

УДК 541.1

ЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СПЕКТРОВ МАТРИЧНО-ИЗОЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ

© 2019 г. Д. С. Безруков^{a,b,*}, Н. Н. Клещина^b, И. С. Калинина^a, А. А. Бучаченко^{a,**}

^a Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

^b Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

* e-mail: d.bezrukov@skoltech.ru

** e-mail: a.buchachenko@skoltech.ru

Поступила в редакцию 09.11.2018 г.

После доработки 09.11.2018 г.

Принята к публикации 12.12.2018 г.

Предложены простые методы модификации газофазных потенциалов взаимодействия атомов инертных газов Ne, Ar, Kr и Xe для описания твердых матриц и изолированных в них атомных и молекулярных систем. Параметры преобразования исходных потенциалов позволяют воспроизвести экспериментальные значения параметра решетки и энергии ее атомизации. Полученные эффективные твердотельные потенциалы взаимодействия инертных газов апробированы в расчетах атома Na, изолированного в матрице Ar. Изучено влияние модификаций потенциалов на геометрию и энергетику стабильных сайтов захвата Na, а также на положения и форму полос спектров поглощения. Показано, что применение эффективных твердотельных потенциалов позволяет значительно улучшить согласие с экспериментом.

Ключевые слова: матричная изоляция, парные потенциалы, спектр поглощения

DOI: 10.1134/S004445371908003X

Матричная изоляция позволяет изучать свойства атомов, молекул, кластеров и радикалов, недоступные для измерений в газовой фазе. Понимание влияния окружения на строение и свойства систем, изолированных в матрице, требует использования теоретических подходов, корректно описывающих структуру матрицы.

Даже простейший случай, когда один атом захвачен матрицей инертного газа (RG), не является тривиальным для теоретического описания. Во-первых, термодинамическая стабильность сайтов захвата определяется тонким балансом энергетики матрицы (т.е. взаимодействия атомов RG) и энергии взаимодействия встроенного атома с атомами окружения. При этом взаимодействие атома инертного газа с таким же атомом RG обычно больше, чем с каким-либо другим атомом в основном состоянии [1]. Для правильных предсказаний структуры стабильных сайтов необходимо корректно учитывать оба вклада. Во-вторых, наиболее общим и информативным экспериментальным подходом к изучению атомов в инертных матрицах является электронная спектроскопия. Сдвиги и формы полос спектров возбуждения и эмиссии атомов металлов в матрицах определяются разницей энергий многочастично-

го взаимодействия системы в основном и возбужденном состояниях. Основная часть энергии взаимодействия связана с самой матрицей, поэтому спектральные свойства формально отражают малую разницу двух больших величин.

В общепринятой практике для упрощения расчетов используют приближение парных потенциалов, иначе говоря, в разложении полной поверхности потенциальной энергии многочастичной задачи оставляют только энергии атом-атомных взаимодействий. Для возбужденных состояний атомов с открытой оболочкой в качестве естественного расширения приближения парных потенциалов на случай анизотропного взаимодействия используют метод двухатомных фрагментов в молекуле (ДФВМ) [2]. Такое приближение для силового поля позволяет тривиально представить потенциальную энергию системы как сумму взаимодействий двух типов: гость–хозяин и хозяин–хозяин. Спектроскопические свойства матричной системы в большей степени определяются первым членом, а точнее, его изменением при электронном возбуждении. Тем не менее, нельзя исключить из рассмотрения больший по величине второй член, так как именно от

него зависят конфигурация и колебания атома-гостя.

Качество моделирования спектров атомов в матрице непосредственно зависит от точности силовых полей, построенных из парных потенциалов, заимствованных, как правило, из измерений или расчетов изолированной (газофазной) пары атомов. Однако основным источником разногласий между расчетами и экспериментом обычно полагают модель ДФВМ для расчета энергии возбужденного состояния [3–5]. Для вынесения окончательного вердикта требуется более подробный анализ других источников ошибок.

