

特別講演

9月7日(木)

2S01 - 2S02 : S会場

双安定性 (bistability) 化合物は、ある物理条件下で二つの安定相をもち、外場により状態変換が可能である。また、分子中あるいは結晶中に 2 つ以上の双安定性クロモファーを組込むことができれば、たとえばある温度で 3 つ以上の電子状態 (相) をもつ三安定性 (多重双安定性) を実現できる (図 1 a)。このような多重双安定性分子では、異なるエネルギーをもつ外場 (光) により選択的に状態を変換することも可能になる。金属錯体は金属イオンの種類や配位子により多彩な電子状態 (酸化数やスピン状態) をもつことが可能であり、その電子状態と構造を制御することで多重双安定性を実現できる物質群である。双安定性をもつ金属錯体分子として、スピנקロスオーバー (SCO) 錯体と混合原子価錯体がある。 $d^4 \sim d^7$ の電子配置をもつ金属錯体は、配位子場の強さにより低スピン状態 (LS = low spin) と高スピン状態 (HS = high-spin) をとることができ、温度・光によってスピン状態が変わる SCO 錯体になる (図 1 b)。また、異なる酸化数の金属イオンからなる混合原子価錯体では、金属イオン間の原子価間電荷移動吸収帯 (IVCT) に相当する光照射により、二つの状態 (例えば $[M_A^{II}-M_B^{III}]$ と $[M_A^{III}-M_B^{II}]$) を変換することができる (図 1 c)。本講演では、複数の SCO 錯体あるいは混合原子価錯体クロモファーをもつ多重双安定性金属錯体の合成と外場誘起電子状態変換について、最近の研究成果を紹介する。

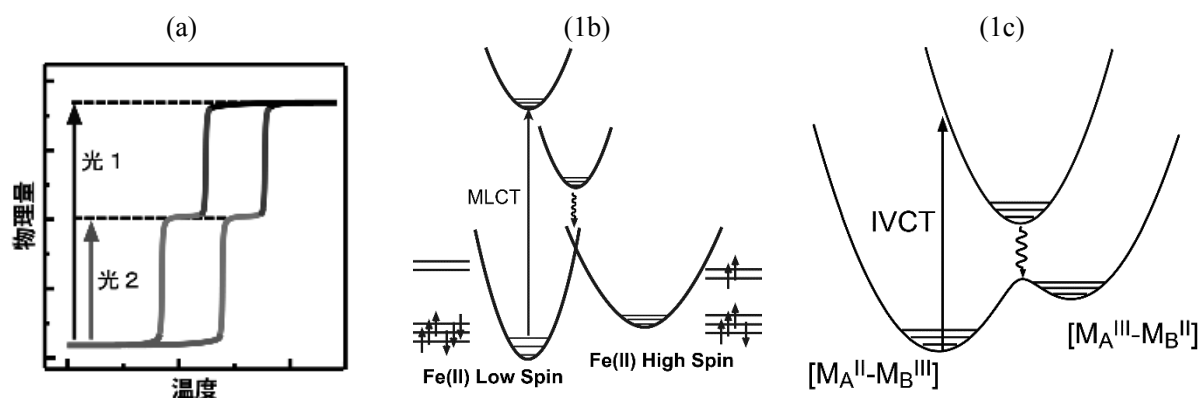


図 1 (a) 三安定性、(b) スピנקロスオーバー-Fe(II) 錯体と (c) 混合原子価錯体のエネルギー図。

参考論文

- 1) T. Matsumoto, G.N. Newton, T. Shiga, S. Hayami, Y. Matsui, H. Okamoto, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3865/1-3865/8.
- 2) G. N. Newton, K. Mitsumoto, R.-J. Wei, F. Iijima, T. Shiga, H. Nishikawa, H. Oshio, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2941-2944.
- 3) N. Hoshino, F. Iijima, G. N. Newton, N. Yoshida, T. Shiga, H. Nojiri, A. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 921-926. Nihei, M.; Yanai, Y.; Hsu, I.-J.; Sekine, Y.; Oshio, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 591-594.

