



## 论文

# 超重元素 Uus(Z=117)在酸溶液中标准电极电势的理论预测

常志伟<sup>①②</sup>, 张登红<sup>①②</sup>, 董晨钟<sup>①②\*</sup><sup>①</sup> 甘肃省原子分子物理与功能材料重点实验室, 物理与工程学院, 西北师范大学, 兰州 730070;<sup>②</sup> 西北师范大学与中国科学院近代物理研究所极端环境原子分子物理实验室, 兰州 730070

\*联系人, E-mail: dongcz@nwnu.edu.cn

收稿日期: 2011-08-20; 接受日期: 2012-07-30; 网络出版日期: 2012-11-27

国家自然科学基金资助项目(批准号: 10774122, 10876028, 10964010, 11064012)

**摘要** 基于 Born-Haber 热力学循环理论, 利用多组态 Dirac-Fock 方法计算的超重元素 Uus 及其同族元素 Cl, Br, I 和 At 的离化势和亲和势及已有的标准电极电势的实验值, 拟合得到了 Uus 的元素电势图. 结果表明: 在酸溶液中 Uus 的 0 价态能够稳定存在, 而 1-, 1+ 和 5+ 价态不能稳定存在; 在同族元素中, 随原子序数 Z 的增大, 0 价态和 1+ 态的稳定性逐渐增加, 1- 价态的稳定性逐渐降低; 而 5+ 价态的稳定性随原子序数变化并不是单调的. 对于这种稳定性随原子序数变化的规律, 我们从价电子能级的相对位置以及电子电离或亲和的过程作了定性的解释.

**关键词** 超重元素 Uus, 标准电极电势, 不同价态的稳定性

**PACS:** 27.60.+j, 31.10.+z, 32.10.Hq

**doi:** 10.1360/132011-919

超重元素是目前国际上原子物理、核物理和核化学研究中的热点和难点问题之一. 理论方面, 首先由于超重元素原子中包含大量电子, 电子之间的关联效应非常显著; 其次, 由于超重元素原子激发态的能级结构比较复杂, 邻近能级的简并非常严重; 再者, 超重元素原子中存在着极强的相对论效应和量子电动力学(QED)效应; 因而使得超重元素的理论处理非常困难; 实验方面, 由于超重元素几乎都是放射性元素, 半衰期很短, 在元素合成实验中能够收集到的样品很少, 实验测量对技术的要求非常高. 如果没有前

期的足够准确的理论结果作参考, 实验成功的可能性很小. 因此, 要获得超重元素的可靠的物理和化学性质必须依赖于精确的原子结构和量子化学的从头计算结果.

在过去的几十年里, 超重元素的合成取得了非常重要的进展. 到 2010 年, 除了 Uus(Z=117)元素外, 元素周期表上 118 号元素之前的超重元素都已被人工合成<sup>[1-3]</sup>. 2010 年 4 月, 在俄罗斯的都伯纳联合核子研究所, 俄美科学家利用 <sup>48</sup>Ca 轰击 <sup>249</sup>Bk 的靶核, 首次合成了 Uus 的两个同位素<sup>[4]</sup>: <sup>293</sup>Uus 和 <sup>294</sup>Uus. 这

**引用格式:** 常志伟, 张登红, 董晨钟. 超重元素 Uus(Z=117)在酸溶液中标准电极电势的理论预测. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2013, 43: 61-68  
Chang Z W, Zhang D H, Dong C Z. Theoretical estimates of standard electrode potentials for superheavy element Uus(Z=117) in acid solutions (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2013, 43: 61-68, doi: 10.1360/132011-919

两个同位素的存在被各自的 $\alpha$ 衰变链所证实. Uus 元素的合成不但填补了元素周期表上的空白, 并为研究“超重元素稳定岛”提供了更多的细节<sup>[5]</sup>.

Uus 元素合成之后, 另一个重要的问题也随之提出: 强的相对论效应可能会在多大程度上影响 Uus 的原子结构进而改变其物理化学性质及其在溶液中的化学行为? 而这些性质和行为大多都依赖于其不同氧化态的稳定性或者标准电极电势. 但由于 Uus 元素的产量低(每次轰击只能产生几个原子)、半衰期短(<sup>293</sup>Uus 和 <sup>294</sup>Uus 的半衰期分别是 14 和 78 ms), 直接对其标准电极电势进行测量是极其困难的. 因此通过精确的理论计算, 对 Uus 元素的标准电极电势进行预测, 就成为进一步研究 Uus 元素化学性质的重要途径.

