
放射化学ニュース

第5号

平成13年(2001年)12月28日

目次

特集(日本放射化学会平成12年度学会賞奨励賞受賞者による解説)

- メスパワー分光法を用いた動的電子状態に関する研究(速水真也)..... 1
- 新アクチノイド核種の発見と中性子不足アクチノイド核種の壊変特性に関する研究
(塚田和明)..... 6

解説

- レーザー分光法によるアクチノイドのスペシエーション(木村貴海)..... 9

放射化学討論会ニュース

1. 2001 Asia-Pacific Symposium on Radiochemistryの報告(前田米藏)..... 14
2. 2002日本放射化学会年会・第46回放射化学討論会(大西俊之)..... 17

施設だより

- 原研施設利用・大学開放研究室(伊藤泰男)..... 18

談話室

- Choppin先生からのメッセージ(吉田善行)..... 20

研究集会だより

1. 第38回理工学における同位元素・放射線研究発表会(山田康洋)..... 22
2. 国際分析科学会議2001(IUPAC ICAS 2001)における放射化学関連シンポジウム
(榎本和義)..... 22
3. 材料化学における陽電子とポジトロニウムの利用入門研究会(伊藤泰男)..... 22

4 . International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME01)	
(小林義男).....	23
5 . ACTINIDES-2001 (小川 徹)	24
6 . 2nd International Symposium on Advanced Science Research (ASR2001)	
- Advances in Heavy Element Research- (永目諭一郎)	25

情報プラザ

1 . 学術的会合 (国内会議)	27
2 . 学術的会合 (国際会議)	28
3 . 情報をお寄せ下さい (編集委員会)	29

学会だより

1 . 日本放射化学会学会賞・木村賞について (中原弘道)	30
2 . 第3回日本放射化学会総会報告	30
3 . 理事会報告	31
4 . 内規の施行について	35
5 . 会員動向 (平成13年5月1日以降)	35
6 . 日本放射化学会入会勧誘のお願い	36
7 . オンラインジャーナルとホームページの運営について	38
8 . Journal of Nuclear and Radiochemical Science (日本放射化学会誌) への投稿について	38

特集 日本放射化学会平成12年度学会賞奨励賞受賞者による解説

メスバウアー分光法を用いた動的電子状態に関する研究

—光スイッチング材料の構築—

速水真也（九州大学大学院理学研究院化学部門）

近年、光の時代の到来に向け、物質のもつ様々な機能、例えば、磁石の特性、電気の特性、色などを光で自由自在にスイッチさせることができる新しい物質、新しい技術を開発することを目指して研究が行われている。こうした研究がさらに進めば、光の時代に不可欠な高密度光記録材料、光コンピューター、光表示材料、フォトメカニカル材料作製等への応用が開け、社会的に大きな影響を及ぼすものと考えられる。

1. はじめに

第一遷移金属イオンにおいて d^4 - d^7 電子配置を有する金属イオンは、配位子の配位子場力に応じて高スピンあるいは低スピン状態をとる。この配位子場力がクロスオーバーポイントに近づくと、温度や圧力などの外的要因によって基底状態の異なるスピン状態に転移し、スピנקロスオーバー挙動が観測される。現在まで数多くのスピנקロスオーバー錯体が、双安定性を利用したスイッチング材料の構築を目指して、鉄(II)、鉄(III)、コバルト(II)などの金属錯体において研究されてきた¹⁻³⁾。さらにいくつかの鉄(II)スピנקロスオーバー錯体は、転移点以下の温度で低スピン状態のサン

ルに光を照射することにより、低スピン状態から準安定高スピン状態へのスピン転移が観測される。この現象は光誘起スピン転移 (Light-Induced Excited Spin State Trapping; LIESST) 現象と呼ばれている⁴⁾。さらにこの準安定高スピン状態に別の光を照射するともとの低スピン状態に戻る。この現象は低温で低スピン状態に光照射を行った場合、励起状態に遷移した電子が緩和する過程で高スピン状態の最低準位にトラップされるために起こる(図1)。このLIESST現象は光スイッチング分子の一つであり、このLIESST現象は光スイッチング分子素子として光メモリーなどへの応用の可能性から大きな注目を集めている。したがって様々な金属イオンを用いた化合物でLIESST現象を観測することは、光スイッチング分子素子の開発に大きな発展を促すことになる。

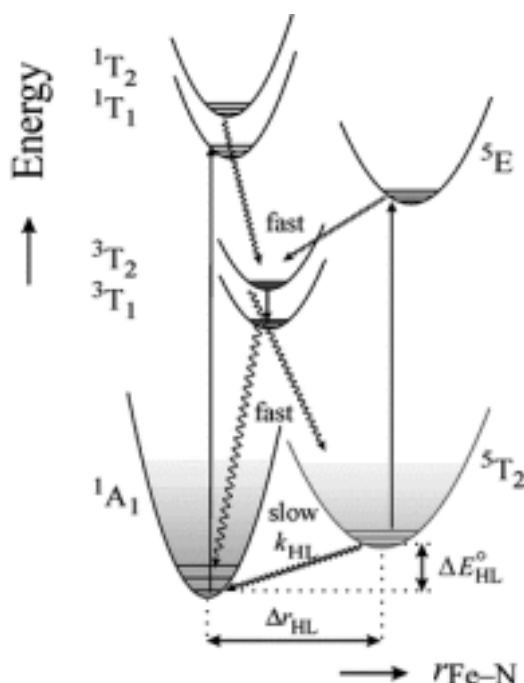


図1 d^6 化合物における光誘起スピン転移 (LIESST) の原理図。

2. 新規光スイッチング分子素子の開発

一般に光スイッチング材料を構築する上で必要な条件は、(1) 双安定性を有すること、(2) スwitchングに伴う構造変化が小さいこと、という条件を満たさなければならない。アゾベンゼンは光照射によりシス-トランスの異性化が起こることが一般的に知られている光異性化合物である。アゾベンゼンは溶液中では光異性化反応を示すが、固体状態では光スイッチング特性を示さない。それは溶液中では異性化に伴う構造的な立体障害が少なく異性化を起こしやすいが、固体状態においては異性化に伴う構造変化が大きいためである。しかしこれらの条件が満たされていても多くの物質は光スイッチング特性を示さない。これは構造変化が小さい物質は光誘起準安定状態を生成し

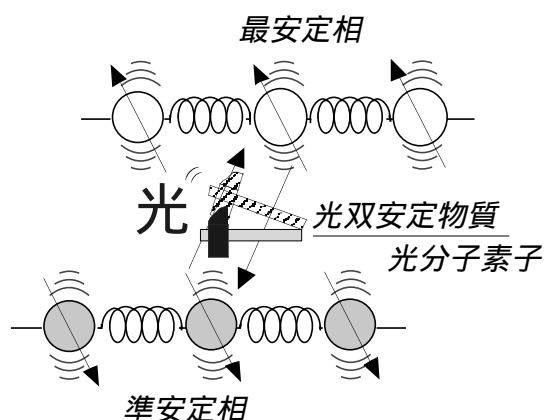


図2 双安定性を有する化合物の光スイッチング。

るが、トンネル効果によってすぐにもとの状態に戻ってしまうためである。したがってどのような分子設計を行えば、光誘起準安定状態をトラップすることができるか、ということが重要な課題の一つでもある。光スイッチング分子素子を開発することは、これからの光の時代に必要な材料の一つである。光スイッチング分子とは光に反応して、ある状態からもう一つの状態に可逆に状態が変化し、その分子レベルでの変化が分子の性質を変化させ検知できるような双安定性を有する分子である(図2)。ある安定状態から光で励起されて、もとの安定状態には戻らず光誘起準安定状態へトラップされることができれば、物質は光スイッチング特性を示す。本研究では、分子間相互作用の導入がその解決策になることを提言し、さらに応用可能な光スイッチング分子および光スイッチング分子を導入した光機能材料などの紹介をする。

3. 鉄(II) LIESST化合物

最近、我々はスピנקロスオーバー鉄(II)化合物 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}^{(5)}$ がLIESST挙動を示すことを見出した(図3)⁶⁾。20Kでのメスバウアースペクトルにおいて、照射前は高スピン状態と低スピン状態の割合が1:1であり、高スピンフラクションの半分が低スピン状態へとスピン転移したことを示している。この状態に550nmの光を照射すると低スピンフラクションが高スピン状態へと光誘起スピン転移し、さらに850nmの光を照射すると高スピンフラクションの半分が低スピン状態へと逆光誘起スピン転移した。このことは光による可逆なスピン転移を示しており、

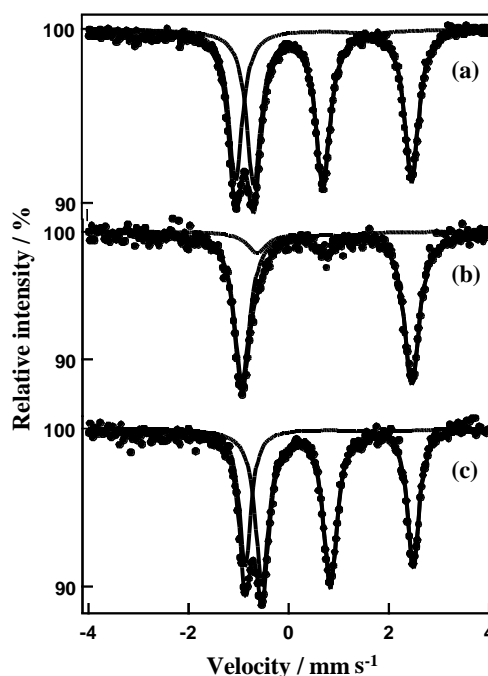


図3 鉄(II)化合物 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ の20Kでのメスバウアースペクトル。(a) 照射前、(b) 550nmの照射後、(c) 850nmの照射後。

