総 説

超アクチノイド元素研究の現状と展望[†]

永目論一郎

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

(旧 日本原子力研究所 先端基礎研究センター)

319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

Key Words : transactinide elements, periodic table of the elements, synthesis of transactinide elements, element 113, chemistry of transactinide elements, rutherfordium, hassium, element 112

1. はじめに

2004 年 11 月にスロヴェニアの Bled (ブレッド) で開催された国際純正応用化学連合 (IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry) の会議で, 111 番元素の名称を roentgenium (レントゲニウム), 元素記号を Rg とすることが正式に承認された¹⁾。2003 年 8 月, カナダ・オタワでの IUPAC 総会で, 110 番元素の名前 darmstadtium (ダームスタチウム), 元素記号 Ds が承認されたのに続く, 新元素命名に関するニュースである。レントゲニウムの起源は, 科学者 Wilhelm Conrad Roentgen だとすぐにわかるが, ダームスタチウムはドイツの町の名称 Darmstadt (ダルムシュタット) に由来しており, この町にある重イオン研究所 (GSI: Gesellschaft für Schwerionenforschung) で初めて合成された。実際には 107 番元素ボーリウム (Bh) から 112 番元素まで, GSI が合成を確認している。なお 112 番元素以降に関しては, まだ IUPAC は新元素として認定してはいない²⁾。

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 (Lr) で終わる³⁾。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。更に重い 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⁴⁾。

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。

超アクチノイド元素を含む人工元素の発見は, 当初アメリカとロシア (旧ソ連) の間での国の威信をかけた競い合いであった。1980 年代に入るとドイツの GSI がこのレースをリードするようになり, 107 ~ 112 番元素の合成に成功した⁵⁾。最近, ロシアの Dubna (ドブナ) にあるフレーロフ核反応研究所 (FLNR: Flerov Laboratory of Nuclear Reactions) が 112 ~ 118 番元素の合成を報告している⁶⁾。歴史的に, 新しく発見した元素には, 発見者あるいは研究グループが希望する名前を提案できることになっている。残念ながら, 日本にちなんだ元素名は

[†] Transactinide Element Research—Present Status and Perspectives.

Yuichiro NAGAME: Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, 2-4, Shirane, Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki Pref. 319-1195, Japan.

1 H																	18 He						
3 Li	4 Be															13 B	14 C	15 N	16 O	17 F	10 Ne		
11 Na	12 Mg	3 Al	4 Si	5 P	6 S	7 Cl	8 Ar											13 Ga	14 Ge	15 As	16 Se	17 Br	18 Kr
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				54 Xe		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				86 Rn		
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	86 Rn				118		
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112	113	114	115	116						118		

ランタノイド

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu

アクチノイド

89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

図1 元素の周期表

まだ一つもない。昨年（2004年）、理化学研究所（理研）で113番元素の合成が報告された⁷⁾。今後の追試いかんによっては日本初の元素命名権が取得できる可能性もある。

最近の我が国における重元素研究の進展は著しく世界的にもトップレベルを進んでいる。超アクチノイド元素研究に関する概要や成果は、成書⁴⁾や解説記事⁸⁾を参照していただきたい。本稿では、超アクチノイド元素の合成やその化学的性質に関する日本での最新の研究成果を中心に紹介し、併せて世界の現状を概説する。そして最後に今後の展望を概観したい。

2. 超アクチノイド元素の合成

2.1 冷たい核融合と熱い核融合

超アクチノイド元素は重イオンビームを用いて核融合反応で合成される。この反応では、入射ビーム核とターゲット核がまず融合して励起した原子核、複合核を生成する。複合核はすぐに中性子や γ 線などを放出して残留核種（超アクチノイド核種）として生き残るか、核分裂して壊れてしまう。したがって、超アクチノイド核種の生成率は複合核の生成確率と残留核種の生き残り確率の積で表される。しかし、超アクチノイド核のように励起した重い原子核では、核分裂で壊変する確率が圧倒的に大きく、残留

