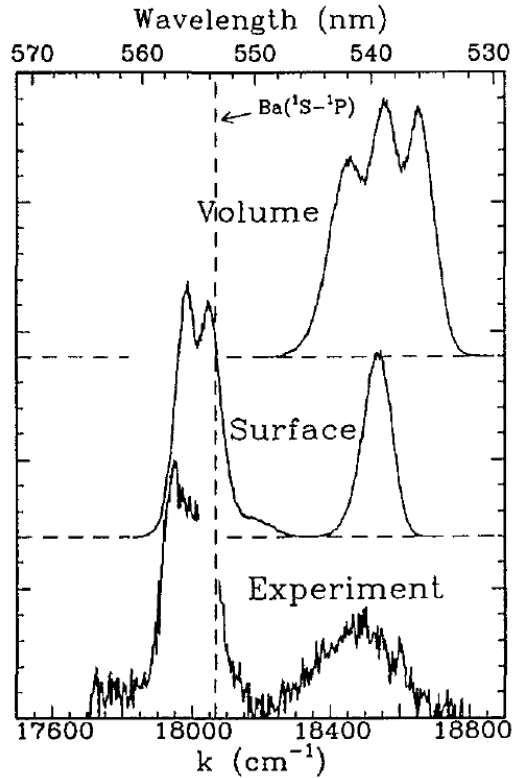


Рисунок 20. Спектры поглощения кластеров BaAr_n . Сверху изображен смоделированный спектр возбуждения кластера BaAr_{113} , атом бария расположен внутри кластера. Средняя панель показывает спектр BaAr_{125} , атом бария находится на поверхности кластера. Внизу представлен экспериментальный спектр поглощения для случая, когда средний размер n кластера BaAr_n составляет 300 [66].

к экспериментальным данным ухудшает соответствие второго сигнала. Авторы полагают, что наличие такой особенности не следует считать признаком неправильной интерпретации эксперимента.

Кроме этого, в этой же работе [66] проведен анализ поведения спектра при возрастании размера кластера. Установлено, что при увеличении n от 300 до 400 происходит небольшой сдвиг центров сигналов, который обуславливается изменением геометрии поверхности при варьировании суммарного числа атомов в системе. Таким образом, как уже говорилось ранее, при использовании кластерного приближения для моделирования матрично-изолированных систем необходимо всегда помнить о существовании ошибки, связанной с наличием поверхности.

В статье [11] для получения формы линий спектров поглощения систем Na@Ar и Na@Kr применялся метод молекулярной динамики, аналогичный использованному в работе [66]. Отличался только подход к выбору температуры. Для проведения расчетов в рамках классического подхода необходимо рассчитать температуру динамики, исходя из температуры эксперимента, что связано с нарушением вероятностного распределения в классическом случае при очень низких температурах. Задание эффективной классической температуры позволит получить более правильное уширение сигналов в спектре. В работе [66] температура выбиралась произвольно, но при этом изучалась температурная зависимость спектра поглощения.

В работе [11] пересчет температуры провели согласно уравнению [81,82]:

$$T_{\text{расч}} = \frac{\hbar\omega}{2k_B \tanh \frac{\hbar\omega}{2k_B T_{\text{эксп}}}}, \quad (26)$$

где $T_{\text{расч}}$ — эффективная температура, при которой проводилось моделирование, $T_{\text{эксп}}$ — температура эксперимента, k_B — константа Больцмана. В результате пересчета при экспериментальном значении 12 К температура для Na@Ar равнялась 45 К, а для Na@Kr — 35 К.

Расчеты проводили с двумя наборами потенциалов димера Na-Ar и метода ДФВМ для возбужденного состояния. Использование точного набора потенциалов, параметризованного по экспериментальным и неэмпирическим данным, привело к тому, что спектры всех трех вакансий имели приблизительно один и тот же небольшой синий сдвиг, что не согласуется с экспериментальными данными (рисунок 21). Поэтому было решено модифицировать парный потенциал В-состояния. В результате такой замены согласие сдвигов полос поглощения с экспериментом значительно улучшилось. При этом форма и уширение рассчитанных полос достаточно хорошо согласуются с экспериментом независимо от выбора парных потенциалов. Исходя из результатов моделирования авторы полагают, что фиолетовая полоса в экспериментальном спектре отвечает вакансии замещения, синяя полоса — тетраэдрической вакансии, а зеленая — октаэдрической.

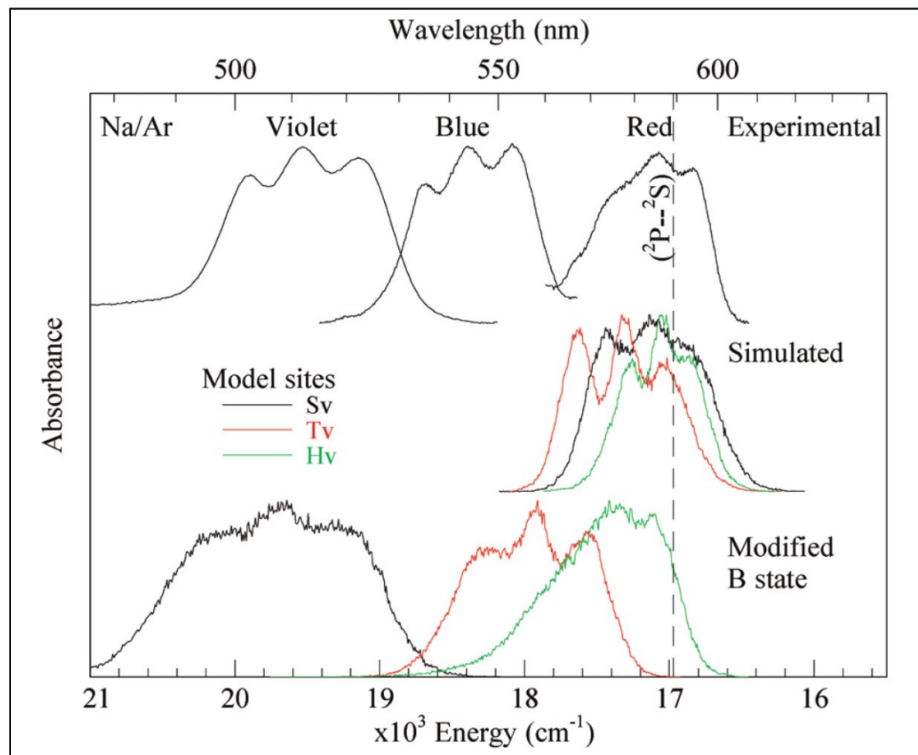


Рисунок 21. Спектры возбуждения системы Na@Ar. Верхняя панель: экспериментальные спектры. Средняя панель: спектры, рассчитанные с использованием точных потенциалов. Нижняя панель: спектры, рассчитанные с использованием модифицированных потенциалов [11]. Все спектры были рассчитаны при 45 К.

Та же научная группа в 2019 году опубликовала работу [24], в которой представлено моде-

лирование спектров поглощения системы Na@Xe без учета и с учетом спин-орбитального взаимодействия. Методика моделирования спектров совпадает с использованной данной группой ранее [11]. Молекулярную динамику проводили при температуре 50 К. Величину спин-орбитального связывания приняли равной -320 cm^{-1} . Данное значение было взято из эксперимента по магнитному круговому дихроизму [25].

Учет спин-орбитального взаимодействия при моделировании спектра вакансии SV повлек за собой уменьшение симметрии триплета, что улучшило согласие расчетного и экспериментального спектров (рисунок 22). На спектрах тетраэдрического сайта спин-орбитальное взаимодействие отразилось менее заметно, слегка изменив форму триплетной полосы.

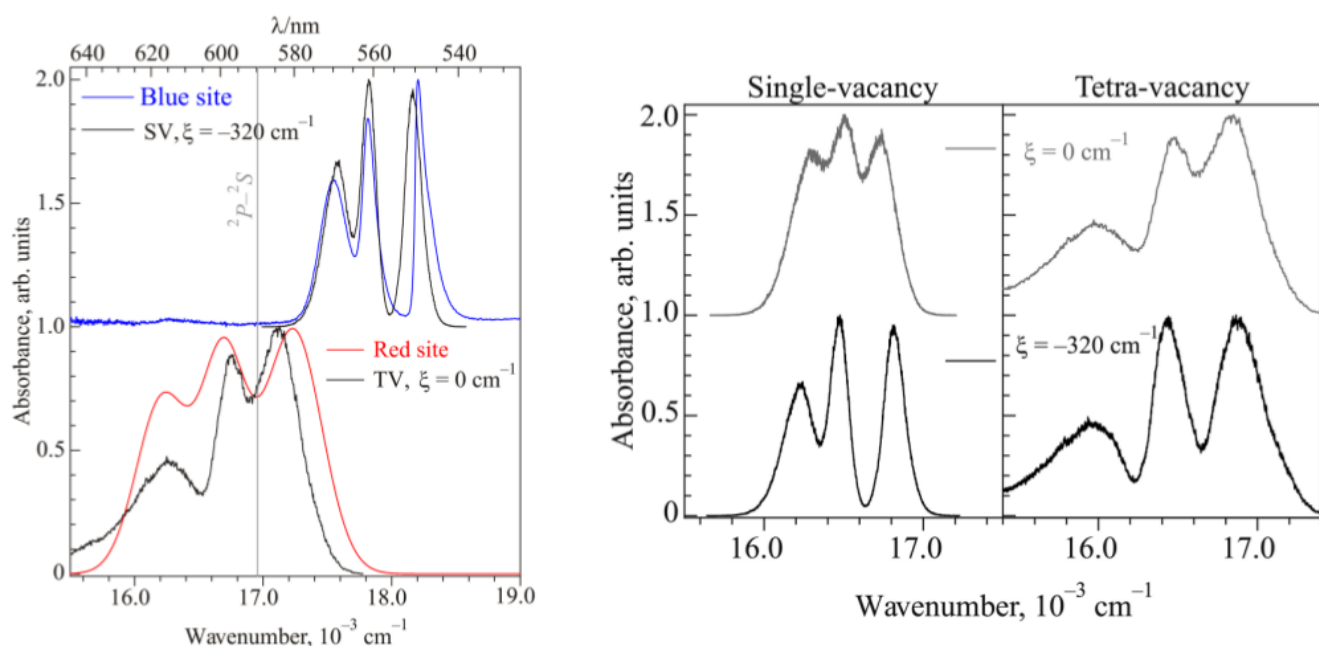


Рисунок 22. Справа показаны рассчитанные спектры поглощения для сайтов SV и TV без учета спин-орбитального связывания $\xi = 0 \text{ cm}^{-1}$ и с его учетом $\xi = -320 \text{ cm}^{-1}$. Слева приведено сравнение экспериментальных (цветные линии) и смоделированных (черные линии) спектров поглощения для синего ($\xi = -320 \text{ cm}^{-1}$) и красного ($\xi = 0 \text{ cm}^{-1}$) сайтов. Молекулярная динамика проводилась при 50 К [24].

Метод Монте-Карло. В рамках данного метода все атомы в системе имеют случайные положения, на которые накладываются некоторые ограничения. Вес каждой конфигурации для канонического ансамбля частиц определяется как $\exp(-E/k_B T)$, где E — энергия системы. Таким образом, подход позволяет находить среднее по ансамблю.

Метод Монте-Карло был использован в работе [59], где с помощью него проводилась выборка колебательных мод q системы. Этот подход был апробирован на системах Li@Ar, Na@Ar и K@Ar. Новые координаты атомов R в моделируемой системе рассчитывались для определенной моды q .

$$R = R^0 + Q^T q, \quad (27)$$

где R^0 — исходные координаты атомов, Q — матрица нормированных собственных мод, вы-

раженная как функция от смещений в декартовых координатах. Расчеты выполнялись при $T = 10$ K.

В качестве модельных сайтов захвата для расчета спектров поглощения были выбраны TV и SV. Авторы получили, что спектры поглощения тетраэдрического сайта и вакансии замещения сдвинуты в синюю область и перекрываются между собой (рисунок 23). Предполагается, что сайт TV отвечает синей полосе в экспериментальном спектре поглощения, а сайт SV соответствует фиолетовой (рисунок 7).

Однако остался открытым вопрос, какой сайт соответствует красной полосе. Спектр предложенной в работе вакансии, образованной удалением семи атомов инертного газа, с геометрией D_{3d} (две тетраэдрические вакансии с одним общим атомом), также не соответствовал красному сигналу в эксперименте, поэтому авторы работы [59] построили спектры поглощения некоторых граничных сайтов захвата. Эти вакансии характеризовались большим объемом по сравнению с сайтами, расположенными внутри кристалла, что делало встраивание атомов металла в них более выгодным. Расчеты были проведены для трех разных граничных сайтов типа S3 (в двух случаях удалено по 10 атомов Rg, а в последнем случае — 11 атомов). Полосы поглощения для двух сайтов типа S3 располагались близко к Р-линии атома натрия (рисунок 23), в результате чего авторы пришли к заключению, что красный сигнал в экспериментальном спектре в работе [11] (рисунок 7) отвечает комбинации двух сайтов S3 типа.

В работе [83] экспериментально и теоретически изучались кластеры KAg_n . Структуры, по вертикальным энергиям которых строился спектр поглощения, генерировали методом Монте-Карло. Температура расчета составляла 34 K [84]. В данной работе были использованы два варианта метода Монте-Карло, в одном случае путем выбора геометрий по колебательным модам была учтена энергия нулевых колебаний [59], а во втором ею пренебрегли. Смоделированный спектр для кластера наибольшего размера $n = 731$ дал наилучшее согласие с экспериментом, однако формы полос заметно различались, что в очередной раз подтвердило сложность моделирования поверхностных эффектов.

Для получения формы спектральной линии системы $Na@Ag$ в работе [53] также был использован метод Монте-Карло, базирующийся на алгоритме Метрополиса [58, 85]. Моделирование начиналось с выбора начальной конфигурации для атомов металла. Исходными структурами стали сайт внедрения с симметрией O_h и сайты, полученные удалением 1 – 6 и 13 атомов инертного газа. В результате было установлено, что атому натрия выгоднее находиться на поверхности кристалла, однако он все-таки может встроиться внутрь, но исключительно в сайт замещения.

Исходя из эргоидной гипотезы метод Монте-Карло и молекулярная динамика эквивалентны, и с теоретической точки зрения можно пользоваться любым из них. С практической же точки зрения результаты определяются нерепрезентативностью выборки геометрий. При расчете спектров методом молекулярной динамики сходимость достигается быстрее, так как выше эффективность поиска конфигураций, лежащих вблизи равновесной геометрии. В рамках же метода Монте-Карло выполняются расчеты достаточно большого числа структур, не вно-

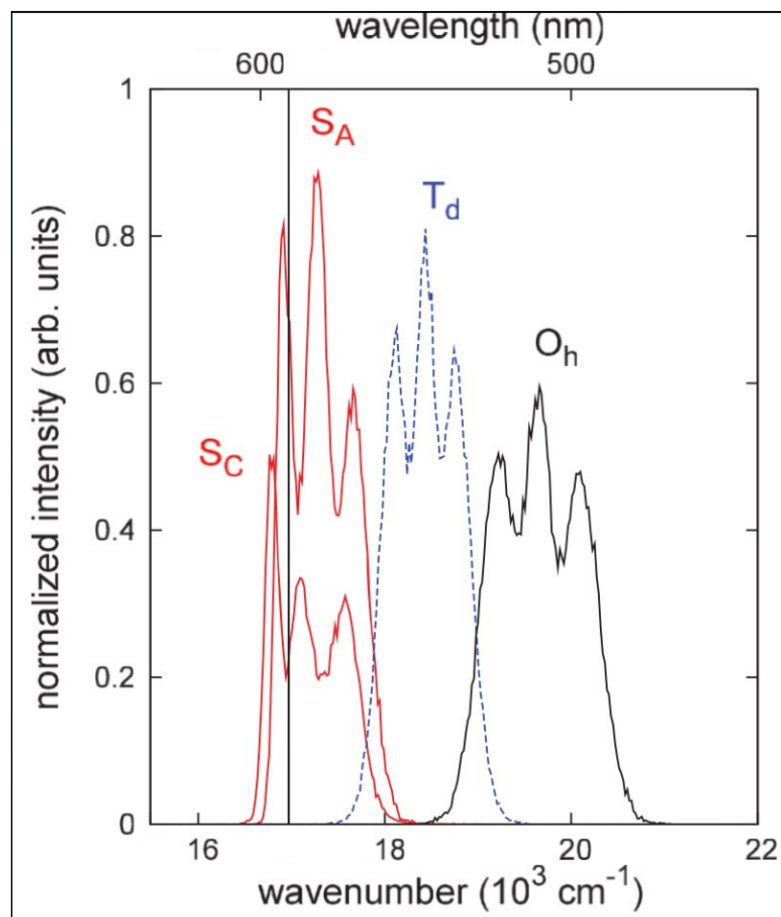


Рисунок 23. Рассчитанный спектр поглощения системы Na@Ar [59]. S_A и S_C — сайты захвата на границе двух микрокристаллитов, T_d — тетраэдрическая вакансия, O_h — сайт замещения.

сящих вклад в спектр. В диссертационной работе использовался молекулярно-динамический подход.

1.3.3. Влияние эффекта Яна-Теллера на форму линий

Полосы поглощения, отвечающие электронному переходу $S \rightarrow P$ в матрично-изолированном атоме, таком как натрий, часто имеют триплетную структуру. Ее происхождение вызывало интерес, и для ее обоснования выдвигались разные гипотезы. В качестве возможных причин рассматривались эффекты кристаллического поля низкой симметрии [5], а также динамический эффект Яна-Теллера (вибронное взаимодействие) в возбужденном Р-терме примесного центра: либо с учётом его спин-орбитального расщепления [25, 86, 87], либо в пренебрежении им [16, 88]. Изучение спектров магнитного кругового дихроизма систем $Li@Xe$ и $Na@Xe$ [25] позволило сделать уверенный вывод о том, что триплетная структура полос поглощения этих атомов в матрице является следствием проявления динамического эффекта Яна-Теллера.

Описанные в предыдущем разделе методы классического моделирования спектра в принципе успешно воспроизводят этот эффект. Однако для установления взаимосвязи локального окружения примесного центра в матрице с положением и структурой полосы его поглощения интересно использовать специальные методы теоретического анализа, которые можно условно разделить на «квантовые» и «полуклассические».

Методы первого типа основаны на прямом расчёте вибронных уровней энергии и волновых функций встроеного атома металла с учетом колебаний его ближайшего окружения и последующим вычислением профиля спектральной полосы, например, в приближении Кондона [88–90]. Подобные расчёты, особенно при наличии большого числа колебаний, взаимодействующих с изучаемым переходом атома металла, являются весьма сложными и, как правило, выполняются лишь для простых модельных систем.

Методы второго типа основаны на полуклассическом принципе Франка-Кондона [91] и на описании колебаний атомов, например, в рамках тех же методов молекулярной динамики с последующим расчётом вертикальных переходов вдоль исследуемой траектории [11, 53, 92, 93], что является более простой вычислительной задачей, чем прямой квантовый расчёт той же системы.

Как известно, на вид энергетических уровней возбужденного состояния любого атома, в данном примере атома Na, влияет его окружение. Снижение симметрии может приводить к расщеплению вырожденного Р-терма, которое в свою очередь может проявляться в структуре полос спектра поглощения. Наибольшее искажение вносят атомы окружения, расположенные максимально близко к атому металла, т.е. атомы, образующие первый координационный полиэдр. Более удаленные атомы также вносят вклад в структуру уровней атома натрия, но значительно меньший, причем при удалении от атома металла этот вклад быстро исчезает.

В связи с этим для проведения расчета спектров поглощения в первом приближении достаточно рассмотреть подвижную систему, состоящую из атома металла, лежащего в центре вакансии и атомов окружения (в данном случае атомов инертного газа), отвечающих полиэдру соответствующего сайта захвата. Кроме этого, система включает в себя неподвижные атомы инертного газа, имитирующие дальний порядок кристалла.

Как следует из общего теоретико-группового анализа [94], трехкратно вырожденный элек-

тронный Р-терм свободного атома в кубическом окружении O_h соответствует неприводимому представлению T_{1u} и может связываться в первом порядке только с «активными» колебаниями, типы симметрии которых получаются при разложении симметризованного квадрата этого представления:

$$[T_{1u}^2] = T_{2g} + E_g + A_{1g}. \quad (28)$$

Если вырожденный терм T_{1u} преимущественно связан с колебаниями симметрии E_g , то возникает так называемая $T \otimes e$ задача, а если наблюдается преимущественная связь с колебаниями симметрии T_{2g} , то появляется $T \otimes t_2$ задача. Обе они являются лишь удобными предельными случаями, редко встречающимися на практике в чистом виде [94].

Тем не менее, $T \otimes t_2$ задача представляет особый интерес в связи со спектроскопическими проявлениями эффекта Яна-Теллера, поскольку именно для полос, отвечающих переходам типа $A \rightarrow T \otimes t_2$, свойственно присутствие триплетной структуры. Это отличает их от полос переходов типа $A \rightarrow T \otimes e$, которые имеют синглетную форму, хотя адиабатические потенциалы в $T \otimes e$ задаче расщеплены на три компоненты [94].

Установить, какое из колебаний вносит больший, а какое меньший вклад в форму линии, можно по фактору Хуанга-Рис S , определяемому по формуле:

$$S = \frac{\Delta E}{\omega}, \quad (29)$$

где ΔE — это разность энергий системы в возбужденном состоянии в конфигурации, отвечающей минимуму на этой поверхности и конфигурации с нулевыми смещениями вдоль мод нормальной координаты (рисунок 24), ω — частота нормального колебания.

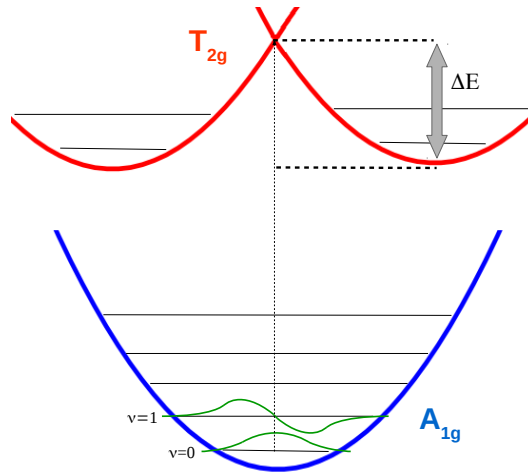


Рисунок 24. Схематическое изображение расщепления Р-терма в случае, если основное состояние атома имеет симметрию A_{1g} , а возбужденное — T_{2g} .

Таким образом, если колебание не снимает вырождения Р-терма атома, то для него ΔE равно нулю, и соответственно фактор Хуанга-Рис тоже будет нулевым. Если расщепление произошло, значение фактора S может быть либо меньше, либо больше единицы. В первом

случае в полученную в результате эффекта Яна-Теллера потенциальную яму может не поместиться ни один колебательный уровень, что говорит о неустойчивости соответствующей конфигурации. Получается, что чем выше значение S , тем больше стабильность системы в конформации с данным S .

На спектральную полосу поглощения оказывают влияние те нормальные колебания, у которых фактор Хуанга-Рис превышает единицу. Чем выше его величина, тем более весомый вклад вносит соответствующее колебание в форму полосы. Как показано в данной работе ниже, эти симметричные соображения помогают интерпретировать результаты классического моделирования систем большой размерности.

2. Модели и методы

2.1. Моделирование системы матричной изоляции

Как было отмечено в литературном обзоре, предложенные ранее подходы к моделированию матрично-изолированных системы имеют ряд недостатков. В случае кластерного подхода к их числу можно отнести поверхностные эффекты, возможность выхода атома металла на поверхность, наличие большого числа сайтов захвата и отсутствие возможности оценки относительной устойчивости разных вакансий. Недостатком модели осаждения, использующей периодическое приближение, является кинетический контроль на временах, не сопоставимых с временами реального эксперимента, поэтому необходимо предложить другой метод поиска устойчивых сайтов в системах Me@Rg.

Проанализируем, что происходит при встраивании атома металла в идеальный кристалл инертного газа. Сайт захвата можно рассматривать как дефект кристаллической структуры, который вызывает смещения атомов инертного газа от их положений в идеальном кристалле. Это возмущение является локальным и по мере удаления от атома металла расположение атомов инертного газа все больше начинает соответствовать равновесному.

Отправной точкой разработанной матричной модели является фрагмент бесконечной идеальной гранецентрированной кубической решетки инертного газа, заключенный в сферу некоторого радиуса r_A с произвольно выбранным центром и состоящий из N атомов Rg. Сфера меньшего радиуса r_B расположена внутри большей сферы и ограничивает некоторое количество атомов решетки N_B . Внешние атомы $N_A = N - N_B$, расположенные между двумя сферами, при расчетах всегда остаются фиксированными, то есть сохраняют свое изначальное положение, в то время как все манипуляции, такие как встраивание атома-гостя, удаление атомов Rg и оптимизация геометрии, выполняются исключительно во внутренней подсистеме, ограниченной сферой с меньшим радиусом r_B . Эту конструкцию можно рассматривать как кластерную модель из N_B атомов с устраненной за счет внешнего окружения поверхностью.

Основная идея описанного способа моделирования заключается в том, что внешние замороженные атомы поддерживают потенциальное поле, соответствующее дальнему кристаллическому порядку, тогда как внутренним атомам разрешено адаптироваться к локальному возмущению вблизи центра сферы, вызванному внедрением гостя. Баланс между двумя вкладками является вопросом сходимости результатов при увеличении радиусов r_B и r_A . Исходную систему удобно обозначить как $((N_B)_B N_A)_A$, где в скобках указано содержание внутренней и внешней подсистем. Предполагается, что размещение гостя X во внутренней подсистеме $(N_B)_B$ может потребовать удаления некоторых n атомов Rg для создания вакансии. Рассматриваемая система с удаленными n атомами Rg и встроенной на их место частицей X может быть записана как $((X, N_{B-n})_B N_A)_A$. В рамках приближения парных взаимодействий потенциальная энергия U такой системы будет иметь вид:

$$U = U_X + U_{XB} + U_{XA} + U_{BB} + U_{BA} + U_{AA}, \quad (30)$$

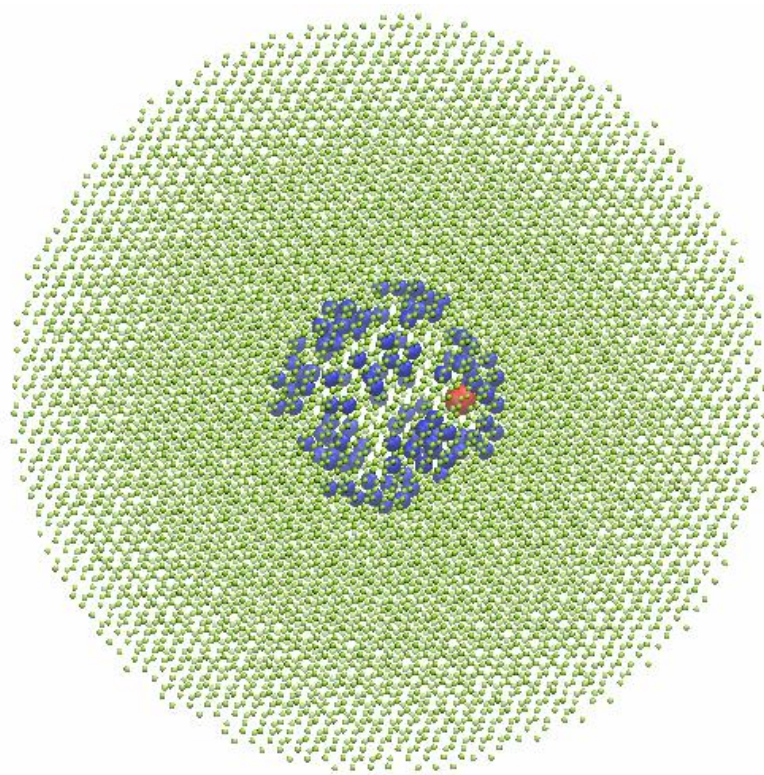


Рисунок 25. Схема матричной модели: *зеленым* обозначены неподвижные атомы инертного газа, *синим* — подвижные атомы инертного газа, *красным* — атом металла.

где первый член представляет внутреннюю потенциальную энергию гостя, второе и третье слагаемые — потенциальную энергию взаимодействия гостя с атомами Rg, принадлежащими к внутренней и внешней подсистемам соответственно, тогда как оставшиеся три члена описывают взаимодействия Rg-Rg внутри или между соответствующими подсистемами. В случае атомной матрицы U_{AA} можно считать нулевым. Каждый член зависит от координат соответствующих атомов. Минимизация U по отношению к координатам атомов, составляющих X , и координатам всех подвижных атомов Rg позволяет получить структуру с минимальной энергией $U_{min}(n)$.

Для сравнения структур с разными n было выбрано общее начало отсчета энергетической шкалы, отвечающее гипотетической ситуации, когда атомы идеального кристалла Rg не взаимодействуют с молекулой X . Системы $((X, N_B - n)_B N_A)_A$ связаны с заданным пределом виртуальным процессом перемещения n атомов Rg из сферы r_A . Такой процесс требует затрат энергии $nE_{ат}$, где $E_{ат}$ — энергией атомизации кристалла в расчете на один атом инертного газа. Эта величина является одним из основных параметров идеального кристалла. Значит, чтобы рассчитать $E_{min}(n)$, нужно скорректировать потенциальную энергию системы на энергию удаления из нее соответствующего числа атомов Rg:

$$E_{min}(n) = U_{min}(n) - nE_{ат}. \quad (31)$$

Потенциальную энергию, заданную уравнением (31), можно считать приближенно равной изменению свободной энергии при встраивании X в кристалл бесконечного размера.

Близость этих двух величин в матричных системах вытекает из того, что практически для всех кристаллических систем при низких температурах основным источником изменения энтропии является переход X из свободной молекулы во встроенную, однако данный процесс слабо зависит от числа удаленных атомов Rg. Изъятие атомов требует работы против постоянного давления, но этот вклад также незначителен.

Главное преимущество введения величины $E_{min}(n)$ состоит в том, что ее можно использовать для оценки стабильности структуры относительно возможности ее перехода в другие геометрии в рамках концепции выпуклой оболочки для фазовых диаграмм переменного состава [95]. Таким образом, для того, чтобы структура с k удаленными атомами Rg считалась стабильной, ее энергия $E_{min}(k)$ должна лежать ниже любой линии, соединяющей две любые другие точки $E_{min}(i)$ для $i \neq k$ на графике (E_{min}, n) . В качестве простейшего примера можно предположить, что наиболее вероятным процессом изменения геометрии является диспропорционирование, сохраняющее n :

$$2((X, N_B - n)_B N_A)_A = ((X, N_B - n - 1)_B N_A)_B N_A + ((X, N_B - n + 1)_B N_A)_B N_A. \quad (32)$$

Тогда критерий устойчивости можно записать в более простой форме:

$$E_{min}(n) < (E_{min}(n - 1) + E_{min}(n + 1))/2, \quad (33)$$

то есть, чтобы сайт считался устойчивым, его $E_{min}(n)$ на графике должна лежать ниже линии, соединяющей $E_{min}(n - 1)$ и $E_{min}(n + 1)$. Отметим, что такое условие близко к введенному Фростом для степени окисления элемента, число электронов которого играет роль дискретной переменной «состава» [96]. Глобальный минимум на графике $E_{min}(n)$ отвечает наиболее термодинамически устойчивой структуре, а остальные сайты, энергия которых также удовлетворяет критерию (33), также являются устойчивыми, но их реализация менее вероятна.

Практическое применение модели требует выбора подходящего потенциального поля, представленного суммой парных атом-атомных потенциалов (уравнение (30)). С его помощью необходимо смоделировать идеальный кристалл инертного газа, чтобы определить геометрический параметр решетки инертного газа a и энергию атомизации $E_{ат}$. Далее нужно найти структуры с минимальной энергией для каждого конкретного $n = 0, 1, \dots$, проверив сходимость результатов по параметрам модели r_B и r_A . В итоге получается график зависимости E_{min} от числа удаленных атомов n .

Основным преимуществом модели являются ее четкие термодинамические основания, позволяющие оценивать стабильность сайтов захвата в кристаллах инертных газов. Энергия E_{min} , показывающая относительную устойчивость той или иной структуры (уравнение (31)), дает возможность сравнивать энергии различных вакансий внутри матрицы и определять их относительные заселенности.

Сохранение симметрии кристалла, осуществляемое за счет наличия неподвижных атомов Rg, является еще одним преимуществом модели. Каждый сайт захвата характеризуется определенной группой симметрии, связанной с локальной группой симметрии элементарной

ячейки в решетке инертного газа. Это позволяет анализировать расщепление вырожденных электронных или колебательных состояний встроеной частицы и соответственно предсказывать наблюдаемый спектр. Следует подчеркнуть, что предложенная модель ориентирована на описание сайтов захвата атомов в объеме идеального кристалла. Ее обобщения на описание точечных дефектов здесь не рассматриваются. В рамках представленной модели был исследован ряд систем: Na@Ar, Yb@Rg, Eu@Rg, Ba@Rg, Mn@Rg и Mn₂@Rg (Rg = Ar, Kr, Xe).

2.1.1. Описание кристалла инертного газа

Описание ГЦК-кристаллов инертных газов в рамках нашей модели позволяет получить основные параметры, необходимые для дальнейших расчетов. В частности, нас интересуют две фундаментальные величины: параметр решетки a и энергия атомизации кристалла $E_{\text{ат}}$. Результаты минимизации энергии кристаллов Rg по параметру a в сравнении с экспериментальными данными приведены в таблице 3 (используемые для расчета парные потенциалы Азиза для Rg-Rg будут описаны ниже). Рассчитанные нами значения занижают параметры решетки в среднем на 2% и переоценивают энергии атомизации на 22, 17 и 15% для кристаллов Ar, Kr и Xe соответственно.

Таблица 3. Параметр решетки a (Å) и энергия атомизации $E_{\text{ат}}$ (см⁻¹) для идеальных кристаллов Rg. (2) — учтены только парные взаимодействия, (2+3+4) — учтены двух-, трех- и четырехчастичные взаимодействия. Данные CCSD(T) расчетов взяты из работы [97].

