

作って学ぶ元素の立体周期表

前野 悦輝 (京大国際融合創造センター・理 e-mail: maeno@scphys.kyoto-u.ac.jp)

1. 元素の周期表

宇宙などにおける極限環境は別として、我々を取り巻く物質も生物もすべて、僅か百あまりの元素の組み合わせでできている。これだけでも自然の摂理の深遠さを思い知らせてくれるに十分である。その元素の規則性を1枚の表にまとめた元素の周期表は、自然科学全般にとってまさに基本中の基本の道具のひとつといえる。

現在、世界的に広く用いられているのは、図1に示したおなじみの長周期表である。これはメンデレーフ (D. I. Mendeleev) によって1869年に発表された短周期表から出発して、1905年にヴェルナー (A. Werner) とパイファー (P. Pfeiffer) によって改良されたものに基づくらしい¹⁾。しかしこの表を眺めてみると、一見気になる不合理な点もある。それらの点に着目してこの長周期表を一旦解体し、再構築することによってできる新しい立体的な周期表を考案したので本稿でご紹介したい。この立体周期表は、その製作を通じて、従来の長周期表に対する理解も深められるような教材として利用できる。

2. 長周期表の問題点

長周期表は最も完成度の高い周期表といえるが、まずあえて長周期表に関する問題点を3つ挙げておきたい。

1) 表に不連続性、ギャップがある。

ベリリウム₄Be (原子番号4) とホウ素₅B、またマグネシウム₁₂Mg とアルミニウム₁₃Alの間隔が随分空いている (図1)。すぐ下の4周期目にd電子系遷移金属元素が配置されていること以外に、この間隔を取るべき十分な理由は見当たらない。

2) d電子系とf電子系の遷移金属元素が対等に扱われていない。

3族から13族までのd電子系遷移金属元素 (スカンジウム₂₁Sc から亜鉛₃₀Zn など) は周期表の中央に組み込まれているのに対し、f電子系遷移金属元素は下に別表扱いになっている。このため、原子番号57のランタンの位置の隣が同72のハフニウムになっているなどの不連続性が生じる。²⁾ 現代ではランタノイド元素は工業的にも極めて重要で身近な元素といえ、長周期表成立時とは意味合いが大きく異なる。もはや別表扱いにしておくことの合理性は見当たらない。

3) 化合物中での元素の性質が十分表現されていない。

1985年以前には2族と12族はそれぞれ2A族、2B族と呼ばれていた。これらはいずれも化合物中では+2価イオンになりやすく、そもそもメンデレーフの短周期表では、これらは同一の列の中に配置されていた。これは金属

元素が酸化物を作るときに最も安定な電子価数を表現したことが主な理由と考えられる。周期表が元素単体の性質の表現を中心に据えるのは当然としても、その反面、化合物中の性質は長周期表では表現し切れていない。具体的な例として、+2価の非磁性イオンになりやすく、イオン半径の値も似通った2族の₂₀Ca (酸素8配位で0.112 nm) と12族の₄₈Cd (同0.110 nm)、また同様に+4価の非磁性イオンになりやすい4族の₂₂Ti と14族の₅₀Snは、図1の長周期表では一見、無関係の位置にある。また原子番号71のルテチウム₇₁Luは3価で非磁性イオンとなる点で、ランタノイドを含む希土類元素のうち₃₉Yや₅₇Laと類似しているが、長周期表ではそれが明らかではない。これらの元素の類似性も何とか明示的に表現できないものだろうか。

3. 立体周期表の構築

以上の問題点をふまえて、まず一旦、長周期表を解体してみよう。図1の長周期表をはさみとテープで切り貼りして、原子番号1から112まで順に並べてひも状の元素記号列を作る (本号表紙の写真)。この作業過程で、長周期表の問題点1の不連続性や、問題点2のd電子系・f電子系の非対等性にあらためて気が付くだろう。さてこの「元素のひも」を円筒容器、例えば缶コーヒーの空き缶に巻き付けていって、問題点3を解消するような周期性を元素列に持たせると、本号表紙右上の写真および図2に示した立体周期表ができあがる。

