

■ 超重元素の化学

第7周期遷移元素化学の開拓を目指して



核化学的手法による超重元素の価電子状態の解明グループ ■ 永目 諭一郎 ■

1. はじめに

地球上では今日まで、図1の周期表に示すように117種類の元素が報告されている。原子番号89のアクチニウム (Ac) から始まるアクチノイド系列は5f電子軌道を満たしながら、103番元素ローレンシウムで (Lr) で終わる。したがって104番元素のラザホージウム (Rf) から112番元素までは、6d遷移元素として第7周期の第4-12族元素に位置づけられている。さらに重い113-118番元素はそれぞれ第13-18族元素とされている。このRfからのアクチノイドを超える元素を総称して超アクチノイド元素、あるいは最近では超重元素とも呼んでいる。

超重元素は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、実験的に超重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。したがって、信頼できるデータはごく限られたものしかない。あるいは超重元素はまだ「化学」の対象としてはほとんど扱われたことがないといっても過言ではないかもしれない。超重元素の化学的研究には、未知の元素の化学的性質を調べ、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もある。すなわち、相対論的効果で化学結合に関与する価電子の軌道に変化が生じ、周期表から予想される化学的性質に従わない可能性も指摘されている。

周期表上で原子番号の上限に位置する元素の性質はどうなっているのか。核化学、放射化学のみならず、無機化学、分析化学の立場からも大きな挑戦的課題といえる。本稿では、超重元素の化学的研究の概要と原子力機構のタンデム加速器施設で進めている超重元素 Rfの化学的研究に関するこれまでの成果を簡単に述べ、これに基づく今後のRf、105番元素ドブニウム (Db) の研究の展開について紹介する。

2. 超重元素の合成

超重元素の化学的性質を調べるには、少なくとも化学操作を行い測定が終了するまでの間、対象とする超重核種が生存していなければならない。したがって、できるだけ長い寿命をもった核種を合成する必要がある。一般にはウラン (U)、プルトニウム (Pu)、キュリウム (Cm) などのアクチノイド元素をターゲット

1																	18						
H																	He						
2																	10						
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne		
3	4															11	12	13	14	15	16	17	18
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar		
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118						
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	112	113	114	115	116	117	118						
ランタノイド		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71							
アクチノイド		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103							
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							

図1 元素の周期表。超重元素を赤色で示してある。

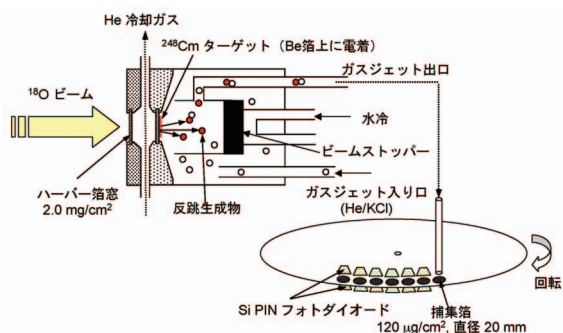


図2 ガスジェット搬送装置と結合した超重元素合成用ターゲットチェンバーならびに連続 α 線測定装置

に、酸素(O)、ネオン(Ne)、カルシウム(Ca)のように比較的軽い重イオンビームを衝突させて合成する。

図2に原子力機構タンデム加速器施設に設置した超重元素合成用のターゲットチェンバーを示す。照射熱による放射性Cmターゲットの破損を防ぐため、いくつかの工夫がしてある。タンデム加速器からの ^{18}O 重イオンビームは ^{248}Cm ターゲットと核反応を起こし、 ^{261}Rf を生成する(既存のRf同位体では ^{261}Rf が最も長い半減期を有する。また表1に示す核反応系が最も大きな生成断面積を期待できる)。合成された ^{261}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ガス中にいったん捕獲される。エアロゾルに付着した生成物は、Heガスのジェット気流でテフロン細管(直径2.0mm)を通して約20m離れた化学実験室へと2-3秒で搬送される(ガスジェット搬送装置)。

^{261}Rf の測定には図2に示すような連続 α 線測定装置を用いた。ガスジェットで運ばれてきた核反応生成物は、円盤の周囲に取り付けられた薄膜に一定時間吹き付けられる。その後円盤を回転させて次の位置へと移動させる。移動した先には薄膜の上下に検出器を配置して、薄膜に吹き付けられた生成物からの放射線(こ

