

Модель релятивистских псевдопотенциалов для сверхтяжелых элементов: приложения к исследованию химических свойств эка-ртути и эка-свинца

А.В.Зайцевский, К.ван Вюллен, А.В.Титов

Институт водородной энергетики и плазменных технологий

Российского научного центра «Курчатовский институт»

123182 Москва, пл. Курчатова, 1, факс (499) 196–9992

Технический университет Кайзерслаутерна

67663 Кайзерслаутерн, ул. Эрвина Шрёдингера, 52, Германия, факс +49(063) 1205–2750

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова Российской академии наук

188300 Гатчина, Ленинградская обл., факс (813) 714–6106

Рассмотрен подход к моделированию электронной структуры соединений сверхтяжелых элементов, основанный на использовании релятивистских псевдопотенциалов. Наиболее совершенные варианты этого подхода, предусматривающие явное описание не только валентных, но и внешних остовных электронных оболочек, можно реализовать в виде простых и эффективных расчетных методик, способных обеспечить высокую точность описания большинства химических свойств сверхтяжелых элементов. На современном этапе ошибки вследствие приближений, вводимых при решении корреляционной проблемы для подсистемы валентных электронов значительно превышают погрешности, обусловленные собственно приближением псевдопотенциалов. Дан обзор недавних приложений описываемого подхода к исследованию химии элементов 112 и 114; сопоставлены свойства этих элементов и их более легких гомологов — ртути и свинца.

Библиография — 54 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1263
II. Модель релятивистских псевдопотенциалов для сверхтяжелых элементов	1264
III. Химические свойства элементов 112 и 114	1267
IV. Заключение	1270

А.В.Зайцевский. Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник РНЦ «Курчатовский институт».

Телефон: (499) 196–9992, e-mail: zaitsevskii@kintech.ru

Область научных интересов: теория квантовых многочастичных систем, релятивистская квантовая механика, теория квантово-механических эффективных операторов.

К.ван Вюллен. Профессор технического университета Кайзерслаутерна, Германия. Телефон: +49(0)631–205–2749, e-mail: vanWullen@Chemie.Uni-KL.de

Область научных интересов: квантовая химия переходных металлов и сверхтяжелых элементов, релятивистская теория функционала плотности.

А.В.Титов. Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ПИЯФ РАН. Телефон: (812) 755–7443, e-mail: titov@pnpi.spb.ru

Область научных интересов: релятивистская квантовая механика, теория псевдопотенциалов, квантовая химия.

Дата поступления 13 мая 2009 г.

I. Введение

Со времени открытия Периодического закона поиск новых химических элементов и корректное определение их положения в Периодической системе привлекали внимание многих химиков. Быстрое убывание времен полураспада вновь синтезируемых нуклидов сверхтяжелых элементов (СТЭ) исключило возможность их исследования химическими методами, и вплоть до конца XX в. их идентифицировали только средствами ядерной физики. Недавние попытки синтеза сравнительно долгоживущих изотопов СТЭ, относящихся к «острову стабильности» (см., например,^{1–3} и библиографию в этих работах), увенчались успехом, поэтому появилась возможность экспериментального изучения их химических свойств.

Наибольшее внимание на протяжении ~40 лет уделялось элементам 112 (эка-ртути, эка-Hg) и 114 (эка-свинцу, эка-Pb), представляющим собой, по крайней мере формально в соответствии со структурой атомных электронных оболочек, тяжелые гомологи ртути и свинца. Это обусловлено тем, что предполагаемая вершина «острова стабильности» СТЭ

соответствует нуклиду с числом протонов $Z = 114$ и числом нейтронов $N = 184$. В 1970-х годах⁴ регулярность периодического изменения свойств для этих элементов была подвергнута сомнению в связи с чрезвычайно сильным релятивистским сжатием $7s$ -оболочки и сильнейшим спин-орбитальным расщеплением для $7p$ -оболочки. Еще несколько лет назад теоретические прогнозы и экспериментальные данные противоречили друг другу. В 2006 г. при сочетании ядерно-физической техники синтеза и химического метода термохроматографии экспериментаторам впервые удалось надежно идентифицировать долгоживущий изотоп $^{283}112$ (см.⁵). К этому времени предположение о химической инертности эка-Hg было отвергнуто и на основании данных квантово-химических расчетов высокого уровня точности^{6–9}; в конечном счете было достигнуто согласие между оценками характеристик адсорбции элемента (E112) на поверхности золота по результатам термохроматографического эксперимента и теоретического моделирования этого процесса.^{10,11} В 2007–2008 годах экспериментальному термохроматографическому исследованию подвергались также некоторые изотопы эка-свинца ($^{287}114$, $^{288}114$ и $^{289}114$); результаты были интерпретированы как свидетельство исключительной химической инертности этого элемента, подобной той, что свойственна тяжелым благородным газам.^{12,13}

Экспериментальное исследование новых СТЭ очень трудоемкое и дорогое, и к настоящему времени удастся синтезировать лишь несколько сверхтяжелых ядер в неделю. В связи с этим необходимо тщательное планирование химических экспериментов на основе результатов сравнительно экономичных квантово-химических расчетов и теоретического анализа физико-химических свойств СТЭ.

Теоретическая химия СТЭ находится далеко за пределами области применимости стандартного квантово-химического инструментария, в значительной степени базирующегося на нерелятивистской квантовой теории многочастичных систем и трактующего релятивистские эффекты как поправки.¹⁴ Прямой подход к моделированию электронного строения соединений СТЭ с использованием достаточно точного релятивистского многочастичного гамильтониана обычно требует огромных вычислительных затрат; при его применении в случае более или менее сложных систем, представляющих интерес на практике, часто необходимы компромиссы — такие, как использование малых базисов или чрезмерно упрощенных моделей, — приводящие к недопустимому снижению точности предсказаний физических и химических свойств. Простой и эффективный путь ухода от таких компромиссов предлагает теория релятивистских псевдопотенциалов (эффективных потенциалов остова).^{15–19} Вместо проблемы релятивистского описания системы всех электронов атома или молекулы решается более простая задача о небольшой подсистеме явно рассматриваемых электронов, обычно называемых валентными (подчеркнем, что значение термина «валентные электроны» может отличаться от общепринятого в химии). Более того, в большинстве формулировок теории релятивистских псевдопотенциалов многоэлектронная проблема для валентных оболочек формально напоминает нерелятивистскую — кинетическая энергия явно рассматриваемых электронов и взаимодействие между ними описываются соответствующими нерелятивистскими операторами. Однако в связи с наличием операторов псевдопотенциала, зависящих от спина, в расчет включается спин-орбитальное взаимодействие, и в результате разрушается нерелятивистская симметрия. Именно это отличие

от нерелятивистского случая является наиболее важным с точки зрения компьютерной реализации.

Несколько десятилетий тому назад метод псевдопотенциалов рассматривался главным образом как основа экономичных технологий расчетов электронной структуры с невысокой точностью. Однако сравнительно недавно было показано, что разумный способ выделения явно рассматриваемой подсистемы электронов, использование не слишком простых выражений для псевдопотенциалов и определение их параметров по данным релятивистских расчетов свободных атомов методами высокого уровня могут обеспечить очень хорошую точность предсказания различных характеристик молекулярных и супрамолекулярных систем и химических реакций; погрешности связаны не с неточностью модели псевдопотенциала, а с приближениями, которые необходимо вводить при решении валентной многоэлектронной задачи (см.¹⁹ и библиографию в этой работе). Область применимости обсуждаемого подхода охватывает всю Периодическую систему, включая актиниды и трансактиниды. Численные эксперименты не выявили существенных отличий между результатами расчетов с явным описанием всех электронов и с описанием в рамках наиболее совершенных моделей псевдопотенциалов при условии, что принятое приближение для релятивистского гамильтониана совокупности всех электронов системы достаточно точно и в обоих случаях используется один и тот же способ решения корреляционной проблемы. Вследствие этого метод релятивистских псевдопотенциалов становится чрезвычайно популярным средством теоретического исследования химических свойств СТЭ. В частности, расчеты с высокоточными релятивистскими псевдопотенциалами как из первых принципов (*ab initio*), так и по теории функционала плотности стали важным источником ценной информации о химических свойствах элементов 112 и 114.

