

フロンティア  
シリーズ

2

超重元素化学

の最前線

永目諭一郎（編著）

日本放射化学会

フロンティアシリーズ 2

# 超重元素化学の最前線

永目諭一郎（編著）

日本放射化学会



## まえがき

「放射化学冊子」シリーズの出版は、第 50 回放射化学討論会記念事業の一環として企画されて、すでに「放射化学用語辞典」ならびに「放射性元素・核種の小さな物語」が出版されている。その後、放射化学冊子編集委員会が組織され、新たに放射化学に関するフロンティア研究（最近のトピックス）を紹介する小冊子フロンティアシリーズを企画・出版することとなった。2011 年 1 月には、シリーズ第 1 弾として「環境放射能の最前線」が出版された。その後順次シリーズとして出版される計画であったが、シリーズ 2 の「超重元素化学の最前線」の編集・出版が大幅に遅れてしまい多大なご迷惑をおかけした。ひとえに編集者の責任であると痛感している。

言い訳にはなるが、遅れた分だけ本冊子には、その間に我が国の放射化学関連研究者によって得られた特筆すべき成果を含めることができた。一つは理化学研究所を中心とするグループによる新元素ニホニウム (Nh) の合成・発見である。現在 118 の元素が知られているが、日本で発見された唯一の元素である。今後はさらなる重い元素の合成を期待したい。もう一つは、日本原子力研究開発機構のグループを中心とした、103 番元素ローレンシウム (Lr) のイオン化エネルギー測定の実験的成果である。超重元素化学研究への新たなアプローチとして注目され、その成果は *Nature* 誌の表紙を飾っている。この研究はその後アクチノイド系列の実験的検証へと発展している。他にも理化学研究所の加速器施設を用いた 106 番元素シーボーギウム (Sg) の気相化学に関する国際共同実験も行われた。ここ 10 年ほどで、我が国の超重元素研究は格段に進歩したといえる。

現在、ロシアのドブナにあるフレーロフ核反応研究所 (Flerov Laboratory of Nuclear Reactions) では、SHE (Super Heavy Element) Factory が完成しようとしている。ここでは大強度の重イオンビームを用いた新元素の合成や超重元素化学実験のための設備が準備されつつある。今後は国際共同実験がますます盛んになっていくと予想される。本冊子で取り上げられた最近の成果をもとに、さらに新たな研究が展開されることを期待したい。

本冊子の執筆者の方々には編集の遅れから何度も原稿を修正していただきました。遅れとともに原稿を書き換えたということは、それだけ速いテンポでこの分野の研究が進展しているわけで感慨深いものです。最後に恐縮ですが、執筆者の方々にあらためて深く感謝申し上げます。

2019 年 9 月 1 日

永目諭一郎

# 目 次

1. 超重元素化学の最前線—はじめに (永目 諭一郎) .....	1
2. 超重元素の合成 (佐藤 望、工藤 久昭) .....	6
3. 超重元素化学—理論化学 (平田 勝) .....	14
4. シングルアトム化学 (笠松 良崇) .....	22
5. 超重元素の原子科学 (佐藤 哲也) .....	28
6. 超重元素化学—気相化学 (後藤 真一) .....	35
7. 超重元素化学—溶液化学 (豊嶋 厚史、羽場 宏光) .....	41
8. 超重元素の核的性質 (小浦 寛之) .....	49

# 1. 超重元素化学の最前線—はじめに

永目 諭一郎（日本原子力研究開発機構）

2016年に、新元素としてニホニウム（Nh）が正式に認められ、日本で発見された元素が初めて元素の周期表に加えられたことは記憶に新しい。ニホニウムの原子番号 $Z$ は113で、同時に115、117および118番の新元素がそれぞれモスコビウム（Mc）、テネシン（Ts）およびオガネソン（Og）として承認された。これにより元素の周期表は第7周期まで完結した。周期表はどこまで拡張できるのか、新しく発見された元素はどのような性質を示すのか。これは、核・放射化学にかぎらず無機・分析化学さらには科学全般にとっても基本的な課題の一つといえる。

IUPAC（International Union of Pure and Applied Chemistry）が発行している周期表によれば、 $Z = 89$ 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、 $Z = 103$ のローレンシウム（Lr）で終わる。したがって $Z = 104$ のラザホージウム（Rf）から $Z = 112$ のコペルニシウム（Cn）までは、6d遷移系列として第4–12族元素に位置づけられている。さらに重いNhからOg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という。一方、 $Z = 100$ のフェルミウム（Fm）を超える $Z = 101$ のメンデレビウム（Md）より重い元素は原子炉中での中性子捕獲反応と $\beta$ 壊変による核変換過程では合成されない。従ってこれらは加速器を用いた荷電粒子核反応でしか合成できない。最近では、超アクチノイド元素に $Z = 101 - 103$ の元素を含めた元素群を、「the heaviest elements」と呼ぶ。本冊子では $Z > 100$ の元素をまとめて超重元素と表記する。人工的に合成された超ウラン元素ならびに超アクチノイド元素発見の推移を図1-1に示す。また表1-1には超アクチノイド元素の発見年、最初の合成核反応および生成核種の半減期などを示す。

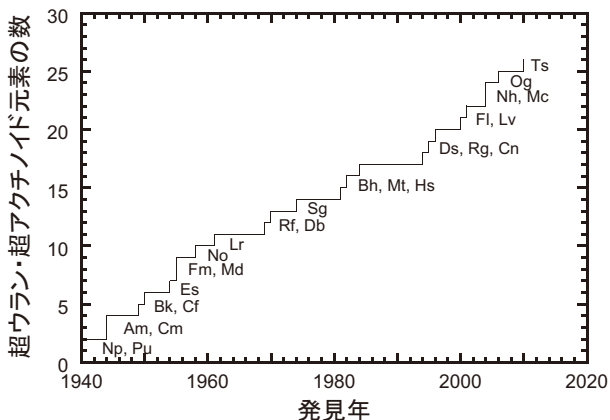


図1-1 超ウランならびに超アクチノイド元素発見の推移

表 1-1 超アクチノイド元素発見の歴史

原子番号	元素名	元素記号	発見年	発見者	合成核反応	半減期 ( $T_{1/2}$ )
104	ラザホージウム Rutherfordium	Rf	1969	Ghiorso <i>et al.</i>	$^{249}\text{Cf}(^{12}\text{C}, 4n)^{257}\text{Rf}$	4.5 s
105	ドブニウム Dubnium	Db	1970	Ghiorso <i>et al.</i>	$^{249}\text{Cf}(^{15}\text{N}, 4n)^{260}\text{Db}$	1.6 s
106	シーボーギウム Seaborgium	Sg	1974	Ghiorso <i>et al.</i>	$^{249}\text{Cf}(^{18}\text{O}, 4n)^{263}\text{Sg}$	0.9 s
107	ボーリウム Bohrium	Bh	1981	Münzenberg <i>et al.</i>	$^{209}\text{Bi}(^{54}\text{Cr}, n)^{262}\text{Bh}$	5 ms
108	ハッシウム Hassium	Hs	1984	Münzenberg <i>et al.</i>	$^{208}\text{Pb}(^{56}\text{Fe}, n)^{265}\text{Hs}$	1.8 ms
109	マイトネリウム Meitnerium	Mt	1982	Münzenberg <i>et al.</i>	$^{209}\text{Bi}(^{56}\text{Fe}, n)^{266}\text{Mt}$	3.4 ms
110	ダームスタチウム Darmstadtium	Ds	1994	Hofmann <i>et al.</i>	$^{208}\text{Pb}(^{62}\text{Ni}, n)^{269}\text{Ds}$	170 $\mu\text{s}$
111	レントゲニウム Roentgenium	Rg	1995	Hofmann <i>et al.</i>	$^{209}\text{Bi}(^{64}\text{Ni}, n)^{272}\text{Rg}$	1.5 ms
112	コペルニシウム Copernicium	Cn	1996	Hofmann <i>et al.</i>	$^{208}\text{Pb}(^{70}\text{Zn}, n)^{277}\text{Cn}$	240 $\mu\text{s}$
113	ニホニウム Nihonium	Nh	2004	Morita <i>et al.</i>	$^{209}\text{Bi}(^{70}\text{Zn}, n)^{278}\text{Nh}$	344 $\mu\text{s}$
114	フレロビウム Flerovium	Fl	2000	Oganessian <i>et al.</i>	$^{242}\text{Pu}(^{48}\text{Ca}, 3n)^{287}\text{Fl}$	0.48 s
115	モスコビウム Moscovium	Mc	2004	Oganessian <i>et al.</i>	$^{243}\text{Am}(^{48}\text{Ca}, 3n)^{288}\text{Mc}$	87 ms
116	リバモリウム Livermorium	Lv	2001	Oganessian <i>et al.</i>	$^{248}\text{Cm}(^{48}\text{Ca}, 4n)^{292}\text{Lv}$	18 ms
117	テネシン Tennessine	Ts	2010	Oganessian <i>et al.</i>	$^{249}\text{Bk}(^{48}\text{Ca}, 3n)^{294}\text{Ts}$	78 ms
118	オガネソン Oganesson	Og	2006	Oganessian <i>et al.</i>	$^{249}\text{Cf}(^{48}\text{Ca}, 3n)^{294}\text{Og}$	0.89 ms

超重元素は加速器を使って人工的に合成されるが、生成率はきわめて小さく数分間から数日間に1原子程度である。しかも合成された超重核種はすべて放射性で数十秒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、その合成された原子は生き残ることができない。つまり一度に扱える原子の数はわずか1個ないしは数個しかない(表 1-2)。一般的に化学実験では物質をモル濃度で扱うが、1モルであればアボガドロ数個の原子を対象とするので、超重元素の化学はこれまでの化学の概念とは全く異質のものといえる。しかも短い半減期で壊変してしまうので、無くなる前にそれを

表 1-2 超重金属の化学的研究に使用されている主な核種とその半減期ならびに合成のための核反応と生成率

Z	核種	半減期	核反応	反応断面積 (nb)	生成率 *
101	<sup>255</sup> Md	27 min	<sup>248</sup> Cm( <sup>11</sup> B, 4n)	4000	20 s <sup>-1</sup>
102	<sup>255</sup> No	3.52 min	<sup>248</sup> Cm( <sup>12</sup> C, 5n)	580	3 s <sup>-1</sup>
103	<sup>256</sup> Lr	27 s	<sup>249</sup> Cf( <sup>11</sup> B, 4n)	122	0.7 s <sup>-1</sup>
104	<sup>261</sup> Rf	70 s	<sup>248</sup> Cm( <sup>18</sup> O, 5n)	13	4 min <sup>-1</sup>
105	<sup>262</sup> Db	34 s	<sup>249</sup> Bk( <sup>18</sup> O, 5n)	6	2 min <sup>-1</sup>
			<sup>248</sup> Cm( <sup>19</sup> F, 5n)	1.5	0.5 min <sup>-1</sup>
106	<sup>265</sup> Sg <sup>a,b</sup>	8.5 <sup>a</sup> s/14.4 <sup>b</sup> s	<sup>248</sup> Cm( <sup>22</sup> Ne, 5n)	0.38	6 h <sup>-1</sup>
107	<sup>267</sup> Bh	17 s	<sup>249</sup> Bk( <sup>22</sup> Ne, 4n)	0.07	2 h <sup>-1</sup>
108	<sup>269</sup> Hs	9.7 s	<sup>248</sup> Cm( <sup>26</sup> Mg, 5n)	0.007	3 d <sup>-1</sup>
112	<sup>283</sup> Cn	3.8 s	<sup>242</sup> Pu( <sup>48</sup> Ca, 3n) <sup>287</sup> Fl → <sup>283</sup> Cn	0.004	2 d <sup>-1</sup>
113	<sup>284</sup> Nh	0.97 s	<sup>243</sup> Am( <sup>48</sup> Ca, 3n) <sup>288</sup> Mc → <sup>284</sup> Nh	0.003	1.5 d <sup>-1</sup>
114	<sup>289</sup> Fl	1.9 s	<sup>244</sup> Pu( <sup>48</sup> Ca, 3n) <sup>289</sup> Fl	0.002	1 d <sup>-1</sup>

\* 10<sup>18</sup> 原子/cm<sup>2</sup> (約 0.8 mg/cm<sup>2</sup> 厚相当) のターゲットに毎秒 3 × 10<sup>12</sup> 個のイオンを照射した場合。  
 109 番元素マイトネリウム (Mt)、110 番元素ダームスタチウム (Ds) および 111 番元素レントゲニウム (Rg) の同位体には数秒以上の半減期を有する核種がないため、まだ化学的研究は行われていない。

素早く分離分析して性質を決める必要がある。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 と呼んでいる。その時に存在する 1 個の原子を化学する、まさに究極の化学分析といえる。したがって実験的にも大きな制約が課せられ、超重金属の化学的性質を明らかにするのは非常に困難である。このため信頼できるデータも極めて限られている。

超重金属の化学的研究には、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、重元素領域における相対論効果の検証という興味深いテーマもある。原子番号が大きい重い原子では、中心にある原子核の正電荷が大きいため、負の電荷をもつ電子との相互作用が非常に強くなり、周期表から予想される電子配置に変化が生じるとされている。これを相対論効果と呼ぶ。つまり化学結合に関与する電子軌道に変化が生じ、超重金属は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。

超重金属の化学実験では、化学分析後に核種を同定するため対象核種の核壊変を正確に精度良く測定する必要がある。核壊変に関する情報もきわめて重要である。図 1-2 にこれまでに同定された超アクチノイド核種とその半減期および壊変様式を示す [1]。

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。本冊子では、Nh を含む超重金属の合成、相対論を考慮した理論化学の概要、およびシングルアトムレベルでの化学の取り扱いをまず紹介する。その後、最近新たなアプローチとして注目される超重力原子に関する研究成果、そして気相中ならびに水溶液中での超重金属の化学的挙動に関する最新の研究成果を紹介する。最後に超重力核の性質について主に理論的観点から考察する。



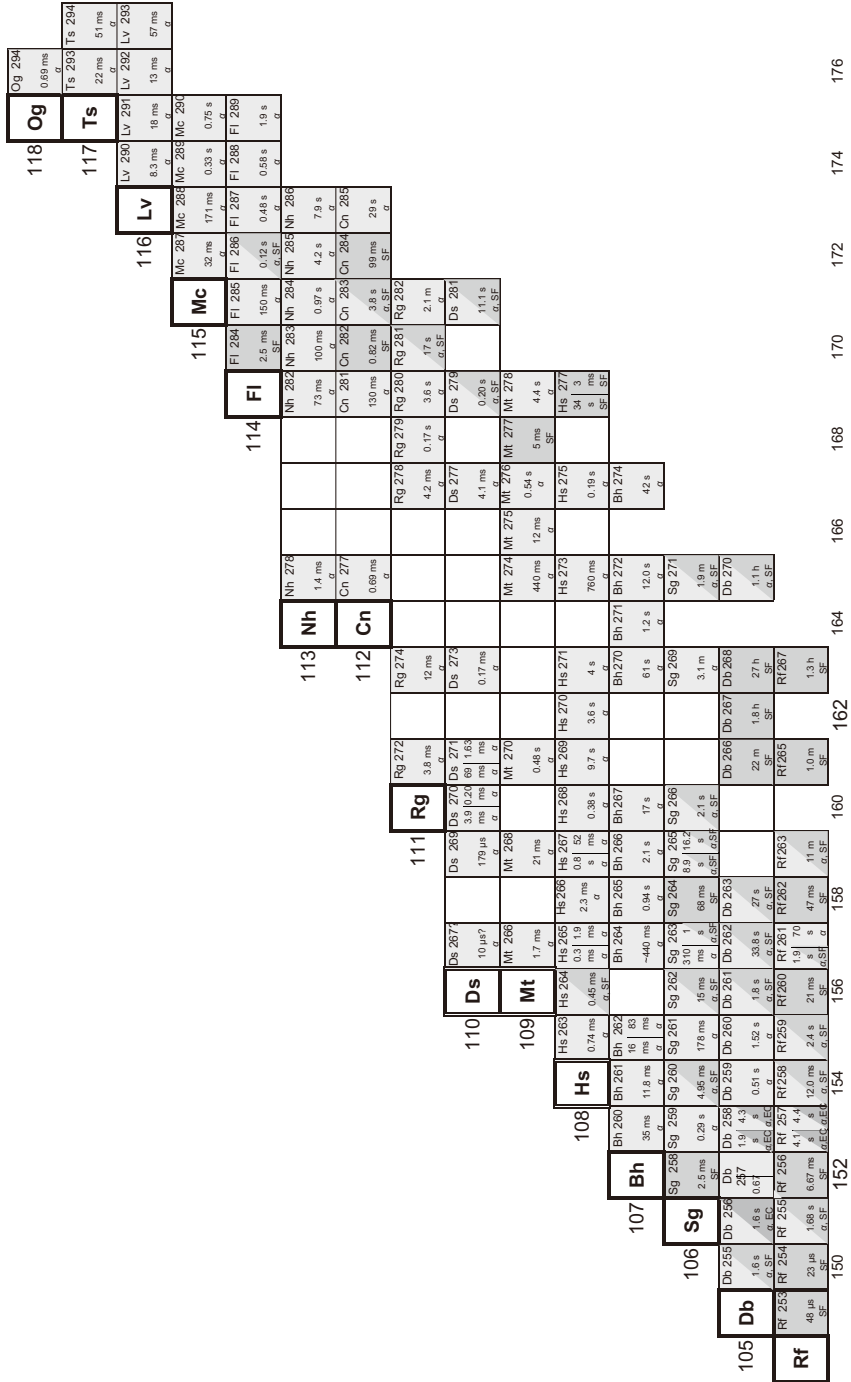


図 1-2 超重核領域の核図表。α: α壊変, SF: 自発核分裂, EC: EC<sup>+</sup>壊変

超重元素化学への入門書として興味を持っていただけたら幸いである。超重元素の合成や理論も含めた化学的・核的研究に関してさらに詳しく知りたい方は、下記の教科書 [2] や総説 [3, 4] を参考にしてほしい。

2019 年は Dmitry Mendeleev が元素の周期表を提唱してからちょうど 150 年になるのを記念して、UNESCO (United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization) によって国際周期表年 (International Year of the Periodic Table of Chemical Elements: IYPT) と宣言された。先に述べたように、周期表の拡張や新しく発見 (合成) された重元素の化学的特性を明らかにすることはきわめてチャレンジングな研究であり、核化学・放射化学にとっても最重要課題の一つといえる。Glenn T. Seaborg によるアクチノイド概念の提唱は、周期表の大きな改訂の一つといえる [5]。一方このアクチノイドの概念によれば、Lr はアクチノイド系列の最後の元素として周期表に配置されている。Z = 71 のルテチウム (Lu) は最後のランタノイド元素となっている。しかし、この Lu と Lr の周期表での配置に関しては長年の論争が続いている。つまり両者は周期表の第 3 族に属すべきではないかという提案である。第 5 章で述べる Lr のイオン化エネルギーの決定を機に最近またこの議論が再燃し、IUPAC のタスクグループで「Which elements belong in group 3 of the periodic table?」として検討されている [6]。新たな周期表の改訂につながるのか注視していきたい。さらにもう少し先の将来には新たな電子、g 電子が関与する化学も研究対象になるかもしれない。化学の新領域の開拓である。The quest to explore the heaviest elements raises questions about how far researchers can extend Mendeleev's creation [7].

#### 参考文献

- [1] J. Magill, G. Pfennig, R. Dreher, and Z. Sóti, Karlsruhe Nuklidkarte/Chart of the Nuclides, 10th Edition, 2018.
- [2] M. Schädel and D. Shaughnessy, Eds., The Chemistry of Superheavy Elements, 2nd ed., Springer, Heidelberg, 2013.
- [3] A. Türler and V. Pershina, Chem. Rev. **113**, 1237 (2013).
- [4] Ch. E. Düllmann, R.-D. Herzberg, W. Nazarewicz, and Yu. Oganessian, Eds., Special issue of superheavy elements, Nucl. Phys. A **944**, 1 (2015).
- [5] G. T. Seaborg, Science **104**, 379 (1946).
- [6] <https://www.degruyter.com/view/j/ci.2016.38.issue-2/ci-2016-0213/ci-2016-0213.xml>
- [7] P. Ball, Nature **565**, 552 (2019).

