

К вопросу о химической идентификации E112 (эка-ртути):
Является ли E112 относительно *донорным* элементом?
Прецизионные расчеты соединений E112 и Hg.

Анатолий В. Титов



ПИЯФ РАН: Н.С.Мосягин, А.Н.Петров, Т.А.Исаев, А.В.Титов

ГНЦ “Курчатовский институт”: А.В. Зайцевский

Центр Фотохимии РАН: Е.А. Рыкова

1. О химической идентификации E112.
2. Обзор расчетов соединений E112.
3. Наши расчеты соединений E112H, E112H⁺, E112₂ и E112Au.

Полуэмпирические оценки для свойств E112

Основное состояние E112 и Hg – конфигурация с полностью заполненными оболочками $nd^{10}(n+1)s^2$ (E112: $6d^{10}7s^2$; Hg: $5d^{10}6s^2$; Rn: $6s^26p^6$).

В 1975 г. *K.Pitzer* предположил, что E112 обладает очень высокой летучестью и инертностью.

Atom	Transition	Promotion energy (HFD)
Hg	$5d^{10}6s^2 \rightarrow 5d^{10}6s^16p^1$	5.2 eV
E112	$6d^{10}7s^2 \rightarrow 6d^{10}7s^17p^1$	8.6 eV
Rn	$6s^26p^6 \rightarrow 6s^26p^57s^1$	9.2 eV

Была инициирована дискуссия по вопросу:
на что похож E112 по химическим свойствам - на благородный газ Rn или на Hg?

Первые неэмпирические расчеты

Eliav et al., 1995: релятивистские корреляционные (DCB/RCCSD) расчеты атома E112 и его ионов:

Основное состояние катиона $E112^+ - 6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^5 7s_{1/2}^2$,
в то время как для катиона $Hg^+ - 5d_{3/2}^4 5d_{5/2}^6 6s_{1/2}^1$.

Seth et al. 1997: корреляционные расчеты (CCSD(T), MRCI) молекул E112H⁺, E112F₂ и E112F₄ с использованием метода *псевдопотенциала* (RSCP), параметры которого подобраны в рамках **LS-связи**.

Однако молекулы XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 *также существуют(!)*, так что эти расчеты не отвечают на вопрос о химической инертности E112 (Hg- или Rn-подобного поведения).

Расчеты других групп

Nakajima et al., 2000 г.: скалярно-релятивистские (Douglas-Kroll-3) корреляционные (CCSD(T)) расчеты $E112H$, $E112H^+$ и $E112H^-$. Они пренебрегли большим *спин-орбитальным взаимодействием*.

Nash, 2005 г.: корреляционные (RCCSD(T)) расчеты $E112H^+$ и $E112_2$ с использованием псевдопотенциала (RECP).

Однако Hg_2 , $E112_2$ и He_2 являются *ван-дер-ваальсовыми системами* с малой энергией диссоциации.

Расчеты методом релятивистского функционала плотности (RDFT): $E112X$ ($X = Au, Ag, Cu, Pd$) [*Pershina et al.*, 2002], $E112Au$ [*Tudoran et al.*, 2003] и $E112_2$ [*Anton et al.*, 2005].

Но (!) в этих работах используется *точечное ядро* (ошибка ~ 0.2 эВ) и не учтено *брейтовское взаимодействие* (ошибка ~ 0.05 эВ).

Table 1. Transition Energies (TE) for E1 12 (in eV).

