

# Электронная структура и химические свойства сверхтяжелых элементов

В.Першина

Центр Гельмгольца по исследованию тяжелых ионов, GSI  
64291 Дармштадт, ул. Планка, 1, Германия, факс +49(061)5971–3463

Проанализированы работы по релятивистским расчетам электронной структуры сверхтяжелых элементов ( $Z \geq 104$ ). Предпочтение отдано публикациям, которые нацелены на предсказания их экспериментального поведения. Обсуждены релятивистские эффекты и их влияние на свойства рассматриваемых элементов. Библиография — 164 ссылки.

## Оглавление

|                                                                                         |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------|
| I. Введение                                                                             | 1243 |
| II. Релятивистские и QED-эффекты на электронных оболочках атомов сверхтяжелых элементов | 1244 |
| III. Релятивистские квантово-химические методы                                          | 1245 |
| IV. Свойства атомов                                                                     | 1247 |
| V. Электронная структура и свойства газообразных соединений                             | 1249 |
| VI. Комплексообразование и экстракция                                                   | 1259 |
| VII. Заключение                                                                         | 1260 |

## I. Введение

Изучение свойств сверхтяжелых элементов (СТЭ) и их соединений — одно из наиболее важных и фундаментальных направлений в химии. Его целью является выявление аналогии между новыми элементами и их более легкими соседями в группах химических элементов и, в конечном итоге, подтверждение их положения в Периодической таблице Д.И.Менделеева. К настоящему времени известны 14 трансактинидов — элементов с порядковыми номерами ( $Z$ ) от 104 до 118, за исключением  $Z = 117$ .<sup>1,2</sup> Эти элементы расположены в нижней части Периодической таблицы, их ядра крайне нестабильны, а электронные оболочки подвержены влиянию сильных релятивистских эффектов, что делает исследования в данной области чрезвычайно интересными.<sup>3</sup>

Из-за короткого времени жизни изотопов этих элементов и малого сечения реакций их образования экспериментальные химические исследования в данной области затруднены: должны быть разработаны специальные методы, которые позволят изучать макрхимические свойства на основе событий, происходящих с отдельными атомами.<sup>4</sup> В настоящее время только такие свойства, как летучесть в газовой фазе и

комплексообразование в водных растворах могут быть изучены с помощью техники хроматографического разделения.<sup>5–11</sup> Предположения о химическом составе соединений новых элементов могут быть сделаны только на основе аналогии в их поведении с более легкими гомологами в группах химических элементов. Спектроскопические свойства в настоящее время вообще не могут быть измерены. Таким образом, в области изучения СТЭ теоретические исследования исключительно важны и зачастую они — единственный источник полезной химической информации. Наконец, только теоретически можно выявить влияние релятивистских эффектов на химические свойства СТЭ и поведение в экспериментах: величины релятивистских эффектов могут быть установлены только путем сравнения наблюдаемого поведения с предсказанным на основе релятивистских и нерелятивистских расчетов.

Теоретические исследования в области химии тяжелых элементов нетривиальны. Для надежного предсказания свойств и экспериментального поведения новых элементов такие исследования должны быть основаны на наиболее точных релятивистских атомных и молекулярных расчетах. Необходимо также развитие специальных подходов, позволяющих находить величины, которые не могут быть получены с помощью квантово-химических расчетов.

Благодаря интенсивному развитию релятивистской квантовой химии, компьютерной техники и вычислительных алгоритмов в настоящее время стали возможными очень точные расчеты свойств тяжелых и сверхтяжелых элементов и их соединений. Так, в данном обзоре мы попытаемся осветить все последние достижения в этой области, особенно выделяя те работы, которые посвящены предсказанию экспериментального поведения СТЭ. Особое внимание будет уде-

**В.Першина.** Доктор химических наук, старший научный сотрудник Центра Гельмгольца по исследованию тяжелых ионов.  
Телефон: +49(615)971–2461, e-mail: V.Pershina@gsi.de  
Область научных интересов: релятивистская квантовая химия, электронное строение сверхтяжелых элементов.

Дата поступления 29 апреля 2009 г.

Перевод с английского М.А.Науменко

|                       |    |                                       |     |     |     |     |     |     |     |     |     |       |     |     |     |       |     |
|-----------------------|----|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-------|-----|
| 1                     |    |                                       |     |     |     |     |     |     |     |     |     |       |     |     |     |       | 18  |
| 1                     |    |                                       |     |     |     |     |     |     |     |     |     |       |     |     |     |       | 2   |
| H                     | 2  |                                       |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 13    | 14  | 15  | 16  | 17    | He  |
| 3                     | 4  |                                       |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 5     | 6   | 7   | 8   | 9     | 10  |
| Li                    | Be |                                       |     |     |     |     |     |     |     |     |     | B     | C   | N   | O   | F     | Ne  |
| 11                    | 12 |                                       |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 13    | 14  | 15  | 16  | 17    | 18  |
| Na                    | Mg | 3                                     | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | Al    | Si  | P   | S   | Cl    | Ar  |
| 19                    | 20 | 21                                    | 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  | 29  | 30  | 31    | 32  | 33  | 34  | 35    | 36  |
| K                     | Ca | Sc                                    | Ti  | V   | Cr  | Mn  | Fe  | Co  | Ni  | Cu  | Zn  | Ga    | Ge  | As  | Se  | Br    | Kr  |
| 37                    | 38 | 39                                    | 40  | 41  | 42  | 43  | 44  | 45  | 46  | 47  | 48  | 49    | 50  | 51  | 52  | 53    | 54  |
| Rb                    | Sr | Y                                     | Zr  | Nb  | Mo  | Tc  | Ru  | Rh  | Pd  | Ag  | Cd  | In    | Sn  | Sb  | Te  | I     | Xe  |
| 54                    | 55 | 57                                    | 72  | 73  | 74  | 75  | 76  | 77  | 78  | 79  | 80  | 81    | 82  | 83  | 84  | 85    | 86  |
| Cs                    | Ba | La                                    | Hf  | Ta  | W   | Re  | Os  | Ir  | Pt  | Au  | Hg  | Tl    | Pb  | Bi  | Po  | At    | Rn  |
| 87                    | 88 | 89                                    | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 | 113   | 114 | 115 | 116 | (117) | 118 |
| Fr                    | Ra | Ac                                    | Rf  | Db  | Sg  | Bh  | Hs  | Mt  | Ds  | Rg  | —   | —     | —   | —   | —   | —     | —   |
| (119)   (120)   (121) |    |                                       |     |     |     |     |     |     |     |     |     |       |     |     |     |       |     |
| Лантаниды             |    | 58                                    | 59  | 60  | 61  | 62  | 63  | 64  | 65  | 66  | 67  | 68    | 69  | 70  | 71  |       |     |
|                       |    | Ce                                    | Pr  | Nd  | Pm  | Sm  | Eu  | Gd  | Tb  | Dy  | Ho  | Er    | Tm  | Yb  | Lu  |       |     |
| Актиниды              |    | 90                                    | 91  | 92  | 93  | 94  | 95  | 96  | 97  | 98  | 99  | 100   | 101 | 102 | 103 |       |     |
|                       |    | Th                                    | Pa  | U   | Np  | Pu  | Am  | Cm  | Bk  | Cf  | Es  | Fm    | Md  | No  | Lr  |       |     |
| Сверхактиниды         |    | (122)   (123)   (124)   (125)   (126) |     |     |     |     |     |     |     |     |     | (153) |     |     |     |       |     |
|                       |    |                                       |     |     |     |     |     |     |     |     |     |       |     |     |     |       |     |

Рис. 1. Периодическая таблица элементов на 2009 г.<sup>18</sup>

лено влиянию релятивистских эффектов на химические свойства и закономерностям в Периодической системе.

Предыдущие обзоры теоретических работ по квантово-химическим расчетам трансактинидов и их соединений можно найти в работах<sup>12–19</sup>. Современная Периодическая таблица элементов представлена на рис. 1.

## II. Релятивистские и QED-эффекты на электронных оболочках атомов сверхтяжелых элементов

Релятивистское увеличение массы определяется так:

$$m = \frac{m_0}{[1 - (v/c)^2]^{1/2}}, \quad (1)$$

где  $m_0$  — масса покоя,  $v$  — скорость электрона,  $c$  — скорость света. Эффективный радиус Бора

$$a_B = \frac{\hbar^2}{mc^2} = a_B^0 \sqrt{1 - (v/c)^2}, \quad (2)$$

где  $a_B^0$  — нерелятивистский радиус Бора, — уменьшается для внутренних электронов с большой средней скоростью. Сжатие и стабилизация  $s$ - и  $p_{1/2}$ -орбиталей — следствие этого прямого релятивистского эффекта — берет начало в области внутренних оболочек К и L. Второй, косвенный, релятивистский эффект — дестабилизация и расширение орбиталей  $p_{3/2}$ ,  $d$  и  $f$ , экранированных от ядер орбиталями  $s$  и  $p_{1/2}$ . Третий эффект — это спин-орбитальное (СО) расщепление энергетических уровней с орбитальным угловым моментом  $l > 0$ . Все три эффекта изменяются примерно как  $Z^2$  для валентных оболочек при переходе от элемента к элементу вниз по группе Периодической таблицы. Для наиболее тяжелых элементов эти эффекты чрезвычайно велики. Пример релятивистской

стабилизации орбиталей  $ns$  и  $np_{1/2}$  и СО-расщепление  $np$ -уровней элементов 14-й группы представлен на рис. 2. Последний эффект для элемента 164 достигает 50 эВ.<sup>3</sup> На рис. 3 показано релятивистское сжатие  $7s$ -орбитали дубния, которое составляет

$$\Delta_R \langle r \rangle_{7s} = \frac{\langle r \rangle_{nr} - \langle r \rangle_{rel}}{\langle r \rangle_{nr}} \cdot 100 = 25\%,$$

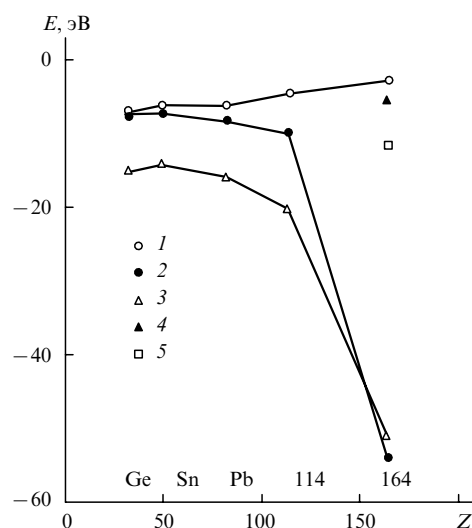


Рис. 2. Собственные значения энергий валентных электронов элементов 14-й группы в  $sp^2$ -конфигурации.<sup>3,18</sup> Расчет в приближении Дирака – Слейтера (DS). 1 —  $np_{3/2}$ , 2 —  $np_{1/2}$ , 3 —  $ns_{1/2}$ , 4 —  $9s_{1/2}$ , 5 —  $8d_{3/2}$ .

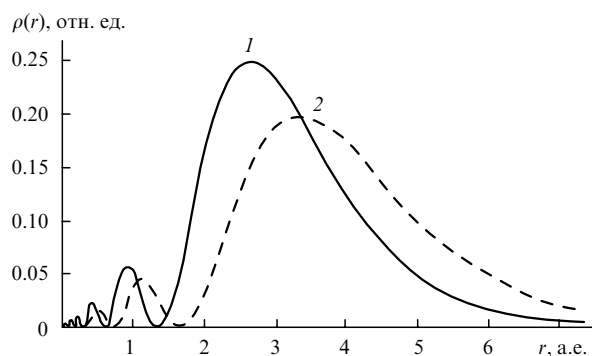


Рис. 3. Релятивистское (1) и нерелятивистское (2) радиальные распределения валентных 7s-электронов в атоме элемента 105 (Db).<sup>16</sup>

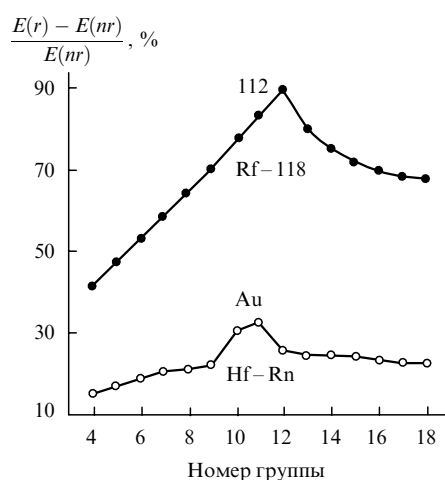


Рис. 4. Релятивистская стабилизация 6s- и 7s-орбиталей элементов шестого и седьмого рядов Периодической системы (расчет в приближении Дирака – Фока (DF)).<sup>14, 18</sup>

где  $\langle r \rangle$  — усредненное значение радиуса (индексы rel и nr — соответственно релятивистское и нерелятивистское).

Релятивистское сжатие и стабилизация  $ns$ -орбитали в седьмом ряду достигают максимума у элемента 112 (рис. 4).<sup>14</sup> Сдвиг максимума к элементу 112 в седьмом ряду, в отличие от золота в шестом ряду, обусловлен тем, что у элементов 111 и 112 электронная конфигурация основного состояния  $d^9s^2$ , в то время как электронная конфигурация меняется при переходе от Au ( $d^{10}s^1$ ) к Hg ( $d^{10}s^2$ ).

Релятивистская дестабилизация 6d-орбиталей и стабилизация 7s-орбиталей приводят к инверсии энергетических уровней 7s и 6d<sub>5/2</sub> у элемента 112, так что первый электрон ионизации соответствует орбитали 6d<sub>5/2</sub>, а не 7s, как у ртути (рис. 5). (Инверсия уровней 7s и 6d в седьмом ряду начинается уже с хассия.) По данным, представленным на рис. 5, прослеживается определенная тенденция в изменении энергий релятивистской и нерелятивистской  $ns$ -орбиталей (то же верно и для  $np_{1/2}$ -орбиталей). Эта тенденция становится противоположной при переходе от шестого к седьмому ряду Периодической системы, что приводит к противоположным тенденциям в изменении релятивистских и нерелятивистских свойств, определяемых данными орбиталями.

В ряду 7p-элементов стабилизация электронной пары 7s<sup>2</sup> настолько велика, что она становится практически инертной.

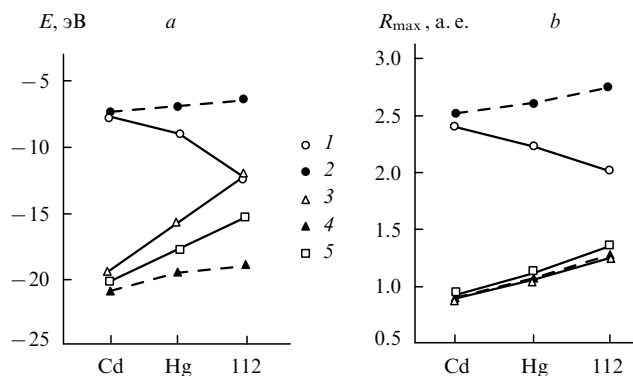


Рис. 5. Релятивистские (метод DF,<sup>19</sup> сплошные линии) и нерелятивистские (метод Хартри – Фока (HF), пунктир) энергии орбиталей (a) и радиусы максимальной электронной плотности (b) для валентных орбиталей элементов 12-й группы.<sup>18</sup> 1 —  $ns_{1/2}$ , 2 —  $ns^m$ , 3 —  $(n-1)d_{5/2}$ , 4 —  $(n-1)d^{m*}$ , 5 —  $(n-1)d_{3/2}$ .

Стабилизация 7p<sub>1/2</sub>-электронов и СО-расщепление 7p-орбиталей также очень велики для этих элементов (последнее достигает 11.8 эВ для элемента 118). Для более тяжелых элементов влияние релятивистских эффектов на их валентные орбитали еще более выражено, что может привести к появлению свойств, весьма отличных от свойств их более легких гомологов. Влияние релятивистских эффектов на свойства элементов вплоть до 172 обсуждено в работе<sup>3</sup>.

Брейтовские эффекты не оказывают большого влияния на энергии валентных орбиталей и потенциалы ионизации СТЭ; например, для элемента 121 они составляют только 0.02 эВ.<sup>20</sup> Однако для тонкой структуры уровней 7p-элементов такие эффекты могут достигать нескольких процентов; в этом случае они имеют тот же порядок величины, что и корреляционные эффекты. У элемента 121 брейтовские эффекты могут достигать 0.1 эВ в энергии перехода между состояниями, включающими f-орбитали.

Квантовые электродинамические эффекты (QED), как известно, важны для внутренних оболочек (например, в точных расчетах рентгеновского спектра<sup>21</sup>). Для сверхтяжелых элементов QED-вклад в энергию орбитали будет вторым после релятивистского вклада. Так, для элемента 118 QED-эффекты (поправки на собственную энергию и поляризацию вакуума для энергии связи 8s-электрона) приводят к снижению сродства к электрону (СЭ) на 9%.<sup>22</sup>

### III. Релятивистские квантово-химические методы

Наиболее подходящими для расчетов электронной структуры СТЭ являются методы, которые учитывают как релятивистские, так и корреляционные эффекты на самом высоком уровне теории.

#### 1. Программы для атомных расчетов

Наивысший теоретический уровень для многочастичных методов определяется гамильтонианом Дирака – Кулона – Брейта (DCB)

$$h_{DCB} = h_{DC} + \sum_{i < j} B_{ij}, \quad (3)$$

где

$$h_{\text{DC}} = \sum_i [c\alpha_i \rho_i + (\beta_i - 1)] + V^n + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (4)$$

$\alpha_i$  и  $\beta_i$  — матрицы Дирака,  $V^n$  — ядерный потенциал,  $1/r_{ij}$  — оператор мгновенного кулоновского взаимодействия между электронами  $i$  и  $j$ ,  $B_{ij}$  — оператор Брейта

$$B_{ij} = -\frac{1}{2} \left[ (\alpha_i \alpha_j) r_{ij}^{-1} + (\alpha_i r_{ij})(\alpha_j r_{ij})^{-3} \right]. \quad (5)$$

Величина  $V^n$  включает эффект конечного размера ядра, а некоторые более тонкие эффекты, например QED, могут быть добавлены к  $h_{\text{DC}}$  по теории возмущений. Гамильтониан DCB в этом представлении содержит все поправки вплоть до второго порядка по  $\alpha$  — постоянной тонкой структуры.

Корреляционные эффекты учитываются с помощью конфигурационного взаимодействия (Configuration Interaction (CI)), многочастичной теории возмущений (Many-Body Perturbation Theory (MBPT)) и на самом высоком теоретическом уровне — с помощью метода связанных кластеров с учетом одно- и двукратных возбуждений (Coupled Clusters Singles plus Doubles (CCSD)).

