

02

ИК спектроскопия высокого разрешения в низкотемпературных матрицах. Структура фундаментальных полос поглощения SiH₄ в азотной и аргоновой матрицах

© Р.Е. Асфин, М.В. Бутурлимова, Т.Д. Коломийцова, И.К. Тохадзе, К.Г. Тохадзе[†], Д.Н. Щепкин

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

[†] e-mail: kgtokhadze@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.05.2020 г.

В окончательной редакции 20.05.2020 г.

Принята к публикации 16.06.2020 г.

Проанализированы особенности ИК спектров высокого разрешения молекулы SiH₄ в низкотемпературных матрицах из N₂ и Ar при 6.6–20 К в зависимости от условий эксперимента. Установлено, что в азотной матрице в валентной области для ²⁸SiH₄ наблюдаются три узкие полосы, а в области деформационного колебания (ν_4) вместо одной полосы мономеров наблюдаются две, что объясняется изменением симметрии молекулы от T_d в газе к C_{3v} в твердом азоте. Еще сильнее изменяются спектры в аргоновой матрице, где помимо узких полос регистрируются также и достаточно широкие компоненты. Проведен расчет спектра SiH₄ в матрице из Ar на основе подхода QM/MM, который подтверждает реальность изменения симметрии молекулы в результате ее взаимодействия с матричным окружением.

Ключевые слова: моноизотопный силан, матричная изоляция, расчеты QM/MM, матричные эффекты, изменение симметрии молекулы.

DOI: 10.21883/OS.2020.10.50018.157-20

Введение

В течение последнего десятилетия авторы данной работы неоднократно обращались к анализу изменений в спектрах поглощения симметричных молекул XH₄ с активными в поглощении трижды вырожденными валентным (ν_3) и деформационным (ν_4) колебаниями [1–3]. Большие амплитуды колебаний делают молекулы XH₄ чувствительными к влиянию окружения в конденсированных системах и, в частности, в твердых низкотемпературных матрицах. Различия в механических и электрооптических характеристиках таких молекул, как CH₄, SiH₄ и GeH₄, определяют основные направления исследования межмолекулярных взаимодействий с их участием в низкотемпературных системах.

Большая вращательная постоянная метана по сравнению с силаном и германом ($B = 5.24, 2.85$ и 2.68 см⁻¹ для CH₄, SiH₄ и GeH₄ соответственно [4]), делает именно вращение приоритетным механизмом формирования полос метана в твердых низкотемпературных матрицах [5]. Что касается SiH₄ и GeH₄, то имеющиеся в литературе результаты изучения спектров поглощения этих молекул и, в частности, молекулы SiH₄ в различных матрицах [1–3] демонстрируют достаточно сложную картину формирования спектров. Появляется сайтовая структура полос, которая связана как с различными центрами захвата в матрице, так и с возможным изменением симметрии молекул в жестких матрицах [3], спектр сильно зависит от температуры и от сорта матрицы.

К работам по изучению спектров молекул XH₄ непосредственно примыкают исследования спектров высокосимметричных тяжелых молекул SF₆, SiF₄, CF₄ и, что особенно важно, их димеров [6–8]. Эти измерения могут быть полезны для создания общей картины формирования спектров симметричных молекул в низкотемпературных матрицах.

Основной результат предыдущей работы [3] — утверждение, что молекула силана имеет симметрию D_{2d} в матрице из Ar и симметрию C_{3v} в матрице из N₂ при одинаковых температурах эксперимента. Симметрия, наблюдающаяся в азотной матрице, была также подтверждена расчетами [2]. Принципиальные различия в спектрах азотной и аргоновой матриц при одной и той же температуре наблюдаются уже в фундаментальной области. Обнаружение в спектре аргоновой матрицы расщеплений частот, связанных с понижением симметрии молекулы, оказалось возможным только при использовании спектроскопии высокого разрешения.

В настоящей работе проанализированы особенности ИК спектров высокого разрешения молекулы SiH₄ в низкотемпературных матрицах из N₂ и Ar в зависимости от условий подготовки матрицы (температура осаждения, температура медной подложки, концентрации активной молекулы). Отличительной особенностью данной молекулы является ее малый ван-дер-ваальсов радиус [3], атомы водорода мало выступают из оболочки атома кремния. В связи с этим молекула SiH₄ может замещать молекулу матрицы, даже атом аргона, иными словами,

может внедряться в решетку матрицы, не искажая ее параметров.

Для расчета изменения структуры активной молекулы в матрице по сравнению со структурой изолированной молекулы сделана попытка расчета с применением модели QM/MM [9], использующей одновременно квантовую и молекулярную механику.

Методика эксперимента

Регистрация спектров

Спектры регистрировались на вакуумном фурье-спектрометре Bruker 125HR (свето-делитель Ge/KBr) с разрешением $0.01\text{--}0.1\text{ cm}^{-1}$. Использовались приемники излучения, охлаждаемые жидким азотом: МСТ в области $4500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ и фотоспротивление InSb в области $5500\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$. При измерении каждого спектра проводилось усреднение, как минимум, 100 интерферограмм.

Система для подготовки матриц и регистрации их спектров представлена на рис. 1. Исследуемые смеси напылялись на медное зеркало 3, покрытое золотом, при температурах $10\text{--}20\text{ K}$. Зеркало было установлено с помощью прокладки из In в гелиевом криостате 4 замкнутого цикла (Sumitomo Cold Head model CH-204), который находится вне вакуумного фурье-спектрометра. Температурный контролер Cryoson Model 32 обеспечивает поддержание температуры эксперимента. Специальная оптическая приставка 6 фирмы Bruker A515/1, которая находится в кюветном отделении, выводит световой пучок через внешнее окно 8 спектрометра (KBr диаметром 90 mm), направляет его на холодное зеркало через окно (KBr) криостата, собирает отраженный от зеркала пучок и направляет его к встроенным в спектрометр приемникам. Промежуток между двумя KBr-окнами продувается сухим азотом. Похожая техника эксперимента описана в [1,6,10].

Стандартная вакуумная техника была использована для приготовления газовых смесей, которые приготавливались в двухлитровых колбах 1 из нержавеющей стали. Скорость осаждения газовых смесей SiH_4 с Ar и N_2 на медное зеркало при $10\text{--}20\text{ K}$ варьировалась с помощью специального вентиля-напекателя 2 из нержавеющей стали и контролировалась при последовательной регистрации спектров поглощения. Время напыления изменялось от 5 min до нескольких часов. Отжиг матриц при температуре $25\text{--}32\text{ K}$ проводился в течение $15\text{--}30\text{ min}$. Температура зеркала измерялась с помощью диодного датчика 5 с погрешностью не более 0.2 K .

