

# 放射化学ニュース 第12号

---

# 放射化学ニュース

## 第12号

平成17年(2005年)8月31日

---

### 目次

#### 解説

物性・構造研究のためのガンマ線摂動角相関法(大久保嘉高、横山明彦、佐藤 渉)…………… 1

#### 時過ぎて

故 八木益男先生を偲ぶ(長谷川圀彦、近藤健次郎、榎本和義、三頭聡明)…………… 10

#### コラム

放射化学研究の最近の動向 - 世界と日本 - (工藤博司)…………… 12

放射線障害防止法の改正の要点(片田元己)…………… 15

#### 研究集会だより

1. 第6回環境放射能研究会(杉原真司)…………… 17

2. 2005米国放射性廃棄物処理シンポジウム(田上恵子)…………… 18

3. 第8回微量元素の生物地球化学に関する国際会議(内田滋夫)…………… 18

4. First Biennial Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Sergei Tolmachev)…………… 19

5. テクネチウムに関する国際シンポジウム(関根 勉)…………… 20

6. 第42回 アイソトープ・放射線研究発表会(山田康洋)…………… 22

7. 第10回微量元素のスペシエーション分析方法論に係るワークショップ  
(The 10th Workshop on Progress in Analytical Methodologies in Trace Metal Speciation)(臼田重和)…………… 22

#### 情報プラザ

1. International Conference on Application of Radiotracers in Chemical, Environmental and Biological Sciences (ARCEBS 06)…………… 24

2. 15th Radiochemical Conference .....	24
3. 平成17年度核化学夏の学校 .....	24
4. 北投石発見100周年記念温泉国際会議 .....	24
<b>本だな</b>	
放射化学 ショパン・リルゼンツイン・リュードベリ著 訳者代表：柴田誠一（薬袋佳孝）.....	25
最新知識 単位・定数小事典 海老原寛著（久保謙哉）.....	27
<b>学位論文要録</b> .....	29
<b>学会だより</b>	
1. 学会賞及び奨励賞について.....	32
2. 日本放射化学会第24回理事会議事要録 .....	32
3. 会員動向（平成17年1月～平成17年6月） .....	33
4. 日本放射化学会入会勧誘のお願い.....	34
5. オンラインジャーナルとホームページの運営について.....	36
6. Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences（日本放射化学会誌）への投稿について .....	37
7. Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences（日本放射化学会誌）投稿の手引き .....	37
8. 日本放射化学会会則.....	38
<b>2005日本放射化学会年会・第49回放射化学討論会のプログラム</b> .....	41

## 解説

### 物性・構造研究のためのガンマ線摂動角相関法

大久保嘉高（京都大学原子炉実験所）

横山 明彦（金沢大学大学院自然科学研究科）

佐藤 渉（大阪大学大学院理学研究科）

原子核をプローブとし、物質中の局所電子状態を探る方法として、核磁気共鳴、メスバウアー分光がよく知られている。化学の分野では、あまり馴染みがないが、同じように有効な方法として、ガンマ線摂動角相関がある。本稿では、筆者や他の研究グループが行った物性や構造に関する研究例を紹介しながら、この方法について、その一端の解説をしよう。日本語の解説としては文献1、英語では定番として文献2、読みやすいものとしては文献3があるので、興味のある方はそれらを参照していただきたい。

#### 1. はじめに

##### 1.1 ガンマ線摂動角相関法とは

ガンマ線摂動角相関法の簡単な説明をまず行う。この方法は、2本のガンマ線を続けて放出する原子核を多数個含む集団に適用される。一般に、このような集団において個々の核スピンは、空間のあちこちに向いていて、どのガンマ線も任意の方向に等確率で放出されるのだが、ある決められた方向に1本目のガンマ線を検出することにより、2本目のガンマ線を放出する前の原子核のスピンのある程度整列した部分集団を選択できる。この部分集団に対しては2本目のガンマ線の放出方向の分布はもはや一般に等方的ではない。そのような場合に、原子核位置に磁場などを作るもの、たとえば不対電子スピン、が原子核のまわりにあると、整列した部分原子核集団の核スピンの歳差運動と呼ばれる周期運動をする。それにともなって、2本目のガンマ線の強度が同様の周期でもって変化するので、強度変化の測定を介してその周期を調べることにより、磁場の大きさなどの物理量が求められるのである。そして、これらの物理量は、局所電子状態に関する重要な情報を与えてくれる。ガンマ線

摂動角相関法とは要するにこういうものであるが、もう少し詳しく説明しよう。

##### 1.2 ガンマ線角相関の異方性について

ガンマ線はエネルギーをもつだけでなく、運動量、さらに角運動量をもっている。この角運動量の、ガンマ線が進む方向への、成分（ヘリシティと呼ばれる）は $\hbar$ 単位で+1か-1のみである。これはフォトンの固有スピンの1であり、質量が0であることによるものである。したがって、ガンマ線の進行方向を量子化軸（ $z$ 軸）にとると、ガンマ線放出によって原子核の角運動量（核スピン $I$ ）の $z$ 成分 $m$ は±1だけしか変化しない。このことは、原子核集団のはじめの状態が整列（oriented）していない場合でも、放出ガンマ線を検出したあとの原子核の部分集団はいくらか整列した状態になっている、ということを意味する。特に、原子核集団のはじめの状態が整列していない場合、放出ガンマ線が検出された原子核の部分集団はalignedした状態（本稿では核斉列と呼ぶことにする）にある、すなわち、核スピンの $z$ 成分が $m$ の状態にある原子核の割合を $P(m)$ と書くと、

$$P(m) = P(-m)$$

$$|m| \neq |m'| \text{ のとき、 } P(m) \neq P(m')$$

がなりたつのである。これは、たとえば、 $m=+3/2$ と $m=-3/2$ の状態の原子核を考えると、前者は $m_i=+5/2$ か $+1/2$ の状態の原子核から、また後者は $m_i=-5/2$ か $-1/2$ の状態の原子核から、ガンマ線放出によって生じるのだが、 $+5/2 \rightarrow +3/2$ と $-5/2 \rightarrow -3/2$ は同じ確率で、また、 $+1/2 \rightarrow +3/2$ と $-1/2 \rightarrow -3/2$ は同じ確率で起こり、 $m=+3/2$ と $m=-3/2$ の状態の原子核は同じ

割合で生成され、 $P(+3/2)=P(-3/2)$ になるからである。また、別の例として、 $I_i=0$ から $I=1$ へのガンマ遷移を考えると、 $m_i=0$ から $m=\pm 1$ は同じ割合で起こるが、 $m_i=0$ から $m=0$ は起こりえないので、 $P(\pm 1) \neq P(0)$ である。

さて、ガンマ線検出によって、核スピンの整列していない集団から、核斉列した部分集団を選択すると、その部分集団から放出されるガンマ線の角度分布は一般に等方的ではない。これは、ある角運動量をもったガンマ線が放出される場合、 $z$ 成分 $m$ によって、非等方な角度依存性をもつからであり、原子核集団の核スピンの整列している場合、すべての $m$ が同じ確率で実現されないからである。

これまでの説明から、1本目のガンマ線を放出する前の原子核の集団が整列していない場合、これにガンマ線摂動角相関法を適用するためには、1本目のガンマ線を放出したあとの原子核のスピンの値は1以上でないといけなことがわかるであろう。

### 1.3 検出器について

本解説で紹介するような電場勾配の測定には4台のガンマ線検出器（図1参照）を用いて、一度に90度、180度の角相関をとるのが一般的である。4台用いると、おのおのの角度について、4通りの検出器の組み合わせでデータが得られて効率的である。また、検出器に対する線源の位置についてあまり注意を払う必要がない。このことについて説明する。2台の検出器を用い、1台は固定して1本目のガンマ線 $\gamma_1$ を検出し、もう1台を動かして90度、180度で2本目のガンマ線を検出する場合、線源の位置は、2本目のガンマ線 $\gamma_2$ の、90度、180度においた同じ検出器で検出した計数率が、できるだけ同じになるように決めなければならない。しかし、検出器を4台用いると、おのおのの検出器の計数率に多少差があっても、複数の組み合わせについて幾何平均をとったときに、この差の効果は消えてしまうのである。

検出器1が $\gamma_1$ を検出する効率を $\epsilon_{11}$ 、検出器3が $\gamma_2$ を検出する効率を $\epsilon_{32}$ などとすると、たとえば、検出器1が $\gamma_1$ を検出し、検出器3が $\gamma_2$ を検出する、180度の組み合わせの検出効率 $\epsilon_{11}\epsilon_{32}$ となる。4

台の検出器を図1のように配置し、検出器1と2は $\gamma_1$ を、検出器3と4は $\gamma_2$ を検出するとしよう。180度の組み合わせは、検出器1と3、検出器2と4の2組あり、検出効率の積は $(\epsilon_{11}\epsilon_{32})(\epsilon_{21}\epsilon_{42})$ となる。幾何平均はこの平方根をとればよい。他方、90度の組み合わせは、検出器1と4、検出器2と3の2組あり、検出効率の積は $(\epsilon_{11}\epsilon_{42})(\epsilon_{21}\epsilon_{32})$ となり、180度の場合に一致する。したがって、たとえ、 $\epsilon_{32}$ と $\epsilon_{42}$ に差があっても構わない。実際の測定では、検出器1と2は $\gamma_2$ を、検出器3と4は $\gamma_1$ を検出する組み合わせもとるが、事情は同じである。



図1 4台の $\gamma$ 線検出器（BaF<sub>2</sub>）と電子回路

摂動角相関におけるガンマ線の検出器として、時間分解能のすぐれたシンチレーション検出器が用いられる。日本では1980年代後半から、それまで用いられたNaI(Tl)にかわって、BaF<sub>2</sub>がよく用いられるようになってきたと思う。BaF<sub>2</sub>はガンマ線を吸収すると、波長220 nm付近に崩壊時間が600 psと短い紫外領域の蛍光を発する。1987年に出版されたW. R. Leoの放射線計測の本[4]には、BaF<sub>2</sub>はNaI(Tl)よりも時間分解能にすぐれているが、蛍光出力が低く、実用化にはさらに開発が必要である、という趣旨の記述があり、それ以前はBaF<sub>2</sub>の使用は一般的でなかったことがわかる。われわれの実験では4台のBaF<sub>2</sub>検出器を用いている。BaF<sub>2</sub>は時間分解能がすぐれているだけでなく、重い元素Baを含むので、ガンマ線の検出効率も良い。

角相関測定では、同時計数をするので、線源

の放射能はあまり強くはいけない。同時計数には、真の同時計数に必ず偶然同時計数が混ざる。真の同時計数は、同じ原子核に由来する2つの放射線の同時計数であるが、偶然同時計数は、異なる原子核から放出された2つの放射線の同時計数であるので、真の同時計数は線源の放射能の1次に比例し、偶然同時計数は2次に比例する。線源の放射能が強くなると、偶然同時計数が真の同時計数を圧倒して、角相関測定ができなくなってしまうので注意が必要である。線源の放射能が強い場合、検出器を線源から遠ざけても事情はかわらないので、線源の放射能を減らすしかない。

#### 1.4 ガンマ線摂動角相関に関する一般式

ガンマ線摂動角相関に関する式の導出には、原子核集団の状態を表す密度行列、電磁波の多重極展開、角運動量の合成、テンソル代数などの道具立てが必要であるが、ここでは、それらには触れずに結果だけを与えることにする。

もっとも一般的なガンマ線摂動角相関の式は、 $\gamma_1$ と $\gamma_2$ の運動量を $\vec{P}_1, \vec{P}_2$ とし、それぞれの極座標を $(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)$ とすると、次のように与えられる。

$$W(\vec{P}_1, \vec{P}_2, t) = \sum_{k_1, k_2, N_1, N_2} A_{k_1}(1)A_{k_2}(2)G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \frac{1}{\sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)}} \times Y_{k_1}^{N_1}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2)$$

ここで、 $\gamma_1$ と $\gamma_2$ の時間差 $t$ に依存する摂動係数 $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ に原子核と核外場の相互作用 $A(t)$ が含まれており、

$$\sum_{M_a, M_b} (-1)^{2I+M_a+M_b} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M'_a - M_a & N_1 & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M'_b - M_b & N_2 & \end{pmatrix} \times (M_b | A(t) | M_a) (M'_b | A(t) | M'_a)^*$$

によって与えられる。パラメーター $k_i$ は偶数で、 $\gamma_i$  ( $i=1, 2$ )の多重極度を $l_i, l'_i$ 、 $\gamma_i$ を放出したあとの核のスピンを $I$ とすると、 $0, 2, \dots, \text{Min}(2I, l_i + l'_i)$ に制限される。また、 $N_i$ は $-k_i \leq N_i \leq k_i$ を満たす整数である。

試料が多結晶であれば、上記の摂動角相関の式を極座標 $\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2$ について平均をとることになり、後で示すが、 $\gamma_1$ と $\gamma_2$ のなす角度 $\theta$ に依存する簡単な式になる。

## 2. 摂動角相関を用いた研究例

ガンマ線摂動角相関法に用いられる原子核の例が、放射化学ニュース第9号特集の表1 [5]に示されている。この中に、 $^{111\text{m}}\text{Cd}$ を親核とする $^{111}\text{Cd}$ プローブ核と $^{117}\text{Cd}$ を親核とする $^{117}\text{In}$ プローブ核がある。2つの親核が元素としては同じカドミウムであり、物質に導入したとき、同じ環境にあるはずであるが、壊変して生じるプローブ核の元素は、親と同じカドミウムと違うインジウムであるので、異なる挙動をする可能性がある。そういう例として、 $\text{LiTaO}_3$ の強誘電-常誘電相転移に適用した実験を紹介する [6-9]。また、 $^{117}\text{In}$ プローブ核などの摂動角相関を用いた生体高分子マビシアニンの構造に関する研究、さらに $^{111}\text{In}$ を親核とする $^{111}\text{Cd}$ プローブ核の $\text{In}_3\text{La}$ 合金中でのジャンプ過程に関する研究を紹介する [10]。

