



**Конкурс работ молодых ученых «Просто о сложном»
Научно-популярная статья призера II степени Демидова Юрия
Андреевича (к.ф.-м.н., н.с., Петербургский институт ядерной физики,
г. Санкт-Петербург).**

Новые элементы таблицы Д.И. Менделеева¹

Введение

В 1871 году великим русским химиком Д.И. Менделеевым был сформулирован фундаментальный закон, согласно которому свойства всех химических элементов меняются периодически по мере увеличения их атомного веса и, как оказалось впоследствии, заряда ядра. Иллюстрацией этого закона служит всем известная со школьных времен таблица Менделеева, где каждый элемент имеет номер, соответствующий величине этого заряда. Периодический закон замечателен тем, что уже второй век служит ориентиром в поисках новых элементов и предсказании их свойств. Благодаря ему в свое время были открыты такие химические элементы как радий, галлий, скандий, германий и другие. Пополнение периодической таблицы продолжается и в наши дни. Так, в январе 2016 года международный союз теоретической и прикладной химии признал синтез новых сверхтяжелых элементов 113, 115, 117 и 118. В природе не обнаружено химических элементов, заряд ядра которых превышает значение 92 (под этим номером в периодической таблице находится уран), остальные элементы, вплоть до 118-ого, получены искусственно. Синтез каждого сверхтяжелого элемента и исследование его свойств приближает нас к ответу на весьма интригующий вопрос: где же предел существования химических элементов, сколько их всего? Кроме того, ещё в конце 60-х гг. появилась гипотеза о существовании так называемого острова стабильности, который должен состоять из сверхтяжёлых элементов с атомными номерами от 110 до 126, обладающих значительным временем жизни. В настоящее время эта гипотеза находит экспериментальное подтверждение, что делает возможным экспериментальные исследования химических свойств сверхтяжелых элементов.

Некоторые экспериментальные исследования свойств сверхтяжелых элементов

Мировым лидером в области синтеза сверхтяжелых элементов является лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флёрва Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ, Дубна). Свидетельством этого является названный в честь научного руководителя этой лаборатории, академика Юрия Цолаковича Оганесяна, 118-й элемент. Интересно, что оганессон стал вторым элементом таблицы Менделеева, прижизненно названным в честь ученого.

¹ Научно-популярная статья основана на материалах публикаций:

1. Eichler R. et al. Chemical characterization of element 112. *Nature*, 2007, 447 (7140), 72 – 75.
2. Oganessian Yu.Ts., Dmitriev S.N. Synthesis and study of properties of superheavy atoms. *Factory of Superheavy Elements. Russ. Chem. Rev.*, 2016, 85, 901.
3. Rusakov A.A., Demidov Yu.A., Zaitsevskii A. Estimating the adsorption energy of element 113 on a gold surface. *Cent. Eur. J. Phys.*, 2013, 11 (11), 1537 – 1540.
4. Demidov Yu., Zaitsevskii A., Eichler R. First principles based modeling of the adsorption of atoms of element 120 on a gold surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16 (6), 2268 – 2270.
5. Demidov Yu., Zaitsevskii A. A comparative study of molecular hydroxides of element 113 (I) and its possible analogs: Ab initio electronic structure calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 2015, 638, 21 – 24.