В обзоре кратко изложена теория релятивистских псевдопотенциалов; основное внимание уделено моделям, успешно использовавшимся в расчетах электронного строения соединений СТЭ. Обобщены и обсуждены результаты исследований в области химии эка-ртути и эка-свинца, выполненных при помощи этих моделей.

II. Модель релятивистских псевдопотенциалов для сверхтяжелых элементов

Наиболее прямой подход к расчетам электронного строения молекулярных систем, включающих атомы СТЭ, состоит в приближенном решении проблемы нахождения собственных значений для некоторого достаточно точного многоэлектронного релятивистского гамильтониана с конструированием многоэлектронных волновых функций из четырехкомпонентных одноэлектронных спиноров (см., например,²⁰). Однако это не просто сделать даже для небольших молекул из-за огромного количества остоновых электронов (а следовательно, и числа электронных переменных), сложности структуры релятивистских волновых функций и их быстрого изменения вблизи атомных ядер. Привлекательная альтернатива такому подходу состоит в обращении к концепции релятивистских псевдопотенциалов (или релятивистских эффективных потенциалов остова), впервые предложенной Ли с соавт.,¹⁵ позволяющей достигать исключительно высокой точности моделирования электронного строения соединений СТЭ при умеренных вычислительных затратах.

В основе теории псевдопотенциала лежит замена проблемы описания системы всех электронов атома или моле-

кулы описанием ее эффективного аналога — подсистемы электронов, ассоциирующихся с внешними (низкоэнергетическими) оболочками.[†] Нам будет удобно различать случаи, когда такая подсистема включает только валентные электроны (модель псевдопотенциалов «больших» остовов) и когда внешние остовные оболочки также рассматриваются явно (псевдопотенциалы «малых» остовов). Ограничимся анализом случая, когда эффективный гамильтониан указанной подсистемы может быть записан в виде

$$H = \sum_i \left(T(i) + U(i) \right) + \sum_{i>k} \frac{1}{r_{ik}}, \quad (1)$$

причем суммирование проводится только по индексам валентных (или валентных и внешних остовных) электронов. Здесь $T(i)$ — обычный нерелятивистский оператор кинетической энергии, а r_{ik} представляет собой расстояние между электронами i и k , т.е. двухчастичные слагаемые описывают моментальное кулоновское отталкивание электронов, рассматриваемых явно. Взаимодействия этих электронов с атомными ядрами и электронами остова, исключенными из явного рассмотрения, имитируются при помощи зависящих от спина операторов псевдопотенциала $U(i)$, в которых содержится вся информация о релятивистских эффектах (возможно также включение квантовых электродинамических эффектов) и о пространственном распределении заряда ядер^{19,21} (напомним о важности адекватного учета конечности размеров ядер в расчетах электронного строения соединений СТЭ). Гамильтониан (1) оперирует волновыми функциями, конструируемыми из двухкомпонентных одноэлектронных спиноров; обычно две компоненты соответствуют «спину вверх» и «спину вниз». Разбиение набора одноэлектронных функций на два поднабора (со «спином вверх» и «спином вниз») невозможно вследствие зависимости оператора U от спина.

Принятая форма эффективного гамильтониана накладывает определенные ограничения на достижимую точность моделирования. В частности, исключается возможность непосредственного описания магнитных и запаздывающих взаимодействий между явно рассматриваемыми электронами. Аналогичные взаимодействия с исключенными остовными электронами, напротив, можно успешно имитировать при помощи одноэлектронных операторов $U(i)$. К счастью, это ограничение не имеет значения для большинства приложений к проблемам химии СТЭ ввиду сравнительно медленного роста амплитуд игнорируемых взаимодействий для внешних электронных оболочек с увеличением заряда ядра.

Псевдопотенциалы многоатомных систем обычно строятся в виде суперпозиций вкладов отдельных атомов. Атомные вклады определяются таким образом, чтобы расчет свободного атома, выполненный с псевдопотенциалом, воспроизводил основные характеристики низколежащих атомных состояний, найденные в результате полностью релятивистского расчета с явным включением всех электронов атома. Это приближение, особенно в случае моделей «малых» остовов, вполне разумно, поскольку исключенные внутренние остовные оболочки локализованы вблизи ядер и соответствующие зарядовые распределения практически не перекрываются; кроме того, такие низкоэнергетические про-

цессы, как химические реакции, почти не воздействуют на эти оболочки.

Предложено множество различных форм релятивистских псевдопотенциалов атомных остовов. В большинстве случаев предполагается, что на электроны во всех одночастичных атомных состояниях с одинаковыми значениями орбитального (l) и полного (j) угловых моментов действует один и тот же сферически симметричный потенциал («полулокальная» или «радиально-локальная» модель псевдопотенциала). Наиболее популярное выражение для полулокального атомного релятивистского псевдопотенциала записывается следующим образом:¹⁵

$$U = u(r) + \sum_{lj}^{l < L} \left(u_{lj}(r) - u(r) \right) P_{lj}, \quad (2)$$

где r — расстояние от атомного ядра; функция $u(r)$ определяет локальную составляющую оператора псевдопотенциала; $u_{lj}(r)$ — потенциал, действующий на электрон со значениями угловых моментов l и j ; P_{lj} — проектор на подпространство спиноров со значениями полного и орбитального угловых моментов l и j . В данном выражении разность между потенциалами, соответствующими $l > L$, игнорируется (подробное обсуждение см. в работе²²), так что на электроны в состояниях с высокими орбитальными моментами действует одна и та же (локальная) компонента псевдопотенциала.

Оператор (2) несложно представить в виде суммы не зависящей от спина (усредненной по всем способам сложения орбитального и спинового угловых моментов) и спин-зависимой части, обычно именуемой эффективным оператором спин-орбитального взаимодействия. Именно такое представление релятивистских псевдопотенциалов пользуется наибольшей популярностью в расчетах молекул, поскольку оно позволяет включать спин-зависимые величины на последних стадиях расчета (зачастую лишь как возмущение). Замена полного оператора $U(i)$ в уравнении (1) на комбинацию усредненных атомных псевдопотенциалов определяет модель скалярных релятивистских псевдопотенциалов; соответствующий гамильтониан имеет нерелятивистскую симметрию (спиновую и описываемую точечной группой). Такую симметрию можно использовать для существенного упрощения вычислений. Введение же в задачу эффективного спин-орбитального взаимодействия разрушает эту симметрию и требует перехода к релятивистской симметрии, что приводит к более сложным и трудоемким расчетам. Следует отметить, что описанное разбиение гамильтониана не слишком полезно при моделировании электронного строения соединений СТЭ: из-за огромных амплитуд эффективных спин-орбитальных взаимодействий скалярное релятивистское приближение не годится даже в качестве исходного для дальнейших построений.

Поскольку псевдопотенциал (2) является радиально-локальным, соответствующие одноэлектронные решения атомной проблемы самосогласованного поля (ССП) — псевдоспиноры — с наиболее низкими энергиями не имеют радиальных узлов, которые есть у истинных внешних остовных и валентных спиноров, осциллирующих вблизи ядер тяжелых атомов. Устранение этих осцилляций (сглаживание одноэлектронных спиноров) в остовной области соответствует уменьшению кинетической энергии электронов (что можно интерпретировать как резкое замедление движения явно рассматриваемых электронов вблизи ядер). Из соображений сохранения одноэлектронных энергий в целом это

[†] Эту подсистему часто называют валентной, однако мы в дальнейшем откажемся от такой терминологии и будем пользоваться термином «валентные электроны» в соответствии с традиционным «химическим» пониманием и интуицией.

