

# 重元素のイオン半径と水和構造に関する 新しい知見

山上浩志\*

## 要旨

原子番号 99 のアインスタイニウム Es の水和原子間の観測に世界で初めて放射光の分光測定で成功した。水和構造の配位数が変化しないで、これまでのアクチノイド収縮と異なったイオン半径の急激な収縮が起こっていることを発見し、この現象を「アインスタイニウム・ブレイク」と名付けた。第一原理的な手法を用いて水和原子間の特異な収縮であるアインスタイニウム・ブレイクの起源を考察し、電子配置の変化による量子構造の変化から説明可能であるという新しい知見を提示する。

キーワード：重元素、電子構造、価数揺動、イオン半径、相対論的效果

## 1 研究の背景と目的

周期律表にある元素の中で、原子番号 57 から 71 までのランタノイド系や原子番号 89 から 103 までのアクチノイド系の重元素は、電子軌道に角運動量  $\ell = 3$  の  $f$  軌道をもつ元素であるために、それらの重元素を含む単体や化合物などを「 $f$  電子系」と言う。 $f$  電子系の固体は磁場、温度、圧力などの外部環境に対する  $f$  軌道の電子 ( $f$  電子) の空間的な遍歴性と局在性の様相のはざまに、磁性と超伝導の共存、重い電子系の出現、量子臨界現象の特異な物性を示し、物性物理学の分野では電子の強い相関による物性現象として国内外で研究が進められている。そのような強相関電子系として、 $f$  電子系化合物がもつ様々な化学組成、結晶構造の対称性や軌道の自由度に関連し、エネルギーと波数の関係を表す電子構造とその波動関数の特性を理解することは多様な電子物性の統一的な解釈に不可欠である。さらに、外部環境に対する多電子系への理論展開は強相関  $f$  電子系の電子構造を基にした理論解釈のために到達すべき目標である。

昨年度において、西播磨の大型放射光施設 SPring-8 にある日本原子力研究開発機構の専用ビームライン BL22XU を用いた分光測定により、原子番号 99 のアインスタイニウム Es の水和原子間の観測に世界で初めて成功した。これまでの研究から、水の溶媒中におけるアクチノイド原子は最外殻の価電子軌道から 3 個の電子を溶媒に移動させた 3 価のイオン状態になっていて、原子番号 94 のプルトニウム Pu から原子番号 98 のカリホルニウム Cf までの水和構造において、原子番号が大きくな

---

\* 京都産業大学理学部

るにつれて、イオン半径が一定の大ききで収縮することが知られていた。この収縮現象はアクチノイド収縮と言われ、ランタノイド系の元素でも同様な収縮現象が見られるために、ランタノイド収縮という呼び名に因んで用いられている。しかし、原子番号 99 の Es において、これまでのアクチノイド収縮の変化と異なったイオン半径の急激な収縮が起こっていることを発見し、この現象を「アインスタイニウム・ブレイク」と名付けた [1]。

これまでは、理論計算からランタノイド系の水和原子間の収縮の起源は、水の溶液中でランタノイド元素のイオンのまわりに存在する水分子の数（配位数）と密接な関係があり、配位数による水和構造から由来すると考えられていた [2]。f 電子系としての類似性から、アクチノイド系における水和原子間の収縮も同様な考えから説明できるものと考えられていた。このアインスタイニウム・ブレイクの現象を解明するために実験で水和構造を調べたところ、Es の配位数は原子番号 98 のカリホルニウム Cf と同じであることがわかった。つまり、水和構造における配位数の変化からアインスタイニウム・ブレイクは説明できないことを意味する。

水溶媒の環境での f 電子系のイオンは、原子番号の増加による f 電子軌道の占有数の増加とともに収縮するが、さらにイオン自体の電子構造の中に収縮するメカニズムが存在することを暗示している。f 電子系の固体でも、f 電子系の原子に取り囲まれたりガンド原子の伝導電子によりさまざまな特異な物性を示すことと関連し、アインスタイニウム・ブレイクの解明は f 電子系の物性研究の試金石の一つである。

