

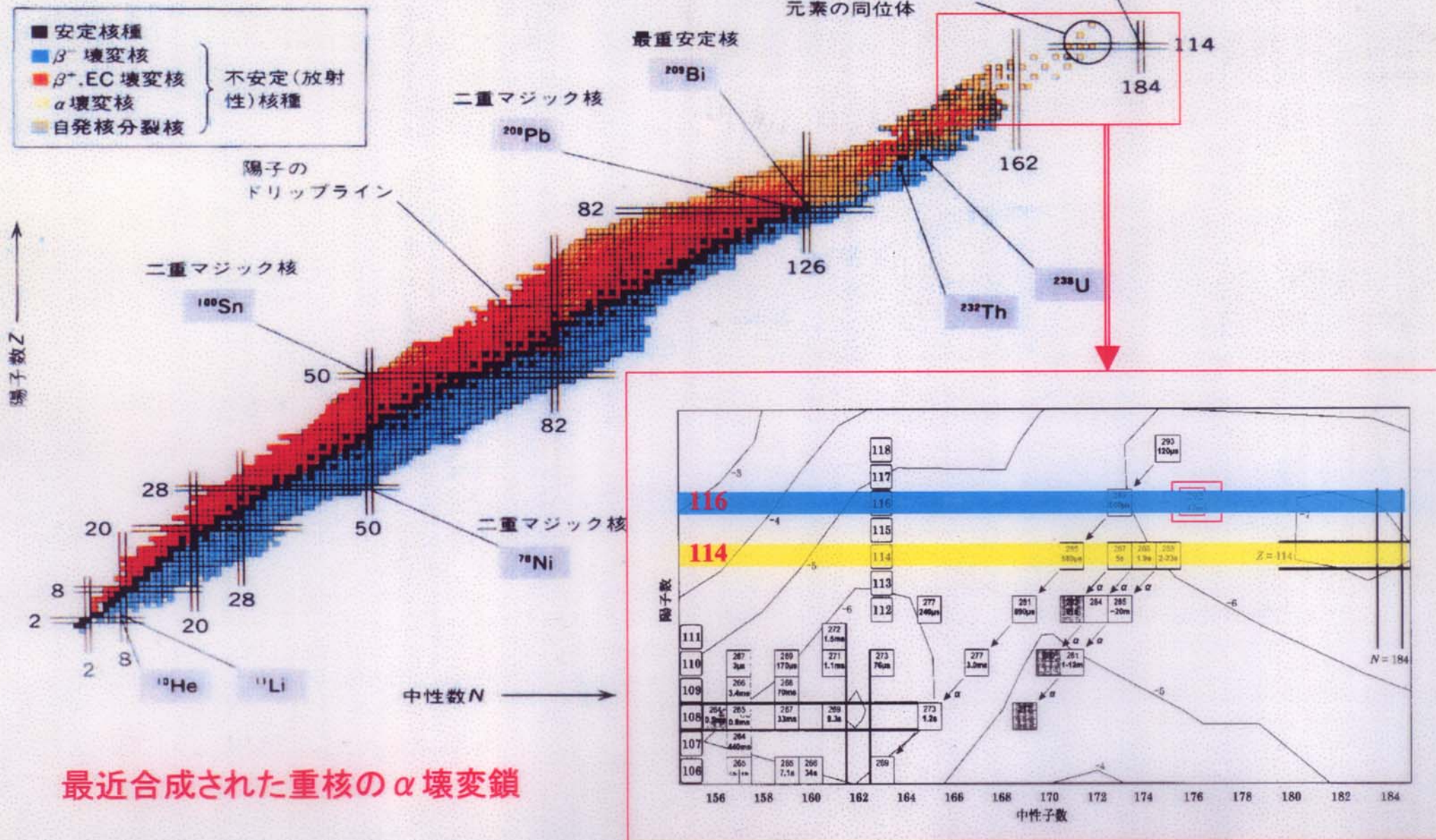
超重元素の化学をめざして

阪大院理 篠原 厚

- 元素の周期表はどこまであるか？
- 周期表終端の元素の化学は？
- 一個の原子(分子)の化学とは？

1. はじめに(重元素領域の化学とは)
2. 世界の超アクチノイド元素の化学研究の現状
3. 日本における重元素化学の現状
 - ・核化学グループの重元素化学への取り組み
 - ・**原研における超アクチノイド元素の化学研究**
 - ・**阪大Gr.の現状と計画**
4. まとめ

■ 超重核合成の世界の現状(2001)



■ 重元素化学の現状

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*1	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	*2	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112		114		116		118
*1 ランタノイド ノイド			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
*2 アクチノイド ノイド			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

→ 周期表はどこまで延びる？ 終端領域の化学？

→ 化学的研究最前線 (GSI、PSI、LBNL、Dubna)

- ・気相化学 Bh(ボーリウム)、Hs(ハッシウム)
- ・溶液化学 Sg(シーボーギウム)

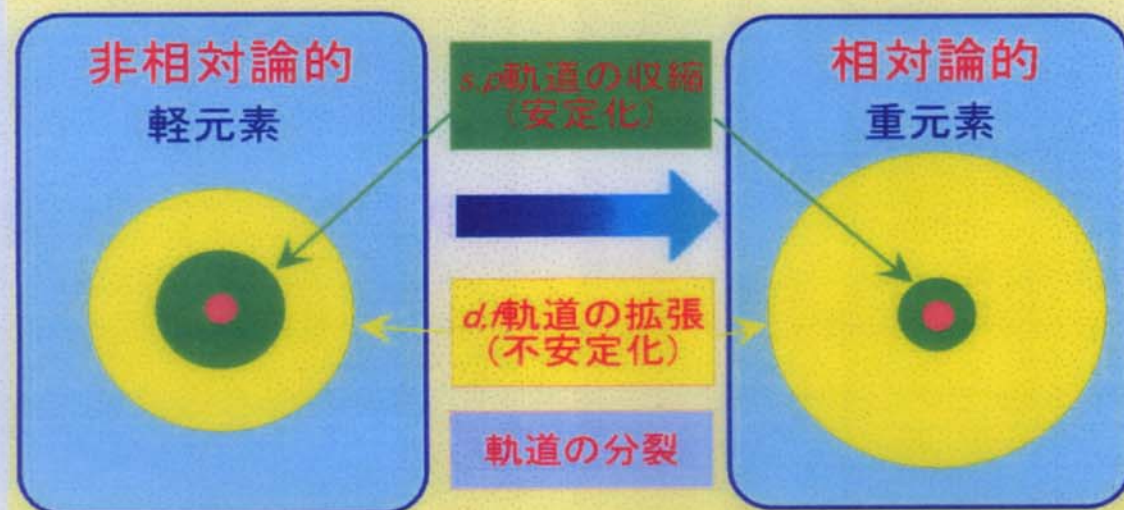
↓
周期表族の確認 → 性質の違い？ (相対論効果)

重元素化学の特徴

↓
短寿命・放射性 ($Z > 83$)
単一原子の化学
“Atom at-a-time chemistry”

■ 重元素領域の特徴

■ 相対論効果による電子軌道の変化



相対論効果の増大



化学的性質のズレ



同族元素間の比較

■ 単一原子の化学挙動

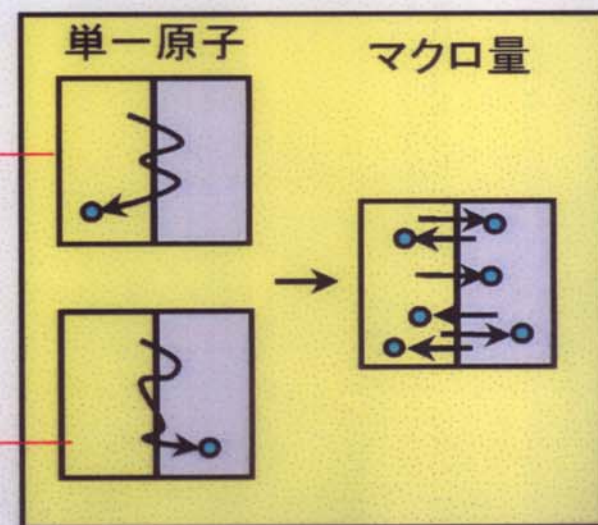
マクロ量 : 濃度比 → 平衡定数 (平衡)

単一原子: 分布確率 → (濃度比) → (平衡定数)

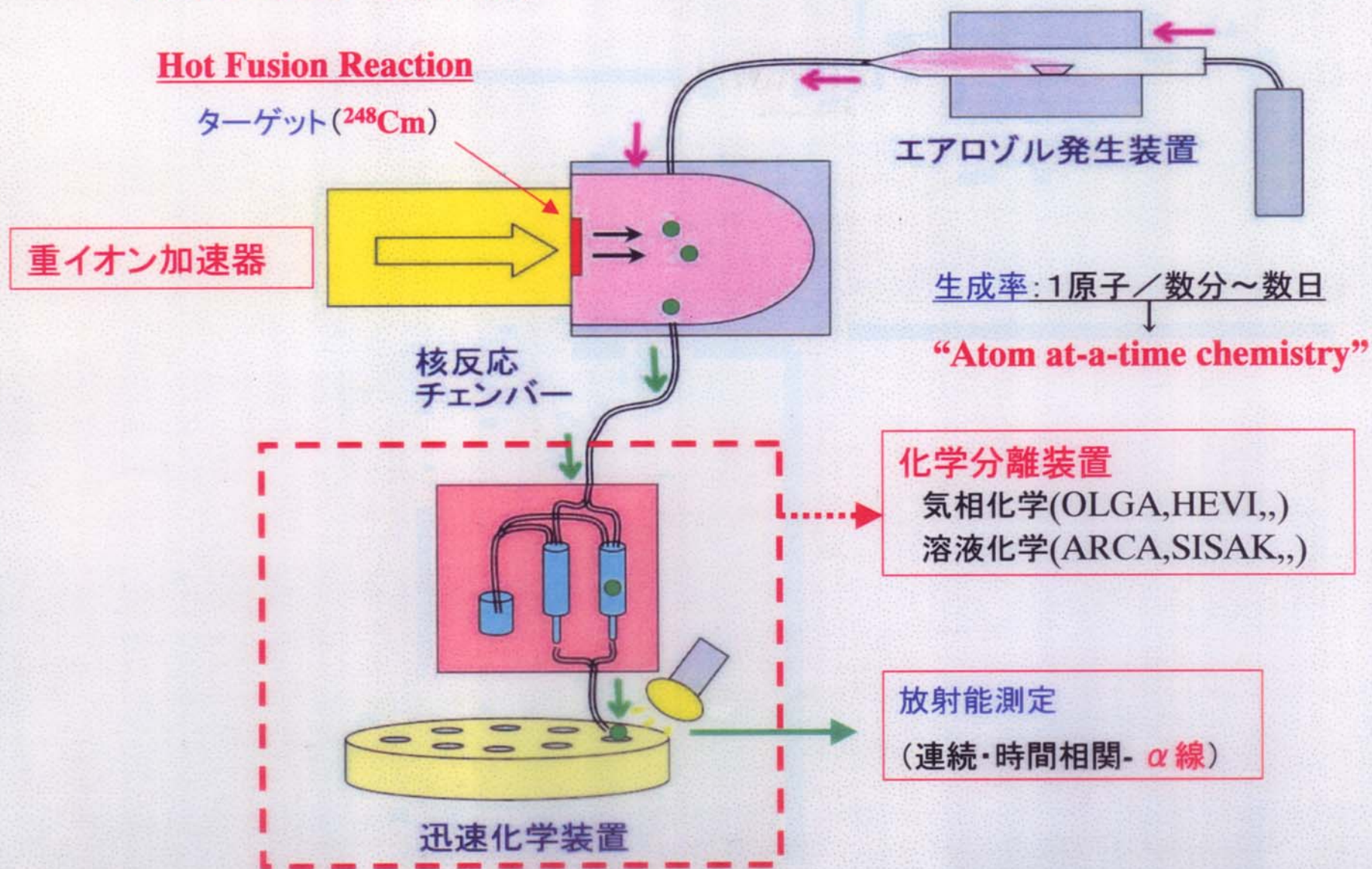


クロマトグラフ

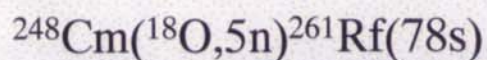
<非常に早い平衡が成り立つ場合>



■ 重元素の化学実験のアウトライン (オンライン単一原子化学)



