

Принцип Менделеева против теории относительности Эйнштейна: новости химии сверхтяжелых элементов

Х.В.Геггелер

Институт Пауля Шеррера

5232 Виллиген, Швейцария, факс + 41(056)310–2199

Университет Берна, Факультет химии и биохимии

3012 Берн, Фрайштрассе 3, Швейцария, факс + 41(31)631–3995

В обзоре кратко рассмотрены проблемы синтеза и химической идентификации сверхтяжелых элементов. Отмечено, что специфика свойств таких элементов определяется релятивистскими эффектами. В качестве примеров приведены синтез и результаты химического исследования бория и элемента 112.

Библиография — 24 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1228
II. Химические свойства бория	1230
III. Химические свойства элемента 112	1231
IV. Заключение	1232

I. Введение

Первая Периодическая система Д.И.Менделеева, созданная в 1869 г., основывалась в большей степени на атомных массах, чем на зарядах ядер, и содержала пустые клетки, что стимулировало поиск недостающих элементов. Как следствие, несколько новых элементов, например галлий, германий и скандий, были открыты после ее создания.

К 1955 г. химиками были открыты все элементы до элемента с атомным номером (Z) 101 (менделевия). Продвижение в область более высоких атомных номеров стало делом физиков (в некоторых случаях не без помощи химиков, например открытие резерфордия и дубния). Наиболее тяжелый элемент, признанный ИЮПАК, имеет атомный номер 111 (рентгений), а наиболее тяжелый из тех, об открытии которых было объявлено, имеет атомный номер 118, хотя элемент с атомным номером 117 все еще отсутствует.

Химики, по крайней мере единожды, исследовали химические свойства всех элементов до 108-го (хассия) и двух элементов с атомными номерами 112 и 114 (работы продолжаются).

Для элементов большинства групп Периодической системы химическая аналогия определяет их свойства. Примерами могут служить благородные газы, щелочные и

щелочноземельные металлы и галогены. Конечно, это эмпирическое правило не всегда строго соблюдается. Например, для элементов 14-й группы, начиная с углерода и заканчивая на данный момент свинцом, термин «сходство» не вполне оправдан. Для элементов этой группы конфигурация валентных электронов ns^2np^2 . У атома углерода оба p -электрона с параллельными спинами расположены на вырожденных подуровнях $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ (правило Хунда). Кроме того, вследствие энергетической близости уровня $2s^2$ для атома углерода возможны sp^2 - и sp^3 -гибридизации — основа органической химии. Возрастание спин-орбитального спаривания для более тяжелых членов этой группы приводит к увеличению энергетических разрывов между подуровнями, предотвращая гибридизацию.

К сверхтяжелым элементам (СТЭ) обычно относят элементы с атомными номерами «второй сотни» (т.е. элементы тяжелее фермия). В связи с возрастанием пропорционально Z^2 кулоновского притяжения между положительно заряженными ядрами и электронами скорости их орбитального движения становятся сопоставимыми со скоростью света. Это справедливо и для валентных электронов, которые определяют химические свойства. В результате возникают три релятивистских эффекта, влияющих на орбитальные энергии электронов.¹

Первичные релятивистские эффекты связаны с возрастанием стабильности сферических электронных оболочек. Из-за высоких орбитальных скоростей возрастают массы электронов, что приводит к сжатию орбиталей и росту энергии электронных уровней. В случае тяжелых элементов это характерно для орбиталей s и $p_{1/2}$.

Вторичные релятивистские эффекты возникают как следствие первичных: изменения сферических орбиталей приводят к дестабилизации несферических орбиталей ($p_{3/2}$, d и f) с более высокими угловыми моментами.

Х.В.Геггелер. Профессор Института Пауля Шеррера и Университета Берна (Швейцария).

Телефон: + 41(0)563–10–4282, e-mail: heinc.gaeggeler@psi.ch
Область научных интересов: ядерная физика, синтез и изучение химических свойств сверхтяжелых элементов.

Дата поступления 10 марта 2009 г.

Перевод с английского С.Н.Дмитриева

Третий релятивистский эффект обусловлен усилением спин-орбитального взаимодействия в тяжелых элементах, что приводит к значимым энергетическим расщеплениям. Классический пример: элемент 114 — эка-свинец, который, в соответствии с прогнозом, обладает свойствами благородного газа, а не свинца. Причина в том, что по расчетам разность энергий между заполненным $7p_{1/2}$ - и незаполненным $7p_{3/2}$ -подуровнями составляет ~ 4 эВ.

Теория и эксперименты со сверхтяжелыми элементами достигли уровня, достаточного, чтобы обеспечить химикам полигон для оценки влияния релятивистских эффектов (теории относительности Эйнштейна) на основные принципы построения Периодической системы. Конечно, релятивистские эффекты влияют и на химические свойства более легких элементов. Один из примеров — золото: его желтый цвет — следствие уменьшения энергетического промежутка между уровнями $5d^{10}6s$ и $5d^96s^2$.

