

文章编号: 1007-4627(2011)01-0023-13

超重元素的气相化学研究*

雷富安¹, 林茂盛^{1,2}, 郭俊盛¹, 白静^{1,2}, 范芳丽^{1,2}, 丁华杰¹, 吴晓蕾¹, 秦芝^{1, #}

(1 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 对当前国际上超重元素气相化学性质实验研究的现状进行了综述, 简单介绍了用于气相化学研究的超重元素合成方法和超重元素气相化学实验技术的发展历程。综述了超重元素 Rf, Db, Sg, Bh, Hs 和 112 号元素的气相化学性质研究的实验进展情况。最后介绍了我国在超重新核素合成、超重元素气相化学研究等方面所取得的成果, 并展望了在超重元素气相化学性质研究方面的前景。

关键词: 超重元素; 相对论效应; 化学性质; 气相色谱

中图分类号: O644.21

文献标识码: A

1 引言

近年来国际上在超重元素的合成研究方面取得了突破性的进展。德国重离子研究中心(GSI)利用重离子直线加速器(UNILAC)提供的强流⁵⁴Cr 至⁷⁰Zn束轰击²⁰⁸Pb 和²⁰⁹Bi 靶的“冷融合”反应, 先后合成了 $Z=107, 108, 109, 110, 111$ 和 112 等 6 种新元素的一系列同位素。俄罗斯杜布纳联合核子研究所(JINR)基于⁴⁸Ca 束流轰击锕系靶的“暖融合”反应道, 先后合成了 113, 114, 115, 116, 117 和 118 号新元素。日本物理化学研究所(RIKEN)是超重研究领域的后起之秀, 先后从实验上验证了 GSI 合成的 110, 111 和 112 号元素的实验结果, 同时用²⁰⁹Bi(⁷⁰Zn, 1n)²⁷⁸113“冷融合”反应道合成了 113 号元素, 并且经一系列 α 衰变后落到已知的超重核素。

根据门捷列夫元素周期表, 同族元素具有相似的化学性质, 重元素的物理化学性质可以根据经验外推来预测。而早在 20 世纪 60 年代末, 理论工作者就认为对于重元素来说, 由于核电荷数很大, 它的库仑电场产生强烈的库仑引力使 s 和 $p_{1/2}$ 电子的电子轨道收缩。如 105 号元素的 7s 电子轨道相对收

缩了 25%^[1]。内层电子轨道收缩必然导致其在原子核附近的电子云密度增大, 这就会屏蔽外层轨道电子所受到的核引力, 使得重元素如锕系元素的 d 和 f 等外层轨道径向分布向外扩张而增大, 同时外层电子因为结合能的减小而不稳定。电子的相对论效应不仅改变了原子或分子轨道的能级和分布状态, 使超重元素有可能出现不同于它们的同族较轻元素的电子排布方式, 而且可能引起一些不同寻常的氧化态或离子半径等。因此, 通常使用的按照元素周期表的经验性外推法, 对超重元素的化学性质是否有效, 是当今化学学科的一个重要问题。这就需要从实验上和理论上探索超重元素的化学性质。通过考虑相对论效应的量子化学计算可详细预测一些超重元素以及它们的轻同族元素的化学性质。

对超重元素化学性质的研究是当前研究的热点之一^[1-2]。超重元素化学性质研究主要是探讨相对论效应对超重元素核外电子排布情况的影响。通过仔细地比较研究超重元素与同组过渡金属元素之间化学性质的差异, 检验相对论效应的影响作用, 并通过元素的化学性质反推出超重原子核的外层电子轨道的排布情况, 进而确切地指定新元素在元素周

* 收稿日期: 2010-04-22; 修改日期: 2010-08-13

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20901080, 11079006, 10905074, 10705035); 中国科学院知识创新工程重点方向项目(KJXC2-YW-No50-3, KJXC2-YW-No49-2)

作者简介: 雷富安(1982—), 男(汉族), 甘肃皋兰人, 研究实习员; E-mail: leifuan@impcas.ac.cn

通讯联系人: 秦芝, E-mail: qinzi@impcas.ac.cn

期表中的位置。

2 气相色谱技术的发展历程

气相化学分离以其快速、高效、适宜于超铀核的 α 衰变和自发裂变测量的优点, 在超重元素的化学性质研究方面发挥了重要的作用^[2]。

在超重元素的气相化学实验中, 主要是根据超重核素化合物的挥发性的差异利用热色谱(Thermochromatography, 简称 TC)和等温色谱(Isothermal chromatography, 简称 IC)技术进行快速化学分离, 并从实验中测定该化合物在色谱柱表面的摩尔吸附焓和吸附熵等物化常数, 从而达到研究超重元素(一般为超铀系元素)的化学性质, 探索相对论效应对这些元素化学性质影响的目的^[1-7]。TC 是在具有固定的负温度梯度的色谱柱上传输分离放射性混合物的气固色谱法(图 1), 而 IC 是在等温条件下进行分离的实验方法。

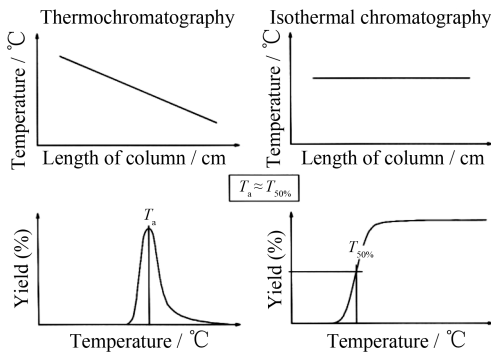


图 1 热色谱与等温色谱的温度分布情况及沉积曲线与穿透曲线^[3]

在 TC 实验中, 挥发性混合物从色谱柱热端被载气携带进入色谱柱, 沿温度梯度, 分子的迁移逐渐变慢, 最后按照化合物不同的挥发性沉积在色谱柱内表面不同的区域。易挥发的化合物会沉积在温度较低的色谱柱表面, 而不易挥发的化合物将沉积在温度较高的色谱柱表面。因此, 通过测定化合物的沉积位置, 就可得到该化合物在石英色谱柱表面的沉积温度 T_a 。通过沉积温度 T_a , 求出化合物在石英色谱柱表面的摩尔吸附焓, 就可以比较化合物之间的挥发性。同时, 化合物的沉积温度也与该核素的半衰期有关。对应 IC $T_{50\%}$ 。TC 具有相当多的优点: 制备分离的可能性几乎适用于所有元素, 它

能够快速地从核反应的反冲靶室中将核反应产物传输到色谱区域, 分离时间很短(可达秒级), 适用于半衰期很短和生成截面很小的超重核素; 在一张色谱图上就能展示出挥发性差异很大的多种化合物。早期基于云母片的核径迹探测器的 TC 技术对 104 和 105 号元素化学性质的研究标志着超重元素化学性质研究的开端。

早期的 TC 技术也有不利之处, 由于对色谱带的测量要在 TC 分离完成之后才可进行, 使得对短寿命超重元素化合物挥发性的描述要比长寿命元素的化合物困难。而且, TC 对超重元素的指定基于对自发裂变(SF)的探测, 而自发裂变不是所有超重核素的特征衰变, 不能对超重核素进行确切无疑的指定, 实验过程中也丢失了放射性核素的半衰期信息。为改进这些缺点, 随着探测器技术的发展, 人们发明了 IC 技术。

IC 与 TC 的主要区别在于 IC 的色谱柱温度是恒定的(图 1)。在 IC 实验中, 挥发性化合物在色谱柱中经历多次吸附/解离过程后将穿透柱子, 可以被输送到探测器系统进行 α 衰变、自发裂变(SF)等放射性的测量。由于各种不同化合物在色谱柱表面的摩尔吸附焓不同, 因此, 容易挥发的化合物将在较低温度下就可穿过等温色谱柱, 而难挥发的化合物将在较高温度下才能穿过等温色谱柱。同时, 放射性核素化合物在温度较低时滞留在色谱柱表面的时间较长, 在色谱柱内部衰变的较多, 能穿过色谱柱的核素较少; 而在较高的温度下, 化合物在色谱柱表面滞留的时间较短, 在色谱柱内部衰变的核素较少, 而穿过色谱柱的核素较多。这样, 通过调节色谱柱等温端的温度, 测得每一个温度对应的化学分离产额, 即可得到化合物的等温穿透曲线。同时, 化合物的通过量不仅与沉积温度有关, 也与该核素的半衰期有关。将有 50% 的化合物穿过色谱柱对应的温度定义为 $T_{50\%}$ 。在该温度下, 化合物滞留于色谱柱的时间等于该核素的平均寿命。等温色谱的 $T_{50\%}$ 的物理意义与热色谱的沉积温度 T_a 相当(图 1)。IC 不仅具有 TC 的优点, 同时由于 IC 技术中色谱区域与放射性测量区域是相互独立的, 因而相对于 TC, IC 在确定核反应产物方面具有显著优势, 并可根据待研究化合物的衰变特性选择不同的放射性测量技术, 相对测量的本底环境也较低。在 20 世纪 80 和 90 年代, IC 技术有了显著的发展, 并