核種の生き残り確率はきわめて小さい。

超アクチノイド元素の合成には、これまで以下のような二つの核反応のタイプが試みられてきた。第一の反応は、上記GSIや理研が主として進めてきた方法で、鉛（Pb）やビスマス（Bi）をターゲットにして、ニッケル（Ni）や亜鉛（Zn）などの重イオンビームを照射して合成する方法である。複合核の励起エネルギーを比較的低くできるため、核分裂の確率を小さくして生き残り確率を高めることを重視している。複合核から中性子1個を放出して目的の超アクチノイド元素（核種）を合成する手法で、冷たい核融合反応と呼ばれる。107～113番元素がこの反応で合成された。

第二の方法は、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反応である。106番元素シーボーギウム（Sg）までがこの方法で合成確認され、最近では112～118番元素の合成が報告されている。この反応では複合核の生成確率を大きくできるが、励起エネルギーが先の反応に比べると高いため、3～5個の中性子を放出して目的の超アクチノイド核種を生成する。熱い核融合反応と呼ばれる。

図2 理研における113番元素合成実験の概要⁷⁾

超アクチノイド元素の生成断面積は先に述べたように非常に小さく、数ナノバーン ($\text{nb}: 1 \text{ nb} = 10^{-33} \text{ cm}^2$) 以下で、数分から数日あるいは数か月に1原子程度の生成率である。また合成される核種の半減期も数十秒からマイクロ秒ときわめて短い。このため超アクチノイド元素を合成してそれを確認するには、短時間で目的の核種を効率よく集め、かつ副生成物をできるだけ（理想的には全て）除くための分離収集系と、1個の原子でも新しい元素の核種として同定できる精巧な放射線計測系を準備する必要がある。磁場や電場を使って目的の生成物を選択的に分離収集する反跳核分離装置の開発は、新元素発見にめざましい進歩をもたらした。107番元素以降の発見には全てこのタイプの分離装置が使用されている。装置の詳細については文献^{5), 9)}を参考にしたい。以下に冷たい核融合反応を用いて理研で合成された113番元素の実験の概要と結果を、またロシアFLNRで行われている熱い核融合反応を用いた超アクチノイド元素合成研究の一部を紹介する。

2.2 理研における113番元素の合成

実験は2003年9月から12月までと2004年

7～8月の2回に分けて、約80日間行われた。図2に実験の概要を示す。理研重イオン線形加速器で352.6 MeVに加速した ^{70}Zn イオンを ^{209}Bi ターゲットに照射して $^{209}\text{Bi}(^{70}\text{Zn}, n)$ 反応で生成する113番元素 $^{278}113$ を合成した。そして核反応による反跳でターゲットから飛び出てきた $^{278}113$ を、理研で開発した気体充填型反跳核分離装置 (GARIS¹⁰⁾: Gas-filled Recoil Ion Separator) を用いて選択的に取り出すことに成功した。この装置の特徴は、ヘリウム (He) ガス (86 Pa) を充填した磁場中で生成物を分離収集することである。 $^{278}113$ の収集効率は約80%と非常に高く、入射ビームや副生成物の除去率もきわめて大きく、世界最高の性能を有している。GARISで分離された $^{278}113$ は、飛行時間検出器系を通過した後にシリコン半導体検出器にインプラントされる。そして2004年7月23日に、図3に示すような α 壊変連鎖が1事象観測された。すなわち $^{278}113$ が検出器に到達してから、344マイクロ秒後に11.68 MeVの α 線を放出して娘核種 ^{274}Rg となる。そして連続した α 壊変の後、既知の ^{266}Bh や105番元素ドブニウム (^{262}Db) へと壊変している。照射した ^{70}Zn のイオン総数は 1.7×10^{19} 個で、反

図3 $^{278}_{113}$ の α 壊変連鎖⁷⁾

断面積としては 55 フェムトバーン (fb: 10^{-39} cm²) という気が遠くなるような値を得ている⁷⁾。

現在、新元素の認定には IUPAC と国際純正応用物理学連合 (IUPAP: International Union of Pure and Applied Physics) から選出された 4 名の委員で構成される Joint Working Party (JWP) が、発表されたデータの信頼性と発見の優先権が誰に、あるいはどの研究所にあるかを検討している。検討基準として最も重視しているのが、データの信頼性 (再現性) である。特に、新たに観測された壊変系列の核種に既知の核種が存在し、そのデータが既知の値と一致することが最も重要な条件とされている¹¹⁾。