В настоящее время метод DCB CC в пространстве Фока<sup>23</sup> (Fock Space (FS)) — наиболее мощный инструмент, который применяют при исследовании СТЭ. Этот метод имеет точность, достигающую нескольких сотых электронвольта для энергий возбуждения в тяжелых элементах, так как учитывает большинство динамических корреляций (состояний с высокими значениями  $l$ ). С его использованием были рассмотрены атомы многих трансактинидов (с  $Z$  от 104 до 122). Из-за существующего на данный момент ограничения метода FS CCSD, заключающегося в невозможности рассмотрения электронных конфигураций более чем с двумя электронами (дырками) за пределами замкнутой оболочки, расчеты для элементов средней части 6d-ряда (элементы 105–110) до сих пор не проводились. Дальнейшие разработки позволят устранить это ограничение.<sup>23</sup>

Метод DC (Dirac–Coulomb) FS CCSD(T), реализованный в пакете DIRAC,<sup>24</sup> имеет несколько меньшую точность, чем метод DCB FSCC. Он был использован для расчетов свойств элементов с  $Z$  от 112 до 118.

Одним из практических инструментов для многоэлектронных систем с незамкнутой оболочкой является многоконфигурационный метод DF (Multiconfigurational Dirac-Fock (MCDF)),<sup>25,26</sup> который основан на технике CI и учитывает большую часть корреляционных эффектов при рассмотрении сравнительно небольшого числа конфигураций. Однако этот метод игнорирует динамические корреляции, что делает его менее точным по сравнению с DC(B) CCSD. Метод MCDF был использован для расчетов электронных состояний элементов 104–108, 112–114 и более тяжелых.<sup>27–32</sup> Электронные состояния элемента 114 также были рассчитаны с помощью релятивистского многоконфигурационного метода самосогласованного поля с полным активным пространством MCSCF (CASMCSF) CI (Multiconfigurational Self-Consistent Field (Complete-Active Space Multiconfigurational Self-Consistent Field) Configuration Interaction).<sup>33,34</sup> Кроме того, многие атомные расчеты выполнены с использованием молекулярных методов (см. ниже). В целом результаты современных точных атомных расчетов довольно хорошо согласуются с более ранними прогнозами, сделанными с использованием методов DF и DS,<sup>3</sup> в которых рассчитанные энергии термов подкорректированы с учетом различия с экспериментом для более легких гомологов.

## 2. Молекулярные методы

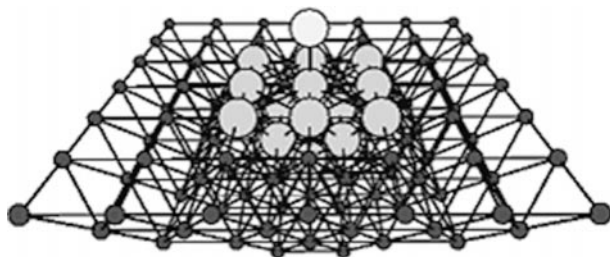
Идеальный, наиболее точный способ решения многоэлектронного уравнения (3) не должен содержать приближений. Тем не менее проблемы учета электронных корреляций и выбора адекватного атомного базиса ограничивают использование *ab initio* DF-методов для систем, включающих тяжелые элементы. Большинство молекулярных расчетов на основе *ab initio* DF-приближения описывают корреляцию с использованием методик CI, теории возмущений Меллера–Плессета, MP2 (Møller-Plesset Perturbation Theory 2nd order) или CCSD(T).<sup>35,36</sup> Эти методы по-прежнему требуют огромного времени вычислений и недостаточно экономны для широкого применения к системам, включающим СТЭ, особенно к сложным молекулам и комплексам, изучаемым экспериментально. На этом теоретическом уровне исследовались<sup>37–47</sup> главным образом небольшие молекулы (гидриды и фториды).

Эффективные остовные потенциалы (Effective Core Potential (ECP)) успешно применялись при изучении соединений трансактинидов. Псевдопотенциалы, согласованные по энергии (PP),<sup>48</sup> известные как штуттгартские, и релятивистские эффективные остовные потенциалы (Relativistic Effective Core Potential (RECP))<sup>49</sup> использовали для расчетов электронной структуры и свойств соединений элементов 111–114.<sup>39,40,50–53</sup> В расчетах, проведенных на различном уровне учета релятивистских (HF, усредненные по спину релятивистские потенциалы с эффективным остовом, AREP, AREP + SO) и корреляционных эффектов (MP2, CCSD(T)) установлено их влияние на свойства химически интересных молекул и комплексов.

Методы RECP с учетом корреляций на различном уровне теории (MP2, полного активного пространства MCSCF (CAS-MCSCF) и CCSD(T)) были использованы для расчетов ряда газообразных хлоридов и оксихлоридов элементов от резерфордия до сиборгия, а также для некоторых гидридов и фторидов 7p-элементов, включая 118.<sup>54–64</sup> Параметры RECP были опубликованы Нэшем.<sup>65</sup> Обобщенные параметры RECP, описывающие брейтовское взаимодействие, разработаны для элементов 112, 113 и 114.<sup>66</sup>

Теория функционала плотности (Density Functional Theory (DFT)) применяется наиболее широко для соединений трансактинидов, комплексов в растворах и в твердом состоянии. Из-за своей простоты и эффективности вычислительных алгоритмов методы DFT наиболее подходят для рассмотрения химически интересных сложных систем, процессов адсорбции, твердых тел и растворов. (Например, время DFT-расчета для многоатомной системы увеличивается как  $N_{\text{at}}^2$  или  $N_{\text{at}}^3$ , где  $N_{\text{at}}$  — число атомов, тогда как в традиционных методах значительно быстрее — как  $N_{\text{at}}^4$  и выше.) Точность DFT-методов зависит от адекватного выбора обменно-корреляционных потенциалов.<sup>67,68</sup>

Дискретный вариационный метод Дирака–Слейтера (Dirac–Slater Discrete Variation (DS-DV))<sup>69,70</sup> широко использовался в прошлом для расчетов свойств основного состояния соединений трансактинидов (см. обзор<sup>12</sup>). Несмотря на то что этот метод был неточен в отношении энергий связи, он позволил сделать надежные предсказания энергий ионизации и характера химических связей. За счет введения релятивистского обобщенного градиентного приближения (Relativistic Generalized Gradient Approximation (RGGA)) для обменно-корреляционного потенциала, а также оптимизации схемы интегрирования и техники выбора базиса<sup>71</sup> метод поднялся на принципиально новый уровень — появилась возможность выполнять точные расчеты энергий

Рис. 6. Система со встроенным кластером  $M-M_{14}$ .<sup>15</sup>

связи и геометрии соединений. Последняя версия, используемая в настоящее время для соединений трансактинидов, — это четырехкомпонентный (4c) вариант DFT в сочетании с неколлинеарным спин-поляризованным формализмом, которая позволяет рассчитывать системы с незамкнутой оболочкой<sup>72</sup> (коллинеарное приближение также реализовано). В качестве базиса используются численные волновые функции. Процедура оптимизации базиса описана в работе<sup>72</sup>. Метод разработан для очень больших систем, например кластеров с числом атомов  $> 100$ , поэтому пригоден для исследования процессов адсорбции и комплексообразования. Возможность экономного рассмотрения большого числа атомов достигается с помощью процедуры встроенного кластера (рис. 6).<sup>73</sup>

Аналогичной методикой является так называемая пекинская база (BDF).<sup>74–77</sup> Она отличается от 4c-DFT техникой выбора базиса: четырехкомпонентные численные атомные спиноры, полученные с помощью атомных расчетов методом конечных разностей, используются для остовных оболочек, в то время как комбинации численных атомных спиноров с кинетически сбалансированными функциями слейтеровского типа — для валентных спиноров. Результаты для одной и той же системы, например для  $(114)_2$ , полученные с использованием методов 4c-DFT (см.<sup>72</sup>) и BDF (см.<sup>77</sup>), очень похожи.

Несколько квазирелятивистских методов, например 2c-DFT с использованием подхода Дугласа–Кролла (DK)<sup>78</sup> или регулярного приближения нулевого порядка (Zero-Order Regular Approximation (ZORA)),<sup>74</sup> также были использованы для расчета соединений тяжелых элементов. Результаты, полученные методом SO ZORA (Spin-Orbit Zero-Order Regular Approximation) очень хорошо согласуются с результатами метода 4c-DFT (см.<sup>74</sup>). Другие методы, например метод Дугласа–Кролла–Хесса,<sup>79</sup> также применяли при расчетах простых соединений СТЭ.

## IV. Свойства атомов

### 1. Электронные конфигурации

Результаты атомных релятивистских расчетов показали, что релятивистская стабилизация 7s-орбитали элементов седьмого ряда приводит к формированию 7s<sup>2</sup>-электронной пары в основных состояниях 6d- и 7p-элементов — 7s<sup>2</sup>6d<sup>q</sup> и 7s<sup>2</sup>7p<sup>q</sup> соответственно. В этом заключается их явное отличие от элементов шестого ряда: Pt и Au имеют основные состояния 5d<sup>9</sup>6s и 5d<sup>10</sup>6s соответственно (табл. 1). Первые возбужденные состояния также отличаются для элементов этих рядов: все 6d-элементы содержат пару 7s<sup>2</sup>.

Следует отметить, что спор о конфигурациях основного состояния Lr и Rf был окончательно решен с использова-

Таблица 1. Электронные конфигурации основного состояния 5d- и 6d-элементов (также включены Lu и Lr).

| Элемент | Конфигурация                     | Элемент | Конфигурация                      |
|---------|----------------------------------|---------|-----------------------------------|
| Lu      | 5d <sup>6</sup> s <sup>2</sup>   | Lr      | 7s <sup>2</sup> 7p <sub>1/2</sub> |
| Hf      | 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>  | Rf      | 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>   |
| Ta      | 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>  | Db      | 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>   |
| W       | 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>  | Sg      | 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>   |
| Re      | 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>  | Bh      | 6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>   |
| Os      | 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>  | Hs      | 6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>   |
| Ir      | 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>  | Mt      | 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>   |
| Pt      | 5d <sup>9</sup> 6s               | Ds      | 6d <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup>   |
| Au      | 5d <sup>10</sup> 6s              | Rg      | 6d <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>   |
| Hg      | 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> | 112     | 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>  |

нием метода DCB FS CCSD.<sup>23</sup> Расчеты в рамках этого метода<sup>80</sup> подтвердили получающиеся в MCDF-расчетах 7s<sup>2</sup>7p<sub>1/2</sub>-конфигурацию для лоуренция,<sup>81</sup> но опровергли получающуюся в MCDF-расчетах<sup>82,83</sup> 7s<sup>2</sup>7p<sub>6d</sub>-конфигурацию для резерфордия и дали в качестве основного состояния 7s<sup>2</sup>6d<sup>2</sup> (см.<sup>84</sup>). Для достижения такой точности потребовался учет корреляции на очень высоком уровне с включением в базис функций с  $l = 6$ . Расчеты методом DF показали,<sup>19</sup> что элемент 120 имеет основное состояние 7p<sup>6</sup>8s<sup>2</sup> в релятивистском приближении, в отличие от состояния 7p<sup>6</sup>7d8s в нерелятивистском приближении.<sup>14</sup> В соответствии с результатами DCB CCSD-расчета,<sup>20</sup> элемент 121 должен иметь основное состояние 8s<sup>2</sup>8p<sub>1/2</sub> (в согласии с ранними результатами,<sup>3</sup> полученными методом DF), которое на 0.4 эВ ниже по энергии, чем состояние 8s<sup>2</sup>7d, являющееся основным для его более легких гомологов — элементов третьей группы. Элемент 122 должен иметь конфигурацию 8s<sup>2</sup>7d8p, в отличие от конфигурации 7s<sup>2</sup>6d<sup>2</sup> тория.<sup>85</sup> Эта необычная конфигурация обусловлена релятивистской стабилизацией уровня 8p<sub>1/2</sub>. Для элементов 121–131 проведены расчеты методом DFT + QED.<sup>86</sup>

### 2. Потенциалы ионизации, сродство к электрону и устойчивость состояний окисления

Потенциалы ионизации (ПИ) в одноконфигурационном приближении DF элементов 104–166 приведены в работе<sup>3</sup>. Потенциалы ионизации (MCDF-расчеты) для элементов от резерфордия до хассия, 112 и 114, а также первые ПИ элементов 113–119 приведены в публикациях<sup>27–32,83,87</sup>. Результаты расчетов ПИ, проведенных методом DCB CCSD для элементов 104, 111–115, 121 и 122, можно найти в работах<sup>20,84,85,88–92</sup>. Потенциалы ионизации элементов седьмого и шестого<sup>93</sup> рядов представлены на рис. 7.

В отличие от более легких гомологов Pt–Hg у элементов 110–112 первым удаляется 6d-электрон, при этом энергия ионизации выше. У элементов 113–118, как и ожидалось, первым удаляется 7p-электрон. Большим СО-расщеплением 7p-уровней объясняется резкое уменьшение ПИ при переходе от элемента 114 к 115 в связи с заполнением 7p<sub>3/2</sub>-оболочки, которая более дестабилизирована, чем 6p<sub>3/2</sub>-оболочка висмута. Большим СО-расщеплением 7p-уровней также объясняется уменьшение ПИ элементов 115–118 по отношению к ПИ их гомологов — Bi–Rn.

Элемент 118, как ожидается, будет наиболее электроотрицательным в группе благородных газов: его внешняя 8s-орбиталь стабилизирована релятивистскими эффектами настолько, что сродство к электрону положительно и,

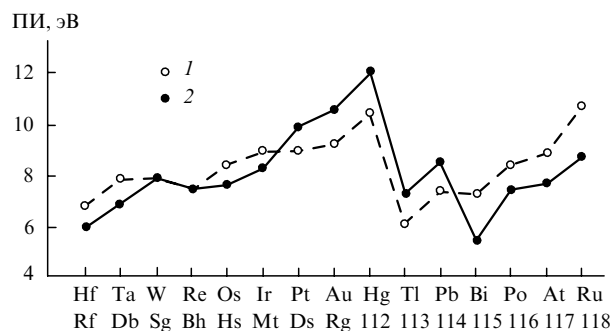


Рис. 7. Потенциалы ионизации элементов шестого (1) и седьмого (2) рядов.<sup>18</sup>  
1 — экспериментальные значения, 2 — расчет.

согласно DCB CCSD+QED-расчетам, равно 0.058 эВ.<sup>22,94</sup> Для получения такого результата потребовалось включение как релятивистских, так и корреляционных эффектов. Подобные расчеты не предсказывают существования связанного состояния  $^2S$  для  $Rn^-$ . Потенциал ионизации элемента 118, рассчитанный методом DC CCSD(T), равен 8.92 эВ,<sup>95</sup> это минимальное значение для элементов 18-й группы.

Релятивистская стабилизация  $np_{1/2}$ -электронов в 13-й и 14-й группах также отвечает за изменение тенденции к уменьшению ПИ на противоположную, начиная с индия и олова соответственно. Наблюдается аналогичный рост ПИ от Sc к элементу 119 и от Ba к элементу 120 в первой и второй группах в результате релятивистской стабилизации внешних  $ns_{1/2}$ -электронов. Как показали DK CCSD-расчеты,<sup>96,97</sup> ПИ элемента 119 увеличивается за счет релятивистских эффектов с 3.31 до 4.53 эВ. Тенденция к снижению СЭ в группе щелочных элементов от натрия к цезию меняется на противоположную, начиная с цезия в результате релятивистской стабилизации 7s- (Fr) и 8s- (119) электронов.

Вследствие релятивистской стабилизации 8s-электрона СЭ элемента 119 равно 662 МэВ; это, согласно DCB CCSD-расчетам,<sup>98</sup> максимальное значение для элементов первой группы. Потенциал ионизации элемента 121, рассчитанный этим же методом, равен 4.45 эВ, а СЭ данного элемента составляет 0.57 эВ, это максимальное значение для элементов третьей группы.<sup>20</sup> Потенциал ионизации элемента 122, рассчитанный методом DCB CCSD(T), равен 5.59 эВ,<sup>85</sup> что меньше ПИ тория, равного 6.52 эВ: такое уменьшение связано с релятивистской стабилизацией  $8p_{1/2}$ -электрона элемента 122. Значения ПИ еще более тяжелых элементов, рассчитанные в приближениях DF и DS, можно найти в работе<sup>3</sup>.

Потенциалы ионизации электронов внутренней конверсии (1s и 2s) для элементов 109, 112, 114, 116 и 118 предсказаны с точностью до 10 эВ с помощью теории DHF с учетом эффектов QED и размеров ядра.<sup>21,99</sup>

Релятивистская стабилизация 7s-орбиталей и дестабилизация 6d-орбиталей в ряду 6d-элементов должна приводить к возрастанию устойчивости более высоких состояний окисления, согласно наблюдаемым тенденциям в группах химических элементов. Расчеты<sup>27–29,83</sup> потенциалов многократной ионизации элементов от резерфордия до хассия методом MCDP, действительно, показали уменьшение ПИ ( $0 \rightarrow z_{\max}^+$ ) (рис. 8). По той же причине низкие состояния окисления элементов в начале 6d-ряда будут нестабильными: поэтапный процесс ионизации приводит, например, к  $6d^2$ -, а не

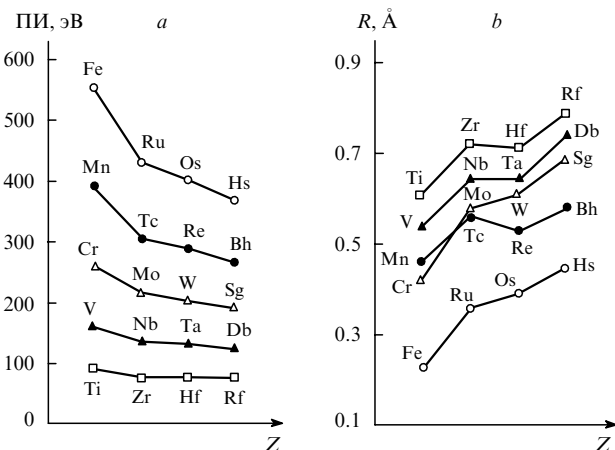


Рис. 8. Потенциалы многократной ионизации (a) и ионные радиусы (b) элементов в максимальном состоянии окисления.<sup>16</sup> Ионизация  $0 \rightarrow 4+$ ,  $0 \rightarrow 5+$ ,  $0 \rightarrow 6+$ ,  $0 \rightarrow 7+$ ,  $0 \rightarrow 8+$  для элементов четвертой, пятой, шестой, седьмой и восьмой групп соответственно; ионные радиусы получены из MCDP-расчетов.<sup>27–29,83</sup>

к  $7s^2$ -конфигурации  $Db^{3+}$  или  $Sg^{4+}$ . Поскольку 6d-орбитали 6d-элементов дестабилизированы по отношению к  $(n-1)d$ -орбиталям 4d- и 5d-элементов,  $Db^{3+}$  и  $Sg^{4+}$  будут менее стабильны, чем соответственно  $Ta^{3+}$  и  $W^{4+}$  (см.<sup>16</sup>).

