

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750070

研究課題名（和文） ローレンシウムの電子状態の解明

研究課題名（英文） Elucidation of an electronic state of lawrencium

研究代表者

豊嶋 厚史（TOYOSHIMA ATSUSHI）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・研究副主幹

研究者番号：40414578

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は電気化学的手法を用いてローレンシウム(Lr)の還元電位を決定する事である。本研究では、シングルアトムレベルで取り扱われる Lr に適用可能な迅速電気化学クロマトグラフ装置を新たに開発した。また、テスト実験としてキャリアフリー Mo を用い、0.1 M 塩酸水溶液中において、約 0 V 以下の電圧領域で Mo(VI)から Mo(V)へ電解還元する事にはじめて成功した。今後、原子力機構タンデム加速器施設において、迅速電気化学クロマトグラフ装置を用いたオンライン実験を行う予定である。

研究成果の概要（英文）：The purpose of the present study is to determine the redox potential of lawrencium (Lr) by an electrochemical method available for single ions. In this study, an automated electrolytic column chromatograph apparatus which is applicable to the reduction of Lr was newly developed. In a preparatory work, a carrier-free Mo radiotracer in 0.1 M HCl was electrolytically reduced from Mo(VI) to Mo(V) for the first time. In the future, on-line reduction experiments using the apparatus are planned to be performed at JAEA tandem accelerator.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,200,000	660,000	2,860,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：核化学・放射化学・超重元素

1. 研究開始当初の背景

近年、超重元素の発見にしのぎが削られており、元素の周期表はどんどん伸ばされている。すでに 118 番元素までが発見され、最近 112 番元素がコペルニシウム (Cn) と名付けられたのは記憶に新しい。これらの元素は重イオン核反応で合成されるが、生成量が数分～数日に 1 原子と極端に少なく、原子核の寿命も数秒～数ミリ秒とかな

り短い。そのため、これらの超重元素の大部分は、まだともに化学の対象にはなっておらず、その性質は未知である。しかし、それらの性質を調べる事は化学者として真に興味ある挑戦であり、なにより化学として重要な課題である。

シングルアトムを取り扱う超重元素化学において、酸化還元電位を決定するための電気化学的手法は、研究代表者らが独自のアイ

デアによって世界に先駆けて開発している。それまで、シングルアトム化学で有効な手法がクロマトグラフ法だけであったため、超重元素の性質はガスクロマトグラフ法やイオン交換クロマトグラフ法などを用いて調べられてきた。しかし、これらの手法では、得られた結果が何を示しているのか明確ではないという欠点がある。例えばガスクロマトグラフ法では、112番元素の金表面への吸着挙動が水銀やラドンの間にある事は報告されているものの、その挙動がいったい何に基づいているか明確ではない。その一方、酸化還元電位は電子の授受反応であるため、その結果は価電子がどのくらい強く束縛されているかを明確に示す。

これまでに、研究代表者らは102番元素ノーベリウム (No) を電気化学的手法によって酸化することを目的として、実験手法の開発を進めてきた。ここで難しいところは、扱うのが一個の原子であるために、通常のマクロ量の電気化学で行う電流測定ができず、酸化還元反応を検出できない事であった。そこで、研究代表者らは、一個の原子の酸化還元反応を検出するために、電極表面で酸化反応 ($\text{No}^{2+} \rightarrow \text{No}^{3+} + e^-$) を起こすと同時に、元々の酸化されていない二価イオン (No^{2+}) と酸化された三価イオン (No^{3+}) を電極上でイオン交換分離して、その酸化還元電位を測定する実験法を考案した。具体的には、カーボンファイバーの束を陽イオン交換体で化学修飾し、これをガラス管 (電解隔膜) に封入した作用電極を製作した。装置の導入口から No^{2+} を含む溶液を流しこむと、 No^{2+} は作用電極上で No^{3+} に酸化される。そして、 No^{2+} は電極表面に保持され、酸化された No^{3+} だけが水溶液出口から溶出する。このアイデアによって、世界で初めて電気化学的手法によりシングルアトムレベルで No を酸化することに成功した。

2. 研究の目的

本研究では、電気化学的手法を用い、103番元素ローレンシウム (Lr) の還元電位を決定することを目的とする。Lr はアクチノイド系列の最後の元素であり、単純に考えれば、同族元素のルテチウム (Lu) と同様に水溶液中では3価状態しか取らないと思われるが、興味深い事に Lr は水溶液中で1価へ還元されると相対論的理論計算によって予測されている。これは、重い元素に特徴的に働く相対論効果によって7p軌道が安定化される一方で6d軌道は不安定化されるため、Lr原子の基底状態が $5f^{14}7s^27p$ となるためと考えられている。(Lu原子の基底状態は $4f^{14}6s^25d$ である。) このような相対論効果による電子軌道の逆転は Lr に対してのみはっきりと予測されている。そのため、超重元素領域での電子

