

《まえがき》

重アクチノイド元素の化学的性質に対する相対論効果の実験的検証
Experimental Studies for Relativistic Effects on the Chemical Properties of Heavy Actinide Elements

代表研究者	大阪大学 篠原 厚	Osaka University	Atsushi SHINOHARA
協同研究者	大阪大学 高橋成人	Osaka University	Naruto TAKAHASHI
	金沢大学 横山明彦	Kanazawa University	Akihiko YOKOYAMA
	東北大学 大槻 勤	Tohoku University	Tsutomu OHTSUKI
	日本原子力研究所 永目諭一郎	Japan Atomic Energy Research Institute	Yuichiro NAGAME

《英文サマリー》

The chemical properties of heavy elements beyond mendelevium ($_{101}\text{Md}$) have not well been known. These superheavy elements are available in quantities of only a few atoms at a time throughout the experiments, due to their short-lives and their extremely small production rates with a heavy-ion accelerator. Therefore, rapid and efficient radiochemical procedures must be employed, in which each of the available atoms rapidly reaches equilibrium through many of the same reactions. Gas-jet transport system, combined with the following chemical separation system using a chromatographical technique, is commonly adopted for the accelerator on-line chemistry of superheavy elements.

The purposes of the present study are to make the system applicable to more flexible chemical treatments and to find a best condition of on-line chemistry for heavy actinides. Here the present status is reported for development of three types of chemical reaction cells (or columns) and a new liquid scintillation counter system for on-line α -ray measurements. We also attempted to measure the ionic radius of No^{3+} by a cation-exchange chromatography with an α -hydroxyisobutyrate eluent and a PbO_2 oxidant at the JAERI Tandem accelerator, in order to reveal the influence of the relativistic effect on an actinide contraction.

《本文》

研究目的

周期表の第7周期の元素では、理論的には新しい6d遷移系列が104番元素のRfから始まるため、アクチノイド元素とは異なる化学の展開が期待されるとともに、相対論効果による属性からのずれや、後半では周期表で占める位置が変わる可能性も指摘されている。しかしながら、原子番号が100を越えるような元素では、長寿命の同位体が存在せず、加速器による重核合成率も極端に低いため、マクロ量の化学（通常の化学）は不可能となる。そのため、重・超アクチノイド領域の化学は、必然的に一回の実験で一個の原子を扱ういわゆる”Atom-at-a-time Chemistry”となる。

我々日本の核化学グループは、東北大学、新潟大学、金沢大学、及び日本原子力研究所との共同研究として超アクチノイド元素であるラザホージウム($_{104}\text{Rf}$)から化学実験を進めている。今後の加速器環境を考えても、世界的拠点の一つとしてこの研究領域における日本の役割はますます重要になると考えられる。

そのような中、本研究では、これら超重元素の合成と平行して、単一原子の化学という新しい概念でしか展開できない周期表終端領域にしっかりと化学を積み上げることを最終的目的としている。そのために、新しい構想による単一原子（分子）化学実験システムの開発を行い、それによって、特に、ノーベリウム($_{102}\text{No}$)の異常酸化状態の化学挙動とイオン半径の系統性から重元素の化学的性質に現れる相対論効果の検証を試みる。

研究経過

本研究においては以下の1-3の新規の装置開発を進め、平行して現在駆動している日本原子力研究所に設置された迅速化学分離装置(ARCA)を改造して4のノーベリウム実験を行った。

1. 迅速化学分離システムの自動化と加速器オンラインテスト実験
2. 化学ユニットの開発（酸化反応カラム、電解セル、錯形成セル）
3. オンライン α 線測定用LSCシステムの開発
4. ノーベリウム(No)の酸化実験、及びイオン交換挙動

以下、各課題に関して研究概要とこれまでの成果をまとめる。

1. 迅速化学分離システムの自動化と加速器オンラインテスト実験

以前より開発を進めている「オンライン自動迅速化学分離装置」のイオン交換分離カラム部分（分析ユニット）の2重並列カラム化と全体の自動化及び迅速化を行った。本システムは以下の構成（Fig.1 参照）になっている。

- (1)Ar/KCl クラスタによるガスジェット搬送部分
- (2)テフロン多孔質フィルターを利用した放射能捕集・溶液化部分
- (3)溶液系調整および化学操作部分
- (4)並列カラムを用いたイオン交換による連続分離・分析部分
- (5)液体シンチレーションカウンターによる高感度 α 線検出部分

(3)と(5)は別途開発を進めている(後述)。(1)(2)(4)の自動化と各種テスト実験は、 ^{252}Cf の自発核分裂生成物(FP)や各種放射性トレーサーを利用して行った。FPを用いることで、短

半減期でかつ生成量の非常に少ない重元素の、単一原子化学の範疇での化学的性質を調べる環境を模擬することが可能である。H14年度は東北大 CYRIC の AVF サイクロトロンを利用して、溶液化後の放射能収率を ^{252}Cf での実験と比較するための加速器オンラインテストを行った。この結果に基づき、H15年度には理化学研究所のリングサイクロトロン E3b コースで、装置の全体的な改良および稼働条件をさまざまに変えた性能テストを行った。さらに、Pb の核破砕生成物から希土類元素をオンライン分離するテスト実験を行った。現在(1)~(4)までがほぼ全自動化されており、全体の収率と分離・分析能力を高めるための最適条件を模索している。

2. 化学ユニットの開発 (フロー電解セル、溶媒抽出セル)

PbO₂ 酸化カラム： No の酸化のために開発した化学ユニットで、PbO₂ とシリカゲル粉末[ダイソーゲル 15/30 μm]の 1:10 混合物からなる。実際には AIDA のカラムを直列に使用し初段を PbO₂ 酸化用カラムとして使用した。

電解セル： これまで、種々の酸化剤によるオンライン酸化反応を試みてきたが、困難な点が多く成功していない(後述)。そこで、広く酸化還元反応に適応可能と考えられる電気化学的な酸化法に取り組むことにした。しかし、通常の電解セルを用いた場合には溶液量が多く、拡散により反応時間がかかるだけでなく、その後の蒸発乾固にも時間を要するため、そのまま重元素に適用できるとは考えにくい。溶液量を極力低減させるためには PbO₂ カラムのように溶液を閉じ込めたまま電極に接触させて酸化する事が必要であると考え、クーロメトリー法に用いられているフロー電解カラムを採用する事にした。Fig.2 に現在試作開発中のフロー電解カラムの概念図を示す。フロー電解カラムによるクーロメトリー法では、カラム状のカーボンや白金の電極近傍を金属イオンを含む電解質溶液を通過させる事により定量的に酸化還元反応を起こさせ、電流を観測して金属イオンを定量する。この装置を用いる利点として、定量的な酸化還元反応、電極近傍の通過に基づいた迅速な酸化還元反応が挙げられ、単なる酸化だけではなく酸化還元電位の測定が可能になると考えている。単一の原子を取り扱う(超)重元素では、酸化還元反応による電流値を測定するのは実質的に不可能である。そこで、フロー電解カラムをイオン価数調製装置として用い、価数調製後の溶液に含まれる酸化種と還元種を分離して存在比を確認して反応の電位を決定する方法を考案した。また、当初の目的である No³⁺のイオン半径を導出する場合は、イオン交換分離の精度を上げる事でその導出が可能となる。現在、Ce 及び Mn トレーサーを用いて酸化の基礎研究を進めると同時に、後で述べるように No²⁺の酸化実験にも試用した。

溶媒抽出セル： オンラインで錯形成に続き溶媒抽出を行うコンセプトに基づき、溶液混合チューブを超小型ミキサーユニットに接続し、その後有機相分離テフロン膜を透過させることで、連続オンラインで溶媒抽出を行うシステムを開発中である。現在、最初の試みとしてアセチルアセトン溶液に生成物を含んだ水溶液混入し、アセチルアセトン錯体生成と同時に溶媒抽出を行い、分離係数から錯形成の安定度定数を得る化学過程を想定して、各種予備テストを行っている。

3. オンライン α 線測定用 LSC システムの開発

溶媒抽出系などの適応可能な液体シンチレーションカウンター(LSC)を利用したオンライン α 線測定システムの開発を上記の装置開発を並行して進めている。LSC はエネルギー分解能が悪い反面、ほとんど 100%の効率で測定可能であり、測定試料の状態(固体、液体)に起因す

る計数の減少、蒸発乾固時の試料のロスや時間的ロスなどが解消されると期待されている。S/N悪化の問題となる β 線及び γ 線のバックグラウンドを排するために β/γ 線と α 線における発光の減衰時間の違いを利用した Time— Energy 二次元測定方を採用し、そのテスト実験を行っている。また、 α 線発光量の増加や時間差の増加を目指したシンチレーションカクテルの工夫や測定系の改良を行っている。一例として Th 試料で得られた二次元スペクトルを Fig.3 に示す。さらに、現在は市販の測定器（本研究助成金で購入：PERALS）で各種テストを行っているが、自動迅速化学分離装置に接続するために、抽出剤混合型のシンチレーションカクテルも検討している。最終的にはオンラインで連続測定できるフロー型の LSC システムを開発する予定である。

4. ノーベリウム(No)の酸化実験、及びイオン交換挙動

単一原子を取り扱う条件下でのイオン半径の導出には、ランタノイドとアクチノイドのイオン半径の対数が α -ヒドロキシイソ酪酸(α -HIB)溶液中での陽イオン交換の分配係数の対数と直線関係を持つ事が利用される。 Md^{3+} と Lr^{3+} のイオン半径はその方法で決められており、 Lr^{3+} のイオン半径はアクチノイド収縮の傾向からずれていることが知られている。その原因として相対論的効果の可能性が考えられているが、その実証のためには、 No^{3+} のイオン半径が重要な化学量となる。しかしながら、No はアクチノイド元素の中で唯一 2 価イオンとして水溶液中で安定に存在し、過マンガン酸カリウムなどの強い酸化剤により 3 価イオンに酸化される事が知られているが、 No^{3+} の信頼の置けるイオン半径はいまだに求められていない。そこで、まず α -HIB 溶液中において No^{2+} を No^{3+} へと酸化するために、 Ce^{4+} や Bk^{4+} の酸化に用いられた PbO_2 を酸化剤として用いて実験を行った。この方法の利点は酸化剤が劣化しない事と溶液中にイオン交換の妨害になる余分な酸化剤を含まない事である。

実験は原研タンデム加速器施設において行った。それぞれ $^{248}Cm(^{12}C, 5n)$ 、 $^{nat}Eu(^{12}C, xn)$ 、 $^{nat}Sm(^{12}C, xn)$ 及び $^{154}Gd(^{12}C, xpyn)$ 反応により生成した ^{255}No 、 ^{158}Tm 、 ^{155}Er 及び ^{150}Dy を He/KCl ガスジェット搬送により ARCA の捕集部に捕集した後、0.1 M α -HIB 溶液(pH=4.78)に溶解し、 PbO_2 カラムと陽イオン交換カラム(CK08Y)の二連のカラムに流した。この条件下において、酸化された No^{3+} は α -HIB 溶液によって Tm、Er や Dy などと共に溶離し、酸化されていない No^{2+} は陽イオン交換カラムに非常に強く保持される。そこで、最後に 6 M HNO_3 を流して No^{2+} を溶出させた。酸化には、a) PbO_2 カラムと CK08Y カラム、b) PbO_2 カラムと CK08Y/ PbO_2 混合カラム(カラム中での No^{3+} の還元を防ぐ)、及び c) 70 °Cでの PbO_2 カラム(酸化速度を早くする)と CK08Y/ PbO_2 混合カラムの 3 条件を用いた。溶離液を Ta 板上に 100 μ L ずつ 8 つに分取して線源調製した後、 α 線スペクトロメトリーにより ^{255}No と ^{150}Dy の溶離曲線を取得した。

各酸化条件に対応する溶離曲線をそれぞれ Fig.4(a)、(b)及び(c)に示す。全ての条件において ^{255}No は 6M HNO_3 フラクションにのみ検出された。条件(a)の結果から、 No^{2+} は全く酸化されなかった、あるいは一度 No^{3+} に酸化されて再び No^{2+} に還元された可能性が伺えるが、条件(b)の結果から No^{2+} は酸化されなかったと言える。また、条件(a)から反応は非常に遅い可能性が考えられるが、むしろ PbO_2 の反応には水素イオンが関与するため pH=4.78 程度では PbO_2 の還元電位は No^{2+} の酸化電位より低くなり、No は酸化されなかったと結論付けられる。最近、開発途上の電解セルを使用した予備的な No 酸化実験も行ったが、 No^{3+} は観測されなかった。

考察

各種装置開発については、迅速自動装置としてはほぼ駆動しており、現在、実際に行う化学実験に合わせた化学ユニットの開発を進めている段階である。完全自動化という視点からはまだ不完全な部分もあり、もう少し時間と資金を要するが、ある程度の寿命がある中一重アクチノイドを対象とする場合は充分活用できると考えている。

また、LSCの開発はS/Nの改善が必須であるが、現在のところ大幅な改善法は見つかっていない。現在時点では、2次元スペクトルに2次元ゲートをかけることである程度高S/Nが実現するが、実際の測定ではある程度生成率の高い(α カウント数の多い)核種に限られる。しかしながら、オンラインの油相試料の測定に適しており、化学実験の自由度が増すことでユニークな研究が期待できる。

Noの酸化実験は、本来本実験システムで行う予定であったが、実際には既存のARCAの改造が可能であったため、平行して効率的に研究を進めることができた。PbO₂カラムによる酸化実験($\text{No}^{2+} \rightarrow \text{No}^{3+}$)は現時点では成功しておらず、2価のイオン交換挙動のみが観測されている。現在、開発中のフロー電解セルによる酸化実験を本格的に行うべく準備を進めている。No³⁺のイオン半径が得られれば、同様の系でMd³⁺に行いても実験を進め、重元素領域のイオン半径に及ぼす相対論効果を調べる。

さらに今後、本実験システムを使用し、重アクチノイド領域の元素について、化学形が限られる多座配位子による新規錯体合成と言う観点から、系統的に重アクチノイド領域の反応性を調べ、ランタノイドとの比較を通して、化学結合における5f電子の特徴や相対論効果などを調べ予定である。なお、本研究グループでは、これらの研究と平行して超アクチノイド元素であるラザホージウム(Rf)やドブニウム(Db)のイオン交換挙動についても研究を進めており、世界的にも高信頼度のデータから新しい知見も得つつある。

このように多角的に超・重アクチノイド元素の化学を展開し、重核合成の物理や理論化学の分野とも連携することで、周期表最下段(第7周期)元素の領域において新しい化学の創造ができると考えている。

研究発表

口頭発表

1. 豊嶋厚史、塚田和明、重川充、羽場宏光、浅井雅人、秋山和彦、西中一朗、市川進一、永目諭一郎、篠原厚；「ノーベリウム(III)の陽イオン交換挙動に関する研究」、2002 日本放射化学会年会(札幌、2002)
2. 重川充、正司譲、岩崎充宏、谷勇気、長谷川浩子、豊嶋厚史、高橋成人、横山明彦、高宮幸一、柴田誠一、篠原厚；重元素オンライン化学のための²⁵²Cf核分裂生成物の迅速自動化学分離実験」、2002 日本放射化学会年会(札幌、2002)
3. 塚田和明、羽場宏光、浅井雅人、豊嶋厚史、秋山和彦、西中一朗、市川進一、永目諭一郎、中原弘道、安田健一郎、宮本ユタカ、金子哲也、平井利幸、小野佐和子、後藤真一、重川充、篠原厚、末木啓介、大浦泰嗣、阪間稔、木下哲一、村江卓哉、横山明彦；「フッ酸系におけるラザホージウムの陰イオン交換挙動」、2002 日本放射化学会年会(札幌、2002)

4. 豊嶋厚史、塚田和明、羽場宏光、浅井雅人、秋山和彦、西中一朗、市川進一、永目諭一郎、重川充、篠原厚、後藤真一、金子哲也、小野佐和子、工藤久昭、大浦泰嗣、末木啓介、坂間稔、菊永英寿、木下哲一、釣賀直哉、横山明彦；「フッ化水素酸溶液中における Rf、Zr、及び Hf の陰イオン交換挙動」、日本化学会第 83 春季年会（東京、2003）
5. 豊嶋厚史、塚田和明、秋山和彦、浅井雅人、西中一朗、金子哲也、市川進一、永目諭一郎、羽場宏光、石津秀樹、斉藤順子、谷勇氣、長谷川浩子、佐藤渉、篠原厚；「 No^{3+} の陽イオン交換挙動とイオン半径」、2003 日本放射化学会年会（泉佐野、2003）
6. 塚田和明、羽場宏光、浅井雅人、豊嶋厚史、秋山和彦、西中一朗、平田勝、市川進一、橋本和幸、永目諭一郎、中原弘道、安田健一郎、宮本ユタカ、斉藤順子、伊藤摩耶、石津秀樹、後藤真一、工藤久昭、谷勇氣、長谷川浩子、佐藤渉、篠原厚、末木啓介、大浦泰嗣、木下哲一、菊永英寿、横山明彦；「ドブニウムのフッ化水素酸系陰イオン交換挙動」、2003 日本放射化学会年会（泉佐野、2003）
7. 長谷川浩子、谷勇氣、豊嶋厚史、重川充、佐藤渉、高橋成人、結城秀行、大槻勤、高宮幸一、柴田誠一、篠原厚；「単一原子化学のためのオンライン自動迅速化学分離装置の開発」、2003 日本放射化学会年会（泉佐野、2003）
8. K. Tsukada, H. Haba, M. Asai, K. Akiyama, A. Toyoshima, I. Nishinaka, M. Hirata, K. Hashimoto, S. I. Ichikawa, Y. Nagame, K. Yasuda, Y. Miyamoto, Y. Tani, H. Hasegawa, W. Sato, A. Shinohara, S. I. Goto, M. Ito, J. Saito, H. Ishizu, H. Kudo, Y. Oura, K. Sueki, H. Nakahara, N. Kinoshita, H. Kikunaga, A. Yokoyama, M. Sakama, M. Schadel, and J. V. Kratz ; “Anion-exchange behavior of rutherfordium and dubnium in pure HF solution”, 2nd International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements, California, Nov. 16-20, 2003.
9. 豊嶋厚史、塚田和明、浅井雅人、佐藤渉、羽場宏光、秋山和彦、谷勇氣、長谷川浩子、松尾啓司、雑賀大輔、西中一朗、永目諭一郎、篠原厚；「ノーベリウムの酸化にむけたフロー電解カラムの開発」、京大原子炉実験所「重元素領域の核的・化学的性質」専門研究会（泉南郡、2003）

紙上発表

1. H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, S. Goto, A. Toyoshima, I. Nishinaka, K. Akiyama, M. Hirata, S. Ichikawa, Y. Nagame, S. Shoji, M. Shigekawa, T. Koike, M. Iwasaki, A. Shinohara, T. Kaneko, T. Maruyama, S. Ono, H. Kudo, Y. Oura, K. Sueki, H. Nakahara, M. Sakama, A. Yokoyama, J. V. Kratz, M. Schadel and W. Bruchle, “Anion-exchange behavior of Rf in HCl and HNO_3 solutions”, J. Nucl. Radiochem. Sci. **3**, 143-146 (2002).
2. N. Takahashi; “Boiling points of the superheavy elements 117 and 118”, J. Radioanal. Nucl. Chem. **251**, 299-301 (2002).
3. A. Toyoshima, K. Tsukada, H. Haba, M. Asai, S. Goto, K. Akiyama, I. Nishinaka, S. Ichikawa, Y. Nagame, and A. Shinohara; “Anion exchange behavior of nobelium”, J. Radioanal. Nucl. Chem. **255**, 485-487 (2003).
4. Y. Nagame, H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, K. Akiyama, M. Hirata, I. Nishinaka, S. Ichikawa, H. Nakahara, S. Goto, T. Kaneko, H. Kudo, A. Toyoshima, A. Shinohara, M. Schadel, J. V. Kratz, H. W. Gaggeler, and A. Turler; “Transactinide nuclear chemistry at JAERI”, Czech. J. Phys. **53**, A299-A304 (2003).
5. T. Mitsugashira, M. Hara, T. Ohtsuki, H. Yuki, K. Takamiya, Y. Kasamatsu, A. Shinohara, H.

- Kikunaga, and T. Nakanishi; "Alpha-Decay from the 3.5eV Isomer of ^{229}Th ", J. Radioanal. Nucl. Chem. **255**, 63-66 (2003).
6. H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima, K. Akiyama, I. Nishinaka, M. Hirata, T. Yaita, S. Ichikawa, Y. Nagame, K. Yasuda, Y. Miyamoto, T. Kaneko, S. Goto, S. Ono, T. Hirai, H. Kudo, M. Shigekawa, A. Shinohara, Y. Oura, H. Nakahara, K. Sueki, H. Kikunaga, N. Kinoshita, N. Tsuruga, A. Yokoyama, M. Sakama, S. Enomoto, M. Schadel, W. Bruchle, and J. V. Kratz; "Fluoride Complexation of Element 104, Rutherfordium", J. Am. Chem. Soc., (2004) in press.

Figure Captions

Fig. 1. Outline of the on-line rapid chemical separation system.

Fig. 2. Schematic view of a newly designed flow-type electrolytic cell.

Fig. 3. 3-dimensional α spectrum of ^{238}U and ^{234}U . Solution: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, Scintillation cocktail: Toluene (involving 0.1%TBPO, 18%Naphthalene & 0.04%PBBO).

Fig.4. Elution curves of Tm, Er, Dy, and ^{255}No . Lines are guides to eye.

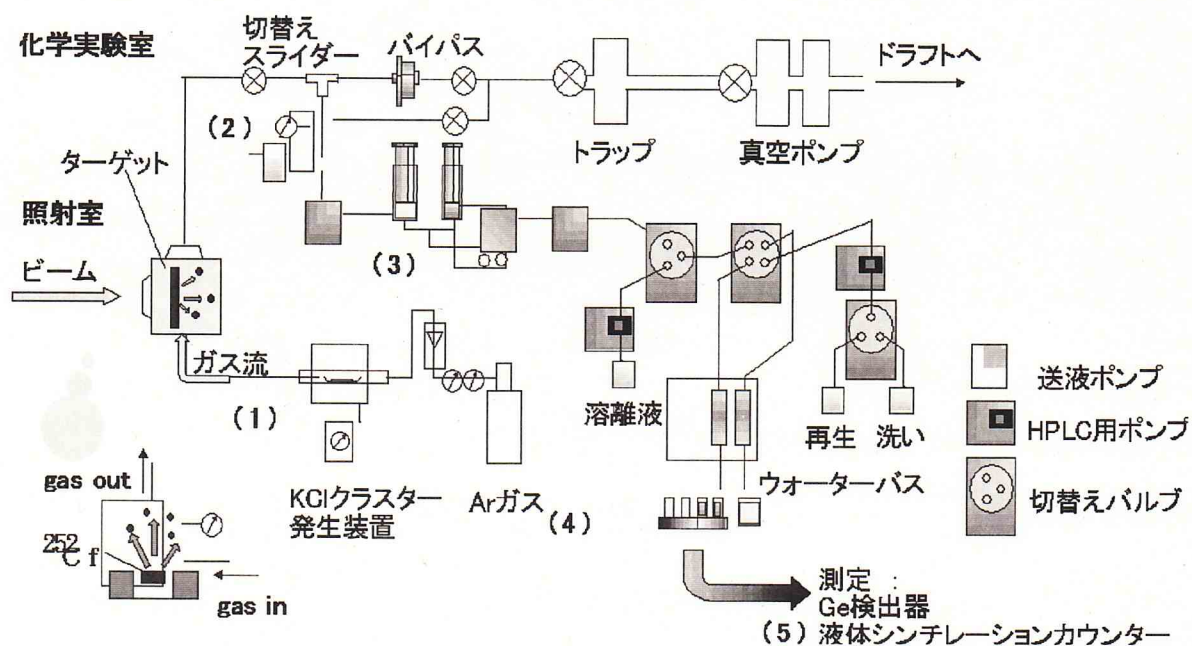


Fig. 1. Outline of the on-line rapid chemical separation system.

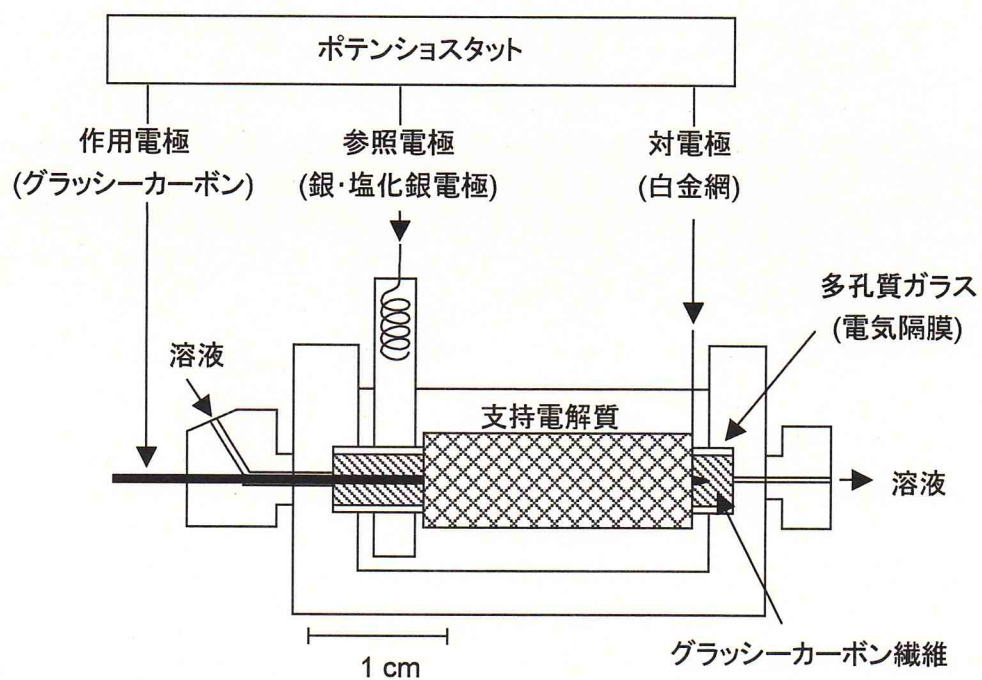


Fig. 2. Schematic view of a newly designed flow-type electrolytic cell.

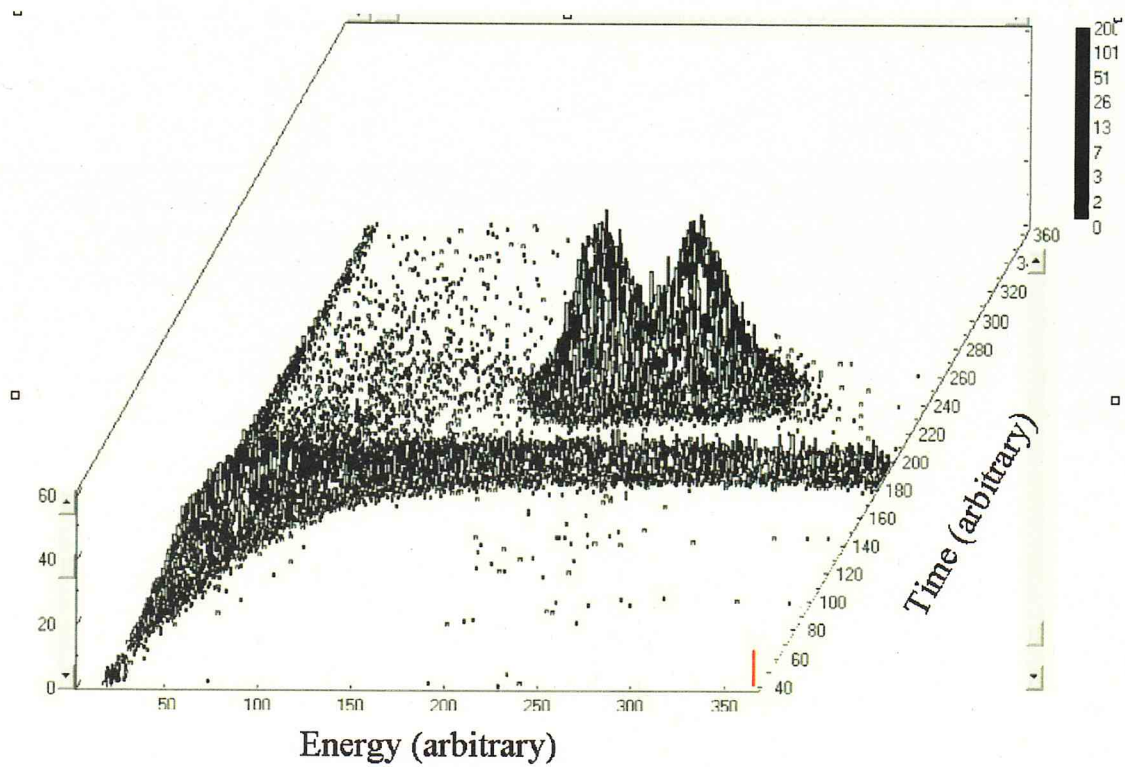


Fig. 3. 3-dimensional α spectrum of ^{238}U and ^{234}U . Solution: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, Scintillation cocktail: Toluene (involving 0.1%TBPO, 18%Naphthalene & 0.04%PBBO).

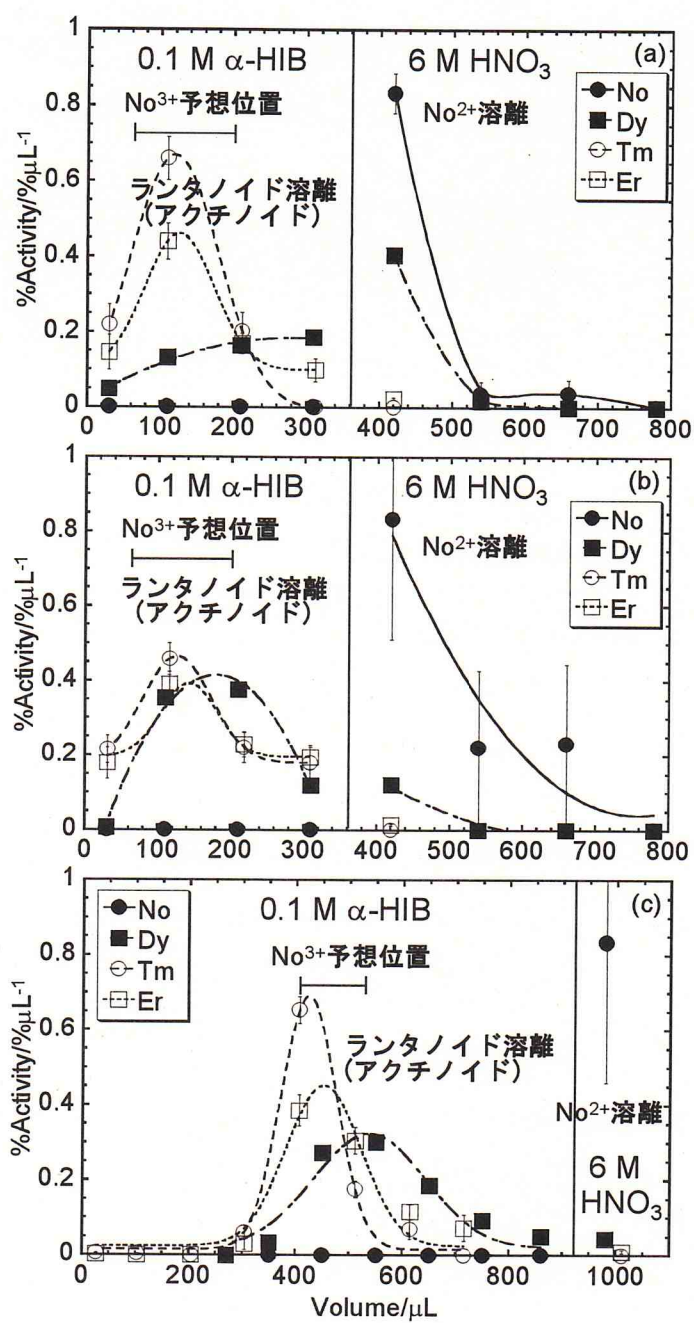


Fig.4. Elution curves of Tm, Er, Dy, and ^{255}No . Lines are guides to eye.