この鉄(II)化合物は緩和温度がこれまでの最高温度で約130 Kと大幅な緩和温度の上昇を記録した。このLIESST錯体の大きな特徴のもう一つはその構造にある。単結晶構造解析を行った結果、五座配位マクロ環内に鉄(II)イオンがあり軸位に上下からシアノ基が二つ配位した構造であることが分かった(図4)。平面マクロ環配位子内に鉄(II)イオンが配位しており、その軸位上下からシアノ基の炭素原子が配位している。その分子と分子の間に水分子が含まれており、水分子とシアノ基が水素結合を介して一次元鎖を形成している。この鉄(II)化合物が現在までの緩和温度の最高値をマークした要因の一つとして分子間相互作用を水素結合を用いて強めたことにある。光誘起スピン転移現象すなわちLIESST現象の観測には協同効果を強めると効果的に働く傾向があり、協同効果を強める一つの手段として、分子間相互作用の導入はLIESST化合物の分子設計において重要な役割を果たしている。

4. 鉄(III) LIESST化合物

LIESST錯体は、これまでにいくつか報告されている。しかし、それらはすべて鉄(II)化合物で

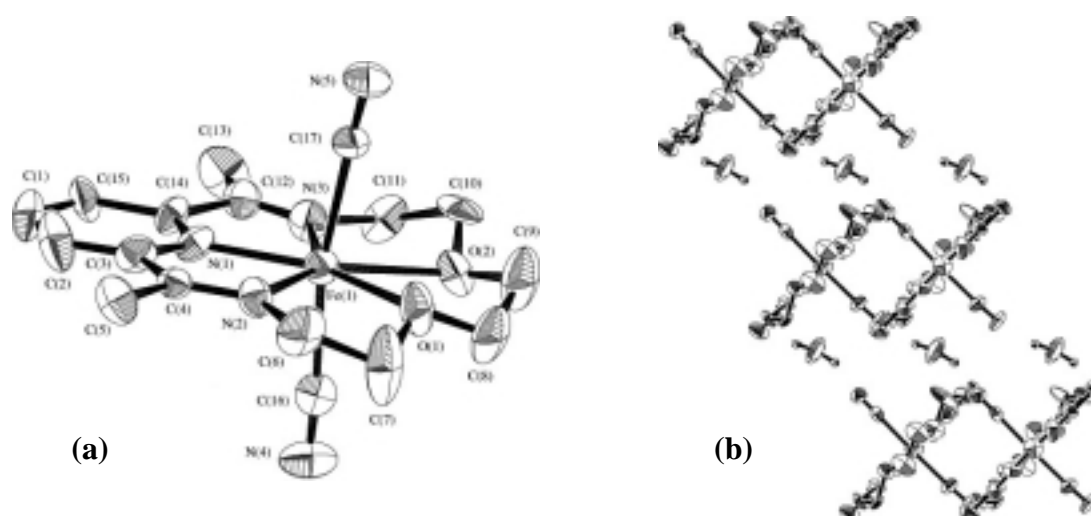


図4 鉄(II)化合物 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ の(a) ORTEP図、(b)分子パッキング図。

あり、それ以外の化合物では一つも見出されていない。鉄(III)錯体など他の金属錯体でLIESST現象が観測される可能性に関して、いくつかの理論的、実験的検討がなされているが、その結論は鉄(II)化合物以外(鉄(III)あるいはコバルト(II)化合物など)は、ポテンシャルダイアグラムを考慮した場合、活性化エネルギーや結合距離の問題から、準安定高スピン状態に励起されてもトンネル効果のため不可能とされてきた⁴⁾。鉄(III)化合物 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の磁化率の温度依存性を図5に示す⁷⁾。室温で高スピン状態を示しており、温度を下げていくと165 K付近で磁化率の値が急激に減少した。100 Kで低スピン状態となっており、温度変化によるスピン転移挙動が観測された。この鉄(III)化合物は熱的なヒステリシスや、5 Kまで急冷することによりスピン転移せず室温状態のまま凍結する凍結効果を示す。これらのことからこの鉄(III)化合物は協同効果が非常に大きな系すなわち非常に強い分子間相互作用が働いている系であることがわかる。上述したように、現在までスピנקロスオーバー鉄(II)錯体以外でLIESST現象を観測することは不可能とされてきた。しかしながら分子間相互作用を利用することにより、双安定状態ポテンシャルにおける活性化エネルギーを変化させ、光励起準安定状態を保持できると考えられる。実際にこの鉄(III)錯体に15 Kで配位子金属間電子移動(LMCT)バンドに相当する560 nmの光照射を行った。その結果、光照射に

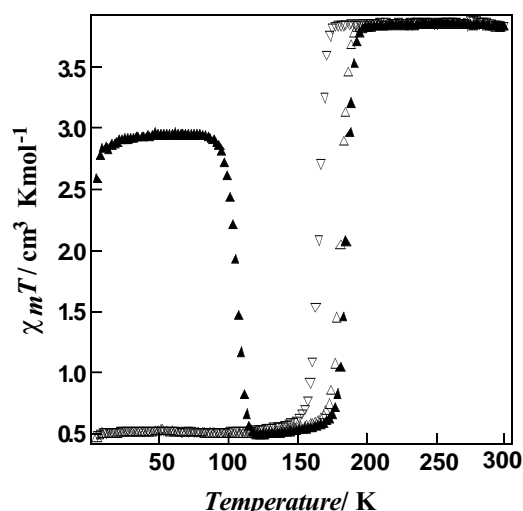


図5 鉄(III)化合物 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の $\chi_m T$ vs. T プロット。 : 降温(300–5K)、 : 昇温(5–300K)、 : 急冷後昇温(5–300K)。

より磁化が増大する現象が観測された。さらに増大した磁化は15 Kでは緩和することなく安定に保持された。この新規LIESST現象を定量的に観測するため15 Kにおいて⁵⁷Feでエンリッチしたサンプルについてメスバウアースペクトルを測定した(図6)。光照射前のスペクトルはI.S. = 0.11 mm/s、Q.S. = 3.08 mm/sであり低スピン状態に帰属できる。このサンプルに光を照射することによりI.S. = 0.44 mm/s、Q.S. = 1.14 mm/sの新たなピークが観測された。これは鉄(III)低スピン状態から鉄(III)高スピン状態へスピン転移が、光により誘起されその状態がトラップされたことを示し

ている。すなわち、これまでLIESSTが観測できないと考えられていた鉄(III)錯体で、はじめてLIESST現象が観測できたことを示している。この状態は、約70 Kまでは安定に保持できた。また温度を上げアニリング後のスペクトルは低スピン状態に戻ることも確認できた。このLIESST挙動が鉄(III)錯体において初めて観測された要因はその構造にあると考えられる。単結晶構造解析の結果より、この構造は三座配位子が二つ配位した六配位八面体構造をとっており、この三座配位子が互いに垂直になるように配位している(図7)。またこのような垂直配位子のため、分子間で π - π スタックを形成しており、その距離は約3.5Åである。この分子間相互作用により分子同士が強く影響を受けあう協同効果を生じた。このように分子のデザインをある程度コントロールすることができれば鉄(II)錯体だけでなく、その他の金属錯体でもLIESST挙動を観測することが可能となることがわかった。分子間相互作用を導入するという考え方は、光スイッチング分子素子を開発する上で極めて重要であると考えている。この考え方をもとに、光スイッチング分子素子を開発することができるものと考えられる。

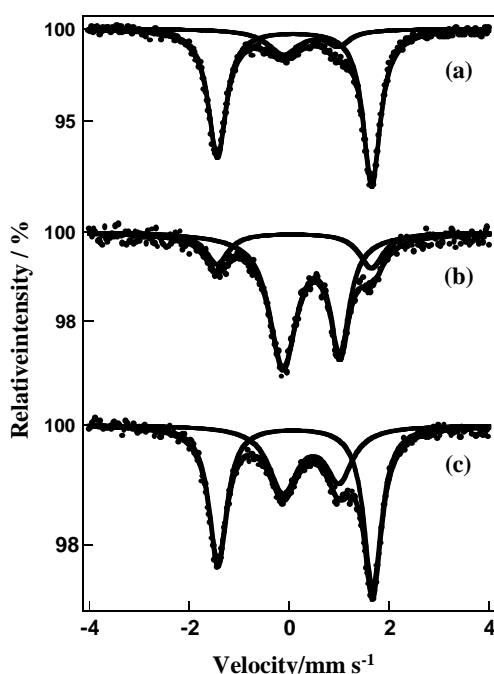


図6 鉄(III)化合物 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の20Kでのメスバウアースペクトル。(a) 光照射前、(b) 550nmの光照射後、(c) 200Kでアニリング後。

5. 応用可能な光スイッチング分子素子

最近我々は非常に優れたいくつかの光スイッチング分子素子の開発に成功した。一般的に協同効果が大きな化合物はスピン転移挙動が急激であり協同効果が大きく、非常に大きな熱的ヒステリシスを示す。大きなヒステリシスを示す化合物はそのヒステリシスループ内で双安定状態が存在し、スイッチング分子としての応用も考えられる。我々は鉄(III)化合物 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCS} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ が、50 K以下でLIESST現象を示すことを見出した⁸⁾。これは先に述べた鉄(III)化合物 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に対する最初のLIESSTの観測に続いて二例目である。この鉄(III)化合物に対するスピン転移温度は約390Kと210Kであり、非常に大きなヒステリシスループ ($\Delta T=180$ K) を有しており、ちょうど真ん中に室温がある(図8)。このヒステリシスループ内(室温)で光スイッチングする可能性を十分に秘めている。また先に述べた鉄(II)化合物 $[\text{Fe}(\text{L}(\text{CN})_2) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ の大きな特徴の一つはその構造にある。軸配位子としてシアノ基が二つ炭素原子で鉄(II)イオンに配位しており、もう一方の窒素原子が他の金属イオンと配位することにより、一次元多核錯体を構築することが可能である。この鉄(II) LIESST錯体と $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ を反応させることにより、シアノ架橋一次元鉄(II)マンガン(II)化合物 $[\text{Fe}(\text{L}(\text{CN})_2)[\text{Mn}(\text{hfac})_2]$ を構築した(図9)。この化合物はLIESST挙動を示し、光スイッチング可能な一次元化合物の構築に初めて成功した例である。