При исследовании элементов с атомными номерами > 100 (т.е. после фермия) наибольшее внимание уделялось лоуренсию, резерфордию и элементам 112 и 114. Для лоуренсия — последнего из актиноидов с атомным номером 103 — были предсказаны свойства р-элемента с основным состоянием $[Rn]5f^{14}7s^27p_{1/2}$, а не ожидаемым $[Rn]5f^{14}6d7s^2$ (см.²), а для резерфордия — первого трансактинида с атомным номером 104 — также свойства р-элемента с основным состоянием $[Rn]5f^{14}7s^27p^2$ вместо $[Rn]5f^{14}6d^27s^2$ (см.³). Следовательно, металлические лоуренсий и резерфордий должны вести себя как летучие металлы, что характерно для р-элементов, в то время как d-элементы весьма нелетучи. Однако эксперименты по разделению летучих лоуренсия и резерфордия не увенчались успехом.^{4,5}

Предполагается сходство свойств элементов 112 с заполненной оболочкой 6d и 114 с заполненным $7p_{1/2}$ -подуровнем со свойствами благородных газов.⁶

Интересны не только химические свойства наиболее тяжелых элементов, но и то, что они являются многонуклонными ядерными системами (ядра с числом нуклонов > 250), которые не должны обладать макроскопической ядерной стабильностью. Из-за оболочечных эффектов ядра с числами протонов, близкими к 114, и нейтронов, близкими к 184,[†] должны быть довольно устойчивы к распаду. Для элементов с ядрами, близкими к магическому, образующих «остров стабильности», вычисленные времена полураспада достигают 10^9 с.⁷ Учитывая значительные погрешности в рассчитанных временах полураспада, которые могут составлять несколько порядков величины, однозначно нельзя утверждать, что СТЭ существуют в природе. Многие исследовательские группы искали эти элементы в природе, однако не добились успеха. Одна из причин — неизвестные химические свойства, которые должны быть экстраполированы, чтобы выделить возможные СТЭ из природных образцов.

Таким образом, СТЭ до сих пор были синтезированы и изучены только в количестве нескольких атомов с помощью больших ускорителей при облучении тяжелыми ионами соответствующих мишеней. Продукты, полученные при полном слиянии ядер, вылетают из тонкой мишени из-за высокого импульса отдачи и собираются в газе. После остановки продукты вступают в химические реакции, в результате которых удается получить атом СТЭ в составе определенного химического соединения; последнее можно подвергнуть химическому анализу, обычно методом хроматографии. На конечной стадии продукты должны быть иден-

тифицированы на уровне одного атома или молекулы. Все эти шаги необходимы, для того чтобы осуществить непрерывный анализ в режиме реального времени с максимальной скоростью. Текущий технологический предел суммарного времени разделения достигает ~ 1 с, а выход продукта составляет один атом за неделю облучения. Самый короткоживущий нуклид, использованный для химического изучения, имел период полураспада 0.5 с ($^{287}114$).

Один из очевидных вопросов, на который нужно ответить, — на сколько достоверна любая химическая информация, если она основана на эксперименте с единичным атомом (или несколькими атомами)? Химические законы с помощью определенных параметров (например, констант равновесий, выходов реакций, кинетических констант и др.) описывают поведение большого числа частиц. Для нескольких атомов нельзя получить информацию о макроскопических свойствах, таких, например, как температуры плавления и кипения, поведение в твердом состоянии, цвет соединений или элемента и др. Чтобы преодолеть эти ограничения, каждый атом или молекулу необходимо подвергнуть многим актам физико-химического взаимодействия. Хроматографическое разделение удовлетворяет этим требованиям. В жидкой или газообразной фазе атомы, ионы или молекулы транспортируются через колонки, наполненные стационарной фазой, в которой образец подвергается множественным взаимодействиям. При исследованиях тяжелых ионов наиболее эффективна адсорбционная хроматография. Образцы, содержащиеся в газе-носителе, транспортируются через колонку, где они взаимодействуют с поверхностью в форме процессов адсорбции/десорбции. Энергия взаимодействия (энтальпия адсорбции) определяет время адсорбции, зависящее от температуры в соответствии с уравнением Френкеля

$$\tau_{\text{ads}} = \tau_0 \exp \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT},$$

где τ_0 — константа, R — газовая постоянная, T — температура, ΔH_{ads} — энтальпия адсорбции на данной поверхности.

Если такое взаимодействие повторяется много раз по всей длине колонки, то общее время транспорта (время удерживания) становится уникальной характеристикой — «подписью» данного элемента или молекулы. Траектория каждого атома или молекулы обычно описывается моделью Монте-Карло.⁸ Типичные процедуры разделения, которые применяют в химии СТЭ, включают $\sim 10^5$ единичных актов взаимодействия каждого атома или молекулы с поверхностью. Информация, которая может быть получена при исследовании одного атома, в этом случае обладает той же статистической достоверностью, как если бы 10^5 атомов были один раз подвергнуты тому же химическому процессу.