得到了广泛应用。主要的 IC 装置有 OLGA^[8] 系列以及 HEVI^[9] 等。利用 IC 技术曾对 104^[10-12], 105^[10, 13-14], 106^[15-17] 以及 107^[18] 的系列卤化物及氧卤化物进行了大量的研究。

最近, 一些超重元素的化合物(或原子本身)挥发性较强, 沉积的温度很低, 为此将探测器与色谱柱表面相结合, 使得 TC 技术可以在线测量超重元素的易挥发化合物或原子的沉积位置, 同时测量其衰变特性, 大大地提高了实验精度。这一技术已应用于 108^[19] 及 112 号元素^[20-25] 的化学性质的研究, 并将应用于原子序数更大的超重元素的研究。

为深入了解气相色谱的工作原理, 现就气相色谱技术的发展过程作简单的回顾。

2.1 最初用于放射性同位素分离的色谱装置

Zvára 等^[2] 首先将气相热色谱技术应用于放射化学的研究。图 2 给出了整个实验的装置示意图。整个色谱柱为石英结构, 有 90 cm 长, 内径为 0.5 cm, 色谱柱的温度从起始端到末端呈递减趋势。实验中传输气体为 Cl₂, 或者 Cl₂ + CCl₄, 在起传输作用的同时, 用以提供参加反应的卤化剂。在实验过

程中, 实验样品被加热, 与传输气体反应, 形成易挥发的氯化物, 随气流进入色谱柱, 在适合的温度位置沉积到色谱柱表面。通过测量化合物的沉积位置, 进而确定其沉积温度, 得到该化合物在色谱柱表面的吸附特性。利用该装置他们研究了一些碱金

2.2 早期研究超重元素化合物挥发性的在线热色谱装置

20 世纪 60 年代, 前苏联杜布纳 JINR 化学小组的 Zvára 等人利用在线气相热色谱技术, 成功地研究了自发裂变源的裂变碎片 Zr 和 Mo 等的氯化物的化学性质^[2]。实验的装置简图见图 3。实验中聚四氟乙烯材料的热化室中间放置着高浓度的 ²³⁵U₃O₈, 两端放置着 700 GBq 的中子源。中子轰击 ²³⁵U, 使其活化产生的裂变碎片在热化室中被慢化。采用 N₂ 或者 CO₂ 等作为传输气体, 气体通过装有载体颗粒的管道中。通过对管道加热, 使得载体挥发, 其在气体中的分压大概在 1 mmHg 柱左右。载体随气体进入热化室, 与自发裂变产物反应, 生成易挥发的氯化物。整个热化室的温度可以调整, 但限于材料不能超过 180 °C。气体将裂变碎片从靶室通过色谱柱传输到阱中。实验中通过分析阱中的核素含量确定其挥发性。利用该装置对 ⁹⁷ZrCl₄ 的挥发性做了系列研究。

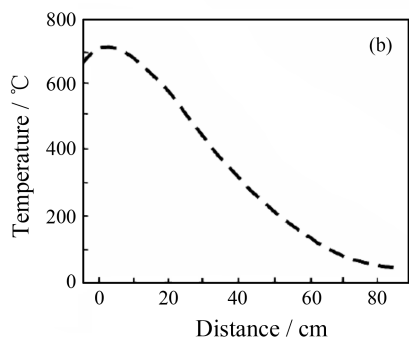
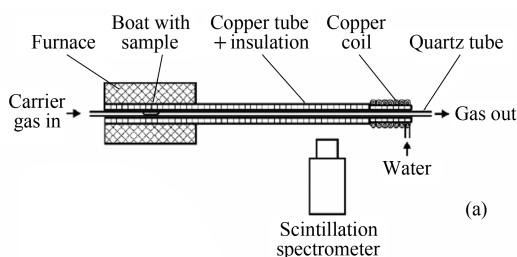


图 2 早期利用色谱技术分离核素的装置图

程中, 实验样品被加热, 与传输气体反应, 形成易挥发的氯化物, 随气流进入色谱柱, 在适合的温度位置沉积到色谱柱表面。通过测量化合物的沉积位置, 进而确定其沉积温度, 得到该化合物在色谱柱表面的吸附特性。利用该装置他们研究了一些碱金

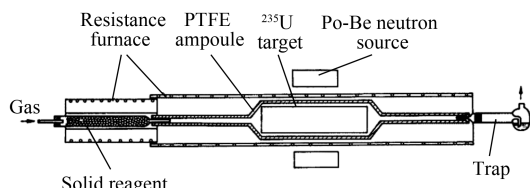


图 3 用于研究自发裂变碎片的在线色谱装置

在以上的实验设备的基础上, 20 世纪 60 年代末期, 前苏联杜布纳 JINR 的 Zvára 和他的同事建立了用于研究超重元素化合物化学性质的在线热色谱装置, 并用该装置研究了 Rf, Db 以及 Sg 的卤化物或者氧卤化物的挥发性。

图 4 给出了用于研究 Rf 化学性质的装置简图^[2]。实验中核反应产物从靶室反冲出来后, 用 1.5×10^5 Pa、300—350 °C 的氮气流收集, 使少量气态的 NbCl₅ 和 ZrCl₄ (3 : 1, 分压为 26.7 Pa) 与氮气混合, 将新原子氯化, 然后使气流通过一个加热的过滤器, 将气溶胶和不挥发的锕系元素三价氯化物滤除, 使挥发性的化合物通过过滤器, 进入一个温度递减的石英色谱柱。色谱柱中排列着大量的云母片。实验结束后, 通过显微镜观测云母片上的自发裂变径迹, 可以确定化合物在石英表面的沉积温

度,进而确定其挥发性。该实验不仅是合成 104 号元素的第一个实验,同时也标志着超重元素化学性质气相色谱研究的开端^[2-3],对超重元素的化学

性质研究发展具有里程碑的意义。

早期研究超重元素化合物挥发性的在线热色谱装置有以下特点:

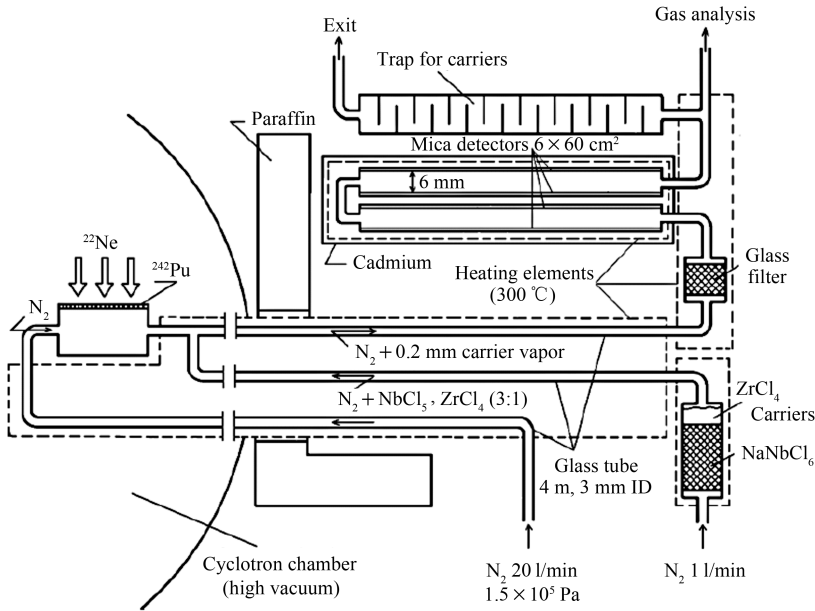


图 4 用于 Rf 化学研究的在线热色谱装置

(1) 优点: 1) 该实验装置引入了在线分离的方法,可研究短寿命的核素,扩大了放射性核素的研究范围; 2) 可以得到所有进入色谱柱核素的挥发性数据; 3) 可以在同一实验条件同时研究超重元素及其同组较轻元素的化合物的挥发性。

