

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Р 524

Р6-88-201

**В.А.Глебов*, Л.Каштура, В.С.Нефедов*,
Б.Л.Жуйков**

**ЯВЛЯЕТСЯ ЛИ ЭЛЕМЕНТ 104-КУРЧАТОВИЙ
p-ЭЛЕМЕНТОМ: РЕЛЯТИВИСТСКИЙ РАСЧЕТ
ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ АТОМА**

Направлено в журнал "Radiochimica Acta"

* Всесоюзный научно-исследовательский институт
неорганических материалов им. А.А.Бочвара, Москва

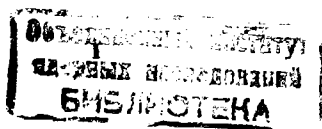
1988

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии со структурными закономерностями Периодической системы Д.И.Менделеева элемент 104-курчатовий должен открывать ряд "трансактиноидных" элементов, в которых можно ожидать заполнения 6d-электронной оболочки. Тогда Кс должен бы иметь конфигурацию $6d^2 7s^2$ и по химическим свойствам быть аналогом гафния, имеющего конфигурацию $5d^2 6s^2$, т.е. входить в IVa-подгруппу d-элементов.

Имеющиеся до настоящего времени экспериментальные данные о свойствах газообразных галогенидов Кс, полученные в Дубне ^{/1-3/}, и ионообменном поведении Кс (Ок-Ридж ^{/4/}) подтверждает это. Однако предсказание электронных структур, основанное на прямой экстраполяции Периодической системы на трансактиноидные элементы, не учитывает возрастание "релятивистских эффектов", которые, по-видимому, несколько изменяют порядок заполнения электронных оболочек свободных атомов. Келлер ^{/5/} высказал предположение, что под влиянием релятивистской стабилизации $7p_{1/2}$ -орбиталей основным электронным состоянием атома может явиться $7s^2 7p_{1/2}^2$, и по своим свойствам Кс мог бы быть близок к р-элементам, например, к свинцу, имеющему основное состояние $6s^2 6p^2$. В частности, по предположению Келлера металлический курчатовий должен быть относительно летучим веществом.

В экспериментальной части настоящей работы ^{/6/} было показано, что курчатовий, в отличие от атомарного свинца, а также золота, не проходит через кварцевую хроматографическую колонку в токе водорода при 1170° С. Полученный отсюда нижний предел для значения энтальпии ΔH /сублимации Кс, равный значению ΔH_s для Au, составил 370 кДж/моль, тогда как ΔH сублимации Рб составляет 190 кДж/моль. Однако окончательно решить экспериментально вопрос о возможном р-характере курчатовия в рамках использованной экспериментальной методики не представлялось возможным, т.к. нельзя определить, насколько ΔH_s курчатовия отличается от ΔH_s гафния и циркония. Неясно также, в какой степени вообще значение ΔH_s однозначно говорит о "р-характере" элемента. Поэтому в настоящей части работы ставилась задача теоретического рассмотрения этого вопроса на основании релятивистского расчета электронного строения атома.



МЕТОД РАСЧЕТА

Анализ электронного строения атома К_u проводили релятивистским многоконфигурационным методом Дирака-Фока /МКДФ/ с помощью пакета программ, разработанного Грантом, Пайпером и др. /77/ и расширенного нами для расчетов трансактиноидных элементов. МКДФ - эффективный метод, позволяющий учитывать большую часть энергии корреляции электронов при относительно небольшом числе рассматриваемых jj -конфигураций /8,9/. Многоконфигурационный расчет в релятивистской версии, кроме того, обеспечивает учет промежуточной схемы связей, тем самым позволяет надежно идентифицировать основное состояние атома.