### 2.1 $\text{LiTaO}_3$ の強誘電-常誘電相転移

$\text{LiTaO}_3$ は同じ構造をとる $\text{LiNbO}_3$ とともに重要な非線形光学材料である。それぞれ938 Kと1483 Kで構造相転移をするが、これが強誘電-常誘電相転移にもなっている。ガンマ線摂動角相関の実験では、転移温度の低い $\text{LiTaO}_3$ の方をおもに対象とした。強誘電相の構造は $R3c$ 空間群に属する。酸素八面体が3回対称軸に沿って面を共有するように配列しているが、図2(a)に示すように、自発分極の方向が上向きであるとする、Taは酸素八面体の中心より上方にずれている。この八面体より上の八面体には金属イオンははいつておらず、さらにその上の八面体にLiが含まれる。Liは八面体の中心ではなく、八面体を構成する下方の酸素3個が形成する面に接近している。常誘電相の構造は $R\bar{3}C$ 空間群に属し、Taは酸素八面体の中心に位置する。Liはその平均位置が、図2(b)に見られるように、八面体の酸素3個が形成する面上にある。

平均位置と書いたように、Liは、文字通り、八面体の酸素3個が形成する面上にあるわけではない。常誘電相において、1個のLiはこの面の上下を行ったり来たりしているのか、あるいは、面の上に留まっているものと下に留まっているものが半々なのか、どちらかである。CdとInは

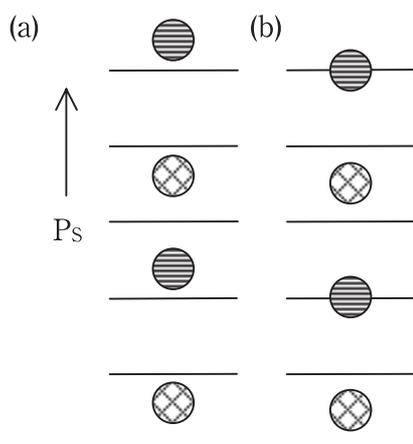


図2 LiTaO<sub>3</sub>の(a) 強誘電相と(b) 常誘電相の構造。矢印は強誘電相における自発分極 (P<sub>s</sub>) の向き。Liは横線の入った丸、Taは格子模様の入った丸、酸素面は横実線で表されている。

Liと置換することがわかっている。Cdイオンは大きなイオン半径 (92 pm) をもち、Inイオン (80 pm) はLi (76 pm) と同じ程度の小さなイオン半径をもつので、Liが、酸素面の上下を行ったり来たりするのなら、Inもそうすることが期待されるし、Cdは酸素3個で囲まれた空隙が通過できなくて、違った挙動をするのではないかと予想される。

そうであれば、ガンマ線摂動角相関で<sup>111</sup>Cdと<sup>117</sup>In原子核位置での電場勾配を相転移温度の上下で測定してみればよい。ということで、次のように<sup>111m</sup>Cdあるいは<sup>117</sup>Cdを含むLiTaO<sub>3</sub>試料を作った。

### 2.1.1 LiTaO<sub>3</sub> 試料の調製

京都大学原子炉実験所の5MW研究炉において濃縮安定同位体<sup>116</sup>Cdと<sup>110</sup>Cdをそれぞれ含む酸化物を照射して、<sup>117</sup>CdOと<sup>111m</sup>CdOを製造した。これらを高純度のLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とともにメノウ乳鉢内で混合し、プレスしてペレット状にした後、空气中1100℃で約1時間焼成して、目的の試料を得た。室温でX線測定し、試料が単一相で、LiTaO<sub>3</sub>に特徴的なパターンが得られることを確認した。

### 2.1.2 摂動角相関測定

BaF<sub>2</sub>検出器4台を用い、<sup>117</sup>Inについては、90 keVと344 keV、<sup>111</sup>Cdについては、151 keVと245 keVのガンマ線の同時計数を90度と180度で、4.2 Kから1243 Kの温度範囲で測定した (図3参照)。摂動角相関で時間スペクトルと呼ばれる $A_{22}G_{22}(t)$ は

$$A_{22}G_{22}(t) = 2 \frac{N(\pi, t) - N(\frac{\pi}{2}, t)}{N(\pi, t) + 2N(\frac{\pi}{2}, t)}$$

によって与えられる。ここで、 $N(\pi, t)$ は1本目のガンマ線と2本目のガンマ線の角度が180度、時間差が $t$ の場合の同時計数である。 $A_{22}$ は用いる原子核の性質のみに依存する無次元の数である。摂動係数 $G_{22}(t)$ は、多結晶試料における電場勾配の場合、核電気四極子振動数 $\omega_Q$ と異方性パラメータ $\eta$ に依存する。それぞれ次のように定義される。 $\hbar\omega_Q = eQV_{zz}/[4I(2I-1)]$ ,  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ 。ここで、電場勾配3つの主軸成分は、 $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ となるように決められる。こうすると、 $\eta$ は0と1の間の数をとる。<sup>117</sup>Inの場合、関与する $I$ の値は3/2であり、摂動係数は

$$G_{22}(t) = [1 + 4\cos(\omega t)]/5,$$

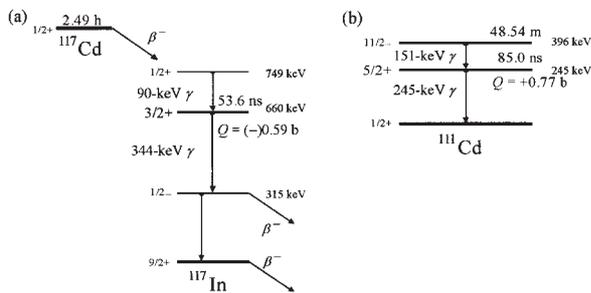
$$\omega = 6\omega_Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$

である。<sup>111</sup>Cdの場合、 $I$ の値は5/2であり、

$$G_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 S_n(\eta) \cos(\omega_n t),$$

$$\omega_0 = 0, \omega_n = 6\omega_Q C_n(\eta) \quad (n = 1, 2, 3)$$

となる。式中の $S_n$ や $C_n$ は、与えられた $\eta$ の値に対して数値計算される。<sup>117</sup>Inの場合、 $G_{22}(t)$ は唯1つの振動数成分しか含まないので、実験で得られた時間スペクトルから $\omega_Q$ や $\eta$ の値をユニークに決めることはできないが、<sup>111</sup>Cdの場合、時間スペクトルが $\eta$ の値によって特徴的な変化をするのでユニークに決めることができる。ただ、<sup>117</sup>Inの場合、 $\eta$ の値が全く不定であるとしても、 $\omega_Q$ の値の不確かさは15%である。

図3 (a) $^{117}\text{Cd}$ と(b) $^{111\text{m}}\text{Cd}$ の壊変図

### 2.1.3 結果と考察

図4に示すように、 $^{117}\text{In}$ 原子核位置での電場勾配の温度変化は、NMRで測定した $^7\text{Li}$ 原子核位置でのそれと似ている。すなわち、温度上昇とともに電場勾配が増加し、相転移温度付近で一定となり、さらに温度を上昇させると、電場勾配は減少する。このことは、 $\text{LiTaO}_3$ 試料においては $^{117}\text{In}$ が良いプローブであることを意味している。他方、 $^{111}\text{Cd}$ については、相転移温度付近までの温度変化は定性的に同様であるが、相転移点より高い温度で一定になる温度領域はなく、すぐに減少に転ずる。このことは、 $^{111}\text{Cd}$ は、相転移点以下では良いプローブと言えそうであるが、相転移点以上では、Cdの個性が現れて、良いプローブではないことを示している。この個性とは、Cdが大きなイオン半径をもつ、ということであると考えれば、相転移点以上で、Cdは酸素3個で囲まれた空隙が通れず、LiやInと違った挙動をするという、上述の予想は妥当である。相転移点より高い温度で電場勾配が一定になる温度領域では、Liと酸素、あるいはInと酸素は、平均の結合距離などが変化しないほど強く結合している。これは、LiあるいはInが酸素面の上下を行ったり来たりする一種の共鳴状態にあり、エネルギー的にかなり安定であるのだろう。Inの価数は+3であり、+1のLiより、酸素との結合が強く、またInの場合、共有結合もさらに関与すると考えられるので、酸素との結合がより強く、このことが、電場勾配一定の温度範囲がLiよりInでは大きい、ということに反映されていると解釈できる。

Liを一部Inで置き換えていくと、相転移温度

が減少する。たとえば、 $\text{Li}_{0.8}\text{In}_{0.067}\text{TaO}_3$ では $T_C = 818\text{ K}$ であり、 $\text{LiTaO}_3$ の $938\text{ K}$ から $120\text{ K}$ も低くなっている。このことは、Liを一部Inで置き換えることによって相転移点に達するまでに構造を変化させるエネルギーが低下したことを意味し、したがって、Inを導入することによって、導入する前より構造が相転移点での構造によりちかいと考えられる。

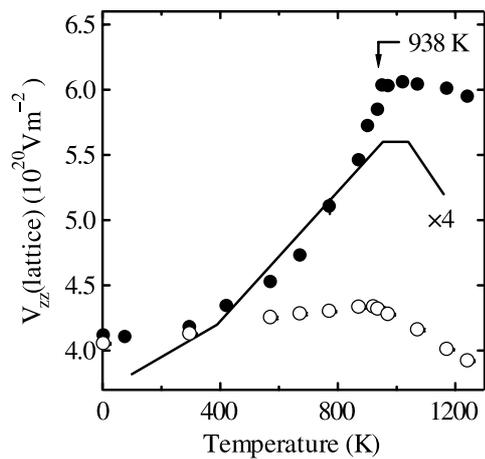


図4  $\text{LiTaO}_3$ におけるプローブ核位置での電場勾配 (実際の電場勾配をSternheimer因子を含む $1-\gamma_\infty$ で割ったもの) :  $^{117}\text{In}$  (黒丸)、 $^{111}\text{Cd}$  (白丸)、 $^7\text{Li}$  (実線、4倍している)

LiとInの挙動は似ているが、Inの導入によって相転移温度が下がるので、 $\text{Li}_{1-x}\text{In}_x\text{TaO}_3$ 中、LiにくらべてInはより低い温度で、局所的に酸素面の上下を行ったり来たりする状態に達するのではないかと考えたくなる。しかし、 $\text{LiTaO}_3$ や $\text{Li}_{0.8}\text{In}_{0.067}\text{TaO}_3$ に微量存在するInでの電場勾配の温度変化が、それぞれ、相転移温度に一致する温度で、特徴的な変化をするので、LiとInが酸素面を行ったり来たりする温度は同じである。すると、Inを入れて相転移温度が下がったのは、酸素の側の動きに変化があったからで、LiあるいはInが酸素面の上下を行ったり来たりするという描像は正しくなく、図5のように、酸素面がLiあるいはInを通過したり、もとにもどったりしている、という描像の方が適当であると考えられる。

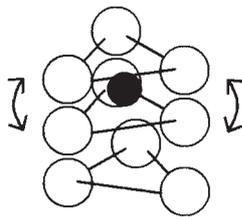


図5 酸素面の運動 (●はLiあるいはIn、○は酸素を表す)

CdとInがイオン半径の違いから、異なる挙動をするのは、LiTaO<sub>3</sub>に限らず、たとえばイオンチャンネルのような系においても見られるかもしれない。その場合、イオンチャンネルの構造や運動について、摂動角相関法が力を発揮するだろう。

## 2.2 マビシアニン

摂動角相関法は、特にメスバウアー法と比較して、不安定原子核がプローブとなり個々の核からの放射される $\gamma$ 線を観測するのでプローブ核の個数が少なくても良いこと、観測の時間スケールが極めて短いこと、外部磁場がなくても観測できること、固体に限らず液体や気体の測定が可能であるといった特徴を持つ。錯体分子中の金属イオンに対する超微細場の測定も手法としてはこれまでも行われてきたが[11]、最近では複雑な生体中の金属錯体に研究が広がってきている。生体分子に関する研究の総説としては文献12-14を参照されたい。不利な点としてはプローブ核を試料に導入しなくてはいけないことや、検出器を通常3台以上設置して同時計数する必要があることが挙げられる。最近、Be窓付きゲルマニウム半導体検出器1台でも可能な摂動角相関測定も提案されたが[15]、まだ普及はしていない。摂動角相関測定に利用できる核種は、先に述べたカスケードガンマ壊変をすること以外に親核を試料に導入する必要上、ある程度以上半減期が長いことが要求される。なお生体分子によく使われる摂動角相関親核としては<sup>111</sup>Ag(半減期7.5日)、<sup>111m</sup>Cd(48.5分)、<sup>111</sup>In(2.8日)、<sup>199m</sup>Hg(42.6分)などがある。

これまでに報告された生体分子への応用としては、液体でも測定できる利点を生かして以下

のような例がある。銅イオンを含むタンパク質の研究として、アズリン、プラストシアニンなどのブルー銅タンパク中の金属位置にプローブ核を導入することで摂動角相関測定がなされた。これらのタンパクでは2つのヒスチジン残基とシステイン残基、メチオニン残基の4つのアミノ酸残基によって金属が囲まれており、前の3つが金属の結合に強く関与し、メチオニンは水の侵入を防いで金属位の安定性に寄与していることが測定結果から結論された。その他プラストシアニンのヒスチジン残基の1つが2つのヒスチジン残基とシステイン残基のつくる面内で運動していることが時間スペクトルに反映され、動的な情報についても得られている。その他銅タンパクでは複数の銅イオンを含むラッカーゼなどのマルチ銅タンパクの測定例があり、銅以外でも亜鉛イオンを含むタンパク質の研究や、マウスを使った*in-vivo*の測定例もある。これらの研究の多くは生体中の化合物について金属元素の役割を明らかにすることを目指している。生体分子中の金属イオンは活性中心として重要な役割を果たし、化学的環境(pH、酸化還元電位など)と関連したその状態の情報は非常に重要である。摂動角相関法では試料を溶液のまま測定(*in situ*測定)できるので、機能を損なうことなく、また機能が発現できる環境において測定可能である。

筆者らの研究では、Cd<sup>2+</sup>、In<sup>3+</sup>が置換可能な錯体について、<sup>117</sup>Cdや<sup>111m</sup>Cd、また、<sup>111</sup>Inなどの核プローブを用いて超微細場測定を行い、金属タンパクとその類似の錯体構造との関連を探究することを目的とした。このような実験例として、<sup>117</sup>Cdプローブを用いたタンパク質実験について以下に簡単に記す。

