



# 展 TENBO 望

## 反跳核分離装置が拓く 新元素の化学



羽場 宏光  
*Haba Hiromitsu*  
(理化学研究所)

### 1 はじめに

2012年5月30日、国際純正応用化学連合 (IUPAC) は、114番と116番元素の元素名として、フレロビウム (flerovium, 元素記号 Fl) とリバモリウム (livermorium, Lv) を正式に承認した<sup>1)</sup>。両元素は、2004年、ロシアフレロフ核反応研究所 (FLNR) とアメリカローレンスリバモア国立研究所 (LLNL) の共同研究グループによって、 $^{48}\text{Ca}$  イオンをそれぞれプルトニウム ( $^{242}\text{Pu}$ ) とキュリウム ( $^{245}\text{Cm}$ ) 標的に照射し、 $^{242}\text{Pu} (^{48}\text{Ca}, 3n)^{287}114$  と  $^{245}\text{Cm} (^{48}\text{Ca}, 2n)^{291}116$  反応によって合成された<sup>2,3)</sup>。これらの元素合成実験は、IUPAC と国際純正応用物理学連合 (IUPAP) の合同調査委員会 (JWP) によって審査され、その結果、両元素の命名権は FLNR と LLNL の共同研究グループに与えられた。元素名フレロビウムは、ロシアの原子核物理学者で、FLNR の生みの親である Georgy N. Flerov (1913~1990年) にちなんで命名された。一方、リバモリウムは、LLNL があるカリフォルニア州の都市名 Livermore にちなむ。今日までに、113、115、117並びに118番元素の合成に成功したという報告もあり、現在、JWP によって調査が行われている<sup>1)</sup>。図1に、最新の元素の周期表 (2012年8月現在) を示した。

118種類もの元素が規則正しく並び、ちょうど第7周期が完成している。

104番元素ラザホージウム (Rf) 以降の重い元素群を、超アクチノイド元素、特に最近では、超重元素と呼ぶ。超重元素は、すべて重イオン加速器を利用した核融合反応によって合成される。化学的性質はもちろん未知で、筆者ら化学者にとっては魅力あふれる新元素である。超重元素領域では、大きな原子核電荷によって電子軌道が大きく変化し (相対論効果)、周期表の族、すなわち縦の並びからは予測もつかないユニークな性質の出現も期待されている<sup>4,5)</sup>。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ため、我々が一度に手にすることができる原子数はわずか1個である。超重元素の化学は、単一原子の化学とも呼ばれ、正に究極の微量元素分析といえる。超重元素の化学的性質については、最近の総説<sup>5-8)</sup> によくまとめられているので参照いただきたい。今日までに、溶液系の化学で106番元素シーボーギウム (Sg) まで、気相系で108番元素ハッシウム (Hs) までと112番元素コベルニシウム (Cn) と Fl についての報告がある。

化学研究の対象となる超重元素の放射性同位体 (RI) は、 $^{248}\text{Cm}$  やバークリウム ( $^{249}\text{Bk}$ ) など



段分離装置として利用できれば、目的の超重元素 RI を低いバックグラウンドの下で化学分析できる。大強度重イオンビームを利用でき、更にガスジェット搬送効率を増大できる。また、重イオンビームの分離除去によって、多様な化学反応系における実験が可能となる。最近、筆者らは、化学実験の対象とできる長寿命の  $^{261}\text{Rf}$  並びに  $^{265}\text{Sg}$  を合成し、世界に先駆けて GARIS によって分離、化学実験室まで引き出すことに成功した<sup>10-12)</sup>。本稿では、GARIS ガスジェットシステムの概要と RIBF における超重元素化学研究の展望について紹介したい。

