

特別講演要旨

9月29日(木)

2AS1 A会場

2AS2 A会場

9月30日(金)

3AS3 A会場

学会賞受賞講演要旨

9月29日(木)

2AR1 A会場

奨励賞受賞講演要旨

9月30日(金)

3AR2 A会場

3AR3 A会場

3BR4 B会場

放射性同位元素を用いる低酸素がんの診断から治療へ

(福井大学 高エネルギー医学研究センター) 藤林 靖久

がんは、活発な増殖ゆえに酸素等の供給をつかさどる血管新生が追いつかず、しばしば低酸素状態に陥ることが知られている。このような環境下でも、がん細胞は低酸素耐性を獲得することによって順応し、周辺の正常組織へ浸潤を続ける。悪いことに、低酸素下では放射線照射による酸素ラジカルの生成が抑制されるため、放射線感受性の低下が生じる。また、低酸素下ではある種の抗がん剤に対する感受性が変化することも知られている。したがって、がん低酸素部位の有無や位置を知ることは、がん治療方針の選択や予後の推定に非常に重要と考えられる。

核医学分野では、これまでに放射線増感剤として低酸素部位に集積することが知られるニトロイミダゾール化合物の放射能標識体を用いる低酸素がんイメージングが試みられてきた。しかしながら、その集積機序については十分に解明されているわけではなく、臨床的意義が広く受け入れられている状況にはない。

演者らは、銅 (Cu) が生体内酸化還元反応に対して親和性を持つことに着目し、最終電子受容体である酸素が欠乏している状況すなわち電子過剰状態でのみ還元され細胞内に滞留する Cu 化合物 Cu-diacetyl-bis(N4-methylthiosemicarbazone) (Cu-ATSM) を見出し、その放射性 Cu 標識体を用いる低酸素がんイメージングについて検討を行ってきた。Cu-ATSM は、低酸素がん細胞内においてミクロソーム電子伝達酵素である cytochrome-b5 reductase ならびに cytochrome-P450 reductase により NADH, NADPH 依存的に還元され滞留する。これらの酵素は、がんのみでなく低酸素耐性を有することが知られるラット胎児脳や、低酸素負荷により耐性獲得したラット脳においても高発現していることが明らかとなり、低酸素耐性と遺伝子発現変化との関連に興味を持たれるところである。

種々の放射性 Cu の中で、ジェネレータにより産生される Cu-62 は、半減期 9.8 分のポジトロン放出核種であり、PET 検査に非常に適している。演者らは、大学倫理委員会の承認を得て正常人ボランティアならびにがん患者における PET 検討を実施した。その結果、投与数分後から撮像することで低酸素がんの画像化が可能であることが示された。

これとは別に、Cu-64 が Ni-64(p, n)Cu-64 核反応を用いることにより超小型サイクロトロンで製造できることが知られている。そこで、福井大学設置のサイクロトロンを用いて Cu-64 の製造を試み、非常に高い収量で安定した製造が可能であることを見出した。Cu-64 は、半減期 12 時間の β 線放出核種であるが、少量のポジトロンも同

時に放出する。したがって、Cu-64 を Cu-ATSM などがん集積性を有する化合物の標識に用いることにより、がんの内部照射治療に用いることができるのみでなく、標的部 位あるいは副作用部位における薬物の絶対量を PET を用いてモニタリングできると考えられる。実際、ハムスターに移植した固形腫瘍の治療を試みたところ、平均生存率が 10 倍以上に延長されることが明らかとなった。

超小型サイクロトロンや PET は、がんの診断のみでなく治療やそのモニタリングの分野においても有用と考えられ、今後の展開に期待がもたれる。

カムランドが切り開くニュートリノ科学の世界

(東北大院理 ニュートリノ科学研究センター) 鈴木 厚人

ニュートリノは宇宙に存在する究極の物質粒子：素粒子である。電子ニュートリノ、ミューニュートリノ、タウニュートリノの存在が確認されている。それらの質量は、他の素粒子の中で最も軽い電子の百万分の1以下で、なぜこんなに小さいのか謎である。また、ニュートリノは物質との相互作用が弱く、例えば原子核のベータ崩壊で生成されるニュートリノは地球さえも楽々と透過する。このためニュートリノの検出は難しく、その正体は長い間不明であった。ニュートリノが“謎の粒子”“幽霊粒子”と呼ばれる所以である。しかし、反応力が弱いということは、ニュートリノが物質の奥底にまで浸入し、真の情報を何物にも邪魔されずに運び出せることを意味する。ニュートリノは物質や宇宙で起こる現象をそのまま伝えてくれる使者である。

2002年、神岡鉱山の地下1000メートルのカミオカンデ跡地に、1000トン液体シンチレータ・ニュートリノ/反ニュートリノ検出器(カムランド)が完成した。カムランドは、外側から順に超純水を満たした水チェレンコフ宇宙線検出器、流動パラフィンを満たしたシンチレーション光検出器の役目をする3000m³球形タンク、ニュートリノの標的となる液体シンチレータを満たした1200m³バルーンの3槽からなる検出器群で構成されている(Fig.1)。最外槽の水チェレンコフ宇宙線検出器には、カミオカンデで使用した20インチ光電子増倍管がチェレンコフ光計測用に再利用され、外部から侵入する宇宙線を検知する。液体シンチレーション光検出器の内壁には、カムランド用に新しく開発した17インチ光電子増倍管1280本と、カミオカンデの20インチ光電子増倍管665本が、蜂の巣状に取付けられている。これらの光電子増倍管は、球形タンク中央部に吊るされた液体シンチレータ・バルーン内でニュートリノ反応によって発生するシンチレーション光を計測する。液体シンチレータは、ノルマルパラフィン80%、トリメチルベンゼン20%、PPO(ジフェニール・オキサゾール：1.5g/リットル)の割合の混合液である。実験装置を含む地下実験施設の建設は、1997年から開始され、2001年11月に終了した。その後、装置の微調整を行った後に、2002年1月22日よりデータ収集を開始した。

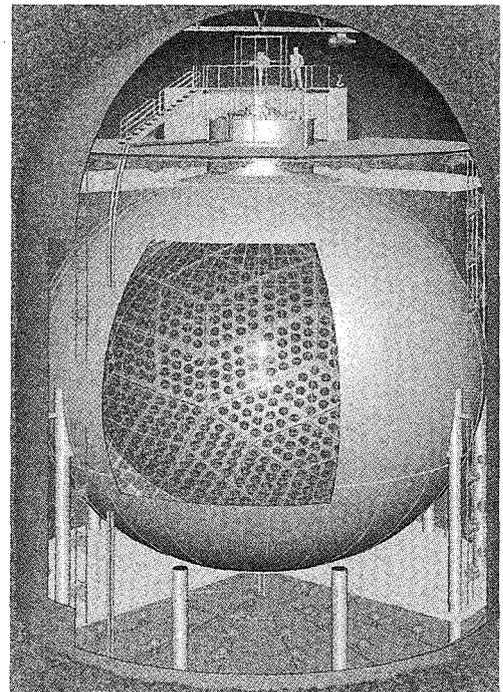


Fig.1 1000 ton liquid scintillator
neutrino/antineutrino detector
(KamLAND)

カムランドは、これまで自然放射能に邪魔されて検出が困難であった、低エネルギー・ニュートリノ反応現象の検出を可能にし、ニュートリノの謎を解く新しい実験的研究手段を提供する。特に、①敦賀や柏崎にある原子力発電所で生成されるニュートリノを検出することによって、ニュートリノ振動現象を検証し、ニュートリノ(ミュー・ニュートリノ)の質量

