

Свойства оксидов, гидридов и гидроксидов сверхтяжелых элементов

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

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

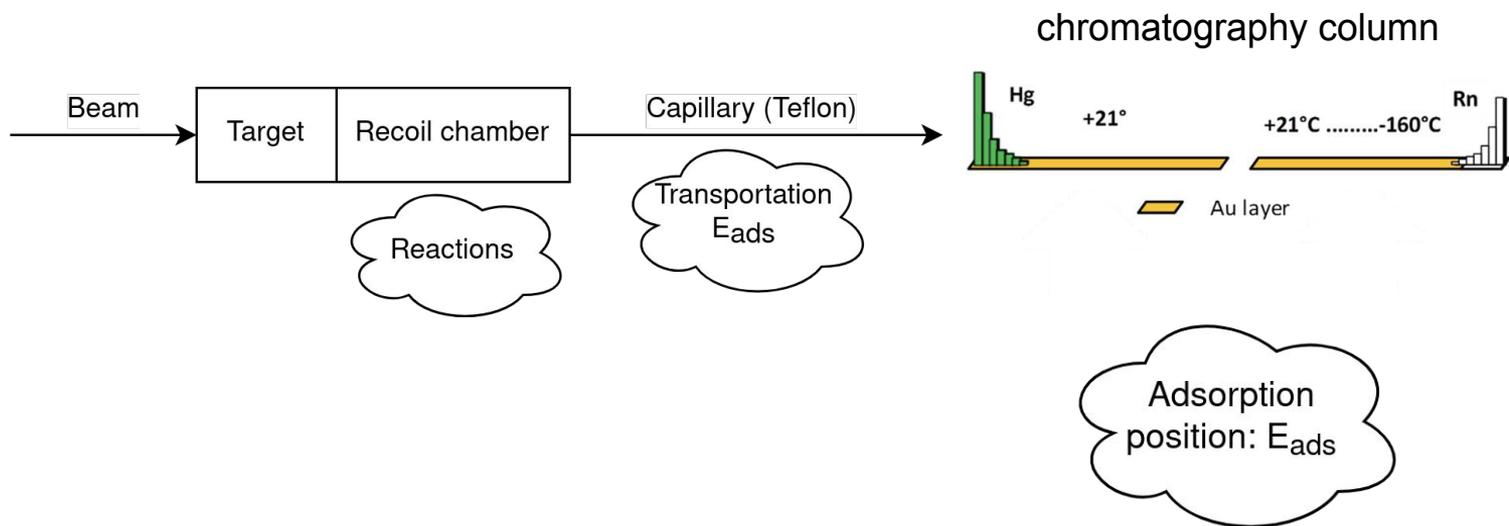
при поддержке ЛИТ ОИЯИ

20 декабря 2022 г.

