

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：82110

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B)）

研究期間：2018～2022

課題番号：18KK0086

研究課題名（和文）113番元素ニホニウムの第一イオン化エネルギー測定で拓く超重元素原子科学

研究課題名（英文）Superheavy Element Atomic Science Opened-up by the First Ionization Potential Measurements of Element 113, Nihonium

研究代表者

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 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究主幹

研究者番号：40370382

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：原子番号が100を超える超重元素では、強い相対論効果の影響を受けるために、周期表からの予想に対して原子構造や化学的性質が変化する可能性が指摘されている。本研究では、スイスおよびロシアと協力し、113番元素ニホニウムまでの超重元素を対象に、単一原子イオンビームおよび分子を用いた化学実験手法を確立することを目的とした。その結果、ガスジェット結合型プラズマイオン源によるイオンビーム生成条件を決定し、さらに本イオン源が原子番号の大きい周期表末端で有用であることを示した。加えて、超重元素ドブニウムの揮発性分子を合成し、その揮発性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子核の周りを運動する電子が帯びる相対論効果は、すべての元素に内在する。超重元素では、その影響が特に顕著となり、原子構造や化学的性質までが変化する可能性が指摘されてきた。その一方、超重元素は加速器でしか合成できず、短寿命であるため、その性質はほとんど明らかになっていない。本研究で開発した単一原子を対象としたイオンビーム生成技術は、このような極限領域にある元素を対象とした研究を開拓するものである。また、本研究によって明らかとなった超重元素分子の揮発性は、今後、理論計算に対するベンチマークを与え、さらに将来の計算化学の精度向上に資することが期待される。

研究成果の概要（英文）：It has been pointed out that the atomic structure and chemical properties of superheavy elements with atomic numbers above 100 may change relative to predictions from the periodic table due to strong relativistic effects. In this study, in cooperation with research groups of Switzerland and Russia, we aimed to establish an experimental chemical method using single-atom ion beams and molecules for superheavy elements up to element 113, nihonium. As a result, the conditions for producing ion beams with a gas-jet coupled plasma ion source were determined, and it was shown that this ion source is useful at the end of the periodic table with large atomic numbers. In addition, volatile molecules of the superheavy element dubnium were synthesized, and their volatility was clarified.

研究分野：超重元素核化学

キーワード：超重元素 イオン化エネルギー 同位体分離 アクチノイド

1. 研究開始当初の背景

2016年に日本の命名権が認められ、アジア初の新元素として注目された113番元素ニホウム(Nh)は、周期表上では13族に位置する。同族元素からの類推により、電子配置が[Rn]5f¹⁴7s²6d¹⁰7pであると推測されることから、7p軌道が化学的性質に関わると考えられている。しかしながら、その化学的性質に関する研究はほとんど実現しておらず、原子構造に関する知見は得られていない。他方、103番元素ローレンシウム(Lr)は、周期表からは価電子軌道が6d軌道となるところ、強い相対論効果によって7p軌道をとることが、研究代表者が中心となって行った第一イオン化エネルギー(IP₁)に関する先行研究によって強く示唆された。

IP₁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り、その元素の化学的性質を特徴づける最外殻電子(価電子)の束縛エネルギーを直接反映する。本研究で研究対象とする超重元素領域においては、大きな中心電荷に由来する強い相対論効果の影響により、価電子軌道が、同族元素からの類推とは異なる場合があることが、理論計算によって予想されている。

しかしながら、原子番号が100を超える超重元素は、加速器でしか合成できず、生成率はごくわずかで、またその寿命も短い。そのため、一度に化学操作に供することができるのは、わずか原子一個に過ぎず、また取り扱うことのできる時間も、ごく短時間に限定される。この実験の難しさから、IP₁が決定された元素は、103番元素(Lr)[1]までに留まっていた。このような背景のもと、超重元素領域の原子構造に関する知見を得るため、原子一個を対象にしたIP₁および化学的性質の決定を目指した。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者らが103番元素LrのIP₁測定を実現することによって開始した超重元素の原子科学を、113番元素Nhまで拡大することを目的とする。日本原子力研究開発機構(JAEA)および新潟大学のメンバーによって構成される研究チームと、スイスポールシェラー研究所(PSI)およびロシアフレロフ核反応研究所(FLNR)との国際共同研究によって、JAEAのもつオンライン同位体分離器(ISOL)を用いたイオンビーム生成技術およびシングルイオン/アトムハンドリング技術を発展させるとともに、PSIとFLNRが開始したNh化学研究との融合によって、Nhを含む超重元素原子のもつ性質ならびに化学的性質の解明に向けて基礎技術を確認し、実際にNh実験に適用することを目標とした。