20 世纪 90 年代, Pershina 等人基于 Born-Haber 循环理论<sup>[6,7]</sup>, 利用多组态 Dirac-Fock (MCDF)方法<sup>[8,9]</sup>计算的离化势, 得到了超重元素 Db(Z=105)和 Sg(Z=106)的标准电极电势, 并预测了这两个元素在酸溶液中不同氧化态的稳定性<sup>[10,11]</sup>, 从而为超重元素标准电极电势的理论计算提供了一种重要的方法. 本文采用相似的方法, 利用 MCDF 理论计算的第七主族元素 Cl, Br, I, At 和 Uus 原子和离子的离化势和亲和势, 获得了 Uus 元素的元素电势图. 在此基础上, 进一步预测了 Uus 元素的不同价态在酸溶液中的稳定性, 并深入讨论了其机理. 希望本研究工作能够为进一步深入理解 Uus 元素的更为广泛的物理化学性质提供更多的理论支持和帮助.

## 1 理论计算方法

### 1.1 离化势和亲和势的计算

本文有关 Uus 及其同一主族元素 Cl, Br, I 和 At 的离化势和亲和势是利用 MCDF 方法计算获得的. 该方法是目前国际上广泛采用的计算复杂原子结构和性质的最先进方法之一. 有关 MCDF 方法在许多文献<sup>[8,9]</sup>中已有详尽的描述, 这里仅作扼要的介绍.

在 MCDF 方法中, 原子体系的哈密顿量可以近似用 Dirac-Coulomb 哈密顿量表示, 在原子单位下可写为

$$H^{DC} = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}, \quad (1)$$

其中

$$H_i = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{P}_i + (\boldsymbol{\beta} - 1)c^2 - V_{\text{nucl}}(r_i), \quad (2)$$

上式中  $c$  是真空中光速,  $\boldsymbol{\alpha}$  和  $\boldsymbol{\beta}$  是 Dirac  $4 \times 4$  矩阵,  $\boldsymbol{P}_i$  是单电子的动量算符,  $V_{\text{nucl}}(r_i)$  是电子受到的原子核的势场. 相应的原子体系的波函数可以表示成具有相同对称性(即相同宇称  $P$ , 总角动量  $J$ , 总角动量在  $z$  方向的分量  $M$ )的组态波函数的线性组合, 即:

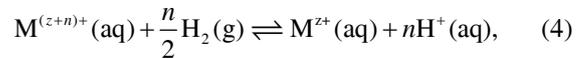
$$|\psi_{\alpha}(PJM)\rangle = \sum_{r=1}^{n_c} c_r(\alpha) |\gamma_r PJM\rangle, \quad (3)$$

式中  $c_r$  是组态混合系数,  $n_c$  为组态个数,  $n_c$  的多少和选择方式决定了计算中考虑电子关联效应的程度. 组态波函数  $|\gamma_r PJM\rangle$  是单电子波函数所构成的 Slater 行列式的线性组合. 在计算中, 也同时考虑了相对论效应、Breit 相互作用和 QED 效应的修正.

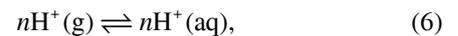
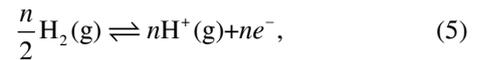
通过计算 Uus 及其同族元素 Cl, Br, I 和 At 不同离化度离子的基态总能量即可得到这些元素的离化势和亲和势.

### 1.2 Born-Haber 热力学循环理论

Born-Haber 热力学循环理论是一种计算化学反应过程前后 Gibbs 函数变化的方法. 若元素  $M$  与标准氢电极发生氧化还原反应, 从  $(z+n)^+$  价被还原到  $z^+$  价:



式中 aq 表示水溶液态, g 表示气态. 反应过程中的 Gibbs 函数可通过下面 3 个从物理上能够很好定义的分步反应来计算:



通过计算反应(5)–(7)式所涉及的 Gibbs 函数的变化并求和, 我们就能计算出反应(4)式中总的 Gibbs 函数的变化.

### 1.3 标准电极电势的计算方法

Pershina 等人提出的计算超重元素标准电极电势方法的基本思路是: 基于 Born-Haber 循环理论, 首先计算超重元素及其同主族元素的离化势或亲和势, 再与已有的同族较轻元素的标准电极电势线性拟合来获得超重元素的标准电极电势<sup>[10,11]</sup>. 这里仅对此方法作以简要的介绍.

若计算出反应(4)式 Gibbs 函数的变化  $\Delta G$ , 标准电极电势  $E^\circ$  可通过

$$\Delta G = -nFE^\circ \quad (8)$$

计算, 其中  $F$  是法拉第常数,  $n$  是反应过程中转移的电子数目.

