

Моделирование электронной структуры молекул SiH_3X ($\text{X} = \text{F} - \text{Ts}$)

С. Д. Читанова

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

sofiko.chitanova@bk.ru

Ю. А. Демидов

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

iurii.demidov@gmail.com

Аннотация. Химические свойства сверхтяжелых элементов в настоящее время изучаются методами газовой хроматографии. В таких экспериментах измеряется энергия адсорбции единичных сверхтяжелых атомов на поверхности кварца или золота. В следствие сильных релятивистских эффектов энергии адсорбции сверхтяжелых атомов сильно отличаются от энергий адсорбции атомов их более легких гомологов. В работе представлены результаты численного моделирования электронной структуры молекул SiH_3X , где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ и Ts . Таким образом мы исследовали изменения прочности химических связей атомов галогенов с кремнем. Эти результаты могут быть полезны для интерпретации экспериментальных данных по адсорбции единичных атомов галогенов на поверхности кварца, когда атомы кремния являются адсорбционными центрами на поверхности кварца, и демонстрируют влияние релятивистских эффектов на прочность связи $\text{Si} - \text{X}$.

Ключевые слова: теория функционала плотности, релятивистские эффекты, сверхтяжелые элементы, астат, теннессин

I. ВВЕДЕНИЕ

Релятивистские эффекты так сильно возрастают с увеличением заряда ядра, что могут нарушить периодический закон Д. И. Менделеева в области сверхтяжелых элементов ($Z > 111$) [1]. Сильные отличия химических свойств астата от йода препятствуют широкому использованию изотопа астата-211 в медицине [2], поскольку нельзя просто заменить атом йода астатом в уже существующих медицинских препаратах. Для теннессина ($Z=117$) – наиболее тяжелого галогена эти отличия ещё более выражены. В данной статье мы обсуждаем изменения химических свойств галогенов по мере увеличения их атомного номера на примере молекул SiH_3X , где X – атом галогена от F до Ts .

Недавно были выполнены эксперименты по исследованию адсорбции единичных атомов At на поверхности кварца, оценена энергия адсорбции $-E_{\text{ads}}(\text{At}) < 43$ кДж/моль [3]. Этот новый результат противоречит предыдущим экспериментальным данным: $-E_{\text{ads}}(\text{At}) = 123 \pm 10$ кДж/моль [4]. Кроме адсорбции астата в элементарной форме в экспериментах наблюдалось образование молекул AtOH . Эти данные тоже сильно различаются: $-E_{\text{ads}}(\text{AtOH}) = 71 \pm 8$ кДж/моль [3] и $-E_{\text{ads}}(\text{AtOH}) = 47 \pm 5$ кДж/моль [4]. Кроме этих двух адсорбционных пиков Серов наблюдал ещё один пик, идентифицированный как $-E_{\text{ads}}(\text{AtO}_2) = 83 \pm 5$ кДж/моль [4]. Молекула AtO_2 является слабосвязанным вандерваальсовым комплексом, поэтому не может взаимодействовать с поверхностью кварца так сильно. В

экспериментах по газовой хроматографии отсутствует возможность непосредственной идентификации молекулы, поэтому экспериментальные данные нельзя считать достоверными. Их нужно рассматривать как гипотезы, которые нуждаются в проверке, особенно в случае нескольких молекул, содержащих тяжелый атом.

Надёжная теоретическая интерпретация экспериментальных данных, полученных при адсорбции тяжелых атомов на поверхности кварца, в настоящее время отсутствует. Основная сложность теоретического моделирования адсорбционных комплексов на поверхности кварца заключается в необходимости моделирования точечных дефектов, в результате образования которых на поверхности кварца появляются открытые химические связи. Таким образом осуществляется механизм образования прочных химических связей («химическая» адсорбция) тяжелых атомов с поверхностью кварца.

