

## 超重元素的气相化学研究进展

崔云飞<sup>1,2</sup>, 王 洋<sup>1,\*</sup>, 贾子萌<sup>1,2</sup>, 曹石巍<sup>1</sup>, 殷小杰<sup>1</sup>, 秦 芝<sup>1,\*</sup>

1. 中国科学院近代物理研究所重离子科学与技术全国重点实验室, 甘肃兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 超重元素均是通过重离子加速器人工合成的, 且产额低, 寿命短, 无法通过常规方法对其进行检测, 使人们对其本质知之甚少, 其化学性质的鉴定一直是核化学领域的重要研究课题, 而气相色谱技术的应用为探索超重元素的挥发性等基本物化参数提供了独特且高效的研究手段。本文旨在系统综述超重元素气相化学的研究进展, 包括历史沿革、实验方法与前沿成果, 为阐明相对论效应对其核外电子排布的影响及其在元素周期表中的定位提供帮助。文章回顾了超重元素的发现历程及合成方法, 系统介绍了超重元素化学研究的关键技术进展, 并详细讨论了对 Sg—Mt 羰基配合物及 Cn—Mc 单质态原子化学性质的最新实验方法与结果。研究表明, 超重元素的化学性质既与元素周期律有一定相关性, 也因相对论效应表现出一定差异。展望未来, 随着实验技术与理论模型的持续完善, 超重元素气相化学研究将进一步揭示元素周期表的深层规律, 并为探索更重元素提供新的可能性。

**关键词:** 超重元素; 化学性质; 相对论效应; 气相色谱

中图分类号: O619; O657.71

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)04-0349-14

doi: 10.7538/hhx.2025.47.04.0349

## Advances on Gas-Phase Chemistry of Superheavy Elements

CUI Yun-fei<sup>1,2</sup>, WANG Yang<sup>1,\*</sup>, JIA Zi-meng<sup>1,2</sup>, CAO Shi-wei<sup>1</sup>, YIN Xiao-jie<sup>1</sup>, QIN Zhi<sup>1,\*</sup>

1. Key Laboratory State of Heavy Ion Science and Technology Institute of Modern Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Superheavy elements (SHEs), defined as elements with atomic numbers greater than 103, represent a frontier in nuclear and chemical sciences. These elements, which include rutherfordium (Rf) through oganesson (Og), are not exist in nature and currently can only be artificially synthesized using heavy-ion accelerators. The production of SHEs is characterized by extremely low yields, often resulting in only “one-atom-at-a-time” level, and all their isotopes have short half-lives, typically ranging from milliseconds to seconds. These characteristics preclude their detection through conventional chemical analysis techniques, resulting in limited understanding of their chemical properties and behavior. In addition, with the increasing atomic number, relativistic effects become increasingly pronounced, significantly impacting the physical and chemical properties of SHEs. Consequently, the chemical behavior

收稿日期: 2025-04-30; 修订日期: 2025-06-01

基金项目: 国家重点研发计划(2024YFE0110300, 2023YFA1606502); 广东省科学技术厅、广东省基础与应用基础研究重大项目(2021B0301030006); 中国科学院青年创新促进会项目(E229311YQC)

\* 通信联系人: 王 洋, 秦 芝

of SHEs deviates markedly from periodicity-based predictions for their lighter homologs. To be precise, the position of a new element in the periodic table can only be definitively assigned after verifying its chemical property. Therefore, investigating the chemical properties of SHEs is a critical research issues in nuclear chemistry. In this case, gas phase chromatography technique was developed as a distinctive and effective method for examining the volatility, adsorption enthalpy, and other essential physicochemical parameters of short-lived SHEs. Through such approaches, researchers can infer the chemical behavior of single atoms of superheavy elements and compare them with predictions from relativistic quantum chemical calculations. This review systematically explores advancements in the gas-phase chemistry of SHEs, encompassing historical developments, experimental methodologies, recent discoveries, status and progress in China. Its objective is to clarify the impact of relativistic effects on their electron configurations and their precise positions within the periodic table. The article reviews the discovery process of SHEs, from the pioneering efforts in the late 20th century until more recent achievements in synthesizing of the heaviest element, and highlights significant technological advancements in their chemical research, including the developments of target preparation and gas chromatography technology. Moreover, the detailed insights into recent experimental methods and results concerning carbonyl complexes of seaborgium(Sg), bohrium(Bh), hassium(Hs), meitnerium(Mt) and their homologues, as well as the chemical properties of copernicium(Cn), nihonium(Nh), flerovium(Fl), and even moscovium(Mc) in their elemental states are presented. Recent studies confirm that, although the chemical properties of SHEs generally follows the periodic trends observed in their lighter homologs, they also exhibit deviations due to the strong relativistic effects on the electron configurations. From a future perspective, anticipated advancements in experimental techniques and theoretical models will further elucidate the underlying principles of the periodic table and enable the exploration of heavier elements.

**Key words:** superheavy elements; chemical properties; relativistic effects; gas chromatography

自150年前门捷列夫提出历史上第一个按元素化学性质排列的元素周期表以来,人们所认知的元素已经从最开始的63种变成了118种,他们组成了元素周期表的前七个周期,其中最轻的是H(原子序数 $Z=1$ ),最重的是Og( $Z=118$ ),图1展示了最新的元素周期表,其中超重元素(superheavy elements, SHEs)是指原子序数大于103的元素<sup>[1]</sup>,即从104号Rf到118号Og这15个元素。

根据门捷列夫元素周期律,一个元素的物理化学性质可以根据同族元素的相似性及性质变化趋势来预测。然而对于超重元素来说,随着核内质子数的增加,相对论效应对其核外电子排布的影响越来越大,进而导致它们的化学性质可能与元素周期律的经验外推结果产生差异。相对论效应的直接影响是随着元素核电荷数的增长,原子核的引力越来越强,核外电子运动速度越来越快,造成原子内层s和 $p_{1/2}$ 轨道的收缩及稳定化。相对论效应的间接影响就是外层d和f轨道的膨胀不稳定,这是由于内层s和 $p_{1/2}$ 轨道的收缩

导致其对核电荷的屏蔽作用更加明显,使无法接近原子核的外层轨道变得更加膨胀且不稳定。直接相对论效应作用于靠近原子核的区域,而间接相对论效应则是对外层轨道的影响。第三种相对论效应则是众所周知的自旋轨道能级分裂,使 $L>0$ (p、d、f等)分裂为 $j=1\pm 1/2$ 。这三种效应对于周期表中同族元素价电子层的影响大约按照其核电荷数的平方值而变化。要想知道相对论效应到底会对超重元素的物化性质产生多大的影响,除了理论计算外,更需要对其进行实验研究,通过仔细地比较超重元素与其同族较轻元素之间化学性质的差异,直接检验相对论效应对其核外电子排布的影响,从而确定超重元素在周期表中的准确位置。超重元素的化学性质实验研究是当前核化学研究领域的前沿课题,国际上只有少数几家著名实验室有能力开展此项研究。

研究超重元素的化学实验可以分为三个基本步骤:第一步,合成超重核素;第二步,将合成的核素快速传输到化学装置;第三步,对目标核素

**元素周期表**  
Periodic Table of the Elements

Legend for element symbols:

- 1: 元素符号 (Element symbol)
- 2: 元素中文名称 (Element Chinese name)
- 3: 元素英文名称 (Element English name)
- 4: 相对原子质量 (Relative atomic mass)
- 5: 原子序数 (Atomic number)

Legend for element names:

- 1: 氢 (Hydrogen)
- 2: 氦 (Helium)
- 3: 锂 (Lithium)
- 4: 铍 (Beryllium)
- 5: 硼 (Boron)
- 6: 碳 (Carbon)
- 7: 氮 (Nitrogen)
- 8: 氧 (Oxygen)
- 9: 氟 (Fluorine)
- 10: 氖 (Neon)

图1 元素周期表(图片引自中国化学会)

Fig. 1 Periodic table of element (figure adapted from Chinese Chemical Society)

进行快速化学分离,制成适合核谱学检测的样品,通过原子核的特征衰变属性对核素进行鉴定。进行超重元素化学性质的实验研究是一项极具挑战性的工作,这是因为超重元素只能利用重离子加速器通过熔合蒸发反应人工合成,反应截面小、产额低,且寿命短。除了更重核衰变间接产生的超重元素外,人们通常利用“冷熔合”和“热熔合”反应来直接生产超重元素。由于“冷熔合”反应产生的是相对缺中子、半衰期短的超重核素,这些毫秒量级寿命的原子通常不能用于化学研究中。而“热熔合”所产生的是半衰期相对较长的丰中子超重核素,寿命在秒量级以上的原子可以支持其进行化学实验研究。在重离子熔合蒸发反应中,104~112号元素的最大生成截面可由指数衰减法来很好地描述,当原子序数增加两个单位时,其反应截面约下降10倍,超重核的产额也随着原子序数的增长而急剧下降,对于Rf( $Z=104$ )和Db( $Z=105$ )约为分钟量级,而对于更重的元素则降为每天或每星期才能产生一个原子。研究超重元素与其他稳定元素的最大区别在于可用于化学研究的超重元素的寿命非常短且数量非常少,很多时候都是在每次一个原子,即“一次实验一个原子”(one-atom-at-a-

time)的实验中进行的<sup>[2]</sup>,这使得有关于超重元素的实验数据十分稀少。由于超重核素极低的产率和短的半衰期,使其化学处理必须在非常短的时间内完成,为了实现更快的化学分离,使用气溶胶气喷嘴传输技术将超重核素从靶室中传送至各种各样的化学分离装置中,传输时间为秒量级。对于易挥发性或者容易转化为易挥发化合物的超重元素,通常会采用快速气相化学方法。其中,气相色谱技术以其快速、高效、适用于超重核素的 $\alpha$ 衰变及自发裂变(spontaneous fission, SF)测量等优点,在超重元素的化学实验中获得了广泛应用<sup>[3]</sup>。研究超重元素的气相化学性质,可以揭示其电子结构、化学键、价态、氧化还原性、配位性等物化特征,与其同族元素进行对比,从而推断它们在周期表中的准确位置和所属族系<sup>[4]</sup>。