3. 研究の方法

本研究では、一度に原子一個しか取り扱うことのできない超重元素実験に向けて、ガスジェット搬送法と組み合わせたISOLイオン源および周辺システムを新規に開発するとともに、イオン源で生成した超重元素イオンを、ISOLを用いてシングルイオンビームとし、これを効率よく捕集し、イオンハンドリングを行うためのガスセル開発を行った。

並行して、単体が高沸点であるためにイオン源内での大幅な損失が懸念される超重元素のひとつ、105番元素ドブニウム(Db)について、揮発性化合物を利用することを踏まえ、オンライン等温ガスクロマトグラフ実験を行い、Dbオキシ塩化物の石英表面に対する吸着エンタルピーを求めた。

さらに、超重元素実験を実施するロシアドゥブナ合同原子核研究所が建設するSHE Factoryでの短寿命同位体を用いたモデル実験ならびに、Nhを含む超重元素実験に向けて、PSIおよびFLNRと共同して、Nhの同族元素タリウム(Tl)を用いたモデル実験を進めた。

4. 研究成果

(1) イオンビーム開発

本研究では、IP₁の適用範囲が広い電子プラズマ型イオン源として、ガスジェット結合型電子ビーム誘起プラズマ(EBGP, Electron Beam Generated Plasma)イオン源を構築した。構築したEBGPイオン源の概略図を図1に示す。

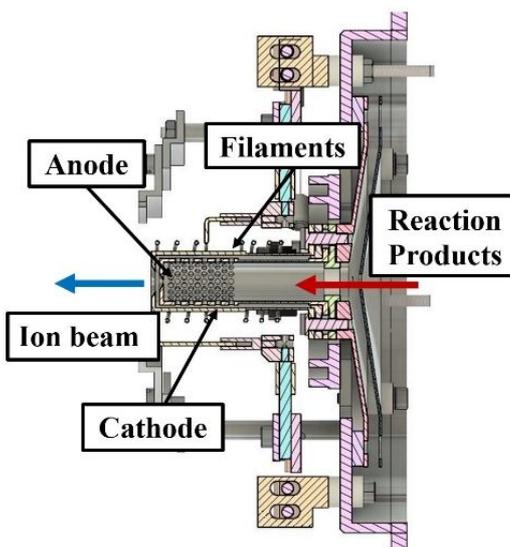


図1. EBGPイオン源概略図

本イオン源は、中央のグリッド構造を持つ Anode 電極を Cathode 電極が覆い、さらに Cathode 電極を 2 つの Filament が取り囲む構造をもつ。Anode 電極内がイオン化室となっており、図中右からガスジェット搬送によって、核反応生成物が導入される。イオン源動作時には、Filament からの電子衝撃によって Cathode 電極を加熱することにより、Cathode 電極内表面から熱電子を発生させる。発生した熱電子を Cathode-Anode 間の電位差によって Anode に向かって加速し、グリッドを通して電極内へと入射することで、Anode 内の原子・分子をイオン化する。