の発見を目指す；② ^8B 太陽ニュートリノと ^7Be 太陽ニュートリノをそれぞれ単独で検出することによって、30 年来の未解決現象である太陽ニュートリノ欠損問題の解明を目指す；③未だに検出されていない地球内部で生成されるニュートリノ検出の一番乗りを目指し、地球内部エネルギー生成機構や地球進化史の謎を解明する；④超新星爆発ニュートリノの検出による、星の進化、宇宙大規模構造形成の謎を解明する。そして、これらの研究を通して、素粒子物理学、宇宙物理学、地球物理学の新しい研究領域を開拓することを目的に掲げた。データ収集は順調に進行し、2002 年 12 月に原子炉反ニュートリノ消失の発見、2005 年 3 月に原子炉反ニュートリノ振動現象の検証、2005 年 7 月に地球反ニュートリノの初検出の成果が得られた。これらを以下に紹介する。

(1) 「原子炉反電子ニュートリノ消失の発見とニュートリノ振動の検証」

2002 年 1 月から実験を開始したカムランドは、神岡周辺の原子力発電所から主に飛来する原子炉反電子ニュートリノの測定を行い、3 月～10 月までのデータを用いた解析によって、エネルギー 3.4 MeV 以上の反電子ニュートリノを 54 個検出した。一方、この期間中に日本や周辺国の原子力発電所で作られ、カムランドで検出される反電子ニュートリノの予測数は 86.8 ± 5.6 であった。この結果、観測数は明らかに予測数より少なく、99.5%の信頼度で原子炉反電子ニュートリノ消失現象が初めて観測された。そして、質量を持つニュートリノが引き起こすニュートリノ振動の可能性を強く示唆した。その後、カムランドはデータ収集を継続し、2004 年 1 月までのデータ解析によって、原子炉反電子ニュートリノ消失現象を 99.998%の信頼度で再確認した。さらにニュートリノ振動パターンを 99.7%の信頼度で観測した。スーパーカミオカンデが発見した大気ニュートリノ（ミューニュートリノ）振動とは異なる、反電子ニュートリノ振動が初めて検出された。

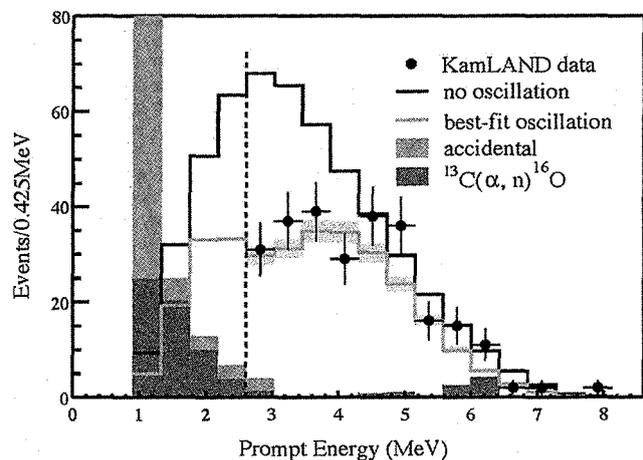


Fig. 2 Evidence for reactor antineutrino disappearance and spectral distortion

カムランドはデータ収集を継続し、2004 年 1 月までのデータ解析によって、原子炉反電子ニュートリノ消失現象を 99.998%の信頼度で再確認した。さらにニュートリノ振動パターンを 99.7%の信頼度で観測した。スーパーカミオカンデが発見した大気ニュートリノ（ミューニュートリノ）振動とは異なる、反電子ニュートリノ振動が初めて検出された。

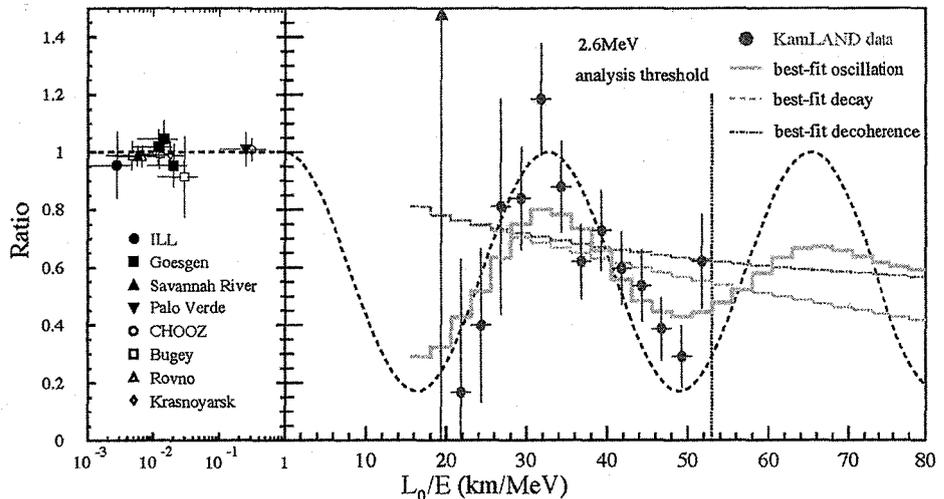


Fig. 3 Observation of oscillation pattern for reactor antineutrinos

カムランドにおける原子炉反電子ニュートリノ消失現象の観測と反電子ニュートリノ振動の検証は、フレッド・ライネスが 1953 年にニュートリノを発見して以来、今日まで行なわれて

きた反電子ニュートリノ振動探索に終止符を打った。そして粒子・反粒子対称性のもとで、30 年来の謎であった太陽ニュートリノ欠損現象が、太陽磁場や未知の素粒子反応ではなく、ニュートリノ振動が原因であることを証明し、地上の実験室レベルの研究によって太陽ニュートリノ問題を解決した。2003 年に公表した「原子炉反電子ニュートリノ消失現象の観測」は、米国 I S I トムソン社調べの論文被引用数において、2003 年および 2004 年の 2 年間連続して物理学分野の世界第一位にある。

(2) 「地球反ニュートリノの初検出によるニュートリノ地球科学の開拓」

2005 年 7 月、カムランドはこれまでに蓄積した 749 日分のデータを解析し、地球内部に存在するウランやトリウム崩壊に伴って生成される地球反電子ニュートリノの初検出に成功した。ウランやトリウム崩壊の際に発生する放射化熱は、地球形成期に蓄積された微惑星の衝突エネルギーの拡散熱とともに地球内部エネルギーの源泉であり、マントルやコアの対流などの地球内部運動や地球形成・進化を理解する上で、基本的な要素である。このため、地球反電子ニュートリノの検出はニュートリノを手段とする新しい研究分野、ニュートリノ地球科学を開拓するものである。

地球反電子ニュートリノのエネルギー領域で検出された 152 個の反電子ニュートリノ候補の中から、原子炉反電子ニュートリノ事象や液体シンチレータ内の放射能に由来する擬似事象を差し引いた結果、計 25 個の地球反電子ニュートリノが検出された (Fig. 4)。この量は、地球物理学や地球化学の知識を総集して構築された地球内部モデルから予測される 19 個とほぼ一致する。また、太陽系内の物質に共通と考えられているトリウム/ウラン比=3.9 を用いて、検出された事象数とエネルギー分布を再現するよう最尤法によって求められた地球反電子ニュートリノ数は、中心値で 28 個、90%の信頼度で 4.5~54.2 個であった (Fig. 5)。また、99%の信頼度で放射化熱の発熱量の上限値 60 TWを得た (現行地球モデルでは 20 TW)。これらの結果はまだ精度的に十分ではないとはいえ、これまでの地球内部モデルの予測と矛盾しない。

カムランドの今後のデータから、地球内部の放射化熱量やウラン/トリウム比の直接測定など、地球科学へ豊富な知見がもたらされる。さらに、地球上の数箇所にカムランド型検出器を設置することによって、ニュートリノによる地球内部構造の 3 次元探索が可能となり、ニ