Отметим в этой связи, что ранее метод МКДФ был использован Декло и Фрике /9/ для выяснения вопроса об основном состоянии атома I03-элемента. Опубликованный к тому времени одноконфигурационный ДФ - расчет /10/ предсказывал для этого элемента основное состояние $7s^2 7p$ в отличие от предполагавшегося $6d^2 7s^2$ по аналогии с лутецием и другими лантаноидами. Различие в энергии этих состояний получилось, однако, всего в доли эВ и оставалось сомнение, передает ли одноконфигурационный подход верный порядок этих состояний, т.к. эффекты электронной корреляции, которыми пренебрегают в таком расчете, дают разные вклады в энергию различных состояний. Поэтому Декло и Фрике провели расчет методом МКДФ, используя 63 jj -конфигурации для полного углового момента $J = 3/2$ и 35 jj -конфигураций для $J = 1/2$. Они получили, что основное состояние I03-элемента действительно $7s^2 7p$, и оно ниже, чем $6d^2 7s^2$, на 0,19 эВ. Таким образом, в данном случае не было существенного расхождения с одноконфигурационным расчетом.

Расчет основного состояния атома К_u представляет более сложную проблему, чем расчет I03-элемента, поскольку курчатовий имеет больше электронов в открытых оболочках, что приводит к необходимости учета значительно большего числа конфигураций. Нами расчет методом МКДФ К_u был проведен с учетом 468 jj -конфигураций, включавших значения полного углового момента от 0 до 4, которые порождаются всеми возможными n_1 -конфигурациями нейтрального атома К_u с открытыми $6d$, $7s$ - и $7p$ -оболочками: $6d^4$, $6d^3 7s$, $6d^3 7p$, $6d^2 7s^2$, $6d^2 7s 7p$, $6d^2 7p^2$, $6d 7s^2 7p$, $6d 7s 7p^2$, $6d 7p^3$, $7s^2 7p^2$, $7s 7p^3$, $7p^4$.

Чтобы убедиться в важности учета межконфигурационного взаимодействия нами также были проведены расчеты отдельных n_1 -конфигураций, а для уточнения роли релятивистских эффектов был проведен также нерелятивистский расчет атома К_u.

ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ АТОМА КУРЧАТОВИЯ

В выполненных ранее /10,11/ релятивистских расчетах основного состояния атома К_u учитывалась либо только одна jj -конфигурация /10/, либо одна n_1 -конфигурация /11/. В результате для основного состояния курчатовия была предсказана n_1 -конфигурация $6d^2 7s^2$, аналогичная основному состоянию атомов Tl, Zr, Hf.

Для выяснения роли межконфигурационного взаимодействия уровней с одинаковыми значениями J , но из разных n_1 -конфигураций, а также для сопоставления с ранними расчетами /10,11/, нами сначала были проведены расчеты каждой из n_1 -конфигураций атома К_u в отдельности. Их результаты подтвердили выводы работ /10,11/ и показали, что без учета межконфигурационного взаимодействия нижним получается уровень $J = 2$ четной n_1 -конфигурации $6d^2 7s^2$, состоящей из девяти jj -конфигураций со значениями полного углового момента от 0 до 4 /рис.1/. Нижний уровень конфигурации $7s^2 7p^2$, оказывается выше на 3,6 эВ, в то время как ближайшей к основному состоянию является конфигурация $6d 7s^2 7p$, нижний уровень которой с $J = 2$ выше основного состояния всего на 0,7 эВ.

Затем для учета межконфигурационного взаимодействия нами был проведен расчет МКДФ для 468 jj -конфигураций атома К_u. Было получено, что основным состоянием атома К_u должен быть уровень с $J = 2$, состоящий из комбинации нечетных n_1 -состояний:

$$80 \% 6d 7s^2 7p + 18 \% 6d^2 7s 7p + 2 \% \text{ других /рис.2г/}.$$

Ближайшим по энергии к основному является уровень с $J = 2$, состоящий на 95 % из $6d^2 7s^2$, интервал между этими уровнями равен 0,5 эВ. Что же касается конфигурации $7s^2 7p^2$, то самый низкий уровень, в котором она составляет значительную часть / 50 %/, оказывается выше основного состояния на 2,9 эВ.