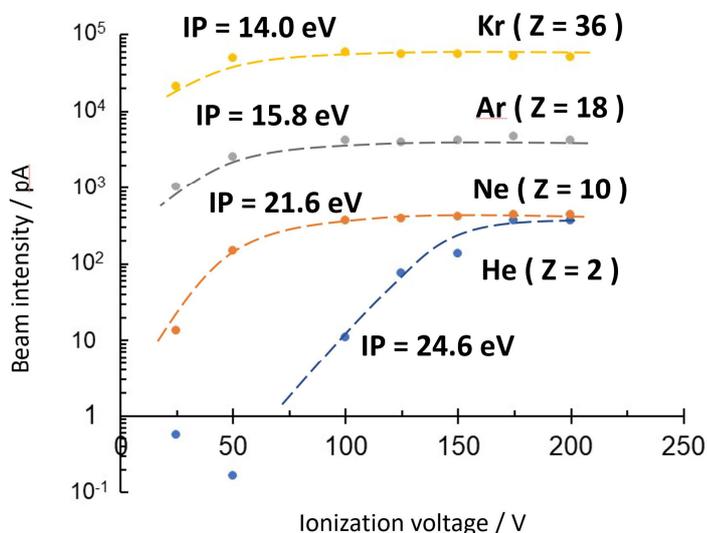


図 2. イオン化電圧に対する He, Ne, Ar および Kr のイオンビーム電流量の変化

イオン化の最適条件を調べるため、貴ガスの等量混合ガス(He, Ne, Ar, および Kr)を導入し、各種条件に付いて、イオンビーム強度を調べた。イオン化電流(Cathode-Anode 間に流れる電流。イオン化に関わる電子量に相当)を 0.4 A に固定し、イオン化電圧(Cathode-Anode 間電圧。イオン化に関わる電子の衝突エネルギーに相当)を変化させたときの各元素のビーム電流を図 2 に示す。イオン化電圧が大きくなるに従い、ある一定のイオン化電圧に達するとイオンビーム電流量が飽和することがわかる。飽和到達イオン化電圧は、対象元素のイオン化エネルギーが大きいほど大きくなった。また、原子番号が大きいくほど、生成できるイオンビーム量が增大することが見て取れる。これは、原子番号が大きくなると、電子衝撃イオン化断面積が大きくなることに対応する[2]。このことから、本研究で開発したガスジェット結合型 EBG 型イオン源が、超重元素領域においてイオンビーム生成に有利であることが確認できた。

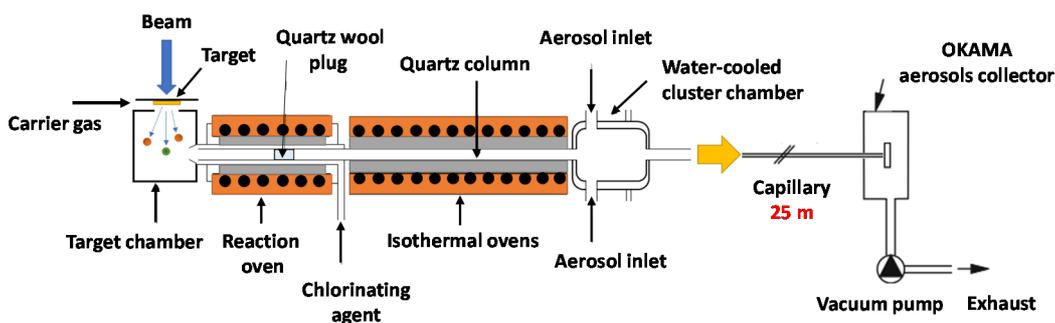


図 3. オンライン等温ガスクロマトグラフ装置

(2) 超重元素分子の揮発性に関する検討

周期表 4 族、5 族、および 6 族元素に位置する超重元素ラザホージウム(Rf)、ドブニウム(Db)ならびにシーボーギウム(Sg)は、同族元素がそれぞれハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、およびタングステン(W)であることからわかるように、高沸点であることが予想される。このため、これらのイオンビーム生成にあたっては、大幅なイオン源内壁面への吸着損失が懸念される。事実、研究代表者が行ったテスト実験において、単体 Hf の場合ではイオン源温度が 2800 K であっても、99%以上が失われることが確認されている。そこで、揮発性分子を生成させ、分子をイオン化してイオンビームとして利用することを念頭に、105 番元素ドブニウム(Db)を対象として、オンラインでの揮発性分子合成を行うとともに、得られた分子の揮発性を調べた。

用いた実験装置を図 3 に示す[3]。本装置は、反応室、等温カラムおよびクラスタリング部から成り立っており、核反応標的槽に直結されている。核反応で生成した核反応生成物

