Совещание по физике тяжелых ионов 3 – 9 Июля 2022, г. Санкт-Петербург

# ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ГАЗОАДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ЭЛЕМЕНТОВ 112 И 114

## Николай Аксенов

nikolay.aksenov@jinr.ru



Объединенный институт ядерных исследований

Лаборатория ядерных реакций



НАУКА СБЛИЖАЕТ НАРОДЫ

## Грант МОН «Сверхтяжелые ядра и атомы: пределы масс ядер и границы Периодической Таблицы Д.И.Менделеева»

- II. Сверхтяжелые атомы
  - Экспериментальное определение химических свойств 112 и 114 элементов в сравнении с их легкими гомологами соответственно, ртутью и свинцом на Фабрике сверхтяжелых элементов ОИЯИ

## Н.В. Аксенов

Эксперименты по газоадсорбционной хроматографии элементов 112 и 114

- Актуальность
- Эксперименты в ЛЯР и GSI
- Анализ результатов

## А.В. Еремин

Подготовка первого эксперимента по химии 114 и 112 элементов на Фабрике СТЭ



## АКТУАЛЬНОСТЬ

- Сверхтяжелые элементы
- Предсказания свойств
- Релятивистские эффекты
- Радиохимия особенности изучения
- Термохроматография
- Термодинамика и свойства



## ОСТРОВА СТАБИЛЬНОСТИ



- Поиск в природе
- Выделение из продуктов ядерных реакций

# Необходимы надежные методы химической идентификации

## <u>Теория оболочечного</u> <u>строения ядра</u>





## ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ СТЭ

#### • Структура Периодической таблицы



\*Numbering system adopted by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

hemistry (IUPAC). © Encyclopædia Britannica, Inc.

#### Периодические закономерности



### Химическая идентификация

# Экспериментальное выявление влияния релятивистских эффектов

# В соответствии с предсказаниями наибольший экспериментальный интерес вызывают Cn, Fl и Og



## ПРЕДСКАЗАНИЯ СВОЙСТВ

Химическая идентификация — выделение атомов изучаемого элемента, за счет его специфических свойств, уникальных для каждого химического элемента



Свойства элементов в 14 группе различаются между собой больше, чем в других группах

## ПРЕДСКАЗАНИЕ СВОЙСТВ

1. Экстраполяции термодинамических свойств внутри групп из экспериментальных данных

## Б. Айхлер (1974, ЛЯР) Высокая летучесть элементов 112-118



Рис. 5. Стандартная энтальпия газообразных элементов в атомарном состоянии в зависимости от Z 2. Расчеты электронной структуры:

#### И.И. Тупицин

Особенности электронного строения и химические свойства сверхтяжелых элементов 7-го и 8-го периодов

#### А.М. Рыжков

Адсорбционные свойства сверхтяжелых элементов и их гомологов, а также их соединений (МН и МОН) на золотой поверхности

А.А. Котов Химические свойства монооксидов FI (Z=114), Cn (Z=112) и Hg (Z=80)



## Релятивистские эффекты (РЭ) и химические свойства СТЭ

#### Основные РЭ в атомах СТЭ:

- Сжатие и стабилизация s- и p<sub>1/2</sub>-орбиталей;
- Растяжение и дестабилизация p<sub>3/2</sub>-, d- и f-орбиталей;
- Спин-орбитальное расщепление.

#### В атомах СТЭ РЭ существенно влияют на:

- потенциал ионизации;
- ковалентный/ионный радиус;
- поляризуемость;
- энергия основного состояния;
- спектроскопические характеристики.

#### Влияние РЭ на химические свойства:

- энергия, длина и тип химической связи;
- константы устойчивости комплексов СТЭ;
- энергия диссоциации молекул СТЭ;
- валентные состояния атомов СТЭ.

#### Атомные расчеты

- Pitzer, 1975: 112 и 114 элементы будут очень инертными, как благородные газы или летучие жидкости, связанные только дисперсионными силами
- Открытие Cn и Fl стимулировало большое количество расчетов

Обнаруженное в экспериментах сильное отклонение свойств СТЭ от зависимостей, характерных для их легких гомологов, и подтвержденное теоретически может быть интерпретировано как проявление релятивистских эффектов в химии



## РАДИОХИМИЯ СТЭ

#### Особенности изучения химии СТЭ

- Получение радиоизотопов только на ускорителях тяжелых ионов
- Низкие сечения ядерных реакций
- Короткое время жизни (T<sub>1/2</sub>)
- Обнаруживаются в результате распада
- Один атом