### 2.2.1 タンパク質の単離、精製

比較的扱い易い金属タンパクとして分子量10,000程度のズッキーニに含まれるマビシアニンを使用した。これは銅を活性位にもつ銅タンパクで、電子伝達の機能を持つといわれているがはっきりとしたことはわかっていない。銅イオンは図6のように2つのヒスチジン残基とシステイン残基、グリシン残基に囲まれている。タンパク質として比較的小さく、発現系が安定して

いる。タンパク質は以下のように生合成した。

形質転換した大腸菌を培養し、培養した溶液を冷却遠心し、上澄みを捨てた。沈殿(菌体)をTE (10 mM Tris-HCl、1 mM EDTA) に懸濁して超音波で菌体を破碎し、冷却遠心後、上澄みをすて沈殿(封入体; タンパクが含まれている)をシヨ糖液に懸濁し、さらに冷却遠心をして上澄みを捨てた。これを2回行って、沈殿を2% Triton X-100、10 mM EDTA に懸濁後、4℃で一晩放置した。

### 2.2.2 封入体の可溶化と脱銅

懸濁液を冷却遠心し、上澄みを捨て沈殿に8 M 尿素を加えたものを透析膜で段階的に尿素濃度を薄めながら透析していき、封入体を溶解し折りたたまれたタンパク質分子を広げていく。最後に1 mMのCuCl<sub>2</sub>、20 mMのTris-HCl (pH 7.5)の溶液に一晩透析し、銅を取り込ませた。透析後、冷却遠心し、沈殿を取り除いて上澄みを透析膜に入れる。これを0.1 M KCN、1 mM EDTA、0.1 M Tris-HCl溶液で一晩かけて脱銅した。さらに、0.1 M Tris-HCl、1 mM EDTA (pH 7.3) 溶液に透析してKCNを除去した。除去後、280 nmの紫外吸光を測定し、マビシアニンの量を決定した。これで得られた脱銅のマビシアニン (アポ体)を用いて、親核の導入のための試料とした。

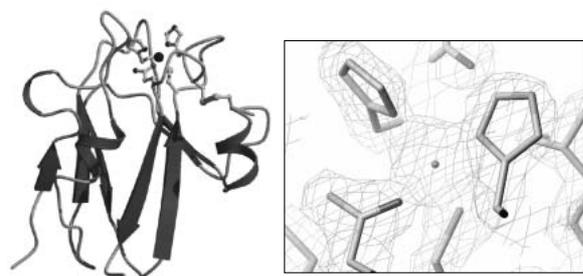


図6 マビシアニンの構造(左図)と金属配位環境(右図)

### 2.2.3 核プローブ製造について

核プローブ(親核)を入手するには原子炉による製造か加速器による製造を行わなければならない。この研究では<sup>117</sup>Cdと<sup>111m</sup>Cdを原子炉で製造して使用している。<sup>111</sup>Inについては加速器で製造されるが、核医薬品として製造販売されて

いるので購入することができる。原子炉での<sup>117</sup>Cd製造法は先述した強誘電体の研究例と同様なので割愛する。

### 2.2.4 核プローブの試料への導入

放射化して<sup>117</sup>Cdを含んだ塩化カドミウムを、50~300 μMのマビシアニン溶液に溶かし、攪拌しながら1時間放置した。その後、分子ふるいカラムに通して余分なカドミウムを除去した。これに、粘性を高め、タンパクのブラウン運動を抑制するためにスクロースを加え(加えないと摂動が見えにくくなる)、この溶液を摂動角相関測定試料とした。

### 2.2.5 摂動角相関測定

タンパク質の摂動角相関測定には、4台のBaF<sub>2</sub>検出器を使用し、試料は検出器の中心に置いてペルチエ素子で冷やしながら測定した。

測定された摂動角相関スペクトルからプローブの納まっている金属位置の種類とその電場勾配についての情報が得られる。pH 7.5の測定結果からCdの入っている金属位置は主に1種類であると考えられる。このときの電場勾配 $V_{zz}$ は $2.1 \times 10^{22} \text{ Vm}^{-2}$ となった。マビシアニンと良く似た構造を持つステラシアニン (pH 7.2-pH 7.9) について<sup>111m</sup>Cdプローブによる文献値 [16]が $1.7 \times 10^{22} \text{ Vm}^{-2}$ であることと比較すると、桁では一致しているが、幾分大きな値になっている。この値の差が有意の構造の差を意味しているのかはこれからの検討課題である。

マビシアニンの電場勾配の水素イオン濃度依存性 (pH 6-8) を調べた結果、水素イオン濃度依存性については明らかにpH 6とpH 7.5の間に急激な変化があることが示された。このような変化は水素イオンが金属位に配位するような形でおこる可能性が考えられているが詳しいことはまだ不明である。現在、タンパク質のデータを増やすとともに、他の金属錯体の電場勾配と比較するためにCdキレート錯体の摂動角相関スペクトル測定も行っており、Gaussian R 03Wなどの理論計算プログラムによる電場勾配の理論値とも比較する試みを行っている。ここではその結果の詳述はしないが、タンパク質に比べてい

ずれも小さい電場勾配を示し、タンパク質の配位構造の特異性を示していると思われる。

### 2.3 In<sub>3</sub>La合金中での<sup>111</sup>Cdのジャンプ過程

カスケードの中間状態にあるプローブが、時間的に変動する外場からの揺動を受ける場合、角相関スペクトルから一定の周波数成分は消失し、同時計数の異方性が時間と共に緩和する現象が観測される。緩和時間はプローブ核と核外場との相関時間  $\tau_c$  に依存しており、静的摂動による歳差運動周期と比べて  $\tau_c$  が非常に短い場合 ( $\tau_c \ll 1/\omega_Q$ )、異方性は次の時間微分摂動係数で示されるように、 $\lambda$  を緩和定数として指数関数的に減衰することが理論的に記述される [17]:

$$G_{22}(t) = \exp(-\lambda t)$$

このような現象は motional averaging の領域での原子・イオンのジャンプ、分子の回転、電子スピンの揺らぎ等に関して実験的に観測されている。

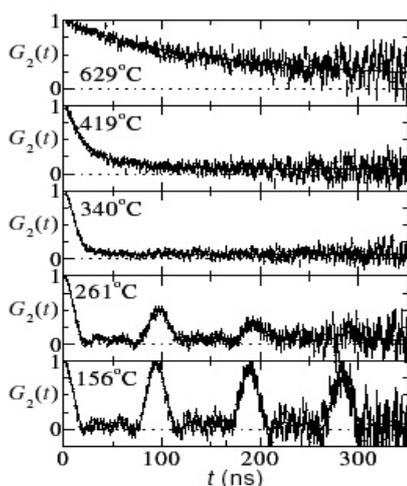


図7 各温度でのIn<sub>3</sub>La中<sup>111</sup>Cdの摂動角相関スペクトル (文献10より)

プローブ原子の運動による異方性緩和の例として、In<sub>3</sub>La合金中での<sup>111</sup>Cdの原子ジャンプ過程の温度変化を追跡したZacateらの報告を紹介する [10]。アルゴンガス気流中で高純度金属箔を<sup>111</sup>Inとともにアーク熔融させて試料を作製し、10<sup>-5</sup> Pa中で温度を変化させて摂動角相関測定を

行った。図7に各温度での摂動角相関スペクトルを示す。低温 (156 °C) では電気四重極相互作用による静的摂動パターンが現れている。軸対称な電場勾配による摂動を仮定した核スピン5/2における時間微分摂動係数

$$G_{22}^{\text{static}}(t) = \frac{1}{5} \left[ 1 + \frac{13}{7} \cos(6\omega_Q t) + \frac{10}{7} \cos(12\omega_Q t) + \frac{5}{7} \cos(18\omega_Q t) \right]$$

によるフィッティングから、 $\omega_Q = 11.34(1)$  Mrad/s が得られた。温度上昇に伴って周波数成分が徐々に消失 (damp) してゆき、629 °Cでは完全な指数関数緩和が観測されている。Zacateらはこの現象を<sup>111</sup>Cdの熱活性によるInサイト間でのジャンプ過程によるものであると結論しており、緩和定数の温度変化からjump frequencyを見積った (室温で800 Hz)。

筆者らは、炭素の同素体であるフラーレンの籠の中に内包された<sup>140</sup>Ceをプローブとして、フラーレン分子の回転運動、ならびに内包<sup>140</sup>Ce原子の分子内運動を中間状態の半減期3.45 nsの時間窓で観測した [18-20]。このことについては文献5にまとめているので参照されたい。

### 3. おわりに

摂動角相関を用いて、金属を含むタンパク質の金属位置付近の構造や内部運動を調べることは、発展性のある研究である。筆者らは、マビシアンンについて研究を始めたばかりであるが、さらに他の生体高分子についても研究を進めたいと考えている。今回は触れなかったが、金属人工格子の物性研究にも摂動角相関法は有効であり、現在Fe/Mo系について研究を進めている。また、物質中での不純物の挙動を調べることは、不純物を含む物質の性質を理解する上で重要であり、この分野においても摂動角相関は役に立つ手法である。摂動角相関は超微細相互作用を利用してはいるが、この相互作用は最近話題のスピン트로ニクスにも顔を出す。この分野にもなんらかの貢献ができればと願っている。

### 参考文献

- [1] 浅井吉蔵, Radioisotopes 42, 347 (1993).
- [2] H. Frauenfelder and R. M. Steffen, in  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and

- γ-Ray Spectroscopy*, edited by K. Siegbahn, (North-Holland, Amsterdam, 1965), Vol. 2, p. 997.
- [3] G. Schatz and A. Weidinger, in *Nuclear Condensed Matter Physics*, (John Wiley & Sons, 1996), p. 63.
- [4] W. R. Leo, in *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments* (Springer-Verlag, Berlin 1987), p. 158.
- [5] 佐藤 渉, 放射化学ニュース **9**, 1 (2004).
- [6] Y. Ohkubo, S. Uehara, Y. Kawase, J. Nakamura, T. Okada, S. Ambe, F. Ambe, and K. Asai, *Phys. Rev. B* **56**, 10730 (1997).
- [7] Y. Ohkubo, Y. Murakami, T. Saito, A. Yokoyama, S. Uehara, S. Shibata, and Y. Kawase, *Phys. Rev. B* **60**, 11963 (1999).
- [8] Y. Ohkubo, Y. Murakami, T. Saito, A. Yokoyama, S. Uehara, and Y. Kawase, *Phys. Rev. B* **65**, 52107 (2002).
- [9] Y. Ohkubo, T. Saito, Y. Murakami, A. Yokoyama, and Y. Kawase, *Mater. Trans.* **43**, 1469 (2002).
- [10] M. O. Zacate, A. Favrot, and G. S. Collins, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 225901 (2004).
- [11] H. H. Rinneberg, *Atom. Energy Rev.* **172**, 477 (1979).
- [12] R. Bauer, *Q. Rev. Biophys.* **18**, 1 (1985).
- [13] R. Bauer, M. J. Bjerrum, E. Danielsen, and P. Kofod, *Acta Chem. Scand.* **45**, 593 (1991).
- [14] L. Hemmingsen, K. N. Sas, and E. Danielsen, *Chem. Rev.* **104**, 4027 (2004).
- [15] D. V. Filosofov, A. F. Novgorodov, N. A. Korolev, V. G. Egorov, N. A. Lebedev, Z. Z. Akselrod, J. Brockmann and F. Rosch, *Appl. Rad. Isot.* **57**, 437 (2002).
- [16] E. Danielsen, R. Bauer, L. Hemmingsen, M. L. Andersen, M. J. Bjerrum, T. Butz, W. Truger, G. W. Canters, C. W. G. Houtink, G. Karlsson, Ö. Hansson, A. Messerschmidt, *J. Biol. Chem.* **270**, 573 (1995).
- [17] A. Abragam and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **92**, 943 (1953).
- [18] W. Sato, K. Sueki, K. Kikuchi, K. Kobayashi, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Nakahara, Y. Ohkubo, F. Ambe, and K. Asai, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 133 (1998).
- [19] W. Sato, K. Sueki, K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Nakahara, Y. Ohkubo, K. Asai, and F. Ambe, *Phys. Rev. B* **58**, 10850 (1998).
- [20] W. Sato, K. Sueki, Y. Achiba, H. Nakahara, Y. Ohkubo, and K. Asai, *Phys. Rev. B* **63**, 024405 (2001).



