

физико-химические свойства сверхтяжелых элементов: ядра с нечетными зарядами

А Зайцевский

С van Wüllen

Н Мосягин

А Русаков

Е Рыкова

А Титов

*Петербургский институт ядерной физики
Technische Universität Kaiserslautern
Центр фотохимии РАН
Ярославский государственный
университет*

сверхтяжелые элементы в области “острова стабильности”

1	1 H																2 He	
2	3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	* 71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	** 103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
*Lanthanoids			* 57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb		
**Actinoids			** 89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No		

сверхтяжелые элементы в области “острова стабильности”

43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb		
93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No		

сверхтяжелые элементы в области “острова стабильности” - нечетная цепочка

43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb		
93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No		

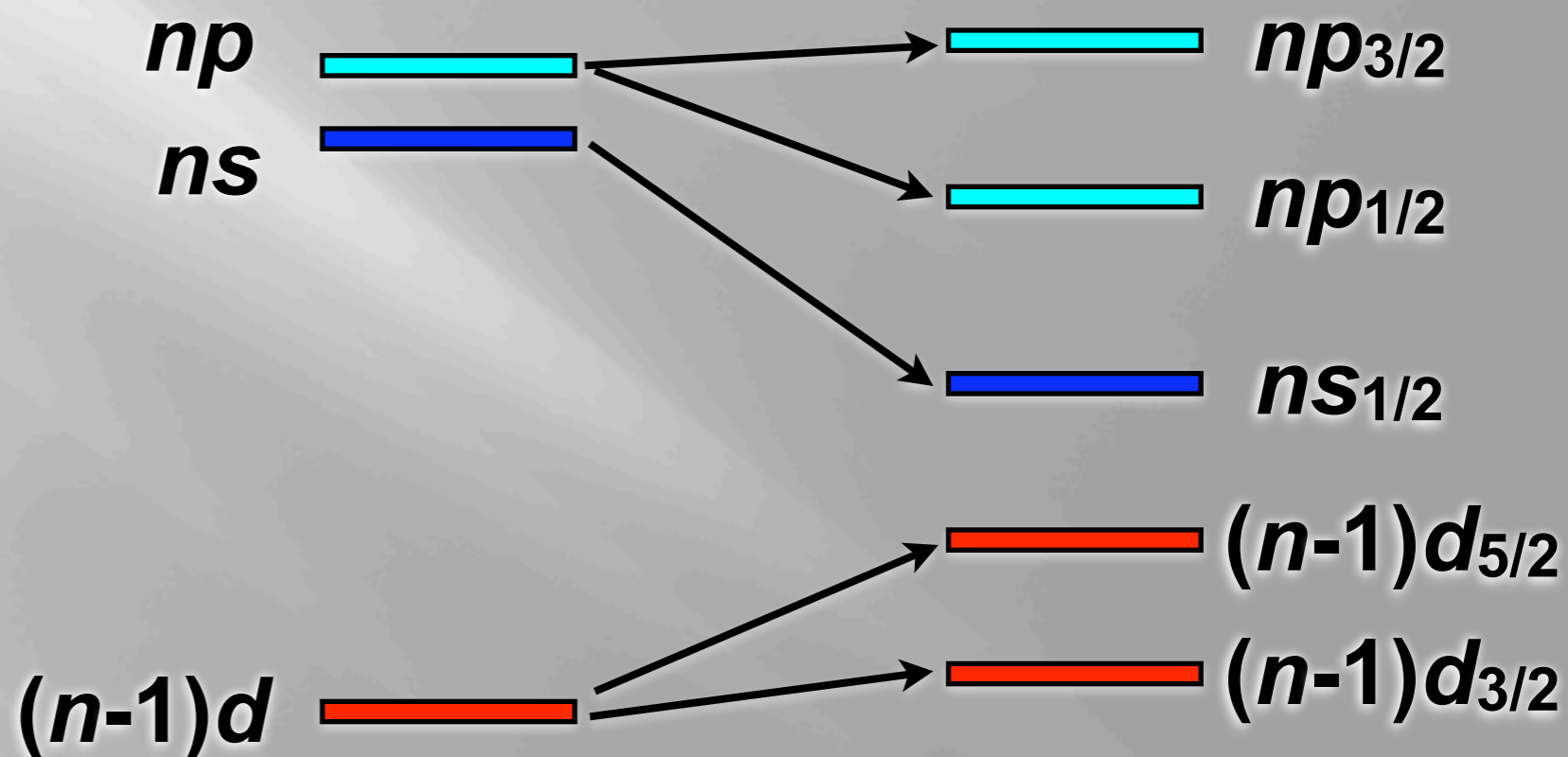
особенности атомов элементов седьмого периода: наивная одноэлектронная картина

- сжатие и стабилизация s -оболочек

- большое спинорбитальное расщепление $p_{1/2} - p_{3/2}$, сжатие и стабилизация $p_{1/2}$ -оболочек

- относительная диффузность / нестабильность субвалентной d -оболочки

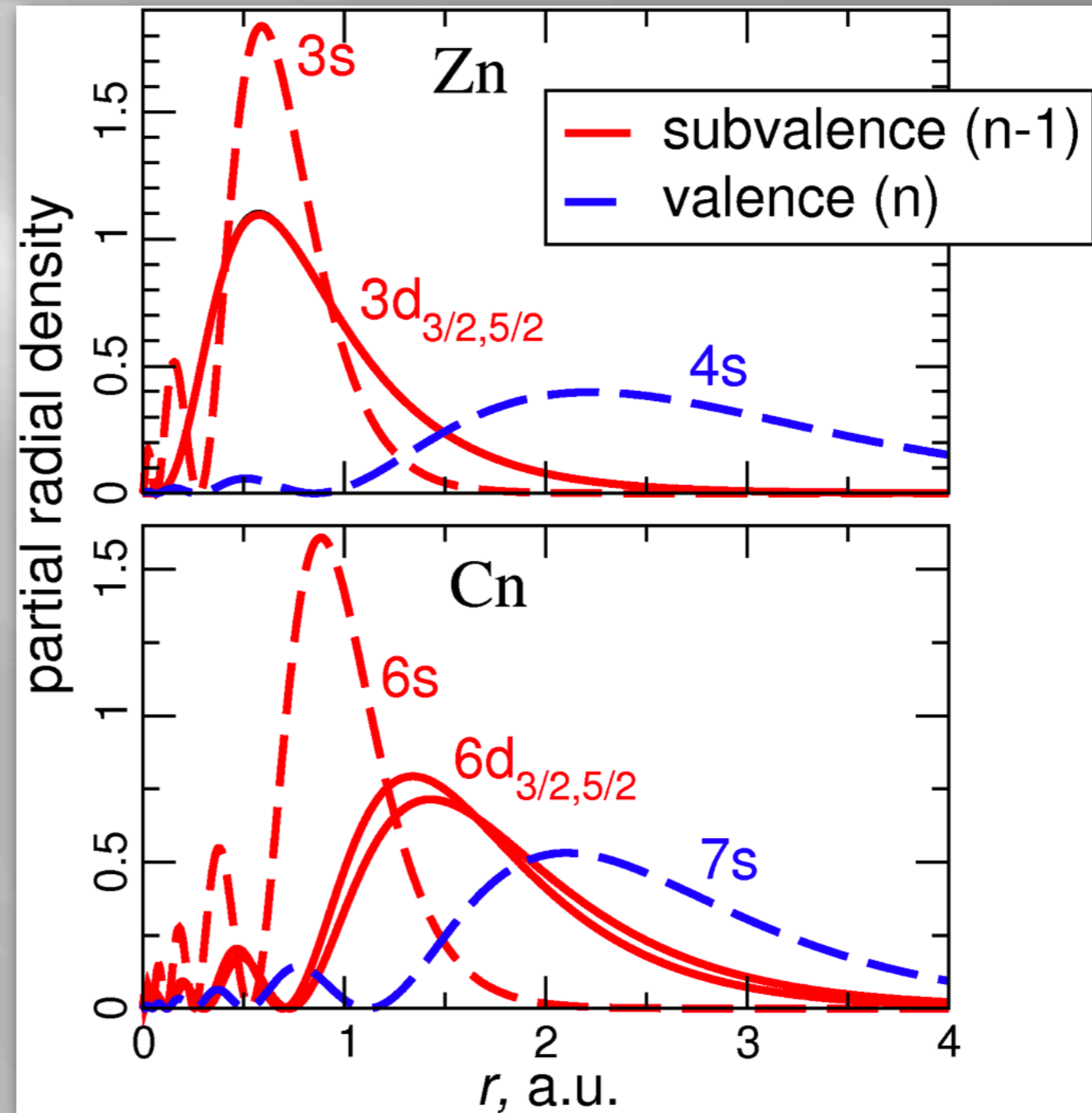
непереходные элементы (13-18 группы)



значительные щели $7s-7p_{1/2}$, $7p_{1/2}-7p_{3/2}$
субвалентные уровни “всплывают”

особенности атомов элементов седьмого периода: наивная одноэлектронная картина

- сжатие и стабилизация s -оболочек
- большое спиносборбитальное расщепление $p_{1/2} - p_{3/2}$, сжатие и стабилизация $p_{1/2}$ -оболочек
- относительная диффузность / нестабильность субвалентной d -оболочки



обычная (в соответствии с n) оболочечная структура размывается

сверхтяжелые элементы в области “острова стабильности” - субпериодическая структура