## 1 超重元素的研究历史

103号及其之前的元素均是通过化学手段发现的,当科学家试图探索超重元素时,其极短的寿命使得传统化学手段几近失效。美国Berkeley实验室和俄罗斯Dubna研究所对于发现元素Rutherfordium(Rf,  $Z=104$ )和Dubnium(Db,  $Z=105$ )

的优先权之争,本质上是物理方法与化学方法在超重元素鉴定中的博弈。Berkeley 实验室通过追踪<sup>260</sup>Db 的关联  $\alpha$  衰变,利用“遗传关系”证明优先发现了新的元素;而 Dubna 研究所则依赖更快的气相化学分离技术,试图通过证明新元素的化学性质是否符合元素周期律来获得发现权。尽管国际评审最终将发现权判给了 Berkeley 实验室,但双方在实验技术上的创新共同推动了超重元素研究,揭示出核物理与放射化学在极端条件下的互补性,即物理手段主导发现超重元素,而化学方法为验证超重元素是否遵循元素周期律发挥了不可替代的作用。

另外,Seaborgium(Sg,  $Z=106$ )的发现同样存在争议。1974年, Berkeley 实验室用<sup>249</sup>Cf(<sup>18</sup>O,4n)<sup>263</sup>Sg 首次合成了 Sg,并通过<sup>263</sup>Sg 和<sup>259</sup>Rf 所产生的关联  $\alpha$  衰变证实得到了一个新的元素。几乎同时, Dubna 研究所的 Oganessian 等<sup>[5]</sup>利用<sup>207</sup>Pb(<sup>54</sup>Cr,2n)<sup>259</sup>Sg 反应,观察到半衰期为 4~10 ms 的 SF,但无法证实来自<sup>259</sup>Sg。Oganessian 等<sup>[5]</sup>意识到,在“热熔合”反应中,当较轻的弹核与较重的锕系元素靶核发生碰撞时,形成的复合核会携带 40~50 MeV 的高激发能。这种高能复合核在绝大多数情况下通过瞬发裂变迅速解体,仅有极低概率通过蒸发中子并释放  $\gamma$  射线的形式退激。尽管每个蒸发的中子可以带走约 10 MeV 的激发能,但每次中子脱离过程均伴随着瞬发裂变的竞争,这使得“热熔合”反应在某些时候仅具有极低的反应截面。

为解决这一问题,Oganessian 等<sup>[5]</sup>提出了“冷熔合”的新思路——即选用  $Z$  值较大的重离子(如 Fe、Ni、Zn 等)作为弹核,轰击具有闭壳层或接近闭壳层结构的稳定靶核(如<sup>208</sup>Pb 和<sup>209</sup>Bi)。这种反应机制的优势在于,形成的复合核激发能显著降低至 10~15 MeV,仅需蒸发 1~2 个中子即可完成退激。相较于“热熔合”反应,“冷熔合”大幅减少了瞬发裂变发生的概率,从而有效提升了超重核的存活几率。

在 1981 年至 1994 年间,德国 GSI(GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH)的 Münzenberg 团队基于“冷熔合”反应原理,成功合成并鉴定了 6 个新元素,将元素周期表的边界从 Seaborgium 扩展至 Copernicium( $Z=112$ )<sup>[6]</sup>。进入 21 世纪后,Oganessian<sup>[7]</sup>采用具有双幻核特性的<sup>48</sup>Ca 离子轰击锕系靶核,成功捕获并观测到

113 至 118 号元素及其衰变链。值得注意的是,该反应生成的复合核激发能介于 20~30 MeV,这一能量范围既低于传统“热熔合”反应,又高于“冷熔合”反应,因此被称为“暖熔合”反应。这种“暖熔合”的优势在于,复合核通过蒸发 2~3 个中子实现退激发,相比“热熔合”显著降低了瞬发裂变概率。此外,该反应体系得益于质子数  $Z\approx 114$  附近的稳定壳层影响,使该区域原子核的裂变势垒显著提升,因此超重核存活概率提高了 2~3 个数量级。这项技术突破不仅填补了元素周期表第 7 周期最后的空位,更验证了“稳定岛”理论预言,为后续开拓元素周期表第 8 周期奠定了基础。目前可用于超重元素合成的重离子加速器设施有日本理化学研究所(RIKEN)的超导直线加速器(SRILAC)、美国 Berkeley 实验室的 88 英寸回旋加速器、德国 GSI 的通用直线加速器(UNILAC)、俄罗斯 Dubna 联合核子研究所(JINR)超重工厂(SHE Factory)的 DC-280 回旋加速器、中国的兰州重离子加速器设施(HIRFL)以及在建的强流重离子加速器设施(HIAF)等。

## 2 超重元素的化学实验技术

研究超重元素的化学性质是一项极具挑战性的任务,不仅需要研发新的实验方法,还需要不断改进现有的技术和装置。在超重元素的合成过程中,专业的核化学技术起着至关重要的作用,尤其是高放射性锕系元素靶的制备。而超重元素的高效传输、快速分离、准确鉴定过程则需要掌握复杂的交叉学科技术。

### 2.1 制靶技术

超重元素的合成,尤其是“热熔合”及“暖熔合”反应,通常需要使用重离子束轰击高放射性锕系靶核,实验中既要保证束流的强度足够高又要避免靶的损坏,因此制靶技术一直都是超重元素以及新元素合成研究的关键技术难点之一。当前最常用的技术为分子镀法<sup>[8]</sup>,即采用电镀的方法将有机溶剂中的靶材料均匀地沉积在靶衬表面。通过分子镀法可以制备厚度小于 1 mg/cm<sup>2</sup> 的薄靶,材料利用率近 100%,完美契合超重元素实验中毫克量级靶核材料的高效利用需求。靶衬材料的筛选需要综合考虑靶衬材料的原子序数、厚度、机械和热稳定性、与靶材料热膨胀系数的匹配以及化学相容性等多个因素。

目前常用的靶衬材料为1~2 μm厚的Ti衬以及2 μm厚的石墨烯薄膜材料。Ti衬由于其热导率较低,束流沉积的热量难以及时传导出,在高温下承受重离子束流轰击的能力有限;石墨烯薄膜材料机械强度较差,在制靶过程中易破损。目前,国际上更倾向于研发带有多种纳米级镀膜结构的复合材料。靶衬材料的筛选需要通过珍贵的束流进行长时间测试,同时还要避免稀有的锕系元素靶材料的损失,故其研发过程进行得十分谨慎。图2展示了中国科学院近代物理研究所秦芝团队利用分子镀技术制备的大尺寸<sup>243</sup>Am扇形靶组成的转轮靶实物照片。



图2 大尺寸<sup>243</sup>Am扇形靶组成的转轮靶实物照片  
Fig. 2 Photograph of rotating target wheel composed of large-sized <sup>243</sup>Am target sectors

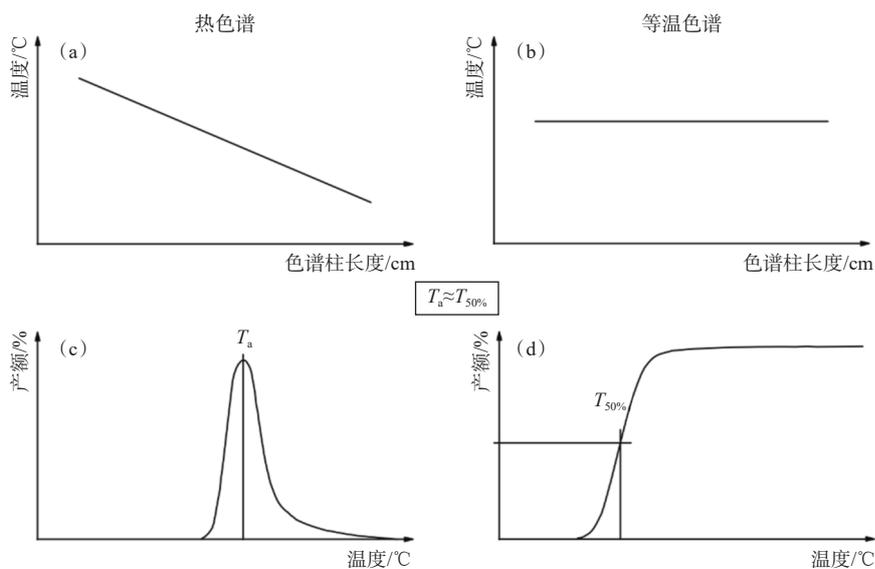
### 2.2 气相色谱技术

为了研究易挥发的超重元素化合物,科学家们研发了两种不同的色谱分离技术:等温色谱法和热色谱法,有时两者也可被组合应用。图3展示了热色谱法和等温色谱法的基本原理<sup>[9]</sup>。