Введение

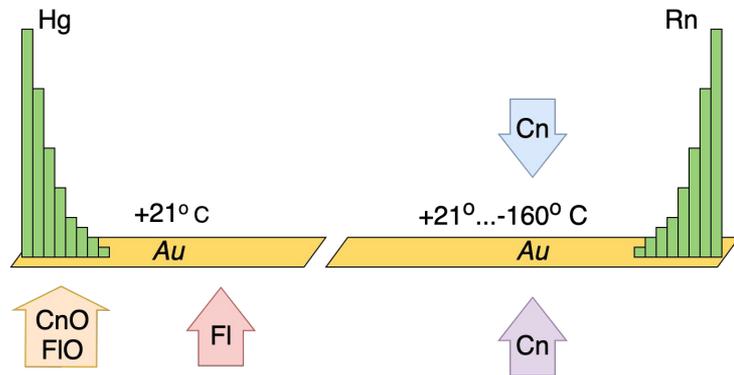
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
															15 Pnictogens	16 Chalcogens	17 Halogens	
1	1 H Hydrogen -1 1	2 He Helium																
2	3 Li Lithium 1	4 Be Beryllium 2											5 B Boron 3	6 C Carbon -4 4	7 N Nitrogen -3 3 5	8 O Oxygen -2	9 F Fluorine -1	10 Ne Neon
3	11 Na Sodium 1	12 Mg Magnesium 2											13 Al Aluminium 3	14 Si Silicon -4 4	15 P Phosphorus -3 3 5	16 S Sulfur -2 2 4 6	17 Cl Chlorine -1 1 3 5 7	18 Ar Argon
4	19 K Potassium 1	20 Ca Calcium 2	21 Sc Scandium 3	22 Ti Titanium 4	23 V Vanadium 5	24 Cr Chromium 3 6	25 Mn Manganese 2 4 7	26 Fe Iron 2 3	27 Co Cobalt 2 3	28 Ni Nickel 2	29 Cu Copper 2	30 Zn Zinc 2	31 Ga Gallium 3	32 Ge Germanium -4 2 4	33 As Arsenic -3 3 5	34 Se Selenium -2 2 4 6	35 Br Bromine -1 1 3 5	36 Kr Krypton 2
5	37 Rb Rubidium 1	38 Sr Strontium 2	39 Y Yttrium 3	40 Zr Zirconium 4	41 Nb Niobium 5	42 Mo Molybdenum 4 6	43 Tc Technetium 4 7	44 Ru Ruthenium 3 4	45 Rh Rhodium 3	46 Pd Palladium 2 4	47 Ag Silver 1	48 Cd Cadmium 2	49 In Indium 3	50 Sn Tin -4 2 4	51 Sb Antimony -3 3 5	52 Te Tellurium -2 2 4 6	53 I Iodine -1 1 3 5 7	54 Xe Xenon 2 4 6
6	55 Cs Caesium 1	56 Ba Barium 2	57-71	72 Hf Hafnium 4	73 Ta Tantalum 5	74 W Tungsten 4 6	75 Re Rhenium 4	76 Os Osmium 4	77 Ir Iridium 3 4	78 Pt Platinum 2 4	79 Au Gold 3	80 Hg Mercury 1 2	81 Tl Thallium 1 3	82 Pb Lead 2 4	83 Bi Bismuth 3	84 Po Polonium -2 2 4	85 At Astatine -1 1	86 Rn Radon 2
7	87 Fr Francium 1	88 Ra Radium 2	89-103	104 Rf Rutherfordium 4	105 Db Dubnium 5	106 Sg Seaborgium 6	107 Bh Bohrium 7	108 Hs Hassium 8	109 Mt Meitnerium 3 4	110 Ds Darmstadtium 2 4	111 Rg Roentgenium 2	112 Cn Copernicium 2	113 Nh Nihonium 3	114 Fl Flerovium 2	115 Mc Moscovium 3	116 Lv Livermorium 2	117 Ts Tennessine 3	118 Og Oganesson 3
			6	57 La Lanthanum 3	58 Ce Cerium 3 4	59 Pr Praseodymium 3	60 Nd Neodymium 3	61 Pm Promethium 3	62 Sm Samarium 3 4	63 Eu Europium 2 3	64 Gd Gadolinium 3	65 Tb Terbium 3	66 Dy Dysprosium 3	67 Ho Holmium 3	68 Er Erbium 3	69 Tm Thulium 3	70 Yb Ytterbium 3	71 Lu Lutetium 3
			7	89 Ac Actinium 3	90 Th Thorium 4	91 Pa Protactinium 5	92 U Uranium 6	93 Np Neptunium 5	94 Pu Plutonium 4	95 Am Americium 3	96 Cm Curium 3	97 Bk Berkelium 3	98 Cf Californium 3	99 Es Einsteinium 3	100 Fm Fermium 3	101 Md Mendelevium 3	102 No Nobelium 2	103 Lr Lawrencium 3