В тоже время измеренные энергии адсорбции атомов At и молекул AtOH на поверхности золота [4] довольно точно воспроизводятся теоретическими расчётами [5, 6]. Согласно этим исследованиям, атомы астата взаимодействуют с поверхностью золота сильнее, чем молекулы AtOH . Используя эмпирическое соотношение между энергиями адсорбции на поверхностях золота и кварца, можно ожидать, что атомы астата будут сильнее взаимодействовать с поверхностью кварца, чем молекулы AtOH . Поэтому следует предположить, что адсорбционные пики в работе [3] были идентифицированы неверно и считать: $-E_{\text{ads}}(\text{At}) = 71 \pm 8$ кДж/моль и $-E_{\text{ads}}(\text{AtOH}) < 43$ кДж/моль. Заметим, что в работе [4] также идет речь о пиках с энергиями 83 ± 5 кДж/моль и 47 ± 5 кДж/моль. Таким образом в работе [4] не идентифицированным следует считать пик с наибольшей энергией адсорбции 123 ± 10 кДж/моль, который может соответствовать иону At^+ .

Ещё один аргумент в пользу предложенной нами идентификации адсорбционных пиков At и AtOH дают исследования адсорбционных свойств атомов нихония – сверхтяжелого элемента с зарядом ядра $Z = 113$, который из-за релятивистских эффектов является самым электроотрицательным элементом в 7-ом периоде [7]. Релятивистские эффекты создают субпериодическую структуру 7-го периода таблицы Д. И. Менделеева, которая заключается в сильном спинорбитальном расщеплении оболочек $7p_{1/2}$ и $7p_{3/2}$. Таким образом, атомы флеровия (сверхтяжелый элемент с зарядом ядра $Z = 114$, у которого полностью заполнена оболочка $7p_{1/2}$) слабо взаимодействуют как с поверхностью золота, так и кварца. Химические свойства флеровия очень сильно

отличаются от свойств его ближайшего гомолога – свинца. По своим химическим свойствам флеровий напоминает инертный газ. Тогда ниhoний можно рассматривать в качестве галогена; ему не хватает одного электрона до замкнутооболочечной электронной структуры флеровия [8]. С этой точки зрения можно сравнить химические свойства астата и ниhoния.

В работах нашей группы показано, что атомы ниhoния и молекулы AtOH взаимодействуют с поверхностью золота с близкими энергиями адсорбции. Тогда, согласно эмпирическому соотношению, следует ожидать для них близких энергий адсорбции на кварце. Если для AtOH использовать предлагаемое нами значение: $-E_{\text{ads}}(\text{AtOH}) < 43$ кДж/моль, Эта ситуация реализуется. Потому что энергия адсорбции атомов ниhoния на кварце недавно была измерена экспериментально: $-E_{\text{ads}}(\text{Nh}) = 58 \pm 8$ кДж/моль [9].

Для проверки выдвинутой гипотезы мы выполнили моделирование электронной структуры молекул SiH₃X. Обсуждению результатов этих расчётов посвящена данная статья.

II. МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для корректного моделирования электронной структуры соединений сверхтяжелых элементов (СТЭ) необходимо на одинаковом уровне точности учитывать вклад как магнитных релятивистских эффектов (спинорбитальное расщепление атомных термов), так и эффектов электронных корреляций. Учет этих эффектов в рамках неэмпирических методов требует привлечения огромных вычислительных ресурсов, поэтому область их применения ограничена описанием электронной структуры атомов СТЭ и их простейших молекулярных соединений. Для моделирования свойств более сложных систем необходимо использовать методы теории функционала плотности (density functional theory, DFT). Применение релятивистских эффективных потенциалов (псевдопотенциалов) в рамках DFT позволяет перейти от описания релятивистского газа взаимодействующих электронов в поле ядер к описанию формально нерелятивистского электронного газа в эффективном внешнем поле. Такая замена сопровождается резким уменьшением числа электронов, которое необходимо описывать явно, и позволяет использовать традиционные для DFT обменно-корреляционные функционалы, поскольку описание релятивистских эффектов задачи содержится в используемых псевдопотенциалах.

