

Адсорбция атомов талия на поверхности кварца

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 единичных атомов талия с поверхностью кварца. Исследование направлено на интерпретацию результатов экспериментов по вакуумной хроматографии паров талия. Для моделирования адсорбционных центров на поверхности α -SiO₂ (001) использовались небольшие кластеры кварца. Для расчёта электронной структуры атомных систем использовалась неколлинеарная двухкомпонентная теория функционала плотности в сочетании с релятивистскими псевдопотенциалами.

Ключевые слова: теория функционала плотности, релятивистские эффекты, адсорбция, талий

I. ВВЕДЕНИЕ

Недавно химические свойства сверхтяжелых элементов с зарядами ядер 113 (нихоний, Nh) и 115 (московский, Mc) были изучены экспериментально [1]. Экспериментаторам удалось адсорбировать единичные атомы этих элементов на нагретую поверхность кварца. Если энергия адсорбции достаточно мала, атом не может задержаться на горячей поверхности и переносится газом-носителем в более холодную область. Для этого были разработаны методы газовой хроматографии, которые позволяют идентифицировать атомы сверхтяжелых элементов по цепочке α -распадов и изучать их химические свойства [2]. Полученные на основании экспериментальных данных энергии связи единичных атомов Nh и Mc с поверхностью кварца близки друг к другу и равны ~ 0.5 эВ [1]. Релятивистские эффекты сильно влияют на химические свойства сверхтяжелых элементов, в частности, на величину энергии связи с поверхностью. Изменения физико-химических свойств сверхтяжелых элементов, вызванные релятивистскими эффектами, активно изучаются в настоящее время методами теоретической квантовой химии [3, 4]. Для этого необходимо сравнить результаты релятивистского и нерелятивистского расчётов. Показать влияние релятивистских эффектов на свойства сверхтяжелых элементов, используя экспериментальные методы, значительно сложнее. Обычно, для этого нужно выполнить эксперимент с более легким гомологом сверхтяжелого элемента. Таким гомологом для нихония является талий. Более того, адсорбция атомов талия на поверхности кварца изучена высокоточным методом вакуумной хроматографии [5]. Полученная энергия связи единичных атомов талия с поверхностью кварца составляет 1.5 эВ [5].

Спин орбитальные эффекты не оказывают существенного влияния на электронную структуру атома талия [6]. Поэтому взаимодействие атома талия с поверхностью кварца можно моделировать большим набором современных программ квантовой и вычислительной химии, используя методы теории

функционала плотности. В данной работе мы применяли метод двухкомпонентной релятивистской теории функционала плотности (RDF), реализованный в пакете программ TURBOMOLE [7]. Атом талия содержит 81 электрон. Только небольшая часть электронов на внешних оболочках определяет его химические свойства. Скорость расчетов можно существенно увеличить, сохранив их качество, используя релятивистский псевдопотенциал, чтобы заменить электроны на внутренних оболочках эффективным полем [8]. В работе было использовано не эмпирическое гибридное приближение PBE0 для обменно-корреляционного функционала.

II. МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для описания адсорбционных комплексов атомов тяжелых и сверхтяжелых элементов с поверхностью мы традиционно использовали кластерную модель. В рамках этой модели мы недавно изучили адсорбцию атомов астата и молекул AtOH на поверхности золота [9]. При этом атомы золота зафиксированы в положении, соответствующем поверхности (1 1 1) идеального кристалла. Эффект релаксации атомов поверхности золота вблизи центра адсорбции пренебрежимо мал даже в случае адсорбции бария с энергией связи 4.3 эВ [10]. При изучении адсорбции на поверхности золота для поиска наибольшей энергии связи достаточно варьировать расстояние между тяжелым атомом и кластером золота. В этой работе мы покажем несостоятельность такого подхода для описания адсорбции атомов талия на поверхности α -кварца.

