

ディビジョン番号	17
ディビジョン名	資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学

大項目	3. 核化学・放射化学
中項目	3-1. 核化学・放射化学
小項目	3-1-1. 超重元素の化学

概要（200字以内）

周期表上で原子番号の上限に位置する超重元素は人工的に核反応で合成される。新しく発見されてくる超重元素の性質はどうなっているのか。周期表のどの位置に入るのだろうか。シングルアトムレベルでしか調べることができない、超重元素の化学的研究の最先端を紹介する。

現状と最前線

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。

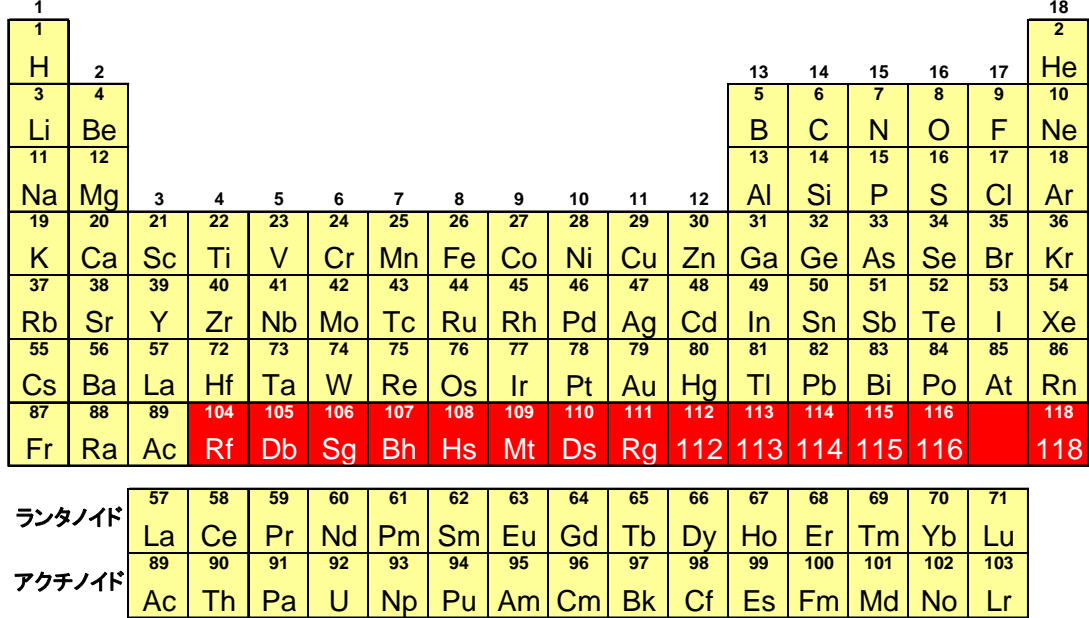


図1 元素の周期表

超重元素の化学的研究には、新しく発見されてくる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化学として最も基本的な課題であると

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。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、無機化学の立場からもきわめて興味深い研究テーマである。

超重元素は人工的に原子核反応で合成されるが、生成量はきわめて少ない。たとえば104番元素のRfで1分間に数原子、108元素ハッシウム(Hs)にいたっては1日に数原子という割合である。しかも数十秒の半減期で壊変してしまう。このため1個の原子が合成されても、次の原子が合成されるまで前に合成された原子は生き残っていることができない。つまり化学操作で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(atom-at-a-time chemistry)という。現在、速い化学平衡を伴うガスクロマトグラフ法や液体クロマトグラフ法などがシングルアトム化学に適用されている。

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、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) 目的の超重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、数千回と繰り返し行い、統計的なクロマトグラフ挙動を調べる。しかし化学平衡に到達する時間や放射線検出方法など実験系も制限されるため、断片的なデータが多く、また統計的にも信頼性に欠け、熱力学的な考察に堪えうような化学量はほとんど得られていない。

世界的に超重元素の化学的研究に取り組んでいるグループは、主に米国ローレンスバークレー国立研究所、ロシア合同原子核研究所、ドイツ重イオン研究所、スイスのポールシェラー研究所、そして日本では日本原子力研究開発機構(原子力機構)である。最近では理化学研究所(理研)や大阪大学でも超重元素の化学的研究に取り組み始めている。超重元素の合成には放射性のアクチノイドターゲットを使用するため、特殊な照射設備等を有する加速器施設が必要で、このため限られた研究所でしか実験ができない。以下に、最近原子力機構のタンデム加速器施設で行われたRfの液体クロマトグラフに関する研究の一部と、ヨーロッパの核化学研究グループが行ったHsのガスクロマトグラフ実験の概要を紹介する。