В лаборатории квантовой химии Петербургского института ядерной физики НИЦ «Курчатовский институт» под руководством доктора физико-математических наук А.В. Титова разработан оригинальный метод построения релятивистских псевдопотенциалов для расчета электронной структуры соединений тяжелых и сверхтяжелых элементов, откуда могут быть получены их важнейшие физические и химические свойства. Электроны вблизи ядра сверхтяжелого элемента имеют скорость, близкую к скорости света, в результате они становятся тяжелее и приближаются к ядру. Основной особенностью метода эффективного потенциала является замена большого числа электронов на внутренних оболочках СТЭ эффективным внешним полем – псевдопотенциалом. В результате такой замены из расчета исключаются лишь те электроны, которые не участвуют в образовании

химических связей, поэтому свойства СТЭ не изменяются. Кроме того, внутренние электроны сильно экранируют заряд ядра, что позволяет описывать «медленные» внешние электроны методами, не учитывающими эффектов специальной теории относительности (релятивистских эффектов). Релятивизм из задачи не пропадает окончательно, он учтён при построении псевдопотенциала. Благодаря резкому уменьшению числа электронов, явно описываемых при моделировании, применение метода релятивистских псевдопотенциалов позволило существенно увеличить размер рассматриваемых систем.

В работе использовалось неэмпирическое гибридное приближение для обменно-корреляционного функционала: PBE0 [10]. Основой методики решения многоэлектронной задачи при исследовании молекулярных систем были методы релятивистской теории функционала плотности в её «двухкомпонентной» неколлинеарной формулировке, адаптированные к использованию модели эффективных потенциалов.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В этом разделе представлены результаты численного моделирования электронной структуры молекул SiH₃X, где X = F, Cl, Br, I, At и Ts. В этих соединениях равновесная структура силильной группы (SiH₃ радикал) остается практически неизменной (рис. 1). Мы следили за длиной и энергией связи X – SiH₃ и эффективным Бейдеровским зарядом на атоме галогена. Результаты расчётов представлены в табл. 1.

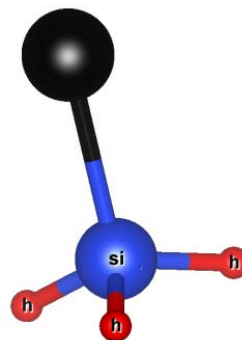


Рис. 1. Равновесная конфигурация ядер молекул галогенсиланов в основном электронном состоянии, где атом галогена F, Cl, Br, I, At и Ts обозначен черным шаром

ТАБЛИЦА I. Свойства молекул галогенсиланов в сравнении с SiH₄: R_e – РАВНОВЕСНАЯ ДЛИНА СВЯЗИ Si – X в Å, D_e – ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ АТОМА ГАЛОГЕНА С СИЛИЛЬНОЙ ГРУППОЙ в кДж/моль, Q(X) – ЭФФЕКТИВНЫЙ БЕЙДЕРОВСКИЙ ЗАРЯД АТОМА ГАЛОГЕНА В МОЛЕКУЛЕ

X =	R _e , Å	D _e , кДж/моль	D _e , кДж/моль (эксперимент, [11])	Q(X)
H	1.485	387	383.7 ± 2.1	-0.67
F	1.608	605	638 ± 5	-0.87
Cl	2.059	448	458 ± 7	-0.77
Br	2.224	377	376 ± 9	-0.71
I	2.447	302	299 ± 8	-0.59
At	2.572	229	–	-0.40

Представленные данные получены теоретически в рамках расчетов методом DFT/PBE0. Энергии связи D_e(SiH₃ – X) для некоторых молекул измерены экспериментально [11] и представлены в таблице.

Прежде, чем начать обсуждение молекулярных свойств галогенсиланов, опишем свойства SiH₄. Согласно

расчетам, молекула моносилана характеризуется длиной связи Si – H 1.485 Å. Валентный угол H–Si–H в молекуле SiH₄ составляет приблизительно 109.5°. Эти параметры задают равновесную конфигурацию атомов SiH₃ группы во всех рассматриваемых соединениях с атомами галогенов. Энергия связи атома водорода с сильной группой составляет 387 кДж/моль. Все атомы водорода в молекуле SiH₄ заряжены отрицательно, а атом кремния является донором электронов. Отметим, что SiH₃ группа является донором электронов, поэтому следует ожидать ковалентных полярных связей в молекулах галогенсиланов.

