

Моделирование структурных и спектральных характеристик атома бария в матрицах аргона, криптона и ксенона.

Клещина Н.Н.

МГУ имени М.В. Ломоносова

Матричная изоляция атомов и молекул в инертных матрицах активно изучается в настоящий момент. Такие системы интересны тем, что при встраивании молекул в матрицу спектроскопические свойства «гостя» могут изменяться. Например, спектры поглощения и испускания молекулы в вакууме и в кристалле отличаются как количеством, так и формой сигналов. В матрице число полос обычно больше, а сама полоса уширена и зачастую обладает мультиплетной структурой.

Ранее в нашей группе была разработана методика поиска стабильных сайтов захвата атомов металлов и их димеров в матрицах инертных газов ($Rg = Ne, Ar, Kr, Xe$). В рамках данной модели исследуется зависимость относительной энергии системы от числа удаленных из решетки атомов инертного газа. В систему входили атомы инертного газа и один встроенный атом металла или димер. Из сравнительного анализа делался вывод, какие сайты термодинамически стабильны, а какие нет. Все расчеты проводили в рамках молекулярной механики, энергию системы вычисляли как сумму парных потенциалов $Me-Me$, $Me-Rg$, $Rg-Rg$. Метод был апробирован на атомах иттербия [1], марганца и его димере [2].

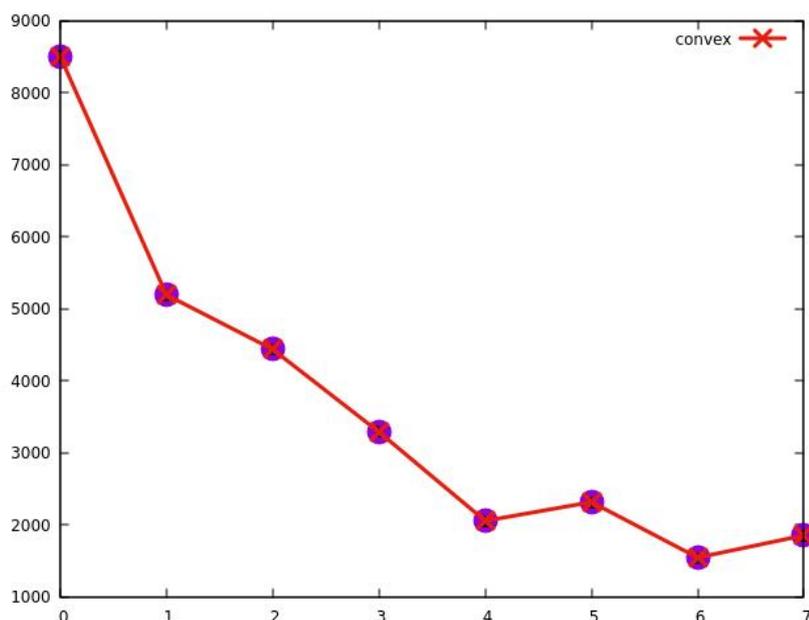


Рис. 1. Относительная энергия системы $Ba@Ar$ от числа удаленных атомов аргона.

В данной работе наша методика была применена для поиска стабильных сайтов захвата атома бария в матрицах аргона, криптона и ксенона. Кроме расчета энергий для каждого числа удаленных атомов Rg из кристалла был проведен анализ устойчивости возможных геометрий со встроенным в разные позиции атомом металла.

Для верификации полученных результатов для стабильных сайтов захвата в системах $Ba@Ar$, $Ba@Kr$ и $Ba@Xe$ были рассчитаны спектры поглощения $S \rightarrow P$ (Один из спектров представлен на рис. 2). Расчет формы линии проводили при помощи термодинамического интегрирования.

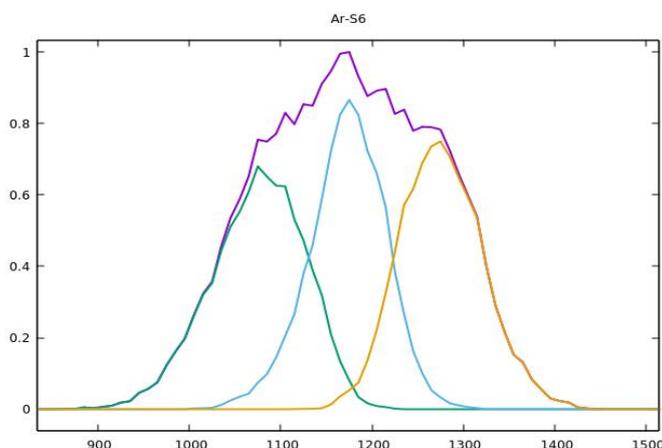


Рис. 2. Спектр поглощения $Ba@Ar$ для сайта захвата Nv (по оси абсцисс отложена частота в cm^{-1}). Фиолетовый — полный спектр; зеленый, голубой и желтый — спектры поглощения, где переход осуществляется с S на одну из трех компонент P -терма.

Число полос на экспериментальных спектрах $Ba@Ar$, $Ba@Kr$ и $Ba@Xe$ отвечает количеству разных сайтов связывания, характерных для атома бария в определенной матрице, однако отсутствует информация о геометрии этих сайтов захвата. В это же время с помощью молекулярно-механических расчетов можно определить и количество стабильных сайтов связывания, и их структуры.

В результате нашей работы были установлены геометрии стабильных сайтов захвата для систем $Ba@Rg$ ($Rg = Ar, Kr, Xe$). Во всех трех матрицах мы получили одни и те же устойчивые сайты связывания, отличающиеся относительной стабильностью в разных кристаллах: тетраэдрический Tv (из кристалла fcc удалено 4 атома Rg), октаэдрический Nv (удалено 6 атомов Rg) и сайт $S7$ (удалено 7 атомов Rg). Количество рассчитанных нами сайтов связывания совпадает с экспериментальными данными.

Для всех стабильных сайтов захвата изучаемых систем были смоделированы спектры поглощения, которые при сравнении с экспериментальными спектрами дали хорошее согласование, что свидетельствует о правильности определения геометрий сайтов. Также в работе показано, что триплетная структура полос на спектрах поглощения проявляется в следствие эффекта Яна-Теллера (Рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 17-13-01466).

Список литературы

1. Tao L.G., Kleshchina N.N., Lambo R. *et al.* J.Chem.Phys. (2015), vol. 143, p. 174306.
2. Kleshchina N.N., Korchagina K.A., *et al.*, J. Phys. Chem. A. (2017), vol. 121, p. 2429.