Тенденция к повышению устойчивости рентгения в состояниях окисления 3+ и 5+ также обусловлена релятивистскими эффектами. Из-за относительно высокого сродства к электрону состояние  $Rg^{1-}$  может быть достигнуто с соответствующими лигандами. Ион  $(112)^{4+}$  должен быть также более устойчивым, чем  $Au^{4+}$  и  $Hg^{4+}$ . Степень окисления 0 будет доминировать у элемента 112 из-за его замкнутой оболочки (СЭ равно 0 (см.<sup>89</sup>)).

Сильная релятивистская стабилизация 7s-электронов и, следовательно, большое «энергетическое расстояние» 7s — 7p, препятствующее гибридизации, — причины усиления устойчивости низких состояний окисления элементов начала 7p-ряда. Таким образом, для элемента 113 состояние окисления 1+ будет более типично, чем 3+. Из-за релятивистской стабилизации  $7p_{1/2}$ -электронов у элемента 114 степень окисления 2+ должна преобладать над 4+ в большей мере, чем у свинца. У элементов 113 и 114 6d-орбитали должны быть все еще доступными для гибридизации, вследствие чего возможно образование соединений этих элементов в более высоких состояниях окисления, например  $113F_5$  или  $114F_6$ . Для элементов 115–118, напротив, низкие состояния окисления должны быть более устойчивыми, чем у их легких гомологов, из-за трудности удаления электрона с релятивистски стабилизированной  $7p_{1/2}$ -орбитали. Типичная степень окисления элемента 115 должна быть 1+ из-за СО-дестабилизированного  $7p_{3/2}$ -электрона. Степень окисления 3+ также возможна, а 5+ — невозможна. У элемента 116 ожидается ослабление устойчивости состояния окисления 4+ из-за большого СО-расщепления 7p-уровней, в то время как состояние 2+ будет более устойчивым из-за наличия двух дестабилизированных  $7p_{3/2}$ -электронов. У элемента 117, степени окисления 1+ и 3+ должны быть наиболее типичными, тогда как 5+ и 7+ — менее типичными. Степень окисления 1— у элемента 117, имеющего одну электронную дырку на  $7p_{3/2}$ -орбитали, должна быть необычной (значение его СЭ наименьшее в группе). У элемента 118 степени окисления 2+ и 4+ возможны, в то время как 6+ — менее типично из-за

сильного связывания  $7p_{1/2}$ -электронов. Состояния окисления более тяжелых элементов обсуждены в работах <sup>3, 14–18</sup>.

### 3. Атомные, ионные, ковалентные радиусы и поляризуемость

Атомные (АР) и ионные (ИР) радиусы определяются по максимуму радиальной электронной плотности ( $R_{\max}$ ) внешней валентной оболочки. Значения  $R_{\max}$ , полученные в DF-расчетах для элементов вплоть до элемента 120, приведены Декло.<sup>19</sup> Атомные радиусы трансактинидов, основанные на результатах DF-расчетов, обсуждены в работе<sup>3</sup>. Значения  $R_{\max}$  (MCDF-расчеты) для элементов от резерфордия до хассия и их легких гомологов в группах в различных состояниях окисления получены Джонсоном, Фрике и др.<sup>27–29, 83</sup> Ионные радиусы трансактинидов в этих работах найдены с помощью линейной корреляции между  $R_{\max}$  и известными ИР<sup>100</sup> для химических элементов в пределах групп. Ионные радиусы элементов от резерфордия до хассия в высших состояниях окисления приведены на рис. 8. Видно, что они почти одинаковы для 4d- и 5d-элементов вследствие лантанидного сжатия (на 0.020 Å), причем этот эффект является на ~86% нерелятивистским. Ионные радиусы трансактинидов на ~0.05 Å больше, чем ИР 5d-элементов, что связано с орбитальным расширением внешней  $6p_{3/2}$ -оболочки, определяющей размер ионов. Однако ИР трансактинидов все же меньше (на 0.030 Å), чем ИР актинидов из-за актинидного сжатия.

Атомные ковалентные радиусы (КР) для большинства элементов Периодической системы, включая СТЭ — до  $Z = 118$  и 112, — приведены в работах<sup>101, 102</sup>. Они были получены из расчетных молекулярных длин связей различных ковалентных соединений с двойными и тройными связями. Найденные КР для одинарных связей 6d-элементов четвертой–восьмой групп согласуются с их ИР. В среднем они на ~0.06 Å больше, чем КР 5d-элементов (рис. 9); ковалентные радиусы для тройных связей в среднем на 0.08 Å больше. Анализ полученных данных показал уменьшение разности ( $KP_{6d} - KP_{5d}$ ), начиная с 9-й группы, которая достигает отрицательных значений для элементов 11-й и 12-й групп в результате релятивистского сокращения связи у соединений элементов 111 и 112.<sup>102</sup>

Статические дипольные поляризуемости ( $\alpha$ ) были рассчитаны наиболее точно методом DC CCSD(T) для элементов со

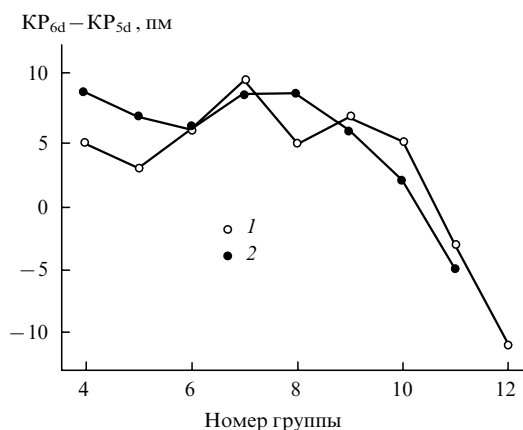


Рис. 9. Значения разности длин одинарных (1) и тройных (2) связей в соединениях 6d- и 5d-элементов.<sup>18, 101, 102</sup>

112 по 118.<sup>95, 103, 104</sup> Изучено влияние электронной корреляции на  $\alpha$ . Согласно полученным результатам, значение  $\alpha(112)$  должно быть наименьшим среди элементов 12-й группы из-за релятивистского сжатия внешней  $7s$ -орбитали. Поляризуемости атомов элементов 113 и 114 также меньше, чем у индия и таллия, а также олова и свинца соответственно из-за релятивистского сжатия внешней  $7p_{1/2}$ -оболочки (см. ниже). Показано, что в 13-й и 14-й группах тенденция к увеличению  $\alpha$ , АР и  $R_{\max}(np_{1/2})$  меняется на противоположную, начиная с индия и олова соответственно. Для атомов элементов со 115 по 118 значения  $\alpha$  наибольшие в соответствующих группах<sup>†</sup> из-за наибольших величин  $R_{\max}(np_{3/2})$ .<sup>19</sup> Так, величина  $\alpha(118)$  максимальна среди  $\alpha$  всех благородных газов.<sup>95</sup> Согласно DK CCSD(T)-расчетам для элемента 119, значение  $\alpha$  также релятивистски уменьшено с 693.9 до 184.8 а.е. При расширении базиса для релятивистского случая получено<sup>96</sup>  $\alpha = 165.98$  а.е.

## V. Электронная структура и свойства газообразных соединений

### 1. Резерфордий, дубний, сиборгий, хассий

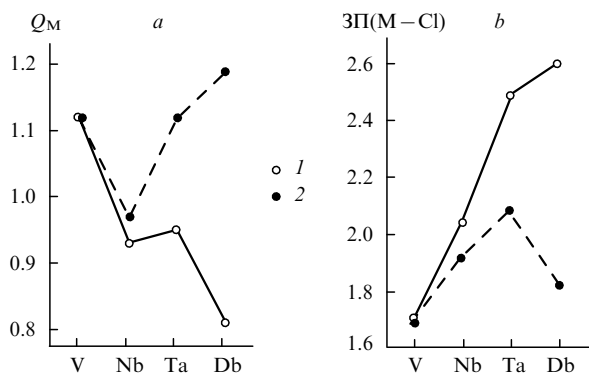
В рамках метода 4c-DFT была рассчитана электронная структура следующих соединений:  $MF_4$ ,  $MCl_4$ ,  $MBr_4$  ( $M = Zr, Hf, Rf$ );  $MCl_5$ ,  $MBr_5$ ,  $MOCl_3$  ( $M = Nb, Ta, Db$ );  $MCl_6$ ,  $MO_3$ ,  $MOCl_4$ ,  $MO_2Cl_2$  и  $M(CO)_6$  ( $M = Mo, W, Sg$ );  $MO_3Cl$  ( $M = Tc, Re, Bh$ ) и  $MO_4$  ( $M = Ru, Os, Hs$ ) (см. обзоры<sup>16, 17</sup>). Расчеты методами RECP для некоторых галогенидов и оксигалогенидов элементов четвертой–шестой групп опубликованы в работах<sup>49, 54</sup>. В статьях<sup>101, 102</sup> рассмотрены ковалентные соединения типа  $MX$  ( $X = H, N, B, C$ ).

Расчеты показали, что упомянутые соединения трансактинидов по сути являются гомологами более легких элементов в группах и образование связей определяется валентными  $(n-1)d$ -орбиталями. Установлено и объяснено релятивистскими эффектами<sup>105, 106</sup> повышение устойчивости максимального состояния окисления и ковалентности элементов четвертой–восьмой групп. Так, на рис. 10 показано релятивистское уменьшение эффективных зарядов на атомах металла ( $Q_M$ ) и увеличение заселенности перекрывания (ЗП) в  $MCl_5$  ( $M = V, Nb, Ta, Db$ ), полученные с помощью анализа распределения электронной плотности по Малликену.<sup>105, 106</sup> Причиной таких изменений является релятивистская стабилизация  $ns$ - и  $np_{1/2}$ -орбиталей с увеличением  $Z$ . Тенденции в изменении нерелятивистских значений противоположны при переходе от тантала к дубнию.

Для оксигалогенидов элементов 6-й группы RECP CCSD(T)-расчеты<sup>54</sup> без и с учетом СО-взаимодействия показали, что некоторое уменьшение энергии атомизации ( $D_e$ ) для соединений 6d-элементов по сравнению с соединениями 5d-элементов происходит из-за СО-расщепления 6d-орбиталей. Сравнение значений, найденных методами HF (AREP) и CCSD, также продемонстрировало важность электронной корреляции. Так, на ее долю приходится ~65%  $D_e$  в  $SgO_2Cl_2$  (табл. 2).

Расчеты в рамках методов 4c-DFT (см.<sup>107, 108</sup>) и RECP (см.<sup>54</sup>) в согласии друг с другом показали, что  $MO_2Cl_2$  ( $M = Mo, W, Sg$ ) является наиболее стабильным типом со-

<sup>†</sup> А. Borschevsky, V. Pershina, E. Eliav, V. Kaldor. Результаты исследования в процессе подготовки к печати.



**Рис. 10.** Эффективные заряды (a) и заселенности перекрывания (b) для  $MCl_5$  ( $M = V, Nb, Ta, Db$ ) в релятивистском (1) и нерелятивистском (2) приближениях.<sup>13,95</sup>

**Таблица 2.** Энергии атомизации  $WO_2Cl_2$  и  $SgO_2Cl_2$ , рассчитанные на различных уровнях учета релятивизма и корреляции с использованием метода RECP.<sup>54</sup>

| Молекула    | HF (AREP)   | MP2         | CCSD        | CCSD(T)     | См. <sup>a</sup> |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|
| $WO_2Cl_2$  | 11.7        | 24.4        | 20.9        | 22.1        | 23.5             |
| $SgO_2Cl_2$ | 14.6 (–0.4) | 24.8 (–1.3) | 21.6 (–1.4) | 22.5 (–1.6) | –                |

**Примечание.** Числа в скобках — дополнительный СО-эффект.

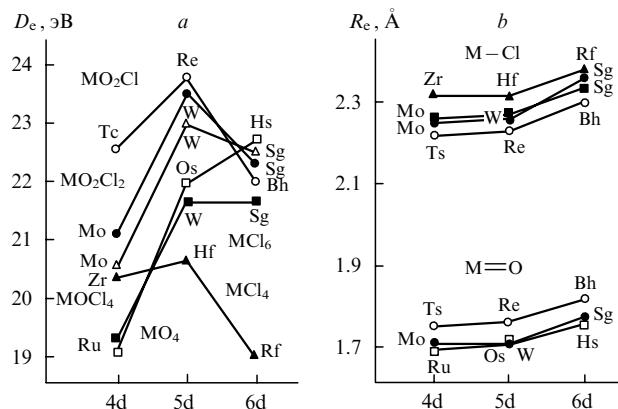
<sup>a</sup> Рассчитано с помощью цикла Борна – Габера.

единений среди оксихлоридов. Соответственно, диоксидхлориды этих элементов были использованы в экспериментах по газовой хроматографии.<sup>109, 110</sup> Также установлено, что  $Sg(CO)_6$  очень похож на  $W(CO)_6$  и отличается от  $U(CO)_6$ .<sup>111</sup>

Расчеты с оптимизацией геометрии для различных галогенидов, оксигалогенидов, оксидов и других соединений элементов четвертой–восьмой групп показали, что длины связи ( $R_e$ ) в соединениях 4d- и 5d-элементов почти равны вследствие лантанидного сжатия, в то время как для соединений 6d-элементов они на  $\sim 0.05$ – $0.06$  Å больше (см. рис. 9 и 11) из-за орбитального и релятивистского расширения  $(n-1)d$ -орбиталей.

На основе расчетов в приближении МО были предсказаны энтальпии адсорбции ( $\Delta H_{ads}$ ) газообразных молекул на поверхности хроматографической колонки (из кварца или нитрида кремния, используемого в качестве материала детекторов), знание которых необходимо для планирования экспериментов с газовой фазой (см. работы<sup>15–18</sup>). Для этого использовались известные модели адсорбции, поскольку квантово-химические расчеты из первых принципов здесь все еще невозможны. Эти модели основаны на описании взаимодействий молекула – поверхность, классифицируемых в соответствии с обычными типами дальнедействующих взаимодействий: диполь – диполь, диполь – наведенный диполь и ван-дер-ваальсовское (дисперсионное) взаимодействие. Так, для молекулы с нулевым дипольным моментом, взаимодействующей с диэлектрической поверхностью, энергия адсорбции выражается следующим образом:

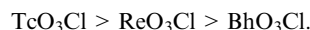
$$E(x) = -\frac{3}{16} \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \frac{\alpha_{mol}}{(1/IP_{пов} + 1/IP_{mol})x^3}, \quad (6)$$



**Рис. 11.** Значения энергий расщепления (a) и длин связей (b) для различных газообразных соединений элементов четвертой–восьмой групп, определенные в 4c-DFT- (см.<sup>112–116</sup>) и RECP- (см.<sup>54</sup>) расчетах.<sup>16</sup>

где  $x$  — расстояние между центром молекулы и первым слоем атомов поверхности,  $\varepsilon$  — диэлектрическая постоянная материала адсорбента,  $IP$  — потенциал ионизации. Все свойства молекул, кроме  $x$ , могут быть точно рассчитаны с использованием релятивистских программ, в то время как  $x$  можно получить только оценкой (см. работы<sup>114–116</sup>).

Например,  $-\Delta H_{ads} = 78.5$  кДж·моль<sup>–1</sup> для  $BhO_3Cl$  и  $48.2$  кДж·моль<sup>–1</sup> для  $TcO_3Cl$  были получены<sup>113</sup> с использованием моделей адсорбции и точно рассчитанных молекулярных свойств. На основании полученных данных была установлена<sup>113</sup> следующая тенденция изменения летучести оксихлоридов элементов 7-й группы:

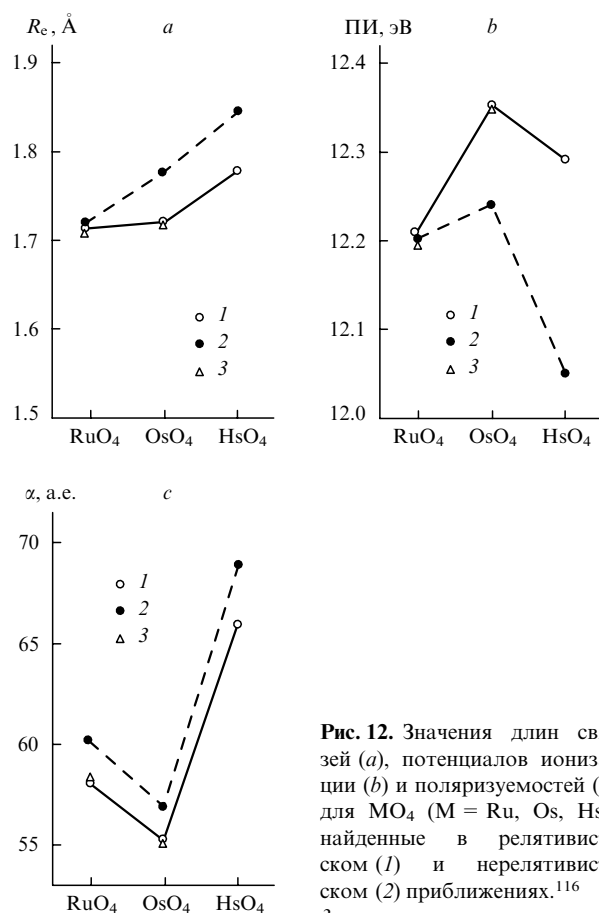


Показано, что такая закономерность определяется тенденцией измерения молекулярных дипольных моментов ( $\mu_e$ ). Экспериментальное исследование<sup>117</sup> летучести оксихлоридов элементов 7-й группы дало  $-\Delta H_{ads} = 75$  и  $51$  кДж·моль<sup>–1</sup> для  $BhO_3Cl$  и  $TcO_3Cl$  соответственно, что согласуется с теоретическими значениями.