**М. Кюри** Открытие первых радиоактивных элементов

#### Сегодня химия СТЭ

Возрождение радиохимии в первоначальном понимании, но на совершенно новом уровне! При выборе метода выделения и изучения СТЭ необходимо учитывать:

- не образуют жидкости и твердые тела
- выделение одного атома или его дочерних нуклидов из миллиардов продуктов ядерных реакций
- высокая селективность и эффективность выделения
- учет сорбции и др. процессов
- учет химических реакций с горячими атомами
- нужны быстрые химические взаимодействия
- необходима стабилизация в одной хим. форме
- результат должен быть интерпретирован/предсказан теорией
- строго контролируемые и воспроизводимые условия
- анализ низкой статистики
- детектирование цепочки альфа-распада или СД
- и др.



## ГАЗОАДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ



Химия с одним атомом

- высокая скорость разделения
- регистрация SF максимальная чувствительность
- практически бесконечный объем образца
- широкий температурный диапазон
- высокая эффективность разделения

Разделение происходит из-за разницы в летучести и взаимодействии атомов с поверхностью

#### Адсорбция на металлах:

Температура осаждения определяется энтальпией адсорбции, которая коррелирует с энтальпией

- сублимации
- Летучесть
- Инертное поведение
- Элементарное состояние

# Постановка экспериментов требует больших технических, инженерных и интеллектуальных усилий



#### Основы новой области химии - химии единичных атомов



<u>ИЮПАК признал точную химическую</u> идентификацию открытием элемента 104 Стратегия:

Сравнить химические свойства(поведение) СТЭ со свойствами его более легких гомологов в группе ПТ используя групповые отличия – летучесть соединений

- Шаг 1: получение СТЭ в ядерной реакции
- Шаг 2: получение летучего соединения СТЭ в химической реакции
- Шаг 3: измерение радиоактивного распада сверхтяжелого атома
- Шаг 4: экстраполяция данных адсорбции на макроскопические величины

Методика успешно применялась во всех последующих исследованиях с элементами 104-108

## ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Адсорбция на золоте:

- 2000-2003 ЛЯР и PSI/GSI Cn
- 2006-2013 PSI/ЛЯР Cn, Fl
- 2009 TASCA GSI Cn, Fl
- 2014-2015 TASCA GSI Fl (результаты не опубликованы)



## ГАЗОАДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ УСТАНОВКИ НА ПУЧКАХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ

#### Общая схема ГХ экспериментов





## УСТАНОВКИ НА ПУЧКАХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ

### COLD, PSI – Cn, Fl



Фото предоставлены Р. Айхлером (PSI)

### COMPACT, TASCA, GSI – Fl -> Cn, Nh, Fl, Mc



Фото предоставлены А.Б. Якушевым (TASCA, GSI)

- Япония Rf, Db, (Sg)
- IMP, Китай модельные (Nh)

### Криодетектор, ЛЯР - Nh

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТЫ @ЛЯР + @GSI – Cn (2000-2003)

Radiochim. Acta 91, 433–439 (2003) © by Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München

 $^{48}Ca + ^{238}U \rightarrow ^{283}Cn (3,8 c)$ 

#### Chemical identification and properties of element 112

By A. B. Yakushev<sup>1,6,\*</sup>, I. Zvara<sup>1</sup>, Yu. Ts. Oganessian<sup>1</sup>, A. V. Belozerov<sup>1</sup>, S. N. Dmitriev<sup>1</sup>, B. Eichler<sup>2</sup>, S. Hübener<sup>3</sup>, E. A. Sokol<sup>1</sup>, A. Türler<sup>6</sup>, A. V. Yeremin<sup>1</sup>, G. V. Buklanov<sup>1</sup>, M. L. Chelnokov<sup>1</sup>, V. I. Chepigin<sup>1</sup>, V. A. Gorshkov<sup>1</sup>, A. V. Gulyaev<sup>1</sup>, V. Ya. Lebedev<sup>1</sup>, O. N. Malyshev<sup>1</sup>, A. G. Popeko<sup>1</sup>, S. Soverna<sup>4</sup>, Z. Szeglowski<sup>5</sup>, S. N. Timokhin<sup>1</sup>, S. P. Tretyakova<sup>1</sup>, V. M. Vasko<sup>1</sup> and M. G. Itkis<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Joint Institute for Nuclear Research, Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, 141980 Dubna, Russia

<sup>2</sup> Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland

<sup>3</sup> Research Center Rossendorf, D-01314 Dresden, Germany

<sup>4</sup> University of Bern, Department of Chemistry and Biochemistry, CH-3012 Bern, Switzerland

<sup>5</sup> Institute of Nuclear Physics, Krakow, Poland

<sup>6</sup> Institute for Radiochemistry, Technical University of Munich, D-85748 Garching, Germany

Планирование эксперимента исходя из T<sub>1/2</sub> = 30 с

Качественные эксперименты: поведение Cn аналогично гомологу Hg или благородному газу Rn?



