

超重元素の化学への挑戦



研究ノート

篠原 厚*

Toward the Chemistry of Superheavy Elements

Key Words : superheavy elements, transactinide elements, rapid chemical separation, atom-at-a-time chemistry, Rutherfordium

1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	*1 Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86	
7	Fr 87	Ra 88	*2 Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	110	111	112		114		116			

*1 ランタノイド	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
*2 アクチノイド	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

図1 元素の周期表。(色つき)の元素まで化学実験が進んでいる。

元素の周期表はどこまで延びるのか？その最終にある元素の化学的性質は？化学者ならずとも興味あることがらである。19世紀末のベクレルによる放射能の発見に始まり、相次ぐ放射性元素の発見と人工元素の合成は人類の物質観を拡張し、現在では、超重領域の元素合成は原子番号(Z)116番にまで達している。しかしながら、これら最重核は人類がまだ数個しか創ったことのないものであり、現在のところ化学の対象とはなっていない。このような少数

(もしくは一個の)原子でしか扱えない重元素領域の化学は、まだほとんど未知の領域であり、21世紀化学のフロンティアの一つとして残されている。

本稿では、私の研究室の主要テーマの一つであり、最近日本でも本格的にスタートした超アクチノイド元素の化学の現状を紹介する。

1. はじめに

重い元素の化学的性質について考えると、103番元素ローレンシウム(Lr)で5fシリーズ(アクチノイド元素)は終わり、図1で分かるように、新しい6d遷移系列が104番元素ラザホージウム(Rf)から始まると考えられている^[3]。そこには当然新しい化学の展開が期待され、軌道電子への相対論効果により化学的性質が同族の元素から外れてくることも予想されている。

ビスマスより重い元素は全て放射性元素で、ウランより重い元素は全て人工的につくられたものであ



* Atsushi SHINOHARA
1955年5月生
1985年大阪大学大学院・理学研究科・博士後期課程修了
現在、大阪大学大学院・理学研究科・化学専攻、教授、理学博士、核化学・中間子化学
TEL 06-6850-5415
FAX 06-6850-5418
E-Mail shino@chem.sci.osaka-u.ac.jp

る。しかし、101番元素メンデレビウム(Md)以上については、寿命が短い上、原子炉ではつくり出すことができず加速器によるイオン照射で合成するため、その生成率は非常に低くなる。そのため、重・超アクチノイド元素の化学的性質の研究は、必然的に単一原子の化学となり、その原子の検出には放射能測定が唯一かつ強力な手段となる。

近年、加速器や検出法の技術的進歩もあって、新元素の合成が着々と進む一方、化学的研究もドイツの重イオン研究所(GSI)、ロシアDubnaの合同原子核研究所、スイスのポール・シュラー研究所(PSI)などを中心に、世界的な協力体制で押し進められている。以下、重元素の化学実験法の原理を簡単に説明し、次に、我々が日本原子力研究所(原研)と共同で進めている本邦初のRfの化学実験を中心に、世界の現状を簡単に紹介する。

2. 重元素化学実験の概要

重元素化学の研究で重要となるのは、もちろん化学自身であるが、重核を有効に合成するための核反応の研究とそれに続く迅速化学分離装置の開発が要となる。

重核合成は、通常、重いターゲット核に重いイオンを衝突させて起こる核融合反応で行われる。しかし、核融合反応で重い原子核がつけられると、ほとんどが核分裂するため、最終的に重い原子核として生き残る確率はZの増加とともに急激に減少する。そこで、原子核として特別に安定な鉛-208やビスマス-209などのターゲットにFeやNiなど重イオンビームを照射することで、励起エネルギーを低くおさえ、生き残る確率を大きくする反応が考案された。これをCold fusion反応と言ひ、これまで最重核の合成に用いられてきた。しかし、この反応では中性子不足の短寿命核($\ll 1$ 秒)しか生成できないため、化学的性質を研究するには不適當である。これに対し、 ^{18}O 、 ^{22}Ne などの重イオンでプルトニウム-244やキュリウム(Cm)-248といった中性子過剰の超ウラン元素のターゲットを照射すると、中性子放出が少し多いHot fusionと呼ばれる反応が起こる。この反応では、中性子過剰側の比較的長寿命(\geq 数十秒)の超アクチノイド核種が合成され、化学実験に使用できる。