1. はじめに

福島第一原発事故から6年以上が経過したが、その被害や影響は依然として住民の方々の生き様を大きく変えてしまったままである。この問題解決のために科学が直接的になすべきことは減りつつあるが、この事故でどのようにして放射性核種が発生したか、発生された放射性核種が環境中をどのように移行するか、などについては依然として未解明な部分が多く、基礎科学として取り組むべき課題は多い。これらの範疇にある1つ1つの課題の解決と蓄積が、この分野の包括的な理解につながり、人類が生み出した核エネルギーの適切な利用や処理を可能にすることが期待される。また、この目的のためには、継続的な研究者の育成が必須であり、諸科学に対抗しながら常に新しい放射化学を展開することも、この分野(および学会)の人間に課せられた非常に重要で困難な課題といえる。

元素の挙動の理解に大きな手がかりを与える化学種の情報は、近年の様々な手法の開発により、多成分混合系である環境試料に対しても抽出可能になってきた。また同位体比も、その元素の起源や化学過程の履歴を知る有効なツールである。ここで、放射性核種を対象にした場合の特異性として、対象元素のモル濃度が極めて低いことが挙げられ、こうした超微量分析法の開発がこの分野の発展の突破口に成り得る。そのためには、通常元素に対して発展してきた手法を有効に利用する共に、放射性核種の特徴である放射能が持つ情報を組み合わせる研究を展開していくことが重要である。以上のことから、本講演では、我々のグループで行ってきた福島第一原発(FDNPP)由来の放射性核種の挙動解析に関する研究を、関連する化学種や同位体比の情報をいかに用いるかに焦点を当てながら紹介したい。また、関連研究として、水試料中の放射性核種の除去法に関する最近の我々の研究も紹介する。

2. 環境試料への適用のための XAFS 法の展開と放射性核種の挙動解析への応用

X線吸収微細構造(XAFS)は、高感度で元素選択性が高く、得られる情報も多彩であるため、環境試料を含む様々な試料中の元素の化学種解析法として優れている。このXAFSの応用において我々が取り組んでいる研究として、(i)高感度な蛍光XAFS法のさらなる高感度化のために、蛍光X線を波長分散により検出する蛍光分光XAFSを応用すること、(ii)元素の挙動に大きな影響を与える有機物の局所官能基分析法である走査型透過X線顕微鏡(STXM)を確立すること、などがある。これらの応用研究として、環境中の微量なウランの化学種解析や、セシウムの固液分配挙動に与える有機物の影響などの研究成果を紹介する。

(i) 蛍光分光XAFS法の微量ウランへの適用では、検出するウランの蛍光X線(L α 線)と干渉するルビジウムやストロンチウムのK α 線との分離が重要になる。通常これらの元素は地球表層の試料にはウランの100倍以上含まれており、それらの影響を軽減し、花崗岩中の1 ppm以下のウランのXAFSを分析した例を示す。

(ii) EXAFSおよびSTXMの適用例として、阿武隈川とPripyat川(チェルノブイリ)におけるセシウムの固液分配(河川水 vs. 懸濁粒子)を対象にした研究を示す。EXAFS法では、セシウムの安定同位体を懸濁粒子に添加して分析する必要があるが、懸濁粒子へのセシウムの吸着特性を調べる上で有効である。STXMの結果から、懸濁粒子の主体である粘土鉱物と有機物の複合体の安定性が、セシウムの吸着に影響を与えることが示唆された。これらの結果は、放射能測定により得られた固液分配係数K d や選択的抽出法によるホスト相の同定結果と整

合的であり、EXAFS・STXMなどの先端的手法と、放射能測定による古典的手法の複合的応用が重要であることを示す。また、河川水中の Ca^{2+} 濃度が高い場合に、この複合体の生成が促進されることが示唆された。Pripyat 川の後背地として、泥炭地土壌や炭酸塩岩が重要であり、こうした地質・土質が間接的にセシウムの固液分配に影響を与えることが分かった。

