

超重元素ラザホージウムのフッ化物錯体

Hexafluoro complex of rutherfordium

豊嶋 厚史 超重元素核化学研究グループ

Atsushi Toyoshima Research Group for Nuclear Chemistry of Superheavy Elements

- ・超重元素の化学的性質を明らかにし、相対論効果の影響を解明する事を目指しています。
- ・104番元素ラザホージウム (Rf) の溶存化学種 (ヘキサフルオロ錯体 $[RfF_6]^{2-}$) を初めて明らかにし、同族元素ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf) に比べ、Rf がヘキサフルオロ錯体を形成しにくい事を見出しました。
- ・4族元素の化学的性質の鍵となるイオン半径に関して、その大きさの順列が $Rf > Zr \approx Hf$ となる事を示唆しました。
- ・We are aiming at understanding of chemical properties of the superheavy elements influenced by relativistic effects.
- ・We have experimentally verified that the formation of the hexafluoro complex of rutherfordium (Rf) is much weaker than that of the lighter homologues Zr and Hf.
- ・It is suggested that the size of the ionic radii, which has the key to understanding chemical properties of the group-4 family, is in the order of $Rf > Zr \approx Hf$.



概要

原子番号 104 以上の超重元素の化学的性質は、強い相対論効果の影響により軽い同族元素間で成り立つ連続性から逸脱すると予想されています。我々は原子力機構タンドム加速器施設を用いて 104 番元素ラザホージウム (Rf) のフッ化物錯体の化学的性質を調べ、4 族同族元素である 40 番元素ジルコニウム (Zr)、72 番元素ハフニウム (Hf) と比較したところ、これら 3 つの元素は同じヘキサフルオロ錯体を形成する一方で、Rf の錯形成反応の強さが Zr、Hf より著しく弱い事を初めて明らかにしました。この結果から Rf のイオン半径が同族元素より大きい可能性が考えられます。

本研究は、超重元素核化学研究グループ（永目諭一郎、塚田和明、西中一朗、浅井雅人、石井康雄）、極限原子核研究グループ（佐藤哲也）、大阪大学（篠原厚、佐藤涉、谷勇気、長谷川浩子、松尾啓司、雑賀大輔、北本優介）、理化学研究所（羽場宏光）、新潟大学（工藤久昭、後藤真一、伊藤摩耶、斎藤順子）、首都大学東京（中原弘道、大浦泰嗣、秋山和彦）、金沢大学（横山明彦）、徳島大学（阪間稔）、筑波大学（末木啓介）、ドイツ重イオン研究所（M.

Schädel、W. Brüchle）、マインツ大学（J. V. Kratz）との共同研究として行われました。

本成果の一部は、Radiochimica Acta 誌 [1] に掲載されました。

1. 研究の背景

(1) 超重元素と単一原子化学

原子番号が 104 をこえる非常に重い元素群を超重元素と呼びます。超重元素は天然には全く存在せず、加速器を用いた重イオン核融合反応によってのみ合成されます。しかし、その合成率はきわめて低く、1 分間から数週間の照射でようやく 1 個の原子が合成されるにすぎません。さらに、この超重元素の原子核は非常に不安定で、1 分から数秒の間で崩壊してしまいます。そのため、わずか 1 個の原子を取り扱って迅速に化学的性質を調べる事が必要となります。これを単一原子化学 (atom-at-a-time chemistry) と呼んでいます。現在用いられている単一原子の化学分析手法はイオン交換などのクロマトグラフ法で、1 個の原子が二相間を何度も行き来する実験を繰り返す事によって多数の原子が平衡にある状態と同じ結果が得られると考えられています。

超重元素の化学的研究を行うには、現実的にはそ

れに適した実験環境が必要となります。原子力機構のタンデム加速器施設は、1) 高品質の重イオンビームの加速（照射）が可能、2) 放射性ターゲットであるキュリウム（Cm）を使用できる、3) 照射装置から迅速に化学室に搬送できるという環境を有しており、現在、世界有数の超重元素化学の遂行施設となっています。また、この研究は Cm など放射性物質の取扱い経験、原子核、放射線測定、化学などに関する知識が融合して行われる研究であり、原子力機構の物的資源、人的資源を活用した研究テーマであるといえます。