Газофазная термохроматография



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

Адсорбция на золоте и кварце



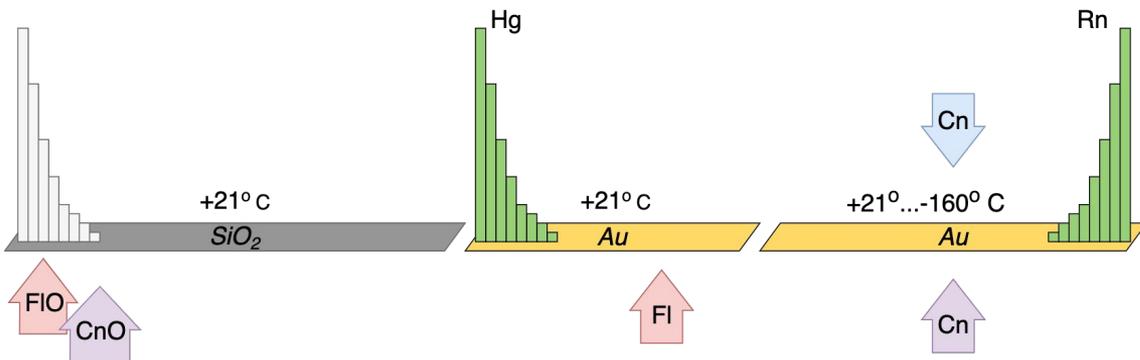
Experiment

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

Theory

V. Pershina and M. Iliaš, 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)

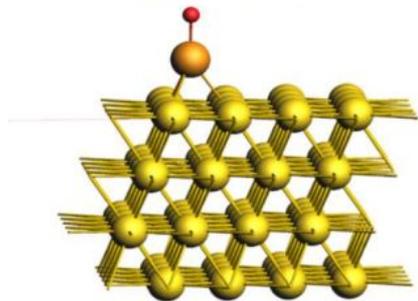
Theory

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

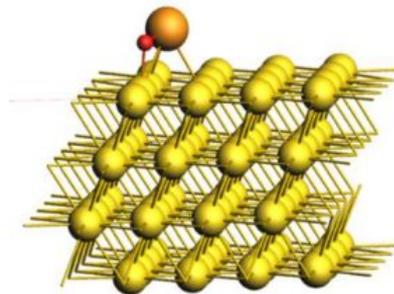
Адсорбция FI, Cn и их моноксидов на кварце + золоте

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

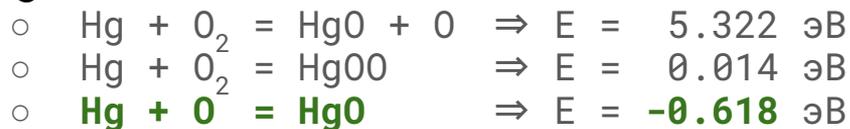
V. Pershina and M. Iliáš, Dalton Trans. **51**, 7321 (2022)

Химические свойства соединений СТЭ

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

Реакции формирования оксидов HgO, SnO и FIO

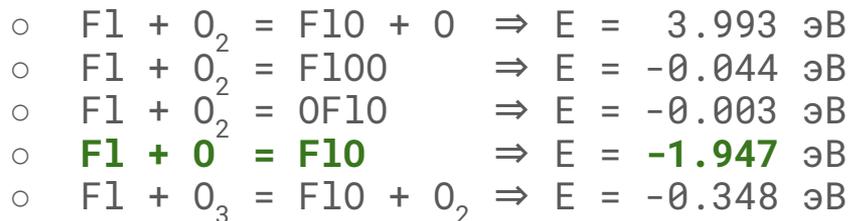
- Hg



- Sn



- F1



V. Pershina и M. Iliáš, TASCA 2022

Метод функционала плотности - DFT

B3LYP, PBE0, BP86

Метод связанных кластеров - CCSD(T)

- Используемые приближения
 - гамильтониан: X2C или DC
 - учет релятивистских эффектов
- Качество базисного набора
 - 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

Геометрия R [Å] молекул FIO, SnO и HgO

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

Погрешности от различных вычислительных аспектов на примере молекулы FIO

Аспект	X2C vs. DC	неучтенные рел. эфф.	(3+)-кратные возбуждения	<i>g</i> -, <i>h</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

Аспект	X2C vs. DC	неучтенные рел. эфф.	(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

Аспект	X2C vs. DC	неучтенные рел. эфф.	(3+)-кратные возбуждения	геометрия	<i>g</i> -, <i>h</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)

Аспект	X2C vs. DC	неучтенные рел. эфф.	(3+)-кратные возбуждения	геометрия	g -, h -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%)