Для предсказания энергии слабых взаимодействий молекул  $MO_4$  ( $M = Ru, Os$  и  $Hs$ ) с инертной поверхностью потребовались расчеты высокого уровня точности. Для этого понадобилось максимально расширить базис в 4c-DFT-расчетах.<sup>116</sup> Полученные значения ПИ и  $\alpha$  для  $MO_4$  ( $M = Ru, Os$  и  $Hs$ ) находятся в полном согласии с экспериментальными данными для оксидов рутения и осмия. В данной группе соединений происходит обращение тенденции изменения этих параметров, в то время как  $R_e$  неуклонно возрастает (рис. 12). Показано, что закономерности изменения этих свойств определяются поведением  $(n-1)d$ -орбиталей элементов 8-й группы. Рассчитанные на их основе (с использованием уравнения (6)) значения  $\Delta H_{ads}(MO_4)$  на кварце позволили предсказать следующую тенденцию изменения летучести этих соединений:



В экспериментах по газовой термохроматографии установлено, что энергия адсорбции  $HsO_4$  на поверхности нитрида кремния, используемого для детекторов, действительно на  $\sim 6$  кДж·моль<sup>–1</sup> больше, чем энергия адсорбции  $OsO_4$  на этой же поверхности.<sup>118</sup> Полученное значение  $-\Delta H_{ads} = 46 \pm 2$  кДж·моль<sup>–1</sup> отлично согласуется с теоре-



**Рис. 12.** Значения длин связей (а), потенциалов ионизации (б) и поляризуемостей (с) для  $MO_4$  ( $M = Ru, Os, Hs$ ), найденные в релятивистском (1) и нерелятивистском (2) приближениях.<sup>116</sup> 3 — эксперимент.

тическим значением  $45.4 \pm 1$  кДж·моль<sup>-1</sup> (см.<sup>116</sup>). Этот особый случай свидетельствует о важности как точных расчетов, так и статистически значимых экспериментов. Нерелятивистские значения  $-\Delta H_{ads}$  показали те же тенденции для тетраоксидов элементов 8-й группы, что и релятивистские, так как орбитальные и релятивистские эффекты на  $(n-1)d$ -орбиталях действуют в одном направлении. Показано, что влияние релятивистских эффектов на  $\Delta H_{ads}$  незначительно. Предпринимались и другие попытки интерпретировать летучесть  $HsO_4$ .<sup>47, 119</sup> Однако расчеты, описанные в этих работах, имеют некоторые недостатки (подробнее см.<sup>115</sup>).

## 2. Рентгений

Гидрид рентгения  $RgH$  использовался в качестве тестовой модели для сравнения точности различных методов (DF, DK, PP и DFT), как в свое время и  $AuH$ . Результаты обсуждены в работах<sup>39, 40, 101</sup>. Сравнение усредненного по спину релятивистского (Averaged Relativistic Pseudopotentials (ARPP)) и нерелятивистского (Non-Relativistic Pseudopotentials (NRPP)) расчетов показало, например, что скалярные релятивистские эффекты удваивают  $D_e$ , тогда как СО-расщепление уровней атома  $Rg$  ( $s^2d^9$ ) уменьшает эту величину на 0.7 эВ — разность значений, найденных методами ARPP CCSD и SOPP CCSD.<sup>39, 40</sup> Тенденция к увеличению  $D_e$  при переходе от  $AgH$  к  $AuH$ , таким образом, меняется на противоположную при переходе от  $AuH$  к  $RgH$ . Величина  $R_e(RgH)$  должна быть близка к  $R_e(AuH)$ .

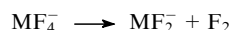
Расчеты в разных приближениях показали, что тенденция к увеличению силовой константы  $k_e$  продолжается до  $RgH$ ,

имеющего наибольшее значение этого параметра из всех известных двухатомных молекул. Установлено, что  $\mu_e$  уменьшается за счет релятивистских эффектов от  $AgH$  к  $AuH$  и  $RgH$ , следовательно,  $RgH$  более ковалентный, а рентгений более электроотрицательный элемент, чем золото. Большие СО-эффекты обнаружены для  $R_e$  и  $k_e$  (оценки этих величин при учете СО-эффектов соответственно увеличиваются и уменьшаются).<sup>76</sup>

Результаты 4с-BDF- (см.<sup>76</sup>) и 4с-DFT- (см.<sup>120</sup>) расчетов молекул  $AuX$  и  $RgX$  ( $X = F, Cl, Br, O, Au, Rg$ ) свидетельствуют о том, что влияние релятивистских эффектов на их свойства аналогично влиянию для  $RgH$ ; исключение составляют  $RgF$  и  $RgO$ , в которых СО-расщепление увеличивает  $D_e$ . Однако PP-расчеты для  $RgH$ ,  $RgLi$  и  $RgF$  показали,<sup>39</sup> что влияние СО-эффектов на  $R_e$  очень мало, но велико на  $D_e$  (эта величина во всех случаях уменьшается в отличие от BDF-расчетов<sup>76</sup> для  $RgF$ ). Скалярные релятивистские эффекты увеличивают  $D_e(RgLi)$ , но снижают  $D_e(RgF)$ . Они снижают  $R_e$  на  $\sim 0.4$  Å во всех случаях. Обнаружено, что синглетное состояние  $Rg_2$  более устойчиво, чем триплетное.<sup>120</sup> Установлено, что энергия диссоциации изменяется в следующем порядке:



С целью изучения устойчивости высших состояний окисления трансактинидов рассчитаны энергии реакций диссоциации фторидных анионов  $MF_4^-$  и  $MF_6^-$  ( $M = Cu, Ag, Au, Rg$ )



с использованием методов PP/MP2 и CCSD.<sup>50, 53</sup> Показано, что релятивистская дестабилизация 6d-орбиталей, способствующая их большему участию в образовании химической связи, способствует устойчивости более высоких степеней окисления рентгения в высококоординационных соединениях. Показано, что  $RgF_6^-$  стабильнее других фторидов. Спин-орбитальное взаимодействие стабилизирует анионы в следующем порядке:



Этот порядок согласуется с относительным участием 6d-электронов в образовании связи для каждого вида соединений.

## 3. Элемент 112

Известно, что элементы 12-й группы становятся более инертными по мере увеличения  $Z$  как результат релятивистской стабилизации и сжатия  $ns$ -орбиталей. Так, ртуть является жидкостью. Ожидается, что в случае элемента 112 релятивистские эффекты будут еще более выражены.

Ранее Питцер<sup>121</sup> предположил, что очень высокая энергия возбуждения  $6d^{10}7s^2 \rightarrow 6d^{10}7s7p_{1/2}$  ( $\sim 8.6$  эВ) элемента 112 в конфигурацию металлического состояния не будет скомпенсирована приростом энергии от образования связи металл–металл. Таким образом, современной теории электронного строения предстояло ответить на следующие вопросы:

— является ли элемент 112 в твердом состоянии металлом, или он больше похож на твердый благородный газ?

— насколько летучим и химически активным является элемент 112 в сравнении с ртутью и радоном, особенно по

отношению к золоту, используемому для покрытия детекторов в экспериментах по газовой хроматографии?

#### а. Свойства атомов

Электронная структура атомов ртути и элемента 112 была рассчитана в рамках различных приближений: методами 4с-BDF с функционалами Пердью – Бурке – Эрнцера (PBE) и PBE с поправкой, исключающей самодействие электрона (PBE Self Interaction Correction (PBESIC)),<sup>‡</sup> а также QR-PP CCSD(T), ARPP CCSD(T),<sup>52</sup> ECP CCSD(T)<sup>62</sup> и DC(B) CCSD(T).<sup>89, 103</sup> Наиболее точными значениями для элемента 112 являются ПИ = 11.07 эВ (см.<sup>89</sup>) (DBC CCSD(T)-расчет) и  $\alpha$  = 27.64 а.е. (DC CCSD(T)-расчет).<sup>103</sup> Свойства элементов 12-й группы, согласно релятивистским и нерелятивистским расчетам, иллюстрирует рис. 13.

В соответствии с расчетами, среди элементов 12-й группы значение ПИ(112) максимально, а  $\alpha$  — минимально, что отражает закономерность в изменении энергий орбиталей и  $R_{\max}$  соответственно (см. рис. 5). Релятивистское значение ПИ(112) на 4 эВ больше нерелятивистского, поскольку в релятивистском приближении первый удаляемый электрон — 6d<sub>5/2</sub>, а в нерелятивистском приближении — это дестабилизированный 7s-электрон. Значение  $\alpha$ (112) = 45 а.е. уменьшено из-за релятивистского сжатия 7s-орбитали. По той же причине AP(112) в релятивистском приближении уменьшен на 0.5 а.е. и является наименьшим для элементов 12-й группы. Нерелятивистские значения меняются противоположным образом, начиная с кадмия (см. рис. 13).

#### б. Гомоядерные димеры

Рассмотрение «макроколичества» элемента 112 начинается с выяснения вопроса, насколько сильно он связан с самим собой. С этой целью выполнены расчеты спектроскопических

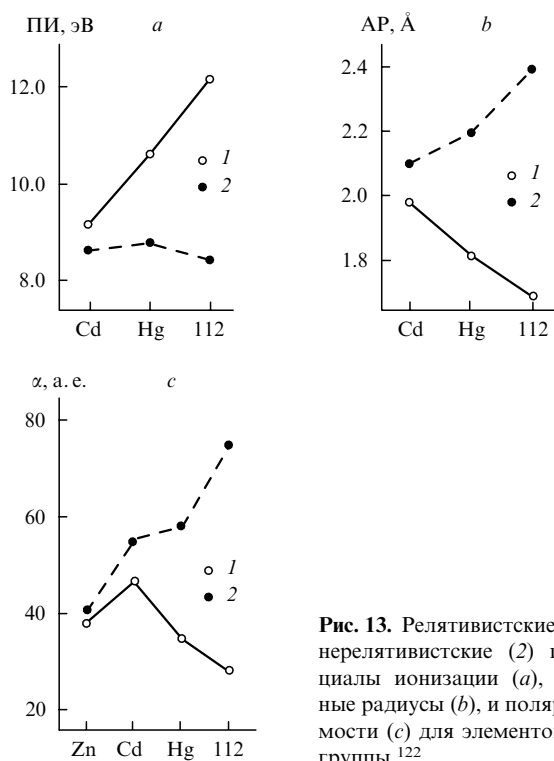


Рис. 13. Релятивистские (1) и нерелятивистские (2) потенциалы ионизации (а), атомные радиусы (б), и поляризуемости (с) для элементов 12-й группы.<sup>122</sup>

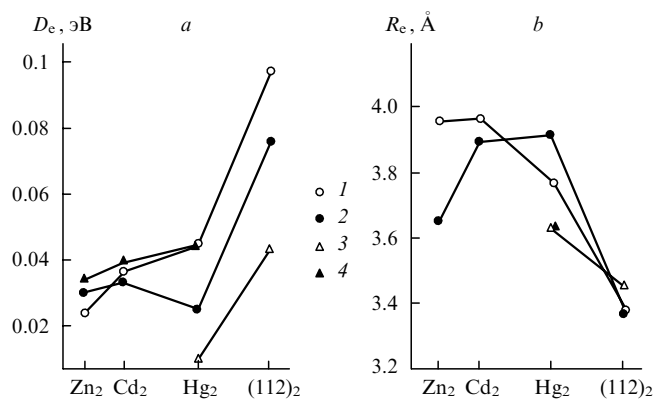


Рис. 14. Энергии диссоциации (а) и длины связей (б) в димерах элементов 12-й группы.<sup>18</sup> Метод расчета: 1 — QR PP CCSD(T), 2 — 4с-BDF PBESIC, 3 — 4с-DFT, 4 — эксперимент.

свойств Hg<sub>2</sub> и (112)<sub>2</sub> с использованием различных методов: 4с-BDF PBE, ECP CCSD(T), QP-PP CCSD(T)<sup>‡</sup> и 4с-DFT.<sup>120, 122</sup> Показано, что химическая связь в (112)<sub>2</sub> определяется как 7s-, так и 6d-орбиталями, и не является чисто ван-дер-ваальсовой, как и у Hg<sub>2</sub>.<sup>123</sup> Результаты DFT- и PP-расчетов согласуются в отношении увеличения  $D_e$  при переходе от Hg<sub>2</sub> к (112)<sub>2</sub> примерно на 0.04 эВ с укорочением связи в соответствии с  $R_{\max}[7s(112)] < R_{\max}[6s(Hg)]$  (рис. 14).

#### в. Твердое состояние

Для твердого состояния элемента 112 были выполнены нерелятивистские, скалярные релятивистские и четырехкомпонентные релятивистские расчеты зонной структуры методами LDA DFT.<sup>124</sup> Установлено, что для этого состояния элемента 112 предпочтительна структура *hcp* (как у цинка и кадмия), в отличие от ртути (структура *fcc*). Таким образом, на структурном уровне элемент 112 должен отличаться от своего более легкого гомолога — ртути — и быть схожим с благородными газами в твердом состоянии. Энергия когезии элемента 112 в твердом состоянии найдена (SR-расчет) равной 1.13 эВ, что больше энергии когезии ртути (0.64 эВ) и на порядок больше аналогичной величины для твердых инертных газов. Сделан вывод, что элемент 112, скорее всего, полупроводник с шириной запрещенной зоны не менее 0.2 эВ. (Результаты LDA-расчетов рассматривались в качестве нижней границы.) В этом смысле элемент 112 напоминает скорее металлы 12-й группы, чем благородные газы.

#### г. Адсорбция на инертных поверхностях

Знание энтальпии адсорбции элемента 112 на инертных поверхностях, таких как кварц и лед (который может образовываться в хроматографической колонке ниже –80°С), необходимо для планирования экспериментов по газовой хроматографии. С этой целью были рассчитаны значения  $\Delta H_{\text{ads}}$  на этих материалах для ртути, элемента 112 и радона с использованием модели адсорбции (см. уравнение (6)) и атомных свойств.<sup>103, 122</sup> Полученные значения для ртути

<sup>‡</sup> W.Lin, M.Dolg, P.Schwerdtfeger. Неопубликованные результаты.

$-\Delta H_{\text{ads}} = 40.5$  на кварце и  $25.20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  на льду хорошо согласуются с экспериментальными данными  $42 \pm 2$  и  $25.5 \pm 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  соответственно.<sup>125</sup> Для элемента 112 были предсказаны величины  $-\Delta H_{\text{ads}} = 43.2 \pm 0.2$  на кварце и  $26.3 \pm 0.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  на льду. Таким образом, элемент 112, как ожидается, будет осаждаться на льду термохроматографической колонки при несколько более высокой температуре, чем ртуть. Расчеты в нерелятивистском приближении показали, что элемент 112 адсорбировался бы при более низкой температуре, чем ртуть.

Одним из важных для химии выводов является то, что элемент 112 сильнее связан ван-дер-ваальсовыми силами, чем ртуть, в гомоядерном димере в твердом состоянии и в адсорбированном состоянии на инертной поверхности. Это обусловлено релятивистским сжатием 7s-орбитали (см. рис. 5).

#### д. Гетероядерные димеры

В качестве первого шага к изучению адсорбции ртути и элемента 112 на поверхностях благородных металлов были проведены 4с-DFT-расчеты электронной структуры  $\text{HgM}$  и  $112\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Cu}$ ).<sup>122, 126</sup> Установлено, что образование связи между элементом 112 и Au происходит в основном за счет участия 7s-орбитали элемента 112, хотя 6d-орбитали также активны (рис. 15). Найдено, что  $D_e(112\text{Au})$  на  $\sim 0.2 \text{ эВ}$  меньше, чем  $D_e(\text{HgAu})$ , а  $R_e(112\text{Au})$  больше, чем  $R_e(\text{HgAu})$ .

Показано, что релятивистские эффекты увеличивают  $D_e$  в  $\text{HgAu}$  на  $0.13 \text{ эВ}$ , но сокращают ее приблизительно на то же значение ( $0.12 \text{ эВ}$ ) в  $112\text{Au}$ . Величина  $R_e$  уменьшается вследствие релятивистских эффектов в обеих системах. Релятивистские эффекты приводят к увеличению колебательных частот ( $\omega_e$ ) в каждом соединении, но в гораздо меньшей степени в  $112\text{Au}$ , чем в  $\text{HgAu}$ . Релятивистским сжатием 7s-орбиталей обусловлено снижение как ионных, так и ковалентных вкладов в образование связи элементом 112.<sup>122</sup>

#### е. Адсорбция на кластерах золота

При исследовании адсорбции ртути и элемента 112 на поверхности золота были выполнены 4с-DFT-расчеты системы атом металла–кластер золота.<sup>122, 127–129</sup> Поскольку структура слоев золота, покрывающих кремниевые детекторы,

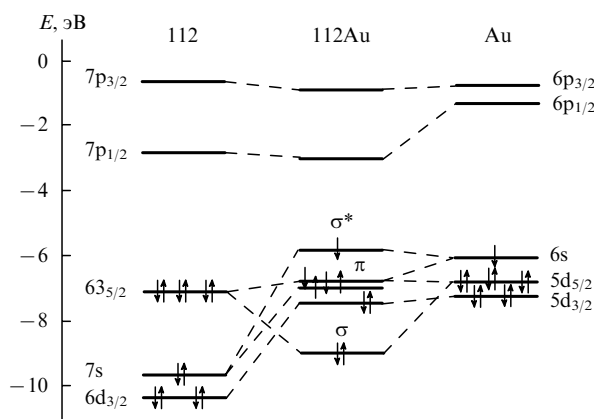


Рис. 15. Образование связи (главные МО) молекулы  $112\text{Au}$ .<sup>18</sup>

неизвестна, были рассмотрены два вида идеальной поверхности:  $\text{Au}(100)$  и  $\text{Au}(111)$ . Для имитации этих типов поверхностей построили кластеры различного размера, включающие свыше ста атомов.

Кривые потенциальной энергии, полученные в результате расчетов<sup>129</sup> встроенных кластеров  $\text{M}-\text{Au}_n\text{Au}_m$  ( $\text{M} = \text{Hg}$  и 112,  $n_{\text{max}} = 36$ ,  $m = 156$ ), моделирующих поверхность  $\text{Au}(100)$ , представлены на рис. 16. Видно, что энергия связи ( $E_b$ ) элемента 112 с золотом на  $0.1\text{--}0.3 \text{ эВ}$  меньше, чем с ртутью в зависимости от геометрии адсорбционного комплекса; «мостиковое» положение адсорбированного атома должно быть предпочтительным. Используя разницу между расчетным  $E_b = 1.52 \text{ эВ}$  и экспериментальным значением  $-\Delta H_{\text{ads}} = 1.03 \text{ эВ}$  для ртути на золоте,<sup>130</sup> получили  $-\Delta H_{\text{ads}}(112) = 0.65 \text{ эВ}$ .<sup>129</sup>

Выполнены также 4с-DFT-расчеты<sup>131</sup> для ртути и элемента 112, взаимодействующих с крупными кластерами золота (до  $n = 120$ ), имитирующими поверхность  $\text{Au}(111)$ . Результаты показали то же соотношение между  $E_b$  ртути и элемента 112, как и для поверхности  $\text{Au}(100)$ : элемент 112 на  $\sim 0.1\text{--}0.2 \text{ эВ}$  слабее связан с золотом, чем ртуть. В целом,  $E_b$  для кластеров, моделирующих поверхность  $\text{Au}(111)$ , меньше, чем для кластеров, моделирующих поверхность  $\text{Au}(100)$ . Значение  $E_b(112-\text{Au}_{94})$  составляет  $0.46 \text{ эВ}$  в предпочтительной мостиковой позиции на  $\text{Au}(111)$ .

