

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Клещина Надежда Николаевна

**Моделирование состояний матрично-изолированных атомов и их
спектральных характеристик**

02.00.04 — физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в лаборатории квантовой фотодинамики на кафедре физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель — *Бучаченко Алексей Анатольевич*
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты — *Столяров Андрей Владиславович*
доктор физико-математических наук, Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, кафедра лазерной химии, заведующий кафедрой

Дмитриев Юрий Анатольевич
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, отделение физики плазмы, атомной физики и астрофизики, лаборатория атомной радиоспектроскопии, старший научный сотрудник

Мисочко Евгений Яковлевич
доктор физико-математических наук, Институт проблем химической физики РАН, лаборатория кинетической ЭПР и молекулярной спектроскопии, заведующий лабораторией

Защита диссертации состоится «11» декабря 2020 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1., стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией, а также со сведениями о регистрации участия в удаленном интерактивном режиме в защите можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/330363659/>

Автореферат разослан «10» ноября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Шилина М.И.

Общая характеристика работы

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-гостя 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. Для достоверной интерпретации экспериментальных данных необходимо выполнить теоретическое моделирование. Однако существующие подходы не позволяют анализировать термодинамическую стабильность сайтов захвата. Рассматривается ограничен-

ное 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 nEXO-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 Me₂ 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 Me₂@Rg.

2. Разработать модель, позволяющую определять структуры стабильных сайтов захвата в системах Me@Rg и Me₂@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, Mn₂@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 программного 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 изучаемых систем.

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.

Содержание работы

В **первой части** представлен обзор литературы по матричной изоляции

атомов металлов и димера марганца. Классический пример спектра поглощения систем Me@Rg изображен на рисунке 1. Для определения всех возможных стабильных сайтов захвата зачастую необходимо проводить несколько экспериментов при разных условиях. Обычно в системах Me@Rg предполагают наличие высокосимметричных сайтов захвата SV (O_h), TV (T_d) и HV (O_h), структуры которых будут представлены ниже.

В литературном обзоре также освещены теоретические подходы к моделированию систем матричной изоляции и методы расчета спектров электронного возбуждения. В нашей работе для моделирования последних был выбран метод двухатомных фрагментов в молекуле (ДФВМ), форму спектра получали с помощью молекулярно-динамического интегрирования. Эти подходы использовались ранее для аналогичных расчетов.

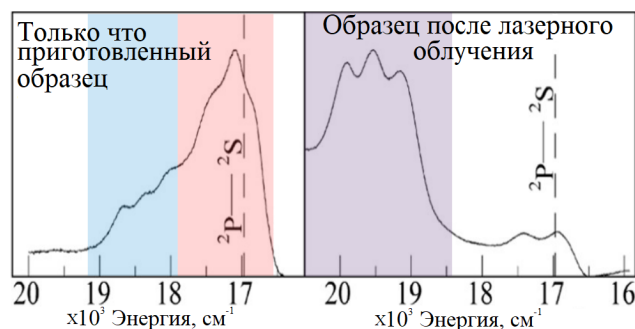


Рисунок 1. Спектр поглощения системы Na@Ar при 10 К.

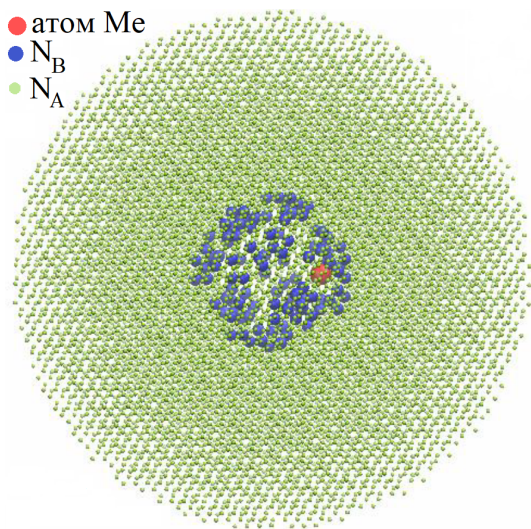


Рисунок 2. Матричная модель.

Во **второй части** изложена суть разработанной нами модели, позволяющей описывать матричные системы Me@Rg и Me₂@Rg, определять структуры стабильных сайтов захвата и сравнивать сайты в определенной системе по относительной устойчивости.

Предложенные ранее способы моделирования матричной системы имеют ряд недостатков, к которым можно отнести поверхностные эффекты, возможность выхода атома металла на поверхность, большое число разнообразных сайтов захвата, энергии которых невозможно сравнить.

Отправной точкой матричной модели является фрагмент бесконечной идеальной гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки инертного газа, заключенный в сферу радиуса r_A с произвольно выбранным центром и состоящий из N атомов Rg (рисунок 2). Сфера меньшего радиуса r_B расположена внутри

большей сферы и ограничивает некоторое количество атомов решетки N_B . Они могут адаптироваться к локальному возмущению вблизи центра сферы, вызванному внедрением гостя X , размещение которого может потребовать удаления n атомов Rg. Внешние атомы $N_A = N - N_B$, расположенные между двумя сферами, наоборот, всегда остаются фиксированными, тем самым поддерживая дальний кристаллический порядок. Эту конструкцию можно рассматривать как кластерную модель из N_B атомов с устраненной, за счет внешнего окружения, поверхностью.

Потенциальная энергия системы U рассчитывается в рамках приближения парных взаимодействий: $U = U_X + U_{XB} + U_{XA} + U_{BB} + U_{BA} + U_{AA}$, где U_X — внутренняя потенциальная энергия гостя, U_{XA} и U_{XB} — энергия взаимодействия гостя с атомами Rg, принадлежащими к внутренней и внешней подсистемам соответственно, U_{BB} , U_{BA} и U_{AA} описывают взаимодействия Rg-Rg между соответствующими подсистемами. Минимизация U по отношению к координатам встроенной молекулы и всех подвижных атомов Rg позволяет получить структуру с наименьшей энергией для каждого числа n удаленных атомов Rg $U_{min}(n)$.

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 . Связь с заданным пределом осуществлялась через виртуальный процесс перемещения n атомов Rg из сферы r_A , который требует затрат энергии $nE_{ат}$, где $E_{ат}$ — энергия атомизации кристалла в расчете на один атом Rg.

$$E_{min}(n) = U_{min}(n) - nE_{ат}, \quad (1)$$

где $E_{min}(n)$ — потенциальная энергия, приближенно равная 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.

Главное преимущество введения величины $E_{min}(n)$ состоит в том, что ее можно использовать для оценки стабильности структуры относительно возможности ее перехода в другие в рамках концепции выпуклой оболочки для

фазовых диаграмм переменного состава. В качестве простейшего примера можно предположить, что наиболее вероятным процессом изменения геометрии является диспропорционирование, сохраняющее n , тогда, чтобы сайт считался устойчивым, его $E_{min}(n)$ на графике должна лежать ниже линии, соединяющей $E_{min}(n - 1)$ и $E_{min}(n + 1)$: $E_{min}(n) < (E_{min}(n - 1) + E_{min}(n + 1))/2$.

Глобальный минимум на графике $E_{min}(n)$ отвечает наиболее термодинамически устойчивой структуре, остальные сайты, энергия которых также удовлетворяет указанному критерию, тоже являются устойчивыми, но их реализация менее вероятна.

