

01

Химический сдвиг K_{A1} - и K_{A2} -линий рентгеновского эмиссионного спектра фторидов Yb(II)/Yb(III): квантово-химическое исследование*© В.М. Шахова^{1,2}, С.Г. Семенов¹, Ю.В. Ломачук¹, Ю.А. Демидов¹, Л.В. Скрипников^{1,2},
Н.С. Мосягин¹, А.В. Зайцевский^{1,3}, А.В. Титов¹¹ НИЦ Курчатовский институт — ПИЯФ,
188300 Гатчина, Россия² Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,
198504 Санкт-Петербург, Россия³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991 Москва, Россия

e-mail: verahcnkrf@gmail.com

Поступила в Редакцию 28.11.2017 г.

Посредством моделирования электронной структуры из первых принципов рассчитаны химические сдвиги K_{A1} - и K_{A2} -линий (переходы $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ и $2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ соответственно) рентгеновского эмиссионного спектра атома Yb во фторидах. На примерах молекул YbF₂, YbF₃, Yb₂F₄ и катиона YbF₂⁺ проанализирован валентный переход Yb(II) → Yb(III). Построены релятивистский псевдопотенциал и соответствующие ему базисные наборы для иттербия. Они были использованы в расчетах при помощи двухкомпонентного неколлинеарного варианта теории функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом PBE0. Результаты для трехкоординированного Yb(II) в димере F₂YbF₂ показали очень слабую зависимость химического сдвига от координационного числа атома Yb, а также от ассоциации молекул дифторида иттербия. Химические сдвиги рентгеновского эмиссионного спектра для соединения иттербия в основном связаны с изменением заселенности $4f$ -оболочки.

DOI: 10.21883/0000000000

Введение

Иттербий — один из немногих лантанидов, который обладает переменной валентностью II/III. Атом иттербия в основном состоянии характеризуется электронной конфигурацией [Xe]4f¹⁴6s²5d⁰. Следовательно, когда Yb находится в двухвалентном состоянии, то в образовании химической связи участвуют два электрона $6s$ -оболочки. В трехвалентном состоянии в химическую связь вовлекается еще один электрон, акцептированный из $4f$ -оболочки. Связанное с этим значительное изменение электронной плотности на относительно небольших расстояниях от ядра приводит к заметному химическому сдвигу (ХС) характеристичных линий рентгеновского эмиссионного спектра (РЭС). Определение смещения этих линий является эффективным методом изучения изменения заселенности d - и f -оболочек атома в химическом соединении [1].

В настоящей работе представлены релятивистские квантово-химические вычисления ХС РЭС для различных молекул фторидов иттербия. В настоящей работе рассмотрены следующие цели. Первая — исследование эффективности недавно разработанной двухшаговой схемы расчета ХС, включающей расчет с использованием релятивистских псевдопотенциалов „малых“ атомных остовов и последующее восстановление структуры вол-

новой функции в окрестностях атомных ядер, применительно к соединениям f -элементов. Вторая — анализ взаимосвязи между ХС, заселенностью f -оболочки и координационным числом атома f -элемента.

Методы расчета**Метод релятивистского псевдопотенциала остова**

Метод релятивистского псевдопотенциала остова (RPP) находит широкое применение при моделировании электронной структуры молекул, содержащих тяжелые атомы [2,3]. В настоящей работе применена валентная версия метода обобщенного релятивистского эффективного потенциала остова (vRPP) [4–6], в которой используется полулокальная форма оператора [7].

Метод vRPP позволяет значительно сократить вычислительные затраты при расчете молекулярных интегралов, решении уравнений самосогласованного поля (SCF) из-за следующих основных особенностей. Во-первых, он позволяет исключить из расчетов большое количество химически неактивных остовных электронов и явно рассматривать только валентные (и для более высокой точности субвалентные) электроны. Во-вторых, за счет „сглаживания“ радиальных осцилляций валентных орбиталей в остовной области можно значительно сократить размер базисного набора гауссовых функций. В-третьих, расчет с vRPP является двухкомпонентным в отличие

* „Совещание прецизионной атомно-молекулярной спектроскопии“, 13–14 ноября 2017 г., ПИЯФ НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

от полноэлектронных подходов в рамках гамильтониана Дирака–Кулона (–Брейта), при этом релятивистские эффекты (в том числе и брейтовское взаимодействие) моделируются очень экономично и обычно с достаточно высокой точностью при помощи оператора RPP.

