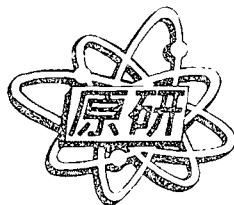


JAERI-Conf
2003-007



JP0350360



第2回重元素核科学ワークショップ
— 超アクチノイド元素化学研究の進展 —
2001年2月22日-23日、日本原子力研究所、東海村

2003年6月

(編) 塚田 和明・永目 論一郎

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2003

編集兼発行 日本原子力研究所

JAERI-Conf 2003-007

第2回重元素核科学ワークショップ

—超アクチノイド元素化学研究の進展—

2001年2月22日-23日, 日本原子力研究所, 東海村

日本原子力研究所先端基礎研究センター
(編) 塚田 和明・永目 諭一郎

(2003年3月10日受理)

平成13年2月22日から2日間にわたり「第2回重元素科学ワークショップ—超アクチノイド元素化学研究の進展—」が日本原子力研究所東海研究所で開催された。これは大学をはじめとする各研究機関との連携を強化し、超アクチノイド元素を中心とした重元素科学研究の今後の進展を図る目的で、先端基礎研究センター第205回基礎科学セミナーとして超アクチノイド元素核化学研究グループの主催でおこなわれた。参加者は国内の研究グループから24人、所内から24人であった。本ワークショップは平成11年夏に行われた第1回のワークショップに引き続き開かれたもので、前回は国内での実験がほとんど計画段階であったのに比べて、今回は特に超アクチノイド元素の化学を中心に具体的な議論も行われた。講演は大きく分けて国内外の実験・研究のレビュー、そして国内での今後の研究の進展について行われた。主な内容は「重元素化学の最先端 (実験および理論)」、これまでとは異なった視点から重元素の化学的性質に迫る「放射光XAFSによるアクチノイド錯体の構造および電子状態解析」あるいは「超重元素合成の最先端」、そして関連する重元素科学として「超アクチノイド元素の核分裂特性」と「超アクチノイド元素の核構造研究」などに関する報告がなされた。議論の中では国内の研究施設の充実を目指した取り組みを進めることや、基礎研究の重要性、今後の研究協力の方法など実りある議論が展開され、本研究分野の新たな展開を期待させるワークショップであった。

JAERI-Conf 2003-007

Proceedings of the 2nd Workshop on the Nuclear
Sciences of the Heaviest Elements

February, 22-23, 2001, JAERI, Tokai, Japan

(Eds.) Kazuaki TSUKADA and Yuichiro NAGAME

Advanced Science Research Center
(Tokai Site)
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received March 10, 2003)

The workshop on the nuclear sciences of the heaviest elements took place on February 22-23, 2001 at the Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), Tokai. Approximately 35 scientists and 10 graduate students participated in the workshop which was organized by the Advanced Science Research Center, JAERI. This workshop is the continuation of the First Workshop on the Nuclear Sciences of the Heaviest Elements held in Tokai during July 1999. The workshop covered a wide spectrum of nuclear chemistry and physics related to the transactinide elements. The subjects in the workshop were classified into; (1) reviews of experimental results of the transactinide chemistry, (2) theoretical approaches to the chemistry of heavy elements, (3) recent topics of heavy element chemistry, (4) synthesis of heavy elements, and (5) related subjects on heavy element research. This volume contains the papers presented in the workshop.

Keywords: Workshop Proceedings, Transactinide Elements, Superheavy Elements, Synthesis of Heavy Elements, Decay properties of Heavy Nuclei, Chemical Behavior of the Heaviest Elements

目 次

1. 104-107 番元素の化学に関する実験の現状と問題点 (気相)	1
工藤 久昭 (新潟大理学部)	
2. 104-106 番元素の化学に関する実験の現状と問題点：液相	10
横山 明彦 (大阪大院理学研究科)	
3. 108 番元素以上を対象にした化学実験計画の現状	18
塚田 和明 (原研先端基礎研究センター)	
4. 超重元素の化学における理論的アプローチ	23
平田 勝 (原研物質科学研究部)	
5. 計算コード DIRAC を利用した重元素の電子構造計算	26
望月 祐志 (原研計算科学技術推進センター)	
6. 放射光 XAFS 法によるアクチノイド錯体の構造と電子状態解析	29
矢板 毅 (原研物質科学研究部)	
7. アクチノイド内包フラーレンの合成	41
秋山 和彦 (都立大院理学研究科)	
8. 超重元素合成の現状	48
末木 啓介 (都立大院理学研究科)	
9. 重元素を合成する融合反応機構	54
池添 博 (原研先端基礎研究センター)	
10. 自然界における超重元素	57
藤原 一郎 (追手門学院大)	
11. 超アクチノイド元素の核分裂特性	67
高宮 幸一 (京都大学原子炉実験所)	
12. 超アクチノイド元素の核構造研究	75
浅井 雅人 (原研先端基礎研究センター)	
13. 新アクチノイド核種の同定と崩壊特性	79
大浦 泰嗣 (都立大院理学研究科)	
14. 全吸収検出器を用いた Q_{β} の測定	88
柴田 理尋 (名古屋大院工学研究科)	
15. 阪大における重元素化学の現状	93
正司 讓 (大阪大院理学研究科)	
16. 原研における超アクチノイド元素の溶液化学研究	97
羽場 宏光 (原研先端基礎研究センター)	
付録	106

Contents

1. Experimental Results of the Chemical Properties of Elements 104-107	
– Gas Phase –	1
H. Kudo	(Niigata Univ.)
2. Recent Studies on Chemical Properties of Rf, Db, and Sg in Liquid Phase	10
A. Yokoyama	(Osaka Univ.)
3. Status and Prospects of Chemical Study of Superheavy Elements	18
K. Tsukada	(JAERI)
4. Theoretical Approach on the Chemistry of Superheavy Elements	23
M. Hirata	(JAERI)
5. Electronic Structure Calculations on Heavy Element Systems Using the DIRAC Code	26
Y. Mochizuki	(JAERI)
6. XAFS Study on Electronic Structure Analysis of Actinide Complexes	29
T. Yaita	(JAERI)
7. Synthesis of Actinide Metallofullerenes	41
K. Akiyama	(Tokyo Metropolitan Univ.)
8. The Synthesis of the Heaviest Elements	48
K. Sueki	(Tokyo Metropolitan Univ.)
9. Fusion Mechanism of Heavy Element Synthesis	54
H. Ikezoe	(JAERI)
10. Search for Superheavy-elements in Nature	57
I. Fujiwara	(Otemon Gakuin Univ.)
11. Fission Properties of Transactinide Elements	67
K. Takamiya	(Kyoto Univ.)
12. Nuclear Structure Studies for Transactinide Isotopes	75
M. Asai	(JAERI)
13. Decay Properties of New Neutron Deficient Actinides	79
Y. Oura	(Tokyo Metropolitan Univ.)
14. Q_{β} Measurements with a Total Absorption Detector	88
M. Shibata	(Nagoya Univ.)
15. Chemistry of Heavy Elements in Osaka University	93
Y. Shoji	(Osaka Univ.)
16. Aqueous Chemistry of Transactinide Elements at JAERI	97
H. Habu	(JAERI)
Appendix	106



1. 104—107 番元素の化学に関する
実験の現状と問題点 (気相)

Experimental results of the chemical properties of elements 104 — 107
— Gas phase —

工藤久昭

Hisaaki KUDO

新潟大学理学部化学科

Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University

[Abstract] Experimental results for the gas phase chemistry of transactinide elements were briefly reviewed. And were also discussed some problems incident to the experiments.

Keywords: transactinides, Rf, Db, Sg, Bh, gas-phase chemistry

1 はじめに

超アクチノイド元素は一般にほとんど全て短寿命核種であり、扱える量も極めて少量である。ほとんどの場合一度に扱える量は原子1個である。(atom-at-a-time chemistry) このような状況下では、当然のことながら、質量作用の法則は適用できない。従って、通常の化学で使われる平衡定数のような量を導き出すためには、基本的に、原子あるいは分子が1個ずつ反応に関与し、速い化学平衡が成立するような系を用いて、一つの原子が多数回異なる化学状態の間を変遷し、確率分布として多数個の原子がある場合と同じ状況にすることが必要となる。すなわち、同じ分離操作を何回も繰り返し行い、その頻度分布から平衡定数を導き出すことになる。そのような分離法として、クロマトグラフ法が採用されている。

一般に、核反応生成物を化学分離に供するために、gas-jet 法で輸送する方法が採られている。その後、気相の状態のまま、あるいは溶液の状態に変換して化学的性質を調べる方法が採られている。ここでは、これまで実験の行われた 104 から 107 番元素についての気相反応について、概観する。化合物の揮発性は、標準昇華エンタルピー ($\Delta H_s^{0(298)}$) と標準昇華エントロピー ($\Delta S_s^{0(298)}$) によって決まる蒸気圧で特徴付けられる。超アクチノイド元素の場合は、一度に使える分子は1個であるので、直接に $\Delta H_s^{0(298)}$ を求めることはできなく、実験からは吸着エンタルピー ($\Delta H_a^{0(T)}$) が求められている。化学形が同じ場合は、 $\Delta H_s^{0(298)}$ と $\Delta H_a^{0(T)}$ の間には、経験的に直線関係が成り立っていることが示されているので [1]、超アクチノイド元素とその同族体の揮発性は $\Delta H_a^{0(T)}$ によって判断されている。

現在行われている $\Delta H_a^{0(T)}$ を求める方法は2種類ある。一つは、元素間の吸着エンタルピーの差異を利用する熱クロマトグラフ法である。この方法では、核反応箱あるいはその出口直後に反応ガスを導入し、目的の化合物を形成させた後、逆温度勾配をかけたカラムを通してその沈着位置より吸着温度を求め、 $\Delta H_a^{0(T)}$ を見積もるものである。軽い同族体の放射性トレーサーを用いることにより、目的元素との類似性から化学的性質を類推することになる。Zvara を中心として、トラック検出器による自発核分裂する核種の検出に利用されている。この方法では、短半減期の核種に使用できるが、自発核分裂のみ測定しているため核種を特定することが難しいのと、半減期と沈着位置の関係について、モデルに依存した解析が必要である。

一方、等温ガスクロマトグラフにおける保持時間 (retention time) の測定をオンラインで行う方法がある。ORGA(On-Line Gas Chemistry Apparatus)[2] や HEVI(Heavy Element Volatility Instrument)[3] と呼ばれるこの方法では、核反応生成物は gas-jet 輸送系により連続的に石英カラムに運ばれ、いったん石英ウールで捕獲される。高温でエアロゾル粒子から脱離した後、反応ガスを導入し、揮発性化合物を形成する。次に、温度可変な等温カラムを通り、再びエアロゾルに付着させた後、測定位置まで運ばれる。測定位置では、回転円盤 [3, 4] あるいはテープシステム [2, 5] により、時間情報と共に α 線や自発核分裂生成物が半導体検出器によって測定される。この方法では、生成から測定まで10秒程度の時間を要する。

熱クロマトグラフ法における温度と沈着位置の関係、等温ガスクロマトグラフにおける温度と収率の関係、あるいは保持時間と吸着エンタルピーの関係は Zvara によるミクロスコピックモデルによるモンテカルロ計算で求められている [6]。

2 実験結果

2.1 104 番元素 (Rf)

アクチノイド元素が 103 番元素の Lr で終わるとすると、104 番元素は IV 族の Zr や Hf に似ていると予想される。この元素についての気相での化学反応の最初の実験は Zvara らによって行われ、アクチノイド元素の塩化物よりも遥かに揮発性であり、 $ZrCl_4$ や $HfCl_4$ と同様であることが示された [1, 7, 8, 9]。Fig.1 にその例を示す [10]。

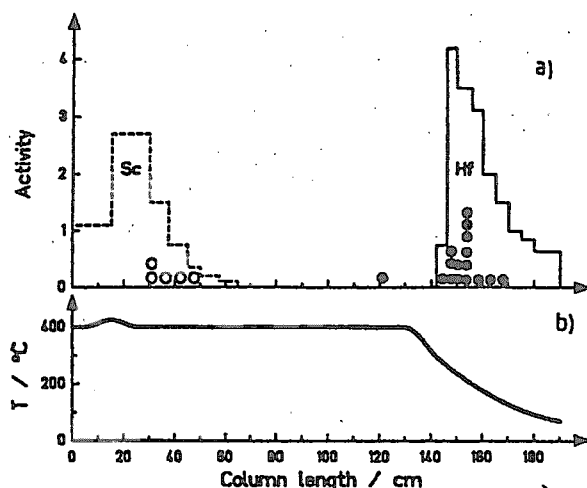


Fig.1 Thermochromatogram of Sc, Hf and Rf(full dots).([10])

Scは3価のアクチノイド、Hfは4族元素のモデルである。白丸で示された自発核分裂トラックはアクチノイド元素によるものであり、黒丸で示されたものはRfによるものと解釈されている。はじめこの自発核分裂核種の半減期は0.3秒であり、 ^{260}Rf によるものであろうとされたが [7]、 ^{260}Rf の半減期は23 msであり、Rfの同位体で、半減期が0.3秒のものは発見されていないこと、及びその後の解釈として、半減期3秒の ^{259}Rf であろうとなっているが、 ^{259}Rf は α 放射体であり、自発核分裂するかどうかはまだ分かっていないということがあり、未だ明確な結論はでていない。

Gäggeler らは $^{248}\text{Cm} + ^{18}\text{O} \rightarrow ^{261}\text{Rf} + 5n$ 反応によって生成される半減期65秒の ^{261}Rf について等温クロマトグラフ法を用いて、より詳細に塩化物の揮発挙動を検討した [11, 12]。気一固

クロマトグラフのミクروسコピックなモデルに基づいたモンテカルロ計算により、吸着エンタルピー (ΔH_a) を求めている [13]。結果を Fig.2 に示す。

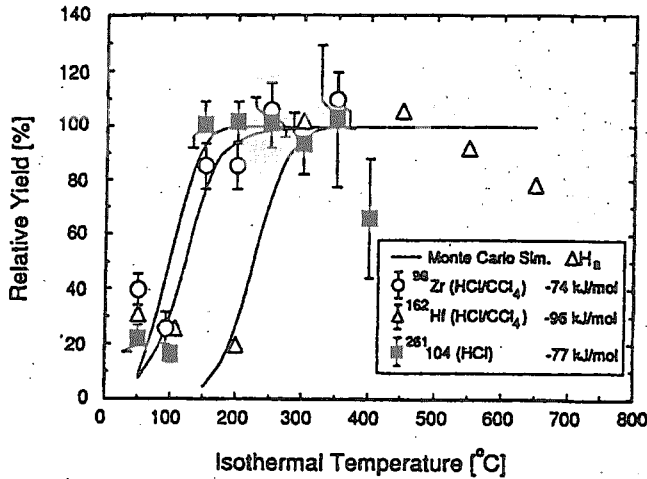
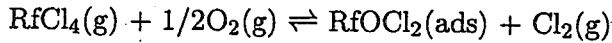


Fig.2 Isothermal behaviours of Zr, Hf and Rf tetrachlorides.([13])

Zr と Rf はほぼ同じ程度の揮発性であり、これらの元素の純粋な塩化物に対する DS DV 法 (Dirac-Slater calculation using the relativistic Discrete Variational Method) による理論計算の予測と一致している [14]。一方、Hf はオキシ塩化物と解釈されている [11] が、オキシ塩化物は遙かに不揮発性であり [15]、輸送機構の違いによるものと理解した方がよいともいえる。例えば、Eichler は Rf の吸着と脱離に関して次のような反応機構を提唱している [16]。



しかしながら、これらの元素の臭化物の実験結果から考えると (Fig.3 参照)、結論を出すには、実験条件も含めて、もっと詳細な実験が望まれるところである。

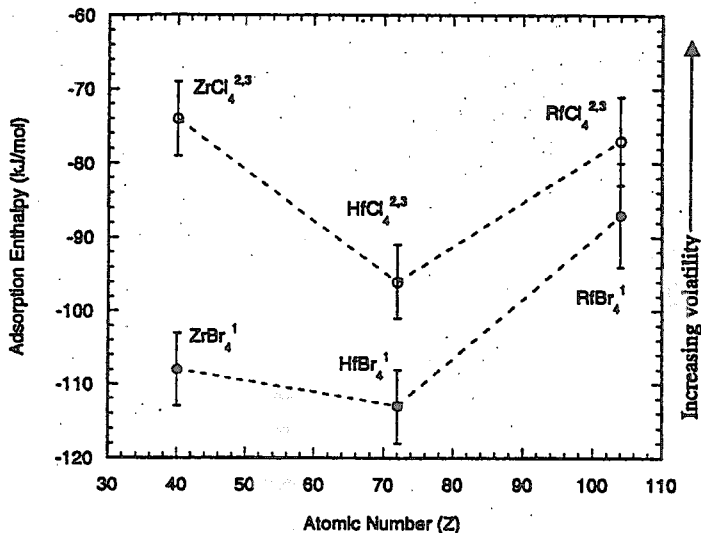


Fig.3 Adsorption enthalpy values for the group 4 chlorides and bromides.([17])

Rf が p 性の元素 ($6d7s^27p$) であるか、d 性の元素 ($6d^27s^2$) であるかを調べるために、金属単体の揮発性を、水素を含むアルゴンガス中での、1170 °C 石英カラムへの吸着が測定された [18]。副

生成物の妨害もあり、確定的ではないが、d性の元素であり、化学的性質はHfに似ていることが示唆され、理論的な予測とも一致した[19, 20, 21]。

2.2 105番元素 (Db)

Zvaraらは、半減期1.8秒の ^{261}Db を用い、塩化物と臭化物の揮発性について熱クロマトグラフで調べ、Dbの挙動はアクチノイド元素とは異なり、揮発性であること、Nbの化合物よりは揮発性が小さく、Hfと同程度であることを見だし、DbはNbやTaと同様にV族に属すると結論づけている[22, 23]。臭化物の結果をFig.4に示す。

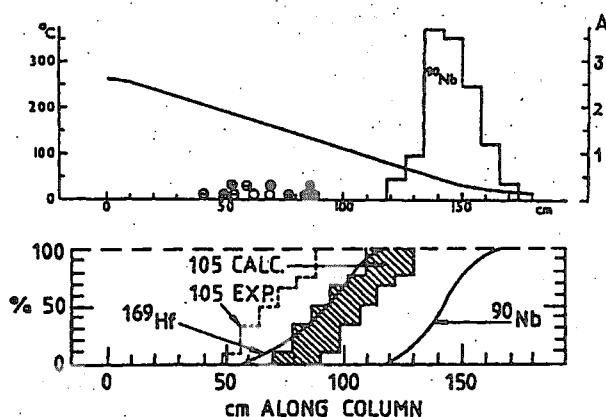


Fig.4 Upper panel: Distribution of fission tracks (circles) attributed to Db. bromides compared with the deposition zone of 14.6-h ^{90}Nb . Lower panel: Integral distribution. The shaded zone depicts the corrected position for Db after consideration of the the half life.([23])

しかしながら、この結果に対して、DbはIV族元素にむしろ類似しているか、あるいはVやNbの4塩化物またはオキシ塩化物と類似しているという解釈もある[24]。

Gäggelerらは、OLGAを用いて、V族のNb,Ta, Dbの臭化物について等温ガスクロマトグラフを測定した[25]。臭化剤としてHBrあるいは BBr_3 を含んだHBrを用いている。Fig.5に示すように、NbとTaはほぼ同じ揮発性を示すが($\Delta H_a \approx 90\text{kJ mol}^{-1}$)、Dbはそれよりも揮発性が低い

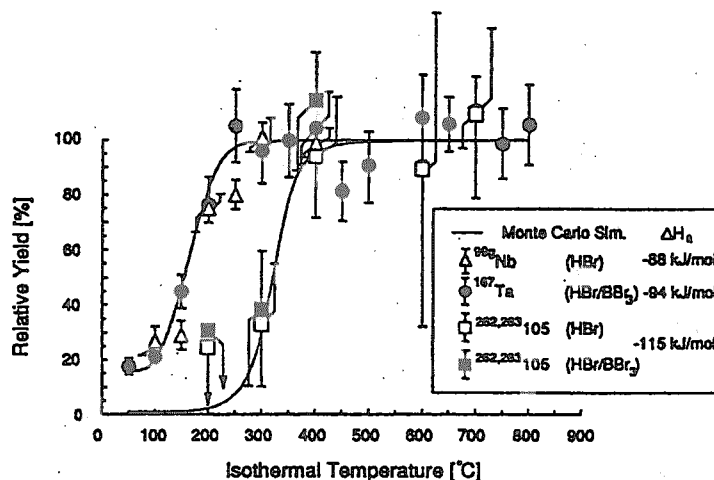


Fig.5 Isothermal behaviours of Nb, Ta and Db bromides.([11])

($\Delta H_a \approx 115 \text{ kJ mol}^{-1}$)。揮発性臭化物が MBr_5 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Db}$) であるならば理論的予測では、Db がいちばん揮発性が高いはずである [26]。Db は Nb や Ta よりもオキソ臭化物 (MOBr_3) 形成する傾向が強いという理論的予測 [27] を考えると、観測された Db の化学形は DbOBr_3 である可能性が高い。実際、酸素濃度に依存して、 $^{99\text{m}}\text{Nb}$ の等温クロマトグラムは変化しており、揮発性の NbCl_5 とより不揮発性の NbOCl_3 の存在が示唆されている [28]。しかしながら、化学形を特定しているわけではないので、明確な結論には至っていないのが現状であり、より制御された反応系での実験が待たれる。

2.3 106 番元素 (Sg)

熱クロマトグラフによる Sg の挙動が Dubna の Timokhin らによって報告された [29]。装置図を Fig.6 に示す。

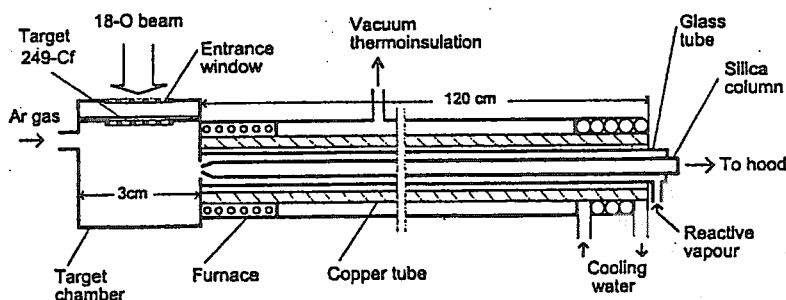


Fig.6 Schematic representation of the thermochromatographic equipment used in Ref.[29].

SOCl_2 を飽和させた空気を反応試薬とし、アルゴンガスによって運ばれた $^{249}\text{Cf} + ^{18}\text{O}$ の核反応生成物による自発核分裂が測定された。その後行われた結果も併せて Fig.7 に示す [30]。

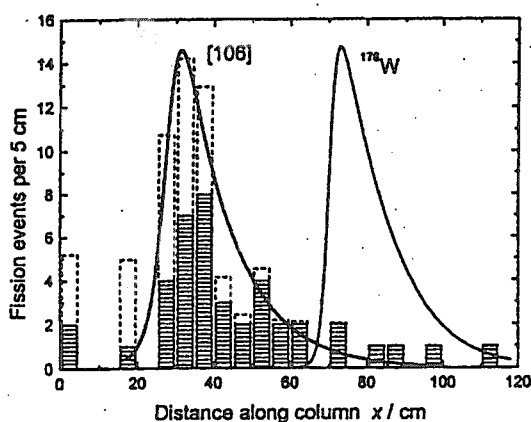


Fig.7 Distribution of fission tracks in the system of $^{249}\text{Cf} + ^{18}\text{O}$ along the thermochromatographic column after the correction for the relative efficiency.[30].

観測されたフィッシュントラックは半減期 0.9 秒の ^{263}Sg によるものであり、2.5-h ^{176}W との沈着位置の違いは、化学形の違いである解釈されている。すなわち、長半減期の ^{176}W では、はじめ WO_2Cl_2 が形成されるが、より揮発性の WOCl_4 に転換するが、Sg の場合には半減期が短いため、 SgO_2Cl_2 として沈着しているというものである [30]。しかしながら、たとえ化学形が同じであっても半減期が違くと沈着位置も異なるということはよく知られているし [1]、それまでに分かっている壊変図から考えると、観測されたフィッシュントラックが、 ^{263}Sg によるものであるとの根拠は非常に希薄であると考えられることから、この実験ではまだ確定的なことはいえないものと思われる。

$^{248}\text{Cm} + ^{22}\text{Ne}$ の反応で生成する ^{266}Sg (半減期約 7 秒) と ^{265}Sg (半減期約 20 秒) について OLGA で調べられた [31]。炭素のエアロゾルで運ばれてきた Sg は、等温カラム入り口で塩化チオニルで飽和した塩素ガスと酸素ガスとの反応により揮発性の SgO_2Cl_2 となり、300-400°C に加熱された等温カラムを通り抜けてくる。通過した SgO_2Cl_2 は、KCl エアロゾルに付着して、ROMA 検出装置に運ばれ、親子の相関関係を利用した放射能測定により同定される。結果を Fig.8 に示す。

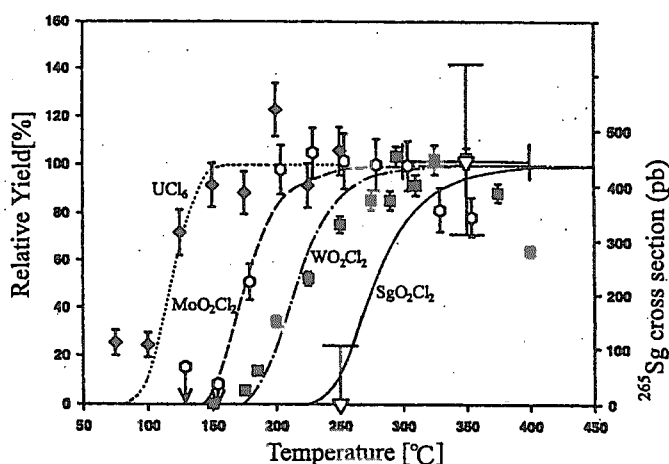
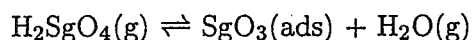


Fig.8 Isothermal behaviours of $^{229}\text{UCl}_6$, $^{104}\text{MoO}_2\text{Cl}_2$, $^{168}\text{WO}_2\text{Cl}_2$, and $^{265}\text{SgO}_2\text{Cl}_2$. ([31])

揮発性の順序が $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 > \text{WO}_2\text{Cl}_2 \geq \text{SgO}_2\text{Cl}_2$ になっており、理論的予測と一致している [32] ことと、擬 6 族元素である U はこの条件では UCl_6 になっていて、VI 族元素とは異なっているとされているが [31]、揮発性化合物の化学形が特定されているわけではないことと、定量的な議論ができていないわけではないので、曖昧さは残っている。

次式で示されるような Sg の酸化物 (SgO_3) と酸 (H_2SgO_4) の揮発性の違いを利用する反応ガスクロマトグラフ法も行われ、2 事象の $^{266}\text{Sg} \rightarrow ^{262}\text{Rf}$ が見つかったと報告されているが [33]、Fm や Po のバックグラウンドに加えて、収率が大きいはずの $^{265}\text{Sg} \rightarrow ^{261}\text{Rf}$ が観測されていないことから考えると、まだ確定的なことはいえない状況である。



2.4 107 番元素 (Bh)

Bh については、 $^{249}\text{Bk}(^{22}\text{Ne}, 4n) ^{267}\text{Bh}$ 反応により生成した ^{267}Bh (半減期約 17 秒) を用いて、Sg と同じように ORGA により、同族の Tc、Re の挙動と比較している [34]。 ^{159}Tb を同時に照射して $^{159}\text{Tb}(^{22}\text{Ne}, 5n) ^{176}\text{Re}$ 反応により生成する ^{176}Re (半減期 5.3 分) を化学収率のモニターとし

て使用し、反応ガスとしてHClと酸素を用い、酸塩化物(MO₃Cl)として分離を行った。等温カラム温度(T_{iso})3点について行ったときに観測された²⁶⁷Bhの崩壊に伴う相関事象の結果をFig.9に示す。この結果より、等温吸着曲線を求め(Fig.10)、Zvaraのモデル[6]による解析を行い、ΔH_aを求めている。BhO₃Clは、対応するTc、Reよりも揮発性が小さいことが分かった。理論計算によると、7族のMO₃Clは、似たような電子構造であり、原子番号とともに双極子モーメントと分極率が増加するため、揮発性はTcO₃Cl > ReO₃Cl > BhO₃Clの順番で減少することが予測されている。実験結果はこの予測と合っており、Bhは典型的な7族元素であると結論されている。

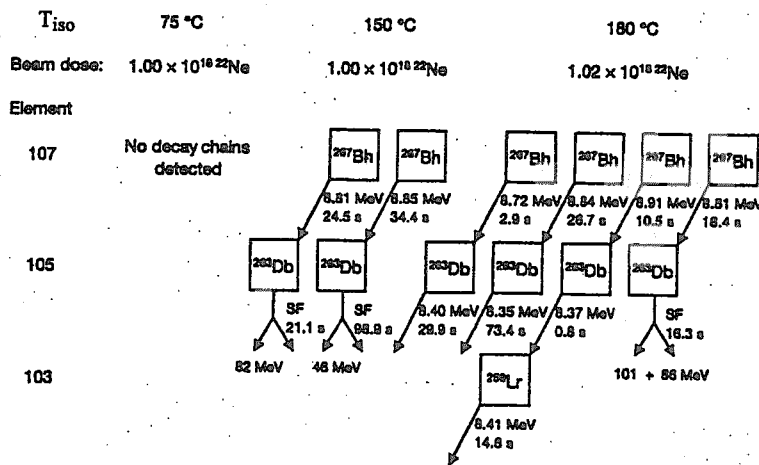


Fig.9 Decay chains of ²⁶⁷Bh observed by isothermal gas chromatography.([34])

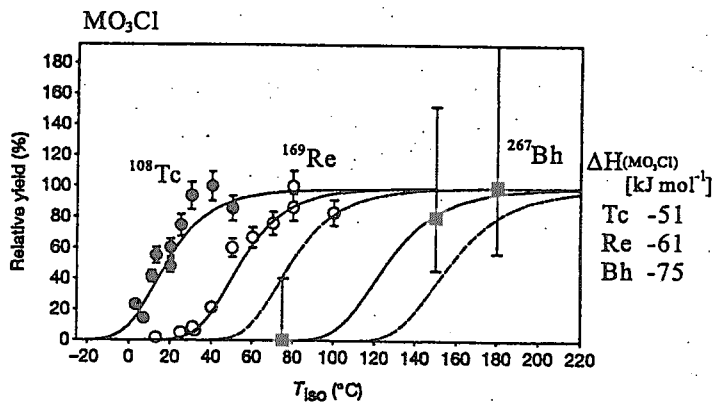


Fig.10 Isothermal behaviours of ¹⁰⁸TcO₃Cl, ¹⁶⁹ReO₃Cl, and ²⁶⁷BhO₃Cl.([34])

3 問題点

半減期が短く、極小断面積でしか生成しない元素に対する化学的性質の研究は、非常に困難であり、極めてチャレンジングな仕事である。マクロ量で実験が行える元素に対して得られている

量を同じ精度で得ることは到底できないけれども、かなりなところまで分かっていると考えられる。実験の困難さ故に、問題点が多くあることも事実である。すでに述べてきたように、揮発性化合物の化学形の問題、これは、実験条件による曖昧さのみならず、気相での反応機構が分かっていないと解明が難しい。当然のことながら、理論的予測も化学形が決まっていなければ不可能である。吸着過程が、単純な揮発性によるものか、反応吸着なのかによっても解析が異なってくる。生成直後の生成物は多価のイオンとなっており極めて反応性が高く、ガス中の極微量の不純物と反応することから、gas-jet 用のガス中の不純物の除去、エアロゾル物質の適切な選択は不可欠なものとなる。エアロゾルはまた揮発性化合物を形成するための試薬と共にカラム表面をコーティングし、吸着脱離過程に重大な影響を及ぼす可能性がある。このように、実験上の面から今後、さらに検討していかなければならないと思われる。

参考文献

- [1] I. Zvara *et al.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 1885 (1970).
- [2] H. W. Gäggeler *et al.*, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res., **A309**, 201 (1991).
- [3] B. Kadkhodayan *et al.*, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res., **A317**, 254 (1992).
- [4] D. C. Hoffman *et al.*, Phys. Rev., **C24**, 495 (1981).
- [5] D. T. Jost, D. Vermeulen, IEEE, Trans. Sci., **39**, 186 (1992).
- [6] I. Zvara, Radiochim. Acta, **38**, 95(1985), A. Tüler, Radiochim. Acta, **72**, 7(1996), B. Eichler and I. Zvara, Radiochim. Acta, **38**, 103(1985)
- [7] I. Zvara *et al.*, Sov. Radiochem., **11**, 161 (1969).
- [8] Yu. T. Chuburkov *et al.*, Sov. Radiochem., **11**, 171 (1969).
- [9] I. Zvara *et al.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., **7**, 1109 (1971).
- [10] I. Zvara *et al.*, Sov. Radiochem., **14**, 115 (1974).
- [11] H. W. Gäggeler, J. Radioanal. Nucl. Chem., **183**, 261 (1994).
- [12] A. Tüler, Radiochim. Acta, **72**, 7(1996).
- [13] B. Kadkhodayan *et al.*, Radiochim. Acta, **72**, 169(1996).
- [14] V. Pershina, B. Fricke, J. Phys. Chem., **98**, 6468 (1994).
- [15] A. Tüler *et al.*, J. Alloys and Comp., **271-273**, 287(1998)
- [16] R. Eichler, Radiochim. Acta, **72**, 19(1996)
- [17] E. R. Sylwester *et al.*, Radiochim. Acta, **88**, 837 (2000).
- [18] B. L. Zhuikov *et al.*, Radiochim. Acta, **46**, 113 (1989).
- [19] B. L. Zhuikov *et al.*, J. Radioanal. Nucl. Chem., **143**, 103 (1990).

- [20] V. A. Glebov *et al.* , Radiochim. Acta, **46**, 117 (1989).
- [21] M. V. Ryzhkov *et al.* , Radiochim. Acta, **57**, 11 (1992).
- [22] I. Zvara *et al.* , Sov. Radiochem., **16**, 709 (1974).
- [23] I. Zvara *et al.* , Sov. Radiochem., **18**, 328 (1976).
- [24] E. K. Hyde *et al.* , Radiochim. Acta, **42**, 57 (1987).
- [25] H. W. Gäggeler *et al.* , Radiochim. Acta, **57**, 93 (1992).
- [26] V. Pershina *et al.* , J. Chem. Phys., **97**, 1116 (1992).
- [27] V. Pershina *et al.* , J. Chem. Phys.,
- [28] A. Türler *et al.* , J. Radiochim. Acta, **73**, 55 (1996).
- [29] S. N. Timokhin *et al.* , J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., **212**, 31 (1996).
- [30] I. Zvara *et al.* , Radiochim. Acta, **81**, 179(1998)
- [31] H. W. Gäggeler, J. Alloys and Comp., **271-273**, 277(1998)
- [32] V. G. Pershina and B. Fricke, J. Chem. Phys., **100**, 8748(1996)
- [33] S. Hübener *et. al.*, TAN 99, Extended Abstracts(1999)
- [34] R. Eichler *et. al.*, Nature, **407**, 63(2000)



2. 104-106 番元素の化学に関する実験の現状と問題点：液相

Recent Studies on Chemical Properties of Rf, Db, and Sg in Liquid Phase

Akihiko YOKOYAMA

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University

Abstracts:

Recent studies on chemical properties on transactinide elements in liquid phase are reviewed. Experimental studies have been performed for the transactinides of Rf, Db, and Sg in liquid phase. Recently, Automated Rapid Chemistry Apparatus, ARCA II, with chromatographic columns were successfully applied to transactinides. The results demonstrates difficulty in extrapolation to transactinides of Rf, Db, and Sg from their homologues in chemical properties although the elements appear to have more or less properties of group-4, group-5, and group-6, respectively.

Keywords: Transactinide, Rutherfordium, Dubnium, Seaborgium, Liquid phase, One-atom-at-a-time-chemistry, Rapid chemical separation

【はじめに】

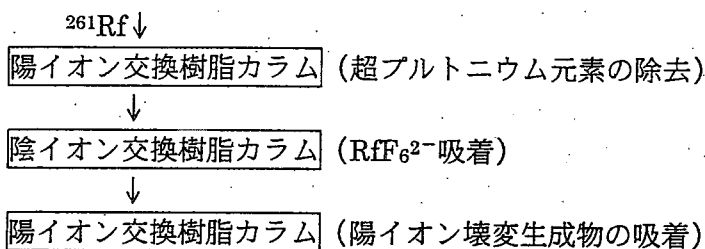
超アクチノイドの化学的性質の研究において、その初期のころから溶液状態の研究が行われてきた。(文献1) 2) 参照) 液相実験の特徴としては、ガスジェットなどを利用した迅速搬送に続いて迅速化学分離(手動化学分離、自動化学分離の両方の場合がある)をするやり方が一般的である。単一原子化学の要請から、迅速化学分離手法はクロマトグラフが主であり、検出法は放射能測定(主として α 線測定)である。気相実験が連続的なのに対し、主には不連続的、バッチ的に行われ、統計を稼ぐために約1分程度のサイクルを何百何千と繰り返すことが多い。本発表は最近の Rf, Db, Sg の化学的性質の実験的成果を、特に液相の場合に限って紹介する。

【自動化迅速化学分離装置】

近年有力な自動化迅速化学分離装置を幾つか紹介すると、最初に挙げなくてはならないのはドイツの GSI で開発された ARCA II (Automated Rapid Chemistry Apparatus) であろう。これも不連続的(バッチ的)処理、オフライン α 線測定の装置で、ガスジェットでスライド状の板に吹き付けて生成物を捕集し、上方から液を流して溶出し、イオン交換樹脂などが充填されたカラムに通して、化学的挙動を調べる装置である。

つぎに、SISAK III 装置が挙げられる。これは連続的処理で溶媒抽出を行う装置で、オンライン α 線(または自発核分裂)測定を目指しており、オフラインでは 4.8MeV、7.4MeV の α 線に対して分解能 210-330keV を達成している。しかし、実際の測定には β 線、 γ 線の妨害があり、パイラップ除去が課題となっている。

その他に3カラム法が開発されている。これは次ページに示すように、3つ役割の異なるカラムをつなげて、目的の元素の化学的性質を調べるもので、連続的に実験できるメリットがある。



[ラザホージウムの液相実験]

104番元素 (Rf) のこれまでの成果および問題点などを以下にまとめた。15年以上前の初期の成果と、それ以後の成果に分けている。

初期の実験 (Rf)

液体クロマトグラフィー (固・液抽出)

固相：陽イオン交換樹脂、液相： α -HIB

——> Rf は Zr, Hf と同じ挙動、No など3価のアクチニドとは異なる。

溶媒抽出クロマトグラフィー (液・液抽出)

有機相；Aliquat336 (4級アミン、methyltrioctylammonium chloride)、

水相；12M HCl, 6M HCl

——> Rf の塩化物形成の強さは Hf に類似し、3価のアクチニドよりかなり強い。

連続クロマトグラフィー (固・液抽出)

固相；陽イオンカラム→陰イオンカラム→陽イオンカラム、液相；0.2M HF

——> Rf は Hf に類似して 0.2M HF 中で安定な陰イオン錯体を形成する。

最近の実験 (Rf)

Berkeley グループ手動実験

(液・液抽出)

有機相；TIOA (triisooctylaminein 陰イオン性錯体抽出)、TTA (thenoyltrifluoroacetone 陽イオン性錯体抽出)、水相；12M HCl 溶液

——> Rf 錯体 (陰イオン) は Zr と同様にほぼ 100% TIOA に抽出され、Th とは異なる。

Rf 錯体 (陽イオン) は抽出率は Th と Pu の間で、加水分解は Zr, Hf, Pu より小さい。

(Czerwinski らの実験)

有機相；TIOA/benzene、TBP(tributylphosphate 中性錯体抽出)/benzene、水相；HCl

——> MCl_4 の TBP への抽出 (12M HCl)、Zr > Rf > Hf

Zr, Hf との違い：

RfCl_6^{2-} (8M H^+ , >10M Cl) TBP へ抽出されない。

抽出が急増 (12M Cl、8-12M H^+)、 $\text{RfCl}_4 \cdot x\text{HCl} \cdot y\text{TBP}$ 塩

問題点；元素間で化学操作の詳細に違いがある。比較元素も同じ条件で実験する必要がある。

(Kacher らの実験)

有機相 ; TBP/benzen、水相 : 8 M HCl

——> Zr>Hf>Rf>Ti 以前の実験は Hf の Teflon 吸着の問題があったと指摘、(Rf?)