Прогноз<sup>129, 131</sup> адсорбционного поведения элемента 112, а также ртути и радона полностью согласуются с экспериментальными результатами. В экспериментах по газовой термохроматографии<sup>132</sup> наблюдалось несколько цепочек распада, отнесенных к изотопу элемента 112, при температуре адсорбции, далекой от холодной области хроматографической колонки ( $-180^\circ\text{C}$ ), где адсорбировался радон. (Ртуть осаждалась в самом начале этой колонки с температурой теплого края  $35^\circ\text{C}$ .) Из наблюдаемых температур адсорбции для элемента 112 с помощью метода Монте-Карло получено  $-\Delta H_{\text{ads}} = 52^{+4}_{-3} \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Таким образом, эксперимент показал, что элемент 112 ведет себя не как радон, а, очевидно, образует химическую связь с золотом, аналогичную (но более слабую) связи ртути с золотом. Предсказанное<sup>131</sup> значение  $E_b(112) = 0.46 \text{ эВ}$  отлично согласуется с экспериментальным значением  $\Delta H_{\text{ads}}(112)$ .

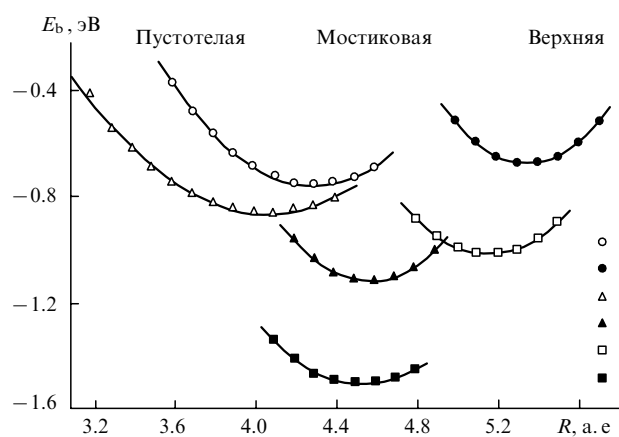


Рис. 16. Кривые потенциальной энергии (4с-DFT-расчет) для кластеров  $\text{M}-\text{Au}_n\text{Au}_{156}$  ( $\text{M} = \text{Hg}$  и 112), имитирующих поверхность  $\text{Au}(100)$  в трех позициях адсорбции: верхней, пустотелой и мостиковой.<sup>129</sup> 1 —  $112\text{Au}_{29}$ , 2 —  $112\text{Au}_{34}$ , 3 —  $\text{HgAu}_{29}$ , 4 —  $112\text{Au}_{36}$ , 5 —  $\text{HgAu}_{36}$ , 6 —  $\text{HgAu}_{36}$ .

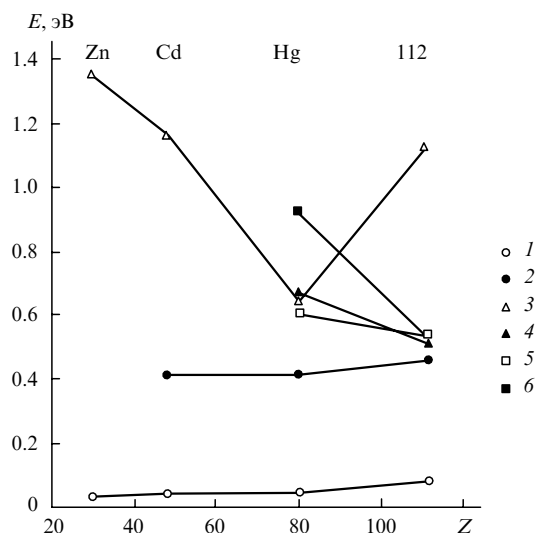


Рис. 17. Энергии связи элементов 12-й группы ( $M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, 112$ ) в различных системах:  $D_e(M_2)$  в димерах  $M_2$  (1),  $-\Delta H_{\text{ads}}$  на кварце (2),  $\Delta H_{\text{sub}}(M)$  металлов (3),  $D_e(M\text{Au})$  (4);  $E_b(M-\text{Au}_n)$  (5); экспериментальные значения  $-\Delta H_{\text{ads}}$  на золоте (6). Темные точки — эксперимент, светлые — расчет.<sup>18</sup>

Опубликованы результаты RECP+DFT-расчетов (с поправками на СО-эффекты) для ртути и элемента 112, взаимодействующих с небольшими кластерами золота ( $n = 1-4, 10$ ).<sup>133</sup> Они в целом подтвердили ранние результаты 4c-DFT-расчетов:<sup>122, 129</sup> элемент 112 должен быть слабее связан с кластерами золота, чем ртуть.

В работе<sup>122</sup> исследовано влияние релятивистских эффектов на процесс адсорбции ртути и элемента 112 на металлических поверхностях на примере расчета небольших систем адсорбированный атом-кластер золота. Показано, что релятивистские эффекты снижают энергию связи элемента 112 с кластерами. Изменение энергии связи в ряду соединений элементов 12-й группы показано на рис. 17.

#### ж. Другие соединения

Релятивистское сжатие 7s-орбитали проявляется также в свойствах других соединений элемента 112. Найдено релятивистское сокращение связи в  $112\text{H}^+$ , аналогичное сокращению Rg-H-связи, так что параметр  $R_e$  у  $112\text{H}^+$  будет наименьшим среди  $\text{CdH}^+$ ,  $\text{HgH}^+$  и  $112\text{H}^+$  (см.<sup>51, 52, 62, 134, 135</sup>). Другим интересным моментом является то, что, в отличие от гидридов элементов 11-й группы, тенденция к увеличению энергии диссоциации от однозарядного гидрида кадмия к гидриду ртути продолжается к гидриду элемента 112, т.е.

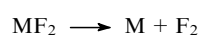
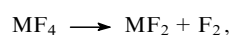
$$D_e(\text{CdH}^+) < D_e(\text{HgH}^+) < D_e(112\text{H}^+),$$

тогда как

$$D_e(\text{AgH}) < D_e(\text{AuH}) > D_e(\text{RgH}).$$

Причиной такого различия являются большие релятивистские эффекты в  $112\text{H}^+$ , чем в RgH.

Результаты PP CCSD(T)-расчетов энергии реакций диссоциации фторидов  $\text{MF}_2$  и  $\text{MF}_4$  ( $M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, 112$ )



подтвердили более полное вовлечение 6d-орбиталей элемента 112 в образование химической связи и усиление устойчивости состояния окисления 4+ элементов 12-й группы.<sup>52</sup> Сравнение с нерелятивистским результатом показало, что это чисто релятивистский эффект. Анализ распределения электронной плотности по Малликену во фторидах  $\text{MF}_2$  и  $\text{MF}_4$  ( $M = \text{Hg}$  и 112) говорит о том, что 6d-орбитали элемента 112 участвуют в образовании связи в большей степени, чем 5d-орбитали ртути. Считается, что в соответствующем полярном растворителе могут образоваться анионы  $112\text{F}_5^-$  и/или  $112\text{F}_3^-$  (см.<sup>50, 52</sup>).

#### 4. Элемент 113

У элемента 113 электронная конфигурация основного состояния —  $7s^2 7p_{1/2}$ . Орбиталь 7s релятивистски стабилизирована до такой степени, что становится недоступной для образования связи. Таким образом, свойства элемента 113 будут определяться 7p<sub>1/2</sub>-орбиталью, которая также релятивистски стабилизирована и сжата, что не способствует формированию сильных ковалентных связей.

Данные наиболее точных расчетов свойств таллия и элемента 113 приведены в табл. 3. Тенденция к уменьшению ПИ и увеличению  $\alpha$  для элементов 13-й группы меняется на противоположную, начиная с индия (рис. 18). Это обусловлено сильным сжатием и стабилизацией внешних  $np_{1/2}$ -орбиталей этих элементов, причем наибольший эффект наблюдается у элемента 113.

Ван-дер-ваальсовы радиусы ( $R_{\text{vdw}}$ ), полученные для таллия и элемента 113 с использованием корреляций известных величин  $R_{\text{vdw}}$  с  $R_{\text{max}}(np_{1/2})$  элементов 13-й группы,<sup>104</sup> также показали изменение тенденции к увеличению на противоположную, начиная с индия, в соответствии с которой элемент 113 характеризуется минимальным значением данного параметра в 13-й группе.

Ожидается, что элемент 113 будет летучим, как и другие 7p-элементы. В работе<sup>104</sup> энтальпии адсорбции на тефлоне и полиэтилене (ПЭ) элементов 13-й группы (с Al по 113) были предсказаны с помощью модели адсорбции (см. уравнение (6)) и рассчитанных свойств атомов (см. табл. 3). Полученные значения  $-\Delta H_{\text{ads}}(113)$  составляют  $14 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  на тефлоне и  $16 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  на ПЭ, что на  $\sim 6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  меньше, чем соответствующие значения у таллия. Это позволяет отделить элемент 113 от таллия путем адсорбции на данных поверхностях. Показано изменение тенденции к увеличению  $-\Delta H_{\text{ads}}$  на противоположную, начиная с индия, аналогично  $\alpha$ , так что значение  $-\Delta H_{\text{ads}}(113)$  будет наименьшим в 13-й группе. Очень низкое значение  $-\Delta H_{\text{ads}}$  на инерт-

Таблица 3. Свойства атомов таллия и элемента 113.

| Метод              | ПИ, эВ             | СЭ, эВ               | $\alpha$ , а.е. | AP, Å | $R_{\text{vdw}}$ , Å | Ссылки   |
|--------------------|--------------------|----------------------|-----------------|-------|----------------------|----------|
| <i>Таллий</i>      |                    |                      |                 |       |                      |          |
| Расчет             | 6.108 <sup>a</sup> | 0.40(5) <sup>a</sup> | 51.29           | 1.38  | 1.90                 | 104      |
| Эксперимент        | 6.110              | 0.377(13)            | 51(7)           | —     | —                    | 136, 137 |
| <i>Элемент 113</i> |                    |                      |                 |       |                      |          |
| Расчет             | 7.306 <sup>a</sup> | 0.68(5) <sup>a</sup> | 29.85           | 1.22  | $1.84 \pm 0.01$      | 104      |

<sup>a</sup> DCB RCC-расчет.<sup>90</sup>

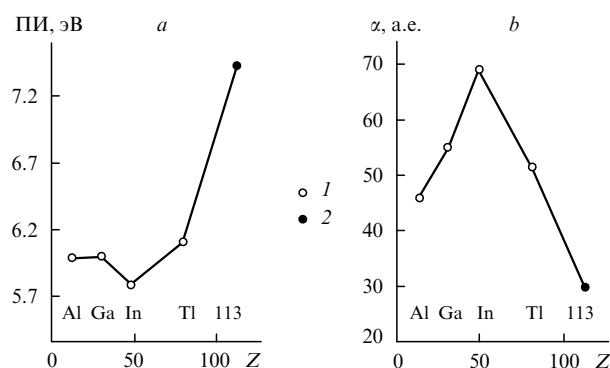


Рис. 18. Потенциалы ионизации (а) и поляризуемости (b) для элементов 13-й группы.

1 — эксперимент, 2 — расчет. Данные для элемента 113 получены в расчетах DC(B) FSCC.<sup>90, 104</sup>

ных поверхностях обеспечит легкую транспортировку элемента 113 через тефлоновые капилляры.

Как ожидается, большое СО-расщепление 7р-уровней повлияет на свойства соединений 7р-элементов — от 113 до 118. Электронная структура моногидридов (МН) этих элементов и их более легких гомологов в группе рассчитана в рамках DFC-, PP-, RECP-, а также 2с- и 4с-DFT-методов.<sup>44, 55, 57–59, 64, 77, 120, 138</sup> Результаты представлены на рис. 19.

Сильное релятивистское сжатие 7р<sub>1/2</sub>-орбитали приводит к большому сокращению связи 113–Н. Такое сокращение не встречается в других соединениях МН: в связях гидридов элементов со 114 по 118 принимают участие как релятивистски сжатая орбиталь 7р<sub>1/2</sub>, так и расширенная орбиталь 7р<sub>3/2</sub>, причем, как и ожидалось, вклад первой постепенно уменьшается в ряду 7р-элементов. Показано, что  $D_e(113\text{H})$  увеличивается на 0.9 эВ за счет СО-расщепления атомных уровней. Предсказана тенденция к снижению  $D_e$  и  $k_e$  от ВН к 113Н.

Установлено<sup>37, 138</sup> (2с-/4с-BDF- и DF-расчеты), что энергия связи в (113)<sub>2</sub> очень мала:  $D_e = 0.08$  (для ВР-потенциала) и 0.11 эВ (для PBESCC-потенциала). Расчеты PP-, DCB-, RECP- и 4с-DFT-методами показали,<sup>44, 50, 55, 120</sup> что значения  $R_e$  и  $\mu_e$  увеличиваются от TlF к 113F, но уменьшаются от TlH

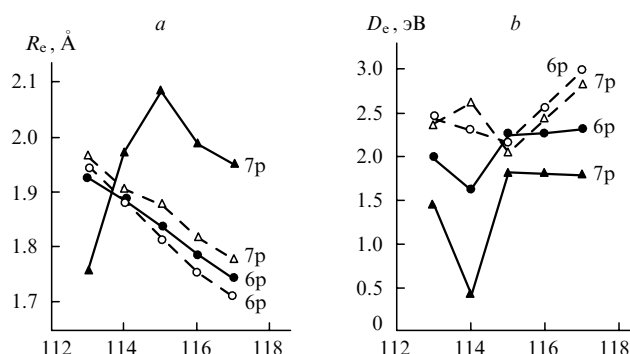


Рис. 19. Длины связи (а) и энергии диссоциации (b) для моногидридов 6р- (от Tl до At) и 7р-элементов (от элемента 113 до 117).<sup>16, 57–59, 77</sup>

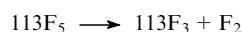
Темные и светлые точки — расчеты в релятивистском и нерелятивистском приближениях соответственно.

к 113Н. Такие разные тенденции объясняются более ионным характером молекул фторидов.

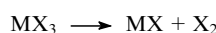
Молекула (113)(117) была рассмотрена в приближении DF.<sup>41</sup> В этой молекуле как низколежащие 7р<sub>1/2, 1/2</sub>(113)-, так и дестабилизированные 7р<sub>3/2, 1/2</sub>(117)-орбитали способствуют передаче электрона атому элемента 13-й группы. Вместо того чтобы один электрон атома 113 завершил валентную р-оболочку атома 117, электронная плотность смещается в противоположную сторону: высоколежащая оболочка 7р<sub>3/2, 1/2</sub> атома 117 отдает электрон низколежащей оболочке 7р<sub>1/2, 1/2</sub> атома 113. Это приводит к изменению направления диполя и смене знака дипольного момента.

Результаты PP- и RECP-расчетов<sup>44, 55, 58</sup> молекул 113X<sub>3</sub> (X = H, F, Cl, Br, I) показали, что участие 6d-орбиталей в образовании связи, скорее всего, приводит к Т-образной, а не треугольной плоской геометрической конфигурации молекул. Это означает, что теория отталкивания электронных пар валентной оболочки (VSEPR) неприменима в отношении СТЭ. Считается, что влияние релятивистских эффектов на углы связи мало. Однако, если имеется искажение вследствие эффекта Яна–Теллера, углы связи могут существенно измениться под действием релятивистских эффектов, как это продемонстрировано для AtF<sub>3</sub>.<sup>139</sup>

Показано,<sup>44</sup> что высококоординационное соединение 113F<sub>6</sub><sup>–</sup> с металлом в состоянии окисления 5+ будет стабильным, тогда как фторид 113F<sub>5</sub>, вероятно, нестабилен, поскольку энергия реакции



меньше, чем –100 кДж·моль<sup>–1</sup>. Рассчитанные энергии реакции разложения



(M = B, Al, Ga, In, Tl, 113)

свидетельствуют об уменьшении стабильности состояния окисления 3+ элементов этой группы.

## 5. Элемент 114

Электронная конфигурация основного состояния элемента 114 — квазизамкнутая оболочка 7s<sup>2</sup>7р<sub>1/2</sub><sup>2</sup>, которая образуется в результате сильной релятивистской стабилизации 7р<sub>1/2</sub>-электронов и значительного СО-расщепления 7р-орбиталей (см. рис. 2). Следовательно, свойства элемента 114 и его соединений будут определяться релятивистски стабилизированной и сжатой дважды занятой 7р<sub>1/2</sub>-орбиталью. Поэтому ожидается, что этот элемент будет достаточно инертным и летучим. Его летучесть может быть исследована методом, аналогичным примененному при исследовании элемента 112, а именно, методом газовой термохроматографии с использованием покрытых золотом детекторов.<sup>132</sup> Электрохимическое осаждение из кислых растворов на различных металлических электродах — еще один способ изучения его реакционной способности.<sup>9</sup>

Наиболее точно рассчитанные свойства элемента 114 и свинца приведены в табл. 4. Значение  $\alpha(114)$  оказалось наименьшим среди значений этого параметра для элементов 14-й группы (с изменением тенденции к увеличению  $\alpha$  на противоположную, начиная с олова) в связи с релятивистской стабилизацией и сжатием внешней 7р<sub>1/2</sub>-орбитали (рис. 20). Показано, что СО-взаимодействие приводит к значительному уменьшению  $\alpha(114)$  — от 47.9 а.е. на уровне скалярно-релятивистского DK-расчета до 31.5 а.е. на уровне

Таблица 4. Свойства атомов свинца и элемента 114.

| Метод              | ПИ, эВ             | $\alpha$ , а.е.    | AP, Å             | $R_{vdW}$ , Å     | Ссылки        |
|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|---------------|
| <i>Свинец</i>      |                    |                    |                   |                   |               |
| Расчет             | 7.349 <sup>a</sup> | 46.96 <sup>b</sup> | 3.40 <sup>c</sup> | 4.06 <sup>c</sup> | 103           |
| Эксперимент        | 7.417              | 47.1 ± 7           | 3.40              | 4.16              | 136, 137, 140 |
| <i>Элемент 114</i> |                    |                    |                   |                   |               |
| Расчет             | 8.539 <sup>a</sup> | 30.59 <sup>b</sup> | 3.30 <sup>c</sup> | 3.94 <sup>c</sup> | 103           |

<sup>a</sup> DCB CCSD-расчет;<sup>91</sup> <sup>b</sup> DC CCSD(T)-расчет; <sup>c</sup> найдено с использованием корреляции с  $R_{max}(np_{1/2})$ .