(2) 不足之处: 1) 由于元素的沉积区位置只能在热色谱实验结束后才能准确测定,这就给研究半衰期较短的超重元素的鉴别带来很大困难; 2) 化学分离装置与核反应靶室距离较近,对核化学家的身体损伤较大; 3) 必须依靠模型来校正具有不同半衰期的超重元素化合物的沉积温度。

2.3 在线等温色谱装置

当对 104 和 105 号元素的化学性质进行初步的研究以后,化学家们开始试图将气体喷射技术引进到超重元素的化学性质研究。20 世纪 70 和 80 年代, Rudolph 和 Bächmann 首次将气体喷射技术引入放射性核素的化学分离实验研究,同时也引进了在线测量的观点,建立了一套实验装置^[26],并对 ²⁵²Cf 源裂变产物的化合物进行了详细研究。

在此基础上,瑞士 PSI 的 Gäggeler 等人将此装置进行改进,建立了 OLGA 系统^[8]。整个系统的实

验装置图见图 5。该系统主要包括以下几个方面: 气体喷射传输系统、等温色谱柱系统以及探测系统。实验中,超重元素在核反应过程中生成后,反冲到充满传输气体的热化室,吸附到气体喷射系统的传输颗粒表面,随气流由气体喷射传输系统传输到了等温色谱的反应区域,该区域的温度始终保持在 900 °C 以上,远远超过气溶胶颗粒的熔点。在这样的温度条件下,核素从气溶胶颗粒上面解吸,同时与加入的反应气体进行反应。为了使得反应充分,反应区域一般需要添加用于提供反应场所的石英绒。生成易挥发的化合物后,随气体进入温度可以调节的色谱柱的等温区域进行色谱分离。穿过色谱柱的化合物进入了一个新的慢化室,并由另一套气体喷射技术传输到探测系统进行在线测量。通过改变色谱柱等温端的温度,就可以得到在相同的时间内和不同温度对应的不同化学分离产额,从而得到易挥发化合物的在线等温曲线。

该装置有以下优点: (1) 采用气体喷射技术,使得用于化学研究的在线等温色谱装置与核反应靶室分离,便于化学操作和放射性防护; (2) 采用在线的母子核关联时间的检测,使核素的鉴别更加准确;

(3) 气体喷射系统的传输速度快，大大缩短了化学分离的过程，使半衰期在 0.5 s 以上的核素都能够

用该技术进行研究。

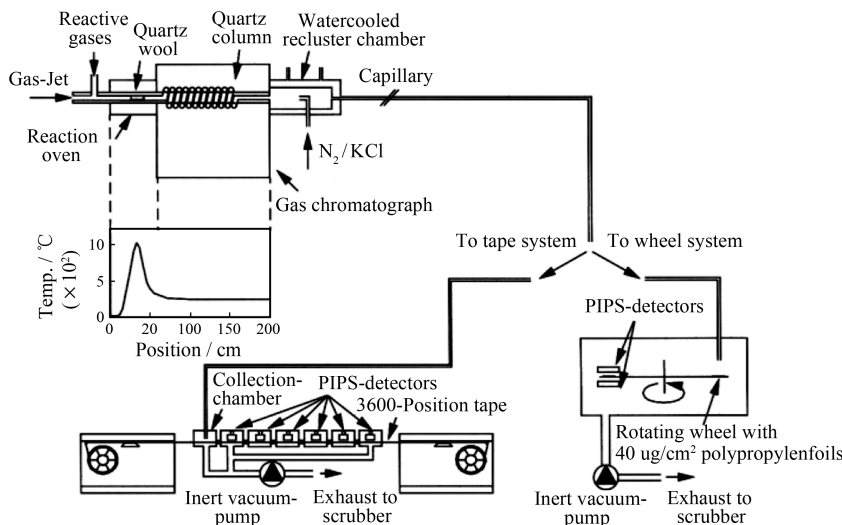


图 5 在线等温色谱系统 OLGA 的示意图

该技术的不足之处在于：(1) 由于色谱柱等温端的温度调节范围一般在 0—800 °C 之间，所研究的化合物的等温穿透曲线必须在该范围内。因此，所研究的化合物种类比较有限，一般为挥发性较好的卤化物或者氧卤化物；(2) 制造等温色谱的材料一般为石英材料，由于 HF 对石英的腐蚀，所以超重元素的易挥发的氟化物无法采用该装置进行研究；(3) 等温色谱的穿透曲线一般需要采集 4 个温度点，每一个温度点都至少要存在几个事件，这样要求超重元素的产额相对较高；(4) 在对各个温度点化学分离效率的测定中，其它实验条件有可能发生改变；(5) 超重元素与较轻同族元素的化合物的等温穿透曲线不一致，因而研究较轻同族元素的化合物需要重新设定等温端的温度范围；(6) 实验中需加入使放射性核素从载体颗粒解吸的热过滤器，增加了化学反应条件的不确定性；(7) 热过滤器所用的石英绒在实验过程中有所变化，可能影响化学分离效率。

利用 OLGA 系统以及以类似的装置如 HEVI 等，科学家们对 Rf, Db, Sg 和 Bh 的卤化物或者氧卤化物的挥发性进行了成功的研究。

2.4 用于研究 108 和 112 号元素化学性质的在线热色谱装置

随着原子序数的增加，生成超重元素的核反应截面也越来越小。超重核素的产额由每小时一个事

件变成每天一个事件甚至十几天一个事件。同时通过元素周期表外推可知，这些元素的化合物或者单质本身的挥发性非常好，它们的沉积温度(热色谱)或穿透温度(等温色谱)将会非常的低。因而已有以 OLGA 为代表的在线等温色谱技术显然不能满足研究这些元素化学性质的条件。根据所研究元素的特点，人们重新采用了在线热色谱的方法，将色谱柱与探测器完美结合，对 107 号以后的元素的化学性质进行了研究。

图 6 给出了用于 Hs 的化学性质的实验装置^[27]。实验中一般直接采用气体将核反应产物从热化室中传输，经过高温的反应区后，进入由十几对探测器形成有温度递减梯度的热色谱。根据探测器的测量结果，得到了超重元素单质或者化合物的热色谱沉积温度，进而获得超重元素的化学性质。

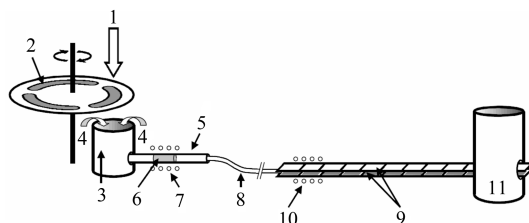


图 6 研究 Hs 化学性质的实验装置

1 束流，2 转靶系统，3 采用 He/O₂ 将产物吹出，4 在热化室外将气体干燥，5 石英绒，6 加热 600 °C，7 生成 HsO₄，8 聚四氟乙烯毛细管，9 探测器组，10 产生温度梯度的加热系统，11 产生温度梯度的冷却系统。

与 OLGA 系统相比, 该技术有以下的优点:

(1) 实验装置可以在低温下工作, 适合于挥发性更好的单质或者化合物的研究; (2) 采用热色谱技术, 可以研究产生截面很小的核素; (3) 将色谱柱与探测器结合在一起, 可以观测到超重核素的 α 母子核衰变链和时间关联, 进而可以准确地确定核素。