Ground state: $6d_{3/2}^4 6d_{5/2}^6 7s_{1/2}^2$	HFDB	RECP Seth 1997	RECP Nash 1997	GRECP (our) 2003
Excitation	TE (eV)	<i>Errors (eV):</i> TE(RECP) - TE(HFDB)		
$7s_{1/2} \rightarrow 7p_{1/2}$	5.75	-1.77	0.40	-0.002
$6d_{5/2} \rightarrow 7p_{1/2}$	<u>3.56</u>	-1.86	-0.46	0.04 ^a
[...] $6d_{5/2}^5 7s_{1/2}^2 7p_{1/2}^1$: $7p_{1/2}^1 \rightarrow 7p_{3/2}^1$	2.96	1.60	0.31	-0.003

^aThis error can be removed by “self-consistent” GRECP correction

Обобщенный релятивистский эффективный потенциал остова (ОРЭПО). Особенности:

- Используются разные приближения для описания состояний внутренних остовных, внешних остовных и валентных электронов;
- ОРЭПО включает радиально-локальный, сепарабельный потенциалы и псевдопотенциал Фудзинаги (Huzinaga) как свои компоненты и как частные случаи. ОРЭПО также включает члены других типов: "самосогласованные" операторы и двухэлектронные "поправки на расщепление в термы" для экономичного описания *d*- и *f*-элементов;
- **Квантово-электродинамические** (*брейтовские* и др.) эффекты и **произвольные модели ядра** эффективно учитываются в ОРЭПО;
- **Корреляции** с теми внутренними оболочками (и их **поляризация**), которые явно исключены из расчетов с ОРЭПО, могут быть учтены с помощью "корреляционных" вариантов ОРЭПО.

Точность расчетов с ОРЭПО:

- Метод ОРЭПО дает возможность выполнять расчеты с “химической точностью” ($1 \text{ ккал/моль} \approx 0.043 \text{ эВ} \approx 350 \text{ см}^{-1}$) для валентных энергий;
- Точность может быть выше, чем точность приближения замороженного остова (при учете членов, описывающих релаксацию исключенных из ОРЭПО расчета электронов);
- Результирующая точность расчетов определяется ограничениями корреляционных методов, а не погрешностями приближений, сделанных в рамках ОРЭПО;
- В молекулярных ОРЭПО-расчетах могут использоваться спин-орбитальные (а не спинорные как в ДКБ) базисы, тогда как внутренние остовные оболочки явно исключаются из расчета как “замороженные” атомные спиноры.

Наши расчеты

Корреляционные (RCCSD+НОСА, ...) расчеты **E112H** и **E112H⁺** с использованием метода ОРЭПО:

*Молекулы **RnH** и **XeH** не наблюдались в газовой фазе в основном состоянии, тогда как молекулы **HgH** могут быть получены посредством радиочастотного разряда в парах металла и водорода (см. [Dufayard:88]).*

*Неэмпирические (CCSD(T)) расчеты **E112Au** и **E112₂**.*

Расчеты **E112H**, **E112Au** и **E112₂** методом функционала плотности с учетом спин-орбиты (SO-DFT) и других релятивистских эффектов в рамках ОРЭПО.

Потенциальные кривые для HgH & E112H:

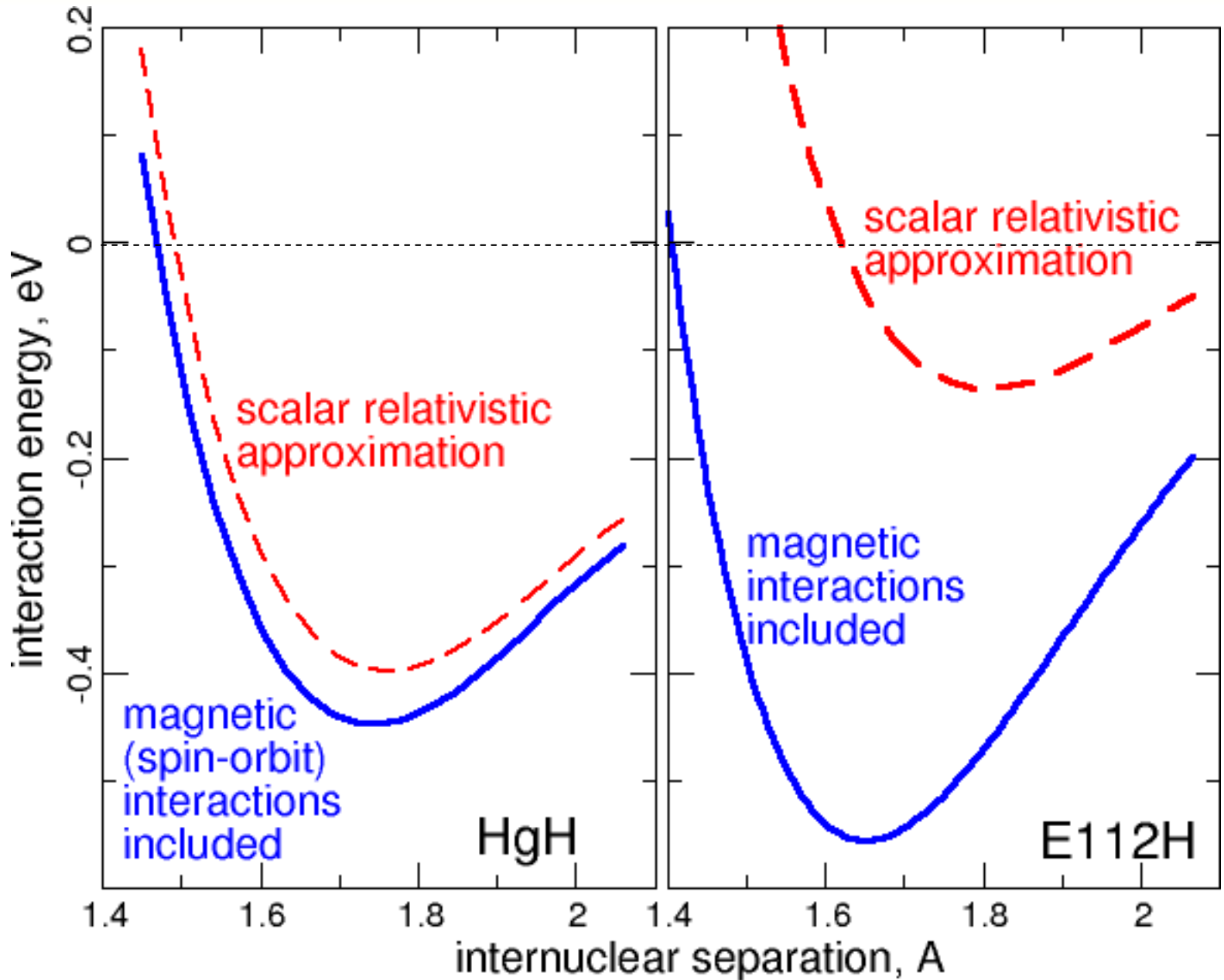
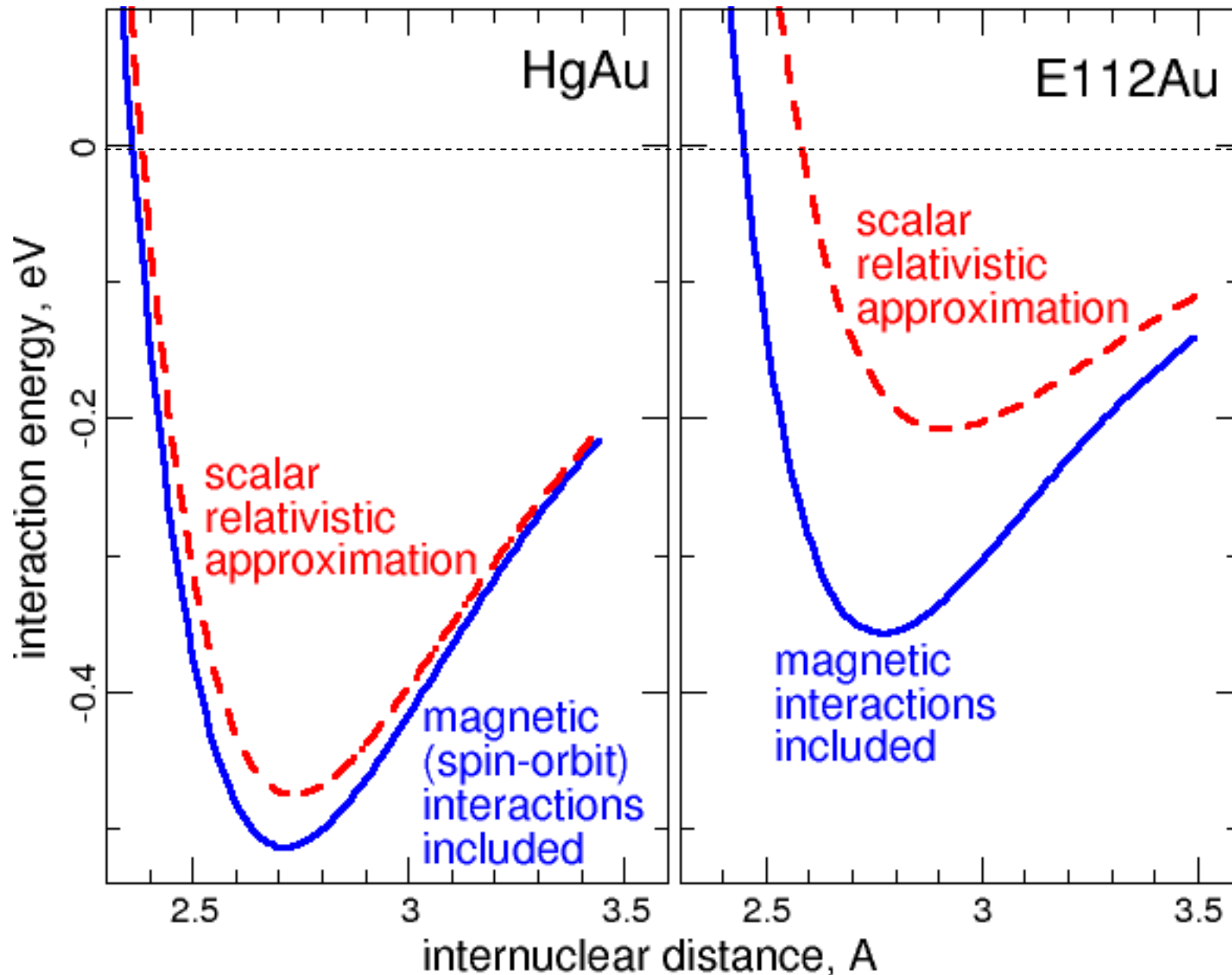


