

Особенности химических свойств тяжелых галогенов

А. А. Шалаевский

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

alexandr20-00@mail.ru

Ю. А. Демидов

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

iurii.demidov@gmail.com

Аннотация. В настоящее время активно ведется разработка новых медицинских препаратов, использующих радиоактивные атомы для лечения рака. Одним из наиболее дешевых и удобных в использовании медицинских изотопов является астат-211. Химические связи астата с углеродом достаточно слабые, что препятствует созданию органических молекул, в которые надёжно встроены атомы астата. Наночастицы и небольшие кластеры золота используются в качестве носителей астата, потому что с золотом астат образует более прочные химические связи, чем с углеродом. По этой причине экспериментальные и теоретические исследования стабильности химических связей астат – золото и йод – золото сейчас находятся в центре внимания. Энергия адсорбции единичных атомов йода на поверхности золота еще не была измерена экспериментально, но такие исследования проводились для астата и хлора. В данной работе выполнено моделирование адсорбции единичных атомов йода на поверхности монокристалла Au (1 1 1) в рамках кластерной модели с использованием теории функционала плотности. Мы выполнили аналогичные расчёты для адсорбционных комплексов хлор – золото и астат – золото, чтобы определить достигнутую точность расчётов. Псевдопотенциалы использовались для учета релятивистских эффектов всех рассматриваемых атомов.

Ключевые слова: теория функционала плотности, релятивистские эффекты, адсорбция, астат, йод, хлор

I. ВВЕДЕНИЕ

Радиоактивные элементы используются для лечения рака с 1940-х годов; первым был радиоактивный изотоп йода, ^{131}I , который в элементарной форме накапливается в щитовидной железе [1]. В настоящее время активно ведется разработка новых медицинских препаратов, использующих радиоактивные атомы для лечения рака. В настоящее время астат-211 (^{211}At) является одним из наиболее перспективных радионуклидов благодаря своей широкой доступности и свойствам α -распада [2]. У астата нет стабильных изотопов, поэтому экспериментально изучаются только молекулы, содержащие один или несколько его атомов. При этом выполняются исследования химических свойств аналогичных соединений йода, ближайшего гомолога астата.

Широко распространено мнение, что ^{211}At – это галоген со свойствами, аналогичными йоду. Исследования наночастиц золота, меченных изотопами астата, были основаны на аналогичных исследованиях с радиоактивными изотопами йода [3]. Учитывая слабые химические связи астата с углеродом [4], золотые наночастицы представляются удобными носителями атомов астата для разработки медицинских препаратов на

основе ^{211}At . Однако эти исследования не предоставляют количественной информации о химических связях At – Au или I – Au.

Релятивистские эффекты сильно и нерегулярно влияют на электронную структуру и химические свойства самых тяжелых элементов таблицы Д. И. Менделеева. Это мешает использовать накопленные ранее знания и опыт о химических свойствах более легких гомологов при исследовании таких элементов, как астат. Поэтому необходимо предварительно хотя бы теоретически проверить, что химические свойства астата и йода похожи.

Взаимодействие астата с золотом достаточно хорошо изучено как теоретически, так и экспериментально. Недавно энергия связи молекулы AuAt, $D_0(\text{AtAu})=190\pm 5$ кДж/моль в основном состоянии, была изучена с использованием нескольких модификаций релятивистского метода связанных кластеров [5]. С использованием релятивистской теории функционала плотности (DFT) получено теоретическое значение энергии адсорбции единичных атомов At на поверхности золота: -157 ± 10 кДж/моль [6, 7], которое согласуется с результатом, полученным из экспериментальных данных -147 ± 15 кДж/моль [8]. Экспериментально регистрируются только цепочки α -распада атомов астата. Если атом астата находится в составе молекулы, то экспериментаторы могут только предполагать состав молекулы, основываясь на контроле примесей, которые они добавляли в инертный газ. Кроме адсорбции атомов астата мы изучили адсорбцию молекул AtOH. Совпадение теоретической энергии адсорбции AtOH на поверхности золота: -117 ± 14 кДж/моль [6, 7] с экспериментальным значением -100 ± 15 кДж/моль [8] позволяет сделать вывод об образовании AtOH при добавлении воды и кислорода в инертный газ-носитель.