#### 1) 等温色谱法

等温色谱法基于恒定温度的色谱柱,利用各个组分迁移速率不同(高吸附焓组分迁移慢,低吸附焓组分迁移快)实现物质分离。保留时间可直接测定,也可根据出口处短寿命核素衰变比例推算;核心参数半穿透温度( $T_{50\%}$ )与核素半衰期、载气流速、柱尺寸及吸附剂性质有关。实验表明,相近条件下穿透温度 $T_{50\%} \approx T_a$ ,通过调节柱温

可绘制穿透曲线,观测产率随温度的升高从本底值升至峰值的变化趋势<sup>[10]</sup>。研究挥发性超重元素化合物常用的等温色谱装置有在线气相色谱仪OLGA<sup>[11]</sup>(on-line gas chromatography apparatus)、OLGA(II)<sup>[12]</sup>、OLGA(III)<sup>[13]</sup>。其中,OLGA(II)创新性地采用了二次传输方法,如图4<sup>[11]</sup>所示,在通过OLGA(II)色谱柱后,分离出的分子不是收集在金属箔上,而是附着在新的气溶胶颗粒上,通过毛细管传输到检测系统,并在计数系统(Tape<sup>[14]</sup>、MG<sup>[15]</sup>、ROMA<sup>[16]</sup>等)中利用聚丙烯薄膜(40 μg/cm<sup>2</sup>)重新收集气溶胶并进行测量。



$T_a$ 为特征沉积温度,  $T_{50\%}$ 为半穿透温度

图3 热色谱法(a)和等温色谱法(b)的温度分布,以及热色谱沉积峰(c)和等温色谱穿透曲线(d)<sup>[9]</sup>  
Fig. 3 Graphs show the temperature distribution of thermal(a) and isothermal chromatography(b); graphs show the thermal chromatography deposition peak(c) and isothermal chromatography penetration curve(d)<sup>[9]</sup>

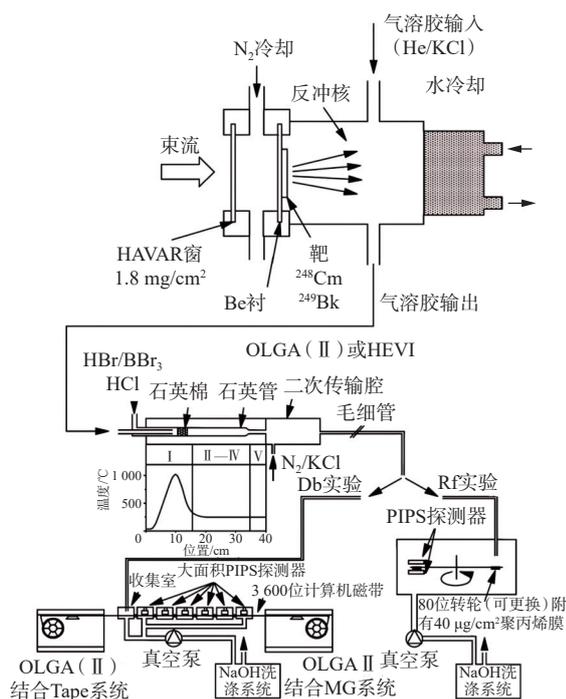


图4 OLGA(II)与Tape及MG计数系统相结合的示意图<sup>[12]</sup>

Fig. 4 Schematic of OLGA(II) in combination with the Tape or MG system<sup>[12]</sup>

尽管OLGA技术已经非常成功地应用于元素Rf到Bh的气相化学研究中,但其整体运行效率仅约4%,难以支撑更低产额(如pb级反应截面)的超重元素研究。因此,科研人员更倾向在反冲传输腔(recoil transfer chamber, RTC)中原位合成挥发性化合物的技术路线,通过向载气中加入氯化剂或溴化剂,成功形成6d过渡金属元素的气态卤化物。

## 2) 热色谱法

热色谱法的核心原理是通过在色谱柱上施加纵向负温度梯度,通过不同产物挥发性的差异实现分离,最终在色谱柱内形成特征沉积峰(沉积温度为 $T_a$ )。在研究Hs的化学性质实验中,美国Berkeley团队<sup>[17]</sup>创新性地研发了低温热色谱分离器CTS(cryo thermochromatographic separator)装置。由于 $\text{HsO}_4$ 本身具有挥发性,可采用硅探测器阵列构建狭窄通道替代传统石英色谱柱对其进行检测。CTS基于紫铜板构筑的气体通道可以对探测器直接施加温度梯度( $-93\sim-23\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[17]</sup>),它不仅能够实时捕获高分辨率的 $\alpha$ 粒子能谱和SF碎片,还具备时间分辨功能。随后,瑞士PSI(Paul Scherrer Institute)使用了一种改进版本,即低温在

线探测器COLD(the cryo on-line detector)<sup>[4]</sup>。该探测器由 $32\times 2$ 个PIN探测器组成。图5显示了COLD的示意图<sup>[4]</sup>。相较于前代设备,COLD具有更陡峭的温度梯度( $-170\sim+20\text{ }^\circ\text{C}$ ),实验数据显示,该装置对吸附在探测器通道内的单个 $\alpha$ 粒子的几何探测效率达到77%。

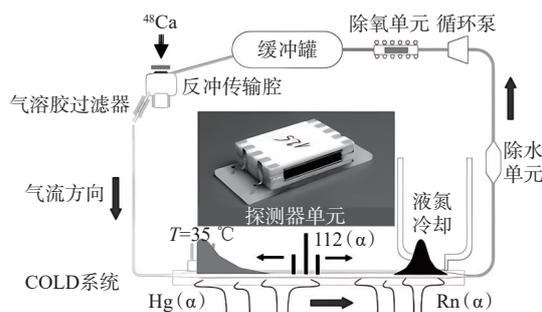


图5 用于Cn与Fl实验的COLD装置示意图<sup>[4]</sup>  
Fig. 5 Schematic of the COLD setup used in Cn and Fl experiments<sup>[4]</sup>

在此基础上GSI团队研发了更高性能的热色谱装置COMPACT(cryo on-line multidetector for physics and chemistry of transactinides)<sup>[18]</sup>,进一步突破技术瓶颈,通过将探测器通道横截面的高度压缩至0.6 mm,使其有效探测表面占比提升至93%。该装置成功应用于新核素 $^{270}\text{Hs}$ 和 $^{271}\text{Hs}$ 的合成实验中,由于完整的 $\alpha$ 衰变链的探测效率等于各 $\alpha$ 粒子探测效率的乘积,这种几何效率的提高显著增强了复杂衰变链的捕获能力。

## 3 超重元素的气相化学性质

目前,对于超重元素的实验研究主要分为以下三个方向:其一,针对第4—8族元素的卤化物及氧化物的合成及气相化学研究;其二,针对第6—9族元素的羰基配合物的合成及气相化学研究;其三,针对Cn( $Z=112$ )、Nh( $Z=113$ )、Fl( $Z=114$ )及Mc( $Z=115$ )单质态的气相化学研究。其中对于第4—8族元素的卤化物及氧化物的研究,前期的综述<sup>[19]</sup>已经做了很好的总结,本文主要介绍另外两个方向的研究进展。对于109—111号元素以及116—118号元素,因尚未发现寿命适宜的同位素,其化学性质的实验研究至今未开展。

### 3.1 第6—9族元素的金属羰基配合物性质

金属羰基配合物是一类由羰基(CO)作为配

体与金属原子键生成的金属有机配合物,这类化合物的熔沸点一般比较低,具有良好的挥发性,这为超重元素的气相化学研究提供了一个新的思路。在常量化学中,第6族元素 Mo 和 W 的金属单质并不能在常温常压下与一氧化碳直接反应生成羰基配合物,这限制了早期羰基配合物的研究。直至德国 GSI 团队<sup>[20]</sup>利用热原子反应,通过中子辐照 Cr(CO)<sub>6</sub> 与 U 的混合物,在常温常压下得到了易挥发的 Mo(CO)<sub>6</sub>。这个意外发现使超重元素的羰基配合物研究正式进入了实验阶段。

Sg ( $Z=106$ ,  $[\text{Rn}]5f^{14}6d^47s^2$ )、Bh ( $Z=107$ ,  $[\text{Rn}]5f^{14}6d^57s^2$ )、Hs ( $Z=108$ ,  $[\text{Rn}]5f^{14}6d^67s^2$ )、Mt ( $Z=109$ ,  $[\text{Rn}]5f^{14}6d^77s^2$ ) 因他们的电子基态构型被分别视为第 6—9 族元素的一员。针对第 6—9 族元素羰基配合物的气相化学研究在 GSI、PSI 和中国科学院近代物理研究所 (Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, IMP) 持续推进,IMP 的秦芝团队<sup>[21]</sup>利用<sup>252</sup>Cf 源的裂变产物开展了气相化学实验。重点探究了过渡金属 Mo、Tc、Ru、Rh (Sg、Bh、Hs、Mt 的同族元素) 羰基配合物的特性。基于价键理论及 EAN 规则(图 6(a—c)<sup>[21]</sup>), 预测了满足 18 电子结构的 Ru(CO)<sub>5</sub> 和 Mo(CO)<sub>6</sub> 热力学稳定, 化学产额较高; 而 17 电子结构的 Rh(CO)<sub>4</sub> 和 Tc(CO)<sub>5</sub> 热力学不稳定, 化学产额较低。实验结果(表 1<sup>[21]</sup>)验证了上述理论对金属羰基配合物稳定性规律的预测。