## 2. ЭКСПЕРИМЕНТЫ @ЛЯР/ PSI – Cn (2006-2007)

Vol 447 3 May 2007 doi:10.1038/nature05761

#### $^{48}Ca + ^{242}Pu \rightarrow ^{287}Fl (0,5 c) \rightarrow ^{283}Cn (3,8 c)$

#### LETTERS

nature

#### Chemical characterization of element 112

R. Eichler<sup>1,2</sup>, N. V. Aksenov<sup>3</sup>, A. V. Belozerov<sup>3</sup>, G. A. Bozhikov<sup>3</sup>, V. I. Chepigin<sup>3</sup>, S. N. Dmitriev<sup>3</sup>, R. Dressler<sup>1</sup>, H. W. Gäggeler<sup>1,2</sup>, V. A. Gorshkov<sup>3</sup>, F. Haenssler<sup>1,2</sup>, M. G. Itkis<sup>3</sup>, A. Laube<sup>1</sup>, V. Ya. Lebedev<sup>3</sup>, O. N. Malyshev<sup>3</sup>, Yu. Ts. Oganessian<sup>3</sup>, O. V. Petrushkin<sup>3</sup>, D. Piguet<sup>1</sup>, P. Rasmussen<sup>1</sup>, S. V. Shishkin<sup>3</sup>, A. V. Shutov<sup>3</sup>, A. I. Svirikhin<sup>3</sup>, E. E. Tereshatov<sup>3</sup>, G. K. Vostokin<sup>3</sup>, M. Wegrzecki<sup>4</sup> & A. V. Yeremin<sup>3</sup>





В последующих экспериментах зарегистрировано 13 цепочек распада <sup>283</sup>Cn и <sup>285</sup>Cn подтверждающих наблюдаемые свойства



## 3. ЭКСПЕРИМЕНТЫ - @ЛЯР/PSI – FI (2007)

Radiochim. Acta $\mathbf{98},$ 133–139 (2010) /  $\mathbf{DOI}$ 10.1524/ract.2010.1705 © by Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München

#### Indication for a volatile element 114

By R. Eichler<sup>1,2,\*</sup>, N. V. Aksenov<sup>3</sup>, Yu. V. Albin<sup>3</sup>, A. V. Belozerov<sup>3</sup>, G. A. Bozhikov<sup>3</sup>, V. I. Chepigin<sup>3</sup>, S. N. Dmitriev<sup>3</sup>, R. Dressler<sup>1</sup>, H. W. Gäggeler<sup>1,2</sup>, V. A. Gorshkov<sup>3</sup>, R. A. Henderson<sup>4</sup>, A. M. Johnsen<sup>4</sup>, J. M. Kenneally<sup>4</sup>, V. Ya. Lebedev<sup>3</sup>, O. N. Malyshev<sup>3</sup>, K. J. Moody<sup>4</sup>, Yu. Ts. Oganessian<sup>3</sup>, O. V. Petrushkin<sup>3</sup>, D. Piguet<sup>1</sup>, A. G. Popeko<sup>3</sup>, P. Rasmussen<sup>1</sup>, A. Serov<sup>1,2</sup>, D. A. Shaughnessy<sup>4</sup>, S. V. Shishkin<sup>3</sup>, A. V. Shutov<sup>3</sup>, M. A. Stoyer<sup>4</sup>, N. J. Stoyer<sup>4</sup>, A. I. Svirikhin<sup>3</sup>, E. E. Tereshatov<sup>3</sup>, G. K. Vostokin<sup>3</sup>, M. Wegrzecki<sup>5</sup>, P. A. Wilk<sup>4</sup>, D. Wittwer<sup>2</sup> and A. V. Yeremin<sup>3</sup>



#### Cn:

- Химическая идентификация синтеза
- Высокая летучесть в атомарном состоянии
- Хемосорбция на поверхности золота

$^{48}Ca + {}^{242}Pu$	-	<sup>287</sup> Fl (0,48 c)		<sup>283</sup> Cn (3,8 c)
$^{48}Ca + ^{244}Pu$	-	<sup>288</sup> Fl (0,69 c)	-	<sup>284</sup> Cn (3 c)
$^{48}Ca + ^{244}Pu$	-	<sup>289</sup> Fl (1,9 c)		<sup>285</sup> Cn (29 c)



