

Effets relativistes sur la structure électronique des éléments les plus lourds. Le tableau périodique est-il sans fin?

Comptes Rendus. Chimie, 2020, 23, no. 3, p. 255-265

Valeria Pershina

(traduction post-éditée par N. Bacaër, suggestions d'amélioration : nicolas.bacaer@ird.fr)



Résumé

De grands progrès ont été réalisés au cours des dernières décennies dans la synthèse des éléments super-lourds (ESL) et les études expérimentales de leurs propriétés physico-chimiques. Dans le même temps, des développements remarquables dans la théorie relativiste de la structure électronique ont permis des prédictions précises des propriétés des ESL et de leurs composés. Ces investigations théoriques, souvent menées en lien étroit avec la recherche expérimentale, ont largement contribué à une meilleure compréhension de la chimie de ces éléments et du rôle des effets relativistes. Dans cette brève revue, les réalisations récentes des activités de recherche sur les ESL sont présentées.

1. Introduction

En 1869, Mendeleev a publié sa version originale du tableau périodique [1]. À cette époque, seuls 63 éléments étaient connus. Ils ont été classés en fonction de leur poids atomique et de leurs propriétés chimiques. Ce concept fondamental, ainsi que le principe du remplissage des couches électroniques, est devenu un outil d'orientation pour la recherche de nombreux éléments nouveaux, dont les actinides et les transactinides. À l'heure actuelle, tous les éléments jusqu'à $Z = 118$ sont connus, de sorte que la 7e ligne du tableau périodique est complète (figure 1).

1																	18				
1 H	2															13	14	15	16	17	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne				
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar				
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 br	36 kr				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
55 Cs	56 Ba	57 La →	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	89 Ac →	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og				
		:(119);(120);(121):→																			
Lanthanides →		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu						
Actinides →		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr						
Superactinides →		(122 - 155)																			

Figure 1. Tableau périodique moderne des éléments.

Les éléments au-delà de la série des actinides, ceux de $Z = 104$ et plus lourds, sont appelés «transactinides», ou éléments super-lourds (ESL). Ils sont synthétisés artificiellement «un atome à la fois» dans des réactions de fusion nucléaire induites par des ions lourds dans des accélérateurs de haute puissance. Les propriétés uniques de ces éléments, l'instabilité et les difficultés associées à leur détection et identification rendent la recherche expérimentale dans ce domaine extrêmement exigeante et difficile. À leur tour, les théories des structures nucléaires et électroniques sont également confrontées à des problèmes pour décrire les interactions entre le grand nombre de nucléons, ainsi que les interactions électron-noyau et électron-électron à un Z aussi élevé. Néanmoins, des réalisations remarquables ont été observées dans le domaine de la physique nucléaire, de la chimie nucléaire et de la théorie relativiste de la structure électronique ces dernières années, ce qui a permis de réussir la production, l'identification et les études des propriétés physico-chimiques des éléments super-lourds. Des revues complètes récentes sur ces sujets peuvent être trouvées dans Refs. [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8].

2. Synthèse et découverte d'éléments super-lourds

La recherche d'éléments super-lourds a commencé juste après la Seconde Guerre mondiale. Une concurrence féroce entre le Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), appelé à l'époque Lawrence Radiation Laboratory, USA, et le Joint Institute for Nuclear Research (JINR), Dubna, Russie, a conduit à la découverte des éléments 104, 105 et 106 (Figure 2) [9, 10]. Après 1980, la priorité est allée à la Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), Darmstadt, Allemagne, où la construction de l'accélérateur linéaire universel (LINUX) a été achevée en 1975. Six éléments plus lourds, 107 à 112, y ont été synthétisés [11]. Au début du siècle suivant, l'élément 113 a été créé à RIKEN, au Japon, en utilisant une technique expérimentale similaire [12]. De nouveaux développements techniques et la disponibilité de nouveaux faisceaux d'ions et de nouveaux matériaux cibles ont permis aux scientifiques russes du JINR en collaboration avec le Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), USA, au cours des deux dernières décennies, de synthétiser avec succès des éléments encore plus lourds, 114 à 118 [2, 13]. Récemment, GSI et RIKEN ont tenté de créer des éléments encore plus lourds, 119 et 120, cependant, sans succès jusqu'à présent [3]. L'usine ESL, actuellement en construction chez JINR à Dubna, sera une installation pour la production ESL à une échelle beaucoup plus grande ouvrant de nouvelles perspectives pour leur synthèse et les études de propriétés physico-chimiques [2].

Les noms des éléments 104 à 118 ont été approuvés par les commissions IUPAC et IUPAP, avec les symboles indiqués dans la figure 1. Deux des éléments, 106, Seaborgium et 118, Oganesson, ont été

nommés d'après des scientifiques encore en vie à l'époque, les professeurs G. T. Seaborg (LBNL) et Yu. Ts. Oganessian (JINR), rendant hommage à leur grande contribution dans le domaine.

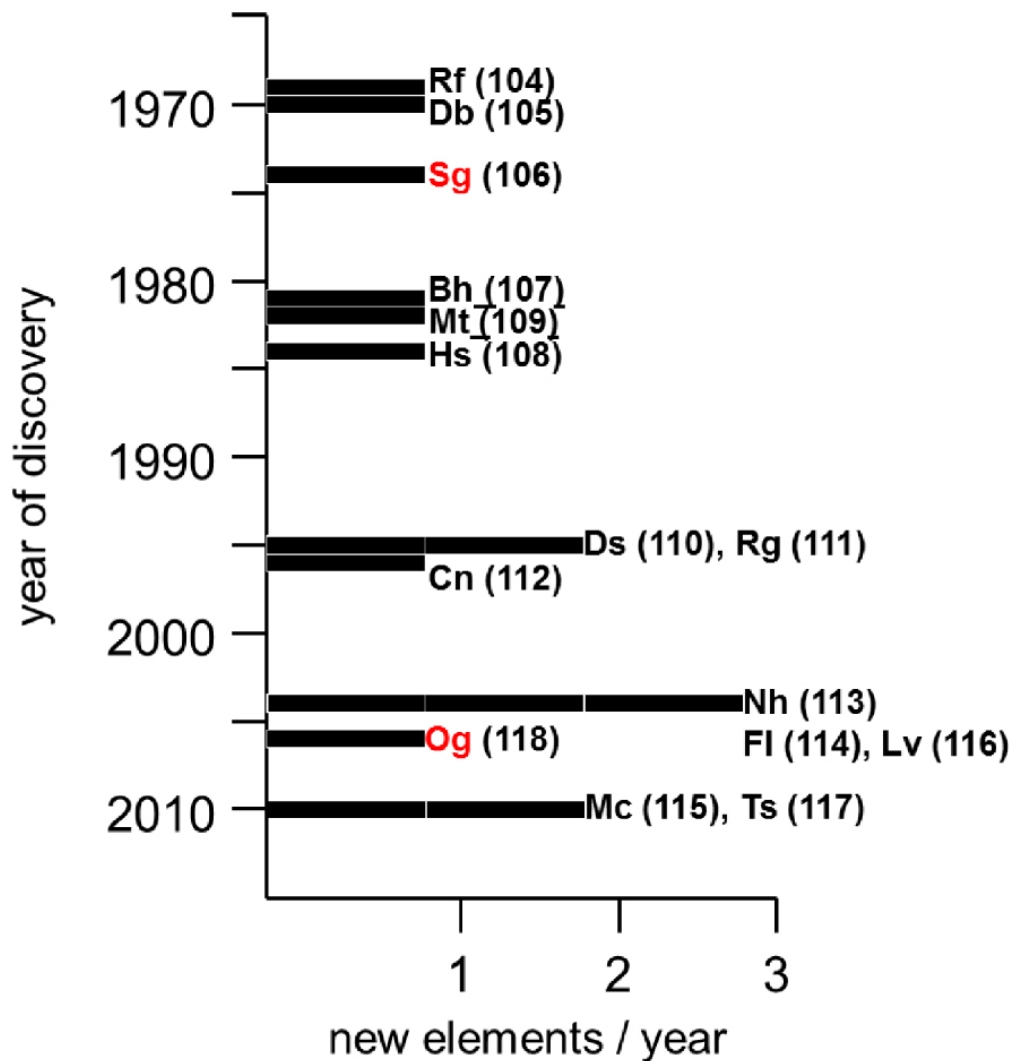


Figure 2. Chronologie de la découverte des éléments super-lourds.

