

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月3日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21604009

研究課題名（和文） 超アクチノイド元素ラザホージウムのフッ化物形成

研究課題名（英文） Fluoro complex formation of the transactinide element, rutherfordium

研究代表者

永目 諭一郎 (NAGAME YUICHIRO)

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・副センター長

研究者番号：80354885

研究成果の概要（和文）：超アクチノイド元素ラザホージウム(Rf)のフッ化物形成をシングルアトムレベルでのイオン交換実験から詳細に調べた。一方、周期表同族（第4族）元素のジルコニウム(Zr)やハフニウム(Hf)、および水溶液中で4+の酸化数をもつトリウム(Th)を対象に同様の実験を行い、Rfのデータと比較検討を行った。それぞれのフッ化物形成の強さから、Rfのイオン半径が、Zr/Hfよりも大きくThよりも小さいという定性的ではあるが、超アクチノイド元素を対象にした実験では初めての成果を得ることができた。これは相対論効果を考慮した理論計算とも一致しており、Rfの化学的性質に相対論効果が影響していることを示唆することができた。

研究成果の概要（英文）：Fluoro complex formation of the transactinide element, rutherfordium (Rf), was investigated by an ion-exchange method based on one atom-at-a-time scale together with the homologues Zr and Hf and the tetravalent pseudo-homologue Th. From the order of the complex formation strength, it was found that the ionic radius of  $Rf^{4+}$  is in between those of  $Zr^{4+}$  /  $Hf^{4+}$  and  $Th^{4+}$ . The observed result suggested that relativistic effects strongly influences the fluoro complex formation of Rf.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：時限

科研費の分科・細目：量子ビーム科学

キーワード：超アクチノイド・ラザホージウム・フッ化物形成・相対論効果・量子ビーム

## 1. 研究開始当初の背景

原子番号104を超える超アクチノイド元素は粒子加速器を使って人工的に合成されるが、生成量はきわめて少なく1分間に1原子程度またはそれ以下である。しかも寿命が短

く数10秒以下で放射壊変してしまう。このため化学操作で一度に扱える原子の数は1個しかなく、実験的に超アクチノイド元素の化学的性質を明らかにするのは非常に困難である。このため、ごく限られたデータしか

信頼できるものはない。

超アクチノイド元素の化学的研究には、未知の元素の性質を調べ、その元素が周期表のどの位置に入るかを確認するという基本的な課題とともに、重元素領域での化学結合における相対論的効果の検証という興味深いテーマがある。すなわち、相対論的効果で化学結合に関与する電子軌道に変化が生じ、周期表から予想される化学的性質に従わない可能性が指摘されている。

短寿命の超アクチノイド元素の合成から分離、そして化学的性質の解明までをユニークなシングルアトム化学操作と組み合わせ、迅速かつ高効率に行う方法論の確立や、超アクチノイド元素領域の原子内電子の挙動に対する相対論効果の解明が世界的にもおおきな関心の的となっている。

## 2. 研究の目的

粒子加速器から得られる重イオンビームで、放射性アクチノイドターゲットを衝撃することによって合成される超アクチノイド元素（104番元素以上）の化学的特性をシングルアトムレベルで明かにし、元素の周期表における新しい系列、第7周期元素の開拓へ向けた第一歩とする。本研究では、104番元素ラザホージウム(Rf)の水溶液中でのフッ化物形成を、連続自動迅速イオン交換分離装置を用いて調べ、Rfの化学的特性を明らかにする。

## 3. 研究の方法

原子力機構タンデム加速器で加速された $^{18}\text{O}$ イオンビームをターゲットチェンバーに導き、 $^{248}\text{Cm}$ ターゲットを衝撃する。 $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, 5n)$ 核反応で合成された $^{261}\text{Rf}$ は、反跳でターゲットから飛び出し、エアロゾルと呼ばれる微粒子を含むヘリウム(He)ガス中にいったん捕獲される。エアロゾルに付着した $^{261}\text{Rf}$ は、Heガスのジェット気流(ガスジェット搬送装置)で数秒のうちに化学実験室へと搬送され、化学分離装置へと導かれる。この化学分離装置は試料の溶解から高速液体クロマトグラフ分離に基づくイオン交換分離、 $\alpha$ 線測定までの一連の操作をコンピュータ制御で自動的に繰り返し行うことができる。イオン交換分離に要する時間は約10秒で、 $^{261}\text{Rf}$ を化学分離装置に捕集してから約20秒後には $\alpha$ 線測定を開始することができる。十分な統計を得るために、この分離操作を数千回と繰り返し行い、水溶液中でのRfのイオン交換における分配係数を決定する。

本研究計画では、高速液体クロマトグラフ分離に基づく連続自動迅速イオン交換分離装置の部分を改良、製作する。また試料調製部ならびに放射線( $\alpha$ 線)測定部も既存の装置を改良して実験を行う。

