

# Моделирование адсорбции соединений астата на поверхности золота

А. А. Шалаевский, Ю. А. Демидов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

iurii.demidov@gmail.com

**Аннотация.** В работе представлены результаты численного моделирования электронной структуры адсорбционных комплексов соединений астата на поверхности золота. Расчёты выполнены в рамках кластерной модели. Мы рассчитывали энергию связи единичных атомов At и молекул AtOH с кластерами золота, содержащими до 69 атомов. С увеличением размера кластера энергия связи стабилизируется, эту энергию можно отождествить с энергией адсорбции на поверхности золота. Расчёт электронной структуры комплексов At–Au<sub>n</sub> и AtOH–Au<sub>n</sub> был выполнен в рамках неколлинеарной двухкомпонентной теории функционала плотности в сочетании с релятивистскими псевдопотенциалами. Рассчитанные энергии адсорбции At и AtOH на золоте согласуются с оценками, полученными на основе хроматографических экспериментов.

**Ключевые слова:** теория функционала плотности, релятивистские эффекты, адсорбция, астат

## I. ВВЕДЕНИЕ

Физические свойства астата-211 (<sup>211</sup>At) делают его одним из лучших кандидатов для использования в качестве источника альфа-частиц для радионуклидной терапии. Вследствие сильных релятивистских эффектов химические свойства астата сильно отличаются от свойств его более лёгкого гомолога – йода. Поэтому простая замена йода астатом в уже разработанных фармпрепаратах не приводит к желаемым результатам. Астат образует достаточно слабые соединения с органическими молекулами [1]. При разработке радиофармпрепаратов, содержащих астат, предложено использовать наночастицы золота, в качестве мостика между At и органической молекулой [2]. Поэтому изучение структуры и свойств наночастиц золота, меченных астатом, вызывает в настоящее время повышенный интерес.

На данный момент экспериментально получить информацию о стабильности химических связей с наночастицами золота отсутствует. В тоже время взаимодействие атомов астата и его летучих молекулярных соединений с поверхностью золота изучалось экспериментально методами газовой хроматографии [3]. В этих экспериментах косвенно измерялась энергия адсорбции атомов астата и молекул AtOH на поверхности золота. О том, какие молекулы астата образуются при добавлении в газ-носитель примесей можно лишь предполагать. Сделанное в работе [3] предположение о регистрации не только атомов астата, но и молекул AtOH мы и хотим проверить.

## II. МЕТОД РАСЧЁТА

С увеличением заряда ядра на электронную структуру атома все большее влияние оказывает огромное спинорбитальное расщепление и релятивистское сжатие подоболочек с малыми значениями углового момента (в том числе валентных) и вторичное расширение подоболочек с высокими угловыми моментами. Учесть спинорбитальное расщепление как в атоме астата, так и в атомах золота позволяет двухкомпонентная релятивистская теория функционала плотности (RDFT) [4]. Однако, такой способ описания электронной структуры плохо подходит для внутренних оболочек тяжелых атомов. Использование релятивистских псевдопотенциалов позволяет заменить эти оболочки достаточно сложно устроенным эффективным полем [5]. Такое сочетание численных методов позволило нам выполнить расчёт электронной структуры и свойств адсорбционных комплексов At–Au<sub>n</sub> и AtOH–Au<sub>n</sub> достаточно больших размеров и достичь сходимости энергии связи адсорбентов с увеличением размера кластеров золота. В работе было использовано неэмпирическое гибридное приближение PBE0 для обменно-корреляционного функционала.

Для описания адсорбционных комплексов At и AtOH с поверхностью золота мы использовали кластерную модель [6], в рамках которой из поверхности (1 1 1) золота выбрана последовательность постепенно увеличивающихся кластеров. В качестве иллюстрации рассматриваемых атомных систем на рис. 1 представлен адсорбционный комплекс AtOH–Au<sub>10</sub>. Этот кластер соответствует последовательности hollow-3, когда атом астата находится в полости над атомом золота в третьем от поверхности слое.

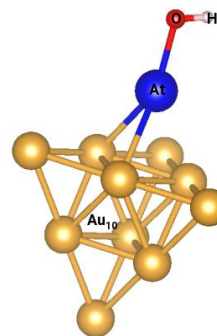
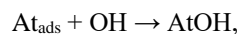


Рис. 1. Адсорбционный комплекс молекулы AtOH с кластером Au<sub>10</sub>.

Согласно предыдущим расчетам [7], атомный астат связывается с поверхностью (1 1 1) золота в мостиковом положении (над серединой химических связей между атомами золота в поверхностном слое). Начиная с кластера Au<sub>16</sub>, равновесное расстояние между поверхностью золота и атомом At незначительно меняется с увеличением размера кластера и стабилизируется на уровне 2.57 Å. Это соответствует расстоянию между At и двумя ближайшими атомами золота в 2.95 Å. Для всех рассмотренных адсорбционных комплексов отсутствует перенос заряда между адсорбированным атомом астата и кластерами золота. По оценкам RDFT/PBE0 с учетом поправки на дисперсионное взаимодействие энергия связи для комплексов At-Au<sub>52</sub> равна 164 кДж/моль. Этот результат согласуется с экспериментальной оценкой: 147 ± 15 кДж/моль [3].