Comme déjà mentionné, les éléments plus lourds que U sont tous fabriqués par l'homme. Ils sont produits soit dans des réacteurs nucléaires à haut flux (neutronique) (jusqu'à $Z = 100$), soit dans des réactions de fusion nucléaire à base d'accélérateurs (transfertmium), ou, de manière inattendue, dans une explosion d'une bombe à hydrogène. Il existe deux types principaux de réactions de synthèse nucléaire qui sont utilisées dans la production d'éléments super-lourds: ceux de «fusion froide» et de «fusion à chaud». Ils diffèrent par une combinaison de matériaux cibles et de projectiles (faisceaux d'ions), ainsi que par l'équilibre énergétique entre eux nécessaire à la fusion nucléaire.

Les réactions de «fusion froide» sont caractérisées par des barrières de faible énergie entre les deux noyaux chargés positivement en approche, de l'ordre de 10 à 15 MeV. Là, des projectiles moyennement lourds comme ^{54}Cr , ^{58}Fe , $^{63,64}\text{Ni}$ ou $^{68,70}\text{Zn}$ fusionnent avec les noyaux cibles ^{208}Pb et ^{209}Bi . Les éléments Rf à Nh ont été créés de cette manière chez GSI et RIKEN. Les isotopes des éléments produits par ce type de réactions sont généralement déficients en neutrons et donc de très courte durée de vie, de sorte qu'ils ne conviennent pas aux études chimiques. Les réactions de «fusion à chaud» sont caractérisées par des barrières à haute énergie entre les noyaux, de l'ordre de 40 à 50 MeV. Ils procèdent à l'utilisation des matériaux cibles lourds (actinides) (^{238}U , $^{242,244}\text{Pu}$, ^{243}Am , ^{248}Cm , ^{249}Cf) et des faisceaux d'ions légers (^{18}O , ^{22}Ne ou ^{26}Mg). Les isotopes des éléments produits par ce type de réactions ont une durée de vie plus longue et sont donc plus adaptés aux études chimiques. Les réactions de synthèse nucléaire utilisant les cibles d'actinide (Pu à Cf) et le faisceau de ^{48}Ca , un noyau stable magique ($Z = 20$ et $N = 28$), se sont avérées améliorer de manière significative les sections efficaces de production des éléments avec $Z > 112$ conduisant à la synthèse réussie de Fl par Og à JINR, Dubna [2, 13].

La synthèse de l'élément 119 a été tentée via la réaction $^{249}\text{Bk} + ^{50}\text{Ti}$ à GSI et la réaction $^{248}\text{Cm} + ^{51}\text{V}$ à RIKEN, et de l'élément 120 via la réaction $^{244}\text{Pu} + ^{58}\text{Fe}$ à JINR et la réaction $^{238}\text{U} + ^{64}\text{Ni}$, Réactions $^{248}\text{Cm} + ^{54}\text{Cr}$ et $^{249}\text{Cf} + ^{50}\text{Ti}$ au GSI. Ces tentatives ont cependant échoué. La recherche de ces éléments se poursuit [2, 3].

Outre la synthèse, l'identification sans ambiguïté est un gros problème pour les ESL, et seuls ceux (jusqu'à $Z = 113$) en décomposition dans les produits filles connus ont été identifiés de la manière la plus rigoureuse en mesurant leurs chaînes de désintégration $\alpha - \alpha$. Pour les éléments plus lourds, se désintégrant en isotopes inconnus ou subissant une fission spontanée, la chimie peut jouer un rôle crucial dans leur identification. Les expériences chimiques doivent démontrer un caractère chimique unique des nouveaux éléments, éventuellement avec des propriétés de désintégration nucléaire caractéristiques, pour confirmer leur position dans les bons groupes du tableau périodique. En outre, les études des propriétés chimiques des EHM ont une importance inestimable [4, 5, 6, 7, 8].

3. Structure électronique et effets relativistes

Que voulons-nous savoir sur les nouveaux éléments super-lourds?

- Les ESL sont-ils des homologues des congénères plus légers et peuvent-ils être placés dans des groupes chimiques respectifs du tableau périodique?
- Les périodicités des propriétés observées dans les groupes se poursuivent-elles avec les ESL?
- Comment des effets relativistes de plus en plus importants modifient-ils ces périodicités?
- Le tableau périodique garde-t-il son pouvoir prédictif au-delà de la 7e ligne?
- Où est la fin du tableau périodique?

Avec le développement de la théorie de la structure électronique, des équations de Schrödinger et de Dirac, et du principe de Pauli, ainsi qu'avec la détermination expérimentale de la configuration électronique, il est devenu clair que cette dernière, à côté de la charge nucléaire, repose sur la base de la périodicité de les propriétés des éléments. Une règle empirique, connue sous le nom de Madelung, implique que le prochain électron doit remplir la couche $(n + l)$, où n est le principal et l est les nombres quantiques azimutaux, respectivement. Sur la base de cette règle, l'extension du tableau périodique au-delà des actinides a été suggérée pour la première fois par Seaborg en 1968 [14]. Il a appelé les éléments plus lourds que $Z = 121$ «superactinides» (Figure 1), en supposant que le mélange également des configurations électroniques à la très haute Z . Cependant, avec le développement ultérieur de la théorie, il est devenu clair que la règle simple de Madelung ne fonctionne pas pour les éléments les plus lourds où les effets relativistes sont d'une importance primordiale et où la «solution à un électron» n'est plus applicable.

Comme on le sait, l'effet relativiste est tout ce qui résulte de la vitesse finale de la lumière [15]. Avec l'augmentation de la charge nucléaire, la vitesse de l'électron près du noyau augmente. En conséquence, sa masse augmente. L'équation d'Einstein le donne comme

$$m = m_0[1 - (v/c)^2]^{-1/2}, \quad (1)$$

où m_0 est la masse de l'électron à vitesse nulle (masse au repos), v est sa vitesse et c est la vitesse de la lumière. Le modèle de Bohr pour une espèce semblable à l'hydrogène donne les expressions suivantes pour la vitesse, l'énergie et le rayon orbital de l'électron

$$v = (2\pi e^2/nh)Z, \quad (2)$$

$$E = -(2\pi^2 e^4/n^2 h^2)mZ^2, \quad (3)$$

$$r = Ze^2/mv^2, \quad (4)$$

où e est la charge de l'électron et h est la constante de Planck.

Avec l'augmentation de Z le long du tableau périodique, le rapport m/m_0 devient si grand qu'à partir de la 6ème ligne, les effets relativistes ne peuvent plus être négligés. Par exemple, pour Og, $m/m_0 = 1,95$. En

raison de l'augmentation de masse relativiste, les orbitales atomiques (OA) s et $p_{1/2}$ à symétrie sphérique sont contractées et stabilisées, ce qui est appelé effet relativiste direct. Il a été démontré que cet effet provenait des régions internes des couches K et L. Les OA avec un l plus élevé, c'est-à-dire d , f , g , etc., filtrés par les OA s et $p_{1/2}$ du cœur, au contraire, se déstabilisent et se dilatent, ce qui est un effet relativiste indirect. Le troisième effet relativiste est la division spin-orbite (SO) des OA avec $l > 0$. On sait que les trois effets changent approximativement comme Z^2 pour les couches de valence dans une colonne du tableau périodique. Le découpage $np_{1/2} - np_{3/2}$ SO atteint 12 eV à la fin de la 7e rangée, et il est d'environ 50 eV pour l'élément 164 [16].

