OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Extraction experiments of element 102, nobelium, by crown ether and relativistic quantum chemical calculations on the extracted complexes
Author(s)	渡邉, 瑛介
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/92171
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　渡邉　瑛介　）	
論文題名	Extraction experiments of element 102, nobelium, by crown ether and relativistic quantum chemical calculations on the extracted complexes （クラウンエーテルを用いた102番元素ノーベリウムの抽出実験と抽出錯体の相対論的量子化学計算）

論文内容の要旨

【緒言】

原子番号101番以降の超重元素は重イオン加速器で合成される人工放射性元素であり、低生成率・短半減期であるためにその化学的性質はほとんど解明されていない。原子番号が大きくなるにつれて電子に働く相対論効果の影響は顕著になるため、超重元素の化学的性質は同族元素などから予測されるものから逸脱している可能性がある。

本研究では、104番元素ラザホージウム(Rf)と102番元素ノーベリウム(No)に着目をした。Rfの研究では、Rf^{4+}と硝酸イオンとの錯形成挙動を調べるために硝酸系陰イオン交換実験を行い、硝酸錯アニオンの形成傾向を調べることが目的である。Noの研究では、抽出化学種の構造が明瞭であるクラウンエーテル担持樹脂（Srレジン）を用いた固液抽出実験を行い、クラウンエーテルに包摂されたNo^{2+}の電子状態を調べることが目的である。

【RfとNoの実験に向けた基礎実験】

^{261}Rf（半減期68秒）および^{255}No（半減期3.5分）の化学実験のためには、加速器に直結した（オンライン）自動実験装置を用いる必要がある。まず、比較元素を用いた実験により、^{261}Rf実験と^{255}No実験の加速器オンライン実験の条件を決定した。^{261}Rf実験に向けて、^{88}Zr、^{175}Hf、^{234}Thを用いてバッチ法による陰イオン交換実験を行った。Adogen 464樹脂を用いることにより陰イオン交換反応が1分以内に化学平衡に到達していることが示され、Rfの分配係数を取得できる見込みがあることが分かった。また自動バッチ型固液抽出装置を用いて半減期4分の^{89m}Zrを用いた加速器オンライン陰イオン交換実験も行った。得られたZrの分配係数は、バッチ法で取得されていた分配係数とよく一致し、^{261}Rf実験の硝酸系陰イオン交換実験の実験条件を決定することができた。

^{255}No実験に向けて、^{47}Ca、^{85}Sr、^{133}Ba、^{226}RaのSrレジンとの固液抽出実験を、硝酸、塩酸、過塩素酸系においてバッチ法により行った。固液抽出反応は1分以内に化学平衡に到達していることが示され、^{255}Noの分配係数を取得できる見込みがあることが分かった。加速器を用いないオフラインの条件で自動バッチ型固液抽出装置を用いた模擬実験を行い、^{255}No実験の実験条件を決定した。

【クラウンエーテル担持樹脂を用いた^{255}Noの加速器オンライン固液抽出】

理化学研究所のサイクロトロンを用いて^{255}Noを製造し、Srレジンによる^{255}Noの加速器オンライン固液抽出実験を自動バッチ型固液抽出装置を用いて行った。^{255}Noの分配係数の振とう時間依存性データを取得したところ、硝酸系固液抽出おける^{255}Noの分配係数は振とう時間60秒から180秒にかけて上昇した。そしてその分配係数は、アルカリ土類金属イオンの中で最も高い分配係数をもつSrと同じかそれ以上の値であった。平衡到達挙動および取得された分配係数がアルカリ土類金属イオンのデータから予測していたものよりも異なっていることが示唆された。また塩酸系でのNoの分配係数は、ほとんど元素間の差が無いSr、Ba、Raの分配係数と同じかそれ以上の可能性が示唆された。抽出反応の考察に先んじて、No^{2+}の水和数を第一原理分子動力学計算シミュレーションによって推定し、Srレジンに担持されたSrの広域X線吸収微細構造を取得し、クラウンエーテル包摂錯体構造を推定した。

従来からNo^{2+}との挙動の比較が行われてきたアルカリ土類金属イオン（硬い酸）にくわえ、軟らかい酸として知られるPb^{2+}をNo^{2+}との比較対象として新たに用いて抽出反応の考察を行った。相対論的密度汎関数理論計算によって示されたNo^{2+}のクラウンエーテル包摂錯体の電子状態は、Pb^{2+}の包摂錯体に似て共有結合性のより高い状態であることが示唆された。このような包摂錯体の形成が、硝酸系におけるアルカリ土類金属イオンとは異なるNo^{2+}の抽出挙動の理由であると考察した。これまでの研究からNo^{2+}はCa^{2+}やSr^{2+}に類似した化学挙動をとると考えられてきたが、本研究において、No^{2+}がCa^{2+}やSr^{2+}とは異なり共有結合性の高い化学種を形成することがはじめて示された。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（ 渡邉　瑛介 ）

	（職）	氏　名
論文審査担当者	主 査　教授	笠松　良崇
	副 査　教授	石川　直人
	副 査　教授	奥村　光隆

論文審査の結果の要旨

申請者の博士学位への申請論文「「Extraction experiments of element 102, nobelium, by crown ether and relativistic quantum chemical calculations on the extracted complexes」（クラウンエーテルを用いた 102 番元素ノーベリウムの抽出実験と抽出錯体の相対論的量子化学計算）」に対して、2023 年 2 月 1 日に厳正に審査を実施した。

論文では、102 番元素という原子番号の大きな重元素、ノーベリウムに対して、クラウンエーテル抽出実験と理論計算を行い、新しい化学的性質の観測に成功したことが報告された。これまで重い元素に対して相対論効果によって軽い元素からの予測とは異なる特異な性質が観測される可能性が指摘されてきたが、特に溶液系の化学研究では世界的にも単純な 2 相分配挙動を比較するにとどまっていた。今回の渡邉君の研究では、化学実験と相対論を考慮した化学計算を組み合わせることで実際に化学結合に関与する軌道電子の状態とそこに働く相対論効果によって、実験にて観測された化学挙動を説明することに成功し、初めてノーベリウムが 2 族元素とは異なった結合性を持つことを明らかにした。結果として、申請された論文を博士（理学）の学位論文として十分に価値があるものと認めることとした。