Рассматриваемая методика исследования спектров многоатомных молекул в низкотемпературных матрицах обладает рядом важных достоинств. Использование в качестве подложки медного зеркала с золотым покрытием (измерение спектров в режиме отражения) в отличие от холодной кристаллической (CsI, KBr) подложки (измерение спектров пропускания) вдвое увеличивает

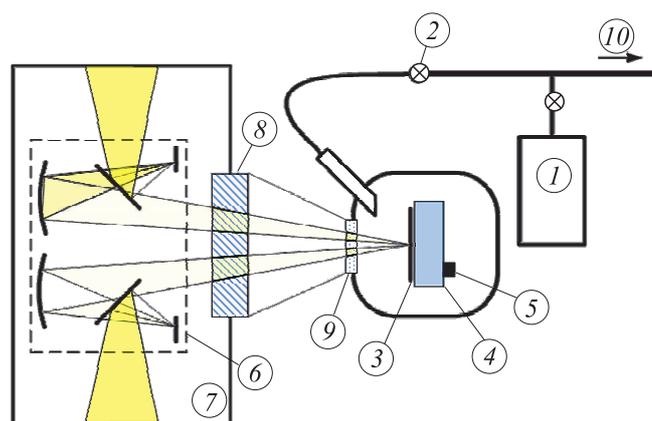


Рис. 1. Схема установки для получения матриц: 1 — баллон для приготовления газовых смесей, 2 — вентиль-напекатель, 3 — медное позолоченное зеркало, 4 — медный держатель зеркала, 5 — диодный датчик для измерения температуры, 6 — приставка для фокусирования светового пучка вне кюветного отделения, 7 — кюветное отделение спектрометра, 8 — окно кюветного отделения из KBr, 9 — окно KBr головки криостата, 10 — к системе откачки и напуска.

толщину оптического слоя, сводит к минимуму градиенты температуры в матрице и позволяет непрерывно во времени вести мониторинг процесса напыления газовой смеси. Отметим, что измерение спектров низкотемпературных матриц в этой схеме облегчено, поскольку нет необходимости изменять пространственное положение криостата в ходе эксперимента. Поскольку спектры матриц в предлагаемой методике регистрируются при отражении от холодной металлической подложки, необходимо реализовать ситуацию, при которой толщина напыляемых матриц оказывается много больше длины волны. Использование спектроскопии высокого разрешения, когда ширина аппаратной функции прибора оказывается много меньше ширины исследуемых полос, обеспечивает надежное измерение контуров полос и их интегральных интенсивностей.

Моноизотопный образец силана $^{28}\text{SiH}_4$ (99.99% по ^{28}Si) был предоставлен Институтом высокочистых веществ РАН. Использование моноизотопного образца значительно облегчает интерпретацию спектров. При этом, хотя доля неосновных изотопологов в естественном образце невелика ($\sim 4.7\%$ $^{29}\text{SiH}_4$ и $\sim 3.1\%$ $^{30}\text{SiH}_4$), интенсивность соответствующих полос достаточна для их наблюдения [11–13]. В качестве матричных газов использовались аргон и азот чистоты 99.99%.

Методика расчета

Расчеты SiH_4 проведены только в инертной матрице из аргона с использованием подхода QM/MM (квантовая механика/молекулярная механика) [9]. Взаимодействие между атомами Si и H в силане описывается квантово-механически, а взаимодействие атомов Si и H с Ar и

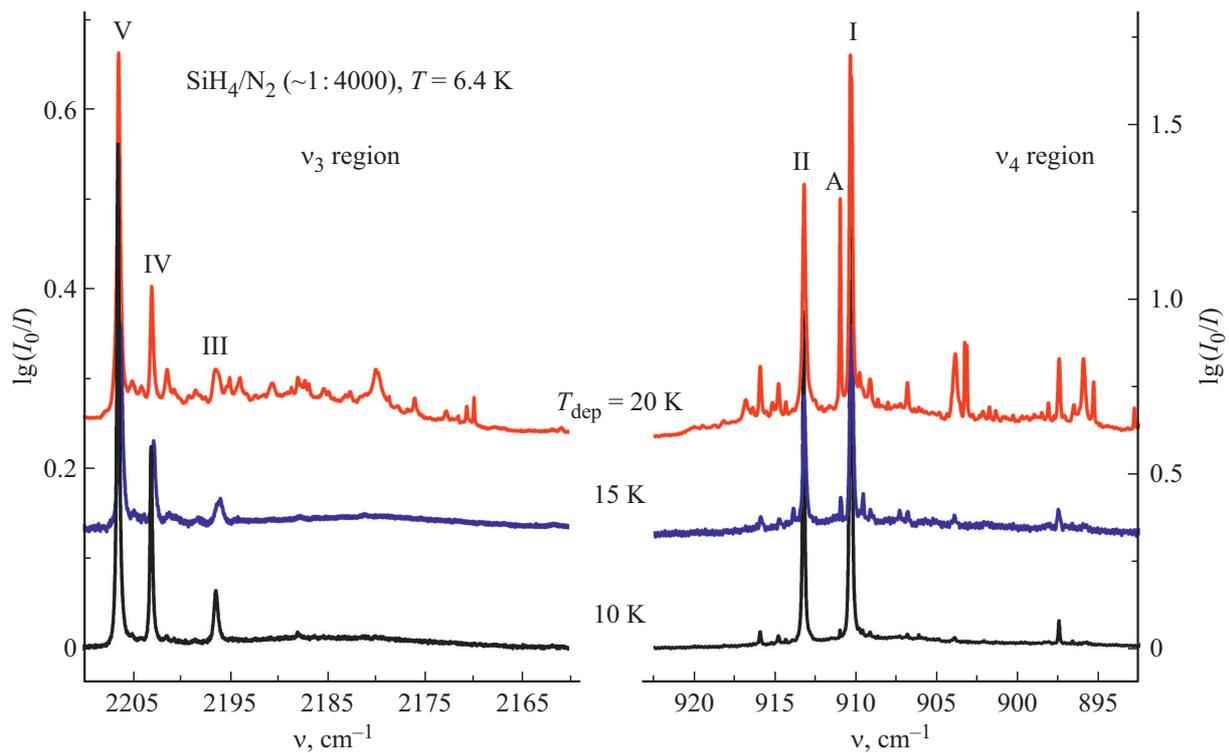


Рис. 2. Зависимость спектров поглощения SiH_4 в азотной матрице в областях ν_3 и ν_4 от температуры осаждения матрицы ($T_{\text{dep}} = 20, 15$ и 10 К). Концентрация газовой смеси $\text{SiH}_4/\text{N}_2 \approx 1 : 4000$. Спектры были зарегистрированы при температуре $T = 6.4$ К после отжига при температуре $T_{\text{ann}} = 28$ К. Обозначения см. в табл. 1.

