

**А.А. Русаков
Е.А. Рыкова
А.В. Зайцевский**

*кафедра физической химии, химический факультет МГУ им. Ломоносова
Центр фотохимии РАН
ИВЭПТ, Курчатовский институт*

Зависящие от спина релятивистские эффекты и строение трехатомного кластера Au

*работа выполнена при поддержке РФФИ
проект 06-03-32346*

Мотивация

- **Кластеры Au:**
 - каталитическая активность отрицательно заряженных наночастиц золота
 - моделирование адсорбции атомов сверхтяжелых элементов на поверхности Au (важнейший метод идентификации)
- **Кластер Au₂:** результаты расчетов в рамках разумных приближений квантовой химии согласуются между собой и с данными эксперимента
- **Кластер Au₃:** переход к двумерной структуре =>
 - нетривиальность идентификации состояний
 - качественно разные результаты для различных методов учета электронной корреляции и релятивистских эффектов
 - открыт вопрос о равновесной ядерной геометрии в основном состоянии

Цели

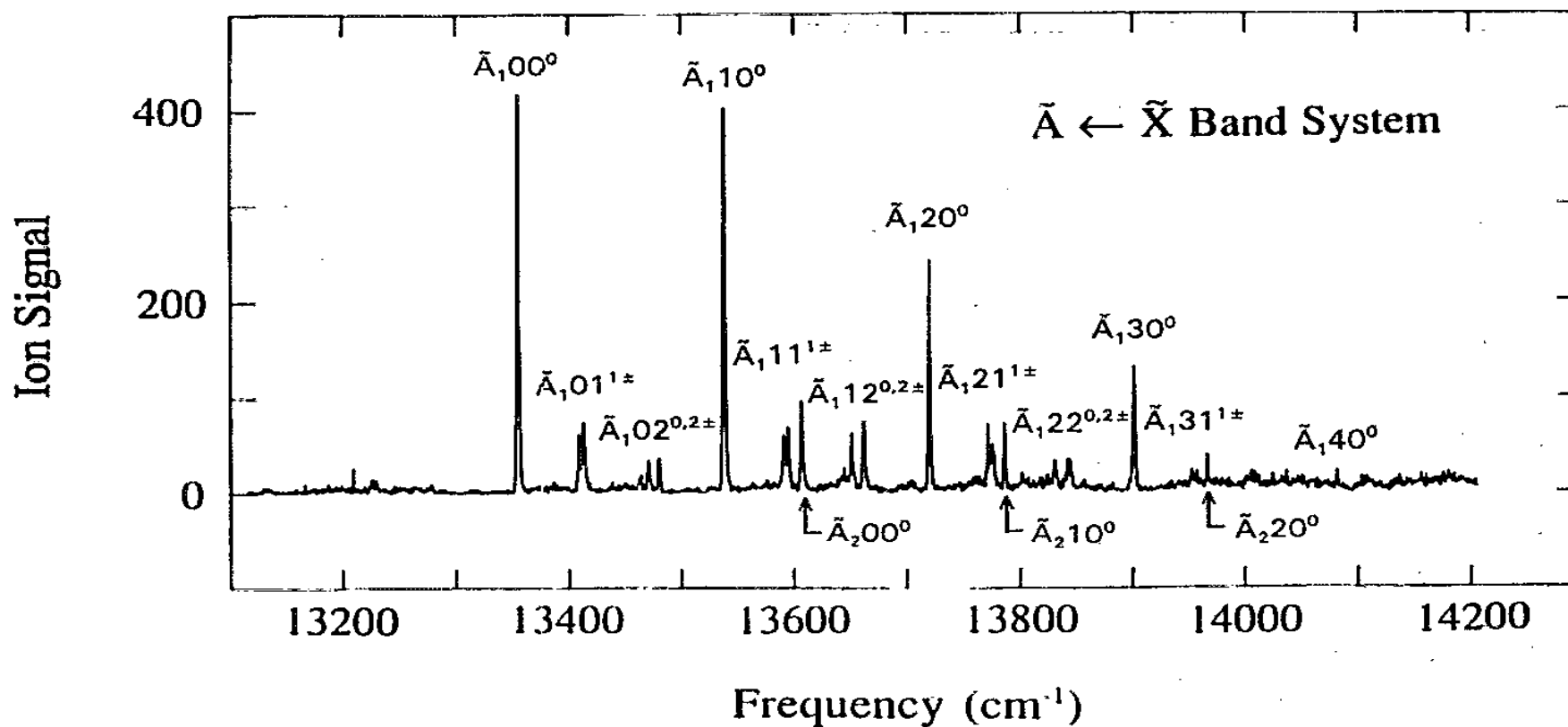
- идентификация основного электронного состояния
- определение равновесных ядерных конфигураций изомеров
- выделение вклада спин-орбитального взаимодействия в энергию основного электронного состояния
- уточнение сечений ППЭ, полученного в рамках скалярного приближения высокого уровня, при помощи спин-орбитальной поправки, взятой из ТФП-расчетов
- отработка методики, пригодной для расчета больших объектов, содержащих атомы Au и сверхтяжелых элементов:
 - для Au₃ необходимо учитывать корреляцию 57(!) электронов
 - «надежные» методы (СК, СП) оказываются неприменимыми