## 2 GARIS ガスジェット法による超重元素 RI の製造

### 2.1 104 番元素 $^{261}\text{Rf}$ の製造

Rf の化学実験に利用できる  $^{261}\text{Rf}^{\alpha}$  (半減期  $T_{1/2}=68$  s) は、理研重イオンリニアック (RILAC) で 95.5 MeV に加速した  $^{18}\text{O}^{5+}$  イオンを厚さ  $280 \mu\text{g cm}^{-2}$  の  $^{248}\text{Cm}_2\text{O}_3$  標的に照射し、 $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, 5n)^{261}\text{Rf}^{\alpha}$  反応によって合成される。チタン箔 ( $0.90 \text{ mg cm}^{-2}$ ) 上に分子電着された  $^{248}\text{Cm}_2\text{O}_3$  標的は、直径 100 mm の円周上に配置され、照射中、冷却のために 1,000 rpm (回転毎分) で回転させられる。図 2 に示したように、標的から反跳分離された  $^{261}\text{Rf}^{\alpha}$  イオンは、GARIS の 4 つの電磁石 D1-Q1-Q2-D2 (D: 双極子電磁石; Q: 四重極電磁石) によってビームや副反応生成物から質量分離され、GARIS の焦点面に導かれる。焦点面には、内径 100 mm、長さ 20 mm のガスジェットチャンバーが設置され、真空隔壁には厚さ  $0.5 \mu\text{m}$  のマイラー箔が用いられる。 $^{261}\text{Rf}^{\alpha}$  イオンは、ガスジェットチャンバー内でヘリウム中 ( $\sim 50$  kPa) に捕獲

\*  $^{261}\text{Rf}$  には、半減期 68 s と 2.6 s の 2 つの核異性体が知られているが、基底状態 ( $^{261}\text{Rf}$ ) と準安定状態 ( $^{261}\text{Rf}^m$ ) の区別がついていないため、本稿ではそれぞれ “ $^{261}\text{Rf}^{\alpha}$ ”, “ $^{261}\text{Rf}^{\beta}$ ” と表記している (図 5 参照)。



図 3 回転式連続  $\alpha$  線測定装置 (MANON) の写真  
上部フランジを取り外した状態

され、塩化カリウム (KCl) エアロゾルとともに数秒のうちにテフロン細管を通して化学実験室に引き出される。筆者らは、化学実験室に回転式連続  $\alpha$  線測定装置 (MANON) を設置し (図 3 参照)、エアロゾルを厚さ  $0.5 \mu\text{m}$  のマイラー箔に捕集し、線源に対して上下方向に設置したシリコン半導体検出器を用いて  $^{261}\text{Rf}^{\alpha}$  の収量を評価した<sup>10,11)</sup>。得られた  $^{261}\text{Rf}^{\alpha}$  の  $\alpha$  スペクトルを図 4 に示す。 $^{248}\text{Cm}$  標的や標的に極微量含まれる Pb 不純物から核子移行反応によって生成する妨害核種は、GARIS によって完全に分離除去され、 $^{261}\text{Rf}^{\alpha}$  とその娘核種ノーベリウム-257 ( $^{257}\text{No}$ ) の  $\alpha$  壊変を低バックグラウンドの下で観測できた。 $^{261}\text{Rf}^{\alpha}$  のガスジェット搬送効率は、 $6 \mu\text{A}$  の大強度ビーム照射時でも約 50% を達成した。また、化学実験室における  $^{261}\text{Rf}^{\alpha}$  の製造効率は、1 時間当たり約 30 原子で、これは GARIS を用いない従来法<sup>13)</sup> に匹敵する高い値である。

### 2.2 106 番元素 $^{265}\text{Sg}$ の製造

$^{265}\text{Sg}$  は、117.8 MeV の  $^{22}\text{Ne}^{6+}$  イオンを  $^{248}\text{Cm}_2\text{O}_3$  標的に照射し、 $^{248}\text{Cm}(^{22}\text{Ne}, 5n)^{265}\text{Sg}$  反応によって合成される。筆者らは、生成した  $^{265}\text{Sg}$  を先述の  $^{261}\text{Rf}^{\alpha}$  と同様に GARIS によって質量分離し、化学実験室へガスジェット搬送、MANON を用いて  $\alpha$ /SF スペクトロメトリーを行った<sup>12)</sup>。既報の  $^{265}\text{Sg}$  の壊変様式<sup>14)</sup> を参考とし、

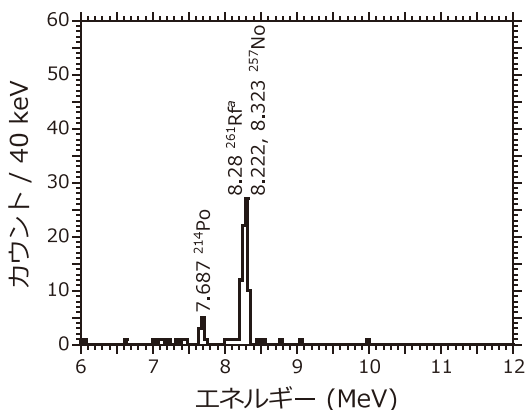


図4 回転式連続 $\alpha$ 線測定装置(MANON)を用いて計測した $^{261}\text{Rf}^a$ の $\alpha$ スペクトル<sup>10)</sup>シリコン検出器7台の積算値。7.687 MeVのピークは、大気中に含まれる天然放射性核種 $^{222}\text{Rn}$ の娘核 $^{214}\text{Po}$ で、MANONのマイラー捕集箔の交換時に検出器に付着したものである