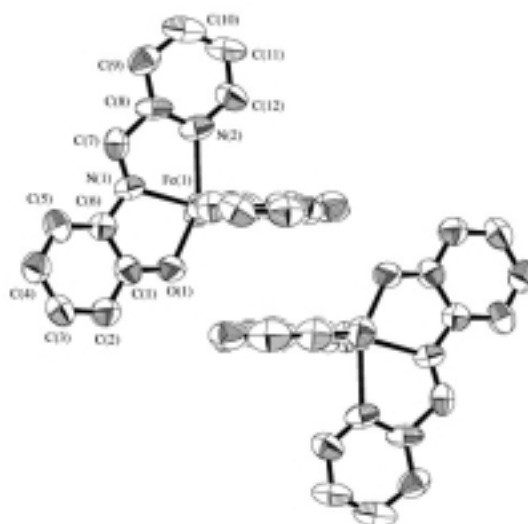


図7 鉄(III)化合物 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のORTEP図。

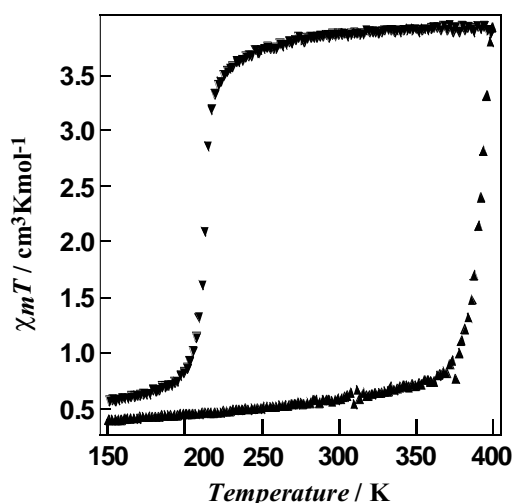


図8 鉄(III)化合物 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCS}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ の $\chi_m T$ vs. T プロット。 : 降温(400–5K)、 : 昇温(5–400K)。

6. おわりに

我々は、LIESST現象を用いた光スイッチング分子素子の開発および光スイッチをビルディングブロックとして用いた新規光磁石の構築をおこなっている。現在までのところ光磁石の構築は、鉄コバルト系プルシアンブルー類似体のみであり⁹⁾、新規概念で新規光応答性分子磁性体を構築することは現在最も重要な課題の一つであり、光磁気メモリ素子としての開発が飛躍的に発展し、次世代の機能性物質として適用されることが期待できる。光磁石を系統的に構築するため、LIESST化合物を光スイッチングとして、そしてビルディングブロックとして用いた光磁石の構築は現在まで例を見ない、新たな概念の光磁石を構築することが可能であり、光磁気記録材料として今後ますます期待が持たれる。

7. 謝辞

本研究は(財)神奈川科学技術アカデミー光科学重点研究室第一研究グループにおいて実施しました。研究に関して佐藤治グループリーダー(KAST)ならびに藤島昭教授(東大)に御指導いただきました。また現在所属する研究室の前田米藏教授(九大)に有益な助言を賜りました。また顧忠沢博士(KAST)、栄長泰明講師(慶応大)、城始勇博士(理学電機)、小林義男博士(理研)、吉識肇博士(理研)、山田康洋助教授(東理大)には共同研究をしていただきました。

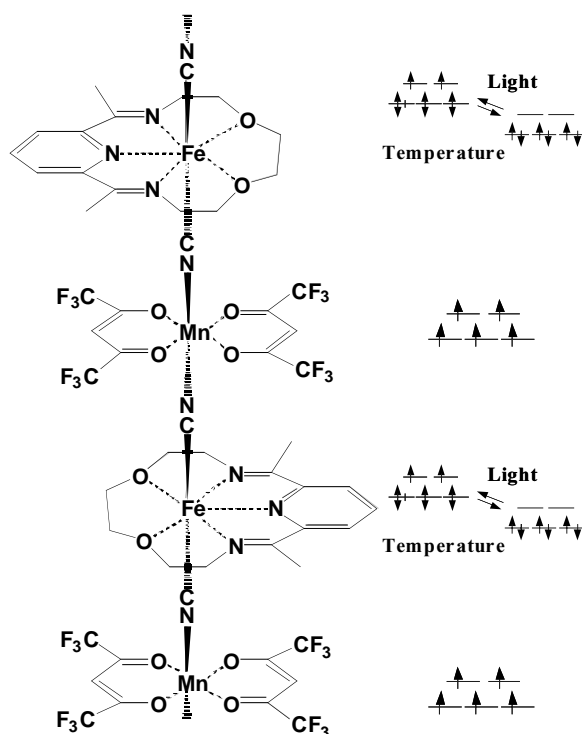


図9 シアノ架橋一次元鉄(II)マンガン(II)化合物 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2][\text{Mn}(\text{hfac})_2]$ の構造。

参考文献

- 1) P. Gülich, *Struct. Bonding (Berlin)*, **44**, 83 (1981).
- 2) Y. Maeda, Y. Takashima, *Comments Inorg. Chem.*, **7**, 41 (1988).
- 3) J. Zarembowitch, *New J. Chem.*, **16**, 255 (1992).
- 4) P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 2024 (1994).
- 5) E. König, G. Ritter, J. Dengler, S. M. Nelson, *Inorg. Chem.*, **26**, 3582 (1987).
- 6) S. Hayami, Z.-Z. Gu, Y. Einaga, Y. Kobayashi, Y. Ishikawa, Y. Yamada, A. Fujishima, O. Sato, *Inorg. Chem.*, **40**, 3240 (2001).
- 7) S. Hayami, Z.-Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7126 (2000).
- 8) S. Hayami, Z.-Z. Gu, H. Yoshiki, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11644 (2001).
- 9) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **272**, 704 (1996).

特集 日本放射化学会平成12年度学会賞奨励賞受賞者による解説

新アクチノイド核種の発見と中性子不足アクチノイド核種の壊変特性に関する研究

塚田和明（日本原子力研究所 先端基礎研究センター）

ガスジェット搬送装置とオンライン同位体分離器を高効率で複合化することに成功し、この装置を利用して、中性子不足アメリカウムおよびキュリウム領域において $^{233,235}\text{U} + {}^6\text{Li}$ あるいは $^{237}\text{Np} + {}^6\text{Li}$ 反応で生成する新核種 $^{233,236}\text{Am}$, ^{237}Cm の発見に成功すると共にその壊変特性を明らかにした。また、質量数233～237のアメリカウム同位体および質量数237・238のキュリウム同位体の半減期・EC / 壊変分岐比・線エネルギーなど系統的に求めることに成功した。

1. はじめに

110以上の元素そして2500を超える原子核が発見され、理論的には原子核は6000以上存在することが予測されている。原子核の半減期や壊変特性、原子質量といった核情報は放射化学および核物理に共通する基礎データであり、中でも未知核種の核情報は原子核の存在限界や不安定領域での核の安定性などを理解する上で非常に重要な物理量である。このため大型加速器を有する世界の研究機関は、それぞれにユニークな実験装置の開発を行い新元素あるいは新核種の探索を進めている。毎年、50程度の新しい核種が、各国の研究機関で新しい着想を基にした様々な方法および実験装置を駆使して発見されてきている。しかしここ数十年来、主に軌道電子捕獲壊変 (EC) する中性子不足アクチノイド領域では新しい核種の発見がほとんどなく、EC壊変や α 壊変に関する系統的研究さえも進んでいない。しかし、この領域はEC壊変後に核分裂を起こすEC遅発核分裂現象などの特異な壊変現象がみられる興味深い研究領域である。また、超・重アクチノイド核種の安定性を議論するために必要な原子核質量を精密に求めるためには、その α 壊変連鎖の途中に位置するこの領域のアクチノイド核種の α 線エネルギーを観測しその質量を決定することが不可欠である。

本研究ではこのような興味深い中性子不足アクチノイド領域の新核種の探索およびECおよび α 壊変に関する系統的な研究をユニークな実験装置を開発することで可能にした。

2. 実験装置の開発

研究対象とする未知核種は重イオン核反応を用

いて合成され、その生成量は極端に少なく、そしてその寿命は短い。従って、このような短寿命未知核種の研究では、多量の副生成物から目的とする核種を、短時間で分離し同定することが肝要である。これまでは生成量を増やし、そして収率のよい実験を行うために、厚いターゲットが利用できる効率良い分離が可能なオフラインの化学分離法を用いて研究が進められてきた。しかし、化学分離法では分離時間に制約があることおよび質量数の同定が難しい点などから、より生成量が少なく寿命の短い核種の探索には適さない。そこで本研究では、質量数決定に有効な質量分離法とX線測定による原子番号決定、そして複数ターゲットが利用でき大量合成が可能であると同時に効率よく迅速に質量分離器へと核反応生成物を搬送できるガスジェット搬送法に着目した。装置を開発する上での重要な点はこれらの手法を効率よく複合化するための条件を最適化することである^[1]。

ガスジェット搬送装置はターゲットから反跳してくる核反応生成物をガス (He) 中で熱化し混入させたクラスター物質 (PbI_2) に捕集しガスジェット気流によって目的とする装置まで迅速に搬送するものである。本研究では原研タンDEM加速器施設において複数のターゲットを効率よく利用できるようにターゲットチェンバーの形状を工夫すると共に、ランタノイド核種のイオン化で実績がある表面電離型イオン源との結合を進め、スキマーの形状やHeガス流量、混入するクラスター物質の種類・量などの最適化を行った。当初、 ^{238}U の複数ターゲットとその陽子誘起核分裂を利用して生成する中性子過剰のランタノイド核種を対象に開発を進め、装置の改良および実験条件の最適化を進

め対象核種を高い効率で分離することが可能になった。その結果、新核種 ^{159}Pm , $^{161,162}\text{Sm}$, $^{165,166}\text{Gd}$, $^{166,167,168}\text{Tb}$ を同定することに成功し、その半減期や崩壊図式を決定した^[2]。

3. 新中性子不足アクチノイド核種の探索とその壊変特性

ランタノイド核種を対象とする開発と平行して、未知の中性子不足アクチノイド核種合成の最適条件を検討した。本研究ではタンデム加速器で十分なビーム量が得られ複数ターゲットを効果的に利用できる上に大きな生成断面積が期待できるLiイオンを照射ビームとして利用した。 $^{235,238}\text{U}$ と $^{6,7}\text{Li}$ で生成するアメリシウム同位体を対象に、反応の条件を決定し、結果を再現するようにALICEコードの条件設定を行い未知核種の合成断面積および最適照射条件を予測した。