В данной работе рассматриваются простые варианты корректировки погрешности, возникающей из-за недостаточно точного описания матрицы. Взаимодействие RG-RG обычно моделируется парными потенциалами Азиза и соавторов [6–9]. Восстановленные по термодинамическим и транспортным данным в газовой фазе, они считаются “точными”, что подтверждается прецизионными неэмпирическими вычислениями [10–12]. Однако известно, что использование таких потенциалов для расчетов идеальных кристаллов инертных газов приводит к переоценке энергии атомизации и занижению параметра решетки. Тщательный неэмпирический анализ [13] показывает две главные причины таких ошибок: пренебрежение энергией нулевых колебаний (наиболее значимое для Ne) и пренебрежение трехчастичными взаимодействиями (наиболее значимое для Xe). Предлагалось много вариантов построения эффективных потенциалов для описания идеальных кристаллов RG, имеющих гранецентрированную кубическую (ГЦК) упаковку. Явные попытки рассчитать и описать вклады от указанных выше эффектов [14–16] делались на основании эмпирических приближений [17–20]. Насколько нам известно, ни в одной из этих работ роль указанных эффектов в задачах матричной изоляции не исследовалась. В данной работе предложены два варианта преобразования исходных газофазных потенциалов, обеспечивающие согласие с экспериментальными данными о параметре решетки и энергии ее атомизации, эффективно учитывающие и влияние многочастичных поправок, и энергию нулевых колебаний решетки. Полученные потенциалы для Ne, Ar, Kr и Xe можно назвать эффективными (или эмпирическими) твердотельными потенциалами.

Влияние такой модификации на расчеты структуры и спектров матрично-изолированных атомов изучено на примере натрия в матрице аргона (Na@Ar). С точки зрения оптической спектроскопии эта система является наиболее тщательно изученным случаем матричной изоляции атома металла. Спектр поглощения Na в $^2S \rightarrow ^2P$ -переходе представлен в большом количестве ра-

бот. Для Na в газовой фазе этот переход наблюдается при 16956 и 16973 см^{-1} (линии Фраунгофера D_1 и D_2). Расщепление происходит из-за спин-орбитального взаимодействия в состоянии 2P . При отсутствии спин-орбитальной связи линия D располагалась бы при 16968 см^{-1} . В матричном же спектре поглощения присутствуют три полосы с триплетной структурой и шириной на полувысоте, превышающей 1000 см^{-1} . Их относят к трем различным сайтам захвата высокой симметрии, которая приводит к ян-теллеровской триплетной структуре сигналов поглощения. Положение центра пика во всех случаях смещается относительно частоты газофазного перехода, величины сдвигов составляют 132 (т.н. “красный” сайт), 1443 (“синий сайт”) и 2583 см^{-1} (“фиолетовый сайт”) [3].

Теоретическая интерпретация описанных выше результатов неоднозначна. Согласно моделированию Райан с сотрудниками [3], все сайты соответствуют захвату Na в кристаллическую решетку Ag: красный – гексавакансии (HV), образованной удалением шести атомов RG, синий – тетравакансии (TV), полученной удалением четырех атомов, а фиолетовый – замещению одного атома матрицы (SS). Жаке и соавторы [4] отнесли красный сайт к атомам Na, локализованным на межзеренных границах в далекой от идеальной кристаллической структуры матрице. Анализ стабильности сайтов связывания с помощью молекулярно-динамического моделирования сосаждения Na и Ag на подложку [21] показал наличие только сайта TV [3]. В этих работах использовались разные модели взаимодействия Na–Ag, но взаимодействия Ag–Ag описывались одним и тем же газофазным потенциалом Азиза [7].

Следуя работе Райан и др., мы провели анализ относительной устойчивости различных сайтов захвата Na в Ag и их спектров поглощения с использованием исходных и эффективных твердотельных потенциалов взаимодействия Ag–Ag. Подтверждена устойчивость сайтов захвата, рассмотренных Райан с сотрудниками, и их отнесение к полосам спектра возбуждения. Показано, что более точное описание матрицы Ag улучшает согласие с наблюдаемыми в эксперименте положениями и формами полос. Таким образом, эффективные твердотельные потенциалы инертных газов вполне можно рекомендовать для исследований в области матричной изоляции.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Потенциалы взаимодействия инертных газов

Для построения эффективных потенциалов кристаллических инертных газов RG применялись как потенциалы Леннарда-Джонса и Морзе [17, 19, 22, 23], так и гораздо более сложные зави-

симости [24–26]. В данной работе использована идея модификации газофазных потенциалов. Хорошо известные и апробированные газофазные потенциальные функции Азиза с соавторами $V_{\text{gas}}(R)$ для RG = Ne [6], Ar [7], Kr [8], Xe [9], где R – межъядерное расстояние, были модифицированы с помощью двух преобразований, определяемых двумя параметрами. Первый способ модификации

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

а второй –

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

Параметры α и β выбирались так, чтобы расчет идеальной решетки инертного газа воспроизводил экспериментальные значения параметра решетки a и энергии атомизации кристалла. Энергию атомизации рассчитывали как половину энергии взаимодействия одного атома со сферическим фрагментом ГЦК-решетки для радиусов $r = 6, 8$ и $10 a$. Экстраполяция полученных значений к пределу бесконечного кристалла проводилась согласно выражению

$$E_{\infty} \approx E(r) + C/r^3. \quad (3)$$

Наличие эффектов дальнего порядка приводит к тому, что зависимость равновесного значения a от параметра β является нелинейной. Для начала этот параметр был определен с помощью итерационной процедуры при $\alpha = 1.0$. Затем α вычисляли по соотношению экспериментальных и расчетных значений энергии атомизации. Конечные результаты были получены в виде функции экспонента-сплайн-С6, как описано в работе [27].