この論集では、アクチノイド系のイオン半径の収縮を第一原理的な手法を用いて考察し、水和原子間の特異な収縮であるアインスタイニウム・ブレイクの起源に関する新しい知見を提示するものである。

## 2 重元素のイオン半径

大きな原子番号をもつ重元素の電子は原子核からの大きなクーロン引力を受けながら、原子核のまわりを一定の軌道で運動しているので、その引力と等しいだけの遠心力が働いている。この大きな遠心力を得るには、電子の速度が光速に匹敵するくらいに速くなければならない。この結果として、重元素の電子状態に特殊相対論の効果が現れることが知られている。重元素の各電子軌道の電子状態や分布関数を計算するには、ディラックの相対論的方程式を基礎にした第一原理計算の手法が用いられる [3]。

アクチノイド系の 3 価のイオンの電子配置は、原子の最外殻から 3 個の電子を取り除いた状態であるので、ラドン原子 Rn の閉殻電子配置を  $[Rn]$  で表すと、 $[Rn] 5f^n$  である。ここで、 $n$  は 5f 軌道の占有数を示し、アインスタイニウム Es の 3 価イオン  $Es^{+3}$  の場合は  $n = 10$  となる。

密度汎関数法の局所密度近似による交換相関ポテンシャル [4] を用いたディラックの相対論的方程式による第一原理計算から、3 価の Es の占有軌道 5f, 6s および 6p と非占有軌道 6d に対する動径分布関数を計算して、その計算結果を図 1 に示した。横軸はボーア半径の単位での動径方向の距離

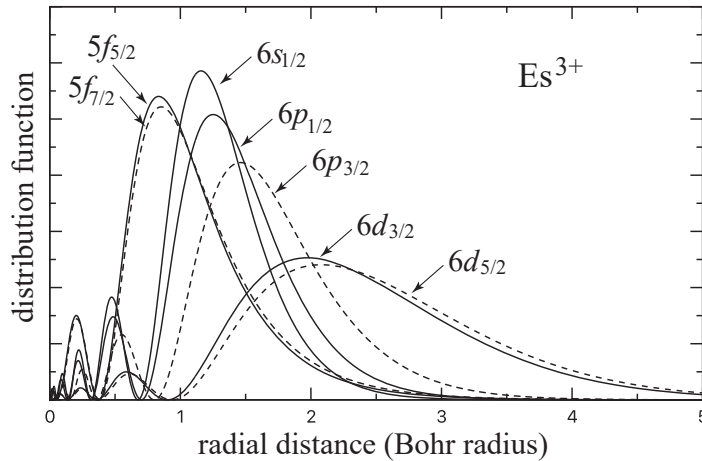


図1 アインスニウムの3価イオンの動径分布関数

を表している。図1の中で実線と破線で示された $5f_{5/2}$ と $5f_{7/2}$ の動径分布関数は $5f$ 軌道の全角運動量 $j = 5/2$ と $j = 7/2$ の状態であり、相対論的なスピン軌道相互作用による分裂状態を示している。 $6s$ 軌道以外の $6p$ や $6d$ 軌道についても同様な分裂状態が存在する。

水の溶液中において、アクチノイド系の原子は3価のイオンとして存在し、そのイオンは水分子の酸素と接しながら配位数に対応した水分子の個数で均一に取り囲まれている。この水和構造を剛体球モデルとして考慮して、水和原子間の距離はアクチノイドの3価のイオン半径に水中で一定である酸素のイオン半径 $1.34 \text{ \AA}$ を加えることで見積もられる。

図1でわかるように、3価のイオンでの占有状態の中で最外殻の閉殻軌道は $6p$ 状態で、全角運動量 $j = 3/2$ をもつ $6p_{2/3}$ の軌道である。ある比率で酸素の波動関数と重なり合って、水和原子間の距離が決まっている。現時点での第一原理計算からイオン間の波動関数の重なり積分が原理的に得られたとしても、剛体球近似でのイオン半径を実験と一致する精度で系統的に予測することはできていない。ここでは、3価の孤立イオン状態での第一原理から得られる最外殻の閉殻軌道 $6p_{2/3}$ の動径方向の期待値（波動関数の空間分布） $\langle 6p_{2/3} \rangle$ と重なりパラメータ $f$ を用いて、イオン半径 $IR$ を $IR = f \times \langle 6p_{2/3} \rangle$ と定義することにする。アクチノイド系の原子の種類や電子配置に対する酸素と $6p_{2/3}$ 軌道との波動関数の重なりの変化は無視できるほど小さいので、重なりパラメータ $f$ はアクチノイド系で共通の定数として扱うことはよい近似である。[Rn]  $5f^3$ の電子配置で計算した $Np^{3+}$ の $\langle 6p_{2/3} \rangle$ を用いて、 $Np^{3+}$ の水和原子間の距離の測定値が $f \times \langle 6p_{2/3} \rangle + 1.34$ と一致するように決めると、重なりパラメータが $f = 1.21$ と見積られた。

図2において、アクチノイド系の[Rn]  $5f^n$ の電子配置における3価の水和原子間の距離の計算結果が実線で示してある。3価の水和原子間の距離の測定値が、原子番号92のウランUから原子番号99のアインスタイニウムEsまでで●を用いてプロットした。実線の計算結果からわかるように、 $5f$

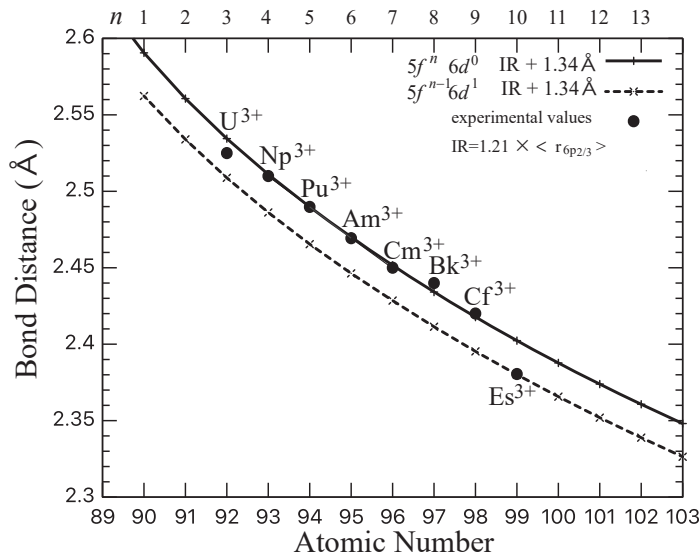


図2 アクチノイド系の水和原子間の距離

電子と原子核の間のクーロン引力が増加するために、原子番号および5f電子の占有数が増加するにつれて $\langle 6p_{2/3} \rangle$ の空間分布が単調に減少し、水和原子間におけるアクチノイド収縮を説明している。

定量的に $\text{Np}^{3+}$ から $\text{Cf}^{3+}$ までの測定値は理論計算とよい一致を示している。一般的に、ウランUのイオン状態は3価から4価になる傾向がなるので、 $\text{U}^{3+}$ において計算値と測定値との多少のずれが見られる。 $\text{Es}^{3+}$ の水和原子間の距離はアクチノイド収縮を超えて急激な減少を起こし、つまりアインスタイニウム・ブレイクを示していることがわかる。

次に、3価のイオン状態のまま $[\text{Rn}] 5f^{n-1}6d^1$ の電子配置に遷移したと仮定して、 $\langle 6p_{2/3} \rangle$ を再計算し、同じ重なりパラメータ $f$ を用いてイオン半径IRを見積もった。さらに、 $\text{IR} + 1.45$ から水和原子間の距離を求め、その計算結果を図2の点線で示した。まさに、 $\text{Es}^{3+}$ の水和原子間の測定値がその計算曲線上にあることがわかる。つまり、電子配置における $f-d$ 遷移がEsの水和反応において起こり、5f電子による外殻電子への遮蔽が弱まり、 $\text{Es}^{3+}$ のイオン半径が収縮して、アクチノイド収縮以上の収縮が起こったものと考えられる。

### 3 水とイオン半径の解析とアインスタイニウム・ブレイクの再考察

アインスタイニウム・ブレイクの起源について、スレータによって導入されたイオン半径の計算モデル [5]、およびその修正モデル [6, 7] を応用にして、再考察してみる。このモデルを用いたランタノイド収縮の考察がSeiz, Oliver, Raymond [8] によりすでに行われているので、イオン半径の解析理論を $[\text{Rn}] 5f^{n-1}6d^1$ の電子配置における $d-f$ 遷移に拡張する。

イオン半径における改良スレータモデルは内殻電子による原子核電荷の遮蔽効果に対する経験的

則を基にして導出されている。スレータによって提案された解析的な動径波動関数の最大値からイオン半径が導かれる。ランタノイド系 [8] と同様に、アクチノイド系の [Rn]  $5f^n$  の電子配置におけるイオン半径  $r^{(1)}(n)$  は

$$r^{(1)}(n) = r_0 \frac{Z_0^*}{Z_0^* + n(1-k)} \quad (1)$$

と書くことができ、 $5f$  の占有数が  $n = 0$  におけるイオン半径  $r_0$  と有効な原子番号  $Z_0^*$ 、および  $5f$  電子 1 個あたりの遮蔽定数  $k$  の 3 つのパラメータで表されている。[Rn]  $5f^{n-1}6d^1$  の電子配置におけるイオン半径  $r^{(2)}(n)$  はスレータモデルの考え方に従うと、

$$r^{(2)}(n) = r_0 \frac{Z_0^*}{Z_0^* + n(1-k) + k} \quad (2)$$

となる。式 (1) と式 (2) のイオン半径の逆数を取ると、それぞれは

$$\frac{1}{r^{(1)}(n)} = a + bn \quad , \quad \frac{1}{r^{(2)}(n)} = a' + bn \quad , \quad (3)$$

で書き直すことができ、 $a, a'$ 、および  $b$  はそれぞれ

$$a = \frac{1}{r_0} \quad , \quad a' = \frac{k}{Z_0^* r_0} + a \quad , \quad b = \frac{1-k}{Z_0^* r_0} \quad , \quad (4)$$

と定義できる。式 (3) からわかるように、 $5f$  電子の占有数  $n$  に対するイオン半径の逆数の傾きは 2 つの電子配置において同じであることが理論式からわかり、図 2 の実線と点線が平行にあることから、異なる電子配置であったとしても原子番号による変化率は同じであることを証明している。

そこで、図 2 の実線の  $\text{Np}^{3+}$  から  $\text{Cf}^{3+}$  までの水和結合距離の実験値を用いて、最適な  $a$  と  $b$  の値を決定し、同じ傾き  $b$  の値を用いて  $\text{Es}^{3+}$  の測定値と一致するように  $a'$  の値を求めた。得られた  $a, a'$  および  $b$  と式 (4) の関係から、 $5f$  電子 1 個あたりの遮蔽定数  $k$  の値が  $k = 0.62$  となることが導かれた。共通認識として認められている  $f$  電子における遮蔽定数の値  $k = 0.69$  と非常によい一致をしている。改良スレータモデルからも、アインスタイニウム・ブレイクの起源が電子軌道の占有数の変化であることの妥当性を示すことができた。

#### 4 まとめ

アインスタイニウム・ブレイクの不思議な現象に対して、電子の量子構造、つまり電子軌道の占有数の変化という新しい知見からイオン半径の変化を定量的に説明できることを突き止めた。エネルギーの観点から考察すると、電子軌道の変化は異なった軌道エネルギー準位間の遷移を意味し、イオンの全エネルギーが遷移エネルギーだけ上昇するために孤立したイオンだけでは不安定状態であると言える。しかしながら、孤立したイオンではなく水分子が取り囲んだ水和状態では、 $\text{Es}$  のイオン半径の大きさが  $1.05 \text{ \AA}$  になると、アクチノイド系では配位数は変化しないが水和全体のエントロピーが急激に上昇することが熱力学測定から知られている。つまり、遷移エネルギーは上昇するが、それ

に伴うイオン半径の収縮により水和エントロピーを稼ぐことができ、水和状態の系全体としてエネルギー的により安定になる。

章1の研究の背景と目的で示したように、ランタノイド系における水和原子間の変化の起源は水和構造の配位数に起因しているとして解釈されている。しかし、アクチノイド系における類似性と相補性を考慮すると、ランタノイド系の水和においても元素自体の量子構造の変化として解析することができ、ここでは詳細は示さないがランタノイド系のイオン半径の変化についてもアクチノイド系と同様に定量的な解釈を与えることができる。電子の量子構造の変化と水和の配位数の出現は、水和原子間の変化の起源としてランタノイド系では「たまご」と「にわとり」のような自己無撞着な関係でどちらが第一の起源であるかは必ずしも明確に示せないかも知れない。しかし、今までに測定された結果を再検証し、これまでに解釈できなかった測定結果も含めて解析を進めることにより明らかになるだろう。ランタノイド系の解明については、今後の新たな研究の進展に期待するものである。

固体の物理現象として、ランタノイド金属においてEuやYbで格子定数が急激な増加を示すことがX線回折測定からわかっている。Eu金属やYb金属の*f*電子が他のランタノイド系の3価と異なり2価の価数の占有状態になっていて、この2価状態と3価状態に対するエネルギー安定性は*f*状態から*d*状態への遷移エネルギーの大小関係で説明できる[9]。EuやYbの化合物において、EuイオンとYbイオンを取り囲んだ原子の種類の違いで2価と3価が混じり合った“混合価数状態”が出現することが多くの分光測定で知られている。さらに、温度や圧力などの外部環境の変化に対しても混合価数状態が変化する。つまり、アインスタイニウム・ブレイクと同じように、電子の量子状態の変化が起こっていることを意味する。したがって、アクチノイド系の水和における本研究の成果から、電子の量子構造の変化として*f*電子系の物性を統一的に見ることができる。

## 謝辞

本研究成果は、測定結果に関して平成30年度に日本原子力研究開発機構と契約した共同研究によるものであり、理論および数値計算等については本学での研究活動による成果である。特に、日本原子力研究開発機構物質科学研究センター矢板毅副センター長との水和に関する議論は非常に有意義であり、本研究の結論の大半を占めている。また、総合学術研究所の研究資金の援助により得られた成果でもあるので、ここにおいて謝意を表す。

## 【引用文献】

- [1] 矢板毅, 山上浩志, 塚田和明, “Einsteinium Break の謎を解く”, 季刊「未来へのげんき」(2018年 Vol. 51, 日本原子力研究開発機構発行) pp2.
- [2] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. Sect. **A32**, 751 (1976).
- [3] D. Liberman, J.T. Waber and D.T. Cromer, Phys. Rev. **137**, A27 (1965); D. Liberman, D.T. Cromer and J.T. Waber, Comput. Phys. Commun. **2**, 107 (1971).
- [4] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, 1629 (1972).

- [5] J.C. Slater, Phys. Rev. **38**, 57 (1930).
- [6] E. Clementi and D.L. Raimondi, J. Chem. Phys. **38**, 3686 (1963).
- [7] E. Clementi, D.L. Raimondi and W.P. Reinhardt, J. Chem.Phys. **47**, 1300 (1967).
- [8] M. Seiz, A.G. Oliver and K.N. Raymond, J. Am. Chem. Soc. **129**, 11153 (2007).
- [9] M.S.S. Brooks, B. Johansson and H.L. Skriver, *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, (Elsevier Science Publishers B.V., 1984), Cha. 3.

# A new viewpoint of ionic radii and hydration structure in heavy elements

Hiroshi YAMAGAMI

## Abstract

A first observation of hydration bond distance for einsteinium Es of the atomic number 99 has succeeded in a synchrotron-radiation spectroscopy. A drastic shrinkage in ionic radius of trivalent Es, which is different from that of the actinide contraction, has been discovered without a change of hydration number in the hydration structure, and we named such the phenomenon “Einsteinium Break”. A origin of the Einsteinium Break is considered using a first-principles method, and here we propose a new finding that it is accountable from a change of electronic configuration in quantum structure.

**Keywords** : heavy elements, electronic structure, valence fluctuation, ionic radii, relativistic effects