Наиболее часто применяют два метода газоадсорбционной хроматографии — изотермическую хроматографию и термохроматографию. При изотермической хроматографии измеряют время транспорта (время удерживания) атома или молекулы через колонку, температура которой поддерживается постоянной по всей длине. Термохроматографическим методом определяют температуру осаждения летучего образца в хроматографической колонке с установленным стационарным отрицательным градиентом температур. Летучий образец вводится в колонку с конца, имеющего более высокую температуру. В обоих случаях из измеренных величин (времени удерживания как функции постоянной температуры или температуры осаждения) можно получить энтальпии адсорбции. Основываясь на эмпирических корре-

[†] Ядро с числом протонов 114 и нейтронов 184 называют магическим.

лиях, с помощью энтальпий адсорбции микроколичеств можно найти макроскопические термохимические характеристики, такие как энтальпии сублимации.⁹

Наконец, после химического выделения обязательна однозначная идентификация выделенных продуктов на уровне единичных атомов. Для этого используют установленный в ядерной физике факт, что изотопы элементов этой группы обладают специфическими свойствами радиоактивного распада: они испускают α -частицы с весьма высокими энергиями с образованием продуктов распада, которые тоже претерпевают α -распад. Это приводит к так называемым цепочкам распада, довольно часто заканчивающимся нуклидом, который претерпевает спонтанное деление. Поэтому выделенные образцы обычно размещают между парами кремниевых полупроводниковых детекторов, чтобы измерить энергии α -частиц и общую кинетическую энергию осколков деления в режиме счета «событие за событием». Таким образом, при исследовании распада каждого атома получают набор данных, таких как энергии α -частиц и осколков деления, а также временные корреляции между последовательными распадами. Данный метод идентификации отдельных атомов является достоверным — типичные вероятности ошибки намного меньше 1%.

В качестве примера ниже рассмотрены результаты химического исследования бория (элемента 107) с использованием изотермической газовой хроматографии и элемента 112 (еще не названного) при помощи термохроматографии. Первый пример показал, как изучение шести атомов бория стало достаточным для доказательства его сходства с другими элементами 7-й группы Периодической системы, такими как технеций и рений в форме летучего соединения — оксихлорида. Второй эксперимент доказал сходство элемента 112 с ртутью, принадлежащей к 12-й группе, на основании того, что пять его атомов вели себя как очень летучий благородный металл.

II. Химические свойства бория

В эксперименте на циклотроне «Philips» в институте Пауля Шеррера (Paul Scherrer Institut (PSI)) впервые удалось выделить и идентифицировать борий.¹⁰ Высокорадиоактивная мишень ^{249}Bk ($670 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$), предоставленная Лоуренсовской Национальной Лабораторией в Беркли (Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL)), покрытая тонким слоем тербия, подвергалась облучению в течение примерно четырех недель со средней интенсивностью пучка $1.6 \cdot 10^{12}$ ионов ^{22}Ne в секунду при энергии пучка на середине мишени 118 МэВ, что привело к образованию ^{267}Bh с периодом полураспада 17 с в реакции $^{249}\text{Bk}(^{22}\text{Ne}, 4n)$. Одновременно с борием синтезировался ^{169}Re с периодом полураспада 16.3 с в реакции ^{22}Ne со слоем тербия, который позволял отслеживать эффективность процесса химического выделения. Продукты ядерных реакций, выбиваемые из мишени, улавливались частицами аэрозоля углерода и транспортировались потоком газа-носителя по капилляру к газовому хроматографу OLGA (рис. 1).¹¹ На входе в аппарат кластеры собирали на кварцевый фильтр, нагретый предколонной печью до 1000°C и подвергали воздействию смеси газов-реагентов HCl и O_2 . В реакции с газами углеродные кластеры превращались в газообразные продукты, при этом высвобождались присоединенные атомы бория, которые затем взаимодействовали с обоими газами с образованием летучих молекул оксихлоридов. Термодинамическое моделирование указывает на образование молекул MO_3Cl , где $\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$ или Bh , как наиболее стабильных соединений, образующихся в условиях эксперимента.

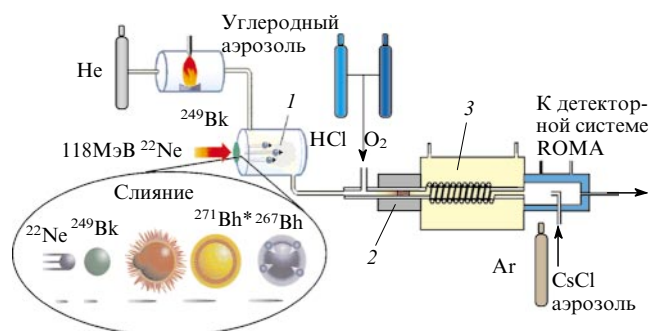


Рис. 1. Газовый хроматограф OLGA (on line Gas chromatography Apparatus), работающий в режиме реального времени, использованный для первого химического исследования бория в институте Пауля Шеррера.

1 — продукты реакции, 2 — реакционная печь, 3 — хроматографическая колонка.