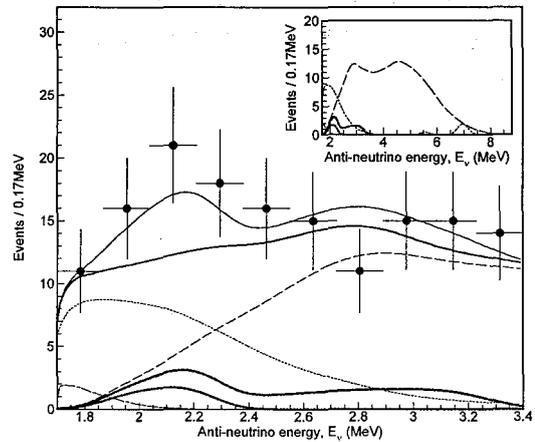


Fig. 4 Observed and expected antineutrino energy spectra

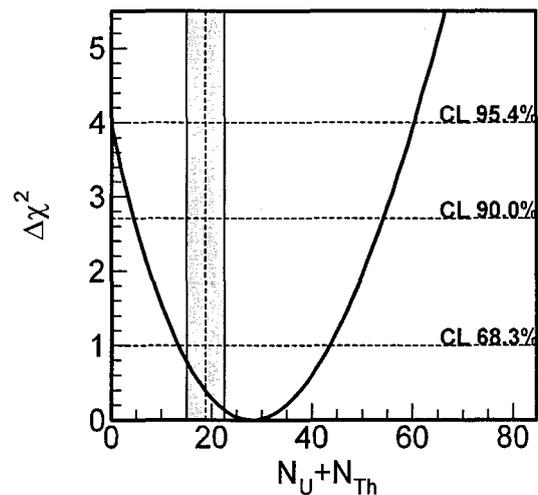


Fig. 5 Confidence interval for the number of geoneutrinos detected.

ニュートリノ地球科学研究のさらなる展開が期待される。

今後カムランドは、時間・位置・エネルギー較正精度の向上、液体シンチレータを純化することによる低バックグラウンド検出器の実現、データ収集系の性能向上を実現するために、4 π 検出器性能較正装置の開発、蒸留装置・高純度窒素ガス製造装置・放射性気体用脱気装置等の液体シンチレータ純化装置の開発、データ収集用時間・電荷取得電子回路の開発を行う。そして、原子炉反ニュートリノと地球反ニュートリノの高精度・高精密測定と⁷Be太陽ニュートリノの単独初検出を目指す。

カムランド実験は現在、東北大、UCバークレイ、スタンフォード大、カリフォルニア工科大等の米国14研究機関、中国高能物理学研究所、仏国ボルドー大との共同研究として遂行されている。

**Positron annihilation for characterization of solids.
Advantages and limitations for the free volume studies.**

(Semenov Institute of Chemical Physics Russian Academy of Sciences)

V.P. Shantarovich.

Positron is a particle of antimatter, particularly an antiparticle of electron, and therefore is not able to survive for a long time being surrounded by the matter. Positron and electron annihilate, i.e. disappear together, emitting, in the most cases, of two portions of energy (two annihilation γ -rays) which are equivalent to the rest mass of electron or positron. Measurements of angular distribution of annihilation γ -rays, their momentum and also the time of positron survival in the matter (positron annihilation lifetime) provide one with the novel approach to the studies of substance properties. General information on the processes of positron annihilation, positronium formation and its transformations together with variety of experimental techniques is discussed. Finally, the approach is illustrated on example of free volume studies in polymers.

There are three main directions in positron (e^+) annihilation studies and application of these information in physico-chemical research: (1) electron structure and defects in crystals; (2) effects of positronium (denoted as Ps) formation in e^+ spur and Ps chemical reactions; (3) *ortho*-Ps "pick-off" annihilation and free volume studies.

Direction (1) is covered mostly by the book [1]. Positronium atom, mentioned in the direction (2), is a bound state of positron and electron existing in the two spin states (*ortho*- and *para*-), depending on the relative orientation of electron and positron spins. *Ortho*-state is a long-lived one, and main information is taken mostly from variations of *o*-Ps lifetime and its intensity in the lifetime distribution of positron annihilation [2,3]. This information is readily obtained from analogies of chemical transformations of *ortho*-Ps and chemical reactions of stable free radicals [4] and also from the comparison of radiation yields of positronium and radiolytic hydrogen [3,4]. Positronium formation in a positron spur explains the connection of this effect with radiation chemistry. On the other hand, Ps atom can be considered as lightest hydrogen isotope, and this explains connection of this field with radiochemistry [4]. Being one of the lightest particles, positronium is a quantum particle, having its quantum properties, particularly tunneling effect. This is why Ps rate constants for similar (to hydrogen) interactions are three-four orders of magnitude higher than for the normal atoms. This comparison gives information useful for chemical kinetics.

Another specific feature of Ps is so called "Pick-off" annihilation. Because of the influence of repulsive exchange interaction, Ps atom tends to localize in elementary free volumes (EFV) of the solid structure, and since Ps annihilation lifetime depends on the size of

the free volume, we obtain a sensitive instrument for the studies of this important characteristic of the matter. Dependence of o-Ps lifetime on the hole size is determined by the well known semi-empiric formula:

$$\lambda_i = \tau^{-1}_i = \lambda'_0 + 2 \left[1 - \frac{R_i}{R_i + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \text{Sin} \frac{2\pi R_i}{R_i + \Delta R} \right], \quad \text{ns}^{-1} \quad (1)$$

where lifetime τ_i corresponds to the effective hole radius R_i , and ΔR_i is an empirical parameter. Calculation of the free volume holes density N_i seems to be more difficult, and the approach is dependent on some additional information about the substance, such as the ratio between annihilation rate of non-trapped o-Ps λ_f and the trapping rate γ_i^t .

$$I_i = (3/4)Q \left\{ v_i^t / (\lambda_f - \gamma_i + \sum_i v_i^t) \right\}, \quad (2)$$

where Q is a fraction of positrons forming Ps in a system. The trapping rate $v_i^t = 4\pi D^{Ps} R_i N_i$ and D^{Ps} means diffusion coefficient of non-localized Ps, R_i is a radius for interaction, which we suppose equal to the EFV effective radius, N_i is the number density of trapping centers of a given type. The simplest case is when $\lambda_f > \gamma_i^t$. However, if $\lambda_f < \gamma_i^t$, I_i becomes independent on γ_i^t and can not be used for calculation of N_i any more: $I_i = (3/4)Q$. In this case, if the positron annihilation lifetime spectrum contains several o-Ps components,

$$I_i = (3Q/4)v_i^t / \sum_i v_i^t = (3Q/4)R_i N_i / \sum_i R_i N_i,$$

and for the holes of two types k and m

$$I_k / I_m = R_k N_k / R_m N_m \quad (3)$$

Information on the specific surface and bulk density can be useful here for calculations of N [5]. Finally, if there is only one o-Ps component in the PAL spectrum, temperature dependence of o-Ps lifetime close to the glass-transition point (T_g) can be used in combination with Simha-Boyer formula:

$$h_g = (\alpha_r - \alpha_g) / (\alpha_{h,r} - \alpha_{h,g}); \quad h_g = 0.113 / \{ T_g (\alpha_{h,r} - \alpha_{h,g}) \} \quad (4)$$

Here, $h_g = v_g N_g$ stands for fractional free volume of a studied material, and α_i means temperature expansion coefficients for a material as a whole and individual holes above and below T_g .

Finally the question comes up about diffusion coefficient of non-localized Ps (D^{Ps}) included into equation (2). While for glassy polymers it is approximately known and is about

$10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, there is no direct information about the crystal phase, where Ps may exist in inter-crystallite sites. We give hereby annihilation characteristics of apatite (CaCO_3). They include results for the two o-Ps components, numbered as “3” and “4”.