Мы предложили механизм образования AtOH на поверхности золота в результате реакции: $\text{At}_{\text{ads}} + \text{OH} \rightarrow \text{AtOH}$, когда OH группа взаимодействует с уже адсорбированным атомом астата. В результате образуется более летучая, чем атом At, молекула AtOH. Энергия связи At – OH составляет 167 кДж/моль [9], она превышает энергию связи астат – золота, так образом рассматриваемая реакция энергетически выгодна.

Возможно выполнить экспериментальную проверку предложенного нами механизма образования AtOH. Для этого необходимо чередовать поток инертного газа, содержащего атомы астата без примесей кислорода и воды, с газом, который содержит только примеси. В этом случае атомы At и OH группы одновременно не

присутствуют в газовой фазе, и возможна только реакция на поверхности золота. Если эта реакция происходит, можно наблюдать адсорбционный пик, соответствующий AuOH , возможно, на фоне пика, соответствующего астату.

В работе [10] была исследована десорбция паров хлора с поверхности золота. Экспериментально были обнаружены два процесса десорбции: высокотемпературный пик соответствует энергии связи атомарного хлора с поверхностью золота (217 кДж/моль); низкотемпературный пик обусловлен взаимодействием молекул Cl_2 с поверхностью золота (140 кДж/моль). Энергия связи атомов в молекуле Cl_2 436.303 ± 0.011 кДж/моль, практически равна удвоенной энергии адсорбции хлора на поверхности золота. Поэтому реакция на поверхности золота: $2\text{Cl}_{\text{ads}} \rightarrow \text{Cl}_2$ протекает изоэнергетически и может быть обратима.

Мы ожидаем, что энергия адсорбции единичных атомов йода на поверхности золота будет лежать между соответствующими энергиями адсорбции Cl и At , то есть лежит в интервале от -217 кДж/моль до -147 кДж/моль. Энергии адсорбции и десорбции отличаются знаком, мы будем считать процессы обратимыми и обсуждать только абсолютную величину этих энергий.

II. МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для описания адсорбционных комплексов единичных атомов тяжелых галогенов с поверхностью золота мы традиционно использовали кластерную модель [6, 7]. Поскольку основной вклад в энергию адсорбции вносят ближайшие к месту адсорбции атомы золота, можно ожидать стабилизацию энергии связи между адсорбированным атомом и кластером золота. Когда энергия связи атомом – кластер золота перестает зависеть от размера кластера, можно отождествить эту энергию связи с энергией адсорбции на поверхности золота.

Мы рассматриваем адсорбцию атомов на самой стабильной поверхности золота $\text{Au}(1, 1, 1)$ и используем кластеры, которые вырезаны из поверхности $(1, 1, 1)$ идеального кристалла золота. Необходимость достижения сходимости энергии связи относительно размера кластера требует рассмотрения достаточно больших молекулярных систем размером до 100 атомов. Эффективно это можно сделать только методами теории функционала плотности. В качестве приближения для обменно-корреляционного функционала в работе использовалось PBE0 [11]. Этот функционал много лет широко используется для моделирования химических свойств соединений легких элементов. Применять его для описания электронной структуры внутренних электронов тяжелых атомов нельзя. Он используется для решения уравнения Паули для нерелятивистского электронного газа в поле легких ядер.

Описание ультрарелятивистских внутренних электронов тяжелых атомов требует решения уравнения Дирака и использования плотной сетки интегрирования вблизи ядра. Эти численные трудности бесполезны для описания химических свойств атомов, потому что на химические свойства влияет некоторое небольшое количество внешних электронов. Использование псевдопотенциалов позволяет исключить из явного рассмотрения большое число химически неактивных внутренних электронов, а волновые функции внешних электронов сгладить в области атомного остова. При этом

вне области остова волновые функции внешних электронов описываются максимально точно. Так для каждого атома золота мы рассматриваем явно только 19 внешних электронов, остальные 60 внутренних электронов и ядро золота описываются псевдопотенциалом. Поскольку мы моделируем электронную структуру достаточно больших кластеров золота, из расчёта удается исключить несколько тысяч электронов, что существенно сокращает время выполнения расчётов.

Безусловно, использование псевдопотенциалов ограничивает область их применения: нельзя изучать ядерно-электронные свойства атомов, такие как сверхтонкая структура атомных уровней и их изотопические сдвиги. Но для моделирования адсорбционных комплексов в рамках кластерной модели использование псевдопотенциалов необходимо и оправдано. Это позволяет нам использовать стандартные методы теории функционала плотности, которые не предназначены для учета релятивистских эффектов. В рамках нашей задачи релятивистские эффекты учитываются при построении псевдопотенциала, а от теории функционала плотности требуется только учет направления спина электрона. Так в рамках теории функционала плотности удается учесть спинорбитальное расщепление атомных уровней, которое влияет на изменение химических свойств тяжелых и сверхтяжелых элементов.