уменьшение должно компенсироваться увеличением потенциальной энергии, например, посредством добавления некоторой отталкивательной компоненты к потенциалу. Как отмечено Ли с соавт.,¹⁵ данное обстоятельство оправдывает использование нерелятивистского выражения для кинетической энергии в уравнении (1); более строгий анализ см. в работе²². Сглаживание псевдоспинов в остовах значительно облегчает задачу их аппроксимации в молекулярных расчетах, особенно при использовании разложений по базисам простых аналитических (например, гауссовых) функций. В то же время неизбежным следствием этой операции становится искажение корреляций явно описываемых электронов; оценка корреляционной энергии может быть завышена по отношению к оценке, получаемой с истинными спинами (т.е. в приближении «замороженного» остова при включении в расчет всех электронов системы).²³ Уместно отметить, что использование псевдопотенциалов «малых» остовов существенно уменьшает этот эффект, поскольку узловая структура валентных псевдоспинов во внешней остоковой области отчасти сохраняется. Отсутствие радиальных узлов у внешних остовных псевдоспинов не столь опасно, так как оно приводит к искаженному описанию корреляции электронов главным образом вблизи ядер, где сильное центральное поле все равно доминирует над электрон-электронными взаимодействиями.

Наиболее прямая и хорошо определенная процедура построения полулокальных псевдопотенциалов разработана группой Питцера.^{15, 24} Сначала из больших компонент четырехкомпонентных валентных атомных спинов конструируют численные псевдоспины, не имеющие радиальных узлов вблизи атомных ядер и в то же время совпадающие с надлежащим образом перенормированными исходными большими компонентами за пределами остоковой области. Затем при помощи обращения уравнений типа Хартри – Фока для псевдоспинов и соответствующих одноэлектронных энергий вычисляют компоненты псевдопотенциалов с определенными значениями i, j . Получаемые псевдопотенциалы называют «согласованными по форме», поскольку псевдоспины точно воспроизводят форму исходных спинов в «валентной» области.

К сожалению, обобщение описанной процедуры на случай «малых» остовов, когда несколько псевдоспинов могут соответствовать одним и тем же значениям орбитального и полного угловых моментов, нетривиально, так как, во-первых, такие псевдоспины (за исключением низших, описывающих внешние остоковые состояния) имеют радиальные узлы, и это исключает возможность прямого обращения уравнений типа Хартри – Фока; во-вторых, потенциалы, соответствующие внешним остоковым и валентным псевдоспинам с одинаковыми j и l (например, $6s_{1/2}$ и $7s_{1/2}$) для атомов СТЭ различались бы весьма заметно. В соответствии с первоначальным вариантом процедуры, компоненты псевдопотенциала должны строиться только исходя из безузловых псевдоспинов остокового типа; при этом точное описание внешних остоковых оболочек достигается за счет ухудшения воспроизведения характеристик валентной оболочки. В 1997 г. Нэш с соавт.²⁵ опубликовал псевдопотенциалы этого типа для всех СТЭ вплоть до E118, которые нашли довольно широкое применение в моделировании молекул.^{26–29} Детальное сопоставление результатов расчетов простых молекул, включающих СТЭ,^{26, 28} не выявило существенных различий между характеристиками химиче-

ских связей, полученных с релятивистскими псевдопотенциалами и с явным описанием всех электронов системы, при условии единообразного описания корреляционных эффектов в обоих случаях.

Очевидно, для приложений к задачам химии было бы более естественно оптимизировать описание не внешних остовных, а валентных оболочек. Методика, позволяющая определять компоненты «согласованных по форме» псевдопотенциалов непосредственно по валентным псевдоспинам с радиальными узлами, была разработана Титовым с соавт.,^{19, 22} точность расчетов с такими «валентно-оптимизированными» псевдопотенциалами может быть значительно выше точности, достижимой в рамках исходной схемы. Применение этого подхода к моделированию систем, включающих E112, описано в работах^{9, 10}.

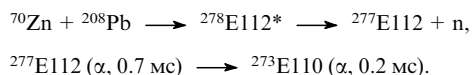
Упомянем другое решение обсуждаемой проблемы, основанное на введении полулокальных псевдопотенциалов, согласованных (оптимизированных) по энергии;¹⁸ их также успешно используют в расчетах свойств и структуры молекул соединений СТЭ. В этом случае компоненты полулокального псевдопотенциала определяют из условия воспроизведения энергий низколежащих состояний атома. Данная схема весьма проста; благодаря тому что подгонка выполняется для низкоэнергетических возбуждений, можно получать псевдопотенциалы, хорошо описывающие свойства, ассоциируемые с валентной оболочкой. В то же время она не имеет корректного математического обоснования и не исключает элемента произвола, в связи с чем иногда приводит к неожиданно серьезным ошибкам.^{19, 22} Численные значения параметров согласованных по энергии релятивистских псевдопотенциалов для элементов 111–114 и 119 можно найти в публикациях^{30–33}. Следует отметить, что первые неэмпирические расчеты высокого уровня для многоатомных систем, включающих E112 и E114,^{30, 32} были выполнены именно с псевдопотенциалами, согласованными по энергии. Тщательное сравнительное исследование Хана и Хирао²⁶ показало, что достижимая с ними точность в приложениях к молекулам, содержащим атом E111, может быть несколько ниже, чем с обычными «согласованными по форме» псевдопотенциалами малых остовов;²⁵ впрочем, данных для каких-либо определенных выводов пока недостаточно.

Более универсальный и, видимо, лучший способ повышения точности релятивистских расчетов с псевдопотенциалами «малых» остовов (который, однако, выходит за пределы полулокального приближения (2)) состоит в использовании разных потенциалов $u_{ij}(r)$ для внешних остоковых и валентных спинов с одинаковыми парами квантовых чисел l и j . Это может быть осуществлено в рамках концепции обобщенных релятивистских псевдопотенциалов (см.^{19, 22} и библиографию в этих работах), расширяющей возможности техники построения «согласованных по форме» псевдопотенциалов. Она позволяет достичь наиболее высокой точности расчета электронной плотности в «валентной» области и спектроскопических свойств при явном описании внешних остоковых электронных оболочек, так что вносимые при этом погрешности пренебрежимо малы по сравнению с неизбежно возникающими из-за приближенного описания электронных корреляций. К настоящему времени обобщенные псевдопотенциалы построены лишь для некоторых СТЭ (E104, E105, E112–E114); примеры их использования в молекулярных расчетах высокого уровня могут быть найдены в работах Мосягина с соавт.⁸ и Петрова с соавт.³⁴

III. Химические свойства элементов 112 и 114

1. Синтез и экспериментальные исследования

Элемент 112 впервые получен в 1996 г. в GSI[‡] (Дармштадт, Германия) Хофманном с соавт.³⁵ в реакции холодного синтеза



Впоследствии синтез был воспроизведен в GSI (2000 г.) и в японском научном центре RIKEN (Морита с соавт., 2004).³⁶ Изучение цепочки α -распадов, начинающейся с $^{277}\text{E112}$, в рамках модели квантового туннелирования подтвердило результаты работы³⁷, полученные в RIKEN и GSI.