Table 1 Annihilation characteristics of vaterit (CaCO_3)

$\tau_1, \text{ ns} / I_1 \%$	$\tau_2, \text{ ns} / I_2 \%$	$\tau_3, \text{ ns} / I_3 \%$	$\tau_4, \text{ ns} / I_4 \%$
0.274 ± 0.004	0.530 ± 0.0035	1.89 ± 0.16	22.87 ± 2.36
80.87 ± 2.65	15.22 ± 2.48	1.74 ± 0.22	2.16 ± 0.003

Long-lived component $\tau_4 = 22 \text{ ns}$ clearly indicates existence of trapped o-Ps. According to (1), the longest lifetime corresponds to pore effective radius $R = 10 \text{ \AA}$.

Even longer lifetimes were observed in the glassy cross-linked polystyrene LPS150X [5], where three o-Ps components were found, using the relation (3).

Table 2. Annihilation characteristics of super-cross-linked polystyrene LPS 150X

PAL data	$\tau_3, \text{ ns} / I_3 \%$	$\tau_4, \text{ ns} / I_4 \%$	$\tau_5, \text{ ns} / I_5 \%$
	1.23/5.47	6.12/5.20	52.13/29.29
$R_i, \text{ \AA}$	2-3	5	14
$N_i, \text{ cm}^{-3} \cdot 10^{19}$	7.3	4.5	2.3

Free volumes here are so large that direct comparison with the results of low-temperature sorption of N_2 and Brunauer-Emmett-Teller analyses becomes possible. Results of sorption experiments are shown in Figs.1,2. The data in Fig.1 (CaCO_3) are interesting due to the fact that for the first time the case is found when Ps atom is sensitive not to the all (Fig.2) but only to the part of the size distribution of elementary free volumes (actually to the left part), sizes about 10 \AA . Ps is not able to find larger volumes during its lifetime. This fact gives a chance to determine the mobility of Ps atom in the crystal phase, since we know concentration of holes (distance between holes) and, correspondingly, Ps diffusion length before trapping. As seen from Fig.1, Ps is sensitive to concentration of holes $2-3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Correspondingly Ps diffusion coefficient (D^{Ps}) in the crystallites of CaCO_3 is $0.4 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$. Figure 2 and Table 2 show that in a glassy polymer structure Ps is sensitive only to three order of magnitude higher concentrations. Correspondingly, we come to the value $D^{Ps} = 0.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ in polymer glasses, which is typical for disordered structures. In conclusion, positron annihilation studies, being correctly applied, are able to give valuable information on the solid state structure.

References

[1] Positrons in Solids. In: Topics in Current Physics 12. Ed: P. Hautojarvi, Springer-Verlag,

Berlin, 1979.

[2] O.E. Mogensen, Positron Annihilation in Chemistry. Springer Series in Chemical Physics 58, Springer Verlag, Berlin, 1994.

[3] Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry. Ed: Y.C. Jean, P.E. Mallon, D.M. Schrader. World Scientific, New Jersey, 2003.

[4] V.P. Shantarovich, T. Suzuki, C. He. A possibility to study the properties of substances using positronium as a simplest "labeled" atom. J. Radioanal.Nucl.Chem. 2003, N1, v.255, p.165.

[5] V.P. Shantarovich, T. Suzuki, C. He, V.A. Davankov, A.V. Pastukhov, K. Kondo, Y. Ito. Positron annihilation study of hyper-cross-linked polystyrene networks. Macromolecules 2002, V.35, N26, p.9723.

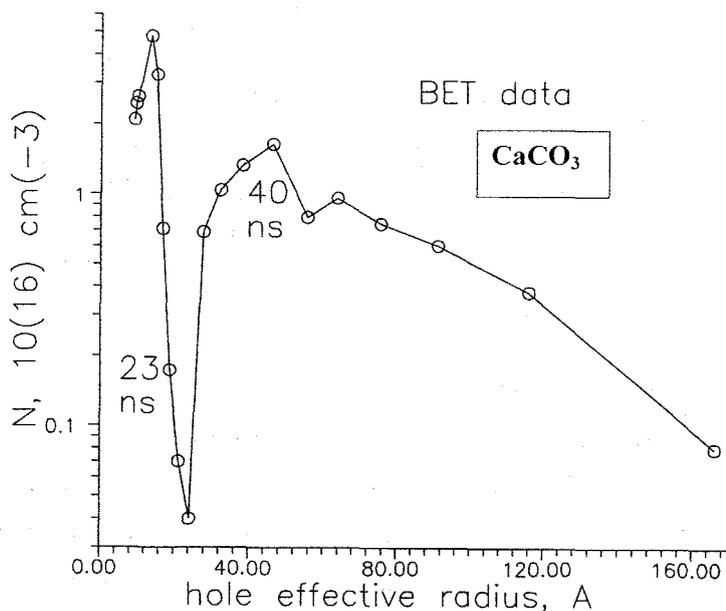


Fig.1 Size distribution of elementary free volumes in vaterite (CaCO_3) obtained from low-temperature sorption of nitrogen gas (Brunauer-Emett-Teller method).

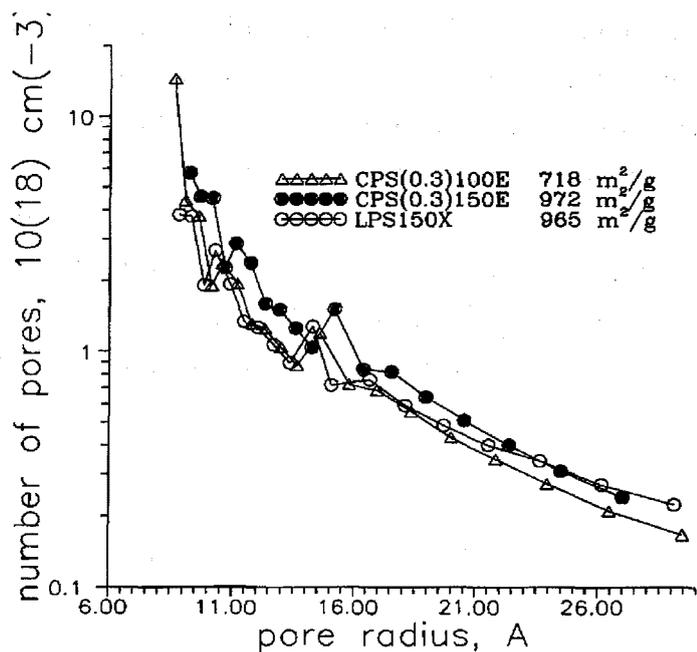


Fig.2 The same as Fig.1, only for cross-linked polystyrenes, LPS150X particularly [5].

多くの核種のみスバウアー分光による無機化合物の構造と結合状態に関する研究

(東邦大理) 竹田 満洲雄

これまでに $^{57}\text{Fe}^{1-4,8}$ 、 $^{61}\text{Ni}^{5)}$ 、 $^{119}\text{Sn}^{6,7)}$ 、 $^{121}\text{Sb}^{8-11)}$ 、 $^{125}\text{Te}^{12,13)}$ 、 $^{127}\text{I}^{8,14-16)}$ 、 ^{151}Eu 、 $^{161}\text{Dy}^{17)}$ 、 $^{155}\text{Gd}^{18-22,24)}$ 、 $^{166}\text{Er}^{23,24)}$ 、 $^{197}\text{Au}^{25,26)}$ および $^{237}\text{Np}^{27-29)}$ の 12 核種のみスバウアー分光を用いて、これらの元素の化合物の構造と結合の研究をしてきた。

一人の研究者がこのように多くのみスバウアー元素の研究をしているのは、世界的に稀有である。特に原子炉やサイクロトロンを用いて放射化学的技法により 6 元素のみスバウアー線源を作製してみスバウアー分光の有用性を明らかにしたことは特筆すべきことである。