まず初めに ^{236}Am の探索を試みた。ターゲットはアルミニウム箔に電着した約 $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の ^{235}U を20枚利用した。タンデム加速器で54 MeVに加速した ^6Li ビームを約300pAで照射し ^{236}Am を合成し、質量分離された $A = 236$ のフラクションをテープ装置に捕集し、一定時間経過後Ge半導体検出器でその X/γ 線を測定した。その結果、測定された娘核Puの $K_{\alpha}X$ 線から ^{236}Am の単離を確認しその半減期を決定した^[3]。 ^{236}Am はその後の実験から核異性体の存在を確認すると共に、 γ 同時計測結果からその壊変図式を得ることができた。

また、 α 線測定を行うために高効率な回転円盤式測定装置を開発した。本測定では質量分離されたフラクションを約 $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の有機薄膜に捕集し、一定時間後、 90° 回転させ両面からSi半導体検出器2台で検出した。

同様に $^{233}\text{U}(^6\text{Li}, 6n)$ 反応で生成する新核種 ^{233}Am の探索を行った。その結果 ^{233}Am の α 壊変に伴う ^{229}Np から ^{213}Po までの6つの α 壊変連鎖を検出し、 ^{233}Am の分離・測定を確認した^[4]。

加えて $^{233}\text{U}(^6\text{Li}, 4n)$ 反応で生成する ^{235}Am のEC/ α 壊変を観測し半減期や壊変図式、EC/ α 壊変分岐比、 α 線エネルギーを、また $^{233}\text{U}(^6\text{Li}, 5n)$ 反応で生成する ^{234}Am のEC/ α 壊変分岐比および α 線エネルギーを決定した。

次に、研究領域を拡大しより広い範囲の原子核の核的情報を得るために、上記手法を用いて $^{237}\text{Np}(^6\text{Li}, 6n)$ 反応で生成する質量数237のキュリウム同位体の探索を行った。その結果、質量数237のフラクションに6.66 MeVの α 線が観測できた^[5]。キュリウム領域では約20年間新しい同位体の発見がなかった^[6]。この事実が示すようにこの分野に新たな可能性が開けたと考えている。

表1に本研究で得たアメリシウムおよびキュリウム同位体の半減期およびEC/ α 壊変分岐比、 α 線エネルギーなどを示す。このように中性子不足アクチノイド領域において新核種探索に成功すると共に、EC/ α 壊変に伴う多くの情報を得ることができた。現在、キュリウム領域において他の

表1 本研究で得たAmおよびCm同位体の生成断面積および半減期、 α 線エネルギー、EC/ α 壊変分岐比。

Nuclide	Reaction	$E_{\text{lab}}(^6\text{Li})$ (MeV)	Cross Section (μb)		Half-life (min)		α -energy (keV)		α -branching ratio (%)	
			Present	Cal.*	Present	Ref.	Present	Ref.	Present	Ref.
^{233}Am	$^{233}\text{U}(^6\text{Li}, 6n)$	51-57	<1	1	3.2 ± 0.8	(1.72)*	6780 ± 17	(7100)*	<3	
^{234}Am	$^{233}\text{U}(^6\text{Li}, 5n)$	43-48	10 ± 5	5	-	2.32 ± 0.08	-	6460	<0.04	0.039
^{235}Am	$^{233}\text{U}(^6\text{Li}, 4n)$	35-42	35 ± 10	20	10.3 ± 0.6	15 ± 5	6457 ± 14	(6700)*	0.40 ± 0.05	
	$^{235}\text{U}(^6\text{Li}, 6n)$	50-57	12 ± 4	30						
^{236g}Am	$^{235}\text{U}(^6\text{Li}, 5n)$	43-48	110 ± 12	100	3.6 ± 0.2	4.4 ± 0.8	~6150	6410	0.004 ± 0.001 0.042 ± 0.006	
^{236m}Am					2.9 ± 0.2					
^{237}Cm	$^{237}\text{Np}(^6\text{Li}, 6n)$	52-59	<1	0.8	~10	(15)*	6660 ± 10	(6800)*		

*ALICE code

*Predicted

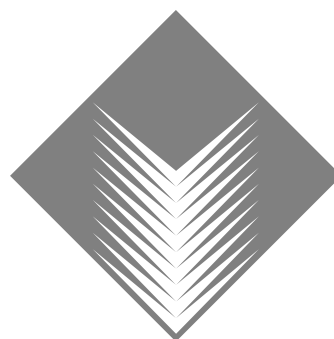
同位体のEC/ α 線測定を続けている。また、本実験装置はバークリウム領域への応用も可能である。イオン化テストはすでに終了しアメリカウム以上の効率を得ている。特に未知核種 $^{239,241}\text{Bk}$ はそれぞれ $^{239}\text{Pu} (^6\text{Li}, 4n)$ および $^{239}\text{Pu} (^6\text{Li}, 6n)$ 反応での合成・同定が期待できる。また、 $^{238,240}\text{Bk}$ も遅発核分裂をとらえることでしか同定されていない^[7]がEC壊変および α 壊変をとらえることにより、上記AmおよびCm領域と同様に、Bk領域のEC/ α 壊変を系統的に研究することが可能である。そして、AmからBkまで広い範囲の研究が展開できると考えている。

4. おわりに

本研究は原研先端基礎研究センターと東京都立大学および名古屋大学とのバックエンド共同研究の成果である。また、実験に際して十分な ^6Li ビームを供給してくれた原研タンDEM加速器の運転員の方々に感謝したい。

参考文献

- [1] S. Ichikawa, M. Asai, K. Tsukada et al., Nucl. Instr. and Meth. **A374**, 330 (1996).
- [2] M. Asai, K. Tsukada et al., J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1135 (1996)など.
- [3] K. Tsukada, S. Ichikawa et al., Phys. Rev. **C57**, 2057 (1998).
- [4] M. Sakama, K. Tsukada, M. Asai et al., Eur. J. Phys. **A9**, 303 (2001).
- [5] K. Tsukada, M. Asai, M. Sakama et al., Extended abstracts of *5th Inter. Con. on Nuclear and Radiochemistry (NRC5)*, Pontresina, Switzerland (2000), pp. 45.
- [6] R.W. Loughheed et al., J. Inorg. Nucl. Chem. **40**, 1865 (1978).
- [7] S.A. Kreek et al., Phys. Rev. **C50**, 2288 (1994) など.



解 説

レーザー分光法によるアクチノイドのスペシエーション

木村貴海（日本原子力研究所 先端基礎研究センター）

天然水系におけるアクチノイドの化学種、及びそれらが関与するさまざまな反応を解明するためには、高感度かつ高選択的で直接的なアクチノイドの物理的・化学的状態分析法（スペシエーション法）が求められている。これまでに開発されてきたスペシエーション法の中から、レーザー技術に基づく光熱変換分光法、レーザー誘起蛍光分光法、及びレーザーブレイクダウン分光法について解説する。

1. はじめに

近年、核燃料サイクル分野、とくに高レベル放射性廃棄物の地層処分安全性評価に関連して、天然水系におけるアクチノイドの化学種、及びそれらが関与する反応を解明するための研究が世界各国で精力的に進められてきた。具体的な研究項目としては、酸化還元、沈澱・溶解、無機及び有機配位子との錯形成、吸着・脱着、コロイド生成など多岐にわたり、最近では微生物活動の影響なども含まれる。一般に、これらの研究を行う場合、対象となるアクチノイドの溶解度が天然水系の条件下では 10^{-6} M (=mol·dm⁻³) 以下であるため、従来から用いられてきた吸光度法などの分光法では感度が不十分である。また、化学分離法と放射化学的定量法の組み合わせではアクチノイドの化学平衡を乱すために、本来の状態とは異なる結果を与える恐れがある。このため、従来法に代わる高感度かつ高選択的で直接的なアクチノイドの物理的・化学的状態分析（スペシエーション）法が望まれてきた。ここで、スペシエーションとは、(1)溶存種：水和イオン、加水分解種、種々の錯体、(2)固相：固体表面の吸着種、固相に吸蔵された化学種、均一組成の固体、(3)コロイド：真性コロイド（加水分解により生成）、擬似コロイド（地下水コロイドに吸着）などの状態にあるアクチノイドを分子レベルで解明することを意味する。

これまで上記の目的のために、レーザー分光技術に基づく多くのスペシエーション法が開発され、さまざまな場面に適用されてきた。本解説では、それらの中から光熱変換分光法、レーザー誘起蛍光分光法、及びレーザーブレイクダウン分光法について述べる。なお、スペシエーション技術

全般に関しては、文献[1]に詳しく記述されている。

2. 光熱変換分光法

物質と光との相互作用により生じるさまざまな現象の中で、光エネルギーから熱エネルギーへの緩和過程に注目した分光法の総称が光熱変換分光法である。一般に光熱変換分光法では、光吸収の結果生じる熱が熱波として試料中を拡散し、その結果生じる音波・弾性波または屈折率変化が検出されるので、光学的性質のみではなく、熱的性質や弾性的性質も計測される^[2,3]。検出しようとする光熱変換効果により、光音響分光法、光熱変位分光法、熱レンズ分光法、光熱偏向分光法などと区別して呼ばれる。

最も多く研究されてきた光音響分光法を極微量成分分析に利用する場合を考えると、物質に吸収された光エネルギーの大半は熱エネルギーになることから、光音響分光法は吸光度法と同じ使い方ができる。試料の吸光度が小さい場合、光音響分光法では、

$$\text{信号強度 } S = k \cdot \eta_{nr} \cdot \alpha \cdot I_0 \quad (1)$$

となる。ここで、 I_0 は入射光強度、 η_{nr} は無輻射緩和過程の量子収率、 α は試料の吸光度、 k は検出方法で決まる比例定数である。この式は η_{nr} が輻射緩和か無輻射緩和かの違いだけで蛍光分光法と同じ形式である。したがって、入射光強度に比例した信号を得ることができ、また、励起光が試料を透過する必要もない。前者の特性から、レーザーのような高輝度光源を使えば、後述のレーザー蛍光法と同じ理由で非常に高感度な分析が可能

