

ローレンシウムがアクチノイド 最後の元素であることを証明 —103番元素の第一イオン化エネルギー 測定に成功—

佐藤 哲也

Sato Tetsuya

1. はじめに

現在、地球上では118種類の元素が確認されている。114番元素フレロビウム (Fl) 及び116番元素リバモリウム (Lv) の元素名が国際純正応用化学連合 (IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry) によって提案され、2012年に承認されたことは記憶に新しい。最近では、113番元素の命名権を日本が獲得する可能性があるとして注目を集めている。

周期表の先端に位置する元素は、どのような性質を示すのか？

周期表はどこまで“周期律”をもつのか？

元素周期表の理解は化学の原点である。原子番号が大きくなることによる中心電荷の増大の結果、化学的性質が周期表からの予想と異なる可能性が指摘されている。このような“重い元素”の化学的性質の解明は、周期表全体の統一的理解へとつながることが期待されている。

そういった“重い元素”の1つである103番元素ローレンシウム (Lr) は、最も重いアクチノイドとしてアクチノイド系列の末端に配置されている。しかし実験上の制約から、アクチノイド最後の元素としての化学的性質をもつことを確認されたことはない。これに加え、理論計算によってその化学的性質が周期表から類推されるものと異なることが予想されており、重い元素の化学的性質を理解する上で、1つの鍵となる元素として注目されている。

今回、Lrの第一イオン化エネルギーを測定

することによって、Lrがアクチノイド最後の元素であることを初めて実験的に証明することができた¹⁾。その結果は、化学的性質を特徴付ける基底状態の電子配置が周期表からの予想と異なることを強く示唆するものだった。

本稿では、*Nature* の表紙を飾った本成果について解説するとともに、その後の反響についても紹介する。

2. 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年に米国の 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²⁾。サイクロトロン之父である E.O. Lawrence にちなんだ名前の通り、Lr は加速器を用いた重イオン核反応によって合成される。原子番号が100を超える元素の常として、その生成量は数秒に原子1個程度と非常に少なく、さらに生成した同位体は全て短寿命であるため、一度に原子1個ないし数個ずつしか実験に供することができない (atom-at-a-time)。このような実験の難しさから、その化学的性質はほとんど明らかにされていない。

Lrのように、原子番号が大きな元素の原子では、原子核近傍に存在確率をもつ 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。これにより電子の質量が増加し、軌道が収縮する。一方、その外側に位置する d 軌道や f 軌道

を運動する電子では、内側の電子軌道の収縮によって原子核からの静電引力が遮蔽されるため、軌道が広がる。これを相対論効果と呼び、全ての元素に内在する。原子番号が大きくなるほどその影響は強くなり、周期表第7周期以降では特に顕著となると予想されている。強い相対論効果の影響により、化学結合に関与する最も外側の電子配置までもが変化してしまう場合がある³⁾。

Lrの場合、ランタノイド末端に位置するルテチウム (Lu) の電子配置が $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d$ であることを踏まえると、その電子配置は $[\text{Rn}]7s^25f^{14}6d$ となると推測できる。ところが、相対論効果を考慮した原子軌道計算の結果、Lr原子では、6d軌道に比べて $7p_{1/2}$ 軌道がより安定化するため、基底状態の電子配置は $[\text{Rn}]7s^25f^{14}7p_{1/2}$ となることが予想された⁴⁾。

元素の化学的性質は最外殻電子によって特徴付けられる。つまり、Lrに至って、その化学的性質が周期表の予想から逸脱する可能性がでてきたことになる。

例えば、B. Eichlerらは、1つの価電子を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基にLr原子の揮発性について予想した。それによれば、Lrの電子配置が $[\text{Rn}]7s^25f^{14}7p_{1/2}$ であるならば、Luに比べてその揮発性が明らかに高くなるという⁵⁾。この予測に基づき、D.T. JostらによりLr原子の石英及び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1,000°C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⁶⁾。

このようにLrは、強い相対論効果の影響により基底状態が変化することが予想されつつも、実験的に証明されないままとなっていた。

3. Lrの第一イオン化エネルギー測定

筆者らは、直接的にLrの電子配置に関する情報が得られる物理量として、第一イオン化エネルギー (IP_1) に着目した。 IP_1 は、原子の性質

を表す最も基本的な物理量の1つであり、真空中で中性原子から最外殻電子軌道にある電子1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、Lr原子の最外殻電子軌道の安定性を知ることができる。