その特徴を見てみよう。元素列は共通軸周りの3つの筒の表面に沿って、原子番号の順に連続的にらせんを描いて並んでいる。これらの筒は最外殻電子の軌道角運動量*l*の違いを表現している。内側の円筒には*l*=0, 1のs・p電子系典型元素、真中の長円の筒には*l*=2のd電子系遷移金属元素、そして外側の長円の筒には*l*=3のf電子系遷移金属元素が並ぶ。原子番号順の連続性が回復したと同時に、d電子系・

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
₁ H																	₂ He
₃ Li	₄ Be											₅ B	₆ C	₇ N	₈ O	₉ F	₁₀ Ne
₁₁ Na	₁₂ Mg											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	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	
₈₇ Fr	₈₈ Ra	₈₉ Ac	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	

図1 元素の長周期表。本文中で問題にした元素については濃淡を付けて表示している。



図2 本号表紙の写真とは反対の方向から見た立体周期表。

f電子系もs・p電子系と対等に表現できたといえる。図3の上面図を見ると、共通軸周りの3つの筒は、原子核の周りのs・p軌道、d軌道、f軌道に電子が順に入っていく状況を示唆的に表現している。

化合物中での性質、安定な原子価についてはどうだろうか。図4の側面図は左から順に、2価、3価、4価になりやすい元素がそれぞれ縦に並ぶのを示している。典型元素と遷移金属元素の違いは、色の違いで区別表現している。上の例ではCaとCd、YとLaとLu、そしてTiとSnがそれぞれ縦一列に並んでいる。

4. 授業の小道具としての利用法

この立体周期表は授業の教材として、学部初年次の物理・化学の講義や、高等学校の化学の授業などにも利用できるだろう。私の場合、主に学部1回生を対象とした全学向けの講義「低温科学」において、高温超伝導体の新物質合成の方法を解説するときにこの立体周期表を用いたところ、学生の反応がとてもよかった。

学生が実際に製作する場合、上で述べたひも状の元素列を巻き付けていくのが、考えながら作るという点では教育的である。長周期表と見比べながら



図3 立体周期表の上面図。3つの筒は内側から順に、それぞれs・p電子系典型元素、d電子系遷移金属元素、f電子系遷移金属元素を表す。

組み立てれば、従来の周期表の仕組みに対する理解も一層深まるはずである。時間をかけずに仕上がりのきれいな立体周期表を作るには、本号表紙の下図のパターンをA4の紙にカラー印刷したもの、また図5のようにOHPフィルムにカラー印刷したもの、缶コーヒの空き缶を用いればよい。³⁾ 紙に印刷する場合は、dとfの遷移金属に対しては裏にOHPフィルムを貼り付けて補強するのが望ましい(表紙右上の写真および図2)。

図2に示したようにこの立体周期表はペン立てとしての実用性もあるので、私どもは実験室や研究室の机に置いて日常使っている。作った後、身近に置いてずっと使えるというのは教材としての価値を高めてくれるだろう。



図4 立体周期表の側面図。2価、3価、4価イオンになりやすい元素は、それぞれ縦一列に並んでいる。

ここでご紹介した立体周期表は、その発想の単純さからいっても、これまで提唱されたことがなかったとはとても考えにくい。⁴⁾ 長周期表をそのまま3つの外隣接する筒として組み立てた立体周期表は既に高校教材として市販されている。⁵⁾ ここでご紹介したような、共通軸周りの筒上に元素記号が並んでいる縦長の立体周期表について、過去の報告例をご存知でしたら筆者にお教えいただけるとありがたい。