原子力機構のタンデム加速器で108MeVに加速された 180 イオンをターゲットチェンバーに導き、 ^{248}Cm ターゲットを照射する。 $^{248}\text{Cm}(^{180}, 5n)$ 反応で合成された ^{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}Rf は、Heガスのジェット気流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、AIDA(Automated Ion-exchange separation apparatus coupled with the Detection system for Alpha spectroscopy)と呼ばれ、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 \cdot L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。内径1.6mm、長さ7.0mm(または内径1.0mm、長さ3.5mm)

というマイクロカラムを用いて試料の溶解からイオン交換分離、 β -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20秒で、 ^{261}Rf をAIDAに捕集してから約80秒後には β -線測定を開始することができる。この分離操作を数千回と繰り返し行い、無機酸水溶液中でのイオン交換挙動を系統的に詳しく調べている。なかでもフッ化水素酸水溶液中(HF)でのRfの陰イオン交換樹脂への吸着挙動にきわめて興味深い結果が得られているので以下に紹介する。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 β -壊変を266事象観測している。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2にイオン交換樹脂への吸着率から見積もったRf、Zr及びHfの分配係数(K_d)とフッ化水素酸濃度の関係を示す。興味深いのは、ZrとHfは全く同じ K_d 値を示し、勾配が-2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。さらに薄いHF水溶液中($3 \times 10^{-3}\text{M}$)で、Rfは $[\text{RfF}_6]^{2-}$ という化学種で溶存していることも明らかになってきた。フッ化物形成に見られるRfと同族元素との明らかな性質の違いが、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、化学種を決定し、また同族元素と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_d を配位子の関数として取得しており、世界的にも注目される成果である。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。

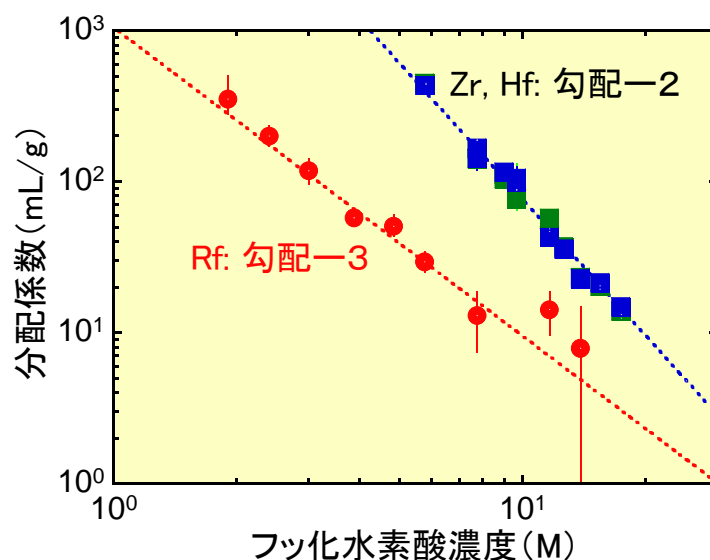


図2 Rf、Zr および Hf の分配係数と HF 濃度の関係

次にヨーロッパの核化学研究グループが、 $^{248}\text{Cm}(^{26}\text{Mg}, 5n)$ 反応で半減期約14秒の ^{269}Hs を合成

し、その揮発挙動をガスクロマトグラフ法で調べた成果を紹介する。周期表で同族の元素と期待されるオスmium (Os) の四酸化物 OsO_4 は室温でも揮発性の物質として知られている。このため、図3のような実験が考案された。核反応で生成した ^{269}Hs はターゲットから飛び出し、He と酸素の混合ガス中で捕獲され、ガスとともにオープンを通って四酸化物 HsO_4 を形成する。生成した HsO_4 はガス気流で12対の・線検出器からなる熱クロマトグラフ部へと運ばれる。ここはサーモスタットと液体窒素によって $20^{\circ}C$ から $-170^{\circ}C$ という低温領域にまで温度勾配を与えてある。熱クロマトグラフと放射線検出器を兼ね備えたユニークな装置である。実験の結果、 HsO_4 は $-44^{\circ}C$ で、 OsO_4 は $-82^{\circ}C$ に相当する位置の検出器の表面に吸着していることが確認された。両者の吸着温度に差は見られるが、 HsO_4 の揮発性は OsO_4 と同様に高く、まさしく HsO_4 が生成され、 Hs が周期表第8族元素であると結論している。まだ相対論的效果を議論できるような精度の実験ではないが、わずかに7個の原子で Hs の化学的性質を調べた成果である。