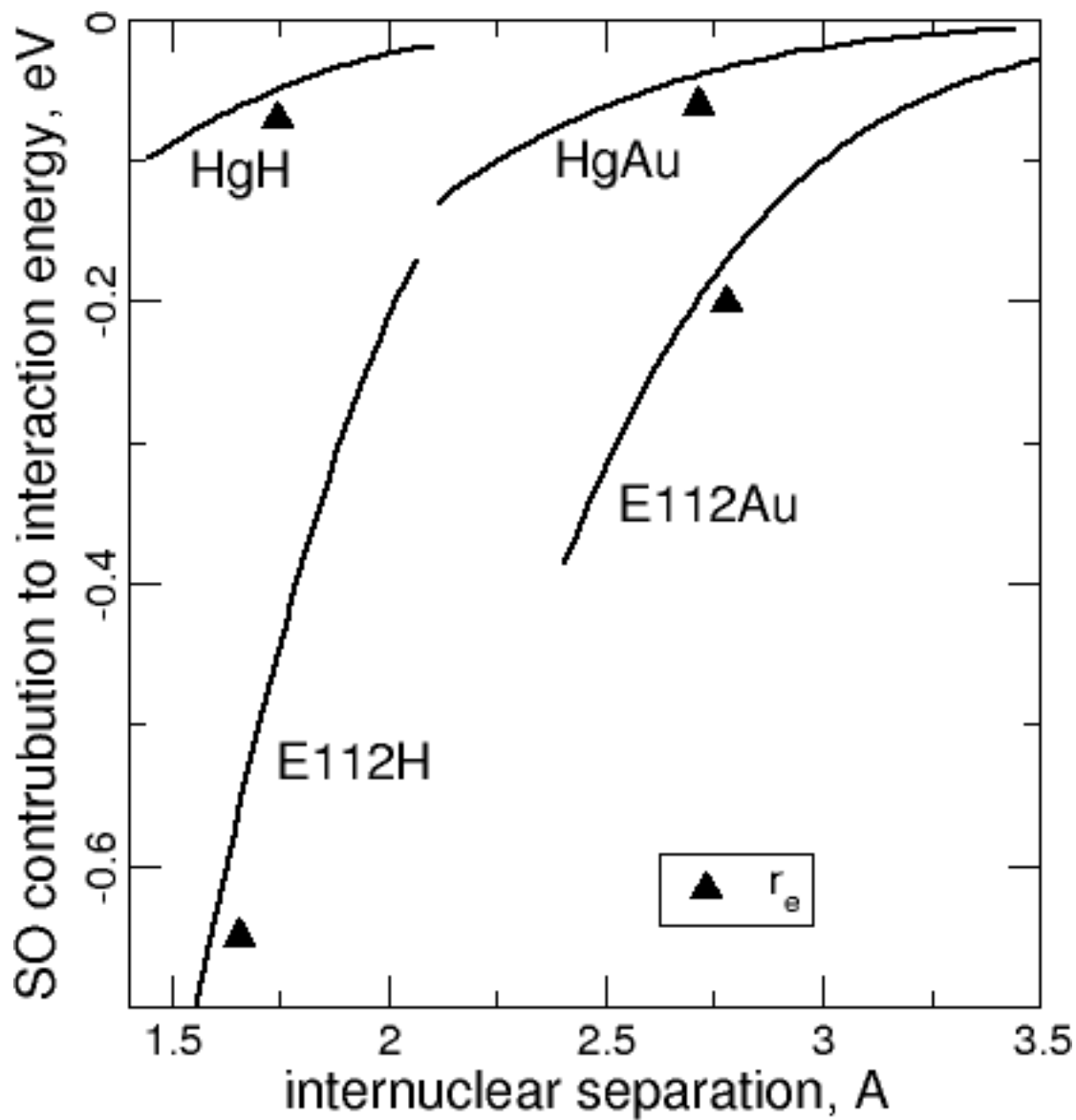
Table 4. Spectroscopic constants for HgAu and E112Au.

