

𨭛在元素周期表上的位置

原文作者：

永目谕一郎（Yuichiro Nagame），日本原子力研究开发机构先端基础研究中心。



永目谕一郎思考了铼的制造历程，以及铼在元素周期表上的位置。

铼的发现，或者更准确地说，铼的合成是由分别来自美国伯克利和俄罗斯杜布纳的两支研究团队历经多年，开展多次实验才实现的^[1]。1961年，伯克利团队首先宣告了第103号元素的某一同位素的合成。他们以硼粒子轰击混合有多种铷同位素（铷-249、250、251、252）的标靶，所得产物被金属化的聚酯带捕获且通过了一系列的 α 粒子探测器。结果显示生成了一个会放射 α 粒子、能量为8.6 MeV、半衰期约为8 s的新核素，其被认定为同位素铼-257。

随后，杜布纳团队在1965年也宣布合成了103号元素——由一束氧-18离子轰击铷-243标靶所得，但其所得质量数与伯克利团队确认的结果冲突。经过双方的持续努力，最终伯克利团队在1971年确认了质量数为255~260的铼同位素可以通过氮-14和氮-15轰击铷-248，以及通过硼-10和硼-11轰击铷-249制得。这些结果也证实了先前的大多数报告，除第一个被制造出的同位素实际上是铼-258以外。

新元素命名的过程也历经曲折。首先是伯克利团队建议使用“lawrencium”（铼），符号“Lw”，以纪念回旋粒子加速器的发明者劳伦斯。国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）在1971年批准了该命名，但将元素符号改为“Lr”。然而到了1992年，由IUPAC和IUPAP（国际纯粹与应用物理学联合会）设立的超铀元素工作小组重新评估了所有报道过的数据，并提出建议，希望伯克利和杜布纳团队共享发现第103号元素的荣誉^[2]。之后在1997年，这两个团队被官方认定为共同发现者。但铼这个名字由于当时已被普遍接受，因此保持不变。

目前，已知铼拥有12种同位素，质量数分别从252到262以及266。铼-266是其中寿命最长的同位素，半衰期达到11 h。铼-253和铼-255是两个亚稳态的核异构体。

对原子序数 $Z \geq 100$ 的重元素的化学性质进行研究是极其困难的。因为这些元素原子的半衰期很短，必须在加速器上生成，而且一次只能制备几个甚至常常是仅有一个原子。所以实验程序必须重复数百次甚至数千次才能产生具有统计显著性的结果。早在1970年，对铼-256进行的首次化学表征就通过一种快速溶剂萃取技术实现了。经过200多次的独立实验，总共涉及大约1500颗铼原子，终于可以确认铼在溶液中呈稳定的+3价氧化态，和其他铷系元素相似。1988年，通过使用阳

离子交换色谱法对拥有较长半衰期的**𨨏**-260原子进行了首次关于 Lr^{3+} 离子半径的测定，其精确度随后被提高到 (0.0881 ± 0.0001) nm。

根据西博格提出的锕系元素概念，在元素周期表上将5f元素（原子序数 $Z=89\sim 103$ ）作为一个新的过渡序列放在镧系元素正下方的位置。那么**𨨏**就是最后一个锕系元素并且在镱的正下方。然而，尽管——或者说由于——最近对**𨨏**和镱的研究取得了进展，却出现了关于它们在周期表上位置的争论^[3]：**𨨏**应该是在f区、d区还是p区呢？

通过类比镱的 $[\text{氙}] 4f^{14}6s^25d^1$ 电子结构，**𨨏**的电子构型预计应该是 $[\text{氙}] 5f^{14}7s^26d^1$ 。这种构型可以将这两个元素置于d区的铈和铊下方——四个元素间相似的化学性质可以佐证这一观点。然而因为相对论效应，**𨨏**的 $7p_{1/2}$ 轨道预计会稳定在 $6d$ 轨道的下方，所以其电子构型应该是—— $[\text{氙}]5f^{14}7s^27p_{1/2}^1$ ，这表明把**𨨏**放在p区也不违和。

最近，我们研究组使用高效表面离子源连同与质量分离器耦合的单原子检测系统^[4]，成功测定了**𨨏**的第一电离能。令人惊讶的是，仅需要4.96 eV这么低的能量，就能使电中性的原子脱掉一个电子——竟比钠还要容易。这使得第103号元素成为最易电离的锕系元素，且与 $[\text{氙}]5f^{14}7s^27p_{1/2}^1$ 电子构型的预测非常吻合。

尽管如此，这些测量结果不仅可以证明**𨨏**是一个f区锕系元素，也可以证明它是一个d区过渡金属或是一个p区元素，这就使得关于它在元素周期表上位置的问题愈加扑朔迷离。总之，关于**𨨏**的争论仍将继续。

[1] Silva, R. J. in *The Chemistry of the Actinides and Transactinide Elements* 3rd edn (eds Morss, L. R. et al.) 1621-1651 (Springer, 2006).

[2] Barber, R. C. et al. *Prog. Part. Nucl. Phys.* 29, 453-530 (1992).

[3] Jensen, W. B. *Found. Chem.* 17, 23-31 (2015).

[4] Sato, T. K. et al. *Nature* 520, 209-211 (2015).