

Предсказание химических свойств монооксидов ^{114}Fl и ^{112}Cn и их адсорбции на поверхностях золота и кварца

Артём Котов, Ю. С. Кожедуб, Д. А. Глазов, В. М. Шабаев
СПбГУ, Россия

V. Pershina, GSI, Germany
M. Iliáš, Matej Bel University, Slovakia

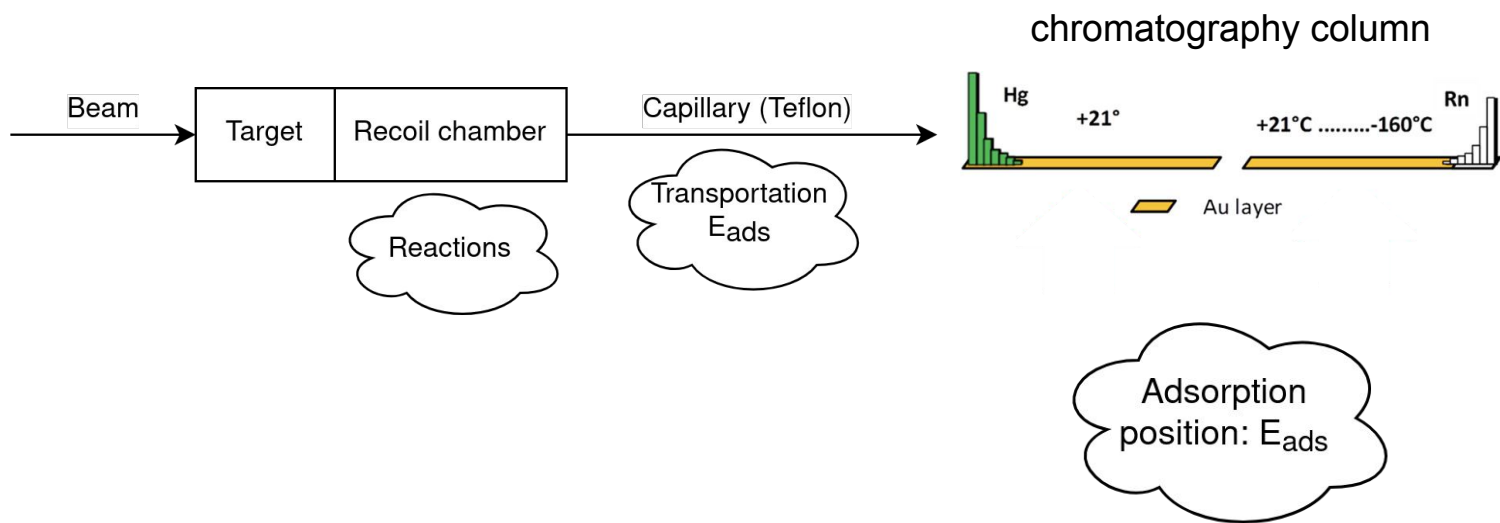
при поддержке ЛИТ ОИЯИ

6 июля 2022 г.