Энергии связей SiH₃ – X для многих молекул измерены экспериментально [11]. Во всех случаях, кроме SiH₃F, нами достигнуто согласие с экспериментальными данными (табл. I). Экспериментальное значение энергии связи SiH₃ – F подтверждается данными прецизионных теоретических расчётов.

Независимую информацию о прочности химических связей галогенов с кремнием можно получить из исследований по адсорбции атомов галогенов на поверхности кремния. В работе [12] выполнено моделирование адсорбции атомов Cl и Br на поверхности кремния, содержащей дефекты с открытыми связями. Эти дефекты являются центрами адсорбции для атомов галогенов, которые адсорбируются на поверхности с образованием химических связей Si – X. Полученные в работе [19] энергии связи Si – Cl и Si – Br: 412 кДж/моль и 346 кДж/моль, соответственно. Они достаточно хорошо согласуются с нашими результатами (табл. I).

Атомы фтора, хлора и брома образуют с SiH₃ группой более прочные химические связи, чем водород. Но прочность связи Si – X уменьшается в 3.5 раза с уменьшением электроотрицательности галогенов вниз по группе.

Наиболее интересным аспектом в исследованных системах является то, что в молекулах галогенсиланов SiH₃ группа – донор электронов для всех галогенов вплоть до At; тогда как в молекуле SiH₃Ts уже атом Ts заряжен положительно.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Релятивистские эффекты оказывают сильное влияние на химические свойства сверхтяжелых элементов. Наблюдать такие изменения свойств наиболее интересно в группе галогенов, поскольку в верхней части таблицы Д. И. Менделеева атомы этой группы обладают ярко выраженными электроотрицательными свойствами. В случае теннессина – самого тяжелого галогена – мы наблюдали сильное изменение химических свойств и проиллюстрировали это на примере молекул галогенсиланов.

Резкие изменения химических свойств Ts могут сильно изменить и его твердотельные свойства. Так,

вероятно, в твердом состоянии теннессин является металлом, потому что в молекулярных соединениях Ts является менее электроотрицательным, чем водород. Хотя этот вопрос чисто гипотетический, поскольку сверхтяжелые элементы доступны для изучения лишь в количестве нескольких атомов.

Подводя итог, заметим, что химические свойства тяжелых галогенов могут сильно отличаться от свойств их более легких гомологов. В первую очередь эти отличия вызваны уменьшением электроотрицательных свойств тяжелых галогенов, что может привести к изменению полярности химических связей. Такие изменения препятствуют использованию атомов астата вместо атомов йода в радиофармпрепаратах, изготовленных в качестве носителей радиоактивных атомов йода. Поэтому теоретическое моделирование может быть полезным инструментом для понимания таких изменений химических свойств.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Гегелер Х.В. Принцип Менделеева против теории относительности Эйнштейна: новости химии сверхтяжелых элементов // Успехи химии. Т. 78, С. 1228-1233 (2009).
- [2] Zalutsky M.R., Pruszyński M. Astatine-211: production and availability // Curr. Radiopharm. V. 4, P. 177-185 (2011).
- [3] Dietzel D. et al. Reactivity and volatility of astatine in a quartz column // J. Radioanal. Nucl. Chem., V. 334, P. 6959–6972 (2025).
- [4] Serov A. et al. Adsorption interaction of astatine species with quartz and gold surfaces // Radiochim. Acta V. 99 (9), P. 593-600 (2011).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] Faegri K., Saue T. Diatomic molecules between very heavy elements of group 13 and group 17: A study of relativistic effects on bonding // J. Chem. Phys. V. 115, P. 2456 (2001).
- [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 (2015).
- [9] 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).
- [10] Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys., V. 110, P. 6158-6170 (1999).
- [11] Luo Y. R., Kerr J. A. Bond dissociation energies // CRC handbook of chemistry and physics. – Boca Raton: New York: CRC Press, V. 89, P. 65-98 (2012).
- [12] Lee J. Y., Kang M. H. First-principles study of the Cl and Br adsorbed Si (100) surfaces // Phys. Rev. B V. 69, P. 113307 (2004).