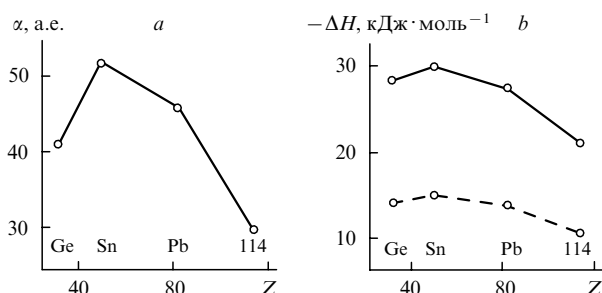


Рис. 20. Результаты DC CCSD(T)-расчета поляризуемости (a) и энтальпии адсорбции (b) элементов 14-й группы на полиэтилене (сплошная линия) и тефлоне (пунктир).<sup>18, 103</sup>

DC-расчета.<sup>140</sup> Тенденция к уменьшению ПИ элементов 14-й группы также меняется на противоположную, начиная с олова, в соответствии с изменением  $\alpha$ , так что ПИ(114) будет самым большим в данной группе (за исключением углерода). Аналогично изменяется ван-дер-ваальсов радиус элемента 114, полученный с помощью корреляции известных значений  $R_{vdW}$  для элементов 14-й группы с  $R_{max}(np_{1/2})$  (тенденция к увеличению изменяется на противоположную, начиная с олова), так что значение  $R_{vdW}(114)$  будет наименьшим в данной группе элементов (за исключением углерода).<sup>103</sup>

На основании рассчитанных свойств атомов (см. табл. 4) и с помощью модели адсорбции (см. уравнение (6)) удалось предсказать  $\Delta H_{ads}$  атомов элементов 14-й группы на тефлоне и ПЭ.<sup>103</sup> Рассчитанные значения  $-\Delta H_{ads}$  для свинца и элемента 114 соответственно равны 27.34 и 20.97 кДж·моль<sup>-1</sup> на ПЭ и 13.65 и 10.41 кДж·моль<sup>-1</sup> на тефлоне. Полученные величины показывают такое же обращение закономерности их изменения в 14-й группе, как  $R_{max}(np_{1/2})$  и  $\alpha$  (см. рис. 20). В соответствии с этими значениями, элемент 114 должен легко транспортироваться через тефлоновый капилляр от камеры мишени к химической установке.

#### а. Гомоядерные димеры

Электронная структура  $M_2$  ( $M = \text{Ge, Sn, Pb, 114}$ ) была рассчитана в рамках 4c-BDF-<sup>77</sup> 4c-DFT- (см.<sup>141</sup>) и RECP CCSD(T)- (см.<sup>77</sup>) методов. Расчеты показали, что  $(114)_2$  сильнее связан, чем типичная ван-дер-ваальсова система:  $D_e = 0.13$  (4c-DFT) и 0.07 эВ (ECP CCSD(T)). Значения  $D_e$  и  $R_e$  для элементов 14-й группы приведены на рис. 21. Связь в  $(114)_2$  сильнее, чем в  $(112)_2$ , но гораздо слабее, чем в  $Pb_2$ .

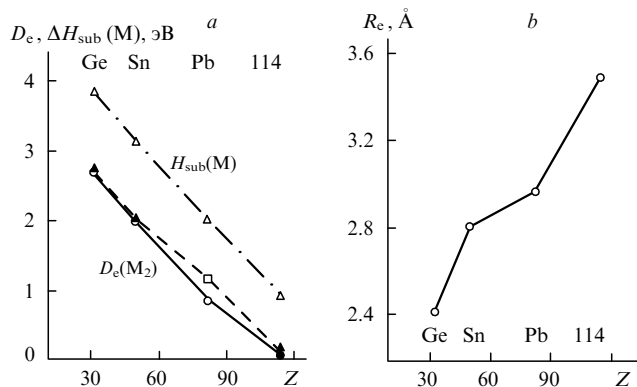


Рис. 21. Энергии диссоциации, энтальпии сублимации (a) и рассчитанные длины связи в  $M_2$  ( $M = \text{Ge, Sn, Pb, 114}$ ) (b).<sup>18</sup> a — приведены экспериментальные данные для димеров  $\text{Ge}_2$ ,  $\text{Sn}_2$ ,  $\text{Pb}_2$ ; две точки для  $\text{Pb}_2$  — два разных экспериментальных значения<sup>142, 143</sup> и результаты расчета для  $(114)_2$ ; две точки получены разными методами — 4c-DFT<sup>141</sup> и REC CCSD(T)<sup>77</sup>.

Анализ по Малликену показал, что как  $7p_{1/2}$ , так и  $7p_{3/2}$ -орбитали элемента 114 принимают участие в образовании химической связи. Установлено, что значения  $D_e(M_2)$  коррелируют с энтальпией сублимации  $\Delta H_{sub}(M)$  (см. рис. 21), что было использовано для определения  $\Delta H_{sub}(114)$  при помощи рассчитанного значения  $D_e[(114)_2]$ ; найдено, что  $\Delta H_{sub} = 1.0 \pm 0.2$  эВ для элемента 114.

#### б. Интерметаллические системы

Электронная структура двухатомных молекул  $MM'$  ( $M = \text{Ge, Sn, Pb, 114}$ ;  $M' = \text{Ni, Pb, Pt, Cu, Ag, Au}$ ) была рассчитана с использованием метода 4c-DFT.<sup>141</sup> Показано, что элемент 114 образует химическую связь с атомами металлов 10-й и 11-й групп, но гораздо более слабую, чем свинец. Анализ распределения электронной плотности по Малликену в  $114\text{Au}$  показал, что как  $7p_{1/2}$ , так и  $7p_{3/2}$ -орбитали элемента 114 перекрываются с 5d-орбиталями атома золота. Тип связи в  $114\text{Au}$  должен быть таким же, как и в  $112\text{Au}$ , хотя  $D_e(114\text{Au})$  на  $\sim 0.2$  эВ больше, чем  $D_e(112\text{Au})$ . Среди всех рассмотренных металлов связь с платиной должна быть наиболее сильной, а с серебром и никелем — наиболее слабой.

Изменение  $D_e$  и  $R_e$  в  $\text{MAu}$  в зависимости от порядкового номера  $M$  ( $M = \text{Ge, Sn, Pb, 114}$ ) показано на рис. 22. Зависимость  $D_e(\text{MAu})$  от  $Z$  имеет ту же тенденцию, что и  $D_e(M_2)$  (см. рис. 21). В предположении, что  $D_e(\text{MAu})$  коррелирует с  $-\Delta H_{ads}(M)$  на золоте так же, как  $D_e(M_2)$  с  $\Delta H_{sub}(M)$  (см. рис. 21),  $-\Delta H_{ads}(114) = 0.95$  эВ было получено относительно измеренной  $-\Delta H_{ads}(\text{Pb})$ . Это значение хорошо согласуется с величиной  $-\Delta H_{ads}(114) = 0.97$  эВ, найденной в полуэмпирических расчетах.<sup>144</sup>

Выполнены 4c-DFT-расчеты для свинца и элемента 114, взаимодействующих с большими кластерами золота (до 120 атомов), имитирующими поверхности  $\text{Au}(100)$  и  $\text{Au}(111)$ .<sup>131</sup> Результаты расчетов систем  $M - \text{Au}_n$  свидетельствуют о том, что элемент 114 на  $\sim 1.3$  эВ слабее связан с золотом, чем свинец. Сравнение с элементами 12-й группы показало, что прочность связи с золотом должна меняться в следующем ряду:

$$112 < \text{Hg} < 114 \ll \text{Pb},$$

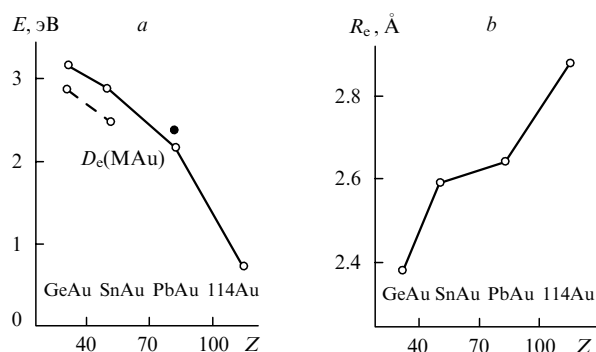


Рис. 22. Энергии диссоциации (а) (сплошная линия — расчет,<sup>141</sup> пунктир — эксперимент) и рассчитанные длины связи (б) в МАu (M = Ge, Sn, Pb, 114).<sup>18</sup>

Темная точка — значение  $-\Delta H_{\text{ads}}(\text{Pb})$  на золоте.

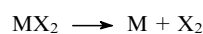
так же, как и в двухатомных молекулах МАu. Таким образом, в экспериментах по газовой термохроматографии элемент 114 должен адсорбироваться на покрытых золотом детекторах в самом начале колонки, подобно ртути.

#### в. Другие соединения

Более слабое вовлечение  $7p_{1/2}$ -электронов элемента 114 в образование химической связи по сравнению с его более легкими гомологами — элементами 14-й группы — было также продемонстрировано расчетами для других молекулярных систем. Обнаружено, что значение  $D_e(114\text{H})$  наименьшее среди  $D_e$  гидридов элементов 14-й группы.<sup>59,77</sup> Было показано, что  $D_e(114\text{H})$  уменьшается за счет СО-взаимодействия на  $\sim 2$  эВ.<sup>57–59,77</sup> Влияние СО-взаимодействия на  $R_e$  относительно невелико из-за вкладов как сжатой  $7p_{1/2}$ , так и расширенной  $7p_{3/2}$ -орбиталей. Бесспорно, этим также обусловлена большая длина связи в  $114\text{H}$ , чем в  $\text{PbH}$ :  $R_e(114\text{H}) = 1.96$  Å,  $R_e(\text{PbH}) = 1.88$  Å. Для  $\text{PbH}^+$  и  $114\text{H}^+$  RECP CCSD(T)-расчеты показали,<sup>62</sup> что энергия связи в последней молекуле на 0.48 эВ меньше, хотя длина связи на 0.18 Å короче. Для  $114\text{H}_2$  CAS-SCF/SOCI RECP-расчеты продемонстрировали распад традиционных синглетного ( $X^1A_1$ ) и триплетного ( $^3B_1$ ) состояний из-за больших релятивистских эффектов, включая СО-расщепление.<sup>145</sup> Показано, что СО-эффекты дестабилизируют  $114\text{H}_2$  почти на 2.6 эВ.

С использованием методов  $2c$ -RECP CCSD(T),  $2c$ -DFT SO ZORA и  $4c$ -BDF была рассчитана электронная структура  $114\text{X}$  (X = F, Cl, Br, I, O, O<sub>2</sub>).<sup>74,77</sup> Тенденции в изменении величин  $R_e$  и  $D_e$  для галогенидов и оксидов от свинца до элемента 114 оказались аналогичны тем, что и у гидридов. Предсказано, что в отличие от  $\text{PbO}_2$  ( $D_e = 5.60$  эВ),  $114\text{O}_2$  ( $D_e = 1.64$  эВ) должен быть термодинамически нестабильным по отношению к разложению на атом металла и O<sub>2</sub>.<sup>103</sup> Соответственно, элемент 114 не должен вступать в реакцию с кислородом в условиях эксперимента.

Для реакций разложения



(M = Si, Ge, Sn, Pb, 114; X = H, F, Cl)

ab initio DF- и PP-расчеты подтвердили<sup>41–43,50</sup> снижение устойчивости состояния окисления 4+, что согласуется с более ранними расчетами (см., например,<sup>3</sup>). Было показано,

что нестабильность этого состояния обусловлена релятивистскими эффектами. Также была предположена возможность существования гексафторидного аниона  $114\text{F}_6^{2-}$  (см.<sup>42</sup>).

#### 6. Элементы 115–118

Исследованию химических свойств элементов 115 и 116 до сих пор уделялось мало внимания, хотя они, как ожидается, будут очень интересными из-за сильных СО-эффектов на  $7p$ -орбиталях. Ранние исследования, основанные на экстраполяции свойств и атомных DF-расчетах, обобщены в обзоре<sup>3</sup>.

Результаты  $4c$ -BDF- и SO ZORA-расчетов, проведенных для  $115\text{H}$  и  $(115)_2$ , хорошо согласуются друг с другом.<sup>74,138</sup> Установлено основное состояние  $0_{g+}$  как для  $\text{Bi}_2$ , так и для  $(115)_2$ . Димер элемента 115 был признан слабее связанным, чем  $\text{Bi}_2$ : для  $(115)_2$   $D_e = 0.83$  эВ и  $R_e = 3.08$  Å; для  $\text{Bi}_2$   $D_e = 2.45$  эВ и  $R_e = 2.69$  Å. Связь в димере  $(115)_2$  также должна быть сильнее, чем в  $(113)_2$  и  $(114)_2$ .

С помощью RECP- и BDF-расчетов показано,<sup>57,59,77</sup> что  $D_e(\text{PoH}) > D_e(116\text{H})$  и  $R_e(\text{PoH}) < R_e(116\text{H})$ . Релятивистские эффекты увеличивают  $R_e(116\text{H})$  и снижают  $D_e(116\text{H})$ . Метод RECP использован при расчете гидрида  $116\text{H}_2$ .<sup>63</sup> Обнаружено, что СО-взаимодействие удлиняет связь  $116-\text{H}$  и приводит к значительному увеличению угла связи  $\text{H}-116-\text{H}$  по сравнению с углом  $\text{H}-\text{Po}-\text{H}$ . Высказано предположение, что в результате такого увеличения имеет место регибридизация валентной  $7p$ -орбитали с «супервалентной»  $8s$ -орбиталью элемента 116.

В пользу предположения о снижении устойчивости состояния окисления 4+ элемента 116 свидетельствуют оценки энтальпий образования  $\text{MX}_2$  и  $\text{MX}_4$  (M = Po, 116; X = F, Cl, Br, I, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), полученные на основе результатов атомных MCDF-расчетов.<sup>146</sup> Химия элемента 116, как ожидается, будет главным образом катионной: образование двухвалентных соединений должно протекать так же легко, как в случае бериллия или марганца, а четырехвалентные соединения должны образовываться с наиболее электроотрицательными элементами (например, с фтором —  $116\text{F}_4$ ).

Результаты DF- и RECP-расчетов показали, что элемент 117 должен образовывать  $\text{H}117$  по аналогии с другими галогенами 17-й группы.<sup>38,58</sup> Связь в  $\text{H}117$  должна быть слабее, чем в других соединениях  $\text{HM}$  (M — элементы 17-й группы) в соответствии с тенденцией к понижению энергии связи в этой группе;  $R_e(\text{H}117) > R_e(\text{HAt})$  в соответствии с наблюдаемой тенденцией. Причина этих закономерностей — снижение вклада  $np_{1/2}$ -орбитали с ростом порядкового номера элемента в группе.

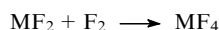
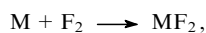
Аналогично более легким гомологам, элемент 117 должен образовывать  $(117)_2$ .<sup>147</sup> Предсказывается, что связь в  $(117)_2$  имеет преимущественно  $\pi$ -характер. По прогнозам,  $117\text{Cl}$  также будет связан одной  $\pi$ -связью, длина которой увеличена за счет СО-эффектов.<sup>148</sup> Молекулы  $\text{IF}$ ,  $\text{AtF}$  и  $117\text{F}$  также рассмотрены на различных уровнях теории: DC и RECP + HF/MP2/CCSD/CCSD(T).<sup>102</sup> Показано, что среди фторидов элементов 17-й группы самое большое значение  $D_e$  имеет  $117\text{F}$ . Установлено, что в отличие от других фторидов элементов 17-й группы,  $D_e(117\text{F})$  увеличивается на 0.1 эВ за счет СО-эффектов. Влияние СО-эффектов на спектроскопические константы соединений  $113\text{F}$  и  $117\text{F}$  противоположно. Результаты PP-расчетов показали,<sup>43</sup> что  $D_{3h}$ -геометрия не подходит для молекулы  $117\text{F}_3$ , в отличие от соединения астата (элемента шестого периода), что еще

раз свидетельствует о том, что теория VSERP неприменима к СТЭ.

Химические свойства элемента 118 должны быть интересными в связи с очень большим СО-расщеплением (11.8 эВ, см.<sup>19</sup>) 7p-орбитали. Дестабилизации четырех 7p<sub>3/2</sub>-электронов приводит к тому, что элемент 118 будет химически относительно активным, в соответствии с тенденцией увеличения химической активности элементов в 18-й группе. Он также будет наиболее электроотрицательным среди инертных газов в результате релятивистской стабилизации 8s-орбитали. Расчеты методом DCB CCSD + QED дали СЭ = 0.058 эВ.<sup>22</sup> Значения поляризуемости и атомного радиуса для элемента 118, равные 46.3 (DC CCSD(T)-расчет) и 4.55 а.е. соответственно, — максимальные среди элементов 18-й группы, в то время как значение ПИ = 8.92 эВ — минимальное.<sup>95</sup> В дополнение к общим тенденциям в Периодической системе эти экстремальные значения в 18-й группе отражают релятивистское расширение 7p<sub>3/2</sub>-орбитали.

С помощью рассчитанных атомных свойств и модели адсорбции (см. уравнение (6)) для элементов 18-й группы вычислены<sup>95</sup> коэффициенты Ван-дер-Ваальса ( $C_3$ ) и энтальпии адсорбции на благородных металлах и инертных поверхностях, таких как кварц, лед, тефлон и графит (рис. 23). Показано, что  $C_3$  неуклонно возрастают при переходе от Ne к 118, в то время как рост  $-\Delta H_{\text{ads}}$  от Ne к Rn не продолжается до элемента 118: большой атомный радиус элемента 118 отвечает за его одинаковую с радоном энтальпию адсорбции. Поэтому ожидается, что будет трудно разделить элемент 118 и радон путем адсорбции на этих типах поверхностей. Одним из возможных кандидатов для разделения данных элементов является уголь; для проверки этого необходимы дальнейшие исследования.