## 2. 超重元素の合成

佐藤 望（理化学研究所）／工藤 久昭（新潟大学）

### 2.1 はじめに

地球上で天然に存在する元素は、原子番号  $Z = 1$  の水素 (H) から  $Z = 92$  のウラン (U) までである（ただし、 $Z = 43$  のテクネチウム (Tc) と  $Z = 61$  のプロメチウム (Pm) は天然には存在しない）。これよりも原子番号の大きな元素は全て人工的に合成されてきた。重元素を人工的に合成しようとする試みは 1930 年代に始まり、現在に至るまで世界各地の研究機関で新元素探索が続けられている。2011 年には、114 番ならびに 116 番元素が、それぞれ フレロビウム (Fl) ならびに リバモリウム (Lv) と命名され、2016 年には 113 番、115 番、117 番および 118 番の各元素が、それぞれ ニホニウム (Nh)、モスコビウム (Mc)、テネシン (Ts) および オガネソン (Og) と命名された [1]。図 2-1 に示すように、現在は  $Z = 118$  までの元素が承認されており、周期表の第 7 周期までが完成している。

原子核の大まかな性質を説明するために、原子核を密度が一定の物質と見なす液滴模型が広く用いられてきた。原子番号の大きな元素の原子核は、陽子間に働くクーロン斥力のため、自発核分裂を起こして壊変してしまう。古典的な液滴模型による計算では、 $Z \geq 104$  の原子核の自発核分裂の半減期は、原子として存在できる限界の時間  $10^{-14}$  秒よりも短くなる。そのため、 $Z \geq 104$  の元素は存在できないと考えられてきた。しかし実際には、 $Z \geq 104$  の原子核が発見されてきている。この事実は量子力学的な微視的效果である殻効果を取り入れることによって説明可能となる。殻効果を考慮すると超重核の存在を予測することができ、実際に発見された超重核の半減期は数時間に及ぶものもある。図 2-2 に 2018 年現在の超重核領域の核図表を示す。

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 He																	10 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	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
5	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
6	55 Cs	56 Ba	57-71 *	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89-103 **	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
				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
				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

凡例  
 113 Nh → 原子番号  
 Nh → 元素記号

\*ランタノイド  
 \*\*アクチノイド

図 2-1 元素の周期表

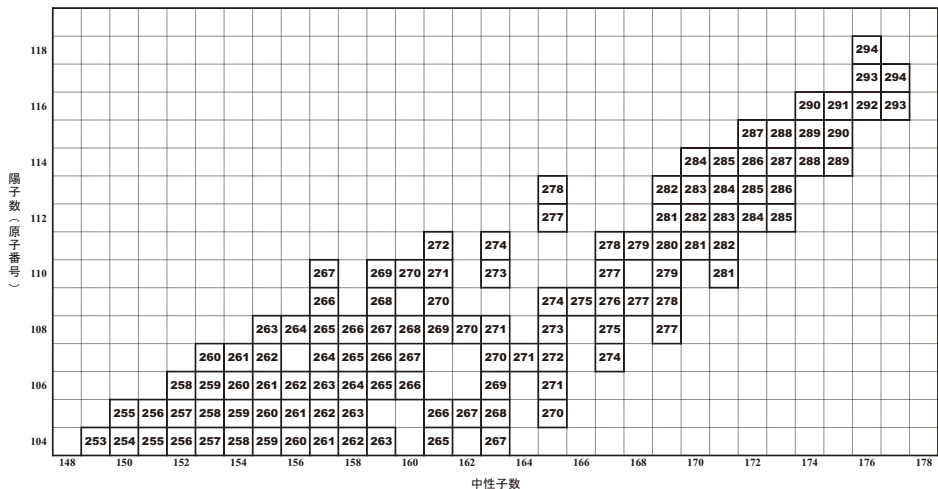


図 2-2 超重核領域 ( $Z \geq 104$ ) の核図表

本章では、超重元素の原子核すなわち超重核を合成し、同定する方法について述べる。

## 2.2 超重核の合成

現在、超重核を作る方法として唯一用いられているのが、加速器から供給される重イオンビーム核と標的核との核融合反応である（最近では多核子移行反応による合成も注目されている）。

超重核合成過程は、図 2-3 に示すように、

- (1) 原子核が持つ正の電荷によるクーロン障壁を乗り越えて、イオンビーム核と標的核が接触して「核反応が起こる過程」

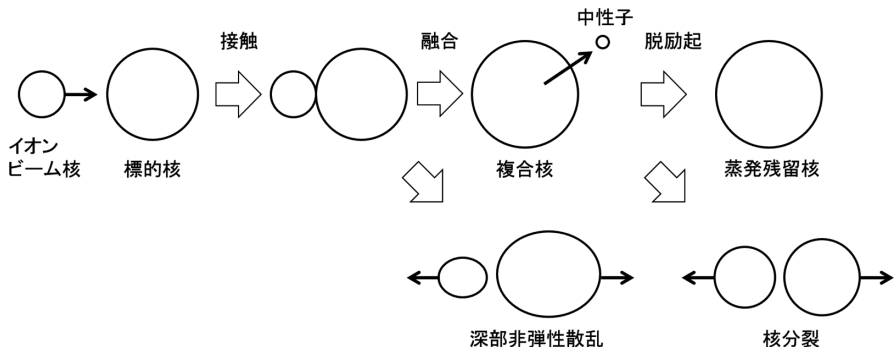


図 2-3 超重核の生成過程

- (2) 接触した2つの核が融合して1つの原子核（複合核）になる「融合過程」
- (3) 励起状態にある複合核が中性子や $\gamma$ 線を放出して脱励起し、基底状態の蒸発残留核になる「生き残り過程」

の3段階によると考えることができる。このモデルによると、超重核の生成断面積 $\sigma$ は、接触断面積 $\sigma_{\text{stick}}$ 、融合確率 $P_{\text{fus}}$ および生き残り確率 $P_{\text{surv}}$ の積として表される： $\sigma = \sigma_{\text{stick}} \times P_{\text{fus}} \times P_{\text{surv}}$ 。核融合反応によって超重核を合成しようとしても、2つの核が融合した複合核が形成されない場合や、複合核が形成されても励起状態の複合核が核分裂を起こして壊れ、蒸発残留核が得られない場合がある。

### 「熱い」核融合と「冷たい」核融合

冷たい核融合反応とは、結合エネルギーの大きな鉄（Fe）等のイオンビームと、 $Z = 82$ ならびに中性子数 $N = 126$ の二重魔法数を持つ鉛（Pb）またはその近傍核のビスマス（Bi、 $Z = 83$ 、 $N = 126$ ）標的を用いる反応である。この反応の特徴は、クーロン障壁近傍の入射エネルギーで生成される複合核の励起エネルギーが約20 MeV以下と比較的低いため、中性子を1つまたは2つ放出して蒸発残留核として生き残る確率 $P_{\text{surv}}$ が高い事である。しかし、入射核と標的核の陽子数の積 $Z_p \times Z_t$ が大きくなるために融合障壁が高く、融合確率 $P_{\text{fus}}$ は小さくなる。経験的に $Z_p \times Z_t$ が約1700を超えると、この値の増加とともに融合確率は指数関数的に減少することが知られている。

熱い核融合反応とは、比較的質量数の小さいイオンビーム核とCmなどのアクチノイド元素標的を用いる反応である。この反応で生成される複合核は約30 MeV以上の高い励起エネルギーを持つので、核分裂と競合し中性子を3つ以上放出して脱励起する必要があり、生き残り確率 $P_{\text{surv}}$ が小さくなる。一方、 $Z_p \times Z_t$ が小さいので融合確率 $P_{\text{fus}}$ が大きいうという利点がある。 $^{48}\text{Ca}$ は中性子数が多く、 $Z = 20$ ならびに $N = 28$ の二重魔法数を持つため複合核の励起エネルギーを低くできることから、超重元素合成のためのイオンビームとして使用され、 $Z = 114$ から118の新元素の発見という大きな成果を得ている [2]。

## 2.3 実験手法

### 2.3.1 概要

超重核の探索には、大強度重イオンビームと高性能な分離装置が不可欠である。そのため、実験が可能な施設は世界的にも限られており、現在は主に日本の理化学研究所（理研）、ロシアのフレーロフ核反応研究所（Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, FLNR）、ドイツの重イオン研究所（GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH, GSI）およびアメリカのローレンス・バークレー国立研究所（Lawrence Berkeley National Laboratory, LBNL）のグループで精力的に研究が行われている。

これらの施設で行われている超重核合成実験の概略を以下に示す。

- (1) イオン源で生成された多価イオンを加速器で加速し、重イオンビームを発生させる。生成率が小さい超重核を合成するには、できるだけ大強度のビームを標的に照射する必要がある。
- (2) イオンビーム核と標的核との核融合反応を起こさせ、蒸発残留核として超重核を合成

する。標的には、厚さ数百  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  の金属薄膜あるいは酸化物（アクチノイド標的）が用いられる。ただし、実験における問題点として、鉛やビスマスのように融点が低い元素の標的は、ビーム照射で発生する熱によって溶融してしまうことがある。その対策として、複数個のバナナ型の標的を円環状に配置し、ビーム照射中は高速で回転させる回転式標的が用いられている。加速器実験で主に用いられている固定式標的に比べて、回転式標的の方が広い面積にビームを照射できる利点もある。

- (3) 反跳核分離装置を用いて、目的とする超重核を選別する。ほとんどの超重核は短寿命なので、生成と同時に（オンラインで）分離・測定しなければならない。超重核はビーム核とほぼ同じ運動量を持ち、標的からビーム核と同じ方向に飛び出す。超重核の生成率は1時間に1個以下と非常に少ないが、重イオンビームは1秒間に  $10^{12}$  個程度の大強度で標的に照射される。そのため、分離装置には、目的とする超重核を選択的に分離し、高い効率で収集する性能が求められる。
- (4) 分離装置のイオン光学系の焦点面に設置された検出器を用いて、超重核の到達および壊変（エネルギー、時間、位置）情報を得る。超重核は検出器内で  $\alpha$  壊変を繰り返し起こして短い時間で長寿命核へと壊変する。あるいは、壊変連鎖が自発核分裂で終了する場合がある。 $\alpha$  壊変連鎖中に既知の壊変エネルギーや寿命を持った核種があれば、 $\alpha$  壊変連鎖を逆にたどって未知の核種を同定することができる。

### 2.3.2 反跳核分離装置

超重核合成実験で現在用いられている主な反跳核分離装置は、動作原理によって「気体充填型」と「ウィーンフィルター型」に大きく分けることができる。

#### 気体充填型

磁場中に低圧気体を充填するタイプで、気体としては水素、ヘリウム、水素とヘリウムの混合ガス等が用いられる。

磁束密度  $B$  [T] の一様磁場中で質量数  $A$ 、電荷数  $q$ 、速度  $v$  [m/s] のイオンが曲率半径  $\rho$  [m] で円運動するとき、磁気剛性  $B\rho$  [Tm] は

$$B\rho = 0.0227 \cdot \frac{v}{v_0} \cdot \frac{A}{q}$$

と表すことができる。 $v_0$  はボーア速度（水素原子の基底状態の電子の速度、光速の  $1/137$ ）である。合成された超重核や標的通過後のビーム粒子は様々な電荷数のイオンになっているため、磁場領域が真空の場合はイオンの電荷ごとに異なる曲率半径をとり、収束する位置にばらつきが生じる。そのため、目的とする超重核を高効率で収集できなくなってしまうと同時に、ビーム粒子の一部も検出器に入ってしまうことになる。

一方、磁場領域に低圧気体を充填すると、イオンが気体分子と衝突し、両者の間で荷電交換反応が起こり、イオンの電荷数は気体中での平均電荷数  $q_{\text{ave}}$  付近で増減を繰り返すようになる。イオンと気体分子の衝突回数が十分大きく、イオンの平均自由行程が曲率半径よりも十分小さければ、イオンの軌道は  $q_{\text{ave}}$  で決定され、上式の  $q$  を  $q_{\text{ave}}$  で置き換えた形で表される。また、Bohr の定理によると、イオンの平均電荷数は速度に比例し、 $1 < v/v_0 < Z^{2/3}$  のとき

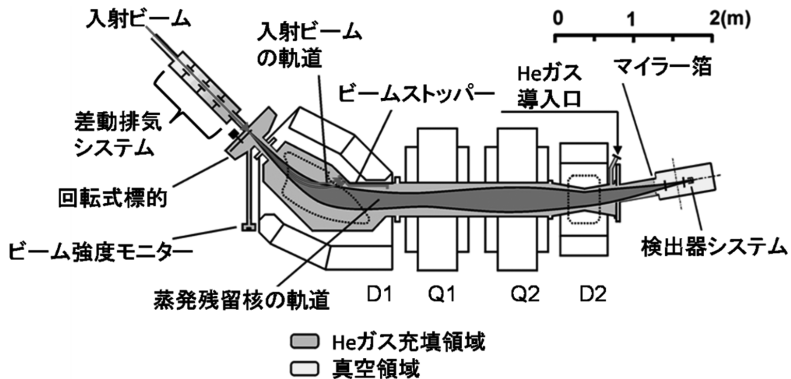


図 2-4 GARIS の模式図

$q_{ave} \propto (v/v_0) \times Z^{1/3}$  が成り立つ。したがって、磁気剛性  $B\rho = 0.0227AZ^{-1/3}$  となり、イオンの速度や電荷に依存せず、目的の核の原子番号と質量数によってのみ決定される。このように、磁場領域に気体を充填させることでイオンビーム核から分離するとともに超重核の収集効率を向上させることができる。

この原理に基づく装置は 1950 年代に核分裂片の測定に用いられたが、超重元素合成では、理研の GARIS (Gas-filled Recoil Ion Separator) (図 2-4)、FLNR の DGFRS (Dubna Gas-Filled Recoil Separator)、GSI の TASCAs (Trans Actinide Separator for Chemistry Apparatus)、および LBNL の BGS (Berkeley Gas-filled Separator) 等が使用されている。

### ウィーンフィルター型

静磁場と静電場を組み合わせた装置で、超重核と他の粒子の速度の差を利用して分離を行うタイプである。

速度  $v$  で運動する電荷数  $q$  のイオンが静電場  $E$  から受ける力  $F_{el}$  および電場に垂直な磁場  $B$  から受ける力  $F_{mag}$  は、それぞれ  $F_{el} = qE$  と  $F_{mag} = qvB$  で表されるので、イオンが受ける力の和  $F_{total}$  は、 $F_{total} = F_{el} + F_{mag} = q(E + vB)$  と書くことができる。ここで、 $E = -vB$  となる条件を設定すれば、特定の速度を持つイオンのみが電荷数にかかわらず力を受けずに進むことができる。

超重元素研究に用いられている装置では GSI の SHIP (Separator for Heavy Ion Products) が代表的な例である。

### 2.3.3 検出器

検出器システムは各地の研究所でもほぼ類似しているので、ここでは GARIS でニホニウム ( $Z = 113$ ) 探索時に用いられた検出器システム (図 2-5) について述べる。

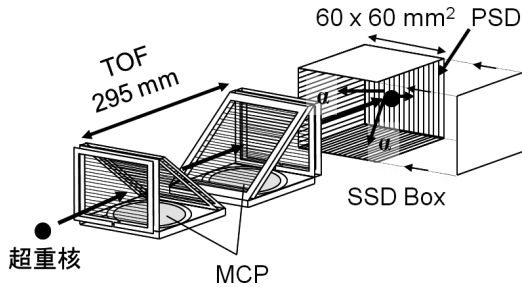


図 2-5 GARIS で用いられている検出器システム

GARIS によって分離・収集された超重核は、飛行時間 (Time Of Flight, TOF) 検出器を通過し、イオン光学系の焦点面に設置された面積  $60 \times 60 \text{ mm}^2$ 、有効厚  $300 \mu\text{m}$  の位置感応型シリコン検出器 (Position Sensitive Detector, PSD) に打ち込まれる。

TOF 検出器は、電子放出用のマイラー薄膜、電場形成用のワイヤー電極と電子増幅用のマイクロチャンネルプレート (Micro Channel Plate, MCP) を組み合わせた装置 2 台で構成されている。超重核が薄膜を通過すると薄膜から電子が放出される。電子は加速電極の電圧でイオン軌道方向に加速され、ミラー電場によって軌道を曲げられ、イオン軌道下部に設置された MCP に入射する。MCP によって電子の数が増幅され、超重核の通過を示す信号が取り出される。2 台の検出器間の距離は  $295 \text{ mm}$  なので、信号が観測された時間差から求めた速度と PSD に打ち込まれた際のエネルギーから、粒子の質量を大まかに算出することができる。また、PSD との同時計数をとることで、PSD で観測されたイベントが超重核の到達イベントであるか、超重核の壊変イベントであるかを区別できる。

PSD は 16 本の短冊状のストリップ検出器から構成されており、エネルギー  $2 \text{ MeV}$  以上のイベントに対する各ストリップの位置分解能は  $\pm 1 \text{ mm}$  である。超重核の壊変の際に  $\alpha$  粒子がイオン入射側に放出された場合でも  $\alpha$  粒子のエネルギーを測定できるように、PSD は SSD (Silicon Semiconductor Detector) と呼ばれる PSD と同じ大きさの 4 枚の検出器に囲まれている。焦点面検出器のエネルギー較正には  $^{241}\text{Am}$  標準線源から放出される  $\alpha$  粒子や、核子移行反応生成物からの  $\alpha$  粒子が用いられる。

PSD に到達した未知の超重核を親核 P とする。この核が  $\alpha$  壊変を起こして既知の娘核 D になり、D も  $\alpha$  壊変を起こして既知の孫核 G になるという壊変連鎖を考える (図 2-6)。このとき、D や G の壊変特性が文献値と矛盾しておらず、 $\alpha$  壊変または自発核分裂イベントが全て PSD の同じ位置で検出されていれば、壊変連鎖をさかのぼることで未知の親核 P を同定することができる。

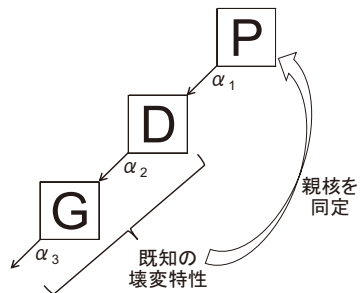


図 2-6 壊変連鎖の例



## 2.4 これまでに合成された元素—現状

118 番までの元素のうち、 $Z = 93$  から 101 までの元素は軽いイオンビーム核（中性子、重陽子、 $\alpha$  粒子）をアクチノイド元素標的に照射することで得られた。

一方、 $Z > 101$  の元素は重イオン核融合反応で合成されており、なかでも  $Z = 107$  から 112 までの元素は、GSI において冷たい核融合反応で合成された [3]。この方法による最も原子番号と質量数が大きな原子核は、 $^{209}\text{Bi}(^{70}\text{Zn}, n)$  反応で生成された  $^{278}\text{Nh}$  であり、理研で 2004 年、2005 年および 2012 年にそれぞれ 1 原子ずつ合成された [4]。この新元素（新核種  $^{278}\text{Nh}$ ）同定の決定的な根拠は、2012 年に観測された壊変連鎖が既知核種である  $^{258}\text{Lr}$  ならびに  $^{254}\text{Md}$  まで到達したことと、壊変連鎖の途中にある  $^{266}\text{Bh}$  以下の  $\alpha$  壊変特性が文献値とよく一致していたことである（図 2-7）。これらのデータの強力な裏付けにより、日本で初めての新元素発見という快挙がもたらされた。

また、熱い核融合反応では、 $^{238}\text{U}(^{48}\text{Ca}, 3n)$  反応による  $^{283}\text{Cn}$  から  $^{249}\text{Cf}(^{48}\text{Ca}, 3n)$  反応による  $^{294}\text{Og}$  までの合成が報告されている。これらの反応では、いずれも  $\alpha$  壊変連鎖が自発核分裂で終了しており、既知核種にはたどり着いていない。このような場合、例えば、 $^{242}\text{Pu}(^{48}\text{Ca}, 3n)$  反応で合成された  $^{287}\text{Fl}$  の  $\alpha$  壊変連鎖と  $^{245}\text{Cm}(^{48}\text{Ca}, 2n)$  反応で合成された  $^{291}\text{Lv}$  の  $\alpha$  壊変連鎖中に観測された  $^{283}\text{Cn}$  の壊変連鎖が、 $^{238}\text{U}(^{48}\text{Ca}, 3n)$  反応による直接合成（cross reaction 交差反応）で観測されたものと矛盾していないことから、 $^{287}\text{Fl}$  及び  $^{291}\text{Lv}$  が合成された根拠となる。

さらに重い元素では、119 番および 120 番元素探索が GSI や FLNR で開始されたものの、新元素発見の情報はまだ報告されていない。理研でも、新たに開発された反跳核分離装置 GARIS-II による、119 番以降の新元素探索が計画されている。

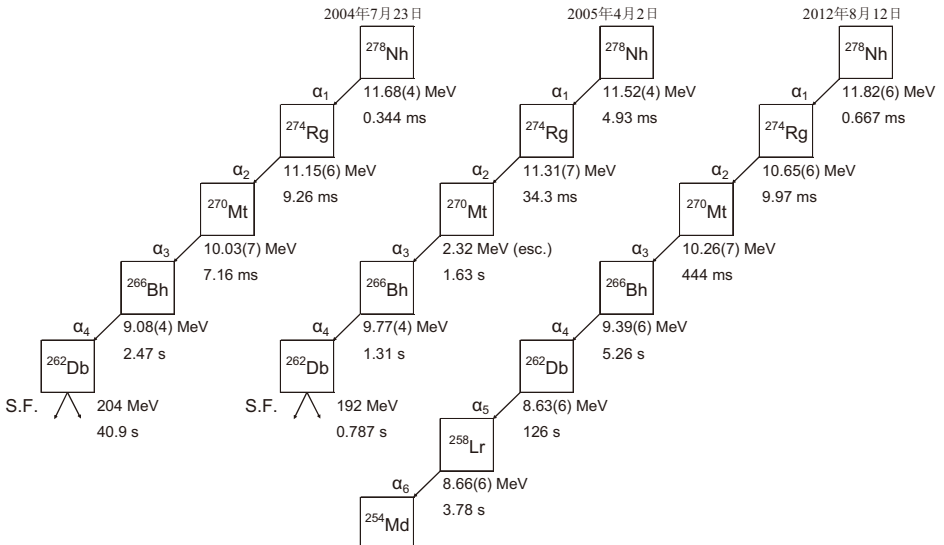


図 2-7  $^{278}\text{Nh}$  の崩壊連鎖 [4]

## 2.5 今後の展望

$Z = 114$  から  $118$  の超重核合成には、アクチノイド元素の標的が用いられてきた。しかし、 $^{249}\text{Cf}$  よりも重い標的の使用は、実験に用いる十分な量を確保することが非現実的であるため、 $Z > 118$  の元素を合成するにはビームの原子番号を大きくする必要がある。これまでに用いられてきた  $^{48}\text{Ca}$  に代わり、例えば、 $^{50}\text{Ti}$ 、 $^{51}\text{V}$  あるいは  $^{54}\text{Cr}$  の大強度ビームの開発が各地の加速器施設で行われている。現在ロシアの FLNR では、Superheavy Element Factory の建設が進められている。この施設の目的は、これまでにない大強度の重イオンビームを用いてさらなる重い元素の合成を行うことである [5]。

理論的には、 $Z = 114 \sim 126$  と  $N = 184$  は魔法数と予想されている。魔法数を持つ原子核は核図表の周囲の原子核より安定で、不安定核であっても半減期が比較的長い性質がある。しかし、安定核のビームとアクチノイド元素の標的の組み合わせで合成される超重核は、中性子数が少ないため、現在の研究手法では魔法数  $N = 184$  への到達は不可能である。この問題の解決手段として可能性があるのが、理研 RI ビームファクトリーをはじめとする不安定核研究施設で供給されている中性子過剰な不安定核重イオンビームである。理研では、様々な種類の不安定核をイオンビームとして取り出すための研究開発が行われている。

今後、超重元素研究の発展には、反応系（重イオンビームと標的核の組み合わせ）や生成断面積の検討、高性能な実験装置の開発が不可欠である。具体的には、核反応に最適なエネルギーのイオンビームを大強度で供給可能な加速器、大強度イオンビームの照射に耐えられる標的、より効率の高い分離装置や検出器が必要となる。これらの実用化により、核図表がさらに拡大すると考えられる。

## 参考文献

- [1] L. Öhrström and J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **88**, 1225 (2016).
- [2] Yu. Ts. Oganessian and V. K. Utyonkov, *Rep. Prog. Phys.* **78**, 036301 (2015), Yu. Ts. Oganessian and V. K. Utyonkov, *Nucl. Phys. A* **944**, 62 (2015).
- [3] G. Münzenberg, *Nucl. Phys. A* **944**, 5 (2015).
- [4] K. Morita, *Nucl. Phys. A* **944**, 30 (2015).
- [5] S. Dmitriev et al., *EPJ Web Conf.* **131**, 08001 (2016).

