

# 世界初！ 超重元素ノーベリウムの酸化還元電位の測定に成功

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

世界で初めて、原子番号102のノーベリウムの酸化還元電位を測定することに豊嶋厚史 研究員が成功し、注目を集めている。「元素周期表の一番下の方に並ぶ原子番号101以降の超重元素の化学的な性質は、ほとんど分かっていません。その未知の性質を一つずつ解明したいのです」。豊嶋研究員は研究目的をこう語る。なぜ、超重元素の化学的性質は未解明なのか。「そもそも超重元素は加速器で少量ずつしか合成できず、しかもすぐに壊変してしまいます。また、超重元素の電子軌道には相対論効果が強く働き、化学的な性質に影響を与えると考えられています。しかしその理論計算は難しく、化学的な実験データもほとんどありません」。豊嶋研究員が独自に開発した測定手法は、超重元素の化学的な性質を解明する研究に大きなブレークスルーをもたらすものと期待されている。

## 原子1個から化学的性質を探る

「超重元素を酸化還元できたら、きっと面白い」。2001年、大阪大学大学院の博士課程に在籍していた豊嶋研究員は、そんな素朴な好奇心から研究を始めたと言います。しかしそれは長い苦闘の日々の始まりだった。

自然界に存在する元素は、92番元素のウラン(U)まで。100番元素までは原子炉の中でたくさんつくることができるが、101番以降の超重元素は加速器で少量ずつしか合成できない(図1)。実験で一度に扱える原子は数十個から1個。しかも数分から数秒以下で壊変してしまうので、その前に目的の元素を分離し、分析を行う必要がある。このような原子1個から化学的性質を探る化学を「シングルアトム化学」と呼ぶ。「シングルアトム化学が必要な101番以降の超重元素は、化学的性質がほとんど分かっていません」

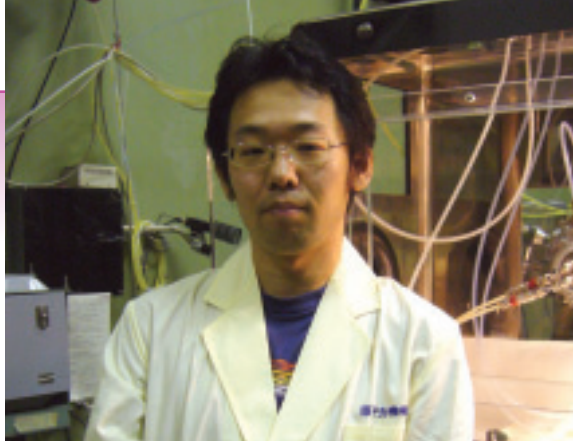
膨大な数の原子・分子を扱う従来の化学では、質量分析や分光などが有力な測定手法だ。しかし、扱う原子が1個では、質量分析や分光による測定は技術的に難しい。「目的の超重元素がそこに存在するというだけでも、壊変するときに発生する放射線を測定して初めて分かります。ただし放射線が測定されたときには、その元素はすでに壊れて、もうそこには存在しないわけです」

そもそも超重元素の合成には、強力な加速器と、合成に用いる放射性の高い元素を取り扱う施設や技術が不可欠だ。また合成した超重元素の化学的な性質を調べるには、シングルアトム化学を実現する独自の測定技術が必要となる。そのため、超重元素の化学的な性質を調べることができる研究機関は、世界的にも限られている。主に米国のローレンス・バークレー国立研究所(LBNL)、ロシアのフレロフ核反応研究所(FLNR)、ドイツの重イオン科学研究所(GSI)、スイスのポール・シェラー研究所(PSI)、そして日本原子力研究開発機構(原子力機構)が、その研究を進めている。

豊嶋研究員は旧日本原子力研究所(原研)に特別研究生として在籍し、超重元素を酸化還元する研究を始めた。対象に選んだのは、102番元素ノーベリウム( $^{255}\text{No}$ )だ。原子力機構原子力科学研究所にあるタンデム加速器を用いると、1分間に30個ほどのノーベリウムを合成することができる。

ノーベリウムは、水に溶かすと2価の陽イオン( $^{255}\text{No}^{2+}$ )になる。そこから電子を引き抜き3価の陽イオン( $^{255}\text{No}^{3+}$ )に酸化することを、豊嶋研究員は目指した。ノーベリウムは半減期約3分で $\alpha$ 線を放出し

図1 元素周期表 101番以降の超重元素は、化学的な性質がほとんど分かっていない。113番元素以降は生成したという報告はあるが、まだIUPACとIUPAPの合同作業委員会で正式に認められていない。