■ Rf(ラザホージウム)の溶液化学(at GSI,PSI)



ARCAによるHF/HNO₃系のイオン交換挙動

→ **Rf** $\longleftrightarrow$ Zr、Hf、Th $\Rightarrow$ **Thに近い性質**
(相対論的効果の現れ)

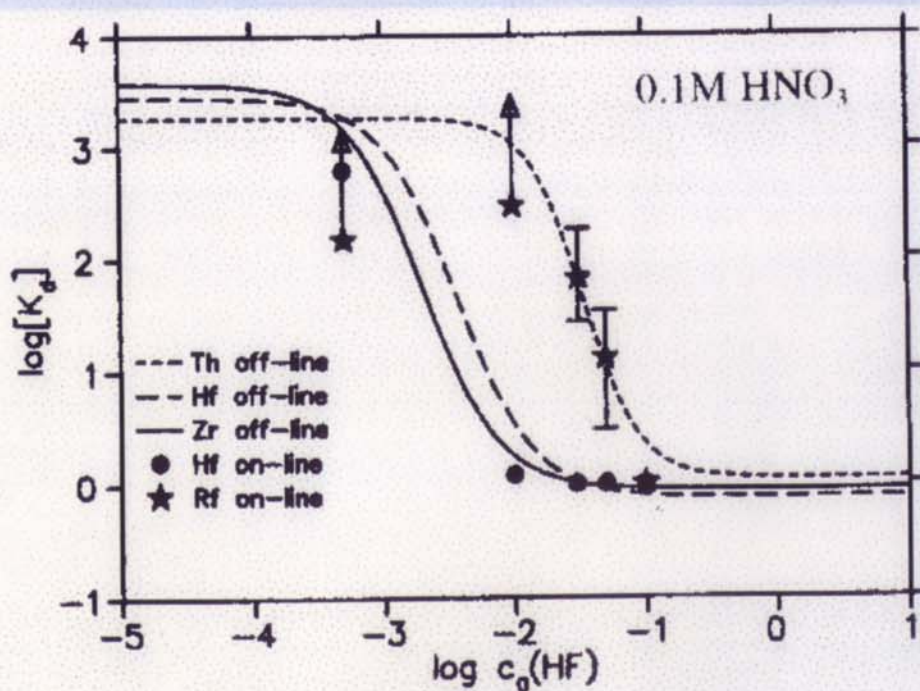
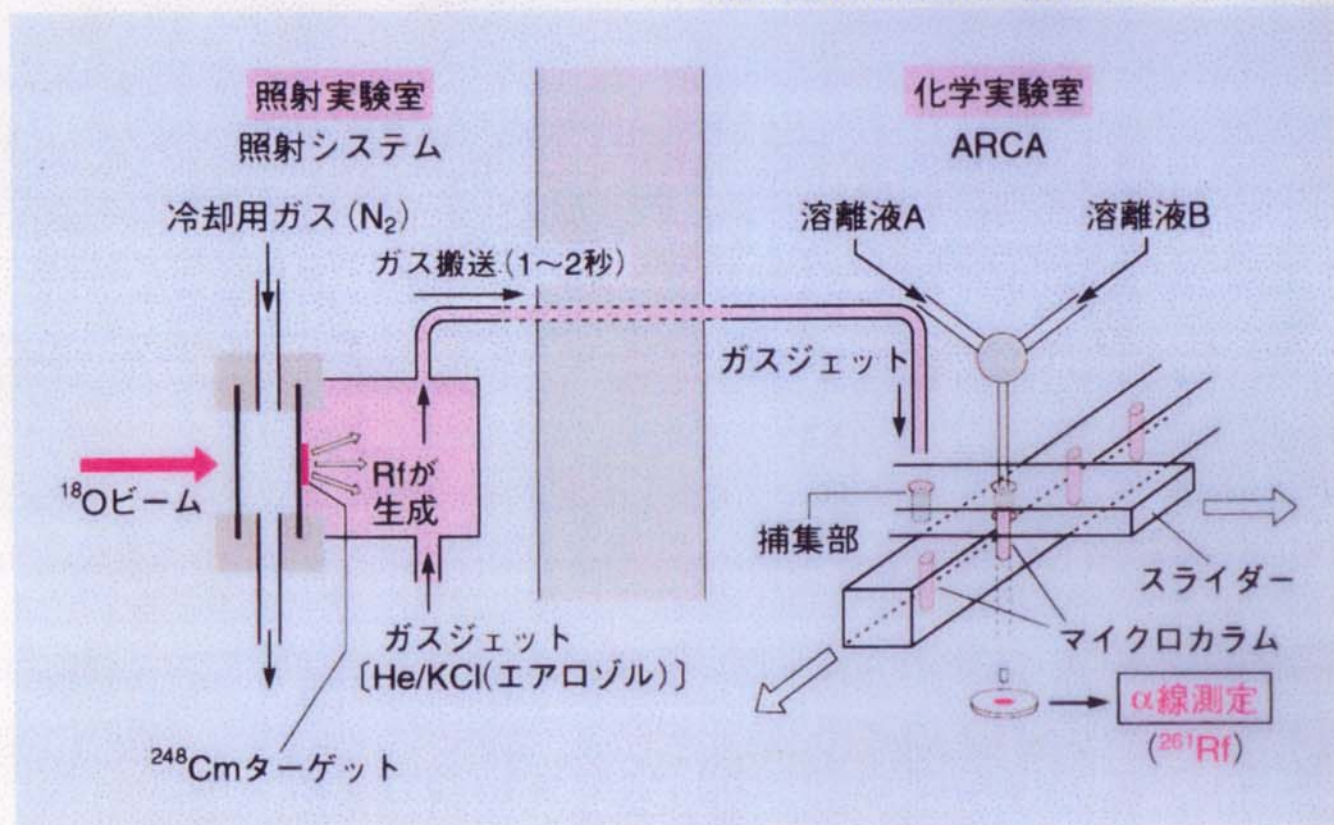


図. 陽イオン交換樹脂でのHF濃度に対する分配比

■ Bhの気相化学 実験例 (at PSI)

OLGAによる気相実験 ← $^{249}\text{Bk}(^{22}\text{Ne}, 4n)^{267}\text{Bh}(17\text{s})$ (at LBNL)
 $\rightarrow \text{TcO}_3\text{Cl} > \text{ReO}_3\text{Cl} > \text{BhO}_3\text{Cl} \rightarrow$ 吸着エンタルピー: -75kJ/mol
 (Ⅶ族元素) ← 相対論的計算