Au_3 : доступные данные

- эксперимент:

- масс-спектрометрия – энергия атомизации (3.80 ± 0.13 эВ)
- вибронный спектр – полосы 13.4, 21.2 и 34.2 тыс. cm^{-1} ; первая из них с хорошо разрешенной колебательной структурой

$^{197}\text{Au}_3$ Vibronic Spectrum



Au₃: доступные данные

- **квантовохимические расчеты**

- явное рассмотрение всех электронов (ТФП)
- расчеты с релятивистскими эффективными потенциалами остова:
 - в скалярном приближении – МКССП (+КВ), СК, ТФП
 - с включением эффективного оператора спин-орбитального взаимодействия – КВ1+2, ТФП
- результаты:
 - неясен тип симметрии основного электронного состояния
 - неизвестна равновесная ядерная конфигурация
 - отсутствует отнесение экспериментально наблюдаемого перехода в вибронном спектре

Выделение спин-орбитальной поправки

Модель: согласованный по форме (“shape-consistent”) релятивистский эффективный потенциал остова:

- учет зависящих от спина взаимодействий с остовными электронами, включая брейтовское, и конечного размера ядра
- явно описание не только 5d- и 6s-, но и 5s- 5p-оболочек, традиционно рассматриваемых в качестве остовных
- оптимизирован для описания валентной оболочки

- **Решение многоэлектронной задачи:**

- (квази)релятивистский вариант теории функционала плотности, коллинеарная версия – решение уравнений типа ССП с одноэлектронным оператором

$$F = T_{nonrel} + V_{sc} + V_{so} + V_{Coul} + V_{xc}$$

- сопоставление результатов расчета с включением эффективного оператора спин-орбитального взаимодействия и без него
- скалярная задача – методы высокого уровня (приближенные варианты методов связанных кластеров, теория возмущений с множественными разбиениями гамильтониана)

Замечание о базисах

- **связанные кластеры, ТВ – базисы атомных натуральных орбиталей (АНО) [5s5p4d3f2g]:**
 - Исходно – базис примитивных гауссовых функций 9s9p9d4f3g
 - АНО – собственные функции матрицы плотности, усредненной по состояниям
 - Au⁺,
 - Au (основному и возбужденным),
 - Au⁻
- **ТФП – базис индивидуальных гауссиан 8s6p5d2f**

Обоснования

- **Почему ТФП ?**

- “Равноправная” трактовка спин-орбитального взаимодействия и электронной корреляции; их интерференция

- **Почему коллинеарная версия ?**

- разумное допущение при условии, что вклад спин-орбитального взаимодействия не является доминирующим
- тест применимости: изменение направления оси квантования практически не влияет на результат

- **Выбор функционалов:**

- оптимизация геометрии – обобщенное градиентное приближение, Becke (1988) и Perdew (1986)
- *неэмпирические* функционалы TPSS и PBE0 (3я и 4я ступени “лестницы Иакова” соответственно)

«Лестница Иакова»

«небеса» (химическая точность)

