サイエンスよみの

103 番元素が解く、周期表のパズル ーローレンシウムのイオン化エネルギー測定に成功ー

日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター 佐藤 哲也

2015 年 4 月、我々の研究グループは、103 番元素ローレンシウム (Lr) のイオン化エネルギー測定に成功したとして、「103 番元素が解く、周期表のパズル」というタイトルでプレスリリースを行った¹⁾。この成果は、Nature 2015 年 4 月 9 日号 (520 号) に掲載され²⁾、同誌の「News & Views」で紹介されただけでなく、さらに同号の表紙を飾ることとなった。

「周期表のパズル」とはなんだろうか？よく知られているように、元素をある周期性をもって原子番号の順に並べたものが元素周期表である。しかし中学校の教科書にも出ているこの元素周期表は、実は未だ議論の余地を残している。

KEYWORDS: *lawrencium, ionization energy, actinide, superheavy elements, ISOL (Isotope Separator On-Line), periodic table, surface ionization*

I. 103 番元素ローレンシウム

1. 奇妙な元素ローレンシウム

103 番元素ローレンシウム (Lr) は、1961 年に A. Ghiorso らによって初めて合成された人工元素であり、もちろん自然界には存在しない。元素周期表上ではもっとも重いアクチノイド元素として、アクチノイド系列の末端に位置する。Lr は、1997 年に国際純正・応用化学連合 (IUPAC) によって 104 番元素ラザホージウム以降が元素周期表に追加されるまで、長く周期表最後の元素として知られていた。

原子番号が 100 を超える元素を合成するためには、加速器を用いた重イオンビーム核反応を用いる。生成した同位体はすべて短寿命であるため、化学実験に用いることができるのは、一度に原子一個ないし数個ずつしかない (atom-at-a-time)。これらの制限のため、その化学的性質はよくわかっていない。

Lr についても例外ではなく、これまでに Lr の原子価が 3 価であることは確かめられたものの、その化学的性質はほとんど知られていない。事実、これまでに、Lr がアクチノイド最後の元素としての性質をもつことを実験的に示した例はなかった。

では、なぜ Lr でアクチノイドが終わることになったのか？それは、約 70 年前、1940 年代に G. T. Seaborg が提唱したアクチノイド仮説による。これは、「ランタン (La) から始まる 15 個の元素で構成されるランタノイドと同様に、アクチニウム (Ac) で始まる元素グループが存在する」というものである³⁾。彼は実験化学者の立場から、自身が発見して間もないアメリシウム (Am, 95 番元素) やキュリウム (Cm, 96 番元素) の化学的挙動に疑問を抱き、これを説明するために、4f 軌道に電子が詰まり始めるランタノイドと同様、5f 軌道が占有され始めるアクチノイドという元素群があると考えた。発表当時は様々な批判もあったようだが、続く重アクチノイド元素の発見や、原子軌道計算の発展によって、現在は常識として受け入れられている。

ところが皮肉にも、アクチノイドの存在を裏打ちした原子軌道計算は、最後の Lr に至って、その化学的性質が周期表からの予想と異なる可能性があることを予言した⁴⁾。

そもそも、元素の化学的性質が周期性をもつ理由は、ある周期ごとの元素の電子配置が似ているからに他ならない。たとえば 1 族元素、すなわちアルカリ金属は、最外殻電子軌道が s 軌道であり、1 つの価電子をその s 軌道にもつ。セシウム (Cs) なら、キセノン (Xe) の閉殻構造を [Xe] と表現して、[Xe]6s というように表す。同じく 1 族であるフランシウム (Fr) であれば [Rn]7s となる。ランタノイド末端に位置するルテチウム (Lu) の電

Where is an appropriate place for element 103 on the periodic table?; Measurement of the first ionization potential of lawrencium : T. K. Sato

(2015 年 7 月 20 日 受理)

The periodic table displays elements from Hydrogen (1) to Oganesson (118). The actinoid series (Ac to Lr) and lanthanoid series (La to Lu) are shown below the main table, with arrows indicating their insertion points between Barium/Radium and Thallium/Lead.