今回理研で観測された壊変系列で既知の核種は ^{266}Bh であるが、これまでわずか 1 個が確認されているに過ぎない¹²⁾。また最終生成物 ^{262}Db も自発核分裂 (SF) しており、核種同定の曖昧さが残っている。したがって図 3 の壊変データだけから 113 番元素の合成を証明するにはまだ十分とはいえない。現在更に数個の $^{278}_{113}$ の確認を目指して実験が継続されている。JWP の承認基準を満たして、ぜひとも日本初の元素命名権を取得してほしいものである。

2.3 熱い核融合反応を用いた超アクチノイド元素の合成

原子核の殻効果による安定化で二重閉殻構造が予想される、原子番号 $Z=114$ 、中性子数 $N=184$ 付近の球形な原子核を中心にした、いわゆる「安定な島」を超重元素と呼んでいた¹³⁾。最近、変形した原子核の殻効果を考慮した理論計算から $N=162$ 近傍での中性子殻効果の重要性が指摘されている¹⁴⁾。それを裏付けるかのように比較的長い寿命を持つ核種がこの領域で確認されている^{6), 15)}。したがって当初の安定な島 ($Z=114$, $N=184$) へと至る不安定な海 (原子核領域) の手前には浅瀬が存在することが次第に明らかになりつつある。図 4 に、これまで確認された超アクチノイド核種を、横軸に中性子数、縦軸に陽子数の関数として示す (核図表)。

冷たい核融合と熱い核融合反応、両者にはそれぞれ長所短所があり、どちらがすぐれているとは言えないが、 $Z=108$, $N=162$ の中性子過剰領域に到達するには、熱い核融合反応が適している。なお $Z=114$, $N=184$ 領域には、既存の原子核の組み合わせによる核融合反応で到達するのはほとんど不可能である。

ロシア FLNR では、 ^{48}Ca と ^{238}U , ^{244}Pu あるいは ^{248}Cm 等の中性子数の割合が多い原子核をイオンビームとターゲットにして超アクチノイド元素の合成を進めている (図 4 で主に $N \geq 162$ の領域)。たとえば理研の報告の少し前に、 ^{243}Am ターゲットに ^{48}Ca ビームを照射して新元素 115 番元素の合成を発表した¹⁶⁾。合成された核種は、 $^{288}_{115}$ と $^{287}_{115}$ で、それぞれ 3 事象、1 事象の α 壊変系列が観測された。115 番元素が α 壊変すれば 113 番元素になるため、新元素 113 番元素も同時に確認されたことになる。 α 壊変連鎖は、最終的には Db の同位体となって自発核分裂している。新元素の同定には、上述したように壊変を続けていく過程で既知の核種が検出される必要がある。しかしここで観測された系列には既知核種がなく、得られたデータだけで 115, 113 番元素の合成が実証された

図 4 超アクチノイド核種領域の核図表

表1 超アクチノイド元素の化学的研究に使用されているおもな核種とその半減期並びに生成率

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 Cm(¹⁸ O,5n)	13	4 原子/分
105	²⁶² Db	34	²⁴⁸ Cm(¹⁹ F,5n)	1.5	0.5 原子/分
106	²⁶⁵ Sg	7.4	²⁴⁸ Cm(²² Ne,5n)	0.24	5 原子/時
107	²⁶⁷ Bh	17	²⁴⁹ Bk(²² Ne,4n)	0.06	1 原子/時
108	²⁶⁹ Hs	14	²⁴⁸ Cm(²⁶ Mg,5n)	0.006	3 原子/日
112	²⁸³ 112	5.1 分	²³⁸ U(⁴⁸ Ca,3n)	0.003	1.5 原子/日

* 10^{18} 原子/cm² (約 0.8 mg/cm² 相当) のターゲットに毎秒 3×10^{12} 個のイオンを照射した場合

と判断するのはきわめて難しい。FLNR では、直接的に生成物の質量数を決定し核種を同定しようと質量分離装置 (MASHA: Mass Analyzer of Super Heavy Atoms) を用いた実験を計画している¹⁷⁾。更に、最終生成物である Db (²⁶⁸Db の半減期は約 20 時間と報告されている) を化学的に分離してその壊変を確認し、115, 113 番元素の同定につなげようと試みている¹⁸⁾。しかし次の項で述べるように、超アクチノイド元素の化学的性質はまだ明らかにはなっていない。どのような化学分離法で Db を選択的に分離しているのか疑問が残る。