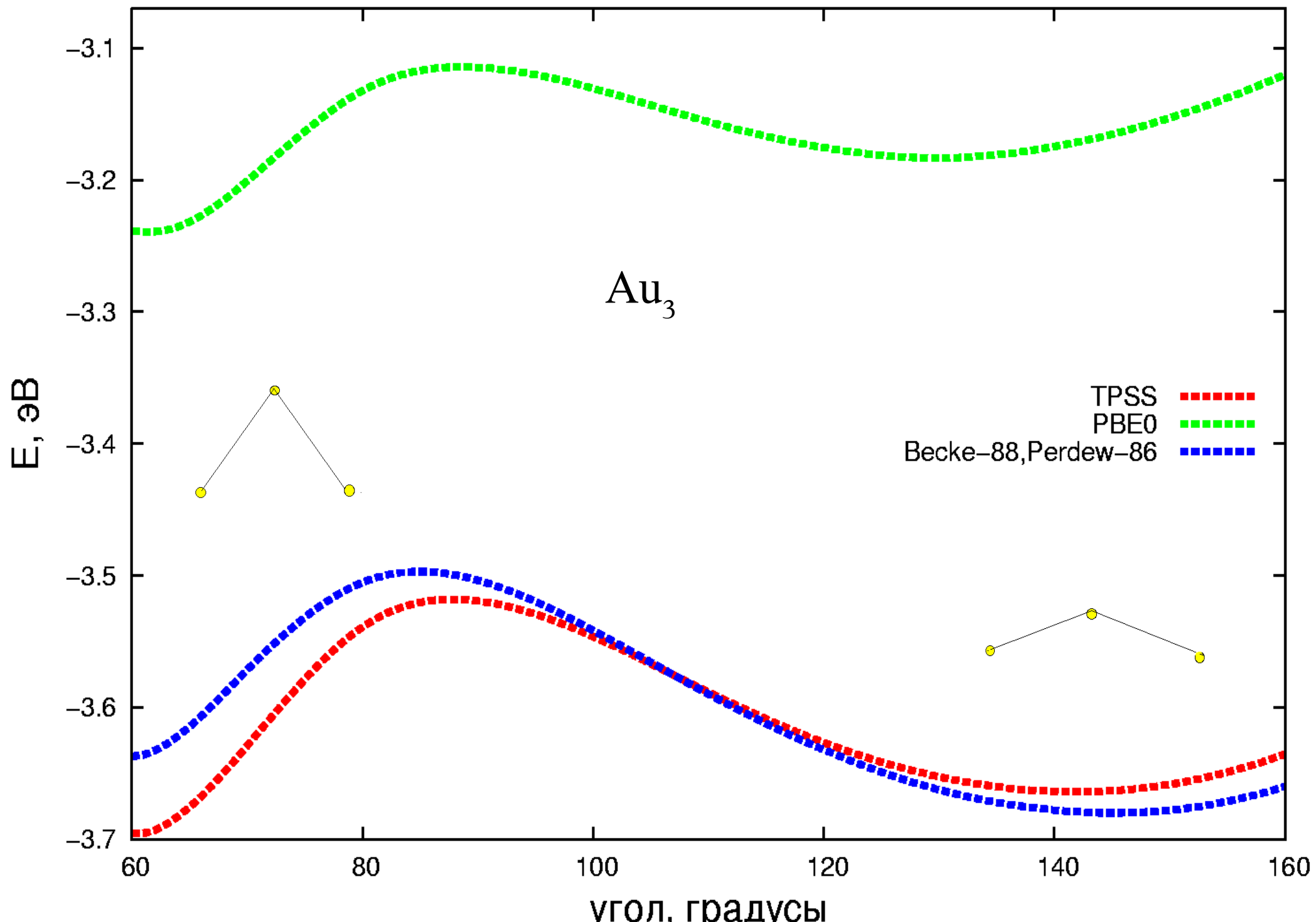
Ступень 5	зависимость от вакантных орбиталей	нелокальные
Ступень 4	зависимость от занятых орбиталей	гибридные (PBE0)
Ступень 3	плотность кинетической энергии	meta-GGAs (TPSS)
Ступень 2	градиент плотности	GGAs (Becke - Perdew)
Ступень 1	локальная плотность	LDA

«земля» (приближение Хартри – Фока)