В лантанидах $4f$ -оболочка обладает энергетическими характеристиками, типичными для валентных электронов, но ее пространственная локализация близка к таковой для субвалентных оболочек. Это приводит либо к низкой точности при небольшом числе явно рассматриваемых электронов в расчете (версии RPP с „большим остовом“), либо к необходимости явного включения в расчет относительно большого числа электронов (RPP с „малым остовом“) для хорошей точности.

Для надежного воспроизведения ХС РЭС, т.е. свойства, определяемого поведением волновой функции, главным образом, в остове атома иттербия [8], мы описываем атом Yb следующим образом. Внутренние электронные оболочки остова ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$, 28 электронов) моделируются с помощью vRPP, т.е. используется псевдопотенциал „малого остова“. Оставшиеся 42 электрона (валентные и субвалентные), которые соответствуют конфигурации $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 6s^2 5d^0$, явно включены в расчет.

Химический сдвиг линий рентгеновских эмиссионных спектров

Расчет ХС линий РЭС при изучении соединений, содержащих тяжелые атомы (в том числе переходные металлы, актиниды и лантаниды), является сложной задачей для современных методов теории электронной структуры и вычислительных возможностей. Прецизионное моделирование таких систем должно учитывать как релятивистские, так и корреляционные эффекты. В работах [8,9] описан метод оценки ХС линий рентгеновского излучения. Этот метод основан на восстановлении правильной (узловой четырехкомпонентной) волновой функции в остовных областях тяжелых атомов после моделирования электронной структуры химических соединений с помощью метода релятивистского псевдопотенциала [10]. Химический сдвиг вычисляется как разность между средними значениями некоторого одноэлектронного оператора. Оператор, связанный с ХС РЭС, по существу действует в области атомного остова [8]. С другой стороны, основной вклад в ХС обусловлен изменением числа валентных электронов при переходе от одного соединения к другому, тогда как вклады от химически почти инертных остовных электронов компенсируют друг друга, потому что они практически одинаковы для сопоставляемых соединений, между которыми рассматривается ХС. В работе [10] показано, что процедура оценки таких характеристик может быть значительно упрощена путем разбиения расчета на два этапа.

На первом этапе корреляция валентных (и субвалентных) электронов описывается в молекулярном рас-

чете при помощи некоторого корреляционного метода (связанных кластеров, взаимодействия конфигураций, теории функционала плотности (DFT) и др.). Остовные электроны исключаются из этого расчета путем использования vRPP [4,6], который позволяет получить достаточно точную волновую функцию в валентной области наиболее экономичным способом. Полученные валентные волновые псевдофункции сглажены в остовных областях, и второй этап заключается в восстановлении их корректного вида (наличия малых компонент биспиноров и узловой структуры) вблизи атомных ядер [10]. Невариационное восстановление основано на учете приблизительной пропорциональности валентных и виртуальных спиноров во внутренней области тяжелых атомов [6].

Двухшаговый подход был недавно использован в работах [11–15] для расчета констант сверхтонкой структуры и коэффициентов усиления электронного дипольного момента электрона, возможное существование которого предсказывается в ряде современных фундаментальных физических теорий. Позднее он был распространен на кристаллы [16].

Вычислительные детали

Расчеты выполнены в рамках двухкомпонентной теории функционала плотности (DFT) с гибридным обменно-корреляционным функционалом PBE0, включающим 25% хартри-фоковского обменного оператора [17,18] с помощью компьютерных программ [19,20]. Использовались как крамерс-неограниченный вариант теории (*a priori* предпочтительный ввиду наличия открытых f -оболочек), так и простая крамерс-ограниченная схема [19]. Для оценки влияния электронной корреляции на получаемые результаты проведена дополнительная серия расчетов методом Хартри–Фока (HF).

Для восстановления 4-компонентной электронной структуры вблизи ядра Yb применена программа невариационного одноцентрового восстановления [12,16,21,22], снабженная интерфейсом для работы с вышеупомянутыми компьютерными программами.

В уравнения самосогласованного поля явно включены 42 из 70 электронов атома иттербия. Взаимодействие с остальными 28 электронами внутренних оболочек атомного остова описывалось с помощью согласованного по форме релятивистского псевдопотенциала „малого“ остова, как в серии расчетов соединений актинидов ([6] и ссылки там).