となる。また、後者から、不透明固体などにも適用できることがわかる。光音響分光法は、形式的には蛍光分光法と同様な特性を持ち、吸光度法の適用範囲を持つ方法である。

アクチノイドの溶液試料への光熱変換分光法の適用例を紹介する。これまで、光熱変換分光法の中では光音響分光法を用いた報告が最も多い^[4-7]。最初に Schrepp らが導入し、U、Pu 及び Am について吸光度法で測定できる濃度より充分低いレベルで水溶液中の酸化状態を区別して定量できることを示した^[4, 5]。装置は、光源にエキシマレーザー励起色素レーザーを用いて、石英セル中の試料溶液から光熱変換で生じた弾性波をセルに密着させた圧電素子により検出した。彼らが得た検出感度は、U(VI)、Pu(IV)、Pu(VI) 及び Am(III) に対しそれぞれ 8×10^{-7} M、 7×10^{-8} M、 3×10^{-8} M 及び 2×10^{-8} M であった。その後、Kim らのグループによって光音響分光法を用いたアクチノイドの分析が広範に進められてきた^[6]。彼らは、後述のレーザー誘起蛍光分光法やレーザーブレイクダウン分光法を用いた研究と同様に、単にアクチノイドの検出が目的ではなくスペシエーション、すなわちイオンの酸化状態、錯形成、コロイド生成などを解明することを目的としている。水の光吸収の最も小さい可視域に吸収ピークを持ち、溶解度以下の濃度の Am(III) に対し、加水分解種 $\text{Am}(\text{OH})_n^{3-n}$ ($n=1, 2$)、炭酸錯体 $\text{Am}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ ($n=1-3$) 及びフミン酸錯体 AmHA の安定度定数が報告されている。

その他の光熱変換分光法では、筆者らが光音響分光法の技術的な難点(圧電素子による接触測定)を解消するための光熱変位分光法による溶液の吸収スペクトル測定を報告した^[8]。光源には YAG レーザー励起色素レーザーを用いた。光熱変換で発生した弾性波により生じる試料セルの微小振動変位を、セル側面に焦点を合わせた高精度なヘテロダイン光干渉計により非接触で計測した。その検出下限は U(IV) に対し 6×10^{-6} M と上述の光音響分光法に比べ約 1 桁高いが改良の余地はあると考えられる。他の光熱変換分光法と比較すると、遠隔、非接触で容易に安定して高感度検出ができ、さらに、遮蔽セル、グローブボックスなどの外からでも光学窓を介して内容物の測定ができるため、きわめて実用性の高い方法である。

熱レンズ分光法^[9]、及び光熱偏向分光法^[10]では、光熱変換で誘起された温度場による屈折率変化をプローブ光で非接触に検出する。ただし、前者では励起レーザー光とプローブ光を同心円状に、後者ではそれらを垂直に入射させて、プローブ光の変化を計測する。これらの方法もまた遠隔、非接触での計測が可能であるが、励起光とプローブ光の相対的な位置調整が困難であるため実用の可能性は低いと考えられる。ちなみに、これらの分光法により得られた検出感度は、上述の光熱変位分光法と同程度である。

これまで報告されている光熱変換分光法のアクチノイド分析への応用は、そのほとんどが水溶液中の溶存種の検出またはスペシエーションであり、それらの検出感度は原理的にバックグラウンドとしての水の吸収によって決まる。そのため、検出感度の限界は吸光係数で約 10^{-6} cm^{-1} である。さらに、これらの分光法はすでに沈澱^[11] やコロイド^[6,12] のスペシエーションにも適用されており、吸着種など固液界面への適用の可能性も充分期待できる。

3. レーザー誘起蛍光分光法

レーザー光を物質(気体、液体、固体)に照射したときに発する蛍光(蛍光及びりん光成分を含めてルミネセンスと同義として使うことにする)を検出する分光法である。(1)式で述べたように、蛍光分光法の感度は励起光強度に比例するため、高輝度レーザー光源を利用することにより、通常のランプ光源を用いた場合と比較して、飛躍的に感度を向上できる。また、レーザー誘起蛍光は指向性と単色性のよい入射光と異なる方向、異なる波長で検出されるので他のレーザー分光に比べても感度の高い分光ができる。レーザーの波長を一定にして試料から発する蛍光を分光測定したものを蛍光スペクトル、レーザーの波長を変えながら広い波長範囲の蛍光強度を測定したものを励起スペクトルという。蛍光スペクトルはレーザー波長で決まる1つの励起準位から蛍光遷移する下のエネルギー準位の構造を示す。励起スペクトルは吸収スペクトルと同様のスペクトル線からなるが、その強度は吸光係数と量子収率の積を表す。パルスレーザーを光源として蛍光の時間分解測定をすると、蛍光寿命、緩和現象などを測定することが

できる。また、時間分解することにより不純物からの蛍光や励起光あるいは媒質のラマン散乱などの短寿命成分を除去できるので、目的物質を精度よく分析することが可能である。

水溶液中では水分子による消光のために蛍光が観測できる金属イオンはあまり多くなく、エネルギーギャップ(発光する励起準位とその下の準位とのエネルギー差)が比較的大きなイオンに限られる。アクチノイドイオンのU(VI)^[13-15]、Am(III)^[16, 17]、Cm(III)^[18-20]、Bk(III)、Es(III)、ランタノイドイオンのNd(III)、Sm(III)、Eu(III)、Gd(III)、Tb(III)、Dy(III) などが発光イオンとして知られている。溶液中のNp、Puに関してはいずれの酸化状態についても蛍光の報告はない。アクチノイドに関する報告はU(VI) 及びCm(III) が圧倒的に多く、その研究目的はスペシエーションである。検出感度は、装置の構成、試料溶液の組成などに大きく依存するが、これらのイオンに対して約 $10^{-10} \sim 10^{-13}$ Mと非常に高感度である。

Katoらは時間分解レーザー誘起蛍光分光法を用いて、空気雰囲気中でU(VI) の固体 $UO_3 \cdot 2H_2O(s)$ と平衡にある溶液中の溶存種のスペシエーションを行った^[13]。光源にはYAGレーザーの第4高調波を用いて、時間分解蛍光スペクトルをマルチチャンネルダイオード検出器で測定した。水和イオン UO_2^{2+} 、加水分解種 $[(UO_2)_2(OH)_2^{2+}, (UO_2)_3(OH)_5^+]$ 、及び炭酸錯体 $UO_2CO_3^0$ の単一溶存種の蛍光スペクトルと蛍光寿命を明らかにするとともに、高次の炭酸錯体 $[UO_2(CO_3)_2^{2-}, UO_2(CO_3)_3^{4-}]$ は蛍光を持たないことを報告した。これらのデータをもとに、任意の条件で測定した蛍光スペクトルの解析から複数共存する溶存種の相対分布を評価できることを示した。さらに、同種の方法を用いて、多くのグループがさまざまな系におけるU(VI) のスペシエーションを報告している^[14, 15]。

筆者らはCm(III) の蛍光寿命測定からその第1配位圏内の水分子数(水和数)を決定する方法を報告した^[19]。寿命測定にはパルスレーザーと光電子増倍管を使用した。Cm(III) の励起状態の緩和速度は主に配位水和水のOH振動へのエネルギー移動によるため、緩和速度定数(蛍光寿命の逆数)と水和数に比例関係があることを見出した。これに基づいて、種々の水溶液系におけるCm(III) 溶

存種の水和状態、配位状態を極低濃度で解明することが可能になった。同様の方法をAm(III) についても報告した^[17]が、U(VI) に関しては緩和のメカニズムが複雑なため蛍光寿命と水和数との関係は明らかではない。

Fanghanelらは高濃度塩溶液中におけるCm(III) のスペシエーションに時間分解レーザー誘起蛍光分光法を適用した^[20]。光源にはエキシマレーザー励起色素レーザーを使用した。蛍光スペクトルの解析から塩化物錯体 $CmCl_n^{3-n}(n=1,2)$ 、硫酸錯体 $Cm(SO_4)_n^{3-2n}(n=1-3)$ 、加水分解種 $Cm(OH)_n^{3-n}(n=1,2)$ 及び炭酸錯体 $Cm(CO_3)_n^{3-2n}(n=1-4)$ の安定度定数が報告された。硫酸錯体について、蛍光寿命から文献^[19]の方法で計算した水和数は予想値とほぼ一致することが確認された。

時間分解レーザー誘起蛍光分光法は装置の完成度も高く、高感度なことから、アクチノイドのスペシエーション研究に最も広く適用されている。ただし、適用できるイオンに限られることが最大の難点である。分析対象は上述のような溶存種だけでなく、固液界面の吸着種^[21, 22]やコロイド^[22]のスペシエーションにもすでに適用され始めている。

4. レーザーブレイクダウン分光法

高輝度で平行なレーザー光をレンズで収束させると、高エネルギー密度の空間を作り出すことができる。とくにパルスレーザーでは短い時間に光を投入できるので、単位時間単位面積あたりのエネルギー密度は極めて高くなる。たとえば市販のYAGレーザーを用いて容易にパルス幅10 ns、1パルス当り1 mJの光が得られるが、これを焦点距離数10 cm程度のレンズで半径10 μ mに絞り込めば、焦点付近の単位時間当りのエネルギー密度は約 $10^{10} \text{ Js}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 、出力密度で $10^{10} \text{ W cm}^{-2}$ にもなる。このような高い電磁エネルギー密度の空間に物質が入ると、その物質は瞬時にプラズマ化する。この現象はレーザーブレイクダウン効果と呼ばれる。その初期過程はまだ解明されていないが、少なくとも光イオン化だけでなくレーザー光の熱的な作用が関与すると考えられており、光熱変換効果の一つと見ることもできる。この現象を計測する分光法のうち、音響波を検出する場合はレーザーブレイクダウン検出、発光分析の場合はレーザー

ーブレイクダウン分光と区別して呼んでいる。

レーザーブレイクダウンが起こるしきい値は気体 > 液体 > 固体の順なので、固体だけブレイクダウンさせるように出力密度を設定すると、液体中や気体中の微粒子だけを選択的にブレイクダウンさせることが可能である。そこで微粒子がプラズマ化するとき放射される大きなアコースティックエミッション（音響波）を利用して、微粒子をカウントすることができる。また、プラズマ発光を分光検出すれば成分分析も可能である。励起レーザー光の出力を上げれば、レーザーブレイクダウンで液体や固体をプラズマ化して、その成分をプラズマ発光分析することができる。実際のアクチノイドを含む系への適用例は、次に示す溶液系のU(VI)の発光分析だけであるが、コロイド系への応用にも興味を持たれている。