水相 ; HBr 9 M 以上では Rf が抽出された。

これらの議論は加水分解に帰せられた。

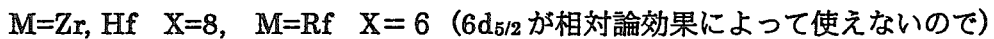
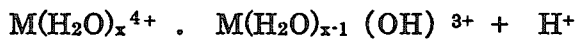
(固-液抽出)

(Bilewicz らの実験)

固相 ; [Fe(CN)₆]⁴⁻ 塩、水相 ; HCl

この塩は通常 1 価吸着だが、コバルト塩は 4 価も吸着する。

——> 加水分解の強さは Rf>Zr>Hf、これは Czerwinski の結果に反する。



問題点 : 接触時間が 10 秒 (Rf の場合) と短すぎる。

Zr, Hf でもそれぞれ 20 秒、40 秒吸着には必要であり、完全に吸着するには 90 秒必要であり、実験は平衡に達していない。

(液-液抽出)

(Kacher フッ化物錯体の抽出)

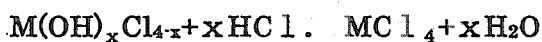
有機相 : TIOA 水相 ; 0.5 M HF

——> Ti>Zr ≈ Hf>Rf 定量化されず、再現できない。

ARCA II (独立した Zr, Hf, Rf データのセットを始めて与えた)

(Günther ら) 有機相 ; TBP 水相 ; 8 M HCl

——> Zr>Rf>Hf



OH があると H₂O との水素結合によって有機相に抽出されないと考えると説明できる。

錯体生成 Zr>Rf>Hf (OH と Cl の交換によって起こるクーロン項の違いによる)

5d 元素は 4d 元素よりも加水分解しやすく、抽出されにくい。

錯体の加水分解は陽イオンのそれとは逆の順になり、よって Kacher の議論に問題がある。

3 カラム法

(Szeglowski らのフッ化物錯体についての実験)

——> ²⁶¹Rf 3 カラム法で測定に成功。

(Pfrepper らの実験) 3 カラム法

——> 保持時間を Rf の半減期程度に調節して K_d 値を決定したが、Hf と Rf の差はほとんどない。

問題点 ; 同族体や擬同族体との特徴的な違いを知るためには特徴が飽和するような条件を選んではいけない。しきい的な特徴を示す部分での実験をする必要がある。(Günther らの実験のように)

(Strub らの実験)

ARCAII 固相；陽イオン交換樹脂, 陰イオン交換樹脂、
液相；0.1M HNO₃/xM HF

——> RfはThに似たしきい値(図1, 図2参照)

この実験では、同族体や擬同族体との特徴的な違いを知るためのしきい的な特徴を示す部分での実験に成功している。また、カウンターイオン効果を示すことに成功し、これは陰イオンフッ化物錯体の存在の証明となる。(図3参照)

Rfは初期の計算ではp-元素になると予言された。その理論の予言に従うか、あるいは周期律の順番に従ってd-元素になるかということが、一つの議論の的であった。しかし結局、最新の相対論的計算ではd-元素が支持され、実験的にも4族であることが確定しつつある。現在は同族内の違いに、相対論効果の影響を見ようとしており、擬4族のThとの類似が注目されている。

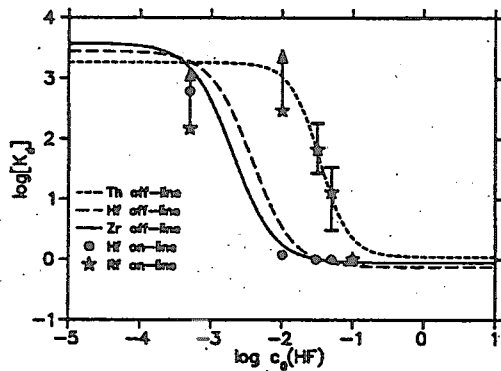


図1. Zr, Hf, Th, Rfの陽イオン交換樹脂への吸着。文献3)より。

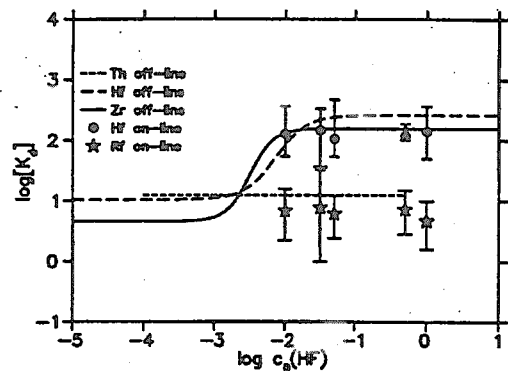


図2. Zr, Hf, Th, Rfの陰イオン交換樹脂への吸着。文献3)より。

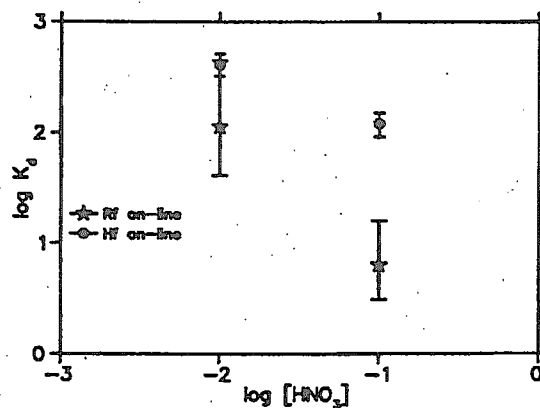


図3. Rfフッ化物陰イオンに対する硝酸イオンのカウンターイオン効果。文献3)より。

【ドブニウムの液相実験】

105 番元素 (Db) について Rf と同様にこれまでの成果および問題点などを以下にまとめた。

初期の実験 (Db)

(Gregorich らの液体クロマトグラフィー実験)

(固-液抽出)

手動、固相 ; SiO₂、液相 ; 濃硝酸

HNO₃ と共に蒸発させて Nb, Ta, Db のガラス表面への吸着を調べた。

——> Db は Nb, Ta と同様に吸着、アクチニドは吸着しなかった。

V 属元素を確認。

(液-液抽出)

有機相 ; MIBK (methyl isobutyl ketone), 水相 ; 3.8 M HNO₃/ 1.1 M HF

——> Ta は抽出されたが、Nb, Db は抽出されず。周期表の外挿に反する。[DbF₇]²⁻ ができている。電荷の高さが高い比誘電率をもつ MIBK でも抽出を妨げた。

最近の実験 (Db)

ARCA II

(液-液抽出) 有機相 ; TIOA, 水相 ; 0.5, 4, 10, 12 M HCl/ 0.01, 0.02, 0.025, 0.02 M HF

——> 陰イオン性錯体を形成、Db は Nb, Pa に類似。(図 4 参照)

[DbOX₄]⁻ または [Db(OH)₂X₄]⁻

問題点 : HF が系を複雑にしている可能性がある。純粋な HCl 実験が必要。

以上の結果を見ると Db は 5 族であることが確認されてきたが、まだデータが少ない状況である。

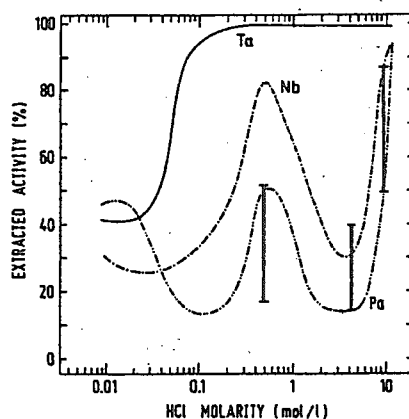


図 4. Nb, Ta, Pa, Db(誤差棒で示された)の溶媒抽出挙動。
文献 4) より。

(Gober らの実験)

(液-液抽出) 有機相 ; DIBC (diisobutyl carbinol) , 水相 ; 濃 HBr
 ——> Db < Nb < Pa (抽出されない多陰性錯体生成を反映 Pa < Nb < Db)

(Schädel らの実験)

(固-液抽出) 固相 ; 陽イオン交換樹脂、液相 ; α -HIB
 ——> Db は Nb, Ta, Pa とともに流出、3 価、4 価イオンは樹脂に残った。
 Db の 5 価の安定性が確認された。

(Paulus らの実験)

(液-液抽出) 有機相 ; Aliquat 336、水相 ; HCl, HBr, HF
 ——> Pa > Nb \geq Db > Ta (HCl)
 これは理論の予想通りであり、以前の TIOA の結果を覆した。
 (図 5 参照)

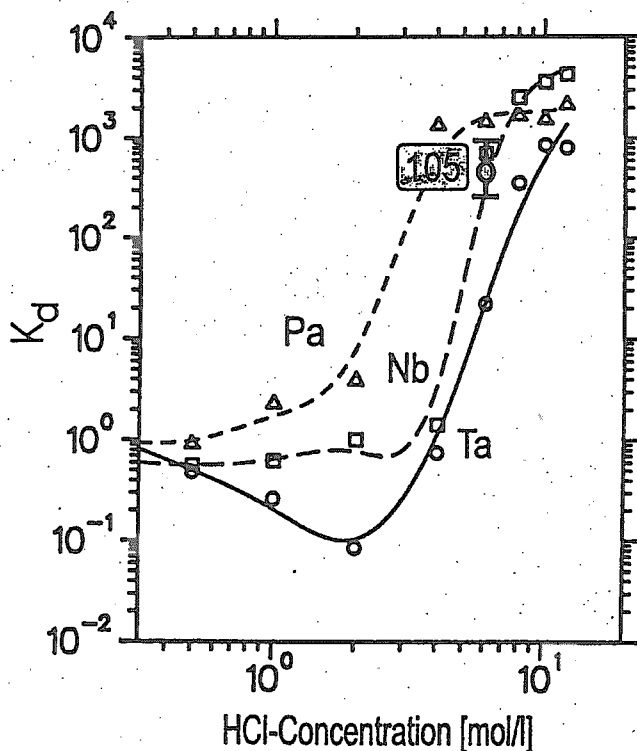


図 5. Pa, Nb, Ta, Db の溶媒抽出分離係数の塩酸濃度依存性。
 文献 2) より。

【シーボーギウムの液相実験】

106番元素 (Sg) については、まだあまりデータがない。最近ようやく出始めたところで、以下の ARCA のデータが主なものである。

(Schädel らの実験)

(固-液抽出)

ARCAII、固相；陽イオン交換樹脂 (Aminex A6)、液相；0.1 M HNO₃ / 5 × 10⁻⁴ M HF

————> ²⁴⁸Cm + ²²Ne → ²⁶⁵Sg (7秒) 3 相関事象測定。Rf は来ないことを実験的に確認。

VI 属の性質 (ウラン UO₂²⁺ とは異なる)

[SgO₂F₃(H₂O)]⁻、または [SgO₂F₂] であろう。フッ酸を使用したので、[SgO₄]²⁻ はない。

それを確かめるために、HF なしの実験を行ったが、有意な流出事象はなかった。

(図 6 参照)

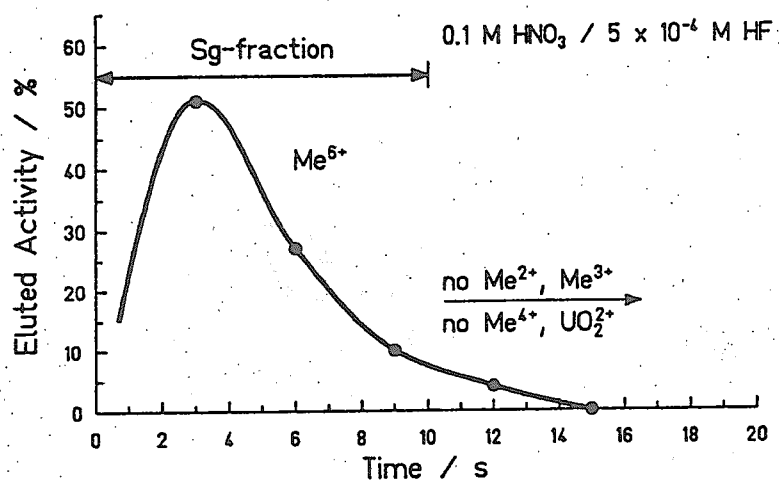


図 6. ARCAII (陽イオン交換樹脂) による W(実線), Sg の溶離挙動。文献 5) より。

その他、3カラム法での実験が現在準備中である。

また、SISAKIII による実験も準備段階であるが、次のような報告がある。

(液-液抽出)

有機相：0.046 M TOA (trioctylamine)/toluene、水相；1 M α-HIB

————> Rf は水相に残ることを確認

測定系；有機相に液体シンチレータ (dimethy-POPOP & naphthaline) を入れて α 測定

————> 300keV (FWHM)、ほぼ 100% 検出効率

問題点；β/γ 高バックグラウンド、Po 汚染

検出限界 1nb (半減期 10 秒程度の生成物に対して)

パイルアップ除去などの改善によって 10 - 20 倍の向上が必要とされる。

その他、論文報告はされていないが、新たな実験が計画されており、これからの成果がまたれる。

【これからの実験】

最後に、これからの実験を考える場合のポイントを指摘したい。これら超アクチノイドの化学的性質の研究はまだ端緒についたばかりといえる。そしてその研究対象は限りがないが、次のような実験的制約に留意する必要がある。

1. 単一原子化学の問題（原子数の制約）
2. 速い過程の化学しか出来ない。（時間的制約）



対象となる化学系の制約

3. 理論的予測の重要性
4. 同一の化学的条件での同族体、擬同族体の実験



溶存状態、しきい領域の確定

これらの制約をクリアするために理論計算のバックアップと実験装置の開発が不可欠である。前者の達成のためには最高速の計算機の導入による、より厳密な計算が必要となる。後者に対しては新たな自動迅速化学分離装置の開発が期待されるとともに、液体シンチレータなどを利用した簡便な α 線（SF）測定システムの開発が重要である。

<参考文献>

- 1) M. Schädel, Chemistry of the Transactinide Elements, Radiochimica Acta 70/71, 207-223 (1995)
- 2) J. V. Kratz, "Chemical Properties of the Transactinide Elements"; Chapter 4 in Heavy Elements and Related New Phenomena Vol.1, W. Greiner and R. K. Gupta (ed.), World Scientific, 1999
- 3) E. Strub et al., Radiochim. Acta 88, 265 (2000)
- 4) H.P. Zimmermann et al., Radiochim. Acta 60, 11 (1993)
- 5) M. Schädel et al., Radiochim. Acta 77 149 (1997)



3. 108 番元素以上を対象にした化学実験計画の現状

— GSI, PSI, LBL, JINR など各研究機関の実験計画から —

Status and Prospects of Chemical Study of Superheavy Elements

塚田和明

Kazuaki TSUKADA

原研先端基礎研究センター

Advanced Science Research Center

Japan Atomic Energy Research institute (JAERI)

【はじめに】

超重元素と呼ばれる重い原子系では、電子軌道に対する相対論効果により化学的性質が周期性からずれると理論的に予想されている[1]。また、図 1 の周期表のように理論的には superactinide の存在も予測できる。Keller らはこのような理論を元に実際の化学的性質がどのようになるか予測している[2]。しかし、現実的には他報告でも触れられたように 107 番元素ボーリウム(Bh)の化学的性質が報告されているにすぎない[3]。107 番元素を超える元素の化学的性質は様々な研究機関が幅広い国際協力の下で基礎実験を展開しており、将来的には 108 番元素ハッシウム(Hs)を初め、より重い元素を対象にした研究が進められるであろう。ここでは各研究機関の年次報告などを参考に、

Periodic Table of the Elements

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	II	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	VIIIb	VIIIb	IB	IIB	III	IV	V	VI	VII	VIII
H	Alkalin Earth Metal										Non Metal Halogen						
Li	Be	Transition Metal										Metalloid	B	C	N	O	F
Na	Mg	Other Metal										Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Transactinide																	
119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136
Alkali Metal																	
Noble Gas																	
Lanthanide*		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinide*		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
Superactinide		122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137
5d&6f																	

図 1 周期表

今後どのような研究が進められていくかをまとめ、今後新たな実験を進めていく際の参考としたい。

【108番元素以上の超アクチノイド元素の化学の現状と計画】

表1に超アクチノイド元素の化学挙動研究において利用あるいは計画されている合成反応を示した。ここに示した114番元素を除く反応系は、測定までの全効率を30%、ビーム電流500 pAの照射において10日で3イベントが期待できる系であり、ビーム電流の増加など、新たな技術の進歩があれば、より多くの実験系を対象にした研究が期待できる。しかし、現在のガスジェットを中心とした手法ではビームラインとターゲットチェンバー間のフォイルへの負担などから、加速器側がビーム量を増強しても、増強されたビームをすべて利用できる環境にない。

表1 化学実験の対象となる超アクチノイド元素とその合成反応。

Element	Prod. Rate (atoms/h)	Half Life (s)	Reaction
^{104}Rf	30	75 s	$^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, 5n)^{261}\text{Rf}$
^{105}Db	30	34 s	$^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O}, 5n)^{262}\text{Db}$
^{106}Sg	2	7 s	$^{248}\text{Cm}(^{22}\text{Ne}, 5n)^{265}\text{Sg}$
^{107}Bh	0.3	17 s	$^{249}\text{Bk}(^{22}\text{Ne}, 5n)^{267}\text{Bh}$
^{108}Hs	0.005*	9 s*	$^{248}\text{Cm}(^{26}\text{Mg}, 5n)^{269}\text{Hs}$
112	0.005	180 s	$^{238}\text{U}(^{48}\text{Ca}, 3n)^{283}112$
114	0.001	10~20 s	$^{244}\text{Pu}(^{48}\text{Ca}, 3n)^{289}114$

*predicted

超アクチノイド元素の化学的性質に関する研究は、これまでに液相化学反応あるいは気相化学反応に基づくクロマトグラフィ的手法が用いられてきた。両手法それぞれに長所と短所が存在するが、その効率と実験時間を考慮すると、108番元素以上の実験系では気相反応を用いることが有利である。気相系では対象とする元素が属すると考えられる周期律上の性質から、表2に示すような化学形で高い揮発性を有すると期待でき、その化学形を対象にした実験が期待できる。これまでの実験例では104番元素ラザホージウム(Rf)は塩化物あるいは酸化塩化物として議論され[4]、105~107番元素は酸化塩化物と予測されて分離されている[5,6,3]。108番元素Hsは酸化物の揮発性を利用した研究が期待でき、現在、後述する様にドイツ重イオン研究所(GSI)あるいはスイスポールシェラー研究所(PSI)において基礎研究が進められている。また、112番元素以上では水銀、鉛あるいは希ガスなどの性質を期待した基礎実験が、PSIおよびロシア原子核合同研究所(JINR)において進められている。

具体的には、GSIにおいてマインツ大学との協力のもと、ターゲットチェンバーに

酸素ガスを導入して Hs の酸化物 ($_{108}\text{HsO}_4$) を合成し、ヘリウムガス流で移送後、Na 表面への吸着の有無を調べ 8 族元素である Os とその挙動を比較するという実験を計画している (CALLISTO: Continuously Working Arrangement for Clusterless Transport of In-site Produced Volatile Oxides) [7]。Hs は化学分離実験が可能な寿命をもつ同位体は未だ同定されていないが、 ^{26}Mg を利用することで 5 pb 程度の断面積で比較的長い半減期 (10 秒程度と予測されている) をもつ ^{269}Hs が合成できると期待されている。GSI ではターゲットおよび真空フォイルを回転させビームによる発熱を拡散させる照射システムを開発し、1 pμA 以上の $^{26}\text{Mg}^{4+}$ ビームの利用を試みる予定である。実験は 2001 年 4 月に予定されている。また、PSI でも同様に IVO (In-site Volatilization and On-line detection) という実験装置を開発し、Hs の酸化物を対象にした基礎研究が進められている[8]。IVO の実験は 2001 年 3 月から 4 月にかけてロシア JINR で、そして GSI において 2001 年 5 月に実験が行われる予定である。

表 2 超アクチノイド元素の気相系化学分離実験が期待できる揮発性の高い化学形

	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112-118
Elemental								○	○
Chlorides	○	○					○	○	
Oxychlorides	(○)	○	○	○					
Oxides					○	○	○		
Hydroxides			○	○		○			

112 番元素は 12 族水銀との化学的性質の比較が期待できる。PSI では 112 番元素金属と水銀金属の揮発性との比較を行うために、前述した実験装置 IVO に還元ガスとして水素ガスを導入し 112 番元素を金属化した後にその揮発性を観測する実験を計画し、Hg を利用した基礎研究を進めている[9]。112 番元素実験の問題点は、対象とする同位体 $^{283}112$ が自発核分裂すると報告されており[10]、その同定が難しいことである。この点を考慮して、ロシア JINR では自発核分裂を効率良く測定するシステムを構築し、PSI と同様に 112 番元素の化学的性質を水銀と比較する実験装置を開発中である[11]。両研究所では 114 番元素についても同様な実験系で 14 族鉛金属との比較をおこなう基礎実験を進めている。

実験的に有利であることから気相系を中心に様々な計画をレビューしてきたが、液相系の実験にも、新たな展開が見られる。米国ローレンスバークレー国立研究所 (LBL) では、気体充填式の質量分離装置 (BGS: Berkeley Gas-filled Separator) の後段にガスジェットシステムを接続することに成功し、大強度のビームを低いバックグラウンドで利用することに新しい道筋を開いた[12]。そして、北欧のオスロ大とマインツ大グループが共同で開発している連続溶媒抽出分離装置 SISAK をガスジェット装置の後段に接続し、 $_{107}\text{Bh}$ および $_{108}\text{Hs}$ の液相での分離実験を計画している。特に、Bh を対

象にした基礎実験では 7 族元素である Tc を対象に CHCl_3 溶媒のもとで TPAC (tetraphenylarsonium chloride) を利用した分離が有効であることを見いだした [13]。BGS を利用した実験は液相系の実験に限らず他のどの実験系にも有効であり、今後は他の物理的分離装置と化学分離実験装置の結合も期待できる。GSI では速度フィルター型分離装置 SHIP の後段に TRAP をつける計画も議論されており [14]、このような議論の中で、超アクチノイド元素の化学的性質に関する研究がどのように進められるか注目したい。

国内では、現在、日本原子力研究所のタンデム加速器が超アクチノイド元素の化学研究に利用できる唯一の加速器であるが、最近、理研ライナック改造に伴い気体充填型反跳分離器 GARIS を移転し、超重核探索実験を集中的に行う計画が進んでいる。ここでは BGS の様に化学分離装置との結合した実験も期待したい。また、東北大サイクロトロン の整備や、原研タンデム加速器では大型の ECR イオン源の開発も期待される。

【おわりに】

本講演にあたって多くの研究機関の年次報告を見てきたが、各研究機関が 5 年後あるいは 10 年後を見越して基礎研究を進めてきたことが印象的である。このような取り組みを進めるにあたって、以下のような点が重要であり、今後の参考にしたい。第 1 に基礎研究を行う底辺の広さであり、実際に実験を行う研究機関だけではなく多くの大学が基礎研究から実験に参加し、その研究の中から取捨選択され、実験に至っていること。そして、それぞれの大学でも原子炉 (マインツ大の TRIGA Reactor など) や加速器、自発核分裂線源 (PSI およびベルン大学の $4 \mu\text{g}$ の ^{252}Cf など) などを駆使し十分に基礎実験の時間を確保していることである。このように基礎研究には常時利用可能な設備が必要であることは言うまでもない。国内でも理研や東北大サイクロトロン、阪大 RCNP そして京大および原研の原子炉など、有効にそして効率良く利用していけるように、それぞれの施設や支援体制が整うことも期待したい。

参考文献

- [1] B. Fricke and W. Greiner, Phys. Lett. 30B, 317 (1969).
- [2] O.L. Keller, Jr and G.T. Seaborg, Ann. Rev. Nucl. Sci. 27, 139 (1977).
- [3] A. Tueler et al. Nature 407, 63 (2000).
- [4] I. Zvara et al., Sov. Radiochem. 11, 161 (1969). など
- [5] I. Zvara et al., Sov. Radiochem. 16, 709 (1969); H.W. Gaeggeler et al., Radiochim. Acta 57, 93 (1992). など
- [6] M. Schaedel et al., Nature 388, 55 (1997).
- [7] A. Zweidorf et al., GSI Sci. Rep. 1999, 236 (2000).
- [8] Ch.E. Duellmann et al., PSI Annual Rep. 1999, 13 (2000); Ch.E. Duellmann et al., Ext. Abstracts of NRC5, 199 (2000).
- [9] R. Eichler and B. Eichler, PSI Annual Rep. 2000, 9 (2001); B. Eichler, Ext. Abstracts of NRC5, 203 (2000).

- [10] Y.T. Oganessian et al., *Eur. Phys. J. A*5, 63 (1999); Y.T. Oganessian et al., *Phys. Rev. Lett.* 83, 3154 (1999); Y.T. Oganessian et al., *Nature* 400, 242 (1999).
- [11] A.B. Yakushev, et al., *PSI Annual Rep.* 2000, 8 (2001); A.B. Yakushev, et al., *Ext. Abstracts of NRC5*, 233 (2000).
- [12] J.P. Omtvedt et al., *LBNL NSD Annual Report* 2000 (2001).
- [13] E.J. Langrock et al., *Ext. Abstracts of NRC5*, 222 (2000).
- [14] D. Ackermann et al., *GSI Sci. Rep.* 1999, 106 (2000).



4. Theoretical approach on the chemistry of superheavy elements

Masaru HIRATA

Research Group for Nuclear Chemistry of Heavy Elements

Advanced Science Research Center

Japan Atomic Energy Research Institute

Keywords: Rf, Relativistic effect, Density functional theory, chemical properties

1. はじめに

原子番号の小さい原子で構成される系の電子状態を求めるときには、シュレディンガー方程式を用いた非相対論的な計算で十分正しい結果を得ることができる。しかしながら、原子番号の大きい原子を含む系では、s,p 電子が相対論的な収縮を受けて核電荷を遮へいするために、d,f 電子が不安定化することが特徴的である。これらの非相対論的な電子状態計算と相対論的な電子状態計算の差を一般的に相対論的效果を称している。超アクチノイド元素の化合物の電子状態計算からその化学的性質を予測するためには、このような相対論的な効果を取り扱うことのできるディラック方程式に基づく計算が不可欠である。今回の報告では、Rf 元素を取り上げその化学的性質を予測する計算について解説する。

2. これまでの Rf の電子状態計算例

Rf 原子の電子状態計算の最初の報告は 1971 年に B. Fricke らによってなされている[B.Fricke et al., Theor. Chim. Acta, 21, 235-260 (1971)]。この計算の結果から、Rf は Hf と類似した電子配置であり、 $6d_{3/2}^2 7s^2$ が最安定であると報告している。これに対して、O.L. Keller らは、1984 年に $7p_{1/2}$ 軌道が相対論的な安定化を強く受けるために $7s^2 7p_{1/2}^2$ が基底状態となると述べている[O.L. Keller et al., Radiochim. Acta, 37, 169-180 (1984)]。その後、

1989年から90年にかけてMCDF(Multi-Configuration Dirac-Fock)法を用いた計算が盛んに行われた結果、B.L. Zhuikov らは、 $6d7s^27p$ が最安定であり、 $6d_{3/2}^27s^2$ と比較して約 0.5eV 低いエネルギー状態にあると報告した [B.L. Zhuikov et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 143, 103-111 (1990)]。しかし、1995年に E. Eliav らは、RCC(Relativistic Coupled Cluster)法を用いて非常に厳密な計算をした結果、 $6d_{3/2}^27s^2$ が最安定電子配置であると結論づけている [E. Eliav et al., Phys. Rev. Lett., 74, 1079-1082 (1995)]。

このように原子の計算はその電子配置の取りうる自由度の大きさのために困難であり数多くの議論がなされている。そして現在のところ、最も信頼性の高い計算結果として報告されている Eliav らの結果が四半世紀前に報告されている Fricke らの最初の計算結果と一致しているところは非常に興味深い。

一方、Rf 分子に対する計算は、P. Pyykko らによって ZrH_4 , HfH_4 , RfH_4 等の水素化物系についてなされている [P. Pyykko et al., Chem. Phys. Lett., 50, 503-507]。この計算結果からは、結合距離などは類似しているものの、 RfH_4 の解離エネルギーは HfH_4 の 63%程度であると報告している。また、いくつかの計算例が 1984年から1991年にかけて S.G. Bratsh ら [例えば J. Phys. Chem., 90, 307-312 (1986)] によって報告されている。すなわち、Rf7s 軌道は相対論的な安定化を受けて Hf, Zr より反応性が落ちること、またこれとは逆に Rf6d は不安定化して4族元素的な挙動をすると結論づけている。

最も多く研究されている分子の計算例は4塩化物系である。RfCl₄に関する計算は T. Ziegler らによって最初になされた [T. Ziegler et al., J. Phys. Chem., 93, 3050 (1989)]。ADF(Amsterdam Density Functional) と呼ばれるプログラムを用いて計算しているものの、相対論計算には若干問題が残されていたようである。最近では、S. Varga らによって TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, RfCl₄ について相対論密度汎関数法による計算がなされている [S. Varga, J. Phys. Chem. A, 104, 6495-6498 (2000)]。RLDA(Relativistic Local Density Approximation) 法 と RGGA(Relativistic Generalized Gradient Approximation) 法を用いて各塩化物の結合エネルギーと結合長を計算して比較している。その結果、TiCl₄ の結合エネルギーが比較的大きく出ているものの、ZrCl₄ 及び HfCl₄ については比較的实验結果を再現することができている。また、RfCl₄ の結合エネルギーは ZrCl₄ 及び HfCl₄ と比較して小さい値を示している。結合長の比較では、RLDA による計算結果が TiCl₄, ZrCl₄ および HfCl₄ について

良好に一致している。RfCl₄ の結合長は他の 4 塩化物と比較して長く、Rf のイオン半径が Hf と比較して大きいと推察されている。

しかしながらこのような気相の計算結果として得られる情報を実験結果と比較することは困難である。Rf-Cl の結合エネルギーも結合長も測定不可能であり、溶液化学的な観点から Rf の化学的性質を理解するような実験研究と理論的解析によるサポートが重要となってくる。溶液中で 4 価が安定である元素は、Ti, Zr, Hf の 4 族元素とアクチノイド元素の Th, Pu である。Rf が 4 族元素の延長として理解できるものなのか、それともアクチノイド元素と類似した挙動をするのかを調べるためには、硝酸溶液系でイオン交換挙動を調べることが有効である。すなわち、Th, Pu などの 4 価のアクチノイド元素は、M(NO₃)₄(H₂O)₄ という化学形をしていることが知られており、Zr などの MO(NO₃)₂(H₂O)₂ と比較して配位数の多い錯体を構成する。これらバルク溶液内の硝酸錯体の構造を放射光 XAFS によって解明するとともに、それらの構造情報をもとにした電子状態計算を行って比較検証することが早急に要求される。これらの系を確立したうえで Rf(NO₃)₄(H₂O)₄ と MO(NO₃)₂(H₂O)₂ との安定性を電子状態レベルから解明していくことにより、Rf の化学的性質に及ぼす相対論効果の影響を明確にすることが可能であると考えられる。

3. おわりに

このように溶液内での Rf の化学形を理論計算によって予測することにより、実験結果の解釈に役立てることが可能であると考えられる。大規模な計算資源を要求される解析であるために、今後原研の計算科学技術推進センターの協力を得ながら Rf 硝酸錯体の安定構造予測を行う予定である。



5. 計算コード DIRAC を利用した重元素の電子構造計算¹

望月祐志 (日本原子力研究所・計算科学技術推進センター)²

重元素の電子構造計算では、相対論の考慮が必須である。原研・計算センターでは、4成分の相対論的分子軌道コード DIRAC を並列実行で用いて、アクチノイド・ランタノイドイオンの水和に関して系統的な計算を行っている。今回は、核廃棄物中に存在する3価キュリウムイオンについて6水和錯体までの Dirac-Hartree-Fock 計算の結果を中心に報告する。³

キーワード：相対論、分子軌道計算、水和、アクチノイド、キュリウム⁴

((はじめに))

アクチノイド等の重元素では、核電荷が大きくなるために電子の運動速度が光速に近づき相対論効果が顕在化する。従って、重元素系の分子では非相対論的なシュレディンガー方程式に代わり、相対論を含めた4成分行列型のディラック方程式から出発して電子状態を計算することが必須となる。ディラック方程式の求解には様々な近似があるが、Dirac-Hartree-Fock(DHF)はHartree-Fockの4成分への直截な拡張にあたり、質量-速度効果、Darwin効果に加えてスピン軌道相互作用を変分的に扱える利点がある。電子相関の導入についても、閉殻用の摂動論(RMP2)やより一般的な配置間相互作用(COSCI, RASCI)を用いることが可能である。DIRACは、こうした4成分相対論的分子軌道計算が可能なフリーウェアであり、DHFで計算コストを支配している積分計算を並列処理により加速することも出来る[<http://dirac.chem.sdu.dk/>]。日本原子力研究所では、中目黒・計算科学技術推進センターを拠点に並列処理の活用を進めており、DIRACを用いた応用計算もこの文脈の中で展開している。対象問題としては、核廃棄物処理の関係で関心が高いマイナーアクチノイドの1つ、キュリウムの3価水和イオンなどを先導事例として研究を行ってきた。今回は、水和錯体モデル $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_n^{+3}$ の計算結果を主に報告する⁵。

((3価キュリウムイオンの水和))⁶

計算は7個の5f電子を平均占有で扱う開殻型のDHFで、イオンと酸素間の距離を変えてエネルギー曲線を追い、4次関数にフィットして極小点を決め、安定化エネルギーや電子密度を求めるスキームである。蛍光遷移エネルギーは、5f電子の完全配置間相互作用(COSCI)によって見積もった。キュリウムの第1水和圏内の水分子の個数は蛍光寿命測定による実験によれば9[Kimura et al., *Radiochim. Acta* 72(1996)61]であるが、現時点で利用可能な並列計算機上では必要なメモリーが確保出来ないため、6個までの錯体モデルを扱っている。

¹ Electronic Structure Calculations On Heavy Element Systems Using The DIRAC Code

² Yuji Mochizuki (JAERI, CCSE) / mochi@koma.jaeri.go.jp

³ Relativistic treatments are demanded to calculate the electronic structures of heavy element systems. At CCSE-JAERI, the hydration of actinoid and lanthanoid ions has been investigated in a systematic fashion, based on parallel executions of a four-component relativistic molecular orbital code DIRAC. Dirac-Hartree-Fock results of up to hexa-water complexes of trivalent curium, existing in nuclear wastes, are mainly discussed in the present talk.

⁴ Relativity, Molecular orbital calculation, Hydration, Actinoid, Curium

⁵ 謝辞：本報告を含め、応用計算は名古屋市立大学の館脇洋教授との共同研究である。

⁶ 2000年秋-分子構造総合討論会、2001年春-原子力学会で発表。論文は執筆中。

下表に、キュリウム-酸素間距離(Å)、水1つあたりの安定化エネルギー(eV)、キュリウム上のMulliken密度を水和数の順にまとめる。

	距離 (Å)	安定化 (eV)	s型	p型	d型	f型	荷電
× 1	2.27	4.37	12.06	30.04	30.17	21.02	+2.71
× 2(直線)	2.36	3.95	12.08	30.11	30.23	21.06	+2.52
× 4(平面)	2.41	3.52	12.13	30.19	30.39	21.08	+2.21
× 4(4面体)	2.38	3.62	12.18	30.15	30.45	21.06	+2.16
× 6(8面体)	2.46	3.18	12.17	30.26	30.49	21.08	+2.00

まず最初に、水和数の増加により酸素との距離が次第に伸びていく傾向が見える。そして、水1つあたりの安定化エネルギーも減少する。理由としては、近接する水分子間の相互反発が次第に増すこと、水からの電子供与により正味荷電が減少することが考えられる。個々のMulliken密度では、水側からの電子流入(小数値部分)では7s殻よりも6d殻への増加が多く、一方で5f殻はほとんど増加しない点が興味深い。7pへも流入がある。いずれにせよ、キュリウムイオンの水和は”静電引力+電子供与”による配位結合によるものとして理解される。

近年、アクチノイド系化合物では、準原子価6p殻が化学結合に対して分極や非局在化を通じて補助的な寄与をすると考えられてきている。今回の計算でもCmの6p殻と酸素-水素間結合を記述する水の2a₁軌道との混合が認められたが、これにより孤立電子対(3a₁と1b₁)を持ってキュリウムと対峙している酸素だけではなく、水素からも電子が供与されることが分かった。

次に蛍光遷移について記す。水和数特定の実験(上述:木村ら)で用いられている3価キュリウムのA⁶(P,D) → Z⁸Sの遷移エネルギーは2.07-2.09eVで、単体の2.13-2.15eVよりも赤方にシフトしている。6水和体と単体のCOSCI計算値は1.87eVと1.95eVとなり、エネルギーは実験値と差はあるものの、赤方シフトは再現出来ている。

((3価ランタノイド・アクチノイドイオンと水との相互作用))⁷

こちらのプロジェクトでは、電子相関と相対論の影響を{f⁰, f⁷, f¹⁴}配置を持つ計6つの3価ランタノイド・アクチノイドイオンと水分子1つとの錯体をモデルに検討した。計算法は、DHFに加えてRMP2を、また非相対論ではHFとMP2を用いた(非相対論ではf⁷開殻のガドリニウムとキュリウムも計算が可能)。ここでは、距離(Å)についてのみ結果を示す。

距離 (Å)	HF	MP2	DHF	RMP2	Δ (HF-DHF)	Δ (MP2-RMP2)
La	2.34	2.28	2.34	2.29	0.0	0.01
Gd	2.24	2.18	2.22		-0.02	
Lu	2.16	2.11	2.13	2.08	-0.03	-0.03
Ac	2.45	2.39	2.45	2.41	0.0	0.02
Cm	2.33	2.25	2.27		-0.06	
Lr	2.27	2.21	2.18	2.13	-0.09	-0.08

⁷ Chem. Phys. に投稿中

相関の導入は非相対論、相対論共に距離を 0.05\AA 程度縮めることが分かる。 Δ で示した相対論の影響は最も重いローレンシウムで顕著であるが、相関の有無によらずほぼ同じ短縮を与えていること、すなわち相対論と相関の間に”分離性”が成り立つことは興味深い。これに従えば、キュリウムにおいても DHF による計算値から 0.05\AA を引けば”相関させた値”の目安となる。また、いわゆるランタノイド・アクチノイド短縮として、La-Lu 及び Ac-Lr の差から相対論レベルでは 0.21\AA と 0.28\AA が得られる。

((今後))

文部科学省では巨大ベクトル並列計算機として地球シミュレータの開発を横浜市内で進めているが、アクチノイドに関する相対論的分子軌道計算も核廃棄物処理・管理に有益な知見の導出という観点から重要な意味を持つと考えている。準備として、DIRAC のベクトル化を進めており、DHF 計算ではオリジナル版のベクトル化率が 50 % 程度であったものを 90 % 程度にまで引上げている。また、DIRAC の開発元では電子相関を実効的に取込める密度汎関数法を導入しつつあり、こうした新機能についてもチューニングを鋭意行っていきたい。応用計算としては、キュリウムの多水和錯体の計算を行うのはもちろんだが、カリフォルニウム等の後期アクチノイドに関する基礎的な化学データを取得することを計画している。これらの元素は、微量で寿命が短く高放射性であるため実験には諸々の困難が伴うため、計算は相補的なツールとして位置付けられる。



6. 放射光 XAFS 法によるアクチノイド錯体の構造と電子状態解析

矢板 毅

日本原子力研究所 物質科学研究部

1. はじめに

液-液抽出分離を司る因子には、1) 金属と有機配位子の配位 (錯形成)、2) 錯体の界面移動、3) 錯体の溶媒和、4) 溶媒の構造、5) 両相における配位子およびイオンの存在状態、6) 脱水和など様々なものがある。これらを理解するためには、マクロスコピックな熱力学および速度論的パラメータに加え、ミクロスコピックな分離錯体の構造、電子状態、溶媒和領域の構造、錯体の溶媒和構造などの理解が、不可欠である。これらを明らかにする手法としては、X 線や中性子線回折法、X 線吸収微細構造 (XAFS)、X 線光電子分光 (XPS) や X 線発光分析 (XES) などが考えられる。これら分光分析の結果を詳細に理解するために分子軌道法や分子動力学法などの理論計算が大変有効である。これらは高輝度の X 線や中性子をプローブとする分析法であり放射光や原子炉、陽子加速器を用いるパルス中性子源などの大型の実験施設が必要である。そのため溶液状態の構造解明などは近年の放射光などの発展を待った形となっていた。特に第三世代の放射光施設の建設に伴い、アクチノイドなど放射性物質の測定が可能なビームラインの建設が行われ、取り扱い上の制約によってマクロ量が扱えない物質の研究や、溶液・融体化学のように非晶質系を扱う必要のある研究分野に強力な手段として急速に普及した。我が国においては高エネルギー加速器研究機構のフotonファクトリー-BL27 で既に研究が行われている。世界的には、米国のスタンフォード大の SSRL やアルゴンヌ国立研究所の APS, バークレー国立研究所の ALS, 欧州共同体の ESRF などのビームラインが有名である。特に ESRF の Rossendorf ラインはグローブボックスを有し、非密封のアクチノイドの実験を行うことが出来る [1]。

溶液内 5 f 電子系の化学は 4 f あるいは遷移元素系とはその化学挙動、物性になどにおいて様々な異なる側面を持つことが知られている。例えば Cm ($Z=96$) 以前の元素において多くの酸化状態をとること、そして V, VI 価の酸化状態において軸方向に二つの酸素を有するジオキソアクチノイドなどの形成が例としてあげられる。しかしながら直接的な構造、電子状態の解明は、困難である。なぜならアクチノイドが、他の元素群と異なり、1) 大部分が人工放射性核種であること、2) $Z=103$ までの周期表上で最後のグループである重元素であり、それに伴う相対論効果の考慮が無視できない元素群であることなどの理由が挙げられる。アクチノイドは、部分的に満たされた 5 f 電子の充填系列であり、この f 電子が 4 f 電子に比べ非局在化し易いために、積極的に化学結合に参加することが知られている。もう一つの特徴は、軽アクチノイドでは、外殻電子 (例えば 6s や 6p などの原子軌道) が極端に分極していることが指摘されている [2]。5 f 電子の化学結合への参加は、直線的に配置した 2 つの酸素の間に VI 価のアクチノイドが存在するようなアクチニル (AnO_2^{2+}) イオンにおいて明白に見出される。このような状態は U ($Z=92$) から Am ($Z=95$) で見いだされる。原子番号の増加に伴い有効核電荷が増加し、5 f 電子を原子番号の順に安

定化させる。基底状態の電子配置は U $5f^36d^17s^2$, Np $5f^46d^17s^2$, Pu $5f^66d^07s^2$, Am $5f^76d^07s^2$ であり、右に行くに従って徐々に 5 f 軌道のエネルギー準位は低くなる。軽いアクチノイドでは 5 f 電子は、6 d 電子と競争的に化学結合に参加し、その結果 U (Z=92) から Am (Z=95) において典型的なジオキソアクチノイドが形成される。Cm (Z=96) より大きな元素では、5 f 電子は、もはやこのような化合物を形成せず、ランタノイド系列元素とほとんど類似した化学的挙動をとることが知られている。そこで、Cm 以上のアクチノイドはランタノイドとの比較のなかで論ぜられることが多い。ウラニル (UO_2^{2+}) は最も安定である。プルトニル (PuO_2^{2+}) はウランに比べ分離溶液中などでも還元されやすい。アクチノイドの化学結合は、軽元素の化学結合と比べ異なった側面を有する。これは先に述べたように相対論効果によるところが大きく、例えば 7s 軌道は相対論効果によって安定化するが、高い軌道角運動量を持つ軌道は非相対論系に比べて不安定化し、その結果化学結合に大きな影響を及ぼす。例えば、ThO において、結合は Th の d 電子と O の p_z 軌道で起こるが、Th 7s は非共有電子対の中に拡散している。このように重元素特有の化学結合特性を有することが知られている。

本稿では核燃料の加工、廃棄物処理などで必要な化学分離法研究の一環としてアクチノイドの溶液内構造および電子状態に関する研究例を紹介することにする。溶液系としては主に湿式再処理関連の研究として溶媒抽出分離関連のアクチノイド-有機化合物錯体系を取りあげ、とりわけ放射光を利用した XAFS 法による研究成果の一部を紹介する。

2. An(IV)⁴⁺, An(VI)O₂²⁺-単座配位有機化合物系

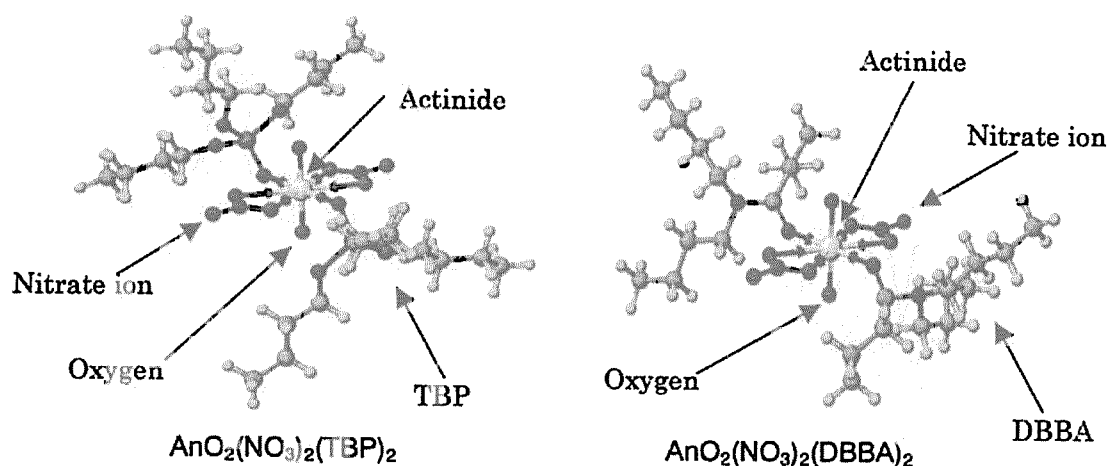
化合物中で酸素、窒素や硫黄のようなドナー元素の数をもって配座数とする。これらを一つ持つ場合を単座配位 (unidentate あるいは monodentate)、二つ以上あるものを多座配位 (multidentate) とよぶ。しかしながら実際の錯体においていくつのドナー原子が結合に関与しているかということとは必ずしも一致するものではない。このような配位数の決定や結合原子間距離などを求めることは実際的な分離挙動を理解し、高度な分離系の開発を行う上で大変重要である。

アクチノイドイオンの表面電荷は一般に



の順で表面電荷が高くなることが知られている [3]。このことから、一般にアクチノイド (IV, VI) には単座配位の酸素ドナー系配位子で十分強い相互作用が見られる。なかでもリン酸トリブチル (Tributyl phosphate: TBP) やモノアミドとの錯体は、ウラン、プルトニウム等の分離で最も有名な錯体である [4]。熱力学データから以下のような化学反応式に従った錯形成が起こると推定されている [5]。



Figure 1-1 Ball-and-stick モデルで記した AnO_2^{2+} -TBP and DBBA 錯体

また Fig. 1-1 に TBP および N,N-Dibutylbutanamide とアクチニルイオンとの錯体構造を示す。これまでにウラン錯体の単結晶構造はいくつか報告されている [6, 7, 8]。Fig. 1-1 に示した錯体は、上式の化学量論的關係を満たすと共に、構造面では軸方向に2つのウランニル酸素、赤道面に二分子の硝酸と TBP あるいはアミド化合物が結合していることがわかる。Fig. 1-2 に EXAFS によって求められた溶液中におけるウラン-DH2EHA 錯体の動径構造関数（位相シフトは考慮していない）を示した。