Единичные атомы сверхтяжелых элементов получают в результате бомбардировки ядрами-снарядами (в качестве которых чаще всего используют ядра кальция, ^{48}Ca) мишеней, состоящих из тяжелых элементов. В результате полного слияния ядра-снаряда с ядром атома мишени и образуется новый элемент. Такое слияние происходит довольно редко, за неделю работы установки получают лишь несколько атомов сверхтяжелого элемента. Однако для включения в таблицу Д.И. Менделеева нового элемента одного успешного эксперимента недостаточно. Нужно, чтобы этот эксперимент был воспроизведен другой лабораторией или с созданным элементом в пределах одной лаборатории был выполнен дополнительный, принципиально отличающийся от первого эксперимент. Так, например, на повторение эксперимента по синтезу 114 элемента, который сейчас носит название Флеровий (Fl) потребовалось целых 6 лет. Кроме того, нельзя говорить о новых химических элементах в полном смысле этого термина без исследования их химических свойств. В качестве альтернативного эксперимента, подтверждающего открытие сверхтяжелого элемента, можно использовать измерение того или иного свойства его атома. Важнейшей экспериментальной методикой, позволяющей изучать химические свойства соединений сверхтяжелых элементов, является газовая термохроматография. Этот метод предполагает серию одинаковых экспериментов по измерению температуры осаждения единичных атомов сверхтяжелого элемента на поверхности адсорбента, чаще всего золота. Однако для того, чтобы что-то найти, нужно хотя бы примерно знать, где искать. То есть проведение экспериментов требует достаточно точной предварительной информации о свойствах изучаемого сверхтяжелого элемента. Для получения таких сведений проводятся предварительные эксперименты с более легкими аналогами сверхтяжелого элемента. Но полученной информации, как правило, всё равно бывает недостаточно. И вот тут на помощь приходят методы и приемы современной теоретической физики и проводимые на их основе компьютерные расчеты. В частности, и моя работа заключается именно в математическом моделировании процесса адсорбции атомов сверхтяжелых элементов на поверхности золота и получении предварительных сведений о свойствах этих элементов, которые в дальнейшем можно использовать при планировании термохроматографических экспериментов.

Математическое моделирование электронной структуры сверхтяжелых элементов

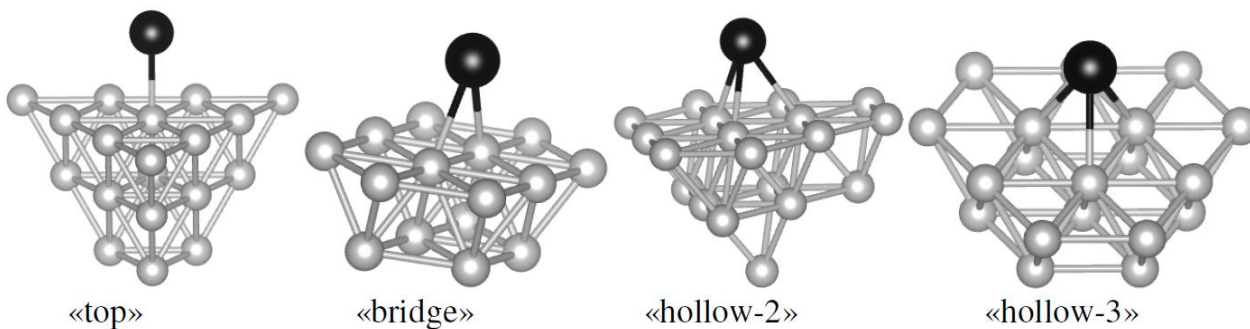
В лаборатории квантовой химии Петербургского института ядерной физики НИЦ «Курчатовский институт» под руководством д.ф.-м.н. А.В. Титова разработан оригинальный метод релятивистских псевдопотенциалов для расчета электронной структуры соединений тяжелых и сверхтяжелых элементов, откуда могут быть получены их важнейшие физические и химические свойства. Основной особенностью этого метода является замена большого числа электронов на внутренних оболочках тяжелого атома эффективным внешним полем – псевдопотенциалом. В результате такой замены из расчета исключаются лишь те электроны, которые не участвуют в образовании химических связей, поэтому свойства элемента не изменяются. Кроме того, внутренние электроны сильно экранируют заряд ядра, что позволяет описывать «медленные» внешние электроны методами, не учитывающими релятивистских эффектов. Релятивизм из задачи не пропадает окончательно, его всё-таки необходимо учитывать при построении псевдопотенциала. Благодаря резкому уменьшению числа электронов явно описываемых при моделировании, применение метода релятивистских псевдопотенциалов позволило существенно увеличить размер рассматриваемых систем, что необходимо для моделирования адсорбции атома сверхтяжелого элемента на поверхности золота. При решении этой задачи поверхность кристаллического золота моделировалась последовательностью небольших кластеров (ближайших к месту адсорбции атомов кластера), поскольку атомы золота далекие от места