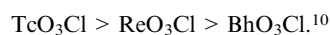
Продукты, полученные в реакции с пучком ^{22}Ne и мишенью из ^{249}Bk , собирались в газовой камере, затем захватывались кластерами углерода и, наконец, транспортировались к печи, где формировались летучие молекулы оксихлорида. За колонкой продукты захватывались частицами CsCl и переносились к детекторной системе ROMA (Rotating Multidetector Analyzer), способной обнаруживать отдельные атомы.

После химического разделения, т.е. сразу после изотермической колонки, продукты присоединялись к частицам нового аэрозоля и транспортировались к вращающемуся колесу детекторной системы, где α -частицы и продукты спонтанного деления регистрировались детектором во всех направлениях. Три эксперимента были осуществлены при температурах колонки 180, 150 и 75°C соответственно. При каждой температуре изотермической колонки был накоплен интеграл пучка 10^{18} частиц ^{22}Ne . Всего наблюдалось шесть генетически связанных цепочек распада, приписанных распаду ^{267}Bh ; четыре при температуре 180°C , две — при 150°C и ни одной — при 75°C . Усредненные параметры распада зафиксированных шести цепочек распада представлены на рис. 2.

Относительные выходы соединений $^{108}\text{TcO}_3\text{Cl}$ (измеренных в независимом эксперименте с использованием ^{108}Tc с периодом полураспада 5.2 с), $^{169}\text{ReO}_3\text{Cl}$ и $^{267}\text{BhO}_3\text{Cl}$ (измеренных в одном эксперименте) как функции температуры изотермической колонки приведены на рис. 3. Получены следующие значения энтальпий адсорбции ($-\Delta H_{\text{ads}}^0$) на поверхности колонки:

Соединение	$^{108}\text{TcO}_3\text{Cl}$	$^{169}\text{ReO}_3\text{Cl}$	$^{267}\text{BhO}_3\text{Cl}$
$-\Delta H_{\text{ads}}^0, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	51 ± 3	61 ± 3	75_{-9}^{+6}

Таким образом, летучесть уменьшается в ряду



Такая последовательность хорошо соответствует предсказаниям полностью релятивистских расчетов методом функционала плотности для элементов 7-й группы. Результаты этих вычислений показали, что электронная структура BhO_3Cl очень похожа на структуру TcO_3Cl или ReO_3Cl . Возрастание дипольных моментов и электрических дипольных поляризуемостей при движении по группе подтверждает уменьшение летучести в приведенном выше ряду.¹² Классические экстраполяции в пределах группы Периодической системы, основанные на эмпирических корреляциях термодинамических свойств элементов, также предсказывают, что BhO_3Cl более стабилен и менее летуч, чем ReO_3Cl или

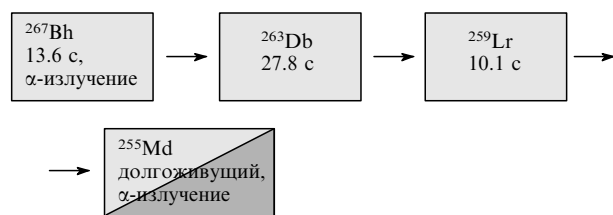


Рис. 2. Усредненные свойства продуктов распада шести атомов бория (^{267}Bh), протекающего через образование ^{263}Db и ^{259}Lr , до долгоживущего нуклида ^{255}Md (не обнаружен). Приведенные времена — периоды полураспада, вычисленные из измеренных времен жизни.

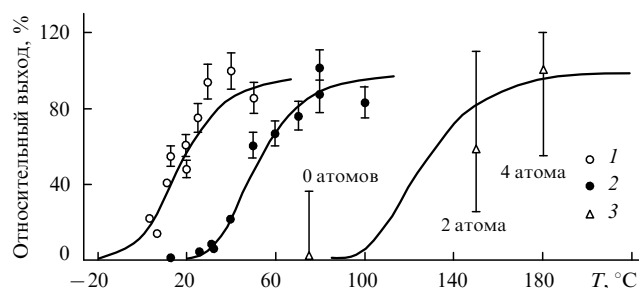


Рис. 3. Относительные выходы соединений $^{108}\text{TcO}_3\text{Cl}$ (1), $^{169}\text{ReO}_3\text{Cl}$ (2) и $^{267}\text{BhO}_3\text{Cl}$ (3) в зависимости от температуры изотермической колонки аппарата OLGA.

Линии отображают результаты моделирования с помощью модели Монте-Карло⁸ с перечисленными энтальпиями адсорбции. Период полураспада, с: 1 — 5.2, 2 — 16, 3 — 17; $-\Delta H_{\text{ads}}$, кДж·моль⁻¹: 1 — 51, 2 — 62, 3 — 75_{-6}^{+9} .

TcO_3Cl .⁹ Экспериментально определенное значение ΔH_{ads}^0 можно использовать для оценки макроскопической энтальпии сублимации (ΔH_{sub}^0) BhO_3Cl , если использовать эмпирическую линейную корреляцию. В таком случае получаем $\Delta H_{\text{sub}}^0(\text{BhO}_3\text{Cl}) = 89_{-18}^{+21}$ кДж·моль⁻¹ (см.⁹).