## 4. 研究成果

Rfのイオン交換実験を行い、分配係数の配位子濃度依存性を詳細に調べることができた。一方、周期表同族元素のZrやHf、および水溶液中で4+の酸化数をもつThを対象に同様の実験を行い、Rfのデータと比較検討を行った。その結果、Rfのイオン半径が、Zr/Hfよりも大きく、Thよりも小さいという定性的ではあるが、超アクチノイド元素を対象にした実験では初めての成果を得ることができた。これは相対論効果を考慮した理論計算とも一致しており、Rfの化学的性質に相対論効果が影響していることを示唆することができた。本成果は、Bull. Chem. Soc. Jpn誌に掲載され、selected paperに取り上げられた。

## 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)

[雑誌論文] (計15件)

- ① X. H. Liang, K. Tsukada, A. Toyoshima, Z. J. Li, M. Asai, T. K. Sato, N. Sato, and Y. Nagame, Adsorption behavior of  $^{181}\text{W}$  and  $^{93\text{m}}\text{Mo}$  as lighter homologues of seaborgium (Sg) in  $\text{HF}/\text{HNO}_3$  on anion-exchange resin, J. Radioanal. Nucl. Chem. **292**, 917-922 (2012). 査読有  
DOI: [10.1007/s10967-012-1624-2](https://doi.org/10.1007/s10967-012-1624-2)
- ② Z. J. Li, A. Toyoshima, M. Asai, K. Tsukada, T. K. Sato, N. Sato, T. Kikuchi, Y. Nagame, M. Schädell, V. Pershina, X. H. Liang, Y. Kasamatsu, Y. Komori, K. Ooe, A. Shinohara, S. Goto, H. Murayama, M. Murakami, H. Kudo, H. Haba, Y. Takeda, M. Nishikawa, A. Yokoyama, S. Ikarashi, K. Sueki, K. Akiyama, and J. V. Kratz, Sulfate complexation of element 104, Rf, in  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  mixed solution, Radiochim. Acta **100**, 157-164 (2012). 査読有  
DOI: [10.1524/ract.2012.1898](https://doi.org/10.1524/ract.2012.1898)
- ③ R. Takayama, K. Ohe, W. Yahagi, H. Fujiwara, Y. Komori, H. Kikunaga, T. Yoshimura, N. Takahashi, K. Takahisa, H. Haba, Y. Kudou, Y. Ezaki, A. Toyoshima, M. Asai, Y. Nagame, T. Saito, T. Mitsugashira, and A. Shinohara, Solvent extraction of trivalent actinides with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, Proc. Radiochim. Acta **1**, 157-160 (2011). 査読有  
DOI: [10.1524/rcpr.2011.0029](https://doi.org/10.1524/rcpr.2011.0029)
- ④ Y. Ishii, A. Toyoshima, K. Tsukada, M.

