

平成30年6月14日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26288028

研究課題名(和文)重・超アクチノイド元素の化学結合に寄与する7p_{1/2}電子軌道の影響の探索研究課題名(英文)Influence of the 7p_{1/2} electronic orbital to chemical bonding of heavy- and transactinide elements

研究代表者

浅井 雅人 (ASAI, Masato)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究主幹

研究者番号：20343931

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：103番元素Lrの第一イオン化エネルギーの測定に初めて成功し、Lrの最外殻電子が極めて緩く束縛されていることを明らかにした。またLrの揮発性を表す吸着エンタルピーの測定にも成功し、Lrが周期表第3族元素に特徴的な低い揮発性を示すことを明らかにした。これらの結果より、Lrの化学結合に寄与する7p_{1/2}電子軌道の影響を考察した。また、100～102番元素Fm, Md, Noの第一イオン化エネルギー測定にも成功し、アクチノイド系列が確かにLrで終わることを電子軌道の観点から初めて証明した。

研究成果の概要(英文)：The first ionization energy of the element 103, Lr, has been successfully measured for the first time. The result revealed that the outermost electron of Lr is very loosely bound. In addition, the adsorption enthalpy of Lr, which represents the volatility of Lr, has been determined for the first time. This result clearly demonstrates that the Lr shows low volatility which is typical to the group-3 elements. On the basis of these results, we have discussed the influence of the 7p_{1/2} electronic orbital to the chemical bonding of Lr. The first ionization energies of the element 100-102, Fm, Md, and No, have also been determined. This result have proved for the first time from the view point of electronic orbitals that the actinide series actually terminates at Lr.

研究分野：超重元素化学、無機化学、超重核物理、実験核物理

キーワード：ローレンシウム イオン化エネルギー 吸着エンタルピー 表面電離イオン化 真空クロマトグラフィ
ノーベリウム 超重元素 相対論効果

1. 研究開始当初の背景

原子番号 104 ~ 111 に位置する超アクチノイド元素は、周期律表の d-ブロックに位置すると予想され、Zr から Ag までの 4d 遷移元素および Hf から Au までの 5d 遷移元素と類似した化学的性質を示すと予想される。一方、原子番号が 100 を超える超重元素では軌道電子における相対論効果の影響が顕著に現れるようになり、内殻電子軌道の収縮と外殻電子軌道の拡張により 6d 電子軌道が不安定化し、同族の 4d, 5d 遷移元素とは大きく異なる化学的性質を示すことも予想される。

これまで我々のグループでは、104 番元素 Rf、105 番元素 Db のフッ化水素酸、硫酸、塩酸水溶液中での錯形成反応を実験的に詳しく調べ、特に Rf のフッ化物錯体、硫化物錯体の形成が同族元素 Zr, Hf と比較して明らかに弱いことを見出し、超アクチノイド元素における 6d 電子軌道の不安定化に伴うイオン半径拡大の効果を明瞭に明らかにした [1,2]。

一方、相対論効果は 6d 軌道の拡張に寄与するだけでなく、その上の $7p_{1/2}$ 軌道を大きく安定化させ、それによって 6d 軌道と $7p_{1/2}$ 軌道のエネルギーが逆転することが予測されている [3]。これによって、特に 103 番元素 Lr や 104 番元素 Rf などの d-ブロックの最初に位置する元素において、軽い元素では通常見られない d 軌道と $p_{1/2}$ 軌道の競合が化学結合に観測される可能性がある。更に 102 番元素 No や 103 番元素 Lr では、7s 軌道の収縮により、 $[Rn] 5f^{14}7s^2$ 準閉殻が極めて強い閉殻性を示すことが期待され、化学的性質に大きく影響することが期待される。

このような 6d 軌道と $7p_{1/2}$ 軌道のエネルギーの逆転並びにそれらが関与する化学結合の特異性を実験的に明らかにすることで、軽い元素では見られない超重元素特有の新たな周期律が現れることが期待される。