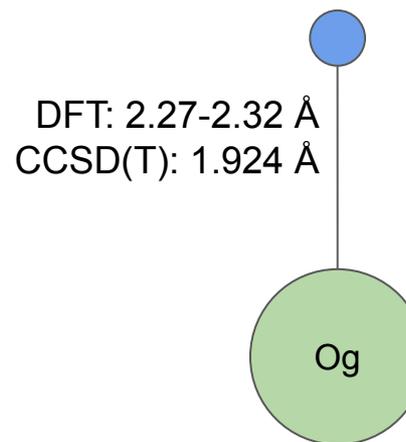
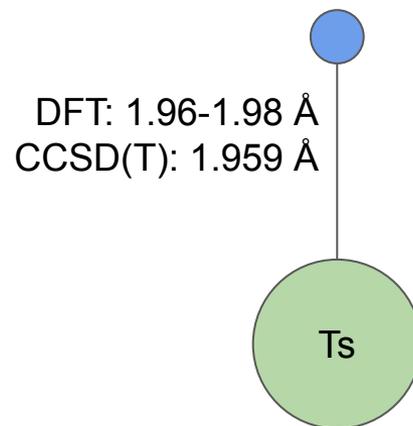
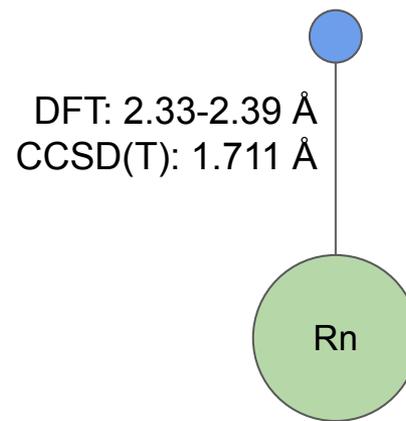
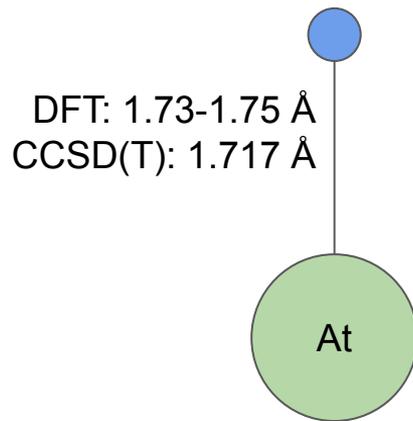
Энергия адсорбции на тефлоне

Молекула	$d_{par}, \text{Å}$	$d_{per}, \text{Å}$	$E_{ads}^{(par)}, \text{кДж/МОЛЬ}$	$E_{ads}^{(per)}, \text{кДж/МОЛЬ}$
HgO	2.270	3.103	9.94	18.2
CnO	2.252	3.076	9.32	10.2
FIO	2.429	3.341	7.44	13.6

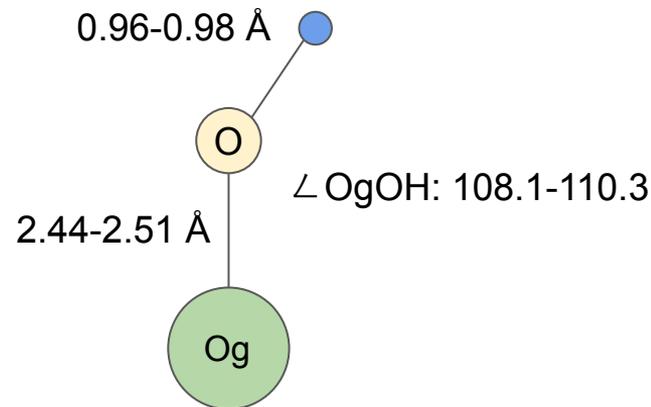
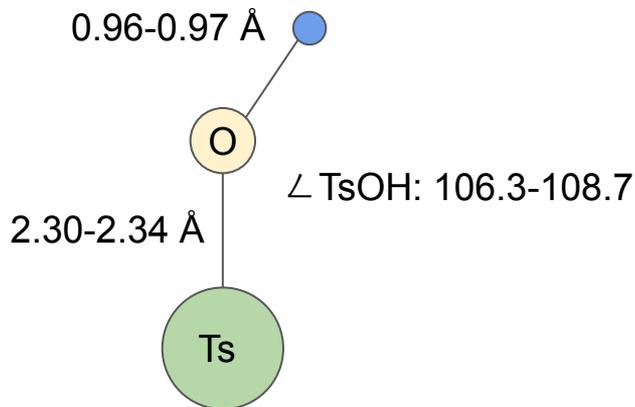
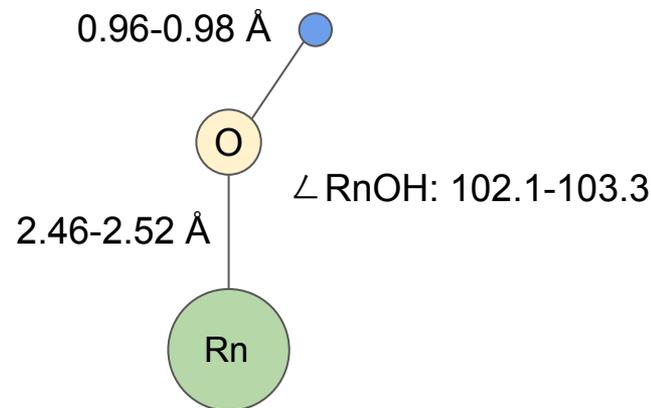
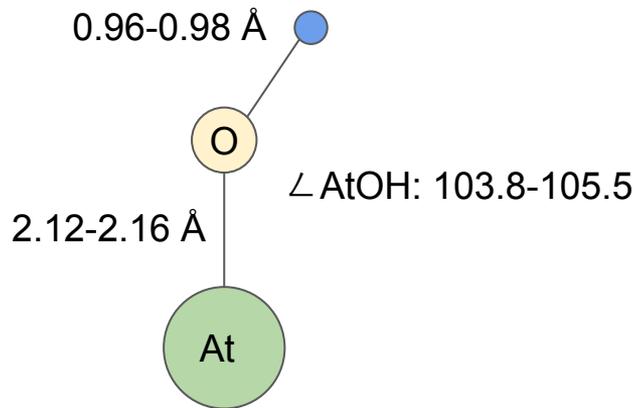
$$E_{ads} = - \frac{3 \varepsilon - 1}{16 \varepsilon + 2} \frac{\alpha_{mol}}{\left(\frac{1}{IP_{mol}} + \frac{1}{IP_{surf}} \right) x^3} - \frac{1 \varepsilon - 1}{8 \varepsilon + 2} \frac{\mu_{mol}^2}{x^3}$$