43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Au	49 Hg	50 Tl	51 Pb	52 Bi	53 Po	54 At	55 Fr	56 Ra
75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Fr	87 Ra	88 Ac
107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo		

замкнутая оболочка $6d_{5/2}^6 7s^2$ “инертный” элемент
 замкнутая оболочка $6d_{5/2}^6 7s^2 7p_{1/2}^2$ “инертный” элемент
 замкнутая оболочка $6d_{5/2}^6 7s^2 7p_{1/2}^2 7p_{3/2}^4$ “инертный” элемент

субпериод:

заполняется оболочка $6d_{5/2}$

суб-
период:

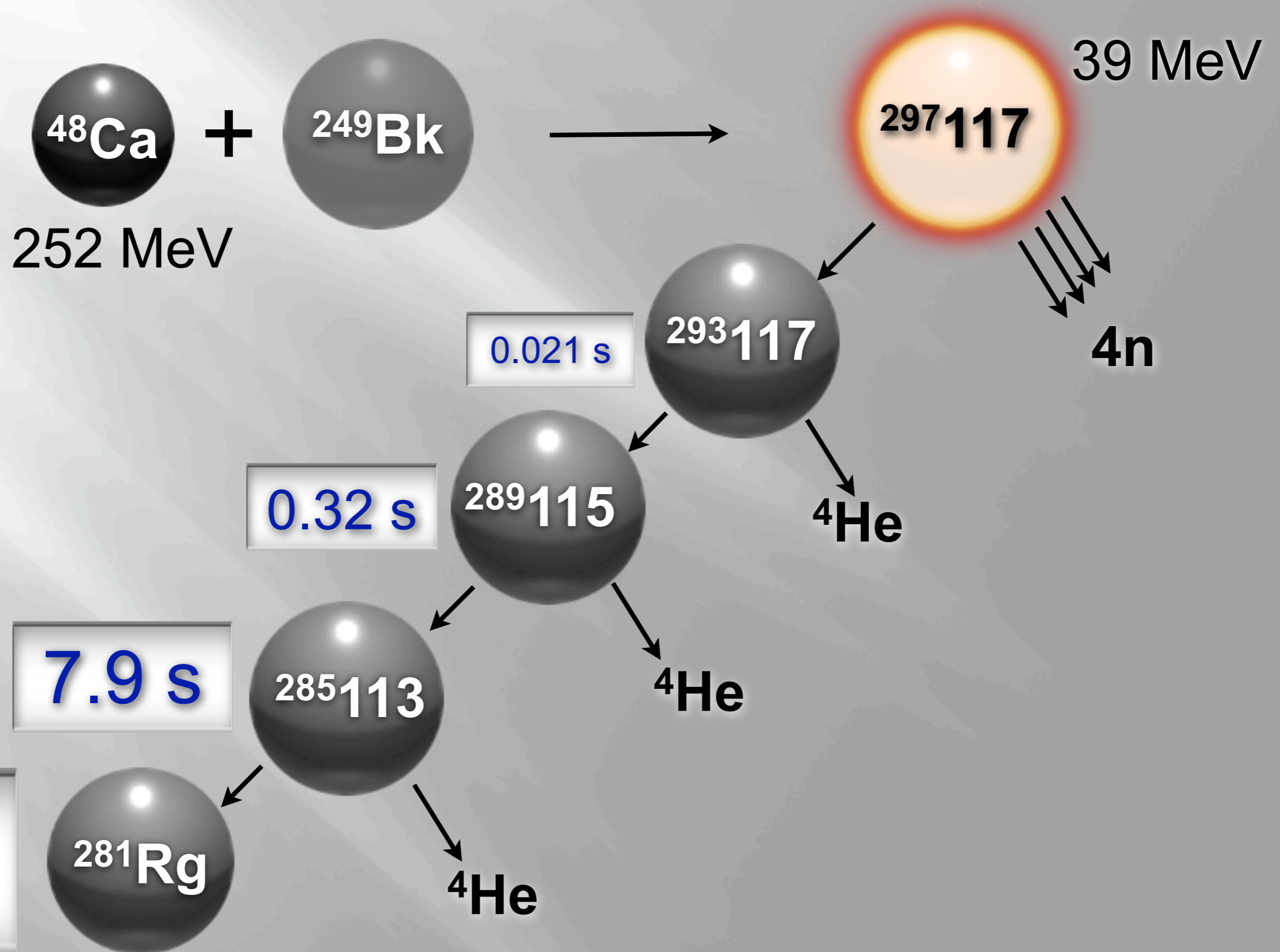
заполняется
оболочка $7p_{1/2}$

субпериод:

заполняется
оболочка $7p_{3/2}$

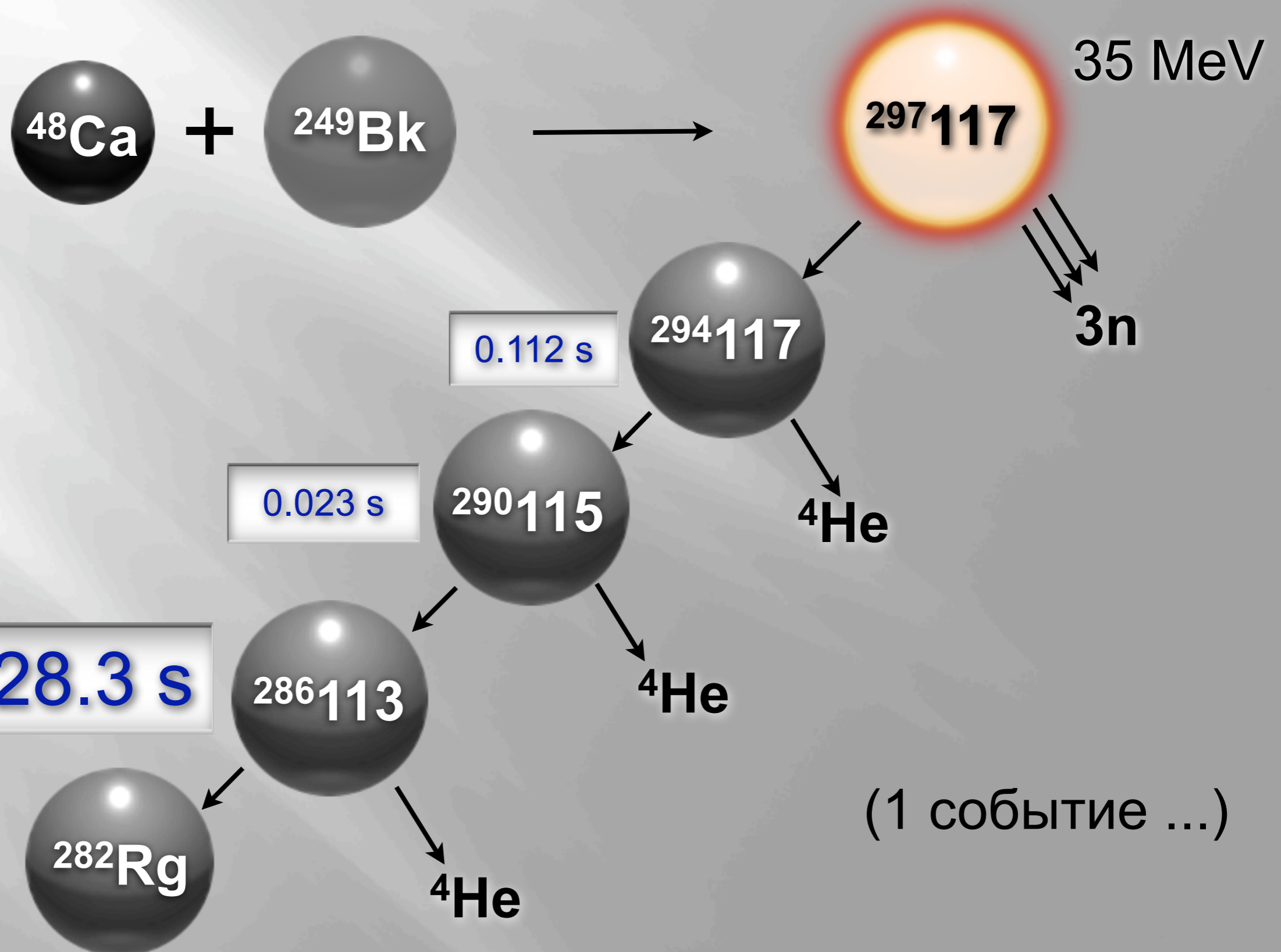
“нечетная” цепочка:

Oganessian et al., *PRL* 104, 142502 (2010)



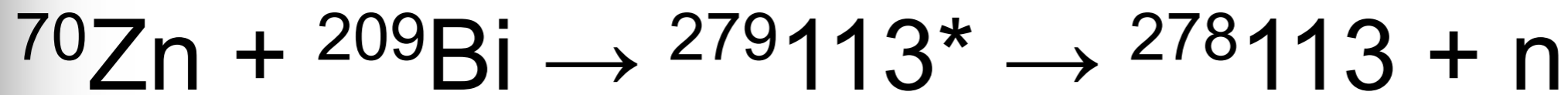
“нечетная” цепочка:

Oganessian et al., *PRL* 104, 142502 (2010)