Сайты связывания Na в Ar

Стабильные сайты захвата системы Na@Ar были определены по оригинальной методике, описанной в предыдущих работах [27, 28]. Моделируемая система состояла из подвижной области, атомы которой могут свободно перемещаться, и окружающей ее области с фиксированными атомами RG, обеспечивающей воспроизведение дальнего порядка. Такая модель соответствует рассмотрению матрично-изолированной системы как точечного дефекта идеального кристалла. Размеры подвижной и фиксированной областей выбирались так, чтобы полученные энергетические оценки не изменялись более чем на $1-2 \text{ см}^{-1}$ при дальнейшем увеличении размера области. В подвижной части содержалось около 1000 атомов, в фиксированной – около 8000. Энергии систем с внедренным атомом Na и различным числом удаленных атомов инертного газа находились минимизацией энергии для заданного набора парных потенциалов и корректировались на

энергию удаления (атомизации) соответствующего числа удаленных атомов. Для определения термодинамической устойчивости применялся метод выпуклых оболочек, аналогичный используемому ранее [29, 30]. Системы, устойчивые к процессам диспропорционирования, соответствуют термодинамически стабильным сайтам связывания. Рассматривались следующие варианты силовых полей:

FF00: V_{gas} для взаимодействий Ar–Ar и Na–Ar;

FF10: $V_{\text{solid},1}$ для взаимодействия Ar–Ar и V_{gas} для взаимодействия Na–Ar;

FF11: $V_{\text{solid},1}$ для взаимодействий Ar–Ar и Na–Ar;

FF20: $V_{\text{solid},2}$ для взаимодействия Ar–Ar и V_{gas} для взаимодействия Na–Ar;

FF22: $V_{\text{solid},2}$ для взаимодействий Ar–Ar и Na–Ar.

Отметим, что в случаях FF11 и FF22 преобразования (1) или (2) применялись к потенциалам взаимодействия Na–Ar, с теми же значениями параметров α и β . Эта достаточно произвольная поправка вводилась в целях тестирования спектральных характеристик. С одной стороны, одинаковое преобразование всех потенциалов не должно приводить к существенному изменению результатов. С другой – эмпирические твердотельные потенциалы эффективно включают поправку на энергию нулевых колебаний, вклад которой целесообразно учитывать и для внедренного атома.

Моделирование электронных спектров

Расчет энергии возбужденных состояний проводился с использованием метода двухатомных фрагментов в молекуле [2], достаточно хорошо зарекомендовавшего себя в моделировании аналогичных систем [3, 31]. Трехмерная матрица гамильтониана параметризовалась энергиями двух электронных термов $V^2\Sigma^+$ и $A^2\Pi$, соответствующих пределу диссоциации $\text{Na}(^2P) + \text{Ar}(^1S)$. Как и для основного состояния, соответствующие потенциалы V_{Σ} и V_{Π} были взяты из работы [3] и использовались в качестве исходных невозмущенных форм.

Следует отметить, что при расчете энергии атома натрия в P -состоянии в высокосимметричном матричном окружении метод ДФВМ может быть редуцирован до более простого подхода. В группах симметрии T_d и O_h P -состоянию соответствует трехмерное неприводимое представление, поэтому гамильтонова матрица метода ДФВМ, составленная из трех компонент P -терма, пропорциональна единичной матрице. Сдвиг частоты перехода, обусловленный взаимодействием

Таблица 1. Исходные данные и результаты аппроксимации варьируемых параметров для модификации потенциалов RG-RG

RG	$E_{\text{exp}}, \text{см}^{-1}$	$E_{\text{gas}}, \text{см}^{-1}$	$a_{\text{exp}}, \text{Å}$	$a_{\text{gas}}, \text{Å}$	α_1	β_1	α_2	$\beta_2, \text{Å}$
Ne	165	234	4.464	4.275	0.7053	1.0432	0.7092	0.116
Ar	646	787	5.311	5.200	0.8208	1.0214	0.8293	0.074
Kr	936	1096	5.67	5.553	0.8565	1.0211	0.8602	0.080
Xe	1328	1524	6.132	6.049	0.8715	1.0138	0.8760	0.060

ем с матрицей, может быть рассчитан с помощью следующего выражения:

$$\Delta\omega = \sum_i N_i V_{\Delta}(R_i), \quad V_{\Delta} = V_0 - V_{\text{GS}}, \quad (4)$$

где i – индекс координационного полиэдра, N_i – число атомов в соответствующем полиэдре, R_i – расстояние между встроенным атомом и атомами полиэдра, V_0 – изотропный потенциал возбужденного состояния Na–Ar, $V_{\Sigma} = (V_{\Sigma} + 2V_{\Pi})/3$, V_{GS} – потенциал основного состояния Na–Ar.

