

**моделирование электронного  
строения малых кластеров золота  
и их взаимодействия с атомами  
сверхтяжелых элементов:  
релятивистские эффекты и  
электронная корреляция**

**А.Зайцевский  
А.Русаков  
Е.Рыкова  
А.Титов**

*ИВЭПТ, РИЦ “Курчатовский институт”  
Центр фотохимии РАН  
Петербургский институт ядерной физики*

# **малые кластеры Au: расчет электронной структуры**

**зачем ?**

**каталитические, оптические и прочие свойства малых  
кластеров:  
размер имеет значение**

**процессы на поверхности твердого тела:  
кластерное моделирование – альтернатива  
“периодическим” моделям**

# $Au_n$ : в чем проблема?

**большие амплитуды релятивистских взаимодействий**

**скалярных** (не зависящих от спина) – масса-скорость, Дарвин...

- без особого труда вводятся посредством *релятивистских основных псевдопотенциалов*
- не мешают оперировать *спином и пространственной симметрией* – важно для стандартных технологий моделирования электронной структуры

**зависящих от спина** – спинорбитальное (SO) взаимодействие

- можно надежно описать *спин-зависимыми релятивистскими псевдопотенциалами*, но
- спин теряет смысл -> расчетные технологии усложняются (*и удорожаются многократно*)

Атом Au: SO расщепление  $5d^9 6s^2$  **1.5 эВ**  
энергия низшего возбуждения **1.1 эВ**

# $Au_n$ : в чем проблема?

**электронная корреляция**

описание без учета эффектов корреляции электронов бессмысленно: теряется большая часть энергии связи

имеют значение корреляции не только *валентных (5d 6s)*, но и *внешних остовных (5s 5p)* электронов

**возможные технологии расчетного моделирования:**  
**релятивистская теория функционала плотности (RDFT) для основного состояния**

**временной вариант (TD RDFT) для оптических свойств, возбужденных состояний etc**

**-- зависимость результатов от приближения для обменно-корреляционного функционала <-> необходимость его тщательного подбора**

# Au<sub>3</sub>

- простейший кластер с изомерией
- крайне противоречивые данные расчетов методами, дающими разумные результаты для Au<sub>2</sub>

## *расчетная схема*

*релятивистский псевдопотенциал малого остова  
(явно рассматриваются оболочки 5s5p5d6s – 19 эл)*

*(Титов с соавт., ПИЯФ)*

## *“двухкомпонентная” версия RDFT*

*(Pacific Northwest National Laboratory, NWChem 5.0)*

*релятивистская многочастичная теория возмущений  
со множественными разбиениями гамильтониана  
(Zaitsevskii & Teichleil, IRSAMC Toubuse)*