A titre d'exemple, les figures 3 et 4 montrent des effets relativistes sur les OA des éléments du groupe 12: la contraction de l'OA $7s$ (Cn) est de 25% (figure 3) et sa stabilisation est de 5,8 eV (figure 4), qui est le maximum dans le groupe et dans la 7e ligne du tableau périodique [17]. La division SO $6d_{3/2} - 6d_{5/2}$ en Cn est de 3,3 eV, ce qui est également important (Figure 4). Pour les éléments les plus lourds, les effets relativistes sur leurs orbitales de valence sont beaucoup plus prononcés et pourraient conduire à des propriétés très différentes de celles des homologues plus légers.

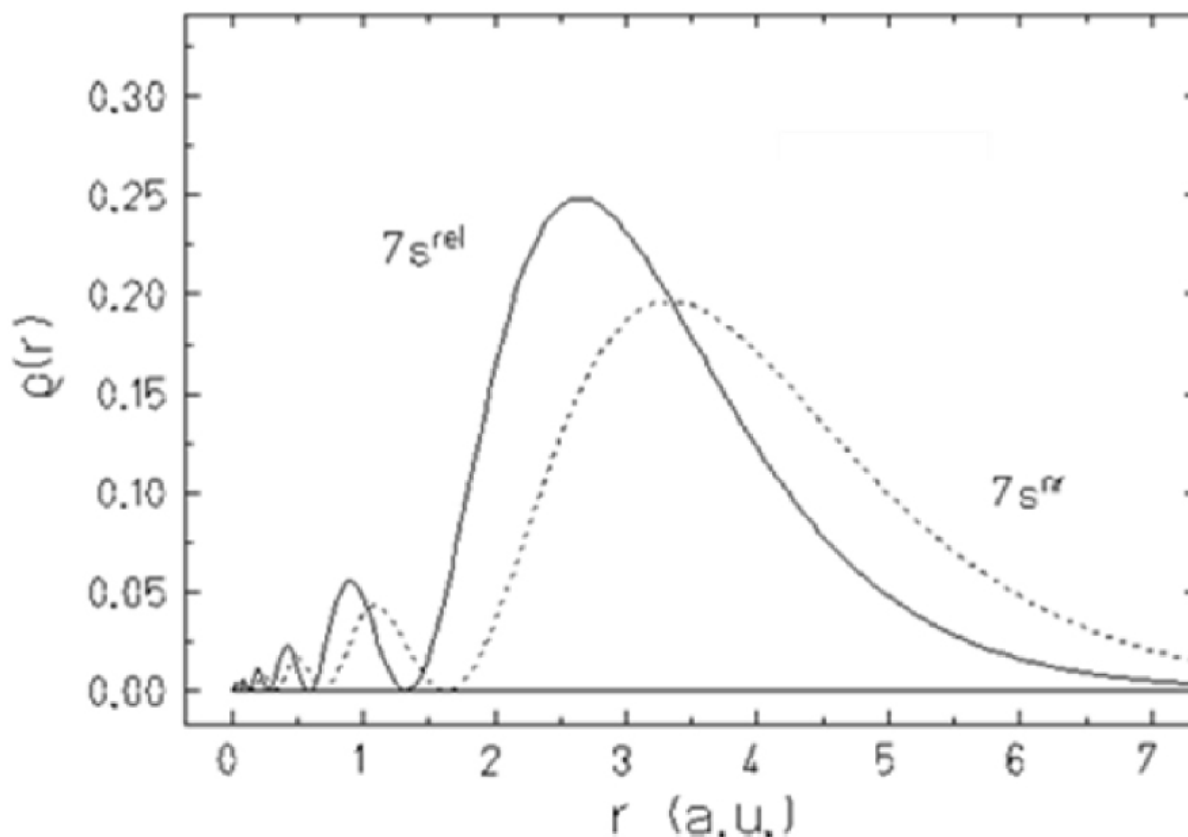


Figure 3. Densités de charge radiale relativiste (rel) et non relativiste (nr) de l'OA $7s$ de Cn.

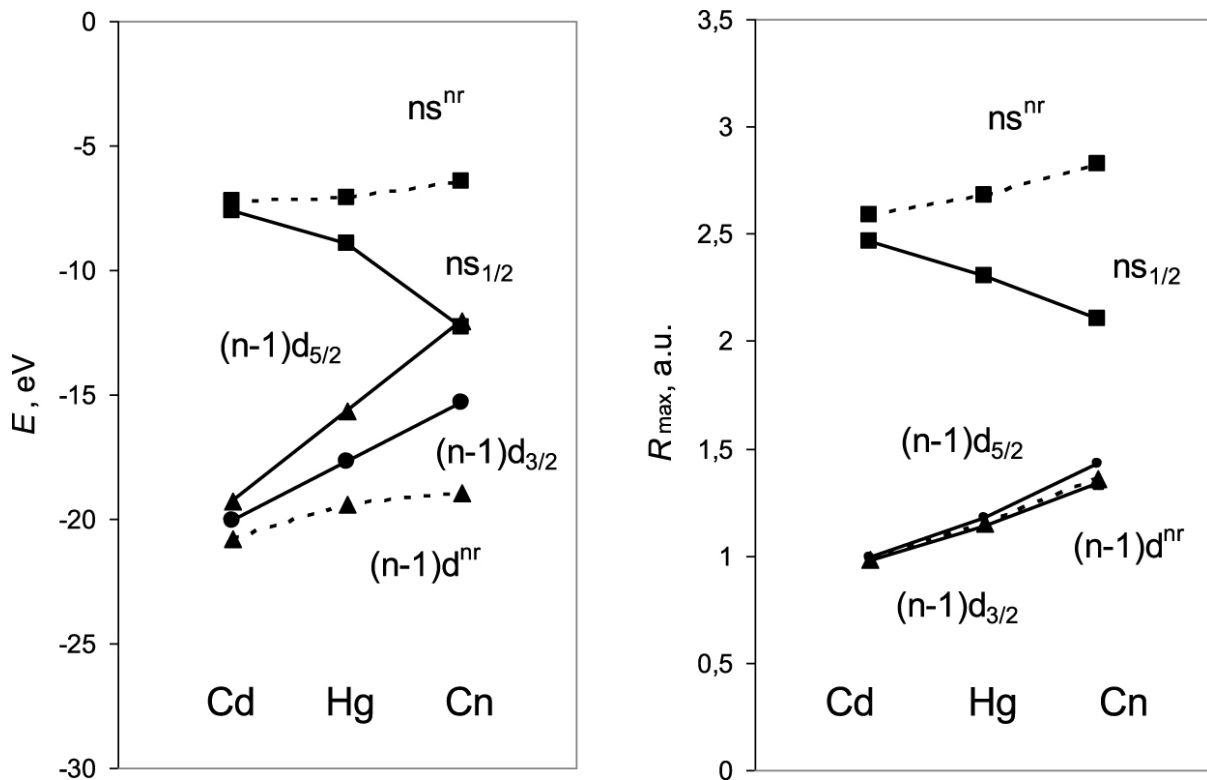


Figure 4. Énergies relativistes de Dirac – Fock (trait plein) et non relativistes (trait pointillé), E , et maximum de la densité de charge radiale, R_{\max} , des OA de valence des éléments du groupe 12.

En raison du Z très élevé, l'interaction Breit et les effets électrodynamiques quantiques (QED) commencent également à être importants pour les ESL [18]. Ils peuvent atteindre quelques% de potentiels d'ionisation ou d'affinités électroniques (EA) des ESL et seront importants dans la future spectroscopie à haute résolution.