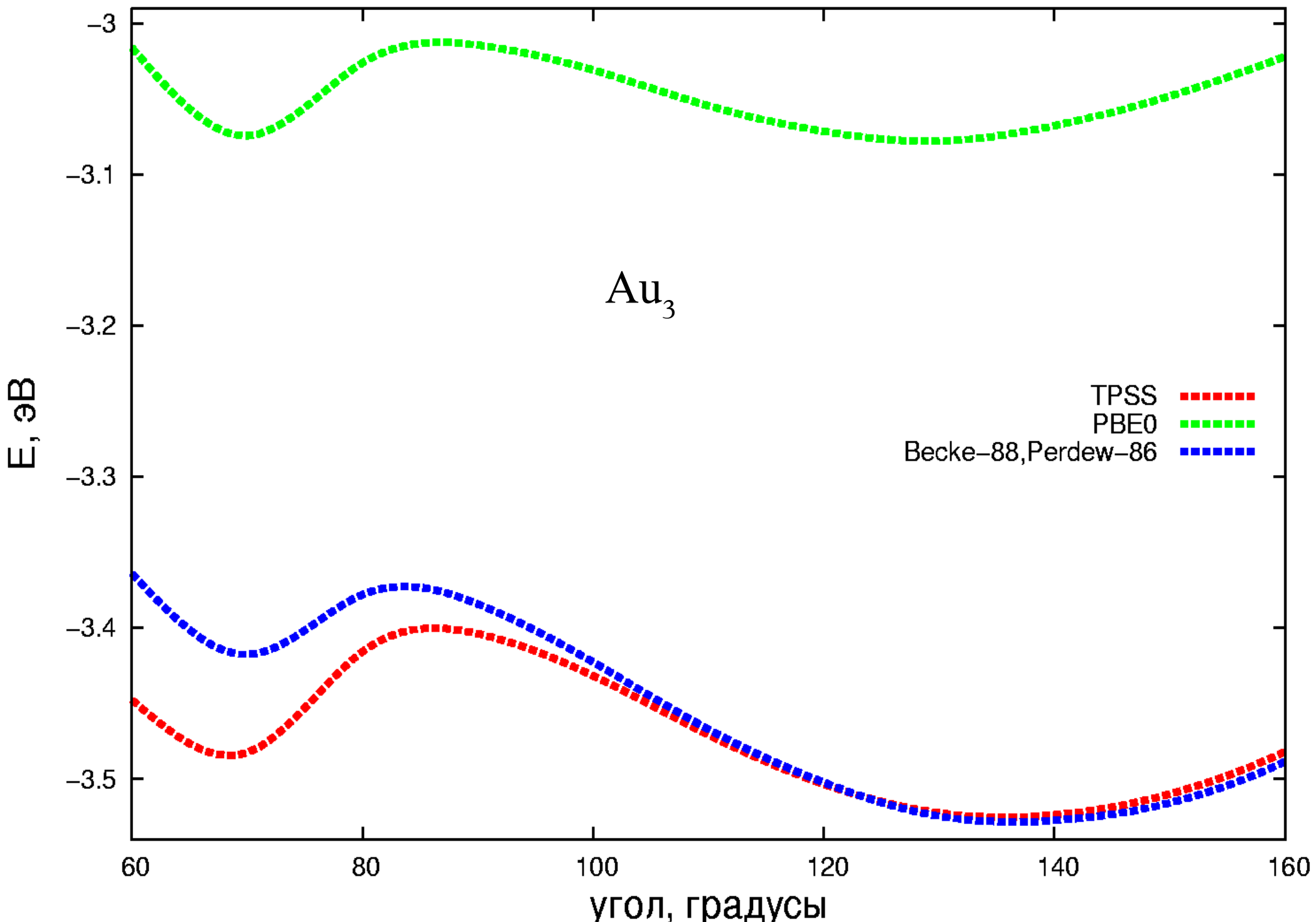
Au₂

функционал	r_e , Å	D_e , эВ
B88P86	2.518	2.302
PBE0	2.513	2.082
TPSS	2.540	2.291
эксперимент	2.4715	2.292