図 4 からわかるように、FLNR で得られたデータ内では、それぞれが矛盾のない値を示してはいる。しかし、既知の核種がないため、JWP の承認を得るには他の研究所からの追試を待たなければならない。最近では、GSI や米国ローレンスバークレー国立研究所 (LBL: Lawrence Berkeley National Laboratory) が熱い核融合反応を用いて FLNR の追試実験を始めつつある。

さて超アクチノイド元素の化学的性質を調べるには、どのような核種をどんな反応で合成するのが適しているだろうか。少なくとも化学操作を行い、測定が終了するまでの間、対象とする核種が生存していなければならない。できるだけ長い寿命を持った核種を合成する必要がある。このため、一般には熱い核融合反応が用いられる。表 1 に超アクチノイド元素の化学的研究に用いられる核反応系、核種及びその半減期

と生成率を示す。

3. 超アクチノイド元素の化学的研究

超アクチノイド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¹⁹⁾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^{4), 20)}。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非常に興味深い研究テーマである。

3.1 化学結合における相対論的効果

超アクチノイド元素のように重い原子では、中心にある原子核の正電荷が大きくなり、負電荷を持つ電子との相互作用が非常に強くなる。すると原子核の近くにある *s* や *p*_{1/2} 電子 (内殻電子) の速度は光速に近づき、相対論的効果で質量が重くなるため、その軌道半径が収縮する。一方、外側に位置する *d* や *f* 電子 (外殻電子) の軌道半径は、内殻軌道の収縮により原子核の正電荷の影響が遮へいされ、逆に大きくなる。原子番号 *Z* が大きい元素ほどこの効果は顕著に現われ、*Z*² とともに大きくなる。原子価電子の軌道に変化が生じて、第 7 周期に属すると予想される超アクチノイド元素は、軽い同族の

元素とは異なる化学的性質を示すことが予想される。

3・2 単一原子化学

表1に示すように、超アクチノイド元素の生成量はきわめて少ない。たとえば Rf で1分間に約4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1分以下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。このような化学を単一原子化学 (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。当然単一原子化学では、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²¹⁾。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 (図5)。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ガスクロマトグラフ法や液体クロマトグラフ法などが単一原子化学では有効な分析手法となる⁴⁾。

超アクチノイド元素の化学実験は、以下のよう四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アクチノイド元素の合成、2) 合成された超アクチノイド元素の化学分離装置への迅速な輸送、3) 素早い化学分離

図5 単一原子化学の概念

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、数千回と繰り返す必要がある。3) の化学分離手法としては先に述べた二つの方法が適用されてきた。一つは化合物の揮発性などをガスクロマトグラフ法に基づいて調べる気相化学で、もう一つはイオン交換や溶媒抽出挙動などを調べる溶液化学である。しかし化学平衡に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。

世界的に超アクチノイド元素の化学的研究に取り組んでいるグループは、主として米国 LBNL, ロシア FLNR, ドイツ GSI, スイスのポールシェラー研究所 (PSI: Paul Scherrer Institute), そして日本の日本原子力研究開発機構 (旧 日本原子力研究所) である。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でしか実験ができないためである。以下に、最近日本原子力研究開発機構 (原子力機構) のタンデム加速器施設で行われた Rf の溶液化学的研究の一部と、ヨーロッパの核化学研究グループが行った Hs と 112 番元素の気相化学実験の概要を紹介する。

3・3 原子力機構における Rf の溶液化学

原子力機構での実験の概要を図6に示す。タ

図6 原子力機構タンデム加速器施設での実験の概要

ンデム加速器で 108 MeV に加速された ^{18}O 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。 $^{248}\text{Cm} (^{18}\text{O}, 5n)$ 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 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。内径 1.6 mm、長さ 7.0 mm (又は内径 1.0 mm、長さ 3.5 mm) というマイクロカラムを 20 本備えたカラムカートリッジを 2 セット装備し、試料の溶解からイオン交換分離、 α 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 α 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、酸溶液中での Rf の陰イオン交換樹脂への吸着挙動を詳細に調べた。