こでは α 線)を測定する。一定時間毎にこの操作を数百回と繰り返し、超重核 ^{261}Rf からの α 線を測定した。表1にタンデム加速器を用いて合成したRfならびにDbの合成核反応と生成核種及びその半減期と生成率を示す。なお ^{262}Db も既存のDb同位体の中では最も長い半減期を持つことがわかっている(最近ロシアで長寿命のDb同位体の確認を報告しているが、まだ承認されていない)。Rfの生成率が1分間に約2原子、Dbに至っては4分間に1原子である。

3. 超重元素の化学的研究

先に述べたように、超重元素の化学実験では一度に扱える原子の数はわずか1個であり、しかもそれを素早く分離分析して化学的性質を決めなければならない。このような化学をシングルアトム化学あるいはatom-at-a-time chemistryという。

通常の化学ではモル量、すなわち 10^{23} 個レベルの原子を扱う。わずか数個の原子で化学的性質を決めることができるのだろうか。当然シングルアトム化学では、マクロ量で扱われる熱力学的平衡論(質量作用の法則)は適用できない。しかし単一粒子を仮定した熱力学的関数を導入することで、質量作用の法則と等価の解釈ができると提案されている。例えば二相間における原子の分配は、1個の原子がどちらかの相で観測される確率として定義される。統計的な分配を考えれば、分配係数は二相分配の化学操作を多数回繰り返すことで、それぞれの相での原子の確率分布として求めることができる。また何段もの交換過程を経るクロマトグラフ法は、原理的には1個の原子でも統計的な挙動を反映していると考えられる。このため速い化学平衡を伴うクロマトグラフ法がシングルアトム化学では有効な分析手法となる。

超重元素の化学実験は、以下のような4つの基本操作に分けられる。1)重イオン加速器を用いた超重元素

原子番号	核種	半減期(秒)	合成のための核反応	生成断面積(nb)	生成率
104	^{261}Rf	78	$^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O},5n)$	13	2 原子/分
105	^{262}Db	34	$^{248}\text{Cm}(^{19}\text{F},5n)$	1.5	0.25 原子/分

表1 原子力機構タンデム加速器施設で合成された超重元素 ^{261}Rf 、 ^{262}Db とその半減期ならびに生成率[1]

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輸送(ガスジェット搬送)、3)素早い化学分離操作と放射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放射線(主に α 線)の測定。この一連の操作を迅速に数百回あるいは数千回と繰り返し行う必要がある。我々は3)の化学分離手法に迅速イオン交換装置を開発してRfのイオン交換挙動を調べてきた。この装置は78秒で壊変する ^{261}Rf のイオン交換分離を迅速に行うため、200-300 μL という微量な溶液で効果的な分離が行えるよう設計されている[2,3]。以下にこれまでの成果の一部を紹介する。

図3に、1893回のイオン交換実験から得られた塩酸(HCl)水溶液中でのRfの陰イオン交換挙動を示す。周期表上で軽い同族の元素である(と予想される)ジルコニウム(Zr)とハフニウム(Hf)の挙動も全く同じ実験条件下で調べた。ここで用いたZrとHfの原子数は約 10^6 個で、Rfのそれはatom-at-a-timeである。それぞれの元素の陰イオン交換樹脂への吸着率をHCl濃度の関数で示してある。吸着率の大きさにわずかの違いは見られるが、Rfの吸着挙動がZrやHfのそれと非常に似ていることがわかる。とくにHCl濃度が7Mを越えると吸着率が急激に大きくなる傾向は周期表第4族元素に特有な挙動である。Rfが周期表第4族元素としての性質を有することを十分な統計量と系統性(吸着率の濃度依存性)にもとづいて結論づけることができた[2]。

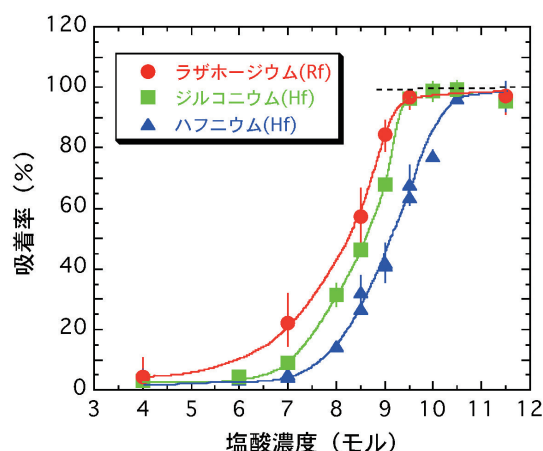


図3 Rf、Zr及びHfの陰イオン交換樹脂への吸着率と塩酸濃度の関係[2]