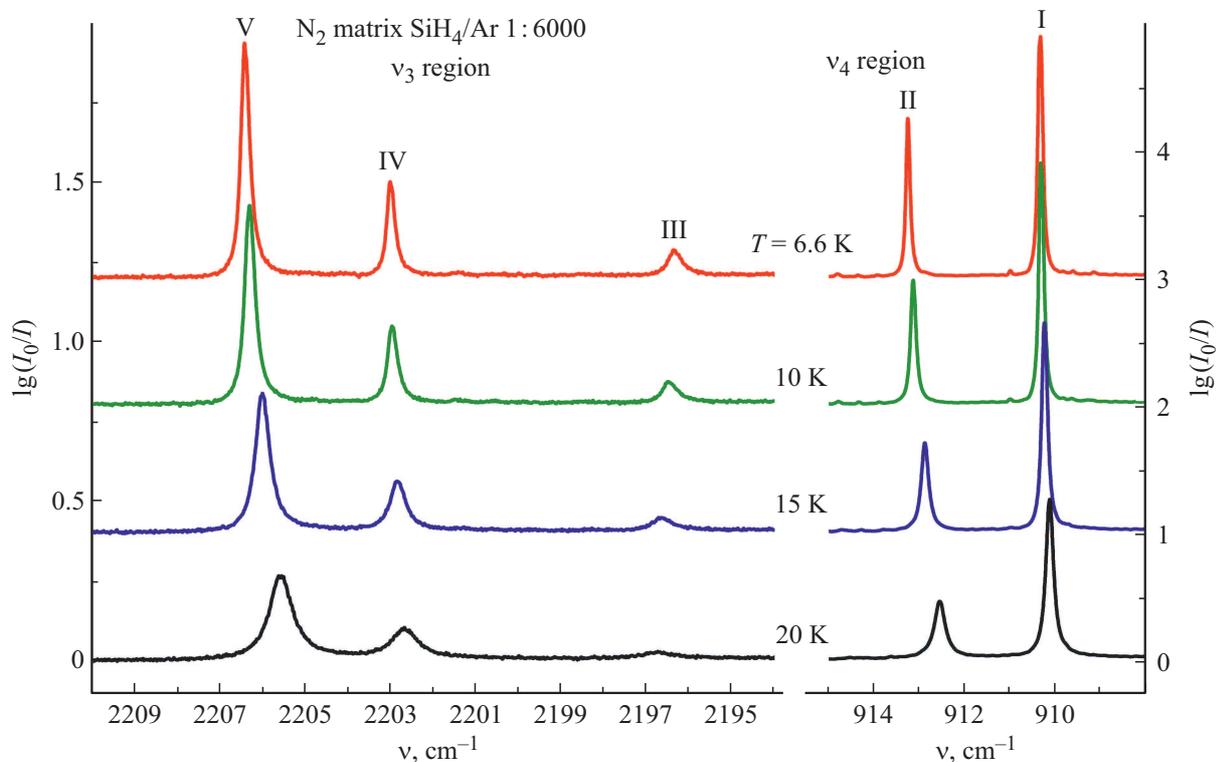


Рис. 3. Зависимость спектров поглощения SiH_4 в азотной матрице от температуры ($T = 20, 15, 10$ и 6.6 К) при регистрации в областях ν_3 и ν_4 . Матрица осаждена при температуре $T_{\text{dep}} = 10$ К, спектры зарегистрированы после отжига при температуре $T_{\text{ann}} = 28$ К. Обозначения см. в табл. 1.

взаимодействие между атомами Ag описывается классически с использованием метода Монте-Карло [14].

Результаты

В газовой фазе молекула SiH₄ принадлежит к точечной группе симметрии T_d и имеет четыре колебания: невырожденное ν_1 (тип симметрии A_1 , волновое число 2186.87 cm^{-1}), дважды вырожденное ν_2 (E , 970.93 cm^{-1}) и два трижды вырожденных — валентное ν_3 (F_2 , 2189.19 cm^{-1}) и деформационное ν_4 (F_2 , 913.47 cm^{-1}) [15,16]. По правилам симметрии в спектрах поглощения наблюдаются только колебания с типом симметрии F_2 , т. е. ν_3 и ν_4 . Отметим также, что волновые числа валентных колебаний ν_1 и ν_3 очень близки друг к другу.

Регистрация спектров поглощения SiH₄ в низкотемпературных матрицах в широком интервале температур и концентраций позволит оценить оптимальные условия получения спектров симметричных молекул в различных матрицах. В определенной степени эти условия могут быть сформулированы до постановки измерений — минимальные концентрации, минимальные температуры, но в итоге будет получена минимальная информация о взаимодействии молекул между собой и с матрицей. Целесообразно оценить и подобрать наиболее подходящие условия измерений.

Спектры ²⁸SiH₄ в матрице из N₂ выглядят сложнее, чем можно было ожидать исходя из спектра в газовой фазе. На рис. 2 представлены спектры поглощения в области фундаментальных полос поглощения валентных (ν_3 , ν_1) и деформационных (ν_4) колебаний в зависимости от температуры осаждения ($T_{\text{dep}} = 10, 15, 20 \text{ K}$) матричной смеси (SiH₄/N₂ = 1/4000). Все спектры на рис. 2 были зарегистрированы при температуре $T = 6.4 \text{ K}$, после отжига матрицы при $T_{\text{ann}} = 28 \text{ K}$. В области деформационного колебания вместо одной полосы мономеров наблюдаются две, отмеченные римскими цифрами I, II. Также вместо одной полосы в области валентного колебания наблюдаются три узкие полосы: III, IV и V. Здесь использованы обозначения полос, совпадающие с обозначениями в [3], где было показано, что этот эффект связан с изменением симметрии молекулы SiH₄ при взаимодействии с матричным окружением.

Частоты и интерпретация полос даны в табл. 1. Отметим, что все полосы сдвинуты в высокочастотную область по сравнению с частотами колебаний в газовой фазе. Видно, что при температурах осаждения выше 15 K в спектрах появляются полосы, которые связаны с поглощением различных ассоциатов SiH₄. В особенности отметим полосу у 911.0 cm^{-1} , обозначенную буквой А, которая в спектрах матриц, осажденных при 20 K, имеет оптическую плотность, сравнимую с полосами мономеров. При начальных концентрациях (SiH₄/N₂ = 1/4000) во всех измеренных спектрах наблюдаются полосы димеров SiH₄ [1]. Они расположены у 2187.7, 915.9, 914.8,

914.3 и 897.5 cm^{-1} . По-видимому, при повышенных температурах около 20 K матрица становится менее жесткой, и молекулы SiH₄ могут относительно свободно перемещаться по объему, близкому к поверхности, образуя различные ассоциаты при осаждении матрицы.

На рис. 3 представлена зависимость спектров поглощения силана в матрице из N₂ в области фундаментальных полос ν_3 и ν_4 в зависимости от температуры при минимальной концентрации напыляемой смеси 1:6000. Видно, что с уменьшением температуры наблюдается высокочастотный сдвиг полос II, IV и V, коэффициент сдвига составляет около $0.7 \text{ cm}^{-1}/10 \text{ K}$. Полоса I также сдвигается в высокочастотную область, однако коэффициент сдвига в этом случае уменьшается и составляет около $0.2 \text{ cm}^{-1}/10 \text{ K}$.

Здесь необходимо иметь в виду, что приведенные температурные коэффициенты носят качественный характер и позволяют только оценить тенденции в температурном поведении экспериментально измеренных полос в матрице. Ширина полос уменьшается в 2.5–3 раза в валентной и в 1.5–2 раза в деформационной области при снижении температуры с 20 до 6.6 K. В большинстве систем температурные коэффициенты имеют тенденцию к насыщению при стремлении к температурам ниже 6 K.

Видно, что существенных температурных изменений в наблюдаемых спектрах не регистрируется. Лишь интенсивность полос I–V в максимумах с ростом температуры несколько уменьшается. Рис. 4 демонстрирует зависимость спектров поглощения в азотной матрице в области полос ν_3 и ν_4 от концентрации напыляемой газовой смеси SiH₄/N₂ = 1 : 1000, 1 : 3000, 1 : 4000, 1 : 6000 при постоянной температуре осаждения. Характеристики полос поглощения (частота ν_k , полуширина FWHM и интенсивность S_k) в спектрах SiH₄/N₂ при фиксированной температуре ($T = 6.6 \text{ K}$) представлены в табл. 1.