Из наших данных следует, что среди всех n_1 -конфигураций атома К_u главную роль в формировании основного состояния играет взаимодействие уровней с $J = 2$ нечетных конфигураций $6d 7s^2 7p$ и $6d^2 7s 7p$, а нижние уровни четных конфигураций с $J = 2$ состоят главным образом из $6d^2 7s^2$ и небольшой примеси $6d^3 7s$. Для подтверждения важной роли перечисленных конфигураций нами проведен расчет МКДФ, который включал только нижние уровни с $J = 2$ этих конфигураций, а также $J = 0$ для $7s^2 7p^2$ /всего 30 конфигураций/. В результате была получена картина

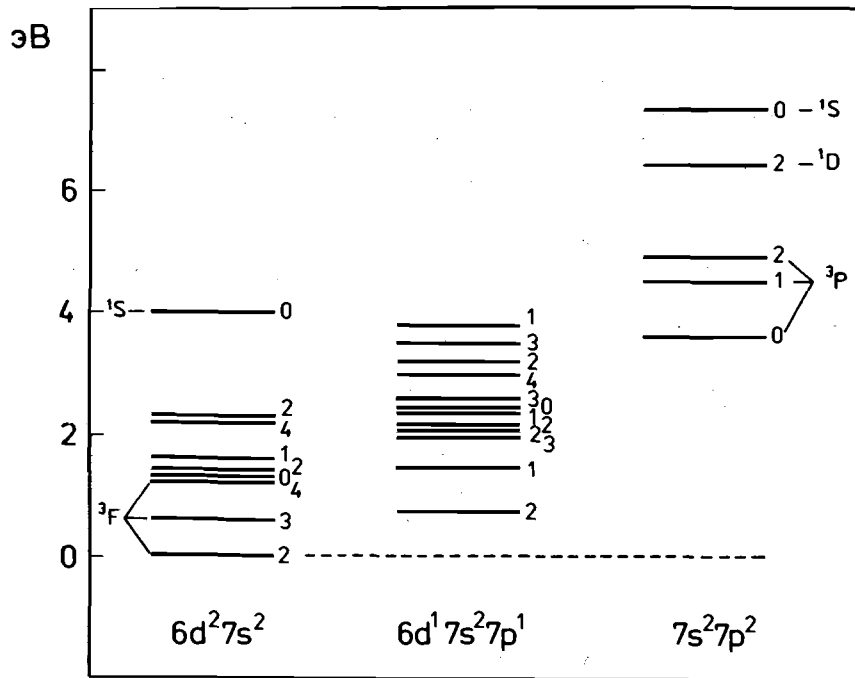


Рис.1. Уровни энергии отдельных $n1$ -конфигураций атома Cu.

уровней /рис.2в/, качественно совпадающая с более сложным расчетом /468 конфигураций/, однако с заниженным значением расщепления между основным и ближайшим к нему уровнями. Таким образом /в ряде случаев/, когда речь идет лишь о правильном качественном воспроизведении порядка уровней атома Cu, можно учитывать только найденные выше главные конфигурации курчатовия. Это во много раз снижает требуемые затраты машинного времени.

Вопрос о погрешностях, возникающих при расчете основного состояния, является весьма сложным. Декло и Фрике /10/ проводили расчеты для элемента I03 по аналогичному методу и установили величину погрешности около 0,13 эВ. Эта величина получена путем сравнения результатов расчета для более легких элементов III группы с экспериментальными спектроскопическими данными и экстраполяции в область элемента I03.

Можно предположить, что и в нашем случае величина погрешности составит не более 0,2 эВ.

Для выяснения роли релятивистских эффектов нами был проведен нерелятивистский расчет атома Cu с использованием 30 jj -конфигураций /для главных $n1$ -конфигураций/. Основным состоянием в этом случае оказывается $6d^2 7s^2$ /рис.2а/. Уровень конфигурации $6d^1 7s^2 7p$, которая определяла основное состояние курчатовия в релятивистском расчете, в нерелятивистском варианте выше на 4 эВ. Сопоставляя результаты на рис.2а и 2в, можно заключить, что значительное понижение энергии конфигурации $6d^1 7s^2 7p$ является результатом релятивистской стабилизации $7s$ - и $7p_{1/2}$ -оболочек атома Cu. Этот вывод интересно сравнить с данными релятивистского одноконfigurационного расчета I22 элемента, который согласно расчетам Фрике /10/ продолжает I4a-подгруппу /заполнение $6f$ -оболочки должно начинаться с элемента I23, а $5g$ -оболочки - с элемента I25/. В элементе I22 должны проявляться релятивистские эффекты гораздо больше, чем у Cu. Даже без учета межконfigurационного взаимодействия, за счет только сильного релятивизма, основное состояние I22 элемента оказывается $7d^2 8s^2 8p$ /10/.