Вывод: данные оксиды должны проходить через тефлоновый капилляр

Геометрия гидридов 17-ой и 18-ой групп



Геометрия гидроксидов 17-ой и 18-ой групп



Заключение

- Расчеты энергий реакции формирования молекул со сверхтяжелыми элементами
- Ab-initio расчеты свойств SnO и FIO в рамках метода связанных кластеров CCSD(T)
 - FIO ближе к HgO , чем SnO к HgO
- Оценка надежности применения DFT в сравнении с CCSD(T)
- Расчеты энергии адсорбции 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
 - Сравнение экспериментальных данных с теоретическими позволяет судить о наличии/отсутствии монооксидов
- DFT расчеты геометрии MH и MOH для элементов 17 и 18 групп (At/Ts и Rn/Og)

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%)

Адсорбция на золоте и кварце



experiment

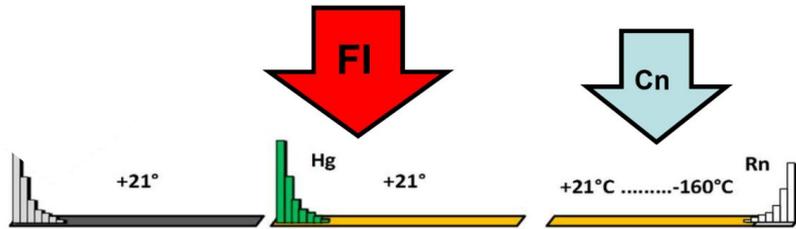
R. Eichler et al., Nature **447**, 72 (2007)
R. Eichler et al., Radiochimica Acta **98**, 133 (2010)



theory

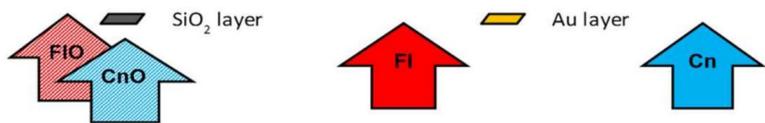
V. Pershina and M. Iliaš, Dalton Trans. **51**, 7321 (2022)

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)



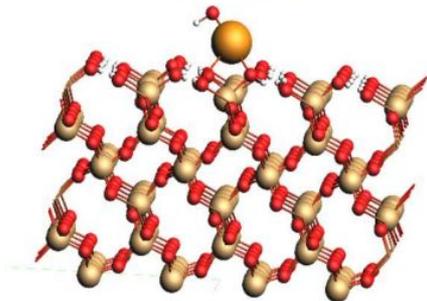
theory

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

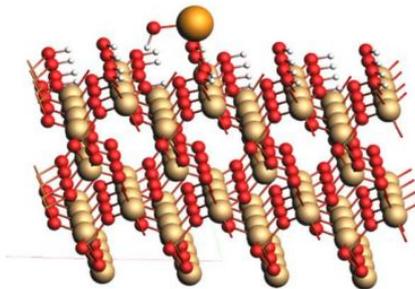
Адсорбция FI, Cn и их моноксидов на кварце + золоте

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)