2. 研究の目的

(1) No, Lr, Rf の第一イオン化エネルギーの測定

103 番元素 Lr では相対論効果による 6d 軌道の拡張と $7p_{1/2}$ 軌道の収縮に伴い、6d 軌道と $7p_{1/2}$ 軌道のエネルギーが逆転し、基底状態の電子配置が同族のランタノイド元素 Lu の電子配置 $[Xe]4f^{14}6s^25d$ とは異なり、 $[Rn]5f^{14}7s^27p_{1/2}$ になると予想されている [3]。更に 7s 軌道の収縮により $5f^{14}7s^2$ 準閉殻が安定化し、その外側の $7p_{1/2}$ 電子の束縛が弱くなるため、Lr の第一イオン化エネルギーは Lu の 5.43 eV に対して 4.89 eV という極めて低い値を示すことが予想されている [3]。一方、Rf の基底状態の電子配置は同族の Hf と同様 $[Rn]5f^{14}7s^26d^2$ と予想されているが、 $5f^{14}7s^26d7p_{1/2}$ の電子配置もエネルギー的に接近しており、Lr と同じ効果によって、Rf の第一イオン化エネルギーも Hf の 6.83 eV に対して 6.10 eV という極めて低い値が予想

されている。

本研究では、Lr, Rf の第一イオン化エネルギーの測定から、Lr, Rf における $7p_{1/2}$ 軌道の束縛エネルギーを定量的に明らかにすることを旨とする。更に No の第一イオン化エネルギーの測定から、 $5f^{14}7s^2$ 準閉殻の閉殻性を定量的に明らかにすることも目的とする。

(2) No, Lr, Rf の吸着エンタルピーの測定

たとえ 6d 軌道と $7p_{1/2}$ 軌道のエネルギーが逆転していたとしても、多数の電子が関与する錯形成反応では 6d 軌道の寄与が支配的となり、 $7p_{1/2}$ 軌道の影響は現れない。そこで本研究では、Lr, Rf の原子としての揮発性に着目し、吸着エンタルピーの測定から化学結合に寄与する $7p_{1/2}$ 軌道の影響を観測することを目指す。

d-ブロック元素の揮発性は一般的に極めて低く、例えば Lu の沸点 (3393 K) \(\lambda\) Hf の沸点 (4603 K) であるのに対して、p-ブロック元素の沸点は Tl (1473 K) \(\lambda\) Pb (1749 K) と非常に低く、揮発性が高い。半経験的な理論計算 [4] によると、Lr が p 元素か d 元素かによって、Lr の白金表面に対する吸着エンタルピーの値が (p 元素) -187 kJ/mol、(d 元素) -750 kJ/mol と大きく異なることが予想されている。実際には、Lr の吸着エンタルピーの値は両者の間に来ると思われるが、Lr あるいは Rf の揮発性は同族の Lu や Hf と比較して高い値を示すことが期待される。単一原子の揮発性は、高温の吸着表面からの吸着エンタルピーを、真空クロマトグラフィーの手法で測定することで明らかにできる。本研究では、吸着エンタルピーの測定から Lr, Rf の揮発性に寄与する $7p_{1/2}$ 軌道の影響を明らかにすることを旨とする。更に No の吸着エンタルピーの測定から $5f^{14}7s^2$ 準閉殻の揮発性への寄与を明らかにする。

これらの測定から、 $7p_{1/2}$ 軌道の束縛エネルギーを定量的に明らかにし、更に化学結合に寄与する 6d 軌道と $7p_{1/2}$ 軌道の競合、並びに $7p_{1/2}$ 軌道が関与する化学結合の特異性を実験的に初めて明らかにすることで、軽い元素では見られない重・超アクチノイド元素特有の周期律の構築を目指す。

3. 研究の方法

(1) 表面電離イオン化法を用いた No, Lr の第一イオン化エネルギーの測定

近年、不安定元素の第一イオン化エネルギーをレーザー共鳴イオン化法によって精度良く測定する技術が開発され、Fr, At, Ac, Es などの第一イオン化エネルギーが測定された。しかし、半減期が短く生成量が極めて少ない No, Lr, Rf などの重・超アクチノイド元素の測定には、必要とされる原子の数が圧倒的に不足するため、この方法は適応できなかった。我々は以前から Lr の第一イオン化エネルギーを ± 0.05 eV の精度で決定するこ

とを目標に、表面電離イオン化法の開発を行ってきた。表面電離イオン化法とは、高温の金属表面における表面電離プロセスを利用して、表面電離イオン化効率の値から第一イオン化エネルギーを導出する方法である。