第1図 元素周期表。アクチノイドの前半の元素のAcからネプツニウム(Np)については、最高酸化数が遷移金属と類似することが知られている。また、104番以降の超アクチノイド元素については、112番元素コペルニシウム(Cn)を除く109番元素マイトナリウム(Mt)以降の化学的性質に関する情報がほぼ皆無である。これらの事情を反映して、AcからNpまでと、Cnを除くMt以降の元素はずらして表記してある。

子配置が $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d$ であることを踏まえると、Lrの電子配置は、 $[\text{Rn}]7s^25f^{14}6d$ となると推測できる。ところが、原子軌道計算からは、もっとも安定な電子配置は $[\text{Rn}]7s^25f^{14}7p_{1/2}$ となることが予想されている。この違いは相対論効果の影響による。

Lrのように、原子番号が大きな元素では、中心電荷付近に存在確率をもつs軌道や $p_{1/2}$ 軌道などにある電子が、原子核に強く引きつけられるために、その運動が光速に近くなる。そのため電子の質量が増加し、軌道はより収縮する。逆に中心電荷付近の存在確率が低いd軌道やf軌道では、s軌道などの収縮によって中心電荷からの静電引力がさらに遮蔽されることになり、軌道が広がる。結果として、s軌道や $p_{1/2}$ 軌道は安定化し、d軌道やf軌道は不安定化する。これらの現象を相対論効果と呼び、すべての元素に内在し、原子番号が大きくなるほど顕著となる。Lr原子では、この相対論効果の影響によって、6d軌道に比べて $7p_{1/2}$ 軌道がより安定となるため、最外殻電子軌道が、周期表から予想される6dではなく $7p_{1/2}$ となることが予想された(第2図)⁵⁾。

元素の化学的性質は最外殻電子軌道によって特徴づけられるため、Lrの化学的性質が、元素周期表の予想から逸脱する可能性が出てきたことになる。

2. Lrの化学的研究

第2図 LuおよびLr原子の基底および励起状態の最外殻電子軌道のエネルギー準位図。Luでは $5d_{3/2}$ 軌道、Lrでは $7p_{1/2}$ 軌道に価電子がひとつ入っている。Lrでは、相対論効果によって $7p_{1/2}$ 軌道が安定化する一方で、6d軌道が不安定化するため、エネルギー準位の入れ替わりが起こる。

原子の持つ電子配置、とくに化学結合に関わる最外殻電子軌道は、その元素のもつ化学的性質に反映される。Lrにおいては、周期表からの予想と異なるほどに相対

第3図 JAEA-ISOL 用ガスジェット結合型表面電離イオン源。中央の筒状のイオン化室を二つのフィラメントで取り囲むことにより、イオン化室温度の高温・等温化およびイオン源の長時間運転を可能にした。

論効果による影響を受けた電子軌道が、どのように化学的性質に発現するのか、俄然興味が持たれる。

これまでになされたいくつかの化学的アプローチのうち、特に周期表からの“ずれ”を意識したものは、Lrの揮発性研究である。B.Eichlerらは、Lrの最外殻電子軌道がd軌道である場合と $p_{1/2}$ 軌道である場合について、価電子をd軌道に持つ3族元素と、p軌道にもつ13族元素の熱力学的データをもとに、Lrのもつ揮発性を推測した⁶⁾。それによれば、仮にLrが $p_{1/2}$ 軌道を最外殻にもつなら、大幅に揮発性が高くなる。この予測に基づき、D.T.JostらによりLr原子の石英またはプラチナカラム表面に対するガスクロマトグラフ挙動が調べられたが、少なくとも1000℃の温度条件では、Lrが揮発性を示すことは確認できなかった⁷⁾。