Введение

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| | | | | | | | | | | | | | | | pnictogens | chalcogens | halogens | |
| 1 | H Hydrogen -1 1 | He Helium | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | Li Lithium 1 | Be Beryllium 2 | | | | | | | | | | | B Boron 3 | C Carbon -4 4 | N Nitrogen -3 3 5 | O Oxygen -2 | F Fluorine -1 | Ne Neon |
| 3 | Na Sodium 1 | Mg Magnesium 2 | | | | | | | | | | | Al Aluminium 3 | Si Silicon -4 4 | P Phosphorus -3 3 5 | S Sulfur -2 2 4 6 | Cl Chlorine -1 1 3 5 7 | Ar Argon |
| 4 | K Potassium 1 | Ca Calcium 2 | Sc Scandium 3 | Ti Titanium 4 | V Vanadium 5 | Cr Chromium 3 6 | Mn Manganese 2 4 7 | Fe Iron 2 3 | Co Cobalt 2 3 | Ni Nickel 2 | Cu Copper 2 | Zn Zinc 2 | Ga Gallium 3 | Ge Germanium -4 2 4 | As Arsenic -3 3 5 | Se Selenium -2 2 4 6 | Br Bromine -1 1 3 5 | Kr Krypton 2 |
| 5 | Rb Rubidium 1 | Sr Strontium 2 | Y Yttrium 3 | Zr Zirconium 4 | Nb Niobium 5 | Mo Molybdenum 4 6 | Tc Technetium 4 7 | Ru Ruthenium 3 4 | Rh Rhodium 3 4 | Pd Palladium 2 4 | Ag Silver 1 | Cd Cadmium 2 | In Indium 3 | Sn Tin -4 2 4 | Sb Antimony -3 3 5 | Te Tellurium -2 2 4 6 | I Iodine -1 1 3 5 7 | Xe Xenon 2 4 6 |
| 6 | Cs Caesium 1 | Ba Barium 2 | 57-71 | Hf Hafnium 4 | Ta Tantalum 5 | W Tungsten 4 6 | Re Rhenium 4 | Os Osmium 4 | Ir Iridium 3 4 | Pt Platinum 2 4 | Au Gold 3 | Hg Mercury 1 2 | Tl Thallium 1 3 | Pb Lead 2 4 | Bi Bismuth 3 | Po Polonium -2 2 4 | At Astatine -1 | Rn Radon 2 |
| 7 | Fr Francium 1 | Ra Radium 2 | 89-103 | Rf Rutherfordium 4 | Db Dubnium 5 | Sg Seaborgium 6 | Bh Bohrium 7 | Hs Hassium 8 | Mt Meitnerium 3 4 | Ds Darmstadtium 2 4 | Rg Roentgenium 2 | Cn Copernicium 2 | Nh Nihonium 3 | Fl Flerovium 2 | Mc Moscovium 3 | Lv Livermorium 3 | Ts Tennessine 3 | Og Oganesson |
| | | | 6 | La Lanthanum 3 | Ce Cerium 3 4 | Pr Praseodymium 3 | Nd Neodymium 3 | Pm Promethium 3 | Sm Samarium 3 4 | Eu Europium 2 3 | Gd Gadolinium 3 | Tb Terbium 3 | Dy Dysprosium 3 | Ho Holmium 3 | Er Erbium 3 | Tm Thulium 3 | Yb Ytterbium 3 | Lu Lutetium 3 |
| | | | 7 | Ac Actinium 3 | Th Thorium 4 | Pa Protactinium 5 | U Uranium 6 | Np Neptunium 5 | Pu Plutonium 4 | Am Americium 3 | Cm Curium 3 | Bk Berkelium 3 | Cf Californium 3 | Es Einsteinium 3 | Fm Fermium 3 | Md Mendelevium 3 | No Nobelium 2 | Lr Lawrencium 3 |

Газофазная термохроматография



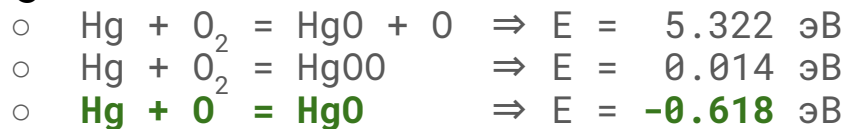
V. Pershina et al., Inorg. Chem. **60**, 9796 (2021)

Химические свойства

- Энергии реакций формирования MO, MO₂, M(OH) (M = Cn, FI)
 - Молекулярные свойства MO:
 - геометрия, R
 - потенциал ионизации, IP
 - дипольный момент, μ
 - поляризуемость, α
 - энергия диссоциации
 - Адсорбционные свойства M, MO:
 - тефлон
 - кварц
 - золото
- DFT: ADF BAND
 - $E_{\text{ads}}(\mu, \alpha, IP_{\text{mol}}, IP_{\text{surf}}, \epsilon, \chi)$