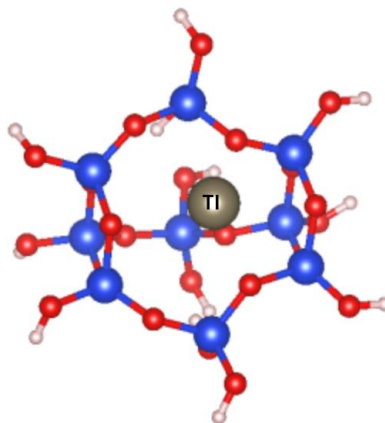


Рис. 1. Адсорбционный комплекс атома Tl с кластером кварца

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбционный комплекс атома талия на поверхности (0 0 1) α -кварца представлен на рис. 1. В данном случае положение атомов кремния (синие шарики) и кислорода (красные шарики) зафиксированы и соответствуют положению этих атомов в идеальном кристалле α -кварца. В данном случае мы изменяли

только расстояния между атомом Tl и кластером кварца. Равновесное расстояние, соответствующее минимуму энергии системы на рис. 1, составляет 4.2 Å. Перенос заряда между адсорбированным атомом талия и кластером кварца отсутствует. Согласно нашим расчётам, энергия связи атома талия с кластером кварца без учета поправки на дисперсионное взаимодействие не превышает 0.3 эВ. Этот случай вполне может реализовываться для атомов нихония, когда энергия адсорбции мала. Такой способ описания взаимодействия атомов с поверхностью кварца не в состоянии воспроизвести экспериментальное значение энергии адсорбции в случае талия.

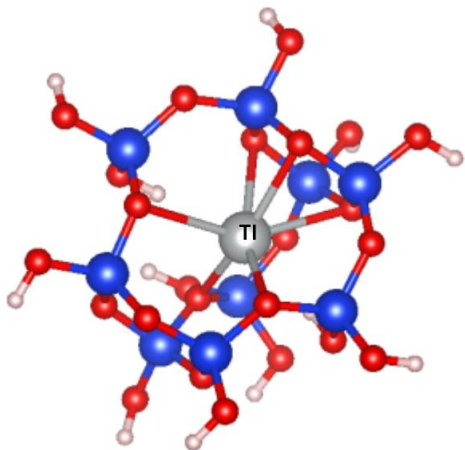


Рис. 1. Адсорбционный комплекс атома Tl, встроенного в кластер кварца.

Существует несколько вариантов образования сильных химических связей между атомом талия и кластером кварца. Сначала рассмотрим встраивание атома талия внутрь кластера кварца без разрыва связей Si – O. Заметим, что на рис. 1 и 2 изображен один и тот же кластер кварца. Полная энергия системы, представленная на рис. 2, на 3 эВ больше чем на рис. 1. Таким образом, встраивание атома талия внутрь кластера и-кварца без разрыва связей Si – O энергетически не выгодно.

Поверхность (0 0 1) и-кварца представляет собой кольца, содержащие 6 атомов Si. Они объединены между собой кольцами Si₂O₄. Эти маленькие кольца менее стабильны, чем большие. Мы предполагаем, что адсорбированный атом талия может, и это энергетически выгодно, разорвать связь Si–O. Рис. 3 иллюстрирует этот процесс. Рассмотренный на рис. 3 комплекс был предложен в работе [11] для описания процесса появления гидроксидной пленки на поверхности α-кварца.