Формы полос поглощения рассчитывались в квазиклассическом приближении с помощью термодинамического интегрирования вдоль молекулярно-динамической траектории (см., например, [3, 28, 31]). Траектория рассчитывалась при классической температуре 39 К, соответствующей реальной температуре эксперимента, равной 4 К [3, 32]. Для расчетов использовался термостат Ланжевена с константой связи $\gamma = 5$ а.е. Уравнения движения интегрировались с помощью алгоритма Верле. Временной шаг был выбран так, чтобы для изолированной системы энергия не изменялась в течение 10 пс, и составлял 0.25 фс. Равновесные геометрии устойчивых сайтов, полученные из анализа термодинамической устойчивости, подвергались термостатированию в течение 50 пс. Следует отметить, что требуемая температура достигалась уже через 5 пс. Наблюдение динамической траектории велось в течение 5 нс. В каждой точке траектории строился модельный гамильтониан ДФВМ и рассчитывались энергии вертикальных переходов.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Эффективные твердотельные потенциалы

Рассчитанные параметры преобразований потенциалов димеров RG-RG приведены в табл. 1. В ней также представлены экспериментальные значения параметра решетки a_{exp} и энергии атомизации E_{exp} (взятые из работы [13]) в сравнении с рассчитанными с использованием исходных газофазных потенциалов a_{gas} и E_{gas} . Наши результаты для газофазных потенциалов несколько отличаются от представленных в работе Росчижевского и соавторов [13] (энергия атомизации на $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ больше для всех RG, а значения параметра

решетки отличаются менее чем на 0.01 Å). По-видимому, расхождение обусловлено с использованием в нашем случае экстраполяции на бесконечный размер кристалла (3).

Параметры модификации монотонно изменяются при переходе от Ne к Xe, исключение составляет β_2 . Стремление параметров α_1 и β_1 к единице свидетельствует о том, что при увеличении размера атома инертного газа модифицированный потенциал становится ближе к газофазному. Параметр α_2 также приближается к единице в ряду Ne–Xe, в то время как монотонность изменения β_2 нарушается на кryptonе, для которого параметр возрастает.

Связь эффективного размера атома и степени близости модифицированного и газофазного потенциалов легко проследить, сравнив экспериментальные и рассчитанные с помощью газофазных потенциалов данные. В случае неона различие в величинах параметра решетки немногим превышает 4%, а в матрице ксенона – не превышает 1.5%. Аналогичная ситуация наблюдается и для энергий атомизации. Для неона эксперимент и расчет расходятся на 42%, а для ксенона – на 15%. Относительные поправки по энергии в процентном выражении примерно в десять раз превышают таковые по геометрии.

Сайты захвата Na в Ar

Зависимости энергий оптимальных структур Na@Ar от числа удаленных атомов Ar n , рассчитанных с использованием разных потенциалов, представлены на рис. 1 в относительной шкале, где за нуль выбрана энергия при $n = 1$. Найденная термодинамически устойчивая структура в этом случае соответствует единичному замещению атома Ar атомом Na (сайт SS, локальная симметрия O_h). Две другие устойчивые структуры, образованные удалением четырех и шести атомов Ar, соответствуют включению Na в правильную тетраэдрическую тетравакансию TV (симметрия T_d) и октаэдрическую гексавакансию HV (симметрия O_h). Качественный вид зависимости и соответствие структур при изменении потенциалов взаимодействия не меняются, однако количественный эффект перехода от газофазных потенциалов

димера Ag–Ag к эффективным твердотельным достаточно заметен. В последнем случае энергия структур с большим числом удаленных атомов Ag понижается. Не обнаружено никаких различий в результатах при использовании модификации первого или второго типа. Модификация потенциала Na–Ag вызывает значительно меньшие изменения энергии.

Найденные термодинамически устойчивые сайты захвата полностью аналогичны постулированным в работе Райан с соавторами [3] из геометрических соображений (анализа термодинамической устойчивости в ней не проводилось).

В левой части табл. 2 представлены расстояния между атомом Na и атомами Ag из первых трех координационных полиэдров, каждый из которых состоит из N_i атомов Ag. Заметим, что третьи полиэдры TV- и HV-вакансий расщепляются на две неэквивалентные подоболочки, обозначенные 3 и 3'. Все варианты модификации потенциалов влияют на расстояния до второго и третьего координационного полиэдров сильнее, чем до ближайшего. Такая зависимость прослеживается для всех сайтов и наиболее выражена для TV.