3 超重元素化学性质的气相化学研究进展

开展超重元素的化学性质实验研究是一项具有挑战性的工作。一般来讲, 通过重离子反应合成的核素都是缺中子的, 其寿命较短, 不利于用现有化学技术研究其化学性质, 尤其是对于研究超重元素的详细化学性质更是如此。但是实验上基于 ^{18}O , ^{22}Ne , ^{26}Mg 轰击放射性 ^{248}Cm , ^{249}Bk 靶通过“热熔合”(hot-fusion) 反应道能够产生具有相对长寿命的丰中子的超铀核素 $^{261\text{m}}\text{Rf}$, ^{262}Db , ^{265}Sg , 266 , ^{267}Bh , 269 , ^{270}Hs , 其 α 衰变寿命最长的可达数十秒, 这就为核化学家利用现代的快速化学分离装置研究超重元素(Rf-Hs)的化学性质提供了良好的机遇。

3.1 104 号元素的气相化学研究

104 号元素(Rf)是第 1 个超重元素, 位于元素周期表的第 7 周期, 第 4 族。早期的 Dirac-Fock 理论模型计算给出 104 号元素(Rf)的基态电子构型为 $[\text{Rn}]5f^{14}6d^27s^{2[28]}$, 这和按 Ti, Zr 和 Hf 到 Rf 的基态电子构型进行外推所得结果一致, 因此可推断出 Rf 的化学性质与第 4 族元素 Zr 和 Hf 的性质类似。但是, 后来的相对论计算结果认为 104 号元素的电子构型可能是 $[\text{Rn}]5f^{14}6d^17s^27p^1$ 或者 $[\text{Rn}]5f^{14}7s^27p^2$, 这就认为 104 号元素的化学性质可能与元素 Th 类似。1964 年, 前苏联杜布纳 JINR 实验室的 Flerov 和 Zvára 等用加速到 113—115 MeV 的 ^{22}Ne 核轰击 ^{242}Pu 靶, 通过 $^{242}\text{Pu}(^{22}\text{Ne}, 4n)^{260}\text{Rf}$ 核反应, 宣布合成了半衰期为 (0.3 ± 0.1) s 和质量数为 260 的 104 号元素^[29]。实验中利用图 4 所示的在线热色谱装置, 通过显微镜观测云母片上的自发裂变径迹, 确定 $^{260}\text{RfCl}_4$ 在石英表面的沉积温度, 进而确定其挥发性。该实验不仅是合成 104 号元素的第一个实验, 同时也标志超重元素化学性质气相色谱性质研究的开端。后来科学家分析当时的数据认为, Rf 和 Hf 的氯化物在石英表面的摩尔吸附焓

为 -110 kJ/mol 和 -146 kJ/mol。

20 世纪 90 年代, 瑞士 PSI 以及美国加州大学伯克利分校的核化学家们利用 OLGA 系统^[8] 与 OLGA 类似的装置(HEVD)^[9], 采用大约 100 MeV 的 ^{18}O 轰击 ^{248}Cm 的核反应得到半衰期为 78 s 的 ^{261}Rf , 并对 Rf 的氯化物^[11] 以及溴化物^[12] 进行在线等温色谱研究。

图 7 表示了第 4 族元素氯化物的吸附焓。等温气相色谱实验结果表明, Rf 氯化物与 Zr 氯化物的挥发性相似, 挥发性比 Hf 氯化物的大。关于 Rf 溴化物的研究也表明 Rf 溴化物的挥发性比 Hf 溴化

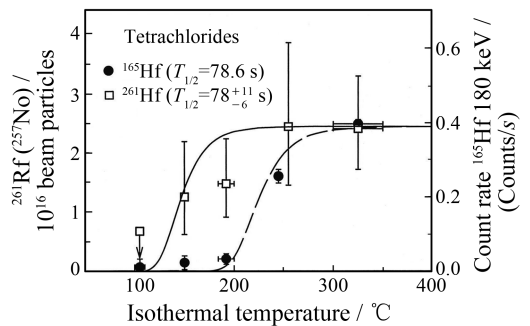


图 7 第 4 族元素氯化物的吸附焓

物的大。图 8 表示了第 4 族元素的氯化物以及溴化物的挥发性比较^[30]。从图中可以看出, Rf 的挥发性明显与用元素周期律外推得到的性质相违背, 但这样的实验结果与考虑相对论效应的理论计算结果一致。该结果表明, 相对论效应对 Rf 的化学性质存在着影响。

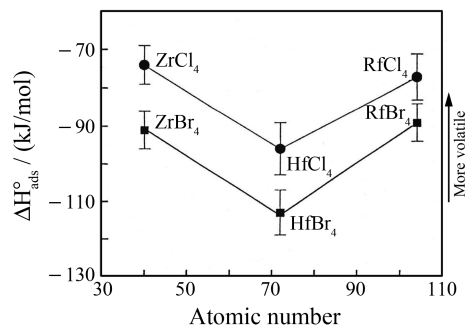


图 8 第 4 族元素的氯化物以及溴化物的挥发性比较

3.2 105 号元素的气相化学

1968 年, 前苏联杜布纳 JINR 的 Flerov 等^[31] 首次报道了用重离子回旋加速器加速的氦离子 (^{22}Ne) 轰击 ^{243}Am , 通过 $^{243}\text{Am}(^{22}\text{Ne}, 5n)^{260}\text{Db}$, $^{243}\text{Am}(^{22}\text{Ne}, 4n)^{261}\text{Db}$ 核反应合成了 105 号元素的

两种同位素。

105 号元素位于 Nb 和 Ta 的下面, 处于元素周期表的第 5 族。相对论理论对原子轨道的计算结果表明, 105 号元素的基态电子排布应为 $[Rn] 5f^{14} 6d^3 7s^2$, 没有 $7p^{1/2}$ 电子排布^[32-33], 因此, 认为 105 号元素的化学行为受相对论效应的影响不大, 与同族轻元素 Ta 相比, Db 具有较大的离子半径、不同电荷效应和不同伸展方向的 $6d$ 轨道电子。

最初关于 Db 的化学性质研究是在 20 世纪 70 年代, Zvára 等^[34]利用热色谱技术研究了 Db, Hf 和 Nb 溴化物的挥发性, 测得其挥发性的顺序为 $NbBr_5 > DbBr_5 \approx HfBr_4$ 。但在实验中主要是基于实验后监测云母片上超铀核的自发裂变径迹, 确定 Db 在热色谱柱的沉积位置, 从而获取化学性质信息的。

20 世纪 90 年代, Gäggeler 等^[13]用等温热色谱 OLGA 技术研究了 Nb, Ta 和 Db 溴化物的挥发性。由于第 5 族元素容易与痕量的氧气或水蒸气反应形成氧卤化物, 因此, Gäggeler 等^[13]在进行气相色谱实验之前, 利用高纯度的反应气体预先处理了石英色谱柱。在实验中使用了不同溴化条件, 研究 Nb 的溴化物时用 HBr 气体作为溴化气体, 研究 Ta 的溴化物时用经过 BBr_3 饱和溶液的 HBr 气体作为溴化试剂, 研究 Db 的溴化物时分别用 HBr 气体和经过 BBr_3 饱和溶液的 HBr 气体作为溴化剂。

实验中采用 ^{18}O 轰击 ^{249}Bk 通过蒸发 $4n$ 和 $5n$ 反应道生成 $^{262, 263}Db$ 作为研究的目标核。由于靶中痕量铅杂质产生的大量转移反应产物 $^{211m-212m}Po$ 的 α 衰变能量与 $^{262-263}Db$ 的 α 衰变能量相似, 严重地干扰了超重核素 ^{262}Db 的 α - α 关联测量, 只能以短寿命 Db 核素的自发裂变信息来讨论第 5 族元素溴化物的挥发性。实验结果发现, Nb 和 Ta 的溴化物具有相似的挥发性, 而 $DbBr_5$ 则具有较低的挥发性, 得到其挥发性的顺序为 (图 9) $TaBr_5 \approx NbBr_5 > DbBr_5$ 。这种趋势与第 5 族元素的热力学经验外推结果一致, 但是与相对论量子化学计算结果刚好相反。因为考虑相对论效应的理论计算预测在第 5 族元素溴化物中, $DbBr_5$ 具有最高的共价性和最低的有效电荷, 导致 $DbBr_5$ 比其同族元素的溴化物更易挥发, 挥发性顺序应为 $DbBr_5 > TaBr_5 \approx NbBr_5$ 。