## 時過ぎて

### 故 八木益男先生を偲ぶ

長谷川園彦（静岡大学名誉教授）

近藤健次郎（高エネルギー加速器研究機構）

梶本 和義（高エネルギー加速器研究機構）

三頭 聡明（東北大学金属材料研究所）



年の瀬も迫った昨年12月22日、本学会員の八木益男先生が心不全のため急逝されました。数年前に心臓病で大きな手術をされ、その後自宅で療養に努められておりましたが、奥様からは当日午前11時頃、机で読書中にお亡くなりになられたと伺いました。先生の突然のご逝去を心からお悔やみ申し上げます。

先生は昭和2年に静岡県藤枝市でお生まれになり、県立藤枝東高校を経て、昭和28年静岡大学教育学部の新制大学1回生として卒業されました。卒業直後に焼津港所属の第5福竜丸がビキニ近海の水爆実験で被災し帰港した有名なビキニ事件があり、教育学部化学教室では故塩川孝信教授を中心としたビキニの死の灰の分析研究に従事され、死の灰から93番元素ネプツニウム、94番元素プルトニウムをいち早く分離し、大きな成果をあげられました。

その後もビキニ海域の放射能影響調査や、開設間もない東京大学原子核研究所での核化学研究に従事され、昭和34年には新設された静岡大学文理学部附属放射化学研究施設で塩川教授のもとで助手になりました。昭和35年には東北大学理学部化学科に新設された放射化学講座に塩川教授と共に移られ、新制度最初の論文学位を取得されました。昭和38年には講師に、また39年には助教授に昇任されました。14MeV中性

子発生装置をもちいた核反応断面積の測定、ホットアトムなどの研究と共に、当時理学部附属原子核理学研究施設の発足に伴い、施設の設計、建設に従事される日々を送られました。昭和43年には核理研の方へ移られ、この電子ライナックの全国規模に及ぶ共同利用の実現に奔走、尽力されました。

先生の大きなご業績の一つとして、共同利用施設の建設と共同利用の運営に対する貢献をあげることができます。東北大学における3つの大きな共同利用施設の設計、建設にあたりと共に、共同利用の実を挙げることに努力され、大きな貢献をされました。核理研の電子ライナックに続いて、昭和52年にはサイクロトロンラジオアイソトープセンターを、また昭和62年に理学部から金属材料研究所附属材料試験炉利用施設に移られてからは、大学では最初の本格的アクチノイド元素実験棟の建設を先頭に立って進められました。アクチノイド元素実験棟の建設では在任期間3年の殆どを鉄セルやグローブボックス等の主要設備の導入に献身的に貢献されました。

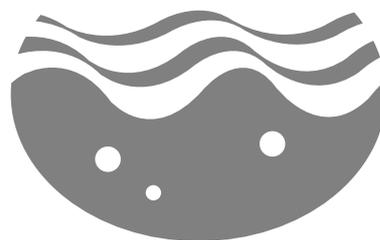
先生は何時でも気軽に、積極的に共同利用の相談にのり、施設利用者の多くの方は何らかの形で先生にお世話になりました。先生の温厚な人柄もあり多くの方が施設利用にこられ、理学分野ばかりでなく、工学、医学、農学などの広い研究分野で施設共同利用の礎をつくられました。この共同利用における先生のご活躍が今日の核・放射化学の研究の発展に大きく貢献したことは言うまでもありません。東北大学において3度もこのような大きな研究施設の建設にかかわるといふ人生めぐり合わせに、先生は創る喜びを独り楽しんでおられたようでした。

このような共同利用施設そのものが当時としては先端的で、先生の研究活動も自然にパイオニア的な内容のものが多く、またその研究分野も多岐にわたっていました。電子ライナック施設では照射装置の開発、維持と共に、光核反応による新しいRIの製造法の研究、放射化学分析法の開発および核変換に伴う化学的効果に関する研究等を展開されました。先生が開発された未転換電子を除去するスイープマグネットと組み合わせた照射装置では、制動放射線のみ照射が可能で、生体試料をはじめと多くの試料が照射出来るようになりました。特にこれにより、生物、医学分野の研究が大いに推進されました。また、核医学分野に有用なRIの製造およびその自動標識化合物調整法は当時の最先端の分野で、今日のこの分野の先導的役割を果たしました。光核反応や荷電粒子を用いた放射化学分析ではあらゆる放射化法に適用可能な安定同位元素希釈分析法および標準添加内標準法という高精度絶対定量法を創出し、その有用性の実証と普及に努めてこられました。また、放射性臭素等を用いた核変換の物理化学的効果を気、液相の有機化合物系で研究し、ホットアトムの運動エネルギーおよび電荷の役割を評価すると

共に、中でも核異性体転移で生成する臭素ホットアトム反応ではイオンクラスターの生成が再結合の過程で重要な役割を果たしていることを明らかにしました。何れも独創性に満ちた先駆的な研究で、先生はこの分野のパイオニアとして大きな業績を上げられました。

先生は共同利用運営と研究活動に大変忙しい毎日を送られていましたが、さらに、学内外における各種委員会の委員として活躍され、また教養部や他大学の非常勤講師として大学教育にも長年貢献されてこられました。

このような大変活動的な先生ですが、その息抜きのためかご趣味も多彩で、中でも植物を育てるのが好きで、ご定年後は小さな温室を作りランの育成に熱中されていました。大きな体に似合わず、器用で、こまめに作業をされておられました。また、俳句にも造詣が深く、朝日句壇にも投稿され、楽しんでおられました。祭壇には春に先生ご自身が撮られた遺影が置かれており、少しお痩せになった感じですが、温厚な先生のお顔そのものでした。先生のご業績をたたえ、ご指導に感謝し謹んでご冥福をお祈りいたします。



## コラム

## 放射化学研究の最近の動向

— 世界と日本 —

前日本放射化学会会長 工藤 博司

昨年10月28日に東京大学で開催された本会総会の会長挨拶の際に、放射化学研究の世界と日本の最近の動向について簡単に触れた。本会がどちらを向いて発展すべきかについては設立時(1999年)に大いに議論されたことであるが、5年を経て、その実態が気になっていた。1994年からRadiochimica Acta誌(RCA)の編集者とJ. Radioanal. Nucl. Chem.誌(JRNC)の編集協力者を務め、昨年8月28日から9月4日までアーヘン(ドイツ)で開催された6th International Conference on Nuclear and Radiochemistry(NRC-6)にも出席したので、それらの場で感じたこととの対比で、私なりに日本(本会)と世界の研究動向を比較してみた。分類の仕方は独断と偏見に基づいており、ある一面を捉えたものに過ぎないが、ニュースへの執筆依頼を受けたのでそのデータ(図1~5)を示すことにした。多少のコメントは付すが、データの読み取り方は読者にお任せする。

日本の動向は本会年会の発表題目を分野別に整理し、世界の動向はここ数年の間に上記2誌に掲載された論文とNRC-6における発表内容を分野別に振り分けてみた。本会が発行しているジャーナル(J. Nucl. Radiochem. Sci.)の掲載論文についても分類してみようと思ったが、原著論文の数に限りがあり、今回は対象から外した。

データ数は本会2004年会(東大)では約140件、RCA(2001-2004)は約130件、JRNC(2002-2004)は約200件、NRC-6(2004)は約280件とバラツキはあるものの、何がしかの傾向は見て取れる。

昨年の年会(第48回放射化学討論会、東京)の研究発表の内訳を図1に示す。今回の分布だけから動向を汲み取ることに無理はあるが、環境放射能関連研究が20%に達し、次いでメスバウアー分光(13%)と原子分子過程の研究(9%)が高い比率を占める。この図では、無機化学をさらに4つの小

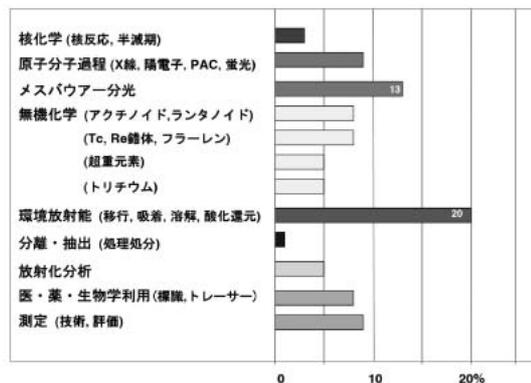


図1 日本放射化学会年会2004(東京)における研究発表の分野別比率(%)。

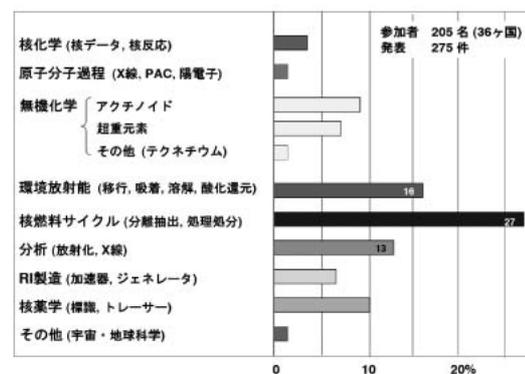


図2 NRC-6(2004)における研究発表の分野別比率(%)。

分野に分けて表示している(アクチノイド8%、テクネチウム・レニウム8%、超重元素5%、トリチウム5%)ので一目立たないが、その合計は26%に達する。

図2にNRC-6における研究発表の分野別比率を示す。ここで目立つのは、核燃料サイクル関連の研究発表(27%)であり、環境放射能関連研究も16%とかなり高い。つづいて放射化分析・X線分析(13%)と核薬学関連研究(10%)が目立つ。無機化学研究(アクチノイド9%、超重元素7%など)は合計すると18%に達する。

図3にRCA誌に2001年から2004年8月までに掲載された論文の、図4にはJRNC誌に2002年から2004年6月までに掲載された論文の分野別比率を示す。RCA誌に掲載された論文では核燃料サ

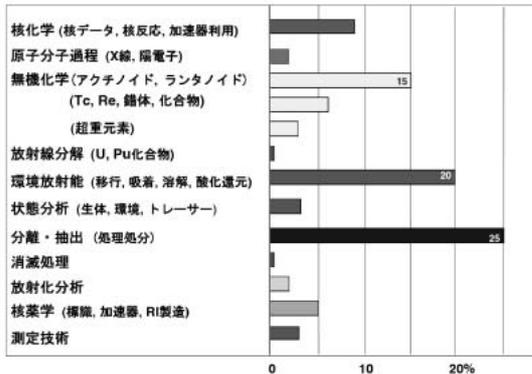


図3 Radiochimica Acta (2001-2004) 掲載論文の分野別比率 (%)。

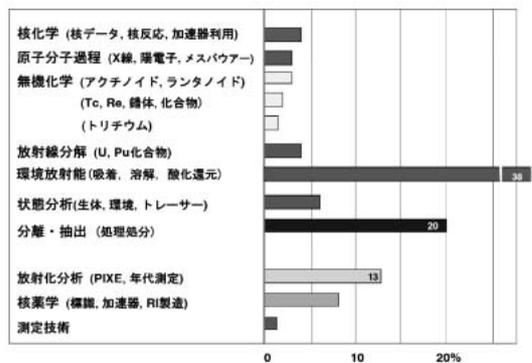


図4 J. Radioanal. Nucl. Chem. (2002-2004) 掲載論文の分野別比率 (%)。

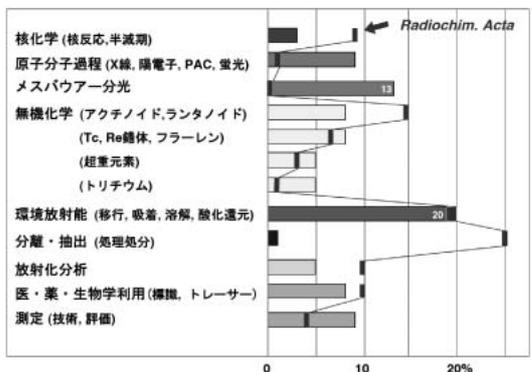


図5 日本放射化学会年会 (2004) 発表と Radiochimica Acta 掲載論文の分野別比率の比較。棒グラフは本会年会、折れ線グラフはRCA誌。

イクルに関連する基礎研究 (分離・抽出) の比率が最も高く (25%)、環境放射能関連研究 (20%) がそれにつづく。JRNC誌でも同様の傾向が見られるが、環境放射能関連研究の比率が非常に高く (38%)、核燃料サイクル関連研究 (20%) を上回る。RCA誌とJRNC誌はともに放射化学研究者によって広く読まれている国際学術誌であるが、誌名が示すようにやや性格を異にする。その違いの一つは、放射化分析の比率に現れている。前者でのその比率は2%程度に過ぎないが、後者では13%を占め、状態分析に関する論文もかなり (6%) 掲載されている。筆者が見る限り、本質的な違いは基礎研究の比率にある。核化学、原子分子過程、無機化学の比率を合計すると、RCA誌では34%を占めるのに対し、JRNC誌では13%に過ぎない。

本会年会の発表では、基礎研究の比率はかなり高い。核化学、原子分子過程、メスバウアー分光と無機化学の合計は51%に達する。そこで、基礎研究の比率が比較的高いRCA誌掲載論文と本会年会 (2004) 発表の分野別比率を比較してみたのが図5である。棒グラフは本会年会、折れ線グラフはRCA誌掲載論文である。

大きな違いは核燃料サイクル関連基礎研究 (分離・抽出) の比率にある。RCA誌では25%を占めるのに対し、本会年会の発表では2%程度にとどまる。これは、本会にも核燃料サイクル基礎研究に携わっている会員が少なくないにもかかわらず、研究発表の場が他の学会 (日本原子力学会など) になっているためであろう。逆に、本会年会発表でかなり高い比率 (13%) を占めるメスバウアー分光は、RCA誌では1%程度に過ぎない。X線や陽電子分光を含む原子分子過程に関する基礎研究の比率が高い (9%) ことも本会年会の特色と言える。

以上、詳しい検討に値するデータではないが、ある種の研究動向は見て取れる。世界の目は、応用分野 (原子力関連) と環境放射能分野の研究に向けられているように見える。日本でも、環境放射能の研究は大きなうねりになっている。毎年3月に高エネ研と共催で開かれる「環境放射能研究会」には150名を超す参加者があり、会議録も出されている。その成果が広く世界にも発信されることを望みたい。

世界の流れとしては、前述のように、応用研究の比率がかなり高い。本会の設立趣意書に「従来の基礎放射化学のみならず、広く原子力や核薬学などの応用分野とも連携しながら発展する」とある。核燃料サイクル基盤研究を進めている会員も少なくないので、年会への積極的な参加を促すことも忘れてはならない。

本年年会(討論会)発表の特色は基礎研究の比率の高さにある。放射化学は過去において、ホットアトム化学、核化学、原子分子過程、メスバウアー分光、アクチノイド化学、テクネチウム化学などで基礎科学の重要な一端を担い、輝かしい成果をあげてきた。基礎研究は常に重要であり、これからも放射化学は重要な役割を果たすに違いない。しかし、基礎研究には夢があり、他の科学に影響力を与える輝きをもつことが望まれる。今、放射化学に期待される輝きをもつ基礎研究とは何だろうか。その一つとして、超アクチノイド元素いわゆる超重元素(SHE, Superheavy Elements)の研究があげられる。

NRC-6の場でも、SHEのセッションにかなりの時間が割かれ、議論も活発であった。多くの放射化学研究者がSHEの研究に大きな関心を寄せている。日本の貢献度も高い。2004年度の本学会賞が永目諭一郎博士(原研)に授けられたことには、放射化学の牽引車としてのさらなる貢献への期待が込められている。篠原厚教授(阪大)を中心に、科研費・特定領域研究の申請に動き出した

が、採択までの道のりは長そうである。その早期実現のため、本会としてこの動きを強力に支援する手だてはないだろうか。SHE研究は、放射化学なしでは先に進めない。周期表の枠を広げるといふ大きな夢に向かって力を結集するため、本会ができることが何かあるように思う。