В 1998 г. в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова Объединенного Института ядерных исследований (ЛЯР ОИЯИ, Дубна) в сотрудничестве с другими исследовательскими центрами была запущена программа получения СТЭ в реакциях «теплого» синтеза с участием ядер ^{48}Ca и актинидных мишеней. В первых экспериментах использовалась реакция $^{238}\text{U} (^{48}\text{Ca}, 3n) ^{283}\text{112}$ с ожидаемым временем жизни родительского изотопа 5 мин и впоследствии делящегося спонтанно.³⁸ Однако дальнейший детальный анализ ветвей распада³⁹ привел к неоднозначным трактовкам и к необходимости поиска других реакций, приводящих к синтезу изотопа $^{283}\text{112}$.

В апреле–мае 2006 г. в Дубне при сотрудничестве ЛЯР ОИЯИ и PSI (Paul Scherrer Institute, Вилиген, Швейцария) была выполнена серия экспериментов по получению $^{283}\text{112}$ в качестве дочернего нуклида в ядерной реакции $^{242}\text{Pu} (^{48}\text{Ca}, 3n) ^{287}\text{114}$. Исследование реакционной способности E112 методом газовой хроматографии было сфокусировано на адсорбции этого СТЭ на поверхности золотых пластин, температуру которых поддерживали в диапазоне от $+35^\circ\text{C}$ до -190°C , а также на сравнении с адсорбцией атомов ртути (происходившей на пластинах с наиболее высокой температурой) и радона (адсорбция имела место на наиболее холодных пластинах).⁵ В этом эксперименте два атома E112 были надежно идентифицированы, и результаты показали, что E112 является хоть и более летучим гомологом ртути, но все же определенно не инертным газом (в то время как из анализа данных, полученных в экспериментах 2003–2005 гг., следовало ожидать, что E112 будет химически инертным элементом). В апреле 2007 г. этот эксперимент был выполнен повторно, и еще 3 атома E112 были идентифицированы. Результаты экспериментов 2006 г. были подтверждены, и они показали, что свойства адсорбции элемента 112 хорошо согласуются с теми, что ожидалось теоретически для самого тяжелого представителя 12-й группы.⁴⁰ В дальнейшем были также проведены эксперименты с мишенью ^{244}Pu , в которых были синтезированы долгоживущие изотопы $^{284}\text{112}$ и $^{285}\text{112}$.

Полученные в реакции ^{242}Pu и ^{244}Pu с ^{48}Ca материнские изотопы $^{287}\text{114}$, $^{288}\text{114}$ и $^{289}\text{114}$ также изучали экспериментально методом газовой термохроматографии. Довольно неожиданно в этих экспериментах была установлена бо́льшая инертность E114 в сравнении с E112 (три события распада ядра E114 были обнаружены при температуре около -80°C), что явно противоречит известным теоретиче-

ским данным по взаимодействию E114 с атомами металлов, включая золото.⁴¹

2. Свойства свободных атомов

Большой объем информации о химических свойствах E112 и E114 можно извлечь из результатов расчетов свободных атомов и ионов. Детальные исследования основных, возбужденных и ионизированных состояний атомов E112 и E114 высокоточными неэмпирическими релятивистскими методами теории многочастичных систем и исчерпывающая библиография более ранних расчетов представлены в работах^{42–44}. Некоторые качественные выводы относительно отличий свойств этих элементов от свойств их более легких гомологов могут быть сделаны на основании простой одноэлектронной картины, которую несложно получить релятивистским методом Хартри–Фока (Дирака–Фока, рис. 1). При переходе от элементов шестого периода к трансактинидам усиливаются релятивистское сжатие и стабилизация s-оболочки. Примечательной особенностью одноэлектронной картины для элемента 114 является очень сильное спин-орбитальное расщепление валентного уровня 7p; энергетическая щель $7p_{3/2} - 7p_{1/2}$ по крайней мере втрое больше, чем соответствующее расщепление $6p_{3/2} - 6p_{1/2}$ для атома свинца, и дважды вырожденный уровень $7p_{1/2}$ лежит значительно ниже, чем уровень $6p_{1/2}$ свинца. Следовательно, можно ожидать, что конфигурации с замкнутыми оболочками — $[...]6d^{10}7s^2$ и $[...]6d^{10}7s^27p_{1/2}^2$ для E112 и E114 соответственно — будут чрезвычайно стабильны. Действительно, точные расчеты *ab initio* показали, что первые потенциалы ионизации этих СТЭ и низшая энергия возбуждения (в обычной интерпретации химиков — «энергия промотирования») атома E114 существенно больше соответствующих величин для более легких гомологов (табл. 1). На основании этого много лет назад появилась гипотеза о сходстве свойств E112 и E114 и инертных газов;⁴ в отношении E114 такая гипотеза приобрела популярность после серии термохроматографических экспериментов.^{12, 13}

(Суб)валентные уровни $d_{3/2}$ атомов СТЭ заметно дестабилизированы по сравнению с аналогичными уровнями ато-

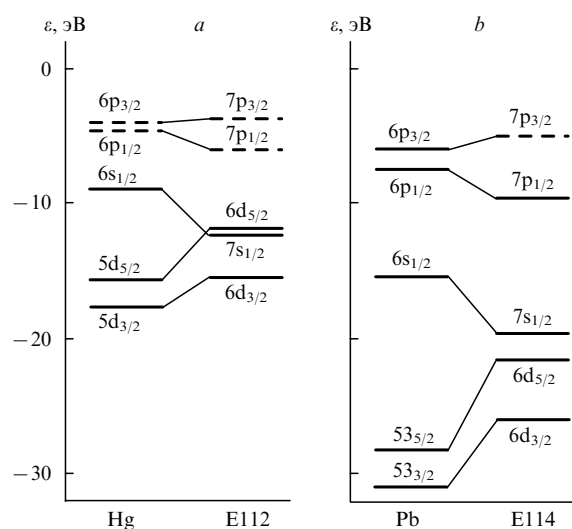


Рис. 1. Одноэлектронные релятивистские хартри–фоковские энергии (ϵ) для свободных атомов Hg и E112 (a), Pb и E114 (b).

[‡] Полное название организации Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH.

Таблица 1. Потенциалы ионизации и низшие энергии возбуждения свободных атомов Hg, эка-Hg, Pb и эка-Pb (в эВ).

Hg		E112 (рас- чет)	Pb		E114 (рас- чет) ^a
экспе- римент	рас- чет		экспе- римент	рас- чет	
Потенциал ионизации, эВ					
10.44	10.45 ^b	11.97 ^b	7.42	7.35	8.54
Низшая энергия возбуждения, эВ					
4.67	4.68 ^c	4.44 ^c	0.97	0.93	3.27

^{a-c} По данным работ ^{43,42,44} соответственно.

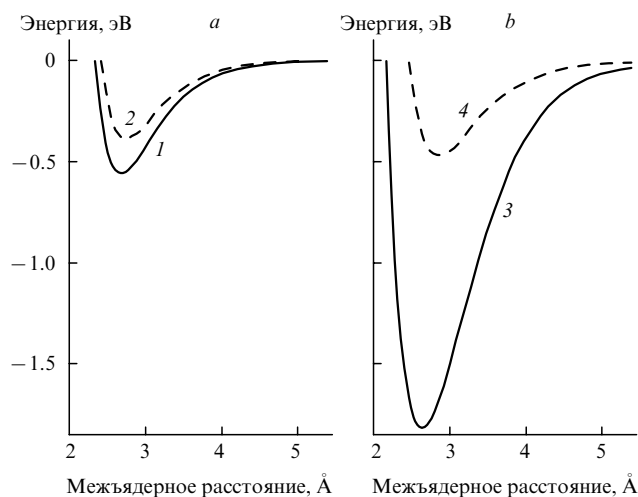
мов элементов шестого периода. В случае E112 одноэлектронные энергии, соответствующие $6d_{3/2}$ -спинорам, лежат выше уровня энергии $7s$; в отличие от Hg^+ , основное состояние E112⁺ описывается конфигурацией $[...]d^9s^2$, а не $d^{10}s^1$ (см.⁴²). Эта особенность указывает на то, что в определенных ситуациях E112 может проявлять свойства переходного металла.