随后, 科学家开展了基于熔合蒸发反应产物的羰基配合物原位合成实验。Yakushev 团队选择了超重元素 Sg、Bh、Hs、Mt 的同族元素——W、Re、Os 和 Ir 作为研究对象, 首次实验在德国 GSI 研究所的 TASCA (TransActinide Separator and Chemistry Apparatus) 装置进行<sup>[20, 22]</sup>。IMP 团队<sup>[23]</sup>也在同一时间利用<sup>19</sup>F 束流轰击 Tb 和 Ho 靶, 产生<sup>173</sup>, <sup>174</sup>W 和<sup>178</sup>, <sup>179</sup>, <sup>180</sup>Os, 并对其羰基配合物的挥发

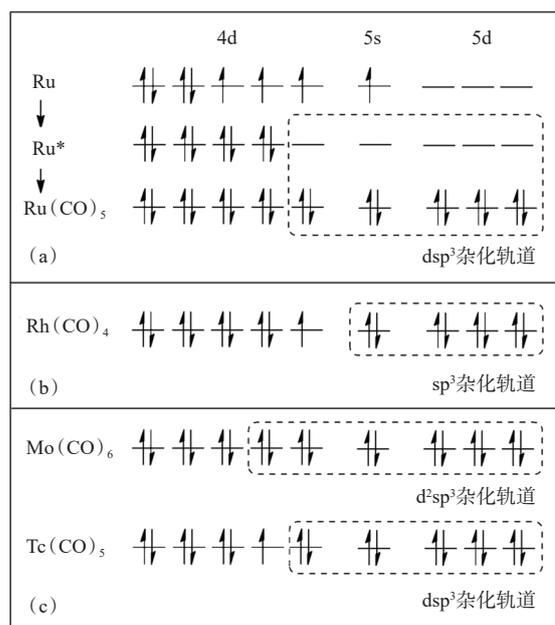


图 6 Ru(CO)<sub>5</sub>、Rh(CO)<sub>4</sub>、Mo(CO)<sub>6</sub> 和 Tc(CO)<sub>5</sub> 中心原子的价电子构型<sup>[21]</sup>

Fig. 6 The valence electron configurations of central atoms in Ru(CO)<sub>5</sub>, Rh(CO)<sub>4</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub>, and Tc(CO)<sub>5</sub><sup>[21]</sup>

性进行了研究。然而, 由于实验中未使用物理预分离器, 实验结果受到了等离子体效应的强烈影响, 导致收集到的谱图中出现大量的副反应产物。尽管如此, 实验依然得到了 W(CO)<sub>6</sub> 和羰基 Os(CO)<sub>5</sub> 在 Teflon 表面的摩尔吸附焓分别为  $(-47 \pm 2)$  kJ/mol 和  $(-43 \pm 2)$  kJ/mol, 并且指出超重元素 Sg 的羰基配合物研究必须采用物理预分离器来减少束流造成的等离子体效应, 否则将难以准确观测 Sg 羰基配合物在特定材料表面的气相化学行为。

2013 年, 由德国、日本、中国、瑞士和美国的核化学家组成的国际研究组在日本 RIKEN 成功地使用重离子加速器结合充气谱仪在线生成了世界上第一个超重元素的金属有机配合物 Sg(CO)<sub>6</sub>, 并利用热色谱装置研究了该化合物的气相化学性质<sup>[24]</sup>, 整套实验装置如图 7 所示。实验在相同条

表 1 Mo/W、Tc/Re、Ru/Os 和 Rh/Ir 羰基化合物的化学信息<sup>[21]</sup>

Table 1 Chemical information on the Mo/W, Tc/Re, Ru/Os, and Rh/Ir carbonyls<sup>[21]</sup>

族属	价电子数	配合物	相对化学产率/%	Teflon 表面吸附焓/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	SiO <sub>2</sub> 表面吸附焓/(kJ·mol <sup>-1</sup> )
6	18	Mo(CO) <sub>6</sub> , W(CO) <sub>6</sub>	100	-38±2(Mo), -46.5±2.5(W)	-39±2(Mo), -46.5±2.5(W)
7	17	Tc(CO) <sub>5</sub> , Re(CO) <sub>5</sub>	25	-43±2(Tc), -43±3(Re)	-43±2(Tc), -43±3(Re)
8	18	Ru(CO) <sub>5</sub> , Os(CO) <sub>5</sub>	75	-33(Ru), -43.5(Os)	-35±1(Ru), -43.5(Os)
9	17	Rh(CO) <sub>4</sub> , Ir(CO) <sub>4</sub>	20	-36(Rh), -37±3(Ir)	-37±3(Rh), -37±3(Ir)

件下将 Sg 与其同族元素 Mo 和 W 进行了比较,推断形成了易挥发的六羰基配合物  $\text{Sg}(\text{CO})_6$ 。同时测得了该化合物在  $\text{SiO}_2$  表面的吸附焓为  $-50 \text{ kJ/mol}$ , 与其同族元素 Mo 和 W 的六羰基配合物基本一致,说明他们具有类似的挥发性。 $\text{Sg}(\text{CO})_6$  的合成是一项里程碑式的成就,这使得超重元素的化学研究从简单的无机物世界正式进入到丰富多彩的有机物世界。

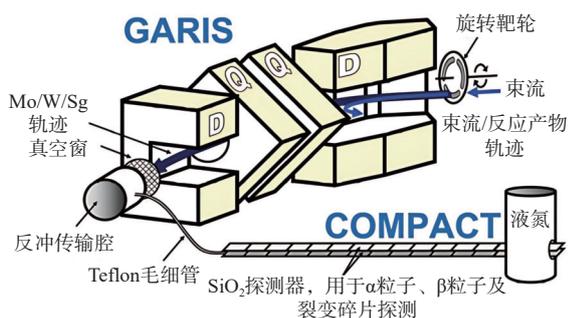


图 7 合成 Sg 的羰基化合物实验装置图<sup>[24]</sup>

Fig. 7 Experimental setup diagram for synthesizing Sg carbonyl complexes<sup>[24]</sup>

随后,IMP 团队针对 Bh 在中国科学院 IMP 和日本 RIKEN 开展了大量研究工作<sup>[25]</sup>,系统研究了其同族元素 Re 短寿命同位素的羰基配合物。利用  $^{23}\text{Na}^{7+}$  束流轰击天然  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  靶,合成短寿命的 Re 同位素,反应产物通过 GARGIS (gas-filled recoil ion separator) 进行在线分离,并与含有 CO 的惰性气体混合物发生反应,合成挥发性的 Re 羰基配合物。为了研究 Re 羰基化合物的化学性质,实验使用了等温色谱技术测量其在 Teflon 表面的吸附焓,等温色谱柱温度从  $+20 \text{ }^\circ\text{C}$  到  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  变化。利用蒙特卡罗模拟程序拟合实验测得的穿透曲线,推导出 Re 羰基化合物在 Teflon 表面的吸附焓为  $(-42 \pm 2) \text{ kJ/mol}$ 。

IMP 团队还针对第 7 族元素在常量化学中以双核羰基配合物 ( $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$  和  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ) 稳定存在的特点,利用激光溅射飞行时间质谱技术和密度泛函理论 (density function theory, DFT) 对处于单原子状态的第 6 至第 9 族元素 (Mo 和 W, Tc 和 Re, Ru 和 Os, 以及 Rh 和 Ir) 的稳定同位素与 CO 在气相反应中生成的羰基配合物的物种分布进行了系统性研究,确定了单原子状态的第 7 族元素原子也能在含有惰性气体和 CO 气体的氛围中生成易挥发的五配位的单核羰基配合物。这些

研究为后续推断超重元素 Bh 形成羰基配合物的形态提供了依据,该方法首次将激光溅射飞行时间质谱技术应用到超重元素化学性质研究领域内,对于超重元素相关化合物的组成鉴定具有极其重要的意义。图 8<sup>[25]</sup> 以 Re 为例形象地描述了整个实验,证明了 Re 能够稳定存在的单核羰基配合物是  $\text{Re}(\text{CO})_5$ , 为 17 电子构型并具有四方锥结构和  $C_{4v}$  对称性。目前 GSI、PSI、IMP 等团队正在积极准备 Bh 羰基配合物的气相化学研究, Hs 与 Mt 的实验尚在计划之中。

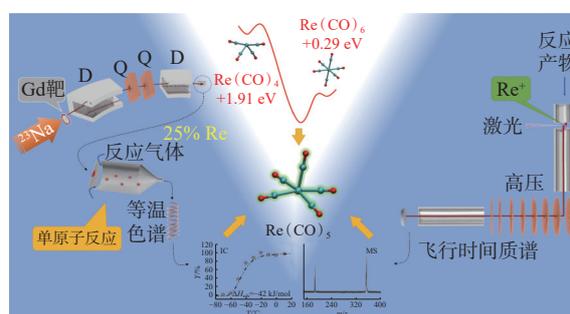


图 8 Re 短寿命同位素的羰基配合物的合成及检测<sup>[25]</sup>

Fig. 8 Synthesis and detection of carbonyl complexes of short-lived Re isotopes<sup>[25]</sup>

### 3.2 单质态超重元素的气相化学研究

1) Copernicium (Cn,  $Z=112$ ) 和 Flerovium (Fl,  $Z=114$ )

