

𨭎的复杂研究

原文作者：

克里斯托弗·E. 杜尔曼 (Christoph E. Düllmann)，德国美因茨约翰尼斯·古腾堡大学。



杜尔曼讲述了探索重元素𬬻的反应性有何令人兴奋之处，以及有何启示。

门捷列夫在一百多年前创立的元素周期表已经成为化学家的一个重要工具，也是一个被广泛认可的化学标志，以至于人们很容易忘记它仍在不断更新中。新元素的增加总能引起人们极大的兴趣，人们特别关心新元素的性质是否符合周期表的既定结构和趋势。

科学家们并不能简单地假定元素的性质符合周期表趋势，尤其是对重元素来讲。事实上，原子核内的诸多质子使邻近的电子加速至光速量级，从而使电子的质量由于相对论效应而增加。这会导致它们的轨道偏离它们本应遵循的假定轨道。在较轻的元素中，这种现象基本上无法观察到，但原子序数大于等于104的超铀系元素，是研究这些效应的理想“实验室”。

然而，由于这些元素数量少且寿命短，相关研究难有进展。一般来说，这些元素单个原子最多存在几秒钟或几分钟。不过，通过精密的自动化装置对单个原子或分子的气相色谱挥发度进行测量，使研究到𬬻为止的所有元素的化合物成为可能，甚至还可研究𬬻和𬬻（上述三种元素的原子序数分别为第108、112号和第114号）^[1]。通过与它们各自族中的较轻元素比较，可以得出关于周期表中既有趋势是否依然有效的结论。

1974年，第106号元素被发现，并以西博格命名为“𬬻”（Sg）。𬬻化学研究的第一个化合物是 SgO_2Cl_2 ，其挥发度符合第6族的 MoO_2Cl_2 和 WO_2Cl_2 确立的趋势，且与相对论量子化学计算结果吻合。这些结果与之后的氧化物-氢氧化物体系以及两个液相实验的研究，构成了目前我们所知的𬬻化学，并将𬬻确立为第6族的正式成员。

尽管取得了这些成就，含有超铀系元素原子的化合物仍然难以获得。超铀系元素原子是通过使用极强的高能离子束使较轻的原子核发生聚变而形成的，因此往往只能在对大多数化学体系并不友好的环境——离子束诱导等离子体中进行研究。

大约10年前，我们就开始努力克服这种技术上的限制，并在最近取得了一些成果：𬬻离子在外加磁场作用下与离子束分离^[2]，然后在周围条件下被收集，并成功用于合成羰基𬬻——第一个超铀系配合物，其中金属𬬻处于还原态。该技术最先被用于锆和铪^[3]，随后研究焦点转向了第6族的羰基配合物。

钼和钨离子的实验绝妙地完成了，它们在含一氧化碳气体的环境中被捕获^[4]。之后，我们与日本理化学研究所的研究者进行了合作，他们具有完美的镱合成与分离的经验。在超过两周的夜以继日的实验中，我们的检测系统识别到了18个镱原子的衰变及其衰变产物，按超铀系化学的标准来说，这是一个很高的数字。通过让挥发性镱物种经过逐渐变冷的表面，我们能够测量它们在什么温度固定下来，数据显示它们是因物理吸附作用而固定的。推导得出的吸附焓与 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 和 $\text{W}(\text{CO})_6$ 类似，证明我们得到的物种^[5]是 $\text{Sg}(\text{CO})_6$ ，同时理论计算^[6]也支持这一结论。

进一步开展研究的迷人前景也展现出来了，合成其他的金属-碳键镱配合物是可行的，这为超铀系金属有机化合物的研究铺平了道路。在第一个一氧化碳配合物^[7]—— $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 被发现一百多年后， $\text{Sg}(\text{CO})_6$ 作为最重的羰基配合物，也加入到了丰富的羰基化学中。鉴于 $\text{Sg}(\text{CO})_6$ 已被鉴定出来，下一步的工作可能包括测量镱-碳键的强度——我们已经有了相应的理论数据^[8]。更重要的是，更重的元素羰基配合物的制备也似乎可以被实现。

在镱被发现40年后，也是关于它的第一项化学研究开展20年后，一个还原态的镱羰基化合物被合成出来，并将接受详细检验。我们很荣幸可以通过扩大超铀系元素的化学研究的新体系，测量先前不可得的性质，来继续西博格未竟的事业。 $\text{Sg}(\text{CO})_6$ 是这条道路上令人兴奋的一步。

[1] Türler, A. & Pershina, V. Chem. Rev. 113, 1237-1312 (2013).

[2] Düllmann, Ch. E. Eur. Phys. J. D 45, 75-80 (2007).

[3] Düllmann, Ch. E. et al. Radiochim. Acta 97, 403-418 (2009).

[4] Even, J. et al. Inorg. Chem. 51, 6431-6433 (2012).

[5] Even, J. et al. Science 345, 1491-1493 (2014).

[6] Pershina, V. & Anton, J. J. Chem. Phys. 138, 174301 (2013).

[7] Werner, H. Angew. Chem. Int. Ed. 29, 1077-1089 (1990).

[8] Nash, C. S. & Bursten, B. E. J. Am. Chem. Soc. 121, 10830-10831 (1999).