### 3. 超重元素化学—理論化学

平田 勝（日本原子力研究開発機構）

#### 3.1 はじめに

2011年9月23日、欧州合同原子核研究所 CERN は、ニュートリノを光速より速く移動させる実験に成功したとセンセーショナルな発表をした。しかしながら、その約1年後、2012年6月8日に同研究チームはニュートリノが光よりも60ナノ秒速いとする自らの実験結果の誤りを認め、実験装置の誤差であったことを発表した。

光速を超える速度を想定していない相対性理論では、光速に対する粒子の速度の比が重要な意味を持っている。相対論的な質量、すなわち、光速に近い速度 ( $v$ ) で運動する粒子の質量 ( $m$ ) は、その静止質量 ( $m_0$ ) よりも重くなることが知られている。

$$m = m_0 / \sqrt{1 - (v/c)^2} \quad (1)$$

通常、軽い原子の価電子は、原子核の電荷が小さいためにそれほど大きな速度で運動することはない。このような系の電子状態を求めるためには、非相対論近似が成り立つことから、一般的に良く知られている Schrödinger 方程式を用いることができる。しかしながら、重い原子の原子核周辺に存在する確率が高い電子は、その速度が速く、上式の ( $v/c$ ) が大きくなり（例えば、原子番号 80 の水銀 (Hg) の 1s 電子の速度は光速のおよそ 60% 程度である）、相対論的な効果を取り入れた Dirac 方程式を用いた計算が不可欠となる。加速器を用いて合成される超重元素では、この相対論的な電子質量の増加と内殻電子による核電荷の遮蔽等、いくつかの相対論的な効果を含む電子状態がその化学的性質を特徴づけることになる。Dirac 方程式では、スピンを明確に取り扱うことができるほか、陽電子についても解析することが可能である。この Dirac 方程式が化学的な研究に応用され始めたのは 1990 年代からであり、大規模な並列計算が可能となり始める時期と対応している。それまでの Dirac 方程式を用いた理論研究は、主として重元素の理論物理、原子物理の分野に限られていた。Kassel 大学の Fricke は、1975 年に出版された著書の中で、幅広く理論的な研究例を紹介している [1]。主として Dirac-Fock-Slater 法を用いた計算が盛んに行われていた時期であるが、超重元素の化学的研究の進むべき指針を与えている点はとても興味深い。

いわゆる第一原理計算と言われている理論計算手法ですら、ある特殊な条件下で厳密解が求められるのみであり、多くの場合は多数の近似をもとにして、限りなく非経験的に電子状態を求めようと努力しているのが実情である。その近似として重要な項目の一つが基底関数と呼ばれている原子の波動関数を表すための基本的な関数形であり、さらにハミルトニアンと積分方式やポテンシャルの与え方などによって、多くの手法が提案されている。また、スーパーコンピュータが比較の利用しやすくなり始めるころから、これまで用いられてきた近似を少しずつ排除して厳密化することにより、経験的なパラメータや近似に依存しない量子化学計算を行って実験結果を解析し、物性や化学的性質を理解しようとする試みが続けられている。

本章では、これら相対論的な第一原理計算の概要とその超重元素化学への応用例を簡単に紹介する。

### 3.2 理論化学の手法

最初に重要な概念として、1電子軌道を取り上げてみる。原子や分子の中の電子の動きは、波動方程式に従っていると考えることで、量子化学計算は成り立っている。Roothaanの展開法で、1電子関数を解析的な基底関数で展開する方法が第1番目の近似法である。ここでは、1電子関数 $\phi_i$ を対称軌道関数 $\chi_i$ とその係数 $C_i$ で線形結合にするとということから始まる。この線形結合を基本として多電子波動関数を一つの配置関数で近似してから、変分原理に従って最安定となる1電子関数を求める手法がいわゆるHartree-Fock法である[2]。

この波動関数から電子密度を求め、その電子密度をもとに電子状態計算を進めていく手法が密度汎関数法と呼ばれている[3]。ここで重要なことは、Hohenberg-Kohnの第2定理であり、基底状態の電子密度を $\rho_0$ とすると、 $E[\rho] \geq E[\rho_0]$ となり、計算過程で電子密度を変化させながら系の全エネルギー( $E$ )を最小とるようにして基底状態を求めることができる。

一方、相対論的な1電子ハミルトニアンは、外部ポテンシャルを $V$ とすると、

$$H = c\alpha p + \beta mc^2 + V \quad (2)$$

で与えられる。ここで $c$ は光速、 $p$ は運動量演算子、 $\alpha$ と $\beta$ は、 $4 \times 4$ のDiracマトリクスである。このハミルトニアンを厳密に解くか、ある程度近似を取り入れるかという点でも計算手法の流儀が異なってくる。よく用いられている手法は、ハミルトニアンを簡略化して陽電子項を無視して電子系のみを取り扱う方法がある。

さて、Dirac方程式は、この相対論的なハミルトニアンと波動関数 $\phi$ を用いて、

$$H\phi = E\phi \quad (3)$$

と表記される。ここでは、最近の重元素化学の分野で広く用いられている相対論密度汎関数法を中心に述べることにする。前述の相対論的なハミルトニアンを用いると、

$$(c\alpha p + \beta mc^2 + V)\phi = E\phi \quad (4)$$

となり、この $V$ は原子核間のポテンシャル、原子核と電子のポテンシャル、電子間反発に関するポテンシャルと交換ポテンシャルの総和になる。相対論密度汎関数法の基礎となる全エネルギー $E$ は、原子質量単位で表現すると、

$$E = \sum_{i=1}^M n_i \langle \phi_i | \mathbf{t} | \phi_i \rangle + \int V_N \rho d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int V_H \rho d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho] + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{L \neq K}^N \frac{Z_k Z_L}{|R_k - R_L|} \quad (5)$$

で与えられる。ここで、 $n_i$ は電子の占有数、 $N$ ならびに $M$ はそれぞれ原子核数と電子数であり、 $\mathbf{t}$ はハミルトニアンの運動量項を代表している。このエネルギー式の第1項は、運動エネルギー、第2項以降は、それぞれ、原子核と電子間ポテンシャル、電子間反発ポテンシャル、交換相互作用ポテンシャルと核間反発ポテンシャルに相当する。ここで $\rho$ は電子密度であり、

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M n_i \phi_i(\rho) \phi_i^*(\mathbf{r}) \quad (6)$$

で与えられる。では、実際の計算過程はどのようなプロセスで電子状態を求めているかという、まず始めに原子ごとの各電子の波動関数  $\phi_i$  を求める。価電子のみを扱う場合には、内殻の電子を Frozen core 近似として、ポテンシャルで置き換える手法が一般的である。この波動関数別に、複数のガウス型関数を重ね合わせて用いる Gaussian 法や数個のスレータ型関数を用いる ADF (Amsterdam Density Functional) 法、さらには、Fricke のグループで開発が進められてきた数値型基底関数形を利用する方法などがある。Car-Parinello 法のような第一原理分子動力学法と異なり、電子状態のみの議論では、Born-Oppenheimer 近似に基づいて原子核位置を固定して計算を進めることができる。そして、原子核間の波動関数の重なりを具体的なハミルトニアンをもとにして解いていくことになる。ここで、波動関数を最適化しながら計算を進める手法が Hartree-Fock 法 (相対論的には Dirac-Fock 法) であり、電子密度  $\rho$  の変化を最小化しつつ全エネルギーの最小値を求めて基底状態を探索する密度汎関数法に流儀が分かれることになる。Gaussian 法では、解析的な積分を行うためにかなりの計算時間を要求されることから、通常は Frozen core 近似である有効内殻ポテンシャル (ECP: Effective core potential) 法が利用され、ADF 法では Dirac のハミルトニアンを簡略化した ZORA 法がよく利用されている。また、Fricke グループの手法は、原子に対する厳密な Dirac 方程式を解いて、数値基底関数を求め、それをもとに対象空間で積分していく手法を基礎としている。多くのハミルトニアンや近似によって、いくつもの手法が併用されているために理解しにくい点も多々あるが、これらの計算手法が現状の超重元素理論化学研究の基礎となっている。

### 3.3 いくつかの計算例

#### 3.3.1 原子レベルでの計算

これまでに超重元素の理論化学について、いくつかの総説や教科書が出版されている [4-6]。ここでは、理論化学的な手法をどう応用するかという点に注目しながら、いくつかの計算例を紹介したい。

相対論的な効果が化学の分野でなぜ必要とされるのか？ この話題で良く引用される研究に、金はなぜ金色なのか？ という有名な研究例がある。ごく簡単に、銅、銀、金とその同族元素にあたる超重元素レントゲニウム (Rg) の価電子状態を併せて図示した。

この図では、Au のみ非相対論と相対論の計算を比較して示している。基底状態の  $^2S_{1/2}$  ( $d^{10}s$ ) から  $^2D_{3/2}$  ( $d^9s^2$ ) への遷移エネルギーは Cu より Ag の方が大きくなり、非相対論近似では、Au の遷移エネルギーは Ag

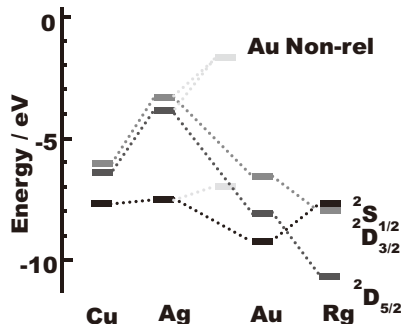


図 3-1 Cu、Ag、Au および Rg の価電子状態と相対論的效果

よりもさらに大きくなることが予測される。ところが相対論的な計算をもとに Au の遷移エネルギーを計算すると、Ag と比較してエネルギー幅は狭くなり、Cu と同等のエネルギー幅をもつことになる。このエネルギー幅が青色光の吸収波長に相当し、これが Au の色調が Ag より Cu より近く金色を示す理由として相対論効果を取り込んだ電子状態計算の必要性を説くためによく用いられている。また、Au と同族元素である Rg では、さらに電子状態が複雑化し、 ${}^2D_{5/2}$  ( $J = 5/2$ ) と  ${}^2D_{3/2}$  ( $J = 3/2$ ) 間のスピン軌道分裂は大きくなり、 ${}^2S_{1/2}$  が不安定化してエネルギーレベルが高くなることが予測されている。Rg の金属の色を直接観察することや、その分光スペクトルを観測することも不可能であるが、このような相対論的な理論計算から化学的な性質を予測し、同族元素と似た挙動を示すのか、それとも全く異なった挙動となるのかを研究することが超重元素化学の分野では実験的にも理論的にも興味深い。

### 3.3.2 分子レベルでの計算

次に超重元素を取扱った気相系の実験を評価するために行われた分子系の計算結果について紹介したい。超重元素の化学的研究では、加速器で合成した超重元素をガスジェット法によって化学実験施設に搬送する。その後、超重元素は、気相系の実験ではハロゲン化物などの揮発性化合物に変換され、カラム表面への吸着挙動等が研究される。一方、溶液化学実験では各種錯形成剤を含む水溶液に溶解してイオン交換や溶媒抽出実験に供される（6 ならびに 7 章参照）。

例えば、104 番元素であるラザホージウム (Rf) は、Ti、Zr および Hf の同族元素であり、通常は 4 価が最安定原子価となる。Varga らは、この Rf の 4 塩化物の安定性について相対論密度汎関数を応用した研究を行っている [7]。ここでは、Dirac 方程式を  $RfCl_4$  に適用し、同族元素である Ti、Zr および Hf の 4 塩化物と比較して結合エネルギーや原子間距離等を求めている。

ここで理論的に求めている結合エネルギーは、(5) 式で与えられる全エネルギーを  $T_d$  (正四面体) 対称とした  $RfCl_4$  について求め、その全エネルギーから Rf と  $Cl_4$  の各々の全エネルギーを計算して差し引くことによって求めている。原子に対しては多重項エネルギーの補正を行っている。理論的に求められた結合エネルギーは、実験値と比較して厳密に再現できているとは言い難い (表 3-1)。しかしながら、Varga らの手法では、Ti から Rf まで同じレベルの基底関数を利用しており、計算誤差は各系で同程度である。個別の原子に各々独自の基底関数を作成して計算を実施する手法とは異なり、原子の Dirac 方程式を直接解いて基底関数を発生させる手法は、原子ごとの計算精度が同等であるためにその差を利用した議論、例えば、Rf と Hf の結合エネルギー差や原子間距離の差を利用して実験結果を評価するためには有意義である。この計算結果から、 $RfCl_4$  は Zr ならびに Hf と比較して原子間距離が大きくなり、その結果として結合エネルギーが弱くなっていると考えられている。また、様々な超重元素化合物の揮発性について、実験結果と理論解析結果を比較している表を下記に示す [8, 9]。



表 3-1 RfCl<sub>4</sub> 及び同族元素 4 塩化物の結合エネルギーと原子間距離

	結合エネルギー		原子間距離		
	Theory (eV)	Exp (eV)	RLDA (a.u.)	RGGA (a.u.)	Exp (a.u.)
TiCl <sub>4</sub>	20.23	17.81	4.08	4.16	4.10
ZrCl <sub>4</sub>	21.68	20.35	4.39	4.43	4.38
HfCl <sub>4</sub>	21.24	20.61	4.36	4.43	4.376
RfCl <sub>4</sub>	19.50		4.46	4.54	

RLDA: relativistic local density approximation

RGGA: relativistic generalized gradient approximation

表 3-2 超重元素の揮発性に関する理論予測と実験結果の比較

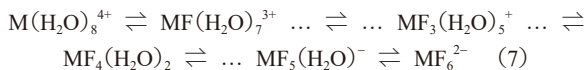
族	化合物	理論予測	実験結果
4	MCl <sub>4</sub> , MBr <sub>4</sub>	Hf < Rf (1999)	Hf < Rf (1996)
5	MCl <sub>5</sub>	Nb < Ta < Db (1992)	
5	MOCl <sub>3</sub>	DbCl <sub>5</sub> > DbOCl <sub>3</sub> (1992)	DbCl <sub>5</sub> > DbOCl <sub>3</sub> (1996)
6	MO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Mo > W > Sg (1995, 1996)	Mo > W > Sg (1997, 1999)
7	MO <sub>3</sub> Cl	Tc > Re > Bh (2000)	Tc > Re > Bh (2000)
8	MO <sub>4</sub>	Ru < Os > Hs (2008)	Os > Hs (2002)
12	M	Hg < Cn (2007, 2009)	Hg < Cn (2007)
14	M	Fl < Cn (2009)	Fl > Cn (2010)
			Fl ≤ Cn (2014)

理論的に予測される揮発性の傾向と実験的に得られている傾向は定性的には非常によく一致している。参考のために、表中には論文の発表年を記載している。実験結果が公表されてから理論的に裏付けられている傾向もあれば、逆に理論予測が先に公表されてから実験結果で検証されるという例もある。これら理論解析手法の応用は、定性的な議論ではある程度の成果を収めている。

### 3.3.3 水溶液中の計算

水溶液中の計算では、対象とする分子の溶存状態を考慮する必要がある。特に水溶液中のように、極性の強い媒体の中では、対象とする錯体に対する水分子の配位数やその第二水和圏の影響まで考慮する必要がある場合もある。しかしながら、超重元素に直接配位した水分子やフッ化物イオン、塩化物イオンなどを計算することにより、ある程度の加水分解挙動や生成した錯体の安定性を議論することが可能である。

Pershina らは、Rf のフッ化物錯体の加水分解挙動について、下記の反応式に基づいて各々のエネルギー安定性を解析している [10]。



この反応系での Gibbs 自由エネルギーの相対的な変化を相対論密度汎関数法で計算している。その結果として、陽イオン錯体の安定性を 4 族元素で比較すると、 $\text{Zr} \geq \text{Hf} > \text{Rf}$  の順に安定性が低下することが予測されている。

また、硫酸水溶液からアミン系抽出剤による Zr、Hf および Rf 抽出時の  $K_d$  値を理論的に予測している研究では [11]、 $M(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 、 $M(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$  および  $M(\text{SO}_4)_4^+$  ( $M = \text{Zr}$ , Hf 及び Rf) 間の自由エネルギー変化を調べている。この硫酸系においても、錯生成定数は、 $\text{Zr} > \text{Hf} \gg \text{Rf}$  の順であり、Rf では極端に  $K_d$  値が低下すると予測しており、実験的に得られている抽出挙動をよく再現している。

このような錯体の安定性に関する議論も基本的には (5) 式で与えられる全エネルギーを計算し、各種錯体間でのエネルギー差を議論することになる。しかしながら、この計算はあくまでも真空中に存在するフッ化物錯体や水和錯体の議論をしているにすぎない。本来の水溶液系での計算では、これら錯体の周りに存在する多数の水分子の影響を考慮する必要があるほか、溶媒抽出系に至っては水溶液系と異なる無極性溶媒中での挙動を解析する必要がある。

このような計算のために、水溶液を連続した誘電体としてとらえる COSMO 法が提案されており、周辺電場の影響を近似して計算に取り入れることができる。COSMO 法とは Conductor-like screening model の略であり、誘電体近似で溶媒の効果を取り入れようとする手法である。この手法は、Gaussian 法や ADF 法などに装備されているために比較的容易に水溶液中の挙動を再現することができる。Gaussian 法や ADF 法にも超重元素の基底関数が用意されており、これら超重元素の化学的性質を予測する研究にも利用可能であると考えられるが、更なる研究を重ねて解析精度を評価することが不可欠である。

### 3.3.4 固体表面における吸着反応

$^{238}\text{U}$  を標的として  $^{48}\text{Ca}$  との融合反応で生成される 112 番元素コペルニシウム (Cn) の化学的性質を調べる研究では、熱クロマトグラフィーによる Au 表面への吸着反応を利用している。この Cn は Hg の同族元素であり、 $6d^{10}7s^2$  の閉殻構造を取っている。金がなぜ金色なのか？ という話題とともに、相対論的な効果を紹介する際によく用いられるのが、水銀がなぜ常温で液体なのか？ というトピックスである。原子番号 79 の金は融点が  $1064^\circ\text{C}$  であるのに対して、その隣の水銀の融点は  $-39^\circ\text{C}$  であり、 $\text{Au}(5d^{10}6s^1)$  と  $\text{Hg}(5d^{10}6s^2)$  の電子配置の差がこれほどの物性の違いとなって現れることと、相対論的な効果を紹介している有名な論文がある [12]。金がハロゲンと似たような挙動を示し、水銀が希ガスのように振る舞うことも相対論的な効果であると解説している点は、科学的な読み物としては面白い。

さて、この Cn の性質を決めるために、Au の表面に対する Hg の吸着と、その同族元素である Cn の吸着を比較している。この反応を理論的に調べるためには、Cn の表面吸着を解析する必要があり、Au 表面のモデル化ならびにその吸着構造を推定することが重要となる。Sarpe-Tudoran らは、Au(100) 表面を下図のようにモデル化し、top、bridge および hollow の 3 タイプの吸着位置を仮定して最安定構造とその結合エネルギーを評価している。



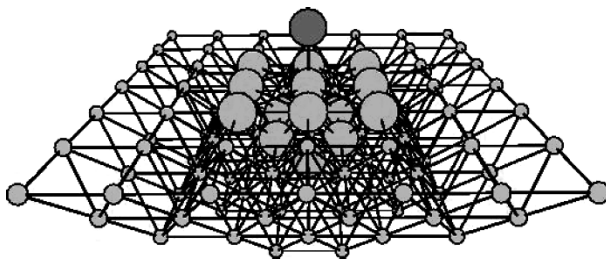


図 3-2 Au 表面のモデル化と Hg ならびに Cn の吸着解析

表 3-3 Au 表面における Hg ならびに Cn の吸着エネルギー

Top		Bridge		Hollow	
System	Energy (eV)	System	Energy (eV)	System	Energy (eV)
Au <sub>14</sub> Hg	1.64	Au <sub>14</sub> Hg	1.68	Au <sub>21</sub> Hg	0.86
Au <sub>14</sub> Cn	1.47	Au <sub>14</sub> Cn	1.18	Au <sub>21</sub> Cn	0.82
Au <sub>34</sub> Hg	1.02	Au <sub>20</sub> Hg	1.31	Au <sub>29</sub> Hg	0.84
Au <sub>34</sub> Cn	0.65	Au <sub>20</sub> Cn	0.96	Au <sub>29</sub> Cn	0.72
		Au <sub>36</sub> Hg	1.52		
		Au <sub>36</sub> Cn	1.16		

top 位置とは、Au の直上に吸着した場合、bridge 位置とは、2つの Au 原子間の上部に吸着した場合であり、さらに hollow 位置とは、4つの Au 原子の中心位置上部に吸着したと仮定している。この表面構造と吸着原子の原子間距離を変化させながら、(5) 式で与えられる全エネルギー変化を求め、その最小値をもとに最適吸着構造を決定し、さらにその位置での結合エネルギーをもとに、Hg と Cn の吸着エネルギーを比較することとなる。報告されているエネルギー解析の結果を表に示す。

図の表面モデルとして示された大きな丸は直接的に電子状態を計算する Au 原子であり、その周辺に配置されている小さな丸はポテンシャルのみを与えるだけで波動関数を解くことは行わない。このような手法を Embed 法と呼んでいるが、大きなクラスターを用いることが困難な場合や、バンド計算のように周期境界条件を与えにくい計算の際に良く用いられるテクニックである。非常に大規模な計算であり、貴重な研究例であると思われるが、残念ながら表面化学の計算としての精度は不十分である。クラスターサイズを大きくさせながら計算をしていくとき、Au 表面の原子数依存性がなくならなければ正しい計算結果は得られない。しかしながら、top、bridge および hollow の 3 タイプの計算から、恐らく bridge 位置が最も強く安定に結合すると予測される。Hg と比較して Cn の Au 表面への吸着は弱くなるであろうと定性的に推察することが本研究から可能である。

### 3.4 まとめと今後の展望

本章では、相対論電子状態計算の概要とその代表的な応用例を取り上げて解説を加えた。具体的な計算実例については、Pershina による最近の総説に詳しく解説されている [6]。これからの理論計算の展望は、これまでに用いられてきたいくつもの近似やパラメータを排除しつつ、より厳密な第一原理計算を目指していく流れと、より大規模な計算により、固体表面での分子吸着や水溶液内での多数の水分子や溶媒が配向した状態での計算、さらには遷移状態や励起状態の計算、反応速度論的な議論が対象となる。Dirac 方程式を厳密に解きながら、このような大規模計算を行うことは現在でも困難であり、スーパーコンピュータ利用が不可欠となる。

理論化学計算の研究は近年すさまじい進展を遂げているが、まだまだ近似を用いることなく純粋に第一原理的に解くことが困難であるのが実情である。実験事実が明らかな系を対象として、いくつもの理論計算を積み重ね、その解析精度を実証した上で、実験が困難である超重元素の化学的性質を理論的にサポートすることが大切であり、そのためには、基底関数の取り扱いが最も重要となる。近似的な波動関数を用いることなく、原子の電子状態計算を行って各波動関数を直接求め、そのうえで分子系の理論計算を進めていく手法が超重元素の理論計算の信頼性を担保するためにも重要と考えられる。

1990 年代と比較して、相対論的な理論計算も非常に簡単に行うことができるようになってきた。これからは、多数の理論計算を積み重ねることにより、超重元素の理論と実験のコラボレーションを深めることが実験結果の信頼性評価のためにも、また、理論計算の精度向上にも大切であると思われる。

#### 参考文献

- [1] B. Fricke, Superheavy Elements: A Prediction of Their Chemical and Physical Properties, in *Structure and Bonding*, vol. 21, Springer-Verlag, pp. 89-144 (1975).
- [2] A. Szabo, N. S. Ostlund, 大野公男訳, 新しい量子化学—電子構造の理論入門 上下, 東大出版会 (1987).
- [3] 里子 允敏, 大西 樞平, 菅野 暁著, 密度汎関数法とその応用, 分子・クラスターの電子状態, 講談社 (1994).
- [4] B. A. Hess ed, *Relativistic Effects in Heavy Element Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons Ltd. (2003).
- [5] D. C. Hoffman, D. M. Lee, and V. Pershina, Transactinide elements and future elements, In: *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3rd ed., edited by L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, Springer, Dordrecht, 2006, vol. 3, Chapter 14, pp. 1652-1752.
- [6] V. Pershina, *Radiochim. Acta* **99**, 459 (2011) ; *Nucl. Phys. A* **944**, 578 (2015).
- [7] S. Varga et al., *J. Phys. Chem. A* **104**, 6495 (2000).
- [8] A. Türler and V. Pershina, *Chem. Rev.* **113**, 1237 (2013).
- [9] A. Türler, R. Eichler, and A. Yakushev, *Nucl. Phys. A* **944**, 640 (2015).
- [10] V. Pershina, D. Trubert, C. Le Naour, and J. V. Kratz, *Radiochim. Acta*, **90**, 869 (2002).
- [11] V. Pershina, *Radiochim. Acta* **94**, 407 (2006).
- [12] L. J. Norrby, *J. Chem. Ed.* **68**, 110, (1991).