最後に、この立体周期表について有

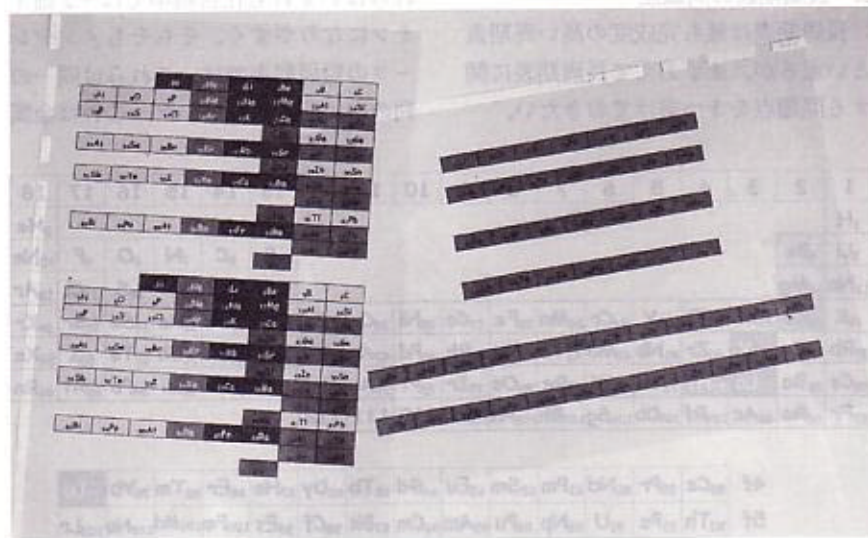


図5 立体周期表を組み立てるための印刷パターン。OHPフィルムに印刷する場合。

用なアドバイスを頂いている、京都大学国際融合創造センターの扇谷高男氏と(株)リクルートのテクノロジーマネジメントディビジョンの伊原智人氏、また OHP フィルムで製作するアイデアを頂いた広島市立美鈴が丘高等学校の池永寛氏に感謝を表したい。

参考文献

- 1) 近角聡信, 木越邦彦, 田沼静一:『最新元素知識』(東京書籍, 1975) p. 244.
- 2) 原子番号57の位置には La から Lu までのランタノイド元素を一旦すべて押し込み、これらは下の別表に改めて表示するのが普通である。アクチノイド元素についても同様。
- 3) 本号表紙下図のパターンと図5のパターンは次のサイトからダウンロードできる:
<http://www.ss.scphys.kyoto-u.ac.jp/elementouch/>

- 4) らせん状の元素記号配列自体は、メンデレーフ以前にジャンクルトア (De Chancourtois) によって1862年に提唱されたものが知られている。上の文献1の p. 242.
- 5) 板倉聖宣: 筆立て式「原子の立体周期表」(仮説社, 1984)。この他、以下の web サイトにも立体周期表が紹介されているが、本稿で紹介したものとはいささか異なる:
<http://periodictable.com/pages/3AAE3D.html>; <http://www.ecn.ab.ca/prosci/t04/t04s000/t04s000.html>

(2002年5月21日原稿受付)



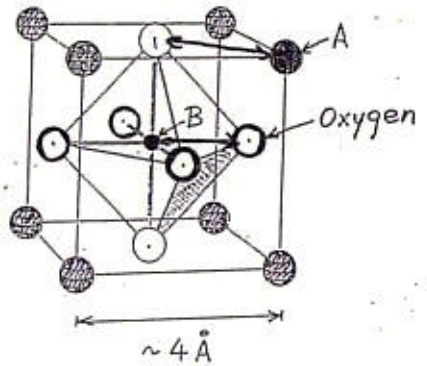
表紙写真 従来の元素の長周期表(左上)のかわりに、ひも状の元素記号列(左中央)を3重の筒にらせん状に巻きつけることによって、立体周期表が出来上がる(右上)。写真下の型紙 (<http://www.ss.scphys.kyoto-u.ac.jp/elementouch/>) を使うと、ペン立てにもなる教材として簡単に製作できる。詳細は本号前野悦輝氏の授業の小道具記事参照。

(京都大学国際融合創造センター・大学院理学研究科 前野悦輝氏提供)

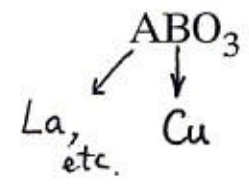
十倉式分類法 — ブロック層の概念 —

十倉好紀 (東大理) "Block layers"