Method	$R_e(\text{\AA})$	$w_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$
The HgAu molecule			
VGRECP/39e-SO-DFT (becke98)	2.71	104	0.51
RDFT (RLDA/RGGA) [Persina:02]	2.67	100	0.50
RDFT (RLDA) [Tudoran:03]	2.6		1.03
RDFT (GGA) [Tudoran:03]			0.55
The E112Au molecule			
VGRECP/39e-SO-DFT (becke98)	2.77	83	0.36
RDFT (RLDA/RGGA) [Persina:02]	2.73	74	0.27
RDFT (RLDA) [Tudoran:03]	2.6		0.93
RDFT (GGA) [Tudoran:03]			0.41

Потенциальные кривые для HgAu & E112Au



Вклад спин-орбитального взаимодействия



Заключение:

1. Учет зависящих от спина взаимодействий (а не только скалярно-релятивистских вкладов) в расчетах соединений сверхтяжелых элементов необходим даже для Σ -состояний с валентными s -электронами (когда спин-орбита не дает вклада в ведущем порядке).
2. Наши *неэмпирические* ОРЭПО-расчеты для **E112X** и **E112H⁺** могут быть использованы для калибровки других приближенных методов (ТФП, полуэмпирика ...) и для исследования валентных /основных свойств более сложных систем (взаимодействие с поверхностью и др.).
3. **E112 не является более инертным, чем Hg в целом; его поведение существенно зависит от особенностей элементов, с которыми образуется химическая связь.**