次にフッ化水素酸(HF)水溶液系でのRfの陰イオン交換挙動を示すが、きわめて興味深い結果が得られた。ここでは4226回にも及ぶイオン交換実験から、 ^{261}Rf に帰属する α 壊変を266事象観測した。これは16回のイオン交換分離でようやく1個のRf原子を捕らえたことになる。図4には、吸着率から見積もったRf、Zr、Hfの分配係数(K_d)を HF_2^- イオン濃度の関数で示してある(濃HF溶液中では、HFの解離により HF_2^- イオンが主に存在するためである)[3]。 K_d と HF_2^- イオン濃度の両対数プロットで見ると、三者ともに K_d が直線的に減少している。これは陰イオン交換樹脂に吸着している金属フッ化物イオンがカウンターイオンである HF_2^- と置き換わっていることを示している。興味深いのは、ZrとHfは全く同じ K_d 値を示し、勾配が-3であるのに対し、Rfの K_d はそれらより著しく小さく、しかも勾配が-2となっている。これは陰イオン交換樹脂に吸着しているフッ化物イオンの化学種が、Zr、HfとRfとは異なっている可能性を示唆している(詳細はまだ明かではない)。また最近の研究から、Rfがフッ化物を形成する能力はZrやHfのフッ化物形成にくらべて著しく弱いこともわかってきた。さらに希薄なHF水溶液中ではRfが $[\text{RfF}_6]_2^-$ として溶存していることも明らかになってきた[4]。

フッ化物形成に見られるRfと同族元素との明らかな挙動の違いが、果たして相対論的効果に起因しているのだろうか。定量的な理解のためには理論計算を含めた検討がさらに必要である。しかし超重元素のシングルアトム化学で、化学種を推定し、また同族元素と

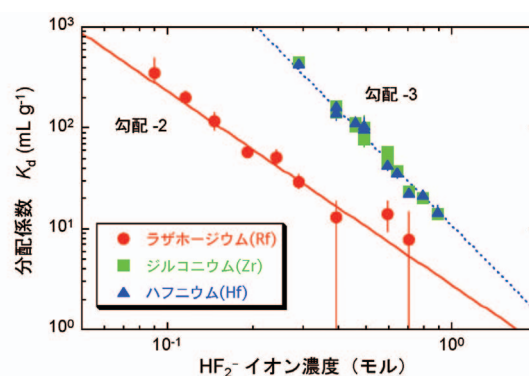


図4 Rf、Zr及びHfのHF水溶液中での陰イオン交換における分配係数と HF_2^- イオン濃度の関係[3]

の違いをこのように顕著に観測したのは初めてのことである。さらに極めて高い精度でRfの K_{α} を配位子の関数として取得することもできた。ようやくシングルアトムレベルでも「化学」の議論ができるようになってきたといえる。1970年代頃から始まった従来のパイオニア的な超重元素の化学的研究は、おおまかな性質を調べて周期表の位置を推測するという観点であった。これを第1世代の超重元素化学と呼べば、シングルアトムをもとに定量的な化学量の取得を目指した化学的研究を第2世代と呼ぶことができる。我々の成果は、十分な信頼性を持って定量的な議論を可能にしたという意味で、第2世代の先駆的研究として位置づけられている。

今後Rfのフッ化物形成に関しては、より定量的な議論を進めるため、フッ化物錯体の生成定数の取得を目指している。これによりフッ化物形成における自由エネルギー変化などの熱力学的な考察へと発展させていきたい。また逆相クロマトグラフ法を利用した抽出剤との錯形成反応などもRfの性質を理解していくうえで重要なパラメータと考えている。分光学的手法が使えない超重元素の化学的研究では、地道な系統的データの積み重ねが不可欠である。