1989.11.7-9 第1回 超伝導若手研究者勉強会



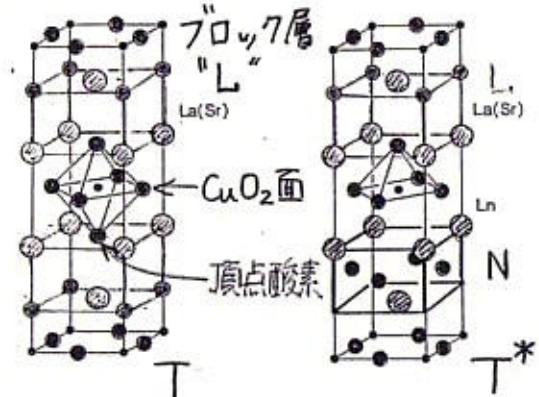
ペロブスカイト構造
Perovskite



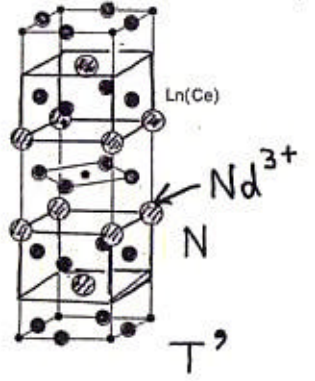
銅酸化物高温超伝導体:

すべて「層状ペロブスカイト構造」

例: Ln_2CuO_4



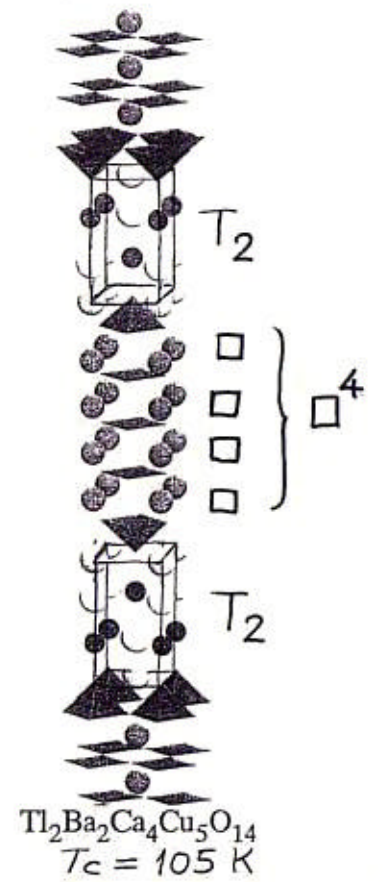
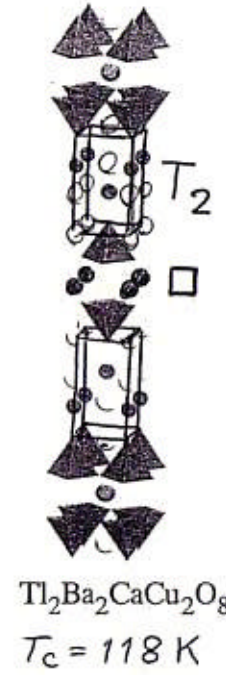
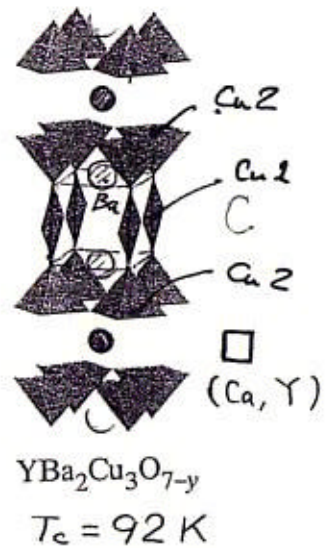
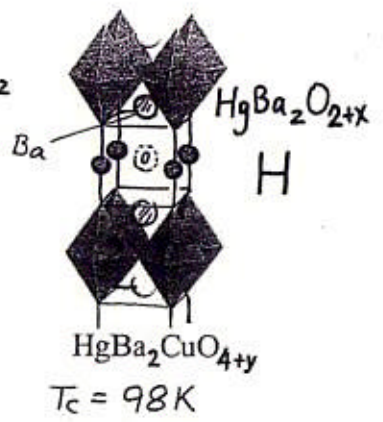
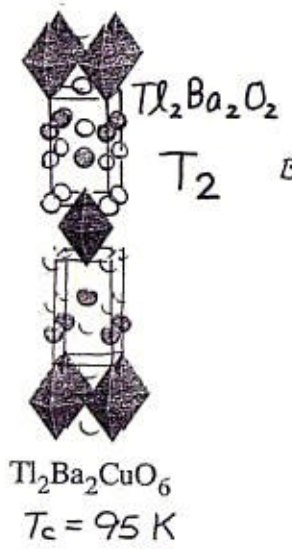
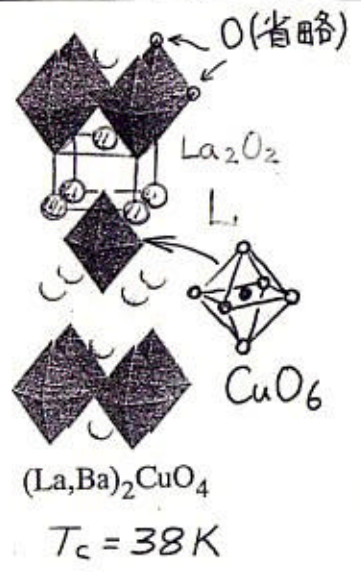
Nd_2CuO_4