Table 1-1 アミドの構造の違いによる酸素のドナー性および分配比比較

Amide	abbreviation	Density HOMO ^{b)}	Net Charge ^{b)}	D_U ^{c)}	D_{Pu} ^{c)}
N,N-dioctylacetamide	DOAA	0.15	-0.384	12	4.4
N,N-dioctylbutanamide	DOBA	0.15	-0.383	3.6	1.2
N,N-dioctyloctanamide	DOOA	0.16	-0.383	2.9	0.41
N,N-diethyloctanamide	DEOA	0.14	-0.385	1.4	0.98
N,N-dibuthyloctanamide	DBOA	0.16	-0.384	1.6	0.61
N,N-dihexyloctanamide	DHOA	0.16	-0.383	2.5	0.54
N,N-dihexyl-3-ethylhexanamide	DH3EHA	0.16	-0.383	1.8	2.5
N,N-dihexyl-2-ethylhexanamide	DH2EHA	0.14	-0.381	0.59	0.014

a) ドナー酸素の HOMO 電子密度と総電荷は、MOPAC (PM3)によって計算された。

U および Pu の分配比は、アミドによる 1 mol/L 硝酸溶液からの抽出によって求められた[6]。

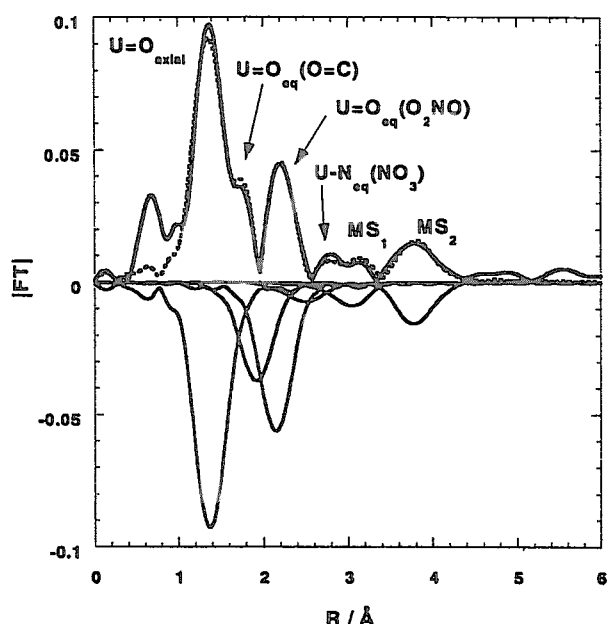


Figure 1-2
ドデカン中 U(VI)-amide 錯体の EXAFS 振動のフーリエ変換 (ただし位相シフトは考慮していない)
*実線は実験値、点線はフィット値。負領域は各相互作用の寄与を表す。

この動径分布関数は、既報の TBP-U 錯体の動径分布関数 [9] と極めて類似した構造をとっている。大きく分けて 1.4、2.0 Å 付近および 3 Å 以上の領域にピークが認められる。これらのうち 1.4 Å のピークの主な成分は軸方向のジオキソ酸素であることが理解される。2.0 Å ~ 3.0 Å のピークは主に赤道面に存在する配位する原子の寄与である。また EXAFS の理論計算プログラムである FEFF8 計算 [10] からは 3.0 Å 以上のピークは多重散乱による寄与であると考えられる [11, 12]。Fig. 1-2 には同様にカーブフィットの結果および各相互作用の寄与 (負領域) について記した。U, Np 並びに Pu(VI) - TBP 錯体、および U-アミド錯体の構造パラメータを Table 1-2 [14, 15] に示す。軸方向のジオキソ酸素の原子間距離は 1.75 - 1.77 Å であり、配位性硝酸酸素および硝酸

窒素がそれぞれ 2.51 - 2.55 Å、2.90 - 3.00 Å であった。TBP-U ~ Pu 錯体において配位酸素との原子間距離に関しては、2.38 - 2.40 Å とほとんど同じ原子間距離をとっており、アクチノイド収縮のような系統性は見出されていない。量子化学計算によって TBP との類似化合物である TEP と $UO_2^{2+} \sim PuO_2^{2+}$ との錯体で、原子番号増加に伴う系統的な共有結合性の増加が予測されているが [16]、これらの化合物で予測された共有結合性成分による影響は原子間距離には見出されなかった。アミド系化合物錯体では、ジオキソ酸素については目立った系統性はないが、配位子とウランとの原子間距離において置換基の違いによる分配比との相関がいくつか見出されている [14]。特に DH2EHA の原子間距離が小さく、分配比も低い (Table 1-1) ことがわかる。Fig. 1-3 に窒素側の置換基の炭素数のみが違った化合物の動径構造関数およびフィット結果を示した (ただし、比較のためカルボニル酸素が最もウランに近い DH2EHA も合わせて記した。) これより最も分配比の高い D00A に関しては、第二シェルより R の大きい領域での構造が若干異なり、カルボニル酸素との原子間距離は 2.42 Å であった。一方炭素数の少ない DBOA や DEOA は 2.37 Å、2.35 Å と D00A よりもやや内側に入った構造をとっている。また、硝酸イオンの酸素の原子間距離は、D00A で 2.55 Å とやや外側に来ることがわかった。これらのことは、炭素数の増加に伴ってウラン周りの配位環境が込み合ってきていることを示しており、配位子が硝酸イオンと共にウランに十分近づけないことを示している。次に、カルボニル基に直接結合したアルキル基の炭素鎖の効果であるが、いずれも約 2.4 Å の原子間距離をとっており、大きな違いはないと言える。これらはいずれも窒素側がオクチル基であり炭素側の側鎖に比べてその立体効果に関して 2 倍の効果がある。しかしながら硝酸の酸素に関しては、DOAA, DOBA 共に 2.51 Å で D00A での

み 2.55Å である。このように立体障害が硝酸の配位にまで影響しているのは炭素側、窒素側両者がオクチル基で現れる現象であると考えられる。次に置換基における枝分かれの効果について着目してみる。先にも述べたがこれらの化合物によるウランの抽出分配比は、Table 1-1 示したとおり、DH2EHA が特に小さい。DH2EHA は配位酸素に近い位置での枝分かれのある化合物であるので、いままで述べたような直鎖系のアルキル基の効果同様に立体障害などによる配位障害が予想された。しかしながら、逆に最も原子間距離が最も近づいていることを考えると、DH2EHA は立体障害というよりむしろ逆に金属側に近づきやすい構造をとっていることが考えられ、結果として強い相互作用をしているといえる。

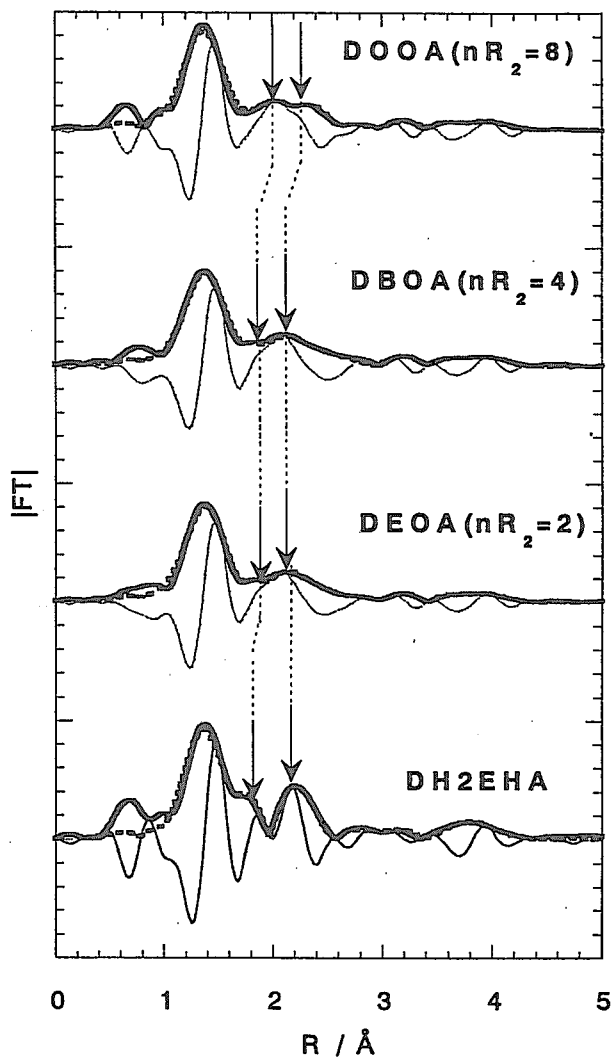


Figure 1-3

エタノール中 U-amide (D00A, DBOA, DEOA, DH2EHA) 錯体に関する動径構造関数

*太い実線および破線は、それぞれ生データおよびフィット値。

**細い実線はフーリエ変換の虚数部。

*** nR_2 は 窒素側置換基の炭素数で基本構造は以下のように表す。: $(R_2)_2NC(O)R_1$ 。

Table 1-2

EXAFS によって求められたエタノール中 U-amide[14] and U-, Np-, and Pu-TBP[15] 錯体
に対する構造パラメータ

R: 原子間距離; N: 配位数; σ^2 and σ : デバイワラー因子の二乗および一乗

	U-O _{axial}	U-O _{ligand}	U-O _{NO3}	U-N _{NO3}
DOAA	R=1.77Å, N=2 $\sigma^2=0.002 \text{ \AA}^2$	R=2.41Å, N=2 $\sigma^2=0.006 \text{ \AA}^2$	R=2.51Å, N=4 $\sigma^2=0.007 \text{ \AA}^2$	R=2.90Å, N=2 $\sigma^2=0.009 \text{ \AA}^2$
DOBA	R=1.77Å, N=2 $\sigma^2=0.002 \text{ \AA}^2$	R=2.41Å, N=2 $\sigma^2=0.004 \text{ \AA}^2$	R=2.51Å, N=4 $\sigma^2=0.005 \text{ \AA}^2$	R=2.90Å, N=2 $\sigma^2=0.009 \text{ \AA}^2$
DOOA	R=1.75Å, N=2 $\sigma^2=0.002 \text{ \AA}^2$	R=2.42Å, N=2 $\sigma^2=0.002 \text{ \AA}^2$	R=2.55Å, N=4 $\sigma^2=0.008 \text{ \AA}^2$	R=3.00Å, N=2 $\sigma^2=0.006 \text{ \AA}^2$
DEOA	R=1.76Å, N=2 $\sigma^2=0.003 \text{ \AA}^2$	R=2.35Å, N=2 $\sigma^2=0.003 \text{ \AA}^2$	R=2.51Å, N=4 $\sigma^2=0.007 \text{ \AA}^2$	R=2.92Å, N=2 $\sigma^2=0.008 \text{ \AA}^2$
DOBA	R=1.76Å, N=2 $\sigma^2=0.003 \text{ \AA}^2$	R=2.37Å, N=2 $\sigma^2=0.003 \text{ \AA}^2$	R=2.51Å, N=4 $\sigma^2=0.007 \text{ \AA}^2$	R=2.92Å, N=2 $\sigma^2=0.009 \text{ \AA}^2$
DHOA	R=1.76Å, N=2 $\sigma^2=0.0015 \text{ \AA}^2$	R=2.39Å, N=2 $\sigma^2=0.003 \text{ \AA}^2$	R=2.52Å, N=4 $\sigma^2=0.007 \text{ \AA}^2$	R=2.92Å, N=2 $\sigma^2=0.009 \text{ \AA}^2$
DH3EHA	R=1.76Å, N=2 $\sigma^2=0.0015 \text{ \AA}^2$	R=2.39Å, N=2 $\sigma^2=0.003 \text{ \AA}^2$	R=2.51Å, N=4 $\sigma^2=0.007 \text{ \AA}^2$	R=2.90Å, N=2 $\sigma^2=0.009 \text{ \AA}^2$
DH2EHA	R=1.75Å, N=2 $\sigma^2=0.0015 \text{ \AA}^2$	R=2.31Å, N=2 $\sigma^2=0.003 \text{ \AA}^2$	R=2.51Å, N=4 $\sigma^2=0.007 \text{ \AA}^2$	R=2.90Å, N=2 $\sigma^2=0.009 \text{ \AA}^2$
TBP(-U)	R=1.77Å, N=2 $\sigma^2=0.0015 \text{ \AA}^2$	R=2.39Å, N=2 $\sigma^2=0.003 \text{ \AA}^2$	R=2.52Å, N=4 $\sigma^2=0.008 \text{ \AA}^2$	R=2.90Å, N=2 $\sigma^2=0.009 \text{ \AA}^2$
TBP(-Np)*	R=1.75Å, N=2 $\sigma=0.04 \text{ \AA}$	R=2.38Å, N=2 $\sigma=0.06 \text{ \AA}$	R=2.51Å, N=2 $\sigma=0.07 \text{ \AA}$	R=2.90Å, N=2 $\sigma=0.06 \text{ \AA}$
TBP(-Pu)*	R=1.75Å, N=2 $\sigma=0.04 \text{ \AA}$	R=2.40Å, N=2 $\sigma=0.06 \text{ \AA}$	R=2.50Å, N=2 $\sigma=0.07 \text{ \AA}$	R=2.91Å, N=2 $\sigma=0.06 \text{ \AA}$

Fig. 1-4 に U-amide 化合物の U L_{III} 吸収端の XANES スペクトルを示した。 L_{III} 吸収端のホワイトラインは、 $2p_{1/2,3/2} \rightarrow 6d$ 軌道の遷移によるものである。ウラニルの XANES に特徴的なのは、非占軌道への遷移に加えてエッジから約 15eV に、弱いウラニル酸素との多重散乱に由来する共鳴ピークが現れる。ホワイトラインのシフトは本質的に、ウランの 2p 軌道に生じた内殻ホールと 5f 電子のクーロン相互作用の差を示しており、つまり 5f 電子による遮蔽効果の程度の差を表しているといえる [17]。また 5f 軌道は、部分的に 6d 軌道との混成が起きていることなどから [17]、化学結合の情報を反映する可能性がある。本研究の化合物系に関しては、DH2EHA においてやや高エネルギー側にシフトしている傾向を示す以外はほとんど違いが認められないことから、アミドウランの化学結合は、非常に類似したものであるといえる。一方 DH2EHA のシフトは、他の化合物に比べよりウランに近い位置で結合しているため、結合電子が電気的陰性の高い酸素側に局在化するためにシフトしている可能性が考えられ、実質的に強い相互作用をしていることが理解できる。これらから考えてみると、U(VI) の分配比の高い傾向を示すのは、原子間距離で判断すると、第一にカルボニル酸素が約 2.4 Å、第二に硝酸酸の酸素が約 2.5 Å である時で、これより長すぎても、短すぎても分配比が下がる傾向にあることがいえる。先にも述べたように分配比は、主に錯形成能、錯体としての溶媒和能、エントロピー効果などによって決まってくると考えられ

るが、錯形成能に関しては、DH2EHA が最も顕著な例として、他に DEOA や DBOA に見られるように必ずしも強い相互作用をする配位子が良い分離能を示すものでないことがいえる。このような例は、三価のアクチノイドおよびランタノイドに対する二座配位有機リン化合物系配位子でも認められる [9]。この観点に立ったとき、アミドによるウランの分配挙動を支配する重要なファクターとしては適当なドナー性を有することに加えて、エントロピー効果などが重要であると考えられる。つまり有機溶媒中で比較的安定な状態を保つためには、例えば配位子置換反応などが起こりやすいこと（つまり相互作用が強すぎないこと）が、有機相への分配という点で有利であるといえる。これらのことを考慮して、パラフィン系溶媒に溶解性のある炭素数が比較的大きなアルキルアミド系の分子設計に際しては、赤道面の配位酸素の原子間距離がおよそ 2.4 Å、硝酸の配位が 2.5 Å 前後になるような、ドナー性の制御もしくは構造的な大きさを持たせることが重要であると考えられる。これらの原子間距離の関係は

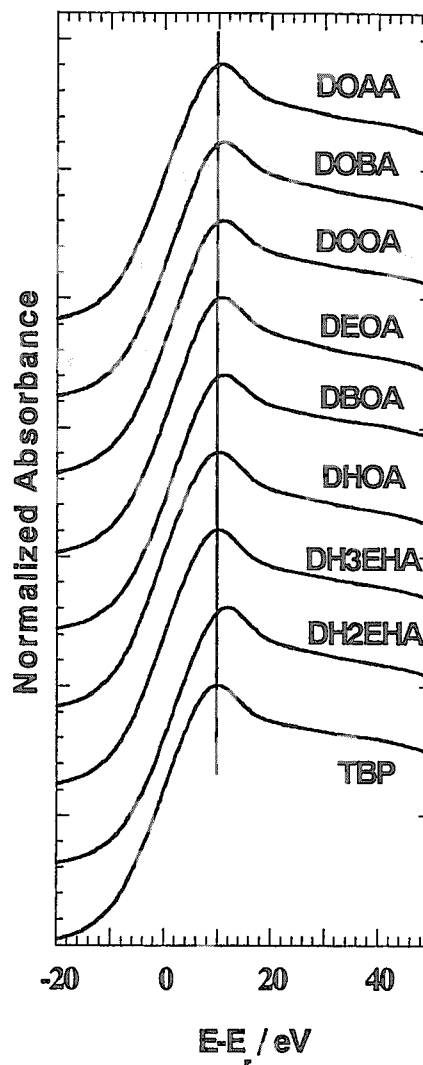


Figure 1-4
規格化されたエタノール中 U-amide 錯体の U- L_{III}
XANES

TBP や分配比の高いアミド系、あるいは水和物など様々な配位子との間で観察できることから、非常に安定かつ適当な原子間距離であるといえる。一方プルトニウムの分配挙動は、窒素側の側鎖の変化系列では、ウランと逆になる。これは、ウランでは軸方向に存在するウラニル酸素の影響で、配位子の配位サイトが比較的制限されているため、配位子間の障害が比較的小さいと考えられる。これに対しプルトニウムはあらゆる角度から配位が可能で、さらに4価のイオンは表面電荷が大きいことから、配位子間の障害がより大きくなるためではないかと予想される。またアミド化合物では、N側の置換基の炭素鎖が短いものの場合、酸素が溶媒や金属と相互作用するとN-C結合の2重結合性が解かれ、回転運動を始めることがある。これらは¹H NMR スペクトルなどで容易に観察できる[18]。これらの現象は、金属との相互作用の過程で容易に酸素のドナー性を変化させる要因になることから、アミド-金属相互作用の研究において重要な課題であることを付け加えておく。

アクチノイド(IV)とTBPの錯体の構造はアクチニルイオンに特有のジオキソ酸素がないことが知られている。これらは、EXAFS および XANES においても見出されている。アクチノイド(IV)の配位数は10で4つの硝酸と2つのTBPが配位したFig.1-5のような構造をとることがEXAFSなどの結果より明らかにされている[15]。Np, Pu(IV)-TBP錯体の構造パラメータをTable 1-3に記した。これらより、Np-O(TBP)および

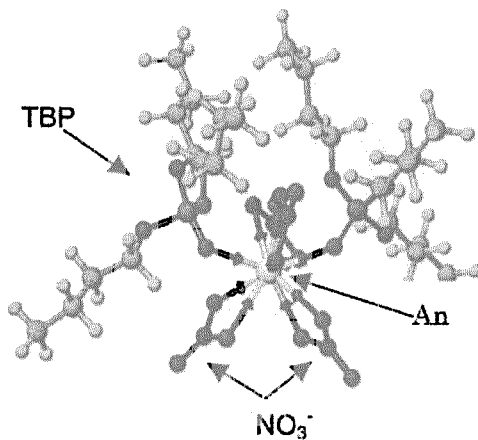


Figure 1-5 Ball-and-stick モデルによる An(IV)⁴⁺-TBP 錯体構造: An(NO₃)₄(TBP)₂.

Table 1-3 EXAFS による Np(IV) and Pu(IV)-TBP 溶液内錯体の構造パラメータ [39]

R: 原子間距離; N: 配位数; σ: デバイワラー因子

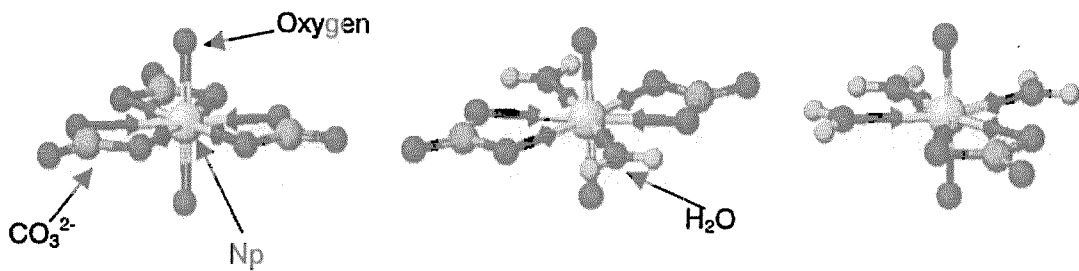
Interaction	Np(IV)	Pu(IV)
An-O(TBP)	R=2.35 Å, N=2 σ=0.07	R=2.38 Å, N=2 σ=0.07
An-O(Nitrate ion)	R=2.50 Å, N=8 σ=0.08	R=2.48 Å, N=8 σ=0.08
An---N(Nitrate ion)	R=2.96 Å, N=4 σ=0.07	R=2.95 Å, N=4 σ=0.07

Pu-O(TBP)の原子間距離はそれぞれ、2.35、2.38 Åであることがわかった。ネプツニルおよびプルトニル-TBP 錯体の原子間距離がそれぞれ 2.38、2.40 Åであったことを考慮すると、An(IV)は、An(VI)と同程度かやや強い相互作用をしていることがわかる。

3. An(V)O₂⁺ 炭酸錯体系

5 価のウランやプルトニウムは一般に不安定である。構造的実験などに関しては比較的高い濃度の溶液を必要とするため、これまでに報告例は非常に少ない。現在水溶液系での炭酸錯体に関する報告例がある。これらは、湿式分離系の錯体との構造上の類似点も多いことから、例として挙げておく。5 価のイオンに関する実験は、今までに主に Np(V)に関して行われている[13]。溶液系での EXAFS より得られた構造から次のような三種類の構造が

見出された。これらの構造をFig. 1-6に示す。Iの三炭酸錯体では、 NpO_2^+ を中心に $\text{An(VI)}\text{O}_2^{2+}$ と同様に hexagonal bi-pyramidal な構造をとっている。軸方向のネプツニル(V) - 酸素間距離は 1.86 Å であり、これは水和錯体において見出される原子間距離とほぼ同じものである [19]。Np(V) - 軸方向酸素との原子間距離と Np(VI) とのものを比較すると、Np(V) で約 0.1 Å 長くなっている。これは、Np(V) が IV 価と VI 価の中間的電子状態をとっていることから合理的なものであるといえる。三炭酸錯体 (Fig 1-6 の構造 I) は、赤道面に炭酸イオンが二座で 3 分子配位し、その配位酸素が 2.53 Å の位置にあるような 6 配位構造をとる。炭酸イオンの炭素は 2.98 Å、非配位の酸素は約 4.23 Å に位置する。二炭酸錯体 (構造 II) では、炭酸 1 分子の代わりに水 2 分子が入ることにより 6 配位構造を維持する。赤道面の酸素とネプツニウムとの平均原子間距離は 2.48 Å と短くなっているが、水の酸素が炭酸の酸素より短い距離をとるために平均距離として短くなったものと考えられる。一炭酸錯体は、赤道面に炭酸 1 分子と水 3 分子の構造 III のような 5 配位構造をとる。また Table 1-4 に示したように Np(VI) の錯体は、赤道面のネプツニウム - 酸素間原子間距離が 2.44 Å であり、Np(V) に比べて金属周りの表面電荷の増加によって強い相互作用をしていることがわかる。



構造 I (赤道面の配位数 N=6)

構造 II (赤道面の配位数 N=6)

構造 III (赤道面の配位数 N=5)

Figure 1-6 Ball-and-stick モデルによるネプツニウム (V) 炭酸錯体

Table 1-4 Np 炭酸錯体の EXAFS 構造パラメータ [18]

	$\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	$\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$	$\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{CO}_3)^-$	$\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$
Np(V)=Oax	1.86 Å	1.85 Å	1.84 Å	1.77 Å
Np(V)-Oeq, CO3+H2O	2.53 Å	2.48 Å	2.49 Å	2.44 Å
Np(V)-Ceq, CO3	2.98 Å	2.93 Å	2.94 Å	2.87 Å

4. An, Ln(III)

三価アクチノイドの分離系錯体の研究は、2つの目的をもって研究がなされている。第一の目的は、An(IV, VI)を分離した後の高レベル廃液から三価アクチノイドとランタノイドを一緒に分離する配位子の研究、第二の目的は三価ランタノイドから三価アクチノイドを分離する配位子の研究である。第一の目的に関しては、Carbamoyl phosphineoxide (CMPO)

や Diphosphine dioxide (DPDO)、Diamide (DA) などが有名である [20, 21, 22]。これらの化合物は、比較的高酸濃度領域での分離特性が高いこと、対放射線性が高いなどいくつかの特徴をもつ。現在特に有望なものとしてジアミド化合物の一種であり、3つの配位酸素を有する化合物、Diglycolamide (DGA) などがある [23]。これらの錯体構造を以下の Fig. 1-7 に示す。

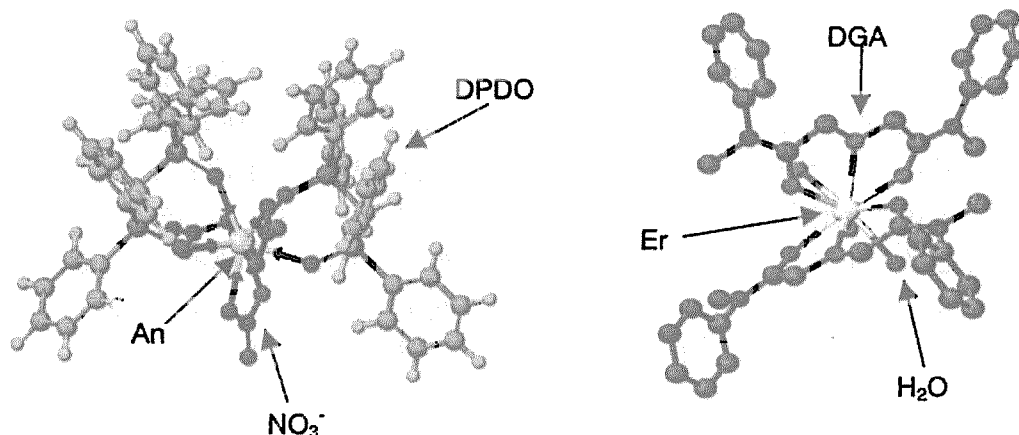


Figure 1-7

Ball-and-stick モデルによる 左: $\text{An}(\text{NO}_3)_3(\text{DPDO})_2$ および 右: $[\text{Er}(\text{DGA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ 錯体の構造

三価ランタノイドおよびアクチノイドの分離には、単座配位の配位子では不十分であり、配座が2つ以上ある多座配位化合物が有効である。これまでに二座配位化合物の研究では、ランタノイド錯体の構造がいくつか報告されている [9]。しかしながら Cm, Am に関する研例はほとんど無い。次に第二の目的に関しては、序章において述べたように三価ランタノイドとアクチノイドはその化学的挙動は非常に類似しており一般に化学分離が大変難しい。一般に三価アクチノイドは、酸素ドナー系では、ほとんどがイオン半径の等しい Nd-Sm とほとんど同じ分離挙動を示す [24]。それゆえ未だにこの分離系に対応した、実機に適用可能な化合物は開発されていない。近年、硫黄、窒素などをドナー原子に持つソフトドナー系配位子が、極めて分離に有効であることが報告された [24, 25, 26]。一般にソフトなドナーは、ソフトなアクセプターと共有結合的な相互作用により結合することが知られている。またアクチノイドは、ランタノイドより重い元素であり相対論効果がより反映されることが量子化学計算などから予測されており、よりソフトな性質を示す。例えば 5 f 電子は 4 f 電子と異なり、非局在化するため化学結合に関与する事が知られている [16]。これらのことを総合すると、ソフトドナー系の配位子とアクチノイドとの間の化学結合には、共有結合的な相互作用が介在し、これが分離挙動に結びついていると推定できる。これら元素の分離が可能な配位子として、ベンゾイミダゾール (BIZ) やトリアジン (TPTZ) および Cyanex301 などが注目されている。とくにベンゾイミダゾールと Am の構造を Figure 1-8 に示す。

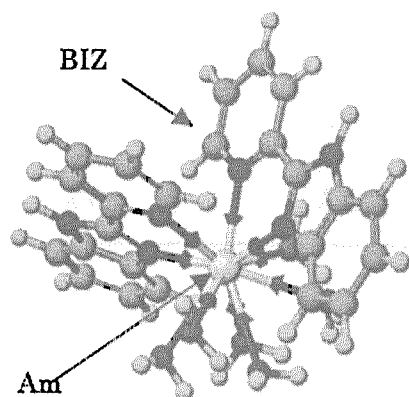


Figure 1-8

Ball-and-stick モデルによる Am-BIZ 錯体の構造

とくにベンゾイミダゾールと Am の構造を Figure 1-8 に示す。

BIZ:6-methyl-2-(2pyridyl) benzimidazole は酸性側 pH 領域で Am と Eu の分離系数 (D_{Am}/D_{Eu}) として 30 近くを有する窒素ドナー系化合物である [27]。EXAFS によって得られた構造パラメータを Table 1-5 [28] に示した。配位数は、Nd, Am 錯体ともに窒素として約 4 原子に相

Table 1-5

Am および Nd-Benzimidazole ($[M^{3+}]:[BIZ]=1:20$) 錯体に関する構造パラメータ

*ただし動径構造関数の第一シェルを逆フーリエ変換した EXAFS 振動 に対するフィット結果。

Ion	Fit model	atom	N	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$	ΔE	S_0^2	r%
Am	Am-OH ₂	O	6.0	2.48 ^{a)}	0.009	7.4	0.9	10
	Am-N(BIZ)	N	4.0	2.63	0.004	12		
Nd	Nd-OH ₂	O	5.3	2.51 ^{b)}	0.009	4.6	0.8	7
	Nd-N(BIZ)	N	3.8	2.65	0.006	14		

N: 配位数; R: 原子間距離; σ^2 : デバイワラー因子; ΔE : エネルギーシフト; S_0^2 : 減衰係数;

r: フィットングクオリティ = $\{ \sum |y_{\text{exp}(i)} - y_{\text{theo}(i)}| / \sum |y_{\text{exp}(i)}| \} \times 100$ (%) *左の y は実験値および理論値。

** a) と b) は次の文献から引用した固定値 a) Allen et al., 2000; b) Yaita et al., 1999 and Yamaguchi et al., 1998.

当する。ゆえに BIZ は 2 座配位子として、約 2 分子が配位している。これらの結果は、配位数の面で Nd と Am との間では差がなかったといえる。Kolarik (1998) [27] は Am と Eu の間で、BIZ の錯体、すなわち $\text{Am}(\text{BIZ})_3(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{BIZ})_2(\text{NO}_3)_3$ (ただしいずれもスロープ分析から推定) のような錯体が抽出に関与していると報告しているが、アメリシウムに対し 3 分子が関与するような錯体は観察されなかった。アルコール溶液中ではおもに $[\text{Am}(\text{BIZ})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Nd}(\text{BIZ})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ のような化学形で存在していることが明らかとなった。また、原子間距離は、 $R_{\text{Am-N}}=2.63 \text{ Å}$ 、 $R_{\text{Nd-N}}=2.65 \text{ Å}$ であり、いずれも水の酸素との違いとして、Nd で約 0.14 Å 、Am で 0.15 Å 外側に配位している。これより BIZ の窒素は水より弱い相互作用によって結合していることを示している。またその原子間距離は Nd および Am とともに非常に類似した相互作用で結合していることを表している。Nd および Am イオン半径が非常に近いこと、配位原子間距離や構造が類似していることを考えると、アメリシウムと窒素の化学結合に対する共有結合の寄与は非常に小さいということがわかる。しかしながら、アクチノイドは、ランタノイドに比べ軌道の空間的広がりが大きいことを考えると、今後この寄与が小さいとされた共有結合成分の特性について解明されることが重要であると考えられる。

参考文献

[1] W. Matz, N. Schell, G. Bernhard, F. Proket, T. Reich, J. Claußner, W. Oehme, R. Schlenk, S. Dienel, H. Funke, F. Eichorn, M. Betzl, D. Pröhl, U. Stauch, G. Hüttig, H. Krug, W. Neumann, V. Brendler, P. Reichel,

- M.A.Denecke and H.Nitche, *J. Syn.Rad.*, **6**, 1076 (1999).
- [2] P. Pyykkö, *Inorg.Chim. Acta*, **139**, 989(1987).
- [3] G.R. Choppin, *Radiochim. Acta*, **32**,43(1983).
- [4] G.R. Choppin, J. Rydberg, *Nuclear Chemistry, "Theory and Applications"*, Pergamon Press, Oxford 1980, P.257.
- [5] S.Suzuki, Doctor thesis(1999)
- [6] R.K.Chadha, J.E.Drank, and M.A.Khan, *Acta Cryst.*, **C39**, 45 (1983).
- [7] P.P.Charpin, M.Lance, N.D.Vigner and C.Musikas, *Acta Cryst*, **C43**,231(1987)
- [8] P.P.Charpin, M.Lance, M.Nierlich, N.D.Vigner and C.Musikas, *Acta Cryst*, **C42**,231(1986) [10] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, and S.D. Conradson, *Phys. Rev. B*, **7565**(1998).
- [9] T.Yaita, H.Narita, S.Suzuki, S.Tachimori, H.Shiwaku, and H.Motohashi, *J. Alloys. Compds*, **271-273**, 184 (1998).
- [10] L.L.Burger, *J. Phys. Chem.*, **62**, 590(1958).
- [11] E.A.Hudson, P.G.Allen, and L.J.Terminello, *Phys. Rev. B*, **54**(1), 156 (1996)
- [12] T.Yaita, S.Suzuki, H.Narita, S.Tachimori, K.Takai, H.Motohashi, K.Kobayashi, Spaciation, Proceedings of the OECD/NEA workshop on "Techniques and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Source"(1999), PP.325-330.
- [13] D.L.Clark, S.D.Conradson, S.A.Ekberg, N.J. Hess, M.P.Neu, P.D.Palmer, C.D.Tait, *J.Am.Chem.Soc.*, **118**, 2089 (1996)
- [14] Yaita et al., *Inorg Chem*. Submitted.
- [15] Den Auwer, M.C.Charbonnel, M.T.Presson, C.Madic and R.Guillaumont, *Polyhedron*, **17**, 4507-4517 (1998)
- [16] M. Hirata, R.Sekine, J. Omoe, H. Nakamatsu, T. Mukoyama, K. Takeuchi, and S. Tachimori, *J. Alloys. Compds*, **271-273**, 184 (1998).
- [17] N.K.Dalley, M.H.Muellar, S.H. Simonsen, *Inorg. Chem.*, **10**, 323 (1971)
- [18] K.Takai, Master thesis(1999)
- [19] J.-M.Combes, C.J.Chisholm-Brause, G.E.Brown, Jr., G.A.Parks, S.D.Conradson, P.G.Eller, I.R.Triary, D.E.Hobart, A.Meijer, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 276 (1992).
- [20] E.P. Horwitz, D.G.Kalina and A.C.Muscatello, *Sep. Sci Technol.*, **16**(4), 403 (1981).
- [21] T.Yaita and S. Tachimori, *Radiochim. Acta*, **73**, 27 (1996).
- [22] H. Narita, T. Yaita, K. Tamura and S. Tachimori, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **239**(2), 381(1999).
- [23] H. Narita, T. Yaita, K. Tamura and S. Tachimori, *Radiochim. Acta.*, **81**, 223(1998).
- [24]例え E.P. Horwitz, D.G.Kalina and A.C.Muscatello, *Sep. Sci Technol.*, **16**(4), 403 (1981).
- [25] Y.Zhu, J. Chen, R. Jiao, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **14**, 61(1996).
- [26] Cordier, P.Y., C. Hill, Baron, P., Madic C., Hudson, M.J. and J.-O.Liljenzin, *J. Alloys Compd.*, **271**,738(1998).
- [27] Kolarik, Z., Mullich, U., *Solv. Extr. Ion Exch*, **15**, 361. (1997).
- [28] T.Yaita et al., *J. Syn. Rad.*, **8**, 663 (2001).



7. アクチノイド内包フラーレンの合成

Synthesis of Actinide Metallofullerenes

秋山 和彦

東京都立大学大学院理学研究科

It is well known that light actinide elements, like Th, Pa, U, ..., behave as transition metal elements in chemical properties in contrast to the same f-block elements of the lanthanide and the heavier actinides. For example, it is well known that in solutions, Th behaves as the group IV element of Hf, Pa as the group V elements of Ta. It is interested to investigate how the light actinides respond to the special reducing environment of the fullerene cages. We successfully produced and isolated actinides containing metallofullerenes and studied their Chromatographic behaviors by use of the radiotracer technique. Uranium and thorium fullerenes could be synthesized in macroscopic quantity and some of the species were assigned to be $U@C_{82}$, $U_2@C_{80}$, and $Th@C_{84}$ by TOF/MS. Their HPLC elution behaviors, UV/vis/NIR absorption, and XANES spectra were observed and discussed.

Keywords: Actinide, Metallofullerene, $U@C_{82}$, $U_2@C_{80}$, $Th@C_{84}$, HPLC, UV/vis/NIR, XAFS, and XANES.

1. 序論

金属内包フラーレンはフラーレン炭素籠内に金属原子を内包している包接化合物の一種である。(図1) 金属原子を包み込んでいるフラーレンの炭素骨格は全て sp^2 炭素より構成されているため、フラーレン内部の空間は非常に還元的な雰囲気となる。このため、内包されている金属原子の状態は通常の大気下などで見られるものとは大きく異なると予想される。事実、ランタノイド元素のひとつである Tm は大気下では 3 価の酸化状態が安定であるが、フラーレン内部では 2 価であることが知られている。[1, 2] 現在、金属フラーレンの生成が報告されている金属元素は周期表第 2 族の Ca, Sr, Ba、第 3 族の Sc, Y、ランタノイド元素、第 4 族の Hf だけであり、アクチノイド元素や、その他の金属元素に関する報告はまだなされていない。また、アクチノイド元素はランタノイド元素と同様に周期表上では f ブロック元素として分類されているが、Th ~ Pu までの軽アクチノイド元素ではその化学的性質がランタノイド元素よりもむしろ遷移金属元素である Hf, Ta, W 等と類似していることはよく知られている。このように一風変わった化学的性質をもつアクチノイド元素が非常に特殊なフラーレン内部という空間で示す性質を調べることは、無機化学的にも、

また、フラーレンの科学という立場からも非常に興味深いことである。そこで、これら軽アクチノイド元素及び Am の内包フラーレンを、放射性トレーサーを用いて作成し、大気下で安定なアクチノイド内包フラーレンが示す化学的挙動、及びその生成量を調べた。また、内包されたアクチノイド元素に関して、より詳細な情報を得るため Th、U の金属フラーレンを大量合成し UV/vis/NIR 吸収スペクトル測定、XANES 測定などを試みた。

2. 実験操作

金属フラーレンを含むススはアクチノイドトレーサーのエタノール溶液を $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ をキャリアとして多孔質炭素に吸収させ、焼結した後、これを放電用陽極とした He 雰囲気下でのアーク放電により作成した。Th、U フラーレンの大量合成は、これらの金属硝酸塩エタノール溶液を同様に多孔質炭素に吸収させ、アーク放電によりおこなった。このススから CS_2 を用いて金属フラーレン成分を抽出し、これをフラーレン分取用カラムである Buckyprep、5PBB にトルエンを展開液として HPLC 展開を行い両カラムにおける溶離挙動を調べた。また、この溶離挙動を元にして Th、U フラーレンの単離を行った。この単離を行った金属フラーレンは TOF/MS による分子の同定、トルエン溶液下での UV/vis/NIR 吸収スペクトル測定、固体状態での XANES 測定によりその物性を調べた。

3. 結果及び考察

アクチノイド内包フラーレンの生成量は有機溶媒に可溶性成分中の放射能より見積もられ、ランタノイド内包フラーレンのそれに比べ 1.0 ~ 3.8 倍程度であった。この金属フラーレン成分を Buckyprep、5PBB 両カラムに HPLC 展開した結果を図 2 に示す。図中には Th、Pa、U、Np、Am フラーレンの溶離挙動に加えて、比較のため Ce フラーレンの溶離挙動を示してある。両カラム展開において U、Np、Am フラーレンの溶離挙動は Ce フラーレンの溶離挙動と非常に類似していることが分かる。[3] この Ce フラーレンの主溶出ピークはこれまでの研究から $\text{Ce}@\text{C}_{82}$ であることが分かっている。したがって、U、Np、Am の主溶出成分は Ce 同様、 $\text{M}@\text{C}_{82}$ タイプ (M は金属を示す) の金属フラーレンである可能性が高い。また、ここで用いた 5PBB カラムにおける金属フラーレンの保持時間はフラーレンを構成する炭素原子の増加、もしくは内包されている金属原子の価数が増加するほど大きくなる。このことより Th、Pa フラーレンの主生成物は U などに比べより大きな炭素ケージを持ったものか、内包されている金属原子の価数が非常に大きいことが予想される。そこで大量合成を行った Th、U フラーレンの溶出成分をそれぞれ分取して質量スペクトル測定を行った。その結果、この主溶出成分は U フラーレンについては $\text{U}@\text{C}_{82}$ であり、Th フラーレンについては $\text{Th}@\text{C}_{84}$ であることがわかった。また、U については $\text{U}_2@\text{C}_{80}$ の生成も確認された。また、HPLC 溶離挙動の類似性から、Pa は $\text{Pa}@\text{C}_{84}$ 、Np、Am は $\text{Np}@\text{C}_{82}$ 、 $\text{Am}@\text{C}_{82}$ が主生成物であると考えられる。

図 3 にこの $\text{U}@\text{C}_{82}$ 及び $\text{Th}@\text{C}_{84}$ フラーレンのトルエン溶液中での UV/vis/NIR 吸収スペクトルを示す。また、比較のため U と同じく f^3 電子構造を持ったランタノイド元素の Nd を内包した $\text{M}@\text{C}_{82}$ の吸収スペクトルを示す。Nd $@\text{C}_{82}$ では 626、1004、1404 nm に特徴的な極大吸収を持つ

ている。一方、 $U@C_{82}$ の吸収スペクトルは $Nd@C_{82}$ に比べ、多少高エネルギー側にシフトしているが619、977、1352 nmに極大吸収を持ち、非常に類似した吸収パターンを示す。UV/vis/NIRスペクトルは主に金属フラーレンの外殻、すなわちフラーレンケージ上の電子状態を反映する。したがって、この吸収スペクトルの類似性は $U@C_{82}$ の C_{82} ケージが $Nd@C_{82}$ の電子状態と非常に類似したものであることを強く示唆している。 $Nd@C_{82}$ では、内包されているNd原子から C_{82} フラーレンケージ上に3つの電子が移動して C_{82} は-3価、Nd原子は+3価であることが知られている。[4, 5]したがって、 $U@C_{82}$ のU原子もNdと同様+3価の酸化状態であることが推測される。次に、内包された金属原子の酸化状態をより詳細に調べるため、XANES測定を行った。図4aは $U@C_{82}$ 、 $U_2@C_{80}$ 及び参照としたU化合物のXANESスペクトルを示している。XANESスペクトルではX線の吸収端の微小なシフトから原子の電子状態に関する情報を得ることができる。図中の $U@C_{82}$ 及び $U_2@C_{80}$ の吸収端は4価のU化合物である UO_2 に比べ3価のU化合物である UCl_3 のものに非常に近い。この結果は先のUV/vis/NIRスペクトルより見積もられたフラーレンに内包されているU原子の酸化状態が+3価であるという結果を強く支持するものである。 $Th@C_{84}$ のXANESスペクトルの吸収端(図4b)は参照とした $Th(NO_3)_4$ のものより若干低エネルギー側にシフトしていることがわかる。この結果は C_{84} ケージに内包されたThの酸化状態が参照とした $Th(NO_3)_4$ に比べ低いことを示唆している。すなわち、このThの価数は+3価に近いと推測される。現在、大気下で安定に存在するUやTh化合物は4価の酸化状態のものまでしか報告されておらず、これよりも低い酸化状態の化合物は大気中では安定には存在しない。フラーレンに内包されたUやTh原子がこのような低い酸化状態で安定に存在するのならば、今後アクチノイド元素に関する知見を得る上で $U@C_{82}$ や $Th@C_{84}$ は非常に重要な物質となる可能性を秘めている。

最後に、本研究は日本原子力研究所の黎明研究推進制度のもとに行われた東京都立大学理学研究科、東北大学核理学研究所、日本原子力研究所先端基礎研究センター長アクチノイド元素核化学研究グループ及び物質科学研究部抽出分離化学研究グループの共同研究としておこなわれた。実験にあたっては、UV/vis/NIR吸収スペクトルの測定では機能性場アクチノイド化学研究グループの援助をいただき、またタンデム加速器によるLiイオンビームの安定した供給が実験の成功に大きく寄与したことを記し、ここに謝意を表す。

参考文献

1. Kirbach, U.; and Dunsch, L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 2380.
2. Pichler, T.; Golden, M.S.; Knupfer, M.; Fink, J.; Kirbach, U.; Kuran, P. and Dunsch, L. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *79*, 3026.
3. Sueki, K.; Akiyama, K.; Yamauchi, T.; Sato, W.; Kikuchi, K.; Suzuki, S.; Katada, M.; Achiba, Y.; Nakahara, H.; Akasaka, T. and Tomura, K. *Fullerene Science and Technology*, **1997**, *5*, 1435.
4. Ding, J.Q.; Lin, N.; Weng, L.T.; Cue, N. and Yang, S. H.; *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *261*, 92.
5. Akiyama, K.; Sueki, K.; Kodama, K.; Kikuchi, K.; Ikemoto, I.; Katada, M. and Nakahara, H. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 7224.