Еще сильнее изменяются спектры в аргоновой матрице, где помимо узких полос регистрируются также и достаточно широкие компоненты (рис. 5, 6). Параметры полос, обозначенных I, II, V, А, В, Θ и Γ в области деформационного и VI, III, IV, Δ, Е, Z и Н в области валентного колебания, представлены в табл. 2. В спектре SiH₄ в аргоновой матрице расщепление фундаментальных полос существенно меньше, чем в азотной матрице. Так, например, расщепление полос в деформационной области спектра в аргоновой матрице имеет значение $\sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$, что близко к пределу разрешения большинства работ по матричной изоляции (т. е. к значению $0.1\text{--}0.2 \text{ cm}^{-1}$), в то же время соответствующие величины в спектре азотной матрицы оказываются около 3 cm^{-1} .

В спектрах аргоновой матрицы узкие полосы I, II, V в деформационной области сдвигаются в высокочастотную область на $0.1 \text{ cm}^{-1}/10 \text{ K}$ с уменьшением температуры, так же как и полосы VI, III, IV с коэффициентом $\approx 0.2 \text{ cm}^{-1}/10 \text{ K}$. Широкие полосы Δ, Е, Z и Н при этом сдвигаются в низкочастотную область. Из-за сильного перекрытия этих полос коэффициент

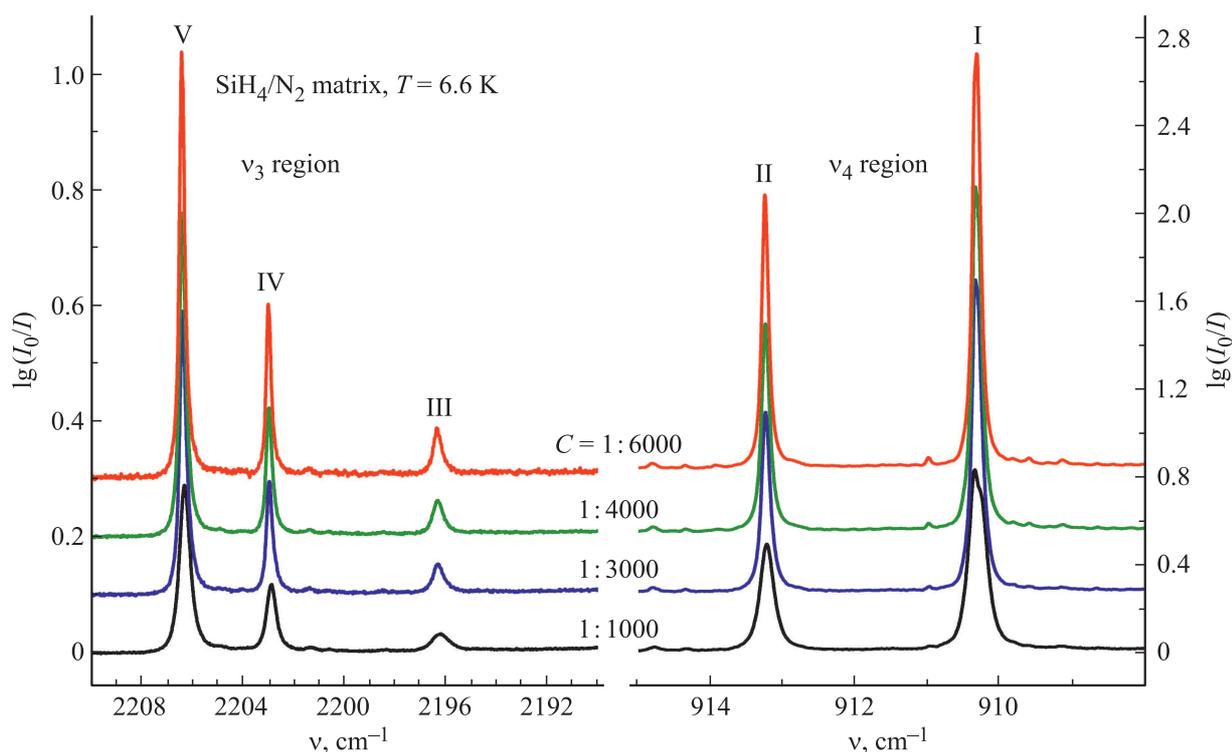


Рис. 4. Зависимость спектров поглощения SiH₄ в азотной матрице от концентрации газовой смеси ($C = 1:6000, 1:4000, 1:3000$ и $1:1000$) в областях ν_3 и ν_4 . Матрицы осаждены при температуре $T_{\text{dep}} = 10$ К, спектры зарегистрированы при температуре $T = 6.6$ К после отжига при температуре $T_{\text{ann}} = 28$ К. Обозначения см. в табл. 1.

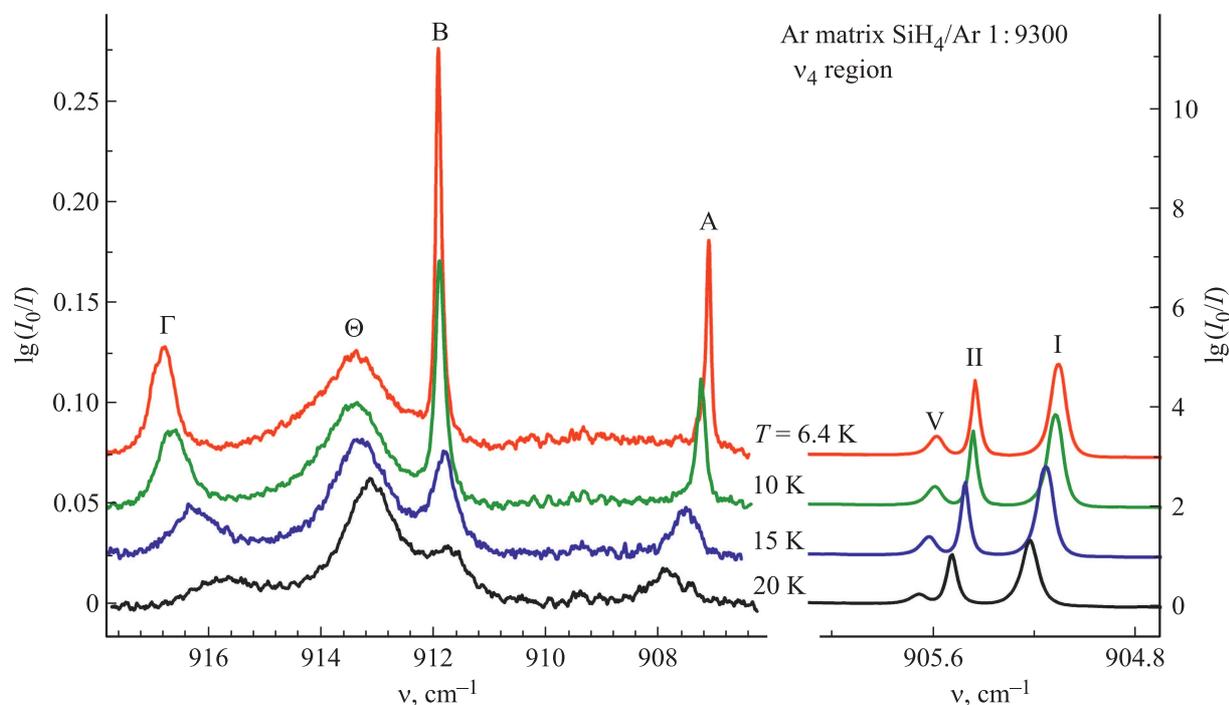


Рис. 5. Зависимость спектров поглощения SiH₄ в аргоновой матрице от температуры ($T = 20, 15, 10$ и 6.6 К) при регистрации в области ν_4 . Матрица осаждена при температуре $T_{\text{dep}} = 15$ К, спектры зарегистрированы после отжига при температуре $T_{\text{ann}} = 28$ К. Обозначения см. в табл. 2.