III. Химические свойства элемента 112

В соответствии с положением элемента 112 в Периодической системе можно ожидать, что основным электронным состоянием для него (так же как для цинка, кадмия и ртути) будет $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^2$. Таким образом, можно предположить проявление свойств благородного металла. Однако релятивистские вычисления атомных свойств предсказывают значительное сжатие сферической электронной орбитали 7s и, таким образом, элемент 112 по химической инертности должен быть похож на благородный газ радон.⁶ Последние релятивистские вычисления предсказывают, что он должен образовывать твердое тело со свойствами полупроводника.¹³ Эти разнообразные предсказания требуют от экспериментатора способности отличить поведение благородного летучего металла от поведения благородного газа. Для этой цели при экспериментальном изучении был использован термохроматографический метод. Продукты, образованные в реакции слияния между ^{48}Ca и актинидной мишенью, собирались в камеру ядер отдачи, которая непрерывно продувалась смесью газов $\text{He} + \text{Ar}$ с целью переноса летучих образцов при комнатной температуре по тefлоновому капилляру к хроматографической колонке. Эта колонка состояла из 32 кремниевых детекторных пар, покрытых тонким слоем золота, температура каждой пары различалась,

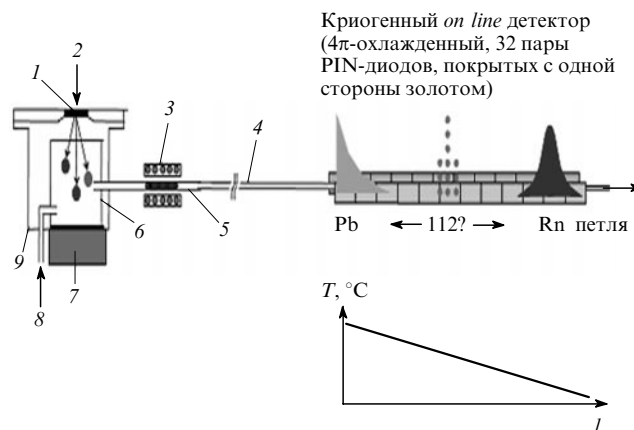


Рис. 4. Термохроматограф IVO (*in situ* Volatilisation and *on line* detection), использованный для первого химического исследования элемента 112.

1 — окошко/мишень, 2 — пучок ^{48}Ca , 3 — SiO_2 -фильтр, 4 — тefлоновый капилляр, 5 — кварцевая колонка, 6 — кварцевая полость, 7 — стоплер пучка, 8 — газ-носитель, 9 — камера для ядер отдачи.

Атомы отдачи — продукты слияния — транспортируются в газ-носителе к системе детекторов с установленным стационарным отрицательным температурным градиентом.

находясь в диапазоне от +35 до -185°C (рис. 4). Газ-носитель, содержащий атомы элемента 112, пропускался между детекторами, закрепленными друг напротив друга, так что образовался прямоугольный канал. Таким образом, детекторы служили химическими сенсорами, поскольку разделение происходило на их поверхности.

В двух экспериментах с использованием реакции $^{48}\text{Ca} + ^{238}\text{U}$, которая давала элемент 112 в реакции полного слияния с суммарным интегралом пучка $5.9 \cdot 10^{18}$, не было обнаружено распада элемента 112 (т.е. $^{283}112$ с периодом полураспада 4 с), что позволило ограничить верхний предел сечения реакции 1.3 пб.¹⁴ Такой чувствительности недостаточно, чтобы опровергнуть физические эксперименты, проведенные в Лаборатории ядерных реакций им. Флерова в Дубне (ЛЯР ОИЯИ)¹⁵ и в GSI в Дармштадте,¹⁶ где был получен этот изотоп со средним сечением реакций ~ 1.5 пб.¹⁵ Тогда было решено получить элемент 112 с помощью «непрямой» реакции, в которой синтезируются ядра короткоживущего изотопа элемента 114, распадающиеся до ядер элемента 112 с испусканием α -частицы до того, как достигают детектора, через ~ 2 с. Была выбрана реакция $^{48}\text{Ca} + ^{242}\text{Pu}$, потому что в ней образуется изотоп $^{287}114$ с периодом полураспада 0.5 с (сечение реакции ~ 4 пб).¹⁵ Данный нуклид подвергается α -распаду с образованием изотопа $^{283}112$.

В двух экспериментах с облучением, каждое из которых длилось по три недели, при достигнутом общем интеграле пучка $6.2 \cdot 10^{18}$ частиц ^{48}Ca на мишени ^{242}Pu было зафиксировано пять генетически связанных цепочек α -распадов, завершившихся спонтанными делениями (рис. 5). Атомы элемента 112 на поверхности золота были обнаружены при довольно низких температурах (между -5 и -39°C соответственно). Как показали результаты моделирования, так могут осаждаться атомы, которые адсорбируются на золоте с энтальпией -52_{-4}^{+20} кДж·моль⁻¹ (см.^{17,18}).