Практическое применение модели требует выбора подходящего потенциального поля, представленного суммой парных атом-атомных потенциалов, которые подробно описаны в разделе *Модели и методы*. С помощью этого поля необходимо смоделировать идеальный кристалл инертного газа, определив геометрический параметр его решетки a и энергию атомизации $E_{ат}$. Далее необходимо найти структуры с минимальной энергией для каждого $n = 0, 1, \dots$, проверив сходимость результатов по параметрам модели r_B и r_A . В итоге получается график зависимости E_{min} от числа удаленных атомов n .

Для обеспечения репрезентативной выборки начальных конфигураций систем $Me@Rg$ и $Me_2@Rg$ при поиске низших по энергии структур использовались «генеалогический» подход и его модифицированная версия. В первом методе в родительские образцы входили геометрии с атомом металла, занимающим тетраэдрическую и октаэдрическую пустоты элементарной ГЦК-ячейки, SV сайт и структуры, полученные из указанных выше удалением одного или нескольких координационных полиэдров. В модифицированном варианте стартовали со структур, полученных перебором различных вариантов удаления заданного числа n атомов Rg, причем 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 симметрией. После минимизации энергии родительской структуры начиналось поочередное удаление атомов Rg, расположенных наиболее близко к атому металла, после каждого из которых снова выполнялась процедура оптимизации геометрии.

Поиск структур минимальной энергии в системах $Mn_2@Rg$ 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).

Еще одной методикой построения выборки являлся метод Монте-Карло. Атом металла или димер 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 с заданным n выбиралась структура с наименьшей потенциальной энергией.

Энергию системы в возбужденном состоянии рассчитывали с помощью метода ДФВМ. Спектры возбуждения получали с использованием подходов молекулярной динамики. Моделирование проводилось для систем с большим числом подвижных атомов Rg (около 400) и для редуцированных (7 атомов в NV сайте и по 13 атомов в SV и TV сайтах). Молекулярно-динамическое интегрирование осуществлялось по методу скоростного алгоритма Верле с использованием термостата Ланжевена. В качестве стартовой геометрии использовалась оптимизированная структура с нулевыми скоростями. Она термостатировалась в течении 10 пс, а затем в течении 700–750 пс отслеживалась динамическая траектория, вдоль которой накапливался спектр энергий вертикального возбуждения. На траектории длиной 240–260 пс отчетливо видна форма полос поглощения, а увеличение времени интегрирования приблизительно в три раза позволяет получать гладкие спектральные полосы.

Пересчет классической температуры $T_{\text{расч}}$ на температуру эксперимента $T_{\text{эксп}}$ выполнялся по формуле $T_{\text{расч}} = \hbar\omega \left(2k_B \tanh \frac{\hbar\omega}{2k_B T_{\text{эксп}}} \right)^{-1}$, где в качестве ω использовались эйнштейновские частоты колебаний либо атома металла, либо атома Rg в ГЦК-решетке. Классические температуры, рассчитанные относительно частот атомов Rg, для $T_{\text{эксп}} = 10$ К, составили 38 К для Ar, 28 К для Kr и 25 К для Xe, а относительно частоты атома металла — варьировались от 8 до 41 К.

В третьей части работы представлены результаты и их интерпретация. В работе были определены стабильные сайты захвата для систем Yb@Rg, Eu@Rg, Ba@Rg, Mn@Rg, Mn₂@Rg (Rg = Ar, Kr, Xe) и Na@Ar. Для систем Na@Ar, Yb@Rg и Ba@Rg также были смоделированы спектры электронного возбуждения, отвечающие $S \rightarrow P$ переходам.

Поиск стабильных сайтов в системе Na@Ar был проведен согласно «генеалогической» методике и ее модифицированной версии. Максимальное число удаленных атомов Ar составляло 20. По выпуклой оболочке (рисунок 3) видно, что присутствуют три стабильных сайта захвата SV, TV и HV. Энергии сайтов TV и SV близки, а энергия сайта HV значительно больше. Таким образом, сайты SV и TV должны характеризоваться приблизительно равными заселенностями, в то время как сайт HV будет заселен в меньшей степени.

В результате встраивания атома натрия в идеальный ГЦК-кристалл расстояние до атомов Rg из первой оболочки немного увеличивается, до 2-ой — практически не изменяется, а третий полиэдр расщепляется на две оболочки. Указанная особенность свойственна большинству изученных систем Me@Rg.

Расчет энергий вертикального $^2S \rightarrow ^2P$ перехода из равновесных геометрий устойчивых сайтов показал, что центры полос всех сайтов сдвигаются в синюю область относительно газофазного перехода атома Na. Сайт TV имеет сдвиг 382 см^{-1} , HV — 87 см^{-1} , а SV — 64 см^{-1} . Такое соотношение расходится с выполненным в работе Крепин и соавторов, где максимальный сдвиг отвечал сайту SV, а минимальный — сайту HV.

Моделирование формы линий спектров поглощения проводилось разными методами, некоторые были простыми и быстрыми в расчетном плане, другие же требовали больших временных затрат. К первому типу относится расчет профиля полосы поглощения с учетом колебаний атома металла. Интенсивности определяли по формуле $I(E') = \int \rho(r) \delta(E' - \Delta E(r)) dr$. Использовались два варианта расчета ядерной функции плотности вероятности: квантово-механический $\rho(r) = |\Psi(r)|^2$ в гармоническом приближении и классический $\rho(r) \sim e^{-E(r)/kT}$.

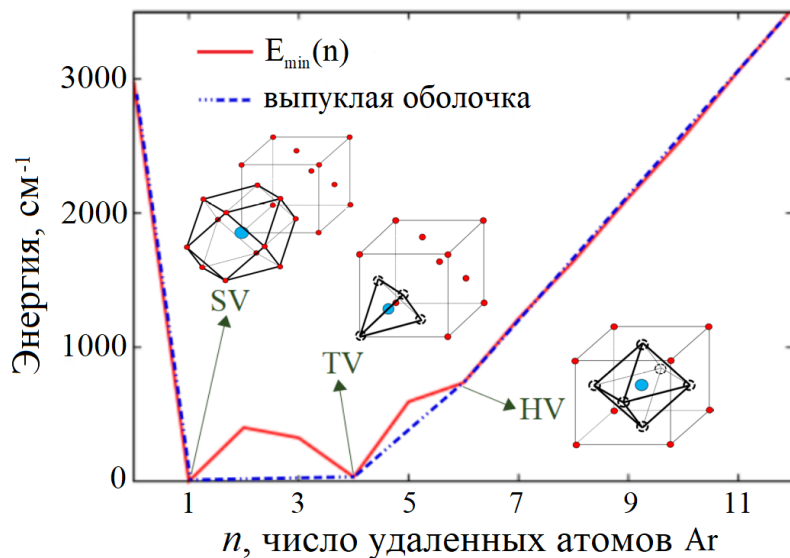


Рисунок 3. Система Na@Ar. За нуль отсчета по шкале энергии принята относительная энергия сайта SV.

По результатам расчетов только сайт TV обладал триплетной ян-теллеровской структурой, что подтверждается данными представленного в работе симметричного колебательного анализа, где показано, что в случаях сайтов HV и SV за форму полосы отвечают только четные колебания T_{2g} , E_g и A_{1g} , при которых атом металла сохраняет свое положение.