吉布斯函数由焓变和熵变两项构成. 通常情况下, 反应所涉及到的熵变都很小, 可以忽略. 因此, 对于反应(4)式的标准电极电势能够用如下的 Born-Haber 循环项表示为

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{M}^{z+n}/\text{M}^{z+}) = & 1/n[\text{IP}(0/(z+n)+) - \text{IP}(0/z+)] \\ & + (\Delta H_{\text{hydr}}(\text{M}^{z+}) - \Delta H_{\text{hydr}}(\text{M}^{(z+n)+})) \\ & - (1/(2n)DH_2 + n\text{IP}_{\text{H}} - n\Delta H_{\text{hydr}}(\text{H}^+)], \end{aligned} \quad (9)$$

其中  $\text{IP}(0/(z+n)+)$  和  $\text{IP}(0/z+)$  是元素  $M$  分别从中性到  $(z+n)$  离化度和从中性到  $z$  离化度的多次离化势,  $DH_2$  是  $H_2$  的解离能,  $\Delta H_{\text{hydr}}$  是元素  $M$  水和能变化:

$$\Delta H_{\text{hydr}}(\text{M}^{z+}) = A(z) / \varepsilon [r_{\text{M}(z+)} + r_{\text{x}(z)}], \quad (10)$$

其中  $\varepsilon$  是水的介电常数,  $r_{\text{M}(z+)}$  是金属离子的半径,  $r_{\text{x}(z)}$  是一个调整离子半径的参量.

将反应(4)中涉及到的  $H_2$  的所有热力学量代入方程(9), (9)式可简化为

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{M}^{(z+n)+}/\text{M}^{z+}) = & 1/n[\Delta\text{IP}((z+n)/z+)] \\ & + \Delta H_{\text{hydr}}(\text{M}^{z+}/\text{M}^{(z+n)+}) - 4.66\text{V}, \end{aligned} \quad (11)$$

从上式可以看出, 标准电极电势  $E^\circ$  能够表示为离化势(或亲和势)与水能和能两项之和再减去一个常数项. 虽然上式中水能和能这一项很难精确计算, 但已有理论证明对于同族元素的化合物, 方程(10)表示的水和能的变化  $\Delta H_{\text{hydr}}(\text{M}^{z+}/\text{M}^{(z+n)+})$  是原子序数的光滑函数, 有时甚至是常数. 而且我们对于第七主族元素电子结构的 MCDF 计算结果也表明, Cl, Br, I, At 和 Uus 元素的不同离化度离子的半径之差基本相同<sup>[12]</sup>, 所以  $\Delta H_{\text{hydr}}(\text{M}^{z+}/\text{M}^{(z+n)+})$  也基本相同, 可视为常数. 因此标准电极电势  $E^\circ(\text{M}^{(z+n)+}/\text{M}^{z+})$  与离化势(或亲和势)  $\Delta\text{IP}((z+n)/z+)$  之间满足线性相关. 我们可根据此线性关系即方程(11)式来计算标准电极电势  $E^\circ$ .

## 2 结果和讨论

Uus 和 Cl, Br, I 和 At 同属于第 7 主族元素, 最外层有 7 个价电子. 在气相下, 它们的电子组态分别是

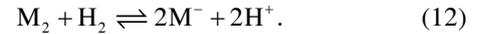
Cl ( $3s^2 3p^5$ ), Br ( $4s^2 4p^5$ ), I ( $5s^2 5p^5$ ), At ( $6s^2 6p^5$ ) 和 Uus ( $7s^2 7p^5$ ). 在酸溶液中, Cl 存在的价态有 1-, 0, 1+, 3+, 5+ 和 7+; Br 和 I 存在的价态有 1-, 0, 1+, 5+ 和 7+; At 存在的价态有 1-, 0, 1+ 和 5+. 这里主要通过计算电对 ( $\text{Uus}_2/\text{Uus}^-$ ), ( $\text{HUusO}/\text{Uus}_2$ ), ( $\text{UusO}_3/\text{Uus}_2$ ) 和 ( $\text{UusO}_3/\text{HUusO}$ ) 的标准电极电势来研究 Uus 元素 1-, 0, 1+ 和 5+ 价态在酸溶液中的稳定性.

### 2.1 Uus 的离化势和亲和势

表 1 和 2 分别给出了利用 MCDF 方法计算的 Uus 及其同族元素 Cl, Br, I, At 的离化势和亲和势. 在计算中我们详细考虑了电子关联效应中价关联(VV)的影响, 同时也包括了 Breit 相互作用和 QED 效应对能级的修正. 对于其他影响较小的效应, 如芯价(CV)和芯(CC)关联等所造成的误差, 都通过外推的方法来补偿. 为了表明我们计算的精度及估算 Uus 及 At 的离化势和亲和势的误差, 我们也给出了已有的实验和理论计算结果. 从表 1 和 2 中可以看出, 本文计算的 Uus 和 At 离化势和亲和势的结果与已有的理论值符合的很好, 只有第五离化势的结果比密度泛函理论<sup>[15]</sup>计算的结果小 0.5 eV. 该值的精确性尚需进一步检验.

