

𨇓之光

原文作者：

托马斯·阿尔布雷特-施密特（Thomas Albrecht-Schmitt），美国佛罗里达州立大学化学与生物化学系。



施密特讲解了第98号元素夺目绿光的来源，以及为何镅化学有着同样光明的未来。

镅系元素中位置靠后的**镅**具有20种已知同位素，它是一种非自然存在的人造超铀元素。1950年2月，西博格及其同事们在利用60 in（约152.4 cm）回旋加速器加速氦离子并轰击镭-242靶的实验中，首次鉴定出了该元素。尽管它的命名主要源自加利福尼亚州的州名，但同时也包含对加州大学伯克利分校的致敬，毕竟元素周期表中铀之后的许多元素都是在这里被首次发现。我们现在知道这实际上并不是人类第一次观察到**镅**——早在20世纪40年代最早的核爆炸残渣中，镅系后段直至镅的诸多元素就已被发现，但相关资料作为机密被封存了许多年。

镅之后元素的同位素半衰期远不足一年，这意味着它是元素周期表中最后一个具有宏观化学意义的元素。即使是在元素周期表中紧邻其后的镎，其制备量也仅有几微克。目前合成的大部分**镅**是其同位素**镅-252**，尽管它的危险性使得所有超出示踪剂剂量水平的化学反应基本上不可能开展。由于具有异常高的自发裂变率，1 μg 的**镅-252**每秒可释放230万个中子。

幸运的是，**镅-252**的制备过程中同时也产生了镎-249，且能以较高的化学及放化纯度将它从其他中子捕获产物中分离出来。镎-249的寿命较短，半衰期为320天，它经历 β 衰变转换为**镅-249**，后者的半衰期为351年，更具化学意义。几乎所有关于**镅**的化学反应都是利用这一同位素进行的。其实，真正理想的同位素是**镅-251**——其半衰期接近900年。可惜**镅-251**难以合成。

虽然最早的**镅**化合物（包含**镅**的不同同位素混合物）是在20世纪60年代^[1]以微克剂量获得的，但直到位于橡树岭国家实验室的高通量同位素反应堆（HFIR）开始制备可用量的纯同位素**镅-249**，其单晶X射线衍射分析以及详细的物性测定等研究工作才得以启动^[2]。这些成果来自20世纪70年代早期约翰·伯恩斯（John Burns）和理查德·海尔（Richard Haire）开展的工作，他们是镅系化学的幕后英雄。

伯恩斯证实，**镅**(III)的离子半径与钆(III)相近。这一点值得注意，因为它导致溶液中的流变行为，八配位和九配位水合离子因此会快速达到平衡，用钆(III)作为磁共振成像造影剂时正是利用了它的这种性质。类似于钆(III)，**镅**(III)也因此可以形成六方和正交结构的三氯化物^[2]。一些**镅**化合物还会自发光——它们因强烈的放射性辐射激发 f -电子而发出绿光。其绿色的光芒看起来美丽而无害——其实真

正需要万分谨慎的是那些看不到的辐射。**铷**-249发射的 γ 射线（388 keV）能量高到隔着厚度超过2 cm的铅还能探测到。手中拿着5 mg **铷**-249样品不到10 min遭受的辐射就足以超出年辐射剂量限值。因此，**铷**化学只能在专用的核化工设施中进行，并且相关实验需做悉心设计以最小化暴露时间。

如今，由于商用核反应堆越来越多地用于发电，**铷**以及相关的铷系元素——铷、铯化学再次兴起^[3]。大多数国家已下决心开发回收废弃核燃料的方法。废弃核燃料成分复杂，混合着包括铷、铯、**铷**等元素及同位素。以工业化规模分离这些元素将需要开发非常复杂的化学工艺。

20世纪40年代的“曼哈顿计划”产生的数据表明，铷系元素的价层轨道可能参与共价键合，这与铷系后段元素会形成离子键的预期相反。最近，理论和实验一起提供了强有力的证据，即铷系中段和后段元素的6d和5f轨道可以被有意地用于形成共价键，并且这种键合在即使对相同氧化态的相邻铷系元素中也存在实质性差异^[4]、^[5]。对于设计选择性萃取剂和其他可以捕获及区分核废料中放射性核素的材料，能够控制键合是其关键所在。同时，这也表明**铷**元素相关化学的前景一片光明。

[1] Copeland, J. C. & Cunningham, B. B. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 31, 733-740 (1969).

[2] Burns, J. H., Peterson, J. R. & Baybarz, R. D. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 1171-1177 (1973).

[3] Neidig, M. L., Clark, D. L. & Martin, R. L. *Coord. Chem. Rev.* 257, 394-406 (2013).

[4] Polinski, M. J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 10682-10692 (2012).

[5] Polinski, M. J. et al. *Nature Chem.* 6, 387-392 (2014).