娘核種との時間相関事象( $\alpha$ - $\alpha$ 並びに $\alpha$ -SF)を解析した。GARIS ガスジェットシステムが実現する低いバックグラウンド環境によって、 $^{265}\text{Sg}$ に帰属される $\alpha$ - $\alpha$ ( $\alpha$ )並びに $\alpha$ -SF相関事象を明確に観測できた。 $^{265}\text{Sg}$ の $\alpha$ 壊変には、 $E_\alpha=8.84$  MeVと $E_\alpha=8.69$  MeVの2つエネルギーが観測され、それぞれに対して核異性体 $^{265}\text{Sg}^a$ ( $T_{1/2}=8.5$  s),  $^{265}\text{Sg}^b$ ( $T_{1/2}=14.4$  s)を同定することができた。本研究で確立した $^{265}\text{Sg}$ の壊変様式を $^{265}\text{Sg}^{a,b} \rightarrow ^{261}\text{Rf}^{a,b} \rightarrow ^{257}\text{No} \rightarrow$ の $\alpha$ 壊変鎖として図5に示す。また、本研究では、 $^{248}\text{Cm}(^{22}\text{Ne}, 5n)^{265}\text{Sg}^{a,b}$ 反応の断面積を、それぞれ180 pb, 200 pbと決定することができた。これらの $^{265}\text{Sg}$ に関する核反応と壊変データは、今後のSgの化学研究に向けて重要な情報である。

### 3 新元素の化学研究の展望

筆者らがRILAC施設に開発したGARIS ガスジェットシステムは、生成率が極めて小さくかつ短寿命の超重元素の化学研究において、低バックグラウンドにおける化学実験、大強度ビー

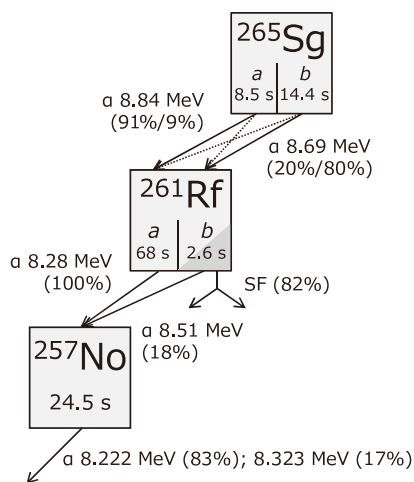


図5  $^{265}\text{Sg}$ からの $\alpha$ 壊変鎖<sup>12)</sup>

ムの利用とガスジェット搬送効率の増大、更に多様な化学反応系の実現など、数々のブレイクスルーをもたらすものとして期待されている。また、AVFサイクロトロン施設には、従来型ではあるがガスジェット法を利用した超重元素合成装置が整備され、Rf, 105番元素ドブニウム(Db)やSgを対象とした化学実験が可能となっている<sup>9)</sup>。筆者らは、これらの基幹設備を利用し、新元素の化学研究を大きく展開していく計画である。

筆者らは、国内外の研究者と共同で、様々な単一原子化学分析装置の開発を進めている。まず、気相化学分離装置として、GARIS直結型の等温ガスクロマトグラフ装置を開発している。この装置では、ビームがGARISによって分離除去されるため、GARISの焦点面に化学反応部を配置でき、エアロゾル物質を使用せずに高効率かつ迅速に錯形成を行うことができる。カラム温度の関数として、カラムを通過する超重元素単体又は化合物の収量を測定し、カラムに吸着する温度からそれら化学種の固定相に対する吸着エンタルピーを導出できる。また、本装置を用いれば、有機系の錯形成試薬もビームに破壊されることなく初めて使用可能となり、研究対象とできる化合物の種類を飛躍的