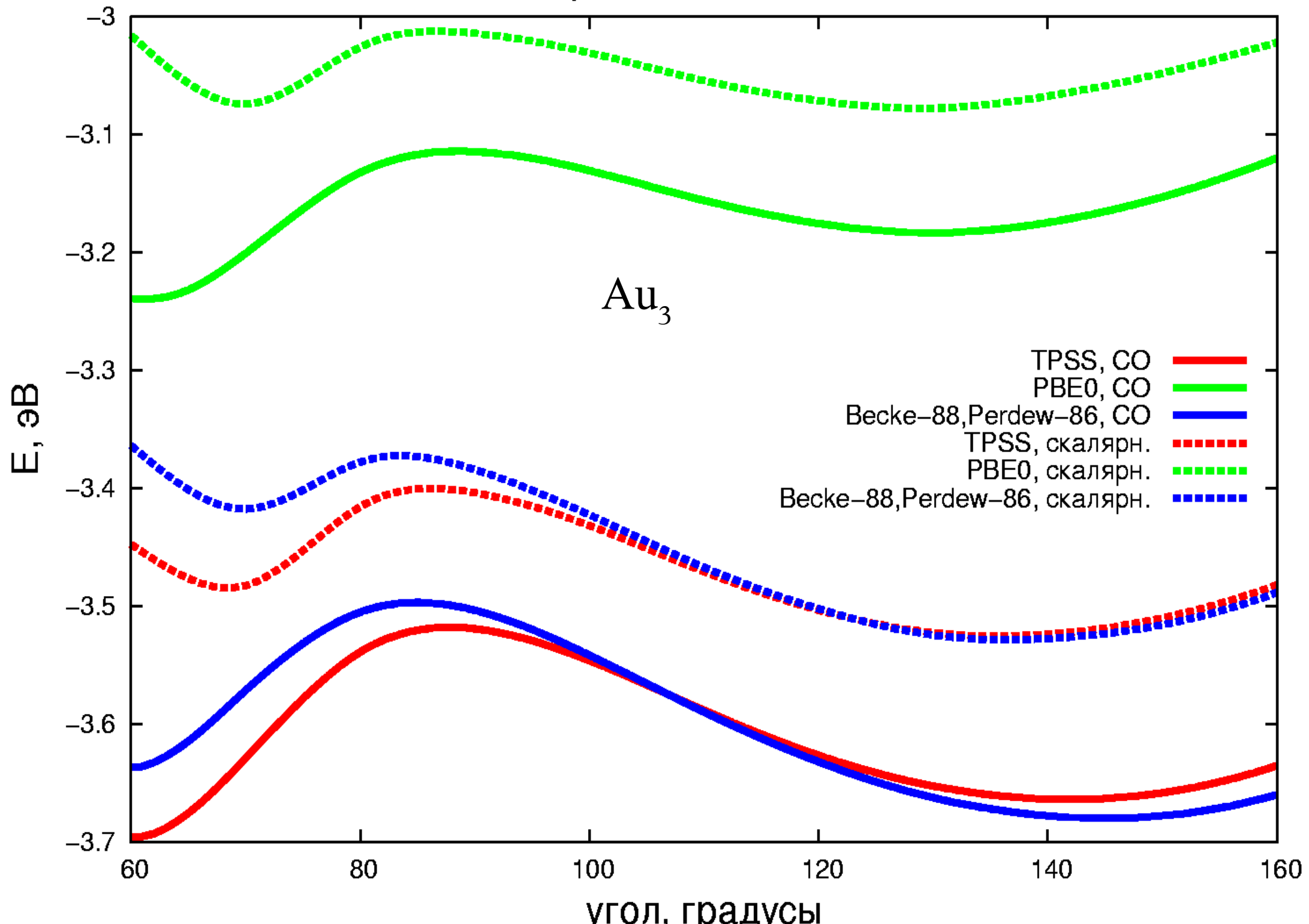
Энергия атомизации с учетом спин-орбитального взаимодействия