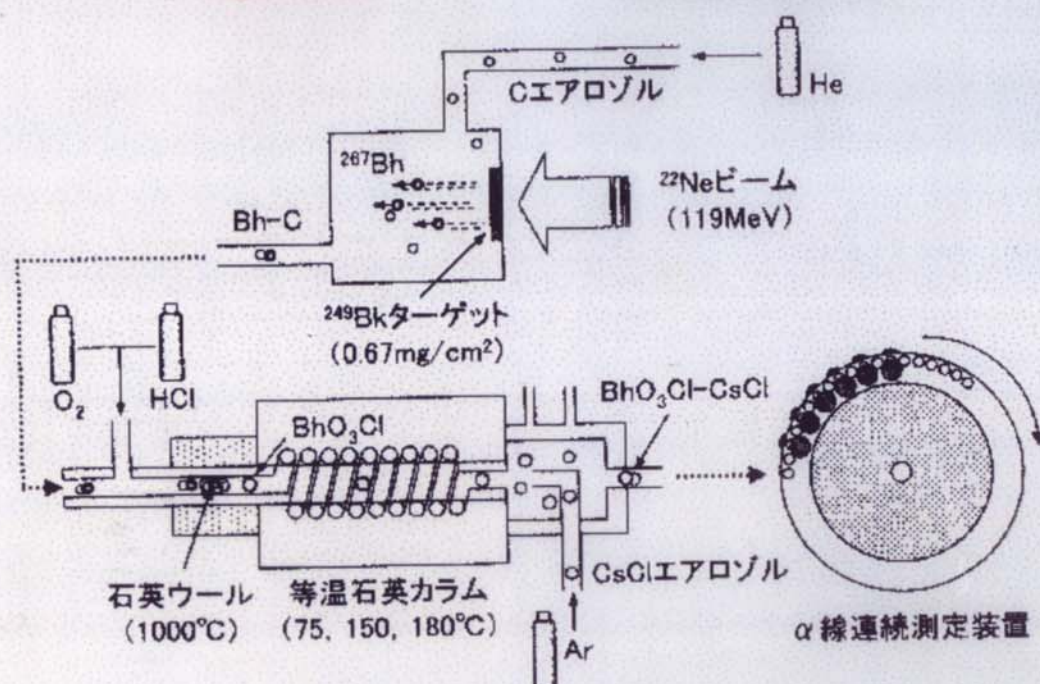


図1 ボーリウム(Bh)の気相化学実験の概略

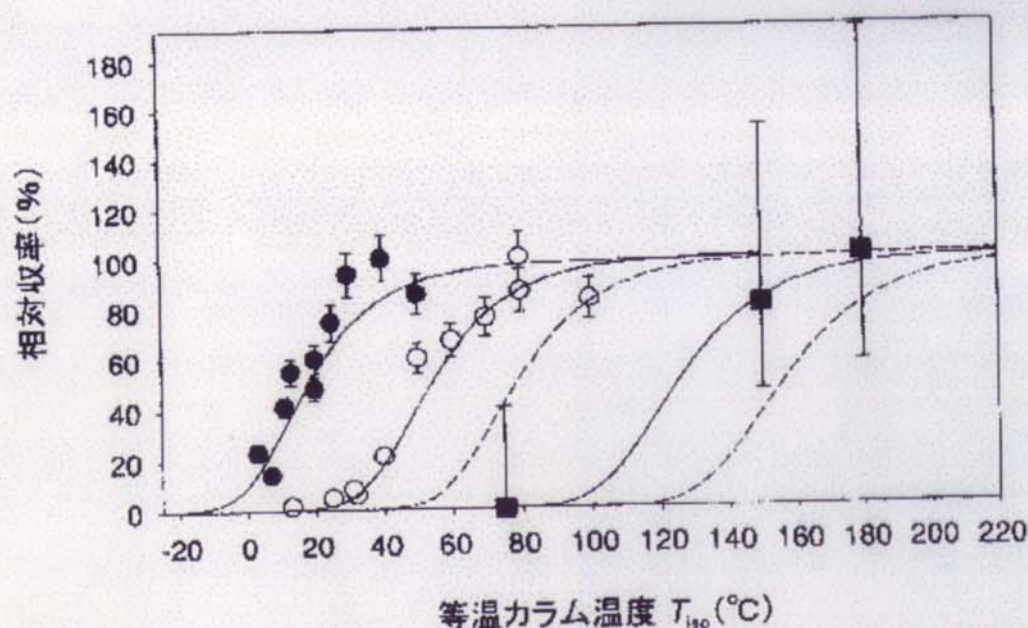


図2 等温カラム温度 T_{iso} でガスクロマト分離された TcO_3Cl (●), ReO_3Cl (○) 並びに BhO_3Cl (■) の相対収率

日本における重元素化学の研究

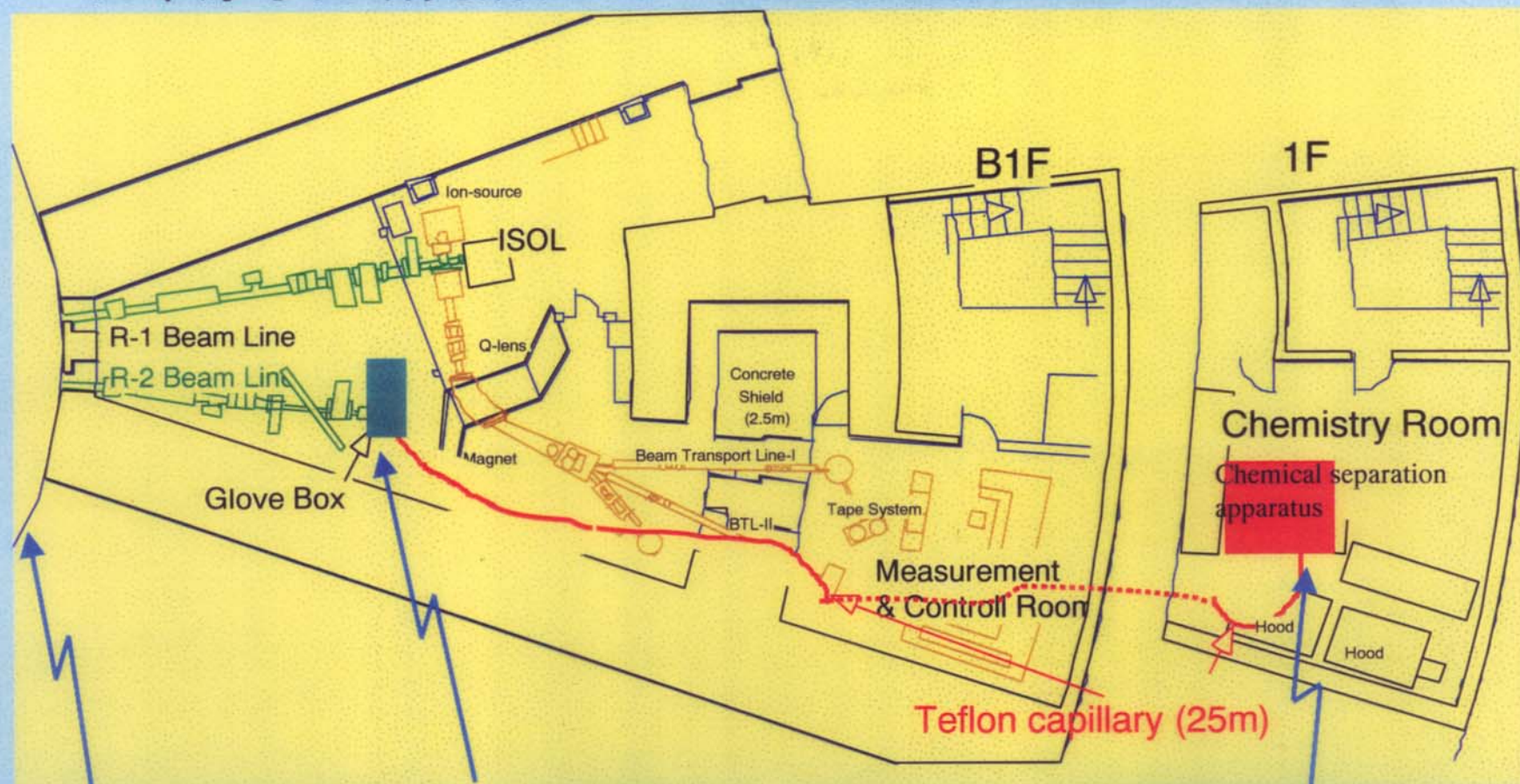
1. 原研(超アクチノイド核化学グループ)-阪大-新潟大-都立大-金沢大
 - ・タンデム加速器による重核合成
 - ・**Rfの溶液化学(JAERI-AIDA)**
2. 阪大(-金沢大-東北大-. . .)
 - ・関連基礎研究(単一原子化学の展開など) <**RCNP**、**CYRIC**> (計画中)
 - ・重・超アクチノイド元素の化学 <**CYRIC**、理研リニアック> (計画中)
3. 新潟大(-都立大-. . .)
 - ・重元素の気相化学 <JAERI(**進行中**)、理研リニアック-GARIS> (計画中)
 - ・重核合成-核化学 <理研リニアック> (計画中)

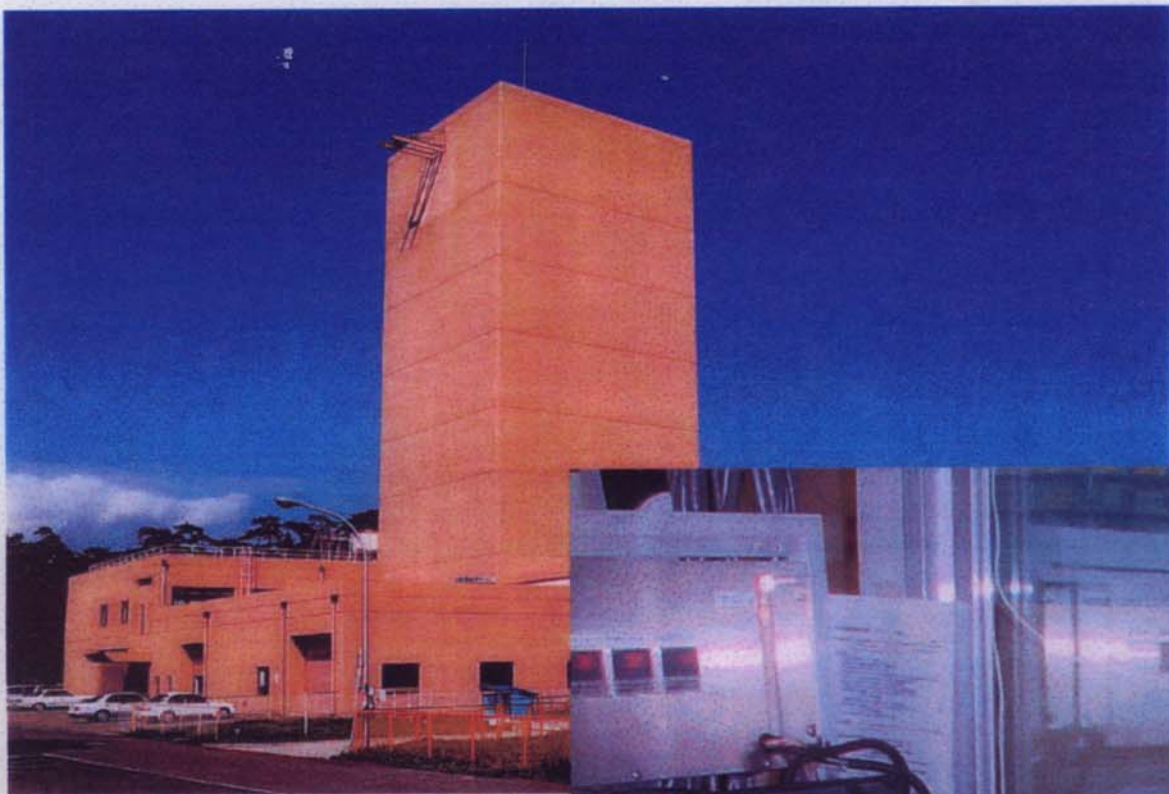
日本の重元素化学の現状

- ^{261}Rf 、 ^{262}Db の合成、励起関数の測定
- JEARI-ARCAその他関連装置開発完了、始動
- Rfの溶液化学 本格化(HCl系、HNO₃系、HF系イオン交換挙動)**
- 気相化学基礎実験スタート

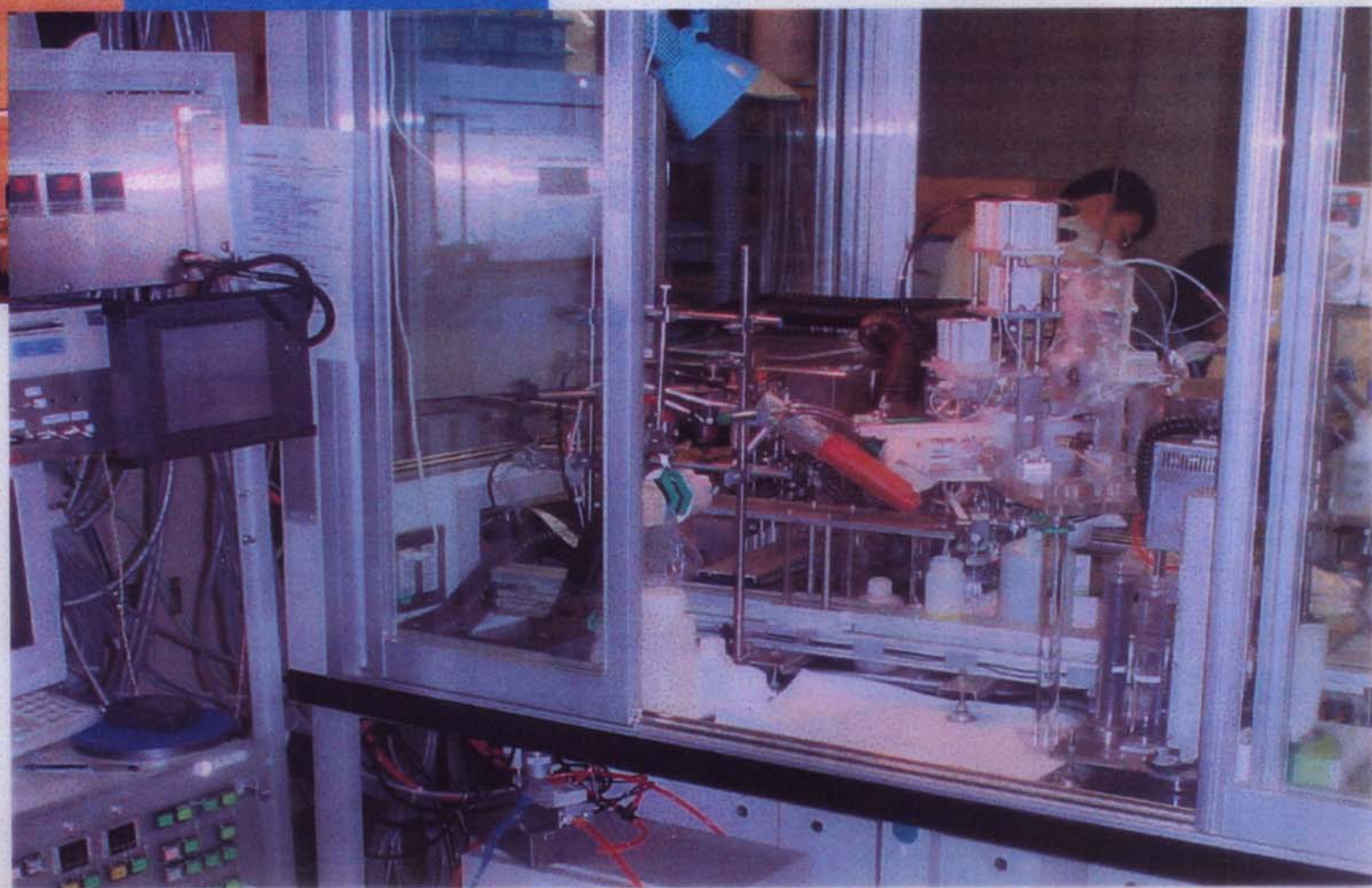
■ JAERI(原研)における重元素化学の現状

日本原子力研究所タンデム加速器施設R-2ビームコース





JAERI-ARCAの外観



■ Production of ^{261}Rf and ^{262}Db

Experimental

Reactions

^{261}Rf : $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, 5n)$

^{262}Db : $^{248}\text{Cm}(^{19}\text{F}, 5n) \Leftrightarrow ^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O}, 5n)$