Реакции формирования соединений HgO, SnO и FIO

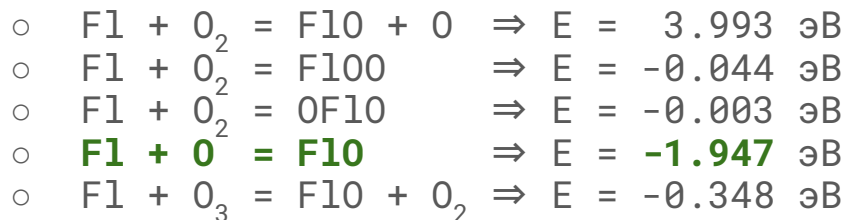
- Hg



- Sn



- F1



V. Pershina и M. Iliáš, TASCA 2022

Связанные кластеры: CCSD(T)

$$\Psi_{CC} = (1 + T_1 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_2 + \frac{1}{3!}T_1^3 + T_1T_2 + T_3 + \dots)\Phi$$

- Используемые аппроксимации
 - X2C или DC гамильтониан
 - учет релятивистских эффектов
- Качество базисных функций
 - полнота
 - диффузные функции
 - высокие орбитали
- Размер активного пространства
 - количество электронов, участвующих в CC процедуре
 - количество виртуальных орбиталей
- Кратность возбуждений в CC процедуре
 - одно- и двукратные возбуждения
 - трехкратные по теории возмущений
 - учет высших порядков

Геометрия R [Å] молекул FIO, CnO и HgO

| Молекула | DFT | | | CCSD(T) |
|----------|-------|------|------|-----------|
| | B3LYP | PBE0 | BP86 | |
| HgO | 1.91 | 1.88 | 1.89 | 1.905(14) |
| CnO | 1.88 | 1.85 | 1.88 | 1.887(14) |
| FIO | 2.07 | 2.04 | 2.07 | 2.064(14) |

Вклады и погрешности от различных вычислительных аспектов на примере молекулы FIO

| Вклад | X2C vs. DC | релятивизм | (3+)-кратные возбуждения | <i>gh</i> орбитали | диффузные функции | активное пространство |
|----------|---------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| Величина | -0.00028 (0.01%) | -0.00023 (0.01%) | ±0.013 (0.6%) | ±0.0054 (0.3%) | ±0.0015 (0.07%) | ±0.00091 (0.04%) |

Потенциал ионизации IP [эВ] молекул FIO, SnO, HgO

| Молекула | DFT | | | FS-CCSD |
|----------|-------|------|------|-----------|
| | B3LYP | PBE0 | BP86 | |
| HgO | 10.9 | 10.9 | 10.4 | 9.76(10) |
| SnO | 11.3 | 11.5 | 10.7 | 10.38(10) |
| FIO | 10.4 | 10.6 | 9.9 | 9.76(10) |

Вклады и погрешности от различных вычислительных аспектов на примере молекулы FIO

| Вклад | X2C vs. DC | релятивизм | (3+)-кратные возбуждения | геометрия | диффузные функции | активное пространство |
|----------|-----------------|--------------------|--------------------------|------------------|---------------------|-----------------------|
| Величина | +0.01 (0.1%) | -0.0084 (0.09%) | ±0.098 (1%) | ±0.024 (0.3%) | ±0.0005 (0.005%) | ±0.0002 (0.002%) |

Дипольный момент μ [Дебай] молекул FIO, SnO и HgO

| Молекула | DFT | | | CCSD(T) |
|----------|-------|------|------|----------|
| | B3LYP | PBE0 | BP86 | |
| HgO | 4.48 | 4.64 | 4.27 | 4.11(10) |
| SnO | 2.82 | 2.85 | 2.63 | 2.45(6) |
| FIO | 4.44 | 4.43 | 4.38 | 4.09(10) |