В правой части табл. 2 приведены вклады координационных полиэдров в матричный сдвиг ${}^2S \rightarrow {}^2P$ спектра по формуле (4), применимой для найденных высокосимметричных структур. Как и следовало ожидать, наибольшие вклады в сдвиг вносят атомы первого полиэдра. При модифика-

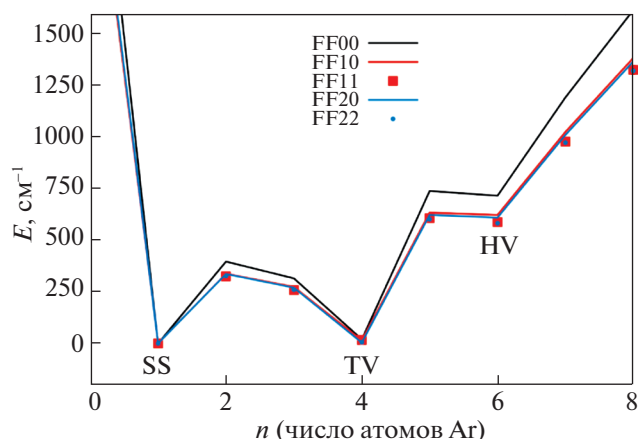


Рис. 1. Относительные энергии наиболее устойчивых структур Na@Ag, отвечающих n удаленным атомам Ag. Приведены результаты расчетов с потенциалами FF00 (силовое поле из газофазных потенциалов), FF10 (FF20) (модифицирован только потенциал Ag–Ag), FF11 (FF22) (модифицированы потенциалы Ag–Ag и Na–Ag). Цифра “1” обозначает модификацию по формуле (1), а “2” – по формуле (2); n – число атомов Ag.

ции потенциалов Ag–Ag эти вклады возрастают от ~ 40 до ~ 300 см^{-1} в зависимости от сайта захвата.

Результаты для газофазных потенциалов качественно согласуются с аналогичными расчетами структур стабильных сайтов захвата Mn [27] и Yb [28] в матрицах аргона, криптона и ксенона.

Таблица 2. Геометрические параметры и вклады в спектральный сдвиг устойчивых сайтов захвата Na@Ag

Полиэдр i	N_i	Расстояние R_i (Å)					Вклад в сдвиг, $N_i V_{\Delta}(R_i)$ (см^{-1})				
		FF00	FF10	FF11	FF20	FF22	FF00	FF10	FF11	FF20	FF22
<i>SS, сайт замещения</i>											
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
<i>TV, тетравакансия</i>											
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
<i>HV, гексавакансия</i>											
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

Обозначения: R_i – расстояние между атомом Na и N_i эквивалентными атомами Ag i -го координационного полиэдра (один из трех ближайших к встроенному атому Na) для сайтов SS, TV и HV. $N_i V_{\Delta}(R_i)$ – вклад в величину спектрального сдвига от всех атомов i -го полиэдра по формуле (4).

Таблица 3. Сдвиги центров полос поглощения в системе Na@Ag относительно газофазного $^2S \rightarrow ^2P$ -перехода атома Na по результатам моделирования, см^{-1}

Сайт	FF00	FF10	FF11	FF20	FF22	[33]	[3]	[4]
SS	64	548	82	570	79	800	~2600	~2400
TV	382	348	304	347	299	680	~900	~1500
HV	87	39	71	38	73	465	~200	нет

Спектры поглощения

Энергии вертикального $^2S \rightarrow ^2P$ -перехода с учетом всех атомов матрицы представлены в табл. 3. Наиболее сильно сдвигается в синюю область центр полосы сайта замещения SS, на 484 см^{-1} для FF10 и на 506 см^{-1} для FF20. Сдвиги полос сайтов TV и HV меняются на -34 и -48 см^{-1} соответственно. В отличие от сайта SS, здесь модификация приводит к сдвигу в красную область. Таким образом, модификация потенциала Ag–Ag приводит к изменению порядка следования полос поглощения разных сайтов захвата на общем спектре. Если в немодифицированном силовом поле FF00 полоса сайта SS была ближе всего к газофазной частоте, то теперь она становится наиболее удаленной. Модификация потенциала Na–Ag возвращает значения сдвигов SS и HV к величинам, близким к рассчитанным в поле FF00, однако в первом случае центр полосы немного смещен в синюю область, а во втором – в красную. Вакансия TV отличается от остальных, так как модификация потенциала Na–Ag приводит к еще большему синему сдвигу полосы, аналогичному по величине сдвигу за счет модификации потенциалов Ag–Ag.