Несмотря на стабилизацию уровня $7p_{1/2}$ атома E114, разность энергий $7s$ и $7p_{1/2}$ для него много больше, чем разность $6s-6p_{1/2}$ для более легкого гомолога, поэтому можно предположить, что для этого элемента вряд ли легко достижима степень окисления 4+.

3. Молекулярные и кластерные расчеты

Многочисленные релятивистские расчеты электронной структуры молекулярных систем^{6-11,29,30,34} в сочетании с данными экспериментов позволили отвергнуть гипотезу о сходстве E112 с инертными газами и продемонстрировали наличие определенной аналогии химических свойств этого элемента и ртути. Наиболее точные расчеты с использованием модели обобщенных псевдопотенциалов «малых» остовов и релятивистского метода связанных кластеров с обширными базисными наборами были выполнены для самой простой молекулы E112H. Полученные результаты^{8,9} показали, что химическая связь в этой молекуле должна быть, по меньшей мере, столь же прочной (но значительно короче), как связь Hg—H в двухатомной системе. Эти исследования продемонстрировали также исключительно важную роль корректного учета релятивистских эффектов, зависящих от спина, при описании химических свойств E112; хотя формально эка-ртути относят к s-элементам, скалярное релятивистское приближение совершенно непригодно для описания связи E112—H.^{9,45}

Поскольку в успешных экспериментах по «химической» идентификации E112 использовали термохроматографию на поверхности золота,⁵ особый интерес представляет теоретическое моделирование химической связи E112—Au. Зависимости энергий взаимодействия Hg—Au и E112—Au от междядерных расстояний в двухатомных молекулах представлены на рис. 2, а. Эти данные были получены с использованием высокоточной модели «согласованных по форме» псевдопотенциалов, оптимизированных для описания валентных оболочек;^{9,19} многоэлектронная проблема решалась при помощи неколлинеарного релятивистского варианта теории функционала плотности (DFT)⁴⁶ с неэмпирическим гибридным обменно-корреляционным функционалом PBE0.⁴⁷ Формы двух потенциальных кривых отличаются

**Рис. 2.** Энергии взаимодействия атомов Hg и E112 (а), Pb и E114 (б) с золотом в двухатомных молекулах.

1 — HgAu, 2 — E112Au, 3 — PbAu, 4 — E114Au.

не слишком сильно; связь E112—Au несколько слабее и длиннее, чем связь Hg—Au. В других релятивистских расчетах — как *ab initio*, так и методами DFT^{6,9,48} — получается качественно та же картина. В работе¹⁰ установлено примечательное сходство равновесных структур комплексов Hg—Au_n и E112—Au_n для $n \leq 4$. В частности, было предсказано, что как HgAu₂, так и E112Au₂ — линейные молекулы, а все низкоэнергетические структуры для $n = 3$ и 4 являются плоскими. Деформация кластеров золота при присоединении ртути или экартути никогда не бывает значительной. Длина связи E112—Au всегда несколько (на 0.05–0.09 Å) больше длины связи Hg—Au. Энергии связи E112—Au_n, лежащие в интервале от 0.39 до 0.47 эВ, составляют 68–75% от соответствующих энергий связи Hg—Au_n. При экстраполяции этого соотношения на случай больших систем с учетом экспериментального значения энергии адсорбции ртути на поверхности золота оценочное значение энергии адсорбции E112 на золоте близко к 0.7 эВ, что соответствует данным эксперимента.⁵

В настоящее время сопоставление результатов исследований взаимодействий эка-ртути с атомами и кластерами золота в рамках модели псевдопотенциалов и с включением в расчет всех электронов поневоле приходится ограничивать уровнем DFT. На основании такого сопоставления (см., например, полностью релятивистские «четырёхкомпонентные» расчеты в работе¹¹ и в цитируемых в ней публикациях, а также недавний обзор¹⁴) можно сделать вывод об отсутствии противоречий в целом; количественные расхождения возникают главным образом из-за использования разных приближений для обменно-корреляционных функционалов. Кроме того, в ранних расчетах с явным включением всех электронов⁶ заметны ошибки вследствие ограниченности базисных наборов.

Изучение взаимодействий E112 с неметаллами в общем подтвердило то, что этот элемент — «истинный» гомолог ртути. Результаты ранних расчетов свойств фторидов эка-Hg скалярным релятивистским методом связанных кластеров с введением поправок на эффекты спин-орбитального взаимодействия³⁰ указывают на возможность существования как соединения E112F₂, так и E112F₄, в определенной степени

напоминающих соответствующие фториды ртути (об экспериментальном наблюдении HgF_4 см. работу⁴⁹). В то время как молекула E112F_2 заметно менее устойчива, чем молекула дифторида ртути, молекула E112F_4 должна быть гораздо стабильнее по отношению к отщеплению F_2 , чем молекула тетрафторида ртути. Последнее обстоятельство можно интерпретировать как проявление у эка-ртути свойств, характерных для переходного элемента.

Принято считать, что использование методов DFT в исследованиях ван-дер-ваальсовых комплексов по меньшей мере рискованно; в связи с этим здесь особенно важны модели псевдопотенциалов, позволяющие сосредоточить усилия на описании внешних электронных оболочек и прибегнуть для описания корреляций к высокоточным методам теории многочастичных систем без катастрофических вычислительных затрат. Расчеты структуры E112 методом связанных кластеров в рамках модели псевдопотенциала^{29, 34} показали, что ван-дер-ваальсов радиус эка-ртути меньше, чем у самой ртути, а связь в E112 прочнее, чем в Hg_2 . Стоит отметить, что, согласно расчетам Гастона с соавт.,⁵⁰ выполненным с релятивистскими псевдопотенциалами, энергия атомизации кристалла E112 несколько больше, чем у кристаллической ртути, и по крайней мере на порядок превышает соответствующие величины для твердых инертных газов.

В согласии с качественным анализом на основании одно-электронной картины для атомов моделирование электронной структуры показывает, что гомология $\text{Pb} - \text{E114}$ носит гораздо более формальный характер, чем $\text{Hg} - \text{E112}$; нет сомнений, что E114 — довольно инертный элемент, а его химические свойства намного сильнее отличаются от свойств свинца, чем различаются свойства E112 и ртути. Взаимодействия $\text{E114} - \text{Au}$ ($\text{Pb} - \text{Au}$) иллюстрирует рис. 2, б: различие между функциями энергии взаимодействия $\text{E114} - \text{Au}$ и $\text{Pb} - \text{Au}$ очень велико и энергия связи $\text{E114} - \text{Au}$ в двухатомной молекуле составляет лишь $1/3 - 1/4$ от энергии связи $\text{Pb} - \text{Au}$.