## 4. シングルアトム化学

笠松 良崇 (大阪大学)

### 4.1 巨視量原子と極微量原子の化学、そして単一原子の化学

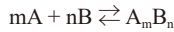
通常の化学実験において取り扱う対象物質の原子（イオンや分子等の場合もあるが、本章中ではこれ以降も単に原子と表現する。）の数がどのくらいの量になるか、意識したことがあるだろうか？ 一般的に、化学の世界では濃度を記載する際には「単位体積中の原子数」という量を用いない。そして、「単位体積中の物質質量（モル数）： $\text{mol/L} = M$ 」という単位をよく使用する。いうまでもないが、1モルは約  $6.02 \times 10^{23}$  個の原子数に相当し、数としては非常に大きい。このことは、我々の周囲を取り巻く物質、観測している物質を原子の個数に換算すると桁はずれに大きいこと、そして、通常の化学で扱う物質の量も数として表現すると数字自体が大きすぎるために個数の単位がなじまないことを表しているといえる。それゆえ、通常の化学実験ではモルレベルでの物質を取り扱い、多量に存在する原子の挙動を観測し、その元素の化学的性質を調べる。このような実験により調べられる個々の元素の化学的性質、化学挙動は、当然多量に対象原子が存在することを前提としている。では、取り扱う原子数をどんどん減らしていく、ある系における濃度を薄くしていくとどうなるだろうか？ 当然通常的手法では対象とする原子の観測が困難になり、化学実験を行うことができても結果の観測が容易ではなくなる。そのため、そのような状態下での化学というものはほとんど実施も実現もされてこなかったし、必要性も低かった。しかし、放射性物質を使用すると状況は大きく異なる。例えば1日の半減期を持つガンマ線放出核種が1 MBq（1秒間に100万個の原子核が壊変する）存在し、1壊変毎に1本のガンマ線を放出するとした時、ゲルマニウム半導体検出器等による放射線検出手法を用いるとその元素の挙動を観測することは非常に容易である。この時、その原子数を計算すると約  $10^{11}$  個という、通常の量から考えると極端に少ない数であることが分かる。これは  $2 \times 10^{-13}$  モルに相当し、質量数が例えば5だと仮定すると約  $10^{-12}$  g つまり1 pg（ピコグラム）の重さとなる。このように、放射性核種を使用すると通常では検出し難いような微量（マイクロ量）の原子を観測することができ、キャリアフリーの状態（その他の安定な同位体が共存しない状態）で実験を行えば、微量原子の化学実験を比較的容易に実現することができる。より半減期の短い核種の使用やそれに対応した迅速化学実験手法の確立によって、より極微量の原子を対象とした化学実験も可能となる。また、マイクロ量の放射性元素は、よくトレーサーと呼ばれ、この極微量の原子数をトレーサー量と呼ぶことも多い。このような極微量の原子を対象とした化学を実施、議論する際には、通常の化学量（モル単位）の原子数のことを巨視量（マクロ量）と呼ぶなどして区別する。

放射化学の分野では、マイクロ量（トレーサー量）の原子を対象にした化学実験が古くから行われている。その中で、マイクロ量の原子の化学挙動がマクロ量の原子に対して調べられてきた「通常の」化学挙動と異なる事例が多く報告されてきた。このことは放射線取扱主任者という国家資格の教科書「放射線概論」[1]にも記載されている程有名な事実である。代表的な現象としては、「ラジオコロイドの生成」や「物理吸着」などである。ここで極めて

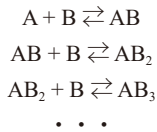
重要なことは、これらの現象が「元素に固有の化学的性質が原子数に依存して変わったこと」を示しているのか、「化学的性質は不変のままに単に原子数の極端な減少により今まで未知であった現象が起こり、その影響で観測の結果が変わってしまった」のか、ということであり、この2つの違いは非常に大きい。というのも、このような現象を観測すると安易に「化学的性質が原子数に依存して変化するのか」という問いを発してしまいがちであるが、化学的性質とはその元素に固有な性質であると考えられており、例えば同じ濃度の溶液同士で原子数に依存して結果が変わるとことは熱力学の観点からいっても考えにくいからである(4.2節参照)。では、ここで「物理吸着」について考えてみると、器壁等へ強く吸着するが、その原子数に限りがある(極微量の吸着サイト)と考えるとマイクロ量に対してのみ器壁等への強い吸着が観測されることは説明がつく。「ラジオコロイド」についても、同じようにコロイド自体が極微量元素の集まりで、すぐに飽和すると考えると、マクロ量原子の化学の結果には無視できる影響しか及ぼさず、マイクロ量原子の化学においてのみその挙動が観測されることは不思議ではないと考えられる。つまり、これらは原子数に依存した化学的性質の変化を示唆する実験結果とまではいえない。しかしながら、実際に詳細に化学的性質の原子数依存性を極微量原子状態に及ぶまで調べた観測例(実験データ)がほとんどなく、このようなトレーサー量の原子の化学実験にて起こる特異な現象を解明するには、より詳細なトレーサー化学の実験データの蓄積が重要性を持つといえる。

ある実験系における原子数をどんどん減らしていき、たった1つ、単一原子(シングルアトム)レベルの状態にしたらどうなるだろうか?  $\alpha$ 線測定を利用すると原理的にはある系の中に1つしか存在しない原子を検出することは可能であり、化学実験も可能である。むしろ、 $\alpha$ 線測定が、現在では唯一のシングルアトムの検出法といえるかもしれない。近年では、4.3節で後述するように、超重元素の化学研究において実際にシングルアトムの化学を実現しており、 $\alpha$ 線測定などを利用することによりシングルアトム状態で存在する超重元素の化学的性質を調べている。しかしながら、実際にシングルアトムの化学挙動をマクロ量やマイクロ量の挙動と比較した実験は実現されておらず、マイクロ量原子に対して報告されているよりもより特異な(未知な)挙動を見せる可能性も考えられ、このような化学の理解が重要になってきている。通常の化学の考えがシングルアトム領域にどの程度適用できるのか、超重元素の化学的性質をどのように調べるべきなのか。マイクロ量やさらなる極限状態であるシングルアトム状態での多様な実験の実現や、その理論的取り扱いを検討することは科学的にも興味深い課題となっている。

原子数に依存した化学的性質の変化という意味では、系中の原子数が非常に多い場合、つまり極高濃度状態も想定される。但し、高濃度の条件は比較的容易に実験が実現でき、理解も深い。高濃度条件では、周知の通り、反応などに関与できる原子が飽和しており、存在するだけの反応に関与しない原子が存在するため、原子数を指標とすると、薄い濃度の条件で得られた“正しい”化学的性質を観測できず、「活量」という考えを用いる。ゆえに、希薄な濃度条件を理想状態とし、濃度の薄い溶液を理想溶液と呼ぶ。そういった点では、極低濃度条件であるマイクロ量の化学は、「より理想系の化学」ともいえるかもしれない。例えば、ここで、ポリマーを形成するような化学反応について考えてみる。実際にAという元素とBという錯化剤の錯形成反応として



というポリマーを形成する反応を考える。通常の（マクロ量の）化学では容易にこの平衡状態を観測することができるであろう。では、この実験系の中の A という元素が、他の A という元素とお互いに出会うことがほとんどできない程少量（ミクロ量）しか存在しなかった場合はどうなるだろうか？ 上記のような通常の（マクロ量の A を用いた時の）化学反応の平衡到達にはあまりに膨大な時間が必要となり、通常の実験時間においてはこれとは全く違った化学反応を観測することになる。さらに、単一原子状態では原理的にポリマーを形成することができない。この事は、原子数に依存して自然に化学平衡状態が変化する（異なって観測される）であろう一例であり、不均化反応等でも見られるはずである [2]。ポリマーを形成する上記の反応は、当然 A という元素の固有の化学的性質を反映したものである。この性質を理想状態での化学的性質とするならば、ミクロ量やひとつの原子状態ではこのような化学的性質を調べることは困難、もしくは不可能であるといえる。しかし、一方で、A という元素と錯化剤 B の純粋な錯形成、例えば下記の式のような逐次錯形成の強さなどを調べたい場合を考えると、逆にポリマー形成という反応は“邪魔な”反応となる。



このような化学的性質を議論する際には、ミクロ量の化学とはまさに理想状態での化学といえるかもしれない。そして、シングルアトム状態での化学は、一原子と周囲の原子との化学反応を観測するための完全な理想状態である、といえるのかもしれない。シングルアトムという条件下でしか実験を実現できない超重元素の化学実験を行う際には、まさにそのような化学反応を研究対象としなければならないのである。

## 4.2 極微量原子状態での化学挙動

### 4.2.1 極微量原子状態での化学実験

実際に化学的性質の原子数依存性を実験的に調べることを目的とした研究例としては、電着挙動、共沈挙動、溶媒抽出やイオン交換挙動を調べたものがある。それぞれの挙動に関して、ポロニウム ( $^{210}\text{Po}$ 、半減期 138 日) という元素を対象として  $10^5$ – $10^8$  個という原子数領域において実験を行い、いずれの挙動に関しても原子数依存性が観測されなかったことが報告されている [3]。その後、 $^{218}\text{Po}$  という約 3 分の半減期を持つ核種を迅速に何度も採取できる装置を開発し、電着挙動と共沈挙動のみに関して 40–5000 個の原子数領域に対して原子数依存性を観測することに成功し、原子数による挙動の変化がないという結果を得た [4]。残念ながら、実際にシングルアトムレベルの化学挙動を観測し、その領域に至るまでの化学的性質を議論することには成功していない。シングルアトムの挙動を観測することは 1 回の化学操作では不可能であり、系中に 1 個しか存在していない状態での挙動観測を何度も繰り返して、データを積算することによって達成される。迅速な化学操作を数百から数千回の単位で

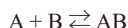


全く同じ条件で繰り返すことが不可欠であり、この実現が非常に困難であると考えられる。化学平衡を議論する上では重要と考えられる溶媒抽出やイオン交換の実験が、40-5000 個の原子数領域において実現されていないことは、まさにこれらの化学操作を迅速かつ反復して行うことが容易ではないことを示している。

近年、超重元素の化学的研究において、イオン交換や溶媒抽出の化学実験に関してコンピュータ制御の装置開発に成功し、迅速な反復化学実験を実現しており（7章参照）、今後の本課題の進展も期待できる状況となっている。

#### 4.2.2 極微量化学の熱力学的扱い

次の化学平衡反応を考える。



この反応における平衡定数  $K$  は次の式で表される。

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

質量作用の法則の説明は割愛するが、これは実際の平衡反応の実験的観測から導き出された法則である。ここで、シングルアトムの状態というものを考えると、シングルアトム状態では、一度の観測では平衡のどちらかに対象原子が 100% (1 つ) 存在し、他方に存在することができず ( $\alpha$  線測定ではその原子核の壊変を観測するため、1 度観測した後はその原子はなくなってしまい、1 原子を何度も観測することはできない。)、濃度という概念自体が成立しなくなる。このため、シングルアトム状態では質量作用の法則を利用して平衡定数を求めることが適切な手法かを考慮する必要が生じる。実際に、文献 [2] では、原子数が 100 個よりも少ない場合には、スターリン近似が成立しないために、質量作用の法則が成り立たないことを問題点として指摘し、統計熱力学の観点からそのようなシングルアトム状態を含めた微量原子状態での平衡を考察している。ここでは、統計熱力学を用いて微量原子の分配関数からスターリン近似を使用せずに平衡定数を計算し、ポリマー反応や不均化反応を除けば（微量元素の化学量論係数が 1 の反応であれば）微量原子の分布観測から（シングルアトムでは、存在確率は一度の観測では測定できないが、繰り返し実験により統計量を増やすことで実際に測定できる量になる）、通常ではマクロ量の化学実験で（質量作用の法則により）得ている「平衡定数という量」を導出することができるとしている。これはつまり、「化学平衡自体の根本の考えは 1 原子の反応性に基いたものであり、1 原子の反応における平衡定数もマクロ量の平衡定数と等しくなる」という統計熱力学の考えを述べているように思える。つまり、統計熱力学の考えはまだ実験データに基づくものではないことを暗に示唆しているともいえるかもしれない。化学の世界では、質量作用の法則（平衡定数）を始め、多くの考えを構築した基となった実験データがマクロ量の原子を用いて得られたものであり、シングルアトムの化学実験データはそのような点でも重要な意味を持っている。但し、そもそもスターリン近似という数値解析における問題が化学的性質を調べる際の本質的な問題点となりえるのか、という点は疑問である。ともあれ、結論として熱力学的には、理論的にシン

グルアトム状態での実験により平衡定数といった化学量を導出することは可能であるといえる。また、その他の文献でも、10個や50個といった極微量で短寿命の原子を扱った実験を行う際に考えられる特有の、具体的な問題点について熱力学を基本に検討した報告がある[5]。ここでも、大量に原子が存在する時のエネルギー分布とあるポテンシャルの中を一原子ずつ分布させた時に同一の分布が得られるかどうか、疑問を呈してはいるが、熱力学的には一原子に対しても“正確な”化学量を得ることはできると結論付けている。また、興味深い指摘として、観測対象となる化学反応の活性化自由エネルギーが大きいと平衡到達に時間がかかり、短寿命の原子を用いた実験では平衡定数を得ることが困難であるといったことも報告している。実際のシングルアトムの化学実験は、これらの理論的取り扱いを基にして実施されるべきであろう。これらの他に、実際にシングルアトム化学実験を行い、非常に少ない統計量のデータから、正しい平衡定数を導く方法を、誤差等の問題も含めて検討した報告もなされている[6, 7]。

### 4.3 超重元素の化学

第1章に記されているように、原子番号が104番以降の超アクチノイド元素(超重元素)は、生成率が非常に低く、数分から数時間に1個かそれ以下という割合でしか合成することができない。その上、半減期が数十秒以下と短いため、一度に1個の原子を対象に研究を行わざるをえない。そのため、超重元素の化学的研究はおのずとシングルアトム化学を実現することになる。というよりもシングルアトムという制限下でしか実験を行うことができない、というべきかもしれない。本誌で紹介しているように、すでに超重元素の化学的性質を調べた研究例は、多く存在する。ただし、超重元素の化学実験では、短寿命、そしてシングルアトム化学という制約上、複雑な操作ができず、その化学的性質は同条件下における同族元素等の化学挙動との比較から議論される。この時、1度にたったの一原子としてしか存在できない超重元素に対して、同族元素はマイクロ量存在し、お互いの原子数に大きな差がある。それゆえ、シングルアトムの化学がどのようなものなのか、どのように取り扱われるべきなのか、を議論した4.2節で述べたような研究がなされてきた。そして、前述したように理論的には多数回の反復実験によって1原子を対象とした化学操作を繰り返すことで確率分布から平衡定数を導出できる。このとき、もっとも考慮すべき課題は、いかにして迅速に反復した化学実験を実現し、シングルアトムに対する実験データを積算し、データの統計量を上げていけるか、物理吸着等の問題のない実験条件(溶液濃度や装置の素材等)を基礎実験により見つけられるか、ということである。それらを含めた具体的な超重元素化学実験の詳細は6章と7章に記載されている。これらの成果を基に、これまでに様々な超重元素の化学研究が行われ、化学的性質が解明されてきた。但し、これらの研究では、「シングルアトム状態での化学」と「短寿命核種が実験対象」という厳しい制限のため、主に吸着や2相平衡における分配に関する化学実験に限られてきた。さらに、著者が知る限りにおいては、超重元素の化学量論係数が1となる単純な化学反応系に限られている。今後、シングルアトムの化学に関する理解がさらに深まることにより、超重元素のより多様な化学的性質を調べていくことができると期待される。また、反対に、現在唯一シングルアトムでの化学的性質を調べることができている超重元素化学の研究を通して、シングルアトム化学の理解を深めていくこともできるかもしれない。

## 参考文献

- [1] 飯田博美, “放射線概論”, 通商産業研究社 171, 2005.
- [2] R. Guillaumont, J. P. Adloff, A. Peneloux, and P. Delamoye, *Radiochim. Acta* **54**, 1 (1991).
- [3] F. J. Reischmann, N. Trautmann, and G. Herrmann, *Radiochim. Acta* **36**, 139 (1984).
- [4] F. J. Reischmann, B. Rumler, N. Trautmann, and G. Herrmann, *Radiochim. Acta* **39**, 185 (1986).
- [5] R. J. Borg and G. J. Dienes, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 1129 (1981).
- [6] W. Brüche, *Radiochim. Acta* **91**, 71 (2003).
- [7] A. Vivier and J. Aupiais, *Radiochim Acta* **95**, 477 (2007).



## 5. 超重元素の原子科学

佐藤 哲也（日本原子力研究開発機構）

### 5.1 超重元素の原子科学

一般に「原子の性質」と言った場合、原子量、電子親和力、電気陰性度、イオン化エネルギー、および原子の半径（原子半径、ファンデルワールス半径、共有結合半径）といった物理量が挙げられる。近年、安定元素に関するこれらの量は、レーザーをはじめとする最新の技術発展によって、非常に精度良く測定されるようになった。

その一方、原子番号が 100 を超える超重元素領域の原子については、このような「原子の性質」を表す物理量が調べられた例は、数えるほどしかない。これは、超重元素研究に常につきまとう実験の難しさ、すなわち生成断面積が小さいために生成量が非常に少なく、生成した同位体もすべて短寿命であるために、扱うことのできる原子が一度に 1 個ないし数個に過ぎないこと（単一原子スケール）に起因する（4 章）。

このような制限のため、マクロ量を取り扱うことのできる最も重い元素である 100 番元素フェルミウム (Fm) の共鳴イオン化法による原子レベル測定が行われ、第一イオン化エネルギーの上限が示された [1] のちは、しばらく超重元素領域の原子科学研究の報告はなされないままとなっていた。

超重元素領域では、強い相対論効果により、その電子構造が影響を受け、極端な場合には最外殻電子配置まで変化する可能性があることが指摘されている [2]。これまでの超重元素の化学研究では、この相対論効果による化学的性質への影響を議論するために、超重元素原子が形成する分子の化学的挙動を調べ、同族元素のそれと比較することが主におこなわれてきた [3, 4]。しかしながら、このような分子を対象とした研究は、相対論効果が原子の性質に与える影響を見積もる上では間接的・限定的なものにならざるを得ないという課題があった。その意味では、原子科学研究は、原子そのものを取り扱うという点で、より直接的に相対論効果の影響の解明へと迫ることが期待されている。

### 5.2 超重元素原子の原子量

現在の IUPAC の定義によれば、原子量 (atomic weight) とは、原子質量単位に対する 1 個の原子の質量の比である [5]。超重元素の場合、安定同位体が存在せず、さらにいくつかの例外を除いて原子の質量自体が求められていないため、一般に、その時点で発見されている同位体のうち、最長の半減期をもつ同位体の質量数が代表値として示される。原子番号が 100 を超える領域で、原子の性質の筆頭である質量が初めて測定されたのは、ドイツ 重イオン科学研究所 (GSI) において Block らによってなされた SHIPTRAP という装置を用いて行われた 102 番元素ノーベリウム (No) の質量測定だった [6]。この測定では、鉛標的にカルシウムビームを照射することで生成した多価の核反応生成物イオンから、速度フィルターである SHIP (Separator for Heavy Ion reaction Products) (2 章) を用いて目的の No 同位体イオンを分離し、ヘリウム (He) ガス中で熱化したのち、目的イオンをペニングトラップ質

量分析器 (PTMS, Penning Trap Mass Spectrometer) に導入する。ここで、PTMS は、イオンを静電場中に閉じ込めてその磁場 / 質量比によって決まる固有振動数 (サイクロトロン振動数) を測定することで、高精度で質量分析を行う装置である。この PTMS を用いた測定によって、No 同位体原子の質量が決定された。さらに続いて、103 番元素ローレンシウム (Lr) 同位体の質量を同様の手法を用いて測定することに成功した。彼らによって、これまでに<sup>252-255</sup>No および <sup>255,256</sup>Lr までの質量が決定されている [7]。現状、この Lr が原子の質量が決定されている最も重い元素となる。

原子の性質のひとつにあげられてはいるものの、特にこの領域の原子の質量にはまた別の重要な意味がある。すなわち、超重元素原子核そのものの安定性である。よく知られているように、質量欠損すなわち、原子核の質量とそれを構成する核子が自由な状態にあったときに観測される質量の和との差は、原子核の結合エネルギーに対応し、これが大きいほど原子核は安定する。Block らによって No および Lr 同位体の質量が測定されたことで、どこまで重い元素が存在できるのかを推測する理論計算のためのベンチマークが与えられた。

最近では、イオントラップで蓄積・冷却したイオンを、1 対の静電ミラー電極間で数百回往復させ、その飛行時間から質量を測定する MR-TOF (多重反射型飛行時間測定式質量測定器) が実用化され、超重元素領域原子の質量測定に適用され始めた [8]。PTMS が適用できるのは、安定核あるいは短くても約 1 秒以上の半減期をもつ核種に限定されるのに対し、MR-TOF ではミリ秒オーダーの核種に適用できる特徴がある。さらに MR-TOF は質量数が 1000 以上の分子イオンにも適用が可能であるため、分子イオンの精密質量測定により、分子組成を決定することができる可能性も示されている。

### 5.3 超重元素の第一イオン化エネルギー

原子の性質としてもっとも馴染み深いもののひとつに、イオン化エネルギーが挙げられる。第一イオン化エネルギーは、基底状態にある中性原子から電子がひとつ放出されるために必要な最低のエネルギーと定義される [5]。この物理量は、最外殻電子の束縛エネルギーに相当することから、電子構造に関する情報を与える。特に、第一イオン化エネルギーが、原子軌道計算により理論的に求められる数少ない物理量の一つであることには注意しておきたい。すなわち、第一イオン化エネルギーが実験的に求められれば、理論計算値との直接比較が行えるため、超重元素領域における相対論効果の影響のベンチマークとなる。さらに言えば、これまで超重元素研究で主として行われた同族間における相対的な挙動比較と異なり、絶対値としての比較を可能にすることから、マクロ量で存在する安定元素群と、トレーサー量、さらに言えば一度に原子一個しか取り扱えない超重元素領域の元素群との直接比較を可能とさせる、ひとつの橋渡しとなる物理量であると位置づけることができる。

超重元素領域における第一イオン化エネルギー測定に関しては、ここ数年で、特筆すべき結果が得られてきている。ひとつには、レーザーを用いた共鳴イオン化法によるものであり、もう一つは、高温の金属表面をもちいた表面イオン化法によるものである。

共鳴イオン化法 (RIMS, Resonance Ionization Mass Spectroscopy) による重アクチノイド元素の第一イオン化エネルギー測定としては、最近まで 99 番元素アインスタイニウム (Es) が、第一イオン化エネルギーが実験的に決定されたもっとも重い元素だった。Peterson らは、

タンタル (Ta) 箔上に電着した  $^{254}\text{Es}$  を外部電場中で熱し、遊離した  $^{254}\text{Es}$  原子に色素レーザーを照射して、生成したイオンを飛行時間型質量分析法 (Time-of-flight Mass Spectrometry) で測定した。このとき得られた外部電場強度に対する光イオン化閾値の変化から、第一イオン化エネルギーが導出される [9]。冒頭に述べた Fm についても、 $2.7 \times 10^{10}$  個の  $^{255}\text{Fm}$  (半減期 20.1 時間) を用いて同様の手法が取られたものの、サンプル量の問題から、いくつかの原子レベルの決定と第一イオン化エネルギーの上限を示すに留まった [1]。

ドイツ GSI のグループは、この手法をさらに発展・改良し、単一原子スケールでしか取り扱うことのできない No 原子のエネルギーレベルおよび第一イオン化エネルギーを求めるため、新たに開発したドリフトチューブ型レーザーイオン化装置をもちいた RADRIS (Radiation Detected Resonance Ionization Spectroscopy) 法を開発した [10]。