(2) 元素の周期性と相対論効果

現在、正式に認められている元素は 111 種類あり、これらを原子番号の順に並べたものが図 1 に示す周期表です。周期表は最外殻の電子軌道によって元素を分類しており、縦方向には最外殻の電子数が同じ元素が並んでいます。これら同列の元素を同族元素と呼びます。元素の化学的性質は最外殻電子によって決まるため同族元素の化学的性質は必然的に類似し、族が違えば化学的性質も大きく異なります。また同族元素の間においても、周期が増すにつれて電子軌道が大きくなるため、化学的性質は徐々に変わっていく連続的な変化を示します。しかし、超重元素には相対論効果（用語 1 参照）が強くはたらくため、その化学的性質は同族元素の性質が示す連続性から外れたものになると理論的に推測されています。実験的にはまだ明らかになっていませんが、第 6 周期の金や水銀ではその化学的性質に相対論効果

が影響する事が知られており、第 7 周期の超重元素の性質にはこれを上回る効果が期待されています。

2. 研究の経緯

我々が対象としている 104 番元素ラザホージウム (Rf) は周期表で第 4 族に位置し、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf) の同族元素です（図 1 参照）。Zr と Hf の化学的性質は非常に類似しているという特徴があり、これはランタノイド収縮（用語 2 参照）の影響のために Hf のイオン半径が Zr のイオン半径とほぼ同じになっているためと考えられています。一方、Rf はアクチノイド系列の直後にあり、アクチノイド収縮（用語 3 参照）の影響を受けてイオン半径が（アクチノイド収縮がない場合に比べて）小さくなると考えられます。また、相対論効果（による軌道半径の拡大）も Rf のイオン半径に強く影響すると考えられます。そのため、Rf のイオン半径を明らかにする事はこれらの効果の解明につながる重要な鍵となります。

我々はこれまでに自動で迅速に実験を繰り返す事ができる超高速液体クロマトグラフ装置（図 2）を開発し、実験データを効率的に取得する事を可能にしました[2]。またフッ化水素酸水溶液を用いて行った先行研究では、Rf のイオン交換挙動が Zr、Hf と大きく異なるという面白い結果が得られました[3,4]。フッ化物イオンと 4 族元素の化学結合では単純なイオン結合が支配的であるため、この挙動の違いをもたらす要因として Rf と Zr、Hf のイオン半径が異なる事が考えられます。そこで本研究では、どのような化学反応がこの違いをもたらしているのかを明らかにするために、Rf がどのようなフッ化物錯体を形成するのか、そしてその形成の強さはどの程度なのかと言う事を調べ、Rf のイオン半径を推測しました。

3. 研究の内容

原子力機構タンデム加速器において ^{18}O ビームを ^{248}Cm ターゲットに照射し、 ^{261}Rf を合成しました。この核反応では 1 分間に 2 個の ^{261}Rf 原子を合成する事ができますが、 ^{261}Rf は約 1 分の半減期で崩壊してしまいます。そのため、ガス気流によって化学実験室へ数秒で連続的に搬送しました。本研究では、

1	H												2	He																																																																																																																															
3	Li	Be											10																																																																																																																																
11	Na	Mg																																																																																																																																											
19	Ca	Sc	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	80	81	82	83	84	85	86	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	118	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	112	113	114	115	116	118
超重元素																																																																																																																																													
ランタノイド	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																																																																															
アクチノイド	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																																																																															

図 1 元素の周期表。青は超重元素を示す。赤は本研究で対象とした 4 族元素。112 番元素以降の元素は、合成したという報告はされているが正式には認められていない。

Fig.1 Periodic Table of the Elements. Blue panels show the superheavy elements. Red panels are the group-4 elements studied in the present work.