(高温超伝導体) = $(CuO_2 \text{ 面}) + (\text{ブロック層})$

block { 電導をさまたげる
・積み木

高温超伝導体の構造例



ブロック層の性質

ブロック層	Q	A	S
L	$2-x_L$	1	1
N	$2+x_N$	0	1
□	$3-x_{\square}$	0	0
C	0	1	0
H	$2-2x_H$	1	0
-CuO ₂	-2+p		

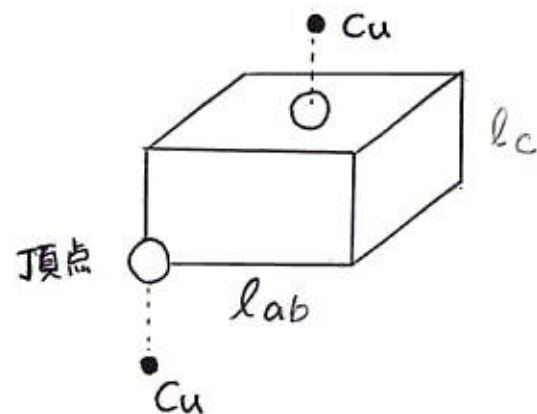
この他にも20種類以上のブロック層が開発されている。

ブロック層組み合わせのルール

$A=1$ が含まれているとき $\Rightarrow p \approx +0.15$ ホールド-7°
 $A=0$ 同志の組み合わせ $\Rightarrow p \approx -0.15$ 電子ド-7°

$\Rightarrow$ 最適組成の高温超伝導体

ブロック (層)