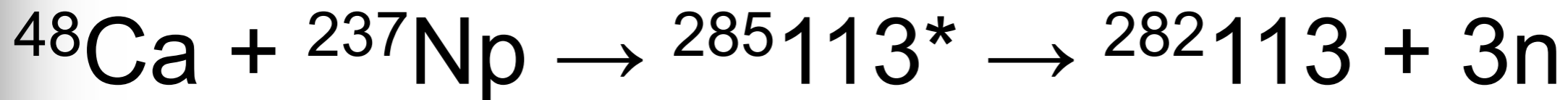


другие способы синтеза элемента 113

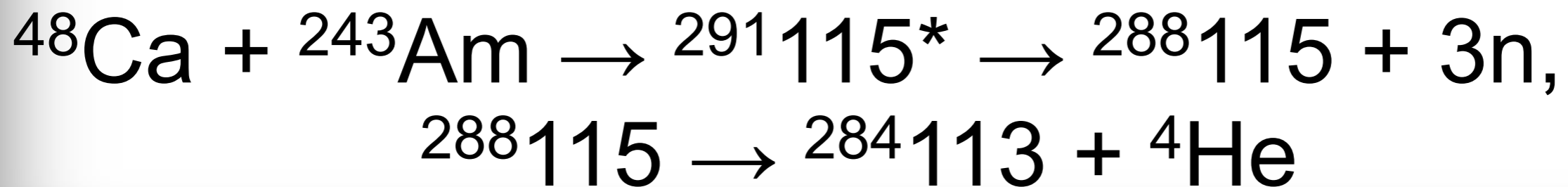
холодный синтез (RIKEN, Tokyo)



теплый синтез (FNRL, Dubna - LLNL, Livermore)



продукт распада (FNRL, Dubna - LLNL, Livermore)



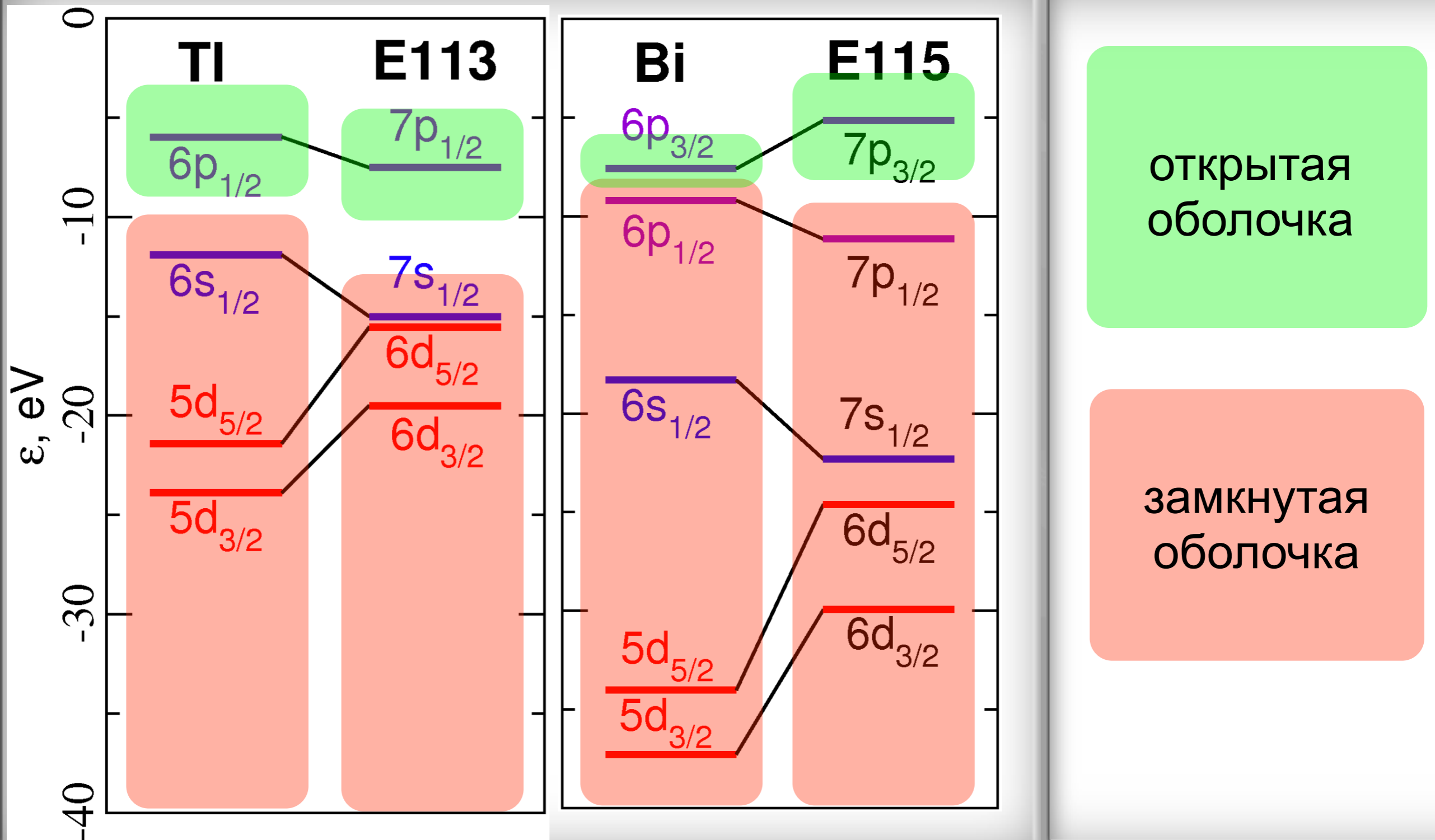
“долго”живущие
ИЗОТОПЫ

${}^{282}\text{113}$	0.07 s
${}^{283}\text{113}$	>0.1 s
${}^{284}\text{113}$	0.5 s
${}^{285}\text{113}$	8 s
${}^{286}\text{113}$	28 s

${}^{297}\text{113}$?
(N=184)

атомы E113 и E115:

“один p -электрон над замкнутой оболочкой” ?



атомы E113 и E115:

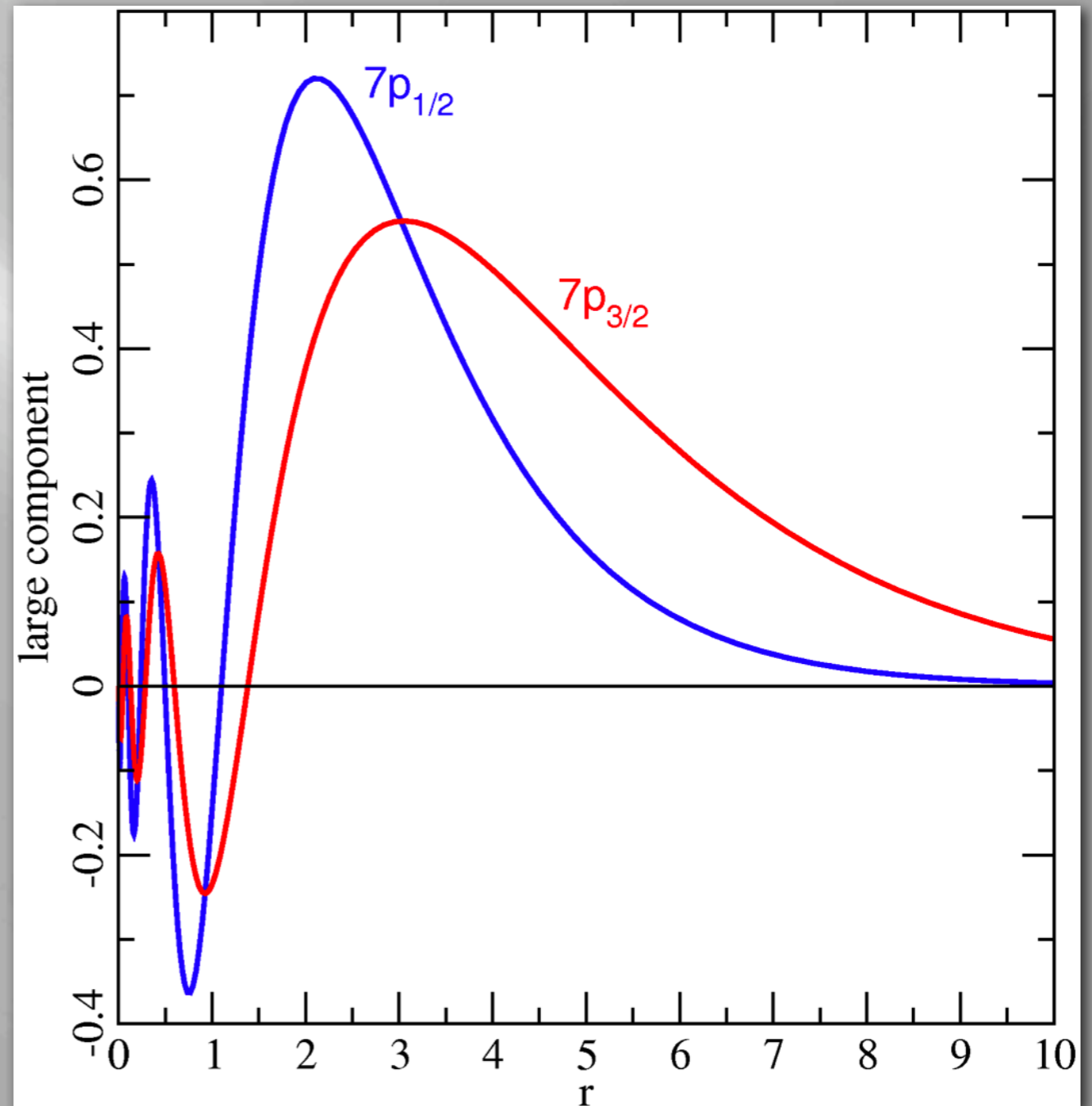
“один p -электрон над замкнутой оболочкой” ?