Cn 和 Fl 的电子基态构型预计分别为  $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^2$  和  $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^27p^2$ , 这使得 Cn 及 Fl 被分别视为元素周期表第 12、14 族的一员,位于 Hg ( $Z=80$ ) 及 Pb ( $Z=82$ ) 之下。早期理论推测, Cn 和 Fl 因具有的闭合电子壳层结构,可能表现出类似 Rn ( $Z=86$ ) 的强挥发性<sup>[26]</sup>;但也有研究指出, Cn 和 Fl 可能与 Hg 相似,保留部分金属特性,可以吸附于 Pd、Cu 和 Au 等金属表面<sup>[27]</sup>。为了验证这些推测, Yakushev 等<sup>[28]</sup> 利用  $^{48}\text{Ca}$  束流轰击天然铀靶生成  $^{283}\text{Cn}$ <sup>[29-30]</sup>, 并在靶核材料中掺入 Nd 以产生短寿命 Hg ( $Z=80$ ) 同位素作为参照。研究团队创新性地采用表面镀 Au 或 Pd 的 PIPS 探测器,利用常温下 Hg 在贵金属表面的吸附特性将其捕获。研究结果显示,在生成  $^{185}\text{Hg}$  ( $T_{1/2}=49 \text{ s}$ ) 同位素时实验效率达 80%。基于 Hg 与 Cn 化学性质相似的假设,理论预测应观测到 3 到 4 个 SF 事件,但实际实验中未检测到任何 SF 信号<sup>[28]</sup>。实验证明, Cn 元素与 Au、Pd 表面的相互作用强度明显

弱于 Hg 元素, 这为理解超重元素的表面化学特性提供了关键的实验证据。

Gäggeler 等<sup>[31]</sup>为测定 Cn 在 Au 表面的吸附焓开展了一项新实验。该实验基于 COLD 探测器阵列, 在探测器表面镀纳米级 Au 膜, 并设置从  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  至  $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$  的连续温度梯度。实验共探测到 7 个超过 40 MeV 的 SF 事件。值得注意的是, 这些 SF 事件的空间分布与同步监测的 Rn 沉积峰位置一致, 证实 Cn 的吸附特性与 Rn 极为相似<sup>[31]</sup>。

然而, 后续研究未能复现该实验的结果, 实验数据显示该同位素通过  $\alpha$  衰变生成  $^{279}\text{Ds}$ , 随后在 0.2 s 内发生 SF 衰变<sup>[7]</sup>。由于原有装置的传输时间过长(约 4 s), 无法探测到半衰期仅 0.2 s 的中间产物, 因此需研发新型实验装置。GSI 和 Dubna 研究所相继研发新的化学实验装置, 将传输时间缩短至约 2 s。然而, 在两项改进实验中均未检测到可明确源于  $^{283}\text{Cn}$  的  $\alpha$  衰变链<sup>[32]</sup>, 这一结果表明实验的进一步开展需要提供新的 Cn 产生途径。

在利用  $^{48}\text{Ca}$  束流轰击  $^{238}\text{U}$  靶的实验失败后, 科学家尝试用产生 FI ( $Z=114$ ) 的核反应路径来研究 Cn 的化学性质。之所以采用这种核反应, 是因为观察到当使用  $^{48}\text{Ca}$  反应生成 FI 随后衰变到 Cn 时, 反应截面显著增加<sup>[7]</sup>。不过, 这种方法的一个前提条件是, 产生的 FI 要衰变得足够快, 迅速产生具有足够长半衰期的 Cn 子核。满足这一要求的理想情况是利用  $^{48}\text{Ca}$  束流轰击  $^{242}\text{Pu}$  靶, 物理实验中从  $^{242}\text{Pu}(^{48}\text{Ca}, 3n)^{287}\text{Fl}$  反应通道观察到的衰变链如图 9 左侧<sup>[7]</sup>所示。

Eichler 等<sup>[33]</sup>对 Cn 化学性质的研究中, 使用的

探测器阵列由 32 对 ( $1\times 1\text{ cm}^2$ ) Si 探测器组成, 其中一面镀有 50 nm 厚的 Au 层。该实验采用的气路完全闭环运行, 进一步减少系统内的氧气及水分含量, 这对减少低温下冰层的形成起到了关键作用。然而, 在温度低于约  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 仍无法完全排除冰层的形成。

在平均传输时间为 2.2 s 的情况下, 该实验的效率为 68%。用  $^{48}\text{Ca}$  束流两次轰击  $^{242}\text{Pu}$  靶, 共检测到了 5 条衰变链<sup>[33-34]</sup>, 见图 9 右侧。实验得出 Cn 在 Au 表面的吸附焓比 Rn 高、但比 Hg 低的结论<sup>[33]</sup>, 并推导出 Cn 在 Au 表面的吸附焓为  $-52\text{ kJ/mol}$ , 与理论计算得到的  $-44\text{ kJ/mol}$ <sup>[27]</sup>吻合。然而,  $^{48}\text{Ca}$  束流与  $^{244}\text{Pu}$  靶材的多核子转移反应产生了大量 Rn 同位素。这些同位素在热色谱柱中发生了飞行衰变, 形成本底噪声, 最终导致  $^{289}\text{Fl}$  的长衰变链无法被明确识别。实验中, 测得的 Cn、Hg、Rn 和 Fl 事件在 COLD 探测器上的位置如图 10(a—d)<sup>[35]</sup>所示。

图 10(a)展示了反应产物  $^{185}\text{Hg}$  ( $T_{1/2}=49\text{ s}$ , 灰色柱)及  $^{219}\text{Rn}$  (空白柱)的沉积分布。由图 10可知,  $^{185}\text{Hg}$  在探测器入口处即开始沉积, 而 Rn 仅沉积于 COLD 装置出口附近的低温区域。蒙特卡罗模拟显示 Hg 和 Rn 在金表面的吸附焓分别为  $\Delta H_{\text{ads}}(\text{Hg}) \leq -50\text{ kJ/mol}$  和  $\Delta H_{\text{ads}}(\text{Rn}) = -19\text{ kJ/mol}$ , 与文献数据一致。图 10(b)展示了 COLD 装置内  $^{283}\text{Cn}$  三条连续  $\alpha$  衰变链的位置。图 10(c)和图 10(d)分别记录了第一次实验观测到的单个  $^{287}\text{Fl}$  原子及第二次实验观测到的另外两个  $^{288}\text{Fl}$  原子的具体沉积位置。基于这三组数据, 研究人员推算出 FI 在

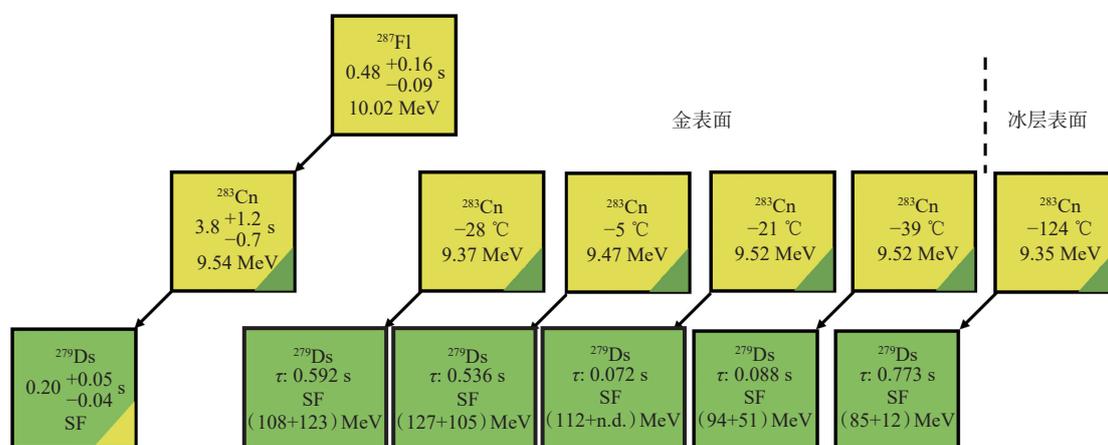
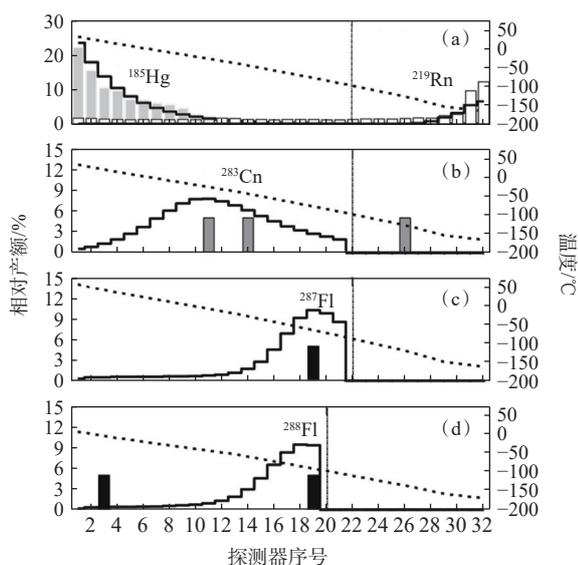


图 9  $^{287}\text{Fl}$  及其子体核素的衰变性质(左)<sup>[7]</sup>, 以及实验观测到的  $^{283}\text{Cn}$  的衰变链(右)<sup>[33]</sup>

Fig. 9 Decay properties of  $^{287}\text{Fl}$  and its daughter nuclides(left)<sup>[7]</sup>, and the observed decay chain of  $^{283}\text{Cn}$  in experiments(right)<sup>[33]</sup>