Энергия связи молекулы AtOH с кластером золота Au<sub>69</sub> в вертикальном положении (рис. 1) равно 126 кДж/моль, с учетом поправки на дисперсионное взаимодействие. Наш результат хорошо согласуется с экспериментальным результатом: 100 ± 20 кДж/моль [3]. В таком положении атом астата является ближайшим к поверхности золота и расположен в положении hollow-3. Равновесное расстояние между атомом астата и тремя ближайшими атомами золота составляет 3.09 Å. Для этой системы также характерно образование химических связей без переноса заряда. Длина связи At-O в адсорбционных комплексах AtOH-Au<sub>n</sub> (2.18 Å) незначительно больше, чем в уединенной молекуле AtOH (2.13 Å). Мы оцениваем энергию удаления OH-группы из адсорбционного комплекса AtOH-Au<sub>69</sub> в 133 кДж/моль. Это значение очень близко к энергии связи OH - Au (1 1 1), которая составляет 131 кДж/моль. В тоже время энергия связи OH группы с атомом астата в уединенной молекуле AtOH существенно больше и составляет 180 кДж/моль [8]. Поэтому мы предполагаем, образование молекул AtOH может происходить не только в газовой фазе, но и на поверхности золота. При этом летящие OH группы взаимодействуют с адсорбированными на поверхности золота атомами астата. Образовавшаяся молекула AtOH не удерживается на поверхности золота и перемещается дальше по термохроматографической колонке. Согласно нашим оценкам, реакция:



является энергетически выгодной. Согласно нашим расчетам энергия, которая выделяется в этой реакции, составляет 14 кДж/моль.

В работе представлены результаты расчетов электронной структуры и свойств адсорбционных комплексов единичных атомов астата и молекул AtOH на поверхности (1 1 1) золота в рамках кластерной модели. Моделирование электронной структуры этих систем выполняется с использованием релятивистских псевдопотенциалов и двухкомпонентной теории функционала плотности RDFT/PBE0. Энергии связи At/AtOH с поверхностью Au (1 1 1) составляют 164 кДж/моль и 126 кДж/моль, соответственно. Эти значения согласуются с оценками, полученными на основе экспериментальных данных [3] (147 ± 15 кДж/моль для At, и 100 ± 20 кДж/моль для AtOH), что подтверждает правильность интерпретации экспериментальных данных в цитируемой работе. Мы предсказываем разницу в энергиях связи At и AtOH  $\Delta E_{\text{AtOH-At}} \sim 40$  кДж/моль. Проведенные расчеты показывают весьма небольшую разницу в энергии адсорбции атомов At и OH-групп на поверхности (1 1 1) золота ( $E_{\text{OH-At}} = 33 \pm 15$  кДж/моль). Таким образом, мы предполагаем, что молекулы AtOH могут образовываться на поверхности Au (1 1 1) из адсорбированных атомов At. Мы изучили энергетику этой реакции и обнаружили, что реакция протекает с тепловыделением 14 кДж/моль.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность Александру Александровичу Русакову и Александру Витальевичу Олейниченко за полезные обсуждения и помощь в подготовке данной статьи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Amaouch M., Montavon G., Galland N. et al. What can tell the quantum chemical topology on carbon-astatine bonds? // *Mol. Phys.*, V. 114, P. 1326-1333 (2016).
- [2] Liu Y., Zhou Z., Feng Y. et al. Gold Nanostars: A Novel Platform for Developing 211At-Labeled Agents for Targeted Alpha-Particle Therapy // *Int. J. Nanomedicine*, V. 16, P. 7297 (2021).
- [3] Serov A., Aksenov N.V., Bozhikov G.A. et al. Adsorption interaction of astatine species with quartz and gold surfaces: *Radiochim. Acta*, V. 99, P. 593 (2011).
- [4] C. van Wüllen A quasirelativistic two-component density functional and Hartree-Fock program // *Z. Phys. Chem.*, V. 224, P. 413-426 (2010).
- [5] Mosyagin N.S., Zaitsevskii A.V., Titov A.V. Generalized relativistic effective core potentials for superheavy elements // *Int. J. Quantum Chem.*, V. 120, P. E26076 (2020).
- [6] Demidov Yu.A., Zaitsevskii A.V. Simulation of chemical properties of superheavy elements from the island of stability // *Russ. Chem. Bull.*, V. 63, P. 1647-1655 (2014).
- [7] Demidov Yu., Zaitsevskii A. Adsorption of the astatine species on a gold surface: a relativistic density functional theory study // *Chem. Phys. Lett.*, V. 691, P. 126-130 (2018).
- [8] Demidov Yu., Zaitsevskii A. A comparative study of molecular hydroxides of element 113 (I) and its possible analogs: Ab initio electronic structure calculations // *Chem. Phys. Lett.*, V. 638, P. 21-24 (2015).