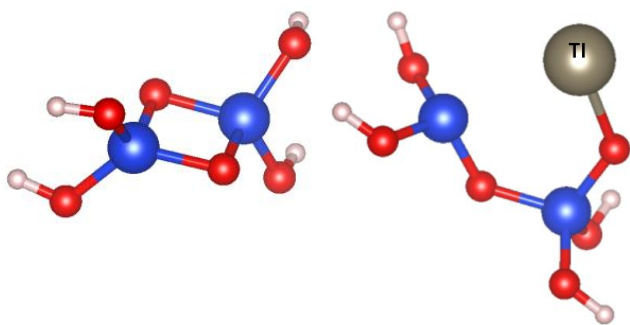


Рис. 2. Взаимодействие атома Tl с кластером Si₂O₄

По всей вероятности, именно возможность разрыва связи Si – O на поверхности кварца является причиной сильной химической связи адсорбированных атомов талия с поверхностью. Комплекс, изображенный на рисунке 3, следует рассматривать в качестве прекурсора для образования молекул TiO, потому что энергетически более выгодно разорвать связь Si – O, чем Tl – O. Поскольку экспериментально нельзя определить в составе какой молекулы находится атом, испускающий α-частицы, теоретическое описание адсорбции атомов химически активных элементов, таких как талий, представляет собой сложную задачу.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты расчетов электронной структуры и свойств адсорбционных комплексов единичных атомов талия на поверхности (0 0 1) α-кварца. Мы моделировали поверхность кварца кластерами. Основной проблемой, влияющей на сложность расчетов, является необходимость учитывать релаксацию атомов кластера. Таким образом, поиск наименьшей энергии системы становится задачей, в которой варьируются сразу много параметров. Моделирование электронной структуры адсорбционных комплексов выполнялось методами двухкомпонентной теории функционала плотности RDFT/PBE0 в сочетании с использованием релятивистского псевдопотенциала малого остова для атома Tl.

Мы рассмотрели несколько вариантов адсорбции атома Tl на поверхности (0 0 1) α-кварца. В первом, кластер вырезан из идеального кристалла α-кварца, и положение всех атомов кластера зафиксировано. В этом случае для поиска оптимального положения ядер в адсорбционном комплексе необходимо изменять только координаты атома Tl. Полученная энергия связи между атомом Tl и кластером кварца не превышает 0.5 эВ. Можно сделать вывод, что в этом случае адсорбция происходит без образования химических связей. Такой результат намного меньше экспериментального значения 1.5 эВ [3]. Поэтому перестраивание атомов поверхности вблизи места адсорбции вносит основной вклад в случае адсорбции атомов талия. Технически учесть этот вклад очень сложно, количество расчётов, необходимых для поиска оптимального положения атомов возрастает в десятки раз. Наиболее правдоподобным является вариант, показанный на рисунке 3. В этом случае атом Tl разрывает Si – O связь на поверхности (0 0 1) α-кварца.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Yakushev A. et al. Manifestation of relativistic effects in the chemical properties of nihonium and moscovium revealed by gas chromatography studies // *Front. Chem.*, V. 12, P. 1474820 (2024).
- [2] Zvara I. The inorganic radiochemistry of heavy elements: methods for studying gaseous compounds // Springer, pp. 224 (2008).
- [3] Гегелер Х.В. Принцип Менделеева против теории относительности Эйнштейна: новости химии сверхтяжелых элементов // *Успехи химии*, Т. 78, С. 1228 (2009).
- [4] Демидов Ю.А., Зайцевский А.В. Моделирование химических свойств сверхтяжелых элементов «острова стабильности» // *Изв. АН, сер. хим.*, Т. 8, С. 1647 (2014).

- [5] Steinegger P. et al. Vacuum chromatography of Tl on SiO₂ at the single-atom level // J. Phys. Chem. C, V. 120, P. 7122-7132 (2016).
- [6] Demidov Yu.A., Zaitsevskii A. Chemical Pseudo-Homologues of Superheavy Element 113 //Exotic nuclei: EXON-2014 Proceedings of International Symposium, P. 285-289 (2015).
- [7] C. van Wüllen. A quasirelativistic two-component density functional and Hartree-Fock program: Z. Phys. Chem., V. 224, P. 413-426 (2010).
- [8] 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).
- [9] Demidov Yu.A. et al. Uncovering chemical homology of superheavy elements: a close look at astatine // Phys. Chem. Chem. Phys., V. 26, P. 23823-23834 (2024).
- [10] Demidov Yu., Zaitsevskii A., Eichler R. First principles based modeling of the adsorption of atoms of element 120 on a gold surface // Phys. Chem. Chem. Phys., V. 16, P. 2268-2270. (2014).
- [11] D'Souza A.S., Pantano C.G. Mechanisms for silanol formation on amorphous silica fracture surfaces //JACS V. 82, P. 1289-1293 (1999).