ТАБЛИЦА I. ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ AuX (ГДЕ $X = \text{F, Cl, Br, I, At, Ts}$) В СРАВНЕНИИ С ЭНЕРГИЯМИ АДСОРБЦИИ ЕДИНИЧНЫХ АТОМОВ ГАЛОГЕНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ $\text{Au}(111)$

$X =$	$D_e(\text{AuX}),$ кДж/моль	$-\text{E}_{\text{ads}}(X),$ кДж/моль (DFT/PBE0)	$-\text{E}_{\text{ads}}(X),$ кДж/моль (эксперимент)
F	281	267 [12]	–
Cl	286	215	217
Br	251	–	–
I	224	170	–
At	177	157 ± 10 [6, 7]	147 ± 15
Ts	165	–	–

Энергии адсорбции некоторых галогенов измерены экспериментально [8, 10] и представлены в таблице.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем начать обсуждение адсорбционных комплексов атомов галогенов на поверхности золота, рассмотрим электронную структуру двухатомных молекул AuX . Здесь интересно рассмотреть также теннессин – самый тяжелый галоген с зарядом ядра $Z=117$. В табл. I показано, что с уменьшением электроотрицательности атомов галогенов от F к Ts также монотонно уменьшается прочность химической связи $\text{Au}-X$. Все галогены вплоть до йода включительно характеризуются отрицательным зарядом по Бейдеру. В молекуле AuAt переноса заряда практически нет, дипольный момент молекулы близок к 0. В молекуле AuTs дипольный момент меняет направление, что свидетельствует о большей электроотрицательности золота, чем теннессина. Можно предположить, что в гипотетическом твердотельном состоянии теннессин будет металлом.

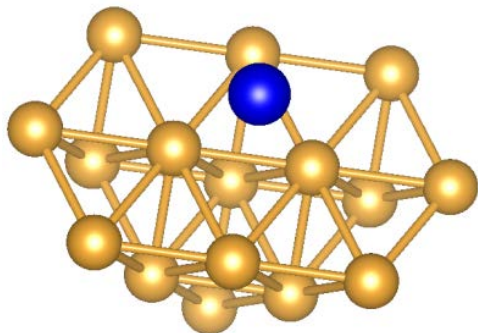


Рис. 1. Наиболее энергетически выгодное равновесное положение атома йода над кластером Au₁₆. В этом случае атом йода находится посередине химических связей между атомами золота в поверхностном слое

Согласно расчётам из работы [12], энергия связи единичных атомов фтора с поверхностью золота 267 кДж/моль. Это наиболее прочная связь галоген-золота. Однако, данные нуждаются в проверке, потому что энергии связи двухатомных молекул AuF и AuCl практически совпадают, а с поверхностью золота фтор образует существенно более прочную химическую связь, чем хлор.

Для атомов хлора получено согласие теоретических и экспериментальных данных (табл. I). Согласно расчётам наиболее энергетически выгодным положением атома хлора над поверхностью золота является положение непосредственно над атомом золота в первом слое. Для атома фтора наиболее энергетически выгодно положение адсорбции с координационным числом 3.

На данный момент энергетика адсорбции атомов брома на поверхности золота не изучена ни экспериментально, ни теоретически.

Для атомов йода получена теоретическая оценка энергии адсорбции I/Au(1, 1, 1): 170 кДж/моль. Наиболее энергетически выгодное равновесное положение атомов атома йода (как и у астата) – мостиковое, по середине химических связей Au – Au в поверхностном слое представлено на рис. 1. Такой адсорбционный комплекс характеризуется координационным числом 2.

Из-за большого спинорбитального расщепления 7p орбиталей появляется субпериодическая структура 7 периода таблицы Д. И. Менделеева. В результате, ниhoий – сверхтяжелый гомолог таллия – становится более электроотрицательным элементом, чем теннессин (элемент с зарядом ядра Z=117), который является галогеном в 7 периоде таблицы Д. И. Менделеева. Поэтому Nh можно сравнивать по химическим свойствам с астатом. Так энергия адсорбции ниhoия на поверхности (1, 1, 1) золота равна -110 ± 10 кДж/моль, согласно нашим теоретическим расчётам.