	Ar		Kr		Xe	
	a	$E_{\text{ат}}$	a	$E_{\text{ат}}$	a	$E_{\text{ат}}$
Эксперимент	5,311	646	5,670	936	6,132	1328
Данная работа (2)	5,200	787	5,553	1096	6,049	1,524
CCSD(T) (2)	5,213	760	5,556	1062	6,054	1492
Данная работа + ZPE (2)	5,263	713	5,579	1039	6,078	1474
CCSD(T) + ZPE (2)	5,273	697	5,591	1015	6,078	1448
CCSD(T) (2+3+4)	5,251	709	5,573	983	6,089	1371
CCSD(T) (2+3+4) + ZPE	5,311	646	5,633	936	6,111	1328

Достаточно детальные неэмпирические исследования, описанные в работах [98,99], в особенности в работе [97], где использовался метод CCSD(T), указывают на два главных источника неточностей при расчетах. Во-первых, чтобы уменьшить ошибку нельзя пренебрегать поправкой на энергию нулевых колебаний (zero-point energy, ZPE). Ее учет, согласно статье [97], улучшает значение a на 0,3–1% в ряду Xe → Ar, а $E_{\text{ат}}$ изменяется от 10% (Ar) до 3% (Xe). Коррекция на ZPE в рамках теории Эйнштейна, аналогичная работе [97], дает близкие величины параметров кристаллов Rg (таблица 3). Вторая причина возникновения неточностей — это многочастичные взаимодействия. В работе [97] было показано, что включение в расчет трех- и четырехчастичных взаимодействий ликвидирует практически всю разницу между рассчитанными с учетом ZPE и экспериментальными значениями a и $E_{\text{ат}}$. Такой результат позволяет нам утверждать, что парная модель, использующая потенциалы Азиза, дает весьма разумное согласие с неэмпирическими результатами. Ошибка, вызванная пренебрежением многочастичными взаимодействиями, не превышает 1% для геометрических параметров и 8% для энергий, при этом значение параметра решетки немного занижено, а энергия, наоборот, завышена.

2.1.2. Поиск стабильных сайтов захвата атомов металлов в матрицах Rg

Особое внимание следует уделить обеспечению репрезентативной выборки конфигураций по начальным условиям. Для этого рассматривалось несколько способов. В одном из них начальные условия генерировались в рамках «генеалогического» подхода. В родительские образцы входили геометрии с атомом металла, занимающим тетраэдрическую и октаэдрическую пустоты элементарной ГЦК-ячейки, а также с атомом-гостем, встроенным на место атома Rg в ячейке. Кроме этого, в качестве стартовых геометрий использовали структуры, полученные из указанных выше удалением одного или нескольких их координационных полиэдров, состоящих из атомов Rg. После минимизации энергии родительской структуры начиналось поочередное удаление атомов Rg, расположенных наиболее близко к атому металла. После каждого последующего удаления одного атома Rg снова выполнялась процедура оптимизации геометрии, при этом перед началом процесса положения всех подвижных атомов либо сохранялись, либо смещались на некоторые случайные величины, не превышающие 0,05 Å.

Помимо описанного подхода использовалась его модифицированная версия, в рамках которой стартовали не только с вакансий замещения и внедрения, но и с большого числа других структур, получаемых перебором различных вариантов удаления заданного числа атомов Rg. Каждый удаленный атом Rg как минимум для одного также удаленного атома должен был быть соседним, при этом получались как высокосимметричные сайты, так и вакансии с более низкой точечной группой симметрии.

Еще одной методикой построения выборки являлся метод Монте-Карло, который заключался в том, что атом металла помещался в центр сферы радиуса r_A , а затем одновременно удалялись n атомов Rg, причем, как и в предыдущем случае, каждый из удаленных атомов являлся ближайшим хотя бы для одного другого удаленного атома Rg.

Среди всех полученных структур $((X, N_B - n)_B N_A)_A$ выбиралась структура с наименьшей потенциальной энергией, при этом проводилась проверка, что данная структура встречается, по меньшей мере, в двух независимых выборках. В среднем для сходимости результатов при каждом n хватало по 50 выборок.

2.1.3. Поиск стабильных сайтов захвата димеров металлов в матрицах Rg

В диссертационной работе помимо атомных матрично-изолированных систем исследовался димер марганца Mn_2 . Поверхность потенциальной энергии двухатомной системы в матрице можно представить с помощью обобщенного уравнения 30:

$$U = U_{XY} + U_{XB} + U_{YB} + U_{XA} + U_{YA} + U_{BB} + U_{BA} + U_{AA}, \quad (34)$$

где X и Y — атомы, составляющие молекулы. Выбор параметров моделирования аналогичен атомарному случаю. Отметим, что это уравнение описывает димер Mn в определенном спиновом состоянии S , которое определяет выбор потенциала $U_{XY} = U_{Mn-Mn}$.

Поиск структур минимальной энергии в системах $\text{Mn}_2@\text{Rg}$ проводился на потенциалах основного состояния димера марганца с $S = 0$. Генеалогический отбор структур выполнялся таким же образом, как было описано для случая встраивания атомов, с той лишь разницей, что для каждой атомной родительской конфигурации в равновесном состоянии димер был ориентирован по трем направлениям ГЦК-ячейки (001), (011) и (111), при этом его положение регулировалось таким образом, чтобы сохранялась симметрия. Поиск устойчивых вакансий, стартующий с полученных исходных структур, шел аналогично атомарному случаю (поочередно удалялись атомы Rg, добавлялись или отсутствовали небольшие смещения на подвижных атомах).

Кроме того, для каждой $((\text{Mn}_2, N_B - n)_B N_A)_A$ системы было сгенерировано по пять выборок по методу Монте-Карло. В трех из них использовали атомарный подход: один за другим удалялись n Rg атомов, наиболее близко расположенных к димеру, все оставшиеся атомы случайно смещались, не более чем на 0,005, 0,05 и 0,5 Å соответственно. В двух других выборках было одновременно удалено по n атомов инертного газа со случайными смещениями 0,05 — 0,5 Å. В результате число исходных структур в каждом образце увеличилось с 5 до 10, а затем и до 20. На последнем этапе новые структуры, обладающие минимальной энергией при некотором n обнаружены не были.

2.2. Парные потенциалы

Используемые для расчетов парные потенциалы были получены либо в нашей научной группе, либо взяты из литературы.

2.2.1. Потенциалы Rg-Rg

На рисунке 26 представлены потенциалы взаимодействия димеров инертного газа, взятые из работ Азиза и соавторов Ar [100, 101], Kr [102], Xe [103]. Потенциалы строились, опираясь на экспериментальные данные по рассеянию атомов. Для газовой фазы эти потенциалы считаются достаточно точными, что подтверждается неэмпирическими расчетами [101, 104, 105]. Видно, что при переходе от Ar к Xe величины равновесного расстояния R_e и энергии диссоциации D_e возрастают (таблица 4).

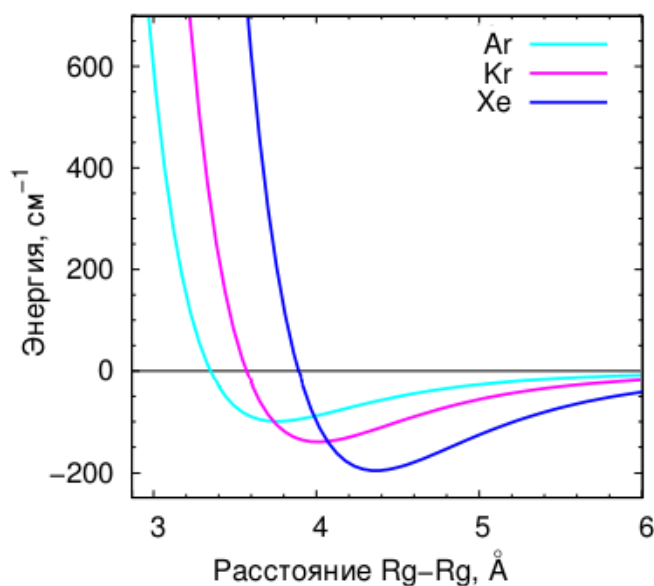


Рисунок 26. Потенциалы взаимодействия Rg-Rg [100–103].

Точность, достигаемая в описании кристаллических инертных газов при использовании этих потенциалов, охарактеризована выше.

Таблица 4. Параметры потенциалов Rg-Rg.

Rg-Rg	σ , Å	R_e , Å	D_e , см ⁻¹
Ar-Ar [100]	3,35	3,76	100
Kr-Kr [102]	3,57	4,01	140
Xe-Xe [103]	3,89	4,37	197

2.2.2. Потенциалы Me-Rg

1) Основное и возбужденное состояния Na-Ar

Для данной системы потенциалы как основного, так и возбужденных состояний в большом количестве представлены в литературе. Например, их восстанавливали по экспериментальным данным лазерной спектроскопии высокого разрешения [68, 75, 106–108] и из экспериментов по рассеянию [109, 110], что привело к хорошо согласующимся между собой результатам для основного состояния. В работе [111] выполнено определение вида потенциалов основного и низших возбужденных состояний исходя из зависимости вида спектра поглощения от давления аргона.

Большая группа работ посвящена теоретическому расчету потенциалов Na-Ar. Одним из наиболее распространенных подходов является расчет методом псевдопотенциалов для атома аргона и остова атома Na ($1s^2 2s^2 2p^6$), один электрон (от атома натрия) считается валентным [68–71]. Таким образом, задача редуцируется до одноэлектронной. Как уже было сказано ранее в разделе 2.1, данные работы легли в основу метода для расчета энергии системы Na@Ar в возбужденном состоянии, альтернативного методу ДФВМ. Кроме этого потенциалы рассчитывались методом конфигурационного взаимодействия KB1 и KB(1+2) [112], где также использовались псевдопотенциалы для Na^+ и остова аргона ($1s, 2s, 2p, 3s$), то есть в системе было 7 валентных электронов (один от атома натрия и 6 электронов с 3p оболочки атома аргона).

В результате анализа имеющейся по потенциалам Na-Ar литературы, было установлено, что большинство потенциалов основного состояния очень близки между собой (некоторые различия присутствуют только в области отталкивательной стенки) и являются достаточно точными. Потенциалы состояния $A^2\Pi$ также достаточно надежны, а вот высокоточный расчет для возбужденного Σ -терма на настоящий момент отсутствует. Данная проблема наглядно проявилась в работе [11], где было выполнено моделирование спектров поглощения системы Na@Ar. Использование газофазного потенциала $B^2\Sigma$ привело к неверным сдвигам полос поглощения, поэтому пришлось модифицировать данный потенциал в области отталкивательной стенки (рисунок 27), что позволило улучшить согласие экспериментальных и расчетных сдвигов полос поглощения Na@Ar.

В связи с тем, что нашей целью было апробировать разработанную методику поиска сайтов захвата, мы использовали набор потенциалов из статьи [11], где для описания основного $X^2\Sigma^+$ и $A^2\Pi$ состояний были взяты потенциалы из экспериментальной работы [75], а для терма $B^2\Sigma$ — неэмпирический газофазный потенциал, параметры которого приведены в работе [11]. По рисунку 27 видно, что глубина ямы в случае $B^2\Pi$ терма значительно превосходит глубину минимума основного состояния $X^2\Sigma^+$, что свидетельствует о более сильном связывании атомов металла и инертного газа в возбужденном состоянии.

Неэмпирические расчеты представленных ниже парных потенциалов были проведены в нашей научной группе.

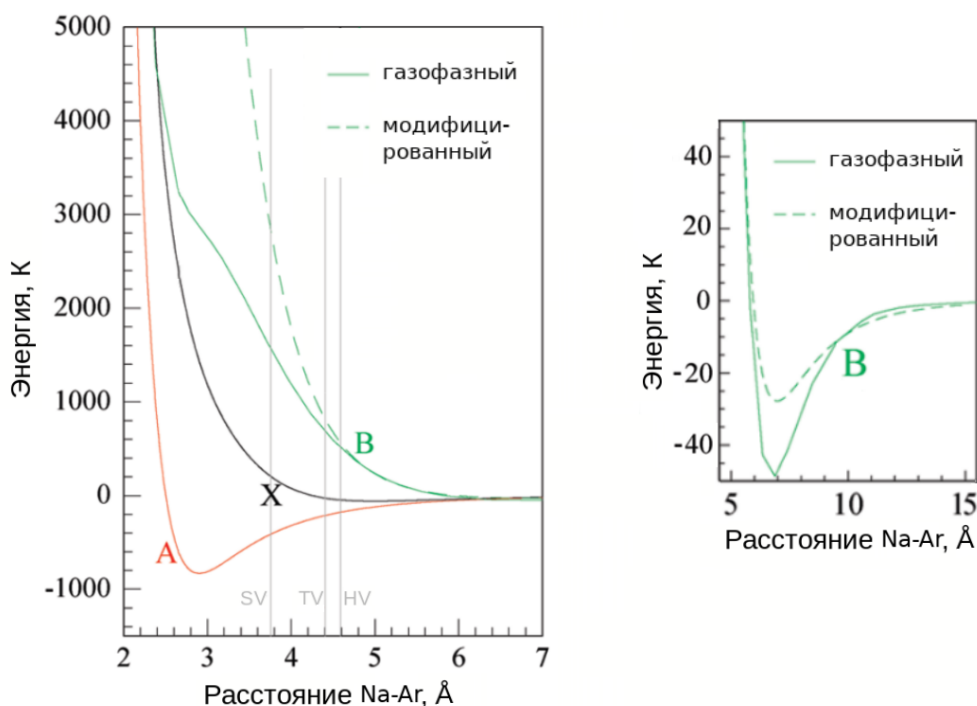


Рисунок 27. Потенциалы взаимодействия Na-Ar [11]. Для В-терма приведены две кривые: модифицированный и газофазный потенциалы. Серые вертикальные линии показывают расстояния от атома металла до первого координационного полиэдра в разных сайтах захвата (SV, TV и HV). Для удобства восприятия термы основного и возбужденного состояний сведены к общему диссоционному пределу. Энергия возбуждения $\text{Na}(^2\text{P})$ составляет 16956 см^{-1} [113].

2) Yb-Rg (Rg = Ar, Kr, Xe)

Потенциалы систем Yb-Rg опубликованы в работах [114, 115].

Основное состояние комплексов Yb-Rg. При расчете терма основного состояния атом Yb описывался эффективным остовым потенциалом ECP28MDF [116] (орбитали $4s^2 4p^6 4d^{10}$ входили в остов при расчете Yb-Kr и Yb-Xe, $4s^2 4p^6$ — при расчете Yb-Ar), использовался базисный набор [12s11p9d8f4g], предварительно расширенный путем добавления набора диффузных функций spdfg с маленькими показателями экспонент. Для атомов Rg был выбран расширенный корреляционно-согласованный базисный набор aug-cc-pVQZ [117, 118], использовались остовные потенциалы ECP10MDF и ECP28MDF для Kr и Xe соответственно [118]. При проведении расчета орбитали Ar($1s^2$), Kr ($3s^2 3p^6$) и Xe ($4s^2 4p^6$) оставались дважды занятыми. Для насыщения дисперсионного взаимодействия в середину межъядерного расстояния Yb-Rg был добавлен набор связевых функций $3s 3p 2d 2f 1g$ [119]. Расчет выполнялся методом связанных кластеров с учетом одно- и двухкратных возбуждений с неитерационной поправкой на трехкратные возбуждения CCSD(T), учитывалась суперпозиционная ошибка базисного набора.

Потенциалы комплексов Yb-Rg представлены на рисунке 28. Зависимость энергии диссоциации от инертного газа такая же, как и в случае потенциалов Rg-Rg: увеличение размера атома инертного газа приводит к увеличению D_e комплекса Yb-Rg. Сравнение энергии диссоциации Yb-Rg с энергией диссоциации соответствующего димера Rg-Rg показало, что в первом случае энергия несколько меньше. Равновесные расстояния во всех комплексах Yb-Rg

имеют приблизительно равные величины, однако прослеживается интересная особенность: R_e немного уменьшается при переходе от Ar к Kr и вновь возрастает в системе Yb-Xe. Причина такого поведения состоит в конкуренции энергии взаимодействия и ван-дер-ваальсова размера атома Rg. Отметим, что равновесное расстояние во всех комплексах Yb-Rg больше, чем в соответствующем Rg-Rg, при этом разница в этих расстояниях увеличивается от Xe к Ar.

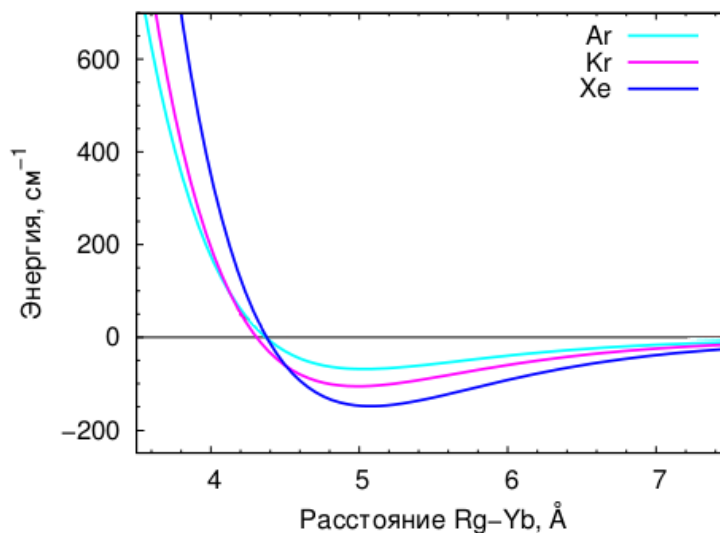


Рисунок 28. Неэмпирические потенциалы основного состояния комплексов Yb-Rg.

Возбужденное состояние комплексов Yb-Rg. Потенциалы возбужденной системы Yb(¹P)-Rg были рассчитаны методом уравнений движения на базе связанных кластеров (EOM-CCSD). Для описания атома Yb использовался эффективный остоновый потенциал ECP28MWB [120] в сочетании с сегментированным базисным набором [121], дополненным набором диффузных функций s2pdiff [122]. Орбитали Yb(4f¹⁴) при расчете считали занятыми. Атомы Rg описывались так же как и при расчете основного состояния. По сравнению с основным состоянием увеличилось число двукратно занятых орбиталей у атомов Yb(4f¹⁴) и Ar(2s²2p⁶).

Энергия возбуждения Yb(¹P) в методе EOM-CCSD асимптотически приближается к 24553 см⁻¹, что на 2% ниже, чем спектроскопическое значение, равное 25068 см⁻¹ [123]. При расчете не были добавлены связевые функции, также не проводилась коррекция на суперпозиционную ошибку базисного набора. Вместо этого были введены масштабированные потенциалы (EOM-SC), полученные добавлением энергии возбуждения в методе EOM-CCSD к равновесному потенциалу основного состояния, полученному в рамках метода CCSD(T). Параметры рассчитанных потенциалов приведены в таблице 5.

На рисунке 29 показаны потенциальные кривые взаимодействия Yb-Rg (для удобства восприятия для каждого комплекса все потенциальные кривые сведены к одному и тому же диссоционному пределу). Возбуждение атома Yb(¹P) дает два разных потенциала, практически полностью отталкивательный терм ¹Σ₁⁺ и связывающий терм ¹Π₁. Как отмечалось выше для системы Na-Ar, взаимодействие атомов Yb и Rg значительно слабее в основном

Таблица 5. Параметры неэмпирических потенциалов Yb-Rg. Основное состояние $^1\Sigma_0^+$ вычислено методом CCSD(T) (в скобках CCSD). Возбужденные $^1\Sigma_1^+$ и $^1\Pi_1$ состояния — EOM-SC (в скобках EOM-CCSD). V_0 — изотропная часть потенциала Yb(1P)-Rg.

Параметр	Yb-Ar	Yb-Kr	Yb-Xe
$^1\Sigma_0^+$			
σ , Å	4,37 (4,57)	4,30 (4,52)	4,37 (4,61)
R_e , Å	5,03 (5,28)	4,98 (5,26)	5,07 (5,36)
D_e , см $^{-1}$	68,6 (59,4)	105,9 (85,6)	150,3 (113,7)
$^1\Sigma_1^+$			
σ , Å	5,66 (5,65)	5,24 (5,32)	5,12 (5,27)
R_e , Å	6,62 (6,58)	6,28 (6,29)	6,22 (6,30)
D_e , см $^{-1}$	30,5 (33,0)	62,9 (65,5)	101,3 (100,6)
$^1\Pi_1$			
σ , Å	3,52 (3,89)	3,25 (3,37)	3,16 (3,21)
R_e , Å	4,35 (4,78)	3,89 (4,35)	3,63 (3,65)
D_e , см $^{-1}$	141,2 (98,0)	289,3 (172,3)	755,9 (538,3)
V_0			
σ , Å	4,49 (4,77)	3,96 (4,41)	3,37 (3,76)
R_e , Å	5,39 (5,64)	4,93 (5,40)	4,10 (5,22)
D_e , см $^{-1}$	45,7 (45,1)	102,3 (84,8)	222,4 (139,0)

состоянии нежели в возбужденном $^1\Pi_1$. Равновесные расстояния комплексов в состоянии $^1\Pi_1$ меньше, чем в основном, и одновременно с этим они весьма близки к R_e в соответствующих Rg-Rg. Энергия диссоциации увеличивается в ряду Ar $\rightarrow$ Xe, ее рост происходит быстрее для возбужденных состояний чем для основного.

Также на рисунке 29 представлено сравнение трех потенциалов основного состояния Yb-Rg и изотропной части потенциала возбужденного состояния V_0 , который определяется по следующей формуле $V_0 = (V_\Sigma + 2V_\Pi)/3$. Видно, что расстояние, равное наименьшему расстоянию Rg-Rg в идеальной ГЦК-решетке $a/\sqrt{2}$, отвечает области минимума или выходу на диссоционный предел потенциала V_0 , а в случае потенциалов основного состояния Yb-Rg — попадает на отталкивательную стенку.

3) Eu-Rg (Rg = Ne, Ar, Kr, Xe)

Потенциалы основного состояния Eu-Rg (рисунок 30) рассчитывались аналогично потенциалам Yb-Rg, методом CCSD(T). Атом Eu описывался релятивистским псевдопотенциалом малого остова ECP28MWB [120] с базисным набором, дополненным диффузными функциями [122].

Таблица 6. Параметры неэмпирических потенциалов Eu-Rg.

Eu-Rg	σ , Å	R_e , Å	D_e , см $^{-1}$
Eu-Ar	4,52	5,22	66
Eu-Kr	4,43	5,15	105
Eu-Xe	4,48	5,23	149

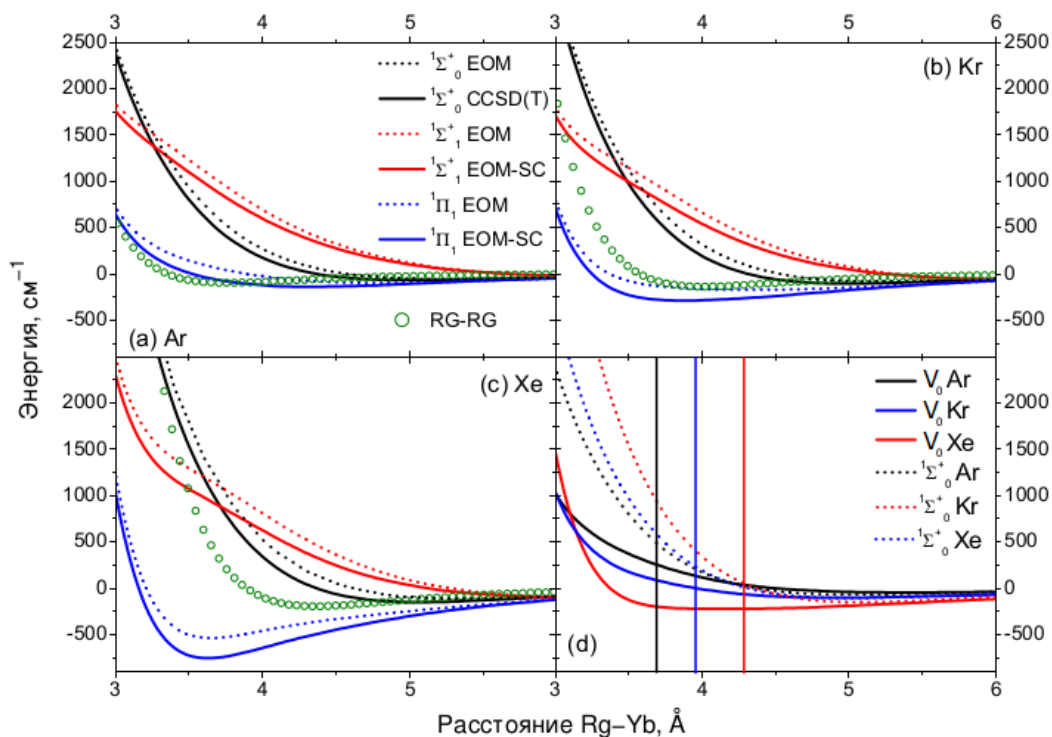


Рисунок 29. Панели (а – с): потенциалы Yb-Rg в основном и возбужденных состояниях в сравнении с потенциалами Rg-Rg. Панель (d): пунктирные линии — потенциалы основного состояния Yb-Rg, сплошные линии — изотропные компоненты V_0 возбужденного состояния. Вертикальные линии на этой панели обозначают наименьшие расстояния Rg-Rg в идеальной ГЦК-решетке, равные $a/\sqrt{2}$. Для удобства восприятия потенциалы каждой системы Yb-Rg и соответствующего ему димера Rg-Rg сведены к общему диссоционному пределу.

Энергия диссоциации комплексов Eu-Rg возрастает при увеличении размера атома Rg, а равновесное расстояние изменяется немонотонно: R_e в системах Eu-Ar и Eu-Xe практически равны, а равновесное расстояние комплекса Eu-Kr немного меньше (на 1%). Сравнение потенциалов основного состояния комплексов Yb-Rg и Eu-Rg показало, что равновесные расстояния немного больше в системах Eu-Rg, причем эта разница уменьшается в ряду Ar→Xe. В это же время энергии диссоциации комплексов с Eu и Yb для соответствующих Rg близки (таблицы 5, 6), их различие составляет менее 4% в случае аргона и не превышает 1% для Kr и Xe. Как и для комплексов Yb-Rg в основном состоянии, прослеживаются две закономерности: равновесные расстояния в системах Eu-Rg больше соответствующих расстояний в димерах Rg-Rg, а величины D_e комплексов, наоборот, всегда меньше чем у Rg-Rg.

4) Ba-Rg (Rg = Ar, Kr, Xe)

Потенциалы систем Ba(1P)-Rg опубликованы в работе [124].

Основное состояние Ba-Rg

Потенциалы были получены методом CCSD(T) (рисунок 31) [125]. В расчете использовался 46-электронный псевдопотенциал ECP46MDF [126] для атома Ba, атомы аргона, криптона и ксенона описывались таким же образом, как и при расчете парных потенциалов Yb-Rg, в качестве базиса был выбран aug-cc-pwCV5Z [126].

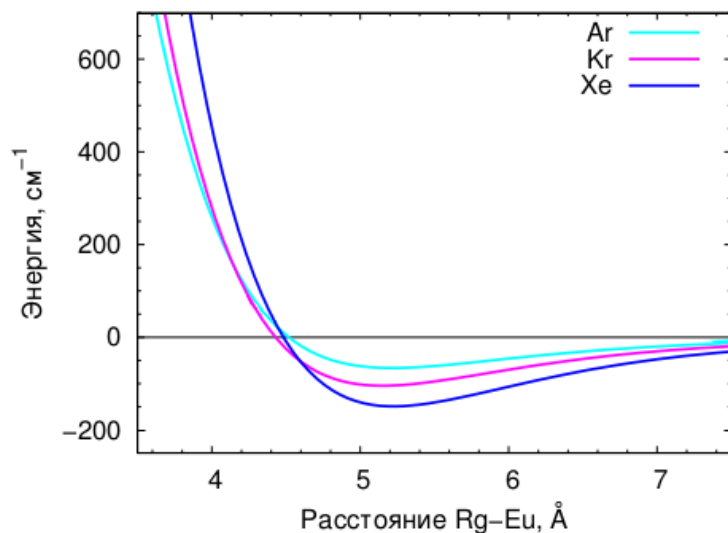


Рисунок 30. Неэмпирические потенциалы основного состояния Eu-Rg.

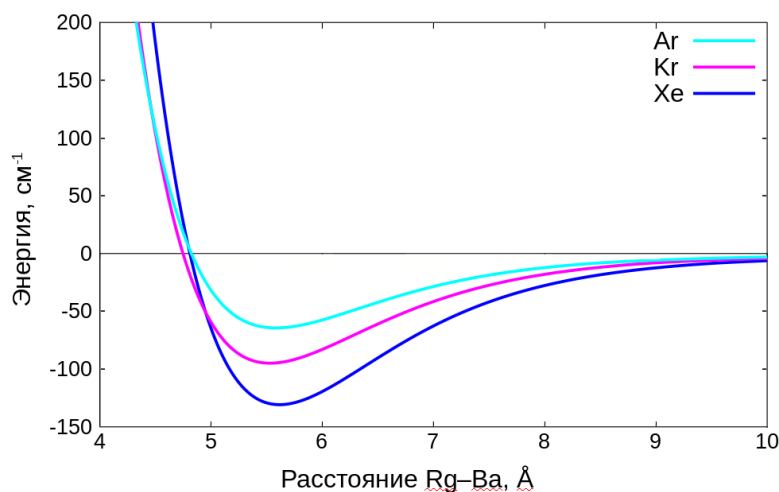


Рисунок 31. Неэмпирические потенциалы основного состояния Ba-Rg.

Зависимость R_e и D_e от атома Rg (таблица 7) аналогична зависимости для ранее рассмотренных комплексов с тяжелыми атомами металла. Для всех атомов инертного газа равновесные расстояния в комплексах Ba-Rg превышают R_e у соответствующей системы Rg-Rg, а для энергий диссоциации наблюдается обратная закономерность.

Возбужденные уровни $Ba(^1P)$ -Rg, отвечающие переходу $6s^2(^1S_0) \rightarrow 6s6p(^1P)$, рассчитывались с помощью методов многоэлектронного конфигурационного взаимодействия (MRCI+Q) с кластерной поправкой [124]. Скалярные релятивистские потенциалы были получены экстраполяцией к пределу бесконечного базисного набора через последовательность базисов aug-cc-pwCVnZ с $n = Q, T, 5$. Атом бария и атомы инертного газа описывались теми же основными потенциалами, что и при расчете двухатомных термов основного состояния. По параметрам потенциалов, представленным в таблице 7, видно, что атомы Ba и Rg в Π -состоянии связаны значительно сильнее, нежели в основном состоянии. Наиболее сильно, приблизительно в три раза, отличаются D_e состояний $X^1\Sigma^+$ и $1^1\Pi$ для Xe. Энергия диссоциации для $1^1\Sigma^+$ терма меньше, чем в основном состоянии (различие в энергиях увеличивается

Таблица 7. Параметры неэмпирических потенциалов Ba-Rg. Основное состояние $^1\Sigma_0^+$ вычислено методом CCSD(T). Возбужденные $^1\Sigma_1^+$ и $^1\Pi_1$ состояния — MRCI+Q.

Параметр	Ba-Ar	Ba-Kr	Ba-Xe
$X^1\Sigma^+$			
$\sigma, \text{Å}$	4,731	4,606	4,638
$R_e, \text{Å}$	5,482	5,387	5,450
$D_e, \text{см}^{-1}$	62,9	101,4	147,9
$1^1\Sigma^+$			
$\sigma, \text{Å}$	4,884	4,760	4,752
$R_e, \text{Å}$	5,684	5,578	5,604
$D_e, \text{см}^{-1}$	57,9	87,7	123,0
$1^1\Pi$			
$\sigma, \text{Å}$	3,553	3,490	3,500
$R_e, \text{Å}$	4,301	4,008	3,967
$D_e, \text{см}^{-1}$	116,8	228,0	437,0

от аргона к ксенону), а равновесное расстояние, наоборот, несколько больше. Описанные закономерности прослеживаются для всех изученных комплексов Me-Rg.

5) Mn-Rg (Rg = Ar, Kr, Xe)

Потенциалы систем Mn-Rg опубликованы в работе [127].

Взаимодействие между атомами марганца и инертного газа приводит к единственному состоянию $^6\Sigma^-$ -симметрии (таблица 8). Потенциал, отвечающий этому состоянию, был получен методом CCSD(T). Для описания атома ксенона использовали остовный псевдопотенциал ECP28MDF с соответствующим базисом [118], остальные атомы Rg описывались в полноэлектронном базисном наборе aug-cc-pV5Z [117]. Тот же полноэлектронный базисный набор, но с некоторыми дополнениями, использовался для атома Mn. Более подробное описание базиса приведено ниже, при описании расчета потенциалов Mn-Mn.

Таблица 8. Параметры *ab initio* потенциалов Mn-Mn, Mn-Rg и Mn₂-Rg (парное приближение). R_e для систем Mn₂-Rg — расстояние между центром связи Mn-Mn и атомом Rg.

Димер	$\sigma, \text{Å}$	$R_e, \text{Å}$	$D_e, \text{см}^{-1}$
Mn-Mn ($S = 5$)	3,11	3,67	533
Mn-Ar	3,94	4,52	76
Mn-Kr	3,94	4,53	109
Mn-Xe	4,04	4,65	149
Mn ₂ -Ar ($S = 5$)	3,51	4,14	152
Mn ₂ -Kr ($S = 5$)	3,50	4,16	218
Mn ₂ -Xe ($S = 5$)	3,54	4,29	298

Стоит отметить, что в отличие от комплексов с редкоземельными металлами и атомом бария (таблицы 5, 6, 7), для которых $R_e(\text{Me}-\text{Ar}) \approx R_e(\text{Me}-\text{Xe}) > R_e(\text{Me}-\text{Kr})$ равновесные расстояния систем Mn-Ar и Mn-Kr очень близки, а R_e системы Mn-Xe заметно больше, чем у двух других комплексов марганца.