本実験装置は、捕集フィラメント、ドリフトチューブ、そしてシリコン検出器 (PIPS, Passivated Implanted Planer Silicon detector) から構成され、前述の SHIP 末端に接続される。装置概略図を図 5-1 に示す。彼らは、原子の質量測定の場合と同様、核反応で生成した多価の短寿命 No 同位体イオンを、SHIP を用いて他の副生成物から分離し、本装置内へと入射させた。装置内は 1 mbar のアルゴンで満たされており、入射した No イオンビームはただちに熱化する。装置内捕集フィラメントには電圧が印加されており、熱化した No イオンはフィラメント表面に捕集され、中性原子となる。

一定時間の捕集ののち、通電によってフィラメントを一気に 1350 K まで加熱し、フィラメントから No 原子を瞬間的に遊離させる。基底状態  $5f^4 7s^2 (^1S_0)$  にある No 原子は、まず波長調整が可能な色素レーザーからの紫外光 ( $\lambda_1$ ) によって、第一励起準位である  $5f^4 7s 7p (^1P_1)$  に励起される。次に、波長領域 349 – 353 nm のエキシマレーザー照射 ( $\lambda_2$ ) によってイオン化エネルギーより大きな連続領域まで励起することでイオン化がなされる。この多段励起による共鳴イオン化によって得られた No イオンは、ただちに静電圧が印加されたドリフトチューブ内を電場によって輸送され、終点にある電圧を印加されたシリコン検出器表面に捕集される。シリコン検出器で No からの  $\alpha$  線を測定することによって、周波数あたりの No イオン量を測定し、共鳴周波数を求めることができる。

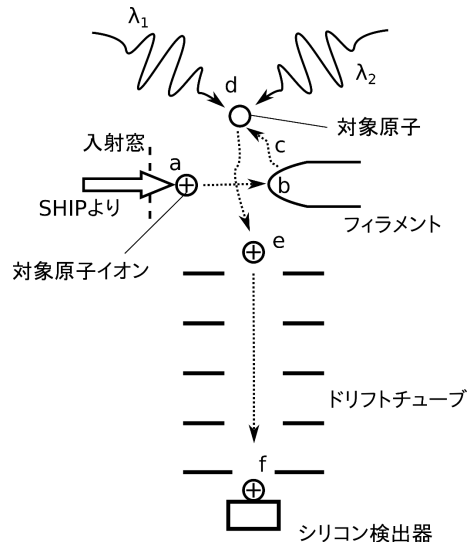


図 5-1 RADRIS 法概略図。SHIP で分離された対象原子イオンは、入射窓から実験装置へと導入される (a)。イオンは熱化され、フィラメントに静電吸着する (b)。フィラメントを熱し、脱離した対象原子 (中性) (c) に、レーザー ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ) を照射しイオン化する (d)。生成したイオンは、ドリフトチューブによって、シリコン検出器まで輸送ののち (e)、放射線測定される (f) [10]

GSI の Laatiaoui らは、 $^{48}\text{Ca} + ^{208}\text{Pb}$  反応で生成した  $^{254}\text{No}$  (半減期 51.2 秒) と、 $^{206}\text{Pb}$  標的を用いて生成した  $^{252}\text{No}$  (半減期 2.4 秒) を対象に本手法を適用した。その結果、No 原子のエネルギーレベルを決定し、同位体シフトを観測することに成功した [10]。続いて Chhetri らにより、第一イオン化エネルギーが高精度で決定された [11]。この共鳴イオン化法をもちいた手法では、レーザーの波長掃引が伴うために、どうしても対象原子の十分な生成量が必要となる。そのために、核反応として、超重元素研究としては比較的大きな生成率 ( $^{254}\text{No}$  の場合で毎秒 4 個の装置導入を必要とした) と、長期間の加速器実験を余儀なくされるものの、非常に高精度な第一イオン化エネルギー導出 (誤差  $10^{-4}\sim 10^{-5}$  eV レベル) が可能な上、原子レベルを詳細に明らかにできる点で優れている。

これと前後して、日本原子力研究開発機構 (JAEA) の Sato らによって、表面電離法をもちいた第一イオン化エネルギー決定法が開発された。装置の概略図を図 5-2 に示す。この実験装置は、JAEA タンデム加速器実験施設に設置されたオンライン同位体分離器 (ISOL, Isotope Separator On-Line) をもとに構築された。核反応により生成した核反応生成物を、He をキャリアガス、ヨウ化カドミウム ( $\text{CdI}_2$ ) をエアロゾル粒子に用いた He/ $\text{CdI}_2$  ガスジェット搬送法により、ガスジェット結合型表面電離イオン源へと迅速に搬送する。スキマーにより He が除かれ、高真空中に保たれたアイオナイザー内に核反応生成物が付着した  $\text{CdI}_2$  エアロゾル粒子が導入される。アイオナイザーは Ta 製であり、2500 K 以上の高温に保たれている。 $\text{CdI}_2$  の沸点は  $713^\circ\text{C}$  とアイオナイザー温度と比べてずっと低いため、速やかに蒸発し、排気される。残された核反応生成物は、Ta 金属表面で表面電離イオン化過程によってイオン化され、引出し電極によって引き出されたのち、30 kV で加速される。分析マグネットによって質量分離後、ISOL 末端に設置された回転円盤型連続  $\alpha$  線検出器 (MANON) あるいはテープ捕集装置によって、イオンを捕集・放射線測定することによって、イオン量が測定される [12]。

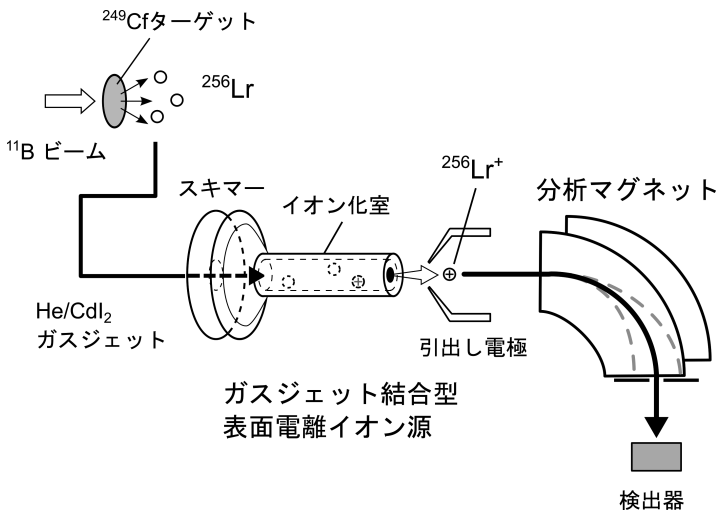


図 5-2 表面電離法による第一イオン化エネルギー測定に用いられた実験装置概略図 [12]

この手法で用いられる表面電離過程は、高温の金属表面と原子との相互作用によって起こるイオン化過程である。アイオナイザー内の表面電離過程におけるイオン化効率  $I_{\text{eff}}$  は、次の Saha-Langmuir 式によってよく説明される。

$$I_{\text{eff}} = \frac{N \exp\left(\frac{\phi - \text{IP}_1^*}{kT}\right)}{1 + N \exp\left(\frac{\phi - \text{IP}_1^*}{kT}\right)}$$

ここで、 $k$  は Boltzmann 定数、 $\phi$  [eV] および  $T$  [K] はそれぞれ金属表面の仕事関数および温度である。 $N$  は原子と表面との実効衝突回数と解釈される。 $\text{IP}_1^*$  [eV] は実効イオン化エネルギーであり、原子の第一イオン化エネルギー  $\text{IP}_1$  [eV] を用いて  $\text{IP}_1^* = \text{IP}_1 - kT \ln(Q_i/Q_0)$  と表される。なお、 $Q_i$  および  $Q_0$  は、 $g_i^j$  および  $g_0^j$  をそれぞれイオンと原子の  $j$  番目の準位の統計重率、 $E_i^j$  および  $E_0^j$  を同様に励起エネルギーとしたとき、それぞれ次式で表される。

$$\begin{cases} Q_i = \sum_j g_i^j \exp\left(-\frac{E_i^j}{kT}\right) \\ Q_0 = \sum_j g_0^j \exp\left(-\frac{E_0^j}{kT}\right) \end{cases}$$

表面電離法を利用した第一イオン化エネルギー測定自体は、古くはトリウムなどに適用された例があるが、イオン源温度を変化させたときのイオン化効率変化を用いるもので、得られた値は信頼性が低いものだった（当時求められた値は、現在とくらべて 1 eV 以上食い違っている）。Sato らの手法では、既知の元素を用いて得られたイオン化エネルギーとイオン化効率の相関関係を利用することで、第一イオン化エネルギーの決定がおこなわれた。

Lr は、周期表上ではアクチノイド系列末端に位置する。Lr 原子の電子配置は、同じくランタノイド最後の元素である Lu のそれから類推すると  $[\text{Rn}]7s^25f^{14}6d$  となるが、原子核の大きな中心電荷に起因する強い相対論効果の影響により、 $[\text{Rn}]7s^25f^{14}7p_{1/2}$  であることが予想されている [13]。このことから、Lr で初めて相対論効果による周期律からの逸脱が期待されるとして、かねてより注目されていた。

Sato らは、 $^{249}\text{Cf} + ^{11}\text{B}$  反応によって生成される Lr 同位体  $^{256}\text{Lr}$ （半減期 27 秒）をもちいて、上記の表面電離法により第一イオン化エネルギーを測定することで、電子配置の情報を得ることを試みた。その結果、実験的に決定された  $^{256}\text{Lr}$  のイオン化効率から、Lr の第一イオン化エネルギーとして  $4.96^{+0.08}$  eV が求められた。原子番号が 100 を超える超重元素領域では、これが初めての第一イオン化エネルギー測定の結果である。さらにこの研究では、相対論効果を考慮した最新の理論計算結果との比較もおこなっている。理論計算で得られた予想値は  $4.963 \pm 0.015$  eV であり、実験値を非常によく再現した。このことは、Lr 原子が電子配置  $[\text{Rn}]7s^25f^{14}7p_{1/2}$  をとることを強く示唆した [12]。

続いて Sato らは、同手法を 100 番元素 Fm、101 番元素メンデレビウム (Md)、そして 102 番元素 No に適用し、第一イオン化エネルギーを決定することに成功した [14]。得られた測定結果と、前述の共鳴イオン化法による測定結果を表 5-1 に示す。Sato らの重アクチノイド元素の第一イオン化エネルギーの系統的決定により、5f 軌道への電子の充填にとも

表 5-1  $_{100}\text{Fm}$  以降の元素について測定された第一イオン化エネルギー

文献	手法	第一イオン化エネルギー [eV]			
		$_{100}\text{Fm}$	$_{101}\text{Md}$	$_{102}\text{No}$	$_{103}\text{Lr}$
[1]	RIMS	< 6.7			
[11]	RADRS			6.62621(5)	
[12]	表面電離法				$4.96^{+0.08}_{-0.07}$
[14]	表面電離法	$6.52 \pm 0.13$	$6.59 \pm 0.13$	$6.62^{+0.06}_{-0.07}$	$4.96^{+0.05}_{-0.04}$

なって、No まで第一イオン化エネルギーが増加し、最外殻にゆるく結合した  $7p_{1/2}$  軌道電子によって、Lr で第一イオン化エネルギーが非常に小さくなることが示された。このことは、アクチノイド系列が Lr で終わることを初めて実験的に示したこととなる。

#### 5.4 まとめ

その他の原子の性質として、超重元素領域には遠いものの、共鳴イオン化法が単一原子スケールを対象とした電子親和力測定に応用されつつある。現在実験的に電子親和力が測定されているもっとも重い元素は 83 番元素ビスマスであるが、欧州原子核研究機構 (CERN) が擁する原子核実験施設 ISOLDE において、85 番元素アスタチン (At) の電子親和力測定が進められている。この実験では、大強度高エネルギー陽子ビーム照射によるウランの破碎反応で生成した At 同位体を、電子供与体を用いた表面電離法によって  $\text{At}^-$  イオンとし、レーザーで電子を弾き飛ばして中性化することで、そのときの共鳴周波数から電子親和力を決定する。すでに At の同族元素であるヨウ素の同位体  $^{128}\text{I}$  を用いた実証実験は終了しており [15]、At の測定結果が待たれる。

その他、新しい試みの一つとしては超重元素イオンモビリティ実験がある。この手法では、希薄ガス (たとえばアルゴン 100 mbar) で満たされたドリフトチューブ内にイオンを導入し、末端まで到達するまでの経過時間を測ることで、ガス分子と対象原子との相互作用の強さを見積もり、イオン半径等の情報を得る。現在、ドイツ マインツ大学や GSI が中心となって開発を進めている [16]。

冒頭に述べた実験の難しさから、超重元素領域での原子科学的研究は、ようやくその端緒が開かれたばかりであり、現状は 103 番元素 Lr までの原子質量と第一イオン化エネルギーが実験的に求められたに過ぎない。今後、104 番元素ラザホージウム (Rf) 以降の超アクチノイド元素への第一イオン化エネルギー測定 of 展開をはじめ、さまざまなアプローチによって、超重元素原子の性質が明らかになっていくことにより、超重元素領域における相対論効果の影響を詳細に議論することが可能になると期待される。

#### 参考文献

- [1] M. Sewtz et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 163002 (2003).
- [2] P. Pyykkö, Chem. Rev. **88**, 563 (1988).



- [3] Y. Nagame, J. V. Kratz, and M. Schädel, *Nucl. Phys. A* **944**, 614 (2015).
- [4] A. Türler, R. Eichler, and A. Yakushev, *Nucl. Phys. A* **944**, 640 (2015).
- [5] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the “Gold Book”).
- [6] M. Block et al., *Nature* **463**, 785 (2010).
- [7] M. Block, *Nucl. Phys. A* **944**, 471 (2015).
- [8] Y. Ito et al., *Phys. Rev. Lett.* **120**, 152501 (2018).
- [9] J. R. Peterson et al., *J. Alloy. Comp.* **271–273**, 876 (1998).
- [10] M. Laatiaoui et al., *Nature* **538**, 495 (2016).
- [11] P. Chhetri et al., *Phys. Rev. Lett.* **120**, 263003 (2018).
- [12] T. K. Sato et al., *Nature* **520**, 209 (2015).
- [13] J.-P. Desclaux and B. Fricke, *J. Phys.* **41**, 943 (1980).
- [14] T. K. Sato et al., *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 14609 (2018).
- [15] S. Rother et al., *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* **44**, 104003 (2017).
- [16] H. Backe, W. Lauth, M. Block, and M. Laatiaoui, *Nucl. Phys. A* **944**, 492 (2015).

## 6. 超重元素化学—気相化学

後藤 真一（新潟大学）

### 6.1 超重元素の気相化学

超重元素の化学的性質を調べる実験手法のひとつに、核反応で生成した目的元素の単体あるいは化学反応により生成した揮発性化合物のガスクロマトグラフィを行う、気相化学分離法（gas-phase chemistry）がある。ガスクロマトグラフィでは、揮発性化学種がカラム表面と吸脱着を繰り返すことで生じる移動度の差により分離されるが、超重元素の気相化学においては同族元素同士で同じ化学種について移動度を比較することで注目している元素の化学的性質を議論する。超重元素の気相化学に関する歴史、実験手法、理論的考察などについては、文献1を参考にされたい。図6-1に超重元素で気相化学実験に利用可能な揮発性化学種を示す。

気相化学分離法では、逆温度勾配をかけた（カラム入口を高温、出口を低温にする）カラムに揮発性化学種を通じ、沈着位置（温度）を求める熱クロマトグラフィ（thermochromatography）と、一定温度のカラムに揮発性化学種を通じ、カラム温度に対する通過率を測定する等温クロマトグラフィ（isothermal chromatography）がある。いずれの場合も、直接得られる化学量は揮発性化学種のカラム表面に対する吸着エンタルピー（ $\Delta H_{\text{ads}}$ ）である。

単体あるいは化合物の揮発性は、一般に同種の原子あるいは分子間の吸着（結合）の強さに依存するが、ガスクロマトグラフィのように吸着質（目的元素の単体あるいは化合物）と吸着媒（カラム表面）の化学種が異なる場合でも同様な吸着相互作用をすると仮定すれば、昇華エンタルピー（ $\Delta H_{\text{sub}}$ ）と吸着エンタルピーとの間には相関があるはずである。Eichlerらは、種々の元素の揮発性化学種のいくつかについて、標準吸着エンタルピーと標準昇華エンタルピーに一次の相関があることを示し、例えば塩化物とオキシ塩化物に対して、

Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb
An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl
塩化物 HfCl <sub>4</sub> TaCl <sub>5</sub>		酸化物 ReO <sub>3</sub> OsO <sub>4</sub>				単体 Hg Tl Pb					
オキシ塩化物 TaOCl <sub>3</sub> WO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ReO <sub>3</sub> Cl											
水酸化物 WO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ReO <sub>3</sub> (OH) Pt(Os, Ir)O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>											
An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
IUPAC groups											

図6-1 超重元素と同族元素の揮発性化合物



$$-\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = (21.5 \pm 5.2) + (0.600 \pm 0.025) \Delta H^{\circ}_{\text{sub}}$$

なる経験式を得た [2]。このようにしてミクロスケールにおける揮発性化学種の性質を表す吸着エンタルピーからマクロスケールでの性質を表す昇華エンタルピーを求めることができるとしている。

単体はともかく、化合物の揮発性は構成元素のどのような化学的性質が反映しているのだろうか？ 例えば、化学気相成長 (chemical vapor deposition; CVD) に用いる化合物の探索は、実験的な試行錯誤に頼っているのが現状である。Pershina らは、相対論的効果を含めた分子の電子状態計算を行ってきた。それによると、例えばハロゲン化物の揮発性は、中心原子とハロゲンとの結合性 (イオン結合性や共有結合性) に依存すると結論付けた。すなわち、イオン性の強い結合をもつ分子では、分子表面に露出しているハロゲン原子が負に帯電しているため静電的な強い吸着相互作用を示し揮発性が低くなり、共有結合性が強ければ、分子間力による比較的弱い吸着相互作用を示し揮発性が高くなるとしている。

## 6.2 $^{104}\text{Rf}$ , $^{105}\text{Db}$ , $^{106}\text{Sg}$ および $^{107}\text{Bh}$ の気相化学

これらの元素は、ハロゲン化物あるいはオキシハロゲン化物が大気圧程度でおよそ 500 °C までに揮発するため、比較的似た実験手法が用いられてきた。実験装置の一例として PSI (Paul Scherrer Institute, Switzerland) の OLGA (On-Line Gas chemistry Apparatus) III の概略図を図 6-2 に示す [3]。核反応により生成した目的元素をエアロゾルに付着させ化学実験室へガスジェット搬送する。エアロゾルはいったん反応部の石英ウール上に捕集される。反応部

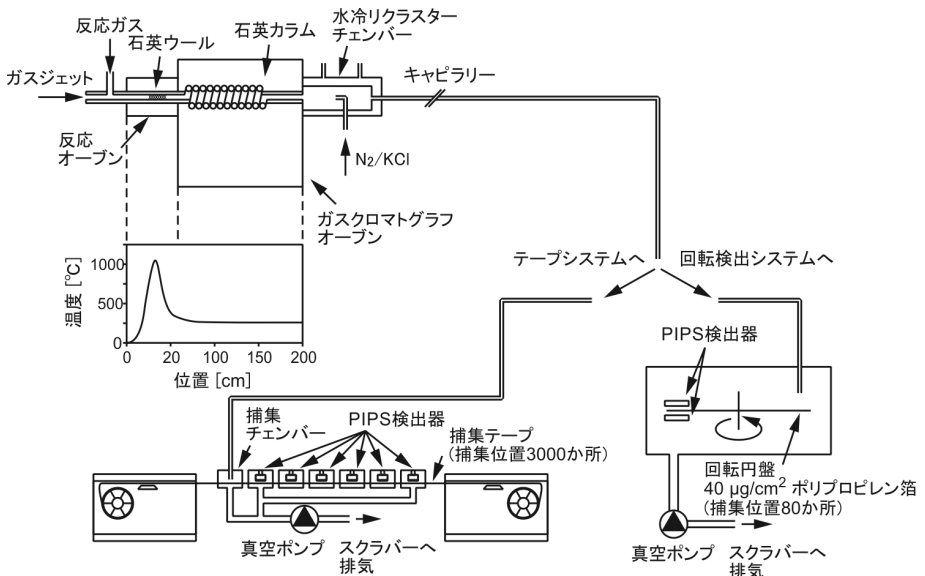


図 6-2 テープおよび回転検出システムに接続した OLGA III の概略図

には揮発性化合物を生成するための反応ガスが導入されており、生成した揮発性化合物はキャリアガスの流れにより等温クロマトグラフ部（等温部）に導かれる。等温部でカラム表面と吸脱着を繰り返し、カラムを通過した化合物は、テープ装置あるいは回転円盤検出システムに直接吹き付けるかエアロゾルへ付着させて再搬送されるか（リクラスタ）などの違いはあっても、最終的に  $\alpha$  線検出器によって核種を同定・定量する。一般に、ある温度のカラムに対する揮発性化合物の保持時間（カラムを通過する時間）は、吸着相互作用の強さを表す吸着エンタルピーとカラム表面への衝突頻度に影響する分子量に依存する。ここで対象とする目的元素は放射性核種なので、寿命と保持時間の関係でカラムの通過率が決まる。このようにして種々の等温カラム温度における揮発性化合物の通過率を求めることで等温クロマトグラムが得られる。

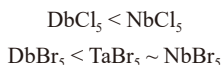
等温クロマトグラムの解析は、一般にモンテカルロシミュレーションにより行われている。比較的实验点をよく再現しているように見えるが、すべての場合において揮発性化学種やモデルの妥当性が確認されているわけではない。このように実験・解析手法に幾分あいまいな点があるものの、いくつかの実験が行われてきた。

Rf は PSI グループによる OLGA を用いた Rf ならびに Hf の塩化物・臭化物の実験と LBL (Lawrence Berkeley Laboratory) の Kadkhodayan らによる HEVI (Heavy Element Volatility Instrument) を用いた Zr, Hf および Rf 塩化物・臭化物の実験が行われ、揮発性の順序は



であると結論付けられた ( $X = \text{Cl}$  and  $\text{Br}$ )。ただし、これらの実験は元素ごとにハロゲン化剤の種類などの条件が異なっており、それぞれを比較することが妥当か疑問が残る。また、 $\text{HfCl}_4$  と  $\text{ZrCl}_4$  の揮発性の関係がマクロ量での昇華温度の関係と逆になっている点については説明されていない。それに対して、新潟大の Sato らは、 $^{248}\text{Cm}$  ターゲットのビーム下流に Gd および Ge ターゲットを配置し、Zr, Hf および Rf の 3 元素同時実験を行った。その結果、揮発性はどの元素もほとんど同じであることがわかった [4]。現在、さらに統計精度を上げる実験が計画されており、今後の結果が待たれる。

Db が属する 5 族元素も 4 族元素同様ハロゲン化物は揮発性であるが、オキシハロゲン化物も比較的揮発性が高いため実験系内への酸素の混入に注意しなくてはならない。Türler らは Nb と Db の塩化物および Nb, Ta および Db の臭化物に対して気相化学実験を行った。これらの結果をまとめると、塩化物および臭化物ともに揮発性の順序は



となった。しかし、これらの結果も条件が統一されていない実験によるものである。これに対し、Chiera らは系内へ空気を導入し、積極的にオキシ塩化物を生成させる手法により 5 族の気相化学実験を進めている。