時間分解レーザー誘起蛍光分光法とほぼ同様の装置を用いて、レーザーブレイクダウン分光法により均一溶液中の金属イオンの発光分析が行われた。Wachterらは、YAGレーザーの基本波(140-485 mJ/pulse)をU(VI)溶液の表面に集光し、409.0 nmのU IIの発光を測定した^[23]。得られた検出感度は0.1 g/l (4.2×10^{-4} M)で、0.1 ~ 300 g/Lの範囲でU(VI)の定量が可能である。Knoppらは、エキシマレーザー励起色素レーザーの500 nm (22 mJ/pulse)のレーザー光をバルク溶液に集光し、種々の金属イオン及び分散させたErBa₂Cu₃O_x (直径0.2 μm)の微粒子を発光分析した^[24]。検出感度はそれぞれCd²⁺ (500 mg/l)、Pb²⁺ (12.5 mg/l)、Ba²⁺ (6.8 mg/l)、Ca²⁺ (0.13 mg/l)、Li⁺ (13 μg/l) 及びNa⁺ (7.5 μg/l)であった。Hg²⁺とEr³⁺はg/lの濃度範囲まで発光は検出されなかった。ErBa₂Cu₃O_x粒子中のErは、溶液中のEr³⁺に比べ10³倍の高い感度であった。以上の結果から、溶液中の重いd-及びf-元素(Cd、Hg、Er及びU)の微量分析にはレーザーブレイクダウン分光法は適していないと考えられる。ただし、上記のErの場合のような微粒子(コロイド)に吸着した元素の発光分析は、検出感度の向上が期待できる。

レーザー誘起光音響分光法とほとんど同じ装置を用いて、溶液に分散させた微粒子のレーザーブレイクダウン検出が行われた。Scherbaumらは、500 nmのパルスレーザーを使って異なるサイズの

ポリスチレン(ラテックス)、アルミナ及びトリアゾルを検出した^[25]。レーザーエネルギーは、微粒子が焦点に来たときだけレーザーブレイクダウンが起きるように純水のしきい値以下に設定した。計測されるブレイクダウン確率と、レーザーエネルギー、微粒子の組成、粒径及び個数密度との関係が検討された。レーザーブレイクダウン検出は、微粒子検出の従来法である光散乱法より高感度であり、とくにサイズの小さい粒子に対して有利である。

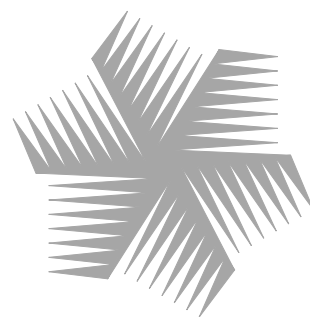
レーザーブレイクダウン検出及び分光法は、光熱変換分光法及び時間分解蛍光分光法などと比べるとアクチノイド研究への適用例はまだわずかである。溶存種のスペシエーションは試料をプラズマ化するため原理的に不可能である。また、上述のように可能性は低いと考えられるが、元素によっては高感度元素分析の可能性は残されている。レーザーブレイクダウンの最も期待できる対象は、コロイドなどの溶液中に分散した微粒子のスペシエーション(個数密度、粒径、元素組成など)であろう。さらに、適用例はないが固液界面の局所分析も原理的に可能である。

5. おわりに

現在まで、レーザーの特徴を生かした種々のレーザー分光法が上述以外にも数多く考案されてきた。なかでも、蛍光法などを利用して、条件さえ整えば極限の感度、すなわち1個の原子・分子を検出することも可能になってきた。しかし、レーザーラマン分光法などの一部を除き実用機器として市販されているものはきわめて少ない。これはレーザーの性能、利便性などにまだ問題が残されているためである。核燃料サイクル関連の分析においては検出感度だけでなく状態に関わる多くの情報が望まれるため、単色で広い波長可変域を持ち、取り扱いの簡便なレーザーの出現が望まれる。最近、半導体レーザー励起YAGレーザーの高調波を用いる光パラメトリック発振器が開発されてきており、将来は紫外・可視・近赤外域を手軽に波長走引できるレーザーが利用できるようになると期待される。これまでレーザー分光法は、研究レベルでの高性能分析手法としての有効性が確認されてきたが、今後はいかに実用化して行くかの時期に来ていると考えられる。

参考文献

- [1] G.R. Choppin, J. Fuger, Z. Yoshida(eds.), *Proceedings of the Workshop on Evaluation of Speciation Technology*, OECD Publications (2001).
- [2] 澤田嗣郎編, 光音響分光法とその応用 - PAS, 学会出版センター (1981).
- [3] 澤田嗣郎編, 光熱変換分光法とその応用, 学会出版センター (1997).
- [4] W. Schrepp, R. Stumpe, J.I. Kim, H. Walther, *Appl. Phys.* **B32**, 207 (1983).
- [5] R. Stumpe, J.I. Kim, W. Schrepp, H. Walther, *Appl. Phys.* **B34**, 203 (1984).
- [6] J.I. Kim, R. Stumpe, R. Klenze, *Topics in current chemistry*, Vol. 157, K. Yoshihara (ed.), Berlin, Springer, p. 129 (1990).
- [7] 木村貴海, 中山真一, レーザー研究, **18**, 279 (1990).
- [8] T. Kimura, Y. Kato, Z. Yoshida, *Radiochim. Acta* **82**, 141 (1998).
- [9] Ch. Moulin, N. Delorme, T. Berthoud, P. Mauchien, *Radiochim. Acta* **44/45**, 103 (1988).
- [10] T. Matsui, T. Kitamori, M. Sakagami, *Proc. Int. Symp. Adv. Nucl. Energy Res.* **483** (1989).
- [11] T. Kimura, Y. Kato, Z. Yoshida, N. Nitani, *J. Nucl. Sci. Technol.* **33**, 519 (1996).
- [12] T. Sekine, S. Naito, Y. Kino, H. Kudo, *Radiochim. Acta* **82**, 135 (1998).
- [13] Y. Kato, G. Meinrath, T. Kimura, Z. Yoshida, *Radiochim. Acta* **64**, 107 (1994).
- [14] Ch. Moulin, P. Decambox, V. Moulin, J.G. Decaillon, *Anal. Chem.* **67**, 348 (1995).
- [15] G. Bernhard, G. Geipel, V. Brendler, H. Nitsche, *J. Alloys Compounds* **271-273**, 201 (1998).
- [16] A.B. Yusov, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **143**, 287 (1990).
- [17] T. Kimura, Y. Kato, *J. Alloys Compounds* **271-273**, 867 (1998).
- [18] J.V. Beitz, J.P. Hessler, *Nucl. Tech.* **51**, 169 (1980).
- [19] T. Kimura, G.R. Choppin, Y. Kato, Z. Yoshida, *Radiochim. Acta* **72**, 61 (1996).
- [20] Th. Fanghänel, J.I. Kim, *J. Alloys Compounds* **271-273**, 728 (1998).
- [21] K.H. Chung, R. Klenze, K.K. Park, P. Paviet-Hartmann, J.I. Kim, *Radiochim. Acta* **82**, 215 (1998).
- [22] Y. Takahashi, T. Kimura, Y. Kato, Y. Minai, T. Tominaga, *Radiochim. Acta* **82**, 227 (1998).
- [23] J.R. Wachter, D.A. Cremers, *Appl. Spectrosc.* **41**, 1042 (1987).
- [24] R. Knopp, F.J. Scherbaum, J.I. Kim, *Frese-nius' J. Anal. Chem.* **355**, 16 (1996).
- [25] F.J. Scherbaum, R. Knopp, J.I. Kim, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **B63**, 299 (1996).



*
*
*
*
*
*
*
*

放射化学討論会ニュース

1. 2001 Asia-Pacific Symposium on Radiochemistryの報告

前田米藏 (九州大学理学研究院)

日本放射化学会 - アジア - 太平洋放射化学シンポジウム組織委員会主催による2001 Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry and the Annual Meeting of the Japan Society of Nuclear and Radiochemical Sciences (アジア - 太平洋国際放射化学シンポジウム) が平成13年10月30日から11月1日の3日間、福岡の博多都ホテルで開催されました。これは平成12年7月にFirst Circularで、13年4月に2nd Circularで案内していたものです。このシンポジウムで合計188報(196報の登録)の発表がなされました。内訳は5件の基調講演、8件の招待講演、3件の受賞講演と1件の特別講演、さらに171件の一般講演となっています。一般講演は73件の口頭講演と98件のポスター発表がありました。いろいろな世情にも関わらず、多数の出席者があったことは主催者としてうれしい限りです。

参加者は293名で、海外18カ国から51名の参加者がありました。このシンポジウムは放射化学の広い領域をカバーしていることに特徴があり、海外からの参加者は日本の放射化学研究の底辺の広さと厚さを実感していた雰囲気があります。基調講演は超ウラン元素化学の分野から Prof. Jens V. Kratz (Univ. Mainz) が “Chemical Properties of the Transactinide Elements”、放射化分析の分野から Dr. Richard M. Lindstrom (NIST) が “Accuracy and Uncertainty in Radiochemical Measurements: Learning from Errors in Nuclear Analytical Chemistry”、放射線利用の分野から Prof. Rolf H. Herber (Hebrew Univ.) が “Atomic and Molecular Motion in Iron Organometallics”、核医学の分野から Prof. Yuanfang Liu (Peking Univ.) が “Applications of ^{14}C -AMS in Biomedical

Science”、核化学の分野から Prof. Hiroshi Kudo (Tohoku Univ.) が “The Nature of Bonding of Hyperlithiated Molecules Beyond the Octet Rule” と題して、最新の研究を総括的に話された。招待講演は Prof. Yuanfu Hsia (Nanjing Univ.)、Mr. Paitoon Wanabongse (OAEP)、Dr. Hermann Stoll (MPI für Metallforschung)、Prof. Jae-Woo Park (Cheju National Univ.) and Prof. Youn-Keun Oh (Cheju National Univ.)、Prof. Tieh-Chi Chu (National Tsing Hua Univ.)、Dr. Din D. Sood (IAEA)、Dr. Elisabete A. De Nadai Fernandes (Univ. de Sao Paulo) がそれぞれ各国の特徴を感じさせる講演をしました。招待講演者の Huating Yang 氏 (CIRP)、と Joseph R. Peterson 氏 (Univ. of Tennessee) は諸事情のために来日されませんでした。