2.2.3. Потенциал Mn-Mn

Потенциалы системы Mn-Mn опубликованы в работе [127].

Для описания димера Mn-Mn с $S = 5$ использовался метод CCSD(T) и базисный набор aug-cc-pV5Z [128], дополненный связевыми базисными функциями [119]. Орбитали 1s, 2s и 2p оставались двукратно занятыми во время проведения расчета. Скалярные релятивистские эффекты рассчитывались при помощи процедуры Дугласа-Кролла-Гесса.

По рисунку 32 видно, что минимум потенциала Mn-Mn лежит сильно ниже, чем у комплексов Mn-Rg и Rg-Rg, что говорит о значительно большем связывании двух атомов Mn между собой нежели с атомом Rg. Энергии диссоциации Mn-Ar и димера марганца Mn_2 различаются в 7 раз, а в случае комплекса с атомом Xe в 3,5 раза. С энергией диссоциации димера Mn_2 соизмеримы только энергии диссоциации Π -термов рассмотренных выше систем Me-Rg в возбужденном состоянии, когда взаимодействие атома металла и атома инертного газа становится выгодным.

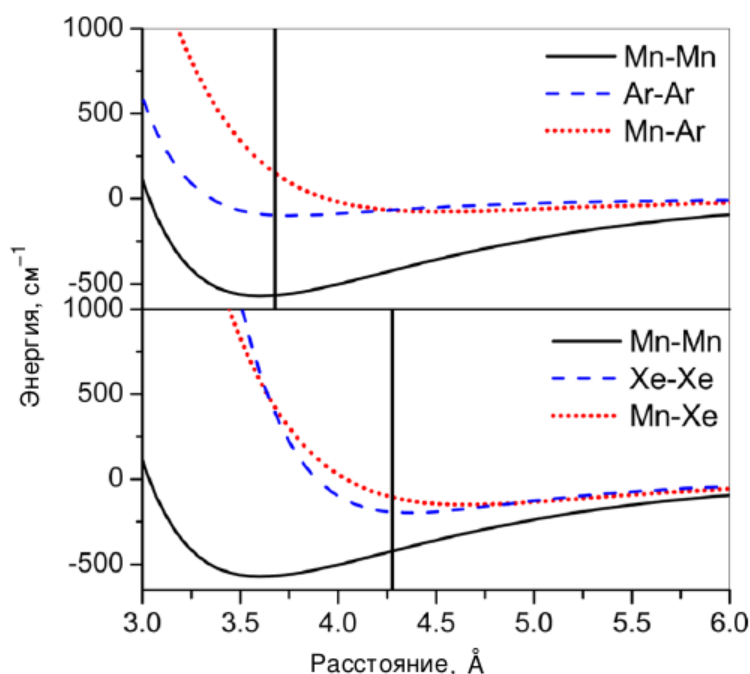


Рисунок 32. Неэмпирические потенциалы основного состояния Mn-Rg, Rg-Rg и Mn-Mn.

2.2.4. Потенциалы Mn₂-Rg

Потенциалы систем Mn₂-Rg опубликованы в работе [127].

При расчете система Mn₂-Rg обладала Т-образной равновесной геометрией, а в седловой точке атомы располагались коллинеарно Mn–Mn–Rg. Трехчастичный потенциал Mn₂-Rg был представлен, как сумма трех парных взаимодействий: два взаимодействия Mn-Rg и одно Mn-Mn.

Для проверки аддитивности этих потенциалов был выполнен тестовый неэмпирический расчет системы Mn₂-Ar. Потенциал этой трехатомной системы был получен методом CCSD(T). Для описания атомов марганца в данном случае использовали меньший базисный набор AVTZ, нежели при расчете систем Mn-Rg, связевые функции не добавлялись. В результате были получены сечения поверхности потенциальной энергии для трех разных расстояний Mn-Mn: 3,5, 3,755 и 4 Å. Эти потенциалы $E_{ab\ initio}$ сравнивались с потенциалами, полученными в парном приближении $E_{\text{парн}}$, причем для суммирования использовали неэмпирические потенциалы Mn-Ar и Mn-Mn, рассчитанные на том же уровне точности, что и трехатомный потенциал Mn₂-Ar.

На рисунке 33 представлены кривые, отражающие разницу в энергиях $E_{ab\ initio}$ и $E_{\text{парн}}$. Видно, что парное приближение достаточно хорошо работает, по меньшей мере, вблизи равновесной геометрии системы Mn₂-Ar. Более того, если в качестве приемлемой ошибки принять 15 см⁻¹, что составляет 10% от энергии диссоциации комплекса Mn₂-Ar, то можно использовать парное приближение вплоть до расстояния между атомом Mn и окружающими атомами Ar, равного 80% от равновесного расстояния в Mn-Ar.

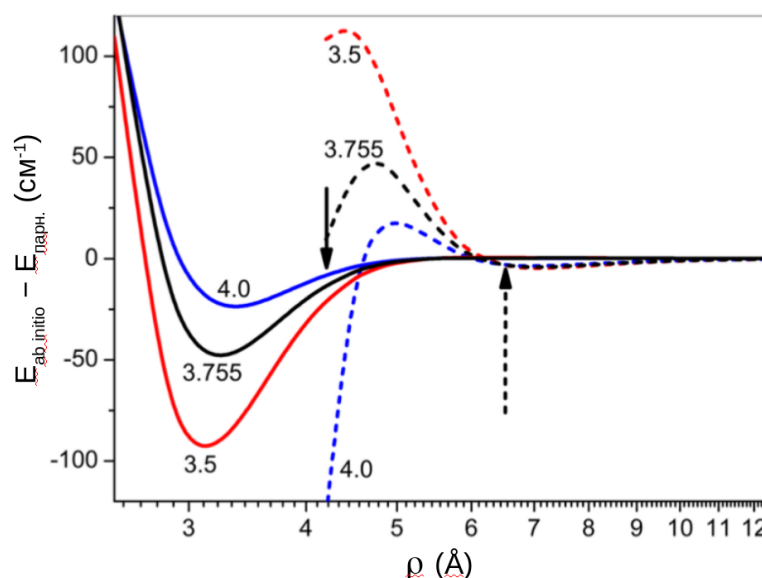


Рисунок 33. Разница в энергии между неэмпирическим потенциалом и потенциалом, полученным в парном приближении, для комплекса Mn₂-Ar. ρ — расстояние от центра связи Mn-Mn до атома инертного газа. Сплошные и пунктирные линии соответствуют Т-образной и линейной геометриям соответственно, числа возле линий отвечают расстоянию между атомами марганца (Å). Сплошная и пунктирная стрелки указывают на положения минимумов для Т-образной и линейной геометрий соответственно.

Исходя из величин энергии диссоциации (таблица 8) можно сделать вывод, что самое сильное взаимодействие характерно для комплексов $\text{Mn}_2\text{-Rg}$. Взаимодействие атомов системы Mn-Rg оказалось самым слабым, а энергия связывания димера Rg-Rg (таблица 4) расположена между энергиями соответствующих комплексов $\text{Mn}_2\text{-Rg}$ и Mn-Rg , причем ближе к последнему.

2.2.5. Аппроксимация парных потенциалов

Для проведения расчетов необходимо было аппроксимировать потенциалы в удобной форме. Для этого использовался следующий аналитический вид:

$$E(r) = \begin{cases} A e^{-\alpha r}, & r < r_1 \\ \text{сплайн } S_1^3, & r_1 < r < r_2. \\ C_6 r^{-6}, & r_2 < r \end{cases} \quad (35)$$

Описание потенциальной кривой экспоненциальной и обратной от r^6 зависимостями в областях ближних и дальних расстояний, соответственно, согласуется с физикой природы взаимодействия, а сплайн обеспечивает точное описание в области минимума.

2.2.6. Эмпирическая модификация парных потенциалов

В разделе 2.1.1 показано, что использование газофазных потенциалов Азиза для димеров Rg-Rg при расчетах энергии атомизации и параметров решетки в чистых кристаллах инертных газов приводит к переоценке первой и занижению второго. Как указывалось, неэмпирический анализ, проведенный в работе [97], выявил две причины указанных выше ошибок. Во-первых, пренебрежение энергией нулевых колебаний, вклад от которой наиболее сильно сказывается на аргоне, во-вторых, учет трехчастичных взаимодействий, значимость которых максимальна для ксенона. Для учета приведенных факторов авторы ряда статей [99, 129, 130] пытались строить эффективные потенциалы, базирующиеся на эмпирических приближениях, изложенных в статьях [131–134], однако полученные потенциалы никогда не пробовали использовать для матричных расчетов.

Нами были апробированы два метода модификации газофазных потенциалов Азиза. Преобразования к твердотельным потенциалам выполнялись следующими способами:

$$V_{solid,1}(R) = \alpha_1 V_{gas}(\beta_1 \cdot R), \quad (36)$$

$$V_{solid,2}(R) = \alpha_2 V_{gas}(\beta_2 + R). \quad (37)$$

Варьируемые параметры α и β для аргона, криптона и ксенона выбирались таким образом, чтобы рассчитанные и экспериментальные значения параметра кристаллической решетки и энергии атомизации совпадали. Энергия атомизации принималась равной половине энергии взаимодействия атома со сферическим фрагментом ГЦК-решетки для радиусов 6, 8 и 10а (a — параметр решетки). Экстраполяция полученных значений к пределу матрицы бесконечного размера проводилась согласно следующему выражению:

$$E_\infty \approx E_R + C/R^3. \quad (38)$$

Существование эффектов дальнего порядка является причиной того, что зависимость равновесного параметра кристаллической решетки от β не линейна, поэтому на первом этапе этот параметр определялся итерационным подходом при фиксированном значении α , равном единице. После этого α вычислялся исходя из соотношения величин рассчитанной и экспериментальной энергий атомизации.

Модификации подверглись не только потенциалы Rg-Rg, но и Me-Rg. Последние преобразовывались с помощью тех же параметров, что и потенциалы димера одноименного инертного газа. Твердотельные потенциалы были апробированы для расчетов стабильных сайтов захвата и для моделирования спектров поглощения системы Na@Ar, всего было рассмотрено 5 разных вариантов описания парных взаимодействий:

1. F00 — V_{gas} для взаимодействий Ar-Ar и Na-Ar;
2. F10 — $V_{solid,1}$ для взаимодействия Ar-Ar и V_{gas} для взаимодействия Na-Ar;

3. F11 — $V_{solid,1}$ для взаимодействий Ar-Ar и Na-Ar;
4. F20 — $V_{solid,2}$ для взаимодействия Ar-Ar и V_{gas} для взаимодействия Na-Ar;
5. F22 — $V_{solid,2}$ для взаимодействий Ar-Ar и Na-Ar.

Модификация потенциалов основного и двух возбужденных состояний комплекса Na-Ar проводилась с использованием одинаковых параметров α и β .

2.3. Моделирование вертикального спектра поглощения

Для описания возбужденных состояний использовался метод ДФВМ (см. раздел 1.3.1). Гамильтониан возбужденного состояния записывается аналогично выражению (17). Базисный набор функций можно выбрать множеством различных способов. Так, если работать в молекулярной системе координат, то в качестве базисного набора выступают термы двухатомной системы $\Sigma_{\text{мск}}$ и две компоненты $\Pi_{\text{мск}}$ (индекс мск здесь означает молекулярную систему координат). В таком случае матрицу гамильтониана $\mathbf{H}_{0i}$ отдельно для каждой пары атомов можно записать в следующем виде:

$$\mathbf{H}_{0i} = \begin{pmatrix} V_{\Pi}^i & 0 & 0 \\ 0 & V_{\Pi}^i & 0 \\ 0 & 0 & V_{\Sigma}^i \end{pmatrix}. \quad (39)$$

Так как использованные базисные функции собственны для двухчастичного оператора Гамильтона, они различны для каждой определенной пары атомов, следовательно для того, чтобы установить вид гамильтониана $\mathbf{H} = \sum_i \mathbf{H}_{0i}$, нужно переписать все двухчастичные операторы Гамильтона $\mathbf{H}_{0i}$ в одном и том же базисе. В качестве такого базисного набора выберем функции $\{\Sigma_{\text{лск}}, \Pi_{\text{лск}}, \Pi_{\text{лск}}\}$, то есть осуществим переход в лабораторную систему координат. Рассмотрим детали реализации такого перехода.

В молекулярной системе координат функции $|JM' \rangle$ являются собственными для операторов Гамильтона, полного момента системы и проекции углового момента на ось z' . В лабораторной системе координат функции $|JM \rangle$ — собственные для оператора полного момента системы и проекции углового момента на ось z . Переход между разными системами координат можно выполнить с помощью операции поворота, так как при таком преобразовании не изменяется полный орбитальный момент системы L^2 . Выберем унитарное преобразование, с помощью которого можно выполнить необходимый переход. Обычно для этой цели используют D-функции Вигнера [135]. Матрицу оператора поворота $\mathbf{D}$ можно представить как произведение трех матриц:

$$\mathbf{D} = \mathbf{d}_{\chi} \mathbf{d}_{\theta} \mathbf{d}_{\phi}, \quad (40)$$

где ϕ, θ, χ — углы Эйлера.

В качестве базиса берем функции $|10\rangle, |1-1\rangle, |11\rangle$. Тогда найдем каждую из указанных выше матриц. Матрицы $\mathbf{d}_{\chi}$ и $\mathbf{d}_{\phi}$ имеют сходный вид:

$$\mathbf{d}_{\chi} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\chi} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\chi} \end{pmatrix}, \quad (41)$$

$$\mathbf{d}_{\phi} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\phi} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\phi} \end{pmatrix}. \quad (42)$$

Элементы матрицы поворота на угол θ определяются более сложным образом [135]:

$$d_{M'M}^J(\theta) = [(J+M)!(J-M)!(J+M')!(J-M')!]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \sum_{\nu} \frac{(-1)^{\nu}}{(J-M'-\nu)!(J+M-\nu)!(\nu+M'-M)! \nu!} \times \\ \times \left(\cos \frac{\theta}{2}\right)^{2J+M-M'-2\nu} \left(-\sin \frac{\theta}{2}\right)^{M'-M+2\nu}. \quad (43)$$

Теперь нам необходимо установить вид матрицы гамильтониана в новом базисе, который задается выражением:

$$\mathbf{D}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{D}, \quad (44)$$

где матрицы $\mathbf{D}$ и $\mathbf{D}^{-1}$ — матрицы перехода из нового базиса в старый и из старого в новый соответственно. Элементы матрицы перехода из нового базиса в старый определяются следующим выражением:

$$D_{M'M}^J = e^{-i\phi M'} d_{M'M}^J e^{-i\chi M}. \quad (45)$$

Используя явное выражение 45, матрицу перехода можно записать в следующем виде:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{i\phi} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{-i\phi} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{i\chi} & \frac{1}{2}(1 + \cos \theta) e^{i(\phi+\chi)} & \frac{1}{2}(1 - \cos \theta) e^{i(\chi-\phi)} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{-i\chi} & \frac{1}{2}(1 - \cos \theta) e^{-i(\phi-\chi)} & \frac{1}{2}(1 + \cos \theta) e^{-i(\phi+\chi)} \end{pmatrix}. \quad (46)$$

Обратная ей матрица $\mathbf{D}^{-1}$, соответствующая переходу из старого базиса в новый, имеет вид:

$$\mathbf{D}^{-1} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{-i\chi} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{i\chi} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{-i\phi} & \frac{1}{2}(1 + \cos \theta) e^{-i(\phi+\chi)} & \frac{1}{2}(1 - \cos \theta) e^{i(\chi-\phi)} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{i\phi} & \frac{1}{2}(1 - \cos \theta) e^{i(\phi-\chi)} & \frac{1}{2}(1 + \cos \theta) e^{i(\phi+\chi)} \end{pmatrix}. \quad (47)$$

Таким образом, теперь записаны все матрицы, необходимые для того, чтобы по выражению (44) определить вид оператора Гамильтона в лабораторной системе координат:

$$\begin{pmatrix} (1 - \cos \theta^2)V_{\Pi} + \cos \theta^2 V_{\Sigma} & \frac{1}{2\sqrt{2}} V \sin 2\theta e^{i\phi} & -\frac{1}{2\sqrt{2}} V \sin 2\theta e^{-i\phi} \\ \frac{1}{2\sqrt{2}} V \sin 2\theta e^{-i\phi} & \frac{1}{2}(1 + \cos \theta^2)V_{\Pi} + \frac{1}{2}(1 - \cos \theta^2)V_{\Sigma} & -\frac{1}{2} V \sin \theta^2 e^{-2i\phi} \\ -\frac{1}{2\sqrt{2}} V \sin 2\theta e^{i\phi} & -\frac{1}{2} V \sin \theta^2 e^{2i\phi} & \frac{1}{2}(1 + \cos \theta^2)V_{\Pi} + \frac{1}{2}(1 - \cos \theta^2)V_{\Sigma} \end{pmatrix}, \quad (48)$$

где $V = V_{\Sigma} - V_{\Pi}$.

Заметим, что элементы полученной матрицы содержат мнимые экспоненты, а поскольку удобнее работать в действительной области, то еще раз выполним переход в новый базис

$$\{x', y', z'\}.$$

$$x' = x + iy, \quad y' = x - iy, \quad z' = z. \quad (49)$$

Матрица перехода к новому базису:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{i\sqrt{2}} & -\frac{1}{i\sqrt{2}} \end{pmatrix}. \quad (50)$$

После домножения слева на эту матрицу матрица гамильтониана (формула 48) становится действительной.

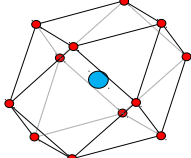
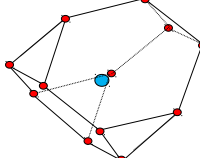
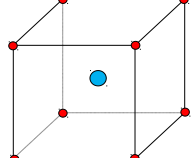
$$\begin{pmatrix} V_{\Pi} + V \cos \theta^2 & \frac{1}{2}V \sin 2\theta \sin \phi & -\frac{1}{2}V \sin 2\theta \cos \phi \\ \frac{1}{2}V \sin 2\theta \sin \phi & \frac{1}{2}(V_{\Pi} + V_{\Sigma}) + \frac{1}{2}V \cos 2\phi \cos \theta^2 - \frac{1}{2}V(\cos \theta^2 + \cos 2\phi) & -\frac{1}{2}V \sin \theta^2 \sin 2\phi \\ -\frac{1}{2}V \sin 2\theta \cos \phi & -\frac{1}{2}V \sin 2\phi \sin \theta^2 & \frac{1}{2}(V_{\Pi} + V_{\Sigma}) - \frac{1}{2}V \cos 2\phi \cos \theta^2 + \frac{1}{2}V(\cos 2\phi - \cos \theta^2) \end{pmatrix}. \quad (51)$$

Полученная таким образом матрица оператора Гамильтона не позволяет получить волновые функции, описывающие возможные состояния изучаемой нами системы. Но ее достаточно для расчета энергий вертикального возбуждения, так как остальные слагаемые в гамильтониане (выражение 17) остаются постоянными при переходе системы из основного состояния в возбужденное.

2.4. Колебательный анализ

Колебательный анализ позволяет упростить расчет спектра поглощения путем выделения наиболее значимых для определения формы полосы колебаний. Провести колебательный анализ большой системы весьма затруднительная задача, а вот для системы состоящей, в данном случае не более, чем из 13 атомов инертного газа, достаточно простая. Проанализируем, какими колебательными модами обладают сайты захвата, если учитывать только атом металла и его первый координационный полиэдр из атомов Rg. Полиэдры, отвечающие сайтам SV, TV и HV, указаны в таблице 9.

Таблица 9. Координационные полиэдры сайтов захвата в ГЦК-решетке.

Сайт захвата	SV	TV	HV
Полиэдр	кубоктаэдр 	усеченный тетраэдр 	октаэдр 
Точечная группа симметрии	O_h	T_d	O_h
Число атомов Rg	12	12	6

Видно, что в разложениях по неприводимым представлениям (таблица 10) присутствуют трехмерные представления симметрии T_{2g} (сайты SV и HV) или T_2 (сайт TV), следовательно в каждом случае присутствуют трехмерные нормальные колебания, которые отвечают за проявление эффекта Яна-Теллера (раздел 1.3.3). Значит, триплетная структура полос может проявиться в спектрах всех изучаемых вакансий SV, TV и HV.

Таблица 10. Разложения по неприводимым представлениям. Системы, отвечающие сайтам захвата, состоят из атома металла и первого координационного полиэдра.

SV	$A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus 2E_g \oplus 2T_{1g} \oplus 2T_{2g} \oplus A_{2u} \oplus E_u \oplus 5T_{1u} \oplus 2T_{2u}$
TV	$2A_1 \oplus A_2 \oplus 3E \oplus 4T_1 \oplus 6T_2$
HV	$A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus 2T_{2g} \oplus A_{2u} \oplus E_u \oplus 3T_{1u} \oplus T_{2u}$

Целесообразно подкрепить эти общие симметричные соображения рассмотренным в работе примером системы Na@Ar. Для расчета поверхностей потенциальной энергии возбужденного состояния было проведено сканирование вдоль нормальных координат. На каждом шаге в рамках метода ДФВМ рассчитывались три энергетические компоненты Р-терма системы. Если они совпадают на всей сетке, то выбранное колебание не расщепляет терм (кроме A_{1g}), следовательно не оказывает значимого влияния на форму спектра. Расщепление Р-терма наблюдалось только для колебаний симметрий E_g и T_{2g} .

Вид расщепленных поверхностей в случае E_g колебаний представлен на рисунке 34. Глубина минимумов ΔE компонент Р-терма больше в случае сайта SV по сравнению с сайтом HV

(таблица 11). Две нижние поверхности в обоих случаях имеют по три минимума одинаковой глубины, отвечающие трем разным равновесным конфигурациям, отличным от равновесной геометрии основного состояния, третья — не имеет минимумов. Самая нижняя поверхность наиболее энергетически выгодная, так как имеет самые глубокие минимумы. Таким образом система переходит в это состояние.

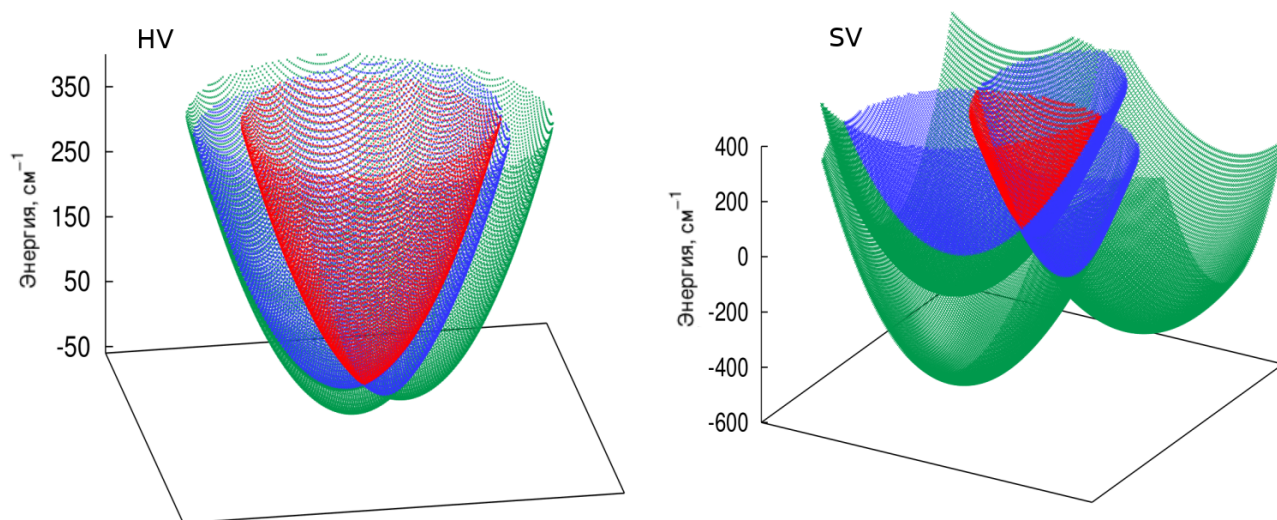


Рисунок 34. Расщепление Р-терма атома Na при нормальном колебании симметрии E_g для сайтов NV и SV. Оси x и y отвечают колебательным модам.

В случае колебаний T_{2g} (T_2 в тетраэдрической вакансии) расщепленные поверхности содержат по 4 минимума. Отметим, что по таблице 10 видно, что сайт захвата TV имеет два неприводимых представления симметрии A_{1g} , однако только для одного из них геометрии минимумов основного и возбужденного состояний не совпадают. Для всех нормальных колебаний были рассчитаны факторы Хуанга-Рис $S = \Delta E/\omega$, представленные в таблице 11. Очевидно, что для колебаний, не расщепляющих Р-терм, $S = 0$.

Таким образом, если бы нас интересовало только воспроизведение триплетной структуры полосы, то октаэдрическая вакансия и сайт замещения являлись бы в этом плане наиболее простыми случаями, так как они имеют всего по одному трехмерному колебанию с факторами Хуанга-Рис, большими единицы. В случае же тетраэдрической вакансии определение правильной формы — более сложная задача, в данном случае 4 колебания симметрии T_{2g} обладают факторами Хуанга-Рис, большими единицы, и при этом среди них невозможно выделить доминирующее колебание, так как все факторы близки по своим величинам. Наибольшие значения факторов S , отвечающих трехмерному колебанию T_{2g} характерны для сайтов NV и SV (6,9 и 10,8), в то время как тетраэдрическая вакансия не имеет ни одного колебания с фактором Хуанга-Рис, лежащим в пределах от 7 до 11, самое высокое значение в данном случае не превышает 4,5.

На первый взгляд такой результат позволяет предположить, что триплетная структура должна быть наиболее четко выражена у вакансии замещения, затем у октаэдрической и наименее явная триплетная структура должна присутствовать на спектре тетраэдрического сайта. Однако в экспериментальных спектрах предположенная последовательность наруша-

ется. Это можно объяснить тем, что наличие T_{2g} колебания является обязательным условием для проявления триплетной структуры спектра, однако то, насколько хорошо она будет выражена, зависит от всех колебаний, факторы S которых превосходят единицу. Так, например, в случае вакансии SV факторы S колебаний E_g и T_{2g} очень близки, поэтому говорить о том, насколько четко проявится триплетная структура, опираясь только на значения факторов Хуанга-Рис, нельзя.

Таблица 11. Расщепляющие Р-терм колебания сайтов SV, TV и HV системы Na@Ar. Указаны рассчитанные энергетические минимумы для нижних компонент расщепленного Р-терма ΔE .

Неприводимое представление	$\omega, \text{см}^{-1}$	$\Delta E, \text{см}^{-1}$	S
Сайт замещения, SV			
A_{1g}	57,6	153,3	2,7
E_g	48,7	1,4	0,0
E_g	55,3	500,4	9,1
T_{2g}	49,6	19,1	0,4
T_{2g}	57,3	619,7	10,8
Октаэдрическая вакансия, HV			
A_{1g}	36,0	9,9	0,3
E_g	47,3	28,1	0,6
T_{2g}	36,8	254,9	0,1
T_{2g}	47,7	7,0	6,9
Тетраэдрическая вакансия, TV			
A_1	47,9	2,0	0,0
E	55,4	14,1	0,3
E	41,4	128,7	3,1
E	49,5	187,8	3,8
T_2	51,9	2,2	0,5
T_2	42,3	21,3	0,0
T_2	60,43	59,5	1,0
T_2	54,2	142,0	2,6
T_2	32,3	91,7	2,8
T_2	40,0	175,1	4,4

2.5. Моделирование спектров поглощения с помощью метода молекулярной динамики

В работе представлено моделирование спектров поглощения для систем с большим числом подвижных атомов Rg и для редуцированных систем. В первом случае подвижными в процессе моделирования были около 500 атомов Rg, удаленные от атома металла на расстояние не более $3a$ (a — параметр решетки), и еще около 8000 атомов обеспечивали дальний порядок. Последние располагались на расстоянии не более, чем $8a$ от атома металла. В редуцированных системах количество подвижных атомов Rg равнялось семи в случае вакансии HV и 13 для вакансий SV и NV. Спектры получали с использованием метода молекулярной динамики (раздел 1.3.2). Молекулярно-динамическое интегрирование осуществлялось по методу быстрый вариант алгоритма Верле с использованием термостата Ланжевена, хорошо описывающего замкнутую систему, отвечающую каноническому ансамблю. Шаг интегрирования по времени составлял 10 а.е. (0,24 фс), он был выбран на основании критерия сохранения энергии изолированной системы в течении 100 пс (с выключенным термостатом). Константа связи/частота эффективных соударений в термостате Ланжевена составила 5 а.е., что является типичным значением для данного термостата.

В качестве стартовой геометрии для проведения молекулярной динамики использовалась оптимизированная структура с нулевыми скоростями. Затем она термостатировалась в течении 10 пс, причем средняя температура сходилась уже при длине траектории 1 – 1,5 пс во всех случаях. После этого в течении 700 – 750 пс отслеживалась динамическая траектория, вдоль которой накапливался спектр энергий вертикального возбуждения (энергии рассчитывались методом ДФВМ). На траектории длиной 240 – 260 пс была отчетливо видна форма полос поглощения, а увеличение времени интегрирования приблизительно в три раза позволяло получать гладкие спектральные полосы.

Молекулярное моделирование в рамках классической механики низкотемпературных систем требует коррекции экспериментального значения температуры. Пересчет на температуру эксперимента выполнялся по формуле (26), где для определения температуры необходимо знать некоторую частоту, выбор которой можно осуществить разными способами. Были рассмотрены два варианта: частота атома металла или частота атома инертного газа в идеальном ГЦК-кристалле. В обоих случаях использовались эйнштейновские частоты, при расчете которых все атомы кроме одного (Rg или металл) были зафиксированы. При рассмотрении высокосимметричных сайтов SV, TV и NV, в силу изотропности пространства, все три эйнштейновские частоты совпадали.

Классические температуры, рассчитанные относительно частот атомов Rg, для экспериментальной температуры, равной 10 K, составили 38 K для аргона, 28 K для криптона и 25 K для ксенона. Частоты атома металла различны не только в матрицах разных Rg, но и для разных сайтов в одной и той же матрице (таблица 12).

Из таблицы 12 видно, что для всех рассмотренных систем наименьшая частота атома металла характерна вакансии HV (вакансия наибольшего объема), а наибольшая — SV (вакансия наименьшего объема), при этом соответствующие классические температуры разли-

Таблица 12. Эйнштейновские частоты атомов металлов, встроенных в матрицы инертных газов, и отвечающие им классические температуры, рассчитанные по формуле (26) при экспериментальной температуре 10 К.

Система	Na@Ar	Yb@Ar	Ba@Ar	Yb@Kr	Ba@Kr	Yb@Xe	Ba@Xe
Сайт замещения, SV							
T , К	41	22	20	22	20	22	21
ω , см ⁻¹	57,3	30,5	27,9	30,4	27,7	29,9	29,1
Тетраэдрический сайт, TV							
T , К	29	16	18	14	17	12	15
ω , см ⁻¹	40,3	21,9	24,8	19,4	22,9	16,0	20,9
Октаэдрический сайт, HV							
T , К	22	12	14	10	13	8	11
ω , см ⁻¹	29,9	15,7	20,0	13,5	17,2	10,8	14,7

чаются примерно в два раза.

Построение молекулярно-динамической траектории для каждой из изученных систем выполнялось при двух классических температурах. Ниже, на примере системы Na@Ar, будет показано, что спектры поглощения, полученные, как при температуре, отвечающей частоте атома металла, так и при температуре, соответствующей частоте атома Rg, демонстрируют достаточно точное согласие по форме линий и уширению полос, хотя температура атома аргона близка к температуре атома натрия только в вакансии замещения.

2.6. Моделирование спектров поглощения для нормальных колебаний

В рамках данной работы также были смоделированы спектры поглощения, отвечающие нормальным колебаниям малых (колеблются атомы Rg из первого полиэдра и атом металла) систем. Как уже было сказано ранее, нас интересовали только нормальные колебания, обладающие факторами Хуанга-Рис большими единицы. Максимальная размерность такого колебания равна трем – колебания симметрий T_{2g} и T_2 (таблица 10). Таким образом, моделирование спектров отдельных колебаний является значительно более простой в вычислительном плане задачей, по сравнению с получением полного спектра поглощения, учитывающего всевозможные колебания атомов в системе. Рассчитать спектры для отдельных нормальных колебаний можно интегрированием на сетке, размерность которой эквивалентна размерности нормального колебания, для которого строится спектр. На каждом шагу в рамках метода ДФВМ рассчитывались энергии вертикальных переходов на три компоненты возбужденного Р-терма системы Me^*-Rg . По полученным данным строилась гистограмма, которая и представляла собой спектр поглощения, отвечающий заданному колебанию системы.

3. Обсуждение результатов

3.1. Na@Ar

Представленные в разделе данные опубликованы в работах [136–138].

3.1.1. Стабильные сайты захвата

Поиск стабильных сайтов был проведен согласно описанной в разделе 2.1.2 «генеалогической» методике и с помощью ее модифицированной версии. Максимальное число удаленных атомов аргона составляло 20. Найденная нами зависимость $E_{min}(n)$ представлена на рисунке 35. По выпуклой оболочке, показанной пунктирной линией, видно, что присутствуют три стабильных сайта захвата с $n = 1, 4$ и 6 , которые отвечают конфигурациям SV, TV и HV соответственно (при числе удаленных атомов n , большем 12, E_{min} продолжает равномерно расти).

За нуль отсчета по шкале энергии принята относительная энергия вакансии замещения SV, так как она отвечает глобальному минимуму на графике зависимости $E_{min}(n)$. Сайт TV обладает энергией, близкой к энергии сайта SV, а вот энергия сайта HV значительно выше, чем у двух предыдущих. Таким образом, вакансии замещения и тетраэдрический сайт должны характеризоваться приблизительно равными заселенностями, в то время как октаэдрический сайт будет заселен в значительно меньшей степени.