В табл. 3 также представлены результаты и предыдущих расчетов рассматриваемой системы (оцененные приближенно по рисункам). Наши результаты для FF00 полностью совпадают с данными работы Райан с соавторами [3], так как силовые поля идентичны. Расчет из работы [33] дает тот же порядок следования полос трех сайтов. В работе [4] было использовано многочастичное силовое поле, построенное методом эффективного остоного потенциала. Сайт HV эти авторы не рассматривали, предложив альтернативную модель локализации атомов на межзеренных границах. Согласно их расчетам для двух постулированных геометрий величины сдвига составляют -130 и -280 см^{-1} . Наконец, в той же работе Райан с соавторами [3] был проведен расчет с искусственной модификацией парного потенциала Na–Ag в состоянии $V^2\Sigma^+$. Порядок следования полос совпадает с нашими данными для эффективных твердотельных потенциалов.

Формы полос поглощения

На рис. 2 представлены спектры поглощения, рассчитанные с использованием разных силовых полей. Все профили имеют триплетную структуру, обусловленную вибранным ян-теллеровским расщеплением трехкратно вырожденного возбужденного состояния атома в поле высокой симметрии. Аналогичная структура выявлена и в эксперименте [3], и в предыдущих расчетах [4, 33]. Ширины полос одного и того же сайта захвата практически не зависят от модификации потенциала Ag–Ag. Модификация потенциала Na–Ag приводит к некоторому сужению полосы сайта TV за счет крыла в высокочастотной области. Положения центров полос – центральной компоненты триплета – практически совпадают с энергиями вертикальных переходов, обсужденными выше в связи с табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментально наблюдаемые центры полос поглощения т.н. красного, синего и фиолетового сайтов Na@Ag смещены на 132, 1443 и 2583 см^{-1} в синюю область относительно газофазного сигнала. Как видно из табл. 3, ни один из расчетов не “попадает” в эксперимент с хорошей точностью. Тем не менее, сомнений в идентификации синего и фиолетового сайта со структурами TV и SS, соответственно, не возникает. Наши данные позволяют отнести полосу со сдвигом 132 см^{-1} (красный сайт) к сайту HV. Такое отнесение согласуется с интерпретацией Райан с сотрудниками [3], но противоречит предположениям работы [4].

Согласно нашим расчетам, сайт HV в системе Na@Ag термодинамически устойчив. Хотя его относительная энергия заметно выше, чем у сайтов SS и TV, нельзя не принимать во внимание, что относительные энергии минимумов на выпуклой оболочке не связаны определенным образом с заселенностью того или иного сайта. В замкнутых системах заселенность в большей степени определяется общей концентрацией атомов и условиями приготовления матрицы. Косвенно об этом свидетельствуют результаты моделирования процесса напыления, которые в рассматриваемой системе не дают основного сайта SS [3], по-видимому, из-за неблагоприятной кинетики в условиях стерических затруднений. Результаты экспери-

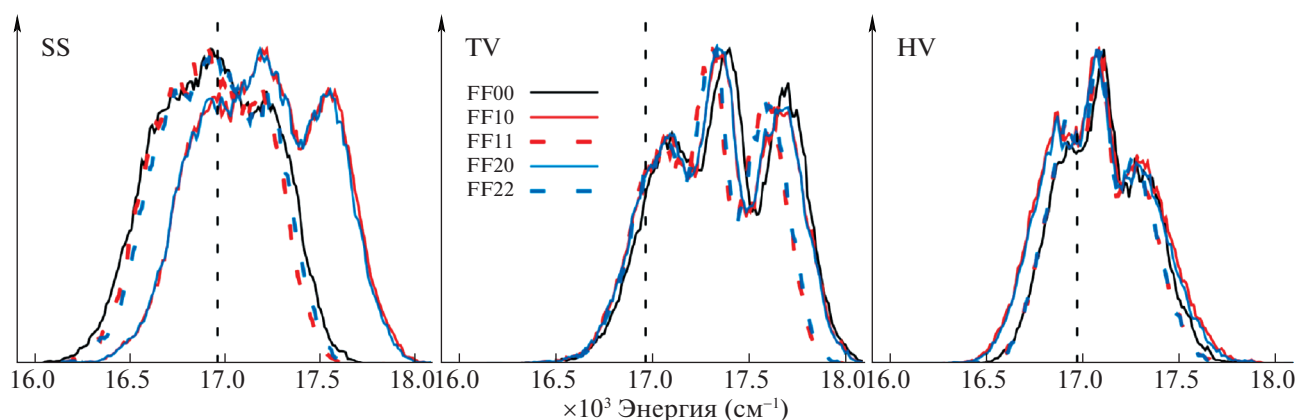


Рис. 2. Полосы поглощения устойчивых сайтов захвата системы Na@Ar. Приведены результаты расчетов с потенциалами FF00 (силовое поле из газозафазных потенциалов), FF10 (FF20) (модифицирован только потенциал Ar–Ar), FF11 (FF22) (модифицированы потенциалы Ar–Ar и Na–Ar). Цифра “1” обозначает модификацию по формуле (1), а “2” – по формуле (2).