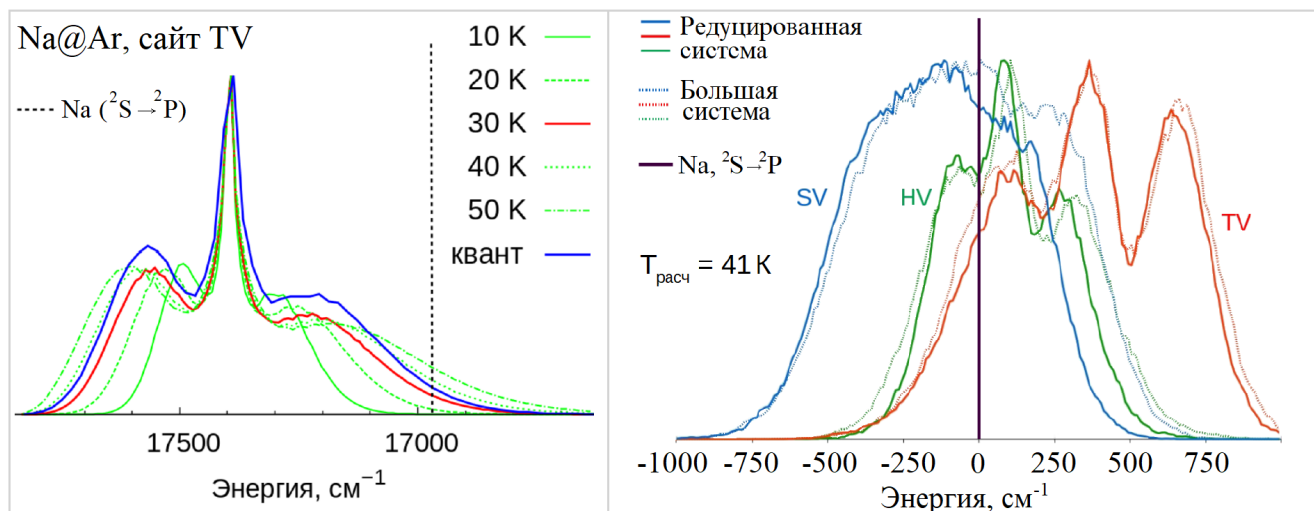


Рисунок 4. Слева: сравнение спектров поглощения (учет колебаний только атома Na), рассчитанных с квантовым распределением вероятностей и с классическим. Справа: спектры поглощения для системы Na@Ar, рассчитанные с помощью молекулярной динамики.

На примере тетраэдрического сайта TV (рисунок 4) можно увидеть, что спектры поглощения, полученные в классическом приближении при 20 – 50 K и в квантово-механическом, достаточно близки по форме. Отметим, что все рассчитанные нами классические температуры для атома Na и атомов Rg попадают в указанный температурный интервал.

Для улучшения согласия с экспериментом необходимо учитывать колебания большего числа атомов системы, что можно сделать с помощью интегрирования вдоль молекулярно-динамической траектории. При сравнении рассчитанных таким способом спектров электронного возбуждения для большой и редуцированной систем (рисунок 4) оказалось, что профили полос для этих систем сильно схожи.

Предполагалось, что проблема несоответствия экспериментальных и рассчитанных сдвигов заключается в потенциале возбужденного состояния $B^2\Sigma$ системы Na^*-Ar . В работе Крепин и соавторов показано, что модификация отталкивательной стенки этого потенциала позволяет получать правильные сдви-

ги, но она не имеет под собой каких-либо обоснований.

Для решения этой проблемы, нами было решено заменить используемые в расчете газофазные потенциалы для Rg-Rg (поле FF00) на твердотельные. Использовались два варианта:

- 1) $V_{solid,1}(R) = \alpha_1 V_{gas}(\beta_1 \cdot R)$ (поле FF10);
- 2) $V_{solid,2}(R) = \alpha_2 V_{gas}(\beta_2 + R)$ (поле FF20).

С помощью полученных масштабирующих параметров для систем Rg-Rg, выбранных так, чтобы рассчитанные и экспериментальные значения параметра кристаллической решетки и энергии атомизации совпадали (таблица 1), были модифицированы потенциалы Na-Ar (поля FF11 и FF22 соответственно).

Таблица 1. Экспериментальные (эксп) и рассчитанные с газофазными потенциалами (расч) данные кристаллов Rg: a – параметр кристаллической решетки (Å), E – энергия атомизации (см⁻¹).

Rg	$E_{\text{эксп}}$	$E_{\text{расч}}$	$a_{\text{эксп}}$	$a_{\text{расч}}$	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	5,670	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

Модификация потенциалов системы Ar-Ar количественно проявляется на зависимости $E_{\min}(n)$ (рисунок 5), однако качественный вид не изменяется. Стабильными сайтами по-прежнему являются SV, TV и HV. На спектрах возбуждения переход к твердотельным потенциалам Ar-Ar нашел свое отражение в изменении порядка следования величин сдвигов полос разных сайтов (рисунок 6). Сдвиг атома Na в сайте SV стал наибольшим, также как и в работе Крепин и соавторов. Однако удовлетворительное согласие с экспериментальными сдвигами достигнуто не было. Дисперсии полос практически не зависят от выбора силового поля. Заметное уменьшение уширения наблюдается

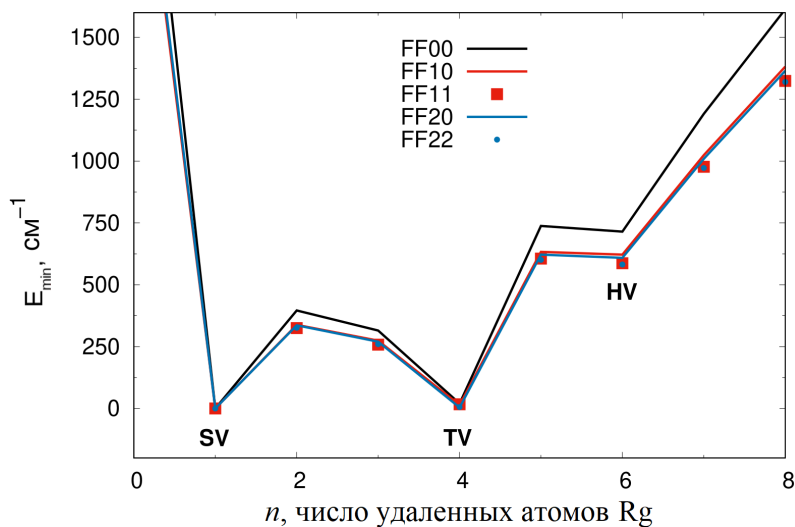


Рисунок 5. Зависимость $E_{\min}(n)$ для Na@Ar.

только в случае сайта TV при переходе к полям FF11 и FF22, однако и оно не превосходит 200 см^{-1} .

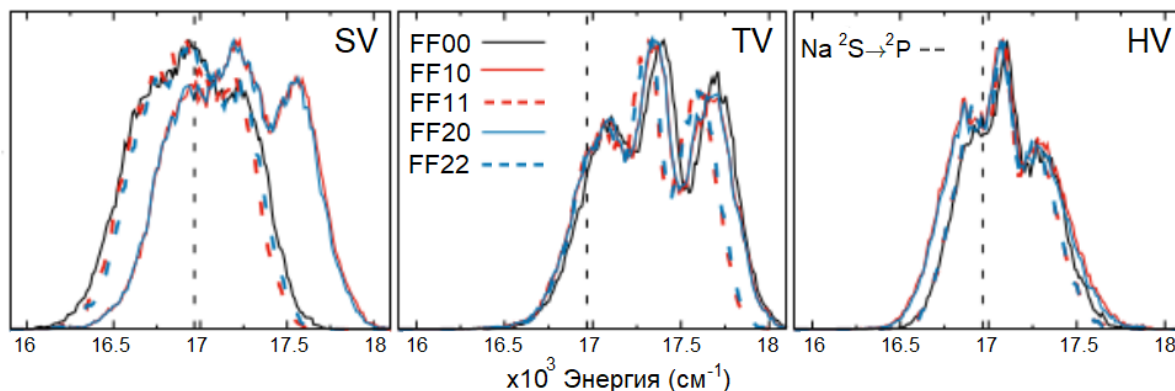


Рисунок 6. Спектры возбуждения для системы Na@Ar, смоделированные с помощью молекулярной динамики. Расчет выполнялся с газофазными FF00 и твердотельными потенциалами FF10, FF11, FF20, FF22.