自然な大きさ: l_{ab}, l_c

電荷: Q (La_2O_2): $Q=+2$

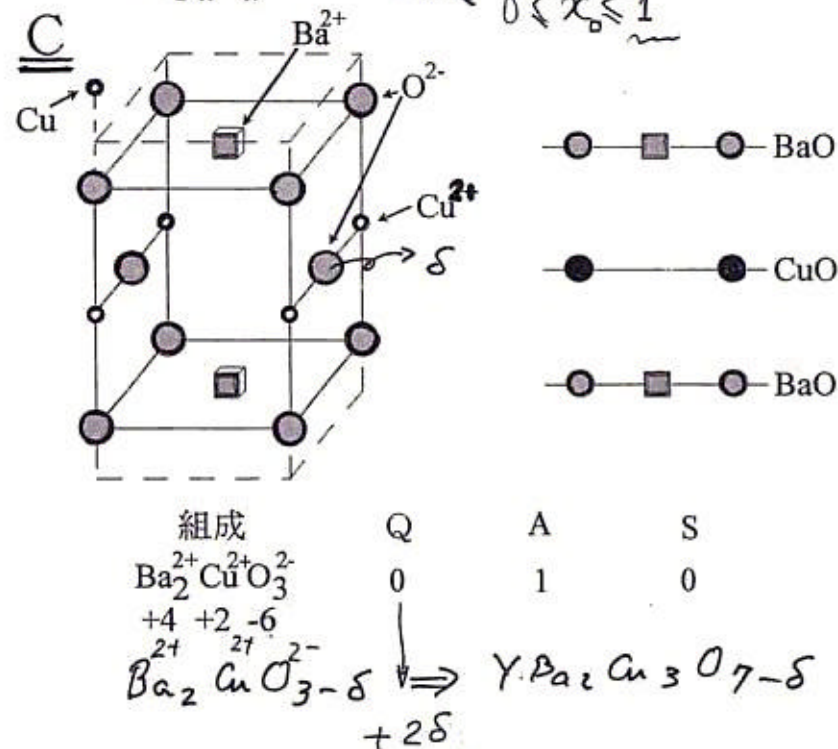
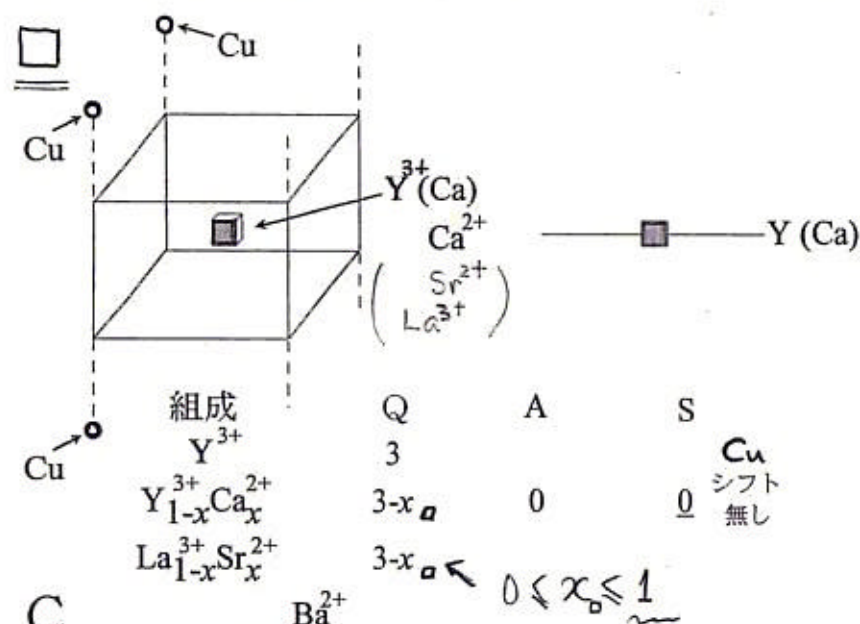
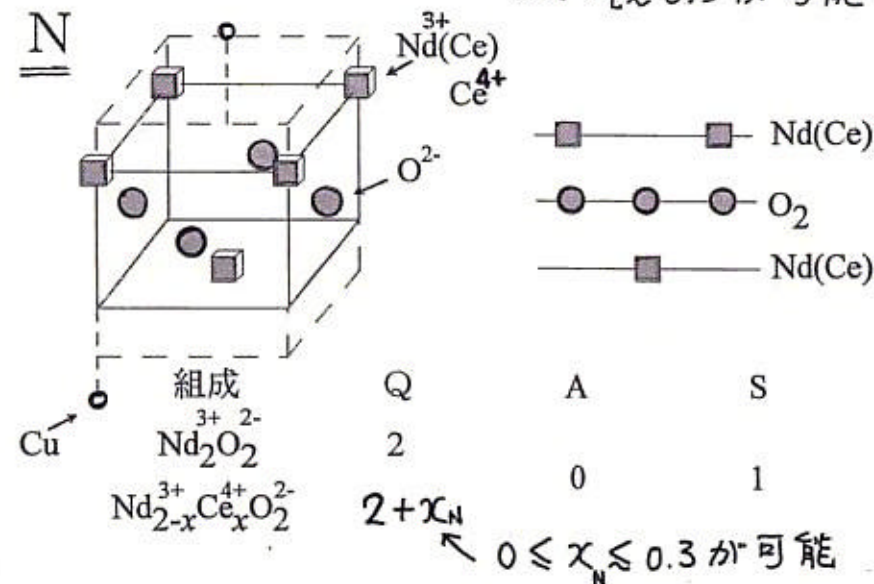
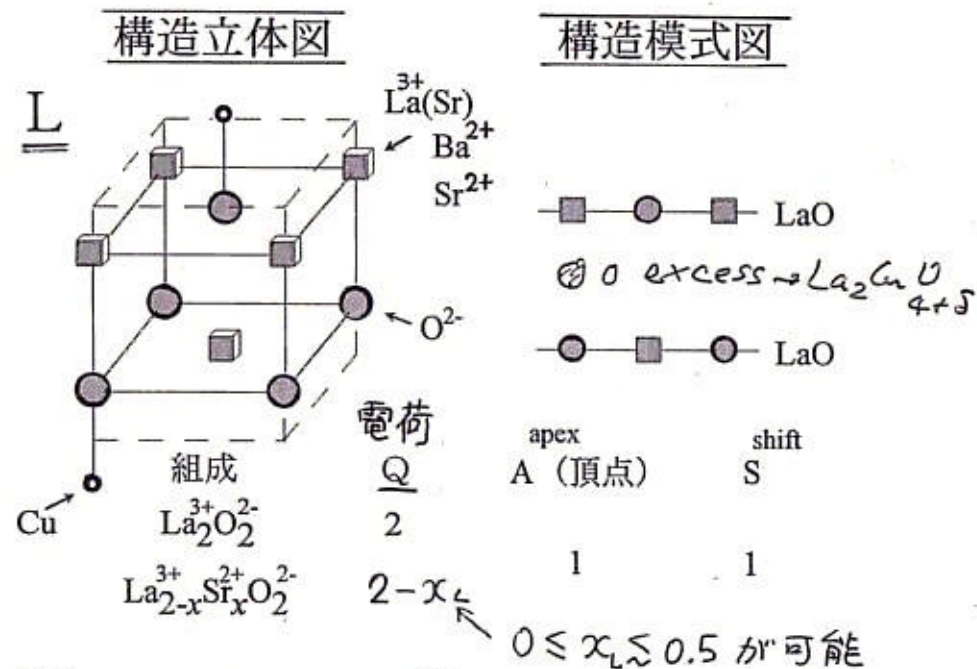
頂点酸素の有無: $A=1$ (有), 0 (無)