мента [3] свидетельствуют, что заселенность красного сайта в напыленных образцах очень велика, однако при длительном облучении матриц происходит перераспределение заселенности в пользу фиолетового сайта. Такое поведение свойственно устойчивым сайтам, имеющим не самую низкую энергию [28].

Локализация атома Na на межзеренных границах должна приводить к “размыванию” спектра за счет многообразия возможных геометрий и, вероятно, к потере триплетной структуры. Два возможных варианта локализации, рассмотренные в работе [4], действительно соответствуют смещенным друг относительно друга триплетам. Кроме того, “дефектные” сайты скорее всего более выгодны энергетически, чем решеточные, в силу того, что взаимодействие Ar–Ar сильнее, чем Na–Ar. Активация подвижности Na при облучении матрицы должна приводить к выталкиванию гостя на поверхности зерен и, следовательно, к увеличению, а не уменьшению интенсивности его спектральной полосы.

Для описания системы Na@Ar Райан и соавторы [3] использовали модель ДФВМ, параметризованную наиболее точными потенциалами Na–Ar, доступными из газозафазных измерений и неэмпирических расчетов, взятую за основу и в данной работе. Однако воспроизвести с ее помощью экспериментальные значения сдвигов полос различных сайтов не удалось. Разумное согласие было достигнуто только после искусственной модификации потенциала возбужденного состояния. Данные нашей работы показывают, что более точное описание матрицы с помощью эффективных твердотельных потенциалов также приводит к улучшению согласия с данными эксперимента, но в меньшей степени с количественной точки зрения. Модель Жаке с соавторами [4] дает более

близкие к эксперименту положения полос сайтов SS и TV. Отметим, что хотя она несколько хуже воспроизводит двухчастичную компоненту потенциала, в нее включены многочастичные взаимодействия и, при моделировании, расширение матрицы за счет колебаний, т.е. именно те факторы, которые и были эффективно учтены при построении твердотельных парных потенциалов.

Нельзя не отметить, что влияние модификации потенциалов матрицы увеличивается с уменьшением характерного размера сайта от HV к TV и далее к SS. Ошибка в рассчитанном с газозафазными потенциалами сдвиге полосы по отношению к экспериментальному увеличивается в той же последовательности, что и определяет заметное улучшение результатов при модификации. Однако изменение только лишь характеристик матрицы для рассматриваемой системы не позволит получить сдвиги полос, близкие к измеренным для компактных сайтов SS и TV. Рисунок 3 показывает изменение разности потенциалов Na–Ar V_{Δ} (4) с межъядерным расстоянием. Согласно формуле (4), сдвиг в 2500 cm^{-1} могут дать 33 атома Ar, локализованные на расстоянии порядка $4\text{--}4.5 \text{ \AA}$ от атома Na. Для матрицы с минимальным равновесным расстоянием между соседями порядка 3.7 \AA такая ситуация абсолютно не реалистична. Скорее всего, необходимо уточнять потенциалы взаимодействия Na–Ar в возбужденных состояниях, прежде всего, $\text{V}^2\Sigma^+$ [3], или явно рассматривать многочастичные вклады в энергию взаимодействия.

ВЫВОДЫ

Предложены простые эмпирические варианты модификации газозафазных потенциалов взаимодействия инертных газов, позволяющие описать

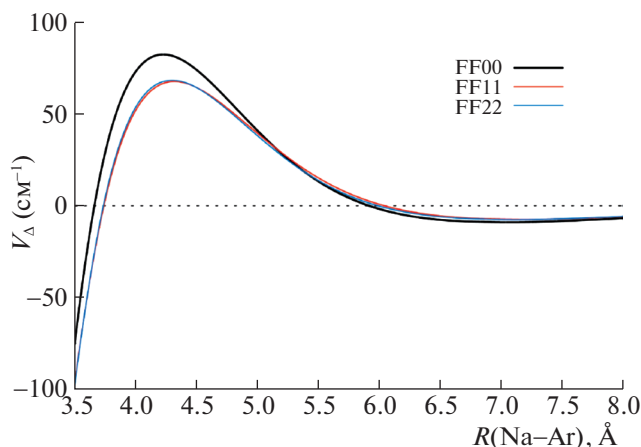


Рис. 3. Зависимости величины V_{Δ} (4) от расстояния Na–Ar, построенной по газофазным и модифицированным потенциалам.