### 2.2 电对( $\text{Uus}_2/\text{Uus}^-$ )的标准电极电势

为了确定  $E^\circ(\text{Uus}_2/\text{Uus}^-)$ , 我们研究了反应:



Cl, Br, I 和 At 的标准电极电势  $E^\circ(\text{M}_2/\text{M}^-)$  实验值<sup>[24]</sup>分别为: 1.360, 1.078, 0.535 及 0.3 V. 利用这些标准电极电势  $E^\circ(\text{M}_2/\text{M}^-)$  的实验值及表 2 中给出的 Cl, Br, I, At 和 Uus 的亲和势  $EA$ , 在图 1 中通过线性关联得出了标准电极电势  $E^\circ(\text{Uus}_2/\text{Uus}^-)$  为 -0.61 V. 从图 1 可以看出这些  $E^\circ(\text{M}_2/\text{M}^-)$  和  $EA$  的线性关联程度非常好. 因此, 我们认为我们得到的 Uus 的标准电极电势  $E^\circ(\text{Uus}_2/\text{Uus}^-)$  是可靠的.

从  $\text{M}_2/\text{M}$  的标准电极电势可以看出, Cl, Br, I, At 和 Uus 的 0 价态在酸溶液中的稳定性逐渐增加, 即  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I} < \text{At} < \text{Uus}$ . 并且由于  $E^\circ(\text{Uus}_2/\text{Uus}^-)$  为负, 所以 Uus 的 0 价态能够在酸溶液中稳定存在; 反之, Uus 元素的 1- 价态则不能在酸溶液中稳定存在.

### 2.3 电对( $\text{HUusO}/\text{Uus}_2$ )的标准电极电势

为了确定  $E^\circ(\text{HUusO}/\text{Uus}_2)$ , 我们研究了反应:

表 1 Uus 及其同族元素 Cl, Br, I 和 At 的前 5 次离化势(单位: eV)

Table 1 The first five ionization potentials (in eV) for Uus, Cl, Br, I, and At

离子态	跃迁	本文	实验	外推	其他理论
Cl	$[3s^2 3p^5]_{3/2} \rightarrow [3s^2 3p^4]_2$	12.679	12.968 <sup>[12]</sup>		
Br	$[4s^2 4p^5]_{3/2} \rightarrow [4s^2 4p^4]_2$	11.523	11.814 <sup>[12]</sup>		
I	$[5s^2 5p^5]_{3/2} \rightarrow [5s^2 5p^4]_2$	10.152	10.451 <sup>[12]</sup>		
At	$[6s^2 6p^5]_{3/2} \rightarrow [6s^2 6p^4]_2$	9.040		9.35	9.24 <sup>[13]</sup> 9.40 <sup>[14]</sup>
Uus	$[7s^2 7p^5]_{3/2} \rightarrow [7s^2 7p^4]_2$	7.310		7.64	7.57 <sup>[13]</sup> 7.60 <sup>[15]</sup>
Cl <sup>1+</sup>	$[3s^2 3p^4]_2 \rightarrow [3s^2 3p^3]_{3/2}$	23.537	23.814 <sup>[12]</sup>		
Br <sup>1+</sup>	$[4s^2 4p^4]_2 \rightarrow [4s^2 4p^3]_{3/2}$	21.275	21.591 <sup>[12]</sup>		
I <sup>1+</sup>	$[5s^2 5p^4]_2 \rightarrow [5s^2 5p^3]_{3/2}$	18.773	19.131 <sup>[12]</sup>		
At <sup>1+</sup>	$[6s^2 6p^4]_2 \rightarrow [6s^2 6p^3]_{3/2}$	17.473		17.88	
Uus <sup>1+</sup>	$[7s^2 7p^4]_2 \rightarrow [7s^2 7p^3]_{3/2}$	14.877		15.33	15.24 <sup>[15]</sup>
Cl <sup>2+</sup>	$[3s^2 3p^3]_{3/2} \rightarrow [3s^2 3p^2]_0$	39.445	39.61 <sup>[16]</sup>		
Br <sup>2+</sup>	$[4s^2 4p^3]_{3/2} \rightarrow [4s^2 4p^2]_0$	34.660	36 <sup>[16]</sup>		
I <sup>2+</sup>	$[5s^2 5p^3]_{3/2} \rightarrow [5s^2 5p^2]_0$	29.288	29.56 <sup>[17]</sup>		
At <sup>2+</sup>	$[6s^2 6p^3]_{3/2} \rightarrow [6s^2 6p^2]_0$	26.247		26.58	
Uus <sup>2+</sup>	$[7s^2 7p^3]_{3/2} \rightarrow [7s^2 7p^2]_0$	22.407		22.74	22.79 <sup>[15]</sup>
Cl <sup>3+</sup>	$[3s^2 3p^2]_0 \rightarrow [3s^2 3p]_{1/2}$	53.042	53.465 <sup>[16]</sup>		
Br <sup>3+</sup>	$[4s^2 4p^2]_0 \rightarrow [4s^2 4p]_{1/2}$	46.729	47.77 <sup>[18]</sup>		
I <sup>3+</sup>	$[5s^2 5p^2]_0 \rightarrow [5s^2 5p]_{1/2}$	40.189	40.35 <sup>[19]</sup>		
At <sup>3+</sup>	$[6s^2 6p^2]_0 \rightarrow [6s^2 6p]_{1/2}$	39.334		39.65	
Uus <sup>3+</sup>	$[7s^2 7p^2]_0 \rightarrow [7s^2 7p]_{1/2}$	41.591		41.91	42.06 <sup>[15]</sup>
Cl <sup>4+</sup>	$[3s^2 3p]_{1/2} \rightarrow [3s^2]_0$	67.608	67.80 <sup>[16]</sup>		
Br <sup>4+</sup>	$[4s^2 4p]_{1/2} \rightarrow [4s^2]_0$	59.377	59.60 <sup>[20]</sup>		
I <sup>4+</sup>	$[5s^2 5p]_{1/2} \rightarrow [5s^2]_0$	50.976			
At <sup>4+</sup>	$[6s^2 6p]_{1/2} \rightarrow [6s^2]_0$	50.071		50.39	
Uus <sup>4+</sup>	$[7s^2 7p]_{1/2} \rightarrow [7s^2]_0$	52.614		52.93	53.41 <sup>[15]</sup>