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

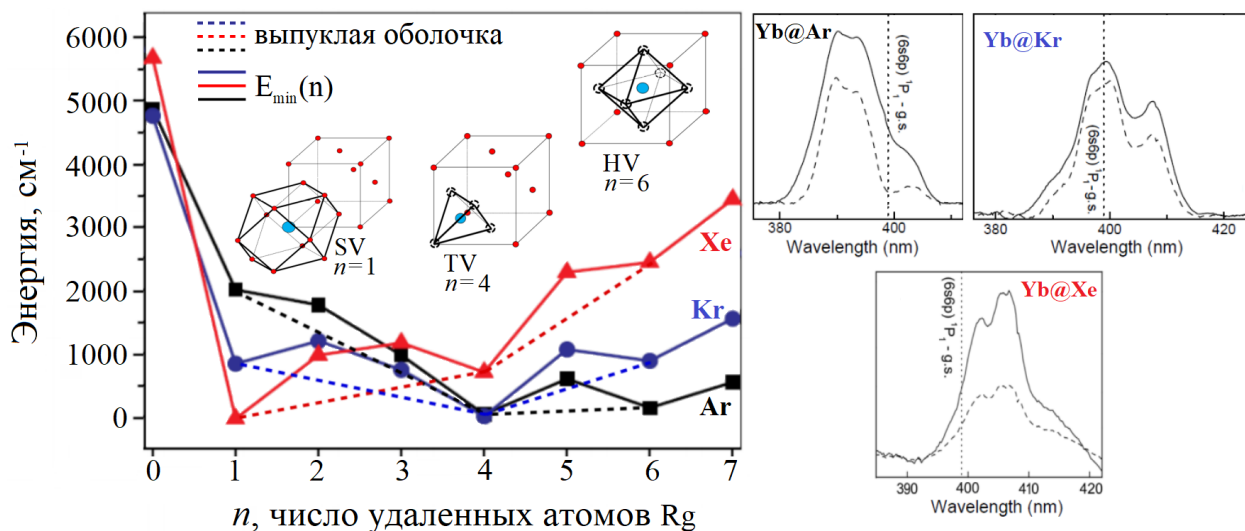


Рисунок 7. Системы Yb@Rg. Слева: стабильные сайты. За нуль по шкале энергии взята энергия сайта TV для матриц Ar и Kr, SV — для Xe. Справа: спектры поглощения.

Стабильные сайты в системе Yb@Rg определяли не только по «генеалогической» методике, но и по методу Монте-Карло, где потребовалось по 42–56 выборок на каждое число n удаленных атомов Rg. Оба подхода выявили одинаковый набор устойчивых сайтов захвата SV, TV и HV (рисунок 7).

При встраивании в матрицу аргона атомы Yb занимают TV и HV сайты в приблизительно равных долях, а сайт SV занят в значительно меньшей степени. В ряду $\text{Ar} \rightarrow \text{Xe}$ доли атомов Yb, встроенных в вакансии SV и HV, изменяются асинхронно, первая растет, а вторая падает. Заселенность сайта TV изменяется слабо. В результате встраивания атома Yb в инертную матрицу перестройку претерпевают ближайшие атомы Rg, остальные атомы в кристалле практически не изменяют свои положения. Так же как и у системы $\text{Na}@\text{Ar}$ третья оболочка расщепляется на две.

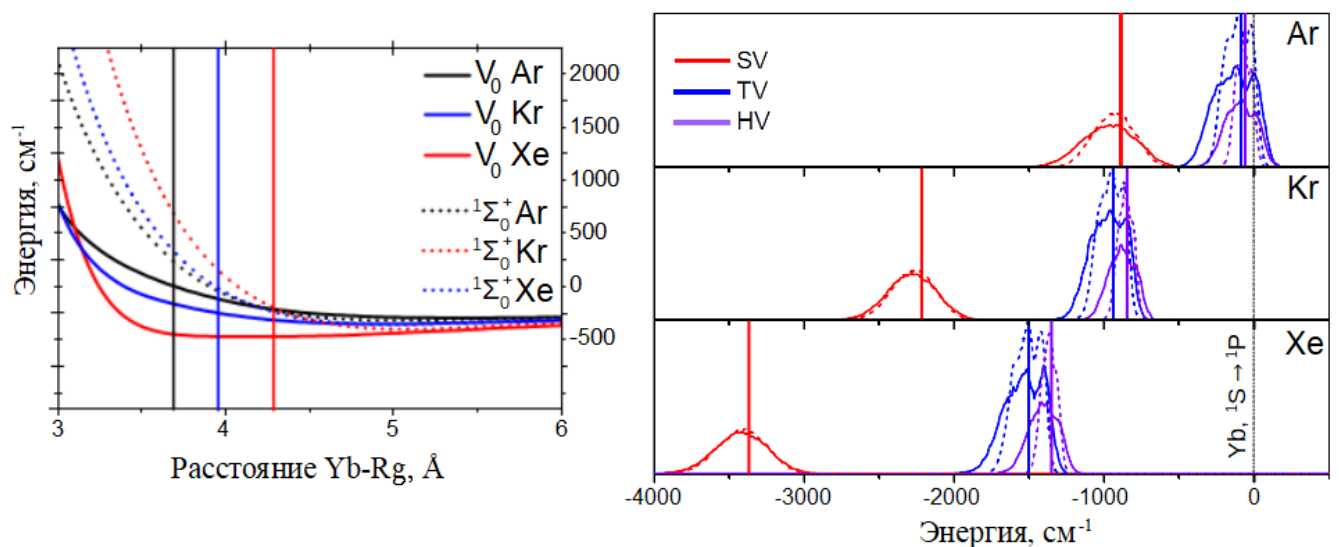


Рисунок 8. Слева: потенциалы V_0 и $^1\Sigma_0^+$ комплексов Yb-Rg. Вертикальные линии отвечают наименьшему расстоянию в идеальной ГЦК-решетке $a/\sqrt{2}$. Справа: смоделированные спектры возбуждения для систем Yb@Rg.

Представленное на рисунке 8 сравнение потенциалов основного состояния и изотропного потенциала $V_0 = (V_\Sigma + 2V_\Pi)/3$ показывает, что V_0 характеризуется большим связыванием атомов в системе. Таким образом, для перехода $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ можно ожидать красное смещение полос поглощения относительно газофазного перехода атома Yb. С ростом расстояния Rg-Yb уменьшаются различия в потенциалах основного состояния и V_0 , что приводит к слабой зависимости величины сдвига полосы поглощения одного и того же сайта захвата от матрицы. В результате расчета энергий вертикальных переходов для устойчивых сайтов, как и предполагалось, были получены красные сдвиги (таблица 2).

Молекулярно-динамическое интегрирование в течение 240 пс оказалось достаточным для того, чтобы получить сдвиги центров полос и их полуширины с точностью 5 см^{-1} . Полоса сайта замещения во всех матрицах (рисунок 8) обладает достаточно большой дисперсией и имеет форму синглета, а полосы других

Таблица 2. Сдвиги центров полос поглощения и их ширины на полувысоте (FWHM) для систем Yb@Rg. Расчеты проводились при классических температурах, пересчитанных относительно экспериментальной температуры 10 К по частотам атома Rg и атома Yb в соответствующей вакансии.