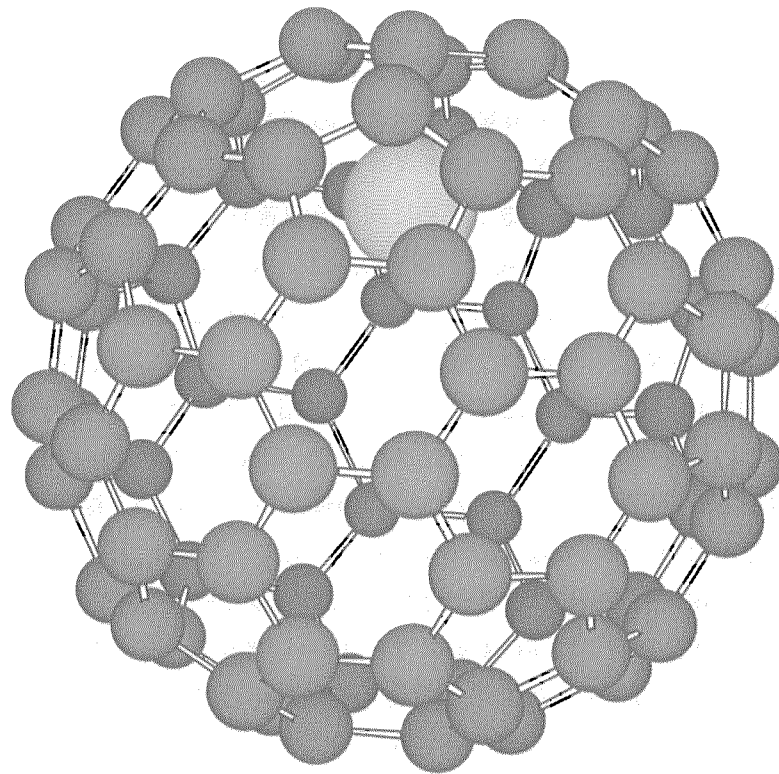


図 1. 金属フラーレンの構造：炭素原子(黒)から構成されるフラーレン籠内に金属原子(白)が取り込まれている。

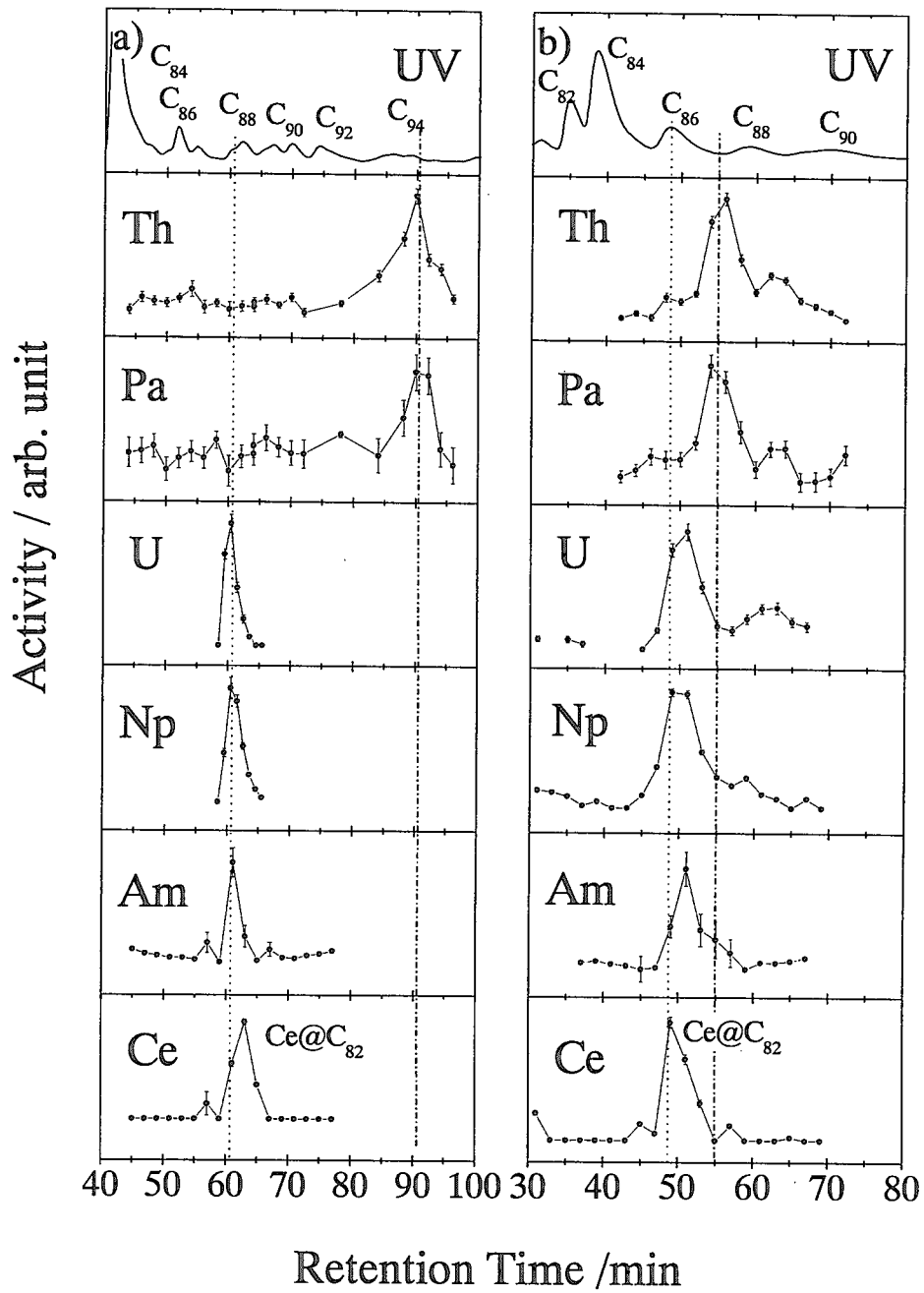


図2. アクチノイド内包フラーレンの HPLC 溶離挙動 : a)Buckyprep カラム、b)5PBB カラムにおける溶離曲線

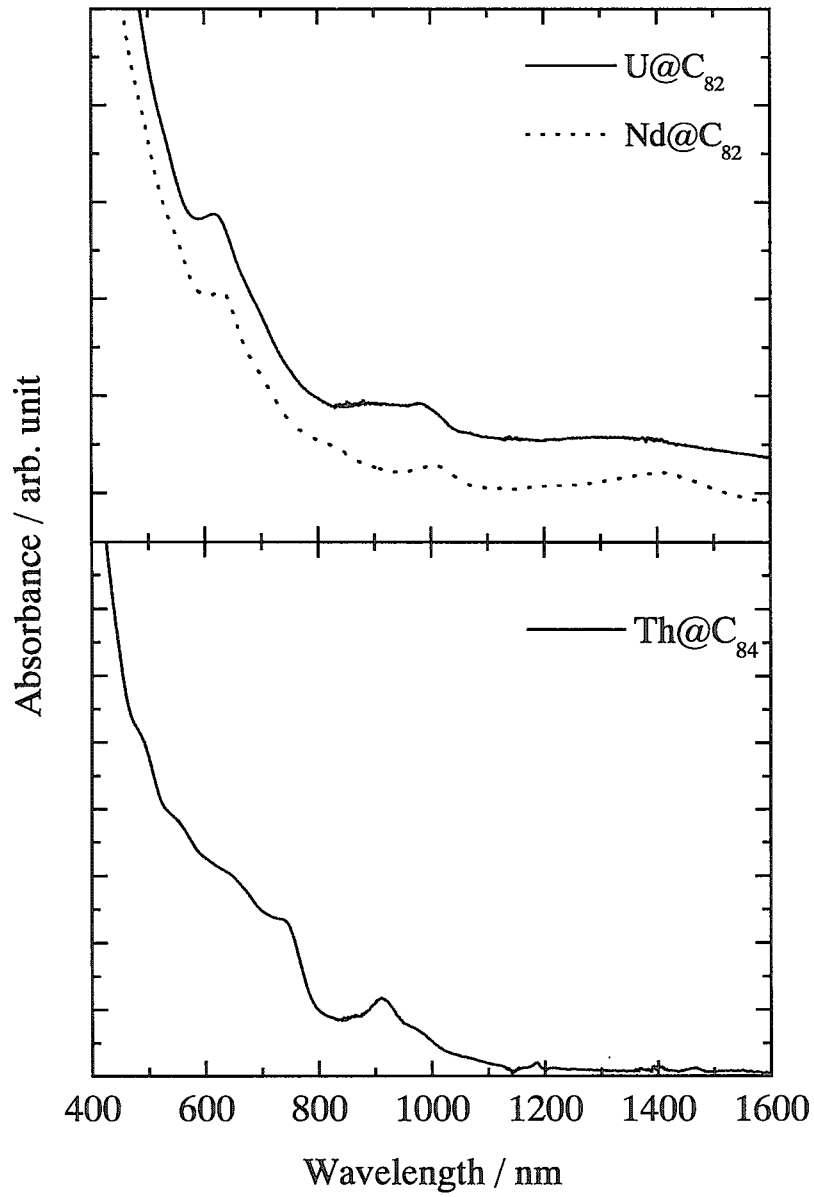


図 3. U@C₈₂、Nd@C₈₂、Th@C₈₄ の UV/vis/NIR 吸収スペクトル

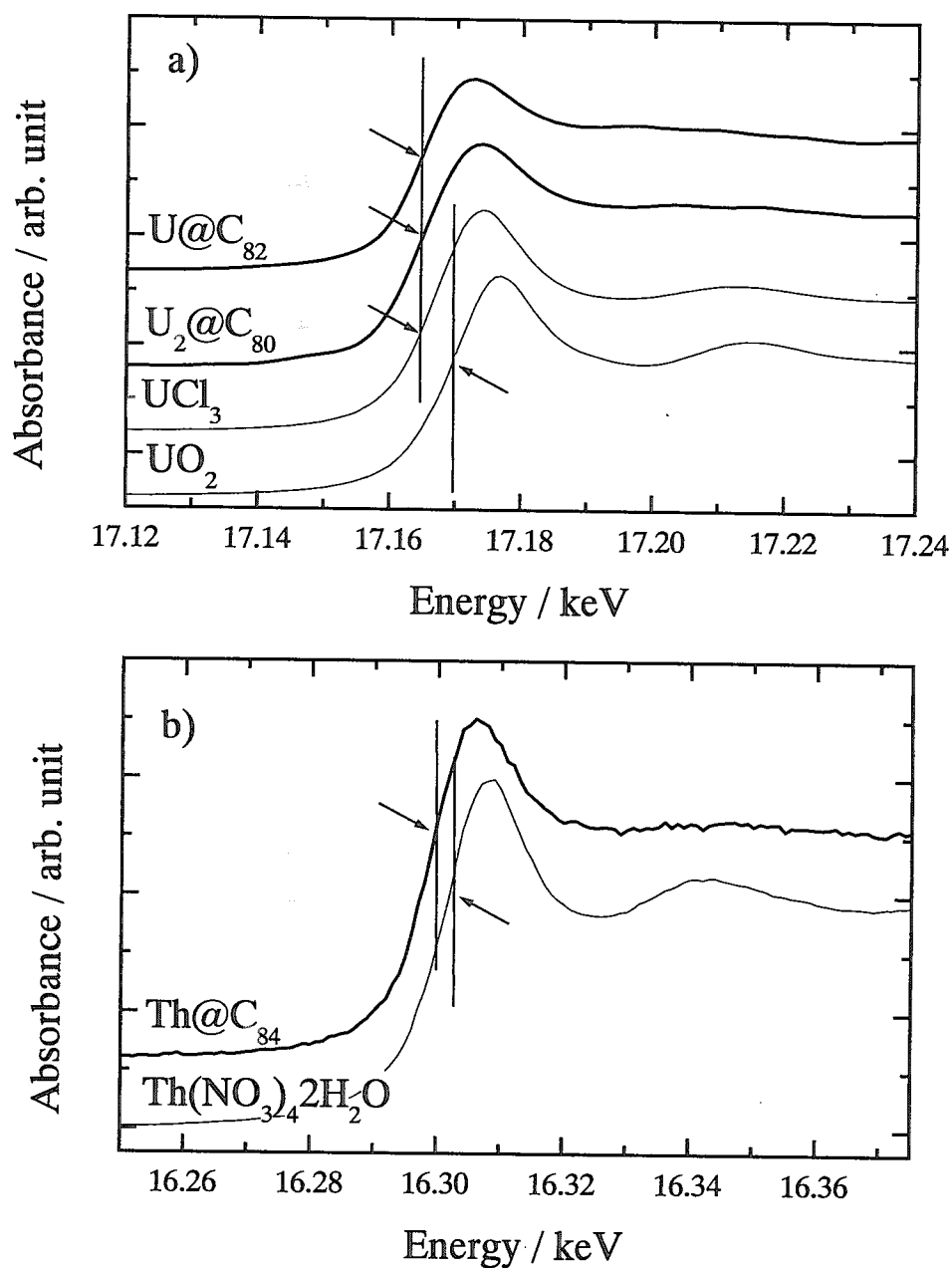


図 4. アクチノイド内包フラーレン及びアクチノイド化合物の XANES スペクトル: a)U フラーレン及び参照化合物のスペクトル。b)Th フラーレン及び参照化合物のスペクトル。図中の矢印はスペクトルの 2 次微分点を示し吸収端の立ち上がり点 E_0 を示す。



8. 超重元素合成の現状

末木啓介

東京都立大学大学院理学研究科

The synthesis of heaviest elements

Keisuke Sueki

Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University

The search for new elements is part of the broader field of investigations of nuclei at the limits of stability. This paper simply describes the discovery of heaviest elements at now in the world. And it is stated the new trail at RIKEN in JAPAN.

Keywords: Heaviest elements, Atomic number=112-118

はじめに

重元素の発見に対して一昨年(1999年)、昨年(2000年)と続けて世紀末にふさわしい発表が Berkley[1]と Dubna[2,3]から相次いで報告された。Darmstadt から 107 番元素(Bh)、109 番元素(Mt)そして 108 番元素(Hs)と UNILAC と SHIP の組み合わせによって矢継早に報告されたのが 1981-1984 年にかけてであった[4-6]。それは Berkley で 106 番元素(Sg)[7]が報告されてから 5 年以上が経っていた。そして、Darmstadt では SHIP の改良に取り組み(SHIP94)、次の 110, 111, 112 番元素の報告[8-10]を 1995-1996 年に行うまでに 10 年強の年月を要した。そして、さらに重い元素はもう見つからないかもしれないと思っていた矢先の 118 番元素と 114, 116 番元素それぞれの発見の発表であった。Hachioji の丘陵地帯でほんやりと時を過ごしていた筆者としても衝撃のニュースであった。Dubna は加速粒子に ^{48}Ca を用いている事から日本では実験できない反応系であったが、Berkley の実験はターゲットから加速粒子まで既存の施設で十分に行える実験であったがゆえにその衝撃は口では言い表せないものであった。話を知った日に Wako へメールを打った事を覚えている。

しかし、様々な研究において当然ながら間違った報告がなされる事もあり、どこまで重元素の発見は進んだのかを慎重に考えていく必要がある。これまでの研究については、行っている立場から S. Hofmann と G. Münzenberg が総説[11]に詳しく発見の過程を含めて述べているので参考にしたい。このレポートでは現状への簡単な評価と今後の展開への希望を述べる。

重元素を発見するための装置

現在、重元素の発見を目指して研究を進めている研究所は主なものとしてはこの間の歴史に述べられてきたように LBNL(Berkley), JINR(Dubna), GSI(Darmstadt)の各研究所であろう。そして、RIKEN(Wako)を含めた重イオン加速器施設の多くが様々な準備をしてきたと思う。現在行われて

いる重元素発見のための道具は大別して2種類の反跳分離装置である。一つは SHIP に代表されるビームと生成核を速度で分ける Wine filter としての機能を持つ装置である。この中に FLNR の VASSILISSA も入る。これに対し、もう一種類の装置としては He ガスを充填した反跳分離装置がある。LBNL では初期の SASSY, SASSY2 を経て 88 inch サイクロトロンに結合した BGS であり、FLNR の U-400 サイクロトロンに結合した GFRS であり、わが国でも RIKEN のリングサイクロトロンに結合した GARIS である。両装置はそれぞれ特徴を持つが、今現在は、加速器、ターゲット、反跳分離装置、検出器の組み合わせで多少の S/N の違いはあるにせよ、約 10 日間の実験で 1 イベントあれば約 1 pb の生成断面積を有するところまで検出ができる状態である。これらの装置の先進的役割を果たしたのは GSI における SHIP である。そして、現実には SHIP が開発した技術がそのまま現在の世界のレベルを引き上げたといつて過言ではない。107-109 番元素を発見していく段階では、SHIP は数十 pb の生成断面積当たりが求められる下限であったと思われるが、装置全体の改良と検出器の改良によって現在の 1 pb に到達した。この成果が先の 110-112 番元素の発見である。

重元素を見つける反応系と核種

重元素を作るためには現在のところターゲットも加速粒子も既存の核種を用いる制限がある。この中で、2つの核反応系が行われている。一つは 106 番元素の発見まで用いられた Hot fusion による複合核から中性子をいくつも出した後の残留核を見つける方法であった。その後、この方法は JINR の ^{48}Ca ビームを用いた実験で再度用いられる事になる。もう一つが GSI で中心的に進められた cold fusion に基づく複合核から中性子を 1-2 しか放出させないで残留核を作る方法である。この反応の特徴はターゲットに ^{208}Pb , ^{209}Bi を用いることによってクーロン障壁を抜けて融合反応が起こったときに出来るだけ励起エネルギーを持たないようにする事である。この方法は 107-112 番元素までの発見に大きく寄与した。そして、LBNL の 118 番元素もこの反応系を利用したものであった。今までの重元素合成で用いられた反応系を表 1 に示す。

図 1 にこれらの反応系で生成したと報告がある核種とその壊変鎖について核図表で示した。この壊変鎖を眺めたときに気づくのは GSI が発見してきた核種はその壊変先に必ず既知の核種が待ち受けていて、それと矛盾がないデータを取れたかが一つのカギとなっていた。 $^{277}[112]$ でも 3 回 α 壊変した子供の核種である ^{265}Sg からは既知の核種である。これに対して JINR での一連の 112, 114, 116 はすべて壊変先で自発核分裂をしてしまい既知の領域にはとてもたどり着きそうもない状態である。 $^{238}\text{U}(^{48}\text{Ca}, 3n)^{283}[112]$ を基準にすべての同位体が矛盾無く並んでいるように思えるが自発核分裂を起こす同位体が何であるかはこの研究では確かめられてない。また、LBNL の 118 についても 3つの壊変鎖が観測されているが ^{269}Sg から先が分からなくなっている。原因は半減期が長いためであると考えられる。このように既知の領域にたどり着いていない発見は追試が出来ない限り確定したと言えないのである。この間、GSI, GANIL, RIKEN で 118 の追試が行われたがどのグループもポジティブな結果を得る事は出来なかったと伝え聞いている。今の段階では 118 番元素の発見は出来たといえる状態にはない。

表1 重元素合成に用いられた核反応系

Target	Projectile	channel	nuclide	half-life		cross section		Lab.
^{209}Bi	^{54}Cr	2n	^{261}Bh	$11.8^{+5.3}_{-2.8}$	ms	36^{+22}_{-14}	pb	GSI 1989[13]
^{209}Bi	^{54}Cr	n	^{262}Bh	$4.7^{+2.3}_{-1.6}$	ms			GSI 1981[4]
			$^{262\text{m}}\text{Bh}$	$8.0^{+2.1}$	ms	163^{+34}	pb	GSI 1989[13]
			^{262}Bh	102^{+26}	ms			GSI 1989[13]
^{249}Bk	^{22}Ne	5n	^{266}Bh	1	s			PSI 1999
^{249}Bk	^{22}Ne	4n	^{267}Bh	17	s			LBNL 1999
^{207}Pb	^{58}Fe	n	^{264}Hs	76^{+364}_{-36}	μs	$3.2^{+6.1}_{-2.6}$	pb	GSI 1986[12]
^{208}Pb	^{58}Fe	n	^{265}Hs	$1.8^{+2.2}_{-0.7}$	ms	19^{+18}_{-11}	pb	GSI 1984[6]
^{238}U	^{34}S	5n	^{267}Hs	19^{+29}_{-10}	ms	2.5	pb	FLNR 1995[15]
^{209}Bi	^{58}Fe	n	^{266}Mt	1.7	ms	10^{+19}_{-6}	pb	GSI 1982[5]
^{209}Bi	^{59}Co	n	$^{267}[110]$	280	μs			LBNL 1995[14]
^{208}Pb	^{62}Ni	n	$^{269}[110]$	$0.17^{+0.16}_{-0.06}, 1.1^{+0.6}_{-0.3}$	ms	$3.3^{+6.2}_{-2.7}$	pb	GSI 1995[8]
^{207}Pb	^{64}Ni	n	$^{270}[110]$	100^{+140}_{-40}	μs	13^{+5}	pb	GSI 2001[20]
^{208}Pb	^{64}Ni	n	$^{271}[110]$	56^{+270}_{-26}	ms	15	pb	GSI 1998[17]
^{244}Pu	^{34}S	5n	$^{273}[110]$	$0.3^{+1.3}_{-0.2}$	ms	0.4	pb	FLNR 1996[16]
^{209}Bi	^{64}Ni	n	$^{272}[111]$	$1.5^{+2.0}_{-0.5}$	ms	$3.5^{+4.6}_{-2.3}$	pb	GSI 1995[9]
^{208}Pb	^{68}Zn	n	$^{275}[112]$			<1.2	pb	GSI 1997[11]
^{208}Pb	^{70}Zn	n	$^{277}[112]$	240^{+430}_{-90}	μs	$1.0^{+1.8}_{-0.4}$	pb	GSI 1996[10]
^{238}U	^{48}Ca	3n	$^{283}[112]$	$3.0^{+2.8}_{-1.0}$	m	5^{+6}_{-3}	pb	FLNR 1999[2]
^{209}Bi	^{70}Zn	n	$^{278}[113]$			<0.6	pb	GSI 1998[11]
^{242}Pu	^{48}Ca	3n	$^{287}[114]$	5.5^{+10}_{-2}	s	$2.5^{+3.3}_{-1.6}$	pb	FLNR 1999[2]
^{244}Pu	^{48}Ca	3n	$^{289}[114]$	30.4	s	1	pb	FLNR 1999[18]
^{244}Pu	^{48}Ca	4n	$^{288}[114]$	$1.9^{+3.3}_{-0.8}$	s			FLNR 2000[19]
^{248}Cm	^{48}Ca	4n	$^{292}[116]$	33^{+155}_{-15}	ms			FLNR 2000[3]
^{208}Pb	^{84}Kr	n	$^{291}[118]$			<3	pb	RIKEN 2000
^{208}Pb	^{86}Kr	n	$^{293}[118]$	120^{+180}_{-60}	μs	$2.2^{+2.8}_{-0.8}$	pb	LBNL 1999[1]
						<1	pb	GSI 1999[11]
						<1	pb	GANIL 2000
						<1.2	pb	RIKEN 2000

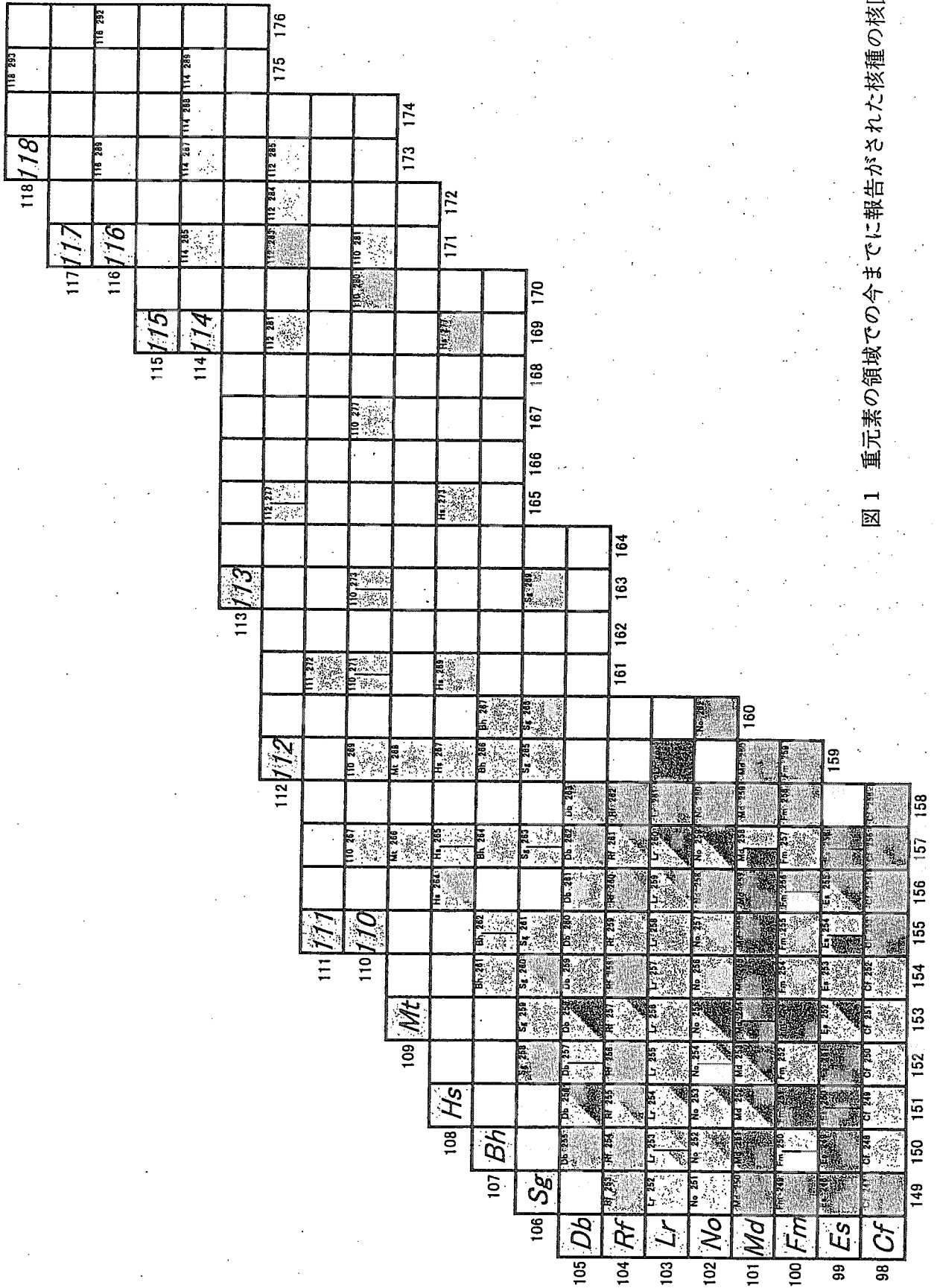


図 1 重元素の領域での今までに報告がされた核種の核図表

理研での計画 [21]

RIKEN(Wako)では、RI ビームファクトリー計画の中で重元素合成の研究が新たな段階を迎えている。これはリングサイクロトロンへの初段加速器であった重イオン線形加速器のグレードアップとそれに伴う GARIS の移設である。今まで、重イオン加速器は取り出し口において核反応が起こるエネルギー領域になかった。ところが、RI ビームファクトリーの計画上、リングサイクロトロンにより多価電荷のイオンビームの打ち込みが必要となり、線形加速器が増設される事になった。その結果として線形加速器の取り出し口で約 6 MeV/u までという fusion 反応に最も適した加速エネルギーを得ることが出来るようになった。また、RI ビームファクトリーはリングサイクロトロンから今まで GARIS があった E1 を経て新しい加速器施設に粒子が輸送される事から GARIS を他の場所に移す必要性が生じ、先の線形加速器のグレードアップといっしょにして、重元素合成の研究を再出発する事が出来るようになったわけである。この計画に伴い GARIS(RIKEN)では、いくつかの段階を経て重元素合成への研究計画が提案されている。この提案で重要な点は既存の元素についての実績を重ねながら第一段階としてガス充填型反跳分離器で最も重要なパラメータである磁場中での He ガスにおける重元素の持つ平衡電荷を精確に求める事である。これが求まることによって超重元素の探索が可能になる重要なものである事を認識しておく必要がある。今までは A. Ghiorso が用いた経験式からの外挿に頼っていた訳であり、この式の精度をも確認する事になる。このパラメータの確立と同時にこの装置全体で 108 番元素までは確実に見出されることをハッキリさせることが出来る。これら一連の実験の後に $^{209}\text{Bi}(^{70}\text{Zn}, 1n)^{278}[113]$, $^{193}\text{Ir}(^{86}\text{Kr}, 1n)^{278}[113]$ を探索する実験が行われるものと期待している。新元素が見つかった後は 114-120 元素までも見出す足掛りになって行くものと思われる。

References

- [1] V. Ninov et al., Phys. Rev. Lett., 83, 1104 (1999)
- [2] Yu. Ts. Oganessian et al., Nature, 400, 242 (1999)
- [3] Yu. Ts. Oganessian et al., Phys. Rev C, 63, 011301 (2000)
- [4] G. Münzenberg et al., Z. Phys. A, 300, 107 (1981)
- [5] G. Münzenberg et al., Z. Phys. A, 309, 89 (1982)
- [6] G. Münzenberg et al., Z. Phys. A, 317, 235 (1984)
- [7] A. Ghiorso et al., Phys. Rev. Lett., 33, 1490 (1974)
- [8] S. Hofmann et al., Z. Phys. A, 350, 277 (1995)
- [9] S. Hofmann et al., Z. Phys. A, 350, 281 (1995)
- [10] S. Hofmann et al., Z. Phys. A, 354, 229 (1996)
- [11] S. Hofmann and G. Münzenberg, Rev. Mod. Phys., 72, 733 (2000)
- [12] G. Münzenberg et al., Z. Phys. A, 324, 489 (1986)
- [13] G. Münzenberg et al., Z. Phys. A, 333, 163 (1989)
- [14] A. Ghiorso et al., Phys. Rev. C, 51, R2293 (1995)

- [15] Yu. A. Lazarev et al., Phys. Rev. Lett., 75, 1903 (1995)
- [16] Yu. A. Lazarev et al., Phys. Rev C, 54, 620 (1996)
- [17] S. Hofmann, Rep. Prog. Phys., 61, 639 (1998)
- [18] Yu. Ts. Oganessian et al., Phys. Rev Lett., 83, 3154 (1999)
- [19] Yu. Ts. Oganessian et al., Phys. Rev C, 62, 041604 (2000)
- [20] S. Hofmann et al., Eur. Phys. J. A 10, 5 (2001)
- [21] K. Morita, private communication (2001)



9. 重元素を合成する融合反応機構

Fusion mechanism of heavy element synthesis

池添 博、光岡 真一、西尾 勝久、佐藤健一郎

Hiroshi IKEZOE, Shin-ichi MITSUOKA, Katsuhisa NISHIO, and Ken-ichiro SATO

原研 先端基礎研究センター

Advanced Science Research Center, JAERI

重イオンの融合反応を利用して超重元素を合成する試みが 1970 年代から今日まで米国、ロシア、ドイツ等で行われてきた。最近の数年間の進展は目覚しく、ドイツ GSI で $Z = 112$ まで合成されたのにつづき、ロシアの Dubna で $Z = 114$ 、 116 、米国バークレーでは $Z = 118$ の合成に関する報告まであった[1,2]。いずれの報告でも超重元素の生成断面積は原子番号が大きくなるにつれて急激に減少し、数 pb 程度である。重い原子核同士の融合反応ではクーロン障壁を越える入射エネルギーで衝突しても複合核の形成に至らないことがある。このことはエキストラプッシュ現象として知られているが、そのメカニズムは未だ完全には解明されていない。現象的にはエキストラプッシュ現象は入射核と標的核の原子番号の積 $Z_p Z_t$ に強く依存する。また入射核と標的核の殻構造にも依存することが知られている。

重イオンの融合反応では融合障壁と複合核のサドル点との相対的な位置関係が重要である。軽い核同士の融合反応では融合障壁の位置はサドル点より内部にあり、融合障壁を越えれば複合核の形成に向かう。一方、重い核同士 ($Z_p Z_t > 1800$) の融合反応ではサドル点が融合障壁より内部に位置する。この場合は融合障壁を越えても複合核の形成に向かうためにはさらなるエネルギーが必要になる。従って、融合障壁がサドル点にできるだけ近い反応系が融合しやすいことになる。変形核を使うと、変形の向きによって融合障壁の位置が大きく変化する。長軸側から衝突すると融合障壁の高さは低いとその位置は複合核のサドル点からは離れる。一方、短軸側では融合障壁は高いとその位置はサドル点に近づいている。この点に着目して変形核同士の融合で超重元素を合成する可能性が理論的に提案されている (密着融合) [3]。この反応では、変形核の対称軸が互いにクロスする向きで衝突すると最もコンパクトな衝突形状ができ、融合しやすいと予想されている。さらに、衝突形状が軸対称性を持たないため、反応の過程で複合核を形成しないで核分裂過程へ向かう確率も小さいと予想されている。

この密着融合の可能性を探るために、希土類核の標的核に球形の入射核を当てて重イオンの融合確率が核の変形の向きにどのように依存するかを調べた。入射核が小さいとき変形核の長軸側で衝突するとクーロン障壁が低いので、この障壁を越えるに十分な入射エネルギーがあれば、入射核は容易に内部に入り融合する。たとえば、 $^{16}\text{O} + ^{154}\text{Sm}$ [4] や $^{40}\text{Ar} + ^{154}\text{Sm}$ [5] などの場合がこれに当たる。これらの融合断面積データはサブバリアー領域で ^{154}Sm が変形していることによる融合断面積の増大を示している。ここでは入射核が重くなって積 $Z_p Z_t$ が大きくなったとき、変形核の関与する融合反応がどうなるかに注目した。実験では $^{60}\text{Ni} + ^{154}\text{Sm}$ 融合反応 (複合核 ^{214}Th) と $^{76}\text{Ge} + ^{150}\text{Nd}$ 融合反応 (複合核 ^{226}U) での生成核断面積を測定した。

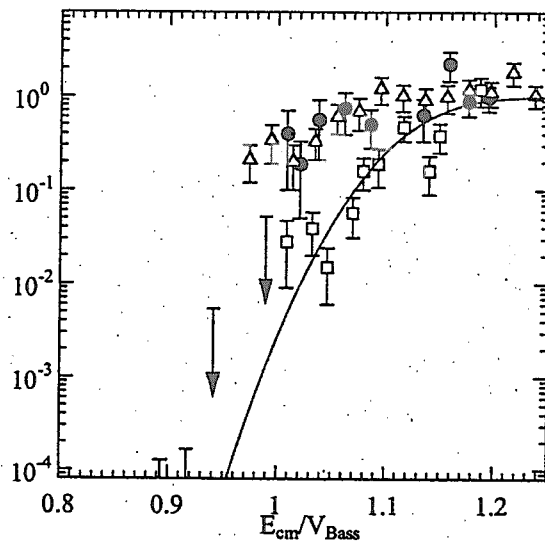


図1 融合確率の入射エネルギー依存性。横軸は重心系でのエネルギーをバリアーで規格化してある。

また、閉殻構造を持つ原子核同士の場合、球形を保ったまま深く進入する可能性が Möller らによって指摘されている[6]。すなわちサドル点により近づいて衝突する。このことと関連して Oganessian 等によって示された $^{86}\text{Kr} + ^{130,136}\text{Xe}$ 融合反応に見られる生成断面積の中性子数（殻構造）への強い依存性[7]は興味深い。そこで他の反応系 ($^{82}\text{Se} + ^{134,138}\text{Ba}$) でも殻構造の影響が見られるかどうか調べた。

実験は原研タンデム・ブースター加速器と反跳生成核分離装置 [8]を使って行われた。実験の詳細は参考文献[9]に報告されているのでここでは実験結果を簡単に述べる。

$^{60}\text{Ni} + ^{154}\text{Sm}$ 融合反応と $^{76}\text{Ge} + ^{150}\text{Nd}$ 融合反応では、長軸側での衝突では融合確率が大きく減少するが、短軸側での衝突ではそのような現象は見られず理論的に予想される値になることがわかった。例えば $^{76}\text{Ge} + ^{150}\text{Nd}$ 融合反応の場合、融合確率を球形核同士の反応 $^{82}\text{Se} + ^{134}\text{Ce}$ （複合核 $^{222,224}\text{U}$ ）と比較したものを図1に示した。 $^{82}\text{Se} + ^{134}\text{Ce}$ 系の場合はエキストラプッシュエネルギーが 28MeV 程度になり通常のエキストラプッシュ現象として知られている振る舞いを示す。一方、 $^{76}\text{Ge} + ^{150}\text{Nd}$ 系ではバリアー以上では $^{28}\text{Si} + ^{198}\text{Pt}$ 反応と似たエネルギー依存性を示し融合確率は1に近いが、バリアー以下では融合確率の急激な現象を示している。

融合確率の中性子数依存性を調べた実験結果を図2に示す。 $^{82}\text{Se} + ^{134}\text{Ba}$ と $^{82}\text{Se} + ^{138}\text{Ba}$ 反応での融合確率を入射エネルギーの関数として示してある。 $^{82}\text{Se} + ^{134}\text{Ba}$ 反応の場合、入射エネルギー200MeV（励起エネルギー20MeV程度）付近から低エネルギー側で融合確率が大きく減少し $^{82}\text{Se} + ^{138}\text{Ba}$ 反応系の100分の1程度になることがわかった。この現象は Oganessian 等によって示された $^{86}\text{Kr} + ^{130}\text{Xe}$ 系と $^{86}\text{Kr} + ^{136}\text{Xe}$ 系の場合と類似している。 $^{222,220}\text{Th}$ では (Xe-Kr) や (Se-Ba) に非対称核分裂する確率があるが ^{216}Th ではそのような非対称核分裂の可能性は小さいことが知られている。 ^{86}Kr や ^{82}Se の中性子数は 50 と 48 で閉核と閉核近辺であるので Xe や Ba の中性子数が 82 である場合、閉殻構造となり分裂点はコンパクトな形状になっていると考えられる。このような場合、核分裂とは逆の過程をたどって融合する可能性があり、このことをこれらの実験は示しているのではないかと[7]。

これからはより重い反応系で変形核の効果や殻構造の影響を調べるのが重要である。

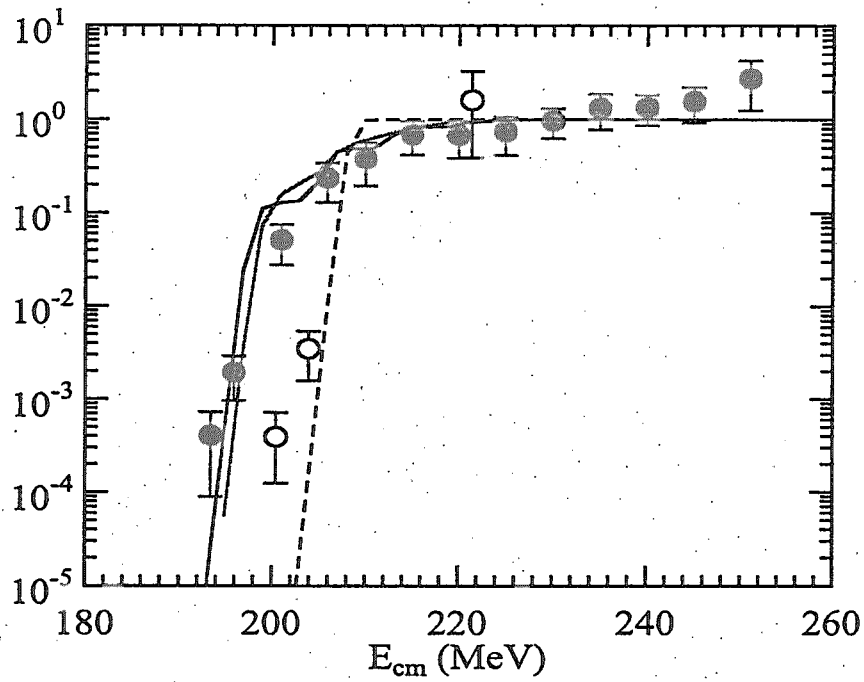


図2 $^{82}\text{Se} + ^{134}\text{Ba}$ と $^{82}\text{Se} + ^{138}\text{Ba}$ 反応の融合確率

References

- [1] Yu. Ts. Oganessian et al., Phys. Rev. C 63 (2000)011301(R).
- [2] V. Ninov et al., Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 1104.
- [3] A. Iwamoto et al., Nucl. Phys. A596 (1996) 329.
- [4] R.G. Stokstad and E.E. Gross, Phys. Rev. C 23 (1981) 281.
- [5] W. Reisdorf et al., Nucl. Phys. A438 (1985) 212.
- [6] P. Möller et al., Z. Phys. A 359 (1997) 251.
- [7] Yu. Ts. Oganessian, 'Heavy Elements and Related New Phenomena' edited by W. Greiner and R.J. Gupta, Vol. 1, pp.43-67
- [8] H. Ikezoe et al., Nucl. Inst. And Meth. A 376 (1996) 420.
- [9] S. Mitsuoka et al., Phys. Rev. C 62 (2000) 054603; K. Nishio et al., Phys. Rev. C 62 (2000) 014602; K. Nishio et al., Phys. Rev. C 63 (to be published).



10. 自然界における超重元素

Search for Superheavy-elements in Nature

藤原一郎

Ichiro FUJIWARA

追手門学院大学 経済学部

Otemon Gakuin Univ.

The possibility of the existence of superheavy-elements in nature was predicted 35 years ago, but it is not confirmed up to the present. The history of the search for superheavy-elements on nature was described, in addition author's own trial also was commented in short.