表 2 Uus 及其同族元素 Cl, Br, I 和 At 的亲势(单位: eV)

Table 2 The affinities potentials (in eV) for Uus, Cl, Br, I, and At

离子态	跃迁	本文	实验 <sup>[21]</sup>	外推	其他理论
Cl	$[3s^2 3p^5]_{3/2} \rightarrow [3s^2 3p^6]_0$	3.295	3.617		
Br	$[4s^2 4p^5]_{3/2} \rightarrow [4s^2 4p^6]_0$	3.065	3.365		
I	$[5s^2 5p^5]_{3/2} \rightarrow [5s^2 5p^6]_0$	2.794	3.059		
At	$[6s^2 6p^5]_{3/2} \rightarrow [6s^2 6p^6]_0$	2.158		2.38	2.30 <sup>[13]</sup> 2.82 <sup>[21]</sup> 2.91 <sup>[14]</sup> 2.90 <sup>[22]</sup>
Uus	$[7s^2 7p^5]_{3/2} \rightarrow [7s^2 7p^6]_0$	1.281		1.45	1.47 <sup>[13]</sup> 1.59 <sup>[18]</sup> 1.37 <sup>[23]</sup>

$2\text{HMO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . (13)  
Cl, Br, I 和 At 的标准电极电势  $E^\circ(\text{HMO}/\text{M}_2)$  实

验值<sup>[24]</sup>分别为: 1.630, 1.604, 1.430 和 1.2 V. 利用这些标准电极电势  $E^\circ(\text{HMO}/\text{M}_2)$  的实验值及表 1 中给出

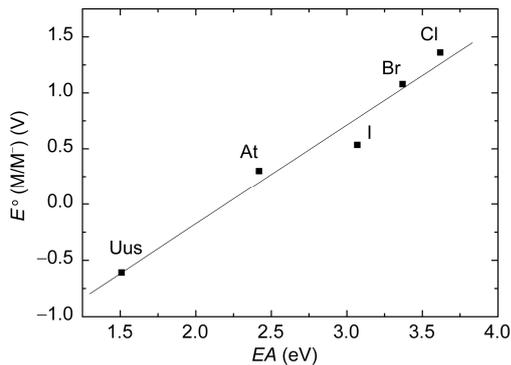


图1 亲和势EA与标准电极电势 $E^\circ(M_2/M^-)$  (M=Cl, Br, I, At和Uus)的线性拟合

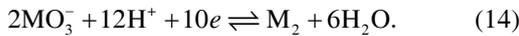
Figure 1 Correlation between the electron affinities potentials EA and standard electrode potentials  $E^\circ(M_2/M^-)$ , where M is Cl, Br, I, At, and Uus.

的Cl, Br, I, At和Uus的第一离化势IP(0/1+), 在图2中通过线性关联得出了标准电极电势 $E^\circ(\text{HUusO}/\text{Uus}_2)$ 为1.05 V. 这些值的线性关联程度也很好.

HMO/ $M_2$ 的标准电极电势表明Cl, Br, I, At和Uus的1+价态在酸溶液中的稳定性逐渐增加, 即 $\text{Cl}^+ < \text{Br}^+ < \text{I}^+ < \text{At}^+ < \text{Uus}^+$ . Uus元素的1+价态不能在酸溶液中稳定存在.