0.26 nb at 106.5 MeV by ROMA
Dressler *et al.* (PRC '99)

~2 nb at 106 MeV by RACHEL
Naour *et al.* (TAN '99)

Target

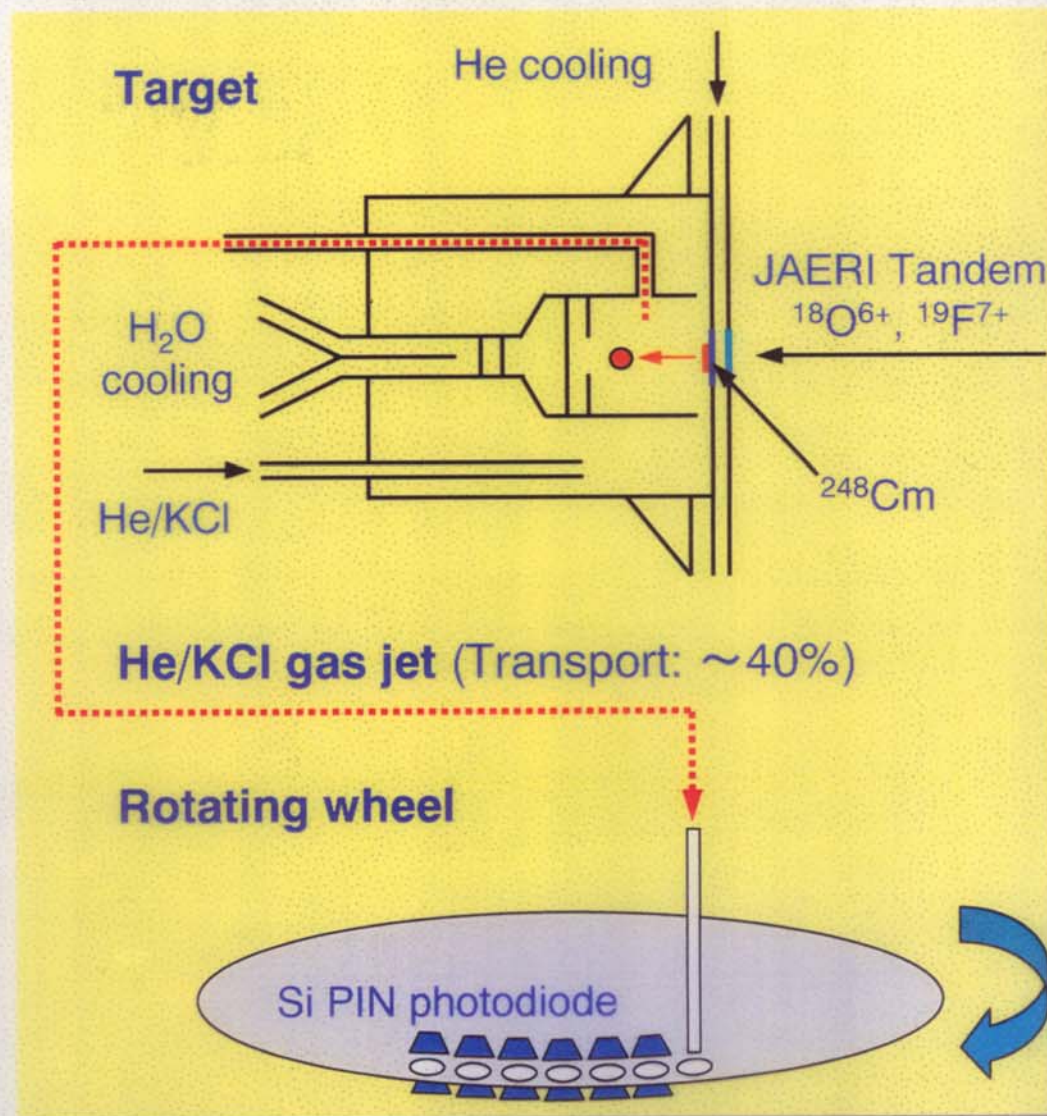
590 . g/cm² ^{248}Cm on Be

35 . g/cm² Gd (39.3%-enriched ^{152}Gd)

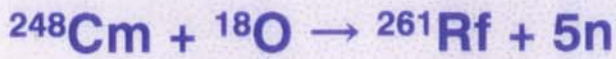
Beams from the JAERI-Tandem

$^{18}\text{O}^{6+}$: 88.2 – 98.6 MeV (200 pA)

$^{19}\text{F}^{7+}$: 97.4 – 106.0 MeV (300 pA)



Production of ^{261}Rf



^{248}Cm : 590 . g/cm²

$^{18}\text{O}^{6+}$: 88.2 MeV (208 pnA)

90.9 MeV (242 pnA)

93.7 MeV (258 pnA)

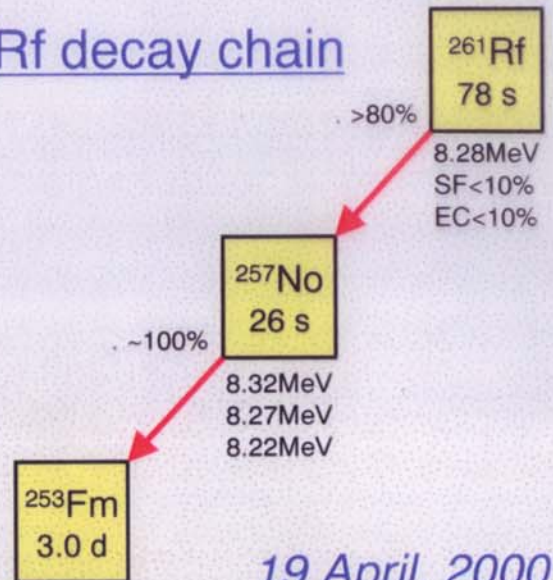
96.4 MeV (202 pnA)