С помощью эмпирических корреляций между энтальпиями адсорбции s- и p-элементов на уровне одного атома на золотой поверхности и их энтальпиями сублимации для элемента 112 найдено $\Delta H_{\text{sub}} = 39_{-10}^{+23}$ кДж·моль⁻¹, что соот-

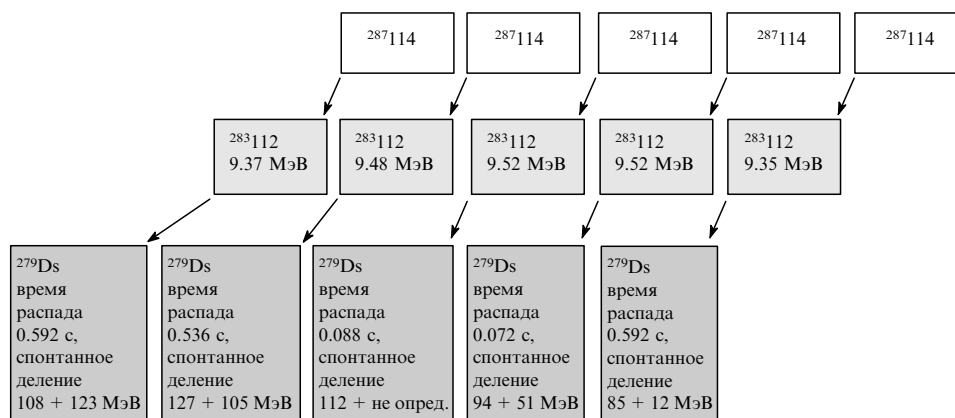


Рис. 5. Цепочки распада элемента 112, наблюдавшиеся в двух химических экспериментах, поставленных в 2006 и 2007 гг. в ЛЯР ОИЯИ с использованием реакции $^{48}\text{Ca} + ^{242}\text{Pu}$ при суммарном интеграле пучка $6.2 \cdot 10^{18}$.

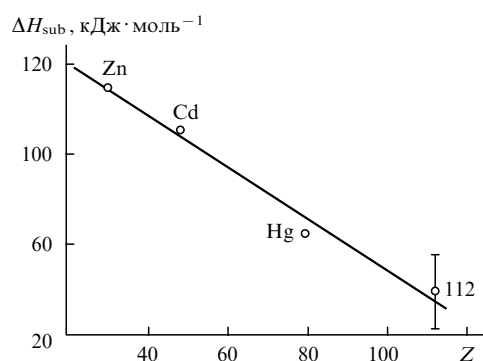


Рис. 6. Значения энтальпий сублимации для цинка, кадмия и ртути (литературные данные), а также для элемента 112 (получено эмпирически из измеренных температур осаждения на золоте).

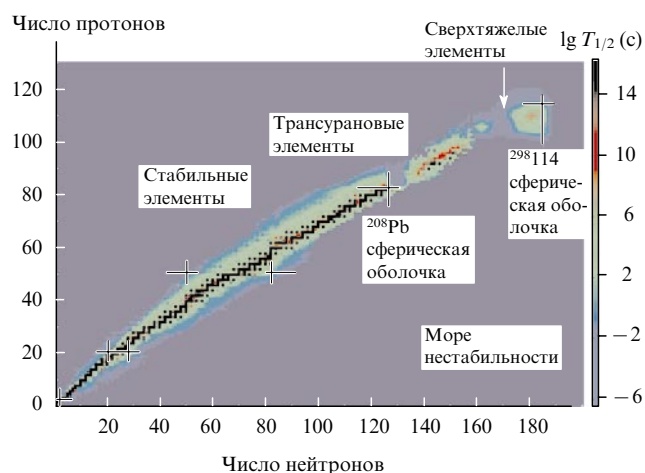


Рис. 7. Таблица нуклидов с «островом стабильности» СТЭ в верхнем левом углу (благодарность Ю.Ц.Оганесяну). Стрелка указывает на нуклид, использованный для первого химического исследования элемента 112.

ветствует экстраполяции значений данного параметра в пределах элементов 12-й группы (рис. 6). Это ясно указывает, что свойства элемента 112 все еще металлические, а не благородного газа, хотя можно предполагать, что макро-

количества данного элемента газообразны при нормальных условиях из-за очень низкой энтальпии сублимации.

Рассмотренное исследование элемента 112 — первая успешная работа, в которой химики достигли «острова стабильности» СТЭ (рис. 7).