后来, 美国加州大学伯克利分校的科学家们采用 HEVI 系统, 试图对 Db 的溴化物的挥发性进行

系列研究。但由于转移反应产物 $^{211m-212m}Po$ 的影响, 使得对 $^{262-263}Db$ 的在线测量与鉴别失败^[35]。

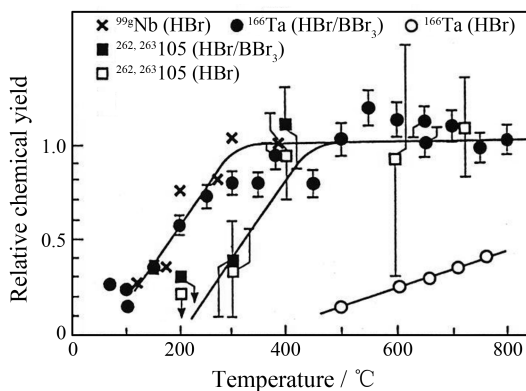


图 9 Nb, Ta 和 Db 的溴化物的等温热色谱穿透曲线

1996 年, 瑞士 PSI 的科学家们又用 OLGA 系统研究了 Db 的氯化物和氧氯化物的挥发性^[14] (图 10)。实验中, 当反应气体 HCl 中的氧气含量增大时, Nb 就形成难挥发的氧氯化物; 而 Db 则不同, 在纯的 HCl 反应气体条件下, 则有可能形成 $DbCl_5$ 和 $DbOCl_3$ 两种化合物。与 $NbOCl_3$ 相比, $DbOCl_3$ 的挥发性小。

由于至今还没有实验证明, 在反应气体为 HBr 或者含有 BBr_3 蒸汽的 HBr 的条件下, Db 到底是形成了 $DbOBr_3$ 还是 $DbBr_5$, 导致无法找到相对论效应对第 5 族元素的化学性质影响的证据。相对论效应在超重元素 Db 中是否存在, 唯有通过更进一步的气相化学实验来确认到底是形成了 $DbOBr_3$ 还是 $DbBr_5$ 。因此, 关于 Db 卤化物特别是纯净溴化物的挥发性仍需要进一步的实验研究。

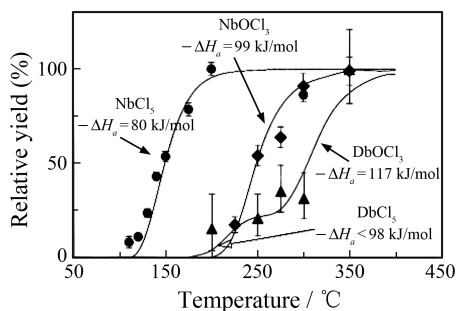


图 10 Nb 和 Db 的氯化物以及氧氯化物的等温穿透曲线

3.3 106 号元素的气相化学

106 号元素 Sg 是 1974 年由美国的 Ghiorso 等^[36]通过核反应 $^{249}Cf (^{18}O, 4n) ^{263}Sg$ 发现的。

根据理论计算预测 106 号元素的基态电子构型为 $[Rn]5f^{14}6d^47s^2$ ，属于元素周期表的第 6 族^[37]。

Sg 作为元素周期表第 6 族的一个成员，与同族较轻的元素 Cr, Mo 和 W 性质类似，可以形成挥发性的卤化物、氧氯化物、氧氢氧化物和羰基化物。尽管对于第 6 族元素的卤化物来说，只存在相对不稳定的六价氯化物，但是各种稳定的氧氯化物如 MOX_4 , MO_2X_2 ($M=Mo, W$; $X=F, Cl$) 的存在，足以使核化学家能够在气相中对第 6 族元素氧氯化物的挥发性进行研究，来比较 Sg 与其同族轻元素性质之间的差异。

俄罗斯杜布纳 JINR 的核化学组采用热色谱技术第 1 次进行了关于 ^{263}Sg ($T_{1/2} = 0.9$ s) 的气相实验^[16]，含有 20% 空气的 $SOCl_2$ 作为反应气体，以形成挥发性的氯化物或氧氯化物，实验观察到了 41 次 ^{263}Sg 自发裂变径迹。这些事件出现在温度约为 270 °C 处(末端低于 100 °C)，而 ^{176}W ($T_{1/2} = 2.5$ h) 则出现在大约 80 °C 附近。上述实验结果表明，W 形成挥发性的 WO_2Cl_2 且沉积在高温区；相对更易挥发的 WOC_2 则出现在低温区。同样可推断出，Sg 形成化合物 SgO_2Cl_2 ，沉积温度在 270 °C 左右，在形成更容易挥发的 $SgOCl_4$ 的过程中， SgO_2Cl_2 也可能发生衰变。因此，从第 1 次实验中并没有得到超重元素 Sg 与其同族轻的元素的类似或不同之处。

1995 年，国际合作小组在 GSI 对 Sg 进行了在线等温气相色谱试验，以 ^{22}Ne 轰击 ^{248}Cm 所产生的 ^{265}Sg 和 ^{266}Sg 为研究对象，在 OLGA 装置上研究了氧氯化物的形成及挥发性^[15]。与色谱柱相连的反应区始终保持 1000 °C，为了形成氧氯化物，含有 $SOCl_2$ 和 O_2 的 Cl_2 作为反应气体。在温度为 150—400 °C 范围内，测定了 Mo, W 和 Sg 化合物的穿透曲线。在这些实验条件下，最有可能形成化合物 MO_2Cl_2 ($M=Mo, W, Sg$)，其挥发性顺序如下(图 11)： $MoO_2Cl_2 > WO_2Cl_2 \approx SgO_2Cl_2$ 。结果表明，Sg 类似 Mo 和 W，可形成氧氯化物，而 U 则形成 UCl_6 (具有更大的挥发性)。此次关于 Sg 的实验结果与由元素周期表外推和相对论计算的结果一致。

由于第 6 族元素容易形成氧化物以及在实验中难以避免微量 O_2 的存在，至今还没有实验来研究纯氯化物的性质。然而，关于 Sg 的羟基氧化物的形成及挥发性已进行了气相色谱实验研究^[38]。图 12 给出了整个实验的装置简图^[39]。由于氧化物和

羟基氧化物具有低的挥发性，这些研究只能在高温热色谱设备中进行。反应区温度保持在约 1050 °C。在 50 °C 时，将含有 H_2O 的 O_2 加入到反应区。

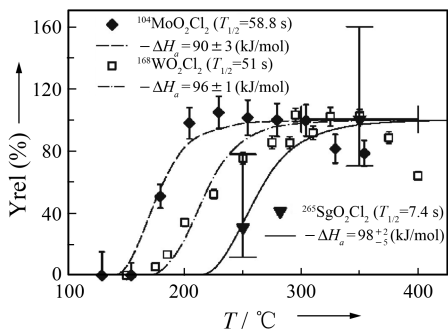


图 11 第 6 族元素的氧氯化物的等温穿透曲线

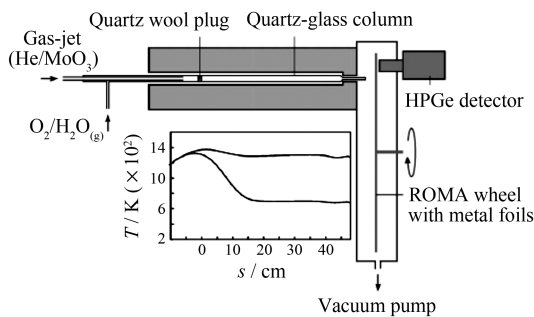


图 12 用于 Sg 气相化学实验的实验装置简图

石英色谱柱(长约 40 cm)的主要部分保持为约 1000 °C。产物收集在 25 μm 厚的 Al 箔上，这些 Al 箔在探测器前是旋转的，以便对 Sg 和 W 进行衰变测量。从 Mo 和 W 的条件试验结果可看出，Sg 的羟基氧化物的传输机理不仅是简单的吸附-解吸附过程，而是相当于发生在通过分离吸附-结合吸附的过程。下述方程可称为“反应气相-色谱”：



3.4 107 号元素的气相化学

在 1981 年，Münzenberg 等^[40]在德国 GSI 的 SHIP 上利用 ^{209}Bi ($^{54}Cr, n$) ^{262}Bh 反应首先合成和鉴别了 107 号元素的同位素 ^{262}Bh ，并测定出其半寿命和 α 衰变链。