Rf のフッ化物錯形成を観測するために、フッ化水素酸と硝酸の混合水溶液における陰イオン交換クロマトグラフ実験を行いました。超高速液体クロマトグラフ装置（図 2）を用いて、合計 12 日間、搬送された Rf のイオン交換クロマトグラフ実験を 4000 回以上繰り返す事によって、²⁶¹Rf のアルファ線を約 200 カウント観測する事ができました。

図 3 に、硝酸イオン濃度に対する Rf、Zr、Hf の分配係数 (K_d 値) の変化を示しています。 K_d 値とはイオン交換樹脂相と水溶液相における元素の存在比を示した値で、大きいほど樹脂相に多く存在する事を示しています。このデータが示す最も重要なポイントは、 K_d 値と硝酸イオン (NO_3^-) 濃度の両対数プロットにおける Rf、Zr、Hf の傾きがすべて -2 という事です。フッ化水素酸と硝酸の混合水溶液では、陰イオン交換樹脂との間で次の化学式 (1) であらわされる反応が起きています。



ここで R は樹脂相を、A は Rf、Zr、Hf の陰イオン錯体を示し、n は陰イオン錯体のチャージ（電荷数）を意味しています。この化学反応を模式的にあらわしたのが図 4 で、樹脂に吸着した陰イオン錯体（ここでは Rf ヘキサフルオロ錯体 ($[\text{RfF}_6]^{2-}$)）が硝酸イオン (NO_3^-) によって水溶液中に追い出され、結果としてこれらは入れ替わっています。先に述べた両対数プロットでの傾きは陰イオン錯体のチャージ (n) を示しており、Rf、Zr、Hf とも傾きが -2 である事から、Rf は Zr、Hf と同じく 6 つのフッ化物イオンが配位したヘキサフルオロ錯体 ($[\text{RfF}_6]^{2-}$) を形成する事が初めてわかりました。

次に、フッ化物イオン濃度に対する Rf、Zr、Hf の K_d 値の変化を図 5 に示します。まず、Zr 並びに Hf では、どのフッ化物イオン濃度においても、0.1 M と 0.01 M の硝酸イオン (NO_3^-) 濃度での K_d 値が一定の間隔を保っています。これは図 3 で示した -2 の傾

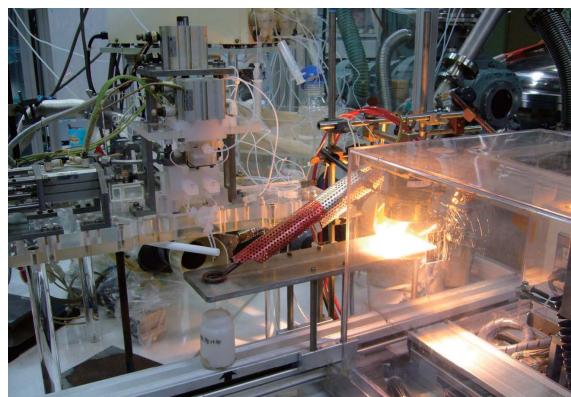


図 2 超高速液体クロマトグラフ装置の写真。
Fig. 2 Photograph of the experimental apparatus.

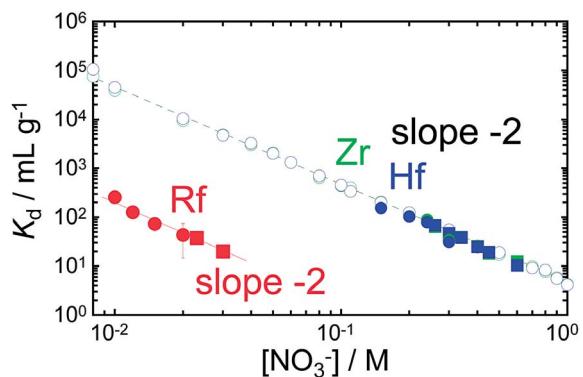
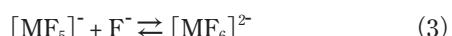


図 3 硝酸イオン濃度に対する Rf、Zr 並びに Hf の分配係数 (K_d 値) の変化。

Fig. 3 Variation of distribution coefficients (K_d) of Rf, Zr and Hf as a function of the concentration of the nitrate ion ($[\text{NO}_3^-]$).