Были использованы „малый“ ($10s 10p 7d 7f 2g$)/[$9s 8p 5d 4f 2g$] и „большой“ [$22s 20p 12d 10f 6g$] базисные наборы для иттербия, совместимые с vRPP Yb. „Малый“ базисный набор построен с целью расчета систем, содержащих тяжелые атомы на уровне релятивистского DFT-расчета. Экспоненциальные параметры самых компактных функций s , p , d , f и g были скорректированы так, чтобы найти локальный минимум энергии свободного атома в методе Хартри–Фока в

рамках модели RPP, включающей эффективный спин-орбитальный оператор. „Большой“ базисный набор составлен из примитивных гауссовых функций.

Вместе с „большим“ базисом для атома Yb использован базис примитивных гауссиан ($11s6p3d2f$) для атома фтора, который соответствует расконтрактивированному базису aug-cc-pVTZ [23]. Контрактивированный базис aug-cc-pVTZ для фтора применен в сочетании с „малым“ базисом для Yb.

Измерение химического сдвига K_{α} -линии для кристаллов YbF_3 относительно металлического Yb в работе [24] дало значение 557 ± 27 meV. Авторы [24] утверждают, что значение химического сдвига в дифториде иттербия относительно металлического иттербия близко к нулю из-за изменения электронной заселенности только для $6s$ -орбитали, которая локализована в валентной области. Поэтому мы можем сравнивать рассчитанные значения ХС для молекулы YbF_3 и катиона YbF_2^+ относительно YbF_2 с экспериментальной величиной. В работе [24] отмечено, что для эксперимента ХС $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линий РЭС неразличимы, т.е. экспериментальное значение соответствует некоторому усредненному значению первой и второй линий.

Результаты и обсуждение

Равновесные структуры молекул YbF_2 , YbF_3 и катиона YbF_2^+ (рис. 1, 2), рассчитанные в крамерс-неограниченном варианте методов DFT PBE0 и HF, представлены в табл. 1. Расчеты этих молекул и катиона также были выполнены в крамерс-ограниченном варианте без оптимизации геометрии. При этом структурные данные для YbF_2 , YbF_3 взяты из расчета этих молекул методом PBE0/„малый“ базис), а для катиона YbF_2^+ — от молекулы YbF_2 . Для этих структур были вычислены ХС РЭС методом, который описан в работе [8], при

Таблица 1. Равновесные структурные параметры молекул YbF_3 , YbF_2 , катиона YbF_2^+ согласно результатам (*) крамерс-ограниченных и (†) крамерс-неограниченных расчетов

Длина связи (Å) или угол (deg)	HF/„большой“*	HF/„большой“†	HF/„малый“†	PBE0/„малый“†
YbF_2				
Yb–F	2.032	2.088	2.091	2.031
F Yb F	119.6	132.0	133.2	119.6
YbF_3				
Yb–F	1.974	1.991	1.992	1.974
F Yb F	120.0	119.9	119.9	119.9
YbF_2^+				
Yb–F	2.032	1.911	1.912	1.888
F Yb F	119.6	119.1	119.2	110.2

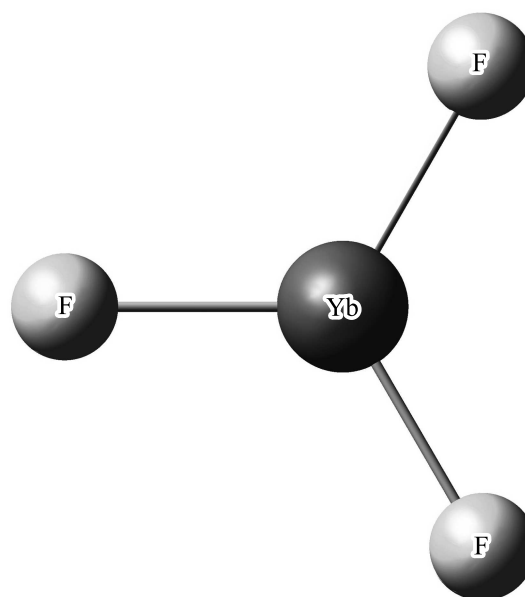


Рис. 1. Структура молекулы YbF_3 .