(a)—— $^{185}\text{Hg}$ ,  $^{219}\text{Rn}$ , (b)—— $^{283}\text{Cn}$ , (c)—— $^{287}\text{Fl}$ , (d)—— $^{288}\text{Fl}$

图 10 在 COLD 探测器中观测到的 Hg、Rn、Cn 及 Fl 元素的沉积分布特征<sup>[35]</sup>

Fig. 10 The deposition distribution characteristics of Hg, Rn, Cn, and Fl observed in the COLD detector<sup>[35]</sup>

Au 表面的吸附焓为  $\Delta H_{\text{ads}}(\text{Fl}) = -34_{-11}^{+54} \text{ kJ/mol}$ 。

作为 Pb 的同系物, Fl 理论上应表现出比 Cn 更强的化学反应活性, 估计其沉积温度应高于 Cn。理论计算<sup>[35]</sup>得到 Cn 在 Au 表面的吸附焓为:  $\Delta H_{\text{ads}}(\text{Cn}) = -44 \text{ kJ/mol}$ , 预测 Fl 在 Au 表面的吸附焓为  $\Delta H_{\text{ads}}(\text{Fl}) = -68 \text{ kJ/mol}$ , 表明 Fl 的挥发性应略低于 Cn, 然而实验观测显示, Fl 在相同或更低温度区域沉积, 这一结果证明需重新审视相对论效应对其化学行为的影响。

从 2014 年开始, 德国 GSI 与美国 LBNL 等团队

合作, 对 Fl 展开系统性研究<sup>[36]</sup>。实验证实 Fl 是第 14 族挥发性最强的元素, 其化学性质与元素周期律的经验外推结果具有明显的差异。值得注意的是, 实验首次观测到双重吸附现象(图 11<sup>[37]</sup>)——部分 Fl 原子在室温下经化学反应吸附于 Au 层, 而另一部分则在更低温度下沉积于 Au 层。理论计算进一步揭示, Fl 的闭壳层 7p 电子构型由于相对论效应影响, 导致其表现出弱化学相互作用, 并且有低熔点/沸点的半导体特性, 与实验数据高度吻合。根据以上实验及理论预测结果, 证明相对论效应的影响虽使 Fl 的化学行为趋向惰性, 却未完全失去金属属性。Fl 在 Au 表面出现两个沉积区域的现象一直无法得到合理的解释, 最近有研究人员<sup>[36]</sup>认为造成这种现象的原因可能是由于在实验中杂质  $\text{O}_2$  并未完全除尽, 生成了挥发性更强的氧化 Fl, 进而导致出现了两个不同的沉积温度。国际上近期又开展了新一轮的 Fl 气相化学实验, 预计将在不久之后得到新的实验结果。

2) Nihonium (Nh,  $Z=113$ ) 及 Moscovium (Mc,  $Z=115$ )

Nh 的电子基态构型预计为  $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^27p^1$ , 这使得 Nh 被视为元素周期表第 13 族的一员, 位于 Tl ( $Z=81$ ) 之下。理论计算<sup>[38]</sup>表明, Nh 在  $\text{SiO}_2$  表面的吸附焓约为  $-58 \text{ kJ/mol}$ , 而在 Au 表面的吸附作用则更为显著, 约  $-190 \sim -110 \text{ kJ/mol}$ 。相比之下, Nh 在聚四氟乙烯 (PTFE) 表面吸附焓较低 (约  $-14 \text{ kJ/mol}$ ), 呈现出较高的挥发性<sup>[39]</sup>。由于利用  $^{48}\text{Ca}$  轰击  $^{243}\text{Am}$  靶生成 Mc 随后通过  $\alpha$  衰变为 Nh 具有更高的反应截面, 实验通常使用

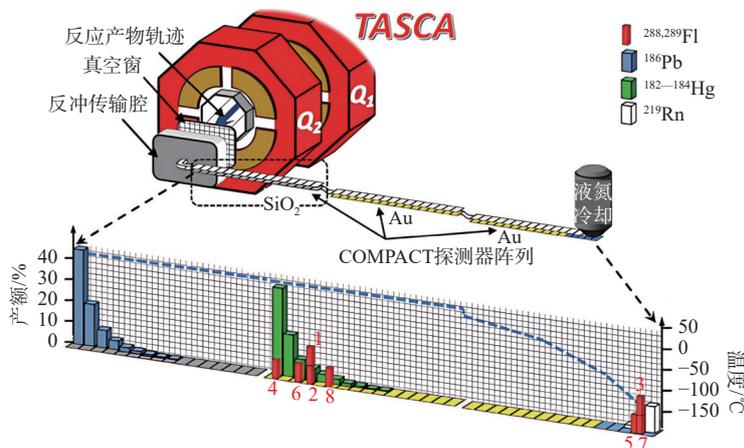


图 11 TASCA 实验装置及  $^{288,289}\text{Fl}$  与  $^{186}\text{Pb}$ 、 $^{182-184}\text{Hg}$ 、 $^{219}\text{Rn}$  的沉积分布模式<sup>[37]</sup>

Fig. 11 Experimental setup at TASCA and deposition pattern of  $^{288,289}\text{Fl}$  as well as  $^{186}\text{Pb}$ ,  $^{182-184}\text{Hg}$ , and  $^{219}\text{Rn}$ <sup>[37]</sup>

该反应路径产生 Nh, 因此他们在化学性质实验中经常被一同提及。Mc 的电子基态构型预计为  $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^27p^3$ , 这使得 Mc 被视为元素周期表第 15 族的一员, 位于 Bi ( $Z=83$ ) 之下。

早期对 Nh 的气相化学研究主要在俄罗斯 FLNR 和德国 GSI 展开。在俄罗斯 FLNR 的早期实验中, 研究人员通过  $^{243}\text{Am}(^{48}\text{Ca}, xn)^{288}\text{Mc}$  反应生成  $^{288}\text{Mc}$  随后衰变为  $^{284}\text{Nh}$ , 观察到 5 个源于  $^{284}\text{Nh}$  的  $\alpha$  衰变链。然而, 由于未采用物理预分离装置, 副反应产物的干扰使这些结果的可靠性受到质疑<sup>[40]</sup>。在此基础上, FLNR 在 2017 年采用 DGFRS 装置降低实验背景, 然而实验却仍未观测到 Nh 信号, 由此推断 Nh 在 Teflon 表面的吸附焓  $\Delta H_{\text{ads}} < -45 \text{ kJ/mol}$ , 远低于理论预测值  $-14 \text{ kJ/mol}$ <sup>[41]</sup>。与此同时, 德国 GSI 团队利用 TASCA 装置开展研究, 使用相同的核反应并优化实验条件, 预期将观测到 4 个  $^{284}\text{Nh}$  衰变链, 然而, 整个实验过程中未检测到任何事件<sup>[42]</sup>。蒙特卡罗模拟进一步表明 Nh 在 Teflon 表面的吸附焓  $\Delta H_{\text{ads}} < -50 \text{ kJ/mol}$ , 并且 Nh 在传输过程中可能形成不易挥发的 NhOH 而未能被传输进探测装置。

2024 年, 德国 GSI 研究团队<sup>[37]</sup> 通过使用与

RTC 直接连接的探测器阵列 miniCOMPACT(如图 12 所示), 成功观测到 Nh 和 Mc。实验基于  $^{243}\text{Am}(^{48}\text{Ca}, 3n)^{288}\text{Mc}$  反应生成  $^{288}\text{Mc}$  ( $T_{1/2} = 228_{-28}^{+36} \text{ ms}$ ), 其  $\alpha$  衰变产物为  $^{284}\text{Nh}$  ( $T_{1/2} = 0.77_{-0.09}^{+0.13} \text{ s}$ )。实验中, 共观测到 18 条衰变链: 其中 4 条源自  $^{288}\text{Mc}$ , 14 条源自  $^{284}\text{Nh}$ , Nh 和 Mc 在室温下 COMPACT 探测器表面的分布如图 13<sup>[37]</sup> 所示。蒙特卡罗模拟显示, Mc 和 Nh 在  $\text{SiO}_2$  表面吸附焓分别为  $\Delta H_{\text{ads}}(\text{Mc}) = -54_{-5}^{+11} \text{ kJ/mol}$  和  $\Delta H_{\text{ads}}(\text{Nh}) = 58_{-3}^{+8} \text{ kJ/mol}$ , 与原子态沉积理论预测高度吻合。但由于该实验使用的为室温下的 COMPACT 通道探测器, Nh 与 Mc 原子在其表面分布范围较为广泛, 难以确定其具体吸附焓, 其实验结果尚未得到国际认可。此外, 中国 IMP 也正在利用自主研制的 LEGEND 探测系统开展有关 Nh 及 Mc 气相化学的实验。

115 号元素 Mc 是目前为止可进行化学研究的最重元素, 同时, 112 至 114 号元素的化学性质研究实验也在继续开展过程中, 新的实验方案正在被不断提出, 理论计算模型也在不断完善中。Yakushev 等<sup>[37]</sup> 利用理论计算与实验结果结合绘制出了图 14, 其中图 14(a) 展示了第 6、7 周期第 12—15 族元素的最高占据原子轨道(AO)能量计