# Au<sub>3</sub>: спи́норбитальные взаимодействия

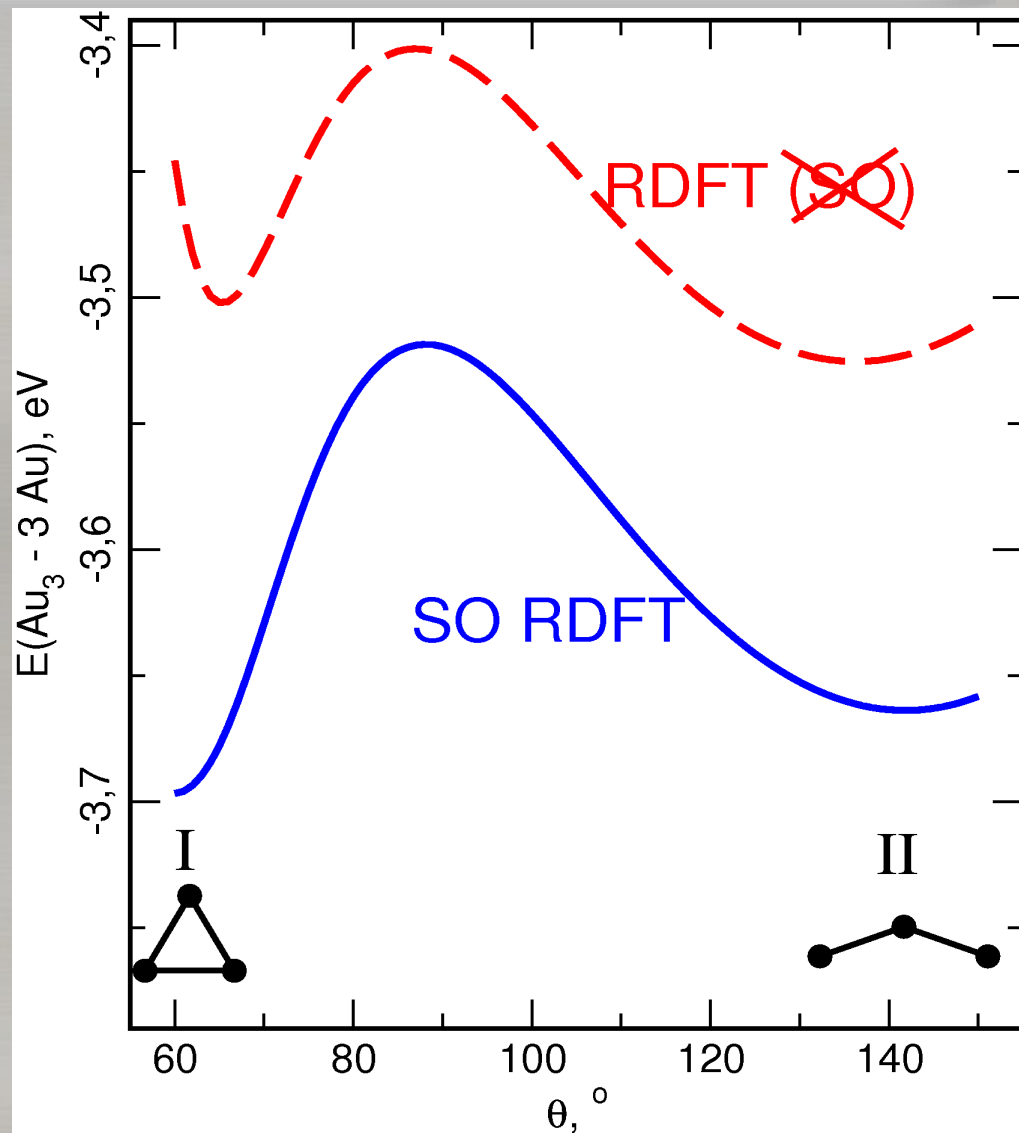
расчетная зависимость энергии Au<sub>3</sub> от валентного угла

полный релятивистский расчет (со спи́норбитой):

- стабильна конфигурация правильного треугольника
- энергия связи тримера ~ эксп. (**3.7 эВ**  $\Leftrightarrow$  **3.8 +/- 0.1 эВ**)

скалярный релятивистский расчет (без спи́норбиты):

- искажение по Яну-Теллеру
- тупоугольный изомер стабильнее
- недооценка энергии связи