Sg および Bh は、オキシハロゲン化物が揮発性のため、オキシ塩化物の気相化学実験がおこなわれた。生成率がかなり小さいこともあり統計精度はよくないが、揮発性の順序は、6 族については



また、7族については



という結果が得られている [2]。

これまでは無機化合物（主にハロゲン化物やオキシハロゲン化物）の気相化学が中心であったが、揮発性の有機金属錯体の気相化学実験が、ドイツ・マインツ大学を中心とした国際共同チームにより、物理的な前段分離器として理化学研究所の GARIS (GAs-filled Recoil Ion Separator) を用いて行われた。その結果、Sg のヘキサカルボニル錯体  $\text{Sg}(\text{CO})_6$  の合成とその熱クロマトグラフ挙動が調べられ、同族元素の Mo や W のカルボニル錯体と同じような性質を示すことが報告された [5]。

### 6.3 $_{108}\text{Hs}$ の気相化学

8族元素である Ru や Os の四酸化物は非常に高い揮発性をもつことがよく知られており、同族元素である Hs も同様の性質を示すかどうか興味をもたれている。

PSI グループが開発したユニークな実験装置の概略図を図 6-3 に示す。核反応により生成した Hs は、ヘリウムと酸素の混合気体とともに石英ウール上で  $600^\circ\text{C}$  に加熱され、揮発性の  $\text{HsO}_4$  を生成する。核反応生成物を合成してすぐに揮発性化合物に変換するため、この部分は IVO (*In situ* Volatilization and Online apparatus) 呼ばれている。HsO<sub>4</sub> は、間隔 1.5 mm の PIN ダイオードの対が 12 対並べられた COLD (Cryo On-Line Detector) と呼ばれる検出器に送られる。COLD は  $-20^\circ\text{C}$  から  $-170^\circ\text{C}$  に逆温度勾配をかけられているため、Hs からの  $\alpha$  線を観測した位置により吸着温度がわかる。この実験の結果、 $\text{HsO}_4$  と思われる揮発性化合物の生成が確認された [6]。

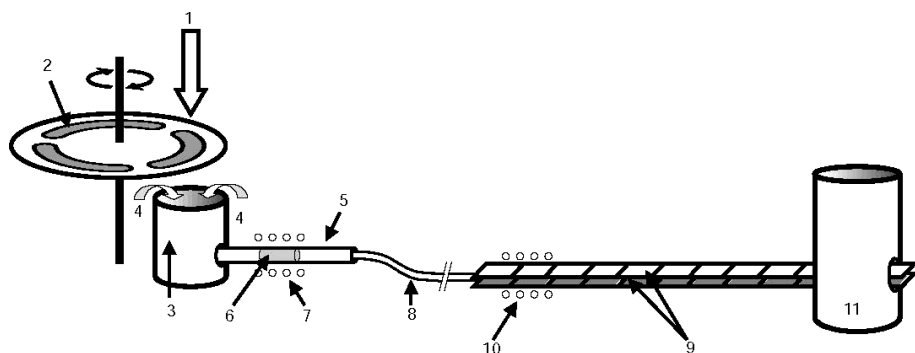


図 6-3 Hs の気相化学実験における IVO-COLD の概略図。(1)  $^{26}\text{Mg}$  ビーム、(2)  $^{248}\text{Cm}$  回転ターゲット、(3) 反応生成物 (Hs) 捕集チェンバー、(4) He/O<sub>2</sub> 混合ガス、(5) 石英カラム、(6) 石英ウール、(7) 反応オーブン、(8) キャピラリー、(9) 12 対 PIN ダイオード、(10) サーモスタット、(11) 液体窒素クライオスタット

## 6.4 $^{109}\text{Mt}$ 以降の元素の気相化学の現状

$^{109}\text{Mt}$ ,  $^{110}\text{Ds}$  および  $^{111}\text{Rg}$  は、発見されている同位体の合成の難しさに加えて寿命が極めて短いため化学実験はなされていない。

$^{112}\text{Cn}$  が属する 12 族元素の原子の電子配置は、準閉殻である  $(n-1)d^{10}ns^2$  となっており隣隣の元素に比べ沸点が低い。Cn は相対論的効果による 7s 軌道の安定化の効果が大きく、単体できわめて高い揮発性をもつと考えられており、PSI グループにより IVO-COLD のセットアップで実験が行われた。単体を対象とするためガスを He/Ar とし、反応部を 850 °C に加熱した。検出器は 32 対の表面を金で覆った PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon) 検出器を用い、温度勾配を +35 °C から -186 °C とした。その結果、同族元素である Hg と同様に比較的高温部の金表面に吸着し、希ガスである Rn とは異なる挙動を示した [7]。

$^{114}\text{Fl}$  原子の電子配置は  $7s^27p_{1/2}^2$  を取ると考えられるため単体で揮発性が高いと予想されている。Cn と同様のシステムで実験が行われたが、Cn が吸着する範囲内にイベントが観測され、Cn と Fl は同程度の揮発性であると結論付けられている。最近では GSI (GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH) グループがこれとは異なる結果を得ており、今後解明されるべき課題の一つである [2]。

ロシアの FLNR (Flerov Laboratory for Nuclear Reactions) や GSI で、 $^{113}\text{Nh}$  の気相化学実験が行われている。Nh は、Cn や Fl ほどではないが単体での揮発性が予想されている。また、同族の Tl と似た性質であれば、水酸化物が揮発性である可能性もある。ただし、いまだ壊変特性が確定していない状況なので、実験結果についても慎重に評価されるべきである。

Cn 以降の元素の気相化学研究については、文献 2 に詳しくまとめられている。

## 6.5 まとめ

これまで述べてきたように、4 から 14 族の多くの族に対して比較的単純な無機化合物の気相化学実験が行われてきた。これらの結果から、おおむね周期が小さいほど揮発性が大きいという傾向が見られる。しかしながら、吸着エンタルピーの絶対値については、仮定している揮発性化学種の妥当性、吸脱着・輸送モデルの妥当性、解析に使用する実験パラメータの有効性などが明らかになっているとは言い切れず、その正確性には疑問が残る。

実験的に得られた吸着エンタルピーから昇華エンタルピーを求められるとしているが、今のところ昇華エンタルピーにまで踏み込んだ議論をしている例は少ない。吸着エンタルピーと昇華エンタルピーには、大局的には一次の相関があるように見えるが、細かく見ると必ずしもそのようになっていない場合もあり、これが値の正確さによるものか元素の化学的性質を反映しているものなのか詳細に検討する必要がある。

核反応生成物をビームから物理的に分離することで実現可能となった揮発性有機金属錯体の気相化学実験は、これまでの無機化合物を対象とした実験とは異なる面から目的元素の化学的性質に迫ることができると考えられ、今後さらなる展開が期待されている。

## 参考文献

- [1] I. Zvara, *The Inorganic Radiochemistry of Heavy Elements* (Springer-Verlag, New York, 2008).
- [2] B. Eichler and R. Eichler, Thermochemical data from gas-phase adsorption and methods of their

estimation, In: The Chemistry of Superheavy Elements, 2nd ed., edited by M. Schädel and D. Shaughnessy, Springer, Heidelberg, 2013, pp. 375-413.

- [3] A. Türler et al., Nucl. Phys. A **944**, 640 (2015).
- [4] T. K. Sato et al., J. Nucl. Radiochem. Sci., **6**, N1 (2005).
- [5] J. Even et al., Science, **345**, 1491 (2014).
- [6] Ch. E. Düllmann et al., Nature, **418**, 859 (2002).
- [7] R. Eichler et al., Nature, **447**, 72 (2007).

## 7. 超重元素化学—溶液化学

豊嶋 厚史 (大阪大学) / 羽場 宏光 (理化学研究所)

### 7.1 はじめに

超重元素の溶液化学的研究では、核反応生成物をガスジェット法によって化学分析装置まで搬送し、搬送物を溶解して化学分離実験を行う。一般的には、錯形成剤を含んだ水溶液に溶解し、溶媒抽出法やイオン交換クロマトグラフ法、逆相クロマトグラフ法などによって錯体の抽出挙動あるいは吸着挙動を調べる。錯形成剤や抽出剤の濃度の関数として分配比や分配係数を測定し、それらの変化から溶液化学における諸々の熱力学定数を実験的に決定するのが目的である。しかし、超重元素の生成率は極めて低く、寿命は1分間にも満たないくらい短いので、我々が一度に手にすることができる原子の数はわずか1個である。このため、高速で高感度な単一原子化学分析法が必要となる。

超重元素初となる溶液化学実験は、1970年にアメリカのローレンス放射線研究所 (LRL、現ローレンスバークレー国立研究所 LBNL) の Silva らによって行われた [1]。長寿命の104番元素ラザホージウムの同位体  $^{261}\text{Rf}$  (半減期68秒) を  $^{248}\text{Cm}$  ( $^{18}\text{O}$ ,  $5n$ )  $^{261}\text{Rf}$  反応によって合成し、標的から反跳分離された生成物をヘリウム気流によって標的槽から引き出し、塩化アンモニウムで表面を覆った白金箔に付着させている。この白金箔を化学実験室まで迅速に運搬し、0.1 M  $\alpha$ -ヒドロキシイソ酪酸 ( $\alpha$ -HIB) で溶解後、陽イオン交換カラム (Dowex 50  $\times$  12、直径2 mm  $\times$  長さ20 mm、80°C) に通して溶出挙動を調べている。Rfの溶出挙動は3価イオンである Tm、Cf、Cm やアルカリ土類元素とは異なっており、4価イオンである Zr や Hf と類似していた。この結果は Rf が周期表の第4族元素であることを示しており、Seaborg が提唱したアクチノイド概念を実証している。この実験で用いられた実験方法、すなわち反跳核の迅速搬送、化学分離、 $\alpha$ 線測定試料の調製、さらに  $\alpha$ - $\alpha$  時間相関事象による  $\alpha$  スペクトロメトリーや同族元素との化学挙動の詳細な比較は、現在行われている超重元素の溶液化学実験の模範となっている。

以下、超重元素の主な溶液化学実験法と Rf、105番元素ドブニウム (Db) ならびに106番元素シーボーギウム (Sg) の研究成果を紹介する。

### 7.2 溶液化学実験の手法

イオン交換や逆相クロマトグラフ分離を行う装置として、ドイツの重イオン研究所 (GSI) において ARCA II (Automated Rapid Chemistry Apparatus II) [2] が開発され、これまでに Rf、Db および Sg の溶液化学実験に用いられてきた。ARCA II の後継機が日本原子力研究開発機構 (JAEA) で開発された AIDA (Automated Ion-exchange separation apparatus coupled with the Detection system for Alpha spectroscopy) [2] であり、近年、Rf や Db の精密なイオン交換実験に用いられている。AIDA のクロマトグラフ部 (ARCA) の断面図を図7-1に示す。ARCA は20本のマイクロカラム (直径1.6 mm  $\times$  長さ7 mm) が並んだカートリッジを2本装備し、これらのカラムを次々と使用することによって効率的に反復実験を行うことが

できる。カラム上部にあるスライダの収集部にガスジェット搬送物を捕集し、収集部をカラム上部に移動させた後、上部から溶液を流して捕集物を溶解する。この溶液を直下のマイクロカラムに導入し、カラムからの溶出液を素早く蒸発乾固して放射線を計測する。実験に用いられる典型的な溶液量は 100 ~ 200  $\mu\text{L}$  で、10 ~ 20 秒で 1 回のクロマトグラフ分離が終了する。AIDA では、これらのクロマトグラフ分離に加えて、 $\alpha$  線測定のための溶出液の蒸発乾固や  $\alpha$  線検出器までの試料運搬が自動で行われる。ガスジェット搬送物の捕集終了から 40 ~ 60 秒で  $\alpha$  線計測が開始される。

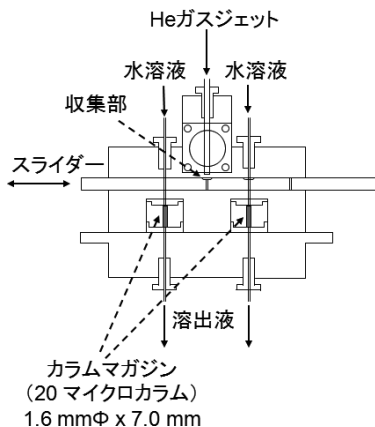


図 7-1 迅速化学分離装置 ARCA の断面図

$\alpha$  線測定までに必要な時間を短縮し、連続的に溶媒抽出と  $\alpha$  線測定を行う装置の開発が行われている。その代表例がスウェーデンの研究グループによって開発された SISAK (Short-lived Isotopes Studied by AKUFVE-technique; AKUFVE は抽出分配比の連続測定を意味するスウェーデン語の頭文字) [3] であり、小型の遠心分離器を用いて生成物の溶解や抽出が行われるとともに、液体シンチレーション測定装置と連結してオンラインで  $\alpha$  スペクトロメトリが行われる。現在までに数回の改良が施され、最新型は SISAK III である。Omtvedt らは、LBNL の気体充填型反跳核分離装置 (BGS: Berkeley Gas-filled Separator) で質量分離された半減期 4.7 秒の  $^{257}\text{Rf}$  をガスジェット搬送し、SISAK を用いて Rf の抽出挙動を調べた [3]。図 7-2 に SISAK の概念図を示す。ガスジェット法によって搬送された生成物は、まず気液混合器で水溶液に溶解 (錯形成) される。初段の遠心分離器によって脱気された後、小型遠心分離器において有機相と混合、抽出、二相分離まで行われる。有機相は、酸溶液を除去した後シンチレーターと混合され、検出系に送られる。液体シンチレーション検出器は、一般的にエネルギー分解能が低いため、大量の副反応生成物の中から目的の超重元素核種を同定することが極めて困難であった。しかし、BGS を用いて副反応生成物を除去することによって、 $^{257}\text{Rf}$  の  $\alpha$  線を低い放射線バックグラウンドで検出することに成功している。一方、理研では、半減期 10 秒程度の  $^{265}\text{Sg}$  や 107 番元素ボーリウム ( $^{266}\text{Bh}$ ) の溶液化学研究を目指して、理研気体充填型反跳核分離装置 GARIS (GAs-filled Recoil Ion Separator) に結合したオンライン液液溶媒抽出装置の開発が進められている [4]。本装置の概念図を図 7-3 に示す。本装置は、連続溶液化装置、フロー溶媒抽出器、液体シンチレーション検出器から成る。GARIS で質量分離された超重元素原子を吸着したエアロゾルは、連続溶液化装置によって水溶液と連続的に混合、溶解され、ヘリウムはメンブレンフィルター (テフロン膜) によって除去される。その後、水溶液はフロー溶媒抽出器において有機相と混合され、テフロン管 (内径 0.5 mm  $\times$  長さ 5 ~ 100 cm) 内で抽出が行われ、相分離器を用いて水相と有機相に分離される。最終的に両相ともフロー式液体シンチレーション検出器に送液され、 $\alpha$  線や自発核分裂片が検出される。



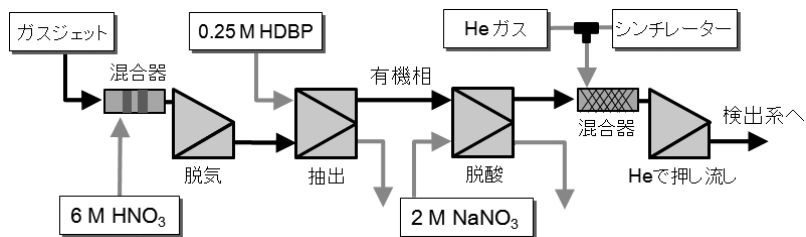
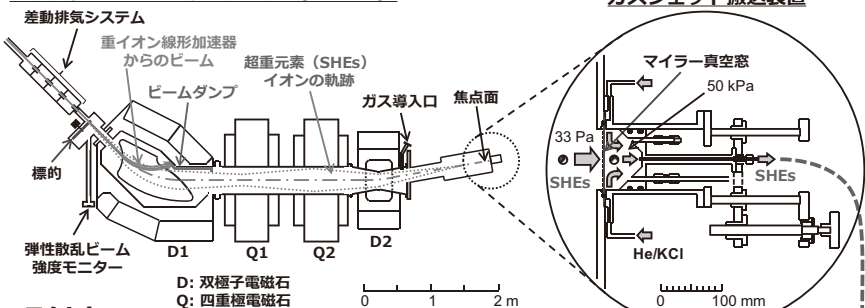


図 7-2 連続溶媒抽出実験装置 SISAK の概念図 [3]

### 理研気体充填型反跳核分離装置 (GARIS)



### 照射室

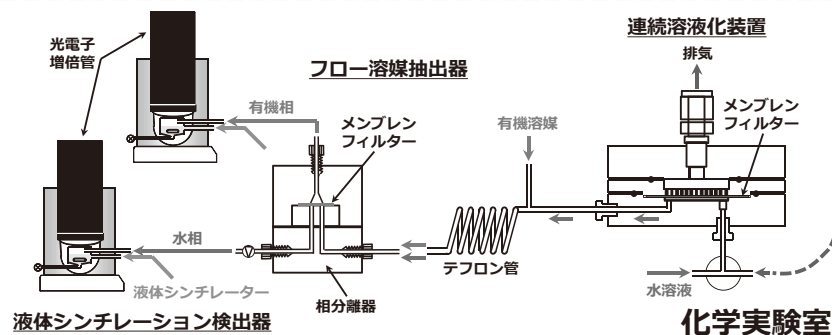


図 7-3 理研気体充填型反跳核分離装置 GARIS とフロー溶媒抽出装置

マルチカラム法では、長寿命の娘核種を利用して超重元素のイオン交換挙動を調べることができる [5]。この手法では、Rf や Db の娘・孫核種であるアクチノイド元素が Rf や Db と異なるイオン交換挙動を示すことを利用している。まず、核反応生成物を溶解し、陽イオン交換+陰イオン交換+陽イオン交換と連続した 3 段カラムを通過させる。最初の陽イオン交換カラムは、副反応生成物のアクチノイド元素を吸着させて除去するためのカラムである。2 段目の陰イオン交換カラムを用いて、Rf や Db のイオン交換挙動が調査される。すなわち、

RfやDbの陰イオン錯体が陰イオン交換カラムに吸着すれば、 $\alpha$ 壊変後の娘核種であるアクチノイド元素はその陰イオン交換カラムから溶出して3段目の陽イオン交換カラムに吸着する。一方、陰イオン交換カラムを通り抜けたRfやDbの錯体は、3段目の陽イオン交換カラムを通過する。最終的に、3段目のカラムと溶出液にそれぞれ含まれる娘・孫核種の放射能比から陰イオン交換カラムへの分配係数が導かれる。

最近、KasamatsuとYokokitaは、AMBAR (AutoMated Batch-type solid-liquid Extraction apparatus for Repetitive experiments of transactinides) とよばれるバッチ型の自動固液抽出装置を開発し、Rf塩化物のAliquat 336への溶媒抽出反応の化学平衡到達を観測することに成功している[6]。一方、Kasamatsuらは、超重元素の水酸化物やアンミン錯体の形成機構を調べるため、水酸化サマリウム共沈法を利用した半自動沈殿線源作成装置(CHIN)を開発している[7]。AMBERとCHINは、両者とも理研の自動迅速 $\alpha$ /SF測定装置に結合され、超重元素核種の $\alpha$ スペクトロメトリーが行われている。

溶媒抽出やイオン交換とは異なるアプローチとして、電気化学的手法の開発も進められている。Toyoshimaらは、作用電極を陽イオン交換体によって化学修飾したフロー電解カラムを開発し、102番元素ノーベリウム( $\text{No}^{2+}$ )を $\text{No}^{3+}$ に酸化することに、さらに101番元素メンデレビウム( $\text{Md}^{3+}$ )を $\text{Md}^{2+}$ に還元することに成功している[2]。また、マインツ大学のHummrichらは、超重元素の電着挙動を調べるため、金属テープ電極を用いたオンライン電着装置の開発を進めている[2]。

## 7.3 超重元素の溶液化学的性質

### 7.3.1 104番元素ラザホージウム

Rfの溶液化学的研究は、2000年以降、AIDAを用いてJAEAを中心とする研究グループによって精力的に進められてきた。まず、HFと $\text{HNO}_3$ の混酸( $\text{HF}/\text{HNO}_3$ )中におけるRfの陽イオン交換挙動は、IshiiらによってZr、HfおよびThの挙動と詳細に比較検討されている[2]。図7-4に、石井らによって観測されたこれらの元素の陽イオン交換挙動を示す。縦軸は分配係数( $K_d$ 値)で、樹脂相と溶液相との間の分配を示している。これらの元素の $K_d$ 値は、何れもフッ化物イオン濃度の増加に伴って減少している。これはフッ化物錯体の逐次形成によって、陽イオン錯体から中性あるいは陰イオン錯体が形成されていくことを反映している。また、フッ化物錯形成の強さが $\text{Zr} \sim \text{Hf} > \text{Rf} > \text{Th}$ の順であることも報告されている。

HF/ $\text{HNO}_3$ 中での陰イオン交換挙動は、Toyoshimaらによって調べられている[2]。図7-5はフッ化物イオン濃度一定条件下( $[\text{F}^-] = 3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ )におけるRf、ZrおよびHfの硝酸イオン濃度に対する $K_d$ 値変化を示している。硝酸イオン濃度の増大に対して、 $K_d$ 値は直線的に減少している。この直線性に基づいて化学平衡が議論され、Rf、ZrおよびHfがそれぞれ $[\text{Rf}_6\text{F}_6]^{2-}$ 、 $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ および $[\text{HfF}_6]^{2-}$ で表されるヘキサフルオロ錯体として存在することが報告されている。また、フッ化物イオン濃度の増加に伴う $K_d$ 値の変化を解析し、ヘキサフルオロ錯体の形成( $[\text{RfF}_5]^- + \text{F}^- \rightleftharpoons [\text{RfF}_6]^{2-}$ )に対するRfの平衡定数がZrならびにHfに比べて一桁以上小さいと結論付けている。

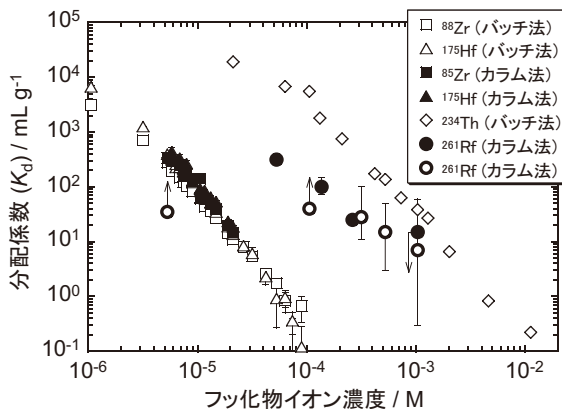


図7-4 フッ化水素酸と0.1 M 硝酸の混合溶液中におけるRf, Zr, HfおよびThの陽イオン交換挙動。フッ化物イオン濃度に対する分配係数の変化 [2]

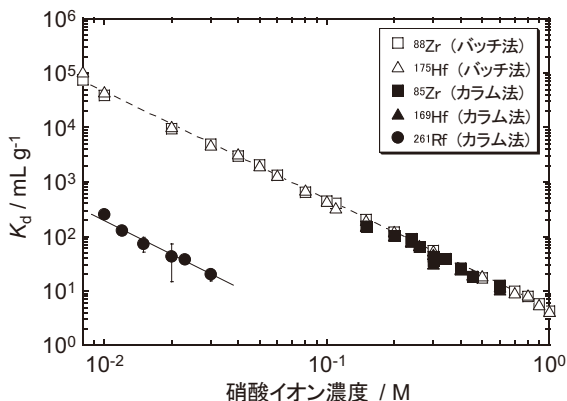


図7-5 フッ化水素酸と硝酸の混合溶液中におけるRf, ZrおよびHfの陰イオン交換挙動。フッ化物イオン濃度一定条件下 ( $3.0 \times 10^{-3}$  M) での硝酸イオン濃度に対する分配係数の変化 [2]