図 7 に、1 893 回のイオン交換実験から得られた塩酸 (HCl) 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られた。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 のそれと非常によく似ていることがわかる。とくに HCl 濃度が 7 M を超えると吸着率が急激に大きくなる傾向は周期表第 4 族元素に特有な性質であり、Rf が第 4

図7 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²²⁾

族元素であることを高い精度で確認した質の高いデータといえる²²⁾。硝酸溶液系でも Rf は Zr や Hf と同じような陰イオン交換挙動を示すことを確認している²²⁾。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的研究に基づいて結論づけている。

次にフッ化水素酸 (HF) 溶液中での 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ている。ここでは4226回にも及ぶイオン交換実験から、²⁶¹Rf に帰属する α 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8(a)に Rf, Zr 及び Hf の陰イオン交換樹脂への吸着率とフッ化水素酸濃度の関係を示す。Zr と Hf は全く同じ挙動を示しており、HF 濃度の増加とともに吸着率が減少している。これに対して Rf の吸着率はそれらとは大きく異なっていて、HF 濃度がより低い領域で吸着率が減少し始めていることがわかる²³⁾。

図8(b)には、吸着率から見積もったそれぞれの元素の分配係数 (K_d) を HF_2^- イオン濃度の関数で示してある (濃い 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)。 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

図8 (a) Rf, Zr 及び Hf の陰イオン交換樹脂への吸着率とフッ化水素酸濃度の関係。(b) Rf, Zr 及び Hf の分配係数と HF_2^- イオン濃度の関係²³⁾

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次に示すように HF_2^- と置き換わっていることを表している (R は樹脂, $M=\text{Rf, Zr}$ 及び Hf)。

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 とでは異なっている可能性を示唆している (詳細はまだ明らかではない)。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。更に薄い HF 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いる²⁴⁾。

図 8 や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, 果たして相対論的效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更に必要である。しかし超アクチノイド元素の単一原子化学で, 化学種を推定し, 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。更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しており, 世界的にも注目される成果である。ようやく単一原子レベルでも「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アクチノイド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 世代の超アクチノイド元素化学と呼べば, 単一原子をもとにした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。これまでも第 2 世代の化学的研究への取り組みはいくつかなされてきたが (例えば文献 25), 原子力機構での成果は, 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よう。

3.4 Hs 並びに 112 番元素の気相化学

スイスの PSI を中心とする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²⁶⁾。図 9 に実験装置の概要を示す。周期表で同族の元素と期待されるオスミウム (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, 以下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して四酸化物 HsO_4 を形成

する。生成した HsO_4 はガス気流で 12 対の α 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°C から -170°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°C で, OsO_4 は -82°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 7 個の原子で Hs の化学的性質を調べた成果である。また最近では, 水酸化ナトリウムとの反応で, OsO_4 同様にナトリウム化合物を生成することを確認している²⁷⁾。

112 番元素は周期表上では水銀の下に位置する (と予想される)。相対論的量子化学計算によると, $7s$ 原子価軌道が強い相対論的效果により安定化し, 揮発性が化学的に不活性な希ガスのラドン (Rn) に類似すると予想されている²⁸⁾。それとも同族の元素, 水銀のように金属表面に吸着するのだろうか。

ロシア FLNR のグループが $^{238}\text{U}(^{48}\text{Ca}, 3n)$ 反応を用いて $^{283}112$ (半減期約 5 分で自発核分裂すると報告されている²⁹⁾) を合成し, その化学的性質を調べた³⁰⁾。核反応で合成された $^{283}112$ は He ガス中で捕集され, ガスとともに 8 対の半導体検出器を配置した検出器部へと導入される。検出器の表面には金が蒸着されており, この金表面と吸脱着を繰り返しながら移動する。そして検出器部を通り抜けた He ガスは電離箱検出器へと導入される。その結果, 電離箱で $^{283}112$ に帰属する (であろう) 自発核分裂壊変が 7 事象観測された。実際の実験では, ^{185}Hg と ^{220}Rn も同時に核反応で合成して同じ条件で

図9 ハッシウムの気相化学実験の概要。右上に HsO₄ 並びに OsO₄ の相対収率を α 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。文献⁸⁾の図を一部修正。