上下の Cu の位置: シフト有, 無
 $S=1, 0$

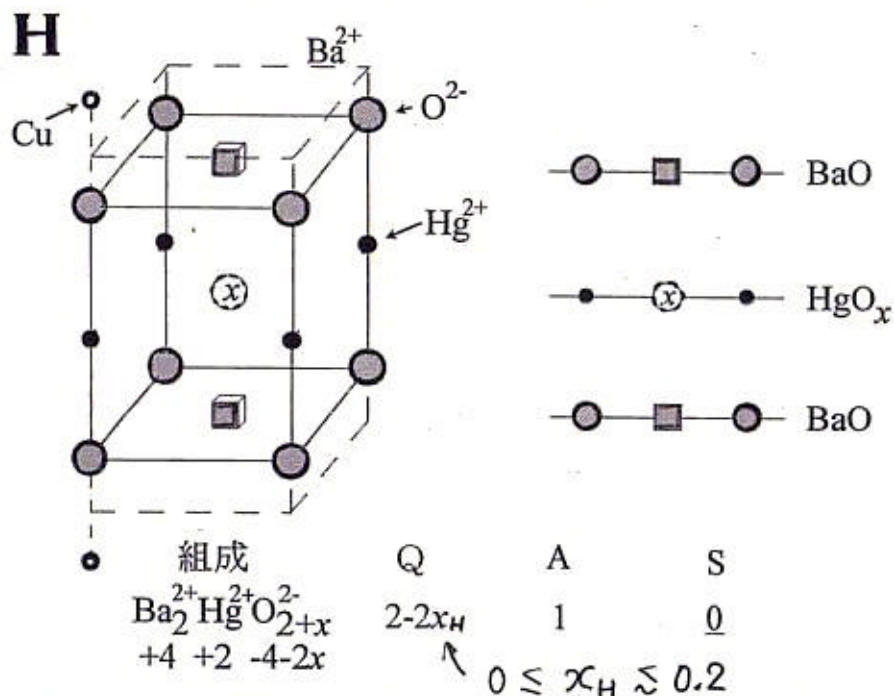
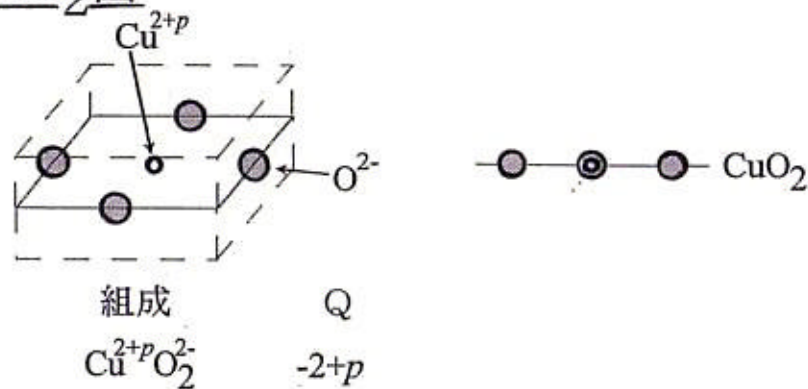
ブロック層の例 (1)