- Asai, Z. J. Li, Y. Nagame, S. Miyashita, T. Mori, H. Suganuma, H. Haba, S. Goto, H. Kudo, K. Akiyama, Y. Oura, A. Shinohara, M. Schädel, V. Pershina, and J. V. Kratz, Fluorido Complex Formation of Element 104, Rutherfordium (Rf), Bull. Chem. Soc. Jpn, 84, 903-911 (2011). 査読有  
DOI: 10.1246/bcsj.20110126
- ⑤ Y. Nagame and M. Hirata, Production and properties of transuranium elements, Radiochim. Acta 99, 377-393 (2011). 査読有  
DOI: 10.1524/ract.2011.1853
- ⑥ M. Asai, K. Tsukada, H. Haba, Y. Ishii, T. Ichikawa, A. Toyoshima, T. Ishii, Y. Nagame, I. Nishinaka, Y. Kojima, and K. Sueki, Neutron one-quasiparticle states in  $^{251}\text{Fm}_{151}$  populated via the alpha decay of  $^{255}\text{No}$ , Phys. Rev. C **83**, 014315-1-12 (2011). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevC.83.014315
- ⑦ I. Nishinaka, M. Tanikawa, Y. Nagame, and H. Nakahara, Nuclear-charge polarization at scission in proton-induced fission of  $^{233}\text{U}$ , Eur. Phys. J. A **47**, 9-1-8 (2011). 査読有  
DOI: 10.1140/epja/i2011-11009-4
- ⑧ K. Nishio, S. Hofmann, F. P. Hessberger, D. Ackermann, S. Antalic, Y. Aritomo, V. F. Comas, Ch. E. Düllmann, A. Gorshkov, R. Graeger, K. Hagino, S. Heinz, J. A. Heredia, K. Hirose, H. Ikezoe, J. Khuyagbaatar, B. Kindler, I. Kojouharov, B. Lommel, R. Mann, S. Mitsuoka, Y. Nagame, I. Nishinaka, T. Ohtsuki, A. G. Popeko, S. Saro, M. Schädel, A. Türler, Y. Watanabe, A. Yakushev, and A. V. Yeremin, Nuclear orientation in the reaction  $^{34}\text{S} + ^{238}\text{U}$  and synthesis of the new isotope  $^{268}\text{Hs}$ , Phys. Rev. C **82**, 024611-1-9 (2010). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevC.82.024611
- ⑨ A. Toyoshima, Y. Kasamatsu, K. Tsukada, M. Asai, Y. Ishii, H. Toume, I. Nishinaka, T. K. Sato, Y. Nagame, M. Schädel, H. Haba, S. Goto, H. Kudo, K. Akiyama, Y. Oura, K. Ooe, A. Shinohara, K. Sueki, and J. V. Kratz, Extraction chromatographic behavior of Rf, Zr, and Hf in HCl solution with styrene-divinylbenzene copolymer resin modified by TOPO (trioctylphosphine oxide), J. Nucl. Radiochem. Sci. **11**, 7-11 (2010). 査読有  
<http://wwwsoc.nii.ac.jp/jnrs/paper/JN11/1/jn11104>
- ⑩ Z. J. Li, A. Toyoshima, K. Tsukada, and Y. Nagame, Ion-exchange behavior of Zr and Hf as homologues of element 104, Rf, in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$  mixed solutions, Radiochim. Acta **98**, 7-12 (2010). 査読有  
DOI: 10.1524/ract.2010.1681
- ⑪ 永目諭一郎, 原子 1 個を化学分析する, ぶんせき No. 5, 234-241 (2009). 査読無  
<http://www.jsac.or.jp/bunseki/200905.html>
- ⑫ J. Dovrak, W. Bröchle, Ch. E. Düllmann, Z. Dvorakova, K. Eberhardt, R. Eichler, E. Jäger, Y. Nagame, Z. Qin, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, R. Schuber, A. Semchenkov, P. Thörler, A. Türler, M. Wegrzecki, and A. Yakushev, Cross section limits for the  $^{248}\text{Cm}(^{26}\text{Mg}, 4-5n)^{268,269}\text{Hs}$  reactions, Phys. Rev. C **79**, 037602-1-4 (2009). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevC.79.037602
- ⑬ H. Haba, K. Akiyama, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima, T. Yaita, M. Hirata, K. Sueki, and Y. Nagame, Chloride complexation of Zr and Hf in HCl investigated by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy - Toward characterization of chloride complexation of element 104, rutherfordium (Rf) -, Bull. Chem. Soc. Jpn **82**, 698-703 (2009). 査読有  
DOI: 10.1246/bcsj.82.698
- ⑭ Y. Kasamatsu, A. Toyoshima, M. Asai, K. Tsukada, Z. J. Li, Y. Ishii, H. Toume, T. K. Sato, T. Kikuchi, I. Nishinaka, Y. Nagame, H. Haba, H. Kikunaga, Y. Kudou, Y. Oura, K. Akiyama, W. Sato, K. Ooe, H. Fujisawa, A. Shinohara, S. Goto, T. Hasegawa, H. Kudo, T. Nanri, M. Araki, N. Kinoshita, A. Yokoyama, F. L. Fan, Z. Qin, Ch. E. Düllmann, M. Schädel, and J. V. Kratz, Anionic fluoro complexes of element 105, Db, Chem. Lett. **38**, 1084-1085 (2009). 査読有  
DOI: 10.1246/cl.2009.1084
- ⑮ 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, and 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). 査読有  
DOI: 10.1021/ja9030038

〔学会発表〕（計 5 件）

- ① Y. Nagame, Liquid phase experiments with the heaviest elements, 4th International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements (TAN'11), September 5-11, 2011, Sochi, Russia 招待講演
- ② Y. Nagame, The recent superheavy element chemistry at JAEA, The 2nd International Conference on Application of Radiotracers in Chemical, Environmental and Biological Sciences, November 7-13, 2010, Kolkata, India 招待講演
- ③ Y. Nagame, Chemical investigation of Rf and Db at JAEA, 4th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry '09, November 29 - December 4, 2009, Napa Valley, California, USA
- ④ Y. Nagame, Chemical equilibrium in atom-at-a-time chemistry, 4th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry '09, November 29 - December 4, 2009, Napa Valley, California, USA
- ⑤ Y. Nagame, Aqueous chemistry of Rf and Db, Seventh Workshop on the Chemistry of the Heaviest Elements, October 12, 2009, Mainz, Germany

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

永目 諭一郎 (NAGAME YUICHIRO)

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・副センター長

研究者番号：80354885