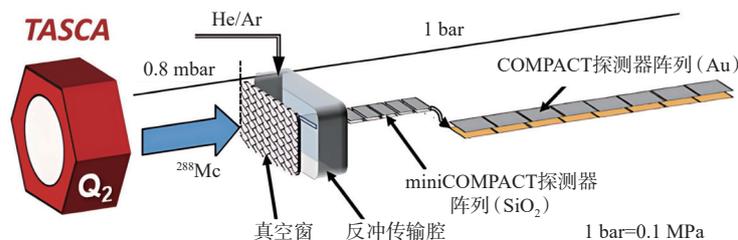


图 12 研究 Nh 及 Mc 化学性质时所使用的装置图<sup>[37]</sup>

Fig. 12 Experimental setup diagram to investigate the chemical properties of Nh and Mc<sup>[37]</sup>

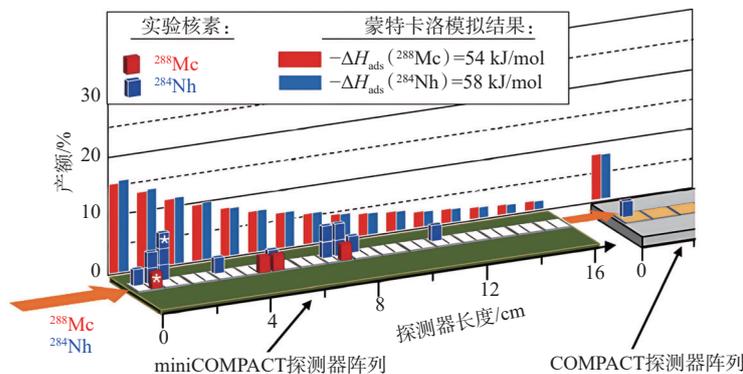


图 13 Nh 和 Mc 在室温下 COMPACT 探测器表面的分布<sup>[37]</sup>

Fig. 13 Distribution of Nh and Mc on the surface of the COMPACT detector at room temperature<sup>[37]</sup>

算值。对于周期表中第12—15族的超重元素, AO的能量趋势呈现出不规则变化, 其中由于7p壳层的强自旋轨道分裂以及Cn和Fl中7s和7p亚壳层的相对论稳定化效应导致Cn和Fl处的AO能量最低。图14(b)对比了Hg至Bi在SiO<sub>2</sub>表面的 $-\Delta H_{\text{ads}}$ 以及蒸发焓 $\Delta H_{\text{vap}}$ 。 $-\Delta H_{\text{ads}}$ 的变化趋势表明, 从Hg到Tl, 元素与不同材料表面的相互作用强度显著增强, 而Tl、Pb和Bi与不同材料表面的相互作用强度则几乎保持不变。同时, 这些元素的 $\Delta H_{\text{vap}}$ 值也呈现相似趋势。图14(c)展示了Cn至Mc的 $-\Delta H_{\text{ads}}$ 理论值, 超重元素Cn到Mc的 $-\Delta H_{\text{ads}}$ 值的变化趋势与其最高占据AO能量类似, 呈现不规则变化。

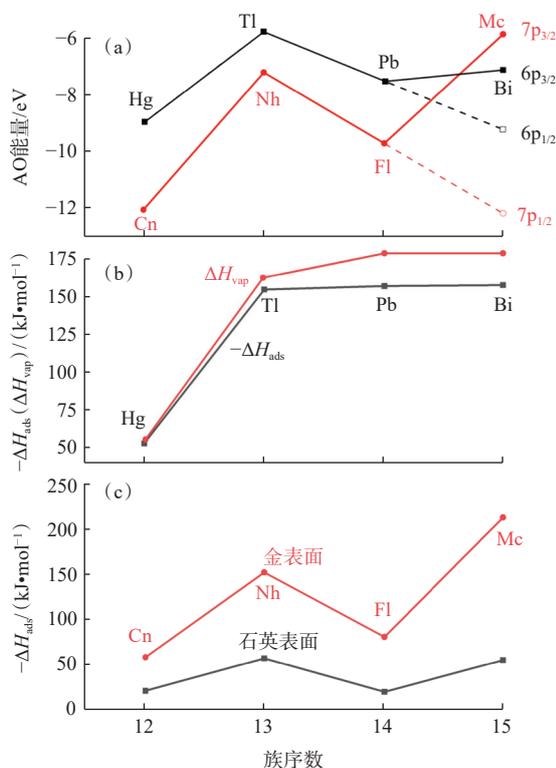


图14 最高占据原子轨道的计算能量(a), SiO<sub>2</sub>表面 $-\Delta H_{\text{ads}}$ 以及 $\Delta H_{\text{vap}}$ 的对比值(b)及SiO<sub>2</sub>和Au表面的 $-\Delta H_{\text{ads}}$ 值(c)<sup>[37]</sup>

Fig. 14 Calculated energy(a) of the highest occupied atomic orbital; comparison(b) of  $-\Delta H_{\text{ads}}$  and  $\Delta H_{\text{vap}}$  on the SiO<sub>2</sub> surface;  $-\Delta H_{\text{ads}}$  values(c) on the SiO<sub>2</sub> and Au surfaces<sup>[37]</sup>

#### 4 超重元素化学性质研究在国内的研究现状

超重元素的合成及其化学性质的探索, 是一项相当艰巨的基础研究, 也是一个国家综合实力在科技领域的具体体现。全球范围内, 德国 GSI、

俄罗斯 JINR、日本 RIKEN、瑞士 PSI、日本 JAEA、美国 LBNL 以及我国 IMP 构成了该领域的主要研究阵营。我国超重元素研究虽起步较晚, 但 IMP 自本世纪初取得突破性进展: 2000 年通过  $^{243}\text{Am}(^{26}\text{Ne}, 4-5n)^{258,259}\text{Db}$  反应首次合成超重新核素  $^{259}\text{Db}$ <sup>[43]</sup>, 后经国际同行验证, 实现我国超重元素研究零的突破; 2003 年依托兰州重离子加速器采用  $^{243}\text{Am}(^{26}\text{Mg}, 4n)^{265}\text{Bh}$  反应成功合成了超重新核素  $^{265}\text{Bh}$ <sup>[44]</sup>。这些突破性成果不仅确立了我国在该领域的国际地位, 更为后续更深入研究超重元素化学性质奠定了基础。随后, IMP 又相继开展第 5 族元素溴化物的气相色谱研究, 通过 Nb、Ta 及超重元素 Db 的在线实验, 探索相对论效应对元素化学性质的影响, 研究成果获得国际社会的普遍认可。

在超重元素羰基配合物研究过程中, IMP 团队发挥了重要作用, 利用重离子核反应及  $^{252}\text{Cf}$  源裂变产物中的短寿命核素作为研究对象, 进行了相关核素与 CO 形成挥发性金属羰基配合物的气相色谱实验<sup>[21,23]</sup>。由此为开展更重的 107—109 号超重元素 Bh、Hs 和 Mt 的羰基配合物气相化学性质研究打开了一扇窗口。针对 107 号超重元素 Bh, IMP 的秦芝团队<sup>[25]</sup>系统研究了其同族元素 Tc 和 Re 短寿命同位素的羰基配合物, 并首次利用激光溅射飞行时间质谱技术确定了他们的分子结构, 为 Bh、Hs 和 Mt 羰基配合物的探索奠定了基础。2013 年, IMP 通过国际合作, 成功地合成并鉴定了世界上第一个超重元素金属有机配合物  $\text{Sg}(\text{CO})_6$ , 确定了 Sg 与第 6 族元素化学性质相似, 其在元素周期表中应位于 W 的下方<sup>[25]</sup>。

由于我国早期实验条件的限制, 我国的超重元素化学实验研究主要通过国际合作方式开展。随着近些年来我国科技水平的飞速发展, 尤其是 IMP 的超导直线重离子加速器 CAFE2 (China Accelerator Facility for Superheavy Elements-2) 的建成, 我们也具备了在国内开展超重元素化学实验的平台。2024 年秦芝团队在 IMP 的 CAFE2 超导直线加速器上, 依靠自主搭建的带有温度梯度的 LEGEND 系统<sup>[45]</sup>开展国内首次与物理预分离器 (SHANS2) 相结合的超重元素气相化学实验, 利用  $^{243}\text{Am}(^{48}\text{Ca}, 3n)^{288}\text{Mc}$  反应, 在 20 天的束流时间内, 共观测到了一条  $^{288}\text{Mc}$  的衰变链。来自瑞士及俄罗斯的十余位科学家来到 IMP 参加了本次实

验,表明我国的超重元素化学研究正式得到了国际社会的广泛认可。在该实验过程中,IMP团队同时开展了强放射性锕系元素靶的研制工作,成功制备了10片大尺寸的 $^{243}\text{Am}$ 靶,该靶不但用于本实验中,还应用到119号新元素合成的探索性实验中。

## 5 总结

超重元素的研究具有重要的意义,它不仅能够探索元素存在的极限,还能进一步解释元素周期表的深层规律。当前,科学家已成功合成至118号元素Og,而119号新元素的合成及其命名权的归属也正成为国际竞争的焦点。对于第6—9族元素羰基配合物的研究证实了超重元素也能够合成金属有机配合物,将超重元素气相化学性质研究从单一的无机世界引入丰富多彩的有机世界。第112—115号元素(Cn至Mc)单质态原子的探索也于近些年获得突破性成果,证明Cn挥发性介于Hg和Rn之间,而Fl为已知挥发性最强的金属,此外,Nh和Mc也被证实挥发性远低于理论预测结果,然而由于开展第112—115号元素化学性质实验充满挑战,其实验数据仍然十分稀少,需要进一步的实验验证结果。