に増大することができる。近年、FLNR とドイツ重イオン研究所 (GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung) を拠点として、Cn や Fl の気相化学研究が競って行われている<sup>6,15)</sup>。これらの実験では、標的から反跳分離された生成核すべてが低温ガスクロマトグラフ装置に導入され、元素単体としての揮発性が Hg や Rn と比較されてきた。しかし、化学実験の対象となった<sup>283</sup>Cn や<sup>287,288</sup>Fl の原子核データには曖昧さがあり、観測された事象数もわずか数個で、化学の議論は研究所間で矛盾することもあった。反応断面積が極めて小さいこれらの元素を対象とする場合、GARIS と組み合わせた気相化学実験が非常に有効であろう。

溶液化学装置として、大阪大学のグループは、マイクロ化学チップを利用した液-液抽出装置とそれに連結した液体シンチレーション計数装置を開発している<sup>16,17)</sup>。液体シンチレーション計数装置は、エネルギー分解能がシリコン半導体検出器に比べて劣るため、従来法では大量の副反応生成物からの $\alpha$ 線や $\beta$ 線が妨害し、超重元素の実験には利用困難であった。しかし、GARIS ガスジェットシステムでは、妨害核種を効率良く分離除去できるため、液体シンチレーション計数装置を用いた超重元素の化学実験が初めて可能となる。大阪大学の小森らは、既に<sup>248</sup>Cm(<sup>18</sup>O, 5n)<sup>261</sup>Rf<sup>a</sup> 反応によって<sup>261</sup>Rf<sup>a</sup> を合成し、これを GARIS ガスジェット法で化学実験室に引き出し、液体シンチレーション計数装置を用いて検出することに成功している<sup>17)</sup>。また、オスロ大学と日本原子力研究開発機構 (JAEA) の共同研究グループも、液-液抽出装置 SISAK<sup>18)</sup> を用いた Sg の溶媒抽出実験の準備を開始している。その他の溶液化学装置として、JAEA の自動迅速イオン交換 (JAEA-ARCA)<sup>19)</sup> とフロー電解カラム<sup>20)</sup>、大阪大学の沈殿線源作成装置<sup>21)</sup> などの開発が進められている。理研では、これらの化学装置から供給される溶液試料の $\alpha$ /SF 測定を迅速に繰り返し行うため、図 6 に示した自動迅速 $\alpha$ /SF 計測装置

を開発している<sup>22)</sup>。タンタル製の試料皿に捕集された試料溶液は、ハロゲンランプと高温ヘリウムガスを用いて迅速に乾固され、ロボットによって 16 台の真空チャンパーに搬送、シリコン半導体検出器を用いて $\alpha$ /SF 測定が行われる。

我が国では、JAEA を中心とする核化学研究グループによって、イオン交換法による Rf の詳細な溶液化学研究が行われてきた<sup>19,23-25)</sup>。自動迅速イオン交換分離装置 (AIDA) を用いて、塩酸、硝酸、フッ化水素酸、フッ化水素酸/硝酸並びに硫酸/硝酸系における Rf のイオン交換挙動や溶媒抽出挙動が詳細に調べられ、Rf の錯形成反応や化学種に関する貴重な知見が得られている。筆者らは、この系統的研究を更に重い Db や Sg に拡大していく計画である。特に Sg の溶液化学は、これまで GSI における 2 報の報告があるものの、直接的に<sup>265</sup>Sg の壊変を捉えた実験はなく、娘核種<sup>261</sup>Rf と<sup>257</sup>No の時間相関事象に基づいて Sg の化学が議論されている<sup>5)</sup>。当時の<sup>265</sup>Sg の壊変データは、筆者らの最近の研究によって大幅に修正され、長寿命の<sup>265</sup>Sg<sup>b</sup> や<sup>248</sup>Cm(<sup>22</sup>Ne, 5n)<sup>265</sup>Sg<sup>a,b</sup> 反応の断面積が明らかとなった<sup>12)</sup>。今後、世界初ともいえる Sg の溶液化学研究に向けて期待が膨らむ。更に、イオン交換や溶媒抽出とは異なる新しいアプローチとして、電気化学的手法の開発も進め

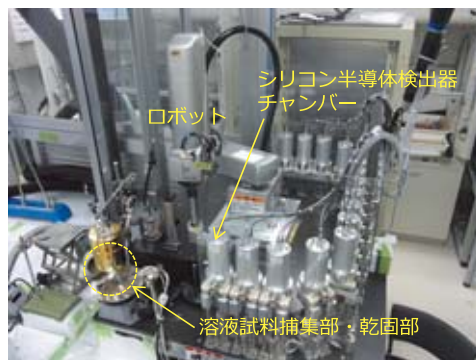


図 6 超重元素の溶液化学研究用自動迅速 $\alpha$ /SF 計測装置

られている。JAEA の豊嶋らは、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、 $\text{No}^{2+}$  を  $\text{No}^{3+}$  に酸化することに成功している<sup>26)</sup>。Sg は、6+ や 4+ の酸化状態をとることが理論的に予測されており、超重元素領域では初となる酸化還元電位の測定が期待される。