98.6 MeV (200 pnA)

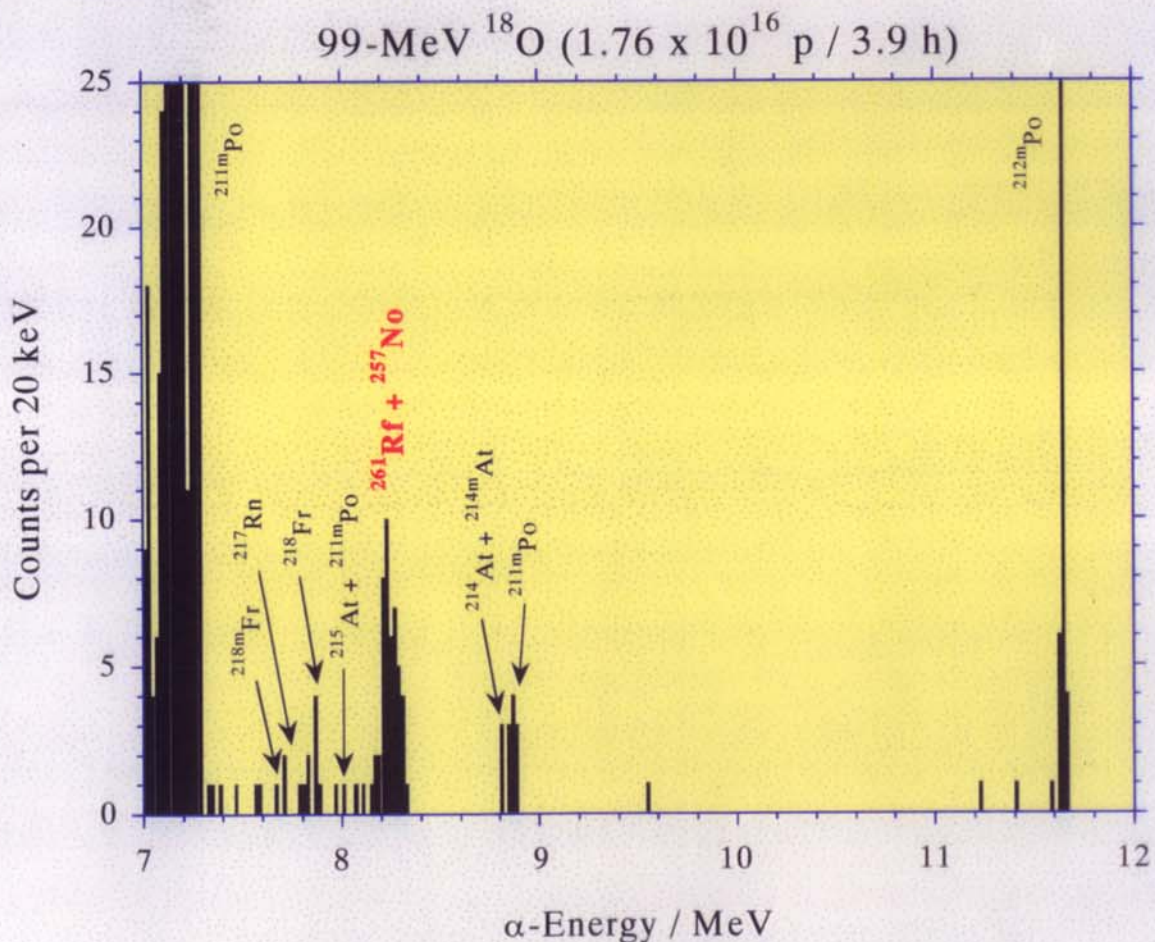
Gas-jet transport: $\sim 33\%$

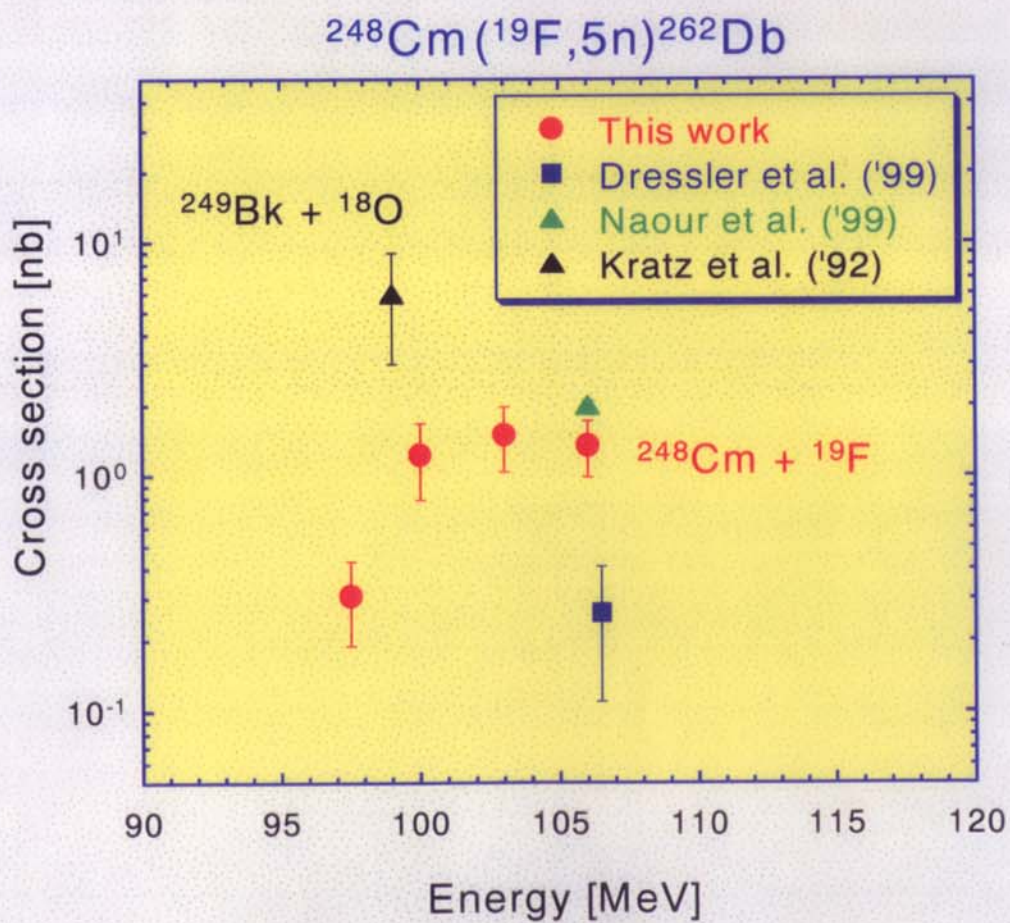
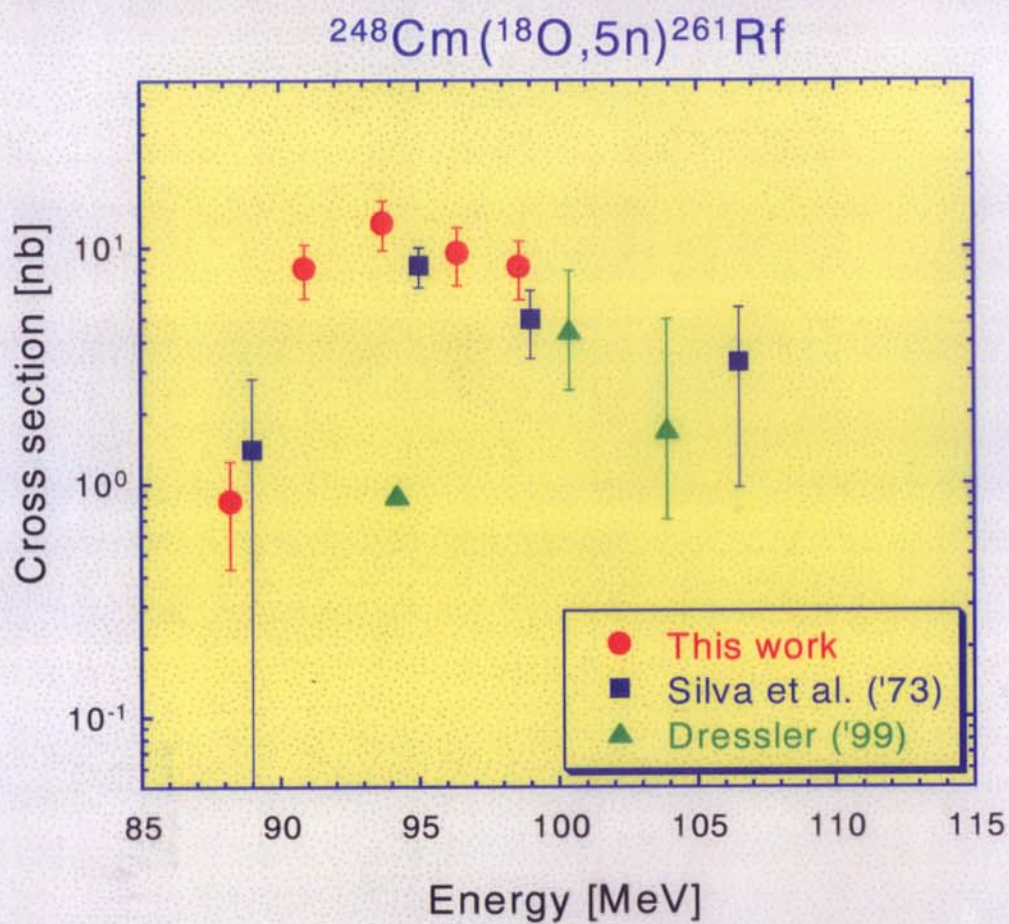
γ -ray detection: 39%

^{261}Rf decay chain



19 April, 2000

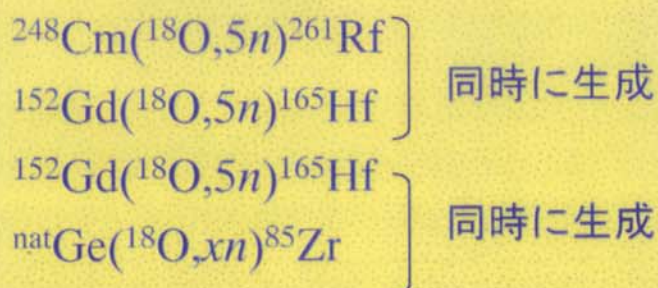




実験

原研タンデム加速器施設

^{261}Rf 生成



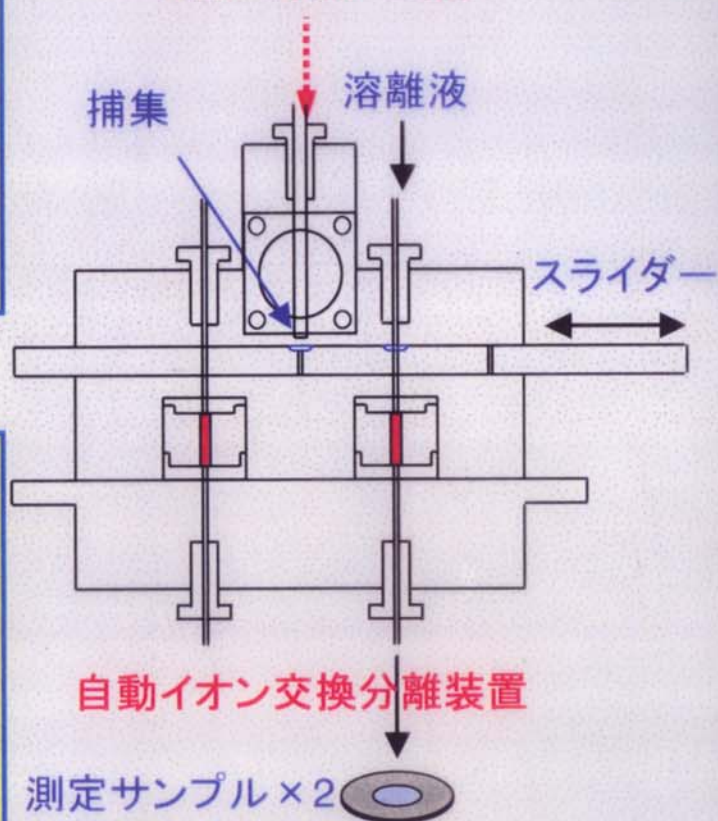
陰イオン交換分離

第一溶離液	第二溶離液
4-12 M 塩酸 (290 μl)	4 M 塩酸 (280 μl)
1-18 M フッ酸 (290 μl)	4 M 塩酸 (280 μl)

陰イオン交換樹脂

MCI GEL CA08Y(三菱化学)
 ST/DVB[-RCH₂N⁺(CH₃)₂], 粒径: 22 μm
 カラム 1.6 ϕ × 8mm, 乾燥重量 6.6 mg

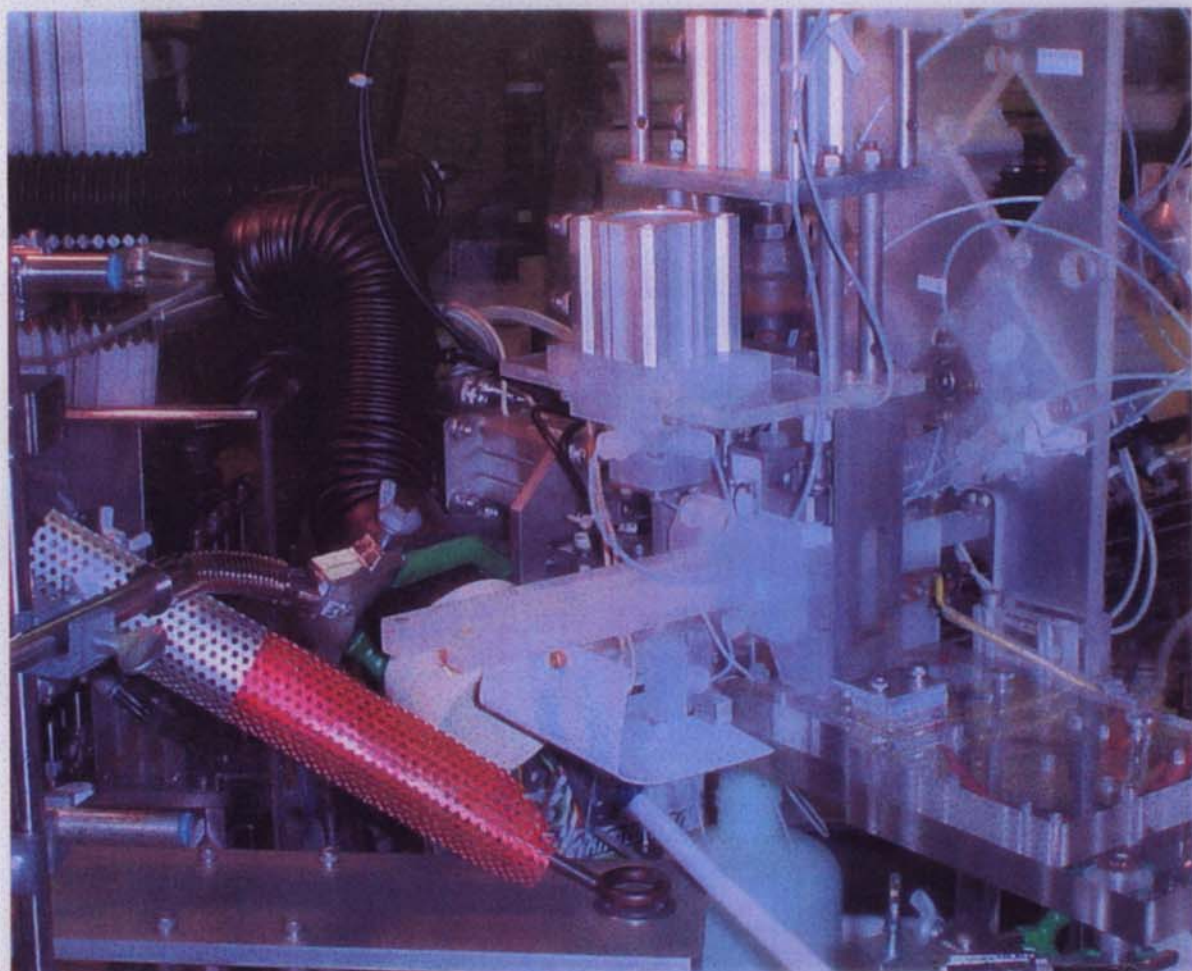
He/KCl ガスジェット
 ^{261}Rf , ^{165}Hf , ^{85}Zr