未来对于超重元素的实验研究将聚焦于以下两个方向:其一,聚焦Bh、Hs和Mt的羰基配合物合成与气相化学性质,探索相对论效应对其配位化学的影响,以进一步确认其在周期表中的准确位置;其二,更深入研究Cn、Nh、Fl和Mc的单质态挥发性、吸附焓及其他物化参数,通过实验揭示其化学性质与周期律的关联。对于以上两个研究方向,都将以研发更高效率的实验装置为前提,以获取足够多的有效数据,减少实验误差的影响,获得超重元素的准确化学信息,明确其在元素周期表中的真实位置。

## 参考文献:

- [1] Armbruster P. On the production of superheavy elements[J]. *Annu Rev Nucl Part Sci*, 2000, 50: 411-479.
- [2] Hoffman D C. Atom-at-a-time studies of the transactinide elements[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2008, 276(2): 525-532.
- [3] Türler A, Pershina V. Advances in the production and chemistry of the heaviest elements[J]. *Chem Rev*, 2013, 113(2): 1237-1312.
- [4] Gäggeler H W. Gas chemical properties of heaviest elements[J]. *Radiochim Acta*, 2011, 99(7-8): 503-513.
- [5] Oganessian Y T, Demin A G, Hussonnois M, et al. On the stability of the nuclei of element 108 with  $a=263-265$ [J]. *Z Phys A*, 1984, 319(2): 215-217.
- [6] Düllmann C E, Block M, Hessberger F P, et al. Five decades of GSI superheavy element discoveries and chemical investigation[J]. *Radiochim Acta*, 2022, 110(6-9): 417-439.
- [7] Oganessian Y. Heaviest nuclei from  $^{48}\text{Ca}$ -induced reactions[J]. *J Phys Conf Ser*, 2011, 312: 082003.
- [8] Eberhardt K, Bröchle W, Düllmann C E, et al. Preparation of targets for the gas-filled recoil separator TASCA by electrochemical deposition and design of the TASCA target wheel assembly[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect A*, 2008, 590(1-3): 134-140.
- [9] Kaufman G B. Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity, 4th Ed[J]. *J Chem Educ*, 1993, 70(10): A279.
- [10] Rudolph J, Bächmann K. A gaschromatography apparatus for the investigation and separation of radioactively labelled inorganic compounds at high temperatures[J]. *Microchim Acta*, 1979, 71(5): 477-493.
- [11] von Dincklage R D, Schrewe U J, Schmidt-Ott W D, et al. Coupling of a He-jet system to gas chromatographic columns for the measurement of thermodynamical properties of chemical compounds of  $^{90m}\text{Nb}$ (18 s),  $^{160}\text{Hf}$ (12 s) and  $^{161}\text{Hf}$ (17 s)[J]. *Nucl Instrum Meth*, 1980, 176(3): 529-535.
- [12] Türler A, Gäggeler H W, Gregorich K E, et al. Gas-phase chromatography of halides of element-104 and element-105[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1992, 160(2): 327-339.
- [13] Türler A. Gas phase chemistry experiments with transactinide elements[J]. *Radiochim Acta*, 1996, 72(1): 7-18.
- [14] Gäggeler H W, Jost D T, Baltensperger U, et al. OLGA II, an on-line gas chemistry apparatus for applications in heavy element research[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect A*, 1991, 309(1-2): 201-208.
- [15] Hoffman D C, Lee D, Ghiorso A, et al. Fission properties of the 1.5-s spontaneous fission activity produced in bombardment of  $^{248}\text{Cm}$  with  $^{18}\text{O}$ [J]. *Phys Rev C*, 1981, 24(2): 495-499.
- [16] Schädel M, Jäger E, Bröchle W. Modeling a nielsbohrium (element 107) on-line gas phase separation procedure with rhenium[J]. *Radiochim Acta*, 1995, 68(1): 1-6.
- [17] Kirbach U W, Folden C M, Ginter T N, et al. The cryothermochromatographic separator(CTS)[J]. *Nucl Instrum*

- Meth Phys Res Sect A*, 2002, 484(1-3): 587-594.
- [18] Yakushev A, Gates J M, Gorshkov A V, et al. COMPACT coupled to TASCA for element 114 chemistry[C]// Proceedings of the Fourth International Conference on Fundamentals and Applications of Heavy Ion Collisions (FAIR'10), Washington D C, USA, February 24-26, 2010.
- [19] 秦芝, 范芳丽, 林茂盛, 等. 超重元素的化学性质[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(增刊 1): 1-15.
- [20] Julia E, Alexander Y, Düllmann C E, et al. *In-situ* formation, thermal decomposition, and adsorption studies of transition metal carbonyl complexes with short-lived radioisotopes[J]. *Radiochim Acta*, 2014, 102(12): 1093-1110.
- [21] Cao S, Wang Y, Qin Z, et al. Gas-phase chemistry of ruthenium and rhodium carbonyl complexes[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(1): 119-125.
- [22] Even J, Yakushev A, Düllmann C E, et al. Rapid synthesis of radioactive transition-metal carbonyl complexes at ambient conditions[J]. *Inorg Chem*, 2012, 51(12): 6431-6433.
- [23] Wang Y, Qin Z, Fan F, et al. Gas-phase chemistry of Mo, Ru, W, and Os metal carbonyl complexes[J]. *Radiochim Acta*, 2014, 102(1-2): 69-76.
- [24] Even J, Yakushev A, Düllmann C E, et al. Nuclear chemistry: synthesis and detection of a seaborgium carbonyl complex[J]. *Science*, 2014, 345(6203): 1491-1493.
- [25] Wang Y, Cao S, Zhang J, et al. The study of rhenium pentacarbonyl complexes using single-atom chemistry in the gas phase[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21(13): 7147-7154.
- [26] Pitzer K S. Are elements 112, 114, and 118 relatively inert gases?[J]. *J Chem Phys*, 1975, 63(2): 1032-1033.
- [27] Pershina V, Anton J, Jacob T. Theoretical predictions of adsorption behavior of elements 112 and 114 and their homologs Hg and Pb[J]. *J Chem Phys*, 2009, 131(8): 084713.
- [28] Yakushev A B, Buklanov G V, Chelnokov M L, et al. First attempt to chemically identify element 112[J]. *Radiochim Acta*, 2001, 89(11-12): 743-748.
- [29] Loveland W, Gregorich K, Patin J, et al. Search for the production of element 112 in the  $^{48}\text{Ca}+^{238}\text{U}$  reaction[J]. *Phys Rev C*, 2002, 66.
- [30] Oganessian Y, Utyonkov V, Lobanov Y, et al. Synthesis of superheavy nuclei in  $^{48}\text{Ca}$ -induced reactions[J]. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 2008, 154: 406-416.
- [31] Gäggeler H, Brüche W, Düllmann C, et al. Chemical and nuclear studies of hassium and element 112[J]. *Nucl Phys A*, 2004, 734: 208-212.
- [32] Eichler R, Brüche W, Buda R, et al. Attempts to chemically investigate element 112[J]. *Radiochim Acta*, 2006, 94: 181-91.
- [33] Eichler R, Aksenov N V, Belozero A V, et al. Thermochemical and physical properties of element 112[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, 47(17): 3262-3266.
- [34] Eichler R, Aksenov N V, Belozero A V, et al. Chemical characterization of element 112[J]. *Nature*, 2007, 447(7140): 72-75.
- [35] Eichler R, Aksenov N, Albin Y, et al. Indication for a volatile element 114[J]. *Radiochim Acta*, 2010, 98: 133-139.
- [36] Yakushev A, Lens L, Düllmann C E, et al. On the adsorption and reactivity of element 114, flerovium[J]. *Front Chem*, 2022, 10: 976635.
- [37] Yakushev A, Khuyagbaatar J, Düllmann C E, et al. Manifestation of relativistic effects in the chemical properties of nihonium and moscovium revealed by gas chromatography studies[J]. *Front Chem*, 2024, 12: 513-524.
- [38] Pershina V, Iliaš M, Yakushev A. Reactivity of the superheavy element 115, Mc, and its lighter homologue, Bi, with respect to gold and hydroxylated quartz surfaces from periodic relativistic DFT calculations: a comparison with element 113, Nh[J]. *Inorg Chem*, 2021, 60(21): 15938-15945.
- [39] Pershina V, Anton J, Jacob T. Electronic structures and properties of MAu and MOH, where M=Tl and element 113[J]. *Chem Phys Lett*, 2009, 480(4): 157-60.
- [40] Turler A, Eichler R, Yakushev A. Chemical studies of elements with  $Z \geq 104$  in gas phase[J]. *Nucl Phys A*, 2015, 944: 640-689.
- [41] Aksenov N V, Steinegger P, Abdullin F S, et al. On the volatility of nihonium(Nh,  $Z=113$ ) [J]. *Eur Phys J A*, 2017, 53(7): 158.
- [42] Yakushev A, Lens L, Düllmann C E, et al. First study on nihonium(Nh, element 113) chemistry at TASCA[J]. *Front Chem*, 2021, 9: 754738.
- [43] Gan Z G, Qin Z, Fan H M, et al. A new alpha-particle-emitting isotope  $^{259}\text{Db}$ [J]. *Eur Phys J A*, 2001, 10(1): 21-25.
- [44] Gan Z G, Guo J S, Wu X L, et al. New isotope  $^{265}\text{Bh}$ [J]. *Eur Phys J A*, 2004, 20(3): 385-387.
- [45] Jia Z, Wang Y, Cao S, et al. LEGEND: a detection system for next-generation gas-adsorption thermochromatography experiments with Nh[J]. *Nucl Instrum Meth A*, 2024, 1064: 70166.