## 4 おわりに

冒頭で新元素の発見や元素の周期表に触れたが、元素の存在限界はどこにあるのか？ 次々発見される新元素はどのような核的・化学的性質を示すのだろうか？ 今後、119 番や 120 番元素が発見されれば、周期表に新しい周期、すなわち第 8 周期が登場する。さらに、121~138 番元素は 5 g 遷移元素と予測され<sup>27)</sup>、人類が初めて g 電子軌道に触れる日も近いかもしれない。新元素の合成と化学研究分野における我が国の発展と貢献は目覚ましく、世界のトップレベルを進む時代を迎えている。我が国には、新元素を創り出すことができる世界最先端の加速器施設がある。筆者らは、世界的財産ともいえる理研 RIBF を利用し、国際的協力研究の下、新元素の化学という科学の最も基本的な研究課題に挑戦していきたい。

### 【謝辞】

本稿で紹介した研究成果は、日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター、大阪大学大学院理学研究科、新潟大学理学部化学科、金沢大学理工研究域物質化学系並びに東北大学電子光理学研究センターとの共同研究であり、共同研究者の方々に深く感謝いたします。本研究は、科研費 (16750055, 19002005, 20750053, 23750072) の助成を受けたものです。

### 参考文献

- 1) International Union of Pure and Applied Chemistry, News (<http://www.iupac.org/>).

- 2) Oganessian, Yu. Ts., *et al.*, *Phys. Rev. C*, **70**, 064609 (2004).
- 3) Oganessian, Yu. Ts., *et al.*, *Phys. Rev. C*, **69**, 054607 (2004).
- 4) Pershina, V. G., *Chem. Rev.*, **96**, 1977 (1996).
- 5) Schädel, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 368 (2006).
- 6) Kratz, J. V., “Chemistry of transactinides”, in *Handbook of Nuclear Chemistry* (2nd ed.), edited by Vértes, A., *et al.*, Vol.2, p.925, Springer (2010).
- 7) 永目論一郎, *ぶんせき*, No.5, 234 (2009).
- 8) 工藤久昭, *ぶんせき*, No.12, 678 (2009).
- 9) Haba, H., *et al.*, *Eur. Phys. J. D*, **45**, 81 (2007).
- 10) Haba, H., *et al.*, *Chem. Lett.*, **38**, 426 (2009).
- 11) Haba, H., *et al.*, *Phys. Rev. C*, **83**, 034602 (2011).
- 12) Haba, H., *et al.*, *Phys. Rev. C*, **85**, 024611 (2012).
- 13) Nagame, Y., *et al.*, *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **3**, 85 (2002).
- 14) Düllmann, Ch. E. and Türlér, A., *Phys. Rev. C*, **77**, 064320 (2008).
- 15) Eichler, R., *et al.*, *Radiochim. Acta*, **98**, 133 (2010).
- 16) Ooe, K., *et al.*, *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **8**, 59 (2004).
- 17) Komori, Y., *et al.*, *RIKEN Accel. Prog. Rep.*, **43**, 267 (2010).
- 18) Omtvedt, J. P., *et al.*, *Eur. Phys. J. D*, **45**, 91 (2007).
- 19) Nagame, Y., *et al.*, *Radiochim. Acta*, **93**, 519 (2005).
- 20) Toyoshima, A., *et al.*, *Radiochim. Acta*, **96**, 323 (2008).
- 21) 笠松良崇, 他, 日本化学会第 92 春季年会, 横浜, 2012 年 3 月 26 日.
- 22) Haba, H., *et al.*, *RIKEN Accel. Prog. Rep.*, **45** (in press).
- 23) Toyoshima, A., *et al.*, *Radiochim. Acta*, **96**, 125 (2008).
- 24) Ishii, Y., *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 903 (2011).
- 25) Li, Z. J., *et al.*, *Radiochim. Acta*, **100**, 157 (2012).
- 26) Toyoshima, A., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9180 (2009).
- 27) Pyykkö, P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 161 (2011).

◆ 本テーマの企画：日本アイソトープ協会理工学部会 ◆