**豊嶋 厚史 (とよしま あつし)**

1974年、山口県生まれ。博士(理学)。2004年、大阪大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了。2005年、日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター博士研究員。2007年より任期付研究員。専門は核・放射化学。

ばいいのだろう。そう悩んでいるときに、共同研究を進めていた原子力機構原子力科学研究所の吉田善行 副所長(当時)からカラム作用電極を使う手法を教えていただきました」

原子力機構では、原研時代からウランやトリウム(Th)などの放射性元素の性質を調べる研究が続けられてきた。その研究で開発されたカラム作用電極は、細いカーボンファイバーの電極に溶液を通すだけで、素早く酸化還元反応を起こすことができる。

豊嶋研究員は、カラム作用電極に電圧をかけて $^{255}\text{No}^{2+}$ から電子を引き抜き $^{255}\text{No}^{3+}$ に酸化した後、電極から出てきた溶液に含まれる $^{255}\text{No}^{2+}$ と $^{255}\text{No}^{3+}$ を分離する実験を行った。「しかし、この方法でも $^{255}\text{No}^{3+}$ を確認することはできませんでした。この時期、酸化実験のことしか頭になかった私に、「しばらく、ほかの研究テーマを進めたらどうだ。先に博士号を取った方がいい。酸化実験はその後でもできるから」と、永目諭一郎グループリーダー(超重元素核化学研究グループ)からアドバイスをもらいました」

2004年に104番元素ラザホージウム(Rf)のフッ化物錯体に関する研究テーマで博士号を取得した豊嶋研究員は、2005年、先端基礎研究センターに博士研

て壊変する。その $\alpha$ 線を測定して $^{255}\text{No}^{3+}$ の存在を確認するのだが、溶液のままでは測定できない。“蒸発乾固”して $\alpha$ 線を測定する必要がある。合成されたノーベリウムを実験装置まで運び、酸化して $\alpha$ 線を測定するまで、その実験工程を3分以内に行わなければならないのだ。

「私はまず、酸化剤を使って実験を始めました。しかし何回実験しても、うまくいきませんでした。いくら実験しても $^{255}\text{No}^{2+}$ しか測定できないのです。おそらく使用した酸化剤の酸化力が弱かったのでしょう。また、酸化剤を用いた方法では酸化に時間がかかり過ぎるという問題も解決できませんでした」

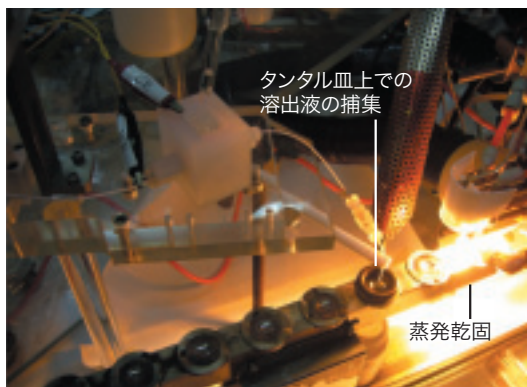
**世界で初めて超重元素の酸化還元電位を測定**

実験を始めて3年が過ぎた。「精神的に苦しかったですね。博士論文を書かなければならない時期なのに、実験がまったくうまくいかない。次はどうすれば

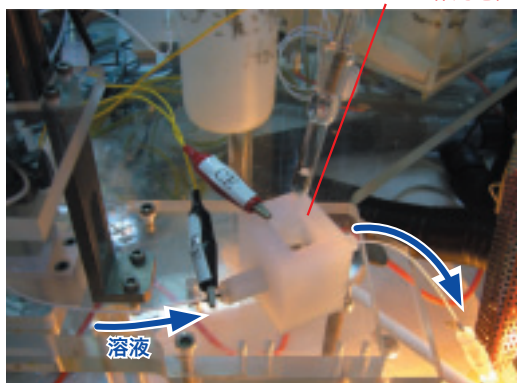
ガスジェットで搬送された超重元素を捕集して溶解



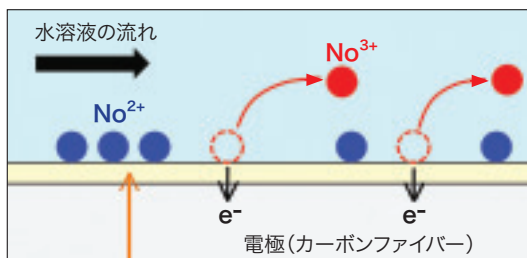
カラム作用電極



**図2 酸化還元電位測定の流れ** タンテム加速器で合成したノーベリウムを捕集し、溶かした水溶液をカラム作用電極に流し込み電圧をかけて $^{255}\text{No}^{2+}$ を $^{255}\text{No}^{3+}$ に酸化する。電極から出てきた水溶液はタンタル皿に捕集し、蒸発乾固して $\alpha$ 線を測定する。