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

сайтов менее уширены, они ассиметричны и напоминают дублет. Эти особенности в форме линий не исчезают даже при увеличении времени интегрирования.

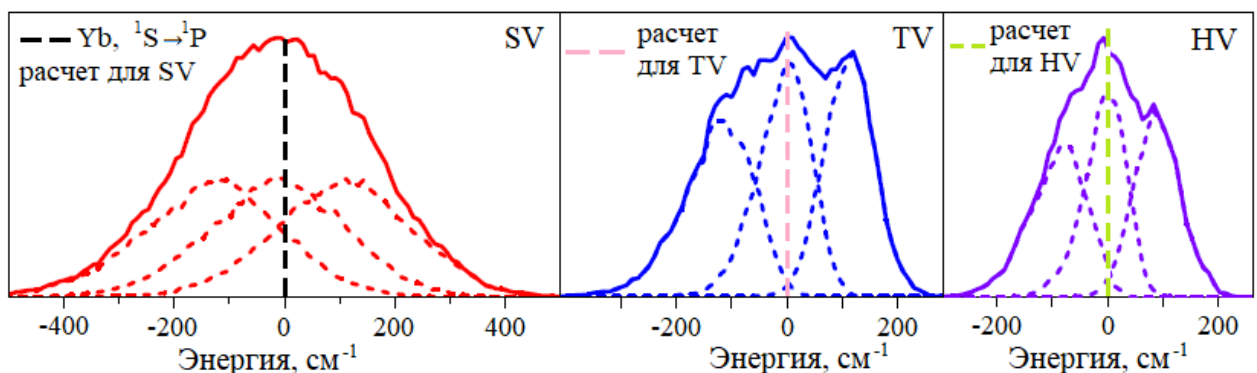


Рисунок 9. Рассчитанные спектры возбуждения для Yb@Kr. Пунктирные линии — спектры, полученные с учетом переходов на одну из трех компонент расщепленного Р-терма атома Yb, сплошные линии — полный спектр электронного возбуждения.

В случае сайта SV спектры, отвечающие возбуждению на каждую из трех компонент 1P_1 терма системы Yb*-Kr (рисунок 9), идентичны и образуют вместе симметричный синглет. В то время как для сайтов TV и HV эти полосы различаются, что приводит к асимметрии итогового спектра. 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 меньше, чем ширина отдельных полос, поэтому ян-теллеровская структура не разрешается.

По результатам моделирования спектров поглощения красные экспериментальные полосы во всех системах Yb@Rg (рисунок 7) можно отнести к сайту

замещения. Расчет переоценивает сдвиги этих полос на 600 и 1700 см^{-1} для Ar и Kr соответственно, а для Xe эта разница доходит до 3500 см^{-1} . Хотя метод ДФВМ нельзя назвать количественным, такие большие несоответствия в величинах сдвигов выявляют проблему, связанную с точностью неэмпирических парных потенциалов возбужденных состояний $\text{Yb}^*\text{-Rg}$ (как для Na@Ar).

Синие полосы в спектрах поглощения (рисунок 7), скорее всего, отвечают перекрыванию сигналов от сайтов TV и HV. В пользу такого заключения, помимо перекрывания смоделированных полос этих сайтов, говорит и достаточно большая дисперсия синей полосы в экспериментальном спектре поглощения, которая превосходит дисперсии полос отдельных сайтов захвата.

Исследования 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.

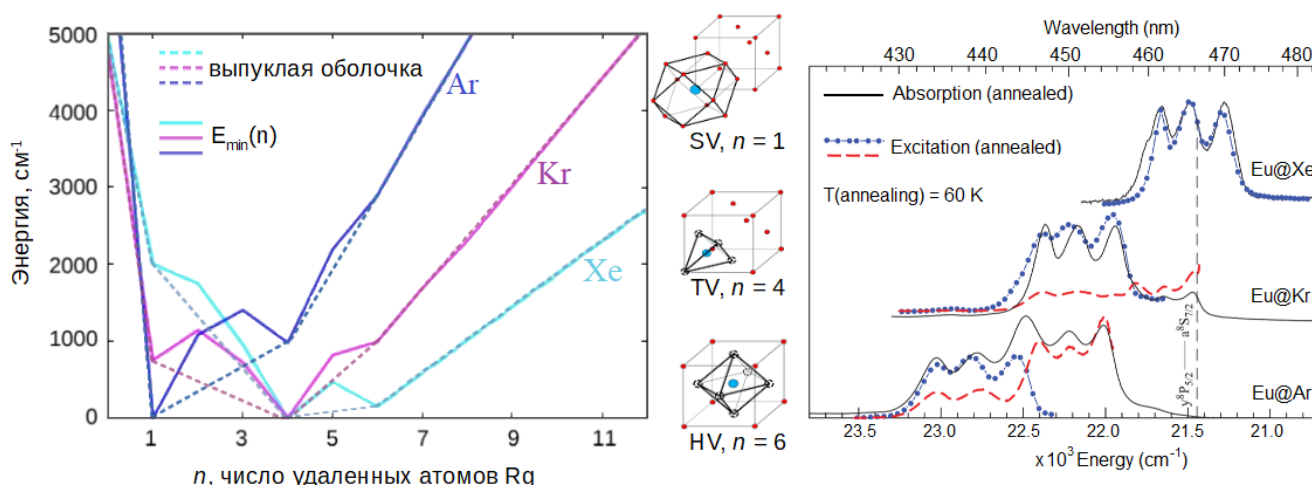


Рисунок 10. Системы Eu@Rg . Слева: стабильные сайты. Для матриц Ar и Kr за нуль по шкале энергий принята энергия сайта TV, для Xe — энергия SV. Справа: спектры поглощения и возбуждения.

Выпуклые оболочки, полученные в рамках «генеалогической» методики и ее модифицированной версии показали, что в системах Eu@Rg присутствуют три стабильных высокосимметричных сайта (рисунок 10), геометрические характеристики которых схожи с характеристиками систем Yb@Rg .

Атому Eu в матрицах Kr и Ar выгоднее всего занимать сайт TV, а в матрице Xe — сайт SV. Сайты HV и TV в Xe обладают значительно большими относительными энергиями по сравнению с SV, поэтому их заселенности будут

ниже, и полосы этих сайтов могут быть не видны в экспериментальном спектре поглощения.

Так, на спектре поглощения системы Eu@Xe (рисунок 10) присутствует только один триплет, который по результатам нашего расчета отвечает сайту SV . По такой же логике, в экспериментальном спектре Eu@Ar видны две полосы, которые вероятнее всего соответствуют вакансиям TV и HV , причем полоса сайта TV будет характеризоваться наибольшей интенсивностью. В случае матрицы Kr полоса с максимальной интенсивностью отвечает атому Eu в TV сайте, а вторая полоса с крайне малой интенсивностью может происходить либо от сайта SV (исходя из выпуклой оболочки более вероятен), либо HV . Таким образом, можно предположить, что сдвиг спектральной полосы относительно газофазного перехода атома Eu слабо зависит от Rg . Наименее сдвинутая полоса отвечает SV , следующая — TV и максимально смещенная — HV .

Наше соотношение полос с сайтами для систем Eu@Rg отличается от выполненного в экспериментальной работе. В ней полагалось, что в Ar и Kr атом Eu занимает сайты HV и TV , а в Xe — только TV , что объяснялось влиянием матрицы и ростом поляризуемости атомов Rg . Здесь стоит отметить, что по итогам наших расчетов указанная 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.