Habaらは、1.9–13.9 M HF 中における陰イオン交換の  $K_d$  値測定を行っている [2]。Rf, Zr および Hf の  $K_d$  値は HF 濃度とともに直線的に減少し、その勾配から Zr と Hf はそれぞれ  $[\text{ZrF}_7]^{3-}$  と  $[\text{HfF}_7]^{3-}$  として存在するが、Rf は  $[\text{RfF}_6]^{2-}$  という異なった化学種として存在することが報告されている。

以上の研究から、Rf のフッ化物錯形成が Zr および Hf よりも弱いことが明らかとなった。HSAB (Hard and Soft Acid and Base) の概念に基づいて考えると、硬い酸であるフッ化物イオンとの結合の強さは、電荷と配位数が同じであればイオン半径が小さい方が強い結合を形成する。そのため Rf のイオン半径は Zr, Hf より大きく、Th より小さいと予想される。この傾向は、相対論的分子軌道計算に基づく理論的予測と一致している。

Omtvedt らは、 $^{208}\text{Pb}(^{50}\text{Ti}, n)^{257}\text{Rf}$  反応で  $^{257}\text{Rf}$  を合成し、SISAK を用いて 6.0 M  $\text{HNO}_3$  から 0.25 M HDBP (ジブチルリン酸) – トルエン溶液への抽出実験を行い、Rf が Zr や Hf と同様に抽出されることを報告している [3]。また、硫酸から TOA (トリオクチルアミン) への Rf の抽出率が Zr よりも明らかに小さく、Hf と同じかやや小さい ( $\text{Zr} > \text{Hf} \geq \text{Rf}$ ) ことを見出している [8]。

最近、笠松と横北は、AMBER を用いて 7.9 M HCl 系における  $^{261}\text{Rf}$  の 28 wt.% Aliquat 336 樹脂への固液抽出実験を行い、Rf 塩化物錯体の抽出時間依存性を測定し、分配係数の順列が  $\text{Rf} > \text{Zr} > \text{Hf}$  であることを報告している [6]。

### 7.3.2 105 番元素ドブニウム

初期に行われた HF/HCl 混酸中におけるドブニウム (Db) のアミン抽出実験では、Db の溶出挙動が Ta とは異なり Nb に類似しているという興味深い結果が報告されている [2]。しかし、この実験条件では、塩化物イオンとフッ化物イオンの両方が配位する可能性があるため、化学種についての議論が難しく、近年の研究は純粋な配位子を用いて研究が進められている。

Paulus らは、アミン系抽出剤の 1 つである Aliquat336 を用いた逆相クロマトグラフ実験を ARCA II を用いて行い、HCl 系ならびに HF 系における Db の抽出挙動を調べている [2]。図 7-6 に、(a) HCl 系ならびに (b) HF 系における Db, Nb, Ta および Pa の分配係数の酸濃度変化を示す。6 M HCl からの抽出では、930 回のクロマトグラフ分離を行い、総計 18 個の単独  $\alpha$  事象と 3 個の時間相関事象を観測している。 $K_d$  値を Nb, Ta および Pa の抽出挙動と比較し、アミン抽出の強さが  $\text{Pa} \gg \text{Nb} \geq \text{Db} > \text{Ta}$  の順であることを見出している。一方、4 M HF からの抽出では 4 個の相関事象が観測されている。その結果、Db の抽出挙動が Nb ならびに Ta と類似しており、Pa と全く異なると報告している。

Db が 0.2 M HF 水溶液中において陰イオンフッ化物錯体を形成することは、上述のマルチカラム法によっても確認されている [5]。Trubert らは、 $^{248}\text{Cm} (^{19}\text{F}, 5n)^{262}\text{Db}$  反応で生成した  $^{262}\text{Db}$  の壊変連鎖 ( $^{262}\text{Db} \rightarrow ^{258}\text{Lr} \rightarrow ^{254}\text{Md} \rightarrow ^{254}\text{Fm}$ ) を利用し、 $^{254}\text{Fm}$  (半減期 3.24 時間) の  $\alpha$  線測定から Db が陰イオンフッ化物錯体を形成することを報告している。

Tsukada らは 13.9 M HF 系における Db の陰イオン交換挙動を報告している [2]。図 7-7 に HF 系における Db, Nb, Ta および Pa の  $K_d$  値変化を示す。AIDA を用いて 75 秒サイクルの陰イオン交換実験を約 1700 回行った結果、2 つの  $\alpha$ - $\alpha$  相関事象 ( $^{262}\text{Db} \rightarrow ^{258}\text{Lr} \rightarrow$ ) を含む 10 個の  $\alpha$  事象を観測している。このデータから、Db の  $K_d$  値は Nb と Ta よりも小さく、Pa よりも大きいと結論付けている。一方、Kasamatsu らは、HF/ $\text{HNO}_3$  系における Db の陰イオン交換挙動を AIDA-II を用いて調べている [2]。まず  $^{95}\text{Nb}$ 、 $^{177,179}\text{Ta}$  および  $^{233}\text{Pa}$  のトレーサーを用い、 $1 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-2}$  M HF/0.1 M  $\text{HNO}_3$  中の陰イオン交換挙動を調べた結果、Nb, Ta および Pa の  $K_d$  値が互いに異なっていることを見出した。これをもとに Db の陰イオン交換挙動を 0.31 M HF/0.1 M  $\text{HNO}_3$  系で調べ、Db の  $K_d$  値は Ta よりも明らかに小さく、Nb や Pa と誤差範囲内で同じであることを見出し、Db が  $[\text{DbOF}_4]^-$  あるいは  $[\text{DbF}_7]^{2-}$  の化学種として存在すると推測している。

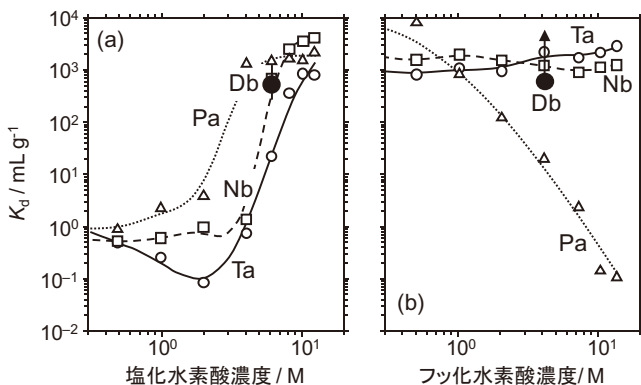


図 7-6 (a) 塩酸系ならびに (b) フッ化水素酸系における Db, Nb, Ta および Pa のアミン抽出剤 (Aliquat336) に対する抽出分配係数 [2]

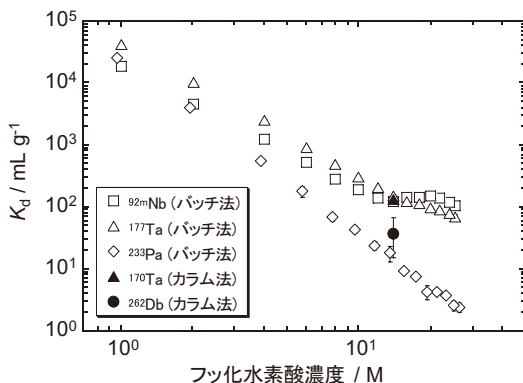


図 7-7 フッ化水素酸系における Db, Nb, Ta および Pa の陰イオン交換分配係数 [2]

### 7.3.3 106 番元素シーボーギウム

シーボーギウム (Sg) の溶液化学実験は、Schädel らによって ARCA II を用いて行われた [2]。 $^{248}\text{Cm}(^{22}\text{Ne}, 5n)^{265}\text{Sg}$  反応によって合成した  $^{265}\text{Sg}$  を  $0.1\text{ M HNO}_3/5 \times 10^{-4}\text{ M HF}$  によって溶解し、陽イオン交換カラムに 10 秒間通してその溶出液の  $\alpha$  スペクトロメトリーを行った。この条件下では、6 族元素である W の 85% が溶出するが、2 価、3 価のイオンや 4 族元素イオン、そして擬同族元素である U は溶出しない。45 秒サイクルの実験を 3900 回行った結果、 $^{265}\text{Sg}$  の娘核種である  $^{261}\text{Rf}$ - $^{257}\text{No}$  の  $\alpha$ - $\alpha$  時間相関事象が 3 個観測された。親核種である  $^{265}\text{Sg}$  の  $\alpha$  線は観測されていない。この条件でのフッ化物イオン濃度は  $\sim 5 \times 10^{-6}\text{ M}$  であり、図 7-4 に示す陽イオン交換挙動から Rf は溶出しないことがわかる。すなわち、この 3 個の事象は Sg の化学挙動に由来したものであり、Sg は同族元素 W や Mo と同じようにカラムから溶出し、U とは異なる挙動を示すと結論付けられている [2]。また、Schädel らは HF を含まない純粋な  $0.1\text{ M HNO}_3$

においても同様の陽イオン交換実験を行い、Sg はカラムから溶出せず、W や Mo とは異なる挙動を示すことを報告している [2]。これらの実験結果から、HF/HNO<sub>3</sub> 中における Sg の化学種は [SgO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>ではなく、フッ化物イオンの配位したオキシフッ化物錯体 [SgO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup>あるいは中性の [SgO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>] であると推定した。また、0.1 M HNO<sub>3</sub> 中で Sg の挙動が Mo や W と異なる原因として、Sg が加水分解する傾向が Mo や W より弱いためであると考察している。

#### 7.4 まとめと今後の展望

2000 年代に入り、Rf の溶液化学的研究には大きな進展があり、特にフッ化物錯体の性質が明らかになってきた。また、Db の溶液化学実験も本格的に始まりつつある。JAEA においては、AIDA の性能を大きく向上させた AIDA II の開発が行われ、Db のフッ化物錯形成の研究が進められている。Rf は同族元素 Zr ならびに Hf と同じようにフッ化物イオンのみが配位したフルオロ錯体を形成するが、錯形成の強さや配位数は Zr や Hf と異なっていた。それに対し、第 5 族元素の Nb や Ta では、それぞれオキシフッ化物イオンとフッ化物イオンを形成する。すでに Db の陰イオン交換挙動については、Ta と異なるという報告がなされているが、今後の研究によって Db の化学種が決定され、錯形成機構が明らかになっていくことが期待される。また、Sg の溶液化学実験はこれまでに 2 例しか報告がなく、わずかに 4 原子に基づく実験結果である。さらに Sg の化学実験の対象となった <sup>265</sup>Sg の核データは、理研の GARIS ガスジェット装置と回転式  $\alpha$ /SF スペクトロメーターを用いて大幅に改訂され、長寿命の <sup>265</sup>Sg<sup>b</sup> (半減期 14.4 秒) の存在が明らかとなった [4]。今後、GARIS ガスジェット装置に結合したフロー溶媒抽出装置を用いて、Sg やさらに重い Bh や 108 番元素ハッシウム (Hs) の溶液化学的研究が進展することに期待したい。

#### 参考文献

- [1] R. Silva, J. Harris, M. Nurmi, K. Eskola, and A. Ghiorso, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 871 (1970).
- [2] Y. Nagame, J. V. Kratz, and M. Schädel, *Nucl. Phys.* **A944**, 614 (2015).
- [3] J. P. Omtvedt, J. Alstad, H. Breivik, J. E. Dyve, K. Eberhardt, C. M. Folden III, T. Ginter, K. E. Gregorich, E. A. Hult, M. Johansson, U. W. Kirbach, D. M. Lee, M. Mendel, A. Nähler, V. Ninov, L. A. Omtvedt, J. B. Patin, G. Skarnemark, L. Stavsetra, R. Sudowe, N. Wiehl, B. Wierczynski, P. A. Wilk, P. M. Zielinski, J. V. Kratz, N. Trautmann, H. Nitsche, and D. C. Hoffman, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **3**, 121 (2002).
- [4] H. Haba, *EPJ Web Conf.* **131**, 07006 (2016).
- [5] D. Trubert, C. Le Naour, F. Monroy Guzman, M. Hussonnois, L. Brillard, J. F. Le Du, O. Constantinescu, J. Gasparro, V. Barci, B. Weiss, and G. Ardisson, *Radiochim. Acta* **90**, 127 (2002).
- [6] 笠松良崇, 横北卓也, *放射化学* **35**, 2 (2017).
- [7] Y. Kasamatsu, T. Yokokita, K. Toyomura, Y. Shigekawa, H. Haba, J. Kanaya, M. Huang, Y. Ezaki, T. Yoshimura, K. Morita, and A. Shinohara, *Appl. Radiat. Isot.* **118**, 105 (2016).
- [8] J. P. Omtvedt, J. Alstad, T. Bjørnstad, Ch. E. Düllmann, K. E. Gregorich, D. C. Hoffman, H. Nitsche, K. Opel, D. Polakova, F. Samadani, F. Schulz, G. Skarnemark, L. Stavsetra, R. Sudowe, and L. Zheng, *Eur. Phys. J. D* **45**, 91 (2007).

## 8. 超重元素の核的性質

小浦 寛之（日本原子力研究開発機構）

### 8.1 はじめに

原子は電子と原子核から構成されているが、原子核自身は陽子と中性子（あわせて核子と総称）の複合体であり、その組み合わせで核種が定まる。陽子数が等しく中性子数が異なる核種同士を同位体と呼び、中性子数が等しく陽子が異なる核種同士を同中性子体（または同調体）、そして核子数（これを質量数と呼ぶ）が等しい核種同士を同重体と呼ぶ。自然界に存在している原子核（そしてそれに電子が取り巻いた原子）は多くの場合安定に存在するが、自然界のいくつかの原子核及び新たに合成される原子核は不安定であり、核壊変を起こして別の核種に変換する。ある原子核が安定であるか、または壊変して放射線を出しうるかどうかは、その原子核の全エネルギーが壊変した後の原子核の全エネルギーと比べて高いかどうかで決まる。ところで静止状態の原子核の全エネルギーは質量とエネルギーの等価性のために原子核質量そのものでもある。そのため、原子核の壊変を支配しているのは原子核の質量であり、その性質を理解することが原子核の壊変を理解する重要なポイントとなる。

本項では原子核質量の性質と壊変現象の仕組みを物理的観点から述べる。後に示すように、超重核領域の原子核は多様な壊変様式を示し、寿命も短いものが多い。それらがなぜそのような性質を示すのか概略を示し、そして理論的に予想される超重核の安定性の島の存在について触れ、さらに原子核が一体どこまで存在しうるのか、その展望について述べる。

### 8.2 原子核の人工合成の歴史

20世紀前半のラザフォードやジョリオ・キュリー夫妻による人工核変換以来、人類はさまざまな原子核を合成してきた、その手法はフェルミらによる中性子照射、コックロフト、ウォルトン、ローレンス等による軽イオン（ヘリウムイオンおよびそれより軽い粒子の総称）照射、および原水爆実験（熱核爆弾による放射性残さ中にアインスタイニウム（Es）ならびフェルミウム（Fm）は発見された）等を経て、近年では核破砕反応を利用した原子核反応や、重イオン照射による合成が進められている。前者は陽子過剰または中性子過剰な原子核の合成に利用されており、後者が重・超重核領域の元素合成の中心である。図 8-1 は 1980 年代から現在に至るまでに新しい核種が同定された領域を、横軸を中性子数 ( $N$ )、縦軸を陽子数 (原子番号  $Z$ ) で示したものである。1984 年時点では 2,204 の核種が同定されていたが、その後 2014 年までに約 3,150 核種が同定されている。1984 年以降の 8 年間は中性子数 100 以下の中性子過剰核及び中性子不足核の合成・発見が顕著であった。これらは主に高エネルギー重イオンを用いた核破砕法を用いた成果に負うところが大きい。次に 1992 年以降の 8 年間はさらに質量数の大きい中性子過剰・不足核種に加え、中性子数 150 以上の超重核領域の新核種（新同位体）合成が顕著になっていることが分かる。これは主に 1980-1990 年頃から重イオン核融合反応で生成する超重核を反跳核分離装置で迅速に効率よく収集し、それを高感度で検出できる装置が開発されたためと見ることが出来る。さらに 2000 年以降



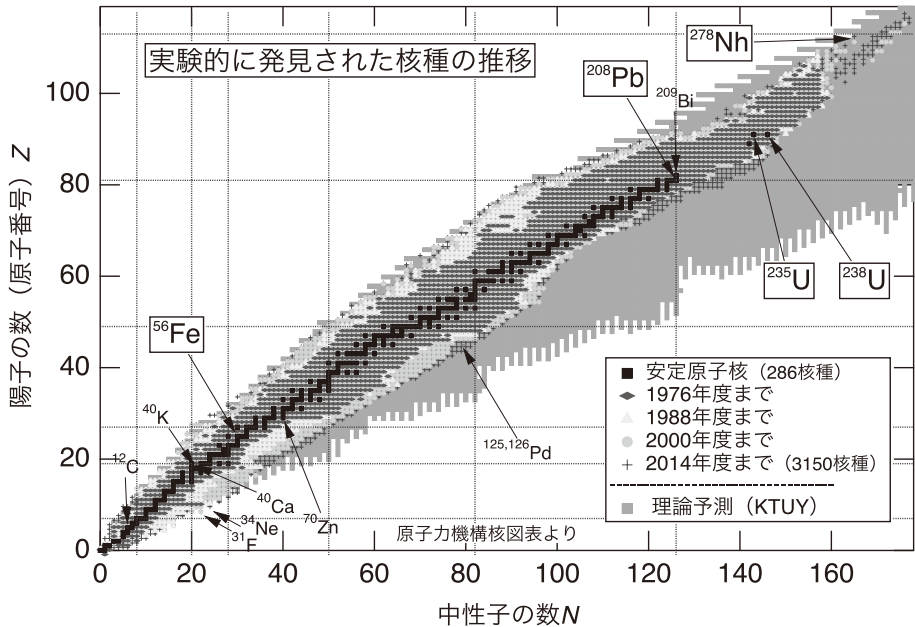


図 8-1 実験的に確認された核種の推移。日本原子力研究開発機構発行の核図表 [1] をもとに作成。図中の理論予測 (KTUY 質量計算による) は陽子、中性子分離エネルギーが正となる核種とした。 $^{56}\text{Fe}$ 、 $^{208}\text{Pb}$ 、 $^{235,238}\text{U}$ 、 $^{278}\text{Nh}$  などいくつか代表的な核種や、本文内で言及した核種も示した。

の 8 年間はアクチノイド領域の変形原子核を標的に用いた“熱い”核融合反応を利用して、さらに中性子過剰な新同位体を合成することが可能になった。1990 年代からの超重核領域における核種合成が盛んな様子が理解できる。これらの新同位体合成に関わってきたのは主にドイツ、ロシア、アメリカ、日本、中国グループで、現在もしのぎを削っている。

新元素の合成・同定という観点からみると、1940 年代から 1970 年代にかけて 93 番元素 (ネプツニウム) から 106 番元素 (シーボーギウム) の初合成をアメリカが行い (後半期はソ連も競合)、1980 年代から 2000 年まではドイツが 107 番 (ボーリウム) から 112 番 (コペルニシウム) までの元素の初合成に成功した。1990 年代末からの約 20 年間ではロシアが 114 番から 118 番までの初合成を成功した。このような世界の研究の流れの中で日本は 113 番元素の合成に初めて成功し (2004 年及び 2005 年、2012 年)、新元素名としてニホニウムが認められた。

### 8.3 原子核質量の概観

壊変を議論する前に、原子質量について話を進める。図 8-2 は安定同位体の 1 核子あたりの原子質量の実験値 (実際は質量過剰値) を示したものである。軽い核を除くとおおむね一定の値であることがわかる。核子あたりの質量が一定ということは原子核の結合エネルギーが核子に対して飽和していることを表している。次に、核子 1 個あたりの質量値は、

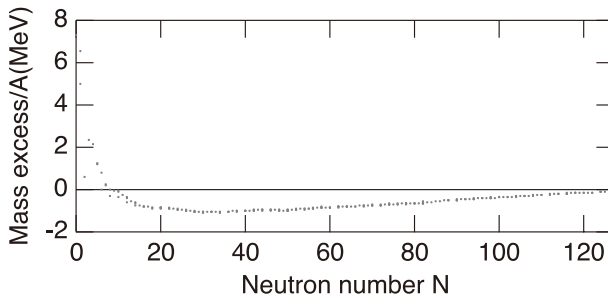


図 8-2 安定同位体の 1 核子あたりの原子質量値。

鉄、ニッケル（中性子数 30 付近）辺りで最小となり、それより軽い核及び重い核では徐々に増加している。軽い核領域での質量の減少は有限系における表面効果であると考えられ、また重い核領域での増加はクーロン反発力の効果が電荷の増大に従って顕著になった効果であると見なされる。この図を原子核反応・壊変の観点からみると、鉄より軽い核はできるだけ融合して 1 核子あたりの質量値を下げようとし、重い核はできるだけ分離・分裂して質量値を下げようとする。実際にはクーロン障壁のため普通の状態では起こりにくいが、前者は星の内部で行われて星を燃やし、地上においては核融合反応として人工的に試みられている。後者は核分裂、 $\alpha$  壊変といった形で、重・超重核領域の壊変として観測される。一般に原子番号が大きいほどこの壊変はクーロン斥力のため顕著となる。

## 8.4 超重元素の安定性

### 8.4.1 液滴描像

鉛より軽い原子核の壊変はほとんど  $\beta^-$  壊変または電子捕獲 ( $\beta^+$  壊変も含む) のみである。一方、鉛-208 ( $^{208}\text{Pb}$ ) より質量数が多い核種は  $\alpha$  壊変、核分裂と多様な壊変を起こす。それは陽子同士のクーロン斥力が大きくなり、安定に核子同士をつなぎ止めることができないからである。つまり鉛-208 を越えた核種では原子核は  $\alpha$  壊変などといった荷電粒子放出に対して不安定になってくる。さらに原子番号および質量数を増していくと  $\alpha$  粒子といった荷電粒子放出よりも原子核全体をほぼ真二つに分ける核分裂の確率が増えてくる。

巨視的液滴模型に立ち戻り核分裂に対して原子核の安定性を見てみよう。核分裂は原子核の変形が成長した結果としてみると、原子核が球形から変形した際の安定性からその安定度を見積もることが出来る。

原子核を回転楕円体と仮定すると、原子核の表面エネルギーの原子核変形による変化分は変形パラメータ  $\varepsilon$  を用いて

$$\Delta E_S = a_s A^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{2}{5} \varepsilon^2 + \dots$$

と増加する。同様に回転楕円体のクーロンエネルギーの原子核変形による変化分は

$$\Delta E_C = -a_c \frac{Z^2}{A^{\frac{1}{3}}} \cdot \frac{1}{5} \varepsilon^2 + \dots$$