20 世纪末，瑞士 PSI 的核化学家 Eichler 等^[18]及其合作者在 PSI 进行了关于氧氯化物的研究，由 ^{22}Ne 轰击 ^{249}Bk 产生的半衰期为 17 s 的 ^{267}Bh 作为研究的目标核。核反应产物冲入靶室后，被慢化并由 C-溶胶作为簇材料从反冲靶室携带到 OLGA 色谱柱。反应气体为 HCl 和 O_2 混合物，反应炉保

持在 1000 °C，携带核反应产物的 C-溶胶在炉子中被燃烧，核反应产物与 HCl 和 O₂ 反应，形成易挥发的氧氯化物，穿过色谱柱后，用 CsCl 微粒携带反应后的化合物离开色谱柱传输到测量系统，测量 Bh 的 α 衰变链。实验观测到 6 个相关的 ²⁶⁷Bh 衰变链事件：4 个在等温温度为 180 °C，2 个在 150 °C，在 75 °C 没有发现。从等温色谱穿透曲线可知，与 TcO₃Cl 和 ReO₃Cl 相比，BhO₃Cl 将在较高的温度穿过等温色谱柱，这一结果与元素周期表外推得到的趋势相类似。这表明 Bh 的行为类似于第 7 族元素，形成挥发性的氧氯化物 BhO₃Cl。挥发性顺序如下：TcO₃Cl > ReO₃Cl > BhO₃Cl。BhO₃Cl 的吸附焓 $-\Delta H_{a_0} = (75 + 9 / -6) \text{ kJ/mol}$ (图 13)，这与含有相对论效应的理论计算结果一致^[41]。

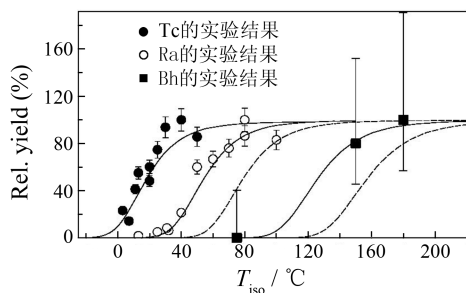


图 13 第 7 族元素的氧化物的等温穿透曲线

3.5 108 号元素的在线热色谱研究

108 号元素是 1984 年由前联邦德国达姆施塔特 GSI 的科学家 Münzenberg 等^[42]在 GSI 的 SHIP 上用 ⁵⁸Fe 离子轰击 ²⁰⁸Pb 靶时发现的，其核反应为 ²⁰⁸Pb(⁵⁸Fe, n)²⁶⁵Hs。通过测量 ²⁶⁵Hs 的 α 衰变链子体 ²⁵³No 方法，确证了 ²⁶⁵Hs 的存在。

为了研究 108 号元素的化学性质，科学家们建立了 IVO 系统。从元素周期表外推的经验认为 Hs 的氧化物的挥发性极强，因此整个实验是在极其低的温度下进行的^[14]。实验装置示于图 6。实验中通过 ²⁶Mg 束流轰击旋转的 ²⁴⁸Cm 靶产生 ²⁶⁹Hs ($T_{1/2} = 9 \text{ s}$) 核素。核反应产物进入热化室后，被 He/O₂ 混合气体带到 IVO 系统，中间经过一个含有 P₂O₅ 的洗气装置，使传输气体在进入 IVO 系统前水的含量降低到 10⁻⁶。进入 IVO 系统后，气体首先穿过温度保持在 600 °C，且含有石英绒的石英柱，在这里 Hs 与氧气反应生成在常温下就能挥发的 HsO₄，然后穿过大约 10 m 的距离，进入 COLD 中。整个

装置有 12 对探测器，并排形成了热色谱。热色谱的起始端放有温度自动调节器而末端放置在液氮中冷却，而使整个热色谱有一个递减的温度梯度。利用具有温度梯度(从入口的 -20 °C 到出口的 -170 °C)的在线探测阵列装置，观察到 7 个 Hs 原子，并发现 Hs 能够形成易挥发的氧化物，具有与 Os 相似的化学性质。这表明 Hs 在元素周期表中的位置应该在 Os 的正下方，它们同属于第 8 族过渡金属。但 Hs 的四氧化物挥发性低于 Os 的四氧化物，有较负的吸附焓。从 Monte Carlo 模拟与实验数据的拟合曲线可推断出，它们的吸附焓(图 14)如下：

$$-\Delta H_{a_0(T)}(\text{HsO}_4) = (46 \pm 2) \text{ kJ/mol},$$

$$-\Delta H_{a_0(T)}(\text{OsO}_4) = (39 \pm 1) \text{ kJ/mol}.$$

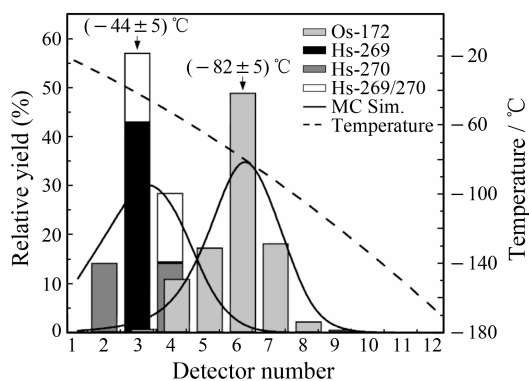


图 14 Hs 的在线热色谱实验结果

3.6 112 号元素的在线热色谱研究

1994 年前联邦德国达姆施塔特 GSI 的学家 Münzenberg 等^[43]在 GSI 的 SHIP 加速的 Fe 离子轰击 Bi 靶，合成了质量数为 272 的 112 号元素的同位素。

在 108 号元素成功研究的基础上，人们对 112 号元素的化学性质进行了研究。图 15 给出了最近一次 112 号元素研究的整个实验的装置简图^[21]。实验中采用 ⁴⁹Ca 轰击 ²³⁸U 生成 ²⁸⁷114，²⁸⁷114 经过 α 衰变得到的 ²⁸³112 作为研究的目标核。核反应产物冲出靶室后慢化在体积为 35 cm³ 的热化室中，并被 850 ml/min 的 He/Ar 气体携带穿过 850 °C 的石英绒和 8 m 长的聚四氟乙烯的毛细管，进入热色谱。它是由 32 对面对面放置的硅探测器，形成一个窄条的热色谱。其中一侧镀有一层厚度为 50 nm 的金。热色谱的起始端放有温度自动调节器，而末端放置在液氮中冷却，而使整个热色谱有一个从始端

到末端递减的温度梯度。实验中在第 2 对探测器和第 7 对探测器共观察到两个 α 衰变链，实验结果(图 16)表明 112 号元素的化学性质类似于 Hg，而与 Rn 的化学性质相差较远。

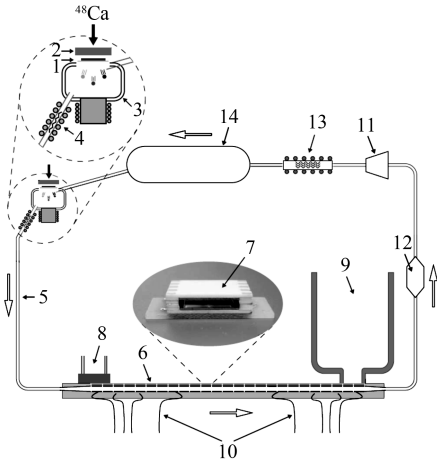


图 15 112 号元素的化学研究试验装置简图

1 束流, 2 核反应产物穿过 Ti 衬进入热化室, 3 采用 He/Ar 将产物吹出, 4 穿过聚四氟乙烯毛细管, 5 通向热色谱装置, 6 32 对探测器组成充当热色谱柱的探测器系统, 7 热色谱的一侧被 50 nm 的金覆盖, 8 产生低温的液氮, 9 用于监测温度的监测装置, 10 温度监测装置与色谱柱相连, 11 对气体进行干燥, 12 含有五氧化二磷干燥器, 13 含有温度保持在 1000 °C 的 Ta 片, 14 白色箭头表明气体的流向。