Вклады и погрешности от различных вычислительных аспектов на примере молекулы FIO

| Вклад | X2C vs. DC | релятивизм | (3+)-кратные возбуждения | геометрия | <i>gh</i> орбитали | диффузные функции | активное пространство |
|----------|------------------|------------------|---|--|--|-----------------------|-----------------------|
| Величина | -0.016 (0.4%) | -0.014 (0.3%) | ± 0.05 (1.2%) | ± 0.036 (0.9%) | ± 0.088 (2.2%) | ± 0.018 (0.4%) | ± 0.009 (0.2%) |

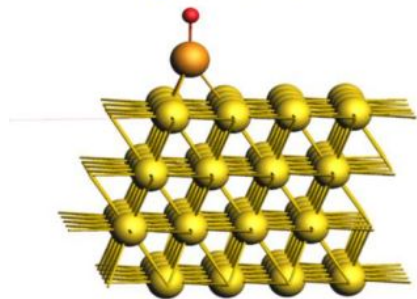
Поляризуемость α_{aver} [a.e.] молекул FIO, SnO, HgO

| Молекула | DFT | | | CCSD(T) |
|----------|-------|------|------|----------|
| | B3LYP | PBE0 | BP86 | |
| HgO | 42.1 | 42.5 | 41.8 | 45.3(10) |
| SnO | 37.6 | 37.4 | 37.3 | 37.5(9) |
| FIO | 39.5 | 38.7 | 41.5 | 40.4(9) |

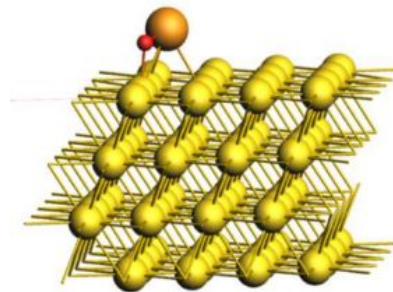
| Вклад | X2C vs. DC | релятивизм | (3+)-кратные возбуждения | геометрия | <i>gh</i> орбитали | диффузные функции | активное пространство |
|----------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------|-----------------------|
| Величина | -0.11 (0.2%) | +0.12 (0.2%) | ±0.52 (0.9%) | ±0.58 (1%) | ±0.33 (0.6%) | ±0.04 (0.07%) | ±0.3 (0.5%) |

Энергия адсорбции E_{ads} [эВ]: M/MO@Au(111)

HgO/CnO



PbO/FIO



Оценки E_{ads} [эВ] с помощью AMS BAND с учетом спин-орбитального взаимодействия

| | Hg | Cn | Fl |
|----|------|------|------|
| M | 0.81 | 0.62 | 0.92 |
| MO | 2.29 | 1.93 | 1.88 |

V. Pershina and M. Iliaš, Dalton Trans. **51**, 7321 (2022)

Энергия адсорбции



experiment

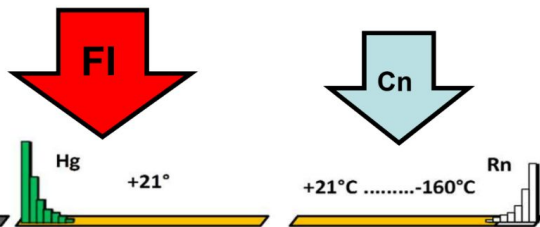
R. Eichler et al., Nature **447**, 72 (2007)
R. Eichler et al., Radiochimica Acta **98**, 133 (2010)



theory

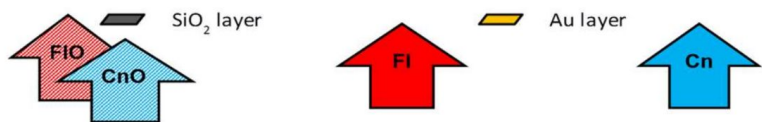
V. Pershina and M. Iliáš, Dalton Trans. **51**, 7321 (2022)

