

2S01

フェルミウム(Fm, Z = 100)、メンデレビウム(Md, Z = 101)、ノーベリウム(No, Z = 102)およびローレンシウム(Lr, Z = 103)の第一イオン化エネルギー測定によるアクチノイド系列の確立

(原子力機構)○佐藤哲也

G. T. Seaborg により、「アクチノイドの概念 (Actinide concept)」[1]が提唱され、アクチノイド系列が周期表に現れて 70 年余が経つ。これを足掛かりに新元素合成とその化学的性質の研究が積み重ねられ、2016 年に 113 番元素ニホニウム(Nh)、115 番モスコビウム(Mc)、117 番テネシン(Ts)、そして 118 番元素オガネソン(Og)の命名がなされたことで、ついに第 7 周期が完成し、国際周期表記念年である本年を迎えた。

第 7 周期元素のように原子番号が大きな元素では、その強い中心電荷の影響により、相対論効果による影響が顕著になることが期待されている。すべての元素に内在するこの相対論効果は、原子番号が大きくなるほど強くなり、ときには電子配置まで変化させる可能性が指摘されている。すなわち、重・超重元素領域の化学研究は、元素周期表の理解、ひいては周期表がどこまで成り立つのか？という問いに挑戦するものである。

本研究で着目した重アクチノイド元素群のうち、たとえばアクチノイド末端に位置する 103 番元素ローレンシウム(Lr)は、1961 年に A. Ghiorso らによって初めて合成された人工元素であり、もちろん地球上には存在しない。Lr は加速器を用いた重イオン核融合反応によって合成され、生成量は数秒に 1 原子程度と少なく、さらに得られる同位体はすべ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 (原子一個の化学)。この状況は、同じく加速器による重イオン反応でしか合成できない 101 番元素メンデレビウム(No)や 102 番元素ノーベリウム(No)はもちろん、原子炉で生成できる最も重い元素 100 番元素フェルミウム(Fm)でも同様であり、実験の難しさから、これらの元素の化学的性質はほとんど明らかになっていない。

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 $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^1$ であることを踏まえると、その電子配置は $[\text{Rn}]7s^25f^{14}6d^1$ と予想できる。しかしながら、相対論効果を考慮した原子軌道計算の結果、Lr 原子では $6d$ 軌道より $7p_{1/2}$ 軌道がより安定化するため、 $[\text{Rn}]7s^25f^{14}7p_{1/2}^1$ となることが予測された[2]。すなわち、Lr に至って、ついに相対論効果による周期律からの逸脱が期待されることとなった。しかしながら、この理論予測から 40 年以上が経った今日まで、この”周期律のほころび“は、「原子一個の化学」の難しさに阻まれ、実験的に確かめられないままとなっていた。

我々は、この興味深い重アクチノイド元素の性質を明らかにするため、最外殻電子の束縛エネルギーを直接反映する物理量である第一イオン化エネルギー(IP₁)に着目し、これを実験的に求めることにより、Lr をはじめとする重アクチノイド元素の電子配置に関する情報を得ることを試みた。

一般に広く利用されている共鳴イオン化法では、「原子一個の化学」的取扱いが要求される重アクチノイドの IP₁ 測定には適用が難しい。そこで我々は、高温の金属表面で起こるイオン化現象である表面電離過程を応用し、新しい IP₁ 決定法を開発した。表面 Confirmation of the Actinide Series by Measurements of the First Ionization Potentials of the Heavy Actinides, Fermium (Fm, Z = 100), Mendeleevium (Md, Z = 101), Nobelium (No, Z = 102) and Lawrencium (Lr, Z = 103)
SATO, T. K.

電離過程は、高温の金属表面に原子を接触させたとき、表面と原子の相互作用によって、原子がイオン化される現象をいう。我々は、本手法による IP_1 測定を実現するために、装置・技術開発をすすめ[3-5]、Fm, Md, No および Lr の IP_1 を実験的に決定することに成功した[6,7]。

実験は原子力機構タンデム加速器施設で行った。タンデム加速器からの重イオンビームを ^{243}Am , ^{248}Cm および ^{249}Cf といったアクチノイド標的に照射することで ^{249}Fm (半減期 2.6 分)、 ^{251}Md (4.27 分)、 ^{257}No (24.5 秒)そして ^{256}Lr (27 秒)を合成した。合成した核反応生成物をタンタルの表面でイオン化し、そのときのイオン化効率を測定することで、目的元素の IP_1 を求めた。

得られた IP_1 を図 1 に示す。ランタノイドでは、テルビウム(Tb)からイッテルビウム(Yb)まで 4f 電子を充填しながら単調に IP_1 が増加し、Lu で急激に小さくなることが知られている。本研究によって、アクチノイド元素でも同様の構造を観測できた。このことは、Bk から順に 5f 軌道に電子が充填され、No で準閉殻構造 $[\text{Rn}]7s^25f^4$ をとり、Lr でゆるく束縛された 1 個の電子を最外殻軌道にもつことを示す。これにより、Lr でアクチノイド系列が終わることを初めて実験的に示すことができた。

さらに我々は、相対論効果を考慮した原子軌道計算をおこない、各元素の IP_1 の理論値を求めた。得られた理論値は本研究で得られた実験値と非常によく一致した。特に Lr における実験値と理論計算値との一致は、Lr 原子の最外殻電子軌道が $7p_{1/2}$ であり、Lr が周期表からの予想とは異なる電子配置をもつことを強く示唆した。

本研究における IP_1 測定の成功は、原子番号が 100 を超える超重元素領域において、原子科学研究を開拓する第一歩となるとともに、この領域で周期表をどう捉えていくかを考える端緒となった。IUPAC(国際純正・応用化学連合)は Lu と Lr の周期表上の位置について検討を開始した。すでにタスクグループが立ち上げられており、議論が進められている[8]。

発表では、一連の研究成果およびその後の反響について述べる。

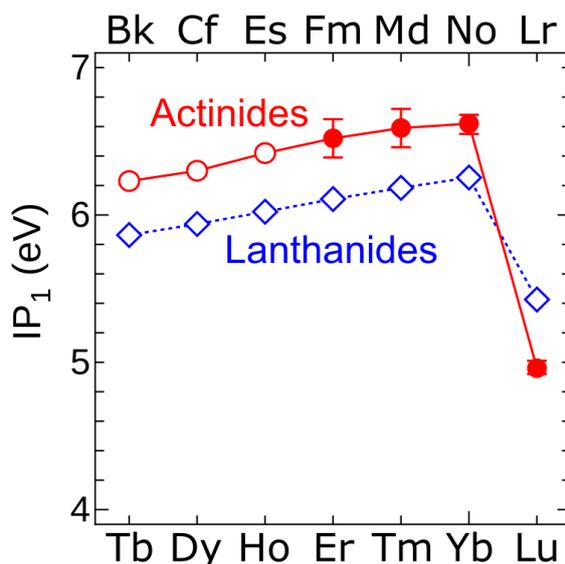


図 1. 原子番号に対する IP_1 の変化 (○, ●: アクチノイド、◇:ランタノイド実験値。ただし●は本研究で得られたもの)

- [1] G. T. Seaborg, Science 104 (1946) 379.
- [2] J. -P. Desclaux & B. Fricke, J. Phys. 41 (1980) 943.
- [3] N. Sato et al., Radiochim. Acta 102 (2014) 211.
- [4] T. K. Sato et al., Rev. Sci. Instrum. 84 (2013) 023304.
- [5] T. K. Sato et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. 303 (2015) 1523.
- [6] T. K. Sato et al., Nature 520 (2015) 209.
- [7] T. K. Sato et al., J. Am. Chem. Soc. 140 (2018) 14609.
- [8] E. Scherri, Chem. Int. 38 (2016) 22.

2S02

さらなる新元素を求めて

(九大理院¹、理研仁科セ²)○森田浩介^{1,2}

「すいへーりーべぼくのふね・・・」。こう唱えて周期表にならぶ元素名を記憶した方も多いのではないかと思います。この世界に存在するすべてのものを構成する 90 種類ほどの元素。それらの元素のほとんどは宇宙の進化の中で、物理学者が宇宙の開闢の時と信じるビッグ・バンやその後の星の中で合成されたものです。私たち地球上の生物はそれらの元素を活用して生命活動を維持し、また人類はそれらの元素を天然に存在するものの中から発見し、さまざまな用途に用いてきました。また元素の中には人工合成によって新たに作り出され、発見されてきたものもあります。原子番号が 93 以上の元素はすべて人工合成によって合成・発見がなされてきました。残念ながら、私たちアジアの研究者が元素の発見に成功した例はありませんでした。

私たち理化学研究所（理研）の研究グループは、1980 年代の後半から新元素発見に向けた準備研究を開始し、2003 年に新元素である 113 番元素の合成実験に着手しました。そして 2004 年、2005 年、2012 年に 1 原子ずつ、合計 3 個の 113 番元素の原子を合成し、その崩壊の様子を観測することに成功しました（図 1）。

2015 年大晦日の早朝、国際純正・応用化学連合（IUPAC）からメールが届きました。我々、理研の研究グループを 113 番元素の発見者と認定することを公表したという内容で、長年待ち望んでいた夢が叶った瞬間でした。その後、元素名「ニホニウム」と元素記号「Nh」を IUPAC に提案し、2016 年 11 月に正式に認められました。

我々は、さらなる新元素の発見を目指して、現在 119 番元素の合成実験を進めています。本講演会では、アジア初、日本発の新元素となったニホニウムと、さらなる新元素の発見に向けた理研の挑戦について解説します。

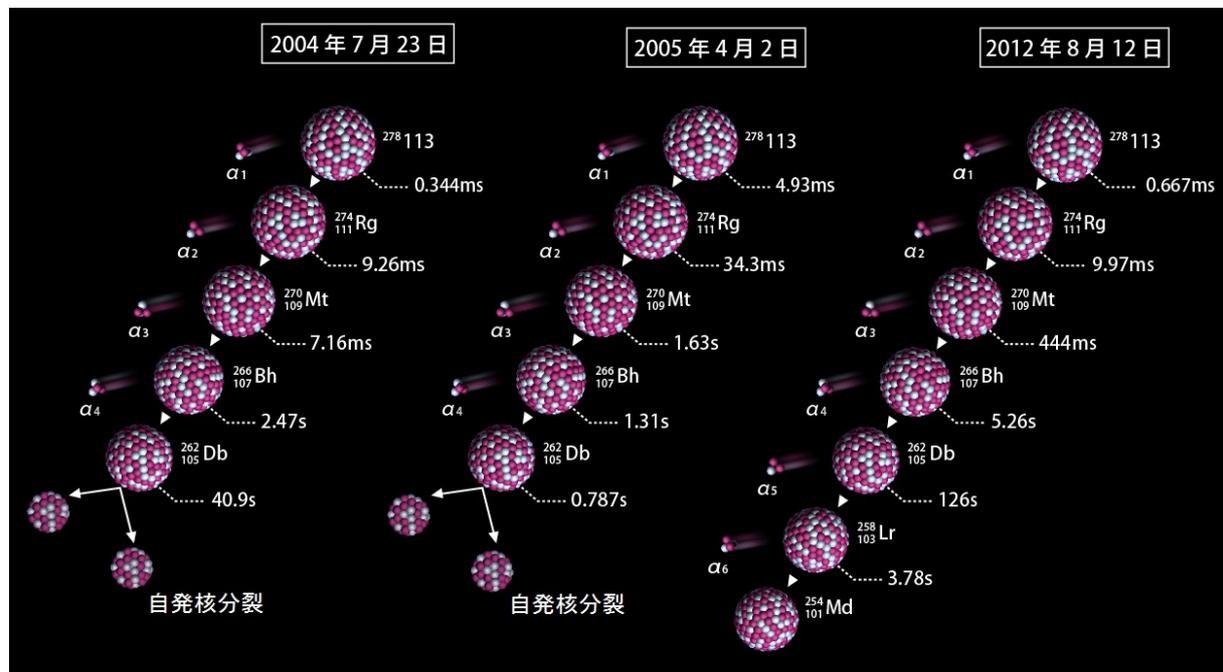


図 1. 理研で観測された 113 番元素同位体 $^{278}_{113}$ の連続 α 崩壊.

3S01

振動和周波発生分光法を用いたランタノイドおよびアクチノイド 研究の界面化学への展開

(日本原子力研究開発機構(JAEA)・原子力基礎工学研究センター)

○日下良二

固体と液体の界面（固液界面）や液体と液体の界面（液液界面）など、異なる2相が接触した不均一な境界領域は、様々な化学反応が起こる場として非常に重要な役割を果たしている。”界面”と一口に言っても様々な厚みの界面領域を想定できるが、化学反応にとって特に重要な界面の厚さ領域は、一般的な化学物質などの分子の大きさと同程度である約1 nmの厚さ領域である。しかしながら、分子の大きさと同程度の極薄の界面領域を観察し、化学反応がどのようなメカニズムで起こるのかを明らかにすることは従来の一般的な実験手法では非常に困難である。そこで私は、非線形光学効果を利用した先進的なレーザー分光法の1つである、振動和周波発生(Vibrational Sum Frequency Generation: VSFG)分光法を用いることによって、1 nm程度の厚さの界面領域に存在する化学物質の構造や存在状況、反応性が、水相中などのバルク中とは異なることを示してきた。[1-4]

ランタノイド(Ln)やアクチノイド(An)の化学においても界面が重要な働きを担っていることは論を俟たない。例えば、環境中のLnやAnの移行や拡散では固液界面への吸着や脱離の化学反応は重要であり、溶媒抽出法によるLnやAnの分離では水相と有機相の液液界面を介して水相から有機相に移動する反応は重要である。しかしながら、これまでのVSFG分光法を用いた研究は、細胞膜界面などの軽元素の化学に主眼が置かれており、LnやAnなどの重元素の界面化学に関する研究へ適応した例は国内外を探しても非常に限られている。特に、Anに対しては、Anを取扱う技術とVSFG分光法を行うための高度なレーザー光学実験技術が同時に必要となるため、これまでに報告例は無い。そこで私は、日本原子力研究開発機構に入所し、Anを取扱う技術と、これまでの研究経験によって培ってきたVSFG分光法を行うための高度なレーザー光学実験の知識と技術とを融合することで、VSFG分光法を用いたLnやAnの界面化学研究を始動し、新しい放射化学の研究分野を開拓した。これまでの研究によって、AnのVSFG分光測定に世界で初めて成功し、従来のX線源や赤外線などを用いた実験方法では得られない、約1 nmの界面領域におけるLnおよびAnの様子や挙動の解明を可能にした。さらに、これまでに知られていないLnおよびAnの界面化学に関する新しい知見を明らかにするためには、VSFG分光法が有効であることを示した。[5,6]

参考文献：(1) S. Nihonyanagi et al., *The Journal of Chemical Physics*, 143, 124707, 2015. (2) K. Matsuzaki et al., *Journal of the American Chemical Society*, 138, 7551, 2016. (3) S. Devineau et al., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 10292, 2017. (4) R. Kusaka et al., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 3002, 2018. (5) R. Kusaka et al., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 2809, 2018. (6) R. Kusaka et al., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 29588, 2018.

Development of lanthanide and actinide studies toward interface chemistry using vibrational sum frequency generation spectroscopy
KUSAKA, R.

ウランやプルトニウム、ネプツニウムなどのアクチノイド元素は、水溶液中において 4 価の酸化状態をとることができ、酸性からアルカリ性 pH に及ぶ幅広い pH 領域において、非常に強い加水分解反応を示す。特に、弱酸性より高い pH 領域では、難溶性の不定形（アモルファス）水酸化物沈殿固相を形成し、水溶液中での濃度が溶解度制限によって低濃度に抑えられることが、種々の溶存化学種分析法の適用を困難にしている。このため、放射性廃棄物処分における核種移行評価や福島事故における燃料デブリの溶解・溶出挙動評価など、中性からアルカリ性 pH 領域における 4 価アクチノイドの化学的挙動を把握および予測するには、微量分析によって得られる 4 価アクチノイド濃度の Slope analysis を中心とする熱力学解析が重要となる。例えば、地下水に含まれる炭酸イオン (CO_3^{2-}) は、4 価金属イオンと安定な錯体を形成することが知られているが、ある炭酸イオン濃度に対する支配的な溶存化学種は元素によって異なる。4 価アクチノイドの化学アナログとされるジルコニウム (Zr(IV)) は、安定な 2 元錯体 ($\text{Zr}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ や $\text{Zr}(\text{CO}_3)_5^{6-}$) を形成するのに対して、プルトニウム (Pu(IV)) では水酸化物イオンを含む 3 元錯体 ($\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ や $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) が支配的であることを、溶解度の pH や炭酸イオン濃度に対する Slope analysis から見出すことができる^{1,2)}。

また、実験室系で生成する 4 価アクチノイドのアモルファス水酸化物沈殿固相は、環境中における熱的影響や超長期の時間スケールによって、熱力学的により安定な結晶性酸化物固相へと変遷する可能性がある。固相状態の変化に伴って、水溶液中の濃度上限である溶解度も変化すると考えられるが、実験的な知見は極めて少ない。そこで、ジルコニウムおよびトリウム (Th(IV)) の過飽和及び不飽和溶液の熟成ならびに分析時の水温を制御しつつ溶解度を評価する手法を開発した。熟成温度が異なるこれら水酸化物固相間の反応エンタルピーおよび反応エントロピーを相互比較することで、相変化の吸熱・発熱性を見出すとともに、溶解度積の熟成温度依存性を固相粒径の変化に伴う表面自由エネルギー変化と関連付けて説明できることを示した^{3,4)}。さらに、近年では、X 線吸収分光法や X 線散乱分析法を用いて、オングストロームから数百ナノメートルまでの領域におけるアモルファス水酸化物沈殿固相の階層構造を調べることで、固相状態の変化が溶解度に及ぼす影響について検討した⁵⁾。ジルコニウムのアモルファス水酸化物沈殿固相は、多核の加水分解種から成る数 nm 程度の 1 次粒子とその凝集体から構成されることを示し、固相粒径の変化に伴う表面自由エネルギー変化では、1 次粒子の大きさが重要な役割を果たすと考えられた。また、熟成中の水温によって 1 次粒子の表面状態が変化することを見出し、上述の相変化における熱力学的解釈との関係について考察する。

参考文献：(1) T. Kobayashi and T. Sasaki, *J. Solution Chem.*, **46**, 1741-1759 (2017). (2) M. Altmaier et al., *Chem. Rev.* **113**, 901-943 (2013). (3) T. Kobayashi et al., *Radiochim. Acta*, **104**, 183-193 (2016). (4) S. Nishikawa et al., *Radiochim. Acta*, **106**, 655-668 (2018). (5) T. Kobayashi et al., *Langmuir*, **35**, 7995-8006 (2019).

Thermodynamic studies on the complexation and solubility of tetravalent actinides
KOBAYASHI T.

【はじめに】福島第一原子力発電所(1F)事故によって放射性核種が環境中に拡散し、国内外から極めて高い社会的関心が集まった。本研究では2011年4月から(旧)警戒区域、帰還困難区域を中心に環境試料の収集、測定から得られた知見について報告するとともに、今後の動向についても触れてみたい。

【経緯】MTAA12から帰国した2011年3月21日より本格的な環境試料に含まれる放射性核種の測定を開始した。同日に東京大学駒場キャンパス(東京都目黒区)で収集した雨水から ^{131}I が2,830–11,100 Bq/kgが検出され¹、現地で早急に試料の収集を行うべきと考えた。翌月4月9日より1F正門前を含む警戒区域内で環境試料(水²・土壌^{3,4}・植物^{3,4})のサンプリングを行い、放射性核種の分析結果は論文等で公開してきた。事故発生から数か月間は炉の状況について情報が不足・錯綜していただけではなく、現地のインフラ・交通事情も極めて劣悪であったことから定点観測は困難と判断し、本研究では、宮城県・福島県のモニタリングポストの精緻な変動情報と東京電力の情報公開情報を協力者とともに収集し、1号機由来の $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比が2,3号機のそれと比較して有意に低いことを示した⁵。これにより炉別(1号機/2,3号機)汚染源の判定に極めて簡便な指標を与えることができた。食品については、多くの方の尽力によって事故から3年後には食品中の放射性核種の中央値は基準値の1/100以下にまで低下してきた科学的事実⁶と $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 比を用いて1F事故による寄与率を示すことができた⁷。その一方で2011年5月末までの食品に含まれる ^{137}Cs 、 ^{134}Cs は特筆すべき値が観測され⁸、事故初期のコントロールの難しさを改めて感じた。また ^{90}Sr の動態にも注意を払うべき点⁹については近年の日韓の貿易問題に係わるWTOの裁定で取り上げられた。

【今後】一般食品の基準値を超過する食材の割合は極めて低い現状にあることは歴然たる事実である。もちろん空間線量率も事故初期とは全く状況が異なる。しかしながら、それでもなお特に国外からは厳しい視線が向けられることも多い。2019年はラグビーワールドカップ、2020年にはオリンピック・パラリンピックを迎える。より多くの国内外の研究者と連携し測定を通じて社会に貢献したい。

¹滝澤勉, 野川憲夫, 小豆川勝見, *radioisotopes*, **67**(1), 1-10, 2018. ²R. Querfeld, A. E. Pasi, K. Shozugawa, C. Vockenhuber, H. A. Synal, P. Steier, G. Steinhauser, *Sci. Tot. Environ.*, 2019. Accepted. ³K. Shozugawa, N. Nogawa, M. Matsuo, *Environ. Pollut.*, **163**, 243, 2012. ⁴G. Steinhauser, V. Schauer, K. Shozugawa, *PLoS ONE*, **8**(3), e57760, 2013. ⁵小森昌史, 小豆川勝見, 野川憲夫, 松尾基之, *分析化学*, **62**(6), 475, 2013. ⁶K. Shozugawa, T. Saito, M. Hori, M. Matsuo, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **307**(3), 2117-2122, 2016. ⁷M. Hori, T. Saito, K. Shozugawa, *Sci. rep.*, **8**(16806), 2018. ⁸S. Merz, K. Shozugawa, G. Steinhauser, *Environ. Sci. Tech.*, **49**(5), 2875-2885, 2015. ⁹S. Merz, K. Shozugawa, G. Steinhauser, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **307**(3), 1807-1810, 2016.