きを持つ事を示しており、ヘキサフルオロ錯体のみが陰イオン交換樹脂に吸着している事がわかります。また、フッ化物イオンの増加につれて、これらの K_d 値は 10^5 M から増加して徐々になだらかになり、 10^3 M 付近でほぼ一定となります。陰イオン交換樹脂に吸着するのはヘキサフルオロ錯体だけですので、これらの K_d 値の増加から水溶液中でヘキサフルオロ錯体が形成されていく事がわかります。つまり、



などであらわされる逐次錯形成反応が起こり、フッ化物イオン濃度の増加に従ってより配位数の多い錯体が形成されています。 K_d 値が一定となる 10^3 M 付近では全てヘキサフルオロ錯体として存在しています。一方、Rf の K_d 値は 10^3 M のフッ化物イ

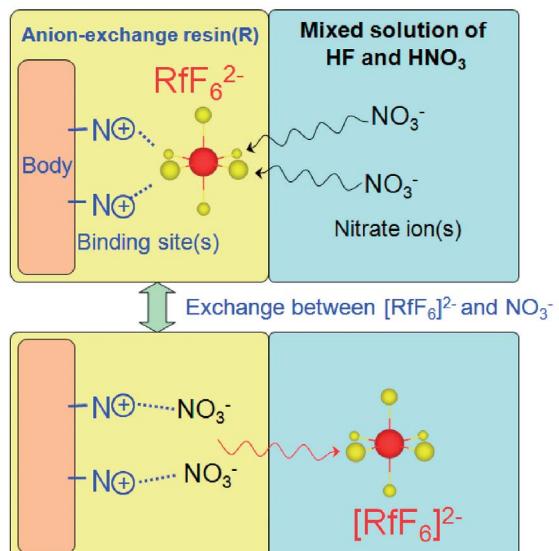


図 4 Rf のフッ化物錯体 ($[\text{RfF}_6]^{2-}$) と硝酸イオン (NO_3^-) のイオン交換反応の模式図。

Fig. 4 Drawing of the anion-exchange reaction between $[\text{RfF}_6]^{2-}$ and nitrate ions.

オン濃度で増加を示しています。このRfの K_d 値の増加もZr、Hfと同様に逐次錯形成反応を示しています。同じ0.01MのNO₃⁻濃度の挙動を比べると、RfとZr、Hfでは約二桁もの大きな違いがありますが、これは[RfF₆]²⁻の錯形成反応が同族元素である[ZrF₆]²⁻と[HfF₆]²⁻に比べてかなり弱いことを示しています。図5に示している実線は、それぞれのフッ化物錯体の形成反応をシミュレーションした結果を示し、実験結果と非常によく一致しています。この計算から、Rfへキサフルオロ錯体の形成定数はZr、Hfより1桁以上小さい事が明らかになりました。

これらの結果から、Rfは同族元素Zr、Hfと同じヘキサフルオロ錯体を形成するにもかかわらず、その錯体の形成は著しく弱い事がわかりました。同じフッ化物錯体の形成に着目した場合、イオン半径が大きいほどその錯形成は弱いため、Rfのイオン半径はZr、Hfに比べて大きい事が予想されます。また、我々が最近行った陽イオン交換実験においても、Rfのフッ化物錯形成はZr、Hfよりも弱く、Thより強いと言う結果が新たに得られており、Thも加えたイオン半径の大きさの順列はTh > Rf > Zr ≈ Hfとなると予想されます[5]。この順列は相対論的な理論計算による予測とも定性的に一致しています。