Key-words: Superheavy-elements, in Nature, History

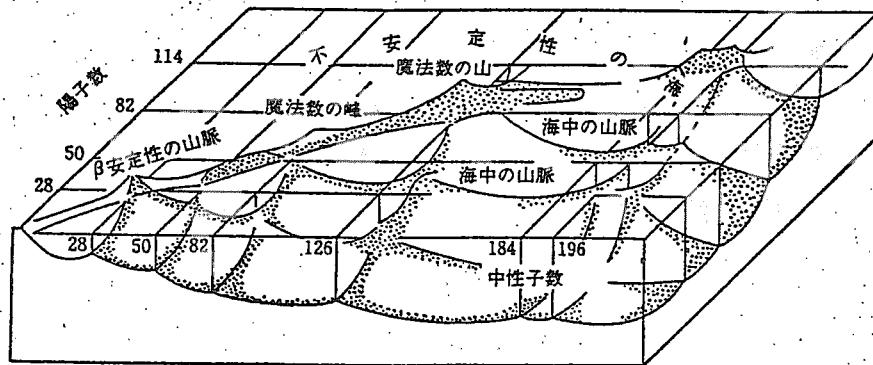
1. はじめに

超重元素の存在が理論的に予言されてから35年にもなった。その間に加速器技術の進歩によって人類が到達した原子番号は118番にもなっている。最も安定と考えられた114番は通り過ぎたわけであるが、二重魔法数の184には中性子数がはるかに少なく生成した核種の寿命は大変短い。初期の理論的予言では最も安定な超重元素は自然界に存在してもよいほど長い寿命をもつと考えられた、そのために多くの自然界における超重元素の探索が行われたが、ついに現在まで自然界での超重元素の存在は確認されていない。その中での代表的な幾つかの例について述べてみたい。

2. 超重元素の予言

超重元素の予言の最初のもは Myers と Swiatecki の液滴模型に殻補正と変形をとり入れた質量公式によると $Z=126$, $N=184$ の原子核の核分裂障壁が 9.0 MeV にもなって、 ^{238}U の 5.8 MeV よりも大きくな¹⁾ と言うものであった。これが本当であれば自然界に存在するような永い寿命も期待できる可能性があることになる。その後核模型の発達で $Z=114$, 124 , 164 が $N=184$, 196 が魔法数であることが示され²⁾。さらに Strutinsky の「殻補正法」質量のような核全体の性質を液滴模型で、フェルミ一面近傍の準位のような局所的微視的性質は核模型であつかう方法が提案されて、自発核分裂性の核異性体の第二安定点と第二核分裂障壁の存在とその高さ

を説明することに成功して信頼性を増した³⁾。原子核は α 崩壊、 β 崩壊及び核分裂によって崩壊するが、 β 崩壊で問題になるのは基底状態の質量の予測精度だけで、 β 安定線から余り離れていない限り、 β 安定か不安定かの予測は容易である。 α 崩壊の寿命は偶々核の場合遷移エネルギーとの間に Geiger-Nuttall の法則があつて基底状態質量差の精度だけが問題となる。一番問題になるのは核分裂に対する安定性である。自発核分裂の寿命は近似的に核分裂障壁を通り抜ける確率で決めることができる。多くの人たちがこの考え方で超重元素の寿命を予測して自然界に存在する可能性があるような永いものを与えた。このような情勢をよくしめしているのが第1図に示す、Swiateki の寓話の図であつて、原子核の不安定性の海の中に安定な原子核をピークとする島が聳えていて、海中には魔法数にそつて海嶺が走っている。そして本州に対する北海道のような格好で超重元素の離れ島が海中にうかんで見えることになっている⁴⁾。このような考えにもとづいて、その後加速器による超重元素の合成の研究とともに自然界における超重元素の探索が行われたのである。これまでの経過のなかで最も問題になった代表的な幾つかの例について振り返ってみることにしたい。



第1図原子核の存在と安定性の地図（超重元素の島の存在が示されている）

3. 超重元素の化学的性質の予測

超重元素がどのような化学的性質をもつかはそれ自体科学的な興味のある問題であるとともに、超重元素が自然界に存在したとしても、どこに存在するかは化学的性質に依存すると考えられるし、非常に微量であって化学的性質の分離が必要となることが予想される。原子の化学的性質は核外電子の構造で決まり、原子軌道法の計算で周期律表はよく説明されている、周期律表の超重元素領域への外挿は原子核の場合よりは信頼性があると考えられているが、原子番号が大きくなると相対論効果が増加して Dirac-Fock のような計算に移って行くようになる。原子軌道法の計算によって原子の核外電子の構造はきまると、元素の化学的性質を決めるようなファクターが計算で得られるようなものは僅かで、現存する元素の周期律表を外挿して色々の化学的性質が推定されている。その代表的な例として Fricke 等による 104 番から 120 番までの元素の物理的、化学的性質を第 1 表に掲げる⁵⁾。

4. 自然界における超重元素の探索

われわれの太陽系が形成されたのは 4.7×10^9 年前であり、超重元素のなかに半減期が 10^8 年のものが在ったとすると、太陽系形成時の 7×10^{-13} 程度が今も存在していることになる。そのような実例は D. C. Hoffman 等による同程度の寿命の ^{244}Pu ($T_{1/2} = 8.28 \times 10^7$ 年) の自然界における存在の確認であって、8.5 Kg の Bastnasite (rare-earth fluocarbonatemineral) から 2×10^7 個の ^{244}Pu が発見されている⁶⁾。この鉱石中の Ce 含有量は地球全体の平均存在比に比べて 5×10^5 倍に濃縮されている。 Pu は Ce と化学的に類似しているので同一挙動をとると考えられるが太陽系形成時に $^{244}\text{Pu} / ^{238}\text{U} = 0.5$ 存在したとしても、この ^{244}Pu の量から計算するとこの鉱石中の Pu は Ce の 6 倍も濃縮されていることになる。超重元素を探索する場合にもさらに極微量しか存在しないと考えられるので、濃縮の大きい鉱物を発見することが大切である。最初に自然界での超重元素の探索にとりかかったのは Berkeley と Dubna のグループであったその結果は幾つかの文献で紹介されている^{7,8)}。一例を引用することになると、114 番元素は二価原子価が安定であり、イオン半径も大きいために、鉛以外の鉱石に濃縮される可能性は在るにしても、鉛と同族元素であるので鉛の中に $^{298}114$ が残存している可能性を考えて、Flerov 等は^{9,10)} 核分裂測定用のマイラー膜を鉛箔に張り付けて、宇宙線の影響を少なくするために地下 40 メートルの所で 100 日間保存して、マイラー膜をエッチングしてバックグラウンドを差し引いて 6 個の核分裂飛跡を発見したことから eka-鉛の見掛けの自発核分裂半減期 ($T_{1/2}$) を $\text{SF} \sim 10^{21}$ 年とした。この事例は特に詳しく紹介したが世界各地で多くの人達が 14 世紀のステンドグラス、鉛張りのライデ

ン瓶の表面の飛跡、18世紀のカットグラスなどを調べて、これらの実験から超重元素の自発核分裂の半減期を 10^8 であるとして、鉛中の eka-Pb の含有率の上限値は 10^{-10} wt% であるとした。110番元素はその性質が白金類似しているはずなので、それにもとづく探索が行われて、同様の結果が得られている。¹¹⁾¹²⁾

このような自然界における超重元素の探索の試みのなかで最も有名になったもの一つは Gentry 等の実験で¹³⁾ これは一時、いよいよ本当に自然界に超重元素が発見されたと大騒ぎになった。Gentry はもともと雲母の中放射性鉱物が閉じ込められていると回りに α 線によるハローが出現して、その飛程からどのような核種が存在するか或いは存在したかがわかるが、このハローの研究では有名であった。マダカスカル島産の雲母のうちにウランやトリウム系列では考えられないような長い飛程のハローを発見した。この中心にある鉱物には超重元素が存在するか存在した可能性が高いと考えた。そこでこの鉱物を取り出してPIXEの技法で14 MeVの陽子線で照射し発生したX線の中に126番元素、124番元素、127番元素に相当するものを発見したと報告した。その結果を第2図に掲げておく、その後超重元素野X線と考えたものは鉱物に含まれるCe起源の γ 線であることがわかってこの実験も成功の例とはならなかった¹³⁾。

国際学会などで大変有名になった例をもう一つだけ紹介すると、それはFlerov等の研究で裏海にあるCheleken半島の深い地底からの温泉水を850kgの陰イオン交換樹脂で処理して飽和させ、その9kgを中性子の同時測定で自発核分裂を測定した自発核分裂は一日当たり0.5であった。また同じ樹脂の170kgからアルカリ溶液で溶離してから水酸化物を沈殿させて、その計数率一日当たり5で α/SF 比から純 ^{252}Cf 以外ではアクチナイドの汚染とは考えられないということで、勿論 ^{252}Cf の汚染は考えられないというものであった。第3図に中性子の同時計測の結果を引用しておく、多重度の分布は大変 ^{252}Cf と類似している¹⁴⁾。この事は国際会議でも問題になったがFlerovは実験事実であると主張した。Flerovは超重元素の人魚のういでバラライカを引いている漫画を見せたのが印象的でであったがその漫画は手元にないので別の国際会議のAdrift on the Sea of Instability. という類似の漫画を第4図に引用しておく。この話はFlerovが亡くなってからは話題に上らなくなってしまった。このように自然界での超重元素の探索は成功したもの未だに無いわけである。

他の人のやった話ばかりでは申し訳ないので、自分も少しはやったことがあるということを付け加えておきたい。著者は1972年に現在は閉山してしまった生野鉱山で1300メートルの地下の坑道から核種鉱物の試料と、同鉱山の工場錫鉱石のヶ焼の際の煙灰を採集した。生野鉱山は7000万年前の成立であることが知られていたので超重元素の探索には新過ぎると考えたが、鉱床の化学的分化が典型的である在るので、

超重元素の化学的濃縮を期待した。目的としたのは114番元素で第1表から沸点が147度と低いことから考えて鉛よりも揮発性の高い亜鉛の中に存在する可能性が高いと想像した。そこで閃亜鉛鉱中に微量に含まれている鉛を化学分離しポリカーボネートフィルムを用いて核分裂の飛跡を10年間測定したが、全く核分裂は認められず半減期を $10^8 \sim 10^9$ 年として試料1g当たり $10^{-14} \sim 10^{-15}$ g以下と言う検出限界であった。一方煙灰からはケ焼によって揮発してくる114番元素が捕集されていることを期待して、鉛を共存する ^{210}Pb を放射性トレーサーとして化学的な操作を監視しながら分離した。さらに第1表のイオン半径の値を使って酢酸アンモンを溶離剤とする陽イオン交換クロマトグラフの溶離の位置を Sn^{2+} 、 Pb^{2+} の実験値を 114^{2+} に外挿することでもとめて、114番元素を鉛から無担体に分離することを試みて、相当するフラクションを集めて、酢酸アンモンの溶液から白金板上に電着させて、surface barrier 半導体検出器を用いて α 線と核分裂を測定した。100gの煙灰当たり14日間で4核分裂の結果が得られたが、バックグラウンドにも核分裂に似たシグナルが見られて、確信のもてるような結果には至らなかった¹⁵⁾。特別に低バックグラウンドの装置の開発の必要があると思った。

5. あとがき

自然界における超重元素の存在は自然科学の歴史でもまれに見る大きな夢であるが、未だにその存在は確認されていない。理論的に完全に否定されたわけでもない。もしも自然界に超重元素が存在することが確認されれば、自然科学にとってとても大きな進歩であり、大変な喜びである。

文献

- 1) W.D. Myers and W.J. Swiatecki, Nucl. Phys. 81, 1 (1966).
- 2) C. Gustafson, I.L. Lamm, B. Nilsson and S.G. Nilsson, Arkiv Fysik 36, 613 (1967).
- 3) V.M. Strutinsky, Arkiv Fysik 36, 629 (1967).
- 4) J.R. Nix, Proceedings of the International Conference on the Properties of the Nuclei far from the Region of Beta-Stability, Leysin 1970, p 605.
- 5) B. Fricke and J.T. Waber, Actinides Reviews, 1, 433 (1971).
- 6) D.C. Hoffman, F.O. Lawrence, J.L. Mewherter and F.M. Rourke, Nature 234, 132 (1971).
- 7) 西朋多、藤原一郎、今西信嗣、「超重元素に関する理論的予言と発見への試行」, 京

都大学原子エネルギー研究所彙報 第41輯 (1972).

- 8) M.A.K. Lodhi (Editor), Superheavy Elements, Proceeding of the International Symposium on Superheavy Element, Lubbock, Texas, March 9-11 (1978).
- 9) G.N. Flerov, N.K. Skobeler, G.M. Ter-Akopian, V.G. Subbotin, B.A. Grovdev and and M.P. Ivanov, Repot JINR D6-4554, Dubuna (1969).
- 1 0) I. Zvara, Proceeding of the International Conference on Nuclear Reactions Induced by Heavy Ions, Heidelberg, (1969) p 784.
- 1 1) S.G. Nilsson, C.F. Tsang, K. Sobiczewski, Z. Szymanski, S. Wycech, C. Gustafson and B. Nilsson, Nucl. Phys. A131, 1 (1969).
- 1 2) J.J. Wesolwski, W.J.R. Jewell and F. Guy, Phys. Letts. 28B, 544 (1969).
- 1 3) R.V. GEntry, T.A. Cahill, N.R. Fletcher, H.C. Kaufman, L.R. Medsker, J.W. Nelson and R.G. Flocchini, Phys. Rev. Lett. 37, 11 (1976).
- 1 4) G.N. Flerov, Yu.S. Korotkin, G.M. Ter-akopian, I. Zvara, Yu.Ts. Oganessian, A.G. Popeko, Yu.T. Chuburkov, O.D. Maslov and R. Gerstenberger, Z. Physik A292, 43-48 (1979).
- 1 5) 藤原一郎、追手門学院大学20周年記念論集 経済学部篇 361-370 (1987).

第1表 104番から120番までの元素の物理的、化学的性質

104~112番元素の物理的・化学的性質 (Fr 71)

Element	104	105	106	107	108	109	110	111	112	
Atomic weight ^{c)}	272	275	277	280	282	285	288	291	294	
Chemical group	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	VIII	VIII	IB	II B	
Most stable oxidation states ^{b)}	+4	+5	+6	+7	+8	+6	+6	+1.3	+1.2	
First ionisation potential, eV	5.1	6.2	7.1	6.5	7.4	8.2	9.4	10.3	11.2	
Sum of first four Ionis. Pot., eV ^{b)}	66	70	74	78	82	86	90	94	98	
Metallic radius, Å ^{b)}	1.6 ^{a)}	1.47	1.41	1.39	1.37	1.38	1.40	1.46	—	
	1.66 ^{f)}	1.53	1.47	1.45	1.43	1.44	1.46	1.52	1.60	
Density, g/cm ³	18 ^{a)}	17	21.6	23.2	27.2	35 ^{b)} 28.6	28.2	27.4	24.4	16.8
Oxidation potential, V ^{a)}	M → M ⁴⁺ + 4e ⁻ > 1.7									
Melting point, °C ^{a)}	a) [Ke 70]									
Boiling point, °C ^{a)}	b) [Cu 69]									
Ionic radius, Å ^{b)}	c) [Gr 69]									
	0.75									

113~120番元素の物理的・化学的性質

Element	113 ^{a)}	114 ^{a)}	115	116	117 ^{e)}	118 ^{e)}	119 ^{e)}	120 ^{e)}
Atomic weight ^{c)}	297	302	303	308	313	314	315	320
Chemical group	IIIA	IVA	V A	VI A	VII A	0	IA	II A
Most probable oxidation state	+1	+2	+1,3	+2,4	+3,1	+4,0	+1	+2
First ionisation potential, eV	7.4	8.5	5.9	6.8	9.3 8.2 ^{b)}	9.8 9.0 ^{b)}	3.6 4.1 ^{b)}	5.4
Second ionisation potential, eV	—	16.8	—	—	16	15	23	10
Oxidation potential, V	M → M ⁺ + e ⁻ -0.6	M → M ²⁺ + 2e ⁻ -0.9	—	—	2M → M ₂ ²⁺ + 2e ⁻ +0.25 -0.5	—	M → M ⁺ + e ⁻ +2.9 -3	M → M ²⁺ + 2e ⁻ +2.9
Metallic radius, Å	1.75 1.70 ^{b)}	1.85 1.80 ^{b)}	1.87	1.83	—	—	2.9 2.6 ^{b)}	2.3 2.0 ^{b)}
Ionic radius, Å	1.48	1.31	—	—	2.3	—	1.8	1.6
Density, g/cm ³	16	14	13.5	12.9	—	—	—	—
Covalent radius, Å	—	1.70 ^{d)}	—	—	1.8	2.3	2.6 ^{g)}	2.0 ^{g)}
Melting point, °C	430	67	—	—	350-550	-15	0-30	680
Boiling point, °C	1130	147	—	—	610	-10	630	1700
Heat of vaporisation, kcal/g-atom	31	9	Critical temperature, °C f)			192		
Heat of sublimation, kcal/g-atom	34	10	Critical pressure, atm f)			65.5		
Debye temp, °K	70	46	Critical density, g/cm ³ f)			1.847		
Entropy, cal deg ⁻¹ (g-atom) ⁻¹ (25)	17	20						

- a) [Ke 38] d) Paulings の共有結合半径の外挿値
 b) [Fr 71] e) [Gr 65]
 c) [Gr 69] f) atomic radius

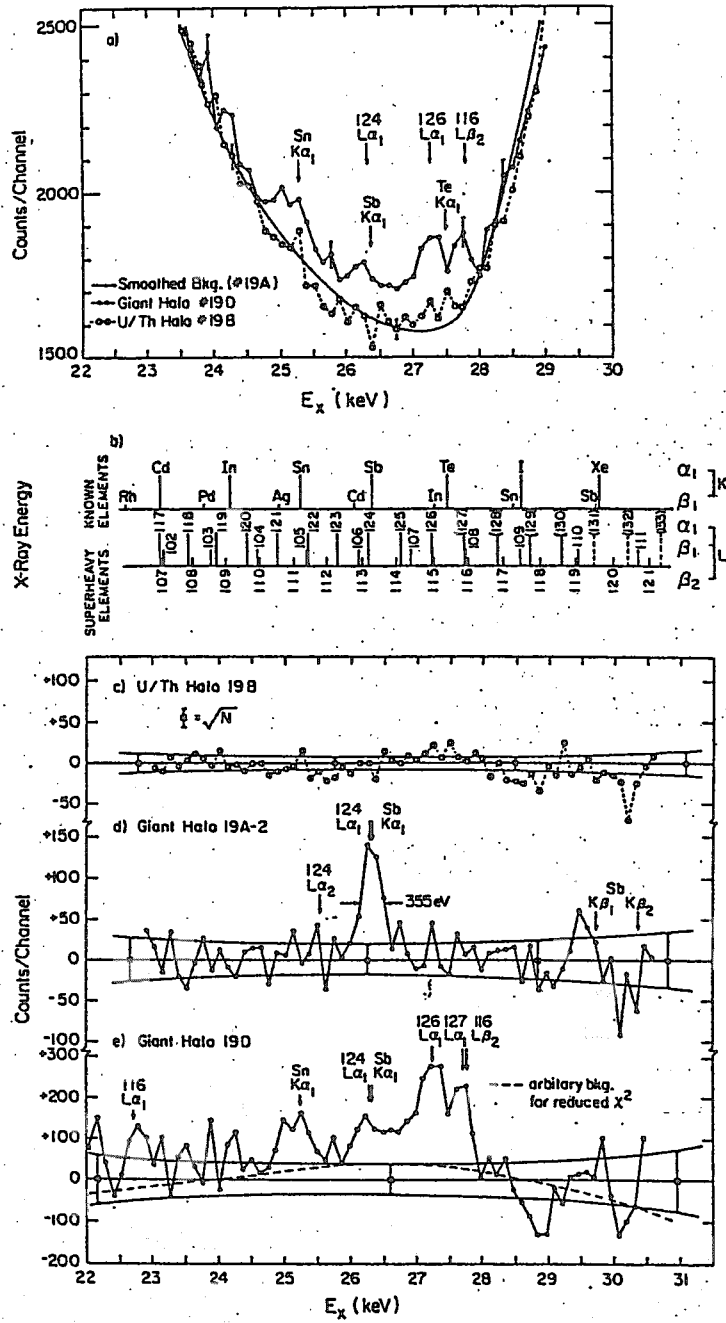


FIG. 2. Comparison of x-ray energy spectra in the window region. The spectra from Fig. 1 are shown in (a). The smoothed background shown in (a) was subtracted, after normalization, to obtain the difference spectra of (c), (d), and (e).

第2図 Gentry等のマダカスカル島産の α 線の巨大ハローを示す放射性鉍物のPIXEによって、超重元素のX線を示しているという結果。

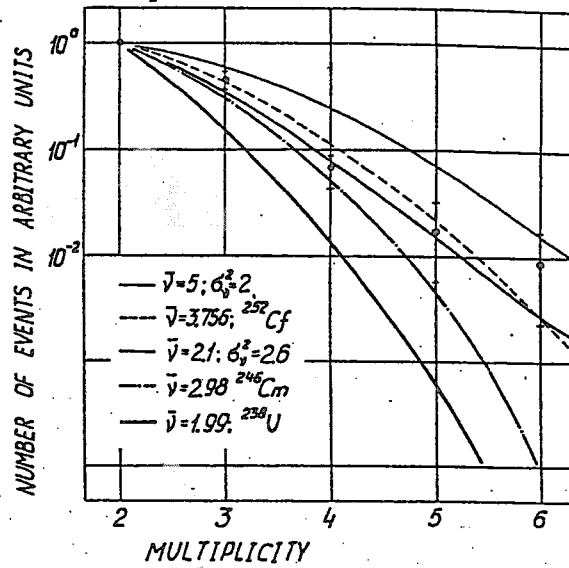
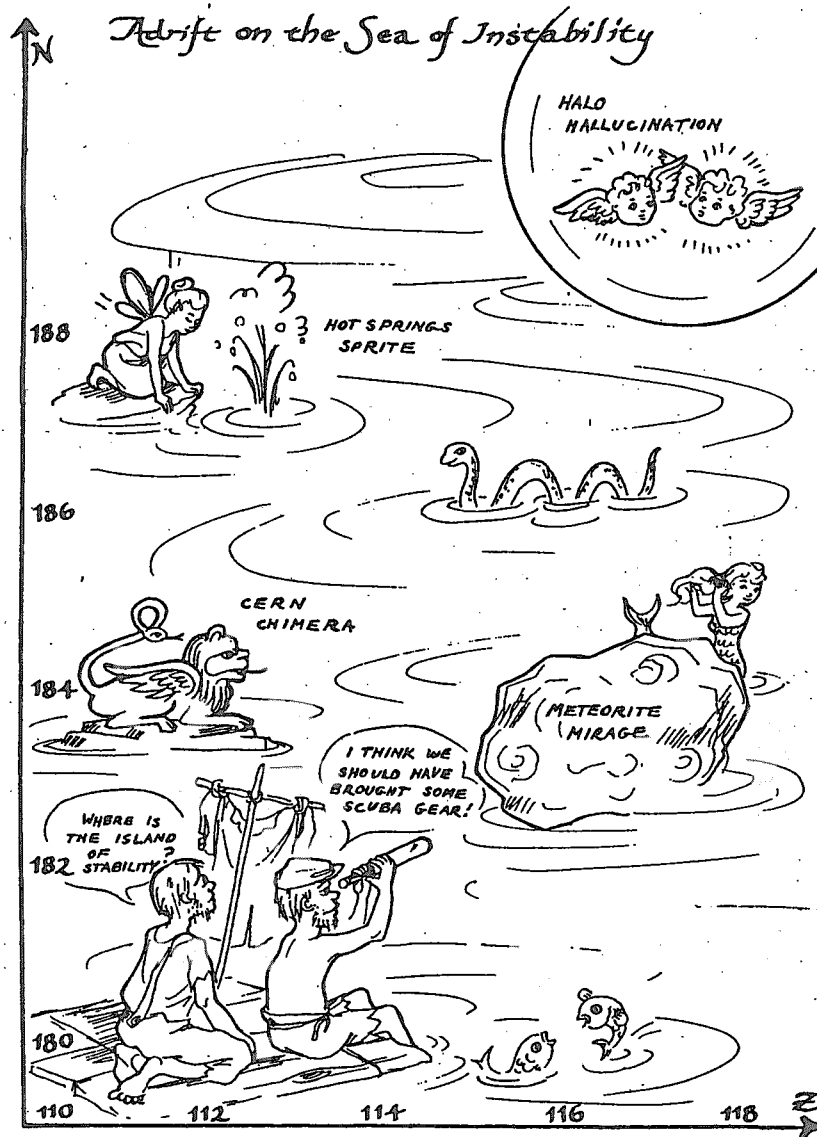


Fig. 1. The multiplicity distribution of the fission events detected in experiments with saturated resin and hydroxides. The closed circles, with the indicated statistical error bars, are obtained by the summation of the data measured at different efficiencies of singles detection ($\bar{\epsilon}=27, 38, 40$ and 54%). The multiplicity distribution curves which are the weighted mean values over the indicated efficiencies for ^{238}U , ^{246}Cm and ^{252}Cf as well as for the hypothetical spontaneous fission activities with $\bar{\nu}=5, \sigma_{\nu}^2=2$ and $\bar{\nu}=2.1, \sigma_{\nu}^2=2.6$ are also shown

第3図 Flerov 等のCheleken半島温泉水からイオン交換捕集試料の中性子同時計測の結果。



第4图 Adrift on the Sea of Instability



11. 超アクチノイド元素の核分裂特性

高宮幸一

京都大学原子炉実験所

超アクチノイド元素についての研究は、アメリカ合衆国・ドイツ・ロシア等の国々を中心に精力的に行われ、近年の日本においても原研・理研を中心に取り組まれており、次々と新しい成果があげられている。超アクチノイド元素に対する興味としては、その合成(発見)及び物理的・化学的性質の探求があるが、ここではその核分裂特性について着目して、現在までの研究の流れ及び現在の状況について紹介し、今後の展望について述べたい。

Keywords: 超重元素・超アクチノイド元素・核分裂

1. はじめに

1938年にハーンとシュトラスマン¹⁾によって核分裂が発見されて以来、多くの研究者らによって様々な視点・手法で核分裂事象に対する研究がなされてきた。また核分裂という現象は大きなエネルギーを生み出すことから、発電のためのエネルギー源として注目され、現在の日本においては総発電量の約40%を核分裂事象を利用した原子力発電が担っている。このように、我々現代人にとって非常に身近な自然現象であるといえる核分裂反応であるが、その反応機構の詳細については明らかになったとはいえないのが現状である。多くの科学者たちによってその反応のメカニズムについての研究がなされ、様々な核分裂モデル²⁻⁴⁾が提唱されているが、核分裂事象のすべてについて説明し得るまでには至っていない。しかし104番元素であるRfまでの元素の核分裂については多くの実験・観測の報告があり、核分裂片の質量分布や運動エネルギー分布、またそれらの相関についての系統的な研究(e.g. Ref. 5, 6)が進んでいる。これらの研究結果をもとに、核分裂における原子核のshellの効果や核分裂バリアの特性などが、徐々にではあるが明らかにされつつある。超アクチノイド元素の核分裂特性については、まず核分裂を起こす原子核を生成すること自体が困難であり、生成する原子核は短寿命の α 放射性核種であることがほとんどであるので、詳細にわたって検討できるような十分な統計量を持ったデータは得られていない。しかしこれまでに得られた知見をもとに、未知の領域といえる超アクチノイド元素の核分裂事象について予測をし、着実に実験データを積み上げていくことは、原子核科学の大きなトピックのひとつである超重元素の合成のための、極めて重要な基礎データとなるのは明らかである。

2. 核分裂事象の系統的研究

核分裂反応の特性を理解する上で最も重要なパラメータとして、核分裂片の質量・運動エネルギーが挙げられる。また、自発核分裂半減期や核分裂の際に放出される中性子の多重度・運動エネルギーも核分裂メカニズムを解明する上で重要なパラメータである。そしてこれらの物理量の相関関係を詳細に解析することにより、核分裂の全体像が描かれていく。そのためにはそれぞれの物理量に対して十分な観測イベントが必要であり、もし可能であれば同時計測法により全てのパラメータを核分裂イベント毎に測定することが望ましい。しかし対象とする分裂核を生成するのが困難な場合は、多くの物理量の同時計測はおろか、十分な核分裂イベントの観測さえも難しくなる。超アクチノイド元素の場合その生成断面積は1 nb以下であり、生成が観測されている超アクチノイド核種で最も生成断面積の小さいものは1 pbにも満たない。このため超アクチノイド核種の核分裂特性を明らかにするのは至難の業であるが、アメリカ合衆国・ドイツ・ロシア、そして日本でも精力的に行われている超重元素の合成、及びその性質の研究のためには、目的核種の核分裂特性についての情報は重要である。特に自発核分裂半減期は、超重元素の合成実験を行う際には重要なパラメータとなる。未知の核種である超アクチノイド核種の核分裂特性を知るには、これまでに観測された核分裂事象について系統的に調べることは大変意義深い。そこで核分裂片質量分布と自発核分裂半減期についてこれまでに観測されているデータを紹介し、その系統性を考察する。

2-1. 核分裂片質量分布の系統性

軽アクチノイド核種における核分裂事象における核分裂片質量分布をみると、この領域の核分裂は非対称分裂が主であることがわかる。軽アクチノイド核種の質量分布の特徴として、分裂親核の質量が多少変化しても、重核分裂片質量分布のピーク位置がA~140でほぼ一定である

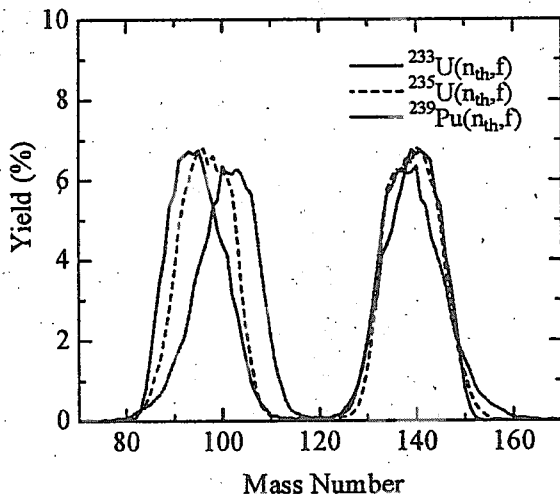


Fig. 1. $^{233}\text{U}(n_{th}, f)$, $^{235}\text{U}(n_{th}, f)$, $^{239}\text{Pu}(n_{th}, f)$ における初期核分裂片質量分布。

ことが挙げられる。例として Fig. 1 に $^{233,235}\text{U}(n_{th}, f)$ 及び $^{239}\text{Pu}(n_{th}, f)$ における初期核分裂片質量分布を示す。いずれの場合も重核分裂片の質量分布のピーク位置は140周辺であるが、軽核分裂片側は親核の質量の変化に伴いA=92 ($^{233}\text{U}(n_{th}, f)$)からA=99 ($^{239}\text{Pu}(n_{th}, f)$)まで変化している。これは一般的に重核分裂片の殻構造によるものと解釈されている。つまりZ=50もしくはN=82における球形殻の効果によりA=140付近の安定な分裂片の生成がエネルギー的に有利となり、このような質量分布が観測される。この殻構造の影響による非対称核分裂は重アクチノイド核種の核分裂においても観測さ

れるが、 $Z=100$ である Fm 以上の元素では様相が変わってくる。重アクチノイド核種の核分裂における核分裂片質量分布⁹⁾を Fig. 2 に示す。Fm の同位体で $N=156$ までのものは、軽アクチノイド核種と同様に非対称核分裂が主であるが、 $N=158$ ($A=258$) 以上の同位体では対称核分裂が優勢となる。また $Z=102$ の No、 $Z=104$ の Rf でも、それぞれ $N=156$ 、 $N=154$ 以上の同位体 (いずれも $A=258$) で非対称核分裂にかわり対称核分裂が優勢となる。これは中性子数の増加とともに $N=82$ の中性子の球殻が対称領域に近づき、 $Z=50$ の陽子の球殻と二重閉殻構造に近い核分裂片の生成が可能になるためだと考えられる。このように $N=82$ の中性子の球殻は質量分布に大きな影響を与え、超アクチノイド核種の核分裂においても影響がみられると考えられる。

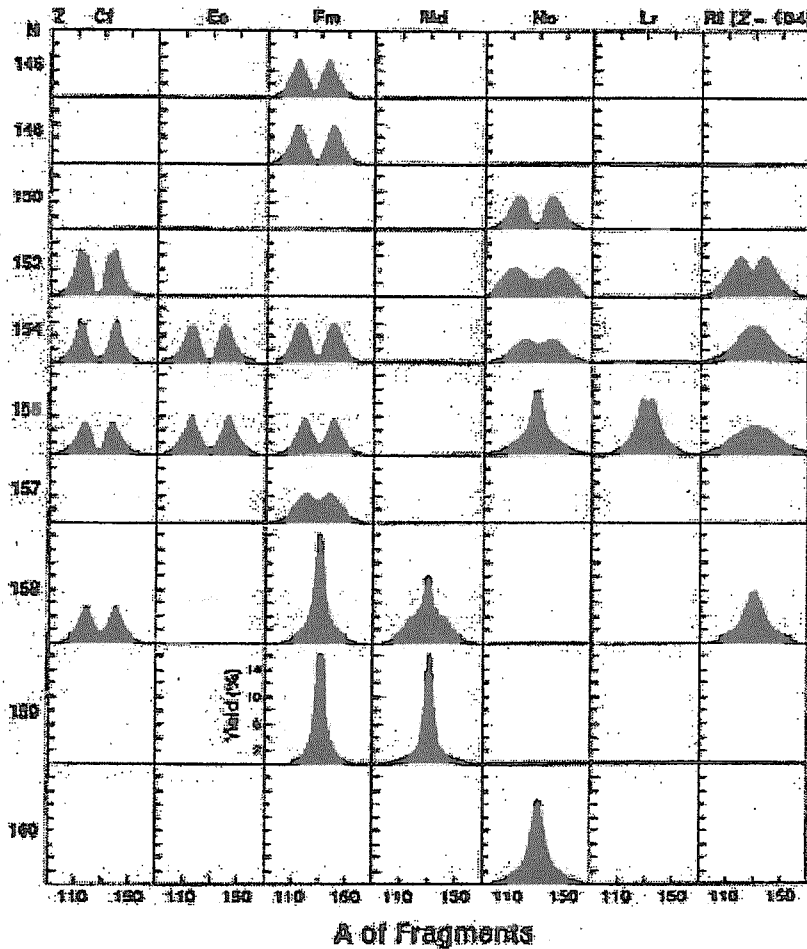


Fig. 2. $Z \geq 98$ の核種の核分裂における核分裂片質量分布。
(M. R. Lane *et al*, Phys. Rev. C 53 pp.2893-2899 (1996))

$Z \geq 104$ である超アクチノイド核種の核分裂では、上述の $Z=50$ での陽子の球殻、 $N=82$ での中性子の球殻以外のアクチノイド元素の核分裂ではみられなかった殻構造の影響も考えられる。例えば Oganessian 等⁹⁾によりその生成が報告されている $^{280}110$ では、 $A_H=208$ ($Z=82$, $N=126$), $A_L=72$ ($Z=28$, $N=44$) といった重核分裂片に安定な二重閉殻構造を持ち、軽核分裂片には陽子

の閉殻構造を持つような非常に非対称な核分裂片対が生成する可能性が考えられる。Fig. 2 にみられる系統性を考慮すると、対称核分裂が優勢であろうと思われるが、完全な対称核分裂 ($A=140, Z=55, N=85$) よりやや軽核側に $Z=50$ と $N=82$ の殻構造の影響が現われると予測できる。また、より重い超アクチノイド核種の核分裂では、ふたつの $Z=50, N=82$ の二重閉殻構造の分裂片と軽い核分裂片といった、一部のアクチノイド核分裂でも観測されている三体核分裂 10^0 がより起こり易くなる可能性も考えられる。

このように超アクチノイド核種の核分裂事象は、アクチノイド核種では見られなかった事象が起こることが予想され非常に興味深い。現在の状況では超アクチノイド核種の核分裂を十分な統計量をもって観測することは困難であるが、原研及び理研では重イオンビームの大強度化が進められており、実験可能な状況が整えられる日は近い。

2.2 自発核分裂半減期の系統性

自発核分裂の半減期は α 崩壊のそれと同様に系統的に調べられており、その系統性を見ると親核の安定性、特に殻効果についてよく理解できる。Fig. 3 に実験的に求められた自発核分裂半減期を、横軸に中性子数、縦軸に半減期(year)でプロットしたものを示す。●は偶数の中性子を持つ核種、○は奇数の中性子を持つ核種の半減期を示している。それぞれの同位体での半減期の長さをみると、中性子数 152 で半減期が長くなる傾向が表れているのがわかる。特に Fm 及び No ではこの傾向が顕著に見られる。これは $N=152$ の殻効果の影響であると考えられる。しかし Rf 以上の核種ではこの傾向は次第に見られなくなり、かわって中性子数が大きくなるほど半減期が長くなる傾向が表れる。この傾向は $N=162$ の殻効果の影響であると考えられ、Sg の α 壊変半減期の実測値と理論予想値との比較で、実験的にも証明されている。また Randrup¹¹⁾ 及び Mustafa¹²⁾ は $N=152$ において殻効果の影響が弱まるのは、second fission barrier が ground state レベルより下がってしまうために殻効果の影響が小さくなるためであるとしている。

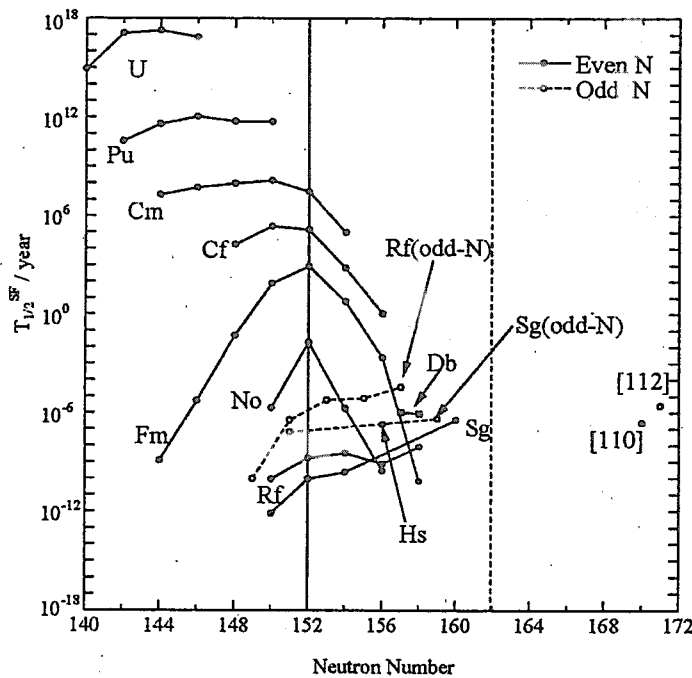


Fig. 3. 自発核分裂の半減期と中性子数の相関。

の α 壊変半減期の実測値と理論予想値との比較で、実験的にも証明されている。また Randrup¹¹⁾ 及び Mustafa¹²⁾ は $N=152$ において殻効果の影響が弱まるのは、second fission barrier が ground state レベルより下がってしまうために殻効果の影響が小さくなるためであるとしている。

超アクチノイド核種における自発核分裂半減期の理論的予測 (Smolańczuk¹³⁾) を実験値とともに Fig. 4 に示す。図中の□が計算結果を示しており、元素名(原子番号)はイタリックで示している。実験値の多い

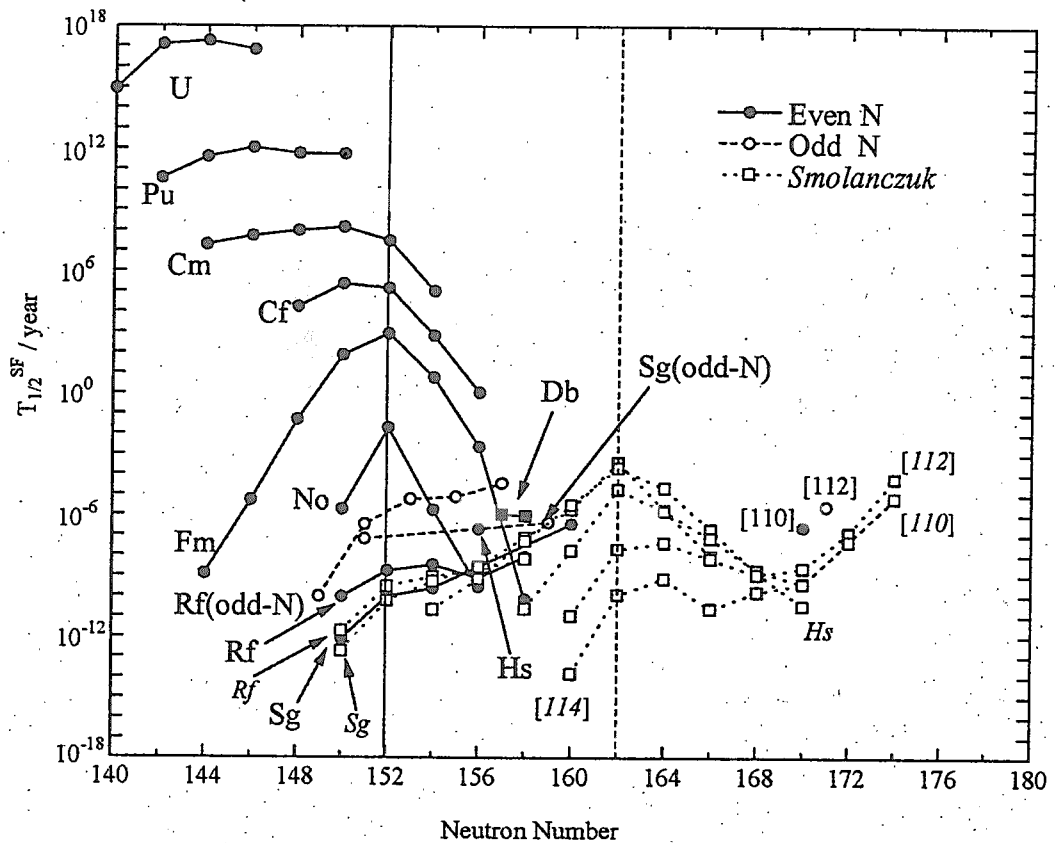


Fig. 4. 自発核分裂の半減期と中性子数の相関。

□は Smolanczuk による理論値 (図中イタリック)

N=150~160 ではよく実験値を再現しており、110, 112 番元素の計算値も実験値 (N=170, N=171) と比較的近い値となり、かつ傾向も再現している。この図から前述した N=162 における明らかな殻構造の影響とともに、更に大きな中性子数での殻構造の影響が窺える。また 110, 112 番元素 (N=170, N=171) での実験値の傾向からも同様のことが考えられる。これは N=184 での殻構造の影響によるものと考えられ、ある程度の強度の RI ビームを用いた実験が可能になれば、N=184 をもった比較的安定な超重元素の合成が可能となるだろう。未知の安定元素に向かって超重元素の探索はこれから更にエキサイティングになっていく。

3. 超アクチノイド元素の核分裂研究

ここまで超アクチノイド核種についての実験結果の中で、質量分布及び自発核分裂半減期について、その系統性について述べた。はじめに述べたように核分裂反応の特性を詳細に知るには、多くの核分裂事象について複数のパラメータについての測定が必須であるが、現在の加速器の性能では超アクチノイド核種の核分裂事象についての十分な統計量を持った観測は非常に困難である。このように厳しい条件のもとではあるが、工夫を凝らした様々な測定装置を用いて核分裂の観測が行われている。

Table 1 に $Z > 100$ である核種の核分裂事象を観測した実験を、合成に用いた反応系、観測された核分裂イベント数、実験を行った施設・加速器及び実験装置、観測に用いた検出器、観測の結果得られた半減期とともに示す。観測された核分裂イベント数は ^{270}Sg の実験を除いて非常に少ないことがわかる。また生成する核種の半減期は 100 秒未満のものがほとんどで、 10^{-3} 秒以下のものもある。このようにイベント数が少なく、半減期の短い反応で生じる核分裂片の観測には、インフライトでの位置検出可能な半導体検出器を用いた測定が行われる。照射されたターゲットで生成される(副生成物を含んだ)目的核種は SHIP(GSI)¹⁴⁾ や VASSILISSA(FLNR)¹⁵⁾ のような分離装置を用いて分離される。分離された目的核種は検出器に入射されるが、入射・崩壊の起こった位置の検出が可能であるため、一連の崩壊(α 崩壊・自発核分裂)の相互関係についての情報を、放出粒子のもつ運動エネルギーとともに測定できる。このため検出器に入射した核種の同定に大きな威力を発揮する。

ある程度(数秒)の半減期を持つ核種の核分裂の観測には、ガスジェット搬送装置などと組み合わせた回転円盤型測定装置(MG Rotating Wheel System¹⁶⁾ など)やテープ装置が用いられる。これらの装置での核分裂片の測定には半導体検出器が用いられ、サンプル捕集位置に近距離に配置できるので効率の良い測定が可能である。またサンプル捕集膜としてポリプロピレン薄膜などを利用することにより、核分裂片対の同時計測(二重エネルギー測定)を行うこともできる。 α 線のエネルギー測定もできるので、着目する α 線のエネルギーにゲートをかけ、回転装置もしくはテープ装置によるサンプルの移動を制御することにより核種の同定も可能になる。これらの装置は比較的簡単なシステムであり、超アクチノイド核種の核分裂片の観測に非常に便利である。