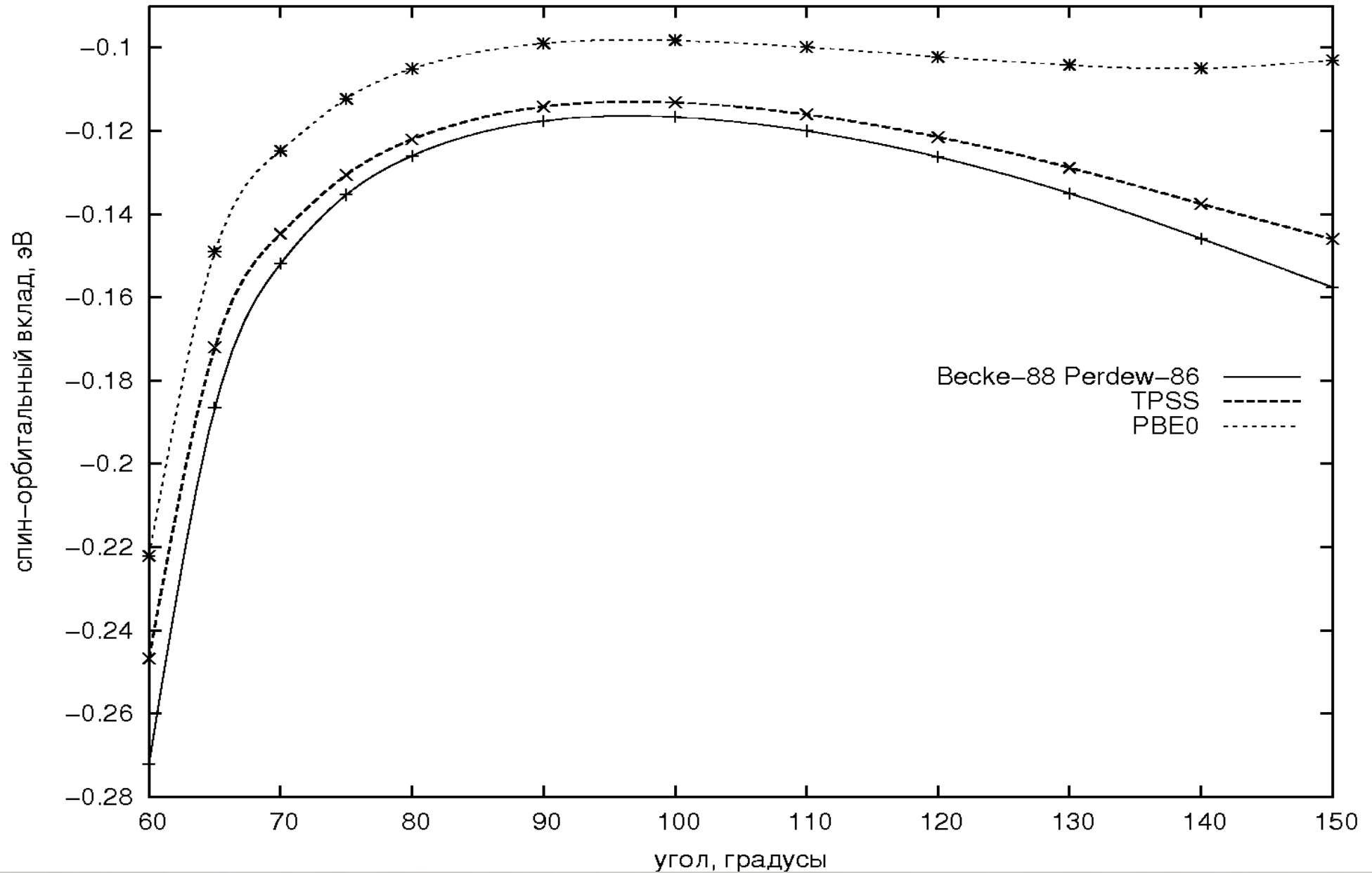
Энергия атомизации в скалярном релятивистском приближении



Энергия атомизации



вклад спиной орбитальных эффектов в энергию взаимодействия трех атомов Au



Оценка энергии атомизации Au_3 , эВ

расчет	скалярный	с учетом SO
ТФП (B88P86)	3.36	3.64
ТФП (PBE0)	3.02	3.24
ТФП (TPSS)	3.45	3.70
МКССП	0.88	1.13*
ТВМР	3.75	4.00*

эксперимент 3.80

*спин-орбитальная поправка из ТФП (TPSS)

Предварительные выводы

- заслуживающие доверия варианты ТФП предсказывают стабильность высокосимметричной конфигурации ядер в основном электронном состоянии
- расчеты с неэмпирическим функционалом TPSS (3я ступень “лестницы Иакова”) правильно предсказывает энергию атомизации
- выявлена существенная зависимость спин-орбитального вклада от уровня учета электронной корреляции

Что дальше?

- выделение спин-орбитальной поправки посредством релятивистской теории возмущений с множественными разбиениями гамильтониана
- построение сечения ППЭ с привлечением методов учета электронной корреляции высокого уровня
- исследование низколежащих возбужденных состояний для идентификации наблюдаемого в спектре перехода