このように、Lr原子の最外殻電子軌道が周期表からの予想と異なるか否か、これまでに実験的に確かめられた例はなかった。

3. Lrの第一イオン化エネルギー

第一イオン化エネルギーは、原子の性質を表すもっとも基本的な物理量の一つである。真空中で中性原子から最外殻電子軌道にある電子一個を取り去るエネルギーに相当する。したがって、これを求めることができれば、最外殻電子軌道に関する情報を得ることができる。また、第一イオン化エネルギーは、原子軌道計算によって

第4図 ランタノイドおよびアクチノイドの第一イオン化エネルギーの推移(●, ◆:実験値, ○:計算値, ◎:本研究で得られた理論計算値)

算出できる数少ない物理量でもある。実験値と理論値を直接比較することが可能であるため、理論計算の格好のベンチマークとなりうる。

しかし、Lrの第一イオン化エネルギーを測ると言っても、マクロ量に対して確立された従来法を一度に原子一個しか扱えないような系に適用することは難しい。実際、これまでに第一イオン化エネルギーが測定されたのは、99番元素のアインスタイニウム(Es)までに留まっている。Esのイオン化エネルギー測定には、レーザーを利用した共鳴イオン化法が用いられた。この実験では、原子炉で生成した²⁵⁴Es(半減期276日)をフィラメントに電着し、このフィラメントを熱することで昇華した²⁵⁴Esを、レーザーでイオン化して共鳴波長領域を調べることにより、イオン化エネルギーを決定した⁸⁾。このとき測定に必要とした原子数は 10^{12} 個である。化学実験に用いることのできるLr同位体の半減期が数十秒ないし数分であり、生成率も数秒に1個程度であることを考えると、Lrのイオン化エネルギー測定がいかに困難であるかがよく理解できる。

そこで我々は、表面電離過程を応用することで、これを可能にした。表面電離過程は、高温の金属表面と、その表面に吸着した原子との間の相互作用によって、原子がイオン化される現象である。このときのイオン化効率、イオン化をおこなう金属表面の温度、仕事関数、そしてイオン化される原子のイオン化エネルギーなどに依存する。すなわち、イオン化効率のイオン化エネルギー依存性を利用することで、Lrの第一イオン化エネルギーを決定できる。

実験では、カリホルニウム標的(²⁴⁹Cf)へのホウ素イオ

ンビーム (^{11}B) 照射によって Lr 同位体 (^{256}Lr (半減期 27 秒)) を合成した。合成した ^{256}Lr を、ガスジェット搬送法によって、迅速に実験装置へと運搬する。この搬送法では、ヘリウムガス中にヨウ化カドミウムのエアロゾル粒子を浮遊させたものを用いる。核反応で生成した核反応生成物をエアロゾル粒子に付着させ、そのままガス流にのせて運ぶことで、生成から数秒以内に実験装置に導入することができる。エアロゾル粒子に付着した ^{256}Lr は、オンライン同位体分離器 (JAEA-ISOL, Isotope Separator On-Line) に装着されたガスジェット結合型表面電離イオン源 (第3図) に導入される。この表面電離イオン源のイオン化室はタンタル製であり、2900 K までの高温でイオン化が可能である。この装置を用いて ^{256}Lr をイオン化し、そのときのイオン化効率を測定することで、Lr のイオン化エネルギーを求めた。なお、この実験は日本原子力研究開発機構タンデム加速器実験施設で行った。本施設は、カリホルニウムのような α 放射性同位体を核反応のための標的に使える世界有数の実験施設である。