адсорбции вносят малый вклад в энергию связи. Так как оптимальное положение атома сверхтяжелого элемента над поверхностью золота неизвестно, то исследуются несколько наиболее вероятных положений. Когда энергия связи атома сверхтяжелого элемента с кластером перестает сильно зависеть от размера последнего, её можно отождествить с энергией адсорбции на поверхности золота. Так, в процессе компьютерного моделирования с использованием методов релятивистской теории функционала плотности были получены надежные оценки энергии связи элементов с зарядом ядра 113 и 120 (и более легких аналогов последнего – Ra и Va) с поверхностью золота. Помимо энергии связи контролировался и электрический заряд на атоме сверхтяжелого элемента. Одновременная сходимостью обоих параметров по мере увеличения размера кластеров увеличивает надежность моделирования. По рассчитанной энергии связи системы атом–поверхность может быть вычислена соответствующая температура адсорбции, а это как раз то, что можно наблюдать экспериментально. Полученная информация может быть использована при планировании термохроматографических экспериментов для изучения свойств элементов 113 и 120. Химические свойства сверхтяжелых элементов могут существенно отличаться от свойств их более легких гомологов. Причиной таких отличий являются огромные релятивистские эффекты. Электроны вблизи сверхтяжелого ядра имеют скорость близкую к скорости света, в результате они становятся тяжелее и приближаются к ядру. Таким образом теория относительности Эйнштейна вносит существенные изменения в периодический закон Д.И. Менделеева. Теоретическое исследование свойств различных молекул, содержащих атомы сверхтяжелых элементов, позволяет выполнить поиск наиболее близких к ним химических аналогов. Модельные эксперименты с такими более легкими элементами позволяют подобрать оптимальные условия проведения эксперимента.