#### 2.4 电对( $\text{UUsO}_3^-/\text{Uus}_2$ )的标准电极电势

为了确定 $E^\circ(\text{UUsO}_3^-/\text{Uus}_2)$ , 我们研究了反应:



Cl, Br, I和At的 $E^\circ(\text{MO}_3^-/\text{M}_2)$ 实验值<sup>[25]</sup>分别为:

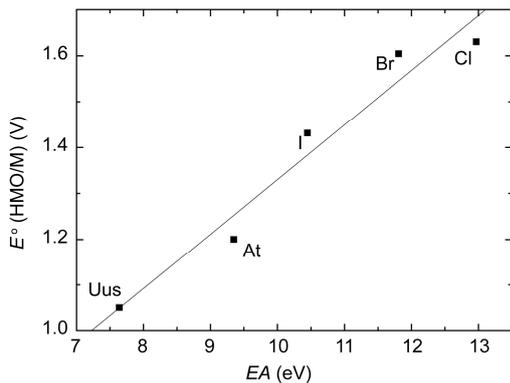


图2 离化势IP(0/1+)与标准电极电势 $E^\circ(\text{HMO}/\text{M}_2)$  (M=Cl, Br, I, At和Uus)的线性拟合

Figure 2 Correlation between ionization potentials EA and standard electrode potentials  $E^\circ(\text{HMO}/\text{M}_2)$ , where M is Cl, Br, I, At, and Uus.

1.458, 1.513, 1.210和1.4 V. 从图3可以看出, Cl, Br和At的 $E^\circ(\text{MO}_3^-/\text{M}_2)$ 实验值与离化势之间基本符合线性关系, 而I的值却严重偏离线性拟合的趋势, 但在其他价态上却未出现这种情况(参见图1和2), 因此我们认为这里I的 $E^\circ(\text{MO}_3^-/\text{M}_2)$ 实验值或许存在较大的误差, 但由于没有其他的结果作为参考, 所以我们无法给出一个确切的结论. 在拟合时我们只利用Cl, Br, At和Uus的电离能IP(0/5+)与相应的 $E^\circ(\text{MO}_3^-/\text{M}_2)$ 值, 通过线性关联得出 $E^\circ(\text{UusO}_3^-/\text{Uus}_2)$ 为1.42 V(图3). 由于IP(0/5+)包括了所有前5次离化势计算的所有误差, 因此误差较大, 线性拟合的程度并不好, 所以标准电极电势 $E^\circ(\text{UusO}_3^-/\text{Uus}_2)$ 值的准确性仍需要更为精确的IP(0/5+)的实验及理论计算的进一步验证.

$\text{MO}_3^-/\text{M}_2$ 的标准电极电势表明Cl, Br, I, At和Uus的5+价态在酸溶液中的稳定性为:  $\text{Br}^{5+} < \text{Cl}^{5+} < \text{Uus}^{5+} < \text{At}^{5+} < \text{I}^{5+}$ . Uus元素的5+价态不能在酸溶液中稳定存在.

#### 2.5 电对( $\text{UUsO}_3^-/\text{HUusO}$ )的标准电极电势

由于IP(1/5+)与 $E^\circ(\text{MO}_3^-/\text{HMO})$ 之间的线性关联程度并不好, 因此利用已经计算得到的 $E^\circ(\text{UusO}_3^-/\text{Uus}_2)$ 和 $E^\circ(\text{HUusO}/\text{Uus}_2)$ 来计算 $E^\circ(\text{UusO}_3^-/\text{HUusO})$ , 其中热力学方程为

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{MO}_3^-/\text{HMO}) \\ = \frac{1}{4}(5E^\circ(\text{MO}_3^-/\text{M}_2) - E^\circ(\text{HMO}/\text{M}_2)), \end{aligned} \quad (15)$$

通过该方程计算得 $E^\circ(\text{UusO}_3^-/\text{HUusO})$ 为1.51 V.

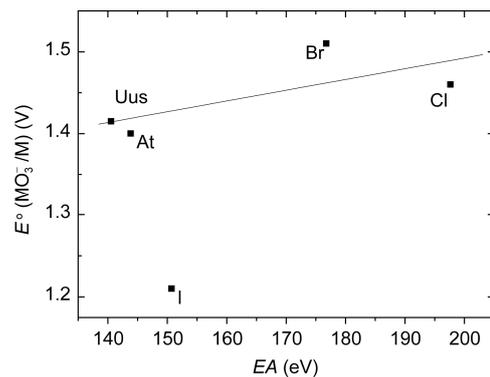


图3 离化势IP(0/5+)与标准电极电势 $E^\circ(\text{MO}_3^-/\text{M}_2)$  (M=Cl, Br, I, At和Uus)的线性拟合

Figure 3 Correlation between the ionization potentials IP(0/5+) and standard electrode potentials  $E^\circ(\text{MO}_3^-/\text{M}_2)$ , where M is Cl, Br, I, At, and Uus.