Особый интерес вызывало встраивание атома Ba в матрицы Rg . Экспериментально показано, что некоторые сайты в системе Ba@Xe дают полосы привычной триплетной формы, возникающей из-за эффекта Яна-Теллера, а один сайт имеет полосу асимметричной формы $2+1$. Первым объяснением наличия такой полосы было встраивание атома бария на межзеренные границы с образованием сайта с симметрией D_{3h} . Однако эта полоса демонстрирует устойчивость к отжигу, что не характерно для сайтов на границах микрокристаллитов. Аналогичная полоса была обнаружена в спектрах возбуждения атома бария в матрицах Ar и Kr , что говорит в пользу кристаллической природы сайта.

Стабильные сайты захвата искали с помощью модифицированного «генеалогического» подхода с использованием газофазных и твердотельных потенциалов Rg-Rg . Расчет с последними потенциалами приводит к увеличению относительной устойчивости большинства сайтов захвата (рисунок 11). По резуль-

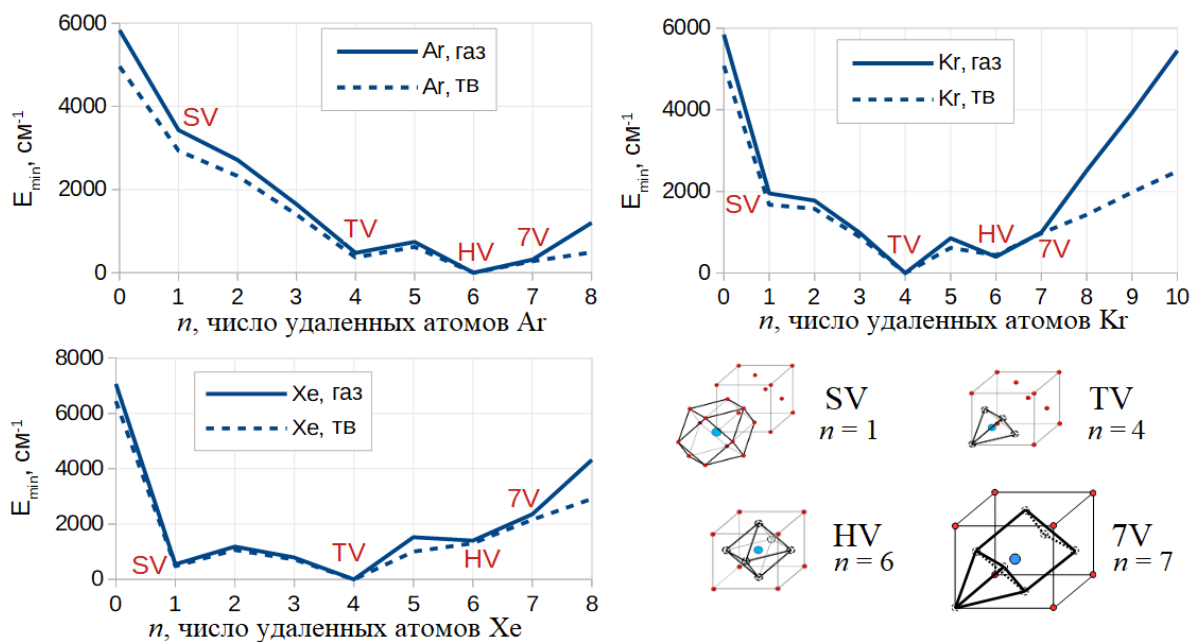


Рисунок 11. Системы Ba@Rg. Расчеты выполнялись с газофазными (газ) и твердотельными (тв) потенциалами Rg-Rg.

татам расчетов в системах Ba@Rg помимо «стандартных» сайтов SV, TV и HV был выявлен сайт 7V (расчет с газофазными потенциалами), образованный удалением семи атомов Rg. Он обладает аксиальной симметрией с точечной группой C_{3v} . Таким образом, полоса поглощения данного сайта должна иметь искомую структуру 2+1. Ранее сайт 7V описан не был.

Наиболее выгодным в Kr и Xe является захват в вакансию TV, а в Ar — в HV. Сайт 7V обладает промежуточной стабильностью в матрицах аргона и криптона и является наименее выгодным в ксеноне. Так же, как и для системы Na@Ar, объем полученных вакансий несколько больше при расчете с модифицированными потенциалами Rg-Rg, что является следствием того, что параметр кристаллической решетки Rg больше в случае твердотельных потенциалов.

Спектры поглощения рассчитывали интегрированием вдоль молекулярно динамической траектории (рисунок 12). Температуры, при которых проводили моделирование, были рассчитаны по частотам атомов Rg, они воспроизводили квантовые радиальные распределения в классической механике для экспериментов, выполненных при 10 К.

Построенные нами спектры поглощения (таблица 3) для сайта SV не позволяют утверждать, что он действительно присутствует в образцах. Что касается других сайтов захвата, то для них наблюдается хорошая сходимость теоретических и экспериментальных сдвигов центров спектров возбуждения. Отметим,

что некоторые сдвиги ближе к эксперименту в случае расчета с газофазными потенциалами, другие же — при использовании твердотельных потенциалов.

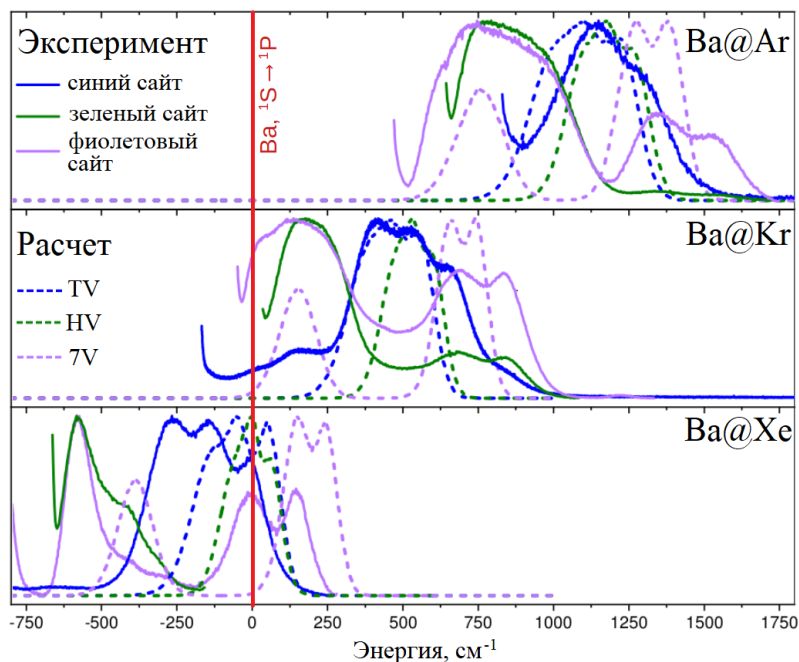


Рисунок 12. Сравнение смоделированных и экспериментальных спектров возбуждения атома Ba, встроенного в матрицы Rg.

вой 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 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.