IV. Заключение

В настоящее время готовятся эксперименты с более тяжелыми элементами. Таким образом, продолжается изучение элементов седьмого периода. В первую очередь внимание уделяют элементу 114. Действительно, в последних экспериментах, поставленных в 2007–2008 гг. в ЛЯР ОИЯИ, с использованием реакций слияния $^{48}\text{Ca} + ^{242}\text{Pu}$ и $^{48}\text{Ca} + ^{244}\text{Pu}$ зафиксировано образование одного атома $^{287}114$ (время полураспада 0.5 с) и двух атомов $^{288}114$ (время полураспада 0.8 с), которые были идентифицированы при использовании улучшенной (более быстрой) установки — хроматографа ИВО.¹⁹ Как ни странно, эти три атома показали даже более высокую летучесть, чем элемент 112, в той же установке, что подтверждает ранние предсказания⁶ и модели.²⁰ Однако такие наблюдения довольно неожиданны в свете более новых предсказаний,^{21,22} указывающих на то, что поведение элемента 114 отличается от поведения свинца. Вероятно, это вызвано очень сильными релятивистскими эффектами в сферических оболочках $7s^2$ и $7p_{1/2}^2$, которые экранируют оболочку $6d^{10}$.

Из-за нынешнего предела времени разделения (~ 1 с) для химического исследования доступны нуклиды с периодами полураспада до ~ 0.5 с. В действительности из известных изотопов 7p-элементов только элемент 113 доступен для такого изучения (используют изотоп $^{284}113$ с периодом полураспада 0.5 с). Тем не менее все еще не исследованы элементы с атомными номерами > 108 (хасий и элемент 112 — последние химически идентифицированные трансактиниды) — мейтнерий, дармштадтий и рентгений. Для этих элементов известны долгоживущие изотопы — ^{276}Mt , ^{281}Ds и ^{280}Rg с периодами полураспада 0.7, 97, и 3.6 с соответственно. Все эти нуклиды были получены в реакциях в пучках ^{48}Ca с актинидными мишенями в ЛЯР ОИЯИ.

Весьма интересно было бы перейти к исследованию элементов, у которых будет заполняться электронная оболочка 5g. Согласно прогнозам, это начнется с элемента 125 (см.²³). В настоящее время можно лишь обсуждать возможности существования изотопов этих элементов с временами жизни, достаточными для химического изучения. Последние

теоретические вычисления указывают на существование гораздо более протяженного «острова стабильности» СТЭ, который не ограничивается окрестностями магического ядра $Z = 114$, но простирается также до $Z = 120$, 122 и даже $Z = 126$ (см. например, работу²⁴).

Наконец, учитывая ограничения, вызванные очень низкими выходами (достигнут уровень около одного атома СТЭ за месяц облучения), необходимы вложения в совершенствование технологии ускорителей и мишеней. Необходимы ускорители тяжелых ионов следующего поколения, которые обеспечат непрерывные пучки высокой постоянной интенсивности (возможно, в миллиамперной области). Как следствие, необходимо развивать технологии изготовления мишеней, способных выдержать столь интенсивное облучение.

Результаты, рассмотренные в этом обзоре, в основном получены в сотрудничестве групп ядерной химии Института Пауля Шеррера (Виллиген), Бернского университета, Центра исследований тяжелых ионов (Дармштадт), Лоуренсовской национальной лаборатории в Беркли, Ок-Риджской национальной лаборатории, Лоуренсовской ливерморской национальной лаборатории (США) и Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова (Дубна).

Автор высоко оценивает работу коллективов циклотронов «Philips» в PSI и «U-400» в ЛЯР ОИЯИ по обеспечению интенсивных пучков ионов ^{22}Ne и ^{48}Ca соответственно, а также выражает признательность за внимательное чтение рукописи доктору Р.Айхлеру.