このような装置を用いて、Table 1 に示すような反応系でイベントの少ない $Z > 100$ 領域の核種の核分裂事象の観測がなされている。しかし、超アクチノイド元素の核分裂事象を観測する上で前提となるこれらの元素の合成は、これまでの cold fusion や hot fusion を用いた反応では、その生成断面積はピコバーンオーダーとなり、加速器の性能の向上だけでは核分裂事象の十分な観測をするのは非常に困難である。そこで、変形した原子核どうしをその対称軸が直角となるような配置で融合させるというユニークな hugging fusion¹⁷⁾ という合成過程も考えられている。このための実験的な検証もすでに始まっており、今後の展開が非常に楽しみである。またこのような変形核同士の融合を考える場合、その逆過程ともいえる核分裂の反応機構を理解することが必要であり、超重元素の核分裂のみならずアクチノイド核種の核分裂反応機構について更なる研究を続け、より理解を深めていかねばならない。

Table 1. Z>100 の領域で観測された自発核分裂事象。

Z	N	A	Nuclei	t _{1/2}	Ref.	Year	Reaction	SF Events	Facility	Accelerator	Apparatus	Method
101	159	260	²⁶⁰ Md		18	1990	²² Ne+ ²⁵⁴ Es		LBL	88-inch Cyclotron		SSBD(2E)
102	154	256	²⁵⁶ No	550s	19	1990	¹² C+ ²⁴⁸ Cm		LBL	88-inch Cyclotron	MG R.W.S.	P.S.SSD
102	156	258	²⁵⁸ No	1.2ms	20	1989	¹³ C+ ²⁴⁸ Cm		LBL	88-inch Cyclotron	SWAMI	SSBD(2E)
103	156	259	²⁵⁹ Lr	6.68s	21	1992	¹⁵ N+ ²⁴⁸ Cm	537	LBL	88-inch Cyclotron	MG R.W.S.	P.S.SSD
103	156	259	²⁵⁹ Lr	31s	22	1992	¹⁵ N+ ²⁴⁸ Cm	442	LBL	88-inch Cyclotron	MG R.W.S.	P.S.SSD
104	149	253	²⁵³ Rf	48 μs	23	1997	⁵⁰ Ti+ ²⁰⁸ Pb		GSI	UNILAC	SHIP	P.S.SSD
104	150	254	²⁵⁴ Rf	23 μs	23	1997	⁵⁰ Ti+ ²⁰⁸ Pb	~130	GSI	UNILAC	SHIP	P.S.SSD
104	152	256	²⁵⁶ Rf	9ms	24	1985	¹² C+ ²⁴⁸ Cf		LBL	88-inch Cyclotron	RT	fission track
104	152	256	²⁵⁶ Rf	6.2ms	23	1997	⁵⁰ Ti+ ²⁰⁸ Pb	>1500	GSI	UNILAC	SHIP	P.S.SSD
104	153	257	²⁵⁷ Rf	3.8s	24	1985	¹² C+ ²⁴⁸ Cf		LBL	88-inch Cyclotron	RT	fission track
104	154	258	²⁵⁸ Rf	13s	24	1985	¹⁶ O+ ²⁴⁶ Cm		LBL	88-inch Cyclotron	RT	fission track
104	155	259	²⁵⁹ Rf	3.4s	24	1985	¹⁶ O+ ²⁴⁵ Cm	20	LBL	88-inch Cyclotron	RT	fission track
104	156	260	²⁶⁰ Rf	22.4ms	24	1985	¹⁶ O+ ²⁴⁸ Cm		LBL	88-inch Cyclotron	RT	fission track
104	158	262	²⁶² Rf	55ms	24	1985	¹⁶ O+ ²⁴⁸ Cm		LBL	88-inch Cyclotron	RT	fission track
104	158	262	²⁶² Rf		25	1996	²² Ne+ ²⁴⁴ Pu	>200	LBL	88-inch Cyclotron	MG R.W.S.	PIPS
105	158	263	²⁶³ Db	27s	26	1992	¹⁴ O+ ²⁴⁹ Bk		LBL	88-inch Cyclotron	tape system	PIPS
106	152	258	²⁵⁸ Sg	2.9ms	27	1997	⁵¹ V+ ²⁰⁹ Pb		GSI	UNILAC	SHIP	P.S.SSD
106	154	260	²⁶⁰ Sg	7.2ms	28	1985	⁵⁴ Cr+ ²⁰⁸ Pb	11	GSI	UNILAC	SHIP	P.S.SSD
106	159	265	²⁶⁵ Sg	13s	29	1998	²² Ne+ ²⁴⁸ Cm	3	GSI	UNILAC	OLGA	PIPS
106	160	266	²⁶⁶ Sg	11s	29	1998	²² Ne+ ²⁴⁸ Cm	3	GSI	UNILAC	OLGA	PIPS
106	164	270	²⁷⁰ Sg		30	1999	²² Ne+ ²⁴⁸ Cm	~106	FLNR	U-400 Cyclotron	CORSET	MCP
108	169	277	²⁷⁷ 108		31	1999	⁴⁸ Ca+ ²⁴⁴ Pu	1	FLNR	U-400 Cyclotron	Dubna Gass-filled Recoil Separator	P.S.SSD
110	170	280	²⁸⁰ 110	7.5s	32	2000	⁴⁸ Ca+ ²⁴⁴ Pu	2	FLNR	U-400 Cyclotron	Dubna Gass-filled Recoil Separator	P.S.SSD
112	171	283	²⁸³ 112	81s	33	1999	⁴⁸ Ca+ ²³⁸ U	2	FLNR	U-400 Cyclotron	VASSILISSA	P.S.SSD

P.S.SSD Position Sensitive SSD
 RT Recoil Tape-Transport System
 MG R.W.S. MG Rotating Wheel System

References

- 1) O.Hahn and F.Strassmann, *Naturwissenschaften*, **27**, 11 (1939).
- 2) P.Fong, "Statistical Theory of Nuclear Fission", Gordon and Breach, New York (1969).
- 3) B.D.Wilkins, E.P.Steinberg, and R.R.Chasman, *Phys. Rev. C* **14**, 1832 (1976).
- 4) U.Brosa S.Grossmann, and A.Müller, *Phys. Rep.* **197**, 167 (1990).
- 5) D.C.Hoffman, *Nucl. Phys.* **A502**, 21 (1989).
- 6) D.C.Hoffman and M.R.Lane, *Radiochim. Acta* **70/71**, 135 (1995).
- 7) Yu.A.Lazarev, *et al.*, *Phys. Rev. C* **54**, 620 (1996).
- 8) M. R. Lane, *et al.*, *Phys. Rev. C* **53**, 2893 (1996).
- 9) Yu.Ts.Oganesian, *et al.*, *Phys. Rev. C* **62**, 041604(R) (2000).
- 10) A.Sandulescu, *et al.*, *Phys. Rev. C* **60**, 044613 (1999).
- 11) J.Randrup, *et al.*, *Phys. Rec. C* **13**, 229 (1976).
- 12) M.G.Mustafa and R.L.Ferguson, *Phys. Rev. C* **18**, 301 (1978).
- 13) R.Smolańczuk, J.Skalski, and A.Sobiczewski, *Phys. Rev. C* **52**, 1871 (1995).
- 14) G.Münzenberg, *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.* **161**, 65 (1979).
- 15) A.V.Yeremin, *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth. B* **126** (1997).
- 16) D.C.Hoffman, *et al.*, *Phys. Rec. C* **22**, 1581 (1980).
- 17) A.Iwamoto, *et al.*, *Nucl. Phys.* **A596**, 329 (1996).
- 18) J.F.Wild, *et al.*, *Phys. Rev. C* **41**, 649 (1990).
- 19) D.C.Hoffman, *et al.*, *Phys. Rev. C* **41**, 631 (1990).
- 20) E.K.Hulet, *et al.*, *Phys. Rev. C* **40**, 770 (1989).
- 21) K.E.Gregorich, *et al.*, *Phys. Rev. C* **45**, 1058 (1992).
- 22) T.M.Hamilton, *et al.*, *Phys. Rev. C* **46**, 1873 (1992).
- 23) F.P.Heßberger, *et al.*, *Z. Phys. A* **359**, 415 (1997).
- 24) L.P.Somerville, *et al.*, *Phys. Rev. C* **31**, 1801 (1985).
- 25) M.R.Lane, *et al.*, *Phys. Rev. C* **53**, 2893 (1996).
- 26) J.V.Kratz, *et al.*, *Phys. Rev. C* **45**, 1064 (1992).
- 27) R.Dressler, *et al.*, *Phys. Rev. C* **59**, 3433, (1999).
- 28) G.Münzenberg, *et al.*, *Z. Phys. A* **322**, 227 (1985).
- 29) A.Türler, *et al.*, *Phys. Rev. C* **57**, 1648 (1998).
- 30) M.G.Itkis, *et al.*, *Phys. Rev. C* **59**, 3172 (1999).
- 31) Yu.Ts.Oganesian, *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3154 (1999).
- 32) Yu.Ts.Oganesian, *et al.* *Phys. Rev. C* **62**, 041604 (2000).
- 33) Yu.Ts.Oganesian, *et al.* *Eur. Phys. J. A* **5**, 63 (1999).



12. 超アクチノイド元素の核構造研究 Nuclear Structure Studies for Transactinide Isotopes

浅井 雅人

日本原子力研究所 先端基礎研究センター

Masato ASAI

Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute

Experimental studies on nuclear structure around transactinide isotopes are reviewed. Alpha-gamma spectroscopy is proposed to derive definitive information on nuclear structure around this region.

Keywords: Nuclear structure, Transactinide.

1. 重元素領域の核構造

原子核の殻模型によって陽子数 $Z=114(126)$, 中性子数 $N=184$ に予想される 2 重閉殻構造は、球形で安定な超重元素の存在を予言し、その合成と確認のため様々な研究が行われている。超重元素の安定性は閉殻の強さに大きく依存し、重元素領域の核構造研究も主に殻構造に関連した事柄に興味が置かれている。実験的にはこれまで 116 番元素 $^{292}116_{176}$ あるいは 118 番元素 $^{293}118_{175}$ まで合成されたとの報告 [1,2] があるが、核構造に関する実験的に確かな情報は 100 番元素 Fm を超える核種では驚くほど少ない。

Möller 等 [3] の理論計算によると、超アクチノイド領域の原子核の変形度は中性子数が 168 を超えたあたりから急激に $\beta_2 = 0.2$ 程度の変形度を持つ変形核から球形核へと遷移する。一方陽子数に関しては閉殻とされる $Z=114$ 及びその近傍核であっても $N < 164$ の領域では $\beta_2 = 0.2$ 程度の変形度がある。従ってこれまでこれら球形核の領域に到達した実験は 114, 116, 118 番元素合成に関係する一連の報告 [1,2] のみであり、GSI での 112 番元素合成実験を含む一連の実験 [4] やそれ以外のすべての重・超アクチノイド元素の研究は変形核領域の核種に関するものであると言える。変形核領域では、自発核分裂及び α 崩壊の半減期あるいは Q_α の系統性から $N=152$ と $N=162$ に shell gap があることが知られている。これは球形核における閉殻構造とは異なり、変形度が大きい領域で現れる shell gap であり [3,5]、 $N=152$ と $N=162$ の核種は周辺核種より安定で変形度が大きい。実験で詳細に調べることができるのはこの領域の核種までであることから、重元素の核構造に関する実験的研究はこの領域の原子核の変形度や Nilsson 軌道のエネルギー間隔などに注目したものになる。

2. 核構造に関する実験的研究

重元素領域の原子核の多くは α 崩壊し、核種の同定もほとんどは α 崩壊を観測することで行われていることから、 α 崩壊の半減期、 α 線エネルギー、分岐比及び抑止係数などの実験データは比較的豊富である。しかしそれらの実験データから核構造に関する確かな情報を得るにはデータ不足であると言える。核構造に関する情報は α 崩壊や自発核分裂の半減期からだけでも得ることはできるが、より確かな情報を得ようとすると、最低限原子質量の値、できれば励起準位のエネルギーやスピン・パリティ、陽子中性子の軌道配位を決

定したい。これらの物理量は原理的には α 線のエネルギーや微細構造、抑止係数から求めることができるが、現実には相当の統計量がない限り α 線の測定のみから上記の物理量を決めることは困難なことが多い。例えば原子質量の値は α 崩壊の Q_α 値から求めることができる。偶偶核の場合、観測される α 線は娘核の基底状態に遷移するものが主であり、観測された α 線エネルギーに反跳エネルギーの補正を加えることで直接 Q_α 値を求めることができる。しかし奇核や奇奇核の場合、通常観測される最も強度の大きい α 線は娘核の励起準位に遷移するものである (Fig. 1 参照)。従って微細構造の観測や α 崩壊後の γ 線あるいは内部転換電子の観測により励起準位のエネルギーを決めない限り原子質量を決定することはできない。超アクチノイド領域で α 線が観測されている偶偶核は非常に少なく、Rfで1核種、Sgで2核種、Hsで1核種、それに加えて最近報告された116番元素からの崩壊連鎖上の3核種 [1] と $^{270}110 \rightarrow ^{266}\text{Hs} \rightarrow$ の2核種 [6] のみである。

一方準位構造についても励起準位が実験的に確立されている核種は僅かである。原子番号100番以上では、 $^{254, 255, 256}\text{Fm}$ の3核種のみ詳細な核分光実験によって励起準位の構造が調べられている。これらは半減期の長い $^{254, 256}\text{Es}$ の β^- 崩壊や $^{253}\text{Es}(\alpha, xn)$ 反応で比較的大量に合成できる $^{255, 256}\text{Md}$ のEC崩壊核分光によって調べられている。 α 線の微細構造や α - γ 同時計数測定によって励起準位の構造や軌道配位が比較的明らかな核種は ^{251}Fm , $^{251, 253}\text{No}$ の3核種のみで、この他偶偶核の第1励起準位のエネルギーが測定されている ^{248}Fm がある。これ以外でもいくつかの核種で α 線の微細構造などが観測されているが、準位構造を明らかにできるものはほとんどない。

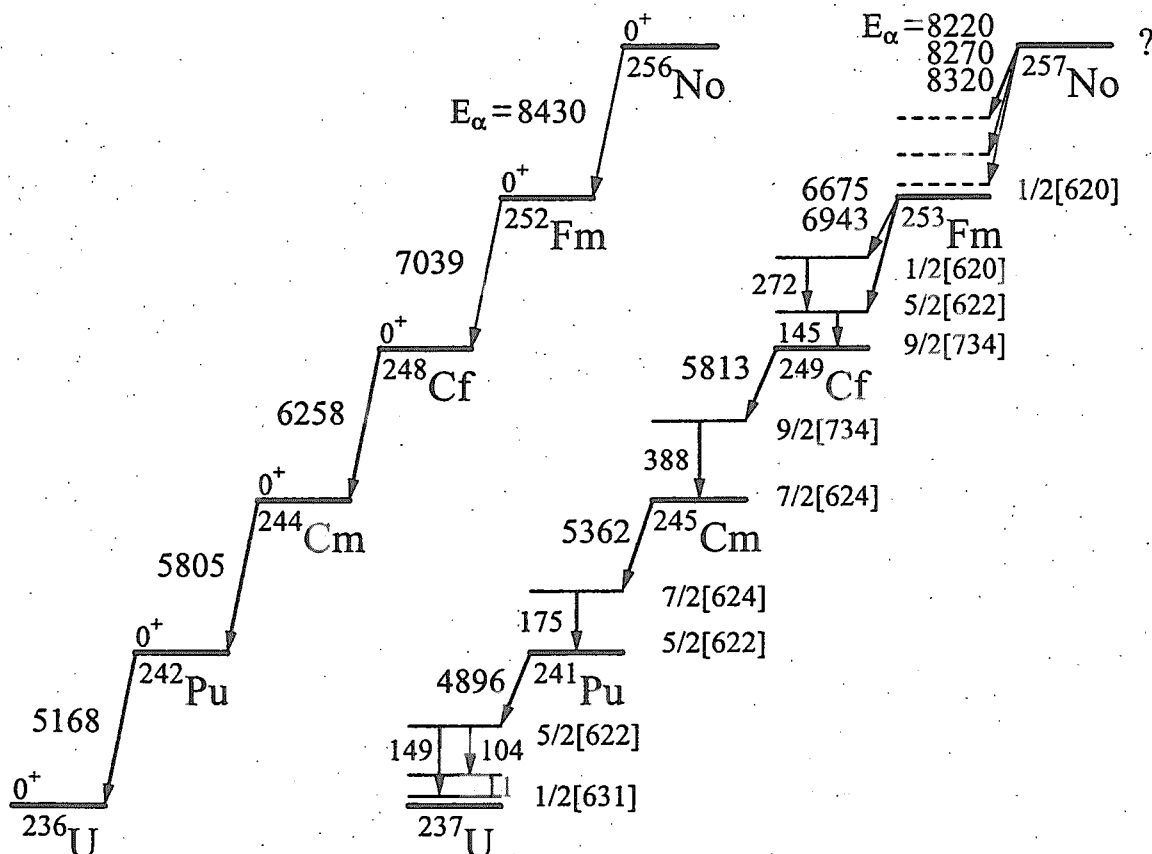


Fig. 1. Alpha-decay pattern for typical even-even and odd-mass decay chains.

最近反跳生成核分離装置と Ge 検出器を組み合わせた Recoil Decay Tagging という手法によって、 $^{252,254}\text{No}$ の基底状態回転バンドがスピン 16^+ 程度まで観測された [7,8]。この手法は、反跳生成核分離装置のターゲット位置に Ge 検出器を多数配置し、重イオン核融合反応で合成された生成核からの即発 γ 線をターゲット位置で測定し、且つその反跳生成核を分離して位置検出型 Si 検出器に打ち込み、その後の α 崩壊を検出することで γ 線を放出した核種を特定する、というものである。重元素の合成反応では核反応を起こした原子核のほとんどが核分裂してしまい、融合して重元素を生成する割合は非常に小さい。従って普通に γ 線を測定するだけでは膨大な量の核分裂生成物起源の γ 線に隠れて目的とする重元素からの γ 線を観測することはできない。これまで重イオン核融合反応を用いてインビーム γ 線核分光実験がなされた核種で最も重い元素が Pu であったことを考えると、No の測定に成功したことはまさに画期的であったと言える。しかしこの手法によって重元素の核分光実験が飛躍的に進むとは言い切れない。上記の実験では $^{252,254}\text{No}$ の合成に $^{206,208}\text{Pb}(^{48}\text{Ca}, 2n)^{252,254}\text{No}$ 反応を用いているが、この反応の生成断面積は重元素合成反応のなかでも桁違いに大きな値であり、特に $^{208}\text{Pb}(^{48}\text{Ca}, 2n)^{254}\text{No}$ 反応の生成断面積は $2 \mu\text{b}$ もある。今後の装置の改良により幾らか改善されると思われるが、この方法が適用できるのは生成断面積数 100 nb が限界ではないかと思われる。

3. 今後の方向性

EC 崩壊や β^- 崩壊を用いた核分光及びインビーム核分光はある程度生成断面積が大きい核種でなければ適用できないことから、重元素の核構造を研究するにはやはり α 崩壊核分光が最も有効である。 α 崩壊核分光を推進する上で重要なことは、まず第一に統計を増やすこと、そして α 線だけでなく γ 線や内部転換電子を測定することである。特にそれらの実験データから、励起準位のエネルギーに加えて遷移の多重極度や準位のスピン・パリティを決定し、更に Nilsson 軌道の同定までできれば、核構造を明らかにする上で非常に確かな情報を得ることができる。

具体的には、現在原研で比較的大量に合成することができ、且つ核構造研究の観点からも重要な $^{259,261}\text{Rf}$, ^{257}No の α - γ 同時計数測定を最初に考えている。Fig. 1 にも示したように、 ^{257}No の α 崩壊で励起される娘核 ^{253}Fm の励起準位のエネルギーやスピン・パリティは判っておらず、 ^{257}No の基底状態の軌道配位も不明である。最もエネルギーの高い α 線が ^{253}Fm の基底状態に遷移しているものかどうかを明らかにするだけでも、 ^{257}No の原子質量の決定や基底状態の配位の推定に重要な情報を与える。

^{257}No の親核である ^{261}Rf は 8.3 MeV の α 線を 1 本だけ放出し、その抑止係数の小さいことが知られている [9]。すなわちこの α 線は ^{261}Rf の基底状態と同じ中性子軌道配位を持つ ^{257}No の励起準位への遷移とわかる。最近ガス充填型反跳生成核分離装置を用いて ^{261}Rf を合成・分離し α 線の再測定が行われたが、やはり 8.3 MeV の α 線ピークが 1 本だけ観測されている [10]。ところが親核である ^{265}Sg からの崩壊連鎖を観測したデータには、 ^{261}Rf が 8.5 MeV の α 線を放出している事象が観測されている [4,11]。もしこれが ^{257}No の基底状態への遷移であるとすれば、 8.3 MeV の α 線は 200 keV 程度のエネルギーを持つ励起準位への遷移ということになり、その後そのエネルギーに相当する γ 線を放出する可能性がある。 α - γ 核分光の制約は、 α 線が基本的に低励起準位にしか強く遷移しないことにあり、更に重元素の低エネルギー γ 遷移の場合内部転換係数が非常に大きくなるため γ 線が観測できないことが多い。しかし 200 keV 程度のエネルギーがあれば γ 線を観測できる可能性は高

く、励起準位のエネルギーが判れば原子質量を決定できる。更に γ 線とKX線, LX線との強度比から遷移の多重極度を決定できるので、準位のスピン・パリティをも決定できる。内部転換電子が測定できればもっと効率の良い測定が可能になる。

^{261}Rf はGSIで観測された112番元素 $^{277}\text{112}$ の α 崩壊連鎖上の核種であり、その原子質量の値や基底状態の配位といった情報はより重い原子核の構造を明らかにする上で基礎となる重要なデータである。特に $^{277}\text{112}$ の α 崩壊連鎖上には高エネルギーアイソマーが存在するとも言われており [4]、この崩壊連鎖上の原子核の構造を軽い核から順々に調べ確立していくことは非常に重要である。

References

- [1] Yu. Ts. Oganessian *et al.*, Phys. Rev. C **63**, 011301 (2000).
- [2] V. Ninov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **83**, 1104 (1999).
- [3] P. Möller *et al.*, At. Data Nucl. Data Tables **59**, 185 (1995).
- [4] S. Hofmann and G. Münzenberg, Rev. Mod. Phys. **72**, 733 (2000).
- [5] S. Cwiok *et al.*, Nucl. Phys. A **573**, 356 (1994).
- [6] S. Hofmann *et al.*, Eur. Phys. J. A **10**, 5 (2001).
- [7] P. Reiter *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 509 (1999).
- [8] M. Leino *et al.*, Eur. Phys. J. A **6**, 63 (1999).
- [9] A. Ghiorso *et al.*, Phys. Lett. **32B**, 95 (1970).
- [10] Yu. A. Lazarev *et al.*, Phys. Rev. C **62**, 064307 (2000).
- [11] M. Schädel *et al.*, Nature **388**, 55 (1997).



13. 新アクチノイド核種の同定と崩壊特性

東京都立大学理学研究科 大浦泰嗣

本研究は日本原子力研究所超アクチノイド元素核化学研究グループ，名古屋大学工学研究科河出清研究室，ならびに東京都立大学理学研究科中原弘道研究室の共同研究である。

Using gas-jet coupled on-line isotope separator, decaying properties of neutron deficient actinide nuclides were studied. The half lives of ^{233}Am , which is a new isotope, ^{234}Am , ^{235}Am , and ^{236}Am were precisely determined as well as energy of alpha-rays and alpha decay intensities. EC decaying isomer was found in ^{236}Am and a decay scheme of ^{236}Am was constructed. Furthermore a new isotope, ^{237}Cm , was identified and an energy of alpha-ray and a preliminary half life were determined.

Key words: Gas-jet, ISOL, Am, Cm, Alpha decay, New isotope

はじめに

中性子不足アクチノイド核種領域には，半減期が数分と予測されているにもかかわらず，未発見の核種や存在が確認されているもののその壊変特性の不明確な核種が多数ある。この領域の研究が困難な理由として，第 1 に，陽子ドリップライン近傍では，中性子の分離エネルギーが高くなり，蒸発残留核が生成しにくい。また，核分裂過程が強くなるため，蒸発残留核ができたとしても残存する確率が低い。第 2 に，これら核種の主要な壊変形式が電子捕獲壊変 (EC) 壊変であると予想され，EC 壊変に伴う特性 X 線を検出する必要があり，バックグラウンドとの競争で検出下限が高くなる。

この領域での未知核種の探索とその壊変形式の研究は，陽子数の多い原子核の安定性を理解する上で非常に興味深い。また，この領域での主な壊変形式は，EC 壊変であるが， α 壊変にも非常に興味を持たれる。この領域に位置する $^{235, 236}\text{Am}$, ^{239}Cm 及び ^{241}Bk などは，超アクチノイド元素である $^{255, 256}\text{Db}$ や ^{259}Sg , ^{261}Bh から始まる α 壊変連鎖の途中に位置している。そのため，これら核種の α 線エネルギーを決定することは，超アクチノイド核種の原子核質量を求めるために重要である。そこで，我々は上記の問題点を克服するため，ガスジェット搬送装置結合型オンライン同位体分

分離器を新アクチノイド核種研究用に改良し、中性子不足 Am 同位体の同定とその壊変特性を調べてきたので報告する。

実験装置

実験は日本原子力研究所タンデム加速器に設置されているオンライン同位体分離器(ISOL)にガスジェット搬送装置を結合して行った。核反応槽は多重標的型で、標的より飛び出した核反応生成物は PbI_2 クラスタに捕捉され、He ガス気流により ISOL へ搬送される。ここで表面電離型イオン源によりイオン化後、目的質量数のイオンを質量分離した。質量分解能は $A=208$ で約 800 であった。また、核反応槽から質量分離後までの生成物の全搬送分離効率は ^{237}Am で 0.25~0.4% であった。質量分離された核種は実験目的に合わせて3種類の測定装置(図1)により自動測定した。図1aは特性 X 線測定用で、質量分離された核種を Al 箔でコーティングされたテープに打ち込み、検出器まで一定時間間隔で自動的に搬送する。検出器に低エネルギー光子検出器 LOAX と広帯域検出器 GMX の2台を用いて、時間情報を加えたりストモードでデータを取得した。 α 線測定用に図1(b)と1(c)の2種類の装置を開発した。1(b)は回転測定装置で質量分離された核種を厚さ $10\mu m$ の VYNS 樹脂(塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合体)フィルムに打ち込み、一定時間間隔で 90° ごと回転させ、向かい合わせに2台配置した(打ち込みを行うポートのみ1台)4対の Si PIN フォトダイオード検出器($18 \times 18 mm$)で α 線を測定した。また、1ポートに LOAX 検出器も配置し、特性 X 線/ γ 線の測定も行った。この装置の α 線エネルギー分解能は 40-50keV であった。1(c)は質量分離した核種を直接 Si PIN 検出器へ打ち込み、 α 線と特性 X 線/ γ 線の同時計測を行った。

結果と考察

本研究で得た中性子不足アクチノイド核種の壊変特性を表1にまとめた。Am 同位体は、Al 箔に電着した ^{235}U または ^{233}U に 6Li を照射して合成した。また、 ^{237}Cm は ^{237}Np に 6Li を照射して合成した。()内の斜体は Hall¹⁾により報告値である。

^{236}Am は $^{235}U(^6Li, 5n)$ 反応により合成し、EC 壊変に伴う特性 X 線と γ 線は図 1a の装置で、 α 線は図 1b の装置で観測した。 $\gamma-\gamma$ 同時計数より図 2 に示す壊変図式を得た²⁾。 ^{236}Am にはともに EC 壊変する核異性体が存在した。一つは半減期 3.6 ± 0.2 分の high-spin(5)状態、これが基底状態と考えられる。もう一つは、半減期 2.9 ± 0.2 分の low spin (1)状態である。 ^{236g}Am の EC 壊変の主遷移は ^{236}Pu の 1185.5keV レベ

表1 本研究で得た中性子不足アクチノイド核種の壊変特性

	半減期 [分]	α 線エネルギー [keV]	α 壊変分岐比 [%]
^{236}Am	3.6 ± 0.2 2.9 ± 0.2 (4.4 ± 0.8)	6150 (6410)	$(4.0 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ (4.2×10^{-2})
^{235}Am	10.3 ± 0.6	6457 ± 14	$(4.0 \pm 0.5) \times 10^{-1}$
^{234}Am	--- (2.32)	--- (6460)	$< 4 \times 10^{-2}$ (3.9×10^{-2})
^{233}Am	3.2 ± 0.8	6780 ± 17	> 3
^{237}Cm	~ 10	6660 ± 10	---

ルへの $5 \rightarrow 5$ 許容遷移で, $\log ft = 4.9$ である. ^{236m}Am では 1340.8keV レベルへの $1 \rightarrow 2$ 許容遷移で同様に $\log ft = 4.9$ である. $A \geq 237$ の Am 同位体の EC 壊変では $\log ft$ が約 6 で第一禁止遷移が支配的あるのに対し, ^{236}Am は $\log ft =$ 約 5 の許容遷移が支配的であり, 非常に速い遷移をする. 図 3 に質量数 236 での α 線スペクトルを示す. Hall は ^{236}Am の α 線エネルギーとして 6410keV を報告しているが, このエネルギー領域で有為な α 線は観測されなかった. しかし, 6150keV にピークが観測され, 統計が不十分であったがこのピークはほぼ特性 X 線の測定により得られた ^{236}Am の半減期で減衰していた. よって, この 6150keV のピークを ^{236}Am 由来と同定した. また, α 壊変分岐比は 0.004% であった.

^{235}Am に関しても, 特性 X 線と α 線を ^{236}Am と同様に観測した. テープ装置と回転測定装置による Pu K_{α} X 線の減衰曲線から得た半減期はそれぞれ 9.3 ± 0.5 分と 9.5 ± 1.0 分であり良く一致した. 図 4 に質量数 235 での α 線スペクトルを示す. 6.457MeV にピークが観測され, 半減期 10.7 ± 0.7 分で減衰した. この半減期は特性 X 線測定から得られた半減期と一致しており, 6.457MeV を ^{235}Am の α 線と同定した. α 線分岐比は $0.40 \pm 0.05\%$ であった. また, ^{235}Am の半減期はこれらの平均から 10.3 ± 0.6 分とした.

^{234}Am は $^{233}\text{U}(^6\text{Li}, 5n)$ 反応を利用して合成し, 回転測定装置により観測したが, ^{234}Am の EC 壊変娘核種である ^{234}Pu が観測された. この ^{234}Pu は ^{218}Rn までいたる α 壊変鎖を形成し, ^{234}Am 測定を妨害する. そこで, α - α 相関が認められ ^{234}Pu からの α 壊変鎖であると同定できるイベントを差し引いた. この差し引きを行った質量数 234 の α 線スペクトルを図 5 に示した. しかしながら, ^{234}Pu に相関するイベントをすべて

取りのぞけたとは言い難い。Hall は ^{234}Am の α 線エネルギーを 6460keV, その α/EC 強度比を 0.039%と報告した。この 6460keV にはピークは観測できなかったが, 6550keV にピークが観測された。しかし, ^{234}Pu の α 壊変鎖に属する ^{222}Ra が 6555keV の α 線を放出するので, この α 線の寄与をすべて除去しきれなかった可能性が大きい。Hall の報告値より 6400-6500keV で観測されたイベントを ^{234}Am の α 線であると仮定すると, α 壊変分岐比は 0.04%以下となる。

^{233}Am は $^{236,235}\text{Am}$ と比較して α 壊変分岐比が大きいと推定されたため, $^{233}\text{U} (^6\text{Li}, 6n)$ 反応を利用し, 回転測定装置のみ使用して実験を行った。また, α 壊変娘核種は既知であり, さらに α 壊変するので ^{233}Am からの α 壊変鎖が観測されることが期待できた。図 6 に質量数 233 での α 線スペクトルを示す。6.780MeV のピークは 6.9MeV 以上の α 線と相関があり, 6.9MeV 以上の α 線は ^{233}Am の α 壊変娘核種と予想される既知核種で同定することができた。よって, 6.780MeV の α 線を ^{233}Am 由来であるとした。また, これの減衰より半減期を 3.2 ± 0.8 分と決定した。 ^{233}Am の EC 壊変に伴う Pu K_X 線は検出できなかったため, α 壊変分岐比は X 線の検出限界値より 3%以上と推定される³⁾。

図 7 に質量数 237 での α 線スペクトルを示す。 ^{237}Am と ^{236}Pu と考えられるピークと 6.660MeV に半減期 10 分程度の未知のピークが観測された。Audi らの原子核質量評価値より予測される ^{237}Cm の α 線エネルギーは 6.67-6.68MeV であり, 未知のピークのエネルギーとほぼ一致する。よって, 6.660MeV のピークを ^{237}Cm と同定した。

図 8 に Am 同位体の α 壊変部分半減期を Q_α 値に対してプロットした。奇質量数核での主 α 遷移を○で, 基底状態間の α 遷移を△で示した。奇質量数の Am 同位体の基底状態は $5/2^-$ であり, 娘核種である Np 同位体の基底状態は $5/2^+$ であるため, 基底状態間の α 遷移は禁止されており, 主に娘核の励起状態へ α 遷移する。スピン・パリティともに変化しない主 α 遷移と基底状態間の α 遷移は異なる系統性を示している。本研究で得られた ^{236}Am と ^{235}Am について●で示した。 ^{233}Am は実験条件から予測される範囲を示した。 $^{243}\text{Am} - ^{237}\text{Am}$ の主 α 遷移のデータを $\log T_\alpha = A/\sqrt{Q_\alpha} + B$ でフィットした結果を曲線で示したが, ^{236}Am と ^{235}Am はちょうどこの曲線上に位置しており, $^{243}\text{Am} - ^{237}\text{Am}$ と同じ系統性を示している。 ^{233}Am の結果もこの系統性と矛盾しない。よって, 本研究により観測された ^{236}Am , ^{235}Am , ^{233}Am の α 遷移は主 α 遷移と推定される。図 9 に Cm 同位体の α 壊変部分半減期の系統性を示した。図 8 と同様に主 α 遷移を○で, 基底状態間の遷移を△で示した。異なる 2 つの系統性があり, これらは α 遷移でのスピン変化の有無で区別することができる。奇偶核 Cm 同位体である△の主 α 遷移と同じ系統性に属する○は偶偶核 Cm 同位体で $0^+ \rightarrow 0^+$ 遷移であ

る。観測された ^{237}Cm の α 壊変は分岐比が一番大きい主 α 遷移であると考えられる。半減期を10分とすると α 壊変分岐比は3%程度であると予測される。

最後に Am 同位体の原子核質量について。 ^{234}Am は有為な α 線の検出ができなかった。また、 ^{236}Am の α 壊変娘核種である ^{232}Np は質量が実験的に求められていない。よって、 ^{234}Am と ^{236}Am の質量は得られなかった。上述したように本研究で観測された ^{235}Am と ^{233}Am の α 壊変は主 α 壊変であったが、奇奇核であるため基底状態間の遷移ではなく、励起状態への遷移であった。よって、原子核質量を得るには遷移先準位の励起エネルギーを知る必要がある。そこで、 ^{235}Am について図1cの測定装置を用いて α 壊変に伴う γ 線の測定をさらに行ったところ、5MeV以上の α 線と同時計数されたのは18keVの γ 線が1本だけであった。また、 ^{233}Am では統計が少なく α 線と同時計数される γ 線は観測できなかった。奇質量数 Am 同位体の α 壊変娘核種である奇質量数 Np 同位体の5/2準位の励起エネルギーは ^{239}Np が74.7keV、 ^{237}Np が59.5keV、 ^{235}Np が49.1keVと質量数とともに低くなっている。この系統性から考えると ^{235}Am の娘核種である ^{231}Np の5/2の励起状態が18keVであることはreasonableである。 ^{233}Am の娘核種である ^{229}Np の5/2準位はこれよりもさらに低くなると考えられ、さらにNilsonモデルから基底状態が5/2となる可能性もある。どちらにせよ励起エネルギーは非常に小さく、原子核質量を計算する上では0keVと仮定しても問題はないと考えられる。以上を考慮して計算した ^{235}Am と ^{233}Am の原子核質量を表2に理論値と共に示した。Audiらの系統性は実験値と誤差範囲内では一致しているが、理論値は実験値よりも100-300keV程度過剰評価している。

表2 ^{233}Am と ^{235}Am の原子核質量 [keV]

	^{233}Am		^{235}Am	
	質量過剰	実験値との差	質量過剰	実験値との差
本研究	43087±89	---	44608±53	---
G.Audi et al.('95)	43289±218	202	44739±206	131
P.Möller ('95)	43230	143	44790	182
Koura et al. ('99)	43354	267	44942	334

まとめ

ガスジェット結合型ISOLをもちいて中性子不足Am同位体の壊変特性を調べた。

^{233}Am , ^{234}Am , ^{235}Am , ^{236}Am の半減期を精度良く決定するとともに, α 線エネルギーと α 壊変分岐比を求めた. また, ^{236}Am の壊変図を作成した. さらに, ^{233}Am と ^{235}Am の原子核質量を決定した. 新核種 ^{237}Cm を同定し, α 線エネルギーと予備的な半減期を得た.

本研究は大学・原研プロジェクト共同研究制度により行われた. ここに記し感謝する.

参考文献

- 1) H.L. Hall, LBL-27878 (1989).
- 2) M.Asai et al., *Phys. Rev.* (to be submittd).
- 3) M.Sakama et al., *Eur. Phys. J.* **9**, 303 (2000).

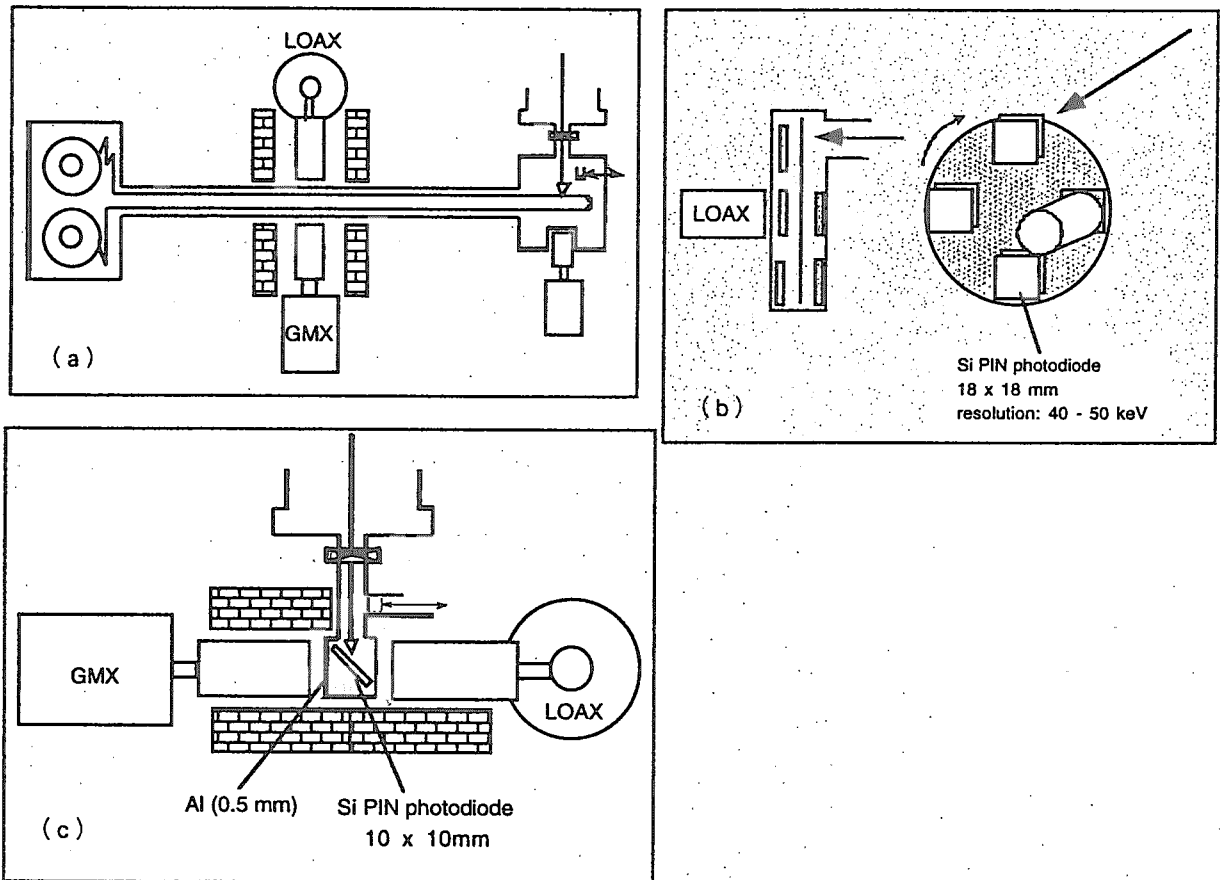


図 1 測定装置. (a)テープ搬送型測定装置. (b)回転測定装置. (c)直接打ち込み型測定装置.

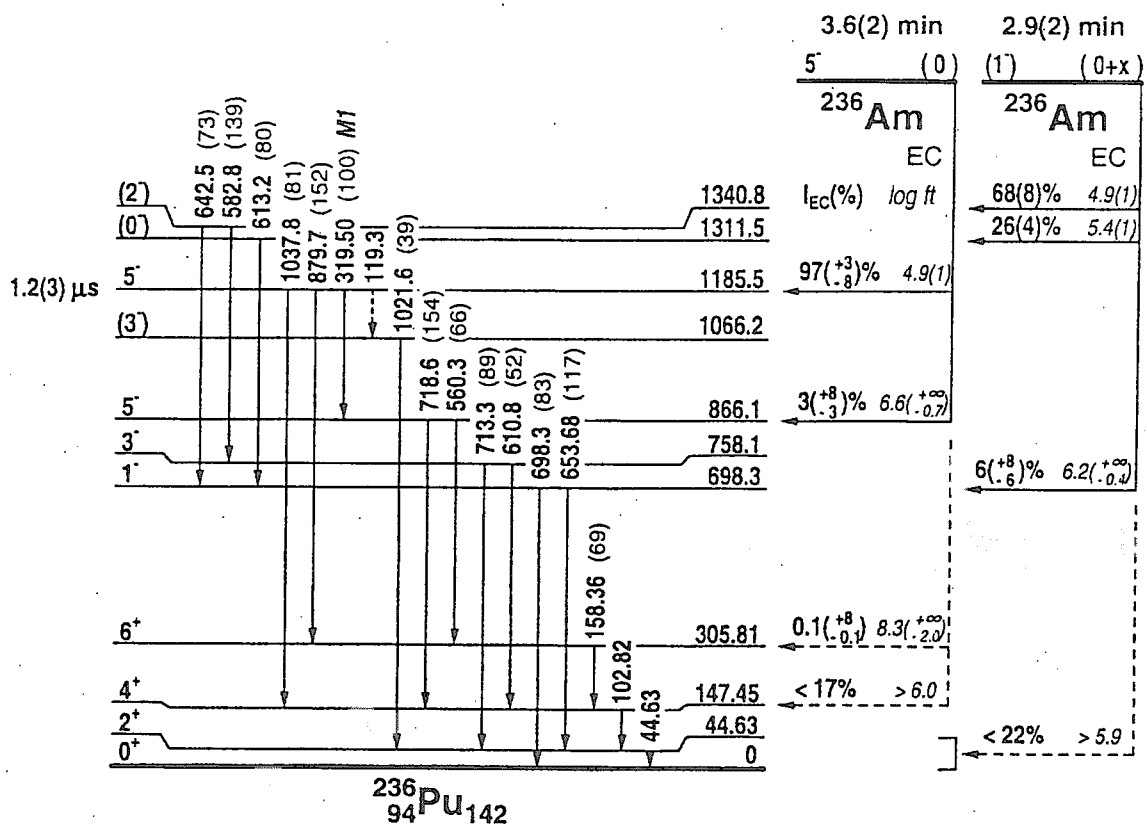


図2 ^{236}Am の壊変図.