В атоме Cu релятивистская стабилизация $7s$ - и $7p_{1/2}$ -оболочек, по-видимому, не столь велика, поэтому, как мы видели, без учета межконfigurационного взаимодействия состояние $6d^1 7s^2 7p$ не получается в качестве основного /рис.1, 2б/.

Таким образом, можно заключить, что в I4a-подгруппе Периодической системы по мере утяжеления атомов в ряду Ti, Zr, Hf, Cu /I22-элемент/ общее возрастание релятивистской стабилизации внешних ns -и

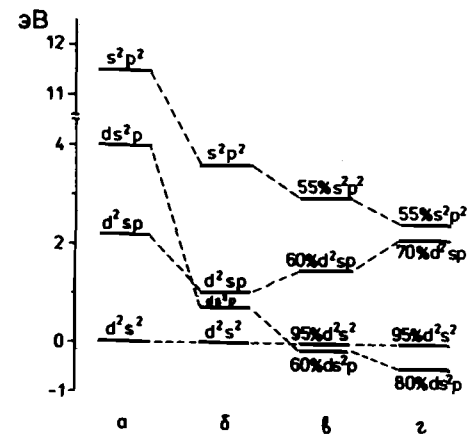


Рис.2. Уровни энергии основного состояния и нижние уровни конфигураций атома Cu, содержащих $7p$ -электроны: а/ нерелятивистский расчет; б/ релятивистский одноконfigurационный расчет; в/ релятивистский расчет с учетом 30 конфигураций; г/ релятивистский расчет с учетом 468 конфигураций.

пр $1/2$ -оболочек атомов приводит к замене основного $(n-1)d^2ns^2$ -состояния на новое - $(n-1)dn_s^2np$, причем в атоме Ku реализация основного $6d^7s^2p$ -состояния является совместным результатом релятивизма и межконфигурационного взаимодействия.

Приведенные нами расчеты не подтверждают предположения Келлера о возможности реализации основного $7s^2p^2$ -состояния атома Ku . Как видно из рис.2, состояние $7s^2p^2$, действительно, понижает свою энергию за счет релятивизма, а также при учете межконфигурационного взаимодействия, однако остается почти на 3 эВ выше основного состояния.

КУРЧАТОВИЙ - ТИПИЧНЫЙ d-ЭЛЕМЕНТ

Есть ли основания ожидать, что в результате наличия конфигурации $6d^7s^2p$, в основном состоянии атома Ku , свойства курчатовия сместятся в сторону p-элементов?

Не проводя молекулярных расчетов конкретных соединений курчатовия, можно, тем не менее, сделать определенные предсказания об их свойствах на основании электронного строения Ku , сравнивая его с электронным строением других элементов IV группы Периодической системы. Например, в приближении Хюккеля прочность связей, образуемых атомом в соединении, определяется энергией атомной оболочки и ее пространственным распределением. На рис.3 приведена диаграмма собственных энергий валентных орбиталей в атомах элементов обеих подгрупп IV группы Периодической системы. Другие данные приведены в таблице. Они показывают, что величинам орбитальных энергий и размерам атомных оболочек атом Ku близок к Hf и, следовательно, свойства соединений этих элементов также близки. Видно также, что по энергии и размерам атомных оболочек курчатовий последовательно продолжает закономерность в изменении этих величин, характерную для d-элементов IV группы.