超アクチノイド元素の合成率は、現在の最高レベルの加速器を使っても、104番元素で1分間に1原

子程度で、Zが1つ大きくなるにつれてその合成率は約1桁ずつ少なくなっていく。それゆえ、一回の化学操作の中で一個の原子があるかないかの状態で化学することになる。このような化学を「一度に一個の原子を扱う化学“Atom-at-a-time chemistry”」と言ひ。たった一個の原子で平衡定数のような量を導き出すためには、速い化学平衡が成立し、一つの原子が異なる化学状態の間を変遷する事象を多数回くり返し、確率分布として多数個の原子がある場合と同じ状況を実現することが必要となる。そのような分離法として、これまでクロマトグラフ法が採用されている。

一般的な実験システムの概念図を図2に示す。核反応生成物は、一般にガスジェット法で迅速化学分離装置に送られ、気相のまま、あるいは溶液の状態にして化学的性質の研究が行われる。気相実験には、元素間の吸着エンタルピーの差異を利用する熱クロ

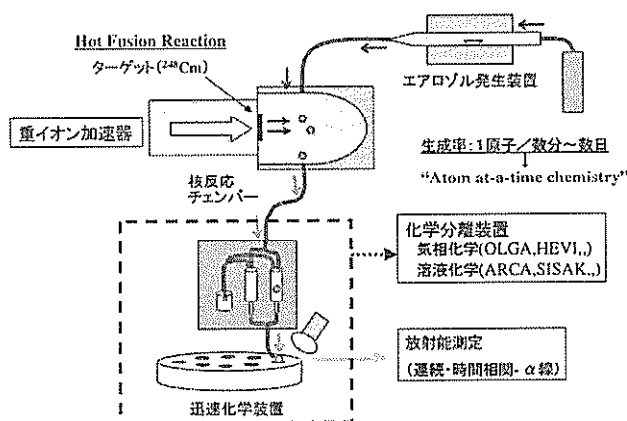


図2 重元素の化学実験の概念図

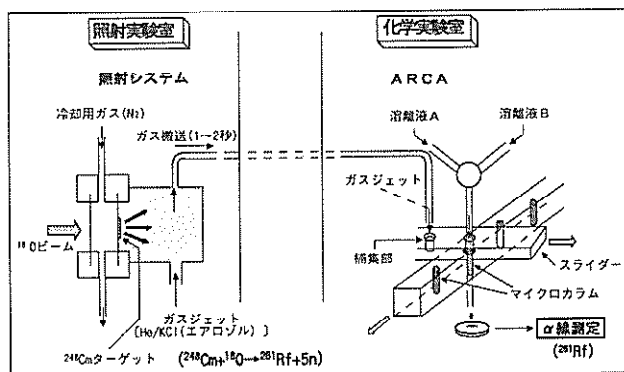


図3 ターゲットシステムと迅速自動化学分離装置 ARCA の概念図

マトグラフ法と保持時間の差を調べる等温ガスクロマトグラフ法が用いられている。液相実験では生成核を捕集した後、水溶液で洗い出して溶媒抽出等の通常の化学分離を行う方法や、図3に示すようなARCA(Automated Radiochemistry Apparatus)と呼ばれる高速液体クロマトグラフを用いた方法がある。気相実験では数秒、液相実験でも1~2分以内には測定にかけられ、時間相関情報を含んだ α 線や自発核分裂の測定から核種が同定される。

3. ラザホージウム(Rf)の化学実験

ここで、実験の一例として、我々が日本原子力研究所と共同して行っているラザホージウム(Rf)の溶液化学^[4]を具体的に説明しよう。図3に示すように、 ^{248}Cm ターゲットに原研タンデム加速器から供給される ^{18}O ビームが照射され、 $^{248}\text{Cm} + ^{18}\text{O} \rightarrow ^{261}\text{Rf} + 5n$ 反応で半減期78秒の ^{261}Rf が合成された。生成物はビームの運動量を受け取りターゲットから後方に飛び出す。反跳した生成物は、ターゲット裏面に流されている搬送ガス(He)中のエアロゾルに付着し、ガス気流に乗ってキャピラリーでARCAへ搬送された。このようにして、目的のRf原子一個が取り出される。ガスジェットはスライダの試料捕集部に90秒間吹き付けられ、スライダーが移動してカラム位置に移り、付着した生成物は溶離液(1.0–11.5M塩酸, 200 μ l)で流し出され、イオン交換樹脂で吸着もしくは溶離される。溶離試料は測定プレートで蒸発乾固され、 α 線測定された。カラムは1回使い捨てで、十数個カートリッジ状のものが実際には2系統並列にあり、交互に新しいカラムが挿入される。これにより時間のロス無く、すべての流れがコンピュータコントロールされている。装置の外観を図4に示した。この実験では1サイクル約2分程度の操作が数千回繰り返された。また、同族元素のジルコニウム(Zr)やハフニウム(Hf)および擬4族のトリウム(Th)についても同様の実験が行われ、相対論効果による同族間の性質の違いが調べられた。得られた分配率の塩酸濃度依存性を図5に示す。これで分かるようにZrやHfおよび擬4族のThと比較すると、Zrに近い挙動を示すことが分かった。これは、混酸系(硝酸+フッ酸)でGSIとPSIの実験で見出されたThとよく似た挙動を示す結果と相反するもので興味深く、現在議論が続いている。