実験は原子力機構タンデム加速器を用いて行い、加速器からの重イオンビームを ^{248}Cm , ^{249}Cf 標的に照射し、 ^{257}No (半減期 27 秒), ^{256}Lr (半減期 25 秒) を合成する。生成核はガスジェット搬送法と呼ばれる方法で連続的に表面電離イオン源の内部に導入され、イオン化される。イオンは 30 kV の電場で引き出され加速された後、分析電磁石で質量分離され、測定装置に導かれる。イオン源に導入する前の生成核の収量とイオンとして引き出された収量の比から各元素のイオン化効率を導出する。

(2) 真空クロマトグラフィーによる Lr の吸着エンタルピーの測定

超重元素の吸着エンタルピーの測定には通常ガスクロマトグラフィーが使われる。核反応で生成した超重元素は、通常ヘリウムガス中で熱エネルギーにまで減速され、ヘリウムガスの流れによって実験装置(ガスクロマトグラフィーカラム)へと導かれる。従ってガスクロマトグラフィーは短寿命の超重元素の吸着エンタルピー測定に極めて有効である。一方、Lr で想定される -500 kJ/mol 以下の吸着エンタルピーを測定するためには、2500 K 近い温度で実験を行う必要があり、通常のガスクロマトグラフィーの手法は適用困難である。そこで、クロマトグラフィーカラムを真空中で加熱し高温条件を作り出す真空クロマトグラフィー手法の開発を行った。

実験は同じく原子力機構タンデム加速器を用いて行い、Lr の測定に関しては最終的にイオン化エネルギー測定のとほぼ同じ実験条件で実験を行った。実験装置の開発についての詳細は次章に詳しく記述した。

4. 研究成果

(1) Lr の第一イオン化エネルギーの決定

Lr のイオン化エネルギー測定は、本研究の申請以前から実験手法の開発に取り組んできた研究課題である。半減期が短く生成量の極めて少ない超重元素に適用できる新しい実験手法として、表面電離イオン化法の開発を進めていた。表面電離イオン化率は理想的には Saha-Langmuir の式[5]で記述され、表面の仕事関数と温度、対象原子のイオン化エネルギーの関数として表される。しかし現実には表面吸着による効率の低下が顕著に現れるため、Lr のような揮発性の低い元素に適用することは簡単ではない。そこでイオン源の高温化や温度の均一化などの改良を行い、吸着の影響をある程度低減することに成功したが、それでも Lu や Tb などの揮発性の低い元素では大きな効率の低下が観測され

た。そのような状況において本研究では、吸着の影響を補正するための実験手法及び解析手法の開発に着手した。

解析手法の開発では、イオン化効率の温度依存性から吸着の影響の有無を判断する方法、イオン化効率の実験値を理論式でフィッティングすることで実効的な表面温度を導出する方法などを確立した。更に、表面電離イオン化過程における原子とイオンの励起準位の効果を厳密に考慮する解析を行ったところ、これまで吸着の影響とされていた実験データのばらつきがすべて補正され、揮発性の低い Lu, Tb を含むすべての実験データを Saha-Langmuir の式で再現できるようになった。

この手法を用いて Lr のイオン化効率を測定し、Lr の第一イオン化エネルギーを 4.96 eV と初めて実験的に決定することに成功した。4.96 eV という値は他のアクチノイド、ランタノイドと比較して極端に小さく、アルカリ金属にも匹敵する値である。このことは、Lr の最外殻電子が極めて緩く束縛されており、 $[\text{Rn}]5f^{14}7s^2$ 準閉殻の強い閉殻性と相対論効果による 6d 電子軌道の拡張の影響が強く現れていることを示している。

この成果は Nature に論文が掲載され、Nature の表紙にも採用されるなど、大きな反響を呼び、プレス発表や一般科学雑誌にも掲載され、広く一般に紹介された。

(2) Fm, Md, No の第一イオン化エネルギーの決定

Lr のイオン化エネルギー測定の結果を受けて、同じ手法で No のイオン化エネルギー測定を実施した。イオン化エネルギーの系統性によると、No のイオン化エネルギーは Lr とは反対にアクチノイドのなかで最も高く、6.65 eV 程度と予想されていた。表面電離イオン化法でこのような高いイオン化エネルギーの値を決定するためには、イオン化効率の更なる向上と、高いイオン化エネルギーを持つ元素を参照値として測定する必要があった。そこで、高い仕事関数を持つ Re 金属製イオン源の開発や、高いイオン化エネルギーを持つ Cr や Bi を参照値として用いる方法の開発を行った。最終的に ^{49}Cr のイオン化効率を測定して参照値とし、No のイオン化エネルギーを 6.67 eV と決定することに成功した。同じ手法で Fm, Md のイオン化エネルギーも測定し、Lr までのすべてのアクチノイド元素のイオン化エネルギーの値を初めて実験的に決定した。