このシンポジウムは日本放射化学会の年会も兼ねているため、平成13年度の学会賞受賞講演がありました。今年には日本放射化学会設立後の最初の学会賞が授与されることになり、学会賞・木村賞が大妻女子大学学長(東京都立大学名誉教授)の佐野博敏先生に与えられました。先生は “Emission Mössbauer Spectroscopic Studies in Hot-Atom Chemistry” という題目で受賞講演をされました。今年の学会賞奨励賞は日本放射化学会の2回目の奨励賞となります。日本原子力研究所の羽場宏光氏に与えられ、“Radiochemical Studies of Photoneuclear Reactions at Intermediate Energies-Recoil Studies of Photospallation and Photofission” という題目で受賞講演が行われました。さらにこの会議 (APSORC2001) を特徴づけたのはヘベシー賞 (Hevesy Award) の受賞講演が行われたことです。ヘベシー賞は George Hevesy (1885-1966) がノーベル賞を受賞したことを記念して、Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry がスポンサーとなり、International Committee on Acti-

vation Analysis/Modern Trends in Activation Analysis (ICAA/MTAA) によって受賞者の選考がなされています。しばらく中断されていましたが、2000年に復活され、2001年は2名の受賞者がありました。ノルウェイのNorwegian University of Science & Technology大学のEiliv STEINNES氏とカナダのDalhousie大学のAmares CHATT氏が受賞し、Steinnes氏はDalhousie大学でこの春開催されたNAC-IIIで受賞講演を行いました。Chatt氏はAPSORC2001で“Speciation Neutron Activation Analysis”という題目で受賞講演を行いました。ヘベシー賞の受賞講演に先立ち、東京大学名誉教授の斉藤信房先生による“Japanese Pioneers in the Field of Nuclear and Radiochemistry”と題する特別講演がありました。先生はまだまだお元気で、日本の核化学及び放射化学の先陣、飯盛里安と木村健二郎先生のすばらしい業績を紹介し、若者を力強く、激励しておられました。

この会議の目的の一つは、世界各国の研究者との交流促進と同時に、若い研究者と学生が世界の著名研究者の話を身近で聴くことにより、国際感覚を身につけることにあった。若い研究者が会場のあちこちで英語で講演しているのを聴くと、シニア層から、英語での講演体験を若くして体験しておくことは大切で、今回はその良い機会であったとの評価を多く耳にしたように思う。3つの小

会場では、英語ではあったけれども熱心な討論が、特にC会場では熱心な議論が続出しており、討論にはテーマごとのばらつきが見受けられた。3日間でこれだけの発表をこなすためには、15分という講演時間は仕方がないが、議論の時間をもっと多くする必要も感じた。ポスター発表では日本語の声も聴かれたが、学生が英語での説明に奮闘している様子は頼もしく感じれると同時に、APSORC2001の目的の1つが達成されつつあることを感じた。また、会場がホテルだったこともあり、講演会場、休憩室などで快適に過ごせたことで、参加者は講演を熱中して聴けたのではと思われる。111件のプロシーディングスの提出があり、このうち基調講演はJournal of Nuclear and Radiochemical Sciencesに、その他はJournal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry誌にて、レフェリーの審査をパスした後、出版されることになっている。会議半ばではAPSORC2001の今後についてインフォーマルな話が行われたが、大方の意見では、今後海外での開催を含めて継続していくことで、前向きの議論が多かった。

国内外から婦人同伴で来ておられる方も多数おられたことが今回のシンポジウムのもう一つの特徴と言えよう。太宰府観光、茶道などの体験ツアーなどが3日間生まれ、好評を得ていた。2日目に行われた晚餐会は会場がやや狭かったこともあり、かなり熱気が感じられた。また大分県久住町



講演会場 風景

の神楽が披露されて、体にびしびしと響く古典芸能にしばし酔うと同時に、海外からの参加者からこのような舞踊はアジア独特のものでアジア文化の統一性を物語っているとの話が聞かれた。会場がJR博多駅、福岡空港の近くだったことで、海外からの参加者には非常に便利であり、安心して会場に来れたとの意見を得た。

11月2日はエクスカーションが企画されており、九州電力玄海発電所に隣接しているエネルギー館とふるさと館、有田町の深川製磁の工場とチャイナ・オン・ザ・パークを訪れた。エネルギー館では原子炉の実物大の模型があり、ふるさと館には九州各地の伝統芸能とお祭りの調度品が展示されていた。深川製磁では各自ショッピングを楽しむ一日であった。2号車には若い人たちが多く、車中では省エネルギーの話がなされていたと聞いている。

このシンポジウムを記念して「記念市民フォーラム」が10月28日福岡市のアクロス福岡で開催された。「記念市民フォーラム」は講演会と体験コーナーからなり、講演会では大分県立看護科学大学学長草間朋子氏による「放射線利用の現状と将来」、元文部大臣有馬朗人氏による「エネルギー教育について」の2つの講演がなされた。いず

れも詳しい説明がなされ、聴衆からは専門家の話だから難解な話し思ってたけど解りやすかったとの評価を得た。聴衆は、タイヤのゴムの合成過程や注射針の殺菌で放射線が使われていることなど、日常私たちの目にふれないところで放射線が多く使われていることに改めて認識を新たに行っているようであった。有馬氏の講演では、日常生活の中で寿命短縮のリスクの話があり、貧困、独身、航空機搭乗、喫煙がそれぞれ何日寿命を縮めるかの面白い話し等もあった。私たちは化石エネルギーを子孫に残さなければいけないこと、エネルギーは有限であることを力説しておられたのが、印象的であった。体験コーナーでは、環境放射能に関するパネル展示と、各自で環境中の放射線を測定できるようになっていたが、講演と並行して行われたこともあり、入場者は少なかった。

最後に会場提供者側から、このシンポジウムの参加者のマナーが良かったとの評価があった。現地組織委員会のメンバーの暖かい援助と、国際会議開催に不慣れな実行委員会のメンバーの方々の創意工夫と献身的な労力によりスムーズな運営がなされたことに感謝したい。参加者リストの追加リストは1日に配布されましたが、希望者はシンポジウム事務局に請求して下さい。



エクスカーションでの記念撮影

2. 2002 日本放射化学会年会・第46回放射化学討論会

大西俊之(北海道大学アイソトープ総合センター)

放射化学討論会は、これまで45回開催の由緒ある歴史をもちます。放射化学討論会と日本放射化学会年会と合同で開催するようになり、1999年開催のつくば市、2000年開催の神戸市、2001年開催の福岡市と、3回の歴史を重ねています。これまで北海道で開催したことがなく、そろそろ北海道で開催してはどうかとの要請を受けていました。これまでは北海道の核化学・放射化学等の研究者は多くなかったようです。これにはいろいろな事情があるにしても、北海道での核化学・放射化学等の重要な研究分野の充実を願っていた一人です。昨年日本放射化学会の理事会で、平成14年度は北海道で開催することが決まりました。北海道で実行委員会を立ち上げて検討しておおよその要領を決めました。

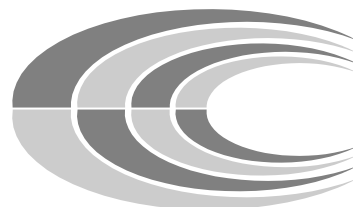
2002 日本放射化学会年会・第46回放射化学討論会は、札幌で、下記の要領で開催することを予定しているのでご案内します。

開催期間：2002年9月24日(火)~9月26日(木)の3日間。開催場所：北海道大学学術交流会館(札幌市北区北8条西5丁目)。プログラム 特別講演、受賞講演、口頭発表(1題15分で質

疑を含む)、ポスター発表(質疑時間は2時間程度)、分科会等；若手の会、放射化分析分科会、核化学分科会、原子核プローブ分科会、 α 放射体・環境放射能分科会(各1時間30分程度)その他；総会、懇親会。本会の主催は日本放射化学会、放射化学討論会です。共催は、これまでと同様に日本化学会、日本原子力学会、日本分析化学会、日本薬学会に依頼しています。

開催時期は9月末と、従来より1ヶ月程度早くなっております。北海道の9月末は秋の真っ盛りです。北海道名物のトウキビやメロンの時期は過ぎておりますが、林檎や梨等の果物、鮭等の魚等のおいしい季節です。ご参加の皆様は、空路で千歳空港に着かれると思います。千歳空港よりJRに乗り、札幌駅で下車してください。札幌駅の北口から徒歩10分で会場の北海道大学学術交流会館(北海道大学の正門に入って直ぐ)に着くことができます。所要時間は、千歳空港着より1時間30分弱です。旅行代理店で往復の航空とホテルとをセットにしたパックが購入でき、それを利用して札幌の学会に来る人が多いようです。そのため今回の年会・討論会に参加される方に対して、実行委員会はホテルの紹介はしない予定です。

多数のご参加をお待ちしております。



施設だより

原研施設利用・大学開放研究室

伊藤泰男（東京大学・原子力研究総合センター 全国共同研究部門）

東京大学原子力研究総合センターは、日本原子力研究所の大型研究施設を利用して行う研究を、「大学間共同研究」として企画調整している。その目的のために、大学開放研究室 (Inter-University Laboratory for the Common Use of JAERI Facilities) を東海研究所に置き職員を常駐させている。また高崎研究所にも連絡所を置いて、事務補佐員を常駐させている。原研施設利用共同研究が国立学校・特別会計予算によって予算措置されている関係上、国立大学が主であるが、設定された研究大テーマについて成果を上げるためには公私立大学の研究者の協力も必要であることから、公募の対象は国立大学に限定されていない。(しかし国公立や民間の研究者の利用にまでは開放されていない。このような場合には、日本原子力研究所の業務課が共同利用の窓口となっている。)