調べている。¹⁸⁵Hg は金を蒸着した検出器上に全て吸着し、²²⁰Rn は電離箱で検出されている。これから 112 番元素は同族元素水銀よりはむしろ希ガスのラドンの性質に似ているという興味深い結果を得ている。しかし、観測しているのが自発核分裂のため核種の同定はできていない。しかも ²⁸³112 という核種の存在自体がまだ確立されているとは言い難い。核種の確認も含めてさらなる確認実験が必要であろう。

HsO₄ や 112 番元素は揮発性が高いため、気相化学実験に適した元素（化合物）である。また気相化学分離法は溶液化学的手法に比べて分離時間が短く、測定試料の調整を簡便化できるという利点もあり、より短寿命の核種分析に適している。しかし反応系も制限され、溶液系のように系統的に化学挙動を調べるのは難しい。元素や化合物の性質、核種の寿命等に合わせた実験系を選択する必要がある。

これまでの一連の研究から超アクチノイド元素 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。相対論的效果が更に大きくなり、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。

4. 今後の展望

合成に関しては、理研の 113 番元素の信頼あるデータが得られるかどうか最も関心を集める。ぜひとも我が国初の元素命名権を取得してほしいと願っている。最近では GSI や LBNL も Ca+U などの熱い核融合反応で、超アクチノイド元素の合成を目指している。またロシア FLNR では MASHA を用いて直接的に超アクチノイド核種の質量数を決めようとしている。熾烈な国際競争の中で、理研の役割がいっそう重要視されるよう期待したい。

少し先の展望になるが、中性子過剰な放射性ビームを利用して $N=184$ 領域核を合成する計画も立案されている。しかしビーム強度が十分に得られるわけではなく、実現にはまだ長い道のりである。

化学的研究においても、更に重い元素の研究へと進んでいくだろう。112, 114 番元素の気相化学に向けた新たな取り組みも始まっている³¹⁾。しかし、Hs の生成率が 1 日に数原子であり、更に重い元素となると 1 週間や 1 か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。原子力機構でもブースター線形加速器から得られる大強度ビームを用いて, 超アクチノイド元素の合成とその化学的, 核的性質の研究を進めていこうと計画している。

一方, 比較的軽い超アクチノイド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。最近ではいわゆる第2世代の化学的研究に新たな視点が向けられつつある。今後も Rf や Db, 更には 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単一原子化学の新たな方法論の展開も必要である。

最近, 超アクチノイド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進められている。LBNL では反跳核分離装置 BGS (Berkeley Gas-filled Separator) を用いて Rf の化学的研究が開始された³²⁾。この複合装置を主題にしたワークショップも開催されており³³⁾, GSI もガス充填型反跳核分離装置の建設を始めようとしている。理研においても GARIS と化学分離装置を結合して超アクチノイド元素化学の新たな展開を図っており³⁴⁾, 今後の進展が期待される。

先に述べたように, 化学的手法では比較的長い寿命を持った中性子過剰な超アクチノイド核種を対象にすることができる。したがって, その領域の核種の壊変に関する研究をも可能にする。例えば $^{262}\text{Rf}^{35)}$ の自発核分裂特性や新核種 $^{263}\text{Rf}^{36)}$, $^{263}\text{Db}^{37)}$, $^{266, 267}\text{Bh}^{12)}$ の確認, あるいは $^{265, 266}\text{Sg}^{38)}$ や $^{270}\text{Hs}^{15)}$ の壊変研究などがある。この手法は, 物理的な反跳核分離装置を使用する場合に比べて, 厚いターゲットを使用でき, 大き

いビームサイズでターゲットを照射できるので, 核種の生成量を増やすことができる。また小さい反跳速度で広い角度に飛び出してくる生成物も高い効率で捕集できる。今後, 非常に安定な超アクチノイド核種が合成された場合, 寿命が長すぎて反跳核分離装置などでは確認できないことも予想される。たとえば, 先に紹介した長寿命の自発核分裂核種なども化学的手法による元素分析が可能になれば, 超アクチノイド元素同定の強力な手段となりうる。これからは物理的手法と化学的手法を併用した試みが更に展開されていくことになろう。