最後に、本会の共催で本年5月24日から3日間、茨城県大洗町で開催されたInternational Symposium on Technetium - Science and Utilization-(IST-2005)に触れておきたい。小規模の国際集会ではあるが、10ヶ国から76人の参加者を得て盛会であった。標題にあるように、テクネチウムを中心にReとBhを含む7族元素の化学について、基礎(化合物の熱力学と物性、錯体の構造と電子状態、宇宙・地球科学など)から応用(核薬学利用、環境移行、核燃料再処理、消滅処理など)にわたる幅広い領域の専門家が一堂に会し、研究発表と活発な質疑討論がなされた。専門を異にする研究者がある共通の接点の下に参集して討論することにより、個々の研究の意義と位置づけを再確認するとともに、今後の展開の方向性を考えるよい機会になった。基礎研究が独りよがりの殻に閉じこもることなく、また応用研究が確かな基盤に支えられて発展するためにも、このような交流集会は大変意義深いものであることを実感した。なお、この会議録は本会発行のジャーナル(JNRS)に掲載されるのでご覧いただきたい。

## コラム

### 放射線障害防止法の改正の要点

片田元己 (首都大学東京 都市教養学部 理工学系化学コース)

放射線障害防止法は昨年の6月に改正され公布されていたが、関連政省令・告示等が整備され、平成17年6月1日付けで施行された。文科省の説明によると、主な改正点は1) 規制対象下限値の国際標準の取り入れ、2) 安全性の一層の向上、3) 廃棄物埋設処分の規定の整備とされている。以下にその概要を紹介する。詳細については、文科省の原子力・放射線の安全確保のホームページ (<http://www.nucmext.jp>) に掲載されているのでご覧いただきたい。また、(社)日本アイソトープ協会から、「放射線障害防止法法令速報版」が配付されている (<http://www.jrias.or.jp>)。

#### (1) 規制対象下限値の国際標準の取り入れについて

##### ○規制対象下限値の導入

IAEA等の国際機関が共同で策定した「国際基本安全基準」で提唱されている免除レベルが、規制対象下限値として導入された。数量では1kBqから1TBqまでの10群に、濃度では0.1Bq/gから10MB/gまでの9群に区分され、密封と非密封の区別なく適用される。その結果、非密封線源には緩和されたものが多いが、密封線源には厳しくなったものが多い (Co-60 0.1MBq)。

〔密封〕許可：下限値の1000倍を超える場合、  
届出：下限値の1000倍以下の場合

〔非密封〕許可：規制対象下限値を超える場合  
(複数の核種を使用する場合は、使用数量の下限値に対する割合の和が1を超える場合。)

##### ○設計認証・特定設計認証制度の創設

密封線源の規制が厳しくなり、これまで規制対象外であった線源や装備機器が規制対象となることを受けて、安全性を損なうことなく、合理的な使用を可能にすることを目的として創設

されものである。

・**設計認証機器** (表示付認証機器：使用者の被ばく線量が1mSv/年を超えないこと)

対象機器に限定はなく、微量環境分析装置 (ガスクロマトグラフ)、校正線源など。使用者は事後の届出 (30日以内)、認証条件に従って使用。不要になった機器は、販売業者又は製造者に引き渡す。

・**特定設計認証機器** (装置表面から10cmで1 $\mu$ Sv/時を超えないこと)

煙感知器、切換放電管 (レーダー受信部) などが政令で指定され、使用者は届出不要。不要になった時は、販売業者又は製造者に引き渡す。

##### 《経過措置》

平成19年3月末までに製造された機器 (新規規制対象下限値を超え、現行定義数量以下の機器。校正用線源も放射性同位元素装備機器に該当する。) については、**廃棄についてのみ規制**される。19年4月以降も届出等をしなくても使用できる。不用になった機器は、製造業者又は販売業者に引き渡す。

##### ○下限数量以下の非密封線源の使用

下限数量以下の放射性同位元素の使用は規制の対象から外れることになるが、その取扱いには十分な配慮が必要である。許可使用者も、新たに使用の目的、方法、場所等の変更許可申請を行い、予防規程に所内ルール (管理区域内外の数量や使用数量が下限数量を超えない管理の方法や確認の方法など) を定めることによって、一日あたり下限数量以下の非密封線源を管理区域の外で使用することができる。ただし、固体廃棄物の廃棄は、放射性廃棄物の廃棄の基準に従って行わなければならない。管理区域の外で使用する場合には、事業所内で十分検討され、大学などであれば、全学的な合意がなされ安全

が担保できる形で実施されることが望ましい。

## (2) 安全性の一層の向上について

定期確認制度や主任者の定期講習制度の創設、定期検査の対象の見直しなどが行われた。

### ○定期確認制度

主要許可使用者（新呼称「特定許可使用者」）の、安全管理のソフト面を定期的に確認するための制度として創設された。

- ・定期確認の対象→密封線源1個又は機器1台当たり10テラベクレル以上  
非密封線源では下限数量の10万倍以上
- ・定期確認の期間→密封線源：5年、非密封線源：3年、放射線発生装置：5年  
(定期検査と同じ期間)

### ○定期講習制度

主任者に対する再教育のための制度として創設されたもので、対象事業所、受講間隔、受講時間などは以下の通りである。

- ・対象事業所：許可届出使用者、許可廃棄業者、届出販売業者\*、届出貨貸業者\*

\*表示付認証機器のみを販売・賃貸する者、自らは運搬又は運搬の委託を行わない者を除く。

- ・受講間隔：選任後1年以内\*、その後は3年以内\*\*

\*選任1年以内に受講していた者は、受講後3年以内

\*\*届出販売業者・届出貨貸業者（運搬等を行なう者）は、受講後5年以内

- ・受講時間：法令、放射性同位元素等の取扱い、施設の管理、事故の事例 各1～1.5時間以上

## (3) 廃棄物埋設処分の規定の整備について

最終処分場への埋設の規制に必要な規定が整備され、これまで保管廃棄されていた廃棄物の埋設処分への道が開けた。

## (4) その他

合併・分割の手続の合理化、医療分野における規制の整備、放射線発生装置の修理期間中の管理区域立入者の健康診断の義務を弾力化するなどが、改正されている。



## 研究集会だより

### 1. 第6回環境放射能研究会

杉原真司(九州大学アイソトープ総合センター)

平成17年3月8日～10日の3日間、つくば市で6回目の「環境放射能研究会」が、開催された。高エネルギー加速器研究機構へ、毎年3月の多忙な時期に、環境放射能の研究者が数多く集まることになったのも、高エネ研の近藤、三浦両氏及び歴代の世話人の方々並びに高エネ研の裏方の皆様のご配慮によるものとこの場を借りて改めて感謝したい。主催は、高エネルギー加速器研究機構放射線科学センター、日本放射化学会 $\alpha$ 放射体・環境放射能分科会、共催は日本原子力学会保健物理・環境科学部会、日本放射線影響学会である。共催学会に増減があるものの本研究会が継続して開催され、また支援して頂いていることにも感謝し、今後もさらに発展してほしいものである。

発表の形式は、1つの会場で、一人約30分、依頼講演は60分と時間は最近の普段の学会より長い、その分多くの情報を話そうとするとちょっと情報過多でもある。例年、プログラム通りには進行せず、座長の役割も大変である。今年も討論が長引いて、座長の持ち時間がなくなり、世話人の適切な配慮によりセッション終了後に討論が再開された場面もあった。本研究会ならではの事ではないだろうか？ 依頼講演5題、一般講演19題が、3日間にわたり行われ、活発な討論が行われた。ポスター発表は、22件であった。

さて、今年の主テーマは、放射性降下物と同位体地球化学である。放射性降下物の測定は、大学や県関係者も含めると日本の各地で行われ、本研究会でも個々に発表されているが、全体のデータを集め、地域特有の条件等や季節変動等を踏まえた上で、全体像を捕まえ、総合的に判断する場を提供する目的で設定された。発表はすべてポスター発表で行われ、その概要は、依頼講演で一部紹介された。個々のデータは、視点もことなり、分

析対象物、時期が異なるので横並びで評価することには無理があるが、対象物、地域の特性の違いについて議論を深めるよい企画であった。これを機会に、測定等の条件を整えて、大学・研究機関で測定・評価を行うネットワークができれば良いと思われた。

同位体地球化学は、同位体を物質循環のトレーサーとして利用する方法について、これまでの種々のアプローチが依頼講演として紹介された。タイトルだけ列挙すると、「1. 土壌と水の界面で進行する化学反応」、「2. 海水中の微量元素・放射性核種濃度は如何なる過程で決まっているか：スペシエーションとは」、「3. 大陸の半乾燥地から飛来する放射性セシウム」、「4. 宇宙線生成核種などの分布と地表・海面への降下」、「5. 放射性及び安定ヨウ素の生物地球化学的挙動」。本稿をここまで書いて気づいたが、依頼講演だけではなく、すべての発表が該当するのではないかと。案内には、「測定データをいかに解釈し、かつ応用するかと考えたときに、同位体地球化学の方法論をもっと学ぶ必要があるでしょう。その中で新機軸を打ち出せないかと」とある。同位体地球化学へと広がるアイデアが閃いた若者がいることを望む。依頼講演で異分野の研究発表を聞くのもまた参考になるので、ぜひ、今後もこの企画を続けて欲しい。

一般講演はセッションに分類されているが、種々の環境媒体に存在する種々の放射性同位体の分布、スペシエーションを測定し、それを物質移動のトレーサーとしている点で見ると同じ分類となり、利用法の広さと応用の可能性が感じられる。最初のセッションでは、核ハザード、保障措置環境試料分析、環境放射能の学習と教育活動とちょっと異色ではあるが、普段我々が取り扱うのが極低濃度の環境放射能とはいえ、さけては通れない分野の発表である。環境放射能屋には、安全・安

心情報の発信も一つの使命であろう。

また、来年も「つくば」で会いましょうと、閉会の言葉があったかどうかは、1時間ほど前に退席したので不明であるが、更なる発展を期待したい。ただ、分野が限られているためか、参加者が固定されている嫌いもある（だから良いのだという意見もあるけれども）ので、他学会等との連携を探り、それぞれが持つ情報を交換することも環境放射能分野の発展のためには必要ではないだろうか。

## 2. 2005米国放射性廃棄物処理シンポジウム (Waste Management Symposium 2005) 田上恵子(放射線医学総合研究所)

上記シンポジウムが2005年2月27日から3月3日に米国アリゾナ州ツーソンで開催された。毎年2月下旬から3月上旬の1週間、同じ場所で開催されており、今回で32回目になる。正式名称はHLW, TRU, LL/ILW, Mixed Hazardous Waste and Environmental Managementで、放射性廃棄物の処理・処分の管理に主体を置いている。10の主題についてセッション数は75にも及び、8-10のセッションが平行して行われるので、十分プログラムをチェックしておかないと聞き逃してしまうほどである。ちなみに主題は、政策と計画の側面、高レベル廃棄物と使用済燃料、低・中レベル廃棄物と混合・ハザード廃棄物、原子力施設の廃棄物管理、TRUと長半減期 $\alpha$ 核種廃棄物管理、特殊廃棄物や移行挙動とTENORM(人工的に濃度が高められた自然起源放射性物質)、廃棄物の梱包と移動、除染と廃炉処理、環境回復、公衆とのコミュニケーション・教育及びトレーニング、であった。

毎年テーマが設定されており、今回は「Global Accomplishments in Environmental and Radioactive Waste Management: Cost Effectiveness, Risk Reduction and Technology Implementation」であった。これを受けて、オープニングセッションでは、廃棄物処理に影響を及ぼす問題について、世界情勢をBNFLのChief ExecutiveのParker氏が、US DOEの汚染地のClean upプロジェクトに関する2005年度予算など紹介をActing ManagerのDr. Triayが行った。他にもHot Topics in US DOE Environmental Managementのパネルセッション

等が多く組まれており、アメリカ政府の方針をまとめて聴く良い機会であるので、一般発表の研究者のみならず企業の参加も多いのが本シンポジウム特徴である。

今回は特に放射性廃棄物最終処分場として選定されたユッカマウンテンに関する発表が目立っていた。この地域では雨が少ないので放射性物質の下方への移行については考える必要がないと考えられているが、一方で塩類集積による容器の破損は考慮されていない。また農業に耐えるだけの降水がないということで、将来人が処分地に入って耕作するという事もないので人が被ばくする可能性が低いとされている。また、TENORMや閉鎖された原子力関連施設における放射性物質およびハザード物質の挙動やレメディエーションの方法などの発表もあった。

次回は2006年2/26-3/2に予定されている。テーマは「Education and Opportunity for the Next Generation of Waste Management Professionals」となっている。アメリカでの放射性廃棄物関連情報をいち早く入手するためには良い機会であろう。

## 3. 第8回微量元素の生物地球化学に関する国際会議 内田滋夫(放射線医学総合研究所)

平成17年4月3日から7日まで、第8回微量元素の生物地球化学に関する国際会議(International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements: ICOBTE)がオーストラリアのアデレード市で開催された。この国際会議は、1991年にアメリカ合衆国のオーランドで第1回の会議が開催されてから、2年に一回開催されており、前回はスウェーデン、前々回はオーストリアで開催された。今回の参加人数は約380人、参加国は45カ国であった。日本からは、放医研の他、京都大学、農業環境技術研究所、名古屋大学などである。口頭発表は基調講演も含めて約220件、ポスター発表は約150件であった。トピックスは多岐にわたり、シンポジウムとして、(1)環境中の微量元素のスペシエーション、(2)微量元素測定へのシンクロトン応用、(3)In Vitroとバイオアッセイを使った重金属汚染土壌のbioavailabilityと人及び生態系のリスクの量的低減、(4)環境中のヒ素：

生物と化学、(5) 土壌と堆積物のリメディエーション：天然および人為プロセス、bioavailability、生態系及び人の健康への影響、(6) 作物生産における微量必須元素の欠乏、(7) 陸域環境への金属のリスクアセスメントのための科学の向上：毒性評価モデルの開発、(8) 金属のbioavailabilityと暴露ルートの検出のための同位体利用：環境研究における方法論と応用、(9) 土壌-植物根/微生物インターフェースにおける微量元素、の9テーマが、またテクニカルセッションとして、11テーマがあった。

毎日2題の招待講演が午前中のモーニングティーの後にあった。これは、全員が聞くことが出来るように、大会議室で行われ、この時間はこの招待講演以外の発表は全て無いようにプログラムされていた。以下に、演者と講演タイトルを記す。この発表時間は一時間であったが、非常に内容が濃く面白い発表であった。

4月4日(月)

Peter Campbell: Advances in our Understanding of the Role of Speciation in Trace Element Uptake and Toxicity.