IP_1 決定のためには、一般的にはレーザーを利用した共鳴イオン化法などが用いられる。しかし、マクロ量を対象とする従来法を、Lrのような一度に原子1個しか扱えないような系に適用することは難しい。事実、これまでに IP_1 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の共鳴イオン化法によるイオン化エネルギー測定では、原子炉で合成した ^{254}Es (半減期 276日) をフィラメントに電着し、加熱したフィラメントから揮発した ^{254}Es 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⁷⁾。このとき測定に必要とした原子数は 10^{12} 個である。100番元素フェルミウム (Fm) に対しても同様の手法が適用されたが、このときの測定には 2.7×10^{10} 個の ^{255}Fm (半減期 20.1時間) を使用したものの、 IP_1 決定には至らなかった⁸⁾。

Lrの場合、化学実験に用いることのできる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、その IP_1 測定がいかに困難であるかがよく理解できる。

筆者らは、Lrの IP_1 測定に当たって、高温の金属表面で起こるイオン化過程である表面電離過程に着目した。表面電離法は、アルカリ金属やアルカリ土類金属、及びランタノイドなどの効率の良いイオン化法として広く利用されている⁹⁾。このイオン化過程では、ある高温の金属表面に原子が吸着・脱離するとき、表面と原子との相互作用によって原子のもつ電子が表面へと移動し、原子は陽イオンとなる。このときのイオン化効率には表面の仕事関数と温度、原子の IP_1 などに依存する。すなわち、ある一定条件で表面電離がなされるとき、イオン化効率と

IP_1 の関係を知ることができれば、イオン化効率から IP_1 を導出することができる¹⁾。

実験には、日本原子力研究開発機構タンデム加速器実験施設に附設されているオンライン同位体分離器 (JAEA-ISOL) を用いた。この ISOL には、本測定のために新たに開発した表面電離イオン源 (図 1) を装着してある¹⁰⁾。この表面電離イオン源のイオン化室 (アイオナイザー) はタンタル製であり、2本のフィラメントからの電子衝撃によって加熱される。本イオン源では、約 2,900 K までの高温で安定したイオン化実験が可能である。

タンデム加速器からのホウ素 (^{11}B) ビームをカリホルニウム標的 (^{249}Cf) に照射することで Lr 同位体 ^{256}Lr (半減期 27 秒) を合成する。合成した核反応生成物を、ヨウ化カドミウム (CdI_2) の微小粒子を含んだヘリウムガス流ののせて、イオン源へと迅速に搬送する (He/ CdI_2 ガスジェット搬送法)¹¹⁾。イオン源内でイオン化した核反応生成物は、電場によって引き出され、ISOL で質量分離される。ISOL 末端での目的同位体のイオンビーム量を放射線測定によって決定する。得られたイオンビーム量と、ガスジェット搬送された核反応生成物の量とを比較することで、イオン化効率を決定することができる。 IP_1 が既知であるランタノイドなどの短寿命同位体のイオン化効率を測定し、本実験系におけるイオン化効率の IP_1 依存性を導出した。これを基に、 ^{256}Lr のイオン化効率から Lr の IP_1 を決定した¹⁾。

こうして得られた Lr の IP_1 は、アクチノイドの中で最も低い 4.96 ± 0.08 eV だった。得られた値は、これまで分かっている全ての元素の中で 5 番目に低い値であり、アルカリ金属であるナトリウム (5.1391 eV) よりも低い。図 2 に、今回測定された Lr の IP_1 実験値をほかのアクチノイド及びランタノイドとともに示した。ランタノイドでは、テルビウム (Tb) からイッテルビウム (Yb) にかけて、原子番号の増加とともに IP_1 が単調に

増加し、Lu で急激に小さくなることが知られている。同様に Lr がアクチノイドの中でも特異的に低い IP_1 をもつことは、Lr でアクチノイドが終わることを示している。

図中には、共同研究者であるマインツ大学 (ドイツ)、テルアビブ大学 (イスラエル) の理論研究者らによって得られた理論計算値 4.963 ± 0.015 eV を併せて示した。実験値と理論計算