# Au<sub>3</sub>: эффекты электронной корреляции

расчетная зависимость энергии Au<sub>3</sub> от валентного угла

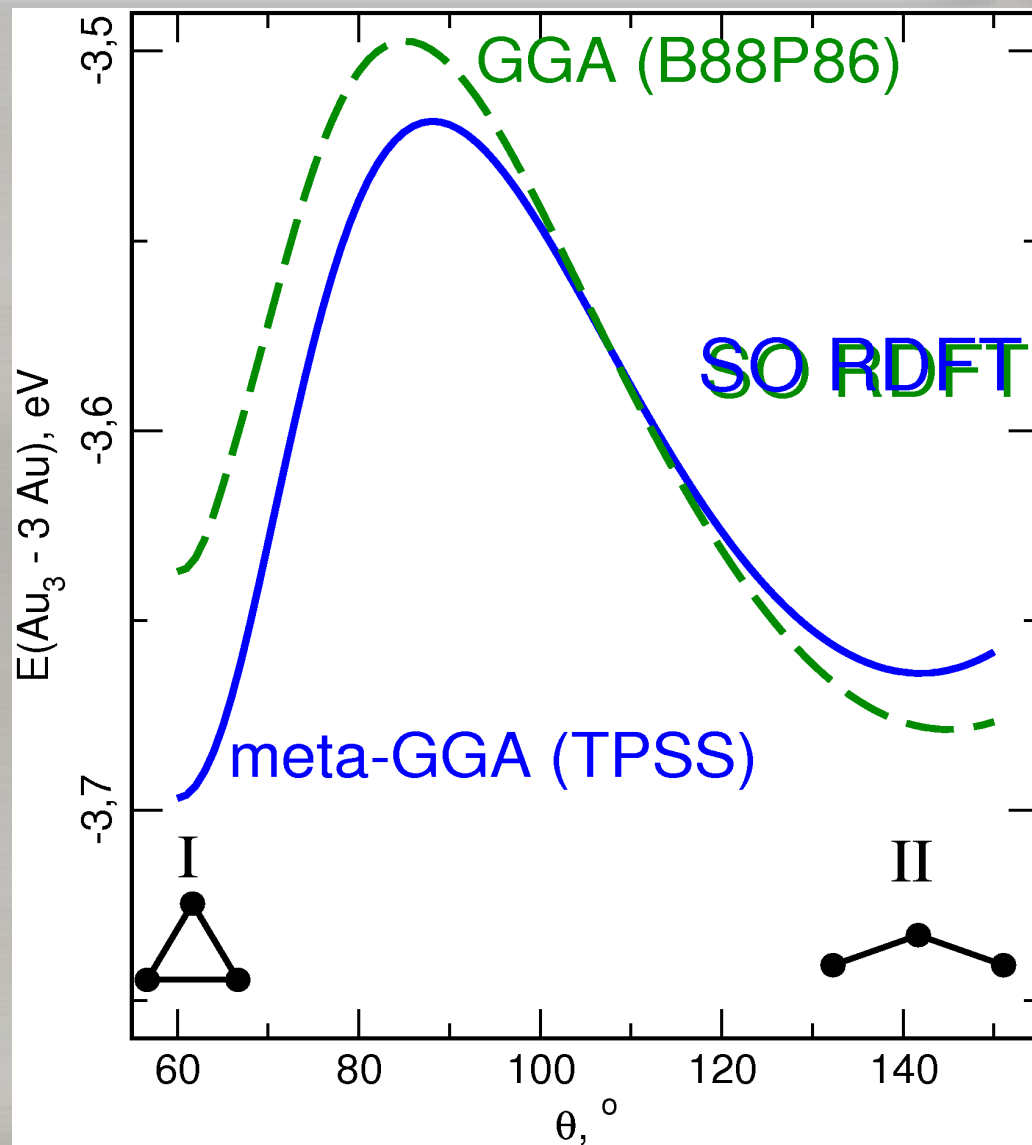
мета-градиентный обменно-корреляционный функционал TPSS (включает зависимость от плотности кинетической энергии):

- стабильна конфигурация правильного треугольника
- энергия связи тримера ~ эксп. (3.7 эВ  $\Leftrightarrow$  3.8 +/- 0.1 эВ)

стандартный градиентный обменно-корреляционный функционал B88P86:

- тупоугольный изомер стабильнее

**! результаты для Au<sub>2</sub> практически одинаковы !**

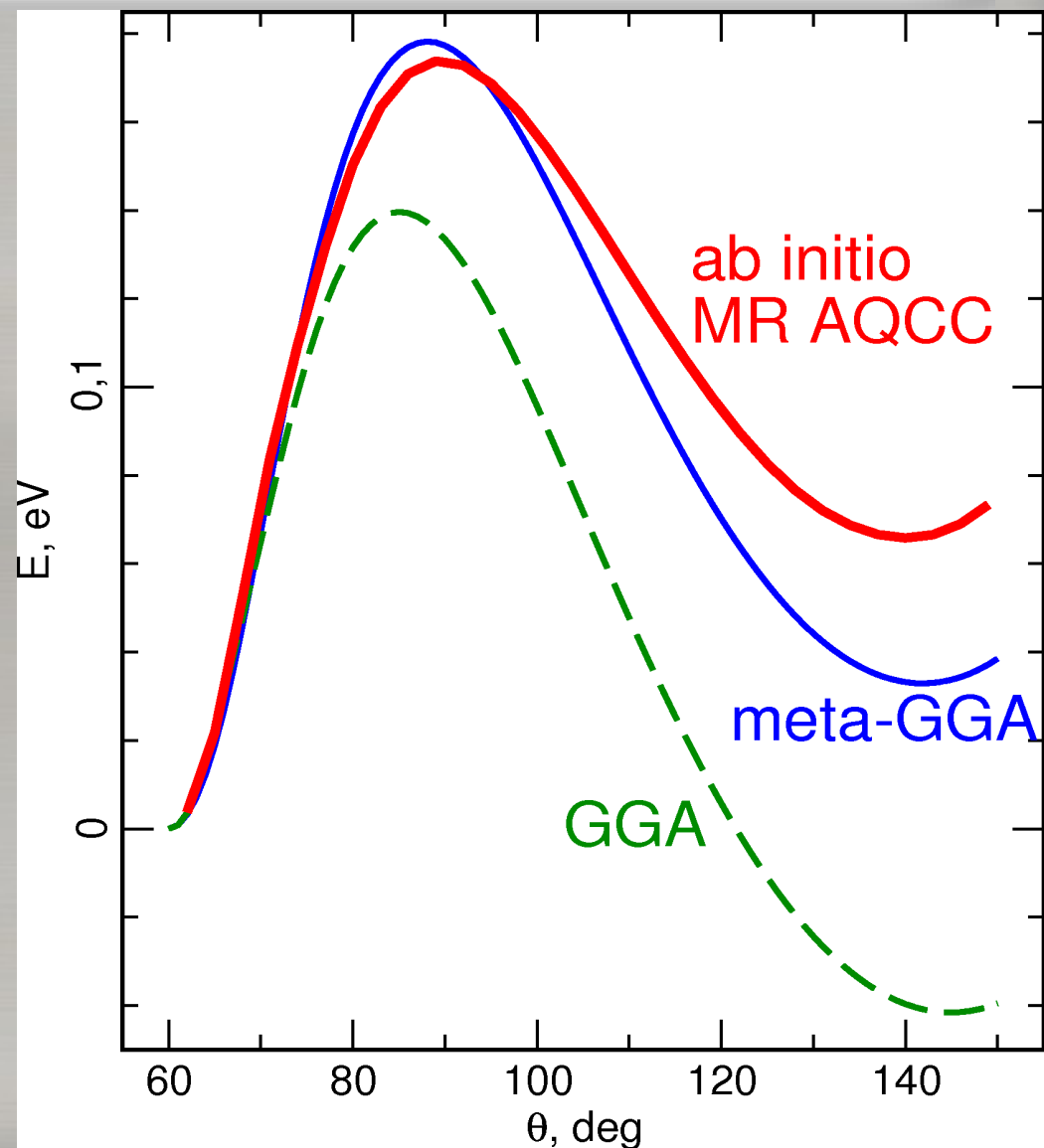


# Au<sub>3</sub>: эффекты электронной корреляции

расчетная зависимость энергии Au<sub>3</sub> от валентного угла

скалярный релятивистский  
расчет *ab initio* “на пределе  
возможностей” +  
спинорбитальные поправки:

согласие с meta-GGA



# $Au_3$ : возбужденные электронные состояния

метод расчета:

релятивистская многочастичная теория возмущений с  
множественными разбиениями гамильтониана