(iii) こうした元素の 2:1 型粘土鉱物（バーミキュライト）への吸着を支配する因子としてイオン半径に着目し、EXAFS 法で調べたアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素の粘土鉱物への吸着種の解析から、内圏錯体（安定な吸着種）は、 K^+ より大きなイオン半径を持つイオンの場合に安定であることが分かった。このことは、環境中を移行する重要な放射性核種である Ra^{2+} の挙動を推定する上でも重要な知見であり、このような多元素の系統的な理解が、未知の放射性核種の挙動を予測する上で有用であることが分かる。

3. 固体試料中の元素の同位体比測定とその FDNPP から放出された核種への応用

固相試料中の微量元素の同位体比を直接検出する方法（二次イオン質量分析計、レーザーアブレーション ICP 質量分析計など）は、極少量な試料中の元素の同位体比を測定する上で重要であるため、放射性セシウム濃集粒子（CsBP; エアロゾルの一種）の分析法として有効である。我々は、FDNPP から放出された CsBP に対してこれらの分析法を適用し、(i) ウラン同位体比、(ii) セシウム同位体比、などを決定した。さらに、通常のエアロゾル試料中の鉄や亜鉛の安定同位体比の分別が示唆する今後の研究展開についても示す。

(i) 大きさ数 μm の球形の CsBP 4 試料中のウラン同位体比 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) は約 0.0196 ± 0.006 であり、天然比(0.00725)よりも高く、西原ら (2012)が評価した Unit 2 (0.0193) 及び Unit 3 (0.0192) の値と誤差範囲内で一致した。得られた $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比のばらつきは比較的小さく、ウラン燃料は事故時の原子炉内において完全に溶解・均質化していたことが示唆される。

(ii) $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 同位体比および $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比(いずれも事故時の値に補正)は、FDNPPのUnit 2 ($^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs} = 0.341$; $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs} = 1.09$)とUnit 3 ($^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs} = 0.350$; $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs} = 1.05$)の値と誤差範囲内で一致した。CsBP中の安定同位体 (^{133}Cs) に対する ^{135}Cs および ^{137}Cs の同位体比も、西原ら (2012)が評価した Unit 2 ($^{135}\text{Cs}/^{133}\text{Cs} = 0.344$; $^{137}\text{Cs}/^{133}\text{Cs} = 1.01_1$)とUnit 3 ($^{135}\text{Cs}/^{133}\text{Cs} = 0.353$; $^{137}\text{Cs}/^{133}\text{Cs} = 1.00_9$) の値と一致した。以上から、CsBP のCs同位体は、放射性セシウムの同位体 (^{134}Cs , ^{135}Cs , ^{137}Cs) だけでなく、安定Cs (^{133}Cs) についても福島原発由来であることが示された。

(iii) ガソリン燃焼などにおける気化により生成したと考えられる $1 \mu\text{m}$ 以下のエアロゾル試料中の鉄 ($^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 比) や亜鉛 ($^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 比) の安定同位体比は、通常的地殻物質よりもそれぞれの δ 値が 4%、1%程度小さくなった。このことから、CsBP 中に含まれる元素が気化により供給された過程は、金属イオンの安定同位体比により検証可能であると予想される。

以上から、放射化学分野の放射性核種の挙動解析研究において、他分野で用いられている手法を積極的に取り入れ、その高感度化を進めると共に、従来の放射能分析を複合的に利用することで、新しい展開が図れることが分かる。また、多元素の系統的理解の中に対象とする放射性核種を位置付けて議論することも有用である。これらを基に FDNPP などから放出された放射性核種の挙動の正しく理解・予測が、今後の関連分野の発展の試金石となる。

謝辞: 上記研究でお世話になった山本祐平、Fan Qiaohui、菅大暉、徳永紘平、山口瑛子、栗原雄一、三浦輝、高畑直人、横山隆臣、栗栖美菜子、坂口綾、田中万也、山本政儀の各氏に感謝致します。

Migration of radionuclides emitted from Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant based on speciation and isotopic information (The University of Tokyo)

TAKAHASHI, Y.