Таблица

Средние радиусы /а.е./ валентных оболочек

Оболочка атома	d-элементы				Ku	p-элементы		
	Ti	Zr	Hf			Pb	Sn	Ge
$nd_{5/2}$	1,44	2,13	2,34	2,55	1,31	1,10	0,73	
$nd_{3/2}$	1,44	2,12	2,28	2,34	1,26	1,08	0,72	
$(n+1)s$	3,48	3,77	3,54	3,46	2,39	2,48	2,19	
$(n+1)p_{3/2}$	4,12	4,63	4,74	5,09	3,52	3,31	2,91	
$(n+1)p_{1/2}$	4,11	4,57	4,45	4,24	3,07	3,18	2,87	

Данные для Ti, Zr, Hf, Ku получены нами из МКДФ расчета с 30 конфигурациями; для Pb, Sn, Ge - данные Декло /II/.

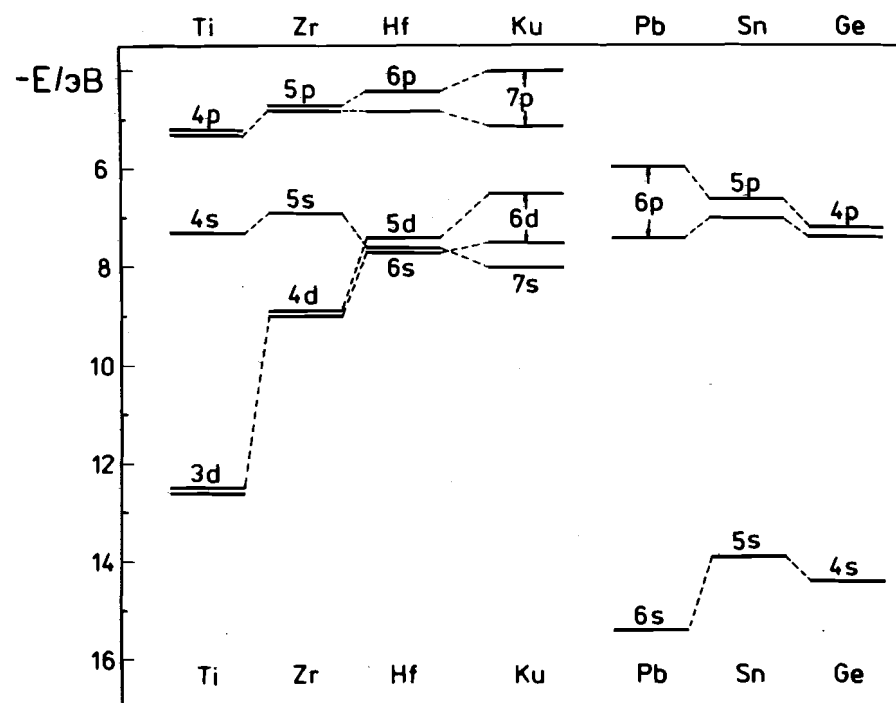


Рис.3. Орбитальные уровни энергии атомов элементов IVa и IVб подгрупп /для Ge, Sn и Pb приведены данные Декло /II/.

Характерной особенностью электронного строения d-элементов является, как мы видели на рис.3, близость орбитальных энергий s-, p- и d-электронов. Это, в свою очередь, порождает спектр многоэлектронных возбужденных конфигураций, которые располагаются гораздо ближе к основному состоянию, чем в p-элементах. Как это видно из данных рис.4, для p-элементов IV-группы возбужденные конфигурации, отличные от основного состояния, обладают энергиями не менее 4 эВ. Для d-элементов IV-группы и Ku в этом интервале энергий имеется богатый спектр близлежащих конфигураций, в том числе и $(n-1)d^2nsnp$ и $(n-1)dn_s^2np$. Благодаря атому d-элементы могут при образовании соединений переходить

диль в выгодное валентное состояние /конфигурацию/ без значительных затрат на энергию промотирования. Этим, в частности, объясняется большая прочность связей в соединениях d-элементов, по сравнению с p-элементами.