Au cours des deux dernières décennies, la théorie quantique relativiste a remarquablement avancé [19]. Les méthodes modernes et les algorithmes de calcul dérivés expliquent actuellement les effets relativistes et de corrélation électronique de la manière la plus rigoureuse: les deux effets contribuent à plus de 50% aux énergies de liaison et aux autres propriétés des éléments les plus lourds. Les méthodes sont basées sur la résolution de l'équation de Dirac – Coulomb – Breit (DCB). Ils prennent en compte la corrélation électronique et les effets QED soit de manière auto-cohérente pour les atomes, soit de manière perturbative pour les molécules.

Le tableau 1 démontre l'exactitude des prédictions des configurations électroniques de l'état fondamental de Lr et Rf en fonction du niveau de théorie: de Dirac – Fock (DF) [16] à configuration unique, à Multiconfiguration DF (MCDF) [20] et à DCB Coupled Cluster (CC), ou Fock-Space CC (FSCC) [21], représentant la corrélation électronique au niveau (actuellement) le plus élevé.

Tableau 1. Configurations électroniques à l'état fondamental de Lr et Rf obtenues à partir de Dirac – Fock, calculs multi-configurations Dirac – Fock et Dirac – Coulomb – Breit CC

Element	DF	MCDF	DCB + CC
	Fricke, <i>et al.</i> [16] (1970)	Desclaux, <i>et al.</i> [20] (1973)	Eliav, <i>et al.</i> [21] (1996)
Lr	$6d7s^2$	$7s^27p_{1/2}$	$7s^27p_{1/2}$
Rf	$6d^27s^2$	$6d7s^27p_{1/2}$	$6d^27s^2$

L'état fondamental électronique de Lr ($7s^27p_{1/2}$) s'est donc avéré différent de celui de Lu ($6s^25d$). La stabilisation relativiste du $7p_{1/2}$ OA est responsable d'un tel changement. Pour Rf, les premières prédictions DF [16] ont été confirmées par les dernières DCB CC: un niveau de corrélation très élevé était nécessaire pour obtenir le véritable état fondamental $6d^27s^2$ [21]. On a montré que les deux paires d'électrons $7s$ sont

présents dans les configurations de l'état fondamental de l'ensemble des éléments de la 7e ligne. Pour l'Og, appartenant au groupe des gaz rares, les calculs DCB CC ont donné un EA de 0,058 eV [21]. C'est également un effet relativiste dû à la stabilisation de l'OA 8s, où un électron supplémentaire se remplira.

L'élément 122 est l'élément le plus lourd pour lequel des calculs DCB CC précis existent [21]. Pour les éléments plus lourds, la proximité des bandes SO de valence rend la recherche de la configuration de l'état fondamental très difficile. Le tableau 2 montre que tous les calculs concordent généralement sur l'état fondamental des éléments jusqu'à $Z = 121$, mais ils sont en désaccord à $Z > 121$ [16, 21, 22, 23]. Une tentative pour trouver la configuration électronique de l'état fondamental de l'élément 140, par exemple, en utilisant la méthode MCDF a échoué: il y a tellement de configurations avec des énergies similaires qu'il était impossible de trouver l'état fondamental en raison des limitations informatiques à ce moment-là [24]. Ainsi, pour les éléments du milieu de la 8ème rangée, avec de nombreux états rapprochés et mixtes, le classement habituel sur la base d'une simple configuration électronique, nécessaire pour le placement de l'élément dans un groupe du tableau périodique, devient problématique.

Tableau 2. États fondamentaux des éléments 121–124 ($Z = 120$ core +) et 143 ($Z = 120$ core + $8p_{1/2}^2$ +)

Method	121	122	123	124 ...	143	Ref.
DF	8p	7d8p	6f7d8p	6f ³ 8p	5g ¹⁷ 6f ² 7d ²	[16]
MCDF	8p	7d8p	6f ² 8p	6f ² 8p ²	5f ¹⁷ 6f ² 7d ²	[22]
DFT	8p	8p ²	6f7d8p	6f ² 8p ²	-	[23]
DCB FSCC	8p	7d8p	-	-	-	[21]

Plusieurs tentatives ont cependant été faites dans le passé pour prédire la structure du tableau périodique dans cette région à Z élevé. Comme il a été mentionné, Seaborg a conçu un tableau périodique jusqu'à $Z = 168$, avec la 8ème période contenant 32 «superactinides», où le remplissage des couches 5g et 6f a lieu [14]. (Il a également discuté de l'évolution du tableau périodique plus tard en tenant compte des résultats des calculs relativistes disponibles à l'époque [25].) Sur la base des calculs DF, Fricke, et al. ont publié un tableau jusqu'à $Z = 172$ [16]. Ils ont suggéré, cependant, que la série «superactinide» sera plus longue, contenant 34 éléments de $Z = 122$ à 155, où le remplissage des couches $8p_{1/2}$, 7d, 5g et 6f a lieu. Dans un travail récent basé sur des calculs MCDF d'ions hautement chargés de certains éléments de la 8ème rangée, Pyykkö a suggéré qu'il devrait y avoir 18 éléments 5g de $Z = 121$ à $Z = 138$, suivis de dix éléments 7d de $Z = 156$ à 164, cependant, avec les éléments 139 et 140 placés juste après eux dans les groupes 13 et 14, respectivement [26]. Il existe également d'autres conceptions du tableau périodique étendu, de sorte que les discussions sont toujours en cours.

Une question sur la fin du tableau périodique a également fait l'objet d'un débat de longue date. Comme on le sait, avec l'augmentation de la charge nucléaire, la stabilisation relativiste du niveau 1s devient si grande que, dans l'image de Dirac à un électron, il aura une énergie inférieure à $-2 m_e c^2$ (figure 5). Cela signifie qu'il plongera dans le continuum d'énergie négative. Cela devrait se produire à une charge critique, Z_{crit} , égale à 173 ± 1 selon le modèle (voir [18, 24, 27] pour plus de détails).