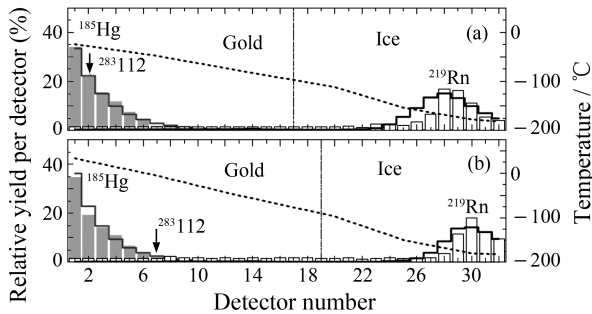


图 16 112 号元素的化学实验结果

4 我国的超重核素及超重元素气相化学的研究现状

为了开展超重核素研究，我们从 20 世纪 90 年代开始，先从合成和研究超铀新核素 ^{235}Am ^[44] 入手，逐步跨入了超重区研究的大门，先后合成了超重区新核素 ^{259}Db ^[45-46] 和 ^{265}Bh ^[47-51]。两个超重新核素 ^{259}Db 和 ^{265}Bh 的合成和研究，是分别于 2000 年和 2003 年完成的，其实验都是在兰州重离子研究

装置(HIRFL)上进行的。 ^{259}Db 是通过 $^{241}\text{Am}(\text{}^{22}\text{Ne}, 4n)$ 反应产生的，反应产物通过一套自行设计和建造的非等时间距排列和收集的探测系统，实现了对母子体衰变的分别测量，从而获得了它们的关联衰变关系以及衰变特性等。得到了 ^{259}Db 的 α 衰变能量为 9.47 MeV，半衰期为 0.51 s；数年后又借助 $^{243}\text{Am}(\text{}^{26}\text{Mg}, 4n)$ 反应得到了 107 号元素的一个新同位素 ^{265}Bh ，其半衰期为 0.94 s， α 衰变能量为 9.24 MeV。由于生成截面较小，只观测到了 8 个 ^{265}Bh 及其子核之间的关联事件。

这两个新核素的合成，为我国超重元素的化学性质研究打下了坚实的基础。利用成功用于 ^{259}Db 和 ^{265}Bh 的气体喷射传输技术，我们完成了等温气相热色谱快速化学分离装置的研制工作，并对 ^{252}Cf 裂变产生的短寿命 Tc 同位素进行了高效、快速的化学分离检验实验^[52]，表明我们研制的气相快化分离装置已经能够正常工作，且具有的特点是快速和高效，适宜于研究寿命为数秒的放射性核素的气相化学性质。同时利用该等温气相热色谱装置又对 Db 的同族元素 Nb 的溴化物^[53]进行了初步研究，取得了良好的结果。不仅生成了易挥发的 NbBr_5 ，同时也生成了较 NbBr_5 稍难挥发的 NbOBr_3 。而在除尽氧气的情况下，系统中只生成纯净的溴化物 NbBr_5 。这一结果表明，只有在氧气除尽的情况下，第 5 族元素才能与 HBr 反应生成纯净的溴化物。

在以上实验的基础上，我们采用 HIRFL 的 SFC 重离子加速器产生的 ^{19}F 轰击 $^{\text{nat}}\text{Ge}$ 和 $^{\text{nat}}\text{Gd}$ ， ^{20}Ne 轰击 ^{243}Am 得到放射性核素 ^{88}Nb ， ^{170}Ta 和 ^{258}Db ，成功地研究了 Nb, Ta 和 Db 的溴化物的挥发性。实验中对于 Nb 的溴化物研究表明，在系统中存在痕量氧气的情况下，仍然产生了 NbBr_5 和 NbOBr_3 两组分产物。在除去氧气的条件下，与采用纯的 HBr 和 HBr 气体添加 BBr_3 作为反应气体所得到的实验结果是一致的，其摩尔吸附焓为 $(-89 \pm 5)\text{kJ/mol}$ ，化学分离效率在 50% 左右。在对 Ta 的实验中，采用纯净的 HBr 作为单一的反应气体，首次得到了 Ta 的溴化物 TaBr_5 。实验中测得的 TaBr_5 在石英色谱柱表面的摩尔吸附焓为 $(-103 \pm 5)\text{kJ}$ ，化学分离效率为 22%。与以前 Ta 的实验研究类似，采用 HBr 气体添加 BBr_3 蒸汽作为反应气体也得到了 Ta 的溴化物 TaBr_5 ，得到的摩尔吸附焓为 $(-102 \pm 5)\text{kJ/mol}$ ，但是其化学分离效率

却提高到 45%。

在 Db 的实验中, 只采用 HBr 作为反应气体, 首次得到了 Db 的纯净溴化物 DbBr_5 。实验中等温色谱柱的温度范围为 50—250 °C, 而 DbBr_5 的 $T_{50\%}$ 在 100 °C 左右。采用蒙特卡罗模拟程序对实验结果进行分析, 得到了 DbBr_5 在石英色谱柱表面的摩尔吸附焓为 (-71 ± 5) kJ/mol。

由 $\Delta H_a(\text{DbBr}_5) > \Delta H_a(\text{NbBr}_5) > \Delta H_a(\text{TaBr}_5)$ 表明, Db 的溴化物的挥发性远远大于 Nb 和 Ta 的溴化物的挥发性。这一实验结果有悖于由元素周期表外推得到的结论, 却与已有的考虑了相对论效应的理论预言极其吻合。结果表明, 相对论效应对 Db 的化学性质有很大的影响。

特别值得一提的是, 自 2001 年起中国科学院近代物理研究所核化学课题组参加了由德国 GSI 和慕尼黑理工大学 (TUM)、瑞士 PSI、美国 LBNL、俄罗斯 JINR 的 Flerov 核反应实验室 (FLNR) 和日本原子力研究机构 (JAEA) 等单位的核化学家组成的国际合作小组, 开展了有关超重元素 Hs 和 112 号元素化学性质的实验研究, 中国科学家也已经跻身于国际上超重元素及其化学性质研究的行列中。

5 总结与展望

超重元素的合成和研究, 有助于探索原子核质量存在的极限, 最终确定化学元素周期表的边界, 也是对原子核壳模型理论外推到超重核区正确与否的实际检验。因此, 超重元素合成的实验和理论研究已成为当代核物理和核化学的前沿领域。

在超重元素的气相化学实验中, 主要是根据超重核素化合物挥发性的差异, 利用热色谱和等温色谱这两种技术进行快速化学分离, 并从实验中测定该化合物在色谱柱表面的摩尔吸附焓, 吸附熵等物化常数, 从而研究超重元素 (一般为超铀系元素) 的化学性质, 探索相对论效应对这些元素化学性质的影响。

虽然随着超重元素原子序数的增加, 反应产额降低、寿命变短, 进行化学实验研究的难度越来越大, 但随着实验技术的改进, 核化学家们采用气相色谱技术已对 104—108 号元素以及 112 号元素的化学性质研究进行了大量的实验研究。实验结果也再次证明超重元素在元素周期表中的位置从 104 号

元素开始, 都填充在元素周期表的第 7 周期。同时, 从这些实验结果也可以看出: 在某些实验条件下, 超重元素的化学性质与同族的轻元素有一定的差异; 而考虑相对论效应的理论计算结果有时与实验结果一致, 但也有与实验结果相反的情况。因此, 对于超重元素的化学性质研究具有重要的意义。

在超重元素的化学性质实验研究成功的同时, 也显露了这些实验的局限性。一个新的化学实验研究方法是设计一个过渡连接装置, 使化学实验装置与物理充气谱仪结合起来, 这样不仅可以去除进入化学装置大量残余的束流, 同时也可以去除干扰实验结果的核反应副产物。同时, 人们也将以前未使用的技术以及化合物用于研究, 如将有机化合物用于超重元素气相化学的挥发性研究等, 使得可研究的超重元素的化合物的范围大大扩大。

目前, 在国内方面, 我国大型核装置, 如中国科学院近代物理研究所 HIRFL 和中国原子能科学研究院升级后的串列加速器 (BRIF-II) 等为进行超重核的研究, 特别是超重元素化学性质的研究提供了强有力的科研平台, 为我们进一步进行超重元素化学性质的研究打下坚实的基础。

参考文献 (References):