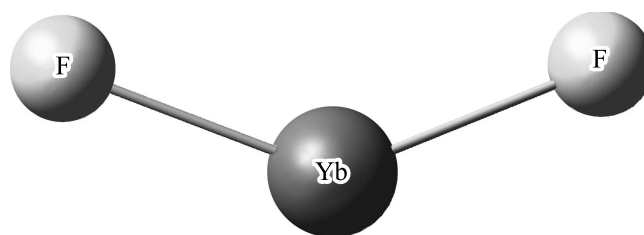


Рис. 2. Структура молекулы YbF_2 и катиона YbF_2^+ .

значении радиуса восстановления $R_C = 0.55$ а.е. Уменьшение базисного набора для иттербия незначительно повлияло на расчетные структурные параметры соединений.

Стоит обратить внимание на близость полученных равновесных длин связи в молекуле YbF_3 (рис. 1, табл. 1) к значениям, опубликованным ранее: 1.99 Å (многочастичная теория возмущений второго порядка Меллера–Плессе, MP2), [25], 1.979 Å (метод конфигурационного взаимодействия с учетом однократных, двукратных и четырехкратных возбуждений исходного детерминанта, CISD+Q) [26], 2.00 Å (многоконфигурационный метод самосогласованного поля, MCSCF) [27], 1.967 Å (DFT/PBE0) и 1.956 Å (многочастичная теория возмущений второго порядка Меллера–Плессе с возбуждением всех явно учтенных электронов, MP2full) [28]. Большие длины связи в молекуле YbF_2 обусловлены большей заселенностью $4f$ -оболочки атома иттербия. Они также близки к ранее опубликованным расчетным длинам 2.031 Å (DFT/PBE0) и 2.007 Å (MP2full) [28].

В молекуле YbF_2 иттербий имеет замкнутую $4f$ -оболочку как часть валентной конфигурации $[Xe]4f^{13.96}5d^{0.26}6s^{0.07}6p^{0.06}$. Конфигурация атома Yb

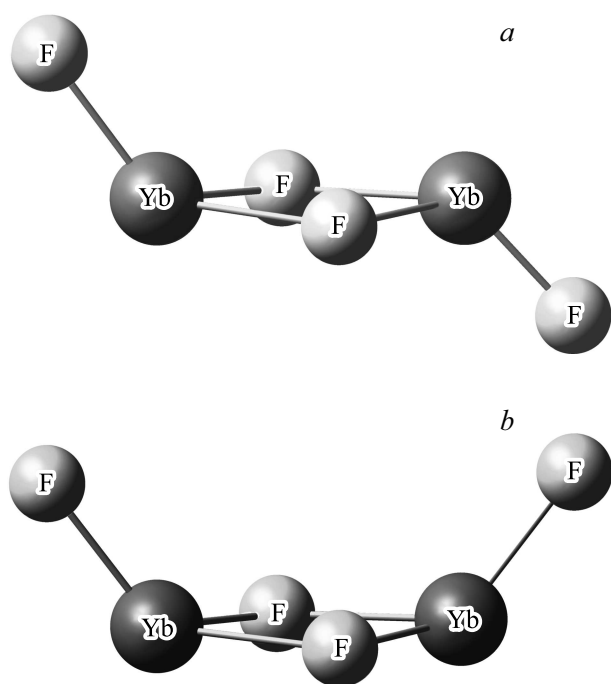


Рис. 3. Структура димера FYbF_2YbF : конфигурации C_{2h} (a) и C_{2v} (b).

в трифториде иттербия — $[\text{Xe}]4f^{13.02}5d^{0.56}6s^{0.05}6p^{0.13}$ содержит одноэлектронную вакансию (дырку) в $4f$ -оболочке [28].

Результаты расчетов ХС $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линий РЭС для молекулы YbF_3 и катиона YbF_2^+ относительно YbF_2 приведены в табл. 2. Обращает на себя внимание отличие ХС, рассчитанных в одном и том же приближении, для $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линий на 60–80 meV. Иными словами, используемый метод расчета ХС РЭС позволяет различать эти линии. Вместе с тем полученные оценки ХС для $K_{\alpha 1}$ -линии достаточно близки к экспериментальному значению. Поэтому можно утверждать, что используемый в настоящей работе двухшаговый метод расчета дает разумные результаты.