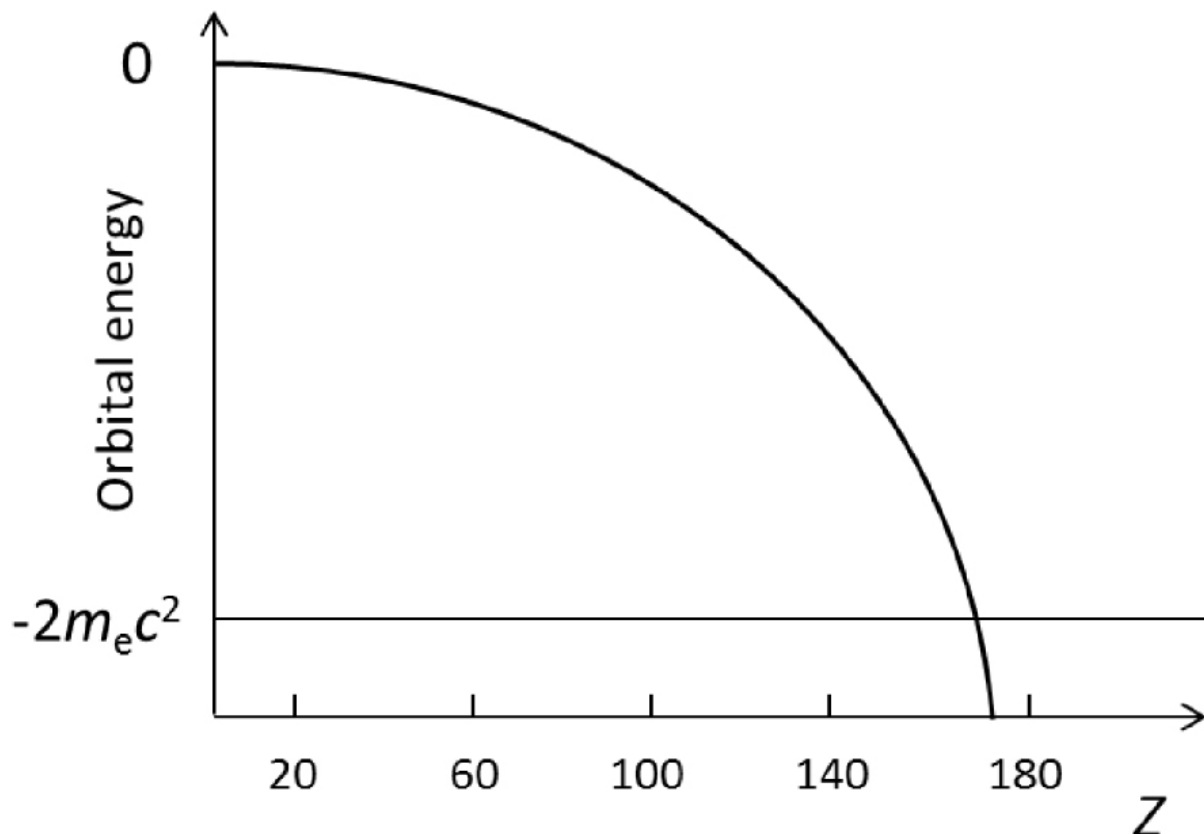


Figure 5. Dépendance de $1s\ 1/2$ OA à la charge nucléaire Z dans l'atome de type H. La coquille $1s\ 1/2$ plonge dans le continuum d'énergie négative ($-2 m_e c^2$) à Z_{crit} .

Pour $Z = 172$, l'état fondamental à couche fermée [120] $5g^{18}8p_{1/2}^2 6f^{14}7d^{10}9s^2 9p_{1/2}^2 8p_{3/2}^4$ a été obtenu à partir de calculs DF [27]. Cependant, des considérations récentes ont abouti à la conclusion (préliminaire) qu'au-delà de l'image de Dirac à un électron, il ne devrait pas y avoir de fin du tableau périodique à $Z = 172$, car il n'y a pas d'indications numériques ou physiques réelles que le système atomique devienne QED instable. Il devrait y avoir un régime super-critique dans les atomes [28]. Les recherches sur ce sujet sont toujours en cours et nécessitent des considérations au-delà de la théorie relativiste standard du champ moyen.

L'aspect de la stabilité nucléaire sera cependant très probablement le facteur le plus décisif pour répondre à la question «Jusqu'où pouvons-nous aller?» Un système nucléaire composite qui vit au moins 10^{-14} s peut être considéré comme un élément chimique [29]. Avec l'augmentation de Z , les éléments seront très instables et subiront une décroissance α ou une fission nucléaire. La question de savoir quel élément sera stable à un Z très élevé dépendra de l'équilibre entre les forces répulsives de Coulomb de nombreux protons dans un petit noyau et les forces d'attraction entre les nucléons. Les prédictions de la théorie nucléaire pour les noyaux magiques stables dépendent du modèle [30]. Pour le moment, presque tous indiquent que la coquille neutronique la plus stable devrait être à $N = 184$. Le nombre magique de protons devrait être de 120 et 126. La recherche de l'îlot de stabilité se poursuit et il y a des indications que certains noyaux super-lourds peuvent vivre des centaines, voire des millions d'années [2, 3].

4. Études des propriétés chimiques

Même si pour les transactinides, des propriétés similaires à celles des homologues de 5e et 6e rangées sont anticipées, il n'est pas anodin de s'attendre à ce qu'elles puissent être déduites de leur position dans le tableau périodique. En raison d'effets relativistes de plus en plus importants, des écarts par rapport aux tendances établies dans les groupes peuvent se produire, de sorte que de simples extrapolations peuvent conduire à des résultats erronés. La validité de l'ordre des éléments dans cette partie du tableau périodique reste à prouver par des études de leurs propriétés chimiques.

Malheureusement, avec l'augmentation de la charge nucléaire, les sections efficaces et les taux de production des ESL chutent si rapidement que les études chimiques expérimentales ne peuvent être effectuées, avec une efficacité raisonnable, que pour des isotopes ayant des demi-vies, $t_{1/2}$, de ~ 1 s et plus. Ceci est réalisé grâce à

l'utilisation de techniques spéciales de séparation par chimie rapide [4, 5, 6, 7]. En phase gazeuse, la chromatographie en phase gazeuse exploite les différences de volatilité entre les éléments en mesurant l'enthalpie d'adsorption, ΔH_{ads} , à la surface de la colonne de chromatographie, principalement du quartz et de l'or. En phase liquide, la chromatographie en chimie liquide exploite les différences de formation de complexes entre eux en mesurant le coefficient de distribution, K_d . La volatilité du Rf à travers les composés Hs, la formation complexe de Rf, Db et Sg dans des solutions acides, ainsi que la volatilité des atomes de Cn et Fl ont été étudiées jusqu'à présent [4, 5, 6, 7, 8].

Les informations chimiques obtenues à partir de ces expériences sont cependant limitées à la connaissance de quelques propriétés seulement. Il répond principalement à la question de savoir si un nouvel élément se comporte de la même manière que ses congénères plus légers du groupe chimique, ou si des écarts par rapport aux tendances observées se produisent en raison d'effets relativistes de plus en plus importants. La connaissance de nombreuses autres propriétés ne peut actuellement être acquise que par la théorie. C'est aussi la théorie qui peut établir l'influence des effets relativistes sur les propriétés des éléments en comparant les résultats des calculs relativistes avec les calculs non relativistes [8, 17].

Chimie en phase gazeuse. L'un des exemples les plus illustratifs de la forte influence des effets relativistes sur les propriétés des ESL est l'inertie et la volatilité élevées du Cn. En raison de la stabilisation la plus forte de l'OA $7s$ dans le groupe 12 (Figure 4) et dans la 7^{ème} rangée du tableau périodique [17], ainsi que sa configuration à l'état fondamental à couche fermée $6d^{10}7s^2$, on croyait que Cn se comportait comme élément de gaz rare. (Hg, comme on le sait, est liquide à température ambiante). En 1975, Pitzer a suggéré que dans Cn, une énergie d'excitation élevée ($6d^{10}7s^2 \rightarrow 6d^{10}7s7p_{1/2}$) de 8,6 eV dans l'état de valence atomique, ne sera pas compensé par le gain d'énergie de la formation de la liaison métallique [31]. Les questions posées à la théorie moderne de la structure électronique étaient les suivantes: le Cn est-il métallique à l'état solide ou est-il plutôt un gaz rare solide? Quelle est la réactivité de l'atome Cn vis-à-vis de l'or par rapport au Hg et au Rn?

Des calculs relativistes récents des propriétés de l'état solide (même si un tel état est hypothétique, car il ne peut y avoir deux atomes de Cn produits simultanément), ont indiqué que Cn devrait être un liquide volatil [32]. De cette manière, la tendance à l'affaiblissement d'une interaction atome-atome dans le groupe 12 devrait se poursuivre vers Cn. Pour l'interaction avec l'or, le cluster de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et les calculs périodiques [8, 33] ont prédit des annonces ΔH beaucoup plus petites de Cn sur l'or que celles de Hg. Cela signifie que dans les expériences en phase gazeuse avec la colonne de chromatographie, ayant un gradient de température négatif (de la pièce 1 à -180°C), Cn devrait s'adsorber sur l'or à l'extrémité la plus froide de la colonne (plus vers Rn), tandis que Hg s'adsorbe juste au début de la colonne. De plus, aucune adsorption de Cn sur le quartz n'était prévue [8] (Figure 6).