Отклонения синей полосы от смоделированной для сайта TV в разных матрицах аналогичны: расчетный спектр всегда несколько заужен, и у него менее четко видна триплетная структура. Спектры, отвечающие сайту HV, демонстрируют систематический сдвиг относительно зеленой полосы на 300-400 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 регистрации спектров возбуждения. Интерпретировать пе-

По рисунку 12 видно, что хорошо воспроизводятся полосы со структурой 2+1, отвечающие сайту 7V. Отличие в положении синглетной компоненты не превышает 300 см^{-1} , хотя уширение и расщепление дублета во всех матрицах несколько недооценивается. Косвенным аргументом в пользу отнесения фиолетовой полосы к сайту 7V является разложение спектров поглощения по полосам возбуждения. В случае Ar в спектре поглощения преобладают вклады от зеленой и фиолето-

Таблица 3. Экспериментальные и смоделированные сдвиги полос возбуждения (см^{-1}) для перехода атома Ba $6s^2(^1S_0) \rightarrow 6s6p(^1P_1)$ в матрицах Rg. Расчет проводился с газофазными (газ) и твердотельными (тв) потенциалами Rg-Rg.

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

рекрывание полос можно и с точки зрения сходства структур вакансий 7V и HV в основном состоянии.

Наиболее сильно тип потенциалов Rg-Rg влияет на сдвиг полосы возбуждения сайта SV. Центры этих полос смещаются приблизительно на 500 см^{-1} в синюю область при переходе к твердотельным потенциалам. Спектры других сайтов практически не изменяются, как по величине сдвига, так и по форме полосы и ее дисперсии.

Увидеть триплетную природу полосы сайта SV можно на рисунке 13, где каждый из трех пунктирных спектров (одного цвета) отвечает вертикальному переходу на одну из трех компонент расщепленного Р-терма системы Ba*-Rg. При переходе к полному спектру триплетная структура теряется.

Недавно в нашей группе было выполнено глобальное вычислительное исследование 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 потенциалов, действительно, возможно наличие устойчивого сайта 7V. Таким образом, полученные нами результаты являются первым свидетельством возможности существования устойчивого аксиально-симметричного сайта захвата в идеальном ГЦК-кристалле.

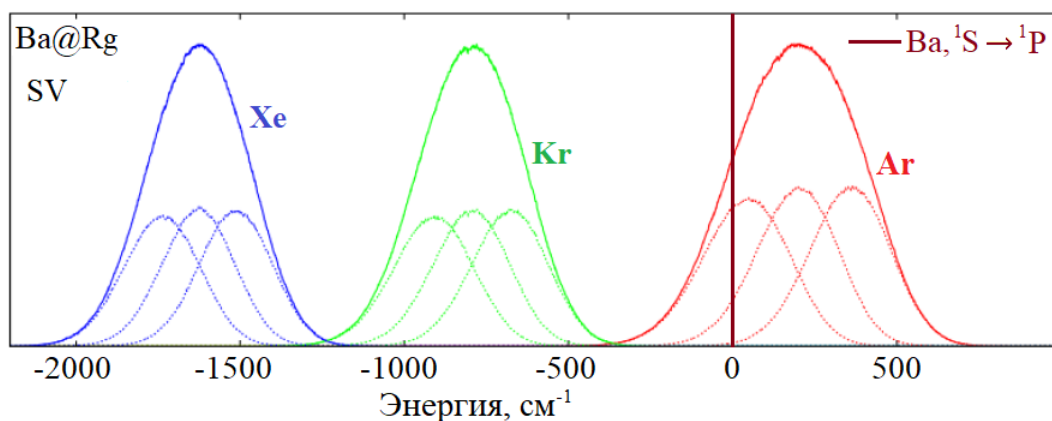


Рисунок 13. Спектры возбуждения атома Ba в сайте SV, рассчитанные с помощью газофазных потенциалов Rg-Rg. Пунктирными линиями обозначены спектры, относящиеся к возбуждениям только на одну из компонент расщепленного P-терма, сплошные линии — полный спектр возбуждения $1S \rightarrow 1P$.

Исходя из экспериментальных данных (рисунок 14) атом марганца встраивается в два сайта в матрицах Ar и Kr и всего в один сайт — в Xe. В рамках концепции выпуклых оболочек кривая, представленная на рисунке 14, приводит к выводу, что структуры SV и TV устойчивы во всех матрицах. В матрице Ar сайты SV и TV имеют близкие относительные энергии, поэтому оба сайта могут присутствовать в матрице в приблизительно равных долях. Разница между относительными энергиями в случае криптона становится уже весьма заметной, около 1500 cm^{-1} , а для ксенона возрастает до 3200 cm^{-1} .

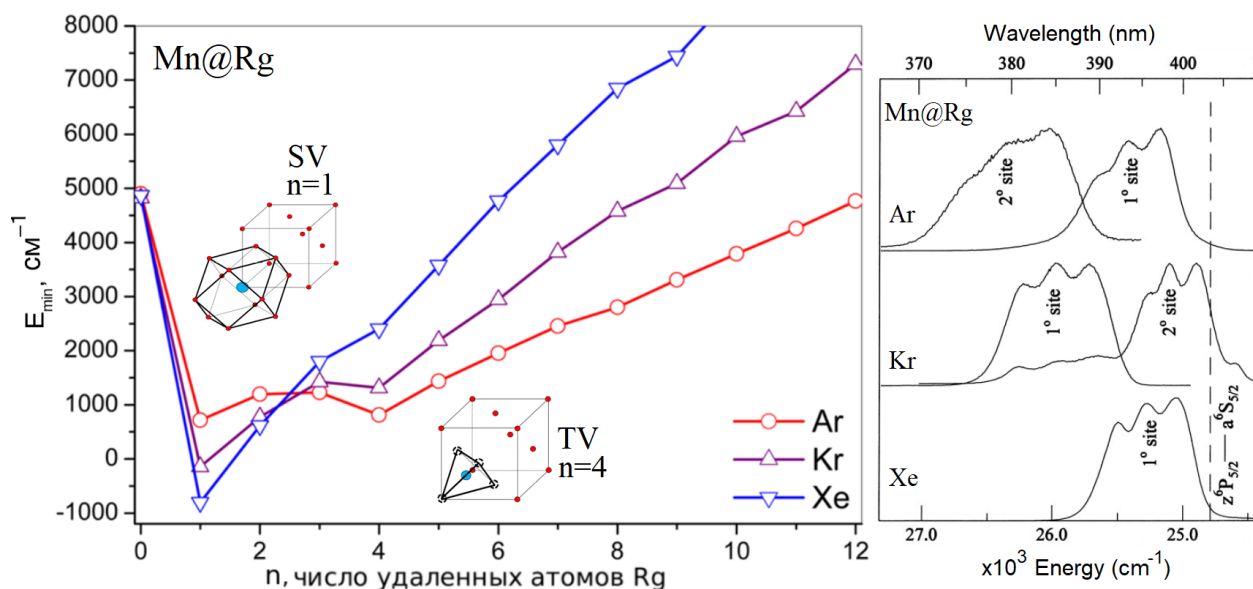


Рисунок 14. Системы Mn@Rg. Слева: стабильные сайты. Справа: спектры возбуждения.

Найденные стабильные сайты захвата количественно согласуются с наблю-

даемым числом полос поглощения, но противоречат выдвинутому в экспериментальной работе предположению о наибольшей устойчивости сайта TV в Ar.

На примере марганца, образующего слабосвязанный димер Mn_2 , нами были изучены сайты захвата димера матрицами инертных газов. Расчеты проводились в рамках «генеалогического» подхода, адаптированного для поиска стабильных сайтов димеров, а так же по методу Монте-Карло. В отличие от атомного захвата, «генеалогическая» выборка в случае димера не смогла найти структуры с самой низкой энергией при $n = 0, 1, 4, 5$ и 9. Таким образом, интуитивный отбор геометрий, обладающих высокой симметрией, недостаточен для анализа термодинамической стабильности сайтов молекулярного захвата.