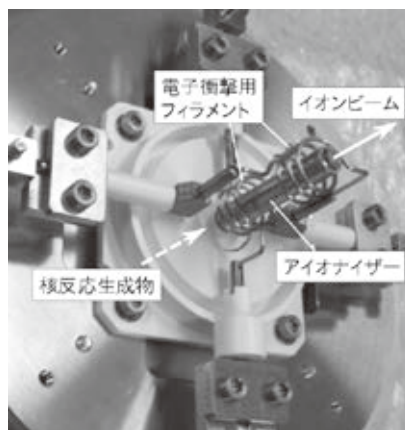


図 1 新たに開発したガスジェット結合型表面電離イオン源

イオン化室 (アイオナイザー) を 2つの電子衝撃用フィラメントによって加熱する。核反応生成物は、アイオナイザー内でイオン化され、イオンビームとして引き出される

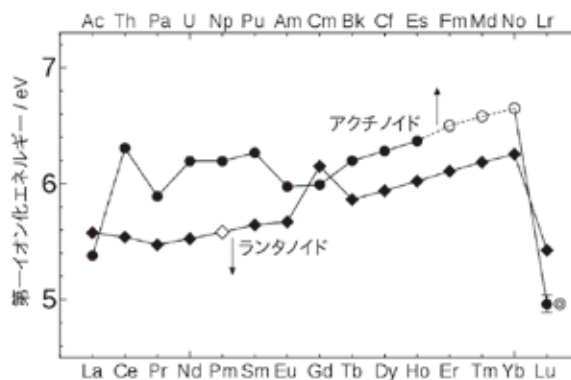


図 2 ランタノイドとアクチノイドの第一イオン化エネルギーの推移

●, ◆: 実験値, ○, ◇: 計算値, ◎: 本研究で得られた理論計算値

値が非常によく一致していることが分かる。この理論計算値は電子配置 $[Rn]7s^25f^{14}7p_{1/2}$ に基づいていることから、この一致は 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。

4. おわりに

G.T. Seaborg によってアクチノイド仮説が提案されてより 70 年、現在では、4f 軌道に電子が詰まり始めるランタノイドと 5f 軌道に電子が満たされていくアクチノイドは、それぞれ 15 個の元素群として周期表に記載されている。

本研究により Lr の IP_1 が実験的に求められたことで、Lr は晴れてアクチノイド最後の元素である証明を得た。この成果は *Nature* 2015 年 4 月 9 日号 (520 号) に掲載され、同誌の「News & Views」で紹介されただけでなく¹²⁾、「Extreme Chemistry」として同号の表紙を飾った。現在、本成果がきっかけとなって、周期表の構造を巡る議論にまで発展しつつある。

ランタノイドとアクチノイドは、それぞれ 1 つの元素群として 3 族元素であるスカンジウム (Sc) 及びイットリウム (Y) の下に並べられている。Sc や Y は、最外殻電子軌道が d 軌道であるために d ブロック元素に属する。f 軌道に電子が満たされていくランタノイドとアクチノイドは、d ブロックのサブユニットとして f ブロック元素と呼ばれる。しかし、化学的性質の周期性を考えた場合、Lu と Lr を 3 族元素、すなわち d ブロック元素として Sc 及び Y の下におくべきではないかという意見がある¹³⁾。今回、Lr の IP_1 が求められたことで、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、この議論が再燃しつつある。

これに加え、今回の成果では Lr 原子が電子配置 $[Rn]7s^25f^{14}7p_{1/2}$ をとることが示唆された。p 軌道に 1 つの価電子をもつ電子配置は、p ブロック元素であるインジウム (In) やタリウム (Tl) が属する 13 族と類似する。IUPAC では、

遷移金属は“不完全に満たされた d 軌道をもつ元素またはそのような d 軌道をもつ陽イオンを生ずる元素”と定義している。この定義からすると Lr は遷移金属ではないということになり、ここでも周期表の整合性が問われる。

現在のところ、IUPAC は、Lu と Lr を f ブロックと d ブロックのどちらに入れるべきか公式見解を表明していない。今年の 8 月 12 日から 14 日にかけて韓国釜山で開催された IUPAC 総会の議事日程¹⁴⁾には、Lu と Lr の位置について話し合うことが記載されており、続報が待たれる。

この成果をきっかけに、化学者にとっての“地図”である元素周期表が書き換わるかもしれない。期待しつつ注視していきたい。

参考文献

- 1) Sato, T.K., *et al.*, *Nature*, **520**, 209–211 (2015)
- 2) Ghiorso, A., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 473–475 (1961)
- 3) Pyykkö, P., *Chem. Rev.*, **88**, 563–594 (1988)
- 4) Desclaux, J.-P. and Fricke, B., *J. Phys.*, **41**, 943–946 (1980)
- 5) Eichler, B. and Hübener, S., *Inorg. Chim. Acta*, **146**, 261–265 (1988)
- 6) Jost, D.T., *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, **146**, 255–259 (1988)
- 7) Peterson, J.R., *et al.*, *J. Alloy. Comp.*, **271–273**, 876–878 (1998)
- 8) Sewtz, M., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 163002 (2003)
- 9) 例えば, Zandberg, É.Y. and Ionov, N.I., *Sov. Phys. Usp.*, **2**, 255–281 (1959)
- 10) Sato, T.K., *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **84**, 023304 (2013)
- 11) Sato, T.K., *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **303**, 1253–1257 (2015)
- 12) Türler, A., *Nature*, **520**, 166–167 (2015)
- 13) Jensen, W.B., *Chem. Edu.*, **59**, 634–636 (1982)
- 14) 48th IUPAC Council Meeting Final Agenda Book, http://www.iupac.org/uploads/media/Council_Agenda_Book_Busan_2015.pdf

(日本原子力研究開発機構)