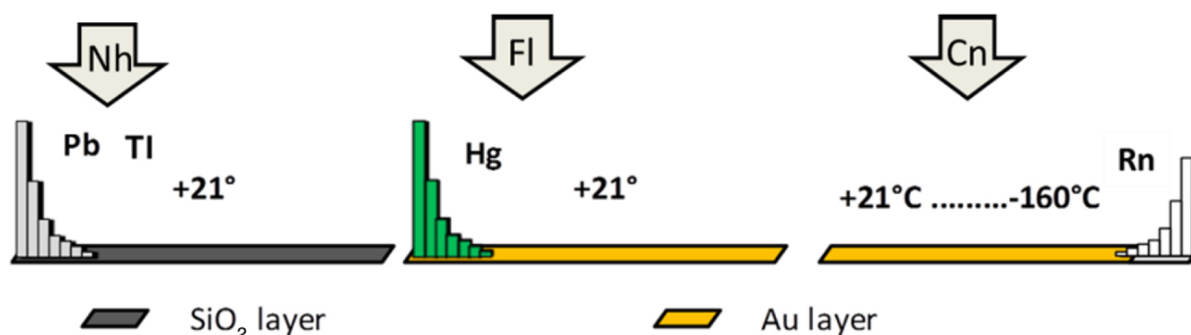


Figure 6. Positions d'adsorption prédites (schématisées) de Cn, Nh et Fl, par rapport à leurs homologues et Rn, sur le système de détection de surface combiné SiO_2 / or dans des expériences de chromatographie en phase gazeuse [8, 33].

Fl, ayant un état fondamental à couche quasi fermée, $7s^27p_{1/2}^2$, devrait également être plutôt inerte et volatil en raison de la stabilisation relativiste des $7s$ et $7p_{1/2}$ OAs. Cependant, Fl devrait être plus réactif que Cn vis-à-vis de l'or [8, 33]. Nh ($7s^27p_{1/2}$) avec un électron $p_{1/2}$ non apparié devrait être plus inerte que Tl ($6s^26p$), cependant, plus réactif que Cn et Fl [33] (Figure 6). Expériences avec Cn et Fl, ayant des isotopes à vie suffisamment longue ($t_{1/2} > 1\text{s}$), ont bien confirmé ces prédictions: on a trouvé que le Cn s'adsorbait sur les

détecteurs d'or de la colonne de chromatographie à environ 0 ° C, tandis que le Hg s'adsorbait au début de la colonne à température ambiante [34]. L'adsorption de Fl sur l'or s'est avérée beaucoup plus faible que celle du Pb, mais plus forte que celle du Cn, cependant, de mauvaises statistiques des événements ne permettaient pas de mesures précises de ΔH_{ads} (Fl) [35]. Des expériences similaires sur la volatilité du Nh sont en cours. Ainsi, les tendances des propriétés des éléments des groupes 12 et 14, c'est-à-dire une augmentation de la volatilité et une diminution de la réactivité avec l'augmentation de Z, se sont poursuivies avec Cn et Fl. Ceci s'explique par la stabilisation relativiste progressive des ns et $np_{1/2}$ OAs. De cette manière, la position de Cn et Fl dans les groupes 12 et 14, respectivement, a été confirmée.

Les éléments au début de la série 6d, Rf à Hs, où existent des isotopes à vie suffisamment longue, ne sont pas stables à l'état atomique. Cependant, ils forment des halogénures, oxyhalogénures et oxydes volatils (de Hs), ce qui les rend appropriés pour les études de chromatographie en phase gazeuse [4, 5, 6, 7]. À leur tour, les propriétés de ces composés ont été prédites sur la base de calculs entièrement relativistes [7, 8]. Les deux types d'enquêtes ont montré que le comportement des espèces volatiles ESL est conforme aux tendances dans les groupes respectifs, ce qui est stipulé par des tendances lisses dans les propriétés des valence $(n-1)d$ OA, responsables de la liaison.

Récemment, une nouvelle classe de composés a été découverte pour les ESL: il a été montré que les éléments 6d peuvent former des carbonyles volatils par analogie avec leurs homologues plus légers dans les groupes. Ainsi, $\text{Sg}(\text{CO})_6$ a été synthétisé en ligne dans une réaction de l'atome Sg avec un mélange de gaz He et CO [36]. De plus, la volatilité du $\text{Sg}(\text{CO})_6$, comme adsorption sur une colonne de chromatographie à quartz, a été étudiée en utilisant la technique de chromatographie gaz-solide. Des calculs antérieurs entièrement relativistes de DFT sur $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ et Sg) ont montré que toutes les espèces du groupe 6 devraient avoir des propriétés très similaires, y compris la force d'interaction avec le quartz (voir [8] pour les références). Les expériences ont en effet obtenu des ΔH très similaires annonçant les valeurs des carbonyles Mo, W et Sg sur le quartz [36]. Ainsi, en bon accord les uns avec les autres, des études expérimentales et théoriques ont montré que $\text{Sg}(\text{CO})_6$ est aussi volatil que $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et $\text{W}(\text{CO})_6$, et est donc un membre ordinaire du groupe 6.

Il est également devenu possible actuellement de mesurer la première énergie de dissociation des liaisons M – CO (FBDE) des carbonyles gazeux, y compris ceux des ESL, en utilisant une chromatographie isotherme gaz-solide. Cela a été fait pour $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et $\text{W}(\text{CO})_6$ montrant que la liaison W – CO est plus forte que celle Mo – CO [37]. Pour prédire les résultats expérimentaux de Sg, des calculs de FBDE de $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ et Sg) (Figure 7) ont été effectués en utilisant une variété de méthodes relativistes avancées [38].

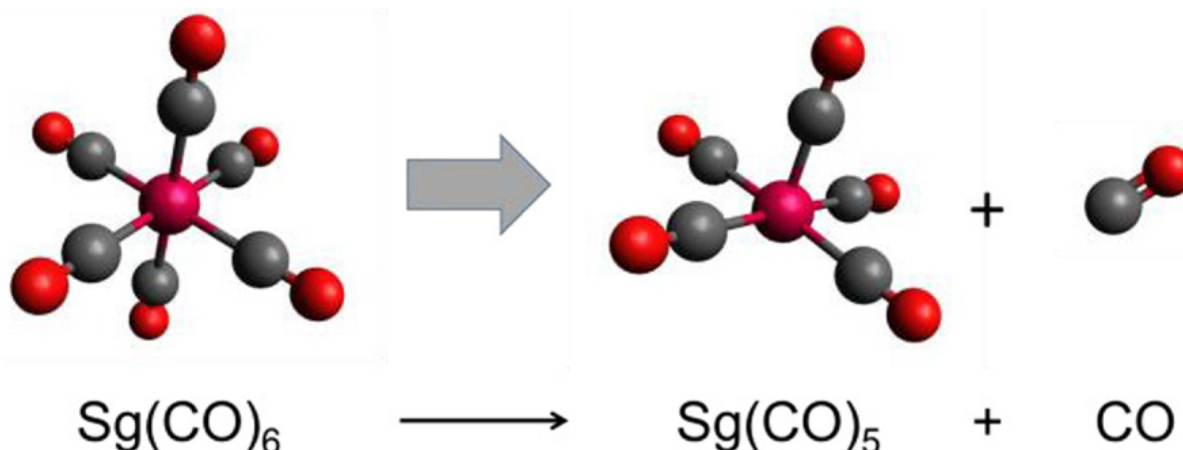


Figure 7. Réaction de décomposition du groupe 6 $\text{M}(\text{CO})_6$.

Les résultats ont établi une liaison Sg – CO plus faible que celle du W – CO. Cela s'est avéré être un effet relativiste: les FBDE M – CO non relativistes augmentent de W à Sg. Ainsi, pour ce type de composés, les effets relativistes sur les ESL se sont avérés entraîner un écart par rapport à la tendance dans le groupe, démontrant une fois de plus que les extrapolations linéaires peuvent conduire à des prédictions erronées. (Les résultats des expériences sur le FBDE pour $\text{Sg}(\text{CO})_6$ sont au stade de l'évaluation.)