Таблица 1. Параметры полос SiH₄ (частота ν_k , см⁻¹, полуширина FWHM_k, см⁻¹ и интенсивность S_k), зарегистрированных в азотной матрице при $T = 6.6$ К после отжига при начальной концентрации SiH₄/N₂ = 1 : 6000

| Область | Область ν_4 $\nu_4=913.44$ см ⁻¹ в газе | | Область ν_3 $\nu_3=2189.19$ см ⁻¹ в газе | | |
|--|---|-------------|--|---------------|-------------|
| | I | II | III | IV | V |
| Полоса | | | | | |
| ν_k , см ⁻¹ | 910.34 | 913.25 | 2196.34 | 2203.00 | 2206.41 |
| (FWHM) _k , см ⁻¹ | 0.11 | 0.11 | 0.36 | 0.22 | 0.24 |
| S_k | 0.38 | 0.21 | 0.04 | 0.10 | 0.28 |
| Симметрия | $C_{3v}(A_1)$ | $C_{3v}(E)$ | $C_{3v}(A_1)$ | $C_{3v}(A_1)$ | $C_{3v}(E)$ |

Таблица 2. Параметры полос SiH₄ (частота ν_k , см⁻¹, полуширина (FWHM)_k, см⁻¹ и интенсивность S_k), зарегистрированных в аргоновой матрице при $T = 6.7$ К и концентрации SiH₄/Ar = 1 : 10000

| Деформационные колебания, $\nu_4 = 913.44$ см ⁻¹ в газе | | | | | | | |
|--|-------------|---------------|---------------|---------|-----------------------|---------|---------|
| Полоса | I | II | V | A | B | Θ | Г |
| ν_k , см ⁻¹ | 905.11 | 905.44 | 905.59 | 907.2 | 911.9 | 913.4 | 916.8 |
| (FWHM) _k , см ⁻¹ | 0.06 | 0.03 | 0.05 | 0.1 | 0.1 | 1.72 | 0.4 |
| S_k | 0.135 | 0.0600.016 | 0.046 | 0.067 | 0.225 | 0.061 | |
| Симметрия | $D_{2d}(E)$ | $D_{2d}(B_2)$ | $T_d(F_2)?$ | C_1 | $T_d(F_2)?$ | C_1 | C_1 |
| Валентные колебания, $\nu_3 = 2189.19$ см ⁻¹ в газе | | | | | | | |
| Полоса | VI | III | IV | Δ | E | Z | H |
| ν_k , см ⁻¹ | 2176.66 | 2176.79 | 2176.95 | 2214.35 | 2215.99 | 2217.89 | 2218.86 |
| (FWHM) _k , см ⁻¹ | 0.036 | 0.102 | 0.177 | 0.68 | 1.77 | 0.57 | 0.49 |
| S_k | 0.015 | 0.121 | 0.072 | 0.053 | 0.130 | 0.045 | 0.015 |
| Симметрия | $T_d(F_2)?$ | $D_{2d}(E)$ | $D_{2d}(B_2)$ | C_1 | C_1+ $T_d(F_2)?$ | C_1 | C_1 |

сдвига можно оценить как $0.5-0.8$ см⁻¹/10 К. В области ν_4 большинство широких полос также сдвигаются в низкочастотную область при понижении температуры с коэффициентами 0.15 для В, 0.3 для Θ и 0.8 см⁻¹/10 К для Г. Полоса А при этом испытывает высокочастотный сдвиг с коэффициентом 0.6 см⁻¹/10 К. Так же как и в случае полос в азотной матрице, эти сдвиги нелинейны по температуре и имеют тенденцию к выходу на плато при стремлении температуры к 6 К.

Рис. 7, 8 демонстрируют зависимость спектров поглощения аргоновых матриц, осажденных при одинаковой температуре, от концентрации силана в газовой смеси. С увеличением концентрации SiH₄ в валентной области ν_3 происходит уширение и в дальнейшем исчезновение структуры полос поглощения. В деформационной области ν_4 уширение не столь велико, и начинают проявляться полосы от ассоциатов SiH₄ в матрице около 906.3 , 907.8 и 909.9 см⁻¹, а также около 905.06 см⁻¹.

Как отмечалось выше, в спектре SiH₄ в матрице из N₂ в валентной области наблюдается высокочастотный сдвиг компонент на $10-20$ см⁻¹ по сравнению с частотами в газовой фазе. „Голубые“ сдвиги полос в азотной матрице наблюдаются и в оберточной области спектра SiH₄ [3]. В спектрах SiH₄ при переходе из газовой фазы к матрицам из Ar наблюдается сдвиг как в высокочастотную область — более широкие полосы, так и в низкочастотную область — узкие полосы. Аналогичные сдвиги были зарегистрированы и в оберточной области спектра [3]. Надо отметить, что в матрицах из азота обычно регистрируются более узкие полосы поглощения, а сами спектры оказываются более устойчивыми к отжигу.

стотную область — более широкие полосы, так и в низкочастотную область — узкие полосы. Аналогичные сдвиги были зарегистрированы и в оберточной области спектра [3]. Надо отметить, что в матрицах из азота обычно регистрируются более узкие полосы поглощения, а сами спектры оказываются более устойчивыми к отжигу.

Обсуждение результатов

Как отмечалось выше, молекула силана может внедряться в решетку матрицы, практически не искажая ее параметров. Возмущение самой молекулы SiH₄ при этом происходит с понижением ее симметрии, в спектрах регистрируется голубой сдвиг полос. Одновременно существуют другие центры захвата с минимальными искажениями молекулы и сильным возмущением матрицы, симметрию которой определяет молекула (красный сдвиг частот в спектре). Высокое разрешение позволяет определить частоты и относительные интенсивности полос в спектрах ²⁸SiH₄ в аргоновой матрице во всех наблюдающихся центрах захвата: симметрия молекулы меняется от C_1 , D_{2d} , до T_d . Таким образом, в низкотемпературной аргоновой матрице с применением спектроскопии высокого разрешения удается