E115:

одноэлектронные состояния **замкнутой** $(7p_{1/2})^2$ и **открытой** $(7p_{3/2})^1$ оболочки имеют одинаковые квантовые числа в LS -классификации

НО

разделены не только энергетически, но и в значительной степени пространственно



потенциалы ионизации, эВ

10.0

□ VI период

■ VII период

7.5

5.0

2.5

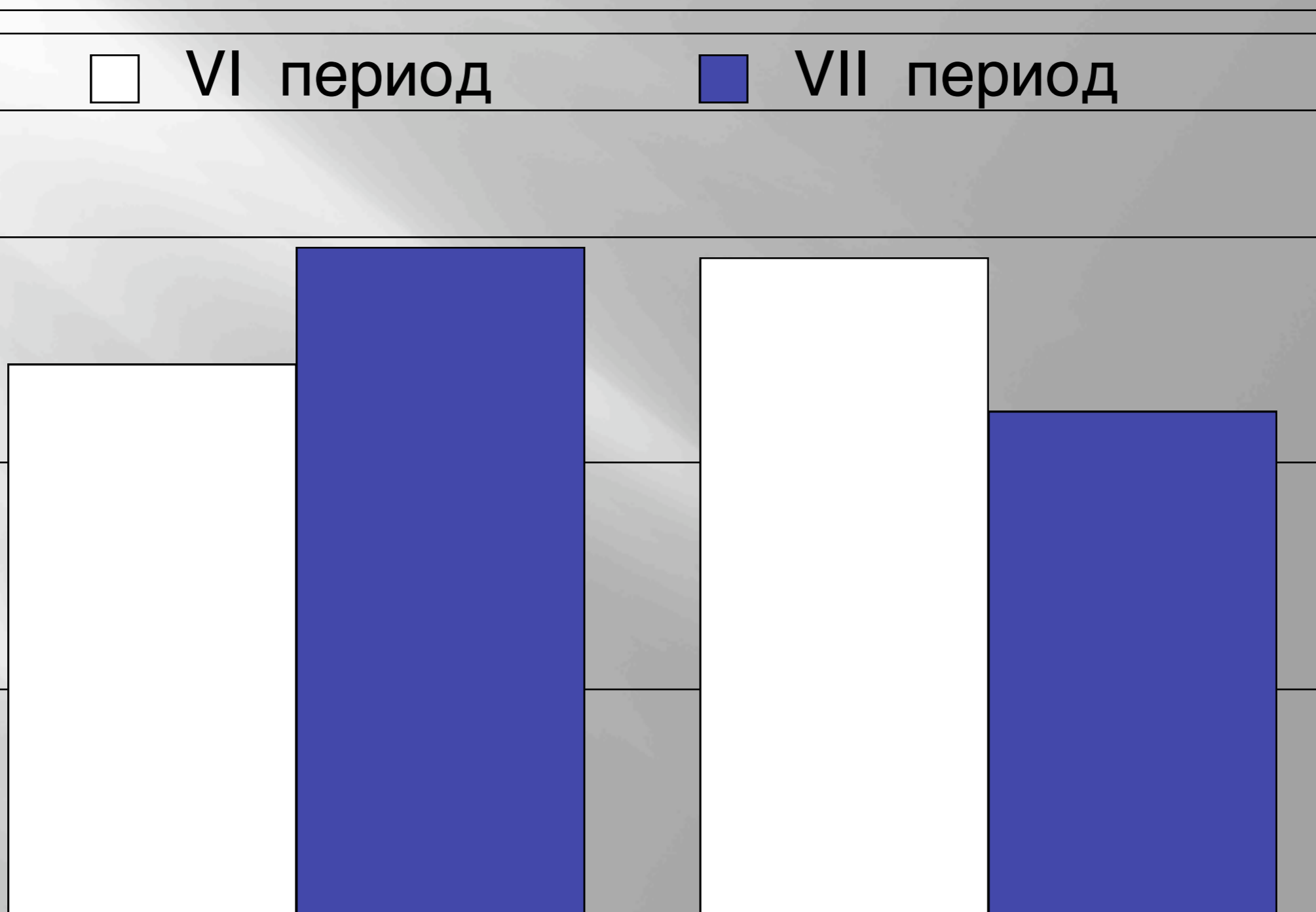
0

Tl

E113

Bi

E115



энергия связи М-М в двухатомной молекуле М₂, эВ

□ VI период

■ VII период

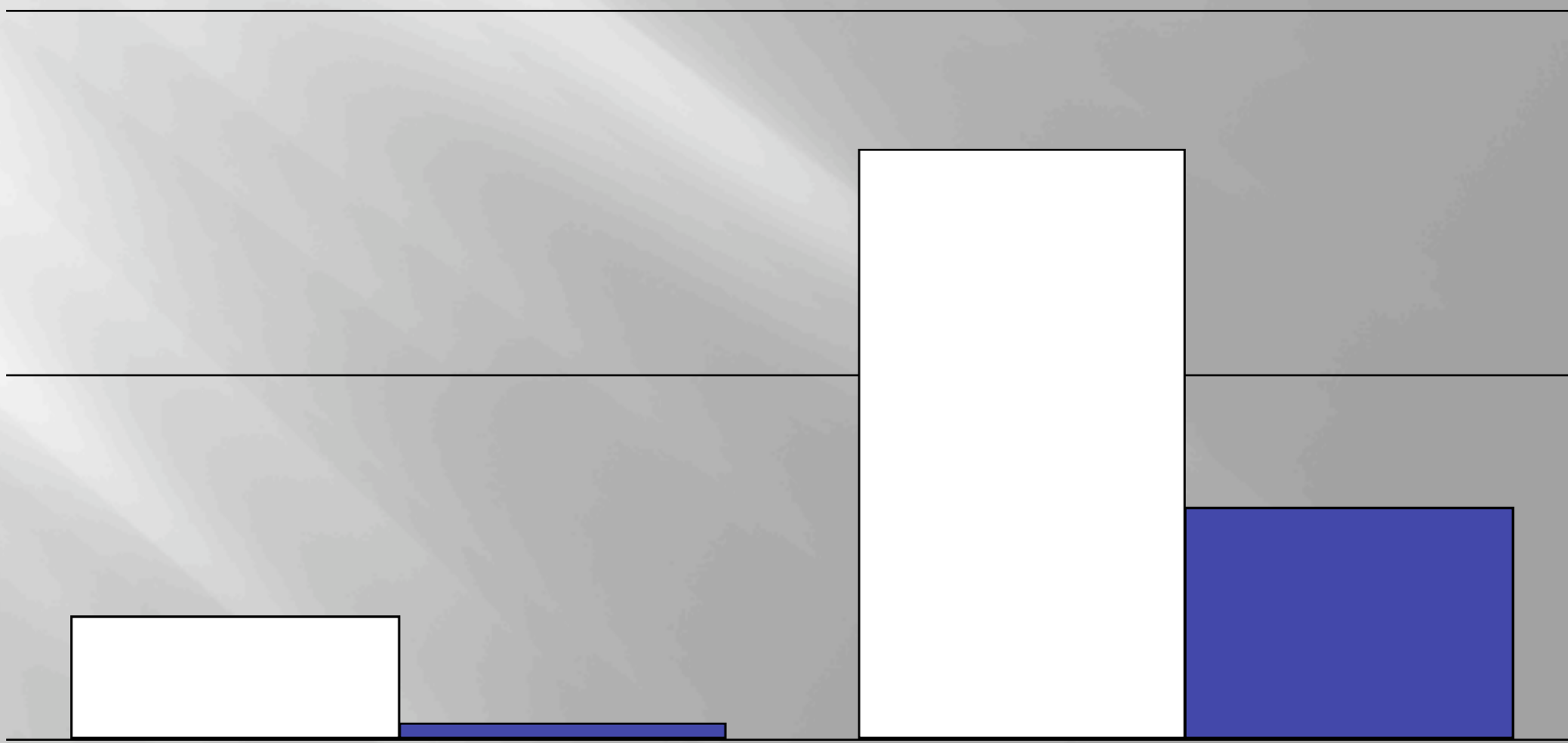
2.50

1.25

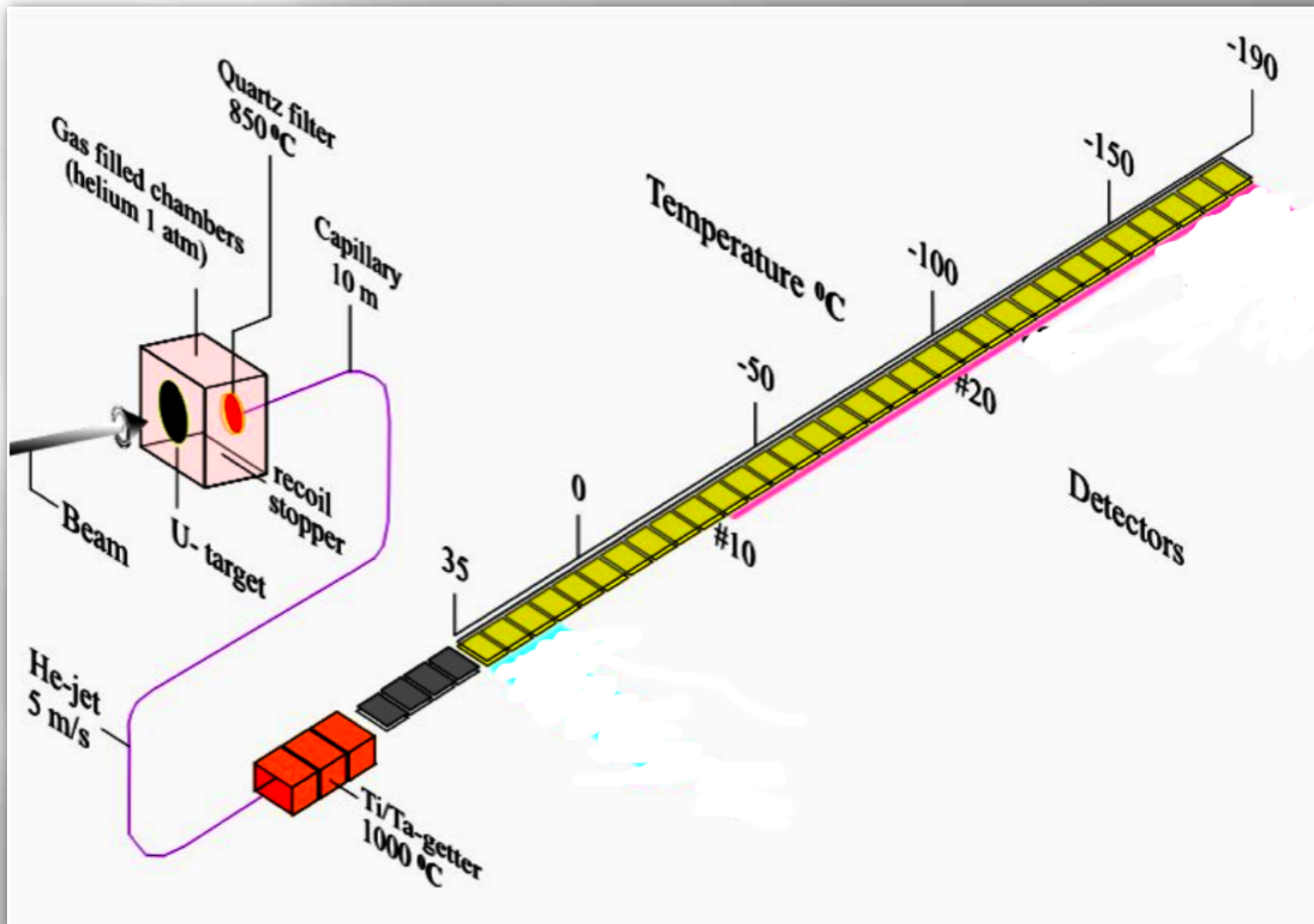
0

Tl E113

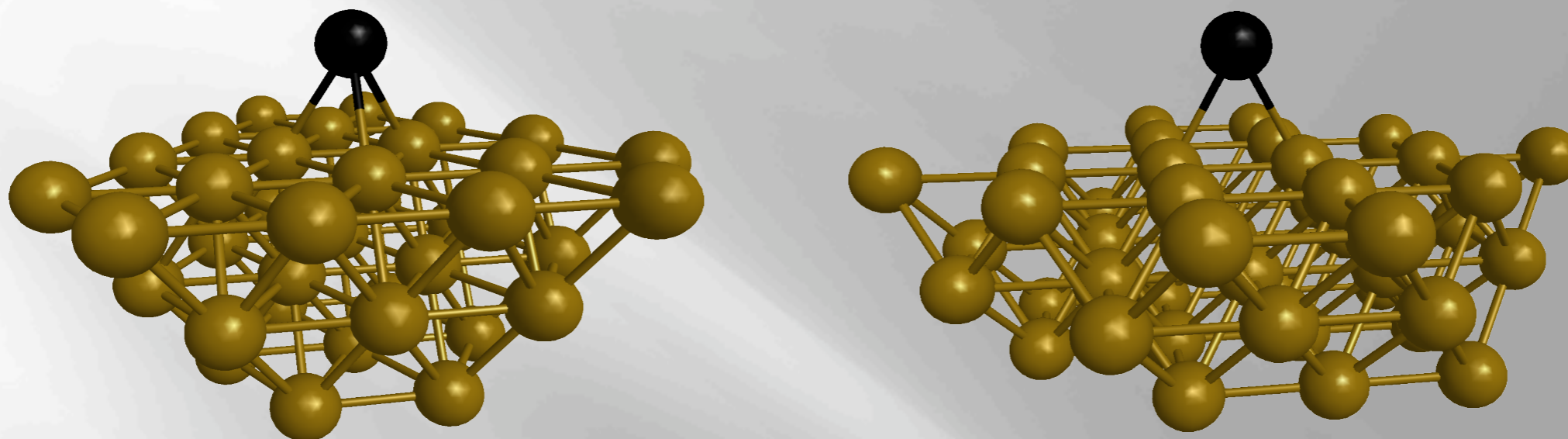
Bi E115



“химическая” регистрация СТЭ с $Z=112$ и более: термохроматография на золотой поверхности

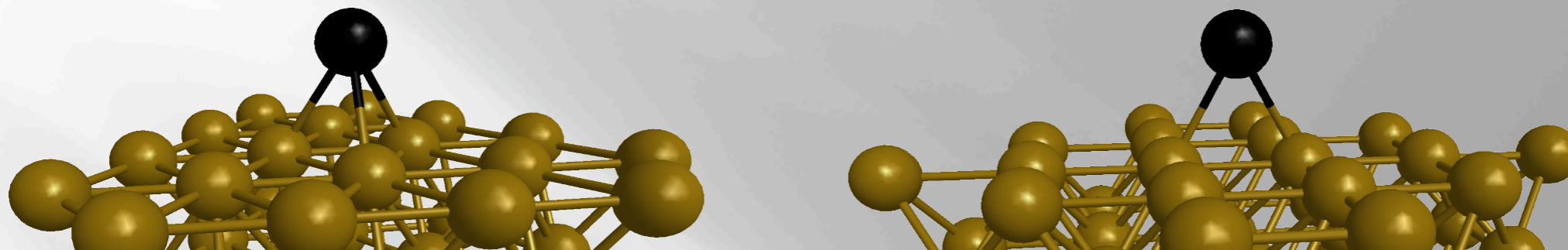


моделирование адсорбционных комплексов E113 / Au и E115 / Au: RDFT