структуру и энергетику их кристаллов. На примере электронного спектра системы Na@Ag показано, что применение этих эффективных твердотельных потенциалов качественно улучшает результаты спектрального моделирования.

Полученные результаты подтверждают отнесение трех зарегистрированных экспериментально спектральных полос – красной, синей и фиолетовой – к трем термодинамически устойчивым кристаллическим сайтам захвата, гексавакансии, тетравакансии и вакансии замещения, соответственно [3]. Однако для данной системы расхождение расчета и эксперимента не может быть устранено полностью только лишь уточнением описания самой матрицы.

Авторы благодарят к.ф.-м.н. Г.К. Озерова за полезное обсуждение результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ гранта 17-13-01466). Расчет формы электронных спектров поглощения проводился с использованием суперкомпьютерных ресурсов НИВЦ МГУ имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Crépin-Gilbert C., Tramer A.* // *Int. Rev. Phys. Chem.* 1999. V. 18. P. 485.
2. *Тулли Дж.* // *Метод двухатомных фрагментов в молекуле / Полуэмпирические методы расчета электронной структуры.* Под ред. Дж. Сигала. Т. 1. М.: Мир, 1980. С. 230.
3. *Ryan M., Collier M., Crépin C. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. № 9. P. 3011.
4. *Jacquet E., Zanuttini D., Gervais B. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135. № 17. P. 174503.
5. *Davis B.M., Gervais B., McCaffrey J.G.* // *Ibid.* 2018. V. 148. № 12. P. 124308.
6. *Aziz R.A., Slaman M.J.* // *Chem. Phys.* 1989. V. 130. P. 187.
7. *Aziz R.A.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. № 6. P. 4518.
8. *Dham A.K., Allnatt A.R., Meath W.J., Aziz R.A.* // *Mol. Phys.* 1989. V. 67. P. 1291.
9. *Dham A.K., Meath W.J., Aziz R.A. et al.* // *Chem. Phys.* 1990. V. 142. P. 173.
10. *Patkowski K., Szalewicz K.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. № 9. P. 094304.
11. *Slaviček P., Kalus R., Paška P. et al.* // *Ibid.* 2003. V. 119. P. 2102.
12. *Hellmann R., Jäger B., Bich E.* // *Ibid.* 2017. V. 147. № 3. P. 034304.
13. *Rościszewski K., Paulus B., Fulde P., Stoll H.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. № 9. P. 5482.
14. *Schwerdtfeger P., Assadollahzadeh B., Hermann A.* // *Ibid.* 2010. V. 82. № 20. P. 205111.
15. *Tian C.L., Liu F.S., Cai L.C. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. № 17. P. 174506.
16. *Abbaspour M., Borzouie Z.* // *Fluid Phase Equil.* 2014. V. 379. P. 167.
17. *Brown J.S.* // *Proc. Phys. Soc. London.* 1966. V. 89. № 4. P. 987.
18. *Ross M.* // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. P. 4445.
19. *Gupta N.P.* // *Solid State Comm.* 1987. V. 63. № 10. P. 921.
20. *Choi Y., Ree T., Ree F.H.* // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. № 5. P. 2988.
21. *Crepin C., Bouvier B., Brenner V. et al.* // *Chem. Phys.* 2001. V. 272. P. 243.
22. *Zucker I.J.* // *J. Chem. Phys.* V. 25. № 5. P. 915.
23. *Malinowska-Adamska C., Sloma P., Tomaszewski J.* // *Phys. Stat. Sol. B.* 1997. V. 200. № 2. P. 451.
24. *Barker J.A., Bobetic M.V.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 6306.
25. *Schwerdtfeger P., Gaston N., Krawczyk R.P. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 064112.
26. *Drummond N.D., Needs R.J.* // *Ibid.* 2006. V. 73. P. 024107.
27. *Kleshchina N.N., Korchagina K.A., Bezrukov D.S., Buchachenko A.A.* // *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. № 12. P. 2429.
28. *Tao L.-G., Kleshchina N.N., Lambo R. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. № 17. P. 174306.
29. *Zhu Q., Oganov A.R., Allen P.B.* // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87. № 19. P. 195317.
30. *Frost A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. № 6. P. 2680.
31. *Visticot J.P., Mestdagh J.M., Lallement A. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. № 1. P. 158.
32. *Bergsma J.P., Berens P.H., Heller E.J. et al.* // *Ibid.* 1984. V. 88. № 3. P. 612.
33. *Boatz J.A., Fajardo M.E.* // *Ibid.* 1994. V. 101. P. 3472.