溶液



陽イオン交換樹脂(ナフィオン)

**図3 カラム作用電極**

電極は陽イオン交換樹脂でコーティングされており、 $^{255}\text{No}^{2+}$ が吸着する。一方、電極にかけた電圧により電子をはぎ取られ酸化された $^{255}\text{No}^{3+}$ は電極に付着せず、電極の外へと流れ出る。「これは分離法としても新しいものです。今後、物質の分離法として発展させることも可能だと思います」(豊嶋研究員)

究員として採用され、酸化実験を再開した。

「カラム作用電極を用いた実験でも  $^{255}\text{No}^{3+}$  を確認できなかったのは、電極から出てきた溶液に含まれる  $^{255}\text{No}^{2+}$  と  $^{255}\text{No}^{3+}$  を分離している間に、 $^{255}\text{No}^{3+}$  が  $^{255}\text{No}^{2+}$  に戻ってしまったからだと推測しました。ですから、電極で酸化すると同時に、 $^{255}\text{No}^{2+}$  と  $^{255}\text{No}^{3+}$  を分離しなければ駄目だと思いました」

どのような方法で酸化と分離を同時に行うのか。「ノーベリウムを使った実験を行う前に、天然にある元素、今回はセリウム (Ce) など予備実験を行いました。カーボンファイバー電極が新しいうちはその表面にイオンが付着することはないのですが、何度も電圧をかけて実験するうちに、電極表面に COOH 基などが形成されます。するとこれが陽イオンと相互作用するようになり、2価の陽イオンが電極に付着しやすく、3価は付着しにくいという傾向が、実験データにわずかに現れていました。“この原理が使える!”とひらめいたんです」

豊嶋研究員は、カーボンファイバー電極の表面を陽イオン交換樹脂「ナフィオン」でコーティングした。ナフィオンは COOH 基と性質が似ている  $\text{SO}_3\text{H}$  を持つ。それにより、 $^{255}\text{No}^{2+}$  はすべて電極に付着する。一方、酸化された  $^{255}\text{No}^{3+}$  は電極に付着せず、電極から流れ出ていく。その溶液を蒸発乾固させて、 $^{255}\text{No}^{3+}$

の  $\alpha$  線を測定する実験システムを築いた (図2・図3)。

こうして2006年、豊嶋研究員はついに  $^{255}\text{No}^{2+}$  を  $^{255}\text{No}^{3+}$  に酸化することに成功した。酸化実験を始めて5年目の出来事だった。「飛び上がるほどうれしかったですね。何年も失敗を続けてきたので、この方法で必ずできるとは思っていませんでした。でも、自分でやると決めて始めたことなので、とにかく成功させたいと強く思い続け、失敗しても次はこうしたらできるかもしれないと実験を積み重ねることで、ようやく実現できました」

開発したこの手法は、酸化還元反応が起きたときの電圧を調べることで、電子を引き抜いたり付け加えたりするときのエネルギーである「酸化還元電位」を測定できる。「電極にかける電圧が0.2Vでは酸化が起きませんが、1.2Vではほぼすべての  $^{255}\text{No}^{2+}$  が  $^{255}\text{No}^{3+}$  に酸化されました (図4)」。豊嶋研究員は、世界で初めて、ノーベリウムの酸化還元電位をシングルアトムレベルで測定することに成功したのだ。

### 超重元素の相対論効果を探る

豊嶋研究員が開発した測定手法は、シングルアトム化学を大きく発展させるとともに、超重元素の未知の性質を探る有力な測定手法になると期待されている。「超重元素の化学的性質は、相対論効果の影響を受けると考えられています。超重元素を酸化還元できれば、相対論効果の影響を詳しく調べることができます。それは私が所属する超重元素核化学研究グループの大きな研究目標でもあります」

超重元素のように、多数の陽子を含む原子核のプラス電荷は極めて強くなる。すると内側を回る電子のスピードが光速に近づき、相対論により電子の質量が重くなり、原子核に引き寄せられて軌道半径が小さくなる。その影響で原子核のプラス電荷を遮へいする効果が現れ、逆に原子核が外側の軌道を回る電子を引き付ける力が弱くなる。そして化学的性質を決める最も外側の電子の軌道半径やエネルギーもまた変化する。こうして超重元素の化学的性質は相対論効果により影響を受けると考えられている (図5)。