は、キャリアガス流によって、反応室に運ばれ、微量の酸素(1%)を含んだ塩素化剤(塩化チオニル蒸気)と反応して、すみやかに揮発性オキシ塩化物に転換される。生成した対象元素のオキシ塩化物は、そのまま等温カラム部に導入される。等温カラム部は一定の温度(150 ~600)に保たれており、揮発性化合物は、その揮発性に依りて、カラムを通過する。カラムを通過した揮発性化合物は、ガスジェット搬送法を用いて測定装置へと運ばれ、収率が決定される。実験は、同族元素との比較のため、ニオブ(Nb)、Ta および Db について行った。本実験により得られたカラム温度-収率曲線を図4に示す。

Nb、Ta、および Db はそれぞれ、カラム温度が高くなるほど、カラムから溶出される揮発性分子の収率は大きくなる挙動が観察された。Nb および Ta では、それぞれ 150 および 250 周辺から収率は上昇をはじめ、それぞれ 300 および 400 周辺以降は溶出量が飽和した。また、Db についても同様に、350 から立ち上がり、500 周辺で飽和する曲線が得られた。このカラム温度-収率曲線を、表面への単一分子の吸脱着モデルを用いたモンテカルロシミュレーションによって解析したところ、吸着エンタルピーが得られた。得られた吸着エンタルピーは、Nb、Ta および Db オキシ塩化物について、それぞれ 102、128 および 130 kJ/mol となり、Ta と Db 分子はほぼ同様な揮発性を持つことが明らかとなった。周期表からの予想では、揮発性の関係は Nb > Ta > Db となるのに対し、今回得られた結果では、Nb > Ta ≈ Db となり、Db が周期表の予想よりも高い揮発性を持つことがわかった。これは相対論効果の影響により、分子内結合が変化したためであると結論付けた[4]。

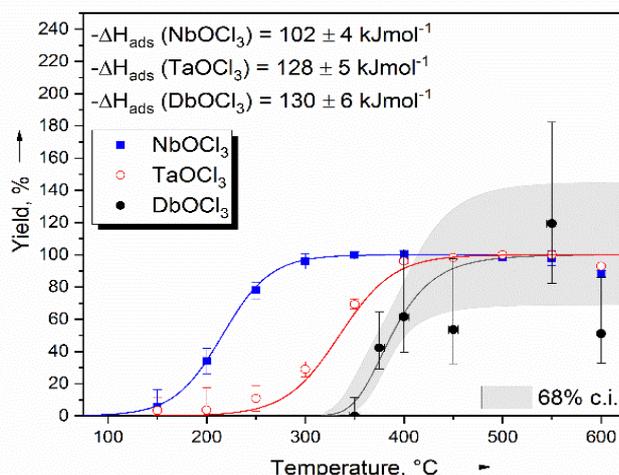


図4. カラム温度-収率曲線

(3) その他

イオンビームを捕集するためのガスセルについては、ガスセル内イオンビーム停止用ガスの配合を変化させることで、異なる価数のイオンを選択的に引き出すことのできる可能性が示唆される結果を得つつある。

スイス PSI との国際共同研究としては、2020年にPSIに所属する博士課程大学院生を日本に受け入れ、Nhを対象とした基礎実験を進めることとなっていたが、COVID-19による渡航制限により、遂行を断念した。また、同様の理由で以降のロシアFLNRでの基礎実験も困難となったため、リモートで連携しつつ、PSIとFLNRのみでTl同位体を用いたNhモデル実験を行ったところ、複数の化学形が輸送に関わる可能性が示唆される結果を得た。2022年度はFLNRでの実験参加を予定していたが、国際情勢の変化により、ロシアへの渡航は非常に難しい状況となり、さらに日本およびPSIとFLNRの連携も困難となったため、急遽日本国内での実験に切り替えざるを得ない状況となった。しかしながら、補助事業期間が終了した2023年度(令和5年度)になって、あらためてPSIから博士課程大学院生を迎え、Nhモデル実験を継続して進めることとなった。

このように、COVID-19およびロシアに関連する国際問題によって、進行の遅れが余儀なくされたものの、情勢の許す範囲で研究を遂行し、新型イオン源の稼働試験に成功するとともに、短寿命核種のイオンビーム生成も行い、さらに超重元素分子の揮発性を明らかにしたことに加え、Nhモデル実験にも着手することができた。

