

## Квантово-химическое моделирование электронной структуры галогенидов иттербия при помощи методов связанных кластеров

П.А. Хадеева<sup>1,2</sup>, В.М. Шахова<sup>1</sup>, Ю.В. Ломачук<sup>1</sup>, Н.С. Мосягин<sup>1</sup>, А.В. Титов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>НИИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, Гатчина, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

Одним из распространенных способов моделирования электронной структуры материалов являются подходы, основанные на теории функционала плотности. Однако при исследовании оптических свойств материалов, содержащих в своем составе лантаноиды и актиноиды, невозможно добиться надежных результатов с необходимым уровнем точности. Данная проблема возникает в связи с тем, что электронная структура таких соединений имеет близкие по энергии уровни, часто возникают квазивырождения, поэтому необходимо одновременно учитывать корреляционные и релятивистские эффекты. При помощи методов связанных кластеров можно добиться стабильных высокоточных результатов, однако возникает проблема необходимости проведения длительных по времени и требовательных к объемам оперативной памяти расчетов. В связи с этим была разработана новая технология изучения периодических соединений – СТЕР (compound-tunable embedding potential) [1-3], которая дала возможность изучать кристаллические соединения методами связанных кластеров.

Однако, данный подход все еще имеет ограниченные возможности ввиду его огромной вычислительной сложности, поэтому необходимо проводить пилотные расчеты на более простых системах. Одним из важных этапов исследования является проведение калибровки базисных наборов на молекулярных системах. Для этого были выбраны фториды и хлориды иттербия, так как в данных системах присутствует преимущественно ионная связь.

Значительный интерес данной работы представляет изучение химического сдвига (ХС) линий рентгеновского эмиссионного спектра (РЭС). Данное свойство было выбрано в качестве критерия проверки корректности воспроизведения электронной плотности вблизи тяжелого атома. Для каждого атома РЭС является характеристическим и высокочувствительным к электронному состоянию d- или f-элемента. Прямые методы вычисления ХС практически не применимы для исследования таких соединений, поэтому был разработан новый двухшаговый метод расчета [4].

Для выбранных молекулярных систем были вычислены структурные параметры, а именно длины связей Yb-Hal и углы между Hal-Yb-Hal. Также проведен расчет химических сдвигов линий  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  – линий РЭС в молекуле  $YbHal_3$  относительно молекулы  $YbHal_2$  и изучена зависимость значения ХС от размера базисного набора на галогене, полученные результаты приведены на рис. 1 и рис. 2. Рассматривались пять основных вариантов размеров базисных наборов на галогенах для проведения калибровки. (basis1 – 6-31G [5, 6]; basis2 – 6-31G [5, 6] с дополнительными диффузными 2s и 2p функциями; basis3 – 6-31G\* [6, 7] с дополнительными диффузными 2s и 2p функциями; 6-31G(3df,3pd) [8] с дополнительными диффузными 2s и 2p функциями; basis5 – aug-cc-pVTZ [9, 10]). Результаты, полученные методами связанных кластеров CCSD и CCSD(T) показали, что для проведения точных расчетов необходимо учитывать диффузные s- и p-функции, а также поляризационные d и f. При добавлении одной f-функции в базисный набор на галогене полученные результаты практически не меняются, то есть была достигнута сходимость.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 20-13-00225: <https://www.rscf.ru/project/23-13-45028/>.