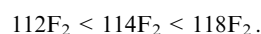
Для реакций



(M = Xe, Rn, 118)

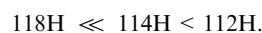
РЕСР-расчеты выявили повышение стабильности фторидов в 18-й группе.<sup>49, 55</sup> Показано, что СО-эффекты стабилизируют 118F<sub>4</sub> на значительную величину (~2 эВ), хотя они и удли-

няют  $R_e$  на 0.05 Å. Таким образом, тенденция к увеличению  $R_e$  и  $D_e$  продолжается до элемента 118. Кроме того, установлены следующие соотношения стабильностей дифторидов:



Влияние СО-взаимодействия на геометрию MF<sub>4</sub> исследовалось с использованием методов RECP-SOCI<sup>60, 62, 150</sup> и RECP CCSD.<sup>55</sup> Показано, что геометрическая конфигурация  $D_{4h}$ , типичная для XeF<sub>4</sub> и RnF<sub>4</sub>, становится нестабильной для 118F<sub>4</sub>. Конфигурация данного тетрафторида с симметрией  $T_d$  на 0.25 (см.<sup>60, 61, 150</sup>) или 0.17 эВ (см.<sup>49, 55</sup>) более стабильна, чем конфигурация  $D_{4h}$ . Причиной такой необычной геометрии является наличие только стереохимически активных 7p<sub>3/2</sub>-электронов для образования связи. Это еще один пример неприменимости теории VSERP для СТЭ. Сделано важное предположение, что фториды элемента 118 скорее всего будут ионными, чем ковалентными, как и фториды ксенона. Данное предсказание может оказаться полезным при планировании экспериментов по газовой хроматографии.

Для 118H РЕСР-расчеты показали,<sup>58</sup> что ван-дер-ваальсова связь в этом соединении стабилизирована на 2.0 МэВ СО-эффектами, так что  $\Delta R_e(\text{SO}) = -0.019$  Å. Предсказаны следующие соотношения стабильности гидридов:



Для однозарядных ионов в РЕСР-расчетах установлено,<sup>62</sup> что  $D_e(RnH^+) > D_e(118H^+)$  и  $R_e(RnH^+) < R_e(118H^+)$ .

## 7. Элементы с $Z > 118$

С элемента 122 начинается очень длинный, не имеющий аналогов переходный ряд. Эти элементы были названы суперактинидами.<sup>151, 152</sup> Для элементов данной серии проведен ряд теоретических расчетов электронных конфигураций основного состояния (см. обзор<sup>3</sup>, а также работу<sup>86</sup>). Как ожидается, у элементов начала ряда суперактинидов одновременно будут заполняться не две, а четыре электронные оболочки, а именно 8p<sub>1/2</sub>, 7d<sub>3/2</sub>, 6f<sub>5/2</sub> и 5g<sub>7/2</sub>. Эти незамкнутые оболочки вместе с 8s-электронами будут определять химические свойства этих элементов. Согласно DS-расчетам,<sup>3</sup> g-электроны появляются впервые в элементе 125; однако релятивистские DFT-расчеты с QED-поправками (брейтовское взаимодействие)<sup>86</sup> показали, что g-электроны появляются впервые в элементе 126. Также показано, что QED-поправки имеют большое значение для изучения электронных конфигураций СТЭ.

Вследствие сильных релятивистских эффектов химические свойства суперактинидов будут существенно отличаться от свойств СТЭ. Однако и без учета релятивистских эффектов эти свойства были бы иными из-за очень больших орбитальных эффектов. В настоящее время практически нет исследований соединений этих элементов методами МО. Точное предсказание свойств конкретных соединений будет весьма сложной задачей. Для достижения желаемой точности могут потребоваться релятивистские расчеты с QED-поправками.

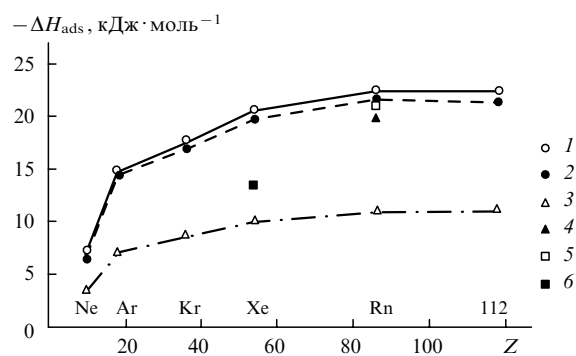


Рис. 23. Рассчитанные энтальпии адсорбции атомов благородных газов на кварце (1), льду (2) и тефлоне (3).<sup>95</sup>

Приведены экспериментальные данные для адсорбции радона на кварце (4) (B.Eichler. Частное сообщение) и льду<sup>125</sup> (5), а также для адсорбции ксенона на льду<sup>149</sup> (6).

**Таблица 5.** Тенденции изменения летучести соединений трансактинидов и их более легких гомологов в группах химических элементов.

| Группа | Соединения                          | Прогноз                                | Ссылки  | Эксперимент                            | Ссылки   |
|--------|-------------------------------------|----------------------------------------|---------|----------------------------------------|----------|
| 4      | MCl <sub>4</sub> , MBr <sub>4</sub> | Hf < Rf                                | 106     | Hf < Rf                                | 154      |
| 5      | ML <sub>5</sub> (L = Cl, Br)        | Nb < Ta < Db                           | 153     | (DbO <sub>3</sub> Br)                  | 155      |
|        |                                     | DbCl <sub>5</sub> > DbOCl <sub>3</sub> | 153     | DbCl <sub>5</sub> > DbOCl <sub>3</sub> | 155      |
| 6      | MO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>     | Mo > W > Sg                            | 107     | Mo > W > Sg                            | 109, 110 |
| 7      | MO <sub>3</sub> Cl                  | Tc > Re > Bh                           | 113     | Tc > Re > Bh                           | 117      |
| 8      | MO <sub>4</sub>                     | Ru < Os > Hs                           | 116     | Os > Hs                                | 118      |
| 12     | M                                   | Hg < 112                               | 126–129 | Hg < 112                               | 132      |
| 14     | M                                   | Pb << 114 < 112                        | 131     | —                                      | —        |

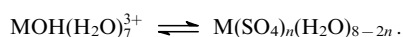
## 8. Прогноз летучести трансактинидов и их соединений

Прогнозируемые тенденции изменения летучести наиболее тяжелых элементов и их соединений в сравнении с экспериментальными наблюдениями приведены в табл. 5. Как видно, все прогнозируемые тенденции для элементов групп с четвертой по восьмую и двенадцатую подтверждены экспериментами. Прогнозы для элемента 114 по-прежнему ожидают экспериментальной проверки.

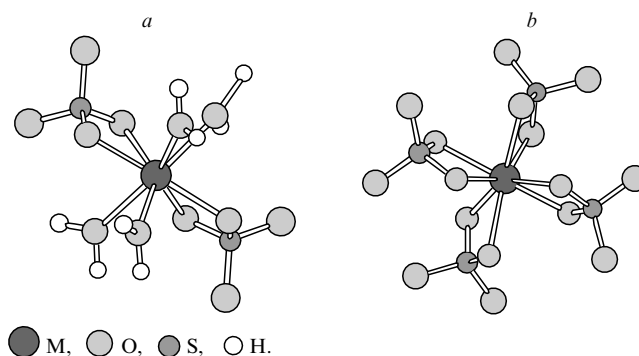
## VI. Комплексообразование и экстракция

Проведен ряд экспериментов по жидкостной экстракции и хроматографическому разделению Rf, Db, Sg и их гомологов из растворов HF, HCl, HBr и смешанных кислот (см. ссылки в работах <sup>7–11, 13, 17</sup>). Эти эксперименты продемонстрировали основное сходство в экстракционном поведении трансактинидов и их более легких гомологов, хотя выявили и ряд противоречий. Большое число теоретических работ <sup>156–163</sup> посвящено предсказаниям комплексообразования и поведения этих элементов при экстракции. Такие работы были основаны на результатах 4c-DFT-расчетов распределения электронной плотности в молекулах и комплексах, участвующих в химическом равновесии. Для определения изменения свободной энергии реакции комплексообразования использована модель, которая представляет  $\Delta G$  как сумму всех энергетических составляющих — электростатической, ковалентной и энтропии. С использованием этой модели предсказаны константы гидролиза и комплексообразования для большого числа водных соединений Rf, Db, Sg и Hs и их более легких элементов-гомологов в 4-, 5-, 6- и 8-й группах. <sup>156–163</sup> Результаты расчетов показали, что преобладающий вклад в  $\Delta G$  вносится изменением электростатической энергии взаимодействия металл–лиганд ( $\Delta E_C$ ).

В качестве примера рассмотрим процесс поэтапного комплексообразования элементов 4-й группы — Zr, Hf, и Rf — в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В работе <sup>157</sup> с использованием метода 4c-DFT были рассчитаны относительные значения изменения свободной энергии  $\Delta G$  в реакциях образования M(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, M(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>2–</sup> и M(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub><sup>4–</sup> (M = Zr, Hf, Rf) из гидратированных и частично гидролизованных катионов. Геометрические конфигурации этих двух комплексов представлены на рис. 24. Полученные значения  $\Delta E_C$  и тенденции их изменения для одного типа реакций комплексообразования, в которых исходными соединениями являются гидратированные комплексы M(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub><sup>4+</sup>, приведены в табл. 6. Аналогично были определены значения  $\Delta E_C$  для реакций комплексообразования, в которых исходными соединениями служили гидролизованные комплексы

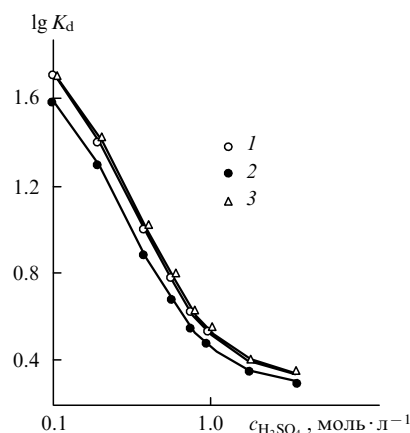


Найдено, что для этого типа реакций тенденция к комплексообразованию такая же, т.е. Zr > Hf >> Rf, что и для

**Рис. 24.** Строение комплексов M(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (a) и M(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub><sup>4–</sup> (b) (M = Zr, Hf, Rf). <sup>157</sup>**Таблица 6.** Кулоновская часть изменения свободной энергии ( $-\Delta E_C$ , эВ) реакций комплексообразования. <sup>157</sup>

| Процесс                                                                                                     | Zr    | Hf    | Rf    | Соотношение   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|---------------|
| $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_8^{4+} \rightleftharpoons \text{M}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$      | 35.72 | 35.84 | 33.60 | Hf > Zr >> Rf |
| $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_8^{4+} \rightleftharpoons \text{M}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ | 42.43 | 42.43 | 39.37 | Zr = Hf >> Rf |
| $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_8^{4+} \rightleftharpoons \text{M}(\text{SO}_4)_4^{4-}$                       | 45.14 | 45.02 | 41.38 | Zr > Hf >> Rf |
| $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_8^{4+} \rightleftharpoons \text{R}_4\text{M}(\text{SO}_4)_4$                  | 41.04 | 40.78 | 37.65 | Zr > Hf >> Rf |

первого (см. табл. 6). Полученные на их основе значения  $\lg K_d$  ( $K_d$  — коэффициент распределения) при экстракции Zr, Hf и Rf аминами приведены на рис. 25.

**Рис. 25.** Прогнозируемые значения  $\lg K_d$  при экстракции Hf (1) и Rf (2) аминами в сравнении с измеренными величинами для Zr (3). <sup>145</sup>

Эксперименты по экстракции Zr, Hf и Rf из растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  аминами подтвердили предсказанную тенденцию комплексообразования



и дали значения  $K_d(\text{Rf})$ , близкие к предсказанным.<sup>164</sup>

В обзоре<sup>17</sup> проанализированы прогнозируемые тенденции гидролиза, комплексообразования и экстракции комплексов трансактинидов и их гомологов в сравнении с экспериментальными данными. Большинство прогнозов для сверхтяжелых элементов подтверждены экспериментами, однако некоторые все еще ожидают подтверждения (например, как в случае Sg в растворах HF).

## VII. Заключение

Проведено большое количество расчетов атомных и молекулярных свойств трансактинидов и их гомологов, в том числе наиболее точными методами. Электронные конфигурации, необходимые для определения места элемента в Периодической системе, рассчитаны с очень высокой точностью.

В настоящее время также доступны значения таких параметров, как потенциалы ионизации, сродство к электрону, энергии электронных переходов, которые можно использовать для оценки сходства тяжелых элементов и их более легких гомологов в группах химических элементов.

Наиболее ценная информация о молекулярных свойствах химически интересных соединений получена с использованием 4c-DFT- и RECP/PP CCSD(T)-методов. Эти методы оказались взаимодополняющими как в концептуальном, так и в количественном отношении, а их сочетание, безусловно, — наилучший способ для прогнозирования свойств СТЭ. Расчеты с их использованием позволили установить важные закономерности изменения таких свойств, как химическая связь, устойчивость состояний окисления, эффекты кристаллического поля и СО-взаимодействия, способность к комплексообразованию и др. при переходе в Периодической системе от более легких к более тяжелым элементам, а также оценить влияние на эти свойства релятивистских и корреляционных эффектов.

Показано, что трансактиниды, по сути, являются гомологами легких «родственников» в химических группах, хотя их свойства могут довольно сильно различаться вследствие больших релятивистских эффектов. Это также является причиной изменения закономерностей в атомных и молекулярных свойствах при переходе к более тяжелым элементам. Таким образом, простая экстраполяция свойств в группах химических элементов может привести к ошибочным предсказаниям. Релятивистские расчеты оказались наиболее надежным инструментом прогнозирования результатов экспериментов с Rf, Db, Sg, Bh, Hs и элементом 112 в газовой фазе и в растворах. Синергизм теоретических и экспериментальных исследований в последние десятилетия способствовал лучшему пониманию химических свойств этих экзотических элементов.

Несмотря на богатую полученную информацию, все еще остается ряд открытых вопросов. Для элементов, которые были химически изучены, должны последовать более подробные исследования их свойств (как теоретические, так и экспериментальные), а также синтезированы новые соединения, например карбонилы сиборгия или металлоорганические соединения хассия. Для элементов, которые еще не изучались, таких как Mt, Ds, Rg, элементы 115–118, должны быть найдены их изотопы, пригодные для химических исследова-

ний. Специалистам в области теоретической химии придется решать ряд задач по предсказанию поведения в экспериментах по химическому разделению этих элементов.

Для элементов с  $Z > 118$  изучение химических свойств является вопросом будущего. Такие работы будут еще более интересными, чем те, которые уже проведены, так как сходство таких элементов с их более легкими гомологами будет менее заметным. Для достижения требуемой точности расчетов могут потребоваться дальнейшие методические разработки в релятивистской квантовой теории, как например, включение QED-эффектов в процедуру самосогласования.

## Литература

1. S.Hofmann, G.Münzenberg. *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 733 (2000)
2. Yu.Oganessian. *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.*, **34**, R165 (2007)
3. B.Fricke. *Struct. Bond.*, **21**, 89 (1975)
4. *The Chemistry of the Superheavy Elements*. (Ed. M.Schädel). Kluwer, Dordrecht, 2003
5. H.W.Gäggeler, A.Türler. In *The Chemistry of the Superheavy Elements*. (Ed. M.Schädel). Kluwer, Dordrecht, 2003. P. 237
6. A.Türler, K.E.Gregorich. In *The Chemistry of the Superheavy Elements*. (Ed. M.Schädel). Kluwer, Dordrecht, 2003. P. 117
7. D.C.Hoffman. *Chem. Eng. News*, **72** (18), 24 (1994)
8. D.C. Hoffman. *J. Chem. Ed.*, **76**, 331 (1999)
9. J.V.Kratz. In *The Chemistry of the Superheavy Elements*. (Ed. M.Schädel). Kluwer, Dordrecht, 2003. P. 104
10. J.Kratz. In *Handbook of Nuclear Chemistry*. (Eds S.Nagy, Z.Klencsar). Kluwer, Dordrecht, 2003. P. 323
11. M.Schädel. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 368 (2006)
12. V.Pershina. *Chem. Rev.*, **96**, 1977 (1996)
13. V.Pershina, J.V.Kratz. In *Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics*. (Ed. B.A.Hess). Wiley, West Sussex, 1997. P. 219
14. P.Schwerdtfeger, M.Seth. In *Encyclopedia on Computational Chemistry*. Vol. 4. Wiley, New York, 1998. P. 2480
15. V.Pershina. In *Relativistic Electronic Structure Theory*. Pt. 2. (Ed. P.Schwerdtfeger). Elsevier, Amsterdam, 2004. P. 1
16. V.Pershina. In *The Chemistry of the Superheavy Elements*. (Ed. M.Schädel). Kluwer, Dordrecht, 2003. P. 31
17. D.C.Hoffman, D.M.Lee, V.Pershina. In *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Ch. 14. (3rd Ed.). (Eds L.R.Morss, N.M.Edelstein, J.Fuger). Springer-Verlag, Dordrecht, 2006. P. 1652
18. V.Pershina. In *Relativistic Methods for Chemists*. (Eds M.Barysz, Y.Ishikawa). Springer-Verlag, London (in the press)
19. J.P.Desclaux. *At. Data Nucl. Data Tables*, **12**, 311 (1973)
20. E.Eliav, S.Shmulyan, U.Kaldor, Y.Ishikawa. *J. Chem. Phys.*, **109**, 3954 (1998)
21. N.Gaston, P.Schwerdtfeger, W.Nazarewicz. *Phys. Rev. A*, **66**, 062505 (2002)
22. I.Goidenko, L.Labsowsky, E.Eliav, U.Kaldor, P.Pyykkö. *Phys. Rev. A*, **67**, 020102(R) (2003)
23. U.Kaldor, E.Eliav, A.Landau. In *Relativistic Electronic Structure Theory*. Pt. 1. (Ed. P.Schwerdtfeger). Elsevier, Amsterdam, 2004. P. 81
24. DIRAC package. Dirac, a relativistic *ab initio* electronic structure program, Release DIRAC04.0 (2004). <http://dirac.chem.sdu.dk>
25. J.P.Desclaux. *Comp. Phys. Commun.*, **9**, 31 (1975)
26. I.P.Grant. *J. Phys. B*, **19**, 3187 (1986)
27. B.Fricke, E.Johnson, G.M.Rivera. *Radiochim. Acta*, **62**, 17 (1993)
28. E.Johnson, V.Pershina, B.Fricke. *J. Phys. Chem.*, **103**, 8458 (1999)
29. E.Johnson, B.Fricke, T.Jacob, C.Z.Dong, S.Fritzsche, V.Pershina. *J. Phys. Chem.*, **116**, 1862 (2002)