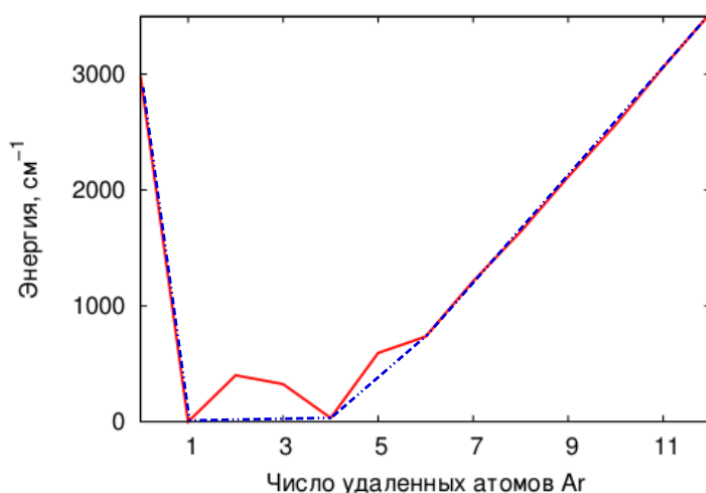


Рисунок 35. Красная сплошная линия показывает зависимость $E_{min}(n)$ для системы Na@Ar. Синяя пунктирная линия — выпуклая оболочка, показывающая устойчивые сайты.

Геометрические характеристики полученных при расчете стабильных сайтов захвата приведены в таблице 13. Видно, что в результате встраивания атома 1-ый и 3-ий полиэдры несколько расширяются, максимально этот эффект виден на первом полиэдре сайта SV, где расстояние Na-Ar увеличивается на $0,157 \text{ \AA}$ по сравнению с расстоянием в невозмущенной решетке. Для третьего полиэдра наблюдается интересная особенность: он может расщепляться

на две оболочки. В случае сайта TV полиэдр 3, состоящий из меньшего числа атомов, располагается ближе к атому металла, чем полиэдр, содержащий 12 атомов аргона, а в случае вакансии HV — наоборот. Заметим, что 3 полиэдр сайта HV немного сжался относительно аналогичного расстояния в чистом кристалле аргона, а вот расстояние до полиэдра 3', напротив, слегка возросло.

Таблица 13. Расстояния (Å) между атомом Na в разных сайтах захвата (или эквивалентной позиций в ГЦК-кристалле аргона) и атомами Ar из первых трех координационных полиэдров (N_i — число атомов в i -ом полиэдре). Оболочки 3 и 3' соответствуют одному и тому же полиэдру в чистом ГЦК-кристалле.

Сайт	SV			TV			HV		
i	N_i	Ar, ГЦК	Na@Ar	N_i	Ar, ГЦК	Na@Ar	N_i	Ar, ГЦК	Na@Ar
1	12	3,68	3,837	12	4,31	4,339	8	4,50	4,459
2	6	5,20	5,201	12	5,67	5,637	24	5,81	5,796
3	24	6,37	6,410	4	6,75	6,760	24	7,80	7,786
3'				12	6,75	6,769	6	7,80	7,811

Полученные при расчете стабильные сайты SV, TV и HV количественно (присутствуют три полосы в экспериментальном спектре поглощения) и качественно согласуются с данными работы [11].

3.1.2. Энергии вертикального возбуждения

Проверить, как соотносятся обнаруженные стабильные сайты захвата с экспериментальными данными можно, например, смоделировав спектры поглощения атома натрия в каждом сайте. Для этого нужно рассчитать энергии вертикальных переходов из основного состояния 2S в возбужденное 2P . Величины этих энергий отвечают центрам полос поглощения соответствующего сайта. Эти энергии были рассчитаны в рамках метода ДФВМ, для которого необходимо знать потенциалы системы Na^*-Ar . Как указывалось выше в разделе 2.2.2, для расчетов использовались потенциалы из работы Крепин и соавторов [11].

По рисунку 36 видно, что сдвиги относительно газофазного перехода атома натрия для всех сайтов лежат в синей области. Наиболее удаленной в коротковолновую область является тетраэдрическая вакансия, сдвиг которой равен 382 см^{-1} , следующий по удаленности — октаэдрический сайт (сдвиг составляет 87 см^{-1}), и затем с немного меньшим сдвигом, равным 64 см^{-1} , располагается линия от вакансии замещения. Полученные величины энергий вертикального возбуждения согласуются с теоретическими результатами, представленными в работе [11], однако соотнесение полос с сайтами захвата расходится: максимальный сдвиг в указанной статье характерен для сайта SV, а наименьший сдвиг — для HV.

3.1.3. Моделирование формы полосы поглощения

Моделирование формы линий спектров поглощения проводилось разными методами, некоторые из которых ранее для систем $Me@Rg$ не применялись. Начнем рассмотрение подходов с

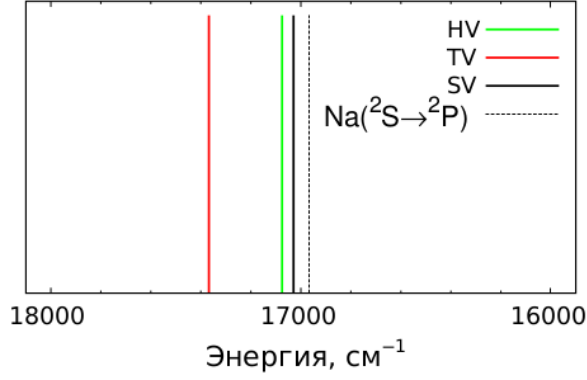


Рисунок 36. Рассчитанные энергии вертикальных переходов для сайтов SV, TV и HV системы Na@Ar. Пунктирная линия отвечает газофазному переходу атома натрия $^2S \rightarrow ^2P$, 16967 см^{-1} .

простого и быстрого в расчетном плане метода, а затем перейдем к более сложным расчетам, требующим больших временных затрат.

Моделирование профиля полосы поглощения с учетом колебаний атома металла. Изначально структуру спектра поглощения получали, учитывая исключительно колебания атома натрия вблизи его равновесного положения, в то время как остальные атомы в системе были зафиксированы. Расчет интенсивностей проводили по формуле

$$I(E') = \int \rho(r) \delta(E' - \Delta E(r)) dr. \quad (52)$$

При этом использовались два варианта расчета ядерной функции плотности вероятности: квантово-механический $\rho(r) = |\Psi(r)|^2$ в гармоническом приближении и классический $\rho(r) \sim e^{-E(r)/kT}$. При расчете плотности вероятности в *квантово-механическом* приближении, рассматривались основное и первое возбужденное колебательные состояния, собственные функции которых задавались произведением трех функций ψ_n вида:

$$\psi_n(x_i) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\omega_i}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\frac{\omega_i x_i^2}{2}} \cdot H_n(\sqrt{\omega_i} x_i), \quad (53)$$

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} (e^{-y^2}), \quad H_0(y) = 1, \quad H_1(y) = 2y, \quad (54)$$

где n — колебательное квантовое число, x_i — колебательная мода, ω_i — частота, отвечающая колебательной моде x_i .

В связи с тем, что частоты колебаний, рассчитанные в приближении Эйнштейна, в высокосимметричных сайтах трехкратно вырождены ($\omega_x = \omega_y = \omega_z = \omega$), в качестве мод нормальных колебаний можно взять любые три ортогональные смещения. В нашей работе для удобства при проведении расчетов направления мод совпадали с направлениями в кристалле (001), (010) и (100). Тогда собственная функция основного колебательного состояния

Ψ_0 выражается следующим образом:

$$\Psi_0(r) = \psi_0(x)\psi_0(y)\psi_0(z) = \left(\frac{\omega}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\frac{\omega r^2}{2}}. \quad (55)$$

Собственная функция первого колебательного состояния Ψ_1 отличается от Ψ_0 тем, что одна из функций $\psi_0(x)$, $\psi_0(y)$ или $\psi_0(z)$ заменена на ψ_1 , что в силу произвольности выбора колебательных мод эквивалентно

$$\Psi_1(r) = \psi_1(x)\psi_0(y)\psi_0(z) = \sqrt{2\omega} \left(\frac{\omega}{\pi}\right)^{3/4} x \cdot e^{-\frac{\omega r^2}{2}}. \quad (56)$$

Согласно рисунку 37, на котором представлен спектр поглощения, полученный с квантовым распределением, триплетная структура проявляется только в случае тетраэдрического сайта. Атом натрия, встроенный в два других сайта, имеет синглетный спектр поглощения. Однако, уширения полос далеки от экспериментальных значений, даже в случае сайта TV. Такой результат согласуется с данными симметричного колебательного анализа (раздел 2.4), где показано, что в случаях сайтов HV и SV за форму полосы отвечают только четные колебания, при которых атом металла сохраняет свое положение.

Учет возбужденных колебательных состояний не меняет качественный вид полосы, приводя к незначительному увеличению ее дисперсии. Отсюда следует, что учет только колебаний атома металла не достаточен для того, чтобы проявилась триплетная структура всех полос поглощения, которая хорошо видна на экспериментальных спектрах (рисунок 7).

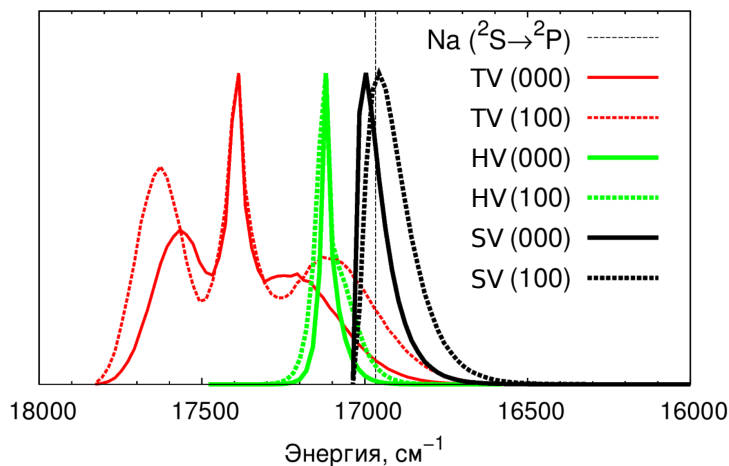


Рисунок 37. Спектр поглощения системы Na@Ar, рассчитанный с квантовым распределением вероятностей и учитывающий только колебания атома натрия. (000) — основное колебательное состояние, (100) — первое колебательное состояние. Пунктирная линия отвечает газофазному переходу атома натрия $^2S \rightarrow ^2P$, 16967 см^{-1} .

Стоит отметить, что хотя в работе и проанализированы спектры, полученные с учетом переходов из первого колебательного состояния, в действительности делать это совсем не обязательно. Экспериментальная температура варьируется около 10 К, при этом самая высокая классическая температура соответствует вакансии SV и составляет 41 К (таблица 12). При этом, согласно распределению Больцмана, практически все атомы натрия в изучаемой

системе находятся в основном колебательном состоянии, число последних приблизительно в 800 раз больше, чем суммарное количество атомов в состояниях (001), (010) и (100).

Моделирование спектров поглощения с использованием *классического распределения* плотности вероятности выполнялось при температурах 5 и 30 К. Увеличение температуры приводило к уширению полос поглощения. Как и при использовании квантового подхода, триплетная структура полосы характерна только для спектра сайта TV.

На примере тетраэдрического сайта (рисунок 38) можно заключить, что спектры поглощения, полученные в классическом приближении при 20 – 50 К и в квантово-механическом, достаточно близки по форме. Отметим, что рассчитанные нами ранее классические температуры (таблица 12) для атомов натрия и аргона попадают в указанный температурный интервал. В тот же интервал попадают классические температуры атомов Kг и Хе и другие температуры, приведенные в таблице 12. Таким образом, в качестве классической температуры для проведения молекулярной динамики можно использовать, как температуру, пересчитанную на частоту атома металла, так и на частоту атома Rg.

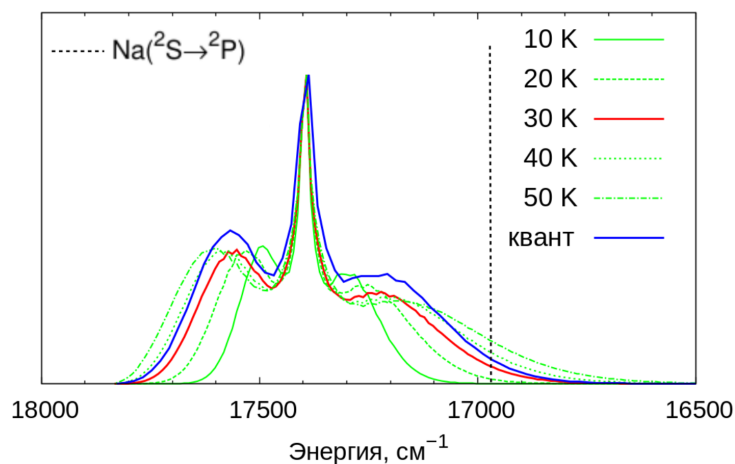


Рисунок 38. Сравнение спектров поглощения сайта TV системы Na@Ar, рассчитанных с квантовым распределением вероятностей и с классическим при температурах 10, 20, 30, 40 и 50 К. Все спектры получены с учетом колебаний только атома натрия.

Моделирование профиля полосы с учетом колебаний атома металла и атомов Rg из первого координационного полиэдра. В связи с тем, что рассмотрение колебаний атома Na не позволило получить спектры поглощения правильной формы, были смоделированы спектры, учитывающие колебания не только атома металла, но и ближайших к нему атомов Rg, относящихся к первому координационному полиэдру соответствующего сайта захвата. Интенсивности получали согласно той же формуле (52), что и при учете только колебаний атома металла. Вероятность распределения в данном случае определялась только по классическому подходу. Расчет проводили при температуре 41 К, отвечающей классической температуре аргона.

Результаты моделирования представлены на рисунке 39. Учет колебаний атомов Rg из первого полиэдра для всех сайтов захвата позволяет получать триплетные спектры с большей, по сравнению с учетом только колебаний атома металла, дисперсией. Однако полоса

атома натрия в сайте HV приблизительно в 2 раза уже экспериментальной, а в случае тетраэдрического сайта дисперсия превзошла экспериментальное значение. Уширение полосы, отвечающей атому натрия в сайте SV, оказалось наиболее близко к наблюдаемому.

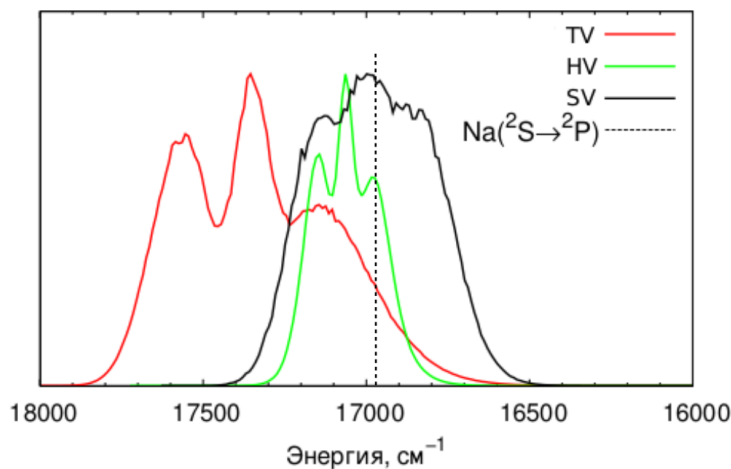


Рисунок 39. Смоделированные спектры поглощения, отвечающие сайтам SV, TV и HV в системе Na@Ar. Расчет проводился с использованием классического распределения при $T = 41$ К. Учитывались колебания атома Na и ближайших к нему атомов Ar.

Полученные результаты говорят о том, что для лучшего согласия с экспериментом необходимо учитывать колебания большого числа атомов системы. Сделать это можно с помощью расчета спектра поглощения вдоль молекулярно-динамической траектории, по методике описанной в разделе 2.5. Однако перед тем, как перейти к этому расчету, требующему достаточно больших временных затрат, протестируем подход к моделированию спектров, концептуально отличающийся от рассмотренных выше, но также достаточно простой в вычислительном плане.

Полуклассическое моделирование спектров поглощения для нормальных колебаний. Для того, чтобы точно воспроизвести экспериментальный спектр поглощения, необходимо учесть колебания всех атомов в системе. Однако получить представление о форме полосы можно, учитывая только часть этих колебаний. Существенный вклад в трехкратное расщепление и уширение вносят далеко не все колебания, что было показано выше при моделировании спектра с учетом колебаний только атома металла.

Как обсуждалось в разделе 2.4, триплетную структуру полос связывают с динамическим эффектом Яна-Теллера, причем рассмотрение сайта HV является наиболее простой задачей. Данный тип сайта обладает только одним трехмерным колебанием симметрии T_{2g} , которое должно оказывать влияние на структуру полосы поглощения. Следующий по сложности моделирования спектра — сайт SV. Из таблицы 11 видно, что он имеет по одному нормальному колебанию с размерностями от 1 до 3 с превышающими единицу факторами Хуанга-Рис. За уширение здесь отвечают два нормальных колебания A_{1g} и E_g . Учитывая, что величина фактора Хуанга-Рис одномерного колебания существенно (более, чем в три раза) меньше величины двумерного, можно полагать, что колебание симметрии E_g оказывает большее вли-

яние на уширение полосы нежели колебание A_{1g} . Сайт TV наиболее сложен в плане анализа значимости разных колебаний в формообразовании, так как имеет 6 колебаний с факторами S , большими единицы и достаточно близкими по своим величинам.

Центры спектров поглощения разных нормальных колебаний для одного и того же сайта захвата совпадают и отвечают энергиям вертикальных переходов из равновесной геометрии основного состояния. Полученные формы спектров поглощения согласуются с ожидаемыми из теоретико-группового анализа [94] (рисунок 40).

В случае SV были получены два триплета, отвечающие двум колебаниям симметрии T_{2g} . Оба характеризуются специфическим искажением, свойственным всем спектрам для колебаний данной симметрии: левое плечо в обоих случаях выражено менее четко, чем правое, а центральный пик имеет дельта-образную форму. Дисперсия полосы, порождаемая колебанием с фактором Хуанга-Рис $S = 10,8$ (рисунок 40), значительно превосходит таковое для колебания с $S < 1$. Все остальные колебания дают синглетные спектры, большая часть которых имеют дельта-образную форму. Отличным от нуля уширением обладают только спектры колебаний с симметриями A_{1g} и E_g ($S = 9, 1$).

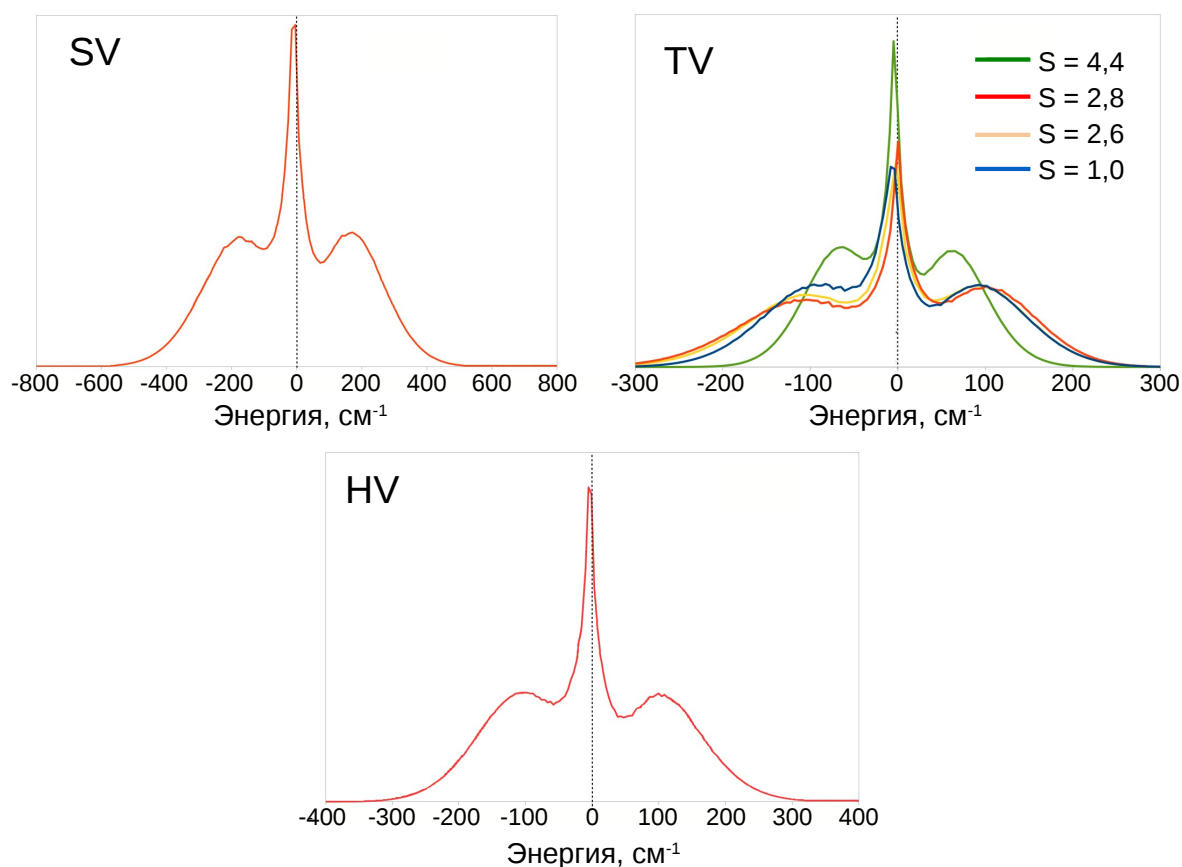


Рисунок 40. Спектры поглощения системы Na@Ar с учетом колебаний симметрии T_{2g} (сайты SV и HV) и T_2 (сайт TV) с факторами Хуанга-Рис S большими единицы. За ноль по оси x принята энергия вертикального перехода атома натрия $^2S \rightarrow ^2P$ из равновесной геометрии соответствующего сайта захвата: для сайта SV эта энергия равна 17031 см^{-1} , для TV — 17349 см^{-1} , а для HV — 17054 см^{-1} .

В случае октаэдрического сайта захвата, так же как и в случае вакансии замещения, три-

плетную структуру имеют два спектра T_{2g} колебаний. Все остальные спектры представляют из себя синглеты с крайне малой дисперсией.

Моделирование спектров нормальных колебаний для сайта связывания TV дало 2 синглета с ненулевыми уширениями и 6 триплетов, четыре из которых, отвечающие факторам $S > 1$, представлены на рисунке 40. Спектр трехмерного колебания с наибольшим фактором Хуанга-Рис имеет наименьшую дисперсию, а его триплетная структура искажена сильнее других (его огибающая имеет наиболее резкий центральный пик).

Представленный способ моделирования дает классические триплетные полосы [94], которые не соответствуют экспериментальным в количественном смысле. Во-первых, рассчитанные полосы характеризуются сильным искажением триплетной формы. Во-вторых, уширения рассчитанных модельных полос не достигают экспериментальных величин, что связано с необходимостью одновременного учета всех колебаний в системе при проведении расчета.

Таким образом, описанный подход позволяет связать триплетную структуру полос поглощения с проявлением эффекта Яна-Теллера, однако он не пригоден для воспроизведения экспериментальных спектров поглощения.

Моделирование профиля полосы поглощения интегрированием вдоль молекулярно-динамической траектории. Учесть подвижность одновременно всех атомов в решетке можно с помощью интегрирования вдоль молекулярно-динамической траектории (раздел 2.5). Данный подход позволяет проанализировать вклады в форму спектра от колебаний атомов Rg, относящихся к определенному координационному полиэдру. В рамках данной методики нами были смоделированы спектры поглощения для трех устойчивых сайтов захвата SV, TV и HV в системе Na@Ar.

Сначала были рассчитаны спектры поглощения малых систем, отличительная особенность которых заключается в том, что в процессе динамики свои положения изменяли атом натрия и атомы Rg из первого координационного полиэдра, остальные атомы были заморожены и обеспечивали дальний порядок. Затем были смоделированы спектры больших систем, у которых было подвижно около 400 атомов Rg.

При сравнении полученных спектров для малой и большой систем (рисунок 41) видно, что независимо от геометрии сайта захвата основной вклад в форму линии и уширение вносят атомы инертного газа, образующие первый координационный полиэдр атома металла. Исходя из такого результата можно говорить, что значительно более быстрый расчет небольшой системы дает возможность получать достаточно точные профили полос поглощения. В случае SV и HV сайтов спектр малой системы схож со спектром, смоделированными с учетом колебаний атома натрия и ближайших атомов Rg с классическим распределением ядерной плотности вероятности (рисунок 39), а молекулярно-динамический спектр атома натрия в сайте TV значительно лучше по дисперсии полосы воспроизводит эксперимент.

Отметим, что ни наша модель, ни подход, использованный в работе Крепин и соавторов [11], не позволяют получать спектры поглощения, совпадающие по величинам сдвигов с экспериментальными данными. Проблема заключается в используемых парных потенциалах возбужденного состояния Na-Ar, а точнее в потенциале $B^2\Sigma$ терма. В работе [11] показано,

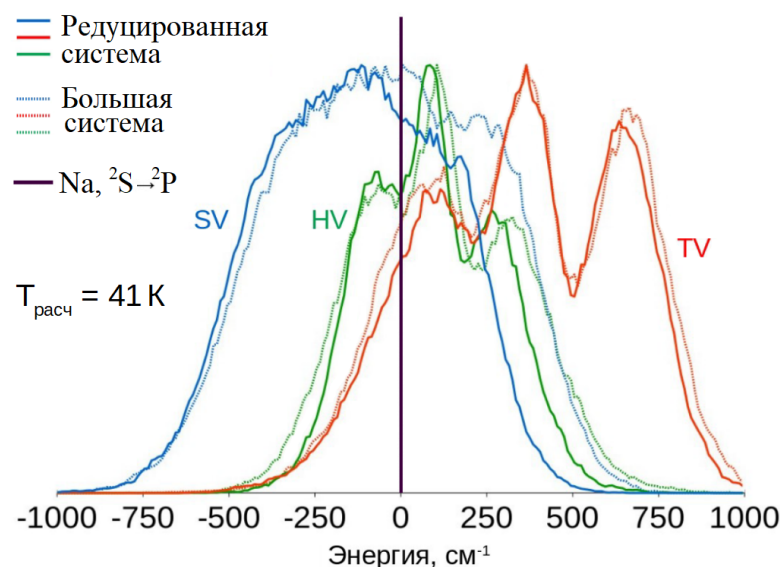


Рисунок 41. Спектры поглощения устойчивых сайтов захвата системы Na@Ar, рассчитанные интегрированием вдоль молекулярно-динамической траектории. Сплошные линии — спектры малых систем (подвижны атом Na и первый полиэдр из атомов Rg), пунктирные линии — спектры больших систем (подвижны около 400 атомов Rg). Расчет проводили при $T = 41$ K. За нуль принята энергия перехода атома натрия $^2S \rightarrow ^2P$ в газовой фазе, равная 16967 см^{-1} .

что модификация отталкивательной стенки этого потенциала позволяет получать правильные сдвиги полос поглощения, однако такая модификация не имеет под собой каких-либо обоснований.

В связи с тем, что проблема в несоответствии сдвигов вызвана не совсем точными потенциалами парных взаимодействий, нами было решено заменить используемые нами газофазные потенциалы Rg-Rg на твердотельные, а также, используя полученные масштабирующие параметры для димера аргона, модифицировать потенциалы системы Na-Ar.

3.1.4. Модификация газофазных парных потенциалов Rg-Rg и Me-Rg

Масштабирующие параметры парных потенциалов Rg-Rg. Процедура модификации потенциалов описана в разделе 2.2.6. Параметры подбирали так, чтобы добиться эквивалентности расчета и эксперимента для энергии атомизации и параметра кристаллической решетки соответствующего инертного газа. Различие в экспериментальной и расчетной величинах для параметра решетки не превышало $0,01 \text{ Å}$, а для энергии атомизации — 30 см^{-1} .

Параметры твердотельных потенциалов Rg-Rg, полученные с использованием двух типов модификаций, по формулам (36) и (37), приведены в таблице 14. Газофазные значения энергии атомизации завышены относительно эксперимента, а газофазные значения a , наоборот, немного ниже. Видно, что энергия атомизации более чувствительна к потенциалам по сравнению с параметром решетки. Отклонение $E_{\text{ат}}$ в расчете от эксперимента уменьшается при переходе от аргона к ксенону: так, в случае аргона $E_{\text{ат}}$ не соответствует эксперименту на 22%, а для Xe расхождение составляет 15%. В то же время параметр кристаллической решетки Ar, полученный в результате расчета, расходится с экспериментом на 2,1%, а для ксенона

отличие не превышает всего лишь 1,5%. Относительные поправки по энергии атомизации $E_{ат}$ в процентном выражении приблизительно в 10 раз превышают таковые по геометрическому параметру a .

Таблица 14. Экспериментальные и газофазные данные кристаллов Rg: a — параметр кристаллической решетки, E — энергия атомизации. Параметры твердотельных потенциалов Rg-Rg: α_1 и β_1 — модификация $V_{solid,1} = \alpha_1 V_{gas}(\beta_1 \cdot R)$; α_2 и β_2 — модификация $V_{solid,2} = \alpha_2 V_{gas}(\beta_2 + R)$.

Rg	$E_{эксп.}$ [97], см^{-1}	$E_{газ}$, см^{-1}	$a_{эксп}$ [97], Å	$a_{газ}$, Å	α_1	β_1	α_2	β_2
Ar	646	787	5,311	5,200	0,821	1,021	0,829	0,074
Kr	936	1096	5,67	5,553	0,857	1,021	0,860	0,080
Xe	1328	1524	6,132	6,049	0,872	1,014	0,876	0,060

Все масштабирующие параметры за исключением β_2 демонстрируют монотонное изменение в ряду $\text{Ar} \rightarrow \text{Xe}$. Стремление α_1 и β_1 к единице говорит о том, что при увеличении размера атома инертного газа твердотельный и газофазный потенциалы становятся близки. Поведение параметра α_2 аналогично α_1 , он также стремится к единице. Рассуждая по аналогии с другими параметрами, β_2 должен бы был монотонно убывать, стремясь к нулю, однако он демонстрирует аномальный скачок своего значения в случае Kr.

Апробация твердотельных потенциалов в матричных расчетах. Твердотельные потенциалы были использованы для поиска устойчивых сайтов захвата (модифицированный «генеалогический» подход) и для моделирования спектров поглощения этих сайтов. Зависимости относительных энергий от числа удаленных атомов Rg, полученные с использованием газофазных и твердотельных потенциалов, приведены на рисунке 42. Сайт SV во всех случаях обладает наименьшей относительной энергией, поэтому для удобства его энергия была принята за нуль. Модификация потенциалов системы Ar-Ar любым из двух вариантов FF10 (по уравнению (36)) и FF20 (по уравнению (37)) количественно проявляется на зависимости $E_{min}(n)$, однако качественный вид не изменяет. Стабильными сайтами в матричной системе Na@Ar, независимо от типа модификации парных потенциалов, являются SV, TV и HV.

Переход к твердотельным потенциалам Ar-Ar привел к увеличению устойчивости октаэдрического сайта (понижилась его относительная энергия). Кроме этого, увеличилась устойчивость сайтов, образованных в результате удаления из кристалла 2, 3, 5 и более атомов аргона. Модификация потенциалов Na-Ar, как по первому FF11, так и по второму FF22 вариантам (параметры α и β для Na-Ar и Ar-Ar совпадали) не привела к сильным изменениям вида кривой, полученной только с учетом твердотельных потенциалов Rg-Rg (рисунок 42). В результате этого изменения незначительно уменьшилась энергия E_{min} (сайт стал более стабильным) при удалении 6 и более атомов аргона.

В таблице 15 представлены расстояния между атомом натрия и атомами инертного газа из первых трех координационных полиэдров. Все расстояния, рассчитанные с помощью твердотельных потенциалов, превосходят аналогичные расстояния, полученные с использованием газофазных потенциалов (поле FF00). Соотношения между расстояниями Na-Rg в

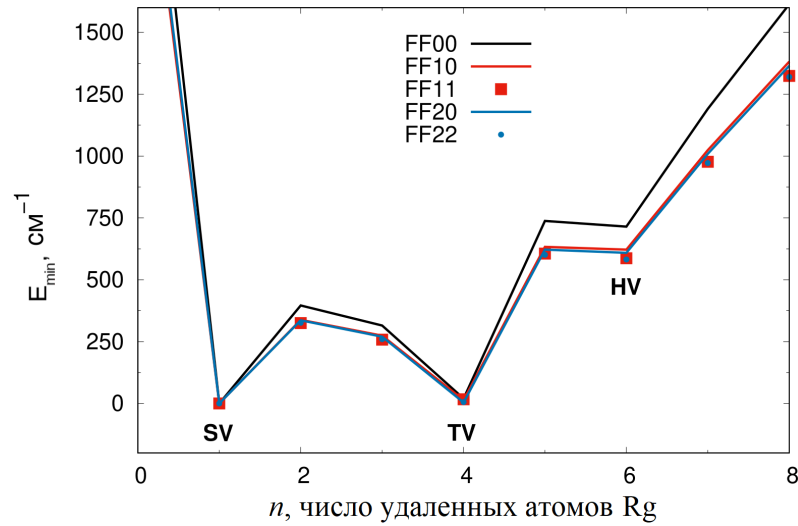


Рисунок 42. Относительные энергии сайтов захвата атома натрия, отвечающих n удаленным атомам Ar. FF00 – силовое поле из газофазных потенциалов. FF10 (FF20) – модифицирован только потенциал Rg-Rg, FF11 (FF22) – модифицированы потенциалы Rg-Rg и Rg-Me. Цифра «1» обозначает, что потенциал модифицировали по формуле (36), а цифра «2» – по формуле (37).

матрице и эквивалентными расстояниями в чистом кристалле аналогичны расчету с газофазными потенциалами. Отметим, что расчет с модифицированными потенциалами также, как и с газофазными, приводит к расщеплению третьего координационного полиэдра в тетраэдрической и октаэдрической вакансиях (две неэквивалентные оболочки 3 и 3').