Значение ХС $K_{\alpha 1}$ -линии слабо зависит от выбора базисного набора Yb, поэтому для уменьшения трудоемкости расчетов нами выбран „малый“ базисный набор. Химический сдвиг $K_{\alpha 1}$ -линии (589 meV) для $\text{YbF}_3/\text{YbF}_2$, рассчитанный методом DFT PBE0, близок к верхнему пределу экспериментальных значений (584 meV). Оценки методом Хартри–Фока сильнее отклоняются от данных эксперимента, что свидетельствует о важности учета электронной корреляции для решения поставленной задачи.

В свою очередь, значение ХС 544 meV для дифторидов $\text{YbF}_2 + / \text{YbF}_2$, в которых атомы иттербия двухкоординатные, немного превышает нижний предел экспериментального значения (530 meV). Это можно считать подтверждением близости заселенностей $4f$ -оболочки в катионе YbF_2^+ и в молекуле YbF_3 .

Для оценки зависимости ХС от координационного числа атома Yb и влияния ассоциации молекул выполнены дополнительные расчеты ХС димера FYbF_2YbF [28], содержащего трехкоординатный Yb (II). Две равновесные конфигурации димера с симметрией C_{2h} и C_{2v} (рис. 3) различаются только расположением терминального атома фтора F^t и равновесными длинами связей (табл. 3). Рассчитанные ХС $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линий для

Таблица 2. Химические сдвиги $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линий рентгеновского эмиссионного спектра атома иттербия, согласно результатам (*) крамерс-ограниченных и (†) крамерс-неограниченных расчетов, meV

Метод/базис	$\text{YbF}_3/\text{YbF}_2$		$\text{YbF}_2^+/\text{YbF}_2$	
	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$
HF/„большой“*	702	623	652	579
HF/„большой“†	692	617	660	589
HF/„малый“†	710	634	679	606
PBE0/„малый“†	589	525	544	484
ХС РЭС	557 ± 27			

Таблица 3. Равновесные структурные параметры димера FYbF_2YbF , вычисленные с помощью крамерс-неограниченного двухкомпонентного релятивистского варианта методов HF и DFT

Длина связи (Å) или угол (deg)	$(C_{2h})\text{-FYbF}_2\text{YbF}$		$(C_{2v})\text{-FYbF}_2\text{YbF}$	
	HF/„малый“†	PBE0/„малый“†	HF/„малый“†	PBE0/„малый“†
$\text{Yb}-\text{F}^t$	2.091	2.035	2.096	2.034
$\text{Yb}-\text{F}^b$	2.269	2.212	2.279	2.220
$\text{Yb}-\text{Yb}$	3.581	3.432	3.592	3.443
F^tYbF^b	125.5	116.0	133.1	125.5
F^bYbF^b	75.8	78.2	75.8	78.1
YbYbF^b	137.3	124.4	147.5	128.2

Таблица 4. Значения химического сдвига $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линий рентгеновского эмиссионного спектра атома иттербия в димере FYbF_2YbF относительно молекулы YbF_2 , вычисленные с помощью крамерс-неограниченного двухкомпонентного релятивистского варианта методов HF и DFT, meV

Метод/базис	$(C_{2h})\text{-FYbF}_2\text{YbF}/\text{YbF}_2$		$(C_{2v})\text{-FYbF}_2\text{YbF}/\text{YbF}_2$	
	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$
HF/„малый“†	4.21	3.69	3.12	2.64
PBE0/„малый“†	0.09	0.02	0.07	0.16

обоих димеров относительно мономера YbF_2 оказались небольшими в случае приближения Хартри–Фока и пренебрежимо малы в случае использования методов DFT (табл. 4). Следовательно, заселенность $4f$ -оболочки трехкоординатного атома Yb в димере FYbF_2YbF соответствует не трехвалентному, а двухвалентному состоянию.

Таким образом, ХС РЭС в исследуемых соединениях иттербия связаны с различными заселенностями $4f$ -оболочки.

Заключение

Расчетные значения ХС K_α -линий РЭС для атома иттербия в его соединениях с фтором хорошо согласуются с экспериментальными данными. Это говорит о том, что методология расчета рентгеновских ХС с помощью двухшагового подхода, разработанного нашей группой, дает достаточно надежные результаты. Кроме того, мы показали, что ХС в рентгеновских спектрах соединений иттербия связаны с изменениями заселенности $4f$ -оболочки Yb.

Мы выражаем благодарность профессору С. ван Вюллену за предоставление нам программного пакета [20], реализующего двухкомпонентный вариант релятивистской теории функционала плотности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-31-00022).