Литература

1. V.Pershina. In *Superheavy Elements*. (Ed. M.Schädel). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003. P. 31
2. J.P.Desclaux, B.Fricke. *J. Phys. (Paris)*, **41**, 943 (1980)
3. O.L.Keller Jr. *Radiochim. Acta*, **37**, 169 (1984)
4. D.T.Jost, H.W.Gäggeler, Ch.Vogel, M.Schädel, E.Jäger, B.Eichler, K.E.Gregorich, D.C.Hoffman. *Inorg. Chim. Acta*, **146**, 255 (1988)
5. B.L.Zhuikov, Yu.T.Chuburkov, S.N.Timokhin, U.J.Kim, I.Zvara. *Radiochim. Acta*, **46**, 113 (1989)
6. K.S.Pitzer. *J. Chem. Phys.*, **63**, 1032 (1975)
7. I.Muntian, Z.Patyk, A.Sobiczewski. *Acta Phys. Pol. B*, **34**, 2153 (2003)
8. I.Zvara. *Radiochim. Acta*, **38**, 95 (1985)
9. B.Eichler, R.Eichler. In *Superheavy Elements*. (Ed. M.Schädel). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003. P. 205
10. R.Eichler, W.Brüchle, R.Dressler, Ch.E.Düllmann, B.Eichler, H.W.Gäggeler, K.E.Gregorich, D.C.Hoffman, S.Hübener, D.T.Jost, U.W.Kirbach, C.A.Laue, V.M.Lavanchy, H.Nitsche, J.B.Patin, D.Piguet, M.Schädel, D.A.Shaughnessy, D.A.Strellis, S.Taut, L.Tobler, Y.S.Tsyganov, A.Türler, A.Vahle, P.A.Wilk, A.B.Yakushev. *Nature (London)* **407**, 63 (2000)
11. H.W.Gäggeler, D.T.Jost, U.Baltensperger, A.Weber, A.Kovacs, D.Vermeulen, A.Türler. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **309**, 201 (1991)
12. V.Pershina, T.Bastug. *J. Chem. Phys.*, **113**, 1441 (2000)
13. N.Gaston, I.Opahle, H.W.Gäggeler, P.Schwerdtfeger. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 1663 (2007)
14. R.Eichler, W.Brüchle, R.Buda, S.Bürger, R.Dressler, Ch.E.Düllmann, J.Dvorak, K.Eberhardt, B.Eichler, Ch.M.Folden, H.W.Gäggeler, K.E.Gregorich, F.Haenssler, H.Hummrich, E.Jäger, J.V.Kratz, B.Kuczewski, D.Liebe, D.Nayak, H.Nitsche, D.Piguet, Z.Qin, U.Rieth, M.Schädel, B.Schausten, E.Schimpf, A.Semchenkov, S.Soverna, N.Trautmann, P.Thörle, A.Türler, B.Wierczinski, P.A.Wilk, G.Wirth, A.B.Yakushev, A.von Zweidorf. *Radiochim. Acta*, **94**, 181 (2006)
15. Yu.Ts.Oganessian. *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.*, **34**, R165 (2007)
16. S.Hofmann, D.Ackermann, S.Antalic, H.G.Burkhard, V.F.Comas, R.Dressler, Z.Gan, S.Heinz, J.A.Heredia, F.P.Hessberger, J.Kuyagbaatar, B.Kindler, I.Kojouharov, P.Kuusiniemi, M.Leino, B.Lommel, R.Mann, G.Münzenberg, K.Nishio, A.G.Popeko, S.Saro, H.J.Schött, B.Streicher, B.Sulignano, J.Uusitalo, M.Venhart, A.V.Yeremin. *Eur. Phys. J., A*, **32**, 251 (2007)
17. R.Eichler, N.V.Aksenov, A.V.Belozero, G.A.Bozhikov, V.I.Chepigin, R.Dressler, S.N.Dmitriev, H.W.Gäggeler, V.A.Gorshkov, F.Haenssler, M.G.Itkis, V.Ya.Lebedev, A.Laube, O.N.Malyshev, Yu.Ts.Oganessian, O.V.Petrushkin, D.Piguet, P.Rasmussen, S.V.Shishkin, A.V.Shutov, A.I.Svirikhin, E.E.Tereshatov, G.K.Vostokin, M.Wegrzecki, A.V.Yeremin. *Nature (London)*, **447**, 72 (2007)
18. R.Eichler, N.V.Aksenov, A.V.Belozero, G.A.Bozhikov, V.I.Chepigin, S.N.Dmitriev, R.Dressler, H.W.Gäggeler, A.V.Gorshkov, M.G.Itkis, F.Haenssler, A.Laube, V.Ya.Lebedev, O.N.Malyshev, Yu.Ts.Oganessian, O.V.Petrushkin, D.Piguet, A.G.Popeko, P.Rasmussen, A.A.Serov, S.V.Shishkin, A.V.Shutov, A.I.Svirikhin, E.E.Tereshatov, G.K.Vostokin, M.Wegrzecki, A.V.Yeremin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 1 (2008)
19. H.W.Gäggeler. *Proceedings of Symposium of the 50 Years Flerov Laboratory for Nuclear Reactions*. Dubna, 2007 (in the press)
20. R.Eichler, M.Schädel. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5413 (2002)
21. V.Pershina, J.Anton, B.Fricke. *J. Chem. Phys.*, **127**, 134310 (2007)
22. B.Eichler, H.Rossbach. *Radiochim. Acta*, **33**, 121 (1983)
23. B.Fricke. In *Structure and Bonding. Vol. 21*. (Eds J.D.Dunitz, P.Hemmerich, R.H.Holm, J.A.Ibers, C.K.Jorgensen, J.B.Neilands, D.Reinen, R.J.P.Williams). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 1975
24. T.Bürvenich, M.Bender, J.A.Maruhn, P.-G.Reinhard. *Phys. Rev. C*, **69**, 014307 (2004)

MENDELEEV'S PRINCIPLE AGAINST EINSTEIN'S RELATIVITY: NEWS FROM THE CHEMISTRY OF SUPERHEAVY ELEMENTS

H.W.Gäggeler

Paul Scherrer Institute

5232 Villigen, Switzerland, Fax +41(056)310-2199

Department of Chemistry and Biochemistry, University of Bern

3, Freiestrasse, 3012 Bern, Switzerland, Fax +41(0)31-631-3995

The review briefly considers the problems of synthesis and chemical identification of superheavy elements. The specific features of their properties are determined by the relativistic effects. The synthesis and chemical investigations into bohrium and element 112 are discussed as examples.

Bibliography — 24 references.

Received 10th March 2009