こうして得られた Lr の第一イオン化エネルギーはアクチノイドのなかで最も低い $4.96 \pm 0.08\text{eV}$ だった²⁾。これまでわかっている全元素の中では、5 番目に低い値であり、この値の低さはアルカリ金属であるナトリウム (5.139eV) に匹敵する。このイオン化エネルギーの値だけを見れば、Lr はアルカリ金属的であるとさえ言えるかも知れない。第4図に、今回測定された Lr の第一イオン化エネルギー実験値を、理論計算値とともに示す。ランタノイドでは、テルビウム (Tb) からイッテルビウム (Yb) まで単調に第一イオン化エネルギーが増加し、Lu で小さくなることが知られている。今回、Lr が非常に小さなイオン化エネルギーをもつことを示したことにより、Lr でアクチノイドが終わることを初めて実験的に確かめることができた。さらにこの実験値は、電子配置 $[\text{Rn}]7s^25f^{14}7p_{1/2}$ に基づいた理論計算値 ($4.963 \pm 0.015\text{eV}$) と非常によく一致した²⁾。このことは、Lr の最外殻電子軌道が p 軌道であることを強く示唆している。

II. Lr にふさわしい居場所はどこか？

冒頭で述べたように、Lr はアクチノイド最後の元素として周期表に載せられている。Lr のイオン化エネルギーを求めたことで、アクチノイド仮説が提唱されて 70 年以上経って、初めて「アクチノイドはここで終わる」という、周期表のパズルのひとつのピースをはめ込むことができた。特に今回、原子番号が 100 を超える超重元素領域で、初めて原子の電子配置に関する情報が得られた。Lr も含めたアクチノイド全体の理解が深まることにつながると期待できる。

ところで、IUPAC 公式のものをはじめ、現在の周期表では、アクチノイドはランタノイドとともに、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y) の真下に置かれ、別表として表記されているのが一般的である。しかし化学的性質の周期性を考えた場合、Sc-Y-Lu-Lr とするべきだ、という意見がある⁹⁾。今回、Lr のイオン化エネルギーが決定されたことで、改めて周期表としての整合性を考えることができるようになり、議論が再燃しつつある。

その一方、本研究により、Lr は d 軌道ではなく、p 軌道を最外殻にもつことが強く示唆された。IUPAC の定義によれば、遷移金属は「原子が完全に満たされていない d 軌道を持つ、あるいは d 軌道によって陽イオンとなることができる」とある。したがって、その定義に従えば、「Lr は遷移金属ではない」ということになる。周期表全体の整合性は、ここでも問われることになる。

Lr の適切な位置について議論が進めば、さらに周期表全体が洗練されることにつながるだろう。

Nature Web 版の News 記事には、IUPAC の無機化学部門部門長 Jan Reedijk から、今回の議論をもとに、Lr と Lu の周期表上での位置について夏の会議で取り上げる可能性があるというコメントが寄せられた¹⁰⁾。今回の成果が、化学者にとっての「地図」である元素周期表を、今一度見直すきっかけになることを期待している。

— 参考資料 —

- 1) プレス発表「103 番元素が解く、周期表のパズル - ローレンシウム (Lr) のイオン化エネルギー測定に成功 -」
<http://www.jaea.go.jp/02/press2015/p15040901/>
- 2) T. K. Sato, *et al.*, Nature, 520, 209-211 (2015).
- 3) G. T. Seaborg, Science, 104, 379-386 (1946).
- 4) J. -P. Desclaux & B. Fricke, J. Physique, 41, 943-946 (1980).
- 5) A. Borschevsky, *et al.*, Eur. Phys. J. D 45, 115-119 (2007).
- 6) B. Eichler & S. Hübener, Inorg. Chim. Acta, 146, 261-265 (1988).
- 7) D. T. Jost, *et al.*, Inorg. Chim. Acta, 146, 255-259 (1988).
- 8) J. R. Peterson, *et al.*, J. Alloy. Comp. 271-273, 876-878 (1998).
- 9) W. B. Jensen, J. Chem. Edu. 59, 634-636 (1982).
- 10) Nature NEWS (2015 年 4 月 8 日)
<http://www.nature.com/news/exotic-atom-struggles-to-find-its-place-in-the-periodic-table-1.17275>

著者紹介

佐藤 哲也 (さとう・てつや)

日本原子力研究開発機構
(専門分野/関心分野) 核化学/オンライン質量分離器 (ISOL) を用いた原子核物理・化学研究ならびに気相化学的手法を利用した超重元素化学研究。