расчетный спектр

- **ЭКСП. ПОЛОСЫ**

точность  $\sim 0.1$  эВ

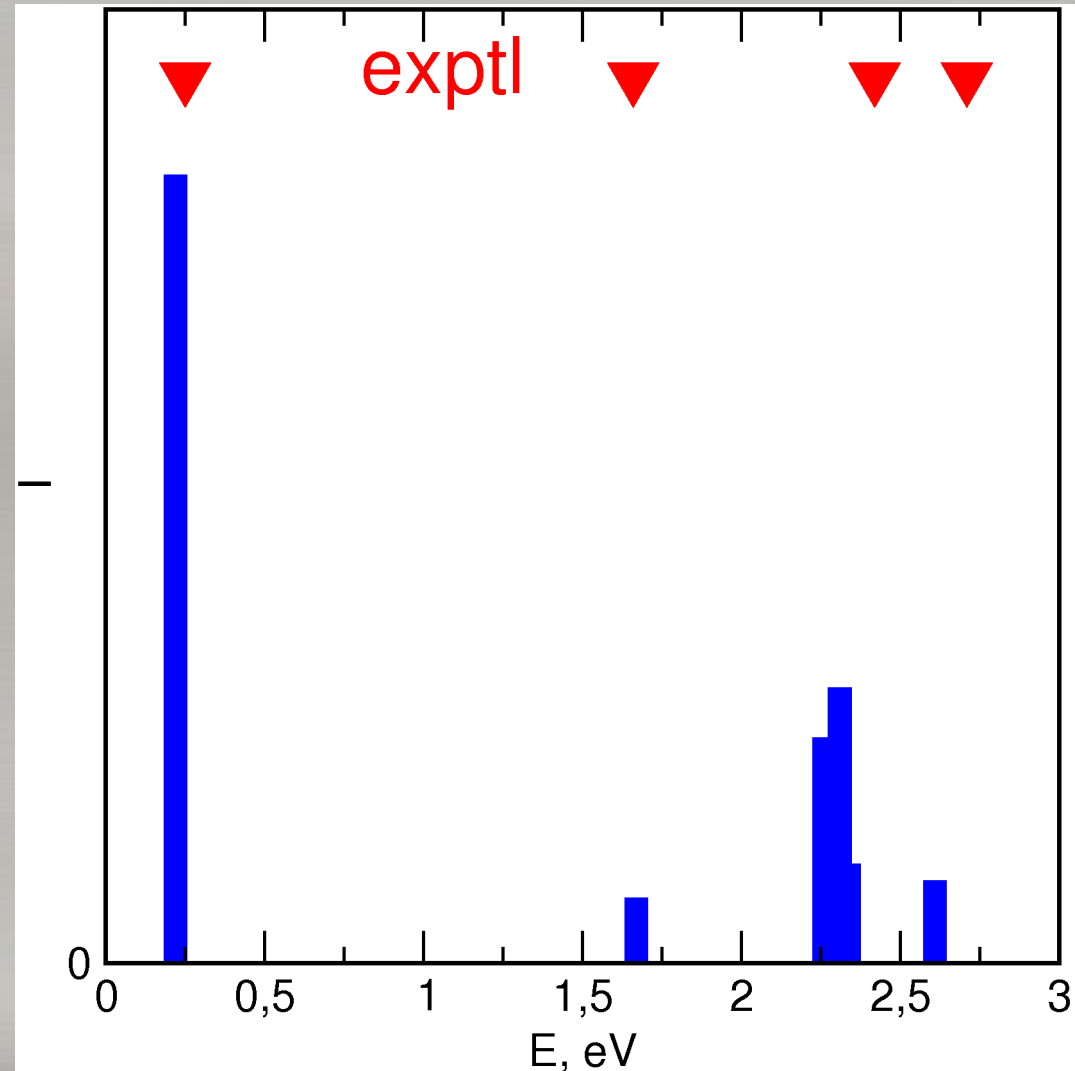
момент перехода 1.66 эВ:

**расчет**

**0.053**

**ЭКСП**

**0.060**



# кластерное моделирование взаимодействия Hg и E112 с золотом

термохроматография E112 (ека-Hg) на поверхности Au:  
пока **единственный** способ химической идентификации E112  
(и E116 -> E114 -> E112)

результаты экспериментов до 2006 крайне противоречивы:  
энергия адсорбции **мала?** сравнима с таковой для Hg?

RDFT расчет энергий взаимодействия

$\text{Hg-Au}_n$  vs  $\text{E112-Au}_n$

$n = 1-4$  полная оптимизация структур

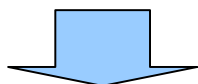
$n = 9,10$  моделирование фрагментов кристалла