Chris Wood: Uptake and Toxicity of Trace Elements to Aquatic Organisms.

4月5日(火)

Ross Welch: Linkages Between Trace in Food Crops and Human Health.

Gordon McEwan: Trace Element Absorption by Human Small Intestine.

4月6日(水)

Jill Banfield: Deciphering Structure and Function of Microbial Communities Underpinning Acid Mine Drainage Formation.

Peter Franzmann: Mining Copper with Microbes.

一般口頭発表は、5つの会議室(数十人から百五十人が収容できる中・小会議室)で平行して行われたが、非常に厳密に時間調整がされていて、時間内の発表がほとんどであった。参加者も非常にアクティブで、会場を渡り鳥のように飛び回りながら自分が聞きたい発表を追いかけていた。内容的には高度な技術のものから、数個のポットを並べての栽培実験を行っただけのものまで多種多様であったが、総じて現在直面している問題、例えばバングラディッシュのヒ素汚染や重金属汚染土

壌の改良法など、を扱っており、研究目的ははっきりとしていた。重金属や他の有害物質の植物移行に関する発表は、土壌の存在形態、植物の吸収可能フラクション、植物影響など、いろいろな観点からの発表があり、多いに参考になった。

ポスター発表は口頭発表の会議室とは別の大ホールで行われた。多くの学会では発表当日直前に掲示、発表後即撤去というパターンであるが、本会議では広いホールを使用し、会議開催期間中掲示されていて適宜見ることができ、また、コアタイムにはゆっくりディスカッションができた。

全体には非常によくまとまった会議であったと思う。印象的だったのは、我々が普段「毒性」という時には「過剰害」を考えがちであるが、「欠乏」も含まれているということ、また、開発途上国では微量元素の欠乏症による害が多いことである。人間の健康は非常に微妙なバランスの上に成り立っていることを思い知らされた。次回の会議は2007年に北京で開催される予定である。

#### 4. First Biennial Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry Sergei Tolmachev (National Institute of Radiological Sciences)

Recent rapid growth in the popularity of using plasma sources in atomic spectrometry among the region's scientists stimulated the organization of the first Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry. The conference was held in Chiang Mai, Thailand on April 25 - 30, 2005 hosted and co-chaired by Dr. Atitaya Siripinyanond (Mahidol University, Bangkok, Thailand) and Dr. Ramon Barnes (ICP Information Newsletter, Inc., University Research Institute for Analytical Chemistry, USA). The general goal of the conference was to bring together international scientists experienced in applications, instrumentation and theory as well as users and manufactures and to discuss recent developments, current achievements and future prospects in the field of plasma spectrochemistry.

About 150 participants attended the conference from Asia, Africa, Europe, and North and South

America, including 7 participants from Japan. More than 130 papers were presented in the following topics: 1) Sample introduction and transport phenomena in plasmas, flames and furnaces; 2) Elemental speciation and sample preparation for speciation; 3) Laser-assisted plasma spectrometry; 4) Field-flow fraction ICP spectroscopy; 5) Plasma source atomic and mass spectrometry applications, instrumentation, isotope analyses, and mechanisms; and 6) Glow discharge atomic and mass spectrometry developments and applications.

Although the lion's share of the talks were in the fields of environmental and biological analyses that focused on stable element isotopes analyses, the importance of determination of radionuclides with ICP-MS based techniques was stressed in papers presented in the "Radionuclides and Stable Isotope Analysis" section. The section's planetary lecture "Advances in isotope ratio techniques for spectrochemical analysis" was presented by Dr. J. Sabine Becker (Research Center Juelich, Germany). An overview of ICP-MS instruments with comparison to other mass spectrometric techniques such as thermal ionization mass spectrometry, accelerator mass spectrometry, and resonance ionization mass spectrometry was given for  $^{79}\text{Se}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{129}\text{I}$  and actinides determination. Dr. Becker also had an invited lecture on "Determination of long-lived radionuclides at ultratrace levels by ICP-MS", which described the state of the art and the progress in ICP-MS determination of  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  and  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotope ratios as well as  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{226}\text{Ra}$  analyses. Towards to ICP-MS application in biomedical research studies, the use of laser ablation ICP-MS for analysis of uranium and thorium in brain tissues separated by two-dimensional gel electrophoresis was discussed. The invited lecture given by Dr. Michael Ketterer (Arizona University, USA) highlighted "Understanding the impact of transuranics in the global environment: innovative solutions with ICP-MS" to describe applications of sector field ICP-MS to the environmental studies of Np, Pu and Am. Moreover, such ambitious projects

as determining Pu activities and/or isotope ratio fingerprints in human tooth enamel for reconstruction of an individual's exposure were also discussed.

In the closing remarks, members of the Organizing Committee and the participants agreed that it would be useful to conduct another regional conference in the future. All conference participants were questioned where they would like to have the 2nd Asia Pacific Conference on Plasma Spectrochemistry.

## 5. テクネチウムに関する国際シンポジウム

### International Symposium on Technetium – Science and Utilization – (IST-2005)

(平成17年5月24日～27日、大洗わくわく科学館)

関根 勉(東北大学大学院理学研究科)

テクネチウムは安定同位体を持たず、天然には産しない人工放射性元素である。テクネチウムの関わる科学分野は幅広く、無機化学、分析化学、錯体化学、物理化学、核化学、宇宙・地球・環境科学などに加え、放射性医薬・核医学、核燃料再処理、核廃棄物処分、核変換など社会的に重要な分野にも深く関わっている。基礎学問的な研究進展と社会的に重要な分野は密接に情報交換し、互いの状況や進展を理解しながらその後の研究活動に役立てるべきとの趣旨に基づき本シンポジウム開催を目指した。シンポジウムでは、これらの関連分野を包括的に捉え、通常の学会では情報交換ができない横断的範囲にまでその対象を広げることにより、「科学と利用」の接点を模索した。

シンポジウムでは、基調講演(2件)に加え、それぞれの分野の専門家によるキーノート講演を6件設けた。キーノート講演は、各分野におけるテクネチウムの研究の背景、基礎的事項及び進展、トピックスなどを包括した紹介とし、他分野を専門とする参加者が理解しやすいようにした。また、その分野に関連する一般研究発表をキーノート講演の後に配置することによって、一般研究発表における専門的内容を理解しやすくし、議論を深められるようにした。

全体で53件の研究発表があった。その分野別の内訳は、無機・分析化学17件、錯体化学11件、核医薬関連6件、宇宙・地球・環境化学10件、

核変換・再処理・廃棄物関連9件であった。全ての講演を口頭発表とする予定であったが、時間の制約のためポスター発表17件を設け、一般口頭発表は28件であった。

基調講演としてJ. A. Rard教授(アメリカ)からテクネチウム化合物の熱力学データの解説があった。特に、核変換に関連してそのターゲットとなるテクネチウム金属や合金について詳細な紹介があったほか、水溶液中に存在するテクネチウムの化学種についての言及があり、多くの参加者の参考となった。またもう一件の基調講演者であるR. Alberto教授(スイス)からは、低酸化数テクネチウム(I)のカルボニル錯体の合成とそれを基にした化合物の合成について詳細な紹介があった。近年、核医・薬学分野においてもこのカルボニル錯体に注目が集まっているだけでなく、基礎化学的に明らかとはなっていない低酸化数のテクネチウム化学の進展が期待される講演であった。荒野泰教授(千葉大)からは核医薬品の開発に関する背景とトピックスがわかりやすく紹介された。佐々木陽一教授(北大)からは、テクネチウムにその挙動が似ているレニウムのクラスター錯体の合成とその化合物群の分類分けが紹介され、今後のテクネチウムのクラスター化学の進展に対するマイルストーンが示された。M. Garcia-Leon教授(スペイン)からは、環境に存在するテクネチウムの発生源、微量テクネチウムの測定方法及びその環境分布がていねいに報告された。日高洋教授(広島大)からは、オクロ天然原子炉に残存するテクネチウムの形跡や二重ベータ壊変の影響による鉱石中のルテニウムの同位体変動など、大変興味深い地球科学的なトピックスが紹介された。K. German博士(ロシア)からは、新たに見出された炭化テクネチウム化合物の紹介があったが、これはテクネチウムの核変換を視野に入れた講演であった。永目諭一郎博士(原研)からは、テクネチウムやレニウムの同属元素であるポーリウム(107番元素)等の超重元素の合成と化学的性質探求に関するトピックスが紹介された。現在までに合成されたポーリウム原子はまだ数原子しかない

が、もはや化学的性質を調べる実験が始まっており、今後の進展が期待される内容であった。

以上は基調講演、キーノート講演の概略であるが、他にも、レニウム錯体の反応性及び構造や触媒機能に言及したもの、環境中のテクネチウムの土壌から植物体への移行メカニズムの解明やモデル化、放射線によるテクネチウムのナノ粒子の生成、超臨界水中におけるテクネチウムの反応、フランスの高速増殖炉フェニックスにおけるテクネチウムの核変換実験の紹介など、質の高い特徴的な研究発表が多く、それぞれの発表に対して活発な議論がなされた。

シンポジウム3日目(5月26日)の午後には、核燃料サイクル開発機構大洗工学センターにある「常陽」のテクニカルツアーを行った。また4日目(5月27日)には近隣の茂木町、益子町へのエクスカッションが行われ、「そば打ち体験」や、益子焼の「手びねり」や「絵付け」を楽しんだ。

本シンポジウムでは「放射性元素テクネチウム」というキーワードを通して、基礎学問分野と社会的課題との関連が再認識されるに至っただけでなく、種々の分野に関わる研究者間の情報交換が促進され、予想した以上の成果が得られたと認識している。参加者から寄せられた評判も大変良かった。また、次回のシンポジウムを2008年10月に南アフリカで開催することとなった。

なお、本シンポジウムの会議録は、それぞれの論文の査読審査を経た後、Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences(日本放射化学会誌)に刊行される予定である。



## 6. 第42回 アイソトープ・放射線研究発表会 山田康洋(東京理科大学 理学部第二部 化学科)

日本アイソトープ協会が主催する研究発表会が、今回から標記のような名称となった。1964年に「理工学における同位元素研究発表会」として発足し、2001年から「理工学における同位体元素・放射線研究発表会」となって開催されてきたものであり、これまで「理工学」の略称で親しまれてきた。最近では医学や生命科学の分野でのアイソトープ利用が益々活発になり、この分野の研究者からの積極的な研究発表会への参加を促すためにこのような名称変更が行われたと聞く。なお英文名は“Annual Meeting on Radioisotope and Radiation Research”であり、回数は従来のもものと引き継ぐことになった。

さて、第42回アイソトープ・放射線研究発表会は、2005年7月6日から8日まで、日本青年館で行われた。特別講演は「脳の画像診断：脳機能画像による心へのアプローチ」と「加速器の利用拡大を目指した小型加速器の開発の現状」の2件、パネル討論は「放射線防護に用いる線量概念はどうあるべきか」、「マイクロビームの生物・ライフサイエンス研究への応用」、「超低レベル放射能測定の実状と展望」、「画像の重ね合わせによる病気の診断」の4件がおこなわれ、全体としても医学・生命科学に関するものが多く行われている。このほか一般講演とポスター発表が行われた。アイソトープ利用という共通点で結ばれた様々な分野の研究者が集う場であり、流行の「横断的」とか「学際的」という言葉が当てはまる研究発表会である。放射化学の発展と波及のほどを改めて認識する場となった。

## 7. 第10回微量金属のスペシエーション分析方法論に係るワークショップ(The 10th Workshop on Progress in Analytical Methodologies in Trace Metal Speciation)

臼田重和(日本原子力研究所)

2005年4月6日(水)から9日(土)までルクセンブルクで開催された第10回微量金属のスペシエーション分析方法論に係わるワークショップに出席した。本ワークショップは、国際環境分析化学会(IAEAC)が2～3年に一度開催する国際会議で

あり、環境学系における現在及び将来のスペシエーション分析法を議論する。

主催者は、ルクセンブルクは金融と観光の街であるとともに、EUの3つの首都の一つ(他はベルギーの首都ブリュッセルとフランスのシュトラスブルク)、3つの公用語(ルクセンブルク語、フランス語、ドイツ語)があり、本ワークショップはスペシエーション分析についての最近の展開と新手法の出現が焦点と挨拶した。また、今回は27ヶ国、108名が参加していると紹介した。

私の印象は、EU諸国が中心の小規模のワークショップであり(アジア人の参加は2人だけ)、女性研究者や博士課程の学生など若い研究者の活躍が目立った会議であった。口頭発表ではスケジュールを無視した活発な討論、ポスターセッションは定められた昼食後の時間だけでなく、コーヒープレイクの度に熱のこもった議論を展開していた。会議初日、受付開始まで時間があつたので、たまたま出会ったドイツMainzからのBuda氏と高レベル廃棄物から環境に漏れたアクチノイドのスペシエーションについて議論した。キャピラリー電気泳動法(CE)とプラズマICP-MSをオンラインで結合させたPu及びNpの酸化還元に係るスペシエーションでは、Puの一原子価状態について20 ppbまたは約 $10^9$ 原子数があれば繰り返し誤差1%以内に決定できるという。さらにCEと共鳴イオン化質量分析(RIWS)を組み合わせた手法も開発中で、 $^{238}\text{Pu}$ から $^{239}\text{Pu}$ のPu同位体について $10^6$ - $10^7$ 原子数の感度で分析できる見込みとのことであった。

ワークショップでは、むしろ中重領域の安定金属を対象としたスペシエーション分析手法に関する発表が主であった。本ワークショップをキーワードで説明すると、会議名に含まれるスペシエーション、微量金属、分析方法論以外に、新手法、生物学的有益性と毒性、挙動、環境、水、植物、土壌(堆積物)、産業、バクテリア(微生物)、遺伝子、モデル、構造、酸化還元などである。微量金属の対象は、アクチノイド以外に、As, Se, Cd, Hg, Ag, Co, Crなどが対象であった。