#### Fl:

- Высокая летучесть и инертность в атомарном состоянии
- Физисорбция на золоте
- Благородный металл или газ



## 4. ЭКСПЕРИМЕНТЫ - IV @ЛЯР/PSI – FI (2008)

### **COLD + ГНС (У-400)**



Gas phase chemical studies of superheavy elements using the Dubna gas-filled recoil separator – Stopping range determination

D. Wittwer<sup>a,b,\*</sup>, F.Sh. Abdullin<sup>c</sup>, N.V. Aksenov<sup>c</sup>, Yu.V. Albin<sup>c</sup>, G.A. Bozhikov<sup>c</sup>, S.N. Dmitriev<sup>c</sup>, R. Dressler<sup>b</sup>, R. Eichler<sup>a,b</sup>, H.W. Gäggeler<sup>a,b</sup>, R.A. Henderson<sup>d</sup>, S. Hübener<sup>e</sup>, J.M. Kenneally<sup>d</sup>, V.Ya. Lebedev<sup>c</sup>, Yu.V. Lobanov<sup>c</sup>, K.J. Moody<sup>d</sup>, Yu.Ts. Oganessian<sup>c</sup>, O.V. Petrushkin<sup>c</sup>, A.N. Polyakov<sup>c</sup>, D. Piguet<sup>b</sup>, P. Rasmussen<sup>b</sup>, R.N. Sagaidak<sup>c</sup>, A. Serov<sup>a,b</sup>, I.V. Shirokovsky<sup>c</sup>, D.A. Shaughnessy<sup>d</sup>, S.V. Shishkin<sup>c</sup>, A.M. Sukhov<sup>c</sup>, M.A. Stoyer<sup>d</sup>, N.J. Stoyer<sup>d</sup>, E.E. Tereshatov<sup>c</sup>, Yu.S. Tsyganov<sup>c</sup>, V.K. Utyonkov<sup>c</sup>, G.K. Vostokin<sup>c</sup>, M. Wegrzecki<sup>f</sup>, P.A. Wilk<sup>d</sup>

<sup>1</sup>Department für Chemie und Bischemie, Universitä Bern, CH: 3012 Bern, Switzerland <sup>1</sup>Laber für Radio-und Unweltchemie, Full Scherrer Institut, CH: 5222 Villgen, Switzerland <sup>1</sup>Florev Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute för Nuclear Research, 141980 Dubna, Russia <sup>4</sup>Jauvence Livernene Variona Llaboratory, Livernover, CA 94551, LISA <sup>4</sup>Florex-Inaggenerme Parlona Llaboratory, Livernover, CA 94551, LISA <sup>4</sup>Florex-Inaggenerme Technology, PL-20-668 Warsaw, Peland

Jubna



 ${}^{48}Ca + {}^{244}Pu \longrightarrow {}^{288}Fl (0,69 c) \longrightarrow {}^{284}Cn (3,8 c)$   ${}^{48}Ca + {}^{244}Pu \longrightarrow {}^{289}Fl (1,9 c) \longrightarrow {}^{285}Cn (29 c)$ 