# Hg-Au<sub>n</sub> vs E112-Au<sub>n</sub>

расчет RDFT/GGA

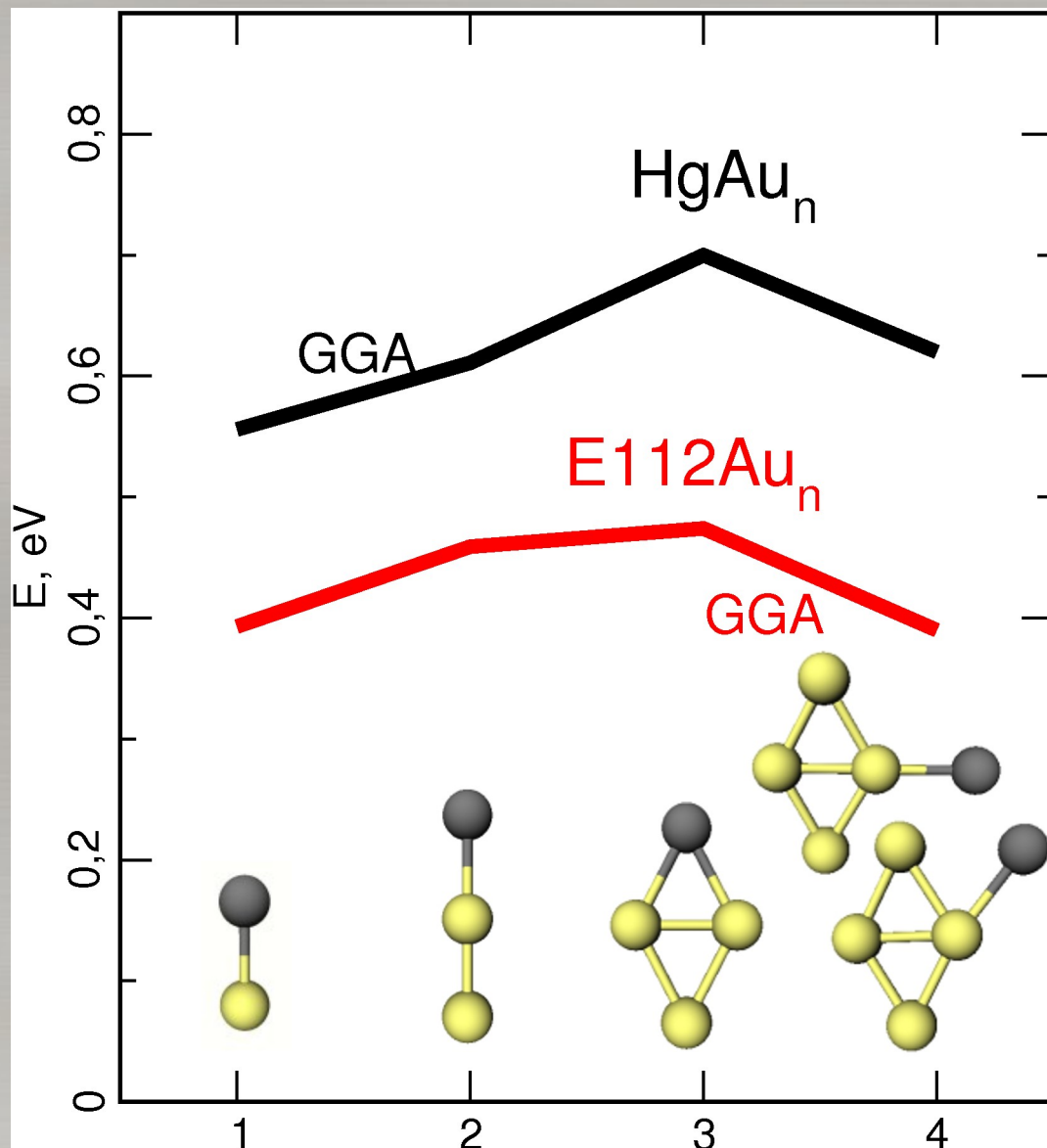
(E.Rykova et al.,  
*J.Chem.Phys.* **125**,  
241102 (2006)):