4. 成果の意義と波及効果

本研究により初めてRfのイオン半径が同族元素Zr、Hfに比べて大きい事がわかりました。我々が知る軽元素の周期性からはRfに続く他の第7周期元素も同様にイオン半径が大きいと予想されますが、果たしてどうなるのでしょうか。コンピューターの発展とともに相対論的分子軌道計算も急速に進め

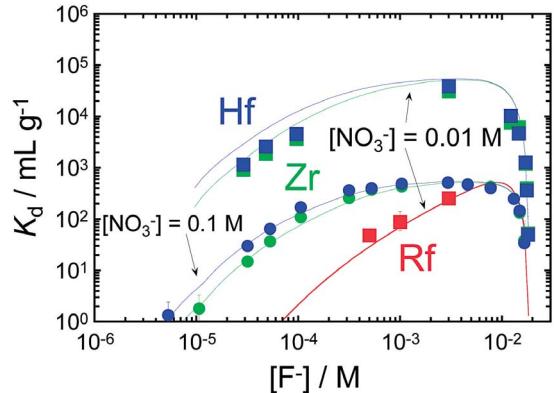


図5 フッ化物イオン濃度に対するRf、Zr並びにHfの分配係数(K_d 値)の変化。

Fig. 5 Variation of distribution coefficients (K_d) of Rf, Zr and Hf as a function of the concentration of the fluoride ion ($[F^-]$).

られ、超重元素もその対象になり始めました。近い将来、実験と理論の両面から超重元素の性質に迫ることができるようになるでしょう。新しい第7周期化学への挑戦は始まったばかりです。

5. 今後の予定

Rfや105番元素ドブニウムの錯形成反応の理解を深め、その化学的性質を通してイオン半径や価電子状態、さらには相対論効果の解明を目指していきたいと考えています。

参考文献

- [1] A. Toyoshima, H. Haba, K. Tsukada, M. Asai *et al.*, Radiochim. Acta **96**, 125-134 (2008).
- [2] Y. Nagame *et al.*, Nucl. Phys. **A734**, 124-135 (2004).
- [3] H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **126**, 5219-5224 (2004).
- [4] A. Toyoshima, H. Haba, K. Tsukada, M. Asai *et al.*, J. Nucl. Radiochem. Sci. **5**, 45-48 (2004).
- [5] Y. Ishii *et al.*, Chem. Lett. **37**, 288-289 (2008).

用語の説明

1. 相対論効果

原子番号が大きくなると原子の中心に位置する原子核の電荷が大きくなり、電子が原子核に強くひきつけられます。そのため、電子の速度が非常に速くなり、相対性理論により電子は重くなります。その結果、原子核に近いs軌道やp軌道は小さくなり、またその影響でd軌道やf軌道は大きくなります。これを相対論効果と言います。このような変化は最外殻軌道まで影響し、化学的性質も変化すると考えられています。相対論効果は原子番号の二乗に比例して働きますので、超重元素では強く影響すると考えられています。

2. ランタノイド収縮

ランタノイド系列(LaからLuまで。図1参照)では、原子番号の増加とともに4f軌道に電子が収容されていきます。4f軌道は最外殻軌道である6s、5d軌道よりも内側に存在しますが、4f電子による核電荷の遮蔽は不十分です。

そのため、原子番号が増加するにつれて(LaからLuまで)最外殻軌道に対する有効核電荷が徐々に増加し、イオン半径及び原子半径が徐々に小さくなります。これをランタノイド収縮と言います。

このようにランタノイド自身が収縮を示しますが、その結果としてランタノイド系列の直後に位置する第6周期元素(本研究ではHf)のイオン半径や原子半径もその影響を受けます。本来第6周期元素のイオン半径は第5周期元素(Zr)よりも大きくなるはずですが、これら二つのイオン半径はほぼ同じものとなっています。

3. アクチノイド収縮

ランタノイド収縮と同じように、アクチノイド系列においても5f電子の増加とともに遮蔽効果によってイオン半径の収縮が起こります。これをアクチノイド収縮と言います。