本研究はこの点でみスバウアースペクトルの測定技術・方法論の発展に大きな寄与をした。

市販のみスバウアー線源 $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$ 、 $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ 、 $\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$ 、 $^{125}\text{I}/\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}^{125\text{m}}\text{Te}$ 、 $^{151}\text{SmF}_3$ および ^{241}Am を用いて ^{57}Fe 、 ^{119}Sn 、 ^{121}Sb 、 ^{125}Te 、 ^{151}Eu および ^{237}Np のみスバウアー分光を行ない、これらの化合物について構造化学的に極めて有用な知見を得た。

そしてサイクロトロンを用いて $^{58}\text{Ni}(\alpha, p)^{61}\text{Cu}$ 反応により ^{61}Ni のみスバウアー線源 $^{61}\text{Cu}/\text{Cu}$ を作製した。また東海村原研の原子炉内中性子照射を行ない、 $^{126}\text{Te}(n, \gamma)^{127\text{m}}\text{Te}$ 、 $^{154}\text{Sm}(n, \gamma)^{155}\text{Sm} \rightarrow ^{155}\text{Eu}$ [β^- 壊変]、 $^{160}\text{Gd}(n, \gamma)^{161}\text{Gd} \rightarrow ^{161}\text{Tb}$ [β^- 壊変]、 $^{165}\text{Ho}(n, \gamma)^{166}\text{Ho}$ および $^{196}\text{Pt}(n, \gamma)^{197}\text{Pt}$ 反応により $^{127\text{m}}\text{Te}/\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ 、 $^{155}\text{Eu}/^{154}\text{SmPd}_3$ 、 $^{161}\text{Tb}/\text{GdF}_3$ 、 $^{166}\text{Ho}/\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{H}_2$ および $^{197}\text{Pt}/\text{Pt}$ みスバウアー線源を作製し、 ^{127}I 、 ^{155}Gd 、 ^{161}Dy 、 ^{166}Er および ^{197}Au の化合物のみスバウアー分光を行ない構造と結合に関する重要な知見を得た。

特筆する成果として、酸素および窒素原子で配位した 28 種の Gd(III)錯体に始めて ^{155}Gd みスバウアー分光を適用し、希土類元素錯体が共有結合性を持つことを始めて実験的に明らかにした²¹⁾。また配位原子からの電子が Gd の 6s 軌道 (4f 軌道でなくて) に供与されていることを見いだした (Fig. 1)。窒素原子が配位した Np(VI)錯体の ^{237}Np みスバウアー分光を始めて行ない、配位原子からの電子が Np の 5f 軌道 (7s 軌道ではなくて) に供与されていることを明らかにした。同じ f ブロック系でもランタノイドとアクチノイドで結合の様式が異なることを明確にした。

また、Sb(III)の孤立電子対の立体化学的効果を 52 種の化合物について ^{121}Sb みスバウアー分光により研究し、その立体化学的活性 (孤立電子対の p 軌道性) が配位原子の種類と配位構造に依存することを明らかにした¹¹⁾。同じ電子配置の Te(IV)化合物でも同様のことを見いだした¹²⁾。

更に、 ^{121}Sb と ^{127}I みスバウアー分光により等電子構造の Sb(V)^{9,10)} と I(III)¹⁴⁾ で同じ

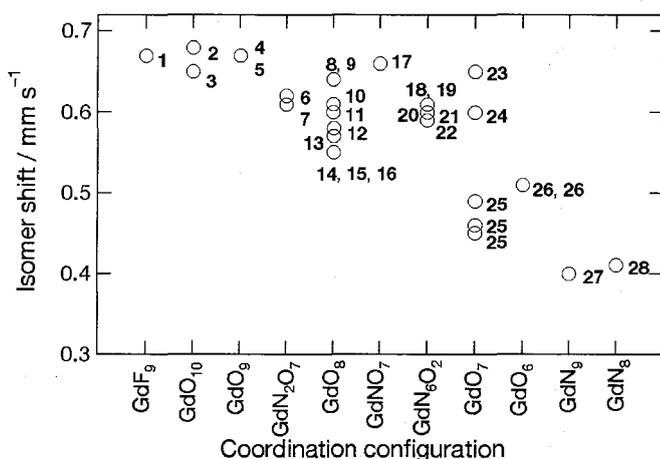


Fig. 1 Plot of isomer shifts against coordination configuration around Gd(III) ions

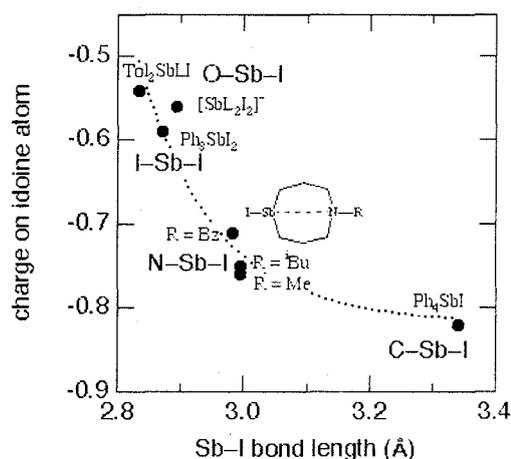


Fig. 2 Relationship between charge on iodine atom and Sb-I bond length for Sb Compounds

三方両錐 (I は孤立電子対を含めて擬三方両錐) 型をとる錯体について、アピカル方向の超原子価結合 (三中心四電子結合) の本質を明らかにした。

ヨウ素のメスバウアー分光からヨウ素原子の価電子のポピュレーション (数) を知る事が出来る。Fig. 2 はいろいろな Sb-I 結合を持つ Sb(V)化合物について、メスバウアー分光から得たヨウ素原子上の電荷と Sb-I 結合距離との関係を示したものである。結合が長くなるにつれてヨウ素原子上の負電荷が増加していく、つまり結合のイオン性が大きくなっていく事を示している¹⁴⁾。

また、⁵⁷Fe メスバウアー分光により鉄(III)ポルフィリン錯体について、世界で二番目と三番目の極めて稀な鉄(III)中間スピンのスピノクロスオーバー錯体を見つけた¹⁻⁴⁾。

文献

- 1) T. Ikeue, Y. Ohgo, T. Yamaguchi, M. Takahashi, M. Takeda and M. Nakamura; Saddle-shaped six-coordinate iron (III) porphyrin complexes showing a novel spin crossover between $S = 1/2$ and $S = 3/2$ spin states. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2617-2619 (2001).
- 2) Y. Ohgo, S. Neya, T. Ikeue, M. Takahashi, M. Takeda, N. Funasaki and M. Nakamura; Molecular structures of five-coordinated halide ligated iron(III) porphyrin, porphycene, and corphycene complexes. *Inorg. Chem.*, **41**, 4627 - 4629 (2002).
- 3) T. Sakai, Y. Ohgo, T. Ikeue, M. Takahashi, M. Takeda and M. Nakamura; Formation of the intermediate-spin iron(III) porphyrin complexes with $(d_{xz}, d_{yz})^3(d_{xy})^1(d_{z^2})^1$ electron configuration. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13028-13029 (2003).
- 4) Y. Ohgo, T. Ikeue, M. Takahashi, M. Takeda and M. Nakamura; Anomalous difference in magnetic behavior between highly saddled iron(III) porphyrin complexes in the solid state. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 798-809 (2004).
- 5) F. Ambe, S. Ambe, M. Takeda, H. H. Wei, K. Ohki and N. Saito; Radiochemical