Список литературы

- [1] *Sumbaev O.I.* // Soviet Physics Uspekhi. 1978. V. 21. N 2. P. 141.
- [2] *Ermler W.C., Ross R.B., Christiansen P.A.* // Adv. Quant. Chem. 1988. V. 19. P. 139.
- [3] *Stoll H., Metz B., Dolg M.* // J. Comput. Chem. 2002. V. 23. N 8. P. 767.
- [4] *Mosyagin N.S., Zaitsevskii A.V., Titov A.V.* // Int. Rev. At. Molec. Phys. 2010. V. 1. N 1. P. 63.
- [5] *Titov A.V., Mosyagin N.S.* // Int. J. Quant. Chem. 1999. V. 71. N 5. P. 359.
- [6] *Mosyagin N.S. et al.* // Int. J. Quant. Chem. 2016. V. 116. N 4. P. 301.
- [7] *Titov A.V., Mosyagin N.S.* // arXiv preprint physics/0008160. 2000.
- [8] *Lomachuk Y.V., Titov A.V.* // Phys. Rev. A. 2013. V. 88. N 6. P. 062511.
- [9] *Titov A.V., Lomachuk Y.V., Skripnikov L.V.* // Phys. Rev. A. 2014. V. 90. N 5. P. 052522.
- [10] *Titov A.V. et al.* // Recent Adv. Theor. Chem. Phys. Syst. 2006. V. 15. P. 253.
- [11] *Skripnikov L.V. et al.* // Phys. Rev. A. 2009. V. 80. N 6. P. 060501.
- [12] *Skripnikov L.V. et al.* // Phys. Rev. A. 2011. V. 84. N 2. P. 022505.
- [13] *Skripnikov L.V. et al.* // Phys. Rev. A. 2014. V. 90. N 6. P. 064501.
- [14] *Lee J. et al.* // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. N 2. P. 022516.
- [15] *Petrov A.N. et al.* // Phys. Rev. A. 2013. V. 88. N 1. P. 010501.
- [16] *Skripnikov L.V., Titov A.V.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. N 5. P. 054115.
- [17] *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. N 18. P. 3865.
- [18] *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. N 13. P. 6158–6170.
- [19] *Jensen H.J.A., Bast R., Saue T., Visscher L., Bakken V., Dyall K.G., Dubillard S., Ekstrom U., Eliav E., Enevoldsen T., Fleig T., Fossgaard O., Gomes A.S.P., Helgaker T., Laerdahl J.K., Lee Y.S., Henriksson J., Ilias M., Jacob Ch.R., Knecht S., Komorovsky S., Kullie O., Larsen C.V., Nataraj H.S., Norman P., Olejniczak G., Olsen J., Park Y.C., Pedersen J.K., Pernpointner M., Ruud K., Salek P., Schimmelpfennig B., Sikkema J., Thorvaldsen A.J., Thyssen J., van Stralen J., Villaume S., Visser O., Winther T., Yamamoto S.* DIRAC, a relativistic *ab initio* electronic structure program, Release DIRAC12 (2012). [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.diracprogram.org>
- [20] *Wullen C.* // Z. Phys. Chem. 2010. V. 224. N 3–4. P. 413.
- [21] *Skripnikov L.V., Titov A.V.* // Phys. Rev. A. 2015. V. 91. N 4. P. 042504.
- [22] *Skripnikov L.V., Petrov A.N., Titov A.V.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. P. 221103.
- [23] *Kendall R.A., Dunning T.H.Jr., Harrison R.J.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. N 9. P. 6796.
- [24] *Шабуров В.А., Советнов А.Е., Савицкий Е.М., Маркова И.А., Чистяков О.Д., Шкатова Т.М.* // ФТТ. 1982. Т. 24. № 1. С. 263–265; *Shaburov V.A., Sovestnov A.E., Savitskij E.M., Markova I.A., Chistyakov O.D., Shkatova T.M.* // Phys. Solid State. 1982. V. 24, N 1, P. 263.
- [25] *Joubert L., Picard G., Legendre J.J.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. N 8. P. 1984.
- [26] *Dolg M., Stoll H., Preuss H.* // J. Molec. Str. THEOCHEM. 1991. V. 235. N 1–2. P. 67.
- [27] *Cundari T.R. et al.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. N 16. P. 7058.
- [28] *Semenov S.G., Bedrina M.E., Titov A.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. N 6. P. 1215.