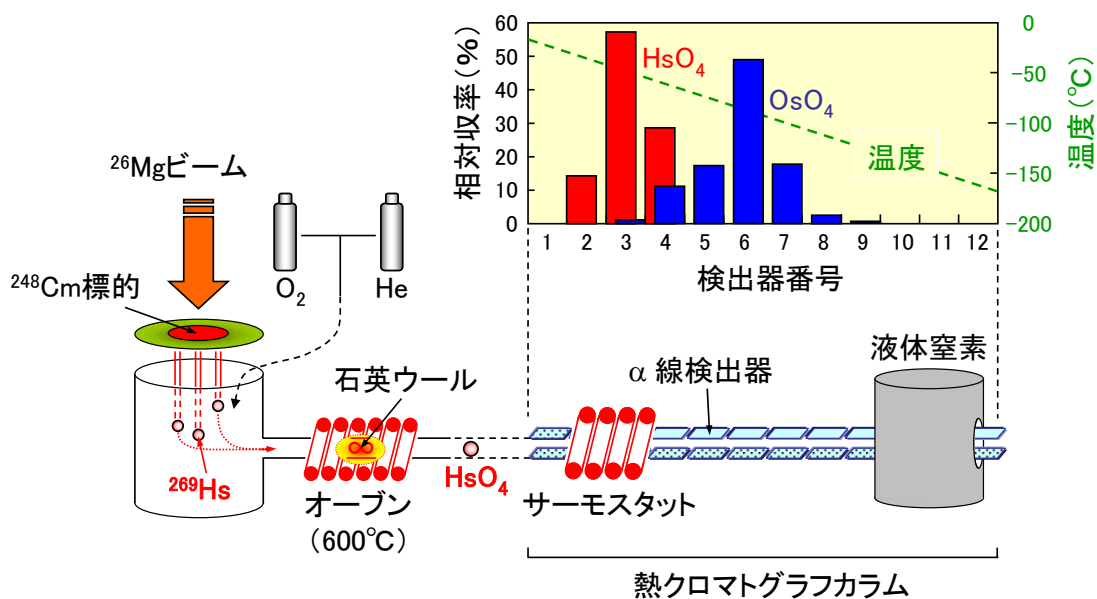


図3 Hs のガスクロマトグラフ実験の概要。右上に HsO_4 ならびに OsO_4 の相対収率を・線検出器の番号に対して示してある。点線は熱クロマトグラフの温度分布。

これまでの一連の研究から超重元素 Rf から Hs までは、第7周期のそれぞれ第4-8族元素の性質を示すことがほぼわかってきた。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。相対論的效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といえるだろう。

今後はさらに重い元素の研究へと進んでいこう。しかし、 Hs の生成率が1日に数原子で

あり、さらに重い元素となると1週間や1ヶ月に数原子の生成しか望めない。生成量を増やすためにイオンビームの強度を増加する加速器技術やそれに耐えるターゲットの作成技術、そしてより迅速で効果的な化学分離装置の開発が必要となる。一方、比較的軽い超重元素の化学的性質でも、ようやく熱力学的な量を議論できるデータが得られるようになってきた。今後も Rf や 105 番元素ドブニウム (Db) さらには 106 番元素シーボーギウム (Sg) の詳細な化学的研究から本格的な「化学」の展開を進める必要がある。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化学の新たな方法論の展開も必要であろう。また最近、超重元素の合成実験に使用されている反跳核分離装置で、目的生成物を選択的に分離し、それを化学分離装置へと導く複合システムの開発が世界的に進められている。理研においても反跳核分離装置 (GARIS) と化学分離装置を結合して超重元素化学の新たな展開を図っており、今後の進展が期待される。

元素はどこまで存在するのだろうか、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。今後の発展が楽しみである。

将来予測と方向性

・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

これまでは速い化学平衡を伴うガスクロマトグラフ法や液体クロマトグラフ法などがシングルアトム化学に適用されてきた。今後は電気化学的手法などを取り入れたシングルアトム化学の新たな方法論の展開が期待される。これにより超重元素のイオン化ポテンシャルやイオン価数、イオン半径などの情報の取得が期待できる。

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

超重元素の生成量を増やすために、加速器からのビーム量を飛躍的に増大する必要がある。加速器技術開発が不可欠である。また超重原子の電子状態を直接観測する手法の開発が望まれる。生成した超重原子をトラップし、レーザー分光などを用いて原子状態を調べていく必要がある。

キーワード

超重元素、相対論的効果、シングルアトム化学、迅速化学分離、ラザホージウム、ハッシュウム

(執筆者：永目論一郎)