30. Y.J.Yu, J.G.Li, C.Z.Dong, X.B.Ding, S.Fritzsche, B.Fricke. *Eur. Phys. J. D*, **44**, 51 (2007)
31. Y.J.Yu, C.Z.Dong, J.G.Li, B.Fricke. *J. Chem. Phys.*, **128**, 124316 (2008)
32. V.I.Nefedov, M.B.Trzhaskovskaya, V.G.Yarzhemskii. *Dokl. Phys. Chem.*, **408**, 149 (2006)
33. K.Balasubramanian. *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 601 (2001)
34. K.Balasubramanian. *Chem. Phys. Lett.*, **351**, 161 (2002)
35. L.Visscher. In *Relativistic Electronic Structure Theory. Pt. 1.* (Ed. P.Schwerdtfeger). Elsevier, Amsterdam, 2004. P. 291
36. T.Saue. In *Relativistic Electronic Structure Theory. Pt. 1.* (Ed. P.Schwerdtfeger). Elsevier, Amsterdam, 2004. P. 332
37. C.P.Wood, N.C.Pyper. *Chem. Phys. Lett.*, **84**, 614 (1981)
38. T.Saue, K.Faegri, O.Gropen. *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 360 (1996)
39. M.Seth, P.Schwerdtfeger, M.Dolg, K.Faegri, B.A.Hess, U.Kaldor. *Chem. Phys. Lett.*, **250**, 461 (1996)
40. M.Seth, P.Schwerdtfeger. *Chem. Phys. Lett.*, **318**, 314 (2000)
41. K.Faegri, T.Saue. *J. Chem. Phys.*, **115**, 2456 (2001)
42. M.Seth, K.Faegri, P.Schwerdtfeger. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 2493 (1998)
43. P.Schwerdtfeger, M.Seth. *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **3**, 133 (2002)
44. M.Seth, P.Schwerdtfeger, K.Faegri. *J. Chem. Phys.*, **111**, 6422 (1999)
45. G.L.Malli, J.Styszynski. *J. Chem. Phys.*, **109**, 4448 (1998)
46. G.Malli. *J. Chem. Phys.*, **116**, 5476 (2002)
47. G.Malli. *J. Chem. Phys.*, **117**, 10441 (2002)
48. M.Dolg. In *Relativistic Electronic Structure Theory. Pt. 1.* (Ed. P.Schwerdtfeger). Elsevier, Amsterdam, 2004. P. 793
49. Y.S.Lee. In *Relativistic Electronic Structure Theory. Pt. 2.* (Ed. P.Schwerdtfeger). Elsevier, Amsterdam, 2004. P. 352
50. M.Seth. Ph.D. Thesis. University of Auckland, Auckland, 1998
51. M.Seth, M.Dolg, P.Fulde, P.Schwerdtfeger. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6597 (1995)
52. M.Seth, P.Schwerdtfeger, M.Dolg. *J. Chem. Phys.*, **106**, 3623 (1997)
53. M.Seth, F.Cooke, P.Schwerdtfeger, J.-L.Heully, M.Pelissier. *J. Chem. Phys.*, **109**, 3935 (1998)
54. Y.K.Han, S.-K.Son, Y.J.Choi, Y.S.Lee. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9109 (1999)
55. Y.K.Han, Y.S.Lee. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1104 (1999)
56. Y.K.Han, C.Bae, Y.S.Lee. *J. Chem. Phys.*, **110**, 8986 (1999)
57. Y.-K.Han, C.Bae, S.-K.Son, Y.S.Lee. *J. Chem. Phys.*, **112**, 2684 (2000)
58. Y.J.Choi, Y.K.Han, Y.S.Lee. *J. Chem. Phys.*, **115**, 3448 (2001)
59. C.S.Nash, B.E.Bursten. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 632 (1999)
60. C.S.Nash, B.E.Bursten. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 402 (1999)
61. C.S.Nash, B.E.Bursten. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 151 (1999)
62. C.S.Nash. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 3493 (2005)
63. C.S.Nash, W.W.Crockett. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 4619 (2006)
64. K.Balasubramanian. *Chem. Phys. Lett.*, **361**, 397 (2002)
65. C.S.Nash, B.E.Bursten, W.C.Ermiler. *J. Chem. Phys.*, **106**, 5153 (1997)
66. N.S.Mosyagin, A.N.Petrov, A.V.Titov, I.I.Tupitsyn. In *Recent Advances in the Theory of Chemical and Physical Systems*. Springer-Verlag, Berlin, 2006. P. 229
67. W.Kohn, A.D.Becke, R.G.Parr. *J. Phys. Chem.*, **100**, 12974 (1996)
68. E.Engel. In *Relativistic Electronic Structure Theory. Pt. 1.* (Ed. P.Schwerdtfeger). Elsevier, Amsterdam, 2004. P. 523
69. A.Rosen, D.E.Ellis. *J. Chem. Phys.*, **62**, 3039 (1975)
70. A.Rosen. *Adv. Quantum. Chem.*, **29**, 1 (1997)
71. T.Bastug, W.-D.Sepp, D.Kolb, B.Fricke, G.te Velde, E.J.Baerends. *J. Phys. B*, **28**, 2325 (1995)
72. J.Anton, B.Fricke, E.Engel. *Phys. Rev. A*, **69**, 012505 (2004)
73. T.Jacob, D.Geschke, S.Fritzsche, W.-D.Sepp, B.Fricke, J.Anton, S.Varga. *Surf. Sci.*, **486**, 194 (2001)
74. C.van Wüllen. In *Relativistic Electronic Structure Theory. Pt. 2.* (Ed. P.Schwerdtfeger). Elsevier, Amsterdam, 2004. P. 598
75. W.Liu, G.Hong, D.Dai, L.Li, M.Dolg. *Theor. Chem. Acc.*, **96**, 75 (1997)
76. W.Liu, Ch.van Wüllen. *J. Chem. Phys.*, **110**, 3730 (1999)
77. W.Liu, Ch.van Wüllen, Y.K.Han, Y.J.Choi, Y.S.Lee. *Adv. Quantum. Chem.*, **39**, 325 (2001)
78. M.Mayer, S.Krüger, N.Rösch. *J. Chem. Phys.*, **115**, 4411 (2001)
79. B.A.Hess. *Phys. Rev. A*, **33**, 3742 (1986)
80. E.Eliav, U.Kaldor, Y.Ishikawa. *Phys. Rev. A*, **52**, 291 (1995)
81. J.P.Desclaux, B.Fricke. *J. Phys.*, **41**, 943 (1980)
82. V.A.Glebov, L.Kasztura, V.S.Nefedov, B.L.Zhuikov. *Radiochim. Acta*, **46**, 117 (1989)
83. E.Johnson, B.Fricke, O.L.Keller Jr., C.W.Nestor Jr., T.C.Ticker. *J. Chem. Phys.*, **93**, 8041 (1990)
84. E.Eliav, U.Kaldor, Y.Ishikawa. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1079 (1995)
85. E.Eliav, A.Landau, Y.Ishikawa, U.Kaldor. *J. Phys. B*, **3**, 1693 (2002)
86. K.Umemoto, S.Saito. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 3175 (1996)
87. N.C.Pyper, I.P.Grant. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **376**, 483 (1981)
88. E.Eliav, U.Kaldor, P.Schwerdtfeger, B.A.Hess, Y.Ishikawa. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 3203 (1994)
89. E.Eliav, U.Kaldor, Y.Ishikawa. *Phys. Rev. A*, **52**, 2765 (1995)
90. E.Eliav, U.Kaldor, Y.Ishikawa, M.Seth, P.Pyykkö. *Phys. Rev. A*, **53**, 3926 (1996)
91. A.Landau, E.Eliav, Y.Ishikawa, U.Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **114**, 2977 (2001)
92. E.Eliav, U.Kaldor, Y.Ishikawa. *Mol. Phys.*, **94**, 181 (1998)
93. C.E.Moore. *Atomic Energy Levels (Nat. Stand. Ref. Data Ser.)*, Natl. Bur. Stand., Washington, DC, 1971
94. E.Eliav, U.Kaldor, Y.Ishikawa, P.Pyykkö. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 5350 (2001)
95. V.Pershina, A.Borschevsky, E.Eliav, U.Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **129**, 144106 (2008)
96. I.Lim, M.Pernpointer, M.Seth, P.Schwerdtfeger. *Phys. Rev. A*, **60**, 2822 (1999)
97. I.S.Lim, P.Schwerdtfeger, B.Metz, H.Stoll. *J. Chem. Phys.*, **122**, 194103 (2005)
98. A.Landau, E.Eliav, Y.Ishikawa, U.Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **115**, 2389 (2001)
99. C.Thierfeld, P.Schwerdtfeger, F.P.Hessberger, S.Hofmann. *Eur. Phys. J. A*, **36**, 227 (2008)
100. R.D.Shannon. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976)
101. P.Pyykkö, M.Atsumi. *Chem. — Eur. J.*, **15**, 186 (2009)
102. P.Pyykkö, S.Riedel, M.Patzsche. *Chem. — Eur. J.*, **11**, 3511 (2005)
103. V.Pershina, A.Borschevsky, E.Eliav, U.Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **128**, 024707 (2008)
104. V.Pershina, A.Borschevsky, E.Eliav, U.Kaldor. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 13712 (2008)
105. V.Pershina, B.Fricke. *J. Chem. Phys.*, **99**, 9720 (1993)
106. V.Pershina, B.Fricke. In *Heavy Elements and Related New Phenomena*. (Eds W.Greiner, R.K.Gupta). World Scientific, Singapore, 1999. P. 194
107. V.Pershina, B.Fricke. *J. Phys. Chem.*, **99**, 144 (1995)
108. V.Pershina, B.Fricke. *J. Phys. Chem.*, **100**, 8748 (1996)
109. M.Schädel, W.Brüchle, R.Dressler, B.Eichler, H.W.Gäggeler, R.Günther, K.E.Gregorich, D.C.Hoffman, S.Hübener, D.T.Jost, J.V.Kratz, W.Paulus, D.Schumann, S.Timokhin, N.Trautmann, A.Türler, G.Wirth, A.B.Yakushev. *Nature (London)*, **388**, 55 (1997)
110. A.Türler, W.Brüchle, R.Dressler, B.Eichler, R.Eichler, H.W.Gäggeler, M.Gärtner, J.-P.Glatz, K.E.Gregorich, S.Hübener, D.T.Jost, V.Y.Lebedev, V.Pershina, M.Schädel, S.Taut, N.Timokhin, N.Trautmann, A.Vahle, A.B.Yakushev. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 2212 (1999)
111. C.S.Nash, B.E.Bursten. *New J. Chem.*, **19**, 669 (1995)
112. S.Varga, B.Fricke, M.Hirata, T.Bastug, V.Pershina, S.Fritzsche. *J. Phys. Chem.*, **104**, 6495 (2000)
113. V.Pershina, T.Bastug. *J. Chem. Phys.*, **113**, 1441 (2000)
114. V.Pershina, T.Bastug, B.Fricke, S.Varga. *J. Chem. Phys.*, **115**, 1 (2001)

115. V.Pershina, T.Bastug, B.Fricke. *J. Chem. Phys.*, **122**, 124301 (2005)
116. V.Pershina, J.Anton, T.Jacob. *Phys. Rev. A*, **78**, 032518 (2008)
117. 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)
118. Ch.E.Düllmann, W.Brüchle, R.Dressler, K.Eberhardt, B.Eichler, R.Eichler, H.W.Gäggeler, T.N.Ginter, F.Glaus, K.Gregorich, D.C.Hoffman, E.Jäger, D.T.Jost, U.W.Kirbach, D.E.Lee, H.Nitsche, J.B.Patin, V.Pershina, D.Piguet, Z.Qin, M.Schädel, B.Schausten, E.Schimpf, H.-J.Schött, S.Soverna, R.Sudowe, P.Thörle, S.N., Timokhin, N.Trautmann, A.Türler, A.Vahle, G.Wirth, A.B.Yakushev, P.M.Zielinski. *Nature (London)*, **418**, 859 (2002)
119. M.Filatov, D.Cremer. *J. Chem. Phys.*, **119**, 1412 (2003)
120. J.Anton, B.Fricke, P.Schwerdtfeger. *Chem. Phys.*, **311**, 97 (2005)
121. K.S.Pitzer. *J. Chem. Phys.*, **63**, 1032 (1975)
122. V.Pershina, T.Bastug. *Chem. Phys.*, **311**, 139 (2005)
123. P.Schwerdtfeger, J.Li, P.Pyykkö. *Theor. Chim. Acta*, **87**, 313 (1994)
124. N.Gaston, I.Opahle, H.W.Gäggeler, P.Schwerdtfeger. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 1663 (2007)
125. S.Soverna, R.Dressler, C.E.Düllmann, B.Eichler, R.Eichler, H.W.Gäggeler, F.Haenssler, J.P.Niklaus, D.Piguet, Z.Qin, A.Türler, A.Yakushev. *Radiochim. Acta*, **93**, 1 (2005)
126. V.Pershina, T.Bastug, B.Fricke, T.Jacob, S.Varga. *Chem. Phys. Lett.*, **365**, 176 (2002)
127. C.Sarpe-Tudoran, V.Pershina, B.Fricke, J.Anton, W.-D.Sepp, T.Jacob. *Eur. Phys. J. D*, **24**, 65 (2003)
128. V.Pershina, T.Bastug, C.Sarpe-Tudoran, J.Anton, B.Fricke. *Nucl. Phys. A*, **734**, 200 (2004)
129. C.Sarpe-Tudoran, B.Fricke, J.Anton, V.Pershina. *J. Chem. Phys.*, **126**, 174702 (2007)
130. J.P.Niklaus, R.Eichler, S.Soverna, H.W.Gäggeler, L.Tobler. *PSI Annu. Rep.*, 8 (2000)
131. V.Pershina, J.Anton, T.Jacob. *J. Chem. Phys.*, **131**, 084713 (2009)
132. R.Eichler, N.V.Aksenov, A.V.Belozerov, 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.Malyshov, Yu.Ts.Oganessian, O.V.Petrushkin, D.Piguet, A.G.Popeko, P.Rasmussen, S.V.Shishkin, A.A.Serov, A.V.Shutov, A.I.Svirikhin, E.E.Tereshatov, G.K.Vostokin, M.Wegrzecki, A.V.Yeremin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 3262 (2008)
133. E.A.Rykova, A.Zeitsevskii, N.S.Nosyagin, T.A.Isaev, A.V.Titov. *J. Chem. Phys.*, **125**, 241102 (2006)
134. N.S.Mosyagin, T.A.Isaev, A.V.Titov. *J. Chem. Phys.*, **124**, 224302 (2006)
135. T.Nakajima, K.Hirao. *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 511 (2000)
136. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (86th Ed.). (Ed. D.R.Lide). CRC Press, Boca Raton, FL, 2005
137. D.Goeben, U.Hohm. *J. Phys. Chem.*, **100**, 7710 (1996)
138. W.Liu, C.van Wüllen, F.Wang, L.Li. *J. Chem. Phys.*, **116**, 3626 (2002)
139. P.Schwerdtfeger. *J. Phys. Chem.*, **100**, 2968 (1996)
140. M.C.Heaven, B.Assadollahzadeh, P.Schwerdtfeger, S.Schäfer, R.Schäfer. *Phys. Rev. A*, **78**, 2968 (2008) 052506
141. V.Pershina, J.Anton, B.Fricke. *J. Chem. Phys.*, **127**, 134310 (2007)
142. K.S.Pitzer, K.Balasubramanian. *J. Phys. Chem.*, **86**, 3068 (1982)
143. M.C.Heaven, T.A.Miller, V.E.Bondybey. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2071 (1983)
144. H.Rossbach, B.Eichler. *Akademie der Wissenschaft der DDR. Report № ZFK-527*. Rossendorf, 1984
145. K.Balasubramanian. *J. Chem. Phys.*, **117**, 7426 (2002)
146. I.P.Grant, N.C.Pyper. *Nature (London)*, **265**, 715 (1977)
147. L.Visscher, K.G.Dyall. *J. Chem. Phys.*, **104**, 9040 (1996)
148. G.L.Malli. In *Relativistic and Electron Correlation Effects in Molecules and Solids*. (NATO ASI Ser. Vol. 318). Plenum, New York, 1994
149. A.P.Graham, J.P.Toennies. *J. Chem. Phys.*, **118**, 2879 (2003)
150. C.S.Nash, B.E.Bursten. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 151 (1999)
151. G.T.Seaborg, W.D.Loveland. *The Elements beyond Uranium*. Wiley, New York, 1990
152. G.T.Seaborg. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 760 (1996)
153. V.Pershina, W.-D.Sepp, T.Bastug, B.Fricke, G.V.Ionova. *J. Chem. Phys.*, **97**, 1123 (1992)
154. B.Kadkhodayan, A.Türler, K.E.Gregorich, P.A.Baisden, K.R.Czerwinski, B.Eichler, H.W.Gäggeler, T.M.Hamilton, D.T.Jost, C.D.Kacher, A.Kovacs, S.A.Kreek, M.R.Lane, M.F.Mohar, M.P.Neu, N.J.Stoyer, E.R.Sylwester, D.M.Lee, M.J.Nurmia, G.T.Seaborg, D.C.Hoffman. *Radiochim. Acta*, **72**, 169 (1996)
155. A.Türler. *Radiochim. Acta*, **72**, 7 (1996)
156. V.Pershina, D.Trubert, C.Le Naour, J.V.Kratz. *Radiochim. Acta*, **90**, 869 (2002)
157. V.Pershina, D.Polakova, J.P.Omtvedt. *Radiochim. Acta*, **94**, 407 (2006)
158. V.Pershina. *Radiochim. Acta*, **80**, 65 (1998)
159. V.Pershina. *Radiochim. Acta*, **80**, 75 (1998)
160. V.Pershina, T.Bastug. *Radiochim. Acta*, **84**, 79 (1999)
161. V.Pershina, J.V.Kratz. *Inorg. Chem.*, **40**, 776 (2001)
162. V.Pershina. *Radiochim. Acta*, **92**, 455 (2004)
163. V.Pershina. *Radiochim. Acta*, **93**, 373 (2005)
164. J.P.Omtvedt, D.Polyakova, J.Alstad, T.Bjornstad, C.E.Düllmann, C.M.Folden III, M.A.Garcia, J.Gates, K.E.Gregorich, D.C.Hoffman, S.L.Nelson, H.Nitsche, L.Omtvedt, V.Pershina, F.Samadani, G.Skarnemark, L.Stavsetra, R.Sudove, R.E.Wilson, L.Zheng, P.M.Zielinski. *Radiochim. Acta* (in the press)

## ELECTRONIC STRUCTURES AND CHEMICAL PROPERTIES OF SUPERHEAVY ELEMENTS

### V.Pershina

*Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung  
1, Planck-Str., 64291 Darmstadt, Deutschland, Fax +49(061)5971-3463*

The published works on the relativistic electronic structure calculations for superheavy elements ( $Z \geq 104$ ) are surveyed. Preference is given to the publications aimed at predictions of their experimental behaviour. The relativistic effects and their role in the properties of these elements are discussed.

Bibliography — 164 references.

*Received 29th April 2009*