<引用文献>

- [1] T. K.Sato et al. Nature 520 (2015) 209-211.
- [2] G. G. Raju, Proc. ISEIM 2005, pp. 95-98.
- [3] N. M. Chiera, T.K.Sato et al., Inorg. Chim. Acta 486 (2019) 361-366.
- [4] N. M. Chiera, T.K.Sato et al., Angew. Chem. Int. Ed. 60 (2021) 17871-17874.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Chiera Nadine M., Sato Tetsuya K., Eichler Robert, Tomitsuka Tomohiro, Asai Masato, Adachi Sadia, Dressler Rugard, Hirose Kentaro, Inoue Hiroki, Ito Yuta, Kashihara Ayuna, Makii Hiroyuki, Nishio Katsuhisa, Sakama Minoru, Shirai Kaori, Suzuki Hayato, Tokoi Katsuyuki, Tsukada Kazuaki, Watanabe Eisuke, Nagame Yuichiro	4. 巻 133
2. 論文標題 Chemical Characterization of a Volatile Dubnium Compound, Db0C13	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie	6. 最初と最後の頁 18015 ~ 18018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.202102808	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Nagame Yuichiro, Sato Tetsuya K., Kratz Jens V.	4. 巻 なし
2. 論文標題 Actinides and Transactinides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology	6. 最初と最後の頁 1 ~ 52
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/0471238961.0103200919050102.a01.pub3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 7件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 佐藤哲也
2. 発表標題 JAEA-ISOLを用いた重アクチノイド原子科学へのアプローチ
3. 学会等名 第9回イオン移動度研究会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tetsuya K. Sato
2. 発表標題 Current Status of Atomic/Chemical Studies of Heavy and Transactinide Elements at JAEA
3. 学会等名 Atomic Structure of Actinides & Related Topics(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. K. Sato
2. 発表標題 Current status of atomic/chemical studies of heavy and trans-actinide elements at JAEA
3. 学会等名 57th Annual Convention of Chemists 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. K. Sato
2. 発表標題 Chemical characterization of the heaviest elements
3. 学会等名 The 19th CNS International Summer School (CNSSS20) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. K. Sato
2. 発表標題 Chemical & Atomic Studies of the Heaviest Elements with JAEA-ISOL
3. 学会等名 The 19th CNS International Summer School (CNSSS20) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤哲也
2. 発表標題 重元素の化学
3. 学会等名 物質科学研究討論会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青木涼太、佐藤哲也、大谷怜、鈴木颯人、伊藤由太、浅井雅人、塚田和明、永目諭一郎
2. 発表標題 超重元素用EBGPイオン源の開発
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. K. Sato, M. Asai, Y. Kaneya, A. Toyoshima, Y. Ito, K. Tsukada, K. Tokoi, T. Tomitsuka, H. Suzuki, H. Makii, A. Osa, Y. Nagame, M. Sakama, S. Ichikawa, T. Oonishi, A. Borschevsky, Ch. E. Duellmann, J. V. Kratz, M. Schaedel, T. Stora, V. Pershina, and R. Eichler
2. 発表標題 Atomic and Chemical Properties of Lawrencium (Lr, Z = 103) and an Outlook to the Transactinides
3. 学会等名 6th International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements (TAN19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. K. Sato, M. Asai, Y. Kaneya, A. Toyoshima, Y. Ito, K. Tsukada, K. Tokoi, T. Tomitsuka, H. Suzuki, H. Makii, A. Osa, Y. Nagame, M. Sakama, S. Ichikawa, T. Oonishi, A. Borschevsky, Ch. E. Duellmann, J. V. Kratz, M. Schaedel, T. Stora, V. Pershina, and R. Eichler
2. 発表標題 Atomic and Chemical Properties of the Heaviest Actinide Element, Lawrencium (Lr, Z = 103)
3. 学会等名 Mendeleev Congress XXI (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tetsuya K. Sato
2. 発表標題 Atomic/Chemical Properties of the Heaviest Actinide Element Lawrencium
3. 学会等名 ARCEBS2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	伊藤 由太 (Ito Yuta) (30711501)	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 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究職 (82110)	
研究分担者	後藤 真一 (Goto Shin'ichi) (70334646)	新潟大学・自然科学系・准教授 (13101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スイス	ポールシェラー研究所			
ロシア連邦	ドゥブナ合同原子核研究所			