と減少する。 $a_s$ ならびに $a_c$ はそれぞれ原子質量公式の表面項の係数およびクーロン項の係数である。 $\Delta E_s$ と $\Delta E_c$ の和が正であれば（変形するとエネルギー的に損なので）球形が安定、負ならば球形が不安定となる。陽子数および質量数が増加すれば（つまり超重核の領域にいけば）クーロンエネルギーによる変化分が大きくなり、原子核を不安定にさせる。 $\Delta E_s + \Delta E_c$ が0になるとき、つまり

$$\frac{Z^2}{A} \approx \frac{2a_s}{a_c} \approx 49 \sim 50$$

で原子核は自然に核分裂を起こす。ここで $Z^2/A$ は核分裂性パラメータ (fissility parameter) と呼ばれ、原子核の核分裂に対する安定性の目安になる。これをもとにすると例えば $^{302}122$ あたりで核分裂性パラメータが49.2となり核分裂障壁がほぼ0となる。核分裂部分半減期の値で安定性を評価すると $^{260}\text{Rf}$  ( $Z = 104$ ) あたりで1秒程度の部分半減期となる。この辺りが巨視的液滴模型で示される原子核の安定性の限界とされる。

実際には大きく2つの点で補正される。一つは原子核が基底状態で元々変形していることによる補正で、この場合、核分裂においては壊変しやすい方に働く。もう一つは微視的效果による閉殻による安定化で、核分裂障壁をより高く厚くするため、壊変しにくい方に働く。

核分裂は原子核の変形・閉殻構造に極めて敏感であり、理論予測も他の壊変に比べて難しく、複雑な核構造を十分考慮しないと理解し得ない。それらについては次に述べる。

#### 8.4.2 微視的構造

電子や核子といった、量子力学的な粒子（正確にはフェルミ粒子）がある限定された空間に閉じ込められる時、粒子はその量子力学的効果により離散的な状態（固有状態）を取る。そのとき個々の状態の縮退度および状態自身の粗密により閉殻構造が現れる。希ガスが不活性であるのは電子の閉殻構造の現れである。

原子核内の核子においても同様の閉殻構造は現れている。ただし原子核は陽子と中性子の2種類のフェルミ粒子であり、それぞれの個数により閉殻構造が現れる。陽子数 ( $Z$ ) ならびに中性子数 ( $N$ ) のそれぞれが20, 28, 50, 82になるとき閉殻となり、中性子についてはさらに126までが確認されている（軽い閉殻についてはここでは触れない）。実際 $^{40}\text{Ca}$  ( $Z = 20, N = 20$ )、 $^{48}\text{Ca}$  ( $Z = 20, N = 28$ )、 $^{132}\text{Sn}$  ( $Z = 50, N = 82$ )、 $^{208}\text{Pb}$  ( $Z = 82, N = 132$ )、などが2重閉殻の核種として知られており、実際に結合エネルギーは周辺の核種に比べて大きい（質量値では小さい）。これらの閉殻は陽子数・中性子数の組み合わせで多少変わりうる。例えば $N = 20$ は中性子過剰核では閉殻性は弱まり、 $N = 16$ の閉殻が顕著になる性質がある。また、原子核を（ほぼ）電子から遠くはなれた点電荷と見なせる原子系と異なり、原子核は核子系自身が自己束縛系を作り、原子核自身が変形しうるため、その効果が原子核の構造にバラエティを与えている。

原子核の閉殻構造の様子を、 $\alpha$ 壊変 $Q$ 値 ( $Q_\alpha$ ) を用いて見てみよう。図8-3は既知の質量値から得られた $Q_\alpha$ 値である。この図から $Z = 28, 50, 82$ および $N = 28, 50, 82, 126$ での閉殻構造の存在が容易にわかる。なお、実際に $\alpha$ 壊変が観測にかかるのは中重核以降では $Q_\alpha$ 値が3 MeV程度以上からである（ $^{209}\text{Bi}$ の $\alpha$ 壊変では $Q_\alpha = 3.1$  MeV、 $1.9 \times 10^{19}$ 年の半減期が観測されている）。図8-4は同じ図を重い領域で拡大したものである。 $Z = 102$ の同位体線に

において、 $N = 152$  でわずかに閉殻性が表れているようである。近年  $N = 152$  の閉殻性がいくつかの実験により指摘されているが、基底状態の性質としてはあまり顕著ではないようにみえる（質量値から得た  $Q_\alpha$  値は、基底状態—基底状態壊変に相当するエネルギーを見ていることになる）。

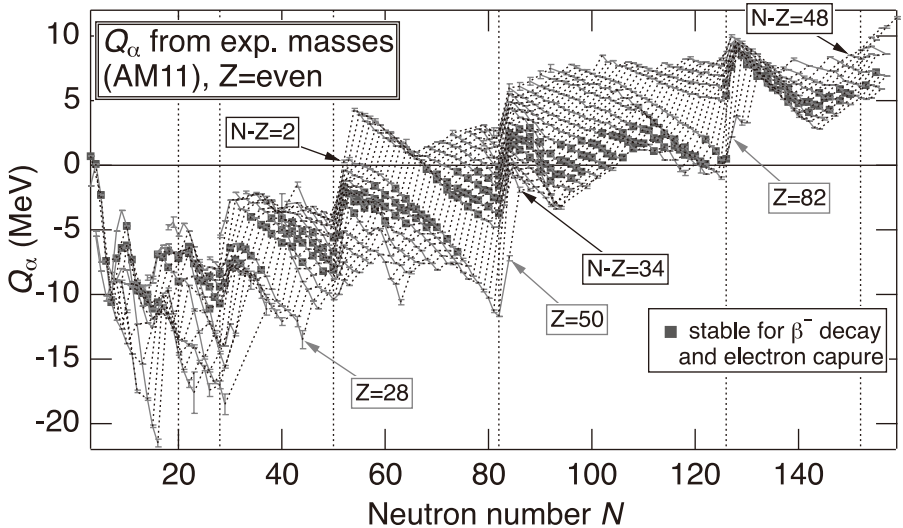


図 8-3  $Q_\alpha$  値（原子番号  $Z$  が偶数の場合の例）。横軸は中性子数、同位体（ $Z =$  一定）を実線、 $\alpha$  壊変連鎖を破線で結んだ。原子核の質量値が実験的に得られているもののみを載せた [2]。■は  $\beta^-$  壊変に対して安定な核種。同位体線同士が離れる様子で陽子数の閉殻構造（図中では  $Z = 28, 50, 82$ ）が、同位体線の急な折れ曲がりから中性子数の閉殻構造（図中では  $N = 28, 50, 82, 126$ ）が見て取れる。

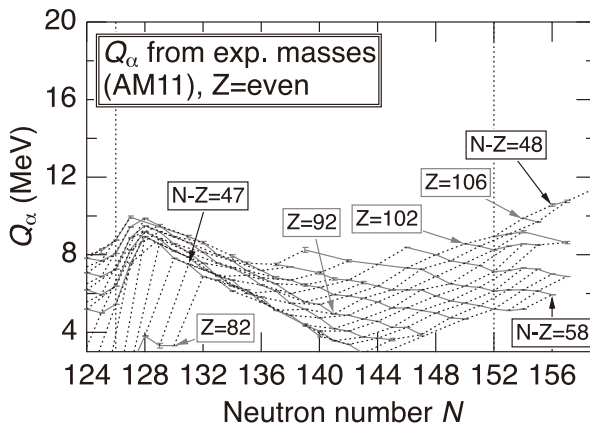


図 8-4 図 8-3 の拡大図。  $N > 123$  の領域。縦の破線は左が  $N = 126$ 、右が  $N = 152$ 。質量値の系統性からみた  $N = 152$  の閉殻性は  $N = 126$  等と比べて極めて弱いことがわかる。

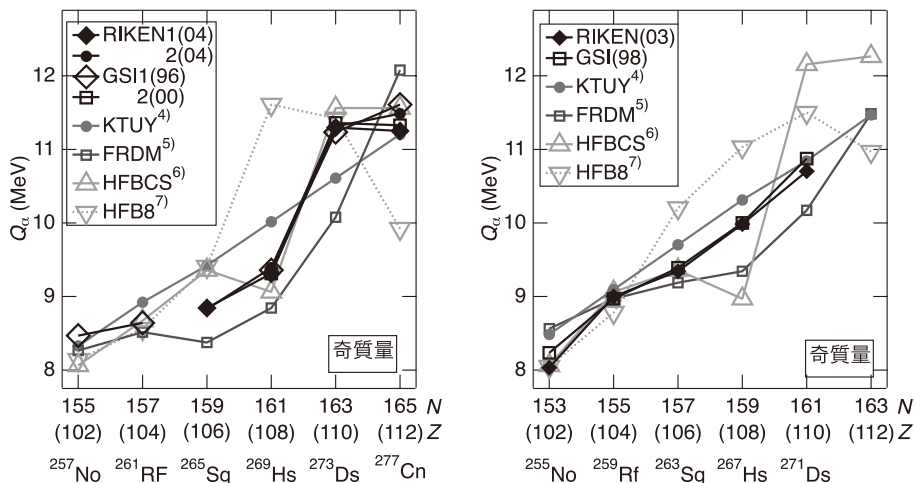


図 8-5  $\alpha$  壊変連鎖における壊変  $Q$  値 [3]。左図は  $^{277}\text{Cn}$  からの、右図は  $^{275}\text{Cn}$  からの (実際は  $^{271}\text{Ds}$  からの) 例。奇質量数核なので実験値が必ずしも基底状態—基底状態壊変とは限らないことに注意。

また、最近では  $Z = 108, N = 162$  において原子核の変形に起因する閉殻構造が表れているとする実験結果が報告されている。図 8-5 は奇質量数核からの  $Q_\alpha$  値の例である。図 8-5 左は  $^{277}\text{Cn}$  ( $Z = 112$ ) からの壊変連鎖で、◆で示した実験値の  $\alpha$  壊変連鎖が  $Z = 108, N = 161$  あたりで大きく変化しているのがわかる。これが変形閉殻の有力な根拠の一つとされる。ただし奇質量核の  $\alpha$  壊変は必ずしも基底状態—基底状態壊変をすとは限らないので (つまり励起状態を経由する可能性がある)、その点注意する必要がある。同図にはいくつかの質量計算による予測値を載せているが、この中では HFBCS (Hartree-Fock + Bardeen-Cooper-Schrieffer) 計算のものが比較的良く再現している。一方  $^{277}\text{Cn}$  から中性子を 2 個取り除いた核種 ( $^{275}\text{Cn}$ 、実際にはその娘核の  $^{271}\text{Ds}$ ) からの壊変連鎖においては、HFBCS も実験値が示す直線性から著しく外れてしまっている (図 8-5 右)。このように、理論計算も一長一短であり、各手法の特徴を注意しながら利用する必要がある。

### 8.4.3 壊変様式の競合

軽核、中重核領域と異なり、 $^{208}\text{Pb}$  を越えた核種領域では多様な壊変様式が現れる。この領域では原子核の原子番号が大きくなり、 $\alpha$  壊変や核分裂といった荷電粒子放出が観測にかかる寿命で起こるようになるからである。一方  $\beta$  壊変及び電子捕獲は  $\beta$  安定核領域から離れると 1 秒程度またはそれ以下の半減期で核壊変を起こす。そして短くてもせいぜい 1 ミリ秒程度と (他の壊変様式と比べて) あまり変化しない。これは  $\beta$  壊変が弱い相互作用に支配されているからで、結果的に他の壊変と競合する結果となっている。

図 8-6 に原子核の主要な壊変様式の実験データを紹介する。陽子数 (原子番号) 50、中性子数 82 程度以下ではほとんどが  $\beta$  壊変または電子捕獲で壊変しているが、陽子数が 50 を越

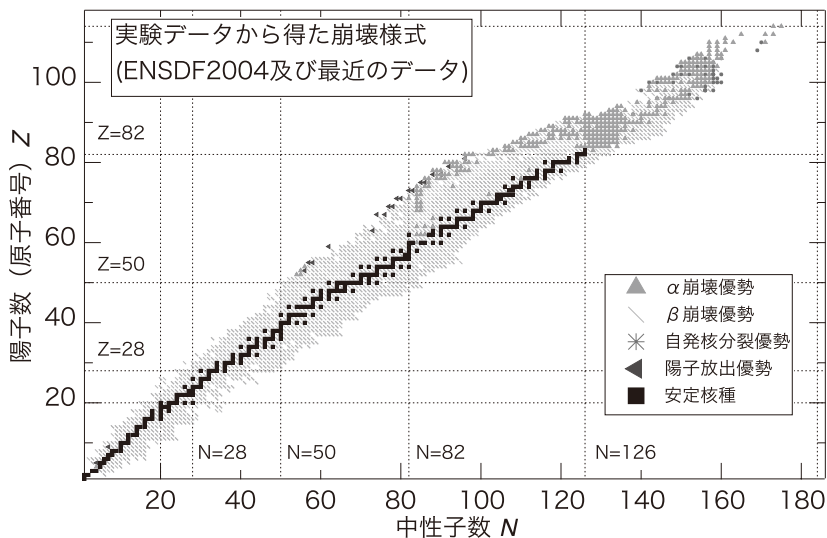


図 8-6 実験データによる壊変様式 [8]。

えた中性子欠損領域側で  $\alpha$  壊変が優勢となる領域が増える。また、中性子数が 126 を越えるあたりでも  $\alpha$  壊変優勢領域が表れ、さらに陽子数 90 を越えると自発核分裂優勢核種が認められる。

このような観測値の傾向を、質量公式を利用した理論計算で再現した例をもとにして解説する。図 8-7 は KTUY (Koura-Tachibana-Uno-Yamada) 質量公式 [4] を用いて求めた主要な壊変様式で、 $\alpha$  壊変、 $\beta$  壊変、陽子放出、自発核分裂の 4 つの壊変様式の部分半減期をそれぞれ計算して得られたものである。図 8-6 の実験データと比較してみると、 $N = 82$  から 126 の中性子不足側での  $\alpha$  壊変領域や、 $N = 82$  から 126 にわたる陽子ドリップ線の外に存在する陽子放出核種領域、 $N = 126$  を越えた領域での核分裂壊変核種の存在など、おおむね再現している。これら壊変様式の競合を理解するために例として  $Z = 101$  の同位体に沿って各部分半減期を示したものを図 8-8 に示す。横軸中性子数に対して変化している様子がわかるが、 $\beta$  壊変は  $\beta$  安定線付近を除き緩やかに変化し ( $N = 126$  でわずかに閉殻の影響で折れ曲がっている)、 $\alpha$  壊変の勾配は大きく、 $N = 126, 152$  および  $162$  付近で閉殻構造の影響で折れ曲がり、さらに陽子放出が陽子ドリップ線 ( $N = 139$ ) の外で大きい勾配で変化している。自発核分裂は最も変化の激しい振る舞いを示す。 $N$  の小さい方から眺めてみると、 $N = 126$  で半減期が長く、次いで急に下がり、 $N = 152$  付近で山稜のように値が上がり、再び下がり、さらに  $N = 184$  の閉殻に向けて半減期が長くなっている。核分裂は他の壊変様式に比べて、原子核構造にきわめて敏感に影響していることがわかる。

このように原子核が起こしうる壊変のうち、最も部分半減期の短いものがその核種の主な壊変様式となる。こうして得られたのが図 8-7 である。



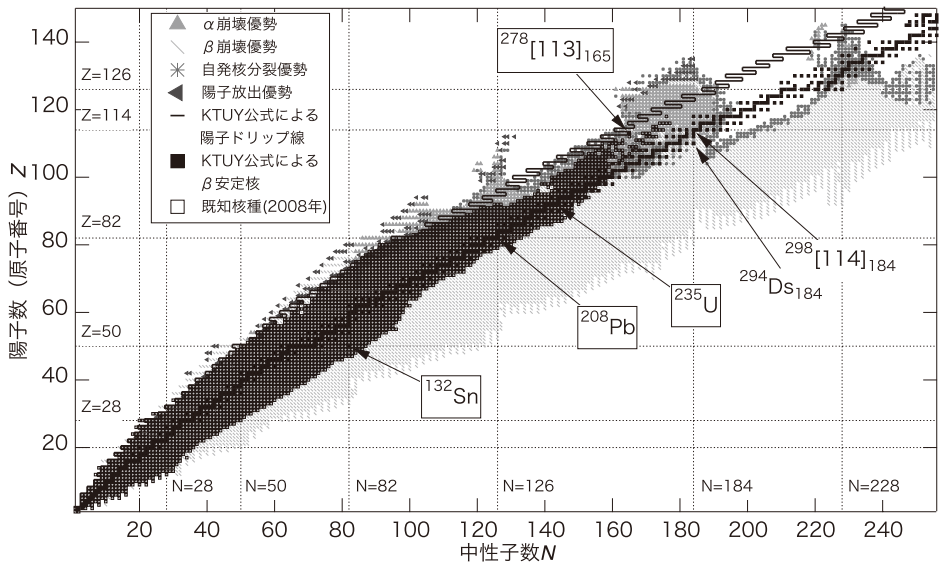


図 8-7 壊変様式の予想図 [3]。全半減期が 1 ナノ秒以上のものを示した。

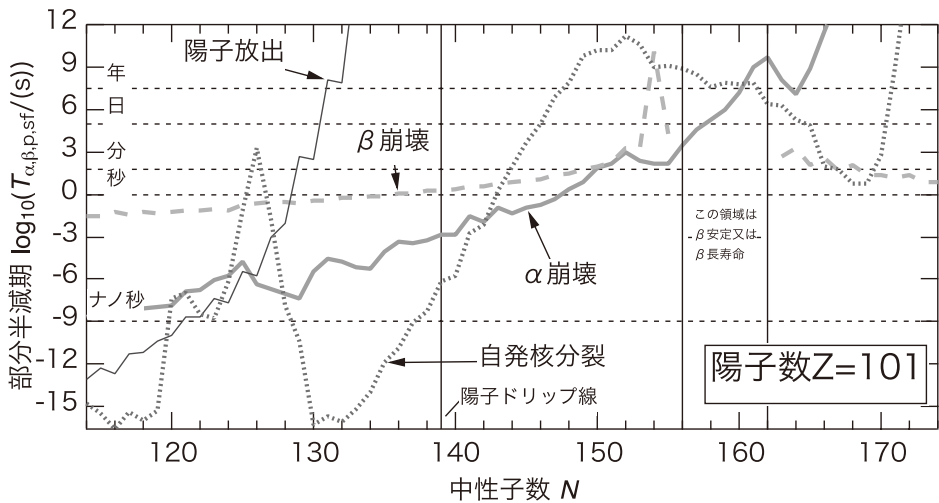


図 8-8  $Z = 101$  同位体の主要な 4 壊変の部分半減期 [3]。 $\alpha$  壊変、 $\beta$  壊変、陽子放出、自発核分裂に対して図 8-7 と比較しながらみてほしい。



#### 8.4.4 超重核の安定性の島に向けて、そしてその先にあるもの

##### 超重核の安定性の島

図 8-7 にはいわゆる超重核の安定性の島の存在も示している。図中で  $N = 160$  から 200 付近まで広がっている領域がそれである。この計算に用いた手法 (KTUY) では  $N = 184$  に比較的強い閉殻、 $Z = 114$  ならびに 126 に弱い閉殻構造 (126 の方が多少強い) を与えている。この超重核の閉殻予測は古くは 1960 年代から指摘されている。現在でも計算手法によりいくらか異なった予想がなされているが、特に陽子魔法数では  $Z = 114, 122$  および 126 などが指摘されている。

ただし閉殻性と長寿命性は必ずしも一致する必要はなく、例えばズズ ( $Z = 50$ ) は前述の通り  $^{132}\text{Sn}$  ( $N = 82$ ) は二重閉殻であるが寿命は約 40 秒 ( $\beta^-$  壊変) と短く、安定な同位体は  $\beta$  壊変安定領域である  $^{112}\text{Sn}$ - $^{124}\text{Sn}$  に分布している。鉛は二重閉殻と  $\beta$  壊変安定領域が一致し、 $^{208}\text{Pb}$  は安定同位体である。超重核領域では  $\beta$  壊変安定線は  $Z = 114$  ならびに  $N = 184$  を含む付近に位置しており、この点での理論予想の差異は基本的にない。その意味で  $^{298}[114]_{184}$  およびその付近の同位体がどの程度の寿命であるかが重要であろう。1960 年代には 1 億年を超える寿命が指摘されてきたが、最近の計算では比較的安定ではあるがそれほど長寿命ではなく、数百日～数千年程度ではないかとされている。KTUY を用いた計算ではこの領域での最長寿命は  $^{294}\text{Ds}_{184}$  ( $Z = 110$ ) で、 $\alpha$  壊変優勢でおよそ 300 年程度という結果を得ている (理論計算誤差は 3 桁程度)。本来の意味での超重核研究の到達点はこの領域の最長寿命原子核を合成、発見することにあるといえよう。今後の実験の進展を期待したい。

##### その先にあるもの

いわゆる超重核の安定性の島は原子核領域の最遠点であろうか？ 原子核の核構造の観点から考えると必ずしもそうとはいえないかもしれないという議論を紹介しよう。図 8-7 には  $N = 184$  を大きく越えた領域についても壊変様式の計算結果を示している。そこには  $N = 228$  に沿った付近に“半島”のように伸びている領域が認められる。これは原子核の閉殻が  $N = 228$  にも存在することによる。ちなみにこの付近の最長寿命核は  $^{354}[126]_{228}$  で、半減期は 100 年程度という計算結果となっている。このような領域が存在する理由を核図表全体から考えると、結局中性子数の閉殻性が長寿命核領域を作っていて、 $N = 184$  の閉殻ならいわゆる超重核の安定性の島であり、 $N = 228$  ならここで指摘した半島であるという、閉殻の周期性によるものと見なすことができる (ちなみにその間が大きくえぐれているのは核分裂優勢による短寿命性からである。図 8-8 での核分裂半減期のふるまいを参照されたい)。そうすると手前の閉殻である  $N = 126$  でも同様な議論ができるであろうか。図 8-7 では  $N = 126$  に沿った領域にも陽子ドリップ線を越えた位置にも半島が示されている。このような領域が存在することは周期性からみて合理的といえよう。この領域は既知核種からそれほど離れていないので近いうちに実験的に確認できるかもしれない。

##### 参考文献

[1] 核図表 1976, 1988, 2000 (以上日本原子力研究所核データセンター), 2014 (日本原子力研究開発機構核データ評価研究グループ。実験データは 2014 年 6 月末までのもの)。

- [2] G. Audi and W. Meng, Atomic Mass Evaluation 2011 (Private communication in April, 2011)  
The mass table is obtained from the URL:[http:// amdc.in2p3.fr/ masstabes/Ame2011int/file.html](http://amdc.in2p3.fr/masstabes/Ame2011int/file.html).
- [3] 小浦寛之, 橘孝博, 日本物理学会誌 **60**, 717 (2005).
- [4] H. Koura, T. Tachibana, M. Uno, and M. Yamada, Prog. Theor. Phys. **113**, 305 (2005).
- [5] P. Möller, J. R. Nix, W. D. Myers, and W. J. Swiatecki, Atomic Data and Nuclear Data Tables **59**, 185 (1995).
- [6] S. Goriely, F. Tondeur, and J. M. Pearson, Atomic Data and Nuclear Data Tables **77**, 311 (2001).
- [8] Evaluated Nuclear Structure Data File (ENSDF). 2004 年 10 月版. 日本原子力研究所核データセンターより入手.

## 超重元素化学の最前線

---

著 者 永目諭一郎（編著）

発 行 日本放射化学会

Web: <http://www.radiochem.org/index-j.html>

印 刷 松枝印刷株式会社

〒 303-0034 茨城県常総市水海道天満町 2438

発行日 2019年9月1日

©2019 日本放射化学会

本誌掲載記事の著作権は日本放射化学会に帰属します。