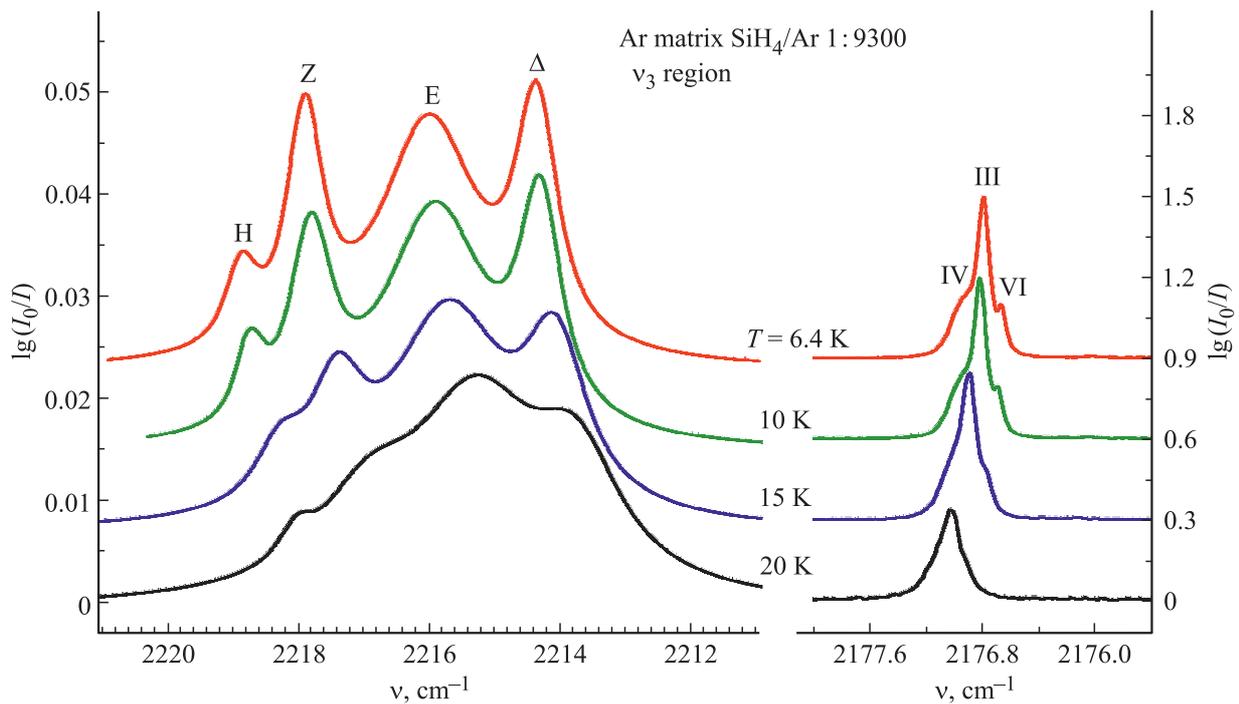


Рис. 6. Зависимость спектров поглощения SiH_4 в аргоновой матрице от температуры регистрации ($T = 20, 15, 10$ и 6.6 К) в области ν_3 . Матрица осаждена при температуре $T_{\text{dep}} = 15$ К, спектры зарегистрированы после отжига при температуре $T_{\text{ann}} = 28$ К. Обозначения см. в табл. 2.

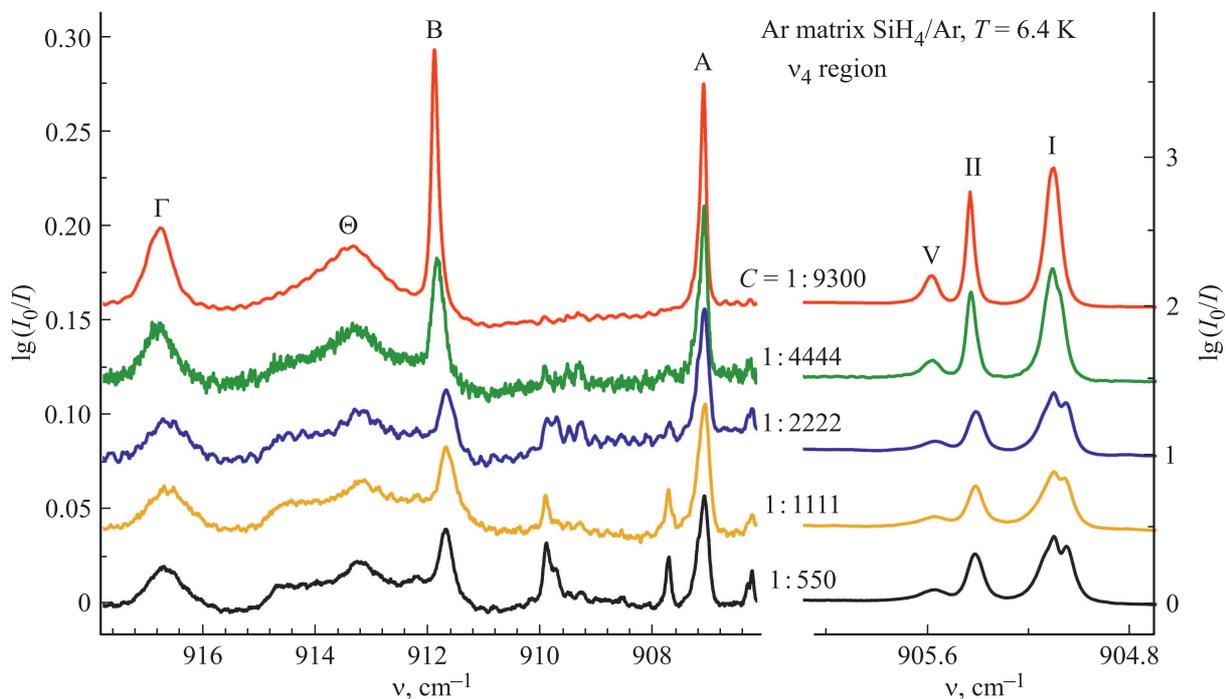


Рис. 7. Зависимость спектров поглощения SiH_4 в аргоновой матрице от концентрации газовой смеси ($C = 1:9300, 1:4444, 1:2222, 1:1111, 1:550$) в области ν_4 . Матрицы осаждены при температуре $T_{\text{dep}} = 15$ К, спектры зарегистрированы при температуре $T = 6.4$ К после отжига при температуре $T_{\text{ann}} = 28$ К. Обозначения см. в табл. 2.

одновременно наблюдать спектр SiH_4 , определяемый отталкиванием или притяжением. Дополнительно можно отметить принципиальные отличия спектров в азотной

и аргоновой матрице при одной и той же температуре эксперимента — если в матрице из N_2 практически все молекулы силана искажены до симметрии C_{3v} , то в