測定

α 線測定(^{261}Rf)
 γ 線測定(^{165}Hf , ^{85}Zr)

$$\text{吸着率} = \frac{\text{第二溶離液(4MHCl)}}{\text{第一溶離液(HCl or HF)} + \text{第二溶離液(4MHCl)}}$$





ラザホージウム (Rf , $Z=104$) のイ
オン交換挙動
研究メンバー一覧

- (原研先端研) 塚田和明, 羽場宏光, 浅井雅人,
西中一朗, 市川進一, 永目諭一郎
- (阪大院理) ○豊嶋厚史, 正司譲, 重川充,
小池智幸, 岩崎充宏, 篠原厚
- (新潟大理) 後藤真一, 金子哲也, 丸山俊史,
小野佐和子, 工藤久昭
- (都立大院理) 大浦泰嗣, 末木啓介
- (徳島大医) 阪間稔
- (金沢大理) 横山明彦
- (GSI) Schädel M.
- (Maintz大) Kratz J.V.

■ 重元素化学のための基礎研究(阪大Gr.+金沢大+)

1. 同族元素の「単一原子化学」の展開

重アクチノイド ランタノイドとの比較、相互分離
(Md, No, Lr) → 系統的变化 (相対論効果)

* No(3+)イオン半径の決定 → 阪大Ver.化学

超アクチノイド 同族元素比較 (イオン交換、溶媒抽出)
(Rf, Db, Sg, ...,) → 異常挙動 (相対論効果) → 原研にて進行中

* 新しい系で基礎データ蓄積 → 阪大Ver.化学

超重元素(Z=114, 116, 118, ...)

長寿命SHEを期待して → 同族元素比較
イオン交換、ガスクロ、電気化学?



オンライン・迅速化学実験システムの開発

(化学操作を入れる、>数分の寿命核種を対象)

2. 単一原子の化学基盤

マクロ量トレーサー実験 → トレーサー実験
→ オンラインテスト実験 (^{252}Cf) (単一原子)
→ オンライン実験 (加速器-ガスジェット-化学装置)



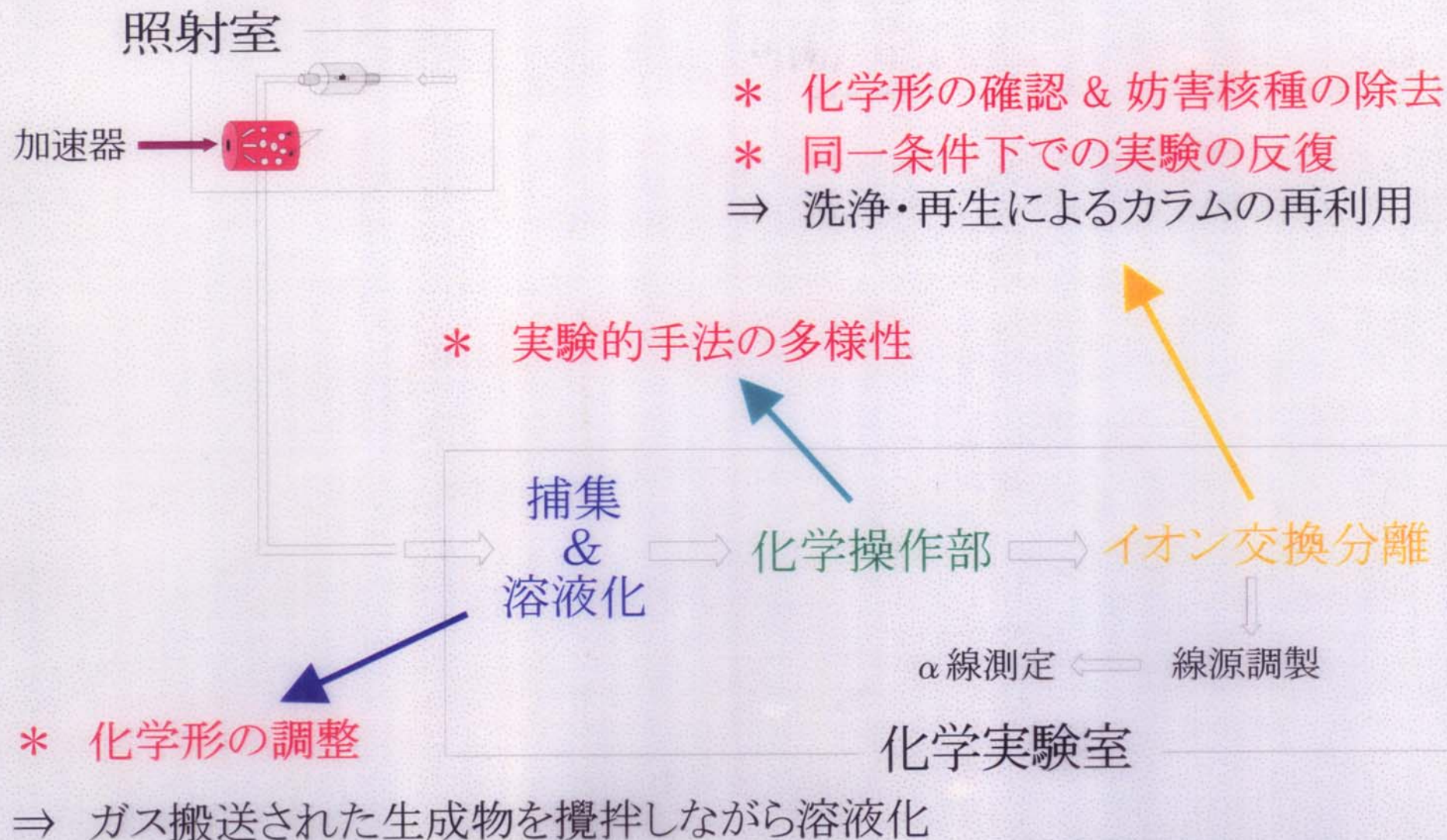
RCNP I-コース改装 (計画を検討中)
CYRC 1コース (照射設備整備中)



系統的・継続的実験可能な設備を構築

A) 新しいタイプの迅速化学システム開発

開発コンセプト



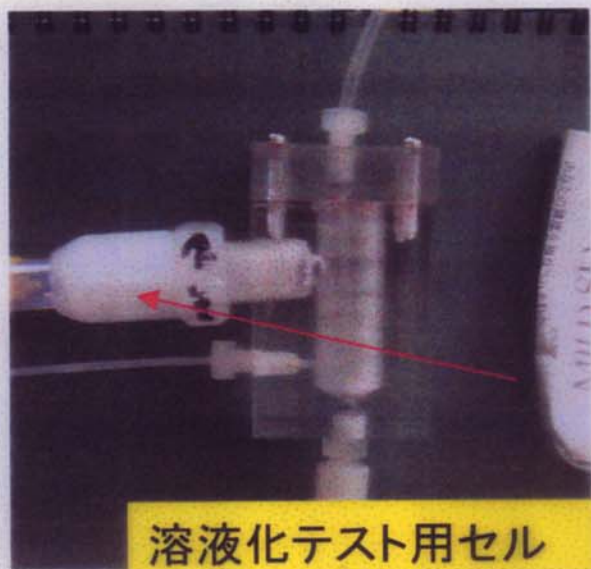
■ 開発中の装置の概観



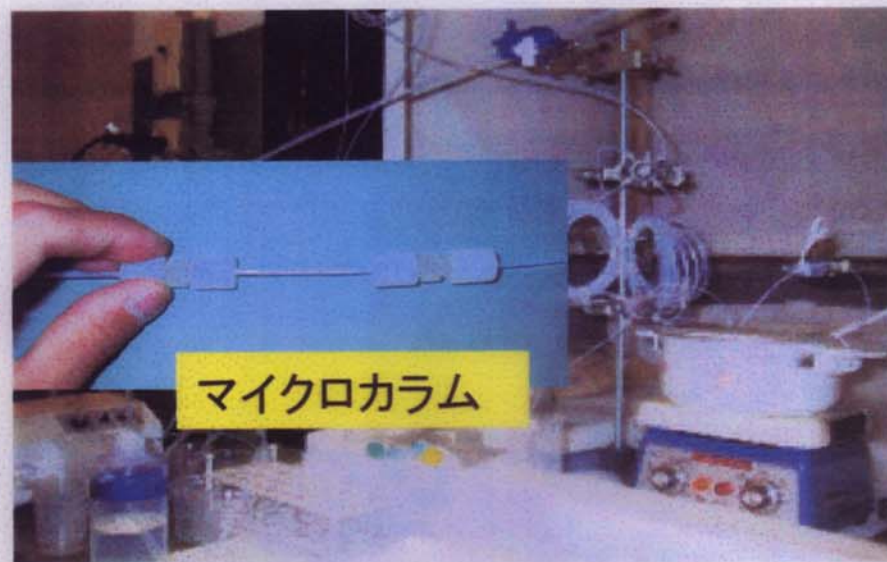
^{252}Cf チェンバー（核分裂生成物を
ガスジェットに乗せる）



ガスジェットークラスタ発生装置

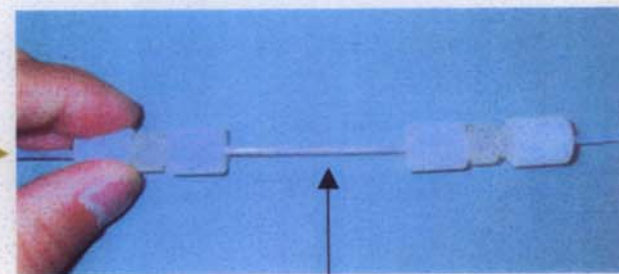
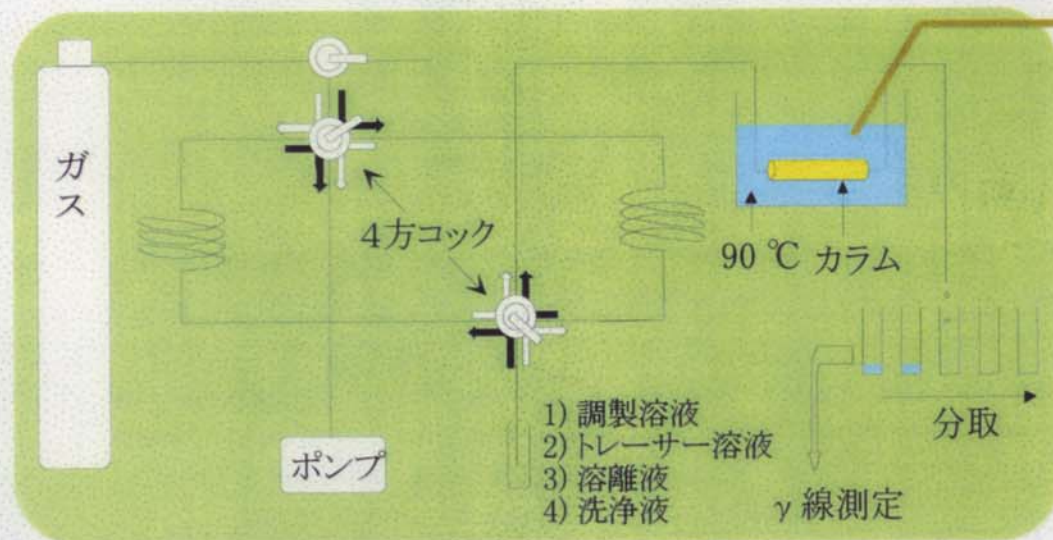