「超重元素の化学的性質を理論的に予測する研究が行われていますが、相対論効果を含む計算はとても難しいのです。いくつか計算結果が発表されていますが、それが正しいかどうかを確かめる実験データがほとんどありません」

従来、超重元素の化学的性質は、ほかの物質と相互作用させる実験などで調べられてきた。例えば超重元素核化学研究グループでは、104番元素ラザホージ

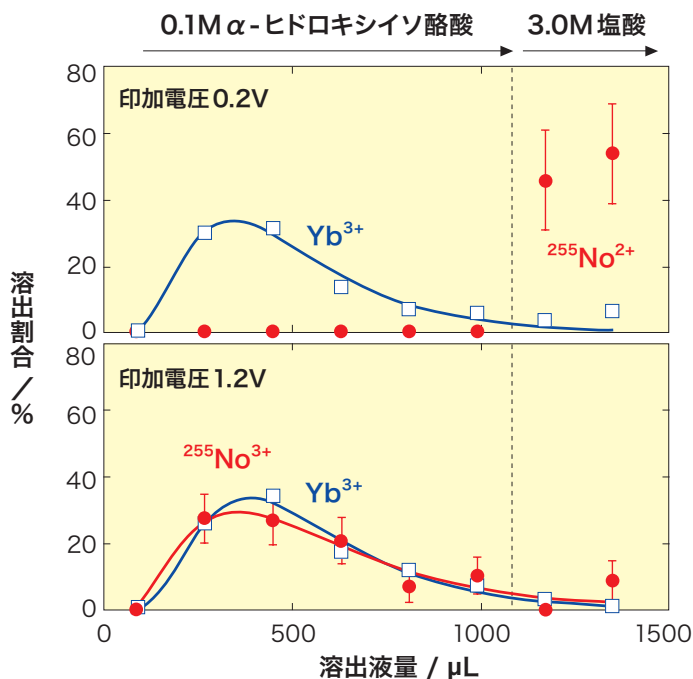


図4 ノーベリウムの酸化還元電位の測定データ 赤がノーベリウムの測定データ。青は70番元素イッテルビウム ( $\text{Yb}^{3+}$ ) の測定データで、3価イオンとして振る舞う。0.1 M  $\alpha$ -ヒドロキシイソ酪酸水溶液中では、2価イオンは電極に吸着し、3価イオンが溶出する。電極にかける電圧が0.2Vのときには酸化されないが、1.2Vではほぼすべての  $^{255}\text{No}^{2+}$  が  $^{255}\text{No}^{3+}$  に酸化された。電極に吸着した2価イオンは、3.0 M塩酸水溶液によって流し出し確認している。

ウムなどの超重元素イオンがフッ化物イオンと静電的に結び付き、錯体を形成する力を調べる実験を行ってきた。イオン半径が大きいほど錯体の形成力は弱い。元素周期表で縦の列(族)に並ぶ同族元素の錯体形成力を比較することで、イオン半径の大小を知り、相対論効果により外側の電子軌道がどれくらい広がっているかを探ることができる。

「一方、酸化還元電位、つまり外側を回る電子を引き抜いたり付け加えたりするときのエネルギーを測定すれば、相対論効果により外側の電子がどれくらいエネルギー的に変化しているのか、直接知ることができます」

### 元素周期表の未知の領域を探索する

「最近、ドイツとノルウェーの研究グループが、測定手法の詳細を教えてくださいと連絡してきました。彼らは108番元素の測定を目指すそうです。この測定手法が世界的に普及すると、うれしいですね」

豊嶋研究員も今後、さらに重い超重元素の酸化還元電位の測定に挑むつもりだ。ただし重い元素ほど半減期が短くなる傾向があり、測定が難しくなる。104番元素ラザホージウム(<sup>261</sup>Rf)の半減期は78秒、105番元素のドブニウム(<sup>262</sup>Dd)は34秒だ。「カラム作用電極を小型化することで、2分かかっていた全体の測定時間を1分まで縮めるめどがつかしました。ただし電極で酸化するまでは速いのですが、電極から出てきた溶液を蒸発乾固させてα線を測定するのに30秒以上かかってしまいます。測定時間の短縮化には新しいアイデアが必要です」

また、重い元素ほど生成率が低くなる傾向がある。「開発した測定手法は原理的に原子1個での実験が可能です。ただし統計的に信頼できるデータを得るには、30~40イベントの測定が必要です。102番元素ならば、タンデム加速器を使って1分間に30個合成できるので、1日の実験で必要なデータを得られます。しかし、104番元素では1分間に4個、105番元素では0.5個に生成率が下がるので、長時間にわたる実験が必要となります」