軌道の変化が酸化還元的性質にどのように影響するかを明確にするには、Lrの還元電位を決定するのが最もよい近道となる。本研究では、Lrの還元電位の決定を目指し、迅速電気化学クロマトグラフ分離装置を開発し、また、Moなどの放射性トレーサーを用いて還元に関する基礎実験を行う。

3. 研究の方法

本研究では、Lrの還元電位を決定するために、新たに小型の電気化学分析装置を開発する。超重元素の化学実験は、図1に示す以下の4つの基本操作に分けられる。すなわち、1) 重イオンビームを用いた超重元素の合成、2) 合成された超重元素の化学分離装置への迅速な搬送、3) 素早い化学分離操作と放射線 (α 線) 測定のための試料調製、そして4) 目的核種の壊変に伴う α 線の測定である。十分な統計量を得るためには、この一連の操作を迅速に数百回繰り返す必要がある。研究代表者が所属する日本原子力研究開発機構グループでは、上記の基本操作に関するそれぞれの実験設備を所有しており、これまでに実験を行った No 核種は寿命が3分であったため、現有の電気化学分析装置で実験可能であった。しかし、Lrは寿命が25秒とかなり短く、生成量が1分間に3原子と少ない。そのため、元素合成、ガスジェット搬送、試料調製や α 線測定などは既存の装置を利用し、本研究では、Lrの捕集、溶解ならびに電気化学クロマトグラフ分離を行うための装置を開発する。

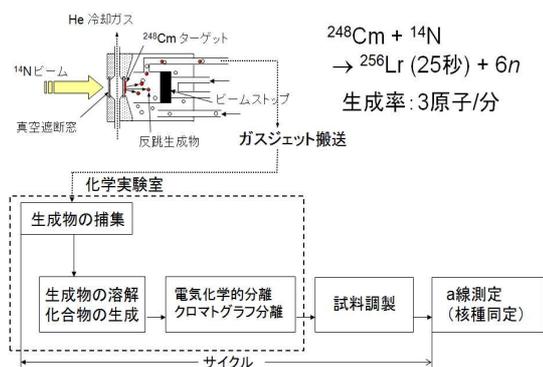


図 1. 超重元素の化学実験スキームの概念図。

また、放射性 (RI) トレーサーを用いて、トレーサーレベルでの電解還元について検証し、準備を整える。本研究では、ランタノイド元素である Eu と 6 族元素である Mo のキャリアフリートレーサー、それぞれ ^{149}Eu と $^{93\text{m}}\text{Mo}$ 、を用いてテスト実験を行った。

研究代表者の経験から、極低濃度 (金属濃

度 10^{-11} M 以下) での電解挙動は、0.01 M 程度のマクロ量での挙動と異なる場合がある。例えば、溶存酸素が ppm レベル ($\sim 10^{-5}$ M) で溶液中に存在すると、0.01 M 程度の金属濃度では酸素の量は 0.1% 程度であるため、ほとんど影響はないのに対して、キャリアフリーレベル (10^{-11} M) では、溶存酸素の方がおよそ 10^6 倍も多く、金属イオンが還元された後に再びこの溶存酸素によって酸化されるため、還元挙動に濃度依存が現れる。そのため、キャリアフリーレベルでの還元挙動を調べると同時にマクロ量との挙動と比較し、実験データの信頼性を確認しつつ模擬実験を進める。

4. 研究成果

図 2 に開発した迅速電気化学分離装置の写真を示している。申請者の属する日本原子力研究開発機構グループでは、これまでにドイツ重イオン研究所と共同で迅速自動イオン交換分離装置を開発し、半減期 68 秒の 104 番元素ラザホージウム (Rf) のイオン交換溶離挙動を明らかにする事に成功している。本研究計画で開発する図 2 の電気化学分離装置は、その装置を基に設計して設計した。



図 2. 開発した迅速電気化学クロマトグラフ装置の写真。

この装置の特徴は、クロマトグラフカラムを左右対称に配置して交互に使用し、さらにはカラムマガジンをを用いて次々と新しいカラムを使用するために、カラムのコンディショニングなどのための時間を必要としない事である。すなわち、電気化学クロマトグラフ分離を迅速に再現性よく数百回以上繰り返す事が可能なため、短寿命で合成量の少ない Lr に対しても、その還元電位を効率よく決定する事が出来る。