$$2/3 < E_{112} / E_{\text{Hg}} < 3/4$$



энергия адсорбции  
E112 на поверхности  
Au ~ 0.7 эВ

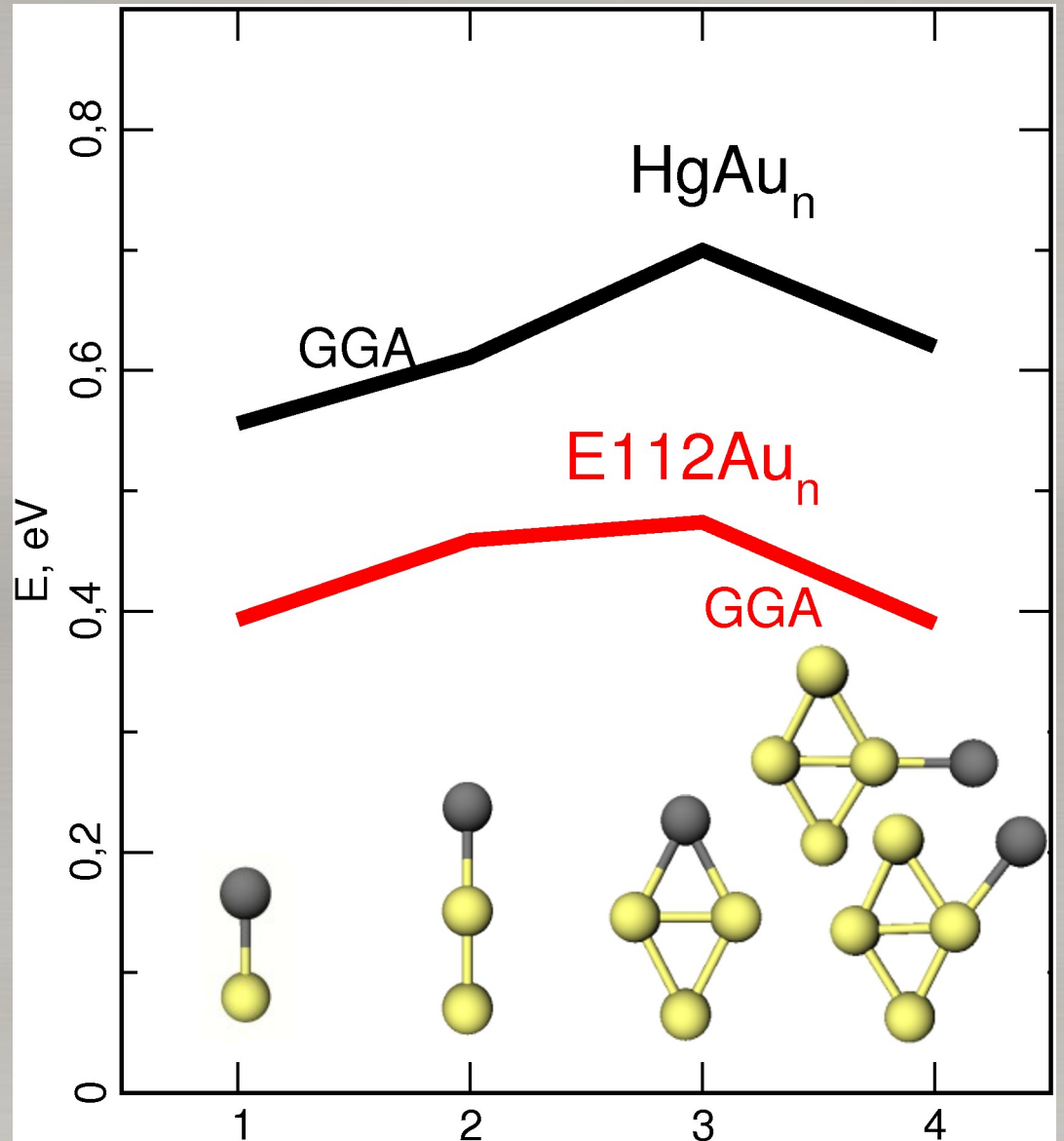
экспериментальное  
подтверждение:  
ЛЯР ОИЯИ, Дубна  
(Eichler et al., *Nature* **447**,  
72 (2007))