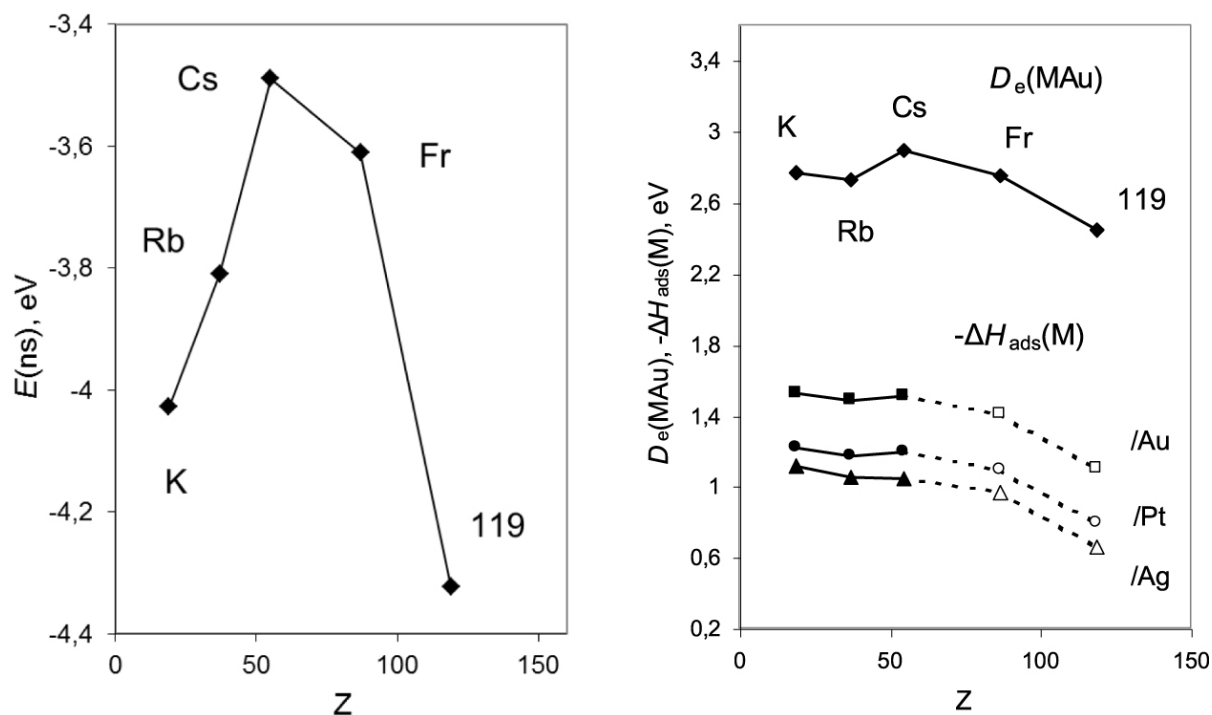


Figure 8. Énergies des ns OA des éléments du groupe 1 (panneau de gauche); calcul des énergies de dissociation des dimères MAu, $D_e(MAu)$, et des enthalpies d'adsorption, $-\Delta H_{ads}(M)$, des éléments du groupe 1 sur les surfaces des métaux de transition (panneau de droite) (voir [8] pour les références).

Pour Mc à Og, des isotopes à vie plus longue doivent encore être créés pour des études chimiques expérimentales. Pour ces éléments, seules des prédictions théoriques existent. Og ($7s^2 7p_{1/2}^2 7p_{3/2}^4$), faisant partie du groupe des gaz rares, est un autre cas passionnant où de forts effets relativistes devraient influencer considérablement ses propriétés. Une grande séparation $7p_{1/2} - 7p_{3/2}$ SO de ~ 12 eV et la déstabilisation relativiste du $7p_{3/2}$ OA, devrait entraîner sa réactivité chimique plus élevée par rapport aux autres gaz rares. Les calculs des propriétés à l'état solide de l'Og ont montré que, contrairement aux autres homologues, il devrait être semi-conducteur à température ambiante [39]. Og devrait également s'adsorber plus fortement sur l'or que Rn, avec les énergies dans la gamme de chimisorption. De plus, ses composés chimiques devraient être plus stables que ceux du Rn. Dans l'ensemble, les tendances des propriétés de l'Og devraient être en ligne avec celles des autres gaz rares (voir [8] pour un examen et des références).

Les éléments 119 et 120, respectivement prescrits aux première et deuxième colonnes du tableau périodique, sont les ESL suivants en attente de découverte. Leurs propriétés seront définies par la valence $8s$ OA dont la contraction et la stabilisation relativistes (Figure 8, panneau de gauche) devraient conduire à l'inversion des tendances dans les groupes 1 et 2 en Cs et Ba, respectivement. Ceci est prédit, par exemple, pour les énergies de dissociation de leurs dimères intermétalliques et des publicités ΔH sur les surfaces des métaux de transition (Figure 8, panneau de droite) [8].

À condition que ces éléments soient synthétisés, la volatilité (mesures de ΔH_{ads}) des espèces 119 et 120 pourrait être étudiée à long terme en utilisant une chromatographie avancée (sous vide) conçue pour des temps extrêmement courts, vraisemblablement inférieurs à la milliseconde, $t_{1/2}$ de leurs isotopes. .

Chimie aqueuse. Outre les études en phase gazeuse, il y a eu un certain nombre de travaux expérimentaux et théoriques sur la formation complexe et le comportement d'extraction des ESL dans des solutions aqueuses (voir [5, 6, 7, 40] pour des revues et des références). Étant donné que les expériences de chromatographie liquide nécessitent des isotopes à durée de vie beaucoup plus longue que ceux utilisés dans les études en phase gazeuse, seuls Rf, Db et Sg ont été considérés jusqu'à présent. Le but des études était de savoir si les tendances établies en matière de stabilité des états d'oxydation et de formation complexe dans les solutions acides (valeurs K_d) ont été poursuivies avec les ESL. En conséquence, le comportement des ESL en phase liquide s'est globalement avéré conforme aux tendances existantes dans les groupes. Cependant, certaines irrégularités dans la formation complexe se sont produites en fonction des conditions expérimentales.

Éléments futurs. La chimie des éléments plus lourds que $Z = 120$ repose sur une base purement théorique. En raison des effets relativistes très forts, ainsi que de l'existence de couches ouvertes et de leur mélange, il sera beaucoup plus différent de tout ce qui était connu auparavant. Sans effets relativistes, elle aurait cependant également été différente en raison d'effets orbitaux très importants. Très peu de calculs moléculaires existent dans ce domaine [41]. Les états d'oxydation, les nombres de coordination et les configurations géométriques inhabituels doivent être observés pour les composés de ces éléments.

5. Résumé

Les progrès de la théorie quantique relativiste et des algorithmes de calcul ont permis des prédictions précises des structures électroniques et des propriétés des atomes, des molécules et des complexes des ESL et de leurs homologues. Beaucoup d'entre elles étant menées en lien étroit avec la recherche expérimentale, ces recherches ont contribué à une meilleure compréhension de la chimie de ces éléments exotiques et du rôle et de l'ampleur des effets relativistes.

Les effets relativistes se sont avérés être d'une importance cruciale pour les éléments au-delà de la 6e ligne du tableau périodique et être responsables des périodicités des propriétés. La relativité peut cependant aussi entraîner des écarts par rapport aux tendances observées parmi les éléments plus légers. Ainsi, de simples extrapolations à partir des homologues plus légers peuvent ne pas être fiables dans cette région à Z élevé. La 7e ligne du tableau périodique est maintenant terminée. Pour la 8ème rangée, des développements supplémentaires dans la théorie de la structure électronique sont nécessaires pour prédire avec précision les configurations de l'état fondamental, ainsi que des éléments plus lourds que Og doivent être synthétisés. La fin du tableau périodique reste à déterminer du point de vue du nucléaire et de la structure électronique. Conjointement à des recherches sur les propriétés des futurs éléments, cela permettra de répondre à la question de savoir si le tableau périodique est encore un outil utile pour les chimistes, ou si son pouvoir prédictif est perdu.