В настоящее время мы проводим моделирование адсорбции единичных атомов теннессина на поверхности золота в рамках кластерной модели. Из анализа энергий связи двухатомных молекул можно сделать вывод, что теннессин должен образовывать с золотом менее прочные связи, чем астат. Хотя различия в зарядовых распределениях адсорбционных комплексах теннессина и астата на золоте могут нарушить эту последовательность.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты расчетов электронной структуры и свойств адсорбционных комплексов единичных атомов галогенов с кластерами золота, вырезанными из поверхности (1, 1, 1) золота. Мы рассматривали 4 возможных положения атома галогена над кластером и варьировали только расстояние между адатомом и поверхностным слоем, положения атомов золота в кластерах соответствовали их положениям в идеальном кристалле золота. Моделирование электронной структуры адсорбционных комплексов выполнялось методами двухкомпонентной теории функционала плотности DFT/PBE0 в сочетании с использованием релятивистских псевдопотенциалов малого остова для всех исследуемых атомов, включая атомы золота.

Полученные в результате моделирования энергии адсорбции единичных атомов хлора и астата хорошо согласуются с экспериментальными данными. Для атомов йода рассчитана энергия адсорбции $-E_{\text{ads}}(\text{I})=170 \pm 20$ кДж/моль. В этой работе мы не учитывали вклад в энергию адсорбции от нулевых колебаний атомов адсорбционного комплекса (который уменьшает абсолютное значение энергии адсорбции) и дисперсионное взаимодействие, между атомом йода и кластерами золота (которое увеличивает абсолютное значение энергии адсорбции). Неучтенные вклады частично компенсируют друг друга.

Полученная нами последовательность энергий адсорбции: $-E_{\text{ads}}(\text{Cl}) > -E_{\text{ads}}(\text{I}) > -E_{\text{ads}}(\text{At})$ соответствует энергиям связи в двухатомных молекулах. Но надежные спектроскопические данные для рассматриваемых двухатомных молекул отсутствуют.

Мы продолжаем кластерное моделирование адсорбционных комплексов атомов фтора, брома и теннессина на поверхности золота для того, чтобы получить более полное представление об изменении прочности химических связей галоген – золото.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] S. Hertz and A. Roberts, Radioactive iodine in the study of thyroid physiology: VII. The use of radioactive iodine therapy in hyperthyroidism // JAMA, 131, 81–86 (1946).
- [2] M. R Zalutsky and M. Pruszynski, Astatine-211: production and availability // Curr. Radiopharm., 4, 177–185 (2011).
- [3] M. Zhu, L. Zhao, X. Lu, Direct labeling of gold nanoparticles with Iodine-131 for tumor radionuclide therapy // Int. J. Nanomedicine, 19, 11805–11818 (2024).
- [4] M. Amaouch, G. Montavon, N. Galland, J. Pilmé, What can tell the quantum chemical topology on carbon-astatine bonds? // Mol. Phys., 114, 1326–1333 (2016).
- [5] V.T. Casetti et al, Investigating the heaviest halogen: lessons learned from modeling the electronic structure of astatine's small molecules // J. Phys. Chem. A, 127, 46–56 (2022).
- [6] Yu.A. Demidov, A. Zaitsevskii, Adsorption of the astatine species on a gold surface: a relativistic density functional theory study // Chem. Phys. Lett., 691, 126–130 (2018).
- [7] Yu.A. Demidov, A.A. Shalaevsky, A.V. Oleynichenko, A.A. Rusakov, Uncovering chemical homology of superheavy elements: a close look at astatine // Phys. Chem. Chem. Phys., 26, 23823–23834 (2024).
- [8] A. Serov et al., Adsorption interaction of astatine species with quartz and gold surfaces // Radiochim. Acta, 99, 593–600 (2011).

- [9] Yu. Demidov, A. Zaitsevskii A comparative study of molecular hydroxides of element 113 (I) and its possible analogs: Ab initio electronic structure calculations // *Chem. Phys. Lett.* 638, 21-24 (2015).
- [10] N.D. Spencer, R.M. Lambert, Chlorine chemisorption and surface chloride formation on Au (111) // *Surf. Sci.*, 107, 237–248 (1981).
- [11] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // *J. Chem. Phys.*, 110, 6158–6170 (1999).
- [12] Y. Santiago-Rodriguez et al., Atomic and molecular adsorption on Au (111) // *Surf. Sci.* 627, 57–69 (2024).