繰り返しになるが, 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。

文 献

- 1) Corish, J. and Rosenblatt, G. M., *Pure Appl. Chem.*, **76**, 2101-2103 (2004)
- 2) Karol, P. J., Nakahara, H., Petley, B. W. and Vogt, E., *Pure Appl. Chem.*, **75**, 1601-1611 (2003)
- 3) Seaborg, G. T., *Chem. Eng. News*, **23**, 2190-2193 (1945)
- 4) Schädel, M. (ed.), *The Chemistry of Superheavy Elements*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2003)
- 5) Hofmann, S. and Münzenberg, G., *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 733-767 (2000)
- 6) Oganessian, Yu. Ts. et al., *Nucl. Phys.*, **A734**, 109-123 (2004), *Phys. Rev. C*, **70**, 064609-1-14 (2004)
- 7) Morita, K. et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, 2593-2596 (2004)
- 8) たとえば永目論一郎, 工藤久昭, 篠原 厚, *RADIO-ISOTOPES*, **49**, 363-375 (2000), 羽場宏光, 永目論一郎, *現代化学*, No.405 (12), 32-38 (2004)
- 9) 日本化学会編, 第4版 実験化学講座 14 核・放射線, 丸善 (1992)
- 10) Morita, K. et al., *Eur. Phys. J. A*, **21**, 257-263 (2003)
- 11) Karol, P. J., Nakahara, H., Petley, B. W. and Vogt, E., *Pure Appl. Chem.*, **73**, 959-967 (2001)
- 12) Wilk, P. A. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2697-2700 (2000)

- 13) たとえば Sobiczewski, A. et al., *Phys. Lett.*, **22**, 500-502 (1966), Nilsson, S. G. et al., *Nucl. Phys.*, **A115**, 545-562 (1968)
- 14) たとえば Patyk, Z. and Sobiczewski, A., *Nucl. Phys.*, **A533**, 132-152 (1991), Sobiczewski, A. et al., *Phys. Rev. C*, **63**, 034306-1-12 (2001)
- 15) Türlér, A. et al., *Eur. Phys. J. A*, **17**, 505-508 (2003)
- 16) Oganessian, Yu. Ts. et al., *Phys. Rev. C*, **69**, 021601-1-5 (2004)
- 17) Oganessian, Yu. Ts. et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **204**, 606-613 (2003)
- 18) Dmitriev, S. et al., Contribution to the International Symposium on Exotic Nuclei, Peterhof, Russia, July 5-12 (2004)
- 19) Fricke, B. and Greiner, W., *Phys. Lett.*, **30B**, 317-319 (1969)
- 20) Pyykko, P., *Chem. Rev.*, **88**, 563-592 (1988)
- 21) Guillaumont, R. et al., *Radiochim. Acta*, **46**, 169-176 (1989)
- 22) Haba, H. et al., *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **3**, 143-146 (2002)
- 23) Haba, H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5219-5224 (2004)
- 24) 豊嶋厚史, 博士学位論文 (大阪大学) (2004)
- 25) たとえば Strub, E. et al., *Radiochim. Acta*, **88**, 265-271 (2000)
- 26) Düllmann, Ch. E. et al., *Nature*, **418**, 859-862 (2002)
- 27) Zweidorf, A. von et al., *Radiochim. Acta*, **92**, 855-861 (2004)
- 28) Pitzer, K. J., *J. Chem. Phys.*, **63**, 1032-1033 (1975)
- 29) Oganessian, Yu. Ts. et al., *Eur. Phys. J. A*, **5**, 63-68 (1999), *Eur. Phys. J. A*, **19**, 3-6 (2004)
- 30) Yakushev, A. B. et al., *Radiochim. Acta*, **91**, 433-439 (2003)
- 31) Eichler, E. and Schädel, M., *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5413-5420 (2002), Soverna, S. et al., *Radiochim. Acta*, **93**, 1-8 (2005)
- 32) Omtvedt, J. P. et al., *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **3**, 121-124 (2002)
- 33) <http://www-w2k.gsi.de/tasca/04/>
- 34) Haba, H. et al., *RIKEN Accel. Prog. Rep.* **38**, 103-104 (2005)
- 35) Lane, M. R. et al., *Phys. Rev. C*, **53**, 2893-2899 (1996)
- 36) Kratz, J. V. et al., *Radiochim. Acta*, **91**, 59-62 (2003)
- 37) Kratz, J. V. et al., *Phys. Rev. C*, **45**, 1064-1069 (1992)
- 38) Türlér, A. et al., *Phys. Rev. C*, **57**, 1648-1655 (1998)