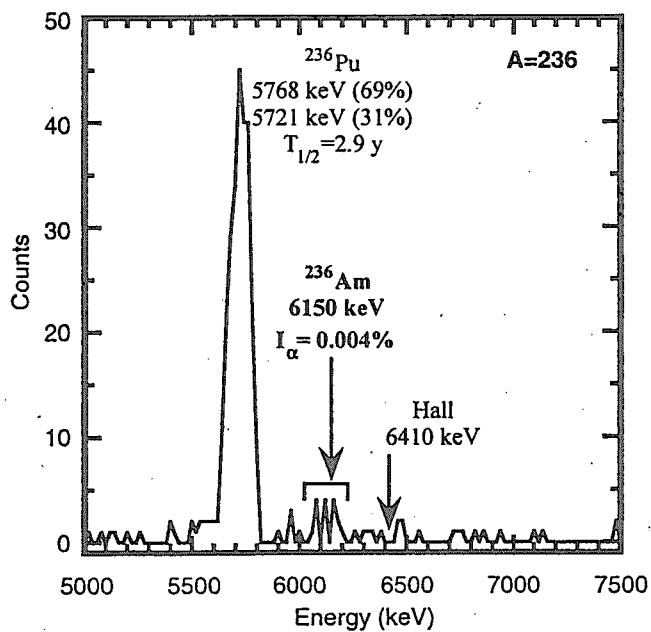


図3 質量数 236 での α 線スペクトル.

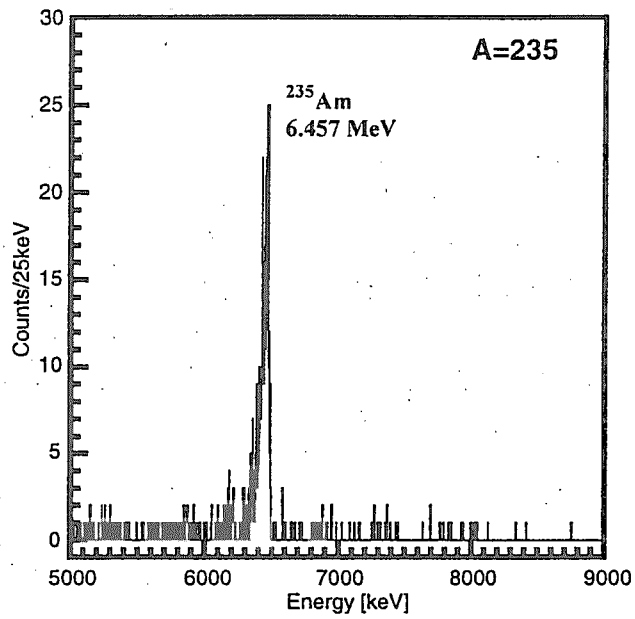


図4 質量数 235 での α 線スペクトル.

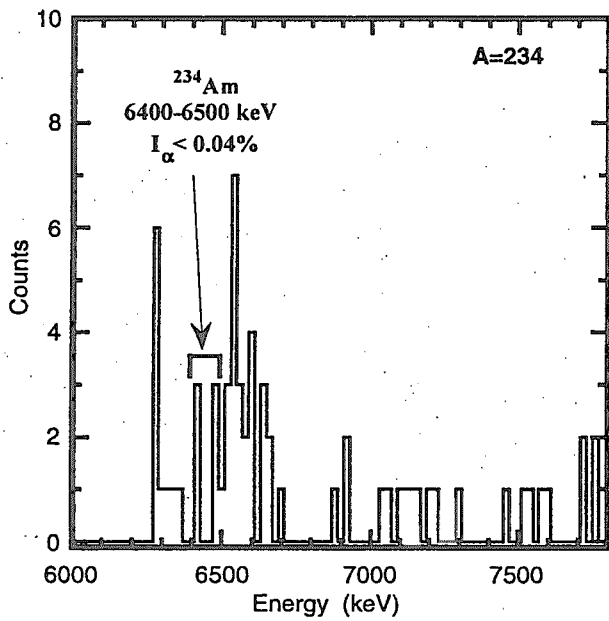


図5 質量数 234 での α 線スペクトル. ^{234}Pu からの α 壊変鎖に属する核種からのイベントを除去したスペクトル.

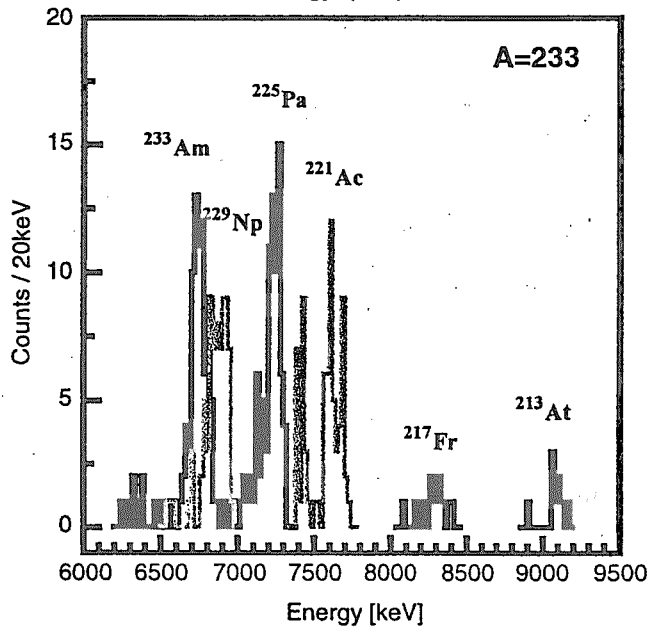


図6 質量数 233 での α 線スペクトル.

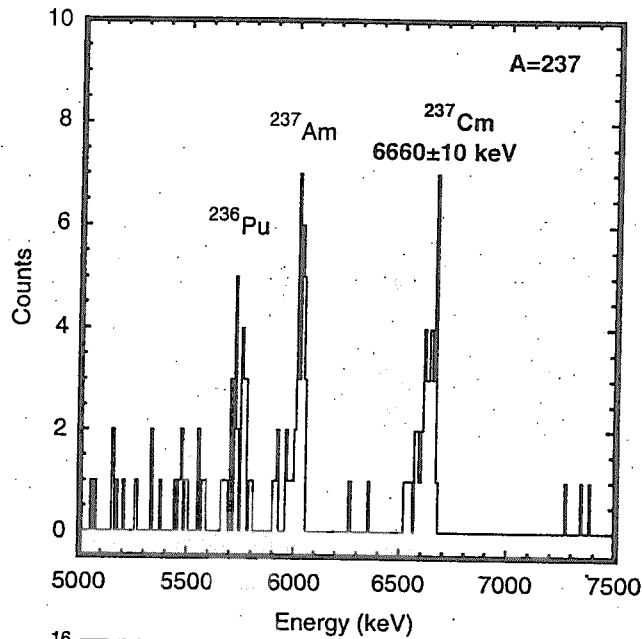


図7 質量数 237 での α 線スペクトル。

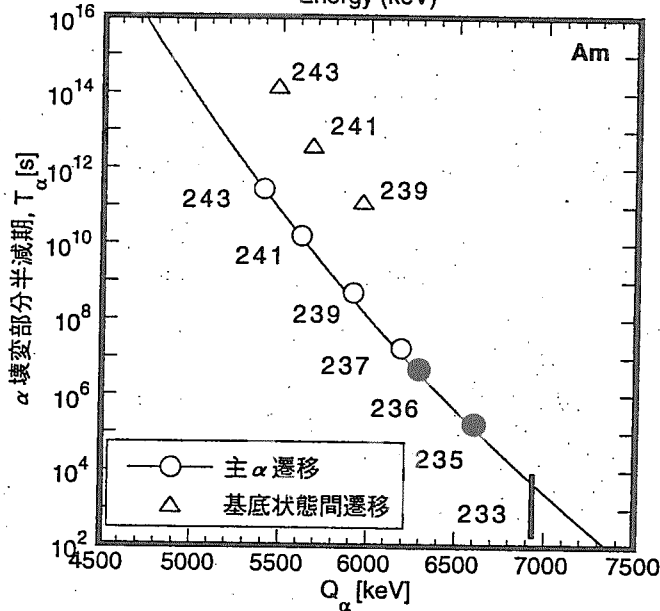


図8 Q_α 値に対する Am 同位体の α 壊変部分半減期の系統性。○: 主 α 遷移。△: 基底状態間遷移。●: 本研究で得た半減期。 ^{233}Am については予想範囲を示した。 Q_α は観測された α 線エネルギーからのみ算出した。

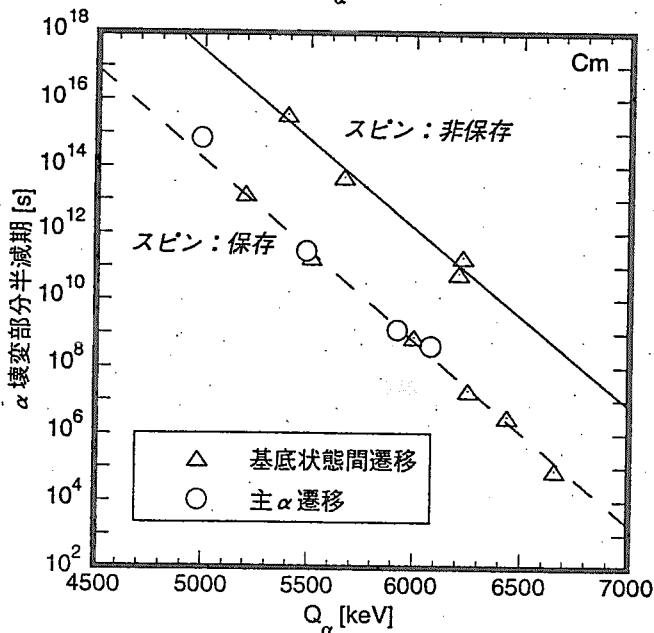


図9 Q_α 値に対する Cm 同位体の α 壊変部分半減期の系統性。○: 主 α 遷移。△: 基底状態間遷移。



14. Q_{β} Measurements with a Total Absorption Detector

¹Michihiro SHIBATA, ²Terumasa SHINDOU, ¹Kiyoshi KAWADE, ³Yasuaki KOJIMA,
⁴Akihiro TANIGUCHI, ⁴Yoichi KAWASE and ⁵Shin-ichi ICHIKAWA

¹Department of Energy Engineering and Science, Nagoya University,

²Department of Nuclear Engineering, Nagoya University,

³Graduate School of Engineering, Hiroshima University,

⁴Research Reactor Institute, Kyoto University,

⁵Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute

For Q_{β} determination, we have developed a newly total absorption detector that can detect almost all radiation from the radioactive nuclei. The detector is composed of large volume and low background twin BGO scintillation detectors. The estimated efficiency is more than two orders of magnitude larger than those of Ge or Si detectors. The Q_{β} s of some fission products of ^{235}U were successfully measured using an on-line mass separator for the first time (KUR-ISOL). We have proposed the possibility of determination Q_{β} up to about 10 MeV using the detector without the knowledge of the decay scheme.

Keywords : Atomic mass, Q_{β} , BGO scintillator, Total absorption detector, Fission products, Monte-Carlo simulation,

1. はじめに

原子核の原子質量と半減期は最も基本的な物理量である。安定線から離れた不安定核の原子質量を実験的に決定することは、質量公式による原子質量の予測値およびシステムティクスによる評価値などとの比較によって核理論の検証および精密化に貢献し、原子核の存在限界および元素合成過程の解明など物理学的に興味ある問題の解決の糸口を見いだす可能性を持つ。

重元素領域の不安定核は α 崩壊が主となるため、 α 線を測定することによってエネルギー差を数 keV の精度で決定できるが、 α 崩壊を繰り返した結果、最終的には β^+/EC 崩壊に

至る。従って、原子質量を決定するためには基準となる最後の β^+/EC 崩壊エネルギーを精度良く決定する必要がある。このような事情は最近報告された Hg の陽子過剰領域¹⁾にも当てはまる。

β および β^+/EC 崩壊の場合は、 α 線のように離散スペクトルにならず連続スペクトルなので、得られたスペクトルを検出器の応答関数を用いてアンフォルディングする必要がある。我々は、これまでにエネルギー分解能がよい小さい結晶の Ge 検出器を用いて 20keV 程度の精度で崩壊エネルギーを決定することを可能にし²⁾、陽子及び中性子過剰領域な希土類領域の不安定核の Q_{β} を決定し

た³⁻⁵⁾。これらの不安定核は比較的収率が大きく崩壊図式が良くわかっているので、 β - γ コインシデンス法によって或る一つの励起準位に遷移する β 線を選択的に取り出して Q_β を測定することができ、しかも十分な統計精度が得られた。一方、新核種のような収率の小さいものについてはそれがほとんど不可能で、半減期が実験的に決定できても、 Q_β は全く報告できなかった^{6,7)}。世界的にこの事情は共通しており、新核種ほどの研究施設をみても半減期のみが報告されるというアンバランスな状況である。

崩壊に伴うすべての放射線を捕まえることができれば、Fig.1(a)のような崩壊図式を持つ場合、励起状態に遷移する β 線(β_1)も引き続いて放出される γ 線(γ_1)とエネルギー的に足し合わせり Fig.1(b)のようなエネルギースペクトルが得られることになる。すなわち、崩

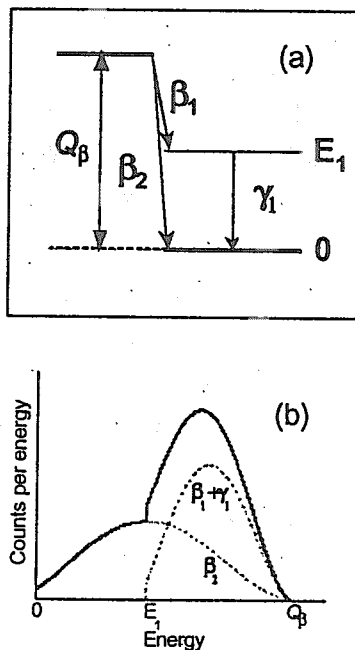


Fig.1 A concept of a total absorption detector. A schematic decay scheme (a) and an expected spectrum obtained with the detector (b).

壊図式の情報無くても、最大エネルギーが高効率で決定できる。そこで、我々は検出効率を優先し、精度が 300keV 程度の信頼度でも、崩壊図式に依存せず Q_β を測定できる検出器として「全吸収検出器」を開発した。そして、検出器の性能を示す第一歩として、²³⁵Uの核分裂生成物のうち質量数150以上の未測定核の Q_β 測定を行った。

2. 全吸収検出器

我々が開発した「全吸収検出器」は、日本原子力研究所の Maekawa⁸⁾らによって開発された崩壊熱測定用の全吸収検出器をオンライン質量分離装置に取り付けられるように改良したものである。2 台の同型の大容量 (12cm^φ×10cm^h)BGO シンチレーション検出器をほぼ密着させて向かい合わせたものである。不安定核をその中心に置いて崩壊に伴うすべての放射線を高い効率で測定し、個別に得られたエネルギー信号をサムアンプによって足し合わせる(Fig.2)。

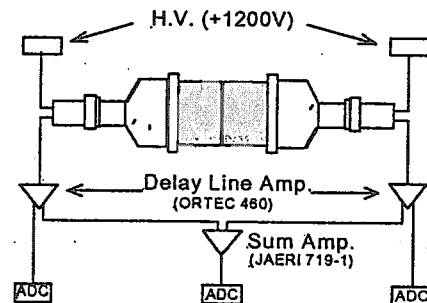


Fig.2 Setup of a total absorption detector.

2 台向かいあわせたことによって β 、 γ 線を全立体角に渡って捕捉できる上、散乱成分も逃さない。モンテカルロシミュレーションコード EGS4 を用いて計算すると、たとえば、8MeV の単色電子および光子についてそれぞれ、90%と 75%程度の検出効率を持つ(Fig.3)。

大型の結晶を使ったことによって、 β 線の入射に伴って発生する制動放射線も捕捉できることが高エネルギー電子に対する高効率の大きな要因である。測定対象は微量な核種の微弱な放射線なので、BGO結晶は $^{207}\text{Bi}(T_{1/2}=31.55\text{y})$ を含まないものとした。

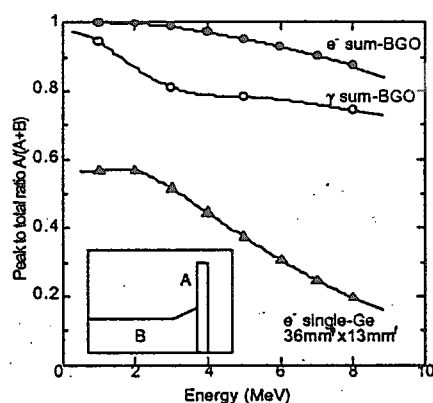


Fig.3 Simulated detection efficiency (peak to total ratio $A/(A+B)$) for mono-energetic electrons/photons of a total absorption detector.

3. オンライン実験

この全吸収検出器を京都大学原子炉実験所の原子炉に附置したオンライン同位体分離装置(KUR-ISOL)⁹⁾に取り付け(Fig.4)、 ^{235}U の核分裂生成物を質量分離して検出器の性能をテストするとともに、質量数150近傍の Q_{β} が未測定 of 核種 ^{151}Ce 、 $^{153,153}\text{Pr}$ 、 $^{155,156}\text{Nd}$ などを対象に実験を行った。

はじめに、オンラインエネルギー校正のために、 $^{91-93}\text{Rb}$ 、 $^{139-141}\text{Cs}$ を測定した。これらの核種の Q_{β} は、4MeVから8MeV程度まで適当なエネルギー間隔で分布し、核分裂収率が大きいので評価値の精度は非常に良い。親核が希ガスであるためにイオン化されず、娘核は Q_{β} が小さいのでエンドポイントがきれいに測定できる利点があり、校正に適している。

すべての測定は、テープ式不安定核収集装置を用いて核種ごとに設定した時間で収集—冷却—測定を繰り返し、パイルアップが起こ

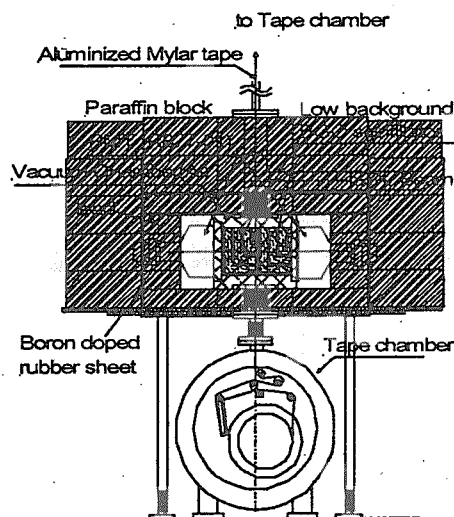


Fig.4 Schematic view of a shielded total absorption detector installed at KUR-ISOL.

らないように全計数率を常に1.5kcps以下に線源強度を調節した。ISOLは原子炉室内に設置されているため、中性子によるバックグラウンドが非常に高い。検出器を配置するスペース等を考慮し、5cm厚の鉛の外側をボロンをドーピングしたシリコンゴムで覆い、さらにその外側に10cm厚程度にパラフィンブロックをおいて、熱中性子およびその捕獲 γ 線を遮蔽した。その結果、5kcps程度のバックグラウンドを0.4kcps程度まで低下させることができた。測定中は、 ^{24}Na を用いて数時間ごとにBGO検出器のゲインをチェックし、変動した場合は初期値に戻した。

4. 結果

得られたエネルギースペクトルの例 ^{92}Rb を Fig.5 に示す。エンドポイント付近をルー

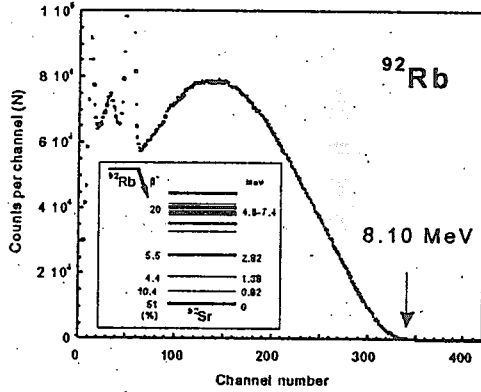


Fig.5 Typical total absorption spectrum of ^{92}Rb .

トプロットして得られたエンドポイントチャンネルと Q_β の評価値¹⁰⁾から得られたエネルギー校正直線の例を示す(Fig.6)。エネルギー校正が良い直線性を示すことは、崩壊図式

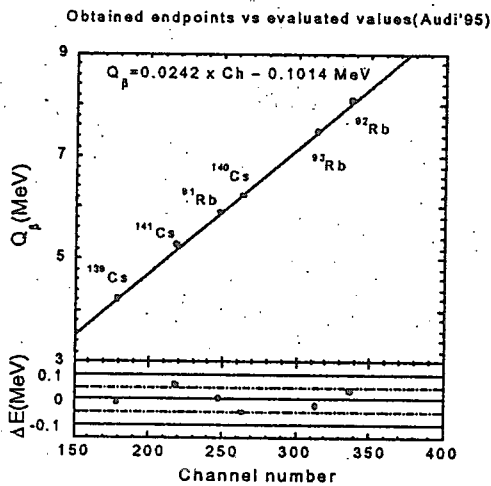


Fig.6 On-line energy calibration line obtained with $^{91-93}\text{Rb}$ and $^{139-141}\text{Cs}$, and deviations from evaluated values by Audi et al.

に依存せずに Q_β が決定できること、ほぼ完全な全吸収が実現していて、その結果、簡便

なルートプロット法で Q_β が決定できること、を示している。Fig.7 は ^{151}Ce の測定結果で、オンラインエネルギー校正に基づいて、5.27(20) MeV と決定した¹¹⁾。エネルギー校正の残差から校正の信頼度はおよそ 50keV 程度と見積もられ、10MeV までの Q_β はこの方法で決定できる見通しを得た。現段階では解析方法の不十分さもあり、得られた結果の信頼度は 200keV 程度と考えている。その他の測定結果については数値結果は差し控え、Audiらの評価値¹⁰⁾との差を Fig.8 に示すに留

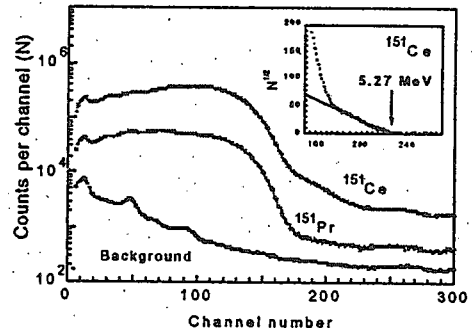


Fig.7 Total absorption spectra of A=156+16 (^{151}Ce , ^{151}Pr) and background.

めるが、200keV を越えてずれる核種に関しては、再評価の必要性を提案できると思われる。

5. 今後

^{157}Nd のような低収率の核種の測定を狙った場合、バックグラウンドをさらに低下させる必要がある。ボロン入りゴムシートを増やすか、あるいは Cd 板等を用いてバックグラウンドを低下させることを検討中である。また、BGO 検出器のエネルギー分解能の影響を考慮した解析方法を開発中である。

一方、原研東海の JAERI-ISOL や原研高崎

の TIARA-ISOL など探索に成功したいくつかの新核種 ($^{166-168}\text{Tb}$, $^{123,125}\text{Pr}$ など)(Fig.9)の測定を計画中である。これらは原子炉附置型の ISOL ではないのでバックグラウンドはもともと低いことが期待できるが、収率はさらに 10^{-4} 程度であることが予想されるので、バックグラウンドを充分下げる必要がある。解析方法を改良してさらに精度を上げて 100keV 程度の精度で Q_{β} を決定できれば、評価値や質量公式の検証あるいは再検討を提案できる実験データとなると考えている。

^{164}Dy	^{165}Dy	^{166}Dy	^{167}Dy	^{168}Dy	^{169}Dy	^{170}Dy	^{171}Dy	^{172}Dy	^{173}Dy	^{174}Dy
72.3d	8.58d	7.80m	19.5s	3.0m	2.78m	91	13.0s	6.27s	58s	10.2s
^{169}Gd	^{170}Gd	^{171}Gd	^{172}Gd	^{173}Gd	^{174}Gd	^{175}Gd	^{176}Gd	^{177}Gd	^{178}Gd	^{179}Gd
10.97m	3.82m	2.9m	1.13m	42s	10.2s	5.25s	3.25s	1.25s		
^{159}Eu	^{160}Eu	^{161}Eu	^{162}Eu	^{163}Eu	^{164}Eu	^{165}Eu	^{166}Eu	^{167}Eu	^{168}Eu	^{169}Eu
55.9m	4.7m	38s	26s	10.8s	5.02s	3.92s				
^{157}Sm	^{158}Sm	^{159}Sm	^{160}Sm	^{161}Sm	^{162}Sm	^{163}Sm	^{164}Sm	^{165}Sm	^{166}Sm	^{167}Sm
3.0m	5.30m	11.37s	3.8s	18s	2.83s					
^{157}Pm	^{158}Pm	^{159}Pm	^{160}Pm	^{161}Pm	^{162}Pm	^{163}Pm	^{164}Pm	^{165}Pm	^{166}Pm	^{167}Pm
28.79s	10.56s	4.8s	2s	2.65s	363ms					
^{154}Nd	^{155}Nd	^{156}Nd	^{157}Nd	^{158}Nd	^{159}Nd	^{160}Nd	^{161}Nd	^{162}Nd	^{163}Nd	^{164}Nd
9.9s	5.17s	2.72s	183ms	73ms						
^{154}Pr	^{155}Pr	^{156}Pr	^{157}Pr	^{158}Pr	^{159}Pr	^{160}Pr	^{161}Pr	^{162}Pr	^{163}Pr	^{164}Pr
2.5s	7.2ms	973ms	470ms							

Fig.9 New isotopes of ^{159}Pm , ^{161}Sm , ^{165}Gd and $^{166-168}\text{Tb}$ identified at JAERI-ISOL.

6. 結論

Q_{β} 決定のために、BGO 結晶 2 個を向かい合わせた全吸収検出器を開発した。オンライン同位体分離装置 KUR-ISOL に設置し、質量数 150 近傍の Q_{β} 未測定核種、 ^{151}Ce , $^{153,154}\text{Pr}$, ^{156}Nd , ^{157}Pm 等を 200keV 程度の信頼度で決定した。これらの結果を踏まえ、JAERI-ISOL で発見した新核種 $^{167-168}\text{Tb}$ などの Q_{β} を決定できる見通しを得た。

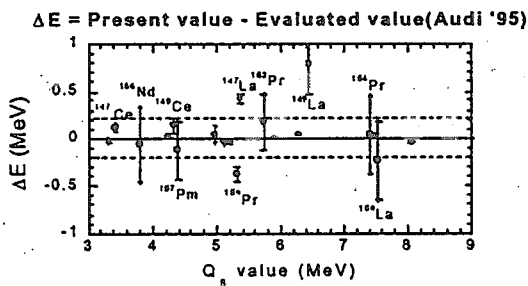


Fig.8 Comparisons of the present values with evaluated values by Audi et al.

参考文献

- 1) B. D. Foy et al., Phys. Rev. C58 (1998) 749.
- 2) Y. Kojima et al., Nucl. Instr. Meth. A458 (2001) 656.
- 3) T. Ikuta et al., J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 3244.
- 4) A. Osa et al., J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 928.
- 5) Y. Kojima et al., J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 3405.
- 6) S. Ichikawa et al., Phys. Rev. C58 (1998) 1329.
- 7) M. Asai et al., Phys. Rev. C59 (1999) 3060.
- 8) F. Maekawa et al., Nucl. Instr. Meth. A450 (2000) 467.
- 9) A. Taniguchi et al., Nucl. Instr. Meth. A3512 (1994) 378.
- 10) G. Audi et al., Nucl. Phys. A595 (1995) 409.
- 11) M. Shibata et al., Nucl. Instr. Meth. A450 (2001) 581.



15. 阪大における重元素化学の現状

Chemistry of Heavy Elements in Osaka University

正司 譲 (Yuzuru Shoji) · 豊嶋厚史 (Atsusi Toyoshima) · 小池智幸 (Tomoyuki Koike)
横山明彦 (Akihiko Yokoyama) · 高橋成人 (Naruto Takahasi) · 篠原厚 (Atsusi Shinohara)
大阪大学大学院理学研究科

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University

概要

Present status and future plans for chemistry of heavy elements in the group of Osaka University are reported. The results of the tracer experiments and the basic design of the rapid chemical apparatus are briefly described. The possibility of production for heavy actinide nuclides with the cyclotron of Tohoku University is also discussed.

Keywords : Heavy elements, Single atom chemistry, Heavy actinoid elements

1 はじめに

101番元素 (Mendelevium) 以降の重・超アクチノイド元素は極めて製造困難かつ短寿命核種であるため、それらの元素の化学的性質を調べるためには、加速器を利用したオンライン実験で単一原子を取り扱った迅速化学分離を行わなければならない。このような条件の中現在では、原理的には一つの原子でもマクロ量の挙動を反映すると考えられているクロマトグラフ法が多く用いられている。実験ではまずオンラインと、オフラインでの同族元素の化学的挙動を調べる。そして同族元素間でその化学的挙動に違いが現れるような実験系を用いて、重元素のオンライン実験を行い、同族元素の挙動と比較し、例えば相対論的効果が化学的性質にどのような影響を及ぼすのかなどを調べている。しかしながら重元素の化学の領域を広げるためには、技術的・原理的な面で、単一原子化学を確立することも必要であり、現在、我々のグループでは単一原子化学の確立及び、重・超アクチノイド元素の化学的性質の研究を進めるための基礎的実験を行っている。

2 阪大における現状

阪大グループでは現在以下のテーマを平行して進めている。

- (1) Rfの同族体である Zr、Hf のイオン交換挙動の研究
- (2) 迅速化学分離装置の開発
- (3) 単一原子化学のための基礎的実験
- (4) ガスジェット搬送装置～化学分離装置の輸送システムの整備

(1) Rfの同族体であるZr、Hfのイオン交換挙動の研究

Rfの同族体であるZr、Hfについて、硫酸及びフッ酸溶液中での陽・陰イオン交換挙動をバッチ法を用いて調べた。結果を図1に示す。樹脂はCK08Y、CA08Yを使用し、トレーサーにはRCNP（大阪大学核物理研究センター）にて⁸⁹Y(p,2n)及び、¹⁷⁵Lu(p,n)反応を利用して製造した⁸⁸Zr、¹⁷⁵Hfトレーサーを使用した。

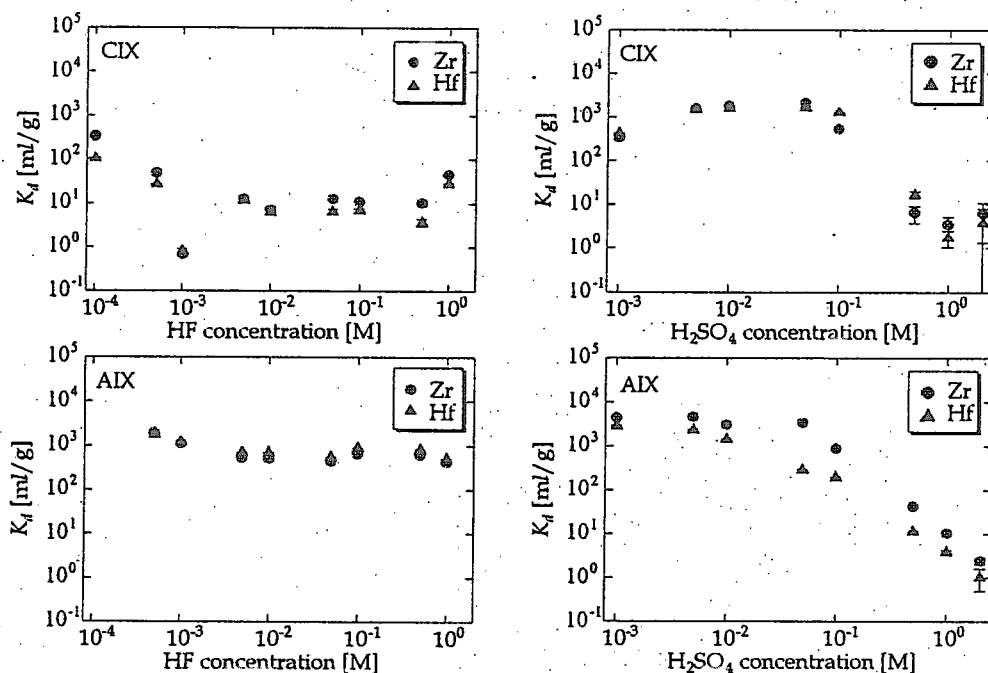


図1 Zr、Hfのフッ酸、硫酸溶液中でのイオン交換挙動

フッ酸、硫酸溶液中においてはZr、Hfについてその化学的挙動に差は見られなかったが、今後も新たな系で実験データを蓄積していくことは必要である。

(2) 迅速化学分離装置の開発

現在までに図2に示すバルブ操作（マニュアル、オフライン）のみでイオン交換可能なテフロン製の化学分離装置を試作した。KUR-マルチトレーサーや、希土類元素のトレーサーを利用し、まず無機酸-アルコールを用いて希土類元素の相互分離を通して装置のテストを進めている。現在イオン交換法を利用したオンライン実験においては、加速器を利用して生成される核反応生成物はガスジェットによって運ばれ、捕集・溶解された後分離・分析というステップをふむ。しかし現在オンライン実験の問題点の一つとして、溶解された核反応生成物をカラムに通す段階で、化学形が揃っていないかはっきりし

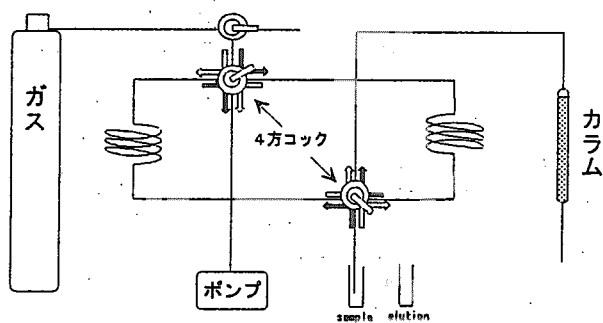


図2 化学分離装置の略図

- ・テフロン製のコック・チューブを使用
- ・使用チューブ (I.d.0.5~2mm)
- ・二つのループを利用することで連続した実験可能

ないということが考えられる。そこで我々のグループでは、カラムに通す前段階で化学形を揃えられるような調製段階を設けた継続的実験可能な迅速化学分離システム(図3)を複数のバルブ・ポンプ・カラム利用して構築する予定である。

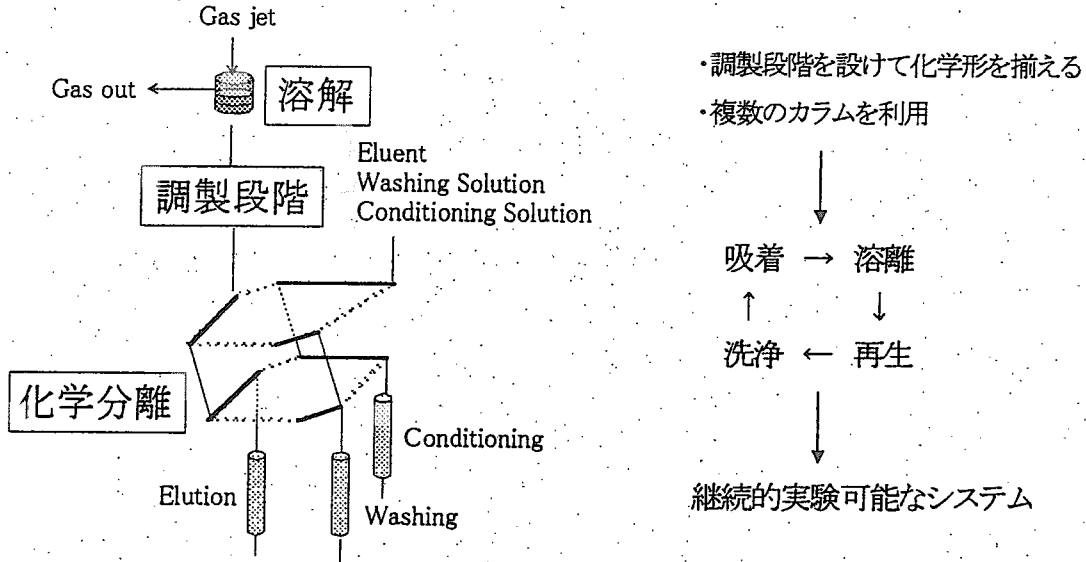


図3 装置の開発

(3) 単一原子化学のための基礎的実験

まず単一原子化学を展開するにあたり、その基礎的研究として、現在は Zr の塩酸中における分配係数に原子数依存性が見られるかどうかを、マクロ量～トレーサー量を扱って実験を進めている。現在までに得られたデータでは、実験条件の微妙な差によるばらつきが大きいため、定量的議論は困難である。今後、実験手法を確立し、いかにしてシングルアトムに近づけていくかが研究のポイントになる。またマクロ量を取り扱った実験データが豊富で単一原子との挙動を比較しやすいかどうか、他の実験手法ではどうかなどを考慮しながら具体的研究計画を立案する必要がある。

(4) ガスジェット搬送装置～化学分離装置の輸送システムの整備

ターゲットチェンバー及び、ガスジェット自体は作製済みであり、今後電着により ^{252}Cf ターゲットを作製し、 ^{252}Cf の FP を利用したガスジェット搬送装置～化学分離装置へのオンラインテストを開始する。

3 重アクチノイド元素合成の計画

Md、No、Lr のような重アクチノイド元素は 1970 年前後に溶媒抽出を中心に盛んに研究が行われたが、その後興味が超重元素に移ったためほとんど報告がなく実験的データは非常に少ない [1,2]。これらの元素では超重元素に比べ比較的寿命の長い核種が存在するため、我々はまず重アクチノイド元素を対象とした重元素化学の展開を計画している。ここで重アクチノイド元素 (Md、No、Lr) 合成について、過去の実験データ [3~5] に基づいて U、Pu、Cm ターゲットを利用した場合の反応例を表 1 に列挙した。このうち $^{238}\text{U}(^{20}\text{N}, 5\text{n})^{253}\text{No}$ 及び、 $^{238}\text{U}(^{22}\text{N}, 5\text{n})^{255}\text{No}$ について東北大サイクロトロンを利用した合成を検討した (表 2)。

表1 重アクチノイドの合成反応例

核種	半減期	decay mode	反応例	σ	Beam Energy
^{252}Md	2.3m	EC	$^{238}\text{U} (^{19}\text{F}, 5n)$	not found	
^{255}Md	27min	α 8%	$^{244}\text{Pu} (^{15}\text{N}, 4n)$	no data	
^{256}Md	1.30h	α 9.3%	$^{244}\text{Pu} (^{15}\text{N}, 3n)$	no data	
^{253}No	1.7m	α	$^{242}\text{Pu} (^{16}\text{O}, 5n)$ $^{238}\text{U} (^{20}\text{Ne}, 5n)$	no data $13 \pm 6\text{nb}$	14MeV (114MeV)
^{254}No	55s	α	$^{242}\text{Pu} (^{16}\text{O}, 4n)$	34nb	89MeV
^{255}No	3.1m	α 61.4%	$^{248}\text{Cm} (^{12}\text{C}, 5n)$ $^{242}\text{Pu} (^{18}\text{O}, 5n)$ $^{238}\text{U} (^{22}\text{Ne}, 5n)$	38nb (* >10nb) * $10 \sim 20\text{nb}$	(76MeV) (93MeV) (114MeV)
^{259}No	58min	$\alpha \sim 78\%$	$^{248}\text{Cm} (^{18}\text{O}, \alpha 3n)$	27nb	93MeV (97MeV)
^{260}Lr	3min	α	$^{248}\text{Cm} (^{15}\text{N}, 3n)$	2nb	78MeV (79MeV)

*... Heavy Elements and Related New Phenomena 参照
()... ALICE Code による δ_{max} での Beam Energy

表2 東北大サイクロを利用した合成計画

反応	σ	Beam energy	Beam intensity	Recoil energy	Recoil range
$^{238}\text{U} (^{20}\text{Ne}, 5n) ^{253}\text{No}$	$13 \pm 6\text{nb}$	114MeV	5particle μA	8.7MeV	$1.3\text{mg}/\text{cm}^2$
$^{238}\text{U} (^{22}\text{Ne}, 5n) ^{255}\text{No}$	$10 \sim 20\text{nb}$	114MeV	5particle μA	9.5MeV	$1.5\text{mg}/\text{cm}^2$

表2のデータをもとに生成量の概算を行うと (ターゲットの厚み: Recoil range \times 1/2)、 $^{238}\text{U}(^{20}\text{N}, 5n)^{253}\text{No}$ では約260atom/min、 $^{238}\text{U}(^{22}\text{N}, 5n)^{255}\text{No}$ では約150atom/minの製造が可能となる。

現在までに Md、No、Lrなどを対象にした溶媒抽出などの実験結果から、Noが水溶液中で2価の状態をとることや、Mdが複数の酸化状態を取り得ることが知られている。そこで我々はまずこれら重アクチノイド元素の化学的性質を実験的に抑えることを目標に具体的研究計画の立案を検討していく。現在は無機酸-アルコール系を利用した重アクチノイド元素の相互分離を考えているが、短時間での分離はおそらく無理ではないかという指摘もあり、交換平衡が早く成り立ち α 線源調製の行いやすいイオン交換体の開発等も平衡して進める必要がある。

4 今後の展開

今後はまず ^{252}Cf の FP を利用しガスジェット搬送装置～開発中の化学分離装置への輸送系の整備を行い、それらのシステムを加速器と連結し (東北大サイクロトロンなど)、早急にオンラインでの単一原子・重元素の化学を展開していく。それと平行して測定法や、新しいイオン交換体の開発など様々な角度から技術的開発を進めていきたい。

参考文献

- [1] J.J.Kats, G.T.Seaborg, L.M.Morss, The Chemistry of the Actinide Elements (second edition) (1986)
- [2] M.SCÄHDEL, *et al.*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 264, 308-318 (1988)
- [3] Ninov V, *et al.*, Nucl. Instr. Meth. A357, 486 (1995)
- [4] N. Shinohara, *et al.*, Phys. Rev. C 36, 909 (1986)
- [5] Albert Ghiorso, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 18, 401 (1967)



16. 原研における超アクチノイド元素の溶液化学研究

羽場宏光, 塚田和明, 浅井雅人, 平田 勝, 矢板 毅, 西中一朗, 市川進一, 永目諭一郎
日本原子力研究所先端基礎研究センター超アクチノイド元素核化学研究グループ

後藤真一, 金子哲也, 工藤久昭
新潟大学理学部化学科

豊嶋厚史, 正司 謙, 横山昭彦, 篠原 厚
大阪大学大学院理学研究科化学専攻

大浦泰嗣, 末木啓介
東京都立大学大学院理学研究科化学専攻

阪間 稔
徳島大学医療技術短期大学部診療放射線技術学科

赤堀誠至
静岡大学大学院理工学研究科化学専攻

Jens V. Kratz
Institut für Kernchemie, Universität Mainz

Matthias Schädel
Gesellschaft für Schwerionenforschung

Abstract

We plan to investigate ion exchange behaviors of rutherfordium (Rf) in aqueous systems such as HNO_3 and HCl using the JAERI tandem accelerator. For this purpose, we have developed the gas-jet coupled automated liquid chromatography apparatus, ARCA-JAERI, in order to perform fast and repetitive ion exchange separations of Rf on the second time scale. The model experiments with ARCA-JAERI were performed in the HNO_3 / HF system using Rf homologues $^{89\text{m}}\text{Zr}$ and ^{167}Hf produced in the $^{89}\text{Y}(p,n)$ and $^{152}\text{Gd}(^{18}\text{O},3n)$ reactions, respectively. The radiotracers of ^{88}Zr , ^{175}Hf , and ^{234}Th were prepared and the distribution coefficients on anion and cation exchange resins were measured systematically in 1-11 M HCl and 1-14 M HNO_3 with the batch method. It was found that anion exchange experiments of Rf in 8 M HNO_3 and 9.5 M HCl provided information useful to extract the ionic radius of Rf and to verify the influence of relativistic effects.