# Hg-Au<sub>n</sub> vs E112-Au<sub>n</sub>

спинорбитальные  
вклады -

~ **50 %** энергии  
взаимодействия  
E112 – Au<sub>n</sub>



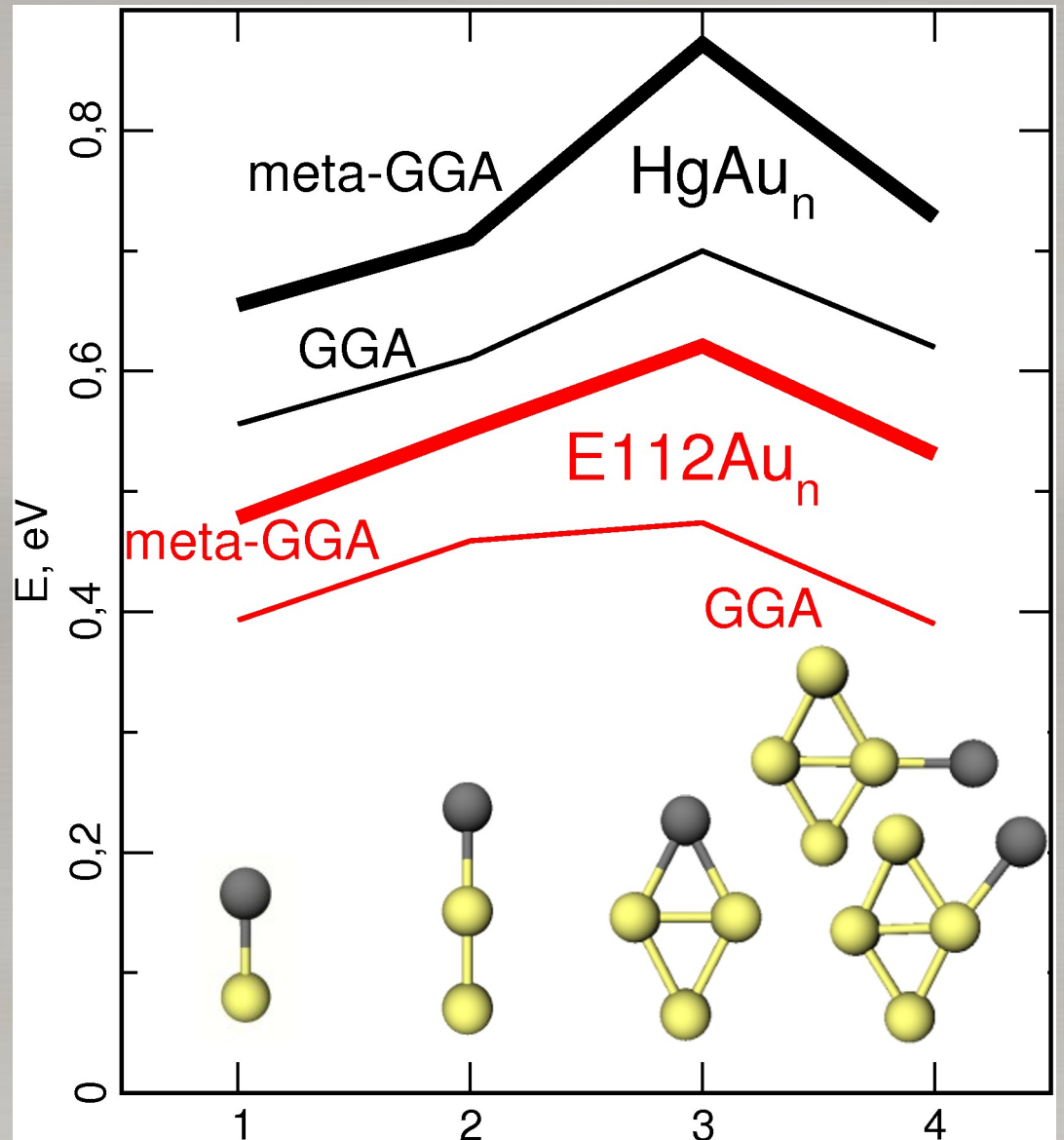
# Hg-Au<sub>n</sub> vs E112-Au<sub>n</sub>

**GGA -> meta-GGA:**

некоторое изменение  
расчетных энергий  
взаимодействия  
Hg(E112) – Au<sub>n</sub>, но

**соотношение  
сохраняется:**

$$2/3 < E_{112} / E_{\text{Hg}} < 3/4$$



# сухой остаток

псевдопотенциалы “малого” остова + 2-комп. RDFT  
(с обязательным учетом спин-зависимых взаимодействий)  
- о.к. для  $Au_n$ ,  $Au_n + СТЭ$

калибровка обменно-корреляционных функционалов по простейшим (двухатомным) системам важна, но недостаточна

необходим выход за пределы градиентного приближения для функционала

многочастичная ТВ с множественными разбиениями:

- > возбуждения в малых кластерах
- > калибровка временной RDFT

**подробности на сайте**

**<http://www.kintech.ru/rel/>**

**работа поддержана РФФИ**

**проекты 06 03 32346 и 07 03 01139**