Оценка влияния модификации парных потенциалов на смоделированные спектры поглощения для стабильных сайтов захвата включает два этапа: сначала нужно рассмотреть, как смещается центр полосы поглощения, а затем, как изменяется форма этой полосы.

На первом шаге рассчитываются вклады от атомов каждого полиэдра $\Delta\omega_i$ по отдельности:

$$\Delta\omega_i = N_i V_\Delta(R_i) = N_i (V_0(R_i) - V_{X^2\Sigma}(R_i)), \quad (57)$$

где N_i — количество атомов в полиэдре, $V_{X^2\Sigma}$ — потенциал основного состояния системы Na-Ar, R_i — расстояние от атома металла до атомов i -ого полиэдра, V_0 — изотропный потенциал возбужденного состояния системы Na-Ar. $V_0 = (V_\Sigma + 2V_\Pi)/3$, где V_Σ и V_Π — потенциалы системы Na*-Ar.

Из таблицы 15 видно, что результаты расчетов в вариантах FF10 и FF20 очень близки, так же как и для вариантов FF11 и FF22. Вклады в сдвиг от ближайших атомов аргона значительно превосходят остальные, на $350 - 800 \text{ см}^{-1}$. Заметим, что сдвиги, связанные с атомами в 1-ом и 2-ом полиэдрах, в основном имеют положительный знак (в синюю область), а сдвиг, полученный от атомов третьего полиэдра, имеет отрицательный знак (в красную область). Смещение центра полосы, связанное с атомами 2-ого и 3-его полиэдров, слабо различаются при изменении потенциалов, что справедливо для всех стабильных сайтов захвата.

Сдвиг полосы поглощения, учитывающий все атомы Rg (таблица 16), может быть определен либо в рамках метода ДФВМ (раздел 2.3), либо по формуле: $\Delta\omega = \sum_i \Delta\omega_i$. Наиболее

Таблица 15. Геометрические параметры стабильных сайтов в системе Na@Ar (R_i – расстояние между атомом Na и атомами Ar i -ого координационного полиэдра) и вклады в сдвиг центров полос поглощения для первых трех полиэдров N_iV_Δ (R_i). FF00 – силовое поле из газофазных потенциалов, FF10 (FF20) – модифицирован только потенциал Rg-Rg, FF11 (FF22) – модифицированы потенциалы Rg-Rg и Rg-Me. Цифра «1» обозначает, что потенциал модифицировали по формуле (36), а цифра «2» – по формуле (37).

i	N_i	Расстояние R_i , (Å)					Вклад в сдвиг $N_iV_{\Delta}(R_i)$, см ⁻¹				
		FF00	FF10	FF11	FF20	FF22	FF00	FF10	FF11	FF20	FF22
SV, сайт замещения											
1	12	3,837	3,928	3,920	3,926	3,920	594	776	488	773	510
2	6	5,201	5,309	5,312	5,308	5,311	169	133	139	134	130
3	24	6,410	6,549	6,547	6,549	6,548	-170	-190	-139	-190	-149
TV, тетраэдрическая вакансия											
1	12	4,339	4,428	4,432	4,428	4,431	967	930	793	930	797
2	12	5,637	5,753	5,756	5,754	5,756	95	50	78	49	64
3	4	6,760	6,901	6,904	6,901	6,903	-34	-35	-29	-35	-29
3'	12	6,769	6,911	6,913	6,910	6,912	-104	-107	-85	-104	-88
HV, октаэдрическая вакансия											
1	8	4,459	4,543	4,552	4,546	4,552	607	572	499	570	498
2	24	5,796	5,916	5,918	5,916	5,918	70	-1	59	-1	33
3	24	7,786	7,948	7,951	7,948	7,950	-180	-167	-147	-167	-144
3'	6	7,811	7,977	7,977	7,976	7,977	-44	-41	-37	-44	-24

сильно замена парных потенциалов отражается на энергии вертикального возбуждения атома натрия в вакансии SV, для двух других сайтов изменение величины сдвига не столь значительно (таблица 16). В отличие от вакансии замещения при переходе к твердотельным потенциалам полосы сайтов TV и HV сдвигаются в красную, а не в синюю область. Переход от газофазных потенциалов Ar-Ar к твердотельным заметно улучшает согласие с экспериментальным сдвигом для сайта замещения, хотя по-прежнему полного совпадения достичь не удастся.

Таблица 16. Сдвиги центров полос поглощения (см⁻¹), отвечающих стабильным сайтам захвата в системе Na@Ar, относительно газофазного перехода $^2S \rightarrow ^2P$ атома Na, 16967 см⁻¹.

Сайт	Эксперимент [11]	FF00	FF10	FF11	FF20	FF22	Расчет [53]	Расчет [11]*
SV	2600	64	548	82	570	79	800	≈ 2600
TV	1443	382	348	304	347	299	680	≈ 900
HV	132	87	39	71	38	73	465	≈ 200

*Расчет сдвигов выполнен с модифицированным $B^2\Sigma$ -термом.

Отметим, что в вариантах FF00 вакансии SV давала наиболее близкую к газофазному сигналу полосу, а в результате модификации потенциала Ar-Ar сдвиг этой полосы стал наибольшим. Новое расположение полос относительно друг друга согласуется с результатами Крепин и соавторов [11], полученными при расчете с потенциалом $B^2\Sigma$ -терма с измененной отталкивательной стенкой.

Использование полей FF11 и FF22 возвращает величину сдвига сайта SV к значению, полученному с использованием газофазных потенциалов, такая же ситуация наблюдается и в случае октаэдрического сайта захвата. Вакансия TV отличается от двух других – сдвиг ее полосы, рассчитанный с модифицированными потенциалами Ar-Ar и Na-Ar, еще сильнее удаляется от рассчитанного в поле FF00.

Анализируя таблицы 15 и 16, можно сделать вывод о том, что для правильного расчета сдвига центра полосы поглощения недостаточно учесть только атомы из первого полиэдра, так как величины сдвигов с учетом только ближайших атомов аргона и всех атомов Ar сильно различаются.

Представленное в таблице 16 сравнение с другими расчетными работами [53], [11] показывает, что удовлетворительное согласие с экспериментом пока не достигнуто. Совпадение рассчитанного сдвига сайта SV в работе [11] связано с использованием модифицированного потенциала $B^2\Sigma$ -терма, которому, как уже говорилось выше, трудно дать рациональное объяснение.

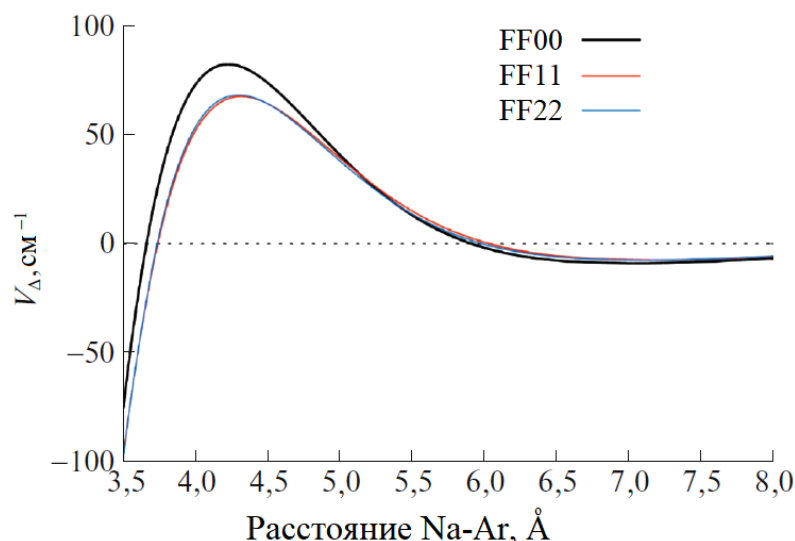


Рисунок 43. Зависимость $V_{\Delta}(R)$, рассчитанная по формуле (57), от расстояния Na-Ar, рассчитанная с помощью газофазных и модифицированных потенциалов.

Используя зависимость V_{Δ} от расстояния (рисунок 43), рассчитанную по формуле (57), можно показать несостоятельность имеющихся на настоящий момент парных потенциалов системы Na^*-Ar . Для получения при расчете сдвига полосы поглощения, равного 2500 см^{-1} , нужно, чтобы около 33 атомов аргона располагались на расстоянии $4 - 4,5\text{ Å}$ от атома натрия, а согласно таблице 15 это невозможно. Таким образом, можно заключить, что проблемы в определении сдвигов полос поглощения атома натрия в матрице аргона, действительно, связаны с недостаточной точностью парных потенциалов данной системы для возбужденного состояния.

Теперь перейдем к рассмотрению влияния силового поля на форму спектров поглощения (рисунок 44). Дисперсии полос поглощения для одного и того же сайта захвата практически не зависят от выбора силового поля. Заметное уменьшение дисперсии наблюдается только для полосы, отвечающей сайту TV, при переходе к полям FF11 и FF22. Отметим, что сужение

триплета практически не затрагивает его синглетную компоненту, расположенную в красной области, а происходит за счет центральной и расположенной в синей области компонент.

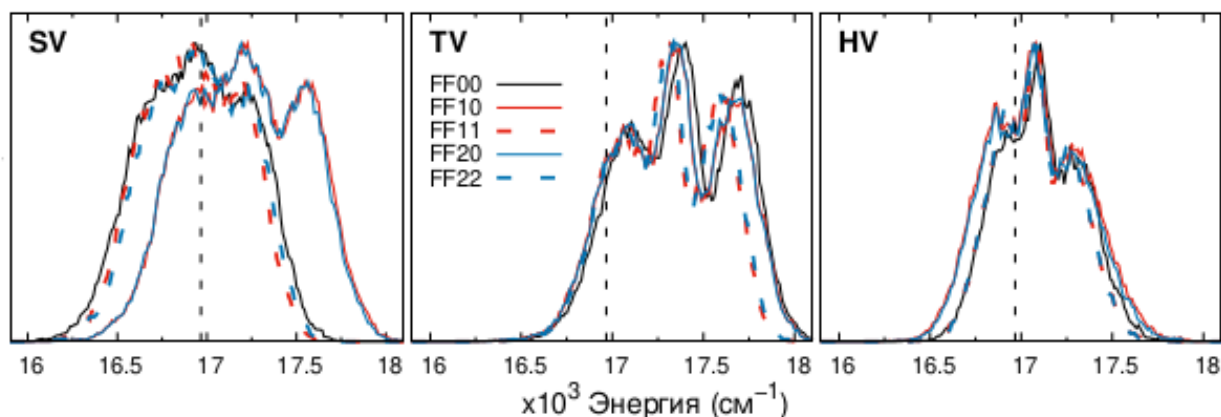


Рисунок 44. Смоделированные спектры поглощения атома натрия в устойчивых сайтах захвата в матрице Ar. FF00 – силовое поле из газофазных потенциалов, FF10 (FF20) – модифицирован только потенциал Rg-Rg, FF11 (FF22) – модифицированы потенциалы Rg-Rg и Rg-Me. Цифра «1» обозначает, что потенциал модифицировали по формуле (36), а цифра «2» – по формуле (37). Черная пунктирная линия отвечает энергии газофазного перехода атома натрия $^2S \rightarrow ^2P$, равной 16967 cm^{-1} .

Судя по рассчитанным данным, эффекты от модификации потенциалов растут с уменьшением размера вакансии $HV \rightarrow TV \rightarrow SV$. Такая особенность согласуется с ошибкой в соотношении экспериментальных и рассчитанных полос: она максимальна для сайта SV и минимальна для вакансии HV.

3.2. Yb@Rg, Rg = Ar, Kr, Xe

Представленные в разделе данные опубликованы в работах [114,115].

3.2.1. Стабильные сайты захвата

Поиск стабильных сайтов проводили методом Монте-Карло, в рамках «генеалогического» подхода и его модифицированного варианта. Для обеспечения сходимости при использовании первого метода потребовалось по 42 – 56 выборок на каждое число n удаленных атомов инертного газа, число выборок увеличивалось по мере роста объема вакансии. Второй подход был реализован для $n = 0 - 20$. При расчетах использовались парные потенциалы систем Rg-Rg и Yb-Rg, представленные в разделе 2.2.

Все использованные методы выявили одинаковый набор устойчивых сайтов захвата в системах Yb@Rg. На рисунке 45 показаны рассчитанные по формуле (31) значения энергии относительной устойчивости для систем $((Yb, N_{B-n})_B N_A)_A$ в зависимости от числа удаленных из ГЦК-решетки атомов инертного газа. Так же как и в случае системы Na@Ar, выпуклые оболочки всех систем Yb@Rg (Rg = Ar, Kr, Xe) указывают на наличие трех стабильных высокосимметричных сайтов захвата SV, TV и HV. Для удобства за нуль по шкале энергии для матриц аргона и криптона выбрана энергия сайта TV, а для ксенона — энергия сайта SV. Такой выбор обусловлен тем, что энергии этих сайтов имеют минимальные значения на кривых $E_{min}(n)$, и, как следствие, являются наиболее заселенными.

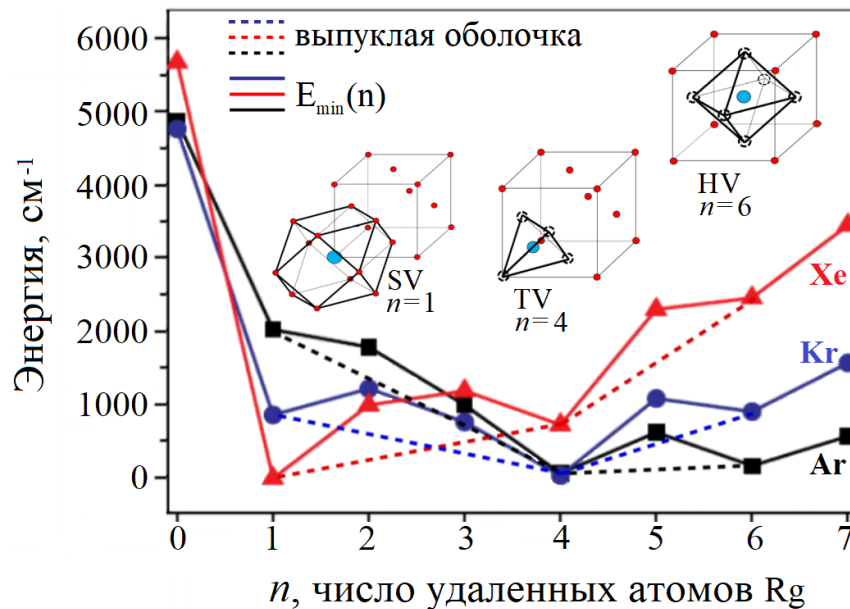


Рисунок 45. Зависимости относительной энергии систем Yb@Rg от числа удаленных атомов Rg $E_{min}(n)$, формула (31). Пунктирными линиями обозначены выпуклые оболочки. За нуль по шкале энергии выбрана энергия сайта TV для матриц Ar и Kr, а для Xe — энергия сайта SV.

При встраивании в матрицу аргона атомы иттербия занимают тетраэдрический и октаэдрический сайты захвата в приблизительно равных долях, в то время как в сайт замещения встраивается значительно меньшая часть атомов металла. В матрице Kr по сравнению с

кристаллом Ar возрастает доля атомов Yb, встроенных в вакансии SV, одновременно с этим уменьшается число атомов, занявших сайт HV. При этом тетраэдрический сайт остается наиболее заселенным. В ксеноне, обладающем наибольшим ван-дер-ваальсовым радиусом, доминирующей по заселенности становится самая маленькая вакансия – сайт замещения. Меньшая часть атомов Yb встраивается в тетраэдрическую вакансию, и совсем небольшая доля занимает сайт HV. При $n > 7$ энергия всех систем Yb@Rg продолжала возрастать, новые точки на выпуклой оболочке для значений $E_{min} < 10000 \text{ см}^{-1}$ обнаружены не были.

Таблица 17. Расстояния (Å) между атомом Yb в разных сайтах захвата (или эквивалентной позицией в ГЦК-кристалле соответствующего Rg) и атомами Rg из первых трех координационных полиэдров (N_i — число атомов в i -ом полиэдре). Оболочки 3 и 3' относятся к одному и тому же полиэдру в чистом ГЦК-кристалле.

Полиэдр i	N_i	Ar, ГЦК	Yb@Ar	Kr, ГЦК	Yb@Kr	Xe, ГЦК	Yb@Xe
SV, вакансия замещения							
1	12	3,68	4,04	3,93	4,16	4,28	4,41
2	6	5,20	5,19	5,55	5,54	6,05	6,04
3	24	6,37	6,48	6,80	6,87	7,41	7,45
TV, тетраэдрическая вакансия							
1	12	4,31	4,42	4,60	4,63	5,02	4,98
2	12	5,67	5,63	6,05	6,01	6,59	6,55
3	12	6,75	6,78	7,21	7,23	7,86	7,86
3'	4	6,75	6,79	7,21	7,22	7,86	7,84
HV, октаэдрическая вакансия							
1	8	4,50	4,54	4,81	4,73	5,24	5,06
2	24	5,81	5,79	6,21	6,18	6,76	6,73
3	24	7,80	7,80	8,33	8,31	9,07	9,03
3'	6	7,80	7,81	8,33	8,34	9,07	9,09

Геометрические характеристики устойчивых сайтов приведены в таблице 17. Для сайта SV в матрицах Ar, Kr и Xe, TV в Ar и Kr и HV в Ar видно, что расстояние от атома металла до атомов Rg первого полиэдра больше соответствующего расстояния в чистом ГЦК-кристалле (максимальное различие составляет 10% для системы Yb@Ar), для остальных устойчивых сайтов указанное расстояние изменяется в противоположную сторону (максимальное различие составляет 10% в случае системы Yb@Xe). Расстояния до второго и третьего полиэдров для сайтов TV и HV практически полностью совпадают с аналогичными расстояниями в чистом кристалле Rg, несколько более заметное изменение расстояний характерно для сайта SV, однако и оно не превосходит 1,5%.

Расстояния между атомом металла и атомом инертного газа из третьего полиэдра заметно отличаются от соответствующих расстояний в чистом кристалле только в случае сайта замещения в матрице аргона, отклонение составляет 1,7%. Тетраэдрический и октаэдрический сайты демонстрируют описанную ранее особенность: их третьи координационные полиэдры распадаются на две оболочки, незначительно отличающиеся по расстояниям до атома металла. Исходя из вышесказанного, можно заключить, что в результате встраивания атома Yb в инертную матрицу перестройку претерпевают ближайшие атомы Rg, остальные атомы

практически не изменяют своих положений.

Стоит отметить, что расстояние Yb-Ar (Ar из оболочки 1) во всех сайтах захвата короче равновесного расстояния в димере Yb-Ar в вакууме (таблица 5) (на 20, 12 и 10% для сайтов SV, TV и HV соответственно). Аналогичные закономерности свойственны и матрицам криптона и ксенона. Разница между расстояниями Yb-Rg в вакууме и в кристалле уменьшается в ряду Ar→Xe, и для сайта HV в ксеноне составляет всего лишь 0,01 Å. Таким образом, расстояние в кристалле всегда меньше, чем в газовой фазе, в результате чего наблюдается «разбухание» ближайшей координационной сферы, что частично компенсируется небольшим сжатием второй.

3.2.2. Энергии вертикального возбуждения

Получить некоторые качественные представления о смещениях полос поглощения, отвечающих разным сайтам, можно по рисунку 29 (панель d), где представлено сравнение потенциалов V_0 и потенциалов основного состояния систем Yb-Rg. Видно, что потенциал V_0 характеризуется бóльшим связыванием атомов в системе. Таким образом, для перехода $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ можно ожидать «красное» направление сдвигов полос относительно газофазного перехода атома Yb.

Так, при рассмотрении сайта SV, сдвиг, связанный с одним атомом Rg из ближайшего полиэдра, равен -60 , -100 и -200 см^{-1} для Ar, Kr и Xe соответственно, что говорит об увеличении сдвига в красную область при переходе от Ar к Xe. Аналогичные зависимости прослеживаются и для двух других стабильных сайтов захвата. Однако с ростом расстояния Rg-Yb уменьшаются различия в потенциалах основного состояния и V_0 (рисунок 29, панель d), что приводит к слабой зависимости величины сдвига полосы поглощения одного и того же сайта захвата от матрицы.

Расчет энергий вертикального перехода $6s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 6s6p \ ^1P_1$ атома Yb в разных сайтах захвата (в равновесной геометрии) с помощью метода ДФВМ подтверждает тенденции, описанные выше. Для того, чтобы продемонстрировать чувствительность этих энергий к потенциалам были проведены два расчета А и В, использованные в них потенциалы указаны в таблице 18.

Таблица 18. Варианты расчета энергий вертикального возбуждения систем Yb-Rg.

Вариант расчета	А	В	С
Потенциалы Yb-Rg	CCSD(T)	CCSD(T)	CCSD
Потенциалы Yb*-Rg	EOM-SC	V_0 (EOM-SC)	EOM-CCSD

Рассчитанные сдвиги центров полос поглощения систем Yb@Rg представлены на рисунке 46. Во всех случаях линия, отвечающая сайту SV, наиболее сильно сдвинута в красную область, а энергии возбуждения сайтов TV и HV очень близки: 25, 90 и 150 см^{-1} для Ar, Kr и Xe соответственно. Видно, что сдвиги полос весьма чувствительны к парным потенциалам (варианты А и С), особенно для сайта SV, характеризующегося наименьшим объемом. Расчеты с учетом анизотропии и без него (варианты А и В) дают не такие сильные различия в

энергиях вертикального возбуждения по сравнению с вариантом С.

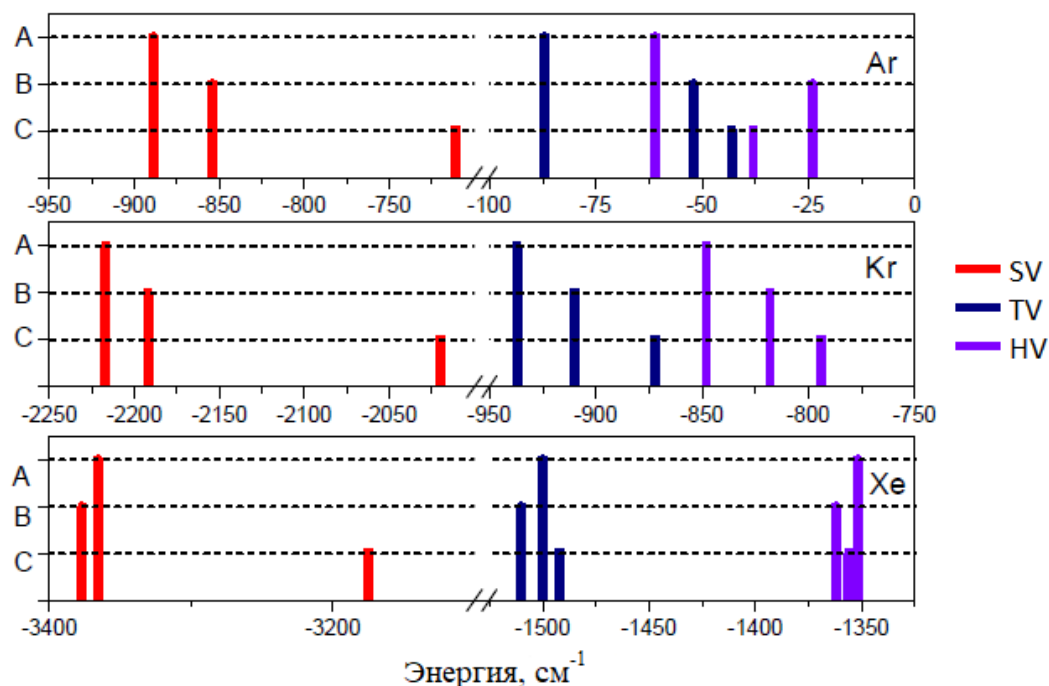


Рисунок 46. Рассчитанные энергии вертикальных переходов $6s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 6sbp \ ^1P_1$ атома Yb, встроенного в вакансии SV, TV и HV в матрицах аргона, криптона и ксенона. Все сдвиги отложены относительно газофазного перехода атома Yb, 25068 cm^{-1} . А, В и С — варианты расчета (таблица 18).

3.2.3. Моделирование формы полосы поглощения

Форма спектра определялась с помощью интегрирования вдоль молекулярно-динамической траектории при классических температурах, отвечающих экспериментальной температуре 10 К (таблица 19). Постоянная температура поддерживалась с помощью термостата Ланжевена (раздел 2.5). Интегрирования в течение 240 пс оказалось достаточным для того, чтобы получить сдвиги центров полос и их полуширины с точностью 5 cm^{-1} .

Рассчитанные спектры поглощения для сайтов SV, TV и HV имеют похожую форму во всех изученных матрицах (рисунок 47). Полоса сайта замещения всегда обладает достаточно большой дисперсией и имеет форму синглета, а полосы двух других сайтов уширены в меньшей степени и у них просматривается более сложная форма огибающей. Эти полосы ассиметричны и напоминают дублет. Такие особенности в форме линий не исчезают даже при увеличении времени интегрирования.

По рисунку 47 видно, что спектры поглощения атома Yb в тетраэдрическом и октаэдрическом сайтах сильно перекрываются, образуя таким образом единую синюю полосу. Такой результат согласуется с рассчитанными энергиями вертикального возбуждения из равновесных структур (рисунок 46). Ширины полос на полувысоте уменьшаются с ростом размера вакансии (таблица 19). В случае моделирования спектров при температуре, рассчитанной по эйнштейновской частоте атома металла, полосы обладают меньшей дисперсией, что наиболее ярко проявляется для октаэдрического сайта захвата.

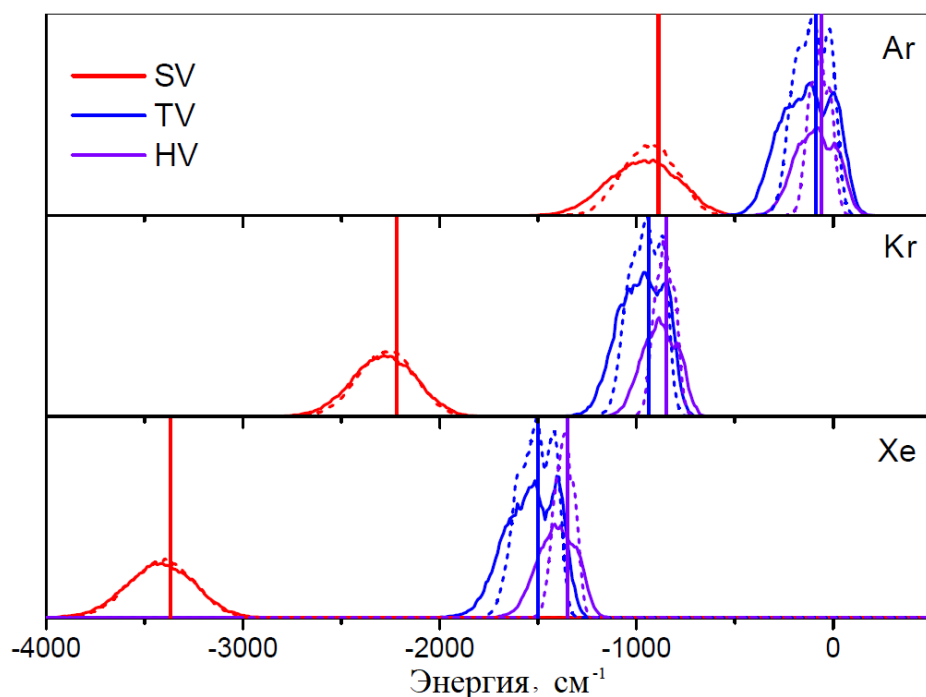


Рисунок 47. Рассчитанные спектры поглощения [114, 115] атома Yb в матрицах Ar, Kr и Xe. За нуль принята энергия перехода $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ атома Yb в газовой фазе, равная 25068 см^{-1} .

Таблица 19. Сдвиги центров полос поглощения и их ширины на полувывсоте для систем Yb@Rg. Расчеты проводились при классических температурах, пересчитанных относительно экспериментальной температуры 10 K по частоте атома Rg и атома Yb в соответствующей вакансии (таблица 12).

	Yb@Ar			Yb@Kr			Yb@Xe		
	SV	TV	HV	SV	TV	HV	SV	TV	HV
Т, К	38	38	38	28	28	28	25	25	25
Сдвиг, см^{-1}	-968	-132	-88	-2283	-973	-882	-3420	-1534	-1405
Полуширина, см^{-1}	450	377	285	391	327	239	408	352	255
Т, К	22	16	12	22	14	10	22	12	8
Сдвиг, см^{-1}	-937	-106	-68	-2272	-953	-857	-3414	-1511	-1367
Полуширина, см^{-1}	349	244	147	361	235	135	386	249	133

Прояснить ситуацию с формой огибающей полос поглощения можно, построив по отдельности спектры, отвечающие возбуждению на каждую из трех компонент возбужденного терма системы Yb*-Rg. Такие спектры для трех стабильных сайтов в матрице Kr изображены на рисунке 48 (для систем Yb@Ar и Yb@Xe ситуация аналогичная). В случае сайта SV три идентичных полосы образуют вместе симметричный синглет, в то время как для сайтов TV и HV полосы, отвечающие переходам на разные компоненты возбужденного Р-терма, не идентичны, в результате чего итоговый спектр поглощения становится асимметричным. Отметим, что для всех сайтов три компоненты триплета эквидистантны.

Таким образом, наблюдается проявление эффекта Яна-Теллера, о котором уже говорилось выше при обсуждении системы Na@Ar. Согласно проведенным расчетам ян-теллеровское расщепление для Yb в матрицах Ar, Kr и Xe лежит в интервале $100\text{--}150 \text{ см}^{-1}$. Эта величина

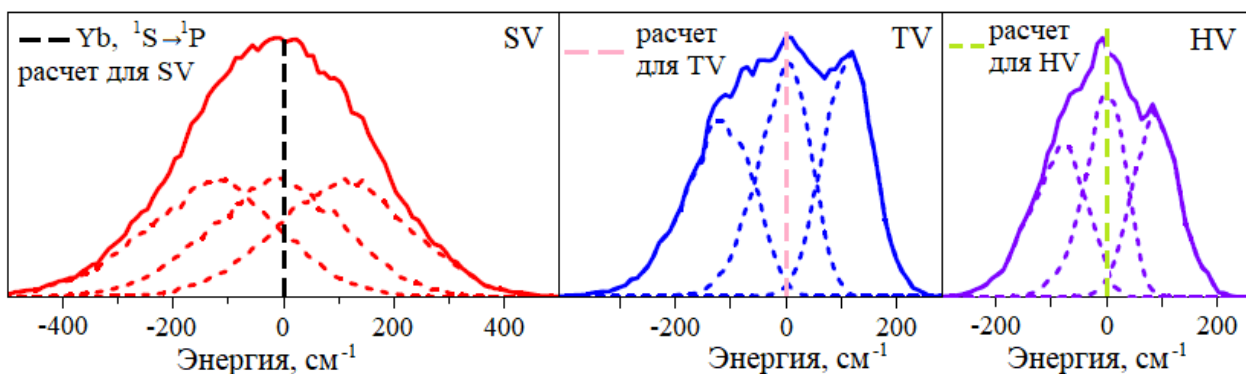


Рисунок 48. Рассчитанные спектры поглощения для системы Yb@Kr. За нуль по оси энергии для каждого из сайтов принята энергия вертикального перехода $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$, соответствующая определённому сайту захвата. Пунктирными линиями обозначены спектры поглощения, полученные с учетом переходов только на одну из компонент расщепленного Р-терма атома Yb.

меньше, чем ширина отдельных полос, поэтому финальный спектр плохо разрешим.

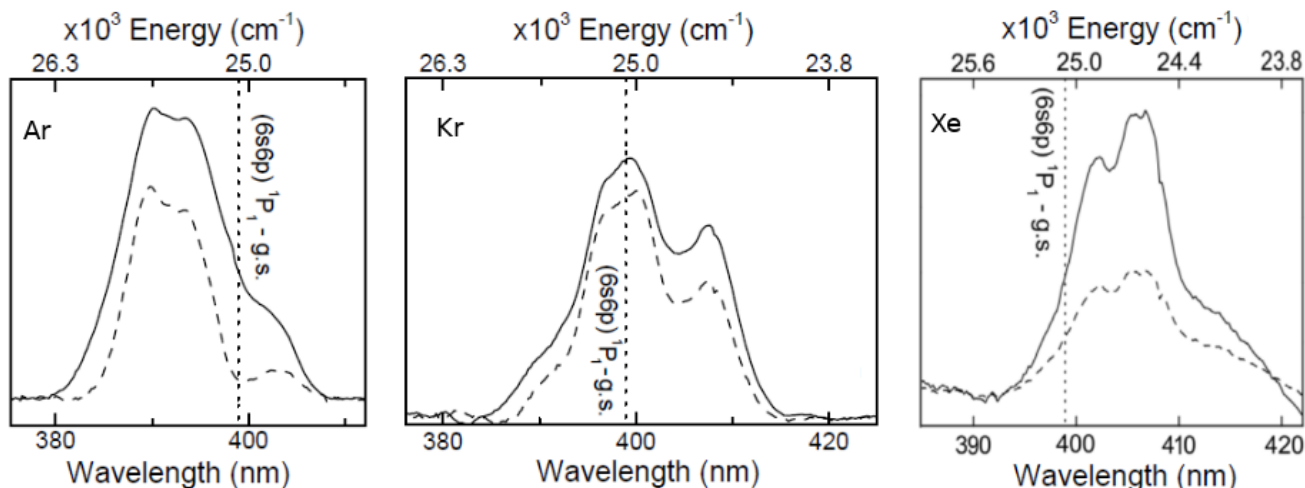


Рисунок 49. Экспериментальные спектры поглощения систем Yb@Rg, отвечающие переходу $6s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 6s6p \ ^1P_1$. Образцы были получены при 4,2 К. Сплошная линия отвечает свежеприготовленному образцу, пунктирная линия — отожженому при 35 К [115].