- preparation of ^{61}Cu -copper single line source for the measurement of the Mössbauer effect in ^{61}Ni . *Radiochem. Radioanal. Letters*, **1**, 341 – 344(1969).
- 6) M. Takeda, H. Mabuchi and T. Tominaga; A tin-119 Mössbauer study of chinese bronze coins. *Radiochem. Radioanal. Letters*, **29**, 191 – 197 (1977).
 - 7) M. Takeda, H. Kanno and T. Tominaga; Mössbauer spectroscopic studies of Sn(IV) in glassy aqueous solutions. *J. Phys. Colloq.*, **40**, C2-345 – 346 (1979).
 - 8) A. Ishiguro, M. Takahashi and M. Takeda; ^{121}Sb , ^{57}Fe and ^{127}I Mössbauer spectroscopic study on antimony - transition metal bond in metal carbonyl derivatives of tertialy stibines. *J. Organometal. Chem*, **611**, 558-565 (2000).
 - 9) M. Takeda, M. Takahashi, Y. Yanagida, S. Kojima and K. -y. Akiba; ^{121}Sb Mössbauer Spectra of Hexafluorocumyl Alcohol Complexes of Sb(V), and of Sb(III) with Negative Quadrupole Coupling Constants. *Chem. Lett.*, **1993**, 2037 – 2040.
 - 10) M. Takahashi, A. Ishiguro, M. Maeda, M. Takeda, K. Toyota, Y. Yamamoto and K.-y. Akiba; ^{121}Sb Mössbauer spectra of hypervalent complexes having an antimony-transition metal bond and partial quadrupole coupling constants. *Z. Naturforsch.*, **57a**, 631 – 39 (2002).
 - 11) R. Ohyama, M. Takahashi and M. Takeda; Study on stereochemical activity of lone pair electrons in sulfur and halogen coordinated antimony(III) complexes by ^{121}Sb Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, **156-157**, 359-364 (2004).
 - 12) M. Takeda and N. N. Greenwood; Tellurium-125 Mössbauer spectra of some mixed oxides of tellurium(IV) and some mixed-valence oxides of tellurium(IV, VI). *J. Chem. Soc., Dalton*, **1975**, 2207 – 2212.
 - 13) M. Takeda and N. N. Greenwood; Tellurium-125 Mössbauer spectra of some tellurium subhalides. *J. Chem. Soc., Dalton*, **1976**, 631 – 636.
 - 14) M. Takeda, M. Takahashi, K.-y. Akiba and S. Kojima; The relation between Sb—I bond lengths and charges on iodine atoms determined by ^{127}I Mössbauer spectroscopy. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **255**, 275-278 (2003).
 - 15) T. Nishimura, H. Iwasaki, M. Takahashi and M. Takeda; ^{127}I Mössbauer spectra for phenyliodonium ylides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **255**, 499-502 (2003).
 - 16) T. Nishimura, H. Iwasaki, M. Takahashi and M. Takeda; ^{127}I Mössbauer spectra for phenyliodonium ylides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **255**, 499-502 (2003).
 - 17) K. Suzuki, T. Kitazawa, M. Takahashi and Takeda; ^{161}Dy Mössbauer spectra for cyano coordination polymer compounds. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **255**, 305-309 (2003).
 - 18) J. Wang, H. Otake, A. Nakamura and M. Takeda; Correlation of crystal structures with electric field gradients in the fluorite- and pyrochlore-type compounds in the Gd_2O_3 - ZrO_2 system. *J. Solid State Chem.*, **176**, 105-110 (2003)
 - 19) J. Wang, M. Takahashi, T. Kitazawa and M. Takeda; ^{155}Gd Mössbauer spectra of some Gd(III)- β -diketonato complexes. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **255**, 195-9 (2003).

- 20) M. Takeda, J. Wang, T. Nishimura, K. Suzuki, T. Kitazawa and M. Takahashi; ^{155}Gd Mössbauer isomer shifts and quadrupole coupling constants of gadolinium complexes. *Hyperfine Interactions*, **156/157**, 359-364 (2004).
- 21) M. Takeda, J. Wang, T. Nishimura, K. Suzuki, T. Kitazawa and M. Takahashi; ^{155}Gd Mössbauer isomer shifts and quadrupole coupling constants of gadolinium complexes. *Hyperfine Interactions*, 156/157, 359-364 (2004).
- 22) Nakamura, H. Otake, J. Wang and M. Takeda; ^{155}Gd Mössbauer spectroscopic and X-ray diffraction study of the $\text{Zr}_{1-x}\text{-Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($0 < x \leq 1.0$) system. *J. Phys.Chem.Solids*, **66**, 356-363 (2005).
- 23) J. Wang, M. Takahashi and M. Takeda; Crystal structures and ^{166}Er Mössbauer spectra for some β -diketonatoerbium(III) complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 735 – 40 (2002).
- 24) M. Takeda, J. Wang, M. Takahashi, T. Shishido, A. Yoshikawa, A. Nakamura; ^{166}Er and ^{155}Gd Mössbauer spectroscopy of R–Rh–B (R=Er, Gd) system. *J. Alloys Compd.* (In press)
- 25) M. Takeda, M. Takahashi, Y. Ito, T. Takano, M. A. Bennett and S. K. Bhargava; ^{197}Au Mössbauer spectra of binuclear gold(I) and gold(II) complexes containing bridging cyclometalated arylphosphine or arylarsine ligands. *Chem. Lett.*, **1990**, 543 – 546.
- 26) S.K. Bhargava, F. Mohr, M. Takahashi and M. Takeda; ^{197}Au Mössbauer spectroscopy studies of some cyclometalated gold dimers. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1051-1053 (2001).
- 27) J. Wang, T. Kitazawa, M. Nakada, T. Yamashita, M. Takeda; ^{237}Np Mössbauer spectra for neptunyl(VI) oxalate $\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and amorphous neptunyl(VI) hydroxide $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. *J. Nucl. Sci. Technol, Suppl.*, **3**, 429-432 (2002).
- 28) J. Wang, T. Kitazawa, M. Nakada, T. Yamashita and M. Takeda; Structural characterization of neptunyl(VI) trinitrato complexes, $\text{M}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{NH}_4^+$ and K^+). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 253 – 257 (2002).
- 29) M. Nakada, T. Kitazawa, T. Saito, J. Wang, M. Takeda, T. Yamashita and M. Saeki; A new type of neptunyl(VI) hydroxide which is topologically similar to $\alpha\text{-UO}_2(\text{OH})_2$. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1375-1378 (2003)

特記事項

- (1) 筆者は、日本化学会の「メスバウアー分光研究会」を創始し、その初代会長となった。この研究会には日本物理学会などの他の学・協会の会員も加入している。
- (2) 国際的には International Board on the Application of the Mössbauer Effect および International Advisory Board of Mössbauer Effect Reference and Data Journal のメンバーとしても活躍している。

Structural studies of inorganic compounds by using Mössbauer spectroscopy of many nuclides.

Takeda, M.

ヘリウムガス中を運動する超重元素の平均平衡電荷に関する基礎研究 —超重元素合成実験への寄与—

(理研) ○ 加治大哉

はじめに

周期表の末端に位置する超アクチノイド元素(超重元素)は、低エネルギー重イオン完全核融合反応を用いた人工的な合成方法によって発見がなされている。超アクチノイド核種(超重核)を合成するためには大強度重イオン加速器が必要不可欠であるが、大強度重イオンビームに耐える標的や合成した核種を確認するための実験システム(大効率かつ高分離能の反跳分離装置、原子1個からでも核種を同定できる検出器系)も合わせて必要となる。私は、理化学研究所にある気体充填型反跳分離装置がリングサイクロトロン加速器施設から重イオン線形加速器施設へ移設する段階(2001年)から本研究課題に取り組み、超重核探索に必要な実験システムの構築とその最適化に携わった。特に、気体充填型反跳分離装置を適切に動作させるのに必要なパラメーターであるヘリウムガス中を運動する重イオンの平均平衡電荷に関する基礎研究を行った。これらの研究結果を基にして超重核探索のための適切な磁場設定条件を決める経験式を導き、超重核 ^{265}Hs , ^{271}Ds , ^{272}Rg , $^{277}112$, および $^{278}113$ の探索へ適用した。各々の超重核探索の成功には、ビームの入射エネルギーなどの合成条件の適切さに加えて気体充填型反跳分離装置の磁場設定が適切に行われた点も大きく寄与している。また、確認に成功した新核種 $^{278}113$ は、原子番号 113 の同位体として世界で初めて原子番号と質量数を実験的に決める事ができた点についても特記しておく。以下に、これらの研究の概要を示す。