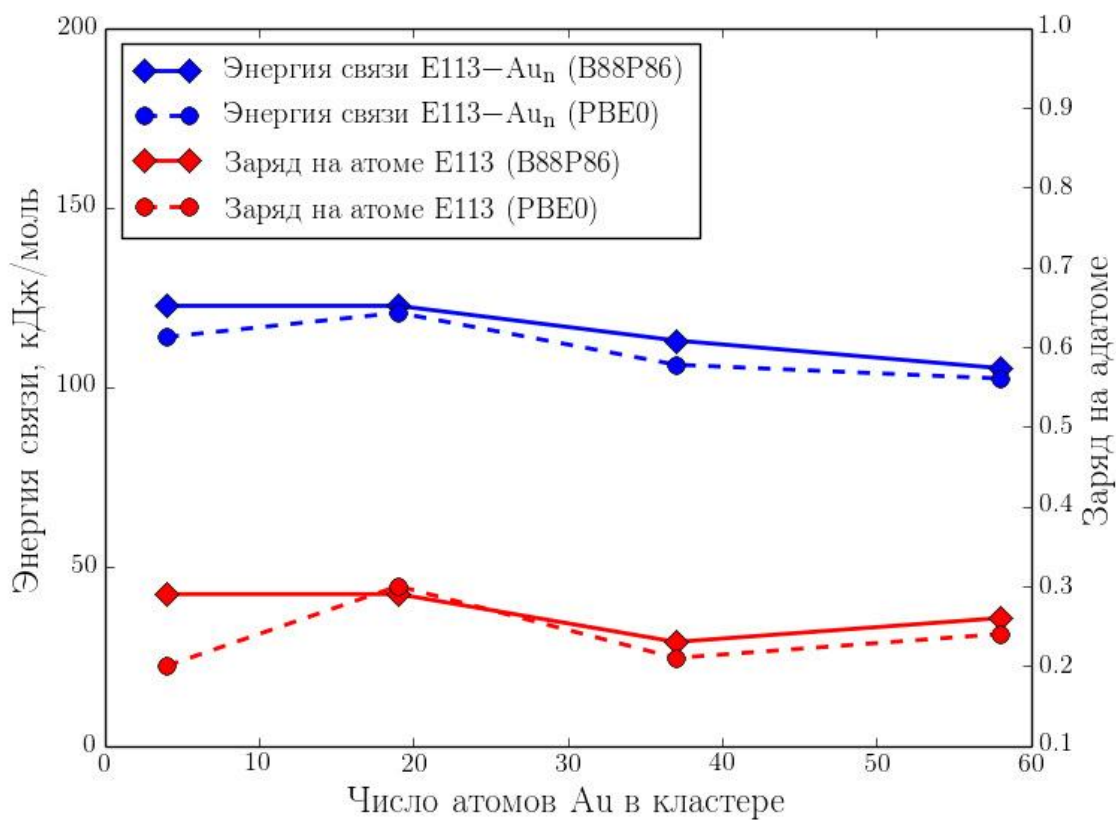
Заключение

На основании экспериментальных исследований химических свойств 112 элемента (коперниция) представление о нем, как об инертном газе, обрело широкую популярность. Согласно нему все соединения 112 элемента должны быть менее стабильными, чем аналогичные соединения его гомолога – ртути. Результаты расчетов опровергают эту гипотезу. Действительно, внешние электроны 112 элемента сильнее связаны с ядром и хуже участвуют в образовании химических связей. Вследствие релятивистских эффектов внешние электроны находятся ближе к ядру, при этом они вытесняют электроны, находящиеся на внутренних оболочках атома. Дестабилизация внутренних электронов атома приводит к тому, что они начинают участвовать в образовании химических связей. Наличие этих эффектов делают возможным существование более стабильных, чем у ртути, соединений 112 элемента. Однако эта гипотеза еще требует экспериментальной проверки. Наличие таких эффектов делают химию сверхтяжелых элементов увлекательной и своеобразной областью знания.

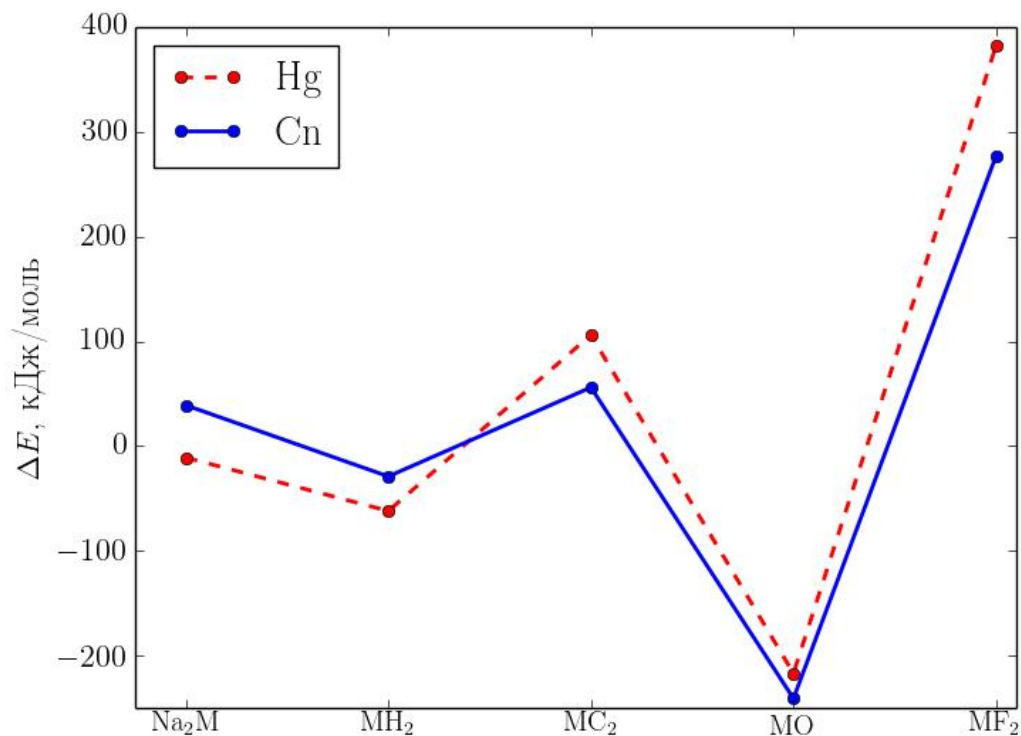
Иллюстрации



Исследуемые положения атома сверхтяжелого элемента в адсорбционных комплексах с кластерами золота (черный шар соответствует атому сверхтяжелого элемента, серые – атомам золота).



Энергии связи систем E113–Au_n и заряды на атоме E113.



Энергии реакций распада ΔE молекул бинарных соединений Hg и Cn (элемент 112) с образованием свободного атома M и двухатомных молекул Na, H, C, O и F. Из рисунка можно заметить, что в ряде случаев элемент 112 образует более прочные химические связи, чем ртуть.