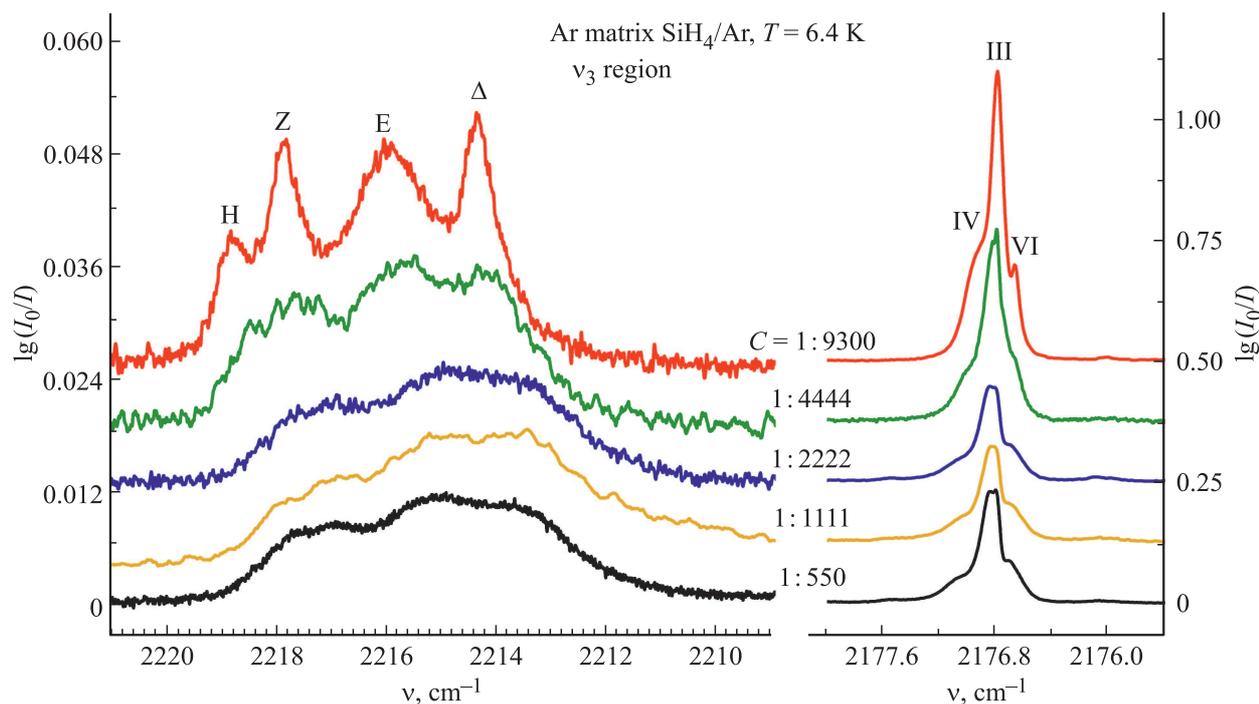


Рис. 8. Зависимость спектров поглощения SiH_4 в аргонной матрице от концентрации газовой смеси ($C = 1:9300, 1:4444, 1:2222, 1:1111, 1:550$) в области ν_3 . Матрицы осаждены при температуре $T_{\text{dep}} = 15 \text{ K}$, спектры зарегистрированы при температуре $T = 6.4 \text{ K}$ после отжига при температуре $T_{\text{ann}} = 28 \text{ K}$. Обозначения см. в табл. 2.

матрице из Ar наблюдаются практически все возможные симметрии конфигурации молекулы SiH_4 .

Модельный расчет спектра SiH_4 в инертной матрице

Рассмотрим модель, позволяющую оценить влияние частиц инертной матрицы на спектр SiH_4 . Расчеты спектра силана в инертной матрице аргона проведены с использованием подхода QM/MM (квантовая механика/молекулярная механика) [9]. Взаимодействие между атомами силана при этом описывается с помощью квантово-механической программы Gaussian, а взаимодействие атомов Si и H с Ar, а также взаимодействие между атомами Ar в матрице описывается классическими потенциалами. Для определения термодинамического равновесия системы использовался метод Монте-Карло (с использованием алгоритма Метрополиса [14]).

Рассматривается кубическая модельная ячейка, содержащая 862 (или 863) частицы аргона и молекулу SiH_4 . В качестве начального состояния используется гранцентрированная решетка аргона, из которой убраны один или два атома аргона, а на их место помещена молекула силана [17], при этом неподвижный во время всего расчета атом Si находится в центре модельной ячейки. Сначала методами функционала плотности V3LYP, используя базис 6-311++(d,p), с помощью программы Gaussian 16 [18] определена равновесная геомет-

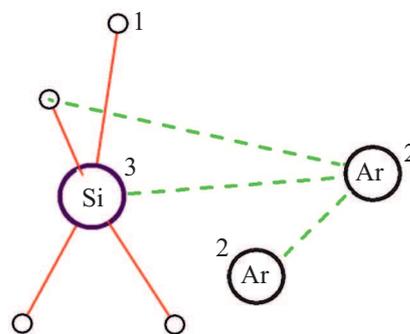


Рис. 9. Схема взаимодействия SiH_4 с атомами Ar: 1 — атом водорода, 2 — атом аргона, 3 — атом кремния.

рия изолированной молекулы SiH_4 . Затем анализируется ансамбль, включающий молекулу SiH_4 и набор атомов аргона. Рассчитывается потенциальная энергия системы H как сумма классической H_{cl} и квантово-механической энергий H_{qm} ($H = H_{cl} + H_{qm}$). Схема взаимодействия SiH_4 с Ar показана на рис. 9, где использованы следующие цифровые обозначения: водород (1), кремний (3), аргон (2). Взаимодействия 1–3 рассматриваются как квантово-механические, а взаимодействия 1–2, 3–2 и 2–2 — как классические. В качестве классического потенциала взаимодействия используется атом-атомный потенциал Баркера-Пампа, являющийся модификацией потенциала Букингема [2,19].

Каждый атом (водорода и аргона) по очереди случайным образом меняет свое положение [14]. Если изменение потенциальной энергии системы ΔH при этом оказывается отрицательным, то можно считать, что система перешла в новое положение. Если изменение ΔH положительно, то вероятность того, что система перешла в новое положение, равна $\exp(-\Delta H/kT)$. После достижения равновесия энергия системы не меняется, сохраняются только ее флуктуации. По достижении термодинамического равновесия (на что требуется около 1000 реализаций) в системе отслеживались следующие 500–1000 реализаций.

При отслеживании этих реализаций рассматривались расстояния SiH и углы HSiH. При этом предполагалось, что если изменение длин связей и углов оказывалось меньше некоей заранее установленной величины (например, $\Delta R = 0.01 \text{ \AA}$ для длин связей и $\Delta \gamma = 0.01 \text{ rad}$ для углов), то конфигурация молекулы считалась неизменной. Подсчитывалось количество реализаций соответствующих конфигураций молекул, затем все длины и углы усреднялись по отдельности. Считалось, что если все расстояния SiH отличаются друг от друга менее чем на ΔR , а углы не отличаются друг от друга более чем на $\Delta \gamma$, то молекула имеет симметрию T_d . Если все связи в молекуле равны (с точностью до ΔR), а также равны противоположные углы (с точностью до $\Delta \gamma$) и при этом молекула не принадлежит группе T_d , то конфигурация имеет симметрию D_{2d} . Если имеется одна выделенная длина связи, а остальные равны между собой (с точностью до ΔR), при этом равны углы при этой связи и равны оставшиеся три угла, то такая конфигурация имеет симметрию C_{3v} . Молекулы, не отвечающие описанным критериям, были приписаны к конфигурации с симметрией C_1 .

Расчеты показывают, что при вышеприведенных определениях симметрии молекулы в матрице должны встречаться порядка 58% молекул SiH_4 с симметрией C_1 , 21% с симметрией D_{2d} , 17% с симметрией T_d и около 4% молекул с симметрией C_{3v} . Распределение числа реализаций молекул симметрии T_d в зависимости от длины SiH имеет два максимума около 1.476 и 1.481 \AA . Рассчитанное равновесное расстояние в молекуле SiH_4 в газе равно 1.479 \AA . Таким образом, расчеты показывают, что в аргоновой матрице должны существовать по крайней мере два типа молекул, имеющих симметрию T_d : с длиной связи несколько меньшей, чем в газовой фазе, и с длиной связи несколько большей, чем в газе. Аналогичное распределение молекул с симметрией D_{2d} имеет достаточно широкий максимум у 1.478 \AA . Таким образом, молекула несколько сжата по сравнению с молекулой в газовой фазе. При этом распределение наибольшего угла в таких молекулах имеет максимум около 1.904 rad, а наименьшего — около 1.917 rad. Тетраэдрический угол, характерный для молекулы SiH_4 в газовой фазе, равен 1.911 rad.