Для лучшего понимания особенностей взаимодействия эка-свинца с золотом мы выполнили расчет равновесных структур и энергий малых комплексов $\text{E114} - \text{Au}_n$ при помощи неколлинеарного двухкомпонентного варианта релятивистской DFT и модели высокоточных полулокальных «согласованных по форме» псевдопотенциалов, упомянутых выше. Использовались два разных приближения для обменно-корреляционного функционала — функционал Бекке–Пердью B88P86 (см.^{51, 52}) с выражением VWN5 для плотности локальной корреляционной энергии⁵³ и гибридный функционал PBE0.⁴⁷ В обоих случаях предсказаны линейная структура наиболее стабильного комплекса для $n = 2$ ($\text{E114} - \text{Au} - \text{Au}$) и существование двух низкоэнергетических плоских изомеров $\text{E114} - \text{Au}_3$, структура которых соответствует атому E114 , «адсорбированному» на устойчивом (симметрия D_{3h}) изомере Au_3 . Не было обнаружено никакого сходства с соответствующими комплексами свинца (рис. 3): расчеты в тех же приближениях приводят к заключению, что конфигурация PbAu_2 с минимальной энергией представляет собой равнобедренный треугольник, а равновесная структура PbAu_3 оказывается неплоской (сильно деформированный тетраэдр с симметрией C_3). Далее, деформация кластеров Au_2 и Au_3 при присоединении атома эка-свинца весьма умеренна (изменения длин связей $\text{Au} - \text{Au}$ не превышают $0.02 \text{ \AA}$ для $n = 2$ и $0.06 \text{ \AA}$ для $n = 3$), тогда как равновесное расстояние $\text{Au} - \text{Au}$ в PbAu_2 на $\sim 1 \text{ \AA}$ больше, чем в Au_2 , т.е. связь $\text{Au} - \text{Au}$ в какой-то степени разорвана. Обра-

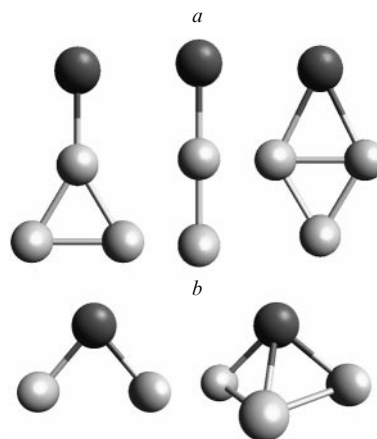


Рис. 3. Низкоэнергетические структуры комплексов $\text{E114} - \text{Au}_n$ (a) и $\text{Pb} - \text{Au}_n$ (b). $n = 2, 3$.

зование комплекса PbAu_3 сопровождается по крайней мере частичным разрывом одной из трех связей $\text{Au} - \text{Au}$ (равновесное расстояние увеличивается на $1.4 \text{ \AA}$). Деформацию фрагмента Au_n можно рассматривать как меру ковалентного связывания между Au_n и присоединенным атомом, так что этот результат согласуется с оценками энергий связи $-2 \div 2.5 \text{ эВ}$ для комплексов свинца и $< 0.8 \text{ эВ}$ для их аналогов с эка-свинцом. Общий итог: взаимодействия свинца и эка-свинца с кластерами золота очень сильно отличаются, и не стоит пытаться использовать гомологию $\text{E114} - \text{Pb}$ для оценки энергии адсорбции E114 на золоте, исходя из соответствующего измеренного экспериментально значения для свинца и результатов сравнительного исследования PbAu_n и E114Au_n (как это было сделано для эка-ртути в работах^{10, 11}).

Напротив, наблюдается поразительное сходство между равновесными геометрическими параметрами упомянутых комплексов E114 , комплексов другого атома СТЭ с замкнутой электронной оболочкой — E112 , и ртути. Более того, E114Au_n и E112Au_n при $n = 2$ и 3 характеризуются сопоставимыми энергиями отрыва атома СТЭ. Эти обстоятельства, а также условия экспериментов (в большинстве из них E114 и E112 принадлежат к одной и той же цепочке распада) указывают на целесообразность прямого сопоставления свойств систем $\text{E112} - \text{Au}_n$ и $\text{E114} - \text{Au}_n$ при кластерном моделировании адсорбции СТЭ на поверхности золота.

Важнейшие результаты кластерного моделирования адсорбции E112 и E114 на поверхности (100) кристалла золота представлены в табл. 2. Они были получены в рамках модели электронной структуры, описанной выше; стоит отметить, что использование техники псевдопотенциалов позволило практически полностью исключить погрешности, связанные с ограничением базисных наборов (базисы индивидуальных гауссовых функций почти насыщены по отношению к расчетам в рамках ТФП). Поскольку для атомов обоих СТЭ эффекты релаксации при формировании поверхностных комплексов должны быть малосущественными (см.¹⁰), расстояния между атомами золота в кластерах полагали такими же, как в кристалле. Рассматривали три типа положений «адсорбированного» атома СТЭ — монокоординированное («над атомом»), бикоординированное («мостик») и тетракоординированное («над полостью»); в каждом случае оптимизировали лишь расстояние атома СТЭ от поверхности. Подробное исследование комплексов с положением «над

Таблица 2. Энергии отрыва атомов СТЭ (эВ) для комплексов E112Au_n и E114Au_n моделирующих адсорбционный сайт СТЭ на поверхности (100) золота.

«Мостиковое» положение						Положение «над полостью»					
n	числа атомов Au в слоях	B88P86		PBE0		n	числа атомов Au в слоях	B88P86		PBE0	
		E112	E114	E112	E114			E112	E114	E112	E114
8	6 + 2	0.39	0.56	0.45	0.50	9	4 + 5	0.14	0.33	0.15	0.24
16	8 + 6 + 2	0.33	0.55	0.39	0.45	13	4 + 5 + 4	0.57	0.68	0.64	0.57
26	12 + 8 + 4	0.33	0.55	0.39	0.49	25	12 + 9 + 4	0.33	0.50	0.36	0.40

Примечание. Структура кластеров золота охарактеризована числами атомов в первом (поверхностном), втором и (для кластеров больших размеров) третьем слоях соответственно.

атомом» было опущено, так как выяснилось, что энергии отрыва атома СТЭ в этом случае заметно меньше, чем при координации «мостиком» и «над полостью».

Несмотря на определенное количественное различие результатов, полученных с двумя разными приближениями для обменно-корреляционного функционала, можно заметить, что энергии отрыва атома эка-свинца от кластера сопоставимы с аналогичными величинами для экартути и в большинстве случаев несколько превышают их. На первый взгляд, этот вывод противоречит результатам термохроматографических экспериментов, выполненных в ЛЯР ОИЯИ.^{12, 13} Однако не следует забывать, что все исследованные кластеры чересчур малы для количественной имитации свойств металлических макрообъектов. Нужно также принять во внимание то обстоятельство, что использованная модель должна описывать идеальную поверхность; роль различных дефектов в увеличении измеряемой энергии адсорбции может быть значительной и при этом разной для двух изучаемых СТЭ. Тем не менее на основании наших расчетов мы должны отказаться от предположения о химических свойствах E114, подобных свойствам инертных газов.^{12, 13} Такой же вывод можно сделать на основании результатов расчетов «четырёхкомпонентным» релятивистским методом DFT с явным описанием всех электронов.⁵⁴

Свидетельства относительной (по сравнению со свинцом) химической инертности эка-свинца и кардинальные отличия химических свойств этих двух элементов, естественно, не ограничиваются случаем взаимодействия с золотом; здесь стоит сослаться на обзор¹⁴ и привести только два примера. Есть основания полагать, что энергии диссоциации моногалогенидов и монооксидов эка-свинца всегда составляют менее половины соответствующих величин для аналогичных соединений свинца.²⁷ Детальные расчеты электронного строения гидридов, фторидов и хлоридов эка-свинца,³² видимо, подтверждают невозможность участия 7s-оболочки E114 в формировании химической связи, указывая на неустойчивость степени окисления 4+, легко реализующейся для свинца. В то же время ни один расчет высокого уровня методами *ab initio* либо DFT (как с релятивистскими псевдопотенциалами, так и с включением всех электронов системы) не дал результатов, свидетельствующих в пользу истинной химической инертности E114, такой как у инертных газов.