微量金属のスペシエーション分析法の基本は、液クロ、ガスクロ、電気泳動などの化学分離手法と質量分析(元素と同位体比分析)、エネルギー分

散走査電子顕微鏡 (SEM-EDX: 形態観察と元素組成)、核磁気共鳴 (NMR: 構造解析) などの検出・測定手段の組み合わせであることを再認識した。さらに、これにソフトを用いて、構造・反応などを解析する。化学種により、有益性や毒性が異なること、バクテリアは化学屋のように振る舞い微量金属の化学種を変えることなど、多くの興味ある発表があった。

我々が関係している分野である保障措置環境試料分析では、現在は原子力関連施設内で採取した拭き取り (スワイプ) 試料のみが対象であり、その試料に含まれる極微量核物質の同位体比を分析することにより未申告原子力活動を検知する。将来は、施設外で採取された植物・土壌・大気浮遊塵なども想定している。分析の際、核物質の物理的・化学的形態が分かれば、その起源、取り扱い工程、移行挙動が推定できる。今回のワークショップ参加により、未申告原子力活動検知に直結する極微量 ( $10^{-9} \sim 10^{-12}$  g オーダー) のUやPuのスペ

シエーション分析技術開発を進める上で参考になる多くの情報が得られた。

筆者は極微量核物質の物理的・化学的形態を探る観点から、原研における保障措置環境試料分析技術の開発とその応用に係る成果を発表した。なお、プロシーディングはInter. J. Env. Anal. Chem. に出版される予定である。



会議最後の閉会あいさつ



情報プラザ

**1. International Conference on Application of Radiotracers in Chemical, Environmental and Biological Sciences (ARCEBS 06)**

主催 Saha Institute of Nuclear Physics  
会期 23 to 27 January 2006  
会場 Kolkata, West Bengal, India  
連絡先 Website: <http://www.saha.ernet.in/arcebs>  
Contact name: Prof, Susanta Lahiri,  
Chemical Sciences Division  
E-mail: [arcebs06@saha.ac.in](mailto:arcebs06@saha.ac.in)

**2. 15th Radiochemical Conference**

会場 Marianske Lazne, Czech Republic  
会期 2006年4月23日～28日  
登録締め切り 2005年9月30日  
Webページ <http://www.fjfi.cvut.cz/radchem/>  
概要 チェコのマリアンスキーで開催されます。3年ごとに開催され、15回を迎える歴史ある会議です。1会場で行われます。マリアンスキーはチェコ第二の温泉地で風光明媚な所です。前回は日本から7人ぐらい参加しました。

**3. 平成17年度核化学夏の学校**

会場 国民宿舎 プラネットわらび荘  
〒377-0702 群馬県吾妻郡高山村大字  
中山6860-1  
TEL: 0279-63-2036 FAX: 0279-63-2724  
<http://vill.takayama.gunma.jp/warabi/index.html>  
旧三国街道沿いに位置し、向かいには牧場が広がり、世界最大クラスの接眼部付反射望遠鏡を有する県立ぐんま天文台が隣接しています。  
会期 2005年8月22日～25日  
参加費 38000円(一般), 29000円(学生)[予定]  
Webページ URL: <http://www.comp.metro-u.ac.jp/~oura/Ss/>

連絡先 大浦 泰嗣  
〒192-0397 東京都八王子市南大沢1-1  
首都大学東京 都市教養学部 理工学系  
化学コース 宇宙化学研究室  
[oura-yasuji@c.metro-u.ac.jp](mailto:oura-yasuji@c.metro-u.ac.jp)  
TEL: 0426-77-2548 FAX: 0426-77-2525

**4. 北投石発見100周年記念温泉国際会議**

会場 政治作戦学校国際会議場 (台湾台北)  
台北市北投区中央北路二段70号  
会期 2005年10月7日・8日  
主催 台湾大学地質科学系・中原大学化学系・台北市八頭里仁協会  
主題 北投石の研究、温泉の水質・地質・水門研究、温泉開発、温泉管理、温泉観光、温泉医療等  
参加費 一般US\$50、学生US\$25 (9月1日まで)、US\$70 (当日)  
講演申込み 英文要旨 (A4で1枚、図表を含む) フォント (Times New Roman) タイトル (16ポイント、行間24ポイント) 著者名 (14ポイント、行間21ポイント) 本文 (12ポイント、行間18ポイント)  
締切 2005年8月31日  
送付先 呉詩晴小姐、台湾大学水工試験所 (10617台北市舟山路158号) ファックス: 886-2-33665866 E-mail: [f92622011@ntu.edu.tw](mailto:f92622011@ntu.edu.tw)  
論文 A4で4～6ページ (図表を含む) 日本語での執筆も可 書式は英文要旨と同じ、送付先も同じ  
締切 2005年8月31日  
ポスター発表 (横80cm縦140cm) と口頭発表があります。  
参加申し込みも上記へ。

## 本だな

### 「放射化学」

シヨパン・リルゼンツィン・リュードベリ著 (訳者代表：柴田誠一)

本著 (ISBN4-621-07511-x、本体価格18000円) は G. Choppin, J.-O. Liljenzin, and J. Rydberg, "Radiochemistry and Nuclear Chemistry- Third Edition", Butterworth-Heinemann (2002) の邦訳として、2005年1月、丸善より出版された。訳者代表以下5名の京都大学原子炉実験所の気鋭の核化学・放射化学者が分担して翻訳を担当している。全編で800ページ近い大著であること、原版の出版から多くの時間を費やさず訳業が成ったことなど、訳者らの翻訳作業と編集努力はまさに精力的なものであったと想像される。以下、本書の概要を紹介し、放射化学の教科書・参考書としての使い方、特徴について思うところを述べる。

本書は以下の22章の他、索引、複数の付録 (Appendix) で構成されている。1 核科学の起源、2 原子核、同位体、同位体分離、3 原子核の質量と安定性、4 不安定核と放射壊変、5 天然放射性核種、6 放射線の吸収、7 物質と放射線の相互作用、8 検出と測定の方法、9 放射性トレーサーの利用、10 宇宙線と素粒子、11 核構造、12 核反応のエネルギー論、13 粒子加速器、14 核反応の機構とモデル、15 放射性核種の製造、16 超ウラン元素、17 熱核反応：はじまりと未来、18 放射線生物学と放射線防護、19 原子力の基礎、20 原子炉、21 核燃料サイクル、22 環境中における放射性核種の挙動。この章立ては：原著第2版 (1995年) とも共通するものであり、全体の導入部の1章と2章を除いて、4セクションで構成されている。すなわち、狭義の放射化学 (3章から9章)、核反応の化学 (10章から17章)、放射線の生物影響 (18章)、核エネルギー利用 (19章から22章) である。各章末には多数の練習問題と参考文献がまとめられており、演習などで活用することが出来る。

本書の内容は放射化学の基礎・応用の広い領域をカバーするものである。このため、その内容全てを大学の学部カリキュラムの中で取り上げてい

くことは、日本の現実のカリキュラム構成の中では残念ながら不可能である。専門学部の性格、カリキュラム構成、授業時間に応じて、取り上げるべきトピックを適宜、取捨選択する必要がある。多数の図版、詳細にわたるテキストの平明な記述、豊富な章末の練習問題は、授業で取り上げられなかった部分についての理解を容易にするものであり、自習などに役立てることが出来る。授業時間内で扱うことの出来る内容以上のものを豊富に提供することは、欧米の理工系教科書に共通にみられる特徴でもある。

学部レベルでの教科書としての活用では、関連基礎領域 (物理学、物理化学、無機化学、有機化学など) についての学習状況も考慮する必要がある。高等学校までの教育内容の多様化、大学教養課程の専門化などの流れの中で、これら関連領域についての基礎理解の程度もより広がりを持つこととなっている。熟慮されたセクション編成、詳細かつ平明な記述などの本書の特徴は、関連領域の理解についての要求を最小限に留めることに寄与するとみられる。

また、学部カリキュラムの中で放射化学の授業を明確に組み込むことが困難な場合もある。このような場合、放射化学の内容自体を、一般化学、無機化学、分析化学、環境化学などの授業の中に分散した形で組み込むことが、放射化学関連の学問内容の啓発、バランスの取れた化学の発展の観点から、しばしば望まれる。例えば、原子核構造、核転換を一般化学または物理化学、アクチノイド化学を無機化学、放射線計測とその応用、放射能利用分析を分析化学、天然・環境放射能を環境化学の授業の中で取り上げるといった場合が想定される。本書は各授業での高度な参考書あるいはソースブックとしても有効に機能すると思われる。

大学院レベルの特論では、取り上げられたトピックの背景、基礎についての理解を深める目的で、

各章(章末の参考文献を含む)を活用することが出来る。また、演習では特定の章を参考文献も含めて集中的に学習するなどの有効な使い方がある。

このように、学部、大学院での教科書、参考書として本書は大変魅力的である。他の放射化学の教科書と比較すると、特に、アクチノイド化学、核燃料サイクルを含む原子力システムなどの領域に力点が置かれている。環境関連についても、原子力分野での廃棄物処理処分に焦点が合わされている。もっとも、相対的なページ数こそ少ない分野にしても、全体が大著であることから、十分なページ数となっているようである。

1980年出版のG. Choppin and J. Rydberg, "Nuclear Chemistry: Theory and Application" を初版として、1995年の第2版、そしてこの訳書の原著となった2002年の第3版と、欧米を代表する放射化学の教科書としての地位を確固としてきた感がある。初版では全体を放射化学のコースに即した教科書として編成したものであるが、第2版以降では導入部を除いて4セクションで構成する形態がとられており、様々なカリキュラムに対応できる教科書に変貌した。その決定版というべき第3版が日本語訳というより馴染み深い形で出版されたことは、従来、この教科書が日本では余り知られて来なかったことを思うと、その普及に大変有効とみられる。放射化学に関する種々の教科書・参考書が出版されているわが国であるが、放射化学の基礎・応用全般をカバーする本格的教科書として、本書の出版は大変に価値あるものと推察される。ただし、学生個人が所有するには高価であり、図書館などにこの分野のスタンダードとして普及していくことになろう。良書の普及の観点からは残念に思われる点ではある。

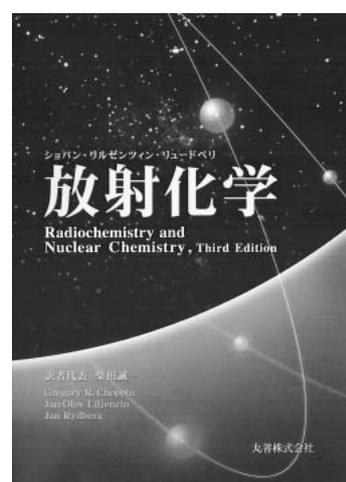
なお、原著初版の表紙では、オクロ釷山の写真にウラン系列とアクチニウム系列の壊変図が重ねられていた。原著第2版は112番元素まで及ぶ周期表に原子構造を示す図が重ねられていた。この第3版では恒星や星雲が散りばめられた天体写真を原子核にもみえる形にあしらい、その周囲を電子とおぼしき粒子が周回している図案が採用されている(写真1)。宇宙を支配する基本則としての核の世界ともいうべきモチーフである。

翻訳は適切と思われるが、欧米と日本での用語の

使い方の違いなどから生ずる問題点の克服に、訳者のご努力の跡がみられる。分かりやすいところでは、本書の表題の「放射化学」である。これに対応する箇所は原著では“Radiochemistry and Nuclear Chemistry”となる。直訳すれば、「放射化学と核化学」となる所を「放射化学」と訳出した所に、欧米と日本でのradiochemistryと放射化学という用語のカバーする範囲の違いが反映されているように思われる。

radiationあるいはradioactivityといったいわば「現象と物質との係わり合い」を連想させるradiochemistryに対して、原子構造としての「原子核概念の確立」を前提としたnuclear chemistryはより広汎で現代的な印象がある。いわば、「放射性元素の化学」としてのradiochemistryと「核現象の化学」としてのnuclear chemistryという関係を思わせる。これに対して、日本語の「核化学」は「放射化学」の一領域であり、核構造・核反応などの化学的側面をカバーしている。すなわち、欧米と日本では、互いに直訳関係にみえる用語同士が必ずしも同じ内容を示している訳ではない。ちなみに、米国でのradiochemistryとnuclear chemistryの定義については日本化学会編「化学総説29核現象と分析化学」(1975年)の「背景と展望2米国における動向」で紹介されており、用語の微妙な使い分けを伺わせる。

原著者のG. Choppin, J.-O. Liljenzin, J. Rydberg各氏、訳者である柴田誠一(訳者代表)、大久保嘉高、白井理、高宮幸一、藤井俊行各氏に改めて厚く敬意を表するとともに、本書が日本の放射化学の発展と放射化学関連分野の教育の充実に貢献することを願って、拙文を閉じる。



本書カバー

薬袋佳孝(根津化学研究所・武蔵大学人文学部)

## 本だな

### 「最新知識 単位・定数小事典」

海老原 寛 著

自然科学の実験をするときには、温度を測ったり、試薬を秤り取ったり、圧力を測定したりと必ずながしかの測定を行う。測定するためには測定器を使うわけで、ということは常に単位や物理定数のお世話になっているわけだが、実際の実験中に単位のことを改めて意識することはほとんどない。ときに期待に反するとんでもない数値が出てきたり、これはノーベル賞級の発見かと思ったときに、改めて冷静になって単位の換算式をじっと睨んで計算をチェックする程度ではなからうか。

とある米国社製のデジタルマルチメータを購入したときには、たしかにNISTまでのトレーサビリティを保証する証書がついてきたが、ある国内メーカーの電子天秤では、トレーサビリティ証書は別途有料らしい。電源を必要としない測定器を疑うことはほとんど無いが、手元にある学生時代に生協で買った「目盛が正しい」とビニールサックに書かれていた30cm定規や三角定規をみてみると、JISマークとなにやら記号が書かれている。昨今では100円ショップで購入した定規を学生実験に使ってもおとがめはないかもしれないが、二つの30cm定規をつきあわせてみると、まるでノギスの副尺のように片方の端で一致しても、反対側では0.3mm程度違う。分析化学の講義の初めには、単位と基礎物理定数の表を配布して解説しているが、正しく測定することの難しさとそのための道具選びの重要性がどこまで伝わっているかは定かではない。