Dbの化学的性質に関する研究は、当グループの最も重要なテーマの一つである。表1からわかるようにDbの生成量はRfの約10分の1である。しかも半減期が約30秒とさらに短くなっている。対象とする超重元素の原子番号が1つ大きくなるだけで、格段に実験の困難さは増してくる。このため生成量を増やすためのターゲット装置の改良、ガスジェット搬送効率の増加、ならびに化学分離装置の改良などが必要となる。現在、Dbを対象にクロマトグラフ実験を行う新たな迅速化学分離装置の開発を進めている。2006年の後半からは本格的にDbの化学実験に着手していきたいと考えている。

またイオン化ポテンシャルやイオン価数、イオン半径などは原子価電子のエネルギー準位を直接的に反映する基本的な化学量である。電気化学的手法などを取り入れたシングルアトムレベルでの酸化・還元電位の測定など新たな方法論の展開も本研究グループの重要な研究テーマの一つである。

4. 重・超重核の核的研究

超重元素の化学的性質を調べる際、最終的には超重核種の壊変に伴う放射線（主に α 線）を観測することになる。したがって超重核や、その娘核の半減期や α 線エネルギー、あるいは自発核分裂片運動エネルギーなどを、精度良く正確に測定する技術と同時に正確な壊変情報が必要となる。したがって重・超重核の核的研究も超重元素の化学的研究にとっては重要な研究課題の一つである。

また先に述べたように、化学挙動を調べるにはより長い寿命を持った核種を合成する必要がある。最近の理論的研究をもとに、中性子数 $N=162$ を持つ超重核領域での変形した閉殻構造が実験的に明らかになりつつある。殻構造はさらに重い超重元素の安定性にも重要な役割を果たす。重・超重核の核分裂障壁、多重極変形度や慣性モーメントなどの核データはきわめて貴重な情報である。しかし、これまでの超重核の核構造はほとんど α 線のエネルギーや半減期をもとに議論されてきた。 γ 遷移の観測から核の励起準位構造や基底状態のスピン・パリティといった物理量が決定されている核種はほとんどない。最近、我々のグループでは、 $^{248}\text{Cm} (^{13}\text{C}, 4n)$ 反応を用いて102番元素 ^{257}No （半減期26秒）を合成し、 ^{257}No の α 壊変に伴う γ 線及び内部転換電子を同時計測して娘核 ^{253}Fm の励起準位を構築した。また ^{257}No の基底状態の中性子軌道配位を初めて実験的に決定することに成功した[5]。今後はより重いLr、Rf、Dbなどの核分光実験を進め、超重核領域での殻構造を明らかにしていく計画である。

5. 最後に

超重元素の化学的研究には、放射性のアクチノイドターゲットを使用して元素合成を行う重イオン加速器施設、特殊な迅速化学分析装置、ならびに単一の原子核の壊変で核種を同定するための高度な計測技術の開発などを必要とする。このため世界的にはヨーロッパ、ロシア、米国の限られた研究所でしか行われていない。国内では、このような実験が行えるのは現在原子力機構のタンデム加速器施設だけである。国内外の研究機関と積極的に研究協力を進め、超重元素の化学的研究における国際拠点（COE）としての地位を確立

していきたい。また、さらに重い元素の化学的研究へ向けた実験的基盤の構築も平行して進めていく計画である。

国外も含めたこれまでの一連の研究から、超重元素が第7周期に属するであろうことはほぼ明らかになってきた(図1参照)。しかし、この先の元素もそれぞれの族の元素と同じような性質を示すのだろうか。Rfでさえ実験系によっては予想もしなかった同族元素との大きな違いが観測されている。相対論的効果がさらに大きくなり、もしかすると2、3族ずれた性質を示す可能性さえも十分ある。既存の二次元の周期表では表すことができないかもしれない。全く未知の化学が待っている。

元素の周期表はどこまで延長できるのだろうか。新しく発見されてくる重い元素はどのような性質を示し周期表のどこに入るのだろうか。そして周期表はどん

な構造になるのだろうか。超重元素の化学的研究は21世紀における最先端化学の一つと位置づけられよう。

参考文献

- [1] Y. Nagame et al., *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **3**, 85 (2002).
- [2] H. Haba et al., *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **3**, 143 (2002); 羽場宏光 他、基礎科学ノート, **9**, 9 (2002).
- [3] H. Haba et al. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5219 (2004); 塚田和明 他、基礎科学ノート, **12**, 45 (2005).
- [4] A. Toyoshima et al., to be submitted.
- [5] M. Asai et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 102502 (2005).