Keywords

Rutherfordium / Rf-261 / Zirconium / Hafnium / Thorium / Single atom chemistry / Ion exchange chromatography

はじめに

超アクチノイド元素の化学的性質に関する実験的研究は、重元素領域における原子核電荷と軌道電子間の相対論効果を実験的に検証するという点で非常に興味深く、これまで Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Joint Institute for Nuclear Research (JINR), Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) 並びに Paul Scherrer Institut (PSI) などの限られた研究所を中心に国際協力研究の下で進められている。この中で我々の研究グループは、GSI との国際協力に基づき、GSI の UNILAC 並びに PSI の Philips Cyclotron を用いて硝酸-フッ酸系における Rf と Sg のイオン交換実験や塩酸-TBP 系における Rf の溶媒抽出実験に参加してきた[1-5]。平行して、日本でも国内の核化学者を集結し、原研タンデム加速器を用いて ^{261}Rf を合成し、その溶液系における化学実験を行う準備を進めてきた[6]。

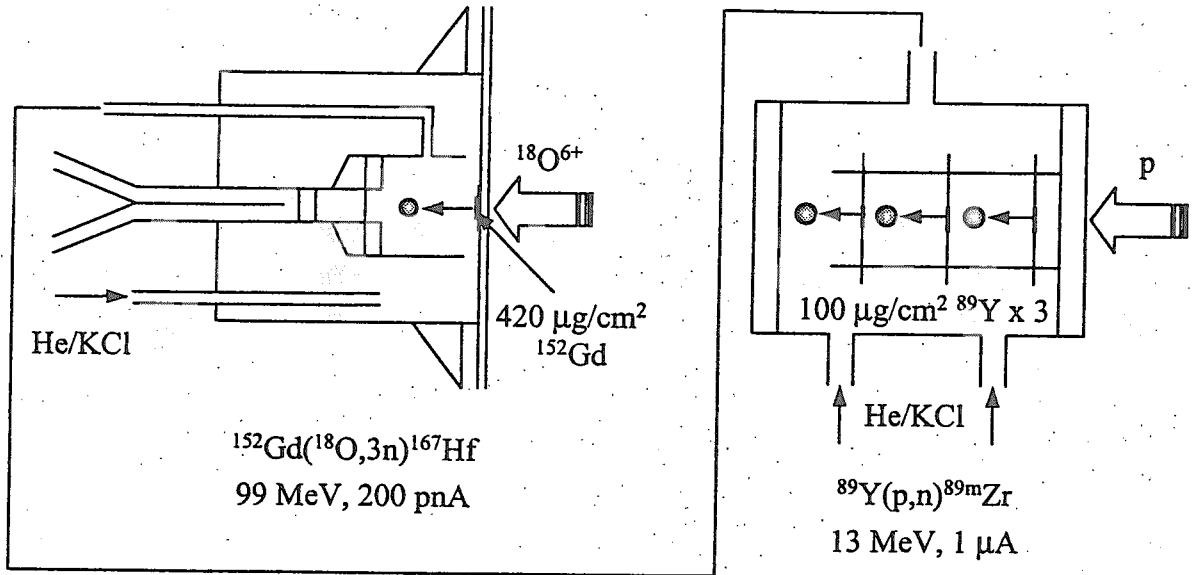
Rf の溶液化学の研究に関しては、3 族のアクチノイド元素との比較により 4 族元素としての性質がほぼ確認され[7-9]、近年は、相対論効果の検証を目的として同族元素間でイオン交換挙動や溶媒抽出挙動の微妙な違いを調べる実験が行われている[3-5, 10-18]。最近 Schumann *et al.* [18] は、Hf, Th 並びに Rf の陽イオン交換挙動を塩酸(0.05-0.1M) - フッ酸 ($\leq 0.01\text{M}$) 系で調べ、Rf が軽い同族元素 Hf と異なり Th と似た化学挙動を示すことを報告した。さらに、Strub *et al.* [4] は、Zr, Hf, Th 並びに Rf の陰、陽イオン交換挙動を硝酸(0.1M) - フッ酸 (5×10^{-4} -1M) 系で調べ、やはり Rf が Th と似た挙動を示すという興味深い結果を得ている。そこで我々のグループでは、比較的化学種を特定し易くまた相対論分子軌道計算等の理論的アプローチを行い易い硝酸、塩酸等の単純な溶液系から Rf のイオン交換実験を始める予定である。本報告では現時点でのその準備状況について概説する。

1. 迅速化学分離装置の開発

最近、我々の研究グループでは、原研タンデム加速器を用いて $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, 5n)$ 反応によって ^{261}Rf の合成に成功した[6]。我々の実験条件 ($^{18}\text{O}^{6+}$ ビーム強度: 250 pA, ^{248}Cm 標的厚: $0.59\text{mg}/\text{cm}^2$, 核反応断面積: 13 nb) では、30 秒間に 1 個の ^{261}Rf を製造できるが、ガスジェット効率(30%)や ^{261}Rf の半減期 78 s を考えると 1 回の化学実験には僅か 1 個の原子しか取り扱えない。ここでは質量作用の法則は適用できず、クロマトグラフ法を多数回繰り返す実験が必要である。我々は Rf のイオン交換挙動を調べることを目的として、GSI が開発した Automated Rapid Chemistry Apparatus (ARCA) [19] に改良を加え、迅速で繰り返し実験が可能な液体クロマトグラフの装置 ARCA-JAERI を製作した。装置の概略図を Fig. 1 下に示す。この装置は 20 連のダイフロン製イオン交換マイクロカラム ($1.6\text{mm } \phi \times 8\text{mm}$) を 2 カートリッジ装備し、Rf の溶液化からイオン交換分離までの一連の作業をコンピュータ制御で迅速に行える。

^{261}Rf を模擬した ARCA のオンラインテストは、タンデム加速器で $^{89}\text{Y}(p,n)$ 並びに $^{152}\text{Gd}(^{18}\text{O}, 3n)$ 反応で生成される Rf 同族元素の同位体 $^{89\text{m}}\text{Zr}$ (4.18 m) 並びに ^{167}Hf (2.05 m) を用いて行った (Fig. 1 上)。イオン交換の溶液系は GSI 並びに Mainz 大との協力研究でこれまでデータを蓄積してきた硝酸(0.1M) - フッ酸 (5×10^{-4} -0.1M) 系を選んだ。Fig. 1 に示したように核反応の結果反跳した生成核は He ガス中 ($\sim 1\text{atm}$) で止められ、KCl エアロゾルとともにテフロンキャピラリー管 ($2\text{mm } \phi$, 約 25 m) を通って数秒のうちに照射室から化学実験室へ輸送された。ガスジェット条件は、KCl 昇華温度が 640°C 、He 流量が $2.0\text{l}/\text{min}$ であった。ガスジェットで輸送された $^{89\text{m}}\text{Zr}$ (^{167}Hf) を 1 分間スライダに捕集後カラム上部にスライダー捕集部を移動させ、第 1 溶離液 $280 \mu\text{l}$ で $^{89\text{m}}\text{Zr}$ (^{167}Hf) を溶液化しながらイオン交換カラムに

Target system



He/KCl gas jet system

ARCA-JAERI

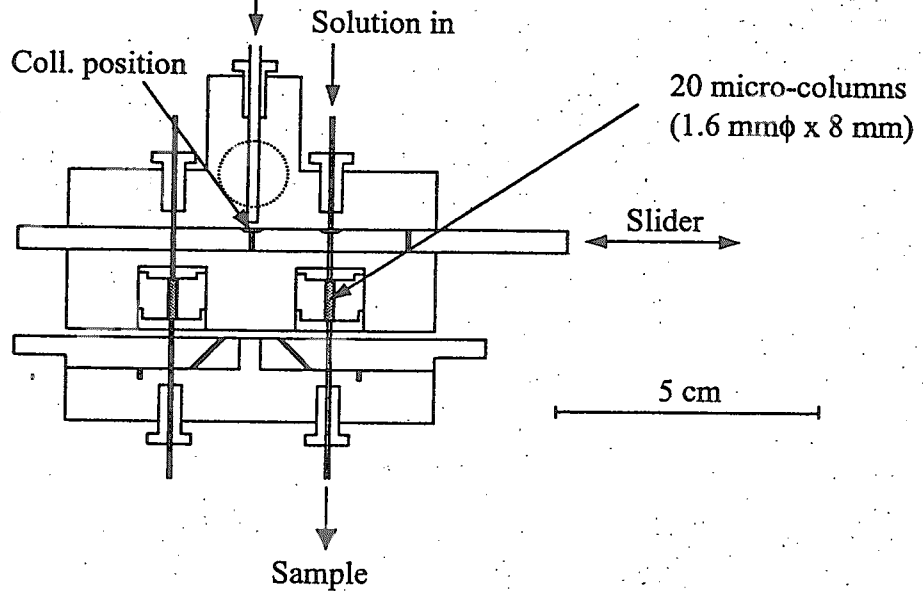


Fig. 1. Schematic representation of ARCA-JAERI in combination with the target system.

チャージした。溶離液は送液ポンプで制御し、流量 1ml/min で HPLC 分離を行った。イオン交換樹脂には、三菱化学社製 MCI GEL CA08Y 並びに CK08Y をそれぞれ陰、陽イオン交換樹脂として用いた。樹脂の粒径はともに約 $20 \mu\text{m}$ で、交換容量はそれぞれ 1.9, 1.5 meq/ml であった。第 1 溶離液を流した後、樹脂に吸着した $^{89\text{m}}\text{Zr}$ (^{167}Hf) を溶離するため、陰イオン交換樹脂の場合は 5M HNO_3 - 0.01M HF を、陽イオン交換樹脂の場合は 0.1M HNO_3 - 0.1M HF を $300 \mu\text{l}$ カラムに通した (第 2 溶離液)。第 1 溶離液 $280 \mu\text{l}$, 第 2 溶離液 $300 \mu\text{l}$ をそれぞれポリ容器に分取し、高純度 Ge 半導体検出器を用いて γ 線スペクトロメロリーを行った。第 1, 第 2 溶離液に分配した $^{89\text{m}}\text{Zr}$ (^{167}Hf) の放射能をそれぞれ水相 (樹脂から溶離), 固相 (樹脂に吸着) とし、以下の式 [4] に基づいて分配係数 K_d [ml/g] 値を求めた。

$$K_d = \frac{A_s V_l}{A_l m_s}$$

ここで A_l , A_s はそれぞれ第 1, 第 2 溶離液の放射能 (Bq), V_l はデッドボリューム $60 \mu\text{l}$ を補正した第 1 溶離液量 (ml), m_s は樹脂の乾燥重量 (g) である。また, ARCA-JAERI による $^{89\text{m}}\text{Zr}$ (^{167}Hf) の溶液化効率, ガスジェットで輸送された KCl エアロゾルをグラスフィルター (ADVANTEC GB-100R, 孔径 $0.6 \mu\text{m}$) で捕集し, これを分母として算出した。溶液化効率は実験中安定して 80% を超えた。

0.1M HNO_3 - 5×10^{-4} - 0.1M HF 系での陰、陽イオン交換における Zr と Hf の K_d 値変化をそれぞれ ●, ■ でフッ酸濃度を関数として Fig. 2 に示した。Strub *et al.* [4] による Zr, Hf 並びに Th のバッチ法の結果をそれぞれ実線, 点線, 破線で, さらに, Hf と Rf のオンラインの結果をそれぞれ □, △ で比較した。使用したイオン交換樹脂の性能が異なるため本研究で得た K_d 値の絶対値は文献値 [4] と異なるが, 定性的には Zr, Hf とともに文献 [4] の K_d 値変化を良く再現している。

2. Rf の同族元素のイオン交換挙動

4 族元素 Rf の電子状態に関する情報を引き出し相対論効果を検証していくには, 同族元素である Zr 並びに Hf あるいは擬 4 族元素である Th の化学的性質と比較する必要がある。我々は ^{88}Zr (83.4d), ^{175}Hf (70.0d) 並びに ^{234}Th (24.1d) の放射性トレーサを製造し, Rf の溶液化学実験に向けて様々な基礎データを蓄積している。 ^{88}Zr 並びに ^{175}Hf に関しては, 市販の高純度 Y (99.99%, $440 \text{mg}/\text{cm}^2$) 並びに Lu (99.9%, $270 \text{mg}/\text{cm}^2$) 金属板に原研タンデム加速器から得られるプロトンビーム ($\sim 1 \mu\text{A}$) を数時間照射し, $^{89}\text{Y}(p, 2n)^{88}\text{Zr}$ 並びに $^{175}\text{Lu}(p, n)^{175}\text{Hf}$ 反応を用いてそれぞれ製造した。プロトンの各ターゲットへの入射エネルギーは, それぞれの核反応の励起関数を踏まえて Al 板で調節し, Y ターゲットは 25 MeV, Lu ターゲットは 15 MeV にした。Y ターゲットからの ^{88}Zr の化学分離は, Fig. 3a の分離スキームに基づいて行った。照射後, conc. HCl で Y ターゲットを溶解し, 陰イオン交換カラムに通して Y だけを流し出した。conc. HCl でカラムから十分 Y を洗い出した後, 4M HCl で ^{88}Zr を溶離した。Lu ターゲットから ^{175}Hf の化学分離も ^{88}Zr と同じ分離過程で行った。一方, ^{234}Th は天然放射性同位元素 ^{238}U と放射平衡にあり, 市販の硝酸ウラニル 6 水和物から化学分離した。分離過程を Fig. 3b に示す。まず硝酸ウラニル 6 水和物を 9M HCl に溶解した後, 陰イオン交換カラムに通し ^{234}Th を溶離した。溶離液を蒸発乾固後, 8M HNO_3 に溶解し, 別の陰イオン交換カラムに通して ^{234}Th を吸着させた。カラムを良く 8M HNO_3 で洗浄した後, 9M HCl で ^{234}Th を溶離した。

これらのトレーサを用いて, ARCA-JAERI マイクロカラム充填用陰イオン並びに陽イオン交換樹脂 (三菱化学社製 MCI GEL CA08Y, CK08Y) の硝酸 (1-14M) 並びに塩酸 (1-11M)

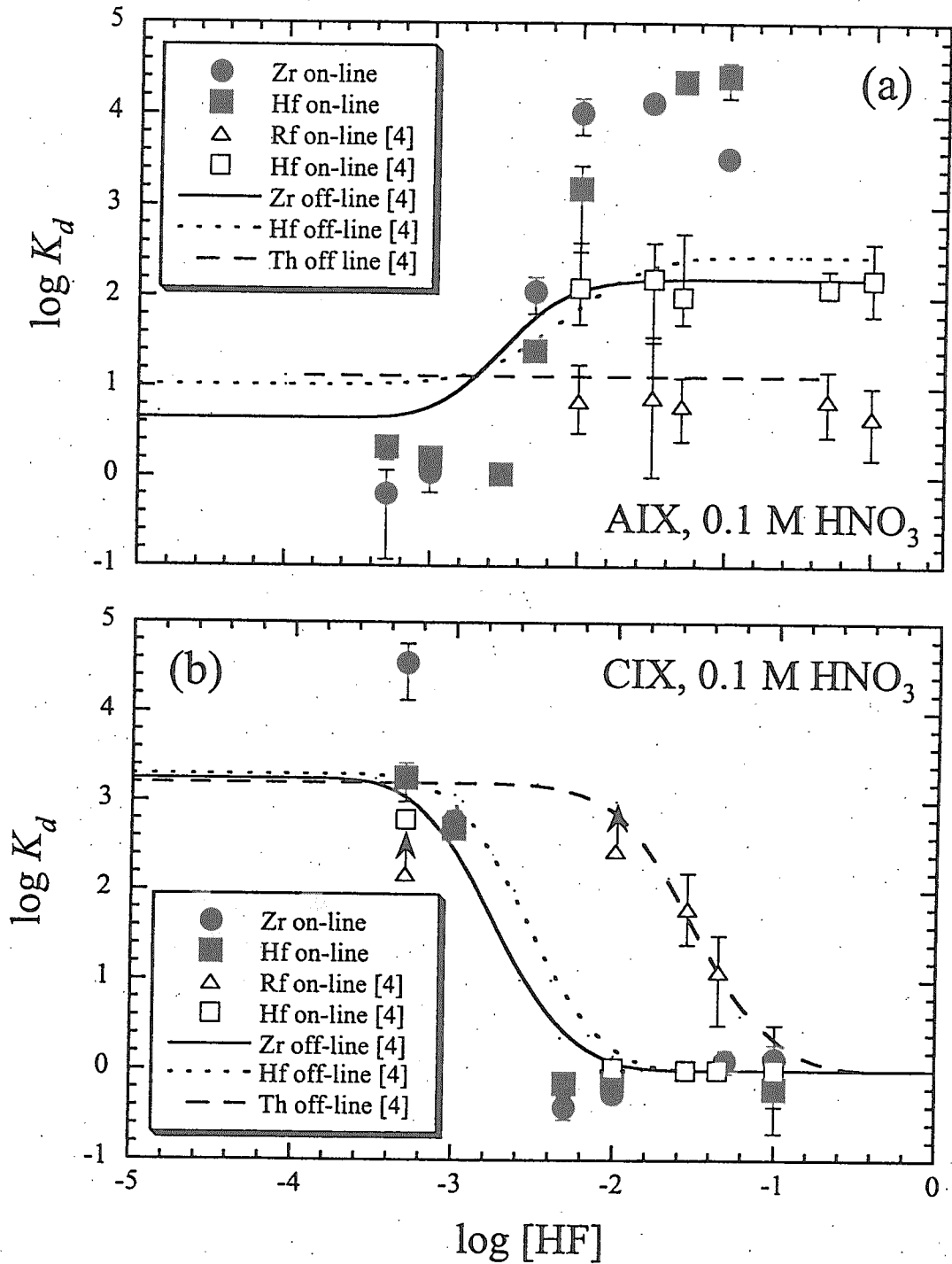


Fig. 2. Variation of the distribution coefficient (K_d) for Zr, Hf, Th, and Rf on (a) CA08Y and (b) CK08Y in 0.1 M HNO_3 as a function of the HF concentration. See text for details.

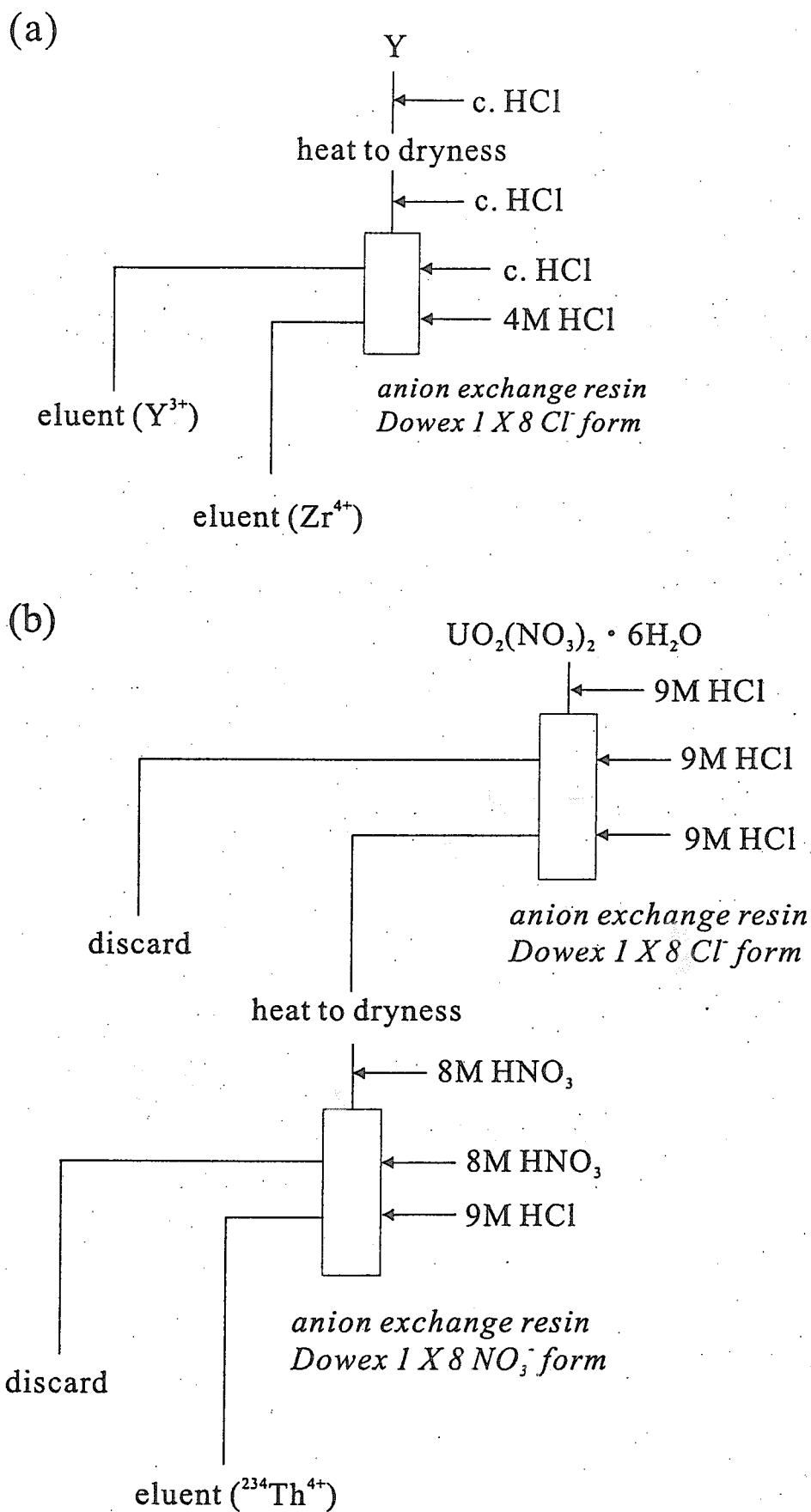


Fig. 3. Preparations of the (a) ^{88}Zr and (b) ^{234}Th tracers.

系における K_d 値をバッチ法により系統的に測定した。まず、ポリプロピレン製遠心管に、乾燥秤量した陽(陰)イオン交換樹脂、既知濃度の酸溶液 2.95ml とトレーサ溶液 $50 \mu\text{l}$ を加えて全量を 3ml とした。これを振とう、遠心分離した後、上清 1ml を分取して測定試料とした。また、トレーサ溶液 $50 \mu\text{l}$ に適当な酸溶液 0.95ml を加えて 1ml とし標準試料とした。これらの試料を高純度 Ge 半導体検出器を用いて γ 線スペクトロメリーを行った。実験に使用した酸の濃度は標準 NaOH 溶液を用いて中和滴定を行い正確に決定した。また、ポリプロピレン製遠心管へのトレーサの吸着有無を調べるためのブランク試験も合わせて行った。

硝酸系における Zr, Hf, Th の (a) 陰, (b) 陽イオン交換分配係数 (K_d 値) を硝酸濃度を関数として Fig. 4 に示す。ブランク試験の結果、今回対象とした酸濃度範囲では遠心管へのトレーサの吸着は見られなかった。Fig. 4a で、Zr, Hf の K_d 値は 1-14M の範囲でほとんど変化せず一定であるが、Th の K_d 値は硝酸濃度とともに増加していき 7M 以上ではほぼ一定となる。特に 8M HNO_3 系では Th の K_d 値 (540ml/g) は Zr (8.4ml/g) 並びに Hf (14ml/g) の K_d 値に比べて 1 桁以上大きい。これは、8M HNO_3 系において Th が $[\text{M}(\text{NO}_3)_x]^{4-x}$ で表される錯体を形成し中性若しくは陰イオンとなるのに対し、イオン半径の小さな Zr 並びに Hf は $[\text{MO}(\text{NO}_3)_x]^{2-x}$ で表される陽イオンとなっているためと考えられる。また、我々のグループでは相対論密度汎関数法による Zr, Hf, Rf の 4 価硝酸塩化合物 $\text{M}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4$ の電子状態計算も行っており、Rf が Zr や Hf よりも $\text{M}(\text{NO}_3)_4$ の錯体構造をとりやすいという興味深い結果も得ている [20]。一方、硝酸系陽イオン交換 (Fig. 4b) に関しては、Zr, Hf, Th の元素間で K_d 値の差はほとんど見られない。また、塩酸系における Zr, Hf, Th の陰、陽イオン交換挙動をそれぞれ Figs. 5a, 5b に示す。陰イオン交換挙動に関して、Zr, Hf の K_d 値は低塩酸濃度では一定で変化しないが、7M から急激に増加する。一方 Th は緩やかに減少する。特に 9.5M HCl 系では、Th, Hf, Zr の順に K_d 値は 1 桁ずつ大きくなる (0.56, 60, 540ml/g)。今後、8M HNO_3 並びに 9.5M HCl の両系で Rf の K_d 値を測定し、同族元素と比較することから、Rf の化学種やイオン半径に関する重要な情報を引き出せるものと期待している。

最後に、Zr や Hf に関しては、水溶液中での溶存状態 (配位原子, 配位数, 原子間距離等) についてほとんど知られていない。これらの情報はイオン交換実験の結果を考察し Rf 化合物の電子状態の理論計算を進めていく上で不可欠である。最近、高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設において、8M HNO_3 並びに 9.5M HCl 系における Zr と Hf の X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) スペクトルの測定を行った。この結果も近日中に報告する。

参考文献

- [1] M. Schädel *et al.*, *Radiochim. Acta* 77, 149 (1997).
- [2] M. Schädel *et al.*, *Radiochim. Acta* 83, 163 (1998).
- [3] E. Strub *et al.*, Extended Abstract of the 1st International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements, 1999, O-11.
- [4] E. Strub *et al.*, *Radiochim. Acta* 88, 265 (2000).
- [5] W. Bröchle *et al.*, Extended Abstract of the 1st International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements, Seeheim, Germany, 1999, P-W-23.
- [6] H. Haba *et al.*, Extended Abstracts of 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, Pontresina, Switzerland, Vol. 1, 195 (2000).
- [7] R. Silva *et al.*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 6, 871 (1970).

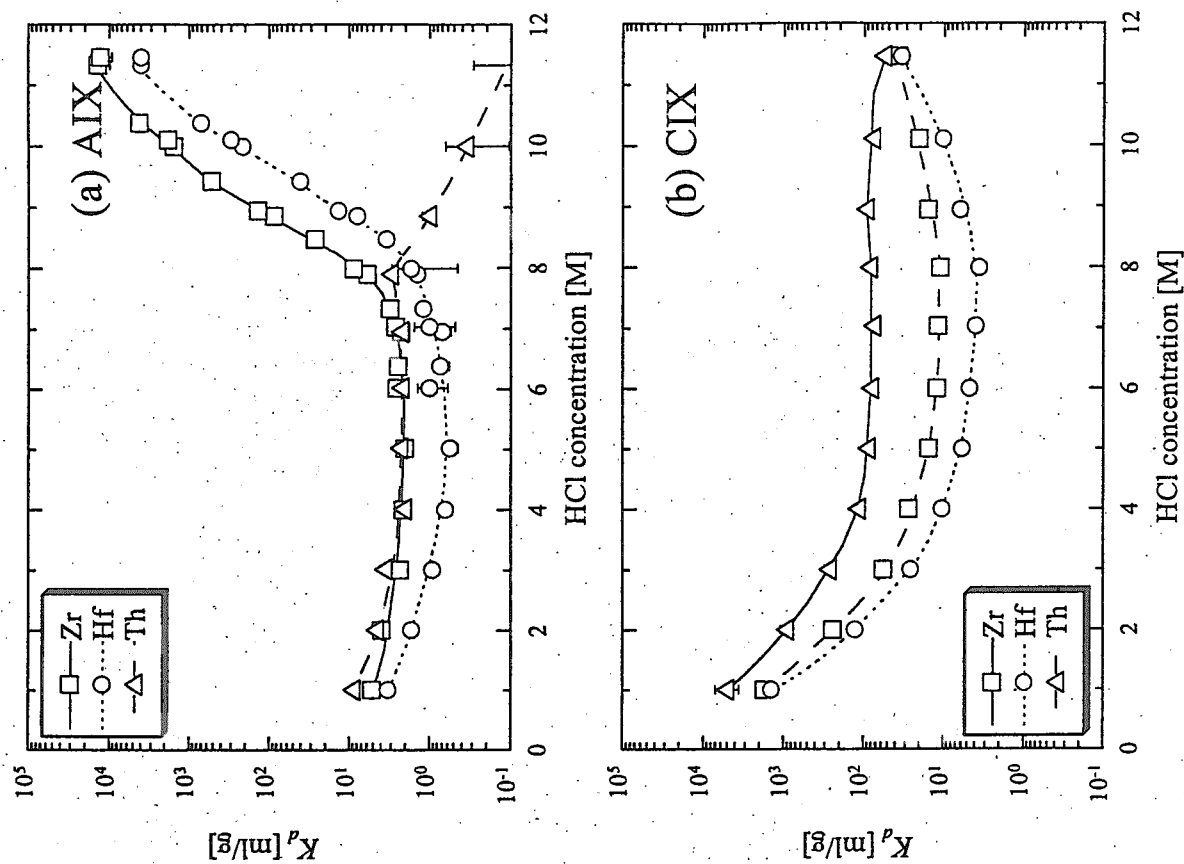


Fig. 5. K_d values for Zr, Hf, and Th on (a) CA08Y and (b) CK08Y as a function of HCl concentration.

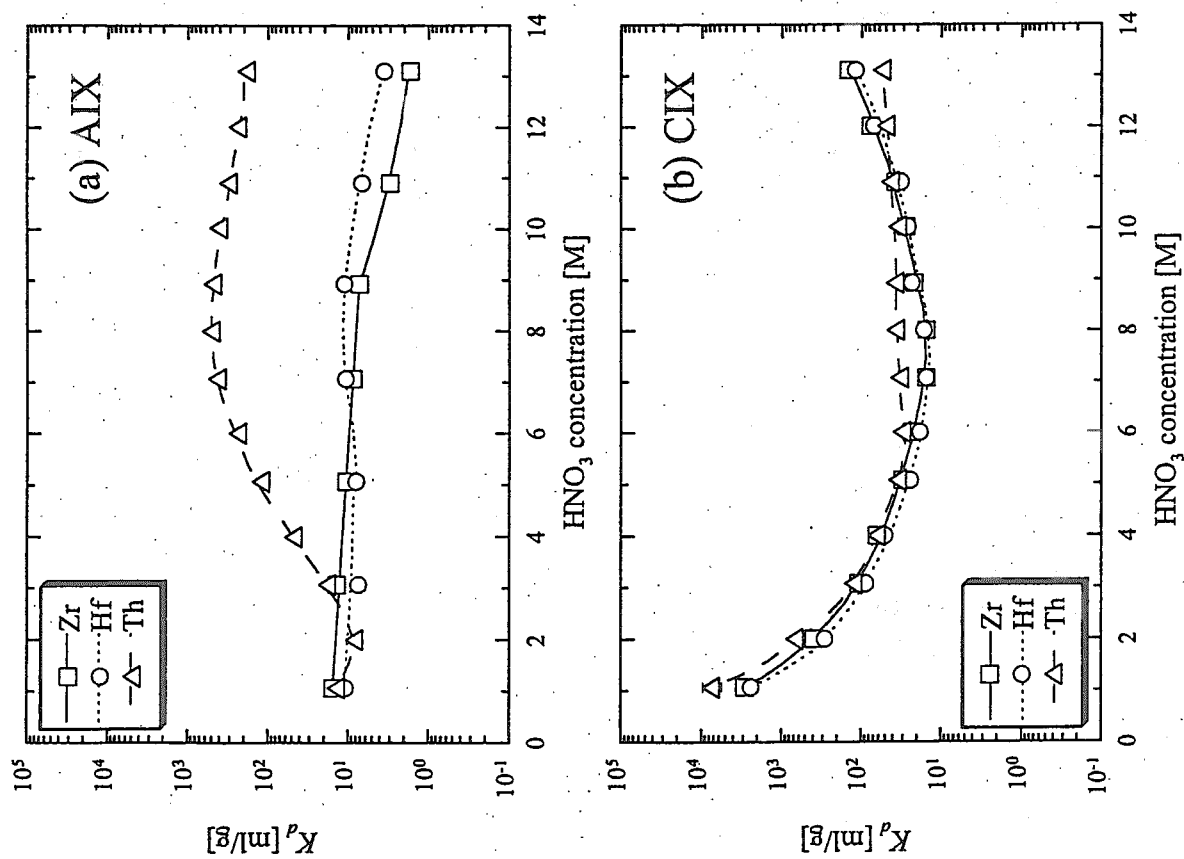


Fig. 4. K_d values for Zr, Hf, and Th on (a) CA08Y and (b) CK08Y as a function of HNO_3 concentration.

- [8] E. K. Hulet *et al.*, J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 79 (1980).
- [9] Z. Szegłowski *et al.*, Radiochim. Acta, 51, 71 (1990).
- [10] K. R. Czerwinski *et al.*, Radiochim. Acta, 64, 23 (1994).
- [11] K. R. Czerwinski *et al.*, Radiochim. Acta, 64, 29 (1994).
- [12] A. Bilewicz *et al.*, Radiochim. Acta, 75, 121 (1996).
- [13] C. D. Kacher *et al.*, Radiochim. Acta, 75, 127 (1996).
- [14] C. D. Kacher *et al.*, Radiochim. Acta, 75, 135 (1996).
- [15] G. Pfrepper *et al.*, Radiochim. Acta, 80, 7 (1998).
- [16] R. Günther *et al.*, Radiochim. Acta, 80, 121 (1998).
- [17] W. Bröchle *et al.*, J. Alloys Comp. 271-273, 300 (1998).
- [18] D. Schumann *et al.*, J. Alloys Comp. 271-273, 307 (1998).
- [19] M. Schädel *et al.*, Radiochim. Acta 48, 171 (1989).
- [20] M. Hirata *et al.*, Extended Abstract of the 1st International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements, Seeheim, Germany, 1999, O-24.

付録

第205回基礎科学セミナー

「第2回重元素核科学ワークショップ」

—超アクチノイド元素化学研究の進展—

場所：日本原子力研究所東海研究所 研究1棟第7会議室

日時：平成13年2月22日13:00—23日16:00

2月22日(木) 13:00～

1. はじめに 原研先端基礎・永目諭一郎

2. 重元素化学の最先端 (実験) 座長 都立大院理・末木啓介
13:10～14:40
 - ・104-107 番元素の化学に関する実験の現状と問題点：気相 (20+10)
新潟大理・工藤久昭
 - ・104-106 番元素の化学に関する実験の現状と問題点：液相 (20+10)
阪大院理・横山明彦
 - ・108 番元素以上の化学実験計画の現状 (20+10) 原研先端基礎・塚田和明

3. 重元素化学の最先端 (理論) 座長 原研先端基礎・羽場宏光
14:40～15:40
 - ・超アクチノイド元素の理論研究の現状 (20+10) 原研物質科学部・平田勝
 - ・計算コード「DIRAC」を利用した重元素の電子構造計算 (20+10)
原研計算科技・望月祐志(コーヒープレイク)

4. 重元素化学実験 (1) 座長 阪大院理・高橋成人
15:55～17:15
 - ・放射光XAFSによるアクチノイド錯体の構造および電子状態解析 (40+10)
原研物質科学部・矢板毅
 - ・アクチノイド内包フラーレンの合成 (20+10) 都立大院理・秋山和彦

5. 超重元素合成の最先端 座長 阪大院理・横山明彦
17:15～18:15
 - ・超重元素合成の現状 (20+10) 都立大院理・末木啓介
 - ・重元素を合成する融合反応機構 (20+10) 原研先端基礎・池添博(懇親会 於 東海会館 18:30～)

2月23日 (金)

6. 自然界における超重元素 (50+10) 座長 原研環境科学・白田重和
9:30~10:30 追手門学院大・藤原一郎
(コーヒーブレイク)

7. 関連する重元素科学 (1) 座長 原研先端基礎・西尾勝久
10:45~11:45
・超アクチノイド元素の核分裂特性 (20+10) 京大原子炉・高宮幸一
・超アクチノイド元素の核構造研究 (20+10) 原研先端基礎・浅井雅人
(昼食)

8. 関連する重元素科学 (2) 座長 原研物質科学・初川雄一
13:10~14:10
・新アクチノイド核種の同定と崩壊特性 (20+10) 都立大院理・大浦泰嗣
・全吸収検出器を用いた Q_{β} の測定 (20+10) 名古屋大院工・柴田理尋

9. 重元素化学実験 (2) 国内の現状と今後の計画 座長 京大炉・高宮幸一
14:10~15:40
・阪大における重元素化学の現状 (20+10) 阪大院理・正司譲
・DPM錯体を利用した気相化学分離実験 (20+10) 新潟大理・金子哲也
・原研における超アクチノイド元素の溶液化学研究 (20+10) 原研先端基礎・羽場宏光

10. まとめ ~16:00

(タンDEM加速器施設見学会—希望者のみ— 16:00~17:00)

第2回重元素核科学ワークショップ参加者名簿

2001年2月22, 23日

於 日本原子力研究所先端基礎研究交流棟

No.	氏名	所 属	E-mail
1	秋山和彦	都立大院理	aki@comp.metro-u.ac.jp
2	浅井雅人	原研 超アクチノイド元素核化学研究グループ	asai@tdmalph1.tokai.jaeri.go.jp
3	安達武雄	原研環境科学研究部	adachi@sakura.tokai.jaeri.go.jp
4	池添 博	原研 変形核重元素合成研究グループ	ikezoe@popsvr.tokai.jaeri.go.jp
5	市川進一	原研 超アクチノイド元素核化学研究グループ	sichi@popsvr.tokai.jaeri.go.jp
6	白田重和	原研 環境技術開発グループ	usuda@sglun.tokai.jaeri.go.jp
7	海老原充	都立大院理	ebihara-mitsuru@c.metro-u.ac.jp
8	大浦泰嗣	都立大院理	oura-yasuji@c.metro-u.ac.jp
9	長明彦	原研 原子核科学研究グループ	osa@jball4.tokai.jaeri.go.jp
10	笠松良崇	阪大院理	kasamatu@chem.sci.osaka-u.ac.jp
11	加治大哉	新潟大院自然科学	daiya@curie.sc.niigata-u.ac.jp
12	金子哲也	新潟大院自然科学	tetsuya@curie.sc.niigata-u.ac.jp
13	工藤久昭	新潟大理	hkudo@sc.niigata-u.ac.jp
14	小池智幸	阪大院理	koike@chem.sci.osaka-u.ac.jp
15	後藤真一	原研 超アクチノイド元素核化学研究グループ (新潟大院自然科学)	goto@curie.sc.niigata-u.ac.jp
16	後藤邦夫	阪大院理	gotoh@chem.sci.osaka-u.ac.jp
17	駒 義和	核燃料サイクル開発機構 東海事業所	koma@tokai.jnc.go.jp
18	阪間 稔	徳島大学医療技術短期大学部診療放射線学科	sakama@medsci.tokushima-u.ac.jp
19	篠原 厚	京大 原子炉	shino@rri.kyoto-u.ac.jp
20	篠原伸夫	原研 原子核科学研究グループ	shino@popsvr.tokai.jaeri.go.jp
21	柴田理尋	名大工学研究科エネルギー理工学専攻	i45329a@nucc.cc.nmagoya-u.ac.jp
22	正司 譲	阪大院理	shoji@chem.sci.osaka-u.ac.jp
23	進藤晃成	名大院工	h002408m@inbox.media.nagoya-u.ac.jp
24	末木啓介	都立大院理	sueki-keisuke@c.metro-u.ac.jp
25	高橋成人	阪大院理	naruto@chem.sci.osaka-u.ac.jp
26	高宮幸一	京大 原子炉	takamiya@rri.kyoto-u.ac.jp
27	塚田和明	原研 超アクチノイド元素核化学研究グループ	ktsuka@popsvr.tokai.jaeri.go.jp
28	豊島厚史	阪大院理	toyosima@chem.sci.osaka-u.ac.jp
29	中原弘道	都立大	hironak@d9.dion.ne.jp
30	永目諭一郎	原研 超アクチノイド元素核化学研究グループ	nagame@popsvr.tokai.jaeri.go.jp
31	仲本朝嗣	都立大院理	nakamoto@comp.metro-u.ac.jp
32	西尾 勝久	原研 変形核重元素合成研究グループ	nishio@tdmalph1.tokai.jaeri.go.jp
33	西中一朗	原研 超アクチノイド元素核化学研究グループ	ichiro@popsvr.tokai.jaeri.go.jp
34	初川雄一	原研 原子核科学研究グループ	hatsu@popsvr.tokai.jaeri.go.jp
35	羽場宏光	原研 超アクチノイド元素核化学研究グループ	haba@popsvr.tokai.jaeri.go.jp
36	平田 勝	原研 抽出分離化学研究グループ	hirata@popsvr.tokai.jaeri.go.jp
37	藤原 一郎	追手門学院大学	fujiiwara@res.otemon.ac.jp
38	間柄正明	原研 環境技術開発グループ	magara@analchem.tokai.jaeri.go.jp
39	松田 誠	原研 加速器管理室	matsuda@tandem.tokai.jaeri.go.jp
40	光岡真一	原研 変形核重元素合成研究グループ	mitsuoka@nucleus3.tokai.jaeri.go.jp
41	三頭聡明	東北大金研	mitsug@imr.tohoku.ac.jp
42	宮本ユタカ	原研 環境技術開発グループ	miyamoto@sglun.tokai.jaeri.go.jp
43	村松康司	原研放射光科学研究センター	murama@spring8.or.jp
44	望月祐志	原研計算科学技術	mochi@koma.jaeri.go.jp
45	矢板 毅	原研 抽出分離化学研究グループ	yaita@mummy.tokai.jaeri.go.jp
46	安田健一郎	原研 環境技術開発グループ	yasuda@sglun.tokai.jaeri.go.jp
48	横山明彦	阪大院理	yokoyama@chem.sci.osaka-u.ac.jp

(五十音順)

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV=1.60218×10⁻¹⁹J
1 u=1.66054×10⁻²⁷kg

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光強度	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量等量	シーベルト	Sv	J/kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バール	b
バル	bar
ガロン	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

- 1 Å=0.1nm=10⁻¹⁰m
- 1 b=100fm²=10⁻²⁸m²
- 1 bar=0.1MPa=10⁵Pa
- 1 Gal=1cm/s²=10⁻²m/s²
- 1 Ci=3.7×10¹⁰Bq
- 1 R=2.58×10⁻⁴C/kg
- 1 rad=1cGy=10⁻²Gy
- 1 rem=1cSv=10⁻²Sv

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1 eVおよび1 uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- E C閣僚理事会指令ではbar, barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N(=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s(N·s/m²)=10 P(ポアズ)(g/(cm·s))

動粘度 1 m²/s=10⁴St(ストークス)(cm²/s)

圧力	MPa(=10bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062×10 ³	145.038
	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322×10 ⁻⁴	1.35951×10 ⁻³	1.31579×10 ⁻³	1	1.93368×10 ⁻²
	6.89476×10 ⁻³	7.03070×10 ⁻²	6.80460×10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778×10 ⁻⁷	0.238889	9.47813×10 ⁻⁴	0.737562	6.24150×10 ¹⁸
	9.80665	1	2.72407×10 ⁻⁶	2.34270	9.29487×10 ⁻³	7.23301	6.12082×10 ¹⁹
	3.6×10 ⁶	3.67098×10 ⁵	1	8.59999×10 ⁵	3412.13	2.65522×10 ⁶	2.24694×10 ²⁵
	4.18605	0.426858	1.16279×10 ⁻⁶	1	3.96759×10 ⁻³	3.08747	2.61272×10 ¹⁹
	1055.06	107.586	2.93072×10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515×10 ²¹
	1.35582	0.138255	3.76616×10 ⁻⁷	0.323890	1.28506×10 ⁻³	1	8.46233×10 ¹⁸
	1.60218×10 ⁻¹⁹	1.63377×10 ⁻²⁰	4.45050×10 ⁻²⁶	3.82743×10 ⁻²⁰	1.51857×10 ⁻²²	1.18171×10 ⁻¹⁹	1

1 cal= 4.18605J (計量法)
= 4.184J (熱化学)
= 4.1855J (15°C)
= 4.1868J (国際蒸気表)
仕事率 1 PS(仏馬力)
= 75 kgf·m/s
= 735.499W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270×10 ⁻¹¹
	3.7×10 ¹⁰	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58×10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

第2回重元素核科学ワークショップ ― 超アクチノイド元素化学研究の進展 ― 2001年2月22日、23日、日本原子力研究所、東海村