また、図 3(a) と 3(b) に既存のフロー電解カラム装置を用いて行ったキャリアフリー Ce, Sr, Rb ならびに Eu の電解クロマトグラフ挙動を示す。水溶液として 0.1 M HCl を用い、参照電極には Ag/AgCl (1.0 M LiCl) 電極を用いた。図 3(a) に見られるように、 Rb^+ 、 Sr^{2+} 、 Ce^{3+} ならびに Eu^{3+} と +1、+2、+3 価のイオン間で溶離挙動の違いを観測する事ができた。特に +3 価のイオンは大きく挙動が異なっており、この実験条件下において、 Lr^{3+} から Lr^+ あるいは Lr^{2+} への還元へ観測できる事が期待できる。一方、Eu を還元するのに十分な負電位を印加すると、図 3(b) に示されるように、Eu の挙動のみが大きく変化した。その挙動は Sr^{2+} と非常に類似しており、 Eu^{3+} から Eu^{2+} への還元反応が起こり、溶離挙動が大きく変化した事がわかる。つまり、Eu をキャリアフリーレベルで還元する事に初めて成功した。

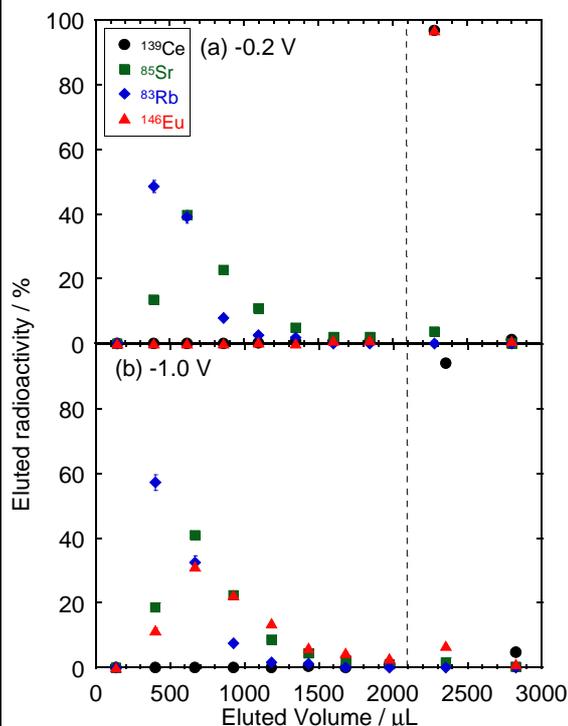


図 3. (a) -0.2 V、(b) -1.0 V における Ce、Sr、Rb ならびに Eu の溶離挙動。

また、 Lr^{3+} と Lr^{+} のイオン交換挙動が類似して分離できない場合に備え、逆相クロマトグラフ分離を想定して、テスト実験を行った。この実験では、キャリアフリーのMoを用い、Mo(VI)からMo(V)へ電解還元した後に溶媒抽出分離を行った。0.1 M HCl/0.9 M LiCl 水溶液から 10^{-3} M ヒノキチオール(トルエン溶媒)への抽出挙動を調べた。その結果を図4に示す。予備的な結果ではあるが、約0.2 V以上では分配比(Distribution ratio, D値)は約10の値を示した。これはMo(VI)のD値と一致した。一方、0.2 V以下の電圧でD値は減少を示し、-0.2 V以下では約2で一定の値を示した。研究代表者は、0.01 M Mo サンプルを用いて同条件下でサイクリックボルタメトリー測定を行い、0.2 から-0.2 Vの電圧領域でMo(VI)からMo(V)への還元反応が起こる事を確かめた。つまり、図4に示されるD値の減少はMo(VI)からMo(V)への還元反応が起こり変化している事を示している。

この結果から、電解逆相クロマトグラフカラムを用いる事により、同条件下でLrを電解分離できる事が期待できる。

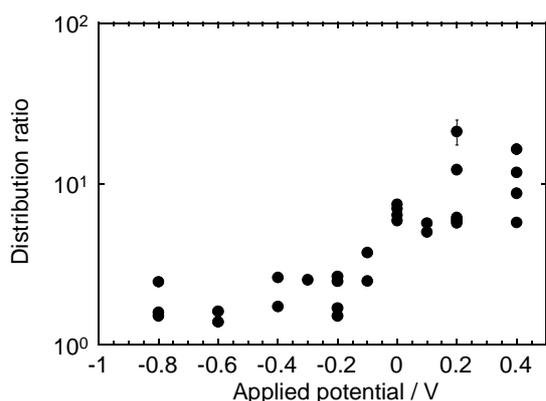


図4. 0.1 M HCl から 10^{-3} M ヒノキチオールへの Mo の抽出挙動。電解還元時における印加電圧に対する変化を示す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

豊嶋 厚史 (TOYOSHIMA ATSUSHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・研究副主幹

研究者番号：40414578

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：