## 2.6 Uus 不同价态的稳定性

图 4 给出了 Uus 及其同族元素 Cl, Br, I 和 At 的元素电势图. 标准电极电势的数值表明: 这些元素的 0 和 1+价态的稳定性随着原子序数的增加逐渐增加, 而 1-价态的稳定性逐渐降低. 但 5+态的稳定性随原子序数变化并不是单调的, Uus 的 5+价态比 I 和 At 的 5+态更稳定.

为了定性地从价电子能级的相对位置以及电子电离或亲和的过程解释 Uus 及其同族元素 Cl, Br, I 和 At 不同价态稳定性的变化规律, 图 5 给出了我们利用 MCDF 方法计算得到的 Uus 及其同族元素 Cl, Br, I 和 At 的轨道能级图<sup>[25]</sup>. 从图 5 中可以看出, 随着原子序数的增加, 相对论效应导致  $p_{3/2}$  轨道和  $p_{1/2}$  轨道的自旋-轨道分裂逐渐增强,  $s_{1/2}$  轨道从 I 开始逐渐收缩. 当 Uus 结合一个电子变成负离子时, 由于  $7p_{3/2}$  的轨道能较高, 因此结合的这个电子并不稳定较易失去, 因此其 1-价态不能稳定的在酸溶液中存在; 同理, 与其同族较轻元素所形成的 1+价态的阳离子相比, Uus<sup>+</sup>离

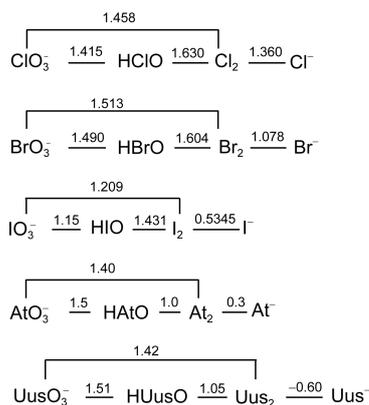


图 4 Uus 及其同主族元素 Cl, Br, I 和 At 的元素电势图  
Figure 4 Standard reduction potentials for Cl, Br, I, At, and Uus.

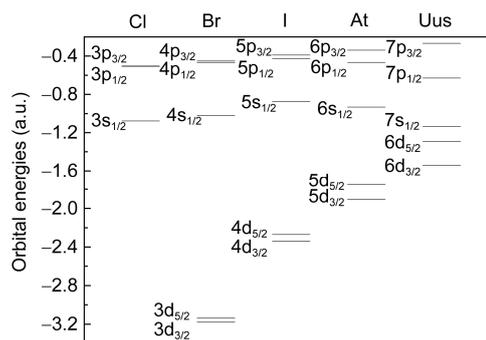


图 5 Uus 及其同主族元素 Cl, Br, I 和 At 的轨道能级图  
Figure 5 Orbital energies diagram for Cl, Br, I, At, and Uus.

子也不容易结合电子变成中性原子或者双原子分子, 因此其 1+价态比同主族较轻元素的 1+价态更为稳定. 对于其 5+价态,  $7s_{1/2}$  很强的轨道收缩导致 Uus 的 5+价态表现出很强的化学惰性, 比 I 和 At 的 5+态更稳定.

## 3 结论

基于 Born-Haber 热力学循环理论, 利用多组态 Dirac-Fock 方法计算的超重元素 Uus 及其同族元素 Cl, Br, I 和 At 的离化势和亲和势及已有的标准电极电势的实验值, 拟合得到了 Uus 的元素电势图. 根据 Uus 的标准电极电势预测了 Uus 元素 1-, 0, 1+ 和 5+ 价态在酸溶液中的稳定性. 结果表明 Uus 元素的 0 价态能够在酸溶液中稳定存在, 而 1-, 1+ 和 5+ 价态不能在酸溶液中稳定存在. 此外, 我们还从价电子能级的相对位置及电子电离或亲和的过程定性解释了 Uus 及其同族元素 Cl, Br, I 和 At 的不同价态的稳定性随原子序数的变化规律. 希望本文的研究能够有助于理解超重元素 Uus 在酸溶液中的一些化学行为, 为将来可能的实验研究提供帮助.

## 参考文献

- Hofmann S, Munzenberg G. The discovery of the heaviest elements. *Rev Mod Phys*, 2000, 72: 733-767
- Oganessian Y T, Utyonkov V K, Lobanov Y V, et al. Synthesis of the isotopes of elements 118 and 116 in the  $^{249}\text{Cf}$  and  $^{245}\text{Cm} + ^{48}\text{Ca}$  fusion reactions. *Phys Rev C*, 2006, 74: 044602
- Oganessian Y T, Utyonkov V K, Lobanov Y V, et al. Synthesis of the isotope  $^{282}113$  in the  $^{237}\text{Np} + ^{48}\text{Ca}$  fusion reaction. *Phys Rev C*, 2007, 76: 011601
- Oganessian Y T, Abdullin F S, Bailey P D, et al. Synthesis of a new element with atomic number  $Z=117$ . *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 142502
- Hofmann S. Exploring the island of superheavy elements. *Physics*, 2010, 3: 31