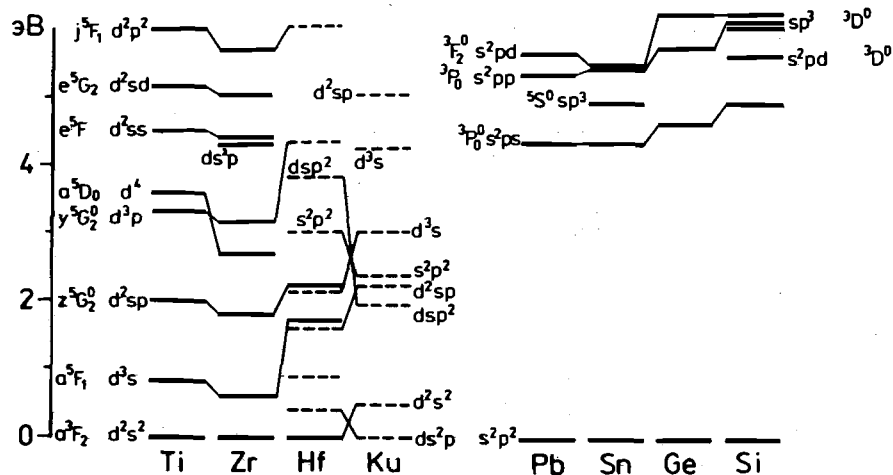


Рис.4. Нижние уровни энергии возбужденных конфигураций /отличных от конфигурации основного состояния/ атомов IVa и IVb подгрупп: пунктирные линии - расчет; сплошные линии - экспериментальные данные /8/.

По-видимому, по этой же причине теплоты сублимации d-элементов намного выше, чем для p-элементов. В случае Ti, Zr, Hf, Cu не требуется больших энергетических затрат в процессе конденсации на переход от основного состояния свободного атома в возбужденные состояния, реализуемые в конденсированном состоянии. Обоснованная оценка ΔH_s для Cu возможна после проведения молекулярных расчетов, однако уже из структуры атомных уровней /рис.3/ можно заключить, что ΔH_s для Cu должна попадать в диапазон теплот сублимации металлов от Ti до Hf, что находится в соответствии с ранними предположениями /10/.

Таким образом, рассмотрение электронных состояний атома не дает оснований для предположения "p-свойств" курчатовия.

Отметим также, что хотя в ряду Ti-Zr-Hf происходит понижение

уровней собственных энергий валентных p-орбиталей относительно d-уровней /рис.3/, это вовсе не приводит к возрастанию "p-характера" в химических свойствах. Другие факторы, по-видимому, оказываются более существенными.

С другой стороны, в конденсированном состоянии и в химических соединениях обсуждаемые элементы могут находиться скорее в ионном состоянии. Поэтому представляло интерес выяснить, как отразится релятивизм на природе основного состояния иона Ku^+ , изоэлектронного с атомом I03-элемента, а для последнего релятивистская стабилизация $7p_{1/2}$ -орбиталей приводит, согласно /9/, к основному состоянию $7s^2 7p$ вместо ожидаемого по $6d 7s^2$.

Расчет МКДФ иона Ku^+ мы провели с учетом 30 jj-конфигураций, которые включали нижние состояния от всех n1-конфигураций I03-элемента при $J = 1/2$ и $3/2$. Для проверки правильности выбора конфигураций нами был сначала проведен расчет I03-элемента, который привел к выводу, что основным состоянием является $7s^2 7p$ и оно ниже, чем $6d 7s^2$, на 0,28 эВ. Это хорошо согласуется с данными цитированной выше работы /9/. Расчет иона Ku^+ показал, что его основным состоянием является $6d 7s^2$, аналогично иону Hf^+ , а конфигурация $7s^2 7p$ выше на 2,4 эВ. Это, по-видимому, объясняется тем, что эффект сжатия 6d-оболочек при ионизации атома Cu оказывается существеннее, чем релятивистская стабилизация $7p_{1/2}$ -оболочек. Основные электронные состояния ионов Ku^{2+} , Ku^{3+} и Ku^{4+} также остаются аналогичными гафнию.