35 days was 9.7 x 10<sup>18</sup> particles

1 цепочка распада <sup>285</sup>Cn при –93 °C

#### Вопросы:

- Общая эффективность эксперимента
- Фон по SF
- Торможение ядер отдачи

## 5. ЭКСПЕРИМЕНТЫ @TASCA, GSI –FI (Cn) (2009)

Article pubs.acs.org/IC

## **Inorganic Chemistry**

#### Superheavy Element Flerovium (Element 114) Is a Volatile Metal

Alexander Yakushev,<sup>†,∠</sup> Jacklyn M. Gates,<sup>†,‡,©</sup> Andreas Türler,<sup>†,▲</sup> Matthias Schädel,<sup>‡,</sup> Christoph E. Düllmann,<sup>\*,‡,§,∥</sup> Dieter Ackermann,<sup>‡</sup> Lise-Lotte Andersson,<sup>⊥</sup> Michael Block,<sup>‡</sup> Willy Brüchle,<sup>‡</sup> Jan Dvorak,<sup>#,∇,★</sup> Klaus Eberhardt,<sup>§</sup> Hans G. Essel,<sup>‡</sup> Julia Even,<sup>§</sup> Ulrika Forsberg,<sup>O</sup> Alexander Gorshkov,<sup>†,¶</sup> Reimar Graeger,<sup>†,∞</sup> Kenneth E. Gregorich,<sup>#</sup> Willi Hartmann,<sup>‡</sup> Rolf-Dietmar Herzberg,<sup>⊥</sup> Fritz P. Heßberger,<sup>‡,∥</sup> Daniel Hild,<sup>§</sup> Annett Hübner,<sup>‡</sup> Egon Jäger,<sup>‡</sup> Jadambaa Khuyagbaatar,<sup>‡,∥</sup> Birgit Kindler,<sup>‡</sup> Jens V. Kratz,<sup>§</sup> Jörg Krier,<sup>‡</sup> Nikolaus Kurz,<sup>‡</sup> Bettina Lommel,<sup>‡</sup> Lorenz J. Niewisch,<sup>§</sup> Heino Nitsche,<sup>#,∇</sup> Jon Petter Omtvedt,<sup>♠</sup> Edward Parr,<sup>⊥</sup> Zhi Qin,<sup>¶</sup> Dirk Rudolph,<sup>O</sup> Jörg Runke,<sup>‡</sup> Brigitta Schausten,<sup>‡</sup> Erwin Schimpf,<sup>‡</sup> Andrey Semchenkov,<sup>♠</sup> Jutta Steiner,<sup>‡</sup> Petra Thörle-Pospiech,<sup>§,∥</sup> Juha Uusitalo,<sup>◇</sup> Maciej Wegrzecki,<sup>●</sup> and Norbert Wiehl<sup>§,∥</sup>



COMPACT I (IC)

COMPACT II (TC)



# Высокая летучесть и инертность по сравнению со свинцом Хемосорбция на золоте и металлические свойства





## 6. ЭКСПЕРИМЕНТЫ @TASCA, GSI – Fl (2014-2015)



+6 цепочек распада

Результаты не опубликованы

Слайд предоставлен А.Б. Якушевым (TASCA, GSI)



The standard adsorption model failed to describe experimental results for a single Fl species→ formation of a Fl compound?

In either scenario – chemisorption on an inhomogeneous Au surface or compound formation – Fl atoms form a chemical bond



# обсуждение



#### Итоги

- Эксперименты поставлены на самом высоком уровне.
- Наблюдаемая летучесть и адсорбция Сп на золоте в хорошем согласии как с предсказаниями, так и термодинамическими зависимостями в 12 группе, моделью адсорбции и расчетами.
- В серии экспериментов PSI/ЛЯР высокая летучесть Fl и физисорбция на золоте могут быть интерпретированы, как наблюдаемое впервые сильное влияние PЭ на свойства CTЭ и отклонение свойств Fl от групповых свойств. Однако малое число зарегистрированных атомов, условия экспериментов и фоновые условия определяют высокие погрешности определенных величин.
- Противоречивые результаты получены в экспериментах в GSI.
  Наблюдались две зоны осаждения Fl. Вывод авторов высокая летучесть Fl, хемосорбция на золоте, металлические свойства.



50

ပ္

emperature

100

150

64

- 30 kJ/mol

40 kJ/mol 50 kJ/mol

60 kJ/mol

70 kJ/mol

56

#### Причины разброса данных

• В хроматографии осаждение элемента в двух зонах происходит по причине образования двух химических форм.

В обоих эксперимента есть условия образования оксидов FI: горячие атомы, вода, кислород, разная постановка эксперимента. Стабильность оксидов? Адсорбция на кварце? Адсорбция или разложение в установке.

• Интерпретация данных:

Условия для размытия хроматографического пика:

- изменение (загрязнение) поверхности золота (не контролировалась на TASCA); <u>уникальные свойства FI</u>: модель «активированной адсорбции»;
- новые экспериментальные условия ядра отдачи после сепаратора, влияние примеси, впервые не добавляется носитель или реагирующий макрокомпонент, высокая скорость газа-носителя, неравновесные условия;
- моделирование хроматографического пика: низкая статистика, модель и др.
- Детектирование: высокий фон.



- Химия FI самая актуальная проблема в химии СТЭ
- Фабрика СТЭ новые эксперименты с высокой статистикой и низким фоном
- Теория стабильность оксидов и образование в газе
- Образование оксидов эксперименты с целью получения/разложения HgO и CnO первый эксперимент на Фабрике

## 20 июня -7 июля 2022:

### «первый» химический эксперимент на Фабрике СТЭ

## <sup>144</sup>Sm(<sup>40</sup>Ar,xn)<sup>184-x</sup>Hg

## Общая схема ГХ экспериментов на установке Криодетектор после сепаратора ГРАНД





# Спасибо за внимание!

INTERED | 100111

(attent)







8 12 16

20 24 28 32 36 40 44 48

Detector number

0 4