研究概要

本研究は、理化学研究所の重イオン線形加速器施設に設置された気体充填型反跳分離装置(GARIS)を用いて行った。GARISの概略図を図1に示す。GARISは、核反応によって生成する生成核を入射粒子や副反応生成物から分離して検出器系へと搬送する役割を果たす。GARISは、そのチェンバー内に約86Paのヘリウムガスを充填して使用する。GARISの動作原理を図2に示す。反跳生成核が標的から出てきた直後は運動量についても電荷に関しても広い幅をもっているため、真空の双極子磁場中を移動する反跳イオンは限られた電荷をもつものしか収集することができない[図2(a)]。一方、ヘリウムガスを充填した双極子磁場中では、ヘリウム原子と荷電交換衝突を繰り返しながら運動するため反跳イオンの電荷分布は平均平衡電荷 q_{ave} を中心としてガウス分布する[図2(b)]。真空中では収集できなかった電荷をもつ反跳イオンも集めることができるため、GARISは高い収集効率をもつ。しかしながら、ヘリウムガス中を運動する反跳イオンの平均平衡電荷がわからなければ、その特徴を生かすことはできない。そこで、未知の超重核探索における磁場設定条件を予測するため、ヘリウムガス

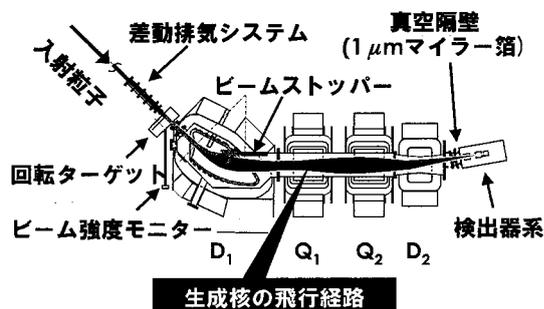


図 1. 気体充填型反跳分離装置(GARIS)。D₁-Q₁-Q₂-D₂の配置をとる4つのマグネットから構成される(D: 双極子, Q: 4重極)。

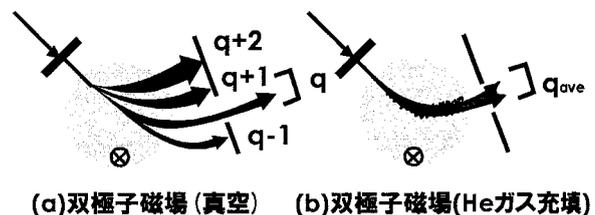


図 2. GARISの動作原理。双極子磁場中を運動する反跳イオンの様子。(a)真空中, (b)ガス充填。

中を運動する既知核種の平衡電荷分布に関する基礎データの取得を試みた。低エネルギー重イオン源として標的物質(^{169}Tm , ^{208}Pb , ^{209}Bi)の0度方向へのラザフォード散乱核および核反応によって生成した蒸発残留核(^{193}Bi , ^{196}Po , ^{200}At , $^{204, 203}\text{Fr}$, ^{212}Ac , ^{234}Bk , ^{245}Fm , ^{254}No , ^{255}Lr)を用いて測定を行った。検出器系には飛行時間検出器と位置敏感型シリコン半導体検出器の組み合わせたものをGARISの焦点面に設置し、生成核およびその娘核に固有なアルファ線を観測することによって核種同定を行った。測定した平衡電荷分布の一例として、反跳速度 $v/v_0=2.22$ (v_0 : Bohr 速度)で運動する ^{245}Fm の結果を図3に示す。GARISの磁場条件を変えながら得られた分布の最適な磁場条件 $B\rho$ から、以下の式を用いて平均平衡電荷を導出した(A : 反跳イオンの質量数)。

$$q_{ave} = \frac{0.02267 \times A \times v/v_0}{B\rho}$$

他の核種についても同様にして、平均平衡電荷を導出した。得られた値を $(v/v_0) \times Z^{1/3}$ に対して図4にプロットした。実験結果から得られた直線関係から、経験式 $q_{ave} = 0.625 \times (v/v_0) \times Z^{1/3}$ を得た(ただし、 $9.0 < (v/v_0) \times Z^{1/3} < 19.1$, $Z \geq 82$)。この経験式は、コールドフュージョン反応で生成される超重核の反跳速度領域を内挿によりカバーしている。そこで、この経験式から予測される磁場設定条件を基にして

$^{208}\text{Pb}(^{58}\text{Fe}, n)^{265}\text{Hs}$, $^{208}\text{Pb}(^{64}\text{Ni}, n)^{271}\text{Ds}$, $^{209}\text{Bi}(^{64}\text{Ni}, n)^{272}\text{Rg}$, および $^{208}\text{Pb}(^{70}\text{Zn}, n)^{277}\text{112}$ 反応による超重核探索を試みた。結果として、10原子の ^{265}Hs 、14原子の ^{271}Ds [1]、14原子の ^{272}Rg [2]、2原子の $^{277}\text{112}$ [3]の確認に成功し、経験式の妥当性を示すことができた。さらに重い113番元素に対してもこの経験式を適用し、 ^{70}Zn 粒子 1.7×10^{19} 個を ^{209}Bi 標的に照射することで新核種 $^{278}\text{113}$ を1原子合成し、その生成核に起因するアルファ壊変連鎖を観測した[4]。

今後の展開

今後も、113番元素の命名権取得に向けた超重核探索実験やホットフュージョン反応を用いた中性子過剰な超重核の探索などを通して、超重核関係のサイエンスの発展に貢献したいと考えている。

参考文献

[1] K. Morita, K. Morimoto, D. Kaji et al., EPJ A21, 257(2004). [2] K. Morita, K. Morimoto, D. Kaji et al., JPSJ 73, 1738(2004). [3] K. Morita, K. Morimoto, D. Kaji et al., RIKEN Accel. Prog. Rep. 38, 69(2004). [4] K. Morita, K. Morimoto, D. Kaji et al., JPSJ 73, 2593(2004).

Study on an average equilibrium charge state of a super-heavy element moving in a helium gas
-Contribution to a new super-heavy element discovery-
KAJI, D.