IV. Заключение

Метод релятивистских псевдопотенциалов служит основой универсальных и эффективных в вычислительном отношении инструментов моделирования электронной структуры соеди-

нений СТЭ — химических систем с наиболее сильными проявлениями релятивистских эффектов. Несколько «подозрительный прием», состоящий в замене обычной релятивистской многочастичной проблемы формально нерелятивистской задачей для значительно меньшего числа электронов и при «упаковывании» всей информации о релятивистских эффектах в зависящие от спина одноэлектронные операторы псевдопотенциала, по всей видимости, приводит к успеху. Продвинутое моделирование псевдопотенциалов, предполагающее явное описание не только валентных, но и внешних остовных электронных оболочек (псевдопотенциалы малых остовов), в состоянии обеспечить так называемую химическую точность при описании большинства свойств соединений, включая «гиперрелятивистский» случай СТЭ, так что погрешности вследствие использования приближенных методов решения проблемы корреляции электронов всегда будут превышать ошибки, связанные с приближенным характером модели псевдопотенциалов как таковой. Псевдопотенциалы не только содержат практически исчерпывающую информацию о релятивистских эффектах для «химически активных» электронных оболочек, с их помощью можно адекватно учитывать конечные размеры зарядовых распределений ядер, что особенно важно в случае СТЭ.

Из-за наличия одноэлектронных операторов (эффективных спин-орбитальных взаимодействий), зависящих от спина, эффективные гамильтонианы для валентных и внешних остовных оболочек в модели релятивистских псевдопотенциалов имеют гораздо более низкую симметрию, чем обычные нерелятивистские (или скалярные релятивистские) гамильтонианы. Наиболее важная особенность состоит в потере спиновой симметрии, учет которой позволяет значительно сократить объем вычислений в скалярно-релятивистском и нерелятивистском случаях. Амплитуды эффективных спин-орбитальных взаимодействий для СТЭ огромны (что соответствует очень большому спин-орбитальному расщеплению атомных уровней), и нерелятивистскую симметрию обычно не удается эффективно использовать даже как приближенную. Это порождает некоторые концептуальные и вычислительные трудности; упомянем здесь проблему формулировки теории функционала спиновой плотности и ограниченную применимость представления волновых функций в терминах спин-орбиталей (однокомпонентных спиноров). Иными словами, метод релятивистских потенциалов отнюдь не превращает моделирование соединений СТЭ в столь же простую задачу, как в случае легких элементов.

Расчеты электронной структуры — с использованием как высокоточных моделей псевдопотенциалов малых остовов, так и явно включающих все электроны — наряду с экспери-

ментальными исследованиями позволили сформировать некоторое представление о химических свойствах эка-ртути и эка-свинца. Можно утверждать, что химия эка-ртути должна в известной степени напоминать химию ртути, хотя эка-ртуть более инертна и свойства переходного металла у нее должны быть более выражены. Свойства E114 и его более легкого гомолога свинца, видимо, отличаются гораздо сильнее; первый элемент достаточно инертен, тогда как второй представляет собой типичный металл. Это несложно объяснить спецификой замкнутой электронной оболочки атома E114, обусловленной огромным спин-орбитальным расщеплением валентного р-уровня и, судя по всему, не имеющей аналогов в Периодической системе. В то же время результаты численного моделирования не подтверждают предположения о сходстве химических свойств E114 и инертных газов.

Представленные в обзоре данные свидетельствуют о том, что по характеру изменения свойств р-элементов седьмой период должен существенно отличаться от предшествующих, что связано с доминирующей ролью зависящих от спина релятивистских эффектов (спин-орбитальных взаимодействий) в СТЭ. На пути от E112 к E114 заполняется подоболочка $7p_{1/2}$, далеко отстоящая по энергии от $7p_{3/2}$. На этом одна выделенная часть периода завершается и начинается другая, заканчивающаяся элементом 118, которая ассоциируется с заполнением подоболочки $7p_{3/2}$.

В заключение заметим, что различие химических свойств СТЭ и их более легких гомологов не следует напрямую соотносить с релятивистскими эффектами. Нельзя забывать об увеличении главных квантовых чисел внешних электронных оболочек при переходе от шестого периода к седьмому. Именно релятивистское сжатие в значительной степени уравновешивает расширение электронной зарядовой плотности при добавлении новой электронной оболочки и таким образом в каком-то смысле уменьшает различие свойств E112 и Hg.

Мы благодарны В.Першиной и Е.А.Рыковой за критическое прочтение рукописи. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 07-03-01139 и 09-03-00655).

Литература

1. M.Schädel. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 368 (2006)
2. Yu.Oganessian. *J. Phys. G: Nucl. Phys.*, **34**, R165 (2007)
3. Yu.Ts.Oganessian. *Eur. Phys. J., D*, **45**, 17 (2007)
4. K.S.Pitzer. *J. Chem. Phys.*, **63**, 1032 (1975)
5. R.Eichler, N.V.Aksenov, A.V.Belozarov, G.A.Bozhinkov, V.I.Chepigin, S.N.Dmitriev, R.Dressler, H.W.Gaggeler, V.A.Gorshkov, F.Haenssler, M.G.Itkis, A.Laube, V.Ya.Lebedev, O.N.Malyshev, Yu.Ts.Oganessian, O.V.Petrushkin, D.Piguet, P.Rasmussen, S.V.Shishkin, A.V.Shutov, A.I.Svirikhin, E.E.Tereshatov, G.K.Vostokin, M.Wegrzecki, A.V.Yeremin. *Nature (London)*, **447**, 72 (2007)
6. V.Pershina, T.Bastug, T.Jacob, B.Fricke, S.Varga. *Chem. Phys. Lett.*, **365**, 176 (2002)
7. V.Pershina, T.Bastug, C.Sarpe-Tudoran, J.Anton, B.Fricke. *Nucl. Phys. A*, **734**, 200 (2004)
8. N.S.Mosyagin, T.A.Isaev, A.V.Titov. *J. Chem. Phys.*, **124**, 224302 (2006)
9. A.Zaitsevskii, E.Rykova, N.S.Mosyagin, A.V.Titov. *Cent. Eur. J. Phys.*, **4**, 448 (2006)
10. E.A.Rykova, A.Zaitsevskii, N.S.Mosyagin, T.A.Isaev, A.V.Titov. *J. Chem. Phys.*, **125**, 241102 (2006)
11. C.Sarpe-Tudoran, B.Fricke, J.Anton, V.Persina. *J. Chem. Phys.*, **126**, 174702 (2007)
12. S.N.Dmitriev, N.V.Aksenov, A.V.Belozarov, G.A.Bozhnikov, V.I.Chepigin, R.Dressler, R.Eichler, H.W.Giggeler, V.A.Gorshkov, R.A.Henderson, M.G.Itkis, A.M.Johnsen, J.M.Kenneally, V.Ya.Lebedev, O.N.Malyshev, K.J.Moody, Yu.Ts.Oganessian, O.V.Petrushkin, D.Piguet, A.Popeko, D.A.Shaughnessy, S.V.Shishkin, A.V.Shutov, M.A.Stoyer, N.J.Stoyer, A.I.Svirikhin, E.E.Tereshatov, G.K.Vostokin, M.Wegrzecki, P.A.Wilk, A.V.Yeremin. In *The 3rd International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements (TAN07)*. (Book of Abstracts). Davos, Switzerland, 2007. P. 22
13. S.N.Dmitriev. In *The 7th International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC7)*. (Book of Abstracts). Budapest, 2008. P. 264
14. A.B.Зайцевский, Е.А.Рыкова, А.В.Титов. *Успехи химии*, **77**, 211 (2008)
15. Y.S.Lee, W.C.Ermiler, K.S.Pitzer. *J. Chem. Phys.*, **67**, 5861 (1977)
16. C.Teichteil, M.Pelissier, F.Spiegelmann. *Chem. Phys.*, **81**, 273 (1983)
17. Y.S.Lee. In *Relativistic Electronic Structure Theory Pt. 2. Vol. 2*. (Ed. P.Schwerdtfeger). Elsevier, Amsterdam, 2004. P. 352
18. P.Schwerdtfeger. In *Theoretical Chemistry and Physics of Heavy and Superheavy Elements*. (Eds U.Kaldor, S.Wilson). Kluwer Academic, Dordrecht, 2003. P. 399
19. N.S.Mosyagin, A.N.Petrov, A.V.Titov, I.I.Tupitsyn. In *Recent Advances in the Theory of Chemical and Physical Systems*. (Eds J.P.Julien, J.Maruani, D.Mayou, S.Wilson, G.Delgado-Barrio). Springer-Verlag, Dordrecht, 2006. P. 229
20. *Relativistic Electronic Structure Theory. Pt 2. Applications*. (Ed. P.Schwerdtfeger). Elsevier, Amsterdam, 2004
21. A.N.Petrov, N.S.Mosyagin, A.V.Titov, I.I.Tupitsyn. *J. Phys. B*, **37**, 4621 (2004)
22. A.V.Titov, N.S.Mosyagin. *Int. J. Quantum Chem.*, **71**, 359 (1999)
23. K.Dyall. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **41**, 30 (2001)
24. P.A.Christiansen, Y.S.Lee, K.S.Pitzer. *J. Chem. Phys.*, **71**, 4445 (1979)
25. C.S.Nash, B.E.Bursten, W.C.Ermiler. *J. Chem. Phys.*, **106**, 5133 (1997)
26. Y.K.Han, K.Hirao. *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 453 (2000)
27. W.Liu, C.van Wüllen, Y.K.Han, Y.J.Choi, Y.S.Lee. *Adv. Quantum Chem.*, **39**, 325 (2001)
28. Y.J.Choi, Y.S.Lee. *J. Chem. Phys.*, **119**, 2014 (2003)
29. C.S.Nash. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 3493 (2005)
30. M.Seth, P.Schwerdtfeger, M.Dolg. *J. Chem. Phys.*, **106**, 3623 (1997)
31. M.Seth, P.Schwerdtfeger, K.Fægri. *J. Chem. Phys.*, **111**, 6422 (1999)
32. M.Seth, K.Fægri, P.Schwerdtfeger. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 2493 (1998)
33. I.Lim, M.Pernpointner, M.Seth, P.Schwerdtfeger, P.Neogrady, M.Urban. *Phys. Rev. A*, **60**, 2822 (1999)
34. A.N.Petrov, N.S.Mosyagin, A.V.Titov, A.V.Zaitsevskii, E.A.Rykova. *Phys. Atom. Nucl.*, **72**, 396 (2009)
35. S.Hofmann, V.Ninov, F.P.Hessberger, P.Armbruster, H.Folger, G.Münzenberg, H.J.Schött, A.G.Popeko, A.V.Yeremin, S.Saro, R.Janik, M.Leino. *Z. Phys. A*, **354**, 229 (1996)
36. K.Morita, K.Morimoto, D.Kaji, S.Goto, H.Haba, E.Ideguchi, R.Kanungo, K.Katori, H.Koura, H.Kudo, T.Ohnishi, A.Ozawa, J.C.Peter, T.Suda, K.Sueki, I.Tanihata, F.Tokanai, H.Xu, A.V.Yeremin, A.Yoneda, A.Yoshida, Y.L.Zhao, T.Zheng. *Nucl. Phys. A*, **734**, 101 (2004)
37. C.Samanta, D.N.Basu, P.R.Chowdhury. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 124201 (2007)