- весьма точная модель (релятивистские псевдопотенциалы “*малых*” атомных остовов, Гатчина)
- решение многоэлектронной проблемы: 2-компонентная неколлинеарная релятивистская DFT (RDFT)
- базисные системы, оптимизированные для случая больших отличий одноэлектронных состояний $nl_{l+1/2}$ и $nl_{l-1/2}$ (практически достигается предел полных базисов)
- кластеры Au ~ 40-50 атомов (~ предел по размеру кластеров)

моделирование адсорбционных комплексов E113 / Au и E115 / Au: RDFT



- **помним про полный провал** попытки описать адсорбцию Cn (E112) и ртути на поверхности Au

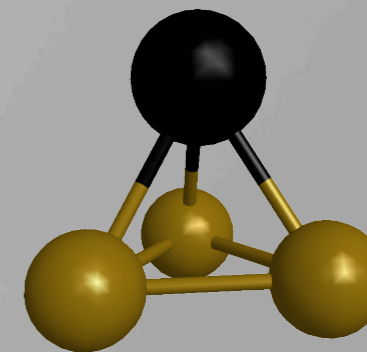
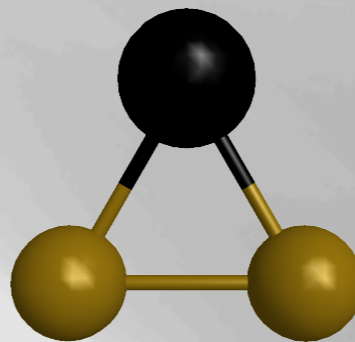
связан с непригодностью простых вариантов DFT для описания взаимодействия высокоэнергетических заполненных d -оболочек (напоминающих дисперсионные взаимодействия)

энергия d -оболочки E113 приближается к валентной области...