豊嶋研究員の将来の大きな目標は、112番以降の元素の測定だ。「112番元素から相対論効果が特に強く現れると、理論的に予測されているからです」

同族の元素は、化学的性質が似るという周期性を示す。それが従来の化学の常識だった。「しかし、相対論効果が特に強く現れる112番以降の元素は、その周期性から外れるかもしれません。そのような元素周期表の未知の領域を探索したいのです」

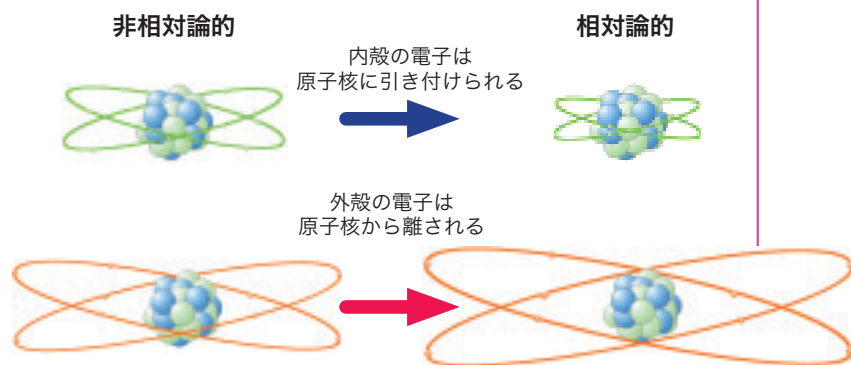


図5 超重元素の相対論効果 原子核のプラス電荷が大きくなると、原子核の近くを回る内側の電子軌道半径は小さくなる。一方、より外側の電子の軌道半径は広がり、エネルギー的に不安定になる。これらの変化が最も外側の電子軌道に影響を及ぼし、化学的性質も変化する。

112番元素は、1996年にドイツの重イオン科学研究所で初めて合成され、2009年に国際純正応用化学連合(IUPAC)と国際純正応用物理学連合(IUPAP)の合同作業委員会(JWP)で正式に認められた。113番元素以降はまだJWPで正式に認められていないが、113番元素は2004年に日本の理化学研究所(理研)、そしてロシアと米国の合同研究チームとが別々に合成を報告している。また114番~116番、118番元素も、ロシア-米国チームが合成したとの報告がある。

112番元素(<sup>283</sup>112)の半減期は4秒、114番元素(<sup>289</sup>114)は3秒だ。生成率も大きく下がり、その酸化還元電位の測定は極めて難しい実験となる。しかし豊嶋研究員の好奇心は、ひるむことはない。「当面、101番や104番元素などを対象に測定技術を蓄積し、測定時間のさらなる短縮化を進め、いつの日か必ず112番以降の元素の測定を成功させたいと思います」

(取材・執筆:立山 晃)

#### ●参考文献

- [1] A. Toyoshima, Y. Kasamatsu, K. Tsukada, M. Asai, Y. Kitatsuji, Y. Ishii, H. Toume, I. Nishinaka, H. Haba, K. Ooe, W. Sato, A. Shinohara, K. Akiyama, Y. Nagame, Oxidation of element 102, nobelium, with flow electrolytic column chromatography on an atom-at-a-time scale, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9180-9181 (2009).
- [2] A. Toyoshima, Y. Kasamatsu, Y. Kitatsuji, K. Tsukada, H. Haba, A. Shinohara, Y. Nagame, Development of an electrochemistry apparatus for the heaviest elements, *Radiochim. Acta*, **96**, 323-326 (2008).
- [3] A. Toyoshima, H. Haba, K. Tsukada, K. Akiyama, S. Goto, W. Sato, Y. Ishii, I. Nishinaka, T. K. Sato, Y. Nagame, Y. Tani, H. Hasegawa, K. Matsuo, D. Saika, Y. Kitamoto, A. Shinohara, M. Ito, J. Saito, H. Kudo, A. Yokoyama, M. Sakama, K. Sueki, Y. Oura, H. Nakahara, M. Schädel, W. Bröchle, J. V. Kratz, Hexafluoro complex of rutherfordium in mixed HF/HNO<sub>3</sub> solutions, *Radiochim. Acta*, **96**, 125-134 (2008).

Successful determination of the redox potential of element 102, nobelium

The redox potential of element 102, nobelium, was successfully determined by newly developed electrochemistry technique on an atom-at-a-time scale. Chemical properties of the heaviest elements with atomic numbers  $\geq 101$  must be investigated with single atoms because of extremely low production yields and short half-lives. The present approach will lead to the elucidation of redox properties of the heaviest elements influenced by relativistic effects.