イオン化エネルギーの値は原子番号が増えるにつれて直線的に上昇し、No で最大値を取った後、Lr で急激に低下する。これは、原子番号が増えるにつれて 5f 軌道に電子が一つずつ充填されていき、No ですべて満たされ、次の Lr から新しい軌道に電子が入り始めたことを明確に示している。すなわち、5f 軌道で特徴づけられるアクチノイド系列が確か

に No および Lr で終わることを電子軌道の観点から初めて実験的に明らかにしたことになり、周期律表の構築という観点から見て極めて重要な意味を持つ成果である。

(3) Lr の吸着エンタルピーの測定

Lr の基底状態の電子配置は、強い相対論効果の影響で周期律表から予想される $5f^{14}7s^26d$ ではなく $5f^{14}7s^27p_{1/2}$ になると理論的に予測されている。一般的に d 軌道に価電子を持つ元素は揮発性が低く、p 軌道に価電子を持つ元素は揮発性が高い傾向があり、Lr の基底状態の電子配置が 6d か $7p_{1/2}$ によって揮発性に大きな違いが現れることが半経験的な理論計算によって予測されていた[4]。そこで本研究では Ta 金属表面における Lr の吸着エンタルピーを測定することで、Lr の化学結合に寄与する $7p_{1/2}$ 軌道の影響を調べることにした。

まず初めに 113 番元素 Nh の真空クロマトグラフィー実験装置の開発を進めていたスイス PSI の研究グループと共同研究を行い、真空クロマトグラフィー装置の開発を行った。原子力機構タンデム加速器において Nh と同族の Tl の短寿命同位体を合成し、それをイオン化・同位体分離して、イオンビームとして真空クロマトグラフィー装置に導入する手法の開発を進め、最終的に Tl の吸着エンタルピーの測定に成功した。

Lr の吸着エンタルピーの測定も当初はイオンビームとして導入する方法で開発を進めていたが、2500 K 以上の高温条件が必要な Lr の実験では、最終的な Lr の検出で効率を上げることが困難であった。そこで、イオン化エネルギー測定の際に問題となった表面電離イオン化法における表面吸着の影響を逆に活用することで吸着エンタルピーを決定する方法を開発した。イオン源の温度を 2100 ~ 2600 K の間で変化させ、様々な吸着エンタルピーの値を持つ希土類元素と Lr のイオン化効率を同じ実験条件で精密に測定し、吸着損失の相対的な比較から Lr の吸着エンタルピーの値を約 -600 kJ/mol と決定した。

この値は Lu の吸着エンタルピーの値 -610 kJ/mol に近く、Lr の吸着は基底状態の電子配置である $7p_{1/2}$ よりもむしろ励起状態の電子配置である 6d 軌道の影響を強く受けていることが明らかとなった。この結果は過去の半経験的な理論予測と大きく異なるが、電子配置や励起準位の構造などから以下のように説明できる。すなわち、Lr では $7p_{1/2}$ 軌道と 6d 軌道のエネルギーが接近しているため、原子の吸着過程において吸着エンタルピーが負に大きい 6d 軌道の方が基底状態である $7p_{1/2}$ 軌道よりもエネルギー的に安定化し、吸着現象を支配すると考えられる。一方で Lr と Lu では、Lr の方が若干吸着エンタルピーの値が負に小さく、 $7p_{1/2}$ 軌道の影響が現れている可能性も否定できない。現在、相対論的電子状態計算により Lr の吸着における 6d 軌