Если считать, что интенсивность полос пропорциональна только количеству молекул данного вида, то

согласно отнесениям в аргоновой матрице при концентрации $\text{SiH}_4/\text{Ar} = 1 : 9300$ присутствуют молекулы симметрии D_{2d} (47–37)%, C_1 — (50–48)%, T_d — (3–15)%. В валентной и деформационной спектральных областях регистрируются узкие (до $\text{FWHM} = 0.1 \text{ cm}^{-1}$) полосы, обозначенные на рисунках цифрой 1. Параметры этих полос представлены в табл. 2. Внутри группы узких полос сохраняется отношение интенсивностей и расщеплений независимо от условий напыления газовых смесей и температуры отжига.

Основной результат предыдущей работы [3] — утверждение, что молекула силана имеет симметрию D_{2d} в матрице из аргона и симметрию C_{3v} в азотной матрице при одинаковых температурах эксперимента. Обнаружение в спектре аргоновой матрицы расщеплений частот, расщеплений, связанных с понижением симметрии молекулы, оказалось возможным только при использовании спектроскопии высокого разрешения и техники низкотемпературной матричной изоляции, которые позволяют с высокой точностью измерить расщепления, а следовательно, изучить как роль резонансных взаимодействий, так и влияние среды на спектральные характеристики димеров [3]. Спектры поглощения димеров в матрицах оказались близки к спектрам поглощения в газе, хотя нельзя не отметить влияние окружения на спектральные и структурные характеристики димеров.

Заключение

Спектры поглощения смесей SiH_4/Ar и SiH_4/N_2 в низкотемпературных матрицах зарегистрированы на вакуумном фурье-спектрометре Bruker 125HR с разрешением 0.01–0.1 cm^{-1} . Матрицы сформированы на медном зеркале, покрытом золотом, при температурах 10–20 K. Молекула SiH_4 из-за малого ван-дер-ваальсова радиуса может замещать молекулу матрицы, даже атом аргона, не искажая матричных параметров. Спектры $^{28}\text{SiH}_4$ в матрице из азота оказались сложнее, чем можно было ожидать исходя из спектров в газовой фазе. В области деформационного колебания (ν_4) вместо одной полосы мономеров наблюдаются две. Также вместо одной полосы в области валентного колебания (ν_3) наблюдаются три узкие полосы. Еще сильнее изменяются спектры в аргоновой матрице, где помимо узких полос регистрируются также и достаточно широкие компоненты. В спектре SiH_4 в аргоновой матрице расщепление фундаментальных полос существенно меньше, чем в азотной матрице. Так, например, расщепление полос в деформационной области спектра в аргоновой матрице имеет величину $\approx 0.3 \text{ cm}^{-1}$, в то же время соответствующие величины в спектре азотной матрицы оказываются около 3 cm^{-1} .

Экспериментальные результаты дополнены расчетом спектра силана в матрице из аргона, выполненным с использованием подхода QM/MM (квантовая механика/молекулярная механика). Взаимодействие между ато-

мами силана при этом рассчитывается с помощью программы Gaussian, а взаимодействие атомов Si и H с Ar, а также взаимодействие между атомами Ar в матрице — классическими потенциалами. Расчеты демонстрируют реальность изменения симметрии молекулы в результате ее взаимодействия с матричным окружением.

Благодарности

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ „Геомодель“.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-03-00520.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Коломийцова Т.Д., Савватеев К.Ф., Тохадзе К.Г., Щенкин Д.Н., Сенников П.Г., Вельмузгова И.А., Буланов А.Д. // *Опт. и спектр.* 2012. Т. 112. № 4. С. 615; Kolomiitsova T.D., Savvateev K.F., Tokhadze K.G., Shchepkin D.N., Sennikov P.G., Vel'muzhova I.A., Bulanov A.D. // *Opt. Spectrosc.* 2012. V. 112. N 4. P. 563. doi 10.1134/S0030400X12030113
- [2] Kolomiitsova T.D., Savvateev K.F., Shchepkin D.N., Tokhadze I.K., Tokhadze K.G. // *J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 119. N 11. P. 2553. doi 10.1021/jp5089977
- [3] Asfin R.E., Kolomiitsova T.D., Shchepkin D.N., Tokhadze K.G. // *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. N 27. P. 5116. doi 10.1021/acs.jpca.7b02798
- [4] McDowell R.S. // *J. Mol. Spectrosc.* 1966. V. 21. N 1–4. P. 280. doi 10.1016/0022-2852(66)90151-2
- [5] Cabana A., Savitsky G.B., Hornig D.F. // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 39. N 11. P. 2942. doi 10.1063/1.1734127
- [6] Kolomiitsova T.D., Mielke Z., Shchepkin D.N., Tokhadze K.G. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 357. N 3–4. P. 181. doi 10.1016/S0009-2614(02)00369-X
- [7] Ignatov S.K., Kolomiitsova T.D., Mielke Z., Razuvaev A.G., Shchepkin D.N., Tokhadze K.G. // *Chem. Phys.* 2006. V. 324. N 2–3. P. 753. doi 10.1016/j.chemphys.2006.01.018
- [8] Tokhadze I.K., Kolomiitsova T.D., Shchepkin D.N., Tokhadze K.G., Mielke Z. // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. N 22. P. 6334. doi 10.1021/jp902055m
- [9] Truong T.N., Stefanovich E.V. // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 256. N 3. P. 348. doi 10.1016/0009-2614(96)00455-1
- [10] Mielke Z., Tokhadze K.G., Latajka Z., Ratajczak E. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. N 2. P. 539. doi 10.1021/jp952171+
- [11] Wilde R.E., Srinivasan T.K.K., Harral R.W., Sankar S.G. // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. N 12. P. 5681. doi 10.1063/1.1675739
- [12] Li L., Graham J.T., Weltner W. // *J. Phys. Chem. A.* 2001. V. 105. N 49. P. 11018. doi 10.1021/jp013003m
- [13] Ogilvie J.F., Chou S.-L., Peng Y.-C., Lo J.-I., Cheng B.-M. // *Spectrochim. Acta A.* 2020. V. 22.8. P. 117838. doi 10.1016/j.saa.2019.11783.
- [14] Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulation of Liquids.* Oxford Press, 1991.
- [15] Kattenberg H.W., Gabes W., Oskam A. // *J. Mol. Spectrosc.* 1972. V. 44. N 3. P. 425. doi 10.1016/0022-2852(72)90255-X
- [16] Kattenberg H., Oskam A. // *J. Mol. Spectrosc.* 1974. V. 49. N 1. P. 52. doi 10.1016/0022-2852(74)90095-2
- [17] Тохадзе И.К., Коломийцова Т.Д., Тохадзе К.Г., Щенкин Д.Н. // *Опт. и спектр.* 2014. Т. 117. № 4. С. 544. doi 10.7868/S0030403414100237; Tokhadze I.K., Kolomiitsova T.D., Tokhadze K.G., Shchepkin D.N. // *Opt. Spectrosc.* 2014. V. 117. N 4. P. 525. doi 10.1134/s0030400x14100233
- [18] Gaussian 16, Revision A.03. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [19] Тохадзе И.К., Коломийцова Т.Д., Тохадзе К.Г., Щенкин Д.Н. // *Опт. и спектр.* 2007. Т. 102. № 3. С. 442; Tokhadze I.K., Kolomiitsova T.D., Tokhadze K.G., Shchepkin D.N. // *Opt. Spectrosc.* 2007. V. 102. N 3. P. 396. doi 10.1134/S0030400X07030137