図4 原研製ARCAの外観

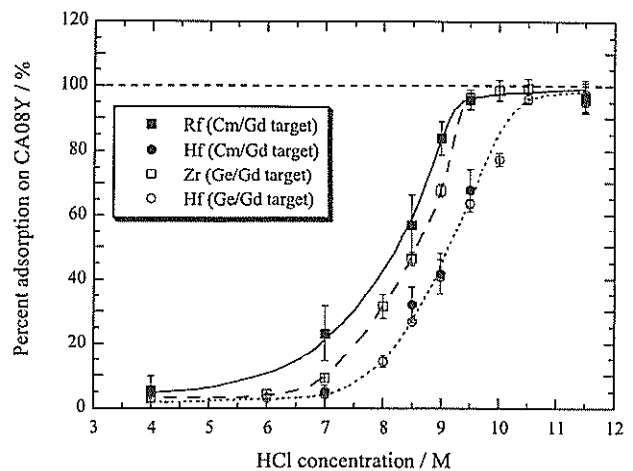


図5 Rfの塩酸系陰イオン交換挙動。塩酸濃度に対する分配率(%)の変化を示す。

4. 重元素化学の現状

このような多くの時間をかける割には事象の少ない困難な実験を積み重ね、少しずつ超アクチノイド元素の化学的性質が明らかにされつつある。これまでに、数種類の気相実験や液相実験がなされ、Rf、ドブニウム(Db)、シーボーギウム(Sg)については予想通り4族、5族、6族元素であることが確認されており、現在、上述のような同族間の挙動の違いに着目した実験が進められている^[5]。また最近、107番元素ボーリウム(Bh)の気相実験が1ヶ月もの間行われ、6個の ^{267}Bh (半減期17秒)の検出により、 BhO_3Cl は、Tc、Reの同じ三酸化塩化物よりも揮発性が小さいことが示され^[6]、さらに、つい最近の国際会議で108番元素ハッシウム(Hs)の気相化学の第一報も報じられた。

本研究室でも、上記の共同研究に加え、新たな実験システムの構築と化学の展開を目指して迅速化学操作の基本要素となる装置の開発を進めている。特に、搬送生成物の化学形のコントロールが容易となるような生成物捕集ユニットを開発中で、この部分が改良されればより多様な化学的性質の研究の道が開かれると考えている。現在、イオン交換分離装置のテストベンチによるテスト結果に基づき、実際の実験に使う自動化学操作システムの試作を行っている。本実験システムは東北大学のサイクロトロンノのビームラインに設置し、重アクチノイド領域の元素の化学実験から開始する予定である。

5. おわりに

加速器や実験技術の飛躍的な進歩により、わずか一個の原子の生成をも確認し、その一つ一つの原子の化学的挙動を調べることも可能になった。しかし、単一原子の化学が本当に通常の化学と比較できるかという本質的な問題や化学形の同定の困難さなど、解決すべき課題も多い。当研究室ではこれらの問題に重点を置いた研究も進めている。現在、理化学研究所や原研-KEKにおいて新しい加速器施設の建

設も進められており、日本の重元素科学研究も本格化してきた。長寿命の超重元素($Z \sim 114$)の存在が予言されて30年以上になるが、やっとその姿が見え隠れしてきた。 $Z=126$ からはまだ人類が見たことがない g 電子も現れる。そこではどのような化学が展開されるのであろうか？来るべき化学の新天地のために、困難であるがチャレンジングな重元素の化学を地道に進めたく思っている。

参考文献

- [1] 永目, 工藤, 篠原, *Radioisotopes*, 49, 363(2000); 篠原, *化学*, 56, 66(2001).
- [3] B. Fricke, *Struct. Bonding*, 21, 89(1975).
- [4] H. Haba, et al., *Radiochim Acta*, 89, 733 (2001).
- [5] Special issue of *Radiochim. Acta*, "One Hundred Years after the Discovery of Radioactivity", *Radiochim. Acta*, 70/71(1996); W. Greiner and R.J. Gupta, eds., "Heavy Elements and Related New Phenomena, Vol.1", World Scientific, Singapore(1999).
- [6] R. Eichler, et al., *Nature*, 407, 62(2000).