道と $7p_{1/2}$ 軌道の寄与を評価しており、その結果も含めて論文としてまとめる予定である。

(4) Rf および更に重い超重元素のイオン化エネルギー並びに吸着エンタルピー測定に向けた実験手法開発

本研究によって、Fm, Md, No, Lr の第一イオン化エネルギーと Lr の吸着エンタルピーの測定に成功し、当初の目的であった重・超アクチノイド元素の化学結合に寄与する $7p_{1/2}$ 軌道の影響を実験データを基に定量的に明らかにすることができた。一方で、今後 Rf および更に重い超重元素のイオン化エネルギー並びに吸着エンタルピーを測定し、6d, $7p_{1/2}$, $7p_{3/2}$ 軌道が複雑に寄与する超重元素の化学結合を研究していくには、表面電離イオン化法に代わる新しい実験手法の開発が不可欠である。本研究ではそのための新しい実験手法として、イオンビーム荷電変換法によるイオン化エネルギー測定、並びに低速イオンビーム導入法を用いた真空クロマトグラフィー手法の開発に着手し、それらの実験で使用する低速イオンビームを発生させるためのガスセル型イオン冷却装置の開発を進めた。この装置を用いてタンデム加速器で生成される各種短寿命同位体の低速イオンビームを発生させ、上記実験手法の開発を今後進めていく。

< 引用文献 >

Y. Ishii, A. Toyoshima, K. Tsukada, M. Asai et al., Fluorido Complex Formation of Element 104, Rutherfordium (Rf), Bull. Chem. Soc. Jpn. 84 (2011) pp.903-911.

Z.J. Li, A. Toyoshima, M. Asai, K. Tsukada et al., Sulfate Complexation of Element 104, Rf, in H₂SO₄/HNO₃ Mixed Solution, Radiochim. Acta 100 (2012) pp. 157-164.

A. Borschevsky et al., Transition energies of atomic lawrencium, Eur. Phys. J. D 45 (2007) pp.115-119.

B. Eichler and S. Hübener, Adsorption of Lawrencium on Metal Surfaces. An Approach to the Determination of the Influence of Relativistic Effects on the Electronic Ground State Configuration, Inorg. Chimica. Acta 146 (1988) pp. 261-265.

E.Ya. Zandberg and N.I. Ionov, Surface Ionization, Sov. Phys. Uspekhi 67 (1959) pp.255-281.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

T.K. Sato, M. Asai, A. Borschevsky, T. Stora, N. Sato, Y. Kaneya, K. Tsukada(他

16名)、First Ionization Potential of the Heaviest Actinide Lawrencium, Element 103, EPJ Web of Conf. 131 (2016) pp.05001-1-6、査読有
DOI:10.1051/epjconf/201613105001

P. Steinegger, M. Asai, R. Dressler, R. Eichler, Y. Kaneya, T.K. Sato(9番目), K. Tsukada(13番目)(他8名)、Vacuum Chromatography of Tl on SiO₂ at the Single-Atom Level, J. Phys. Chem. C 120 (2016) pp.7122-7132、査読有
DOI:10.1021/acs.jpcc.5b12033

T.K. Sato, M. Asai, A. Borschevsky, T. Stora, N. Sato, Y. Kaneya, K. Tsukada(他16名)、Measurement of the First Ionization Potential of Lawrencium, Element 103, Nature 520 (2015) pp.209-211、査読有
DOI:10.1038/nature14342

〔学会発表〕(計5件)

浅井 雅人、Adsorption of Lawrencium on a Metallic Tantalum Surface at High Temperature, CHE 9: 9th Workshop on the Chemistry of the Superheavy Elements, Ascona, Switzerland, Oct. 8-11, 2017

佐藤 哲也、Measurement of the First Ionization Potentials of Heavy Actinides, CHE 9: 9th Workshop on the Chemistry of the Superheavy Elements, Ascona, Switzerland, Oct. 8-11, 2017

佐藤 哲也、Adsorption Behavior of Lawrencium on Tantalum, SHE2017: 3rd Symposium on Super Heavy Elements, Kazimierz Dolny, Poland, Sep. 10-14, 2017.

金谷 佑亮、103番元素ローレンシウム(Lr)のタンタル金属表面における吸着挙動、日本放射化学会年会、2016年9月10-12日

浅井 雅人、表面電離イオン化効率に寄与する原子とイオンの励起準位の効果、日本放射化学会年会、2014年9月11-13日

〔その他〕

ホームページ等

<https://asrc.jaea.go.jp/soshiki/gr/HENS-gr/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅井 雅人 (ASAI, Masato)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究主幹

研究者番号：20343931

(3) 連携研究者

佐藤 哲也 (SATO, Tetsuya)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究副主幹

研究者番号：40370382

塚田 和明 (TSUKADA, Kazuaki)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究主席

研究者番号：30343916

(4) 研究協力者

金谷 佑亮 (KANEYA, Yusuke)