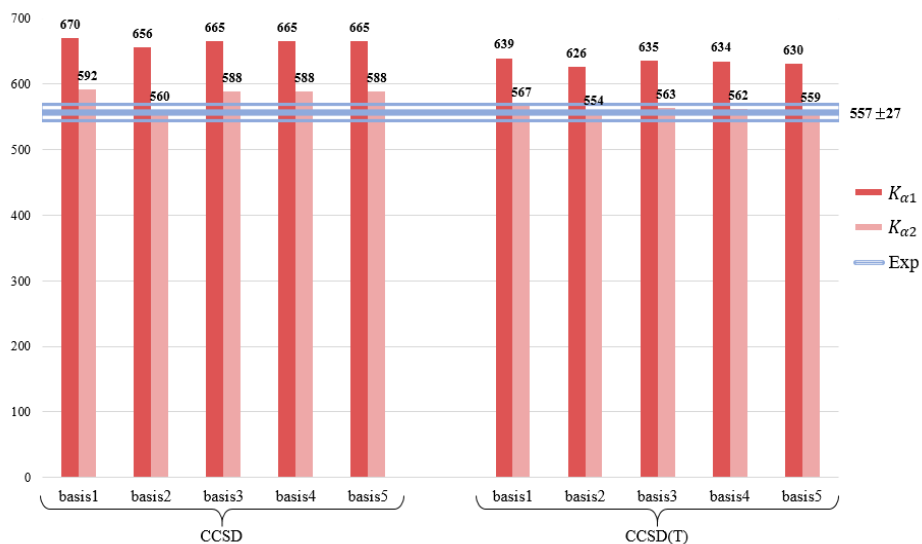


Рис. 1. Полученные значения ХС линий РЭС для фторидов иттербия

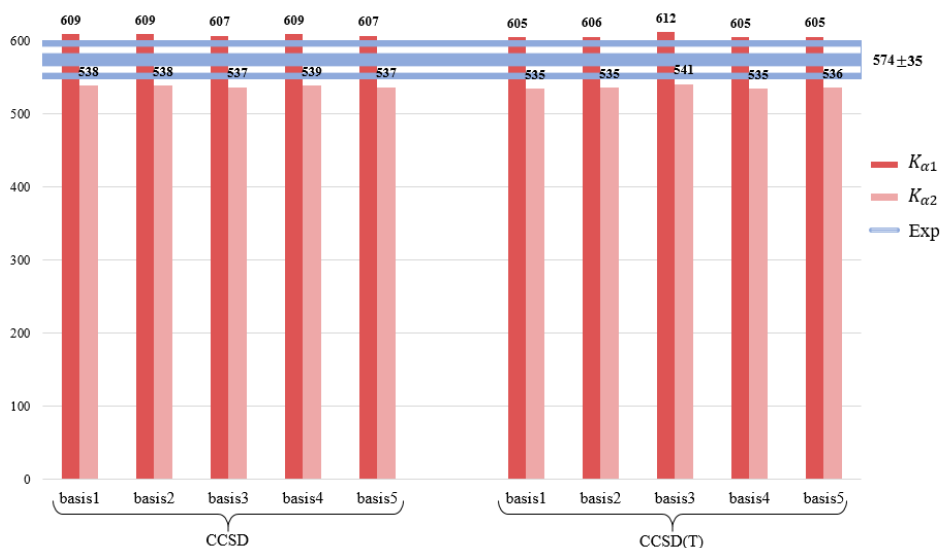


Рис. 2. Полученные значения ХС линий РЭС для хлоридов иттербия

## Литература

1. Shakhova V. M. [et al.]. Compound-tunable embedding potential method: analysis of pseudopotentials for Yb in YbF<sub>2</sub>, YbF<sub>3</sub>, YbCl<sub>2</sub> and YbCl<sub>3</sub> crystals// Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 19333–19345.
2. Lomachuk Y. V. [et al.]. Compound-tunable embedding potential: which oxidation state of uranium and thorium as point defects in xenotime is favorable?// Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 17922–17931.
3. Maltsev D. A. [et al.]. Compound-tunable embedding potential method and its application to calcium niobate crystal CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> with point defects containing tantalum and uranium// Phys. Rev. B. 2021. V. 103: 205105.
4. Lomachuk Y. V., Titov A.V. Method for evaluating chemical shifts of x-ray emission lines in molecules and solids// PRA. 2013. V. 88(6): 062511.
5. Hehre W. J., Ditchfield R., Pople J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules// J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 2257–2261.
6. Francl M. M. [et al.]. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements// J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 3654–3665.
7. Hariharan P. C., Pople J. A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies// Theor. Chim. Acta. 1973. V. 28. P. 213–222.
8. Curtiss L. A. [et al.]. Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms// J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 7764–7776.
9. Dunning T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen// J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1007–1023.

10. *Woon D. E., Dunning T. H.* Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon// *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 1358–1371.