Адсорбция FI, Cn и их моноксидов только на золоте



experiment

A. Yakushev et al., Inorganic chemistry **53**, 1624 (2014)
L. Lens et al., Radiochimica Acta **106**, 949 (2018)



theory

V. Pershina and M. Iliáš, Dalton Trans. **51**, 7321 (2022)

Адсорбция FI, Cn и их моноксидов на кварце + золоте

Заключение

- Расчеты энергий реакции формирования молекул со сверхтяжелыми элементами
- Ab-initio расчеты свойств соединений сверхтяжелых элементов (SnO, FIO) в рамках метода связанных кластеров CCSD(T)
 - FIO больше сопоставим с HgO, чем SnO
- Оценка надежности применения DFT в сравнении с CCSD(T)
- Высокоточные расчеты энергии адсорбции сверхтяжелых элементов и их соединений на поверхности кварца/золота в рамках DFT (AMS BAND)
 - FI и FIO хорошо различимы при наличии кварцевой колонки:

FIO адсорбируется на кварце

FI адсорбируется на золоте

- Sn и SnO хорошо различимы при использовании только золотой колонки:

SnO адсорбируется при комнатной температуре

Sn — при более низких

- По сравнению экспериментальных данных с теоретическими предсказаниями можно судить о наличии/отсутствии монооксидов

Благодарность команде ЛИТ за всестороннюю помощь в проведении расчетов на суперкомпьютере «ГОВОРУН»

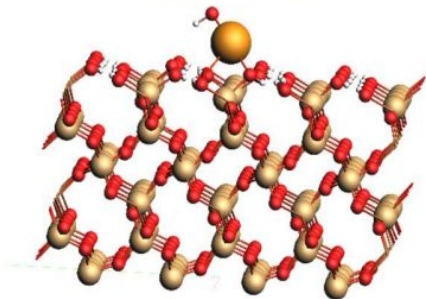
Поляризуемость α [а.е.] молекул FIO, SnO, HgO

| Молекула | компонента | DFT | | | |
|----------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| | | B3LYP | PBE0 | BP86 | CCSD(T) |
| HgO | α_{xx} | 33.6 | 33.5 | 34.2 | 33.9(10) |
| | α_{zz} | 59.2 | 60.4 | 57.1 | 68.1(10) |
| | α_{aver} | 42.1 | 42.5 | 41.8 | 45.3(10) |
| SnO | α_{xx} | 30.9 | 30.5 | 31.6 | 30.1(9) |
| | α_{zz} | 51.1 | 51.1 | 50.8 | 52.2(9) |
| | α_{aver} | 37.6 | 37.4 | 37.3 | 37.5(9) |
| FIO | α_{xx} | 30.2 | 29.5 | 32.0 | 31.1(9) |
| | α_{zz} | 58.1 | 57.1 | 60.4 | 58.9(9) |
| | α_{aver} | 39.5 | 38.7 | 41.5 | 40.4(9) |

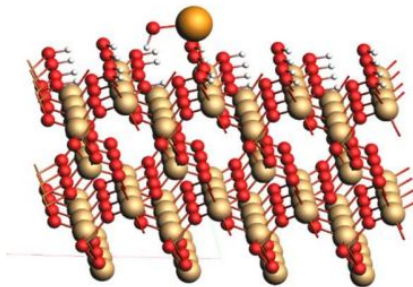
| Вклад | Величина |
|--------------------------|-------------------------------------|
| X2C vs. DC | -0.11 (0.2%) |
| релятивизм | +0.12 (0.2%) |
| (3+)-кратные возбуждения | ± 0.52 (0.9%) |
| геометрия | ± 0.58 (1%) |
| <i>gh</i> орбитали | ± 0.33 (0.6%) |
| диффузные функции | ± 0.04 (0.07%) |
| активное пространство | ± 0.3 (0.5%) |

Энергия адсорбции E_{ads} [эВ]: M/MO@Quartz

HgO/CnO



PbO/FIO



Оценки E_{ads} [эВ] с помощью AMS BAND с учетом спин-орбитального взаимодействия

| | Hg | Cn | Fl |
|----|------|------|-------|
| M | 0.28 | 0.29 | -0.22 |
| MO | 2.18 | 1.01 | 1.64 |

V. Pershina and M. Iliáš, Dalton Trans. **51**, 7321 (2022)