共同利用できる施設は、JRR-3M、JRR-4、ホトトラボラトリー(以上東海研究所)、一号・二号電子線加速器、コバルト60ガンマ線照射設備、イオン照射設備TIARA(AVFサイクロトロン、3MVタンデム加速器、3MVシングルエンド加速器、400kVイオン注入装置)(以上高崎研究所)で、これらの施設を用いて行う研究大テーマをいくつか設定して、毎年一回公募(例年10月末に公募締切)している。公募する研究大テーマの設定、採択の可否、照射料金や旅費等予算の配分、研究成果の評価ⁱなどは、全国の大学から選ばれた委員10数名からなる原研施設利用共同研究委員会が責任を持って行っている。

現在行われている研究大テーマは以下のものである(カッコ内は平成13年度の課題件数)。中性子散乱は、東大・物性研究所との共同窓口となっている。

1. 原子核をプローブとする物理・化学研究(7)
2. 放射線とイオンビームによる物質構造の研究と改質・合成(25)
3. 生物に対する放射線効果(4)

4. 中性子利用分析
 - ・放射化分析(38)
 - ・即発ガンマ線分析(4)
 - ・中性子ラジオグラフィ(10)
5. 原子炉の高度化に関する研究(3)
6. 中性子散乱(357)

以上の「一般共同研究」とは別に、「協力研究」という制度もある。これは規程上“原研の研究目的に協力するもの”として扱われるが、大学の研究者のニーズが原研の研究目的とマッチするならば、よい協力関係のもとに研究成果をあげることができる。原子力研究総合センターは従来「協力研究」も積極的に支援してきたが、現在は、大学の研究者から申請してきた場合に限って「協力研究」に関わる旅費を「助成」しているⁱⁱ。

さらに、昭和63年度に発足した「大学・原研プロジェクト共同研究」と呼ばれる制度もある。これは、大学の研究者と原研の研究者が対等・互恵の関係で共通の研究テーマを立てて共同研究するもので、具体的には「核燃料サイクルバックエンド化学」と「放射線高度利用研究」が行われてきたが、既に10数年の長期にわたったこともあり、省庁再編成と独立行政法人化の流れの中で見直され、前者は今年度をもって、後者は来年度いっぱいまで終了することになった。「大学・原研プロジェクト共同研究」には文部省 vs. 科技厅の縦割りに風を通す意義もあり、研究の成果もそれなりにあったⁱⁱⁱと思われるが、その成果が今後にどのように引き継がれていくのかが不明なまま終息しようとしている。これまで関わってきた大学・原研の研究者たちは発展的に繋げていきたいとして検討してきたが、方向が出ていない。

原研施設利用共同研究は発足以来今年でちょうど40年目になる。これを立ち上げリードした先生方の多くが既に冥界にある。行われる研究も大きく変遷した。初期にはガンマ線、電子線、中性子などがまさに研究の対象であったが、これらの

粒子は今では、放射化分析・中性子散乱などのように分析手段の道具となり、あるいは物質改変・合成のための道具となっている。しかし全体として、当初の活気に倣うべくもないと言わざるを得ない。現在イオンビームの共同利用が少し増えているが、電子線やガンマ線に比べてLETが大きいという程度の特徴だけでは、イオンビームの照射利用の展望は明るくない。イオンビームを分析に用いる方向では、現在「大学・原研プロジェクト共同研究」で行われている“マイクロPIXE”や“植物PET”の例が示すように、新しい可能性はまだ開拓できそうであるが、このような大がかりで学際的な研究を従来の「一般共同研究」の枠内で行うことは不可能である。

原研施設利用共同研究は本来原研の設置目的の中に入っていない。原研の大型研究施設を大学の研究者も利用できるようにするために、大蔵省の認可を得て照射・実験料を対価として共同利用に開放したものであるが、このような形態にも問題がある。Spring-8の共同利用は大学開放研究室方式と異なる方式によっており、現在建設中の中性子科学研究センターの利用もおそらくそれに倣うことになる。原研施設共同利用は大きな転換期にある。

このように大きな転換期の問題を抱えながら、当面大学開放研究室は主として放射化分析の利用を強力に進めている^{iv}。武蔵工大炉や立教炉が利用できた頃は、適度に小さな中性子束でよい放射化分析はこれらの小型炉にまかせて、原研炉は大きな中性子束が必要な利用を行うという棲み分けが良いとされた。しかし、武蔵工大炉も立教炉も共同利用できなくなるとすれば事情は一転せざるを得ない。平成12年3月に立教炉の共同利用が終了した後、それまでの立教炉ユーザーを原研炉の利用へと円滑移行するように支援したが、原研

炉は利用手続きが面倒だというソフトウェア的な問題だけでなく、中性子束が高くて放射化が強すぎるというハードウェア上の問題も立教炉に慣れた人にはバリアとなっている。幸いJRR-4はデシリ-運転なので、必要に応じて100kWの低出力運転が可能である(定常運転は3.5MW)。低出力運転で中性子束は十分安定であることも実測され、現在低出力運転を指定して放射化分析を行う利用者が多い。

既に述べたように、放射化分析は研究の対象であることを終えて、今では利用される道具となっている。超微量元素分析法としてはICP-MSのような“非放射線”の手法もあるので、放射化分析は苦戦気味ではあるが、使い慣れてしまえば、放射化分析は簡便であり、かつ分析値の正確さには太鼓判を押せる。特に化学操作の得意でない人は、放射化分析を使った方が無難かつ安心であろう。大学開放研究室では更に、放射化が観測された全ての元素について、個々に標準試料を同時照射せずに、分析値を与えることのできる「 k_0 標準化放射化分析法」を導入・整備している。現在10%程度の精度でこれを行うことが出来るが、更に精度を高める努力をしているところである。現在放射化分析の研究課題は38に上り、その分野は、宇宙・地球科学、地質学、環境科学、医学、生物・植物学、材料科学、考古学など、およそ元素分析を必要とする全ての分野にわたっている。

このような大学開放研究室の活動は、下記のWEBサイトで公開している。利用者の素顔や研究内容もみることが出来るので、是非訪問していただきたい。

<http://kaihoken.tokai.jaeri.go.jp/kaihoken.htm>

<http://kaihoken.tokai.jaeri.go.jp/Database/DBmenu.htm>

ⁱ 研究課題は3年までを一期とし、成果報告書もこの区切りごとに提出してもらうことになっている。毎年成果報告書を書いてもまとまりのある内容にならないことを考慮してのことである。

ⁱⁱ 「協力研究」の窓口は、日本原子力研究所の「研究協力推進室」である。

ⁱⁱⁱ “大学・原研プロジェクト共同研究 - 成果と展望 - ”「日本原子力学会誌」Vol.41, No.10, pp.993-1027 (1999) に経過と成果が詳述されている。

^{iv} 放射化分析利用を推進するために、今年度から研究機関研究員(非常勤講師)を採用して専念してもらっている。

談話室

Choppin先生からのメッセージ

平成13年11月4～9日に湘南国際村センター等においてACTINIDES-2001国際会議が開催されました。期間中には参加者らが集って懇親会が催されましたが、そこで挨拶にたった米国フロリダ州立大学のGregory R. Choppin教授は原子力の将来について興味あるスピーチを行ないました。本記事はそのときの教授のスピーチの内容をまとめたものです。

吉田善行（日本原子力研究所・先端基礎研究センター）

Future R & D in Nuclear Energy and Problems in Nuclear and Radiochemical Education

**from Professor Gregory Choppin's Talk
at ACTINIDES 2001 International Conference,
November 8, 2001, Hayama, Japan**

On behalf of all participants, I would like to congratulate organizers, Professor Naito, Chairman, and Dr. Tanaka, Co-chairman of this conference, and Dr. Ogawa, Secretary, all members of the organizing committee, and organizers of scientific sessions for the wonderful work they have done in organizing the comprehensive and well-rounded scientific program.

Emphasis in this conference has been on the science and technology of actinide elements following the lead of the past Actinide Conferences. A variety of interesting papers and new results were presented in the different sessions. In this presentation I wish to speak briefly about two issues in actinide science. These are (i) future R&D in nuclear energy, and (ii) problems in nuclear and radiochemical education

The issue of nuclear wastes is of major concern as the amount of nuclear wastes is constantly increasing, but there are yet no permanent disposal methods in operation. Choices involve permanent geological disposal or transmutation; both options require further research. For some countries, disposal of excess plutonium and highly enriched uranium (HEU) from weapons production is still of major concern. The options discussed are to bury the wastes in a permanent disposal mode or to burn them in a transmutation process.

Problem of "burial" is that this can create a Pu/HEU mine for future governments to recover and apply the material for weapons use. The burning of the materials would be as MOX fuel. However, not all countries have reactors that can burn MOX and, furthermore, burning as MOX in countries that have a one-through policy (as in the United States) would not provide sufficient transmutation to reduce the amount of Pu significantly.

The second area involved in R&D is designing a new reactors, e. g. Pebble Bed Reactor. Closed Cycle Systems with passive design must assure that the spent fuel is not used for clandestine Pu production for weapons or terrorists activities, requires strong international corroboration and oversight.

Development of new methods for fuel processing is also one of the major issues such as Improved PUREX, Pyrometallurgical Process, Volatilization Process and Super-Critical Fluid Extraction Process.

We heard about these at this conference with emphasis on the importance of minimizing the amount of waste to be sent to a permanent repository and the amount of secondary waste for temporary disposal. Also should develop new disposal matrices to better fit a waste disposal repository systems.

Another issue in actinide science that I would like to emphasize in my talk here is a problem of “education” for nuclear and radiochemistry. Two major problems are involved, i. e., (i) too few students and decreasing number of faculty, and (ii) decreasing activity of summer schools. In the U.S. and in Europe, these have helped but they are not adequate to supply sufficient young scientists for future needs. If the student problem is solved there is still the problem of who will teach them if no university programs exists in nuclear science. At the rate programs are diminishing, this is strongly likelihood within the next 10 – 20 years. In the U. S., DOE concerned with 2002 and with a lesser extent 2003, but pays little attention the problems ahead in 2015 when it is likely there will be few scientists and few educational programs in universities.

Must get attention now of the government agencies to provide support for nuclear faculty in universities and provide fellowships to attract young Otto Hahns, Neils Bohrs, and Glenn Seaborgs to nuclear science. If these problems of education are solved, we can have confidence in the future development of nuclear power as a safe and valuable means of energy.

Gregory Choppin
Professor Emeritus of Chemistry,
Florida State University, USA