- [1] Schädel M. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**: 365.
- [2] Zvára I, Chuburkov Yu T, Caltetka R, *et al.* *Atomic Energy*, 1966, **21**: 8.
- [3] Schädel M. *The Chemistry of Superheavy Elements*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [4] Gäggeler H W. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1994, **183**: 261.
- [5] Türler A. *Czechoslovak Journal of Physics*, 1999, **49**: 581.
- [6] Türler A. *The European Physical Journal A Hadrons and Nuclei*, 2002, **15**: 271.
- [7] Gäggeler H W. *The European Physical Journal A Hadrons and Nuclei*, 2005, **25**: 583.
- [8] Gäggeler H W, Jost D T, Baltensperger U, *et al.* *Nucl Instr and Meth*, 1991, **A309**: 201.
- [9] Kadkhodayan B, Türler A, Gregorich E K, *et al.* *Nucl Instr and Meth*, 1992, **A317**: 254.
- [10] Türler A, Gäggeler H W, Gregorich K, *et al.* *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1992, **160**: 327.
- [11] Kadkhodayan B, Türler A, Gregorich K E, *et al.* *Radiochimica Acta*, 1996, **72**: 169.
- [12] Sylwester E R, Gregorich K E, Lee M D, *et al.* *Radiochimica*

- Acta, 2000, **88**: 837.
- [13] Gäggeler H W, Jost D T, Kovacs J, *et al.* Radiochimica Acta, 1992, **57**: 93.
- [14] Türler A, Eichler B, Jost D T, *et al.* Radiochimica Acta, 1996, **73**: 55.
- [15] Schädel M, Bröchle W, Dressler R, *et al.* Nature, 1997, **388**: 63.
- [16] Zvára I, Yakushev A B, Timokhin S N, *et al.* Radiochimica Acta, 1998, **81**: 179.
- [17] Hübener S, Taut S, Vahle A, *et al.* Radiochimica Acta, 2001, **89**: 737.
- [18] Eichler R, Bröchle W, Dressler R, *et al.* Nature, 2000, **407**: 63.
- [19] Düllmann C, Bröchle W, Dressler R, *et al.* Nature, 2002, **418**: 859.
- [20] Eichler R, Bröchle W, Buda R, *et al.* Radiochimica Acta, 2006, **94**: 1.
- [21] Eichler R, Aksenov N V, Belozerov A V, *et al.* Nature, 2007, **447**: 72.
- [22] Eichler R, Aksenov N V, Belozerov A V, *et al.* Nuclear Physics, 2007, **A787**: 373.
- [23] Gäggeler H W, Bröchle W, Düllmann C E, *et al.* Nuclear Physics, 2004, **A734**: 208.
- [24] Yakushev A B Z I, Oganessian Yu Ts. Radiochimica Acta, 2003, **91**: 433.
- [25] Yakushev A B, Zvara I, Oganessian Y T, *et al.* Nuclear Physics, 2004, **734**: 204.
- [26] Rudolph J, Bächmann K. Radiochimica Acta, 1980, **27**: 105.
- [27] Düllmann C E, Eichler B, Eichler R, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2002, **A479**: 631.
- [28] Pershina V, Fricke B. Journal of Physical Chemistry, 1994, **98**: 6468.
- [29] Zvára I, Belov V Z, Chelnokov L P, *et al.* Inorg Nucl Chem Lett, 1971, **7**: 1109.
- [30] Türler A, Buklanov G V, Eichler B, *et al.* Journal of Alloys and Compounds, 1998, **271—273**: 287.
- [31] Flerov G N, Oganessian Y T, Lobanov Y V, *et al.* Atomic Energy, 1970, **29**: 967—975.
- [32] Pershina V, Fricke B, Ionova G V, *et al.* Journal of Physical Chemistry, 1994, **98**: 1482.
- [33] Pershina V, Sepp W D, Fricke B, *et al.* Journal of Physical Chemistry, 1992, **97**: 1116.
- [34] Zvára I, Belov V Z, Domanov V P, *et al.* Sov Radiochem, 1976, **18**: 328.
- [35] Sylwester E R. Gas Phase Chromatography of Some Group 4, 5, and 6 Halides (Ph. D. Thesis). Berkeley: University of California, 1998.
- [36] Ghiorso A, Nitschke M, Alonso J R, *et al.* Phys Rev Lett, 1974, **33**: 1490.
- [37] Pershina V, Fricke B. Journal of Physical Chemistry, 1996, **100**: 8748.
- [38] Hübener S, Taut S, Vahle A, *et al.* Radiochimica Acta, 2001, **89**: 737.
- [39] Vahle A, Hübener S, Dressler R, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2002, **A481**: 637.
- [40] Münzenberg G, Hofmann S, Heßberger F P, *et al.* Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 1981, **300**: 107.
- [41] Pershina V, Bastug T. Journal of Chemical Physics, 2000, **113**: 1441.
- [42] Münzenberg G, Armbruster P, Folger H, *et al.* Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 1984, **317**: 235.
- [43] Hofmann S, Ninov V, Münzenberg G, *et al.* Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 1996, **354**: 229.
- [44] Guo J S, Gan Z G, Liu H Y, *et al.* High Energy Physics and Nuclear Physics, 1996, **20**: 286(in Chinese). (郭俊盛, 甘再国, 刘洪业, 等. 高能物理与核物理, 1996, **20**: 286.)
- [45] Gan Z G, Qin Z, Fan H M, *et al.* The European Physical Journal A-Hadrons and Nuclei, 2001, **10**: 21.
- [46] Fan H M, Gan Z G, Qin Z, *et al.* High Energy Physics and Nuclear Physics, 2001, **25**: 602 (in Chinese). (范红梅, 甘再国, 秦芝, 等. 高能物理与核物理, 2001, **25**: 602.)
- [47] Gan Z G, Guo J S, Wu X L, *et al.* The European Physical Journal A-Hadrons and Nuclei, 2004, **20**: 385.
- [48] Gan Z G, Fan H M, Qin Z, *et al.* High Energy Physics and Nuclear Physics(in Chinese). (甘再国, 范红梅, 秦芝, 等. 高能物理与核物理, 2004, **28**: 332.)
- [49] Fan Hongmei, Wu Xiaolei, Guo Junsheng, *et al.* High Energy Physics and Nuclear Physics, 2005, **29**: 451(in Chinese). (范红梅, 吴晓蕾, 郭俊盛, 等. 高能物理与核物理, 2005, **29**: 451.)
- [50] Qin Zhi, Wu Xiaolei, Ding Huajie, *et al.* Nuclear Physics Review, 2006, **23**(4): 400.
- [51] Guo Junsheng. Gan Zaiguo, Qin Zhi, *et al.* Nuclear Physics Review, 2003, **20**(2): 96(in Chinese). (郭俊盛, 甘再国, 秦芝, 等. 原子核物理评论. 003, **20**(2): 96.)
- [52] Lin M S, Qin Z, Lei F A, *et al.* Radiochimica Acta, 2010, **98**: 1.
- [53] Lin M S, Lei F A, Wang H, *et al.* Journal of Nuclear and Radiochemistry (in Chinese, accepted). (林茂盛, 雷富安, 王航, 等. 核化学与放射化学(已接受).)

Gas Phase Chemistry Studies of Superheavy Elements^{*}

LEI Fu-an¹, LIN Mao-sheng^{1,2}, GUO Jun-sheng¹, BAI Jing^{1,2}, FAN Fang-li^{1,2},
DING Hua-jie¹, WU Xiao-lei¹, QIN Zhi^{1, #}

(1 *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*

2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: The present status of the chemical properties investigation for superheavy elements was described in this paper. The synthesis of superheavy elements and the experimental techniques used in studies on the gas phase chemistry of superheavy elements were briefly introduced. The current experimental studies about the gas-chromatography of Rf, Db, Sg, Bh, Hs and element 112 were discussed in detail. Finally, the development of synthesis of superheavy elements and the study on gas phase chemical properties of superheavy elements in China were prospected.

Key words: superheavy element; relativistic effect; chemical property; gas chromatography

* **Received date:** 22 Apr. 2010; **Revised date:** 13 Aug. 2010

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(20901080, 11079006, 10905074, 10705035); Knowledge Innovation Project of Chinese Academy of Sciences(KJ CX2-YW-No50-3, KJ CX2-YW-No49-2)

Corresponding author: Qin Zhi, E-mail: qinzhi@impcas.ac.cn