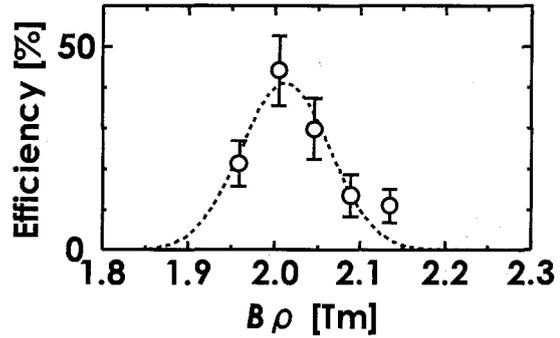


図3. $v/v_0=2.22$ で運動する ^{245}Fm の平衡電荷分布。

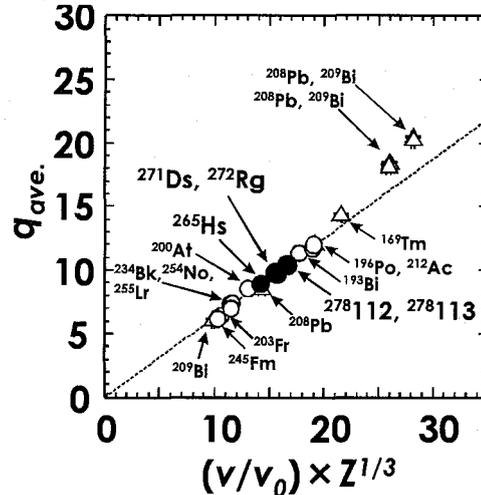


図4. ヘリウムガス中を運動する反跳イオンの平均平衡電荷の反跳速度依存性。

中高エネルギー領域における軽核生成核反応の研究

(高エネ研) 松村 宏

【はじめに】

重標的核のハドロンによる高エネルギー核反応において ${}^7\text{Be}$ や ${}^{24}\text{Na}$ の様な α 粒子より重く質量数 40 位までの軽核の生成断面積が顕著に高く、その軽核生成に対して 1956 年に R. Wolfgang ら[1]が、この当時既に知られていた蒸発過程、核破碎過程、核分裂過程では説明出来ない新しい過程として大きな核片が放出されることを描像して、「フラグメンテーション」と名付けた。大きな核片を理論的に作り出すことは難しく、様々なモデルが考案されているが、現在もなおフラグメンテーションの反応機構は明確になっていない[2,3]。また、1984 年には Rose and Jones[4]によりのクラスター壊変が発見され、冷原子核からも軽核が放出されていることが発見された。この様な軽核生成のメカニズムを解明して行く事で、核子多体系である原子核の我々のまだ知らない性質を知る事が期待出来る。本研究では、フラグメンテーションの反応機構を知る手がかりを探るために、中高エネルギーフラグメンテーションによる軽核生成の規則性について、核反応生成核の放射化学分離後の放射線測定により核反応収率を求めるといふ放射化学の手法を用いて調べた。以下にこの研究の概要を示す。

【研究概要】

光核反応では、フラグメンテーションが起こるだろうか？起こっていればハドロン誘起フラグメンテーションとは異なるのだろうか？本研究はここから始まった。光核反応は、原子核による光子の共鳴吸収によって誘起され、特に光子のエネルギーが 140MeV を超えると光子は原子核内単一核子に共鳴的に吸収され ((3,3)共鳴)、励起核子 (Δ) を生成する。生成した Δ は直ちに π 中間子と核子に壊変し、原子核内部で他の核子と核内カスケードを起こして核反応が進行する。核子-核子の強い相互作用を起点として始まるハドロン誘起核反応との入り口の大きな違いは、フラグメンテーションにも影響すると期待した。

東大核研の 1.3GeV 電子シンクロトロン及び東北大核理研の 300MeV 電子ライナックで加速された電子を薄い白金に照射して得られる制動放射線を照射に利用した。制動放射線は連続スペクトルを有するため、電子のエネルギー(E_0)を 200~1200MeV と様々に変化させて共鳴反応を調べた。 ${}^{\text{nat}}\text{B}$ から ${}^{197}\text{Au}$ まで 23 種類の標的について調べ、測定核は ${}^7\text{Be}$, ${}^{10}\text{Be}$, ${}^{22}\text{Na}$, ${}^{24}\text{Na}$, ${}^{28}\text{Mg}$ を選び、さらに ${}^{39}\text{Cl}$ 等も測定に加え、1000 におよぶデータを収集した[5-7]。近年発達した加速器質量分析法を ${}^{10}\text{Be}$ 定量に適用した事、及び極低放射能である ${}^{22}\text{Na}$ を金沢大 LLRL の極低レベル γ 線測定装置で定量出来た事で、 ${}^7\text{Be}$ - ${}^{10}\text{Be}$, ${}^{22}\text{Na}$ - ${}^{24}\text{Na}$ ペアと β 安定曲線の両側に位置する軽核対を測定出来たことは後述するように本研究に重要であった。

得られたデータは核破碎の収率値と合わせて検討し、中重及び重標的核においてフラグメンテーションによる ${}^7\text{Be}$, ${}^{10}\text{Be}$, ${}^{22}\text{Na}$, ${}^{24}\text{Na}$, ${}^{28}\text{Mg}$ 生成があることを発見した。さらに、 E_0 及び標的核質量に対する依存性を詳細に検討して、収率の核破碎生成成分とフラグメンテーション生成成分の経験式化に成功し、フラグメンテーション収率を定量的に抽出することが出来た。これにより、軽標的核からは主に核破碎残留核として作られること、重標的核からの軽核生成はフラグメンテーションが支配的であることを明らかにした。 β 安定曲線の中性子不足側の生成核のフラグメンテーション収率は、標的核が重くなるにつれて減少し、一方、中性子過剰側の生成核については増加した。これは収率比 ${}^{10}\text{Be}/{}^7\text{Be}$, ${}^{24}\text{Na}/{}^{22}\text{Na}$, ${}^{28}\text{Mg}/{}^{22}\text{Na}$, ${}^{28}\text{Mg}/{}^{24}\text{Na}$ が標的核の中性子・陽子比と相関した (図 1) ため、フラグメント生成に標的核の組成が強く反映した結果であると結論付けた。

これら光核反応の実験で得られたデータをハドロン誘起核反応のデータと比較しようと試みたが、既存の研究は意外と散発的であり、比較のための十分なデータがなかったため、次に、ハドロン誘起核反応のデータ収集を開始した。エネルギーは、比較が出来るよう光核反応の(3,3)共鳴の吸収エネルギーの近くを選択した。一つは、放医研の HIMAC を用いて 400MeV α 粒子誘起核反応について調べている。もう一つに、高エネ研 KENS に高エネルギー中性子照射コースを建設して[8], 中性子誘起核反応によるフラグメンテーションの収率測定を行っている。現在得られている結果では、ハドロン誘起核反応においてもフラグメント生成は標的核の組成を強く反映している。また、入り口反応が全く異なるにもかかわらず光核反応と α 粒子誘起核反応の Be 同位体収率比は非常に良く一致している。しかしながら、中性子核反応においては他の反応に比べて ^{10}Be 生成が優位に生成している興味深い結果が得られており、ハドロン核反応間でも入り口の違いがフラグメント生成に影響を与えている可能性がある[9]。

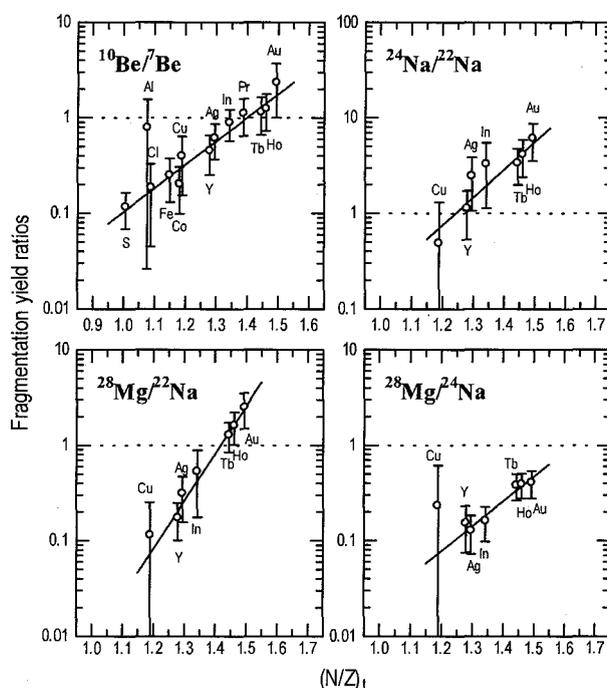


図1 光核反応($E_0 = 1000$ MeV)におけるフラグメンテーション収率比の標的核の中性子・陽子比依存性

【今後の研究展開】

同位体対の収率を測定する手法は、情報が断片的であるにもかかわらず、標的間の同位体分布の変化を表現することに非常に有効であった。現在、中性子誘起核反応及び α 粒子誘起核反応においてデータ蓄積中であり、今後さらに詳細な議論が可能になる。陽子誘起反応の調査も検討中で、入り口の差をより詳細に議論したい。また、核が相転移を起こすような高エネルギーでは全く違った軽核生成メカニズムであるという