38. Yu.Ts.Oganessian, A.V.Yeremin, G.G.Gulbekian, S.L.Bogomolov, V.I.Chepigin, B.N.Gikal, V.A.Gorshkov, M.G.Itkis, A.P.Kabachenko, V.B.Kutner, A.Yu.Lavrentev, O.N.Malyshev, A.G.Popeko, J.Roháč, R.N.Sagaidak, S.Hofmann, G.Münzenberg, M.Veselsky, S.Saro, N.Iwasa, K.Morita. *Eur. Phys. J., A*, **5**, 63 (1999)
39. W.Loveland, K.E.Gregorich, J.B.Patin, D.Peterson, C.Rouki, P.M.Zielinski, K.Aleklett. *Phys. Rev. C*, **66**, 044617 (2002)
40. R.Eichler, N.V.Aksenov, A.V.Belozerov, G.A.Bozhikov, V.I.Chepigin, R.Dressler, S.N.Dmitriev, H.W.Gäggeler, V.A.Gorshkov, F.Haenssler, M.G.Itkis, V.Y.Lebedev, A.Laube, O.N.Malyshev, Yu.Ts.Oganessian, O.V.Petruschkin, D.Piguet, P.Rasmussen, A.Serov, S.V.Shishkin, A.V.Shutov, A.I.Svirikhin, E.E.Tereshatov, G.K.Vostokin, M.Wegrzecki, A.V.Yeremin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 3262 (2008)
41. V.Pershina, J.Anton, B.Fricke. *J. Chem. Phys.*, **127**, 134310 (2007)
42. E.Eliav, U.Kaldor, Y.Ishikawa. *Phys. Rev. A*, **52**, 2765 (1995)
43. A.Landau, E.Eliav, Y.Ishikawa, U.Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **114**, 2977 (2001)
44. T.H.Dinh, V.A.Dzuba, V.V.Flambaum. *Phys. Rev. A*, **78**, 062502 (2008)
45. T.Nakajima, K.Hirao. *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 511 (2000)
46. A.V.Mitin, C.van Wüllen. *J. Chem. Phys.*, **124**, 064305 (2006)
47. C.Adamo, V.Barone. *J. Chem. Phys.*, **110**, 6158 (1999)
48. C.Sarpe-Tudoran, V.Pershina, B.Fricke, J.Anton, W.-D.Sepp, T.Jacob. *Eur. Phys. J., D*, **24**, 65 (2003)
49. X.Wang, L.Andrews, S.Riedel, M.Kaupp. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 837 (2007)
50. N.Gaston, I.Opahle, H.W.Gäggler, P.Schwerdtfeger. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 1663 (2007)
51. A.D.Becke. *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988)
52. J.P.Perdew. *Phys. Rev. B*, **33**, 8822 (1986)
53. S.H.Vosko, L.Wilk, M.Nuisar. *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980)
54. J.Anton, T.Jacob, V.Pershina. *GSI Annual Report 2008*. GSI, Darmstadt, 2009

RELATIVISTIC PSEUDOPOTENTIAL MODEL FOR SUPERHEAVY ELEMENTS: APPLICATIONS TO CHEMISTRY OF EKA-HG AND EKA-PB

A.V.Zaitsevskii, C.van Wüllen, A.V.Titov

*Institute of Hydrogen Energetics and Plasma Technologies, Russian Research Centre «Kurchatov Institute»
1, Pl. Kurchatova, 123182 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)196–9992
Technische Universität Kaiserslautern
52, Erwin Schrödinger Straße, 67663 Kaiserslautern, Deutschland, Fax +49(063)1205–2750
B.P.Konstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute, Russian Academy of Sciences
188300 Gatchina, Leningrad Region, Russian Federation, Fax +7(813)714–6106*

Relativistic pseudopotential approach to the electronic structure modeling of superheavy element (SHE) compounds is presented. Advanced formulations of this approach, leaving both valence and outer-core electronic shells for explicit treatment give rise to simple and efficient computational techniques capable of ensuring highly accurate description of most chemical properties of SHEs. At present, the errors due to the use of approximate methods for solving the valence electron correlation problem are much larger than those stemming from the pseudopotential approximation itself. Recent applications to the studies of the chemistry of elements 112 (eka-Hg) and 114 (eka-Pb) are reviewed; properties of these elements and their lighter homologues, Hg and Pb, are compared.

Bibliography — 54 references.

Received 13th May 2009

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.
Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 15.12.09. Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.
Усл. п. л. 14.0. Уч.-изд. л. 14.5. Тираж 500 экз. Заказ 2099.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»
121099 Москва, Шубинский пер., 6.