Bibliographie

- [1] D. I. Mendeleev *Z. Chem.* Volume 12 (1869), p. 405
- [2] Y. Oganessian *Nucl. Phys. News* Volume 29 (2019), p. 5
- [3] H. Haba *Nat. Chem.* Volume 11 (2019), p. 10
- [4] M. Schädel *Radiochim. Acta* Volume 100 (2012), p. 579
- [5] J. V. Kratz *Radiochim. Acta* Volume 100 (2012), p. 569
- [6] *The Chemistry of the Superheavy Elements* (M. Schädel; D. Shaughnessy, eds.), Springer, Heidelberg, 2014
- [7] A. Türler; V. Pershina *Chem. Rev.* Volume 113 (2013), p. 1237
- [8] V. Pershina *Radiochim. Acta* Volume 107 (2019), p. 833
- [9] G. T. Seaborg; W. D. Loveland; D. J. Morrissey *Science* Volume 203 (1979), p. 711
- [10] G. N. Flerov; G. M. Ter-Akopian *Rep. Prog. Phys.* Volume 46 (1983), p. 817
- [11] S. Hofmann *J. Phys. G* Volume 42 (2015) (114001)
- [12] K. Morita; K. Morimoto; D. Kaji; T. Akiyama; S.-I. Goto; H. Haba; E. Ideguchi; R. Kanungo; K. Katori; H. Koura; H. Kudo; T. Ohnishi; A. Ozawa; T. Suda; K. Sueki; H. Xu; T. Yamaguchi; A. Yoneda; A. Yoshida; Y. Zhao *J. Phys. Soc. Japan* Volume 73 (2004), p. 2593
- [13] Yu. Ts. Oganessian; V. K. Utyonkov *Nucl. Phys. A* Volume 944 (2015), p. 62
- [14] G. T. Seaborg *Ann. Rev. Nucl. Sci.* Volume 18 (1968), p. 53
- [15] P. Pyykkö; J.-P. Desclaux *Acc. Chem. Res.* Volume 12 (1979), p. 276
- [16] B. Fricke; J. T. Waber *Actinide Rev.* Volume 1 (1971), p. 433
- [17] P. Schwerdtfeger; M. Seth *Encyclopedia on Computational Chemistry* Volume 4, Wiley, New York, 1998, 2480 pages
- [18] P. Schwerdtfeger; L. F. Pašteka; A. Punnett; P. O. Bowman *Nucl. Phys. A* Volume 944 (2015), p. 551
- [19] *Relativistic Methods for Chemists* (M Barysz; J. Ishikawa, eds.), Dordrecht, Springer, 2010
- [20] J.-P. Desclaux; B. Fricke *J. Phys.* Volume 41 (1980), p. 943
- [21] E. Eliav; S. Fritzsche; U. Kaldor *Nucl. Phys. A* Volume 944 (2015), p. 518
- [22] V. I. Nefedov; M. B. Trzhaskovskaya; V. G. Yarzhemcky *Dokl. Phys. Chem.* Volume 408 (2006), p. 149

- [23] K. Umemoto; S. Saito *J. Phys. Soc. Japan* Volume 65 (1996), p. 3175
- [24] P. Indelicato; J. Bieron; P. Jönsson *Theor. Chem. Acc.* Volume 129 (2011), p. 495
- [25] G. T. Seaborg *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996), p. 3899
- [26] P. Pyykkö *Phys. Chem. Chem. Phys.* Volume 13 (2011), p. 161
- [27] W. Greiner; V. I. Zagrebaev *Russ. Chem. Rev.* Volume 78 (2009), p. 1089
- [28] V. Shabaev; E. Eliav (private communication (2019))
- [29] B. G. Harvey; G. Herrmann; R. W. Hoff; D. C. Hoffman; E. K. Hyde; J. J. Kratz; L. Keller; G. T. Seaborg *Science* Volume 193 (1976), p. 1271
- [30] W. Nazarewicz *Nat. Phys.* Volume 14 (2018), p. 537
- [31] K. S. Pitzer *Acc. Chem. Res.* Volume 12 (1979), p. 271
- [32] K. G. Steenberger; J.-M. Mewes; L. F. Pašteka; H. W. Gäggeler; G. Kresse; E. Pahl; P. Schwerdtfeger *Phys. Chem. Chem. Phys.* Volume 19 (2017), p. 32286
- [33] V. Pershina *Inorg. Chem.* Volume 57 (2018), p. 3948
- [34] R. Eichler; N. V. Aksenov; A. V. Belozarov; G. A. Bozhikov; V. I. Chepigina; S. N. Dmitriev; R. Dressler; H. W. Gäggeler; V. A. Gorshkov; F. Haenssler; M. G. Itkis; A. Laube; V. Ya. Lebedev; O. N. Malyshev; Yu. Ts. Oganessian; O. V. Petrushkin; D. Piguet; P. Rasmussen; S. V. Shishkin; S. V. Shutov; A. I. Svirikhin; E. E. Tereshatov; G. K. Vostokin; M. Wegrzecki; A. V. Yeremin *Nature* Volume 447 (2007), p. 72
- [35] A. Yakushev; J. M. Gates; A. Türler; M. Schädel; Ch. E. Düllmann; D. Ackermann; L. L. Andersson; M. Block; W. Bröchle; J. Dvorak; K. Eberhardt; H. G. Essel; J. Even; U. Forsberg; A. Gorshkov; R. Graeger; K. E. Gregorich; W. Hartmann; R. D. Herzberg; F. Hessberger; D. Hild; A. Hübner; E. Jäger; J. Khuyagbaatar; B. Kindler; J. V. Kratz; J. Krier; N. Kurz; B. Lommel; J. Niewisch; H. Nitsche; J. P. Omtvedt; E. Parr; Z. Qin; D. Rudolph; J. Runke; B. Schausten; E. Schimpf; A. Semchenkov; J. Steiner; P. Thörle-Pospiech; J. Uusisto; M. Wegrzecki; N. Wiehl *Inorg. Chem.* Volume 53 (2014), p. 1624
- [36] J. Even; A. Yakushev; Ch. E. Düllmann; H. Haba; M. Asai; T. K. Sato; H. Brand; A. Di Nitto; R. Eichler; F. L. Fan; W. Hartmann; M. Huang; E. Jäger; D. Kaji; J. Kanaya; Y. Kaneya; J. Khuyagbaatar; B. Kindler; J. V. Kratz; J. Krier; Y. Kudou; N. Kurz; B. Lommel; S. Miyashita; K. Moritomo; K. Morita; M. Murakami; Y. Nagame; H. Nitsche; K. Ooe; Z. Qin; M. Schädel; J. Steiner; T. Sumita; M. Takeyama; K. Tanaka; A. Toyoshima; K. Tsukada; A. Türler; I. Usoltsev; Y. Wakabayashi; Y. Wang; N. Wiehl; S. Yamaki *Science* Volume 345 (2014), p. 1491
- [37] I. Usoltsev; R. Eichler; Y. Wang *Radiochim. Acta* Volume 104 (2016), p. 141 (ibid 531)
- [38] M. Ilias; V. Pershina *Inorg. Chem.* Volume 56 (2017), p. 1638
- [39] P. Jerabek; O. R. Smits; J.-M. Mewes; K. A. Peterson; P. Schwerdtfeger *J. Phys. Chem. A* Volume 123 (2019), p. 4201
- [40] J. V. Kratz; Y. Nagame *Liquid-phase chemistry of superheavy elements, The Chemistry of the Superheavy Elements* (M. Schädel; D. Shaughnessy, eds.), Springer, Heidelberg, 2014, pp. 309-374
- [41] P. Pyykkö *Phys. Chem. Chem. Phys.* Volume 14 (2012), p. 14734