ブロック層の例 (2)

4-6



ブロック層の例 (3)

CuO₂面

ブロック層の組み合わせ

⇒ 新超伝導物質を設計してみよう!

	L	N	□	H
L	LL $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ $T_c = 40\text{K}$	—	—	—
N	NL $(\text{La}, \text{Eu}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ $T_c = 28\text{K}$	NN $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ $T_c = 24\text{K}$	—	—
□	□L ①	□N ②	□□ $T_c = 42\text{K}$	—
H	HL ③	HN ④	H□ ⑤	HH $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+x}$ $T_c = 98\text{K}$

十倉式分類法

—ブロック層の概念—

As of Nov. 1989

新物質の合成

足し算 $\Rightarrow$ 掛け算

$\frac{1}{2}n(n+1)$

L	L	La _{2-x} Lu _x CuO ₄ (A=Ca, Sr, Ba) Tc=20~40K	Nd _{2-x} Ce _x Sr ₂ CuO ₄ Tc=28K	Nd _{2-x} Ce _x CuO ₄ Tc=24K	Ca _{1-2x} Sr _{2x} CuO ₂	Bi _{2-x} Pb _x Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₇ Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₇ Tc=110K, 125K	Bi _{2-x} Sr _x CuO ₄ Tl ₂ Ba ₂ CuO ₄ Tc=10~22K, 30~80K	TlBa ₂ CuO ₄ Tc=40K
N	N	(Ln) ₂ + (O ₂) + (Ln)	La ₂ SrCu ₂ O ₆					
□	□	Ca or Y (0 or 1)						
D ²	D ²	(Ca) + (CuO ₂) + (Ca)						
B	B	(SrO) + (BiO) + (SrO)						
T	T	(BaO) + (TlO) + (BaO)						
P	P	(SrO) + (PbO) + (Ca) + (PbO) + (SrO)						
C	C	(BaO) + (CuO) + (BaO)						
C ²	C ²	(BaO) + (CuO) + (CuO) + (BaO)						
			L	N	□	□ ²	B	T

4-8

物質設計上の注意

1. CuO₂面の枚数に注意、(La_{2-x}Sr_xO₂)_x1 + CuO₂_x1
La₂CuO₄ なら 1枚 L + CuO₂
YBa₂Cu₃O₇ なら 2枚 □ + C + 2(CuO₂)

2. 電気的中性条件は、組成全体で成り立つように。

ひとつのブロック層と ^(1枚の) CuO₂ の間で成り立つ必要はない。

$$\begin{aligned} Y(\square) : Q = +3 \\ Ba_2CuO_3(C) : Q = 0 \end{aligned} \} \leftrightarrow \begin{aligned} &^{2+p}Cu^{2-} \times 2 \text{ 枚} \\ &Q = 2(-2+p) \\ &\text{全体で中性。} \end{aligned}$$

3. 乱れが少ない方が超伝導にとっては良い。

↓
ドーピングは 一方のブロック層で行なう方が良い。
(他方のブロック層は x=0 にしておく)

x₁ + x₂ = 0.15
にしたがって、それぞれのドーピング量 x₁, x₂ は独立に
↓
きめてよいので、

$$\begin{aligned} \text{例えば } x_1 = 0 \text{ にとする} \\ \rightarrow x_2 = 0.15. \end{aligned} \quad \begin{aligned} &\begin{cases} x_1 = 0 \\ x_2 \neq 0 \end{cases} \quad \text{又は} \quad \begin{cases} x_1 \neq 0 \\ x_2 = 0 \end{cases} \text{ とする。} \end{aligned}$$