Из приведенных соображений следует, что курчатовий - типичный d-элемент. При этом, разумеется, возможны различия в свойствах Cu и Hf за счет возрастающего релятивизма, однако в ином смысле, чем предполагалось Келлером /5/. Наиболее ярким проявлением релятивизма может быть именно реализация основного состояния $6d 7s^2 7p$ атома Cu. Экспериментально оно может быть наиболее четко зарегистрировано в оптических спектрах, поскольку при замене четной конфигурации $6d^2 7s^2$ на нечетную $6d 7s^2 7p$ изменяются правила отбора для спектральных переходов.

Кроме того, так как 7p-электрон в состоянии $6d 7s^2 7p$ связан относительно слабо и обладает к тому же весьма диффузной волновой функцией, то он может проявлять высокую реакционную способность. Это, в свою очередь, может привести к стабилизации в бинарных соединениях курчатовия степени окисления +I.

Эти и другие возможные следствия релятивизма требуют экспериментальной проверки и более детальных квантово-химических расчетов.

Авторы выражают глубокую благодарность члену-корреспонденту ЧСАН И.И.Зваре за постоянное внимание и полезные обсуждения в ходе

выполнения этой работы, а также профессору И.Ф.Колпакову за поддержку при проведении расчетов в вычислительном центре ЛВЭ ОИЯИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Звара И., Чубурков Ю.Т., Цалетка Р., Зварова Т.С. и др.-Атомная энергия, 1966, т.21, вып.2, с.83-84; J.Nuclear Energy, 1967, v.21, p.601-602.
2. Звара И., Чубурков Ю.Т., Белов В.З., Букланов Г.В. и др.-Радиохимия, 1970, т.12, с.565-572; J.Inorg.Nucl.Chem.1970, v.32, p.1885-1894.
3. Звара И., Белов В.З., Челноков Л.П., Доманов В.П. и др.-Радиохимия, 1972, т.14, с.119-122; Inorg.Nucl.Chem.Lett., v.7, p.1109-1112.
4. Silva R., Harris J., Nurmi M. et al.-Inorg.Nucl.Chem.Lett., 1970, v.6, p.871-877.
5. Keller O.L.-Radiochim.Acta, 1980, v.37, p.169-180.
6. Жуйков Б.Л., Чубурков Ю.Т., Тимохин С.Н. и др. ОИЯИ Р6-88-109, Дубна, 1988.
7. Grant I.P., McKenzie B.J., Norrington P.H. et al.-Comp.Phys. Commun., 1980, v.21, p.207-231.
8. Froese-Fisher Ch. The Hartree-Fock Method for Atoms, John Wiley and Sons, New York, 1977.
9. Descloux J.P., Fricke B.-J. de Physique, 1980, v.41, p.943-946.
10. Fricke B., in book: Structure and Bonding/Edd. J.D.Dunitz et al., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1975, v.21, p.90-142.
11. Desloux J.P.-At Data and Nucl. Data Tables, 1973, v.12, p.312.

Рукопись поступила в издательский отдел
25 марта 1988 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

D13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р. 50 к.
D2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30 к.
D1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50 к.
D17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. (2 тома)	7 р. 75 к.
D11-85-791	Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985.	4 р. 00 к.
D13-85-793	Труды XII Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна, 1985.	4 р. 80 к.
D4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1985.	3 р. 75 к.
D3,4,17-86-747	Труды V Международной школы по нейтронной физике Алушта, 1986.	4 р. 50 к.
-	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984. (2 тома)	13 р. 50 к.
D1,2-86-668	Труды VIII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1986. (2 тома)	7 р. 35 к.
D9-87-105	Труды X Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1986. (2 тома)	13 р. 45 к.
D7-87-68	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Дубна, 1986.	7 р. 10 к.
D2-87-123	Труды Совещания "Ренормгруппа - 86". Дубна, 1986.	4 р. 45 к.
D4-87-692	Труды Международного совещания по теории малочастичных и кварк-адронных систем. Дубна, 1987.	4 р. 30 к.
D2-87-798	Труды VIII Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1987.	3 р. 55 к.
D14-87-799	Труды Международного симпозиума по проблемам взаимодействия мюонов и пионов с веществом. Дубна, 1987.	4 р. 20 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, л/я 79. Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований