

■超アクチノイド元素 ラザホージウムの溶液化学

超アクチノイド元素核化学研究グループ ■羽場 宏光, 塚田 和明, 浅井 雅人,
後藤 真一, 豊嶋 厚史, 西中 一郎, 秋山 和彦
平田 勝, 市川 進一, 永目諭一郎■

Aqueous Chemistry of the Transactinide Element, Rutherfordium

Hiromitsu HABA, Kazuaki TSUKADA, Masato ASAI,
Shin-ichi GOTO, Atsushi TOYOSHIMA, Ichiro NISHINAKA,
Kazuhiko AKIYAMA, Masaru HIRATA,
Shin-ichi ICHIKAWA and Yuichiro NAGAME

Research Group for Nuclear Chemistry of Heavy Elements

We have produced element 104, rutherfordium (^{261}Rf), in the $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O},5n)^{261}\text{Rf}$ reaction for the first time in Japan. The anion-exchange behavior of Rf in the hydrochloric acid and nitric acid solutions was successfully investigated using the Automated Ion-exchange separation apparatus coupled with the Detection system for Alpha spectroscopy, AIDA. It was clarified that Rf exhibits properties very characteristic of group IV elements Zr and Hf in both aqueous systems, and does not show those like its tetravalent actinide pseudo-homologues Th(IV) and Pu(IV).

1. はじめに

最新の周期表を見ると, 116番元素を終端として113と115番を除いた114個の元素が規則正しく並べられている。Seaborgのアクチノイド概念¹⁾によると, アクチノイド系列は5f電子軌道を満たしながら90番元素トリウム(Th)から始まり103番元素ローレンシウム(Lr)で終わる。より原子番号の高い元素は超アクチノイド元素とよばれ, 104番元素ラザホージウム(Rf)から112番元素まで6d遷移元素として位置付けられている。最近, ドブナの合同原子核研究所で発見された114並びに116番元素^{2),3)}は, それぞれ第14, 16族元素とされている。これら元素の合成確率は極めて小さく寿命も非常に短いため, 化学的性質を調べるためには1

度に僅か1個の原子を用いて迅速な化学実験を行わなければならない(単一原子の化学)。また, 超アクチノイド元素のような重い原子では, 大きな核電荷が引き起こす強い相対論効果が影響して化学的性質が軽い同族元素から予想される周期性に従わない可能性も指摘されている⁴⁾。

このエキサイティングで挑戦的な研究テーマは, これまで米国, ロシア並びに欧州の限られた研究所を中心にRfから108番元素ハシウム(Hs)までを対象として進められてきた。しかし, 実験が非常に困難なことから, 実験系は限られ, またデータの精度も十分でないために相対論効果を議論できるような同族元素との詳細な比較は行われていない。そこで我々の研究グループは, 国内の核化学研究者を集結し, 原研タンデム

加速器を用いて Rf や 105 番元素ドブニウム (Db) の溶液化学実験を行う準備を進めてきた^{5),6)}。最近、塩酸系や硝酸系における Rf とその同族元素 Zr と Hf のイオン交換挙動を同一条件下で系統的に調べ、信頼性の高い実験結果を得ることに成功した。

2. 実験方法

2.1. Rf の同族元素のイオン交換挙動

Rf の電子状態に関する情報を引き出し相対論効果を明らかにしていくには、同族元素である Zr, Hf あるいは擬同族元素である Th(IV) や Pu(IV) の化学的性質と比較することが重要である。そこで、まず塩酸や硝酸などの単純な溶液系における Rf のイオン交換挙動を調べるため、⁸⁸Zr, ¹⁷⁵Hf, ²³⁴Th 並びに ²³⁷Pu の放射性トレーサーを用いて陰イオン交換樹脂に対する分配係数 (K_d 値) を測定した。

Zr, Hf 並びに Th の K_d 値を塩酸濃度の関数として図 1(a) に示す。Zr, Hf の K_d 値は低塩酸濃度ではほぼ一定であるが、8M から急激に増加し、陰イオン塩化物錯体の形成を示唆している。また、Zr の K_d 値は Hf よりも大きく、分離係数 $K_d(\text{Zr})/K_d(\text{Hf})$ は 9.5M で最大となる (~10)。一方、Th の K_d 値は塩酸濃度とともに緩やかに減少し、9.5M では Hf の K_d 値より 2 桁小さい。次に、硝酸系の K_d 値変化を図 1(b) に示す。Zr と Hf の K_d 値は 1~13M の範囲でほとんど変化しないが、Th(IV) と Pu(IV) の K_d 値は硝酸濃度とともに増加し 8M 付近でピークに達する。ここでは Th と Pu の K_d 値は Zr や Hf の K_d 値に比べて 1 桁以上大きい。以上の結果をもとに塩酸系や硝酸系で Rf 及び同族元素のイオン交換実験を同一条件下で行いその結果を比較することで、Rf の化学種やイオン半径に関する情報を引き出せる。

2.2. ²⁶¹Rf, ¹⁶⁹Hf 並びに ⁸⁵Zr の合成とオンラインイオン交換挙動

原研タンデム加速器施設に設置した超アクチノイド元素合成装置の概略を図 2 上に示す。化学実験に用いた ²⁶¹Rf (半減期 78 秒) は、タンデム加速器によって 94MeV に加速した ¹⁸O⁶⁺ ビームを ²⁴⁸Cm 標的に照射し、²⁴⁸Cm(¹⁸O, 5n) 反応によって合成した。²⁴⁸Cm 標的には

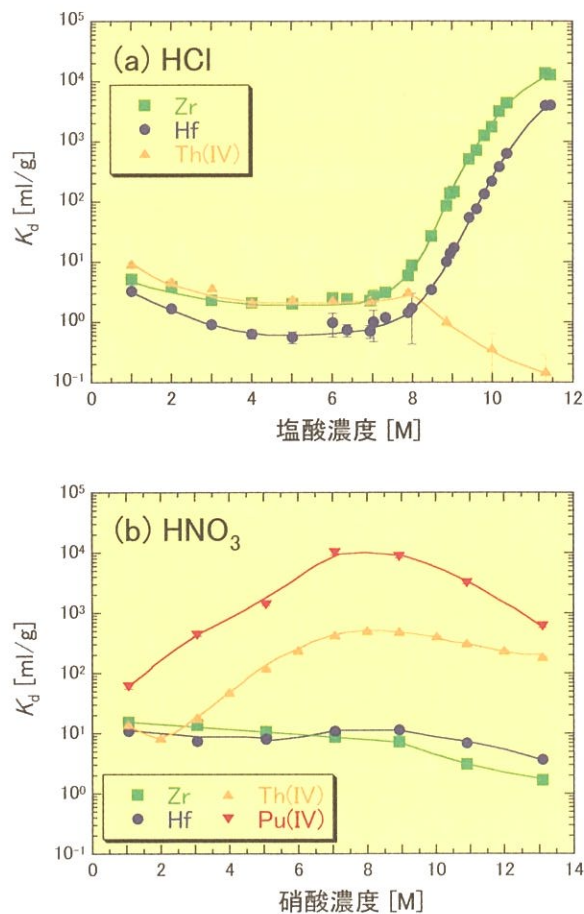


図 1 (a) 塩酸系並びに (b) 硝酸系における Zr, Hf, Th(IV) 並びに Pu(IV) の陰イオン交換樹脂に対する分配係数 (K_d 値)。樹脂は三菱化学社製 MCI GEL CA08Y を使用し、バッチ法に基づいて実験を行った。

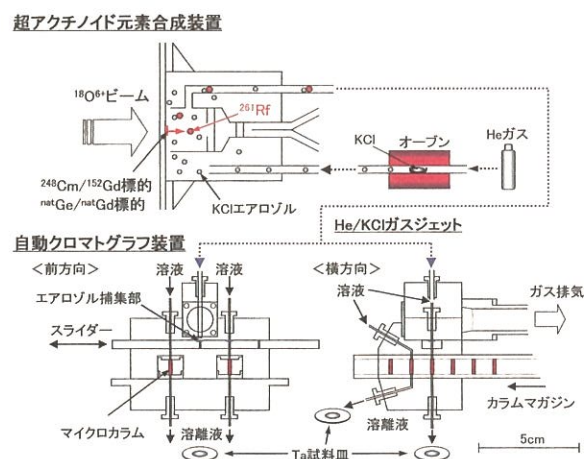


図 2 タンデム加速器施設に設置された超アクチノイド元素合成装置と自動クロマトグラフ装置の概略。

Gd を混ぜてあり、Gd(¹⁸O, xn) 反応で生成する ¹⁶⁹Hf を ²⁶¹Rf と同時に実験できる。また、Ge と Gd の混合標的を用いれば ⁸⁵Zr と ¹⁶⁹Hf を同時に生成でき、Zr

の化学挙動も Rf と同一な実験条件下で調べることができる。これらのアイソトープは極めて寿命が短いため、標的から反跳分離された生成核を He ガス中で止め、KC1 エアロゾルとともにテフロン細管を通してガスジェット法で数秒のうちに自動クロマトグラフ装置へ輸送した。

我々の実験条件 ($^{18}\text{O}^{6+}$ ビーム強度: 2×10^{12} 個/秒, ^{248}Cm 標的厚: 0.61 mg/cm^2 , 核反応断面積: 13 nb^7) では、1 分間に約 2 個の ^{261}Rf を製造できるが、ガスジェット輸送効率や ^{261}Rf の寿命を考えると 1 分間に僅か 0.5 個の原子しか取り扱えない。このような単一原子レベルの化学実験では質量作用の法則は適用できず、クロマトグラフ法を多数回繰り返す実験を行わなければならない。我々は、ドイツ重イオン研究所 (GSI) と共同で自動迅速化学分離装置に α 線測定装置を連結した複合装置, Automated Ion-exchange separation apparatus coupled with the Detection system for Alpha spectroscopy (AIDA) を開発した⁸⁾。この装置は、図 2 下に示したように 20 連のマイクロカラム ($1.6 \text{ mm } \phi \times 7 \text{ mm}$) を 2 カートリッジ装備し、Rf のイオン交換分離から α 線測定までの一連の作業を自動的に繰り返す行える。ガスジェットで輸送された ^{261}Rf (^{169}Hf , ^{85}Zr) を 2 分間捕集した後、捕集部をカラム上部に移動させ、4 ~ 11.5 M 塩酸並びに 8 M 硝酸で溶液化しながらイオン交換カラムに通した。次に樹脂に吸着した ^{261}Rf (^{169}Hf , ^{85}Zr) を溶離するため、4 M 塩酸をカラムに通した。溶離液は、Ta 試料皿に捕集し、高温 He ガスとハロゲンランプで迅速に蒸発乾固した後自動的に α 検出器へ運んだ。十分な統計を得るため、各試料溶液について数 100 回のイオン交換を繰り返した。 ^{261}Rf の検出は 8.280 MeV の α 粒子を測定することで確認した。

3. Rf のイオン交換挙動

11.5 M 塩酸系では総計 245 回のイオン交換分離を行った。このとき得られた α 線スペクトルを図 3 に示す。11.5 M 塩酸で樹脂に吸着せず溶離した成分と樹脂に吸着し 4 M 塩酸で溶離された成分をそれぞれ青線、赤線で示した。エネルギー領域 8.000–8.360 MeV の範囲で、 ^{261}Rf とその娘核 ^{257}No の α 粒子が、11.5 M と 4 M フラクションにそれぞれ 2 個、21 個検出された。Rf の樹脂への吸着率は $97 \pm 6\%$ と見積もることができ、Rf

が陰イオン交換樹脂に強く吸着することが初めて明らかになった。また、図 3 に見られるように、第 1 族元素の Fr やランタノイド、アクチノイド元素の Dy, Cm 並びに Fm の吸着率は 10% 以下で Rf と全く異なった溶離挙動を示している。

図 4 に ^{261}Rf , ^{169}Hf 並びに ^{85}Zr の吸着率を塩酸濃度の関数として示す。Rf の吸着率は 7 M 以上で塩酸濃度とともに急激に増加し、その変化は Zr 並びに Hf と非常に良く似ている。これから Rf が Zr や Hf と同様に陰イオン塩化物錯体 ($[\text{Rf}(\text{OH})\text{Cl}_5]^-$ あるいは $[\text{RfCl}_6]^{2-}$)

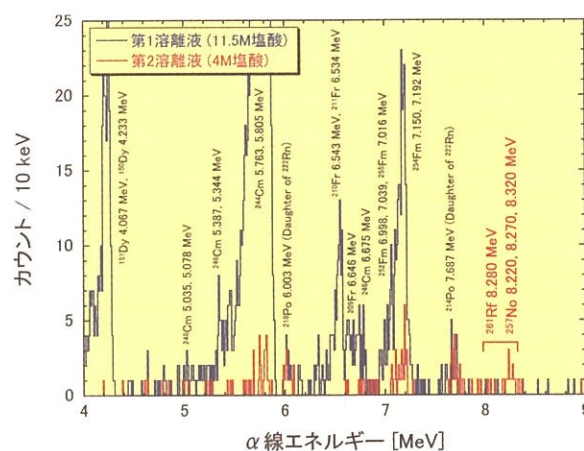


図 3 11.5 M 塩酸系における 245 回の陰イオン交換実験の結果得られた α 線スペクトル。11.5 M 塩酸で樹脂に吸着せず溶離した成分と樹脂に吸着し 4 M 塩酸で溶離された成分をそれぞれ青線、赤線で示した。

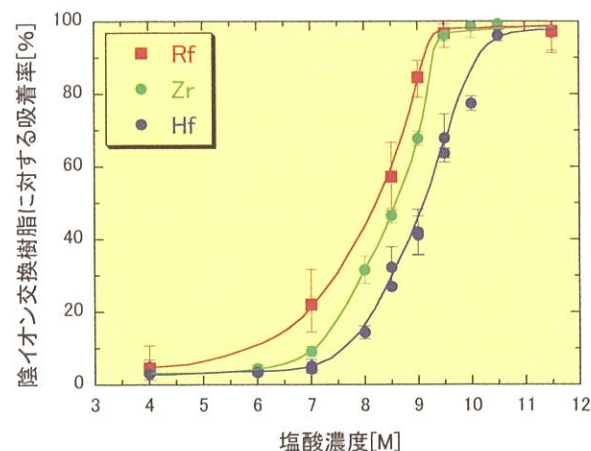


図 4 塩酸系における Rf, Zr 並びに Hf の陰のイオン交換樹脂に対する吸着率。

を形成していることが推測される。図1(a)から明らかのようにThの陰イオン錯体は知られておらず吸着率は～0%である。したがって、陰イオン交換樹脂への吸着順列はRf>Zr>Hf>Thとなり、この順列は塩化物錯体の安定性やイオン半径を反映していると考えられる。

一方、8M硝酸系におけるRfの吸着率は13±11%と低く、Rfが中性あるいは陽イオン錯体を形成していると考えられる。またRfの吸着率は、ZrとHfに等しく、Th(IV)やPu(IV)(～100%)とは全く異なった。

4. 今後の展望

ZrやHfに関しては、溶液中における化学種(配位原子、配位数、原子間距離など)についてほとんど知られていない。これらの情報はイオン交換実験の結果を考察し、またRf化合物の電子状態計算を進めていく上で不可欠である。そこで、最近高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設において、塩酸並びに硝酸系におけるZrとHfのX-ray Absorption Fine Structure (XAFS) スペクトルの測定を開始した。また、我々のグループでは、Rf, Zr, Hf並びにThの[MCl₆]²⁻及び[M(NO₃)₆]²⁻錯体について相対論効果を考慮した分子軌道計算を行っている^{9),10)}。これらの結果から、超アクチノイド元素の電子状態や相対論効果の影響についてより詳細な議論を展開できると期待している。

今回得られた塩酸と硝酸系におけるRfのイオン交換挙動は、同族元素Zr並びにHfと非常に良く似ており、Rfが周期表上の第4族元素として位置付けられることを明確に示した。今後は、フッ酸や臭化水素酸を用いて同様な実験を行い、配位子の大きさを変えながらハロゲン化物錯体の形成を系統的に調べていく予定である。また、原研タンデム加速器では既に²⁶²Dbの合成にも成功しており、近い将来Dbの化学実験にも着手する計画である。

最後に、今回の成果は、昨年11月13～15日に原研東海研究所で開催された第2回先端基礎研究国際シンポジウム“The 2nd International Symposium on Advanced Science Research, Advances in Heavy Element Research”の中で世界的に高く評価された。これを弾みとして、原研そして日本が国際的重元素科学研究の1拠点となれるように発展していきたい。

5. 謝辞

本研究は、タンデム協力研究並びにGSIとのイオンビーム照射利用分野の研究開発における科学協力に基づき、大阪大学大学院理学研究科、新潟大学理学部化学科、東京都立大学大学院理学研究科、金沢大学大学院自然科学研究科、徳島大学医学部保健学科、Mainz大学並びにGSIとの共同研究であることを記し、謝意を表します。また、大強度¹⁸Oビームの安定した供給が実験の成功に大きく寄与したことを記し、タンデム加速器管理室の方々に謝意を表します。

参考文献

- 1) G. T. Seaborg: Chem. Eng. News 23 (1945) 2190.
- 2) Yu. Ts. Oganessian et al.: Nature (London) 400 (1999) 242.
- 3) Yu. Ts. Oganessian et al.: Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 3154.
- 4) B. Fricke and W. Greiner: Phys. Lett. 30B (1969) 317.
- 5) 塚田和明, 永目論一郎: 基礎科学ノート, 7 (2000) 52.
- 6) H. Haba et al.: Radiochim. Acta 89 (2001) 733.
- 7) Y. Nagame et al.: “Abstract of The 2nd International Symposium on Advanced Science Research, Advances in Heavy Element Research”, P-FF-5, Tokai, Nov. 13-15, 2001.
- 8) K. Tsukada et al.: “Abstract of The 2nd International Symposium on Advanced Science Research, Advances in Heavy Element Research”, P-CH-10, Tokai, Nov. 13-15, 2001.
- 9) M. Hirata et al.: “Abstract of The 2nd International Symposium on Advanced Science Research, Advances in Heavy Element Research”, P-CH-4, Tokai, Nov. 13-15, 2001.
- 10) M. Hirata et al.: “Abstract of 2001 Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry”, 2P08, Fukuoka, Oct. 30-Nov. 1, 2001.