測定の基礎である単位や物理定数についてどこで学んだかを思い返してみると、誤差計算などの

データ処理についての講義はあっても、測定のインフラまでは時間が及ばないようである。本書はそこをこそ主題とし、はしがきによれば、「専門の研究者向けではなく、高校や大学で物理を勉強中の学生向け」で、単位93種類、定数58種類が10項目の基礎知識の解説のあとに取り上げられている。おおよそこれまで使う機会があった単位は網羅されている。定義と解説、歴史的流れ、ときには博識な著者の意見をまじえた記述は、日ごろの認識を改めさせてくれる。化学科の学生はアボガドロ数とアボガドロ定数の違いを説明できるだろうか。

本書に対する学生や評者周辺の反応はおおむね「これは面白い。こんなことは初めて聞いた。ぜひ自分でも買って読む」である。内容が確かに面白い。同じような題名の著作をいくつか出している著者<sup>1</sup>にすれば、単位や定数が面白いのは当たり前で、なにをいまさらと思われるかもしれない。しかし「事典」と名のつくものを手にとるには相応の理由が必要だろう。定義を調べるだけならネット検索が早だし、単位を換算するにしてもいまやブラウザの検索窓に入力するだけである。一般向けの単位や物理定数の本は新書版でも何冊もあり<sup>2</sup>、大学高学年以上には物足りないかもしれないが、どれも読み物としてはとてもおもしろく、縦書きの本はそれなりにわかりやすく書かれている。

では本書の特色はといえば、研究者にも納得のいく単位系の思想と物理的に厳密な定義の解説ということになるだろうか。「単位とは何か」「計測とは何か」は定量的議論をするには欠かせない前提で

<sup>1</sup> 「単位の小事典—SI換算早わかり」1990年講談社、新版1994年講談社サイエンティフィック、「データファイル化学」1995年講談社

<sup>2</sup> たとえば、西條 敏美「物理定数とは何か—自然を支配する普遍数のふしぎ」1996年、星田直彦「単位171の最新知識 読んでわかる単位のしくみ」2005年、ともに講談社ブルーバックス

あるし、また「ある物理量はなぜそのような単位で測られるのか」をその定義式から読みとるのは、物理的意味を理解していない限り難しい。本書では一般向けの書物では難しい“数式を用いることにより要を得た簡潔でわかりやすい記述”が楽しめる。また物理を目指す学生であれば、未知の物理量を知って向学心が刺激されるかもしれない。

このように述べると内容が無味乾燥と思われる書籍であるが、著者の随想形式の埋め草がトピック欄として随所に挿入されている。評者などそこだけをまず読んで読んでしまうのが普通だが、このトピック欄にも著者の博識ぶりが縦横に発揮されていて興味深い。たとえばwatchには文字盤があるが、clockは音で時刻を知らせればよくて、文字盤が要らないらしい。この分類では最近の学生の時計代わりにされている携帯電話はwatchであろうかclockであろうか。トピック欄にコメントするのは反則かもしれないが、111ページ「バーン」について書かれているところで、「核反応の実験では毎秒毎平方センチメートルあたり $10^{12}$ ～ $10^{15}$ 個の粒子を打ち込まないと、観測にかかるほどのイベントは起こりません」については、 $10^7$ ～ $10^8$  cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>程度の中性子ビームで実験をしている身からは必ずしも同意できるものではない。

編集・印刷段階での単純ミスと思われるもの(JIS規格、Millicanなど)がいくつかあるが、内容が高度であるのとは逆に文章はわかりやすく読

みやすい。事典として机の上に置くのではなく、通読して単位や物理定数に対する知識を深めることはもちろん、自然科学を専門とする者は、測定の背後にあるSIの考え方についても、一生に一度は解説を読んで理解しようと努めるべきであろう。そのための良書である。

久保謙哉 (国際基督教大学 教養学部 理学科)



## 学位論文要録

### Study on the Role of Intermolecular Interactions in Spin-Crossover Compounds

(スピנקロスオーバー化合物における分子間相互作用の役割に関する研究)

Juhasz Gergely Miklos (九州大学理学府凝縮系科学専攻)

学位授与：九州大学（主査：前田米藏）  
平成17年3月25日



スピנקロスオーバー化合物の中には、低スピン状態に光照射すると準安定高スピン状態へと転移する化合物が存在する。この現象はLIESST現象といい、1984年に鉄(II)化合物で初めて観測された。鉄(III)の系では観測されていなかったが、2000年に鉄(III)化合物においてもLIESST現象が報告された。当研究者は鉄(III)化合物におけるLIESST現象の発現には強い分子間相互作用が重要な役割を占めていることを立証するために種々のスピנקロスオーバー鉄(III)化合物を開発合成し、それらの化合物の構造と分子間相互作用の役割を解析した。

まず  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{X}$  (Hpap: 2-hydroxyphenyl-(2-pyridyl)-methanimine) 系の鉄(III) LIESST現象における構造および磁気特性を相互比較するために  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6$  (1) と  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4$  (2) を合成した。室温におけるスピン状態をみると、1は低スピン状態であり、2は高スピン状態である。どちらもスピントランス化合物である。2の構造は以前の報告で明らかとなっているが、対イオンを  $\text{PF}_6^-$  に置換した化合物1における低スピン状態の構造を明らかにした。さらに2における光誘起スピントランス後の熱緩和測定を行うことによって、低温でのトンネリング速度および活性化エネルギーを見積もった結果、これまで知られている鉄(II)化合物と同程度であることが明らかとなった。

Hpapより  $\pi$  電子系が拡張した配位子 Hqsal (*N*-(8-quinolyl)salicyl-aldimine) を用いた類似化合物  $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCS}$  (3) および  $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{Cl}$  (4) を合成し、スピントランス挙動あるいは光誘起スピントランス挙動における協同効果の検討を行った。反磁性化合物  $[\text{Al}(\text{qsal})_2]\text{NCS}$  で3を希釈し、 $[\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{qsal})_2]\text{NCS}$  ( $X = 0.99 - 0.1$ ) を合成し、協同効果の希釈効果を調べた。その結果、希釈効果により分子間相互作用が弱まりヒステリシスループが消失し、急激なスピントランス挙動から緩やかなスピントランス挙動に変化することを見出した。さらにLIESST現象も観測することができなくなり、鉄(III)化合物の光誘起スピントランス現象の発現において強い分子間相互作用が必要であることが確認できた。スピントランス現象を示さない高スピン化合物4ではReverse-LIESST現象が観測された。

スピנקロスオーバー化合物は鉄(II)あるいは鉄(III)において数多く研究されているが、コバルト(II)化合物は研究が少ない。そこでコバルト(II)化合物に強い分子間相互作用を導入した化合物  $[\text{Co}(\text{phimpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  (5) (phimpy: 2,6-bis(*N*-phenylformimidoyl)pyridine) と相互作用があまり働かない化合物  $[\text{Co}(\text{ipimpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  (6) (ipimpy: 2,6-bis(isopropyliminomethyl)pyridine) を合成した。しかし、化合物5においては、構造的には  $\pi$ - $\pi$  のスタッキングがあるにもかかわらず、協同効果

は観測されなかった。

さらに光誘起準安定高 (LHS) スピン状態と熱的に励起された高スピン状態 (THS) の構造を比較するために鉄 (II) 化合物  $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (7) (2-pic: 2-aminomethylpyridine) を合成し、核共鳴非弾性散乱 (NRIS) スペクトルを測定し、鉄金属周りの振動スペクトルに関する情報を得た。得られたスペクトルを解析した結果、理論と良い一致を示し、LHSとTHSの鉄周りの局所配位構造は同じであることを明らかにした。

#### 代表的な発表論文

1. NRIS study on the  $[\text{FeN}_6]$  core in photo-induced high-spin state of  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ . Juhász, G., Seto, M., Yoda, Y., Hayami, S., and Maeda, Y., *Chemical Communication*, 2004, 2574-2575 (2004).
2. 1-D cobalt(II) spin transition compound with strong interchain interaction:  $[\text{Co}(\text{pyterpy})\text{Cl}_2] \cdot \text{X}$ , Hayami, S., Hashiguchi, K., Juhász, G., Ohba, M., Okawa, H., Maeda, Y., Kato, K., Osaka, K., Takata, M., and Inoue, K., *Inorganic Chemistry* (2004), **43** (14), 4124-4126.
3.  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{phimpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  and  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{ipimpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ : New cobalt(II) spin crossover compounds, and the role of the ligand flexibility in spin transition behavior. Juhász, G., Hayami, S., Inoue, K., and Maeda, Y., *Chemistry Letters* (2003), **32** (10), 882-883.
4. Study of intermolecular interaction for the spin-crossover iron(II) compounds. Hayami, S., Kawajiri, R., Juhász, G., Kawahara, T., Hashiguchi, K., Sato, O., Inoue, K., and Maeda Y., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (2003), **76** (6), 1207-1213.
5. Photo-induced spin transition for iron(III) compounds with  $\pi$ - $\pi$  interactions. Juhász, G., Hayami, S., Sato, O., and Maeda Y., *Chemical Physics Letters* (2002), **364** (1,2), 164-170.

☆

#### A study on the abundance of $^{247}\text{Cm}$ in chondritic meteorites

(コンドライト隕石中における  $^{247}\text{Cm}$  の存在度に関する研究)

柴 剣宇 (東京都立大学 化学専攻 宇宙化学研究室)

学位授与：東京都立大学 (主査：海老原 充)  
平成17年6月9日



隕石中には、太陽系形成時に存在していた消滅核種の壊変によって考えられる同位体比異常が見つかっている。 $^{247}\text{Cm}$ は半減期が1600万年で、半減期的には代表的な消滅核種 $^{129}\text{I}$ とほぼ等しく、これらの核種が太陽系初期に隕石中に取り込まれるとすれば、その核合成過程であるr-プロセスが太陽系形成の直前まで継続して起こっていなければならない。このような消滅核種の太陽系形成時における存在度は、それらの核種を生成した核合成プロセスばかりでなく、太陽系形成プロセスを考える上で非常に大きな制約条件を与えるものと考えられる。

$^{247}\text{Cm}$ は $\alpha$ 壊変により $^{235}\text{U}$ になるので、ウランの同位体比 ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) に変動を与える可能性がある。ウランに対してキュリウムの濃縮度が高い鉱物相を分離できれば、そこでのウランの同位体組成には変動が見いだされる可能性が大きい。キュリウムと同じ三価のイオンとなり、イオン半径が近い希土類元素はキュリウムと類似した化学挙動をとるものと考えられる。本研究では選択的に分離した隕石鉱物相の極微量ウランの同位体比を精密測定し、太陽系の生成初期における $^{247}\text{Cm}$ の存在度を求めることを目的

とした。実験はエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) と塩酸 (HCl) による化学溶出を用い、隕石を構成するいくつかの鉱物相を選択的に分離した。その鉱物相に含まれている微量希土類元素、トリウム、ウランを定量した後、特定の相から極微量 (100ppt レベル) のウランを陰イオン交換法で化学分離し、二重収束型 ICP-MS を用いてウランの同位体比を高精度で測定した。本研究では実験中に混入するウランのブランクをできるだけ低く抑さえるために、すべての実験は日本原子力研究所高度環境分析棟クリーンルーム (CLEAR) で行った。

実験手法の信頼性について、希土類元素、トリウム、ウランの濃度分析、化学溶出手法とウランの同位体比分析をそれぞれ検討した。標準試料を分析した結果、ウランの同位体比を正確に測定できることを確認した。また、100pg のウランを含む試料を処理し、1ml の測定溶液に調整すると、ウランの同位体比を 0.4% の精度 ( $2\sigma$ ) で測定できると判断された。

以上の検討結果を踏まえて、Allende(CV3)と Jilin(H5)両隕石から前述の化学溶出によっていくつかの鉱物相を溶出し、それぞれのフラクション中の希土類元素、トリウム、ウランの濃度、および、ウランの同位体比を測定した。その結果、Allende の塩酸残渣と Jilin の EDTA 溶出液中には、ウランに対して軽希土類元素が濃縮されていることがわかった。このことから、化学溶出法によってキュリウムの濃縮度が高いと推定される相を全岩試料から分離することができたと考え、各フラクションのウラン同位体を測定

した。その結果を地球ウラン鉱石の値と比べたところ、 $2\sigma$  の誤差範囲以内で一致し、 $^{247}\text{Cm}$  の存在による  $^{235}\text{U}$  の異常は認められなかった。

次に、測定した Jilin 隕石の EDTA フラクションの値をもとに  $^{247}\text{Cm}$  の存在度の上限値を計算した。Cm には安定同位体がないため、キュリウムと化学的挙動が類似していると考えられるネオジムを対象元素に用いた。キュリウムのウランに対する濃縮度をネオジムの濃縮度と等しいと仮定すると、太陽系初期における  $^{247}\text{Cm}$  の存在度として  $^{247}\text{Cm}/^{235}\text{U} < 0.003$  という上限値が得られた。本研究で得られた上限値は従来の研究による値 ( $< 0.004$ ) より信頼性が高いと考えられる。この値を用い、太陽系の形成年代 ( $\Delta T$ ) の下限値を計算したところは  $3.2 \times 10^7 \text{y}$  と求まり、これまで  $^{129}\text{I}$  で求められていた値と整合することを確認した。

#### 代表的な発表論文

1. J. Chai, Y. Oura, and M. Ebihara, Comparative Study of RNAA and ICP-MS for the Determination of Ultra-trace Th and U in Geological and Cosmochemical Samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 255, 471-475 (2003).
2. J. Y. Chai, Y. Miyamoto, Y. Saito, M. Magara, S. Sakurai, S. Usuda, H. Amakawa, Y. Oura and M. Ebihara, Isotopic determination of ultra trace U in meteorite samples by HR-ICP-MS, *Geochim. Cosmochim. Acta Special Supplement*, 67, A56 (2004).