溶液化テスト用セル



マイクロカラム

イオン交換分離手順



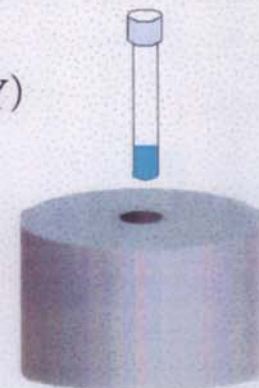
テフロンチューブ



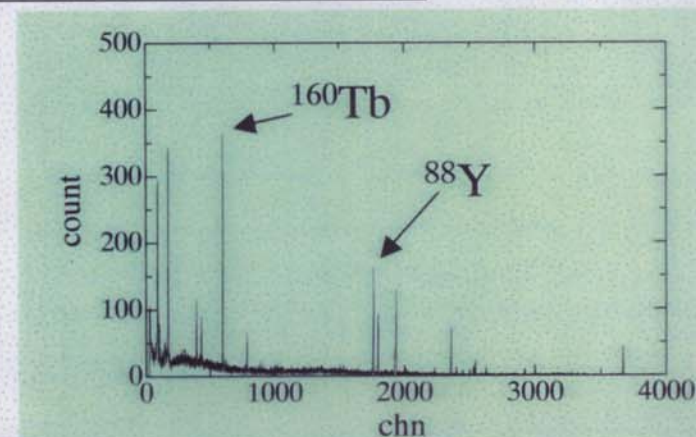
石英ウール

樹脂 (CA08Y)

井戸型
Ge検出器



γ線測定 (Ge 検出器)



調製 (conc. HNO_3 - 90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

着点 (conc. HNO_3 - 90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

溶離 (0.5 N HNO_3 - 80% CH_3OH)

洗浄 (H_2O)

再生 (conc. HNO_3 - 90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

陰イオン交換カラム
(樹脂: CA08Y、90 °C に保持)

Mutual Separation of ^{88}Y , ^{147}Nd and ^{160}Tb

Procedure of Chemical Separation

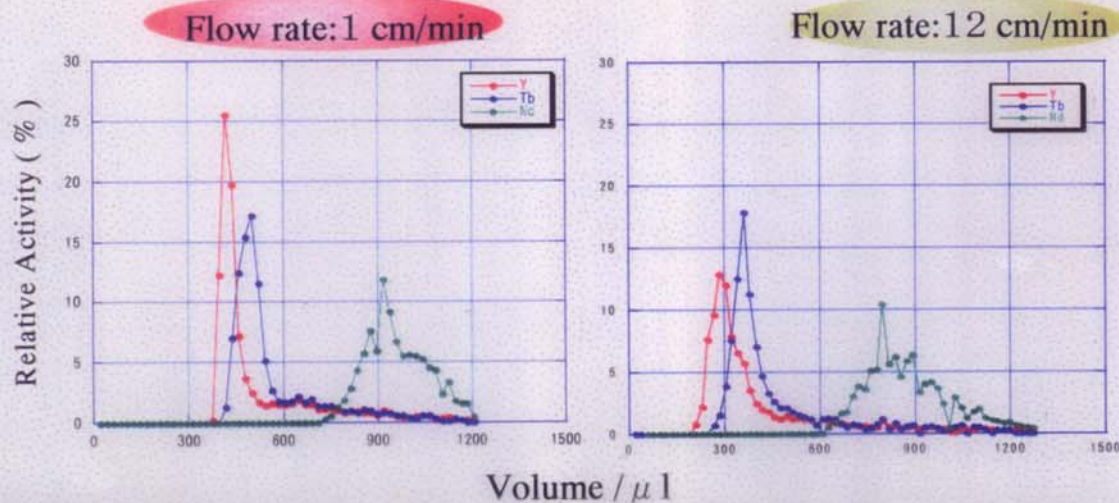
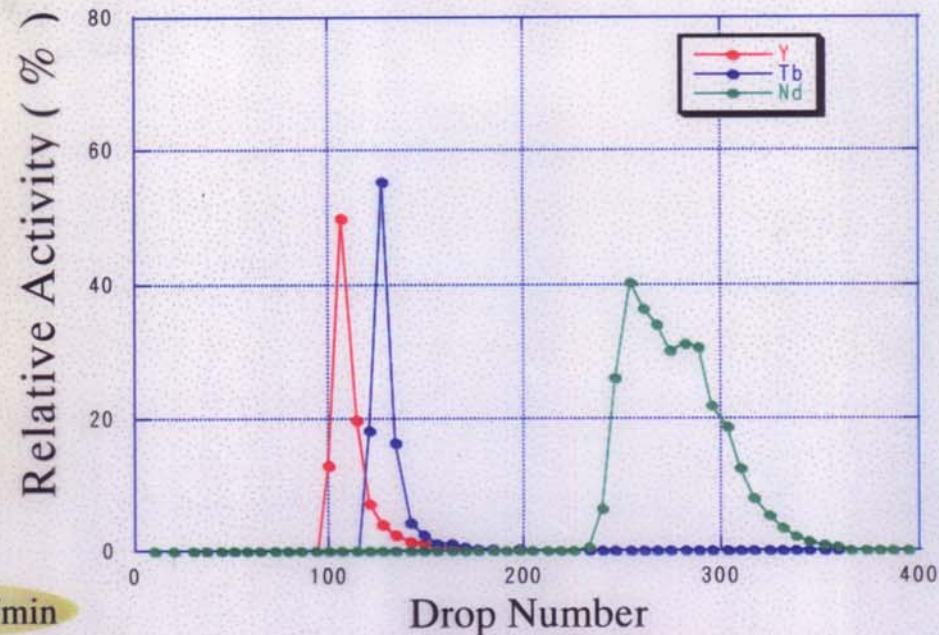
Conditioning (conc. HNO_3 —90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 2ml

Charge (conc. HNO_3 —90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 0.5ml

Elution (0.5 N HNO_3 —80% CH_3OH)

Ion-exchange Column (90 °C)

Measurement (Ge Detector)



Flow rate: 6 cm/min

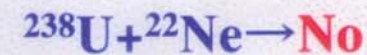
Column size: i.d. 1.5 mm ϕ $\times$ 10 cm