По результатам расчетов в решетке Ar могут образовываться три устойчивые сайта захвата S2, S5 и S6 (структуры приведены на рисунке 15). Отметим, что все структуры характеризуются положительной энергией $E_{\min}$, следовательно, в данном случае, как и для большинства систем $\text{Me}@\text{Rg}$, наиболее благоприятным является свободное (или адсорбированное на поверхности) состояние, а не внедрение в кристалл.

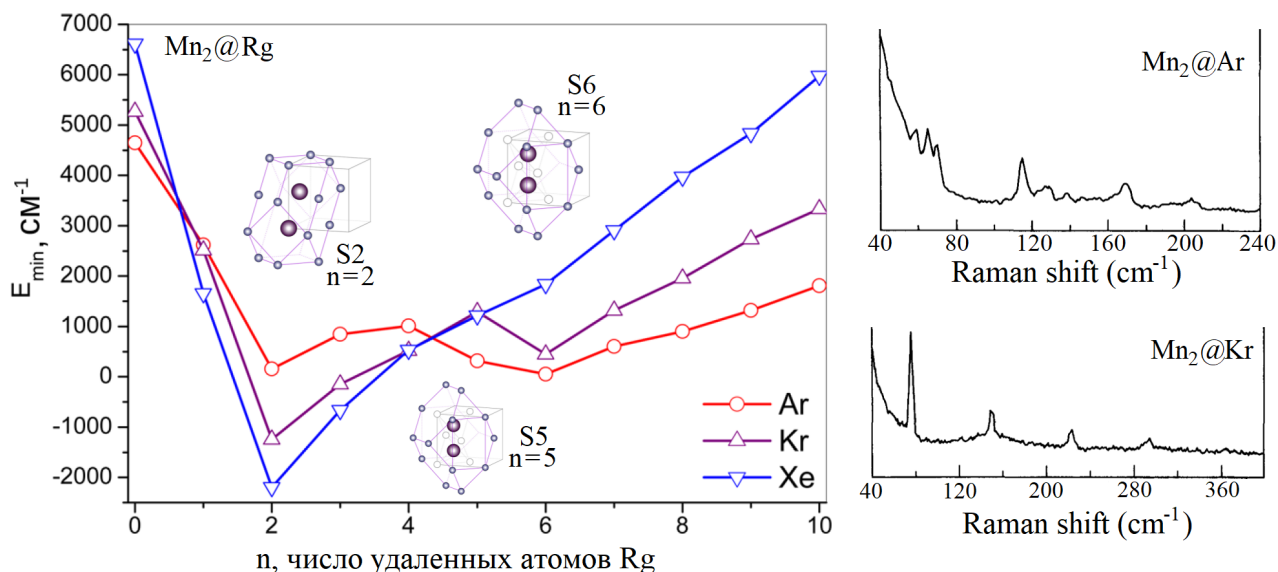


Рисунок 15. Системы $\text{Mn}_2@\text{Rg}$. Слева: стабильные сайты. Справа: КР спектры.

Сайты S2 и S6 присутствуют также и в матрице Kr, но теперь первый обладает значительно более низкой энергией, что означает сильную предпочтительность захвата именно в сайт S2. По выпуклой оболочке для $\text{Mn}_2@\text{Xe}$ видно, что S2 является единственным стабильным сайтом в этой системе. В противоположность матрице аргона, энергии систем $\text{Mn}_2@\text{Kr}$ и $\text{Mn}_2@\text{Xe}$ становятся отрицательными, что говорит о сильном связывании димера с матрицей.

Таблица 4. Расстояния ($\text{\AA}$) между атомом Mn (или одним из атомов в Mn_2) и ближайшими атомами Rg. В скобках указано количество атомов Rg.

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)	
			4,06 (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)		

Сайты димеров могут быть представлены как комбинации двух атомных сайтов SV и TV. Структуру S2 можно рассматривать как объединение двух сайтов SV, причем, если центр одного сайта SV лежит в вершине ГЦК-ячейки, то центр второго располагается в ближайшем к этой вершине центре грани. Структура S6 представляет собой объединение двух TV сайтов с общим ребром. Оба сайта, и S2 и S6, имеют симметрию D_{2h} . Сайт S5 — это комбинация сайтов SV и TV, когда центр SV и образование вакансии происходят в соседних вершинах элементарной ячейки. Эта структура характеризуется симметрией C_s с единственной плоскостью симметрии, содержащей димер. Она обнаруживается только при расчете методом Монте-Карло в выборке с максимальными случайными смещениями.

Расстояния до ближайших к димеру атомов Rg приведены в таблице 4. Несмотря на то, что идеальные O_h или T_d симметрии нарушены, существует хорошее соответствие между координационной оболочкой в SV, некоторыми расстояниями Mn-Rg в сайте S5 и расстояниями в структуре S2 (таблица 4). Так же легко прослеживается соответствие расстояний до ближайших полиэдров в сайтах TV и S6 и менее компактными «полуполиэдрами» в сайте S5.

Отметим, что хотя сайты димера представляют собой комбинацию стабильных атомных сайтов, димер в матрице не распадается на отдельные атомы. В

пользу такого утверждения говорят рассчитанные нами равновесные расстояния Mn-Mn в сайтах захвата, достаточны близкие к газофазным.

Относительную стабильность структур $Mn_2@Rg$ можно описать, опираясь на результаты по встраиванию атома Mn. Например, 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 (TV + TV) имеет самую низкую энергию, что обусловлено дополнительной стабилизацией, равной $-2E_{ат}$.

На примере вакансии S2 покажем, как связаны энергии систем $Mn@Rg$ и $Mn_2@Rg$: $D_e(Mn_2@Rg) = E_{min}(Mn_2@Rg, S2) - 2E_{min}(Mn@Rg, SV) + D_e(Mn_2)$, где $D_e = 570 \text{ см}^{-1}$. Эффективная энергия связи составляет 1250 см^{-1} для Ar, 960 см^{-1} для Kr и 610 см^{-1} для Xe, что сильно превышает газофазную величину. Эти результаты согласуются с экспериментальным фактом, состоящем в том, что изолировать отдельные атомы Mn труднее всего именно в матрице Ar.

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 публикаций по теме работы

Список публикаций в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI

1. 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. – Импакт фактор: 2,991.

2. 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. – Импакт фактор: 0,719.
3. **Kleshchina N.N.**, Kalinina I.S., Leibin I.V., Bezrukov D.S., Buchachenko A.A. Stable axially symmetric atomic impurity in an fcc solid-Ba in rare gases // J. Chem. Phys. – 2019. – Vol. 151. – P. 121104-1-121104-6. – Импакт-фактор: 2,991.
4. **Kleshchina N.N.**, Kalinina I.S., Lambo R., Buchachenko A.A. etc Triplet emission of atomic ytterbium isolated in a xenon matrix // Low Temperature Physics. – 2019. – Vol. 45. – P. 707-714. – Импакт-фактор: 0,791.
5. **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. – Импакт-фактор: 2,6.
6. Tao L.G., **Kleshchina N.N.**, Lambo R., Buchachenko A.A., Zhou X.G. etc Heat- and light-induced transformations of Yb trapping sites in an Ar matrix // J. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 143 – P. 174306-1-174306-9. – Импакт-фактор: 2,991.

Публикации в сборниках материалов и тезисов конференций

7. **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 химической физики». – Черноголовка, Россия, 2013. – С. 86.
8. **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.
9. **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 ASFM-2017 Winter. – Москва, Россия, 2017. – С. 17.