- 6 Keller O L, Nestor C W, Fricke B. Predicted properties of the superheavy elements. III. Element 115, eka-bismuth. *J Phys Chem*, 1974, 78: 1945–1949
- 7 Bratsch S G, Lagowski J J. Actinide thermodynamic predictions. 3. thermodynamic of compounds and aquo-ions of the 2+, 3+, and 4+ oxidation states and standard electrode potentials at 298.15 K. *J Phys Chem*, 1986, 90: 307–312
- 8 Grant I P. Relativistic calculation of atomic structure. *Adv Phys.* 1970, 19: 747–811
- 9 Fricke B. Relativistic calculation of atomic structure. *Phys Scr*, 1984, T8: 129–133
- 10 Ionova G V, Pershina V, Johnson E, et al. Redox reactions for group 5 elements, including element 105, in aqueous solutions. *J Phys Chem* 1992, 96: 11096–11101
- 11 Pershina V, Johnson E, Fricke B. Theoretical estimates of redox potentials for group 6 elements, including element 106, Seaborgium, in acid solutions. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 8463–8470
- 12 Sansonetti J E, Martin W C, Young S L. Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data. Version 1.1. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2004
- 13 Mitin A V, Wüllen C V. Two-component relativistic density-functional calculations of the dimers of the halogens from bromine through element 117 using effective core potential and all-electron methods. *J Chem Phys*, 2006, 124: 064305
- 14 Küchle W, Dolg M, Stoll H, et al. *Ab initio* pseudopotentials for Hg through Rn. *Mol Phys*, 1991, 74: 1245–1263
- 15 Liu W J, Peng D L. Infinite-order quasirelativistic density functional method based on the exact matrix quasirelativistic theory. *J Chem Phys*, 2006, 125: 044102
- 16 Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 2003
- 17 Tauheed A, Joshi Y N, Anjum N. Extended analysis of doubly ionized iodine spectrum: I III. *Phys Scr*, 2004, 69: 289–296
- 18 Tauheed A, Joshi Y N, Jabeen S. Revised and extended analysis of trebly ionized bromine: Br IV. *Phys Scr*, 2008, 78: 065305
- 19 Tauheed A, Joshi Y N, Anjum N. Extended analysis of the fourth spectrum of iodine: I IV. *Phys Scr*, 2004, 69: 283–288
- 20 Tauheed A, Joshi Y N. Revised and extended analysis of the fifth spectrum of bromine: Br V. *Phys Scr*, 2009, 80: 025305
- 21 Hotop H, Lineberger W C. Binding energies in atomic negative ions: II. *J Phys Chem Ref Data*, 1985, 14: 731–750
- 22 Hughes S R, Kaldor U. The fock-space coupled-cluster method: electron affinities of the five halogen elements with consideration of triple excitations. *J Chem Phys*, 1993, 99: 6773–6776
- 23 Thierfelder C, Schwerdtfeger P, Koers A, et al. Scalar relativistic and spin-orbit effects in closed-shell superheavy element monohydrides. *Phys Rev A*, 2009, 80: 022501
- 24 Bratsch S G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K. *J Phys Chem Ref Data*, 1989, 18: 1–21
- 25 Chang Z W, Li J G, Dong C Z. Ionization potentials, electron affinities, resonance excitation energies, oscillator strengths, and ionic radii of element Uus ( $Z=117$ ) and Astatine. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 13388–13394

## Theoretical estimates of standard electrode potentials for superheavy element Uus(Z=117) in acid solutions

CHANG ZhiWei<sup>1,2</sup>, ZHANG DengHong<sup>1,2</sup> & DONG ChenZhong<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Key Laboratory of Atomic and Molecular Physics & Functional Materials of Gansu Province, College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

<sup>2</sup> Joint Laboratory of Atomic and Molecular, Northwest Normal University and Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730070, China

Based on the Born-Haber thermodynamic cycle, standard electrode potentials for superheavy element Uus ( $Z=117$ ) in acid solutions have been estimated by using the linear correlation between the available experimental potential values and electron affinities and ionization potentials of concerned elements, which calculated by the multiconfiguration Dirac-Fock (MCDF) method. The results indicate that the 0 and 1+ states of Uus can stably exist in the acid solutions while the 1-, 1+ and 5+ states can not. In the halogen congener, the stability of the 0 and 1+ states increase and the stability of the 1- states decrease along the atomic number. For the 5+ states, their stability is nonmonotonic variation with the atomic number. The law of this stability varied with the atomic number is explained qualitatively from the relative position of the valence electron energy level and the process of the electron ionization or affinity.

**superheavy element Uus, standard electrode potentials, stability of different ionized stages**

**PACS:** 27.60.+j, 31.10.+z, 32.10.Hq

**doi:** 10.1360/132011-919