- выбор **приближения для обменно-корреляционного функционала**: калибровка на основании данных высокоточных расчетов *двухатомных молекул* **крайне ненадежна**

по крайней мере для комплексов E113 нужны надежные данные о более сложных системах

расчет *ab initio* примитивных моделей адсорбционных комплексов E113-Au_n и TI-Au_n



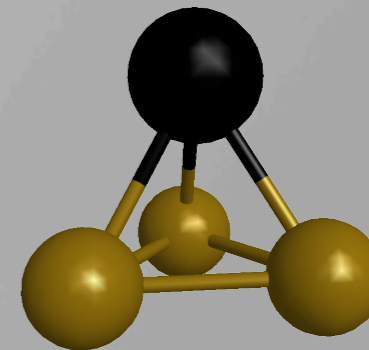
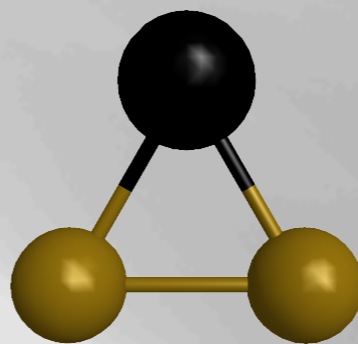
полный (двухкомпонентный) неэмпирический расчет:

- огромный объем вычислений из-за низкой релятивистской симметрии,
- результаты с дискретными представлениями гамильтониана в конечных базисах аналитических (сгруппированных гауссовых) функций с расширением базисов сходятся крайне медленно



**получение количественных данных слишком трудоемко
даже для двухатомной системы**

расчет *ab initio* примитивных моделей адсорбционных комплексов E113-Au_n и TI-Au_n



скалярный расчет:

- кластерные разложения многоэлектронных функций CCSD(T)
как средство описания электронных корреляций,
- последовательности корреляционно-согласованных гауссовых базисов
- экстраполяция к пределу полного базиса

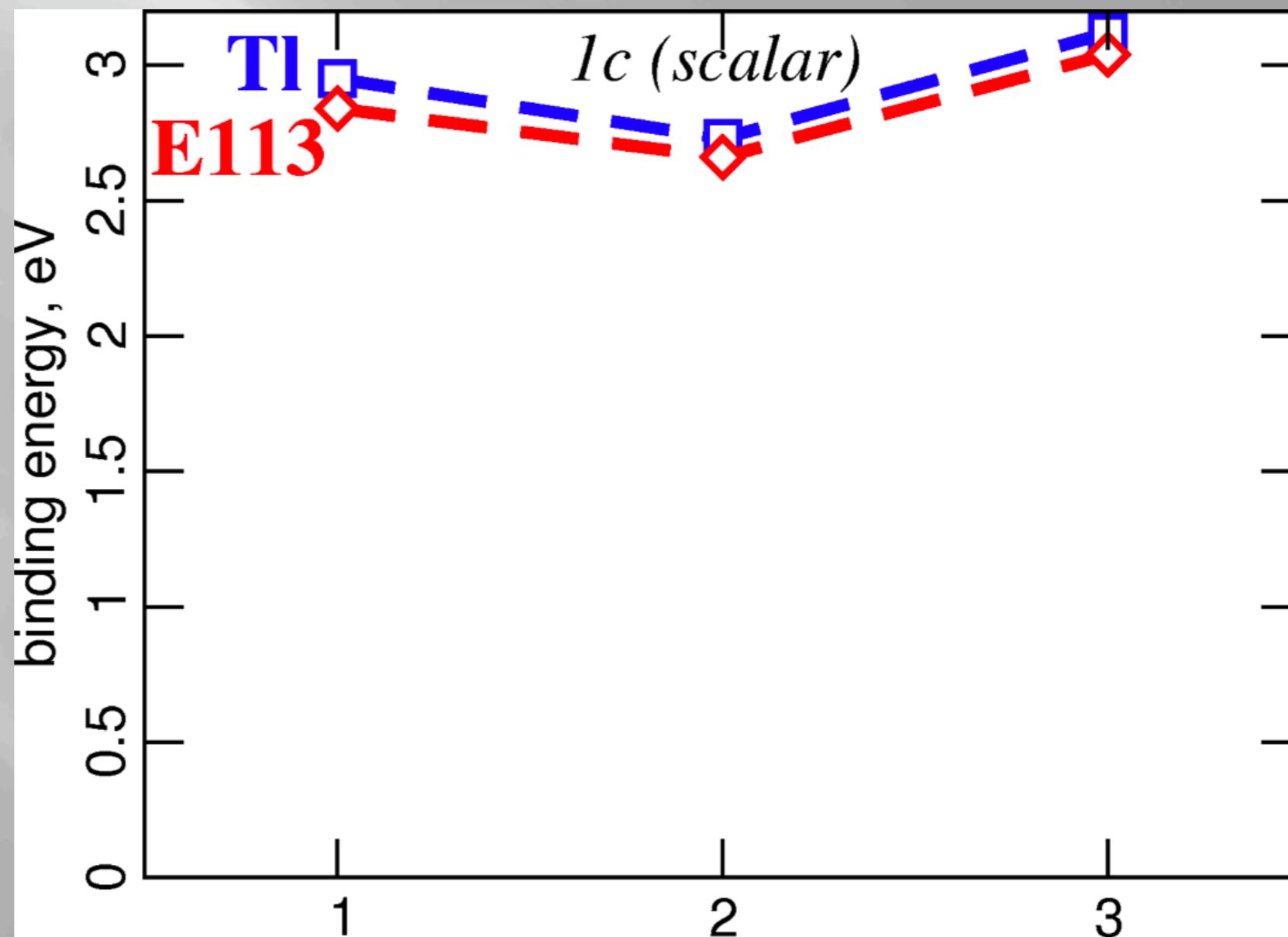
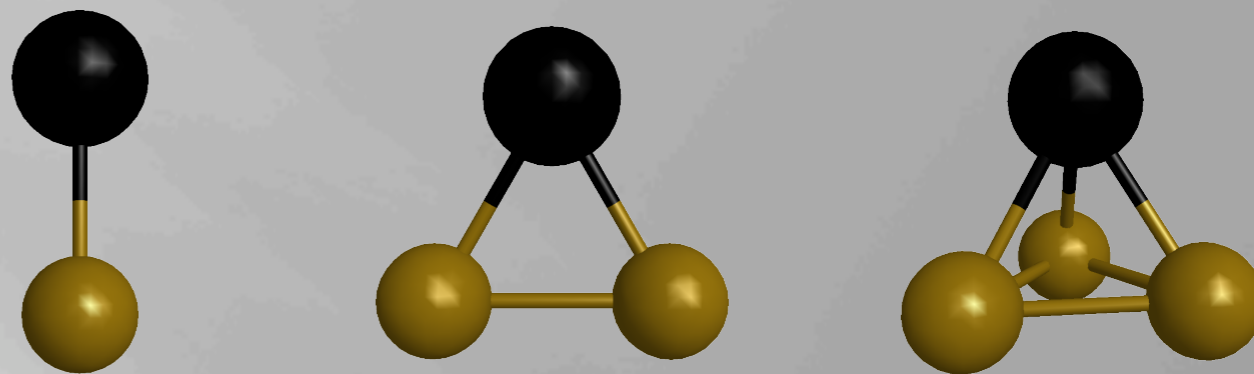
+

оценка эффектов магнитных взаимодействий:

- 1c RDFT vs 2c RDFT

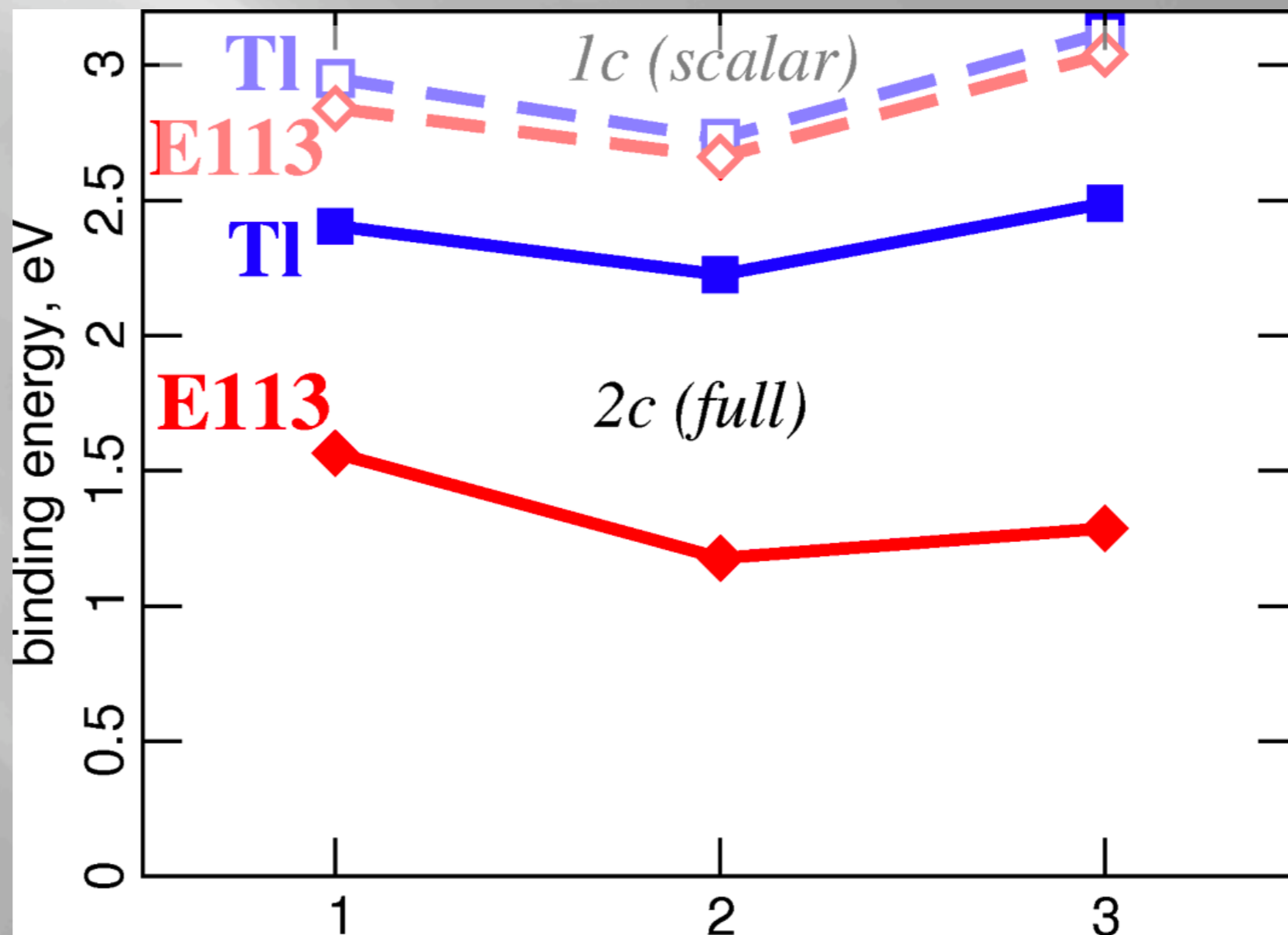
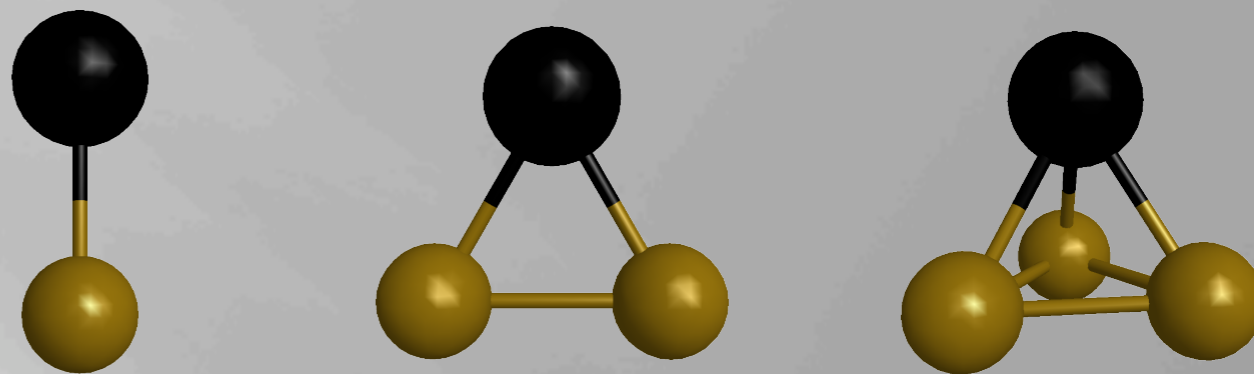
расчет *ab initio* примитивных моделей адсорбционных комплексов E113-Au_n и Tl-Au_n

скалярное
(1c)
релятивистское
приближение

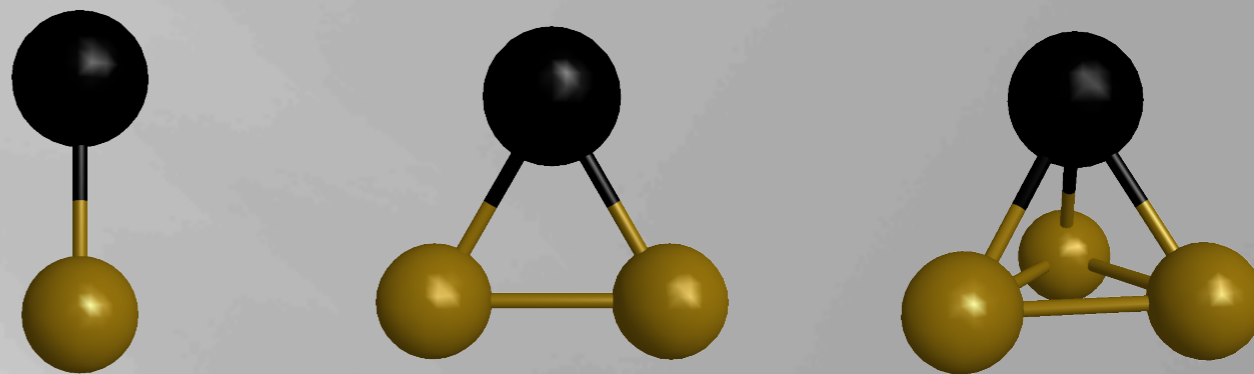


расчет *ab initio* примитивных моделей адсорбционных комплексов E113-Au_n и Tl-Au_n

включаем магнитные взаимодействия (2c)

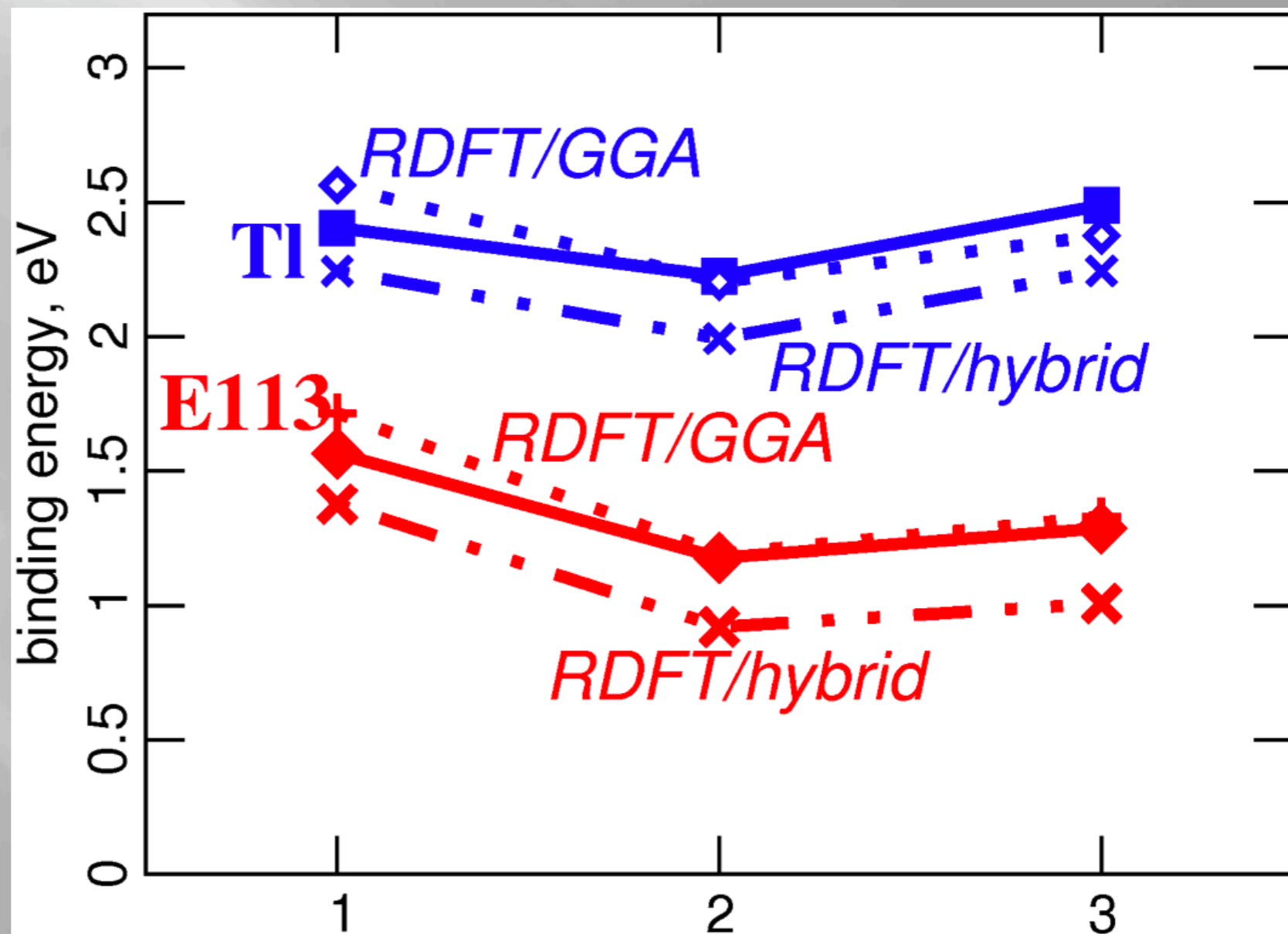


расчет *ab initio* примитивных моделей адсорбционных комплексов E113-Au_n и TI-Au_n



RDFT:
вполне
разумные
приближения,
НО

калибровка по
двухатомным
данным
ненадежна



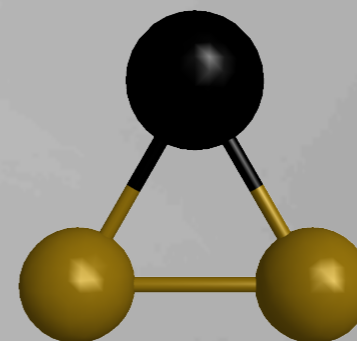
расчет *ab initio* примитивных моделей адсорбционных комплексов E113-Au_n и Ti-Au_n

вклад
корреляций с
участием **6d-**
оболочки E113
в энергию связи
весьма велик -
многократно для
основной
оболочки

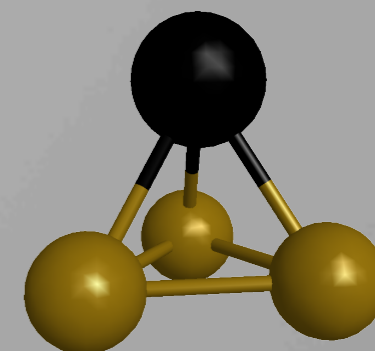
свойства
переходного
элемента?