По результатам моделирования спектров поглощения красные экспериментальные полосы (рисунок 49) во всех системах Yb@Rg можно отнести к сайту замещения. Расчет переоценивает сдвиги этих полос на 600 и 1700 cm^{-1} для Ar и Kr соответственно, а для ксенона эта разница доходит до 3500 cm^{-1} . Хотя метод ДФВМ нельзя назвать количественным, такие большие несоответствия в величинах сдвигов выявляют проблемы, связанные с расчетами неэмпирических парных потенциалов возбужденных состояний Yb*-Rg, аналогичная проблема с величинами сдвигов наблюдалась и для рассмотренной выше системы Na@Ar.

В нашей исследовательской группе для системы Yb@Ar потенциалы возбужденного состояния были рассчитаны методом MRCI+Q [115], в результате чего сдвиги всех устойчивых сайтов отличались от экспериментальных величин не более, чем на 300 cm^{-1} . Однако, для других комплексов Yb*-Rg многореференсные расчеты не привел к гладким потенциальным

кривым, поэтому в данной работе они не представлены.

Синие полосы в спектрах поглощения, скорее всего, отвечают перекрыванию сигналов от сайтов TV и HV. В пользу такого заключения, помимо перекрывания этих полос в смоделированном спектре, говорит и достаточно большая дисперсия синей полосы в экспериментальном спектре поглощения, которая превосходит дисперсии полос отдельных сайтов захвата.

Системы Yb@Rg оказались достаточно сложными в теоретическом плане, однако можно полагать, что во всех матрицах атом металла занимает три высокосимметричные вакансии SV, TV и HV. Для улучшения результатов представленного выше моделирования спектров поглощения необходимо получить более точные парные потенциалы, что позволит скорректировать величины сдвигов. Провести сравнение форм полос поглощения станет возможно, если для систем Yb@Rg будут получены спектры возбуждения отдельных сайтов захвата, такие как в работах МакКаффри и соавторов для Na@Rg и других систем [27, 29, 36, 139].

3.3. Eu@Rg, Rg = Ar, Kr, Xe

Представленные в разделе данные опубликованы в работе [140].

Стабильные сайты захвата в системе Eu@Rg определяли, пользуясь «генеалогической» методикой и ее модифицированным вариантом, представленными в разделе 2.1.2. Оба подхода привели к одинаковым результатам. В рамках расчета использовались парные потенциалы Азиза и Дхама для димеров Rg-Rg и неэмпирические потенциалы основного состояния Eu-Rg (раздел 2.2).

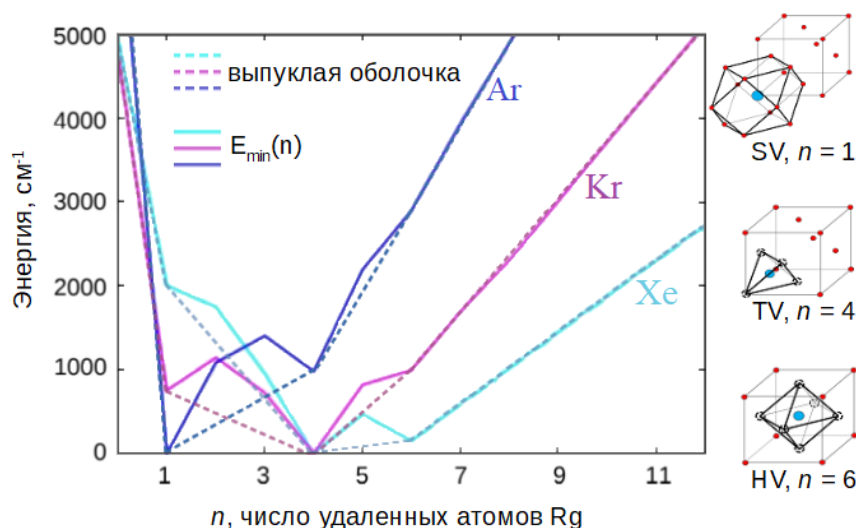


Рисунок 50. Зависимости относительной энергии систем Eu@Rg от числа удаленных атомов Rg $E_{min}(n)$, формула (31). Пунктирными линиями обозначены выпуклые оболочки. За нуль по шкале энергий выбрана энергия сайта TV для матриц Ar и Kr, а для Xe — энергия сайта SV.

Исходя из полученной зависимости энергии относительной устойчивости E_{min} от числа удаленных атомов Rg n для систем Eu@Rg (рисунок 50), можно заключить, что атом Eu во всех матрицах может встраиваться в вакансии SV, TV и HV (эти сайты лежат на выпуклых оболочках, обозначенных пунктирными линиями).

Геометрические характеристики стабильных вакансий приведены в таблице 20. Видно, что они очень схожи с рассчитанными параметрами для систем Yb@Rg (таблица 17), наибольшие отличия наблюдаются для первых полиэдров, однако и они не превышают 0,05 Å. Таким образом, расстояния до первого и третьего полиэдра всегда больше, чем аналогичное расстояние в чистом кристалле, а до второго — всегда несколько меньше. Исключение составляет октаэдрический сайт в системе Eu@Xe, его третий полиэдр расщеплен на два, причем один из них расположен ближе, а второй дальше, чем атомы Rg в кристалле без встроенного атома металла.

Атому Eu в матрицах криптона и аргона выгоднее всего занимать сайт TV, а в матрице ксенона — сайт замещения. Сайты HV и TV в Xe обладают значительно большими относительными энергиями, нежели сайт SV, поэтому их заселенности будут ниже, и полосы этих сайтов могут быть не видны в экспериментальном спектре поглощения. Как раз такая ситуация и наблюдается: на спектре поглощения системы Eu@Xe (рисунок 51) присутствует

Таблица 20. Расстояния между атомом Eu в разных сайтах захвата (или эквивалентной позицией в ГЦК-кристалле соответствующего Rg) и атомами Rg из первых трех координационных полиэдров (n_i — число атомов в i -ом полиэдре). Оболочки 3' и 3'' соответствуют одному и тому же полиэдру в чистом ГЦК-кристалле.

Полиэдр i	n_i	Ar, ГЦК	Eu@Ar	Kr, ГЦК	Eu@Kr	Xe, ГЦК	Eu@Xe
SV, вакансии замещения							
1	12	3,68	4,09	3,93	4,20	4,28	4,44
2	6	5,20	5,20	5,55	5,55	6,05	6,04
3	24	6,37	6,49	6,80	6,88	7,41	7,46
TV, тетраэдрическая вакансия							
1	12	4,31	4,46	4,60	4,66	5,02	5,00
2	12	5,67	5,64	6,05	6,01	6,59	6,55
3'	12	6,75	6,79	7,21	7,23	7,86	7,87
3''	4	6,75	6,81	7,21	7,23	7,86	7,85
HV, октаэдрическая вакансия							
1	8	4,50	4,59	4,81	4,78	5,24	5,10
2	24	5,81	5,79	6,21	6,18	6,76	6,73
3'	6	7,80	7,81	8,33	8,34	9,07	9,09
3''	24	7,80	7,82	8,33	8,32	9,07	9,03

только один триплет, который по результатам нашего расчета отвечает сайту замещения.

Рассмотрим систему Eu@Ar. По ее выпуклой оболочке видно, что сайты HV и TV должны быть практически одинаково заселены, а вот сайт SV, аналогично вакансиям TV и HV в ксеноне, скорее всего не даст полосу в спектре поглощения. В экспериментальном спектре этой матричной системы (рисунок 51) присутствуют два сигнала, которые вероятнее всего отвечают атому Eu в вакансиях TV и HV. Отметим, что сайт TV в матрице аргона обладает минимальной энергией относительной устойчивости, поэтому можно полагать, что наиболее удаленная от газофазного перехода полоса относится к октаэдрической вакансии, а полоса с наибольшей интенсивностью — к вакансии TV.

Соотнесение сайтов и полос поглощения в случае системы Eu@Kr только с помощью выпуклой оболочки — не простая задача. Причина этого заключается в том, что согласно зависимости E_{min} от числа удаленных атомов Rg получается, что сайт TV должен давать на спектре полосу с максимальной интенсивностью, а два других сайта должны иметь сигналы с меньшими, но при этом близкими по величине интенсивностями. Однако в эксперименте были найдены только две триплетные полосы. Полоса с большей интенсивностью, смещенная в синюю область, соответствует сайту TV, а вторая полоса с небольшой интенсивностью (красная) может отвечать как сайту SV, так и HV. Заметим, что энергия E_{min} вакансии SV в криптоне несколько ниже, чем у HV, поэтому, вероятно, именно сайт замещения дает вторую полосу в спектре поглощения Eu@Kr.

Нельзя не обратить внимания, на особенность спектров Eu@Rg: сдвиги полос поглощения атома Eu в разных матрицах очень близки по своим величинам (по рисунку 51 видно, что полосы располагаются друг под другом). Аналогичная особенность присуща и спектрам систем Na@Rg [11]. Исходя из всего сказанного выше, можно сделать вывод, что сдвиг спек-

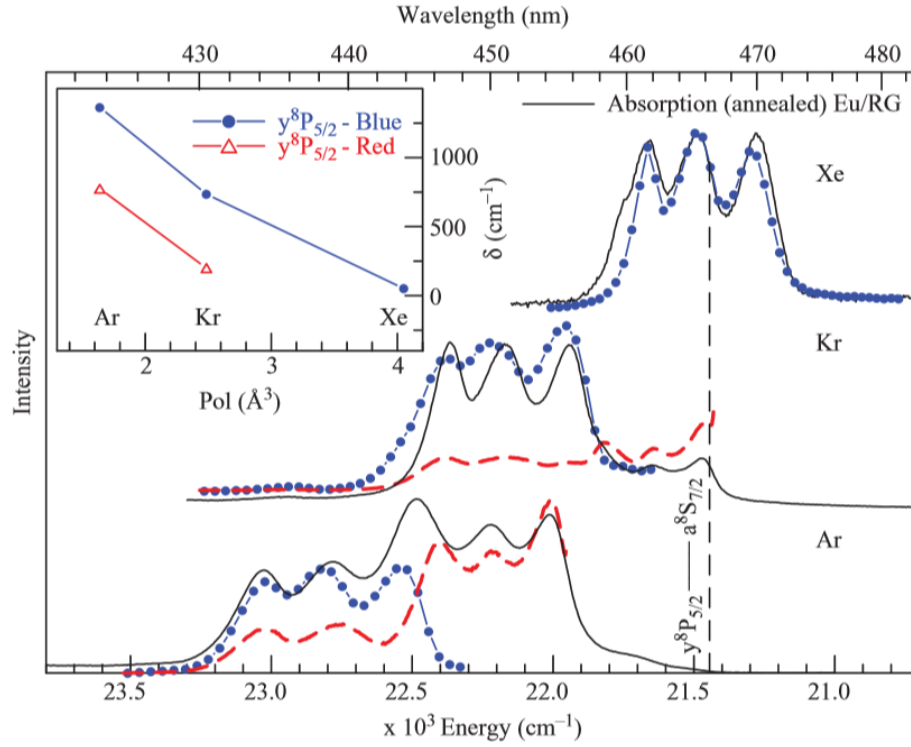


Рисунок 51. Спектры поглощения (черные линии) и спектры возбуждения (синие и красные линии) систем Eu@Rg. Черная пунктирная линия отвечает газофазному переходу европия $y^8P_{5/2} \leftarrow a^8S_{7/2}$, 21445 cm^{-1} . Отжиг образцов проводили при 60 K [31].

тральной полосы относительно газофазного перехода $y^8P_{5/2} \leftarrow a^8S_{7/2}$ атома европия слабо зависит от того, какой именно инертный газ образует матрицу, а в основном определяется структурой сайта, в который встроен атом металла: наименее сдвинутая относительно газофазного перехода полоса отвечает сайту SV, следующая по удаленности — сайту TV и максимально смещенная в синюю область полоса — HV.

Наше соотнесение полос поглощения с сайтами захвата для систем Eu@Rg отличается от выполненного авторами экспериментальной работы [31]. Представленная в указанной статье интерпретация заключалась в том, что в Ar и Kr атом металла занимает сайты HV и TV, а в матрице Xe — только вакансию TV. Изменение сдвига центра полос в спектрах поглощения при переходе $\text{Ar} \rightarrow \text{Xe}$ в работе [31] объясняется влиянием матрицы и ростом поляризуемости инертного газа. Здесь стоит сказать, что по итогам наших расчетов, приведенная в указанной работе зависимость действительно довольно часто выполняется, однако она не всегда справедлива, и для того, чтобы точно говорить о ее правильности для конкретных систем Me@Rg, необходимо выполнить расчет соответствующих спектров поглощения.

3.4. Ba@Rg, Rg = Ar, Kr, Xe

Представленные в разделе данные опубликованы в работе [141].

3.4.1. Стабильные сайты захвата

Как было показано в обзоре литературы, в связи с работой [28] некоторые устойчивые сайты в системе Ba@Xe дают полосы привычной триплетной формы, возникающей из-за эффекта Яна-Теллера, а один сайт (фиолетовая линия на рисунке 54) имеет полосу асимметричной формы 2+1, являющуюся характерной для «вытянутой» аксиально-симметричной конфигурации [94]. Инвертированная форма указанной полосы 1+2 (рисунок 20) характерна для «сплюснутой» аксиально-симметричной структуры, она была найдена в результате спектроскопического изучения атома Ba, адсорбированного на поверхности кластеров Rg [66].

Первым объяснением наличия полосы 2+1 в матрице, предложенным в работе [28], было встраивание атома бария на междоузельные границы с образованием сайта 5V симметрии D_{3h} . Однако эта полоса оказалась устойчивой при отжиге, что не характерно для сайтов на границах микрокристаллитов. Кроме того, полоса с аналогичным расщеплением была обнаружена и на спектрах возбуждения в матрицах аргона и криптона, что приводит к выводу о том, что данный сайт скорее всего соответствует встраиванию атома в кристалл.

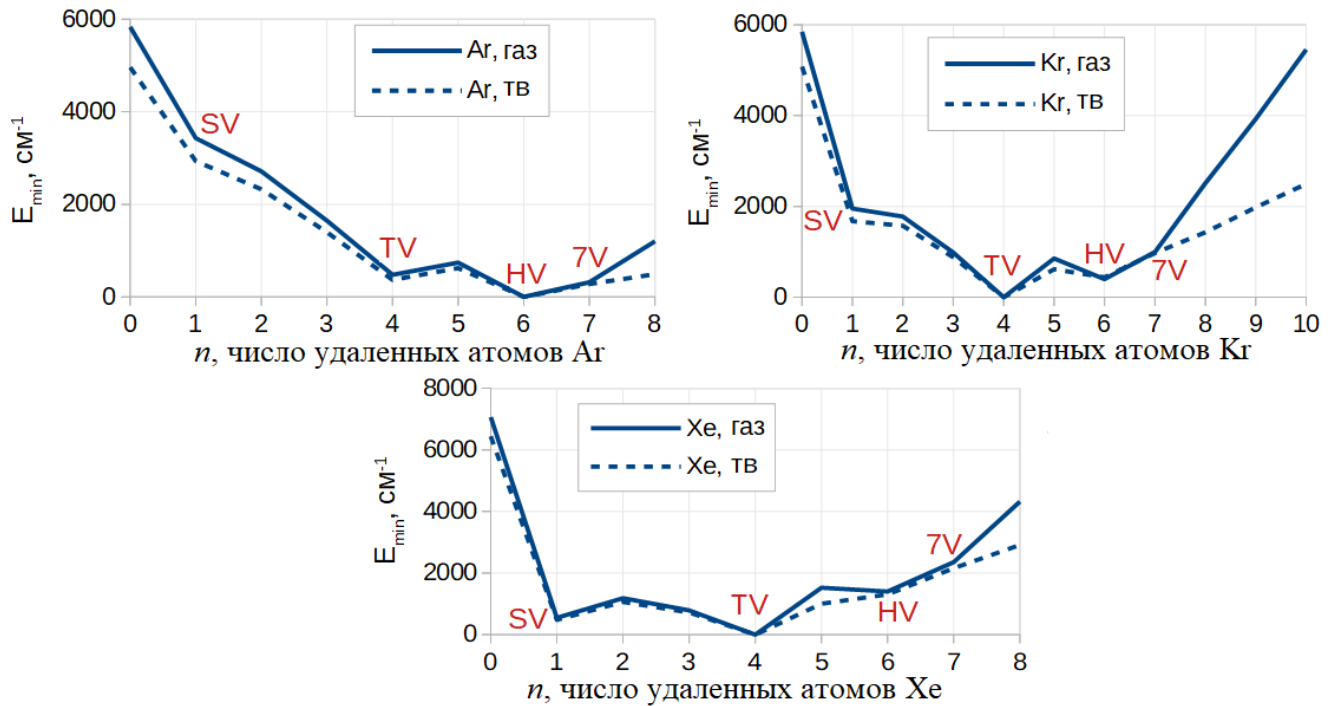


Рисунок 52. Зависимость энергии относительной устойчивости E_{min} систем Ba@Rg от числа удаленных атомов инертного газа n , полученная по формуле (31). Расчет выполнялся с газофазными (газ.) и твердотельными (тв.) потенциалами Rg-Rg.

Стабильные сайты захвата искали с помощью модифицированного «генеалогического» подхода, для расчетов использовались как газофазные, так и твердотельные потенциалы Rg-Rg. Применение твердотельных потенциалов увеличивает относительную устойчивость

большинства сайтов захвата (пунктирные линии на рисунке 52 лежат ниже сплошных), что особенно заметно для сайтов захвата, образованных удалением 8 и более атомов Ar.

По результатам расчетов в системах Ba@Rg в дополнение к «стандартным» сайтам SV, TV и HV был выявлен сайт захвата 7V (рисунок 53), который для систем Me@Rg ранее не встречался. Сайт 7V образован удалением семи атомов инертного газа и близок по структуре к вакансии HV с удалением еще одного атома Rg, расположенного в вершине ГЦК-ячейки, при этом атом бария несколько смещен из центра ГЦК-ячейки в сторону удаленного из вершины атома Rg (серый кружок на рисунке 53). В отличие от других вакансий, данный сайт обладает аксиальной симметрией с точечной группой C_{3v} . Таким образом, полоса поглощения данного сайта должна иметь искомую структуру 2+1. Отметим, что сайт 7V четко идентифицируется, как стабильный только при расчетах с газофазными потенциалами, в случае использования твердотельных потенциалов минимум, отвечающий $E_{min}(n = 7)$, выражен слабо.

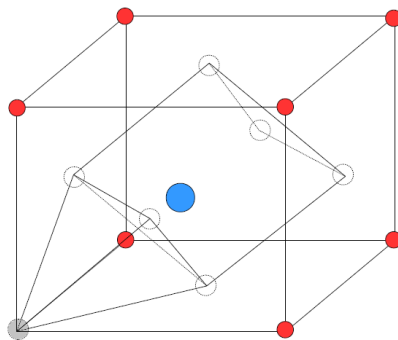


Рисунок 53. Сайт захвата 7V с симметрией C_{3v} , образованный удалением 7 атомов Rg: шесть атомов Rg удалены аналогично вакансии HV и еще один атом убран из вершины ГЦК-ячейки (серый кружок). Серый и прозрачные кружки обозначают удаленные атомы Rg; синий кружок — атом металла; красные кружки — атомы инертного газа.

Кроме нового сайта 7V атом бария встраивается и в уже рассмотренные высокосимметричные вакансии. Сайты SV, TV и HV присутствуют во всех рассмотренных матрицах, отличается только их относительная устойчивость. Наиболее выгодным в Kr и Xe является захват в тетраэдрическую вакансию, а в Ar максимально устойчив сайт HV. Сайт 7V обладает промежуточной стабильностью в матрицах аргона и криптона и является наименее выгодным в ксеноне.

При расчете с газофазными потенциалами (таблица 21) расстояния до атомов ближайшей оболочки в системах Ba@Rg практически всегда превышают аналогичное расстояние в чистом кристалле, за исключением сайта замещения в ксеноне, где радиус полиэдра уменьшился на 0,05 Å. Атомы второго полиэдра незначительно изменяют свои положения. Так же, как и для системы Na@Ar, при расчете с модифицированными потенциалами Rg-Rg вакансии получают большими по объему (напомним, что и сам параметр кристаллической решетки a больше при использовании твердотельных потенциалов, см. таблицу 14). Легко заметить, что расстояния между атомом металла и атомами инертных газов практически всегда больше соответствующих равновесных расстояний в системах Ba-Rg, исключение со-

Таблица 21. Расстояния ($\text{\AA}$) между атомом Ba в разных сайтах захвата (или эквивалентной позицией в ГЦК-кристалле аргона) и атомами Rg из первых трех координационных полиэдров (N_i — число атомов в i -ом полиэдре). Оболочки 3 и 3' соответствуют одному и тому же полиэдру в чистом ГЦК-кристалле.

i	N_i	Ar, ГЦК	Ba@Ar	Kr, ГЦК	Ba@Kr	Xe, ГЦК	Ba@Xe
Сайт замещения SV							
1	12	3,68	4,17	3,93	4,28	4,28	4,52
2	6	5,20	5,22	5,55	5,55	6,05	6,04
Тетраэдрический сайт TV							
1	12	4,31	4,54	4,60	4,73	5,02	5,06
2	12	5,67	5,66	6,05	6,02	6,59	6,55
Октаэдрический сайт HV							
1	8	4,50	4,68	4,81	4,87	5,24	5,19
2	24	5,81	5,81	6,21	6,19	6,76	6,73

ставляет только сайт замещения. В случае вакансии TV в матрице аргона первый полиэдр удален от атома бария на 4,54 $\text{\AA}$, что отличается от $R_e(\text{Ba-Ar})$ всего на 0,02 $\text{\AA}$.

3.4.2. Моделирование спектров поглощения

Спектры поглощения рассчитывали с помощью интегрирования вдоль молекулярно-динамической траектории. Температуры моделирования для полос возбуждения атома Ba $6s^2(^1S_0) \rightarrow 6s6p(^1P_1)$ в кристаллах Ar, Kr и Xe равнялись 38, 28 и 25 K соответственно, что позволило воспроизвести квантовые радиальные распределения в классической механике для экспериментов, выполненных при 10 K.

Таблица 22. Экспериментальные [29] и смоделированные сдвиги полос поглощения (см^{-1}) атома бария в матрицах Rg для перехода $6s^2(^1S_0) \rightarrow 6s6p(^1P_1)$. Расчет проводился с помощью газофазных потенциалов (газ.) и твердотельных (тв.). Для фиолетового 7V сайта сначала указаны компоненты дублета, а затем синглет. Величины сдвигов отсчитывались от газофазного перехода атома бария, 18060 см^{-1} .

	Эксп.	Газ.	Тв.	Эксп.	Газ.	Тв.	Эксп.	Газ.	Тв.
Сайт	Ba@Ar			Ba@Kr			Ba@Xe		
SV	...	+381	+835	...	-675	-19	...	-1495	-1038
	...	+206	+661	...	-780	-195	...	-1618	-1121
	...	+74	+516	...	-884	-317	...	-1738	-1293
Синий TV	+1433	+1227	+1241	+659	+563	+659	-10	+53	+142
	+1308	+1104	+1128	+531	+468	+538	-133	-50	+31
	+1148	+991	+1012	+417	+366	+432	-264	-144	-99
Зеленый HV	...	+1266	+1174	...	+602	+573	...	+65	+90
	+868	+1181	+1079	+195	+534	+495	-405	-1	+16
	...	+1090	+989	...	+466	+417	...	-67	-71
Фиолетовый 7V	+1536	+1386	+1237	+840	+746	+653	+145	+243	+229
	+1342	+1268	+1110	+687	+652	+561	-6	+146	+98
	+631	+752	+706	+33	+159	+161	-578	-389	-347

Построенные нами спектры поглощения (таблица 22) для сайта SV не позволяют утверждать, что он действительно присутствует в образцах. На настоящий момент остается неясным, какой сайт дает красную полосу поглощения, присутствующую на экспериментальном спектре (рисунок 13).

Что касается других сайтов захвата, то для них наблюдается хорошая сходимость теоретических и экспериментальных сдвигов центров спектров поглощения (таблица 22). Отметим, что некоторые сдвиги ближе к эксперименту в случае расчета с газофазными потенциалами, другие же — при использовании твердотельных потенциалов. Наилучшая сходимость эксперимента и расчета наблюдается для сайта TV в матрице Kr при расчете с модифицированными потенциалами Kr-Kr.

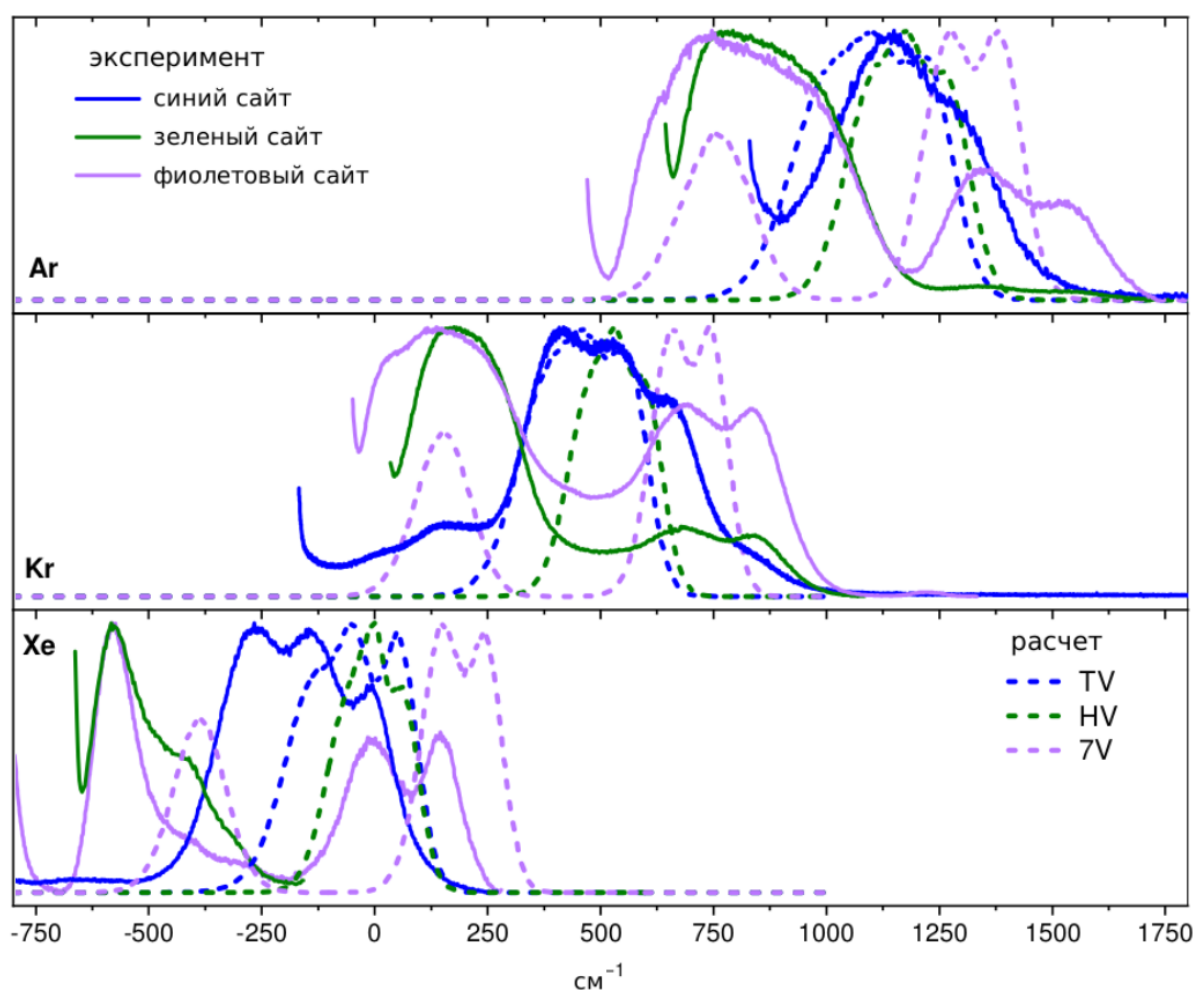


Рисунок 54. Сравнение экспериментальных [29] и смоделированных с помощью газофазных потенциалов спектров возбуждения атома Ba $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$. За нуль отсчета принята частота этого перехода в газовой фазе, равная 18060 cm^{-1} [142].

Провести сравнение формы смоделированных полос с экспериментальными можно по рисунку 54, где представлены спектры, рассчитанные с использованием газофазных потенциалов. (Спектры для сайта SV, как и «красная» экспериментальная полоса не представлены). В частности, хорошо воспроизводятся полосы со структурой 2+1, отвечающие сайту 7V. Отличие в положении синглетной компоненты не превышает 300 cm^{-1} , хотя уширение и расщепление дублета во всех случаях несколько недооценивается.

Косвенным аргументом в пользу отнесения фиолетовой полосы к сайту 7V является разложение спектров поглощения по полосам возбуждения (рисунок 13). В случае Ar на спектре поглощения преобладают вклады от зеленой и фиолетовой полос, в Kr синий, зеленый и фиолетовый сайты входят в спектр поглощения с сопоставимыми интенсивностями. В это же время в матрице Xe синий сайт дает максимальный вклад в итоговый спектр поглощения, остальные два сигнала влияют на спектр поглощения в значительно меньшей степени. Описанные особенности хорошо согласуются с полученными нами величинами $E_{min}(n)$ для устойчивых сайтов в матрицах Ar, Kr и Xe: чем меньшей энергией E_{min} обладает сайт, тем выше его заселенность и, следовательно, вклад в спектр поглощения.

Легко заметить, что отклонения «синей» полосы и смоделированной полосы для атома бария в сайте TV (рисунок 54) аналогичны: расчетный спектр всегда несколько заужен, и у него менее четко видна триплетная структура. В случае матрицы ксенона, также немного различаются положения центров полос (около 100 см^{-1}). Смоделированные зеленые полосы, отвечающие сайту HV, демонстрируют систематическое отклонение сдвига центра полосы на $300\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в «синюю» область. Возникшая неточность, помимо погрешности моделирования, может быть связана с тем, что сигнал от «зеленой» вакансии перекрывается с синглетной компонентой «фиолетового» сайта, и поэтому он не может быть полностью отделен при снятии спектров возбуждения (энергии испускания «зеленого» и «фиолетового» сайтов близки по своим величинам). Интерпретировать перекрывание полос можно и с точки зрения сходства структур вакансий 7V и HV в основном состоянии.

Из рисунка 55 видно, что наиболее сильно тип потенциалов Rg-Rg влияет на сдвиг полосы поглощения сайта SV. Центры этих полос смещаются приблизительно на 500 см^{-1} в синюю область при переходе к твердотельным потенциалам, при этом в матрицах криптона и ксенона центр этой полосы приближается к газофазному переходу атома бария, а в матрице аргона, наоборот, удаляется от него. При модификации парных потенциалов Rg-Rg полосы других сайтов практически не изменяются, как по величине сдвига, так и по форме полосы и ее дисперсии.

Стоит отметить интересную особенность, которая заключается в том, что только полосы поглощения сайта SV имеют форму сильно уширенного (приблизительно в два раза шире, чем полосы других сайтов) синглета, являющегося на самом деле (как и полосы других высокосимметричных вакансий) триплетом в следствие проявления эффекта Яна-Теллера. Увидеть триплетную природу полосы можно на рисунке 56, где для матриц Ar, Kr и Xe пунктирными линиями показаны по три спектра поглощения (расчет проводился с газофазными потенциалами), каждый из которых отвечает вертикальному переходу на одну из трех компонент расщепленного Р-терма системы $Ba^*\text{-Rg}$. При переходе к полному спектру (сплошные линии на рисунке 56) триплетная структура теряется. При использовании твердотельных потенциалов наблюдается аналогичная картина. Можно предположить, что явная синглетная форма полосы объясняется малыми факторами Хуанга-Рис у колебаний симметрии T_{2g} или же наличием колебаний симметрий E_g и A_{1g} с большими факторами Хуанга-Рис, что влечет за собой размытие триплетной структуры.