Resin: CA08Y

Eluent: 0.5 M HNO_3 —80% CH_3OH

Temperature: 90 °C

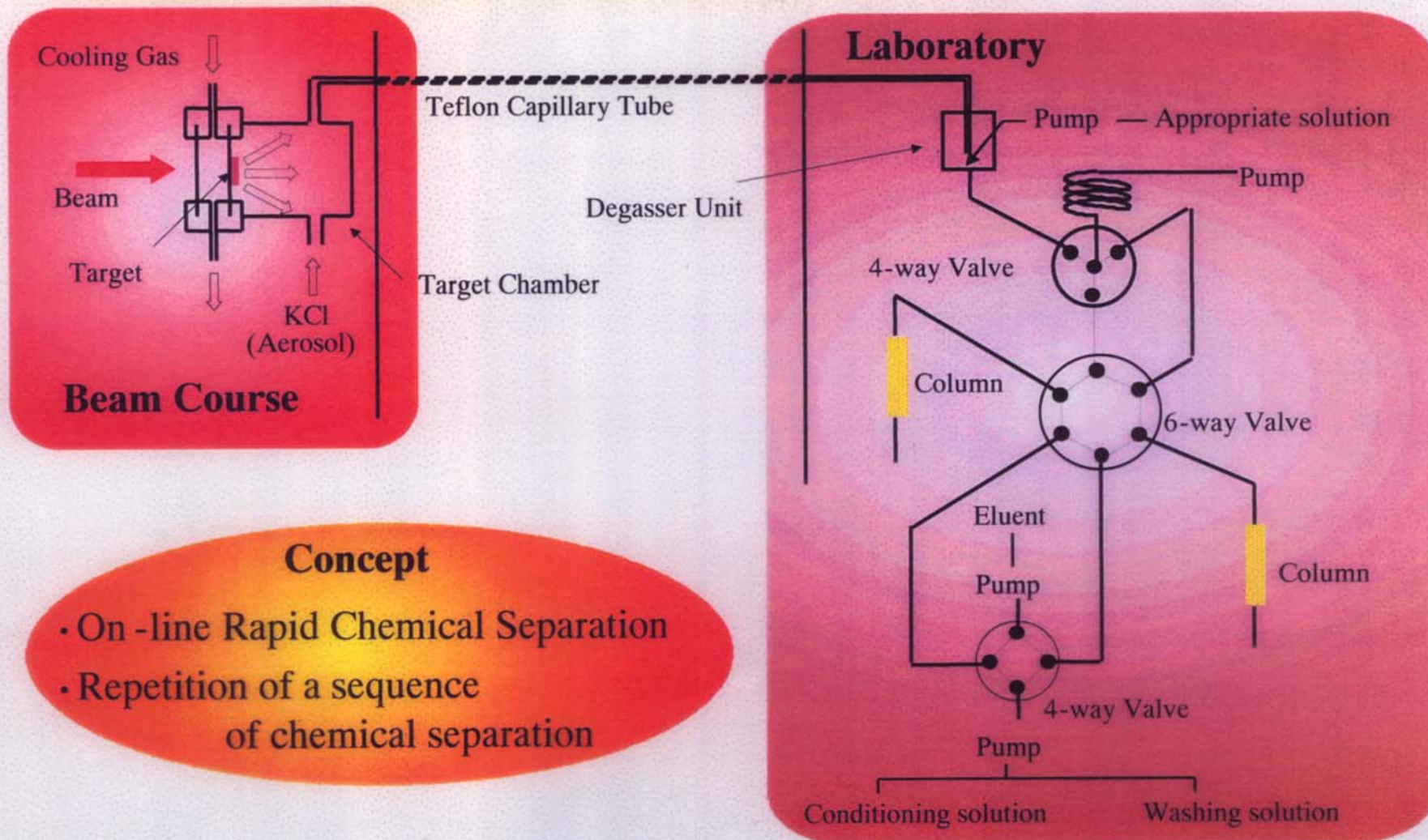
■ CYRICにおける重アクチノイド元素オンライン実験計画



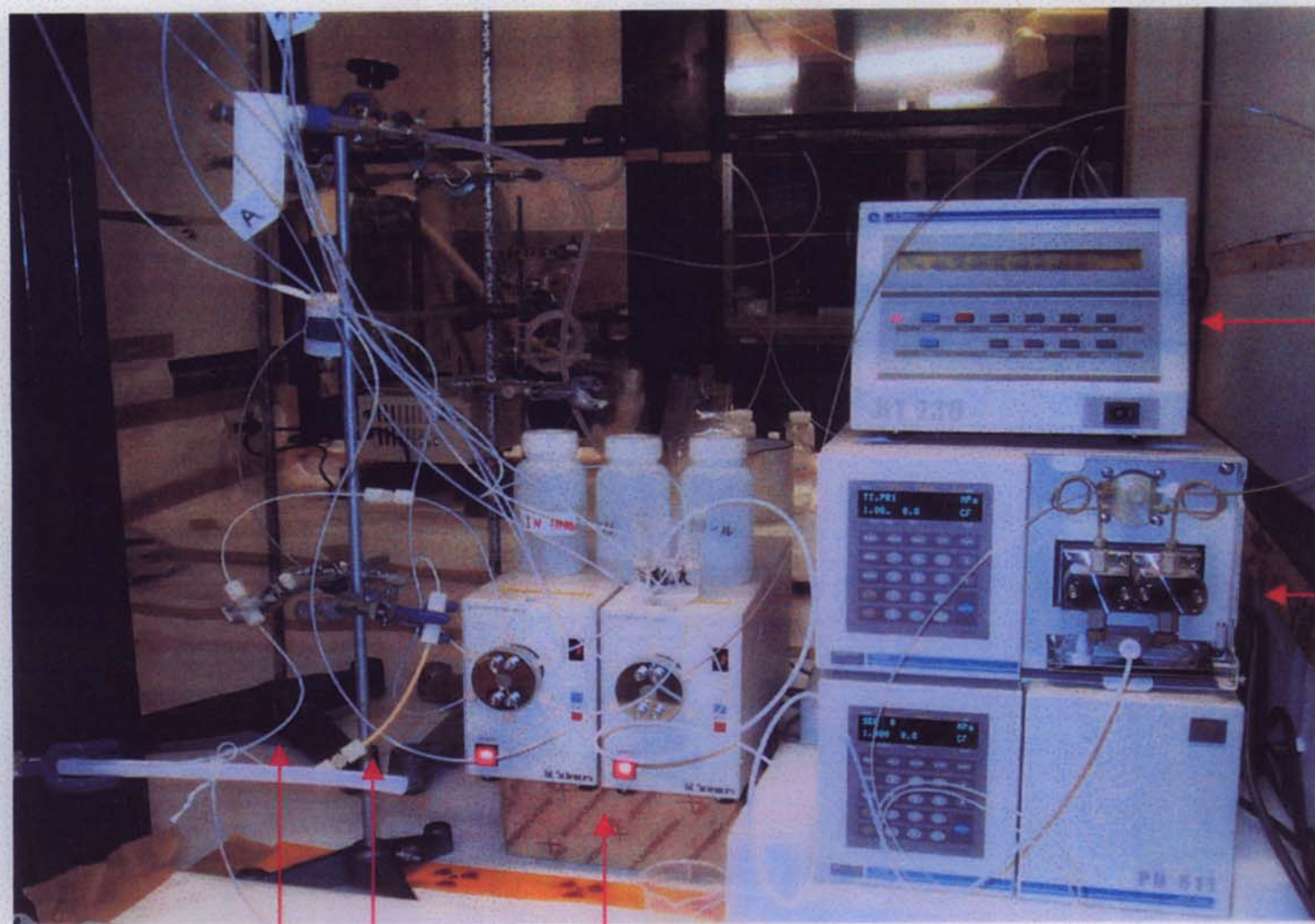
(Heジェット) ↓

化学分離装置

Plan of On -line Experiment System



Time Program によるシステムの自動化



Remote Timer

Pump

Column

Balve

マクロ量～トレーサー量での分配係数の原子数依存

単一原子化学の理論的取り扱い例

Guillaumont (1991)

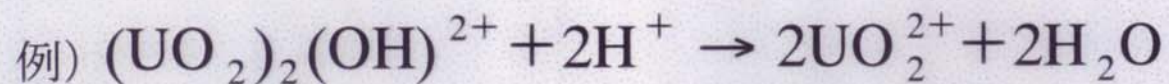
* マクロ量の化学

平衡定数 $K = \prod [C_i]^{\nu_i}$ ν_i ……反応次数
(生成系に対しては負)

* 原子数が極めて少量 = 濃度を測ることができない

原子数を確率で置き換える $\Rightarrow \prod [\bar{C}_i]^{\nu_i} = \bar{K}$

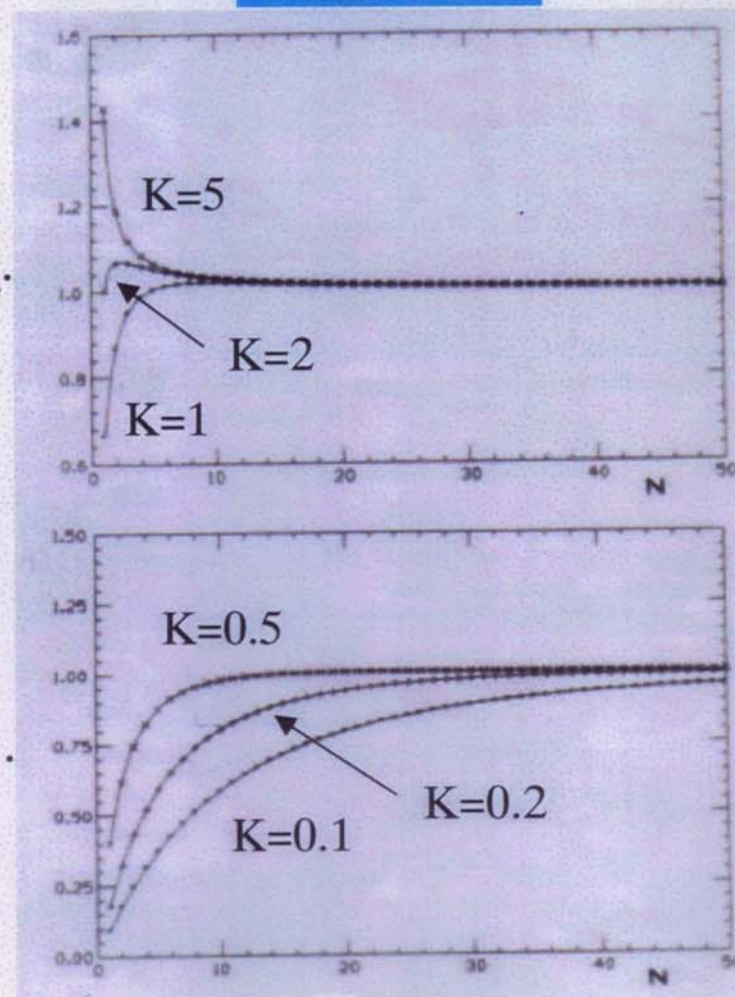
$\cdot = \frac{\bar{K}}{K}$ ← マクロ量との比較



原子数減少 $\Rightarrow$ マクロ量での平衡定数からズレてくる

実験的に検

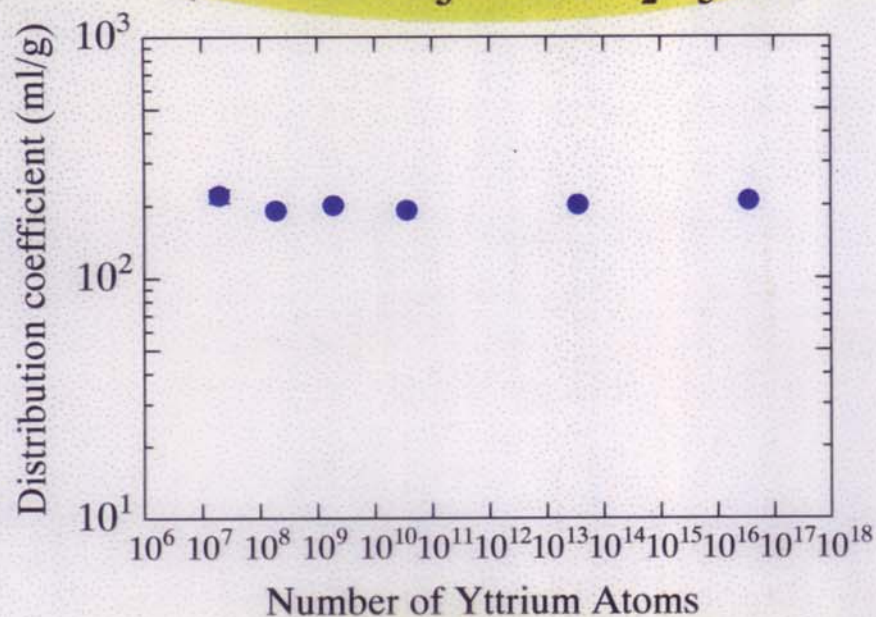
理論計算値



原子数

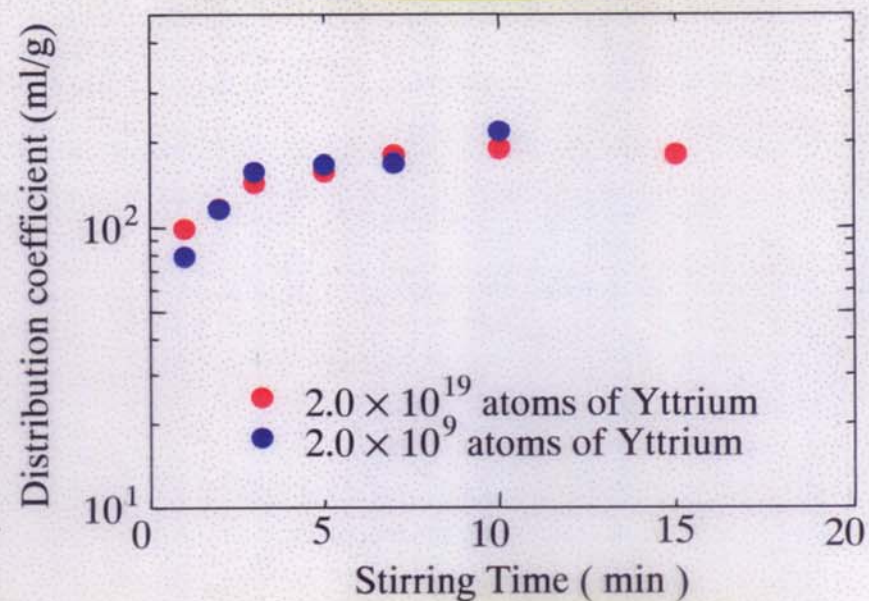
Investigation of Adsorption Behavior in Tracer Amount of Atoms (Batch Experiment)

Distribution Coefficient as a function
of the Number of Yttrium Atoms
(conc. HNO_3 — 90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)



Resin: CA08Y
Temperature: 20 °C
Stirring Time: 5 min.

Distribution Coefficient as a function
of the Stirring Time
(conc. HNO_3 — 90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)



Resin: CA08Y
Temperature: 20 °C

4. まとめ

1. 化学実験可能な ^{261}Rf と ^{262}Db の合成がなされた(励起関数が得られた)。
2. 日本において超アクチノイド元素の化学的研究が開始された。
3. Rfのイオン交換挙動に関してトップレベルのデータが得られた。
4. 次ステップの化学実験の準備
 - ・気相実験(新潟大)
 - ・液相化学操作多段実験(阪大)、、、
 - ・Db化学実験の準備

<次ステップ研究計画>

- RIKEN-GARIS-オンライン気相化学、
- CYRIC-重元素化学(&単一原子化学)
- RCNP-系統的単一原子化学