0.3 eV



0.5 eV

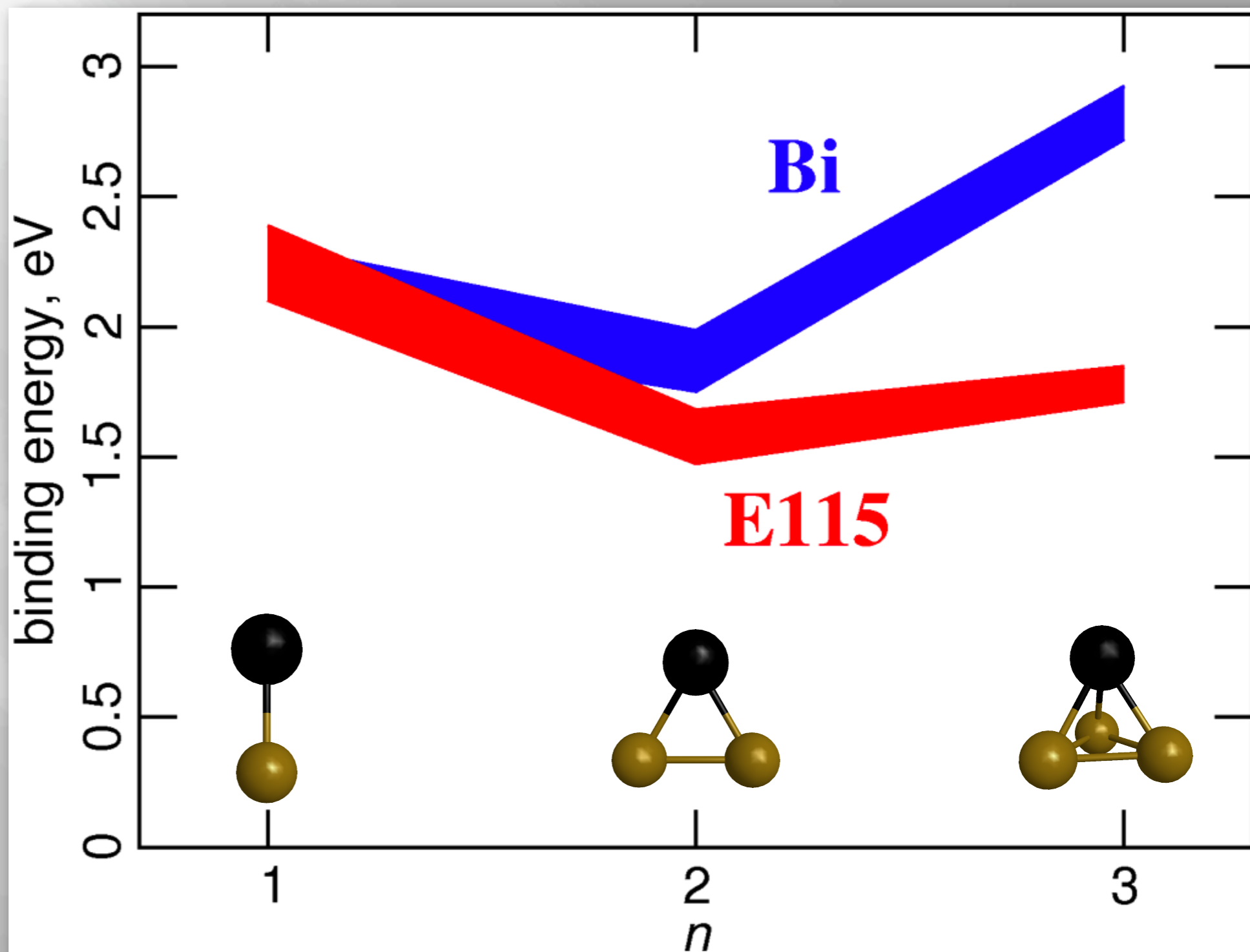


0.9 eV
?

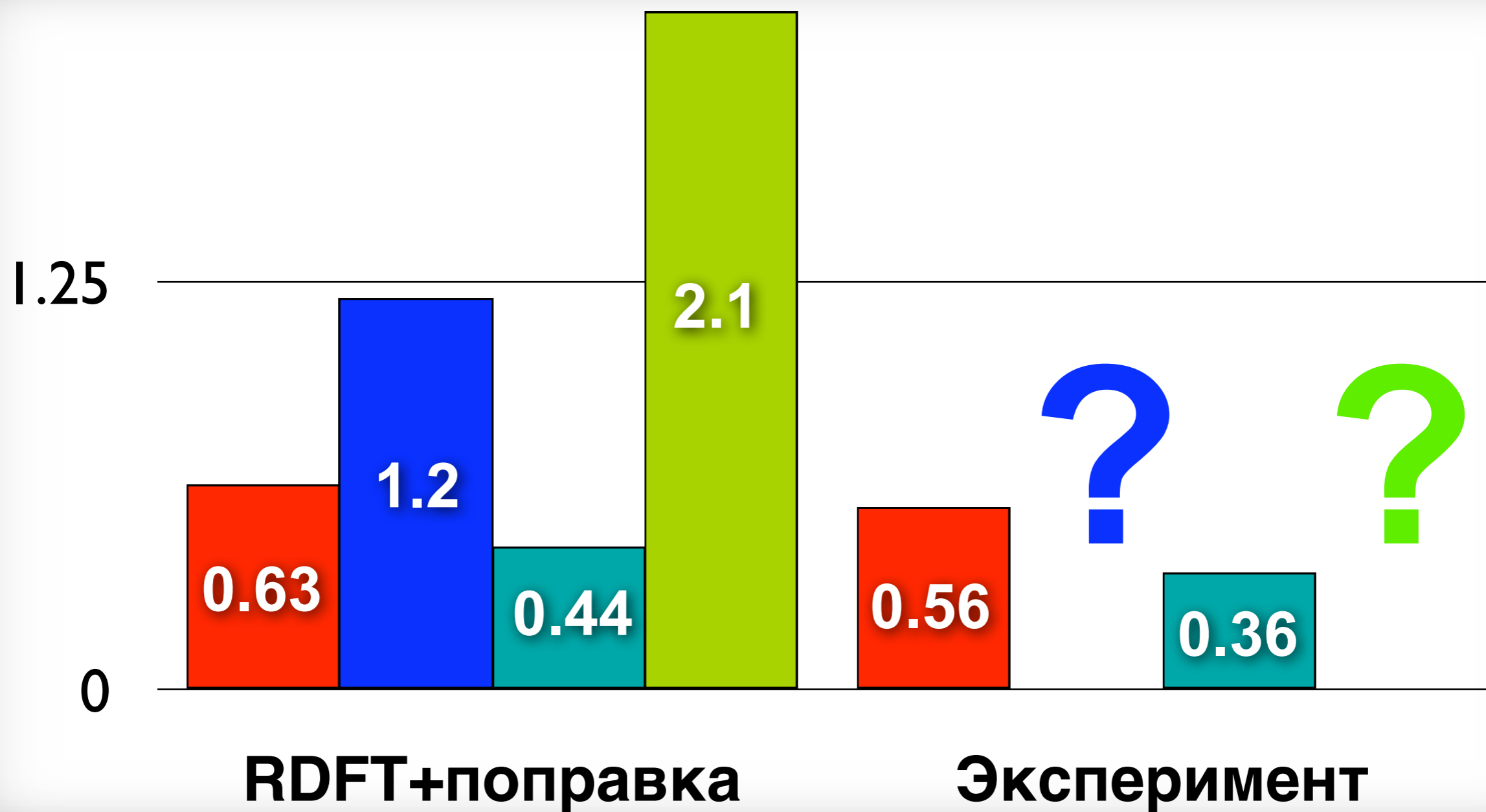
E115-Au_n vs Bi-Au_n: RDFT

малые
комплексы
M-Au_n:

большая
энергия
связи E115,
но нет
увеличения
с ростом
коорд.
числа, как
для Bi



энергия адсорбции СТЭ на Au, эВ



Cn

E113

E114

E115

сухой остаток

- **элементы 113 и 115:**
уникальность основного состояния атомов
("один p -электрон над замкнутой оболочкой")
- **элемент 113: сомнительный гомолог Tl**
значительно меньшая стабильность связей с Au, что
целиком связано с магнитными взаимодействиями
большие вклады заполненной оболочки $6d$ в связь
ее трудно считать основной
новый переходный элемент???
- **элемент 115: вполне определенное сходство с
более легкими гомологом Bi,**
во всяком случае во взаимодействиях с Au
- **ультракороткий субпериод E113-E114 ни на что не
похож**

работа поддержана

- РФФИ (проекты # 09-03-00655-а и 09-03-12255-офи-м)

дополнительная информация

- <http://rel.kintechlab.com/>
- <http://www.qchem.pnpi.spb.ru/>

спасибо за внимание