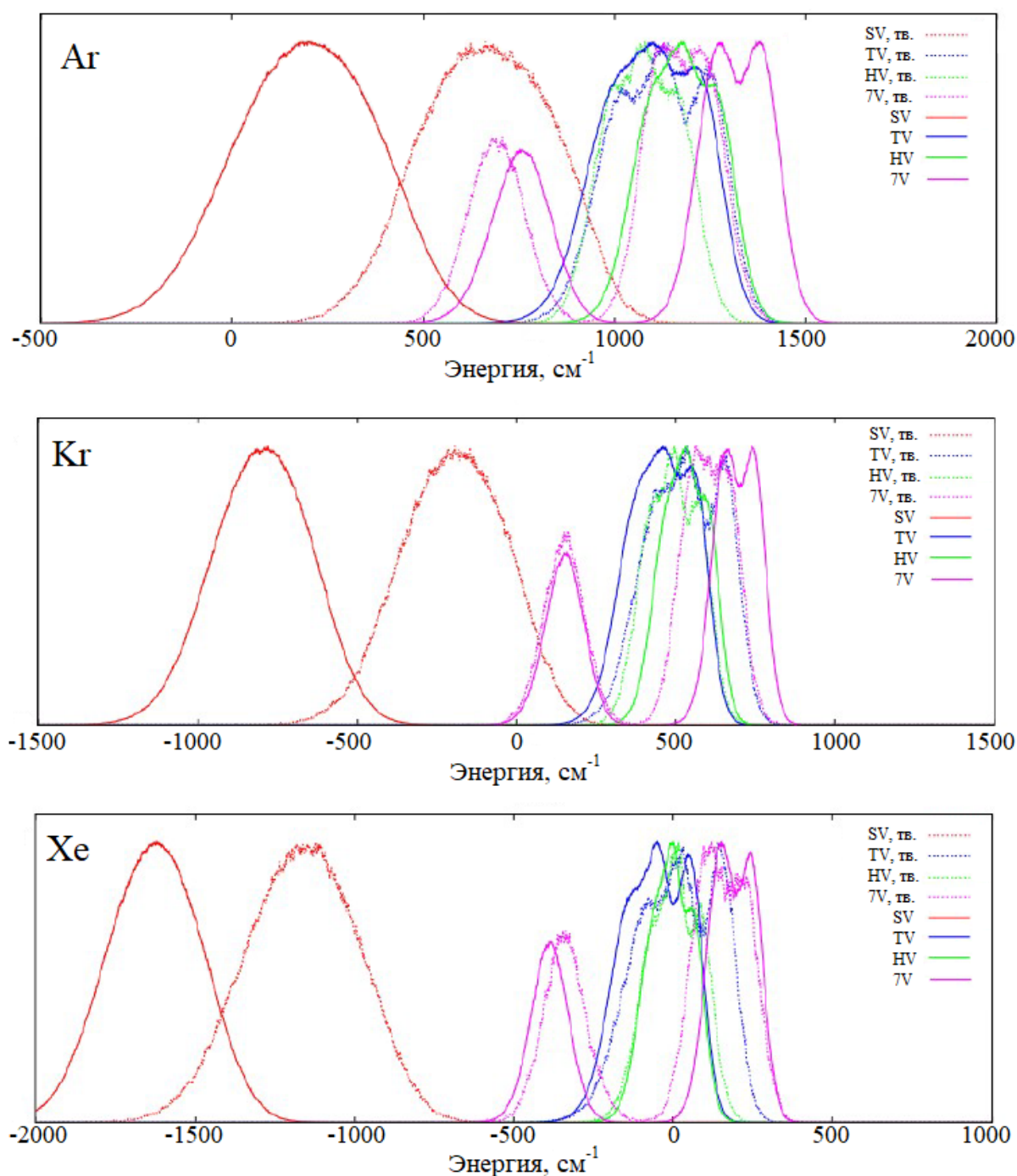


Рисунок 55. Сравнение спектров поглощения атома Ba $1S_0 \rightarrow 1P_1$, смоделированных с помощью газофазных (без подписи) и твердотельных (тв.) потенциалов. За нуль отсчета принята частота газофазного перехода атома бария, равная 18060 cm^{-1} [142].

Подводя итоги сказанного выше, можно утверждать, что наблюдаемый в эксперименте сайт с полосой, обладающей структурой $2+1$, имеет кристаллическую природу. Его структура соответствует гексавакансии с еще одним удаленным атомом Rg из первого координационного полиэдра сайта HV. Недавно в нашей группе было выполнено глобальное вычислительное исследование [143] с использованием потенциалов Леннарда-Джонса, которое было направлено на определение всевозможных стабильных сайтов захвата атомов металлов в кристалле Ar. В результате оказалось, что для определенных параметров межатомных

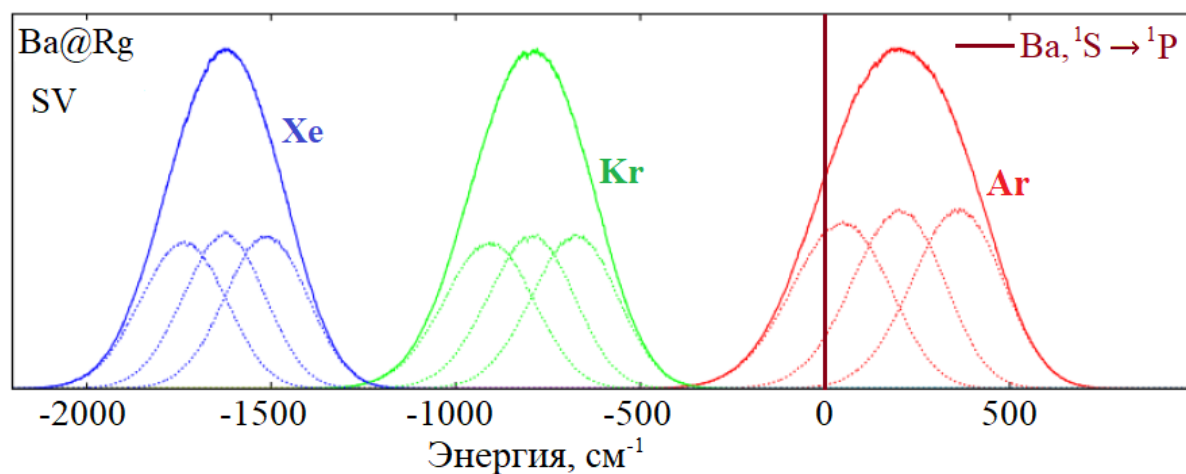


Рисунок 56. Спектры поглощения для атома Ba в сайте SV, рассчитанные с помощью газофазных потенциалов Rg-Rg. Пунктирными линиями обозначены спектры, относящиеся к вертикальным возбуждениям только на одну из трех компонент расщепленного Р-терма, сплошные линии — полный спектр, учитывающий переходы на все компоненты Р-терма. За нуль отсчета принята частота газофазного перехода атома бария, равная 18060 см^{-1} .

потенциалов, действительно, возможно наличие устойчивого сайта 7V. Таким образом, полученные нами результаты говорят о возможности существования устойчивого аксиально-симметричного сайта захвата в идеальном ГЦК-кристалле.

3.5. Mn@Rg, Rg = Ar, Kr, Xe

Представленные в разделе данные опубликованы в работе [144].

Исходя из экспериментальных данных атом марганца встраивается в меньшее число вакансий, нежели рассмотренные выше атомы металлов: по две триплетные полосы возбуждения обнаружено в матрицах аргона и криптона и всего одна — в кристалле ксенона [36]. Для определения геометрий этих сайтов захвата использовалась методика, описанная в разделе 2.1.2. Из инертных кристаллов удалялось 0 – 20 соседних по отношению друг к другу атомов Rg. «Генеалогический подход» и его модифицированная версия, в данном случае, как и для других систем, дали очень близкие зависимости.

Изучение кривой, показывающей зависимость относительной энергии матричной системы от числа удаленных атомов (рисунок 57), в рамках концепции выпуклых оболочек приводит к заключению, что структуры с одним (SV) и четырьмя (TV) удаленными атомами Rg устойчивы во всех инертных газах. Внедрение атома металла вызывает локальные искажения решетки хозяина, что подтверждается сравнением геометрических параметров оптимизированных сайтов с параметрами идеальной ГЦК-решетки, откуда видно, что расстояния между атомом Mn и ближайшими Rg из первого полиэдра несколько увеличены по сравнению с расстояниями в чистом кристалле. Атомы инертного газа из второй координационной сферы, так же как в случае представленной выше системы Yb@Rg, немного поджимаются. Степень таких искажений кристаллической решетки при встраивании атома в сайт замещения уменьшается от 5% для Ar до менее чем 1% для Xe, что свидетельствует в пользу предпочтительного образования вакансии SV в матрицах более тяжелых инертных газов. Этот факт можно также обосновать и тем, что самое короткое расстояние Mn-Ar в матрице отвечает отталкивательной стенке парного потенциала соответствующего димера, а расстояние от Mn до ближайшего атома ксенона уже соответствует области притяжения. Таким образом сайт SV наиболее выгоден при встраивании в кристалл ксенона.

Встраивание атома Mn в тетраэдрическую вакансию в матрице аргона практически не изменяет (не более 0,04 Å) положения атомов Rg. В решетках Kr и Xe тетраэдрическая вакансия оказывается слишком большой, и поэтому все ближайшие координационные оболочки сжимаются, однако даже после этого расстояние от атома Mn до ближайшего атома Kr или Xe превышает равновесное расстояние в соответствующем газофазном димере Mn-Rg (таблица 8).

Эта аргументация может быть использована для объяснения соотношения относительных энергий стабильных сайтов. В матрице Ar две вакансии имеют очень близкие относительные энергии, и, значит, оба сайта, SV и TV, могут присутствовать в матрице в приблизительно равных долях. Разница между относительными энергиями в случае криптона становится уже весьма заметной, она составляет 1460 см⁻¹, а для ксенона возрастает еще в два раза, до 3200 см⁻¹. Такое большое увеличение в разности энергий говорит о возрастании доли сайта замещения при переходе от Ar к Kr. В случае же ксенона можно уверенно предсказывать наличие только сайта замещения и, возможно, крайне малого числа атомов Rg, внедренных в вакансию TV.

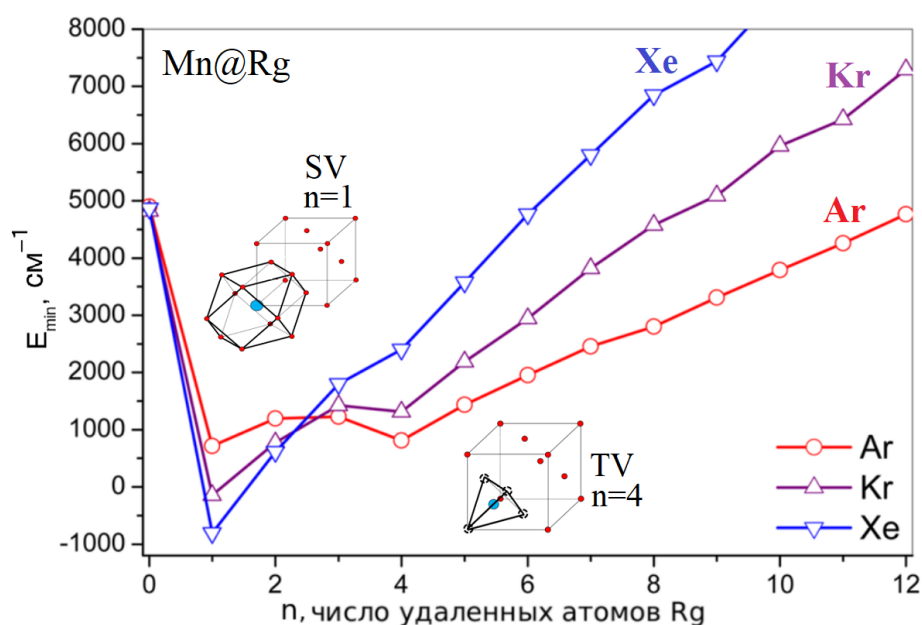


Рисунок 57. Зависимость относительной энергии системы Mn@Rg от числа удаленных атомов инертного газа (формула (31)).

Полученные нами результаты, для числа стабильных вакансий согласуются с наблюдаемым числом полос поглощения. Во всех матрицах сайт замещения является термодинамически выгодным, а в Кг и Аг добавляется еще и тетраэдрическая вакансия. Следует упомянуть некоторое несоответствие с экспериментальными данными: в работе [36], считая интенсивность поглощения мерой заселенности того или иного сайта захвата, МакКаффри и его коллеги пришли к выводу, что синий сайт SV доминирует в матрице криптона, тогда как в аргоне более предпочтительным является красный сайт TV. Наши расчеты, напротив, показали, что в аргоне энергия сайта TV на 100 см^{-1} выше, чем энергия SV, то есть сайт замещения более выгоден, хотя, как было сказано ранее, данное различие в энергиях вакансий очень мало, поэтому оба сайта можно считать равновероятными.

3.6. $\text{Mn}_2@\text{Rg}$, $\text{Rg} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$

Представленные в разделе данные опубликованы в работе [144].

На примере марганца, нами были изучены сайты захвата димера металла матрицами инертных газов. Расчеты проводились в рамках «генеалогического» подхода, адаптированного для поиска стабильных сайтов димеров, и по методу Монте-Карло (раздел 2.1.3). Для данного расчета помимо потенциалов основного состояния систем Mn-Rg и Rg-Rg , также был необходим потенциал, описывающий взаимодействие Mn-Mn (спиновое состояние $S = 0$). Описание всех парных потенциалов приведено в разделе 2.2.

В отличие от атомного захвата, когда и «генеалогическая» выборка, и выборка по методу Монте-Карло дали одинаковые результаты, в случае встраивания димеров первая не смогла найти структуры с самой низкой энергией при $n = 0, 1, 4, 5$ и 9 , даже с довольно большими случайными смещениями. Таким образом, интуитивный отбор геометрий, обладающих высокой симметрией, недостаточен для анализа термодинамической стабильности сайтов молекулярного захвата.

Исходя из зависимости энергии относительной устойчивости от числа удаленных атомов, представленной на рисунке 58, в кристаллической решетке аргона могут образовываться две устойчивые структуры, полученные в результате удаления из матрицы двух и шести атомов Rg . В дальнейшем мы будем обозначать их как $S2$ и $S6$ соответственно (рисунок 59). Последний имеет наиболее низкую относительную энергию, в то время как энергия сайта $S2$ на 100 см^{-1} больше. Отметим, что обе структуры обладают положительной энергией, что указывает на то, что для димера Mn_2 , как и для атомов металлов, наиболее благоприятным является свободное (или адсорбированное на поверхности) состояние, а не внедрение в кристалл.

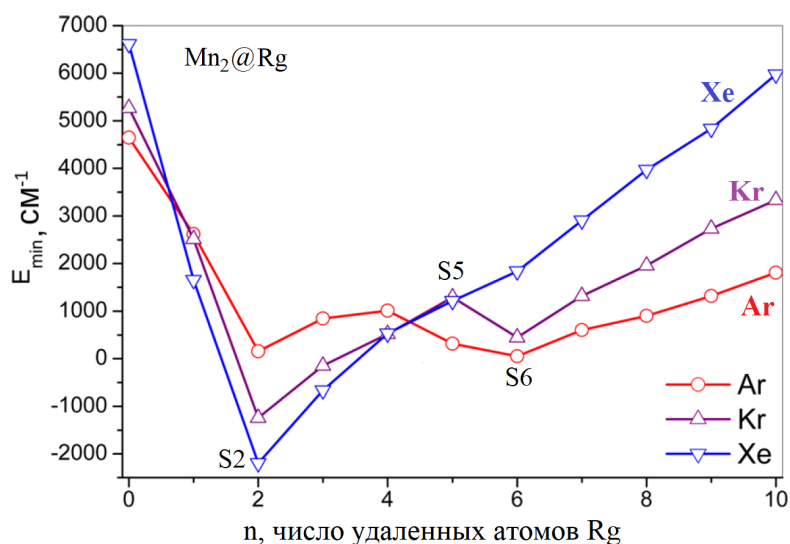


Рисунок 58. Зависимость энергии относительной устойчивости систем $\text{Mn}_2@\text{Rg}$ от числа удаленных атомов инертного газа.

Те же стабильные сайты присутствуют и в матрице Kr , но теперь $S2$ обладает значительно более низкой энергией по сравнению с $S6$. Разница в относительных энергиях устойчивых

сайтов составляет 1690 см^{-1} , что означает сильную предпочтительность заселенности S2 сайта. По выпуклой оболочке для $\text{Mn}_2@\text{Xe}$ видно, что S2 является единственным стабильным сайтом захвата в данной системе. В противоположность матрице аргона, матрицы криптона и ксенона обеспечивают хорошее связывание с димером. Энергии систем становятся отрицательными, а значит димеру выгоднее находится внутри кристалла, а не на его поверхности.

Нельзя не обратить внимание на сайт S5 в матрице аргона, полученный удалением 5 атомов инертного газа, структура которого представлена на рисунке 59. Его энергия на 265 см^{-1} больше энергии сайта S6.

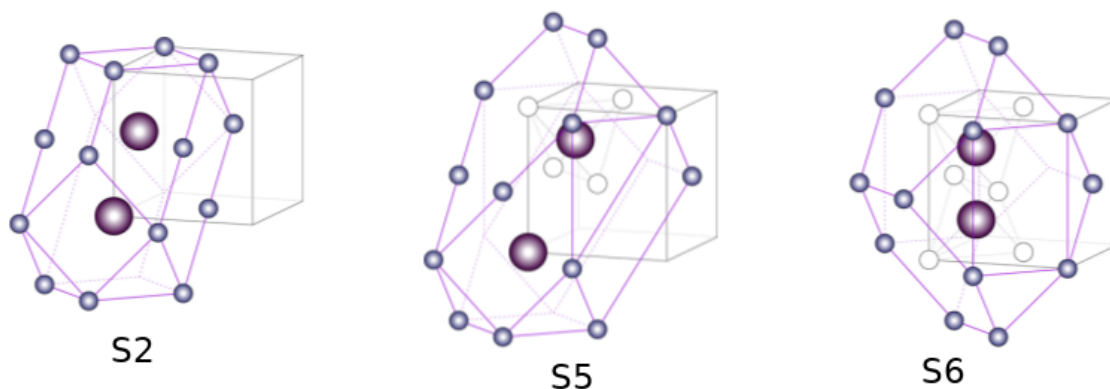


Рисунок 59. Сайты захвата димеров в инертных ГЦК-кристаллах. Прозрачными кружками обозначены удаленные из решетки атомы инертного газа, а маленькими закрашенными — атомы Rg, образующие первый координационный полиэдр, два больших закрашенных кружка изображают димер марганца.

На первый взгляд, структуры, изображенные на рисунке 59 могут показаться немного странными, однако они легко могут быть представлены как комбинации двух атомных сайтов захвата SV и TV (рисунок 1). Действительно, структуру S2 можно рассматривать как объединение двух сайтов замещения, происходящее таким образом, что, если рассматривать единичную ячейку ГЦК-решетки, центр одного сайта SV лежит в вершине этой ячейки, а центр второго — располагается в ближайшем к этой вершине центре грани. В результате сайт S2 имеет симметрию D_{2h} .

Сайт S6 можно представить как соединение двух TV сайтов, требующее удаления из решетки 6 атомов Rg (а не восьми, поскольку эти тетраэдры имеют общее ребро). Комбинация двух усеченных тетраэдров, являющихся первыми координационными полиэдрами TV сайтов, приводит к понижению симметрии от T_d , характерной вакансии TV, до D_{2h} . Структура S5 — это комбинация атомных сайтов захвата SV и TV, причем центр вакансии замещения и образование вакансии происходят в соседних вершинах элементарной ячейки. Ее локальной точечной группой симметрии является C_s с единственной плоскостью симметрии, содержащей димер. Эта структура с низкой симметрией была обнаружена при расчете методом Монте-Карло в выборке с максимальными случайными смещениями.

Расстояния до ближайших к димеру атомов Rg приведены в таблице 23. Несмотря на то, что идеальные октаэдрическая или тетраэдрическая симметрии нарушены, существует хорошее соответствие между координационной оболочкой в SV, некоторыми расстояниями

Mn-Rg в сайте S5 и расстояниями в структуре S2 (таблица 23). Так же легко прослеживается соответствие расстояний до ближайших полиэдров в сайтах TV и S6 и менее компактными «полуполиэдрами» в сайте S5.

Таблица 23. Расстояния между атомом Mn (или одним из атомов в димере) и ближайшими атомами Rg. В скобках указано, сколько атомов Rg, находится на указанном расстоянии от атома Mn. Единицы измерения расстояния Å.

Rg	Mn, SV	Mn, TV	Mn ₂ , S2	Mn ₂ , S6	Mn ₂ , S5
Ar	3,88 (12)	4,31 (12)	3,90 (4)	4,05 (4)	3,71 (1)
			3,94 (8)	4,22 (8)	3,84 (2)
			3,95 (4)	4,41 (4)	3,94 (2)
			3,96 (2)		4,08 (2)
					4,26 (1)
Kr	4,04 (12)	4,56 (12)	4,05 (4)	4,30 (4)	4,29 (2)
			4,06 (4)	4,46 (8)	
			4,13 (8)	4,62 (4)	
			4,18 (2)		
Xe	4,32 (12)	4,95 (12)	4,28 (4)		
			4,32 (4)		
			4,45 (8)		
			4,54 (2)		

Относительную стабильность структур Mn₂@Rg можно описать, опираясь на результаты по встраиванию атома марганца. В матрице Ar атомный сайт SV немного стабильнее сайта TV, поэтому энергия S5 (SV + TV) выше, чем энергия S2 (SV + SV), в то время как сайт S6, составленный из двух тетраэдрических вакансий, имеет самую низкую энергию, что обусловлено дополнительной стабилизацией, равной $-2E_{\text{ат}}$, которая связана с тем, что для образования данной вакансии из решетки уходят 6 атомов Rg, а не 8. Сайт TV в кристалле криптона имеет значительно более высокую энергию, чем сайт SV, в следствие чего сайт захвата димера S2 является наиболее термодинамически выгодным, S5 пропадает, а сайт S6 остается устойчивым за счет дополнительной стабилизации, однако ему отвечает значительно большее значение E_{min} по сравнению с S2. Структура TV очень мало заселена в случае изоляции атома марганца в Xe, поэтому сайт S2, представляющий собой комбинацию двух SV вакансий, выступает в качестве единственной стабильной структуры в матричной системе Mn₂@Xe.

Как было сказано ранее, встраивание димера в матрицу приводит к увеличению энергии связывания и димер остается внутри матрицы в отличие от атома металла, которому выгоднее выйти на поверхность. На примере вакансии S2 покажем, как связаны энергии систем Mn@Rg и Mn₂@Rg:

$$D_e(\text{Mn}_2@\text{Rg}) = E_{\text{min}}(\text{Mn}_2@\text{Rg}, \text{S2}) - 2E_{\text{min}}(\text{Mn}@\text{Rg}, \text{SV}) + D_e(\text{Mn}_2), \quad (58)$$

где первые два слагаемых представляют собой энергии стабилизации димера и атома, а третье — энергию связи Mn₂ в газовой фазе (570 см⁻¹). Эффективная энергия связи составляет

1250 см^{-1} для Ar, 960 см^{-1} для Kr и 610 см^{-1} для Xe, что сильно превышает газофазные величины. Наибольшее значение энергии связывания димера с матрицей аргона (выгодно образовывать димер, а не мономер) согласуется с комментарием в работе [36], в котором говорилось о том, что экспериментально изолировать отдельные атомы марганца труднее всего именно в матрице аргона.

Энергия стабилизации димера Mn_2 в сайтах S6 или S5, с поправкой на две или одну энергию атомизации $E_{\text{ат}}$ для атомов Ar, остающихся в решетке, равна 1570 или 1200 см^{-1} соответственно.

Анализ частот колебаний димера Расстояние Mn-Mn во всех стабильных сайтах димера, обнаруженных в кристаллах Ar, Kr и Xe, заметно искажены относительно газовой фазы. В связи с этим должно наблюдаться изменения частоты колебаний, которые можно обнаружить по спектрам комбинационного рассеяния, ЭПР и с помощью электронной абсорбционной спектроскопии. Таким образом, целью данного раздела является рассмотрение свойств димера марганца, встроенного в матрицу, и их сопоставление с экспериментальными данными.

Таблица 24. Параметры Mn_2 в газовой фазе и в стабильных сайтах захвата в Rg матрицах. Для сайта S5 в аргоне указано две частоты ω_E , так как колебание Mn-Mn вносит значимый вклад в оба эти колебания. В скобках указан процент колебания Mn-Mn, входящий в колебание с указанной частотой.

Параметр	Газовая фаза	Ar			Kr		Xe
		S2	S5	S6	S2	S6	S2
$R_e(\text{Mn}_2)$, Å	3,60	3,38	3,49	3,42	3,48	3,50	3,68
ω_E , см^{-1}	43,6	78,0	59,5 (73) 53,4 (27)	67,8	66,4	58,4	48,3
$\omega_{\text{ср}}$, см^{-1}	43,6	80,1	58,3	68,6	68,3	59,1	49,4
ω_H , см^{-1}	43,6	84,8 (57)	57,7 (3)	73,4 (12)	69,4 (85)	59,2 (94)	52,4 (65)

Частотный анализ в рамках гармонического приближения проводился как с учетом колебаний всех подвижных атомов Rg во внутренней сфере матричной модели, так и с учетом колебания только двух атомов Mn при сохранении всех остальных атомов фиксированными (приближение Эйнштейна). Первый подход дает квазинепрерывный спектр частоты, в форму колебания которого движения атомов Mn вносят разные вклады. По модам, характеризующимся максимальным вкладом от изменения расстояния Mn-Mn, определены частоты ω_H . Средние частоты колебания димера $\omega_{\text{ср}}$ определены усреднением по всем модам с использованием вклада от движений димера в качестве весового фактора. Из расчетов с фиксированными атомами Rg была найдена частота Эйнштейна ω_E .

В таблице 24 сравниваются рассчитанные значения частот для встроенного димера Mn_2 с частотами, полученными по газофазным данным в рамках тех же потенциалов и тех же вычислительных подходов. Для всех сайтов захвата в Ar, Kr и Xe оценки частот обычно следуют в следующем порядке $\omega_H > \omega_{\text{ср}} > \omega_E$. Исключением является сайт S5 в матрице аргона, где наблюдается обратный порядок: наибольшее значение имеет ω_E , а наименьшее

ω_H . Разница между ω_H , $\omega_{\text{ср}}$ и ω_E примерно пропорциональна сдвигу частоты относительно газовой фазы. В дальнейшем мы будем в основном рассматривать простейшие оценки Эйнштейна, комментируя другие при необходимости.

Связь Mn-Mn в результате встраивания димера в кристалл аргона становится короче по сравнению с газовой фазой, степень сжатия уменьшается в ряду $S2 \rightarrow S6 \rightarrow S5$. Это сокращение проявляется в увеличении частоты колебаний в 1,5–2 раза в зависимости от сайта и матрицы. Структуры S2 и S6 имеют по одной Эйнштейновской частоте, так как колебание Mn-Mn происходит в плоскости группы D_{2h} , которая совпадает с плоскостью $D_{\infty h}$, присущей газофазному Mn_2 . Для сайта S5 с симметрией C_s ситуация несколько более сложная. Растяжение связи Mn-Mn находится в резонансе со смещением димера марганца из центра масс, в результате чего появляются две эйнштейновские частоты (таблица 24) со значительным процентным вкладом от колебания Mn-Mn. При увеличении подвижной системы за счет атомов Rg колебание димера распространяется по фононным модам, максимальный вклад на моду составляет около 3%.

Встраивание Mn_2 в Kг также сжимает димер, но в меньшей степени, чем в случае аргона. Сайт S2 в Хе слишком велик, и наоборот заставляет димер растягиваться. Однако даже увеличение расстояния Mn-Mn приводит к смещению частоты в синюю область. Следовательно, для эквивалентных структур S2 и S6 частоты ω_H и ω_E постепенно уменьшаются от Ar к Хе, но все равно остаются выше, чем у димера в газовой фазе.

Как было упомянуто в литературном обзоре, димер Mn_2 в матрицах инертных газов изучался с помощью разных методов. Спектроскопия резонансного комбинационного рассеяния дала колебательные частоты Mn_2 76 см^{-1} в криптоне и 68 см^{-1} в ксеноне [44, 45]. Моделирование показало, что экспериментально установленные частоты в Kг и Хе отвечают наиболее стабильной вакансии S2. Из таблицы 24 видно, что наша модель недооценивает обе частоты, причем чем тяжелее атом Rg, тем больше эта разница. При этом подтверждено «синее» изменение частоты.

С матрицей Ar ситуация значительно более сложная. Согласно интерпретации полос КР спектра, представленной в работе [44], два стабильных сайта захвата S2 и S6, полученные в расчете системы $\text{Mn}_2@Ar$, можно связать с полосами на частотах 68 и 59 см^{-1} . Полученные в данной работе частоты, которые в отличие от случаев матриц криптона и ксенона, превышают экспериментальные и составляют 78 и 68 см^{-1} (таблица 24). Для лучшего понимания изменения частоты колебания Mn-Mn построена зависимость эйнштейновской частоты ω_E от поляризуемости инертных газов (рисунок 60). Такой подход применялся ранее в работах [145, 146].

Рассчитанные частоты димера в сайте S2 практически линейно уменьшаются от Ar к Хе (черные крестики на рисунке 60), также уменьшается и экспериментальное значение частоты при переходе от Kг к Хе (красные квадратики на рисунке 60). Для сохранения линейной корреляции у димера марганца в аргоне сайту S2 должна отвечать частота 84 см^{-1} . Тот факт, что соответствующая частота наблюдалась только для одной резонансной рамановской полосы [44], можно объяснить различием структуры вакансии в том или ином воз-

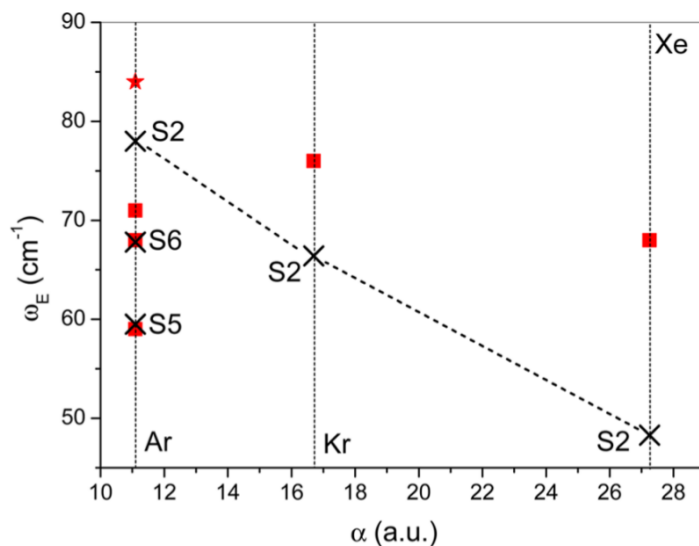


Рисунок 60. Зависимость частоты колебания димера Mn_2 , встроенного в инертные матрицы, от поляризуемости Rg. Черными крестиками обозначены частоты Эйнштейна, красными квадратами — экспериментальные данные КР для Ar (резонанс 15516 cm^{-1}), Kr и Xe [44, 45]. Красная звездочка — КР для резонанса Ar 14840 cm^{-1} [44].

бужденном состоянии. Частота сайта S6 идеально соответствует экспериментальной, равной 68 cm^{-1} , в то время как «полустабильная» структура S5 может претендовать на объяснение экспериментальной частоты 59 cm^{-1} . Кроме того, сайты S5 и S6 могут достаточно легко взаимопревращаться, для этого одному атому Mn нужно мигрировать из положения внутри тетраэдрической полости в ее пустую вершину (рисунок 59). Однако такое превращение одной структуры в другую требует, чтобы энергии сайта S6 превосходила энергию S5, что противоречит расчетам (рисунок 58).

Частоту, равную 71 cm^{-1} , отнесли к возбужденному $S = 1$ состоянию димера [44]. Эта величина не претерпевала изменений при варьировании температуры, что приводит к выводу, что это возбуждение $S = 1$ должно быть связано с состоянием $S = 0$ димера в более стабильном сайте, то есть с сайтом, чья частота составляет 59 cm^{-1} . Маловероятно, что $S = 1$ возбуждение димера увеличивает частоту на 12 cm^{-1} , в отличие от небольшого уменьшения, ожидаемого для газовой фазы и обнаруженного при моделировании. Следует также отметить, что особенности, связанные с возбужденным $S = 1$ состоянием Mn_2 , в других инертных матрицах обнаружены не были. Если приведенное выше обоснование, основанное на зависимости $\alpha(\omega_E)$ (рисунок 60), не верно, то можно предположить, что частота 71 cm^{-1} относится к сайту S2. В любом случае существование третьего сайта захвата дает альтернативное объяснение происхождения множественных резонансных линий КР спектров.

Рассчитанные гармонические частоты ω_H демонстрируют лучшее согласие с экспериментальными значениями для димера в матрицах Kr и Xe по сравнению с частотами Эйнштейна ω_E , и не противоречат описанным выше соотношениям для Ar.

Известно, что Mn_2 является первым слабосвязанным димером металла, для которого проведен детальный анализ сайтов захвата. Наиболее удивительным результатом оказалось, что атомы димера размещаются в двух стабильных низкоэнергетических атомных ваканси-

ях, расположенных в одной элементарной ГЦК-ячейке. В частности, нами был обнаружен сайт S5, имеющий низкую симметрию, и который не мог бы быть найден в предположении, что стабильные сайты димеров должны быть высокосимметричными. И хотя наши сайты представляют собой комбинацию стабильных атомных сайтов, димер сохраняется и распадается на атомы не происходит. В пользу такого утверждения говорят рассчитанные нами равновесные расстояния Mn-Mn в сайтах захвата, они достаточно близки к газофазным, а в случае распада димера должны были быть значительно больше.

Сайты захвата димера Mn в матрицы Rg можно сравнить с вакансиями Na₂ в кластерах аргона [147]. Теоретически установлено, что наиболее вероятная для димера натрия вакансия эквивалентна сайту S2, обнаруженному во всех инертных матрицах для димера Mn. Примечательно, что другие четыре структуры, рассмотренные в качестве стабильных для Na₂, были включены как стартовые в наших «генеалогических» последовательностях, и ни одна из них не оказалась термодинамически выгодной структурой при соответствующем числе удаленных атомов инертного газа. Сайты S6 и S5 вообще не рассматривались в работе [147].

Проведенное сравнение позволяет заключить, что сайт S2 действительно предпочтителен для димера, длина связи которого значительно ниже параметра инертной решетки. К числу таких систем можно отнести Na₂@Ar и Mn₂@Xe. Более детальное изучение других димеров металлов, которое можно выполнить, например, с помощью анализа термодинамической стабильности, предложенного нами, представляет интерес для понимания общих закономерностей встраивания димеров и чувствительности этого процесса к внутри- и межмолекулярным потенциалам.

Кроме этого, рассчитанные частоты в Ar разумно согласуются с измеренными с помощью КР-спектроскопии, что позволяет нам выдвигать гипотезы о соответствии сайта и экспериментальных данных. В то же время значительная недооценка частот в случаях матриц Kr и Xe потребовала дополнительных тестовых расчетов. Для проверки природы этой ошибки были проведены расчеты с парным потенциалом Mn-Mn, масштабированным на коэффициент λ и растянутым с шагом Δ , который добавлялся к равновесному расстоянию. В результате большая сила взаимодействия и более длинное равновесное расстояние привели к увеличению частоты, однако в точности воспроизвести эксперимент все равно не удалось. Например, при $\lambda = 1,5$ и $\Delta = 0,15$ Å, что составляет изменение исходных неэмпирических параметров на 50 и 4%, частоты колебаний Эйнштейна ω_E составляют 86, 77 и 61 см⁻¹ для сайта S2 в матрицах Ar, Kr и Xe соответственно.

При условии, что установленное в результате работы соответствие между сайтом S2 и экспериментальной частотой, полученной из КР-спектра и равной 84 см⁻¹ в аргоне, является правильным, недооценка измеренных частот для Kr и Xe составляет 8 и 10% соответственно. В качестве причин несоответствия полученных нами частот можно предположить неточности в использованном газофазном потенциале. Кроме этого, не могут быть исключены и другие источники ошибок, такие как отсутствие коррекции на энергию нулевых колебаний атомов матрицы, пренебрежение многочастичными взаимодействиями, фононная структура рамановских полос КР и др.

Выводы

1. Рассмотренный в работе теоретический подход для изучения матрично-изолированных систем позволяет определять число стабильных сайтов захвата внедренных в инертную матрицу атомов, а также предсказывать их структуру.

2. Атомы, находящиеся в сферически симметричных электронных состояниях, склонны к встраиванию в высокосимметричные вакансии, образующиеся удалением 1, 4 или 6 атомов инертного газа из ГЦК-решетки.

3. Нетипичная структура полосы поглощения атома бария с расщеплением $2+1$ обусловлена его захватом в неописанный ранее сайт с симметрией C_{3v} , образованный удалением 7 атомов инертного газа.

4. Структура сайтов захвата димера марганца может быть описана как комбинация сайтов захвата отдельных атомов марганца.

Список литературы

- [1] van't Zelfde P, H. Omar M, G. M. Le Pair-Schroten H, Dokoupil Z. Solid-Liquid Equilibrium Diagram for the Argon-Methane System // *Physica*. — 1968. — 04. — Vol. 38. — P. 241–252.
- [2] Ien C. K., Bowers V. A., Cochran E. L., Foner S. N. Electron Spin Resonance of Alkali Atoms in Inert-Gas Matrices // *Phys. Rev.* — 1962. — Vol. 126. — P. 1749–1757.
- [3] Vaskonen K., Eloranta J., Kunttu H. Trapping of laser-vaporized alkali metal atoms in rare-gas matrices // *Chem. Phys. Lett.* — 1999. — Vol. 310. — P. 245–251.
- [4] Jr. M. McCarty, Robinson G. W. Environmental perturbations on foreign atoms and molecules in solid argon, krypton and xenon // *Mol. Phys.* — 1959. — Vol. 2. — P. 415–430.
- [5] Weyhmann W., Pipkin F. M. Optical Absorption Spectra of Alkali Atoms in Rare-Gas Matrices // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 137. — P. A490–A496.
- [6] Meyer B. Absorption Spectrum of Na and K in Rare-Gas Matrices // *J. Chem. Phys.* — 1965. — Vol. 43. — P. 2986–2992.
- [7] Balling L. C., Havey M. D., Dawson J. F. Absorption and emission spectra of Na atoms trapped in rare-gas matrices // *J. Chem. Phys.* — 1978. — Vol. 69. — P. 1670–1675.
- [8] Hormes J., Karrasch B. Absorption spectra of Na and Na₂ in inert-gas matrices // *Chem. Phys.* — 1982. — Vol. 70. — P. 29–37.
- [9] Tam S., Fajardo M. E. Matrix isolation spectroscopy of metal atoms generated by laser ablation. III. The Na/Ar, Na/Kr, and Na/Xe systems // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 99. — P. 854–860.
- [10] Schrimpf A, Rosendahl R, Bornemann T et al. Thermally activated processes in Li doped Ar matrices studied by electronic spin-lattice relaxation // *J. Chem. Phys.* — 1992. — Vol. 96. — P. 7992–7999.
- [11] Ryan M., Collier M., Pujo P. de et al. Investigations of the Optical Spectroscopy of Atomic Sodium Isolated in Solid Argon and Krypton: Experiments and Simulations. // *J. Phys. Chem. A*. — 2010. — Vol. 114. — P. 3011–3024.
- [12] Ien C. K., Bowers V. A., Cochran E. L., Foner S. N. Electron Spin Resonance of Alkali Atoms in Inert-Gas Matrices // *Phys. Rev.* — 1962. — Vol. 126. — P. 1749–1757.
- [13] Balling L. C., Wright J. J. Laser excitation of excited states of Rb and Cs atoms in an Ar matrix // *J. Chem. Phys.* — 1983. — Vol. 78. — P. 592–593.
- [14] Francis J. E., Webber S. E. Absorption Spectrum of Matrix-Isolated Ca Atoms // *J. Chem. Phys.* — 1972. — Vol. 56. — P. 5879–5886.

- [15] Miller J. C., Mowery R. L., Krausz E. R. et al. Magnetic circular dichroism spectra of alkaline earth metal atoms, dimers, and aggregates in noble gas matrices // J. Chem. Phys. — 1981. — Vol. 74. — P. 6349–6361.
- [16] Mowery R. L., Miller J. C., Krausz E. R. et al. Magnetic circular dichroism of the $^1S \rightarrow ^1P$ transition of Mg atoms in noble gas matrices // J. Chem. Phys. — 1979. — Vol. 70. — P. 3920–3926.
- [17] Andrews L., Pimentel G. C. Visible Spectra of Lithium in Inert-Gas Matrices // J. Chem. Phys. — 1967. — Vol. 47. — P. 2905–2910.
- [18] Wright J. J., Balling L. C. Absorption and emission spectra of Li atoms trapped in rare gas matrices // J. Chem. Phys. — 1980. — Vol. 73. — P. 3103–3106.
- [19] Balling L. C., Havey M. D., Wright J. J. Absorption and emission spectra of K atoms trapped in rare-gas matrices // J. Chem. Phys. — 1979. — Vol. 70. — P. 2404–2408.
- [20] Kupferman Stuart L., Pipkin F. M. Properties of Rubidium Atoms Trapped in a Solid Argon Matrix // Phys. Rev. — 1968. — Vol. 166. — P. 207–218.
- [21] Hormes J., Schiller J. Jahn-Teller splitting of the $3s \rightarrow 3p$ transition of sodium isolated in a xenon matrix // Chem. Phys. — 1983. — Vol. 74. — P. 433–439.
- [22] Schrimpf A., Sulzer G., Stöckmann H. J., Ackermann H. Correlation of electron spin resonance and optical absorption of K atoms in solid Ar // Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. — 1987. — Vol. 67. — P. 531–539.
- [23] Steinmetz A., Schrimpf A., Stöckmann H. J. et al. Site modification of K atoms in solid Ar by X-ray and light irradiation // Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters. — 1987. — Vol. 4. — P. 373–378.
- [24] de Pujo P., Ryan M., Crépin C. et al. The role of spin-orbit coupling in the optical spectroscopy of atomic sodium isolated in solid xenon // Low Temperature Physics. — 2019. — Vol. 45. — P. 715–720.
- [25] Rose J., Smith D., Williamson B. E. et al. Magnetic circular dichroism and the Jahn-Teller effect in the $^2S \rightarrow ^2P$ transition of sodium and lithium atoms isolated in xenon matrices // J. Phys. Chem. — 1986. — Vol. 90. — P. 2608–2615.
- [26] Balling L. C., Wright J. J. Absorption and emission spectra of matrix-isolated Ba atoms // J. Chem. Phys. — 1985. — Vol. 83. — P. 2614–2615.
- [27] Davis B.M., McCaffrey J.G. Absorption spectroscopy of heavy alkaline earth metals Ba and Sr in rare gas matrices-CCSD(T) calculations and atomic site occupancies // J. Chem. Phys. — 2016. — Vol. 144. — P. 044308.

- [28] Davis B. M., Gervais B., McCaffrey J. An investigation of the sites occupied by atomic barium in solid xenon — A 2D-EE luminescence spectroscopy and molecular dynamics study // J. Chem. Phys. — 2018. — Vol. 148. — P. 124308.
- [29] Davis B., McCaffrey J. G. Luminescence of Atomic Barium in Rare Gas Matrices: A Two-Dimensional Excitation/Emission Spectroscopy Study // J. Phys. Chem. A. — 2018. — Vol. 122. — P. 7339–7350.
- [30] Mong B., Cook S., Walton T. et al. Spectroscopy of Ba and Ba⁺ deposits in solid xenon for barium tagging in nEXO // Phys. Rev. A. — 2015. — Vol. 91. — P. 022505.
- [31] Byrne O., McCaffrey J. G. Eu/RG absorption and excitation spectroscopy in the solid rare gases: State dependence of crystal field splitting and Jahn-Teller coupling // J. Chem. Phys. — 2011. — Vol. 134. — P. 124501.
- [32] Demangeat C, Parlebas J C. Electronic, magnetic and spectroscopic properties of manganese nanostructures // Reports on Progress in Physics. — 2002. — Vol. 65. — P. 1679–1739.
- [33] Schnepf O. The absorption spectra of magnesium and manganese atoms in solid rare gas matrices // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1961. — Vol. 17. — P. 188–192.
- [34] Lee E.L., Gutmacher R.G. The absorption spectrum of manganese atoms in solid argon at 4°K // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1962. — Vol. 23. — P. 1823–1825.
- [35] Byrne O., Collier M. A., Ryan M. C., McCaffrey J. G. Crystal field splitting on D↔S transitions of atomic manganese isolated in solid krypton // Low Temperature Physics. — 2010. — Vol. 36. — P. 417–423.
- [36] Collier M. A., McCaffrey J. G. The absorption and excitation spectroscopy of matrix-isolated atomic manganese: Sites of isolation in the solid rare gases // J. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 122. — P. 054503.
- [37] Collier M. A., McCaffrey J. G. Luminescence spectroscopy of matrix-isolated z^6P state atomic manganese // J. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 122. — P. 184507.
- [38] Collier M. A., Ryan M. C., McCaffrey J. G. Luminescence spectroscopy of matrix-isolated atomic manganese: Excitation of the “forbidden” $a^6D^J \leftrightarrow a^6S$ transitions // J. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 123. — P. 044508.
- [39] Collier M. A., Byrne O., Murray C., McCaffrey J. G. Luminescence spectroscopy of matrix-isolated atomic manganese: Site size and orbital occupancy dependence of crystal field splitting // J. Chem. Phys. — 2010. — Vol. 132. — P. 164512.
- [40] Haslett T.L., Moskovits M., Weitzman A.L. Dissociation energies of transition metal diatomics // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1989. — Vol. 135. — P. 259–269.

- [41] Baumann C. A., Van Zee R. J., Bhat S. V., Weltner W. ESR of Mn_2 and Mn_5 molecules in rare-gas matrices // J. Chem. Phys. — 1983. — Vol. 78. — P. 190–199.
- [42] Rivoal Jean-Claude, Emampour Jalal Shakhs, Zeringue Kyle J., Vala Martin. Ground-state exchange energy of the Mn_2 antiferromagnetic molecule // Chem. Phys. Lett. — 1982. — Vol. 92. — P. 313–316.
- [43] Cheeseman M., Van Zee R. J., Flanagan H. L., Weltner W. Transition-metal diatomics: Mn_2 , Mn_2^+ , CrMn // J. Chem. Phys. — 1990. — Vol. 92. — P. 1553–1559.
- [44] Bier K. D., Haslett T. L., Kirkwood A. D., Moskovits M. The resonance Raman and visible absorbance spectra of matrix isolated Mn_2 and Mn_3 // J. Chem. Phys. — 1988. — Vol. 89. — P. 6–12.
- [45] Kirkwood A. D., Bier K. D., Thompson J. K. et al. Ultraviolet-visible and Raman spectroscopy of diatomic manganese isolated in rare-gas matrixes // J. Phys. Chem. — 1991. — Vol. 95. — P. 2644–2652.
- [46] Vore T.C. De, Ewing A., Franzen H.F., Calder V. The visible absorption spectra of Mn_2 , Fe_2 , and Ni_2 in argon matrices // Chem. Phys. Lett. — 1975. — Vol. 35. — P. 78–81.
- [47] Mann D. M., Broida H. P. Ultraviolet Absorption Spectra of Transition Metal Atoms in Rare-Gas Matrices // J. Chem. Phys. — 1971. — Vol. 55. — P. 84–94.
- [48] Lambo R., Buchachenko A. A., Wu L. et al. Electronic spectroscopy of ytterbium in a neon matrix // J. Chem. Phys. — 2012. — Vol. 137. — P. 204315.
- [49] Crepin-Gilbert C., Tramer A. Photophysics of metal atoms in rare-gas complexes, clusters and matrices // Int. Rev. Phys. Chem. — 1999. — Vol. 18. — P. 485–556.
- [50] Visticot J.-P., Berlande J., Cuvellier J. et al. Spectroscopy of $\text{Ba}(\text{Ar})_n$ clusters // Chem. Phys. Lett. — 1992. — Vol. 191. — P. 107–110.
- [51] Tutein A. B., Mayne H. R. Structure of $\text{Na}(3^2\text{P})\text{-Ar}_n$ clusters using semiempirical potentials // J. Chem. Phys. — 1998. — Vol. 108. — P. 308–316.
- [52] El Hadj Rhouma M. B., Berriche H., Lakhdar Z. B., Spiegelman F. One-electron pseudopotential calculations of electronic properties of NaAr_n : Low-energy isomers and absorption spectra // International Journal of Quantum Chemistry. — 2004. — Vol. 99. — P. 495–501.
- [53] Boatz J. A., Fajardo M. E. Monte Carlo simulations of the structures and optical absorption spectra of Na atoms in Ar clusters, surfaces, and solids // J. Chem. Phys. — 1994. — Vol. 101. — P. 3472–3487.
- [54] Mtiri S., Oujia B. Spectroscopic, vibrational and structural properties analysis of CaXe_n ($n = 1\text{--}4$) clusters // Computational and Theoretical Chemistry. — 2019. — Vol. 1151. — P. 58–71.

- [55] Groß M., Spiegelmann F. Theoretical study of spectroscopical properties of Na and Na₂ in argon clusters and matrices // J. Chem. Phys. — 1998. — Vol. 108. — P. 4148–4158.
- [56] Zúñiga J., Bastida A., Requena A. et al. A theoretical study of the HgAr₂(³P₁←¹S₀) vibronic spectrum // J. Chem. Phys. — 1993. — Vol. 98. — P. 1007–1017.
- [57] Balling L. C., Wright J. J. Computer simulation of site formation for Na atoms trapped in Ar and Xe solids // J. Chem. Phys. — 1984. — Vol. 81. — P. 675–679.
- [58] Fajardo M. E. Classical Monte Carlo simulations of relaxed trapping site structures in Li atom doped solid Ne // J. Chem. Phys. — 1993. — Vol. 98. — P. 119–125.
- [59] Jacquet E., Zanuttini D., Douady J. et al. Spectroscopic properties of alkali atoms embedded in Ar matrix // J. Chem. Phys. — 2011. — Vol. 135. — P. 174503.
- [60] Ahokas J., Kiljunen T., Eloranta J., Kunttu H. Theoretical analysis of alkali metal trapping sites in rare gas matrices // J. Chem. Phys. — 2000. — Vol. 112. — P. 2420–2426.
- [61] Ellison F. O. A Method of Diatomics in Molecules. I. General Theory and Application to H₂O // J. Amer. Chem. Soc. — 1963. — Vol. 85. — P. 3540–3544.
- [62] Borowski A., Kühn O. Nonadiabatic quantum dynamics of Br₂ in solid Ar: A four-dimensional study of the B to C state predissociation // Chem. Phys. — 2008. — Vol. 347. — P. 523–530.
- [63] Heitz M.-C., Teixidor L., Van-Oanh N.-T., Spiegelman F. Relaxation Dynamics of Photoexcited Calcium Deposited on Argon Clusters: Theoretical Simulation of Time-Resolved Photoelectron Spectra // J. Phys. Chem. A. — 2010. — Vol. 114. — P. 3287–3296.
- [64] Plata J. J., Heitz M.-C., Spiegelman F. Effect of structure and size on the excited states dynamics of CaAr_n clusters // Eur. Phys. J. D. — 2013. — Vol. 67. — P. 17.
- [65] Фрид К., Уоршел А., Ивэнс Р. и др. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. — Москва : Мир, 1980.
- [66] Visticot J. P., de Pujo P., Mestdagh J. M. et al. Experiment versus molecular dynamics simulation: Spectroscopy of Ba-(Ar)_n clusters // J. Chem. Phys. — 1994. — Vol. 100. — P. 158–164.
- [67] Balling L. C., Wright J. J. Use of dimer potentials to calculate the energy levels of alkali atoms in rare-gas matrices // J. Chem. Phys. — 1983. — Vol. 79. — P. 2941–2944.
- [68] Baylis W. E. Semiempirical, Pseudopotential Calculation of Alkali-Noble-Gas Interatomic Potentials // J. Chem. Phys. — 1969. — Vol. 51. — P. 2665–2679.
- [69] Pascale J., Vandeplanque J. Excited molecular terms of the alkali-rare gas atom pairs // J. Chem. Phys. — 1974. — Vol. 60. — P. 2278–2289.

- [70] Czuchaj E., Sienkiewicz J. Adiabatic Potentials of the Alkali-Rare Gas Atom Pairs // Zeitschrift für Naturforschung A. — 1979. — Vol. 34. — P. 694–701.
- [71] Rhouma M. B. El Hadj, Berriche H., Lakhdar Z. B., Spiegelman F. One-electron pseudopotential calculations of excited states of LiAr, NaAr, and KAr // J. Chem. Phys. — 2002. — Vol. 116. — P. 1839–1849.
- [72] Tsou C., Estrin D. A., Singer S. J. Electronic energy shifts of a sodium atom in argon clusters by simulated annealing // J. Chem. Phys. — 1990. — Vol. 93. — P. 7187–7200.
- [73] Müller W., Flesch J., Meyer W. Treatment of intershell correlation effects in ab initio calculations by use of core polarization potentials. Method and application to alkali and alkaline earth atoms // J. Chem. Phys. — 1984. — Vol. 80. — P. 3297–3310.
- [74] Brühl R., Zimmermann D. High-resolution laser spectroscopy of LiAr: Improved interaction potential and spin-rotation-coupling in the ground state $X^2\Sigma^+$ // J. Chem. Phys. — 2001. — Vol. 115. — P. 7892–7896.
- [75] Schwarzhans D., Zimmermann D. High resolution laser spectroscopy of NaAr: Improved interaction potential for the $X^2\Sigma^+$ ground state // Eur. Phys. J. D. — 2003. — Vol. 22. — P. 193–198.
- [76] Bokelmann F., Zimmermann D. Determination of the K-Ar interaction potential in the $X\Sigma$ and $A\Pi$ state from laser spectroscopic data // J. Chem. Phys. — 1996. — Vol. 104. — P. 923–934.
- [77] Ossicini S., Forstmann F. Matrix effects in the optical spectra of alkali atoms trapped in Ar, Kr, and Xe matrices: A pseudopotential calculation // J. Chem. Phys. — 1981. — Vol. 75. — P. 2076–2079.
- [78] Forstmann F., Ossicini S. The influence of a rare-gas matrix on the electronic levels of isolated atoms // J. Chem. Phys. — 1980. — Vol. 73. — P. 5997–6002.
- [79] Slater J. C., Koster G. F. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem // Phys. Rev. — 1954. — Vol. 94. — P. 1498–1524.
- [80] de Pujo P., Mestdagh J. M., Visticot J. P. et al. A molecular dynamics simulation of rebound, capture and diffusion in collisions at thermal energies between a rare gas atom and an argon cluster (n=125) // Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters. — 1993. — Vol. 25. — P. 357–362.
- [81] Bergsma J. P., Berens P. H., Wilson K. R. et al. Electronic-Spectra from Molecular-Dynamics — a Simple Approach // J. Phys. Chem. — 1984. — Vol. 88. — P. 612–619.
- [82] Uranga-Pina L. I., Martinez-Mesa A., Rubayo-Soneira J., Rojas-Lorenzo G. An effective temperature approach for molecular dynamics simulations of quantum solids // Chem. Phys. Lett. — 2006. — Vol. 429. — P. 450–456.

- [83] Douady J., Awali S., Poisson L. et al. Spectroscopy and Dynamics of K Atoms on Argon Clusters // J. Phys. Chem. A. — 2015. — Vol. 119. — P. 6074–6081.
- [84] Farges J., de Feraudy M. F., Raoult B., Torchet G. Noncrystalline structure of argon clusters. II. Multilayer icosahedral structure of Ar_N clusters 501N1750 // J. Chem. Phys. — 1986. — Vol. 84. — P. 3491–3501.
- [85] Terril Vosbein H. A., Boatz J. A., Kenney J. W. Moment Analysis Method As Applied to the $^2\text{S} \rightarrow ^2\text{P}$ Transition in Cryogenic Alkali Metal/Rare Gas Matrices // J. Phys. Chem. A. — 2005. — Vol. 109. — P. 11453–11461.
- [86] Lund P. A., Smith D., Jacobs S. M., Schatz P. N. Magnetic circular dichroism study of the $^2\text{S} \rightarrow ^2\text{P}$ transition of lithium atoms in noble gas matrices // J. Phys. Chem. — 1984. — Vol. 88. — P. 31–42.
- [87] O'Brien M. C. M. Band shapes in Li/Xe: A very strongly coupled Jahn-Teller system // J. Chem. Phys. — 1985. — Vol. 82. — P. 3870–3871.
- [88] Kuppelmaier H., Stöckmann H.-J., Steinmetz A. et al. Jahn-Teller effect of K atoms isolated in Ar matrices // Physics Letters A. — 1983. — Vol. 98. — P. 187–191.
- [89] O'Brien M. C. M. The Jahn-Teller effect in a p state equally coupled to E_g and T_{2g} vibrations // J. Phys. C.: Solid St. Phys. — 1971. — Vol. 4. — P. 2524–2536.
- [90] Sakamoto N., Muramatsu S. Dynamic Jahn-Teller vibronic coupling for an orbital triplet: $T \times \tau_2$ and $T \times (\tau_2 + \epsilon)$ // Phys. Rev. B. — 1978. — Vol. 17. — P. 868–875.
- [91] Lax M. The Franck-Condon Principle and Its Application to Crystals // J. Chem. Phys. — 1952. — Vol. 20. — P. 1752–1760.
- [92] Toyozawa Y., Inoue M. Dynamical Jahn-Teller Effect in Alkali Halide Phosphors Containing Heavy Metal Ions // Journal of the Physical Society of Japan. — 1966. — Vol. 21. — P. 1663–1679.
- [93] Cho K. Optical Absorption Line Shapes Due to Transition from Orbital Singlet to Triplet States of Defect Centers with Cubic Symmetry // Journal of the Physical Society of Japan. — 1968. — Vol. 25. — P. 1372–1387.
- [94] Берсукер И.Б., Полингер В.З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. — Москва : Наука, 1983.
- [95] Zhu Q., Oganov A. R., Zhou X.-F. Crystal Structure Prediction and Its Application in Earth and Materials Sciences // Topics in Current Chemistry. — Springer International Publishing, 2014. — P. 223–256.
- [96] Frost A. A. Oxidation Potential-Free Energy Diagrams // Journal of the American Chemical Society. — 1951. — Vol. 73. — P. 2680–2682.

- [97] Rościszewski K., Paulus B., Fulde P., Stoll H. *Ab initio* coupled-cluster calculations for the fcc and hcp structures of rare-gas solids // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 62. — P. 5482–5488.
- [98] Hermann A., Schwerdtfeger P. Complete basis set limit second-order Møller-Plesset calculations for the fcc lattices of neon, argon, krypton, and xenon // J. Chem. Phys. — 2009. — Vol. 131. — P. 244508.
- [99] P. Schwerdtfeger B. Assadollahzadeh A. Hermann. Convergence of the Møller-Plesset Perturbation Series for the fcc Lattices of Neon and Argon // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 82. — P. 205111.
- [100] Aziz R. A. A highly accurate interatomic potential for argon // J. Chem. Phys. — 1993. — Vol. 99. — P. 4518–4525.
- [101] Slavíček P., Kalus R., Paška P. et al. State-of-the-art correlated *ab initio* potential energy curves for heavy rare gas dimers: Ar₂, Kr₂ and Xe₂ // J. Chem. Phys. — 2003. — Vol. 119. — P. 2102–2119.
- [102] Dham A. K., Allnatt A.R., Meath W. J., Aziz R. A. The Kr-Kr potential energy curve and related physical properties; the XC and HFD-B potential models // Mol. Phys. — 1989. — Vol. 67. — P. 1291–1307.
- [103] Dham A. K., Meath W. J., Allnatt A.R. et al. XC and HFD-B potential energy curves for Xe-Xe and related physical properties // Chem. Phys. — 1990. — Vol. 142. — P. 173–189.
- [104] Patkowski K., Szalewicz K. Argon pair potential at basis set and excitation limits // J. Chem. Phys. — 2010. — Vol. 133. — P. 094304.
- [105] Hellmann R., Jäger B., Bich E. State-of-the-art *ab initio* potential energy curve for the xenon atom pair and related spectroscopic and thermophysical properties // J. Chem. Phys. — 2017. — Vol. 147. — P. 034304.
- [106] Smalley R. E., Auerbach D. A., Fitch P. S. H. et al. Laser spectroscopic measurement of weakly attractive interatomic potentials: The Na+Ar interaction // J. Chem. Phys. — 1977. — Vol. 66. — P. 3778–3785.
- [107] Tellinghuisen J., Ragone A., Kim M. S. et al. The dispersed fluorescence spectrum of NaAr: Ground and excited state potential curves // J. Chem. Phys. — 1979. — Vol. 71. — P. 1283–1291.
- [108] Aepfelbach G., Nunnemann A., Zimmermann D. Laser spectroscopic investigation of the X²Σ_{1/2} state of the van der Waals molecule NaAr // Chem. Phys. Lett. — 1983. — Vol. 96. — P. 311–315.
- [109] Düren R., Hasselbrink E., Moritz G. On the interaction of excited alkali atoms with rare gas targets in scattering processes // Zeitschrift fur Physik A Atoms and Nuclei. — 1982. — Vol. 307. — P. 1–11.

- [110] Düren R. Experiments and Model Calculations to Determine Interatomic Potentials // Advances in Atomic and Mol. Phys. — Elsevier, 1980. — P. 55–100.
- [111] York G., Scheps R., Gallagher A. Continuum radiation and potentials of Na-noble gas molecules // J. Chem. Phys. — 1975. — Vol. 63. — P. 1052–1064.
- [112] Saxon R. P., Olson R.E., Liu B. *Ab initio* calculations for the $X^2\Sigma$, $A^2\Pi$, and $B^2\Sigma$ states of NaAr: Emission spectra and cross sections for fine-structure transitions in Na-Ar collisions // J. Chem. Phys. — 1977. — Vol. 67. — P. 2692–2702.
- [113] Sansonetti J. E. Wavelengths, Transition Probabilities, and Energy Levels for the Spectra of Sodium (Na_I – Na_{XI}) // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 2008. — Vol. 37. — P. 1659–1763.
- [114] Kleshchina N. N., Kalinina I. S., Lambo R. et al. Triplet emission of atomic ytterbium isolated in a xenon matrix // Low Temperature Physics. — 2019. — Vol. 45. — P. 707–714.
- [115] Tao L.-G., Kleshchina N. N., Lambo R. et al. Heat- and light-induced transformations of Yb trapping sites in an Ar matrix // J. Chem. Phys. — 2015. — Vol. 143. — P. 174306–1–174306–9.
- [116] Wang Y., Dolg M. Pseudopotential study of the ground and excited states of Yb_2 // Theoretical Chemistry Accounts. — 1998. — Vol. 100. — P. 124–133.
- [117] Woon D. E., Dunning T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon // J. Chem. Phys. — 1993. — Vol. 98. — P. 1358–1371.
- [118] Peterson K. A., Figgen D., Goll E. et al. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements // J. Chem. Phys. — 2003. — Vol. 119. — P. 11113–11123.
- [119] Cybulski S. M., Toczyłowski R. R. Ground state potential energy curves for He_2 , Ne_2 , Ar_2 , He-Ne, He-Ar, and Ne-Ar: A coupled-cluster study // J. Chem. Phys. — 1999. — Vol. 111. — P. 10520–10528.
- [120] Dolg M., Stoll H., Preuss H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements // J. Chem. Phys. — 1989. — Vol. 90. — P. 1730–1734.
- [121] Cao X., Dolg M. Segmented contraction scheme for small-core lanthanide pseudopotential basis sets // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. — 2002. — Vol. 581. — P. 139–147.
- [122] Buchachenko A. A., Chański G., Szcześniak M. M. Diffuse basis functions for small-core relativistic pseudopotential basis sets and static dipole polarizabilities of selected lanthanides La, Sm, Eu, Tm and Yb // Structural Chemistry. — 2007. — Vol. 18. — P. 769–772.

- [123] Martin W. C., Zalubas R., Hagan L. Solid-Liquid Equilibrium Diagram for the Argon-Methane System // NSRDS-NBS. — 1978. — Vol. 60. — P. 422.
- [124] Bezrukov D. S., Kleshchina N. N., Kalinina I. S., Buchachenko A. A. *Ab initio* interaction potentials of the Ba, Ba⁺ complexes with Ar, Kr, and Xe in the lowest excited states // J. Chem. Phys. — 2019. — Vol. 150. — P. 064314–1–064314–16.
- [125] Buchachenko A. A., Viehland L. A. Interaction potentials and transport properties of Ba, Ba⁺, and Ba²⁺ in rare gases from He to Xe // J. Chem. Phys. — 2018. — Vol. 148. — P. 154304.
- [126] Li H., Feng H., Sun W. et al. Correlation Consistent Basis Sets for Ca, Sr, Ba, Ra // Mol. Phys. — 2013. — Vol. 111. — P. 2292.
- [127] Kleshchina N. N., Korchagina K. A., Bezrukov D. S., Buchachenko A. A. Modeling of Manganese Atom and Dimer Isolated in Solid Rare Gases: Structure, Stability, and Effect on Spin Coupling // J. Phys. Chem. A. — 2017. — Vol. 121. — P. 2429–2441.
- [128] Balabanov N. B., Peterson K. A. Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc–Zn // J. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 123. — P. 064107.
- [129] Tian C. L., Liu F. S., Cai L. C. et al. *Ab initio* calculations of many-body interactions for compressed solid argon // J. Chem. Phys. — 2015. — Vol. 143. — P. 174506.
- [130] Abbaspour M., Borzouie Z. Equation of state, elastic constants, and melting curve of solid neon using an effective two-body potential including quantum corrections // Fluid Phase Equil. — 2014. — Vol. 379. — P. 167–174.
- [131] Brown J.S. Interatomic potential parameters of solid neon and argon // Proceedings of the Physical Society. — 1966. — Vol. 89. — P. 987–992.
- [132] Ross M. The repulsive forces in dense argon // J. Chem. Phys. — 1980. — Vol. 73. — P. 4445–4450.
- [133] Gupta N.P. Modified Morse potential function for heavy rare gas solids: I-argon // Solid State Communications. — 1987. — Vol. 63. — P. 921–924.
- [134] Choi Y., Ree T., Ree F. H. Crystal stability of heavy-rare-gas solids on the melting line // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 48. — P. 2988–2991.
- [135] Заp P. H. Теория углового момента. — Москва : Мир, 1993.
- [136] Bezrukov D. S., Kleshchina N. N., Kalinina I. S., Buchachenko A. A. Empirically Modified Potentials of Interaction between Rare Gases for Matrix Isolation Problems // Russian J. Phys. Chem. A. — 2019. — Vol. 93. — P. 1505–1512.

- [137] Kleshchina N.N., Buchachenko A.A., Bezrukov D.S., Lambo R.L. Modeling of electronic spectra of Na atoms in inert gas matrices // Book of abstracts of conference Chemistry and physics at low temperatures. — Suzdal, Russia, 2014. — P. 52.
- [138] Клещина Н.Н., Щербинин А.В., Безруков Д.С., Бучаченко А.А.. Моделирование формы полос поглощения атома натрия в матрице аргона // Тезисы докладов зимней сессии ASFМ-2017 Winter. — Москва, Россия, 2017. — С. 17.
- [139] Byrne O., McCaffrey J. G. Site-selected luminescence of atomic europium in the solid rare gases // J. Chem. Phys. — 2011. — Vol. 135. — P. 024507.
- [140] Клещина Н.Н., Корчагина К.А., Безруков Д.С., Бучаченко А.А.. Изучение встраивания атомов Yb, Eu, Na в матрицы инертных газов // Материалы II-ой всероссийской молодежной конференции «Успехи физической химии». — Черноголовка, Россия, 2013. — С. 86.
- [141] Kleshchina N. N., Kalinina I. S., Leibin I. V. et al. Stable axially symmetric atomic impurity in an fcc solid—Ba in rare gases // J. Chem. Phys. — 2019. — Vol. 151. — P. 121104–1–121104–6.
- [142] Karlsson H., Litzén U. Revised Ba I and Ba II Wavelengths and Energy Levels Derived by Fourier Transform Spectroscopy // Physica Scripta. — 1999. — Vol. 60. — P. 321–328.
- [143] Ozerov G. K., Bezrukov D. S., Buchachenko A. A. Computational study of the stable atomic trapping sites in Ar lattice // Low Temperature Physics. — 2019. — Vol. 45. — P. 301–309.
- [144] Kleshchina N.N., Korchagina K.A., Bezrukov D.S., A.A. Buchachenko. Modeling of manganese atom and dimer isolated in solid rare gases: Structure, stability, and effect on spin coupling // J. Phys. Chem. A. — 2017. — Vol. 121. — P. 2429–2441.
- [145] Jeong G. H., Klabunde K. J. Matrix induced frequency shifts of transition metal atoms in Ar, Kr, and Xe matrices at 10 K // J. Chem. Phys. — 1989. — Vol. 91. — P. 1958–1971.
- [146] Laursen S. L., Cartland H. E. Multiplicity dependence of matrix-induced frequency shifts for atomic transitions of the group 12 metals in rare gas solids // J. Chem. Phys. — 1991. — Vol. 95. — P. 4751–4755.
- [147] Gervais B., Giglio E., Jacquet E. et al. Simple DFT model of clusters embedded in rare gas matrix: Trapping sites and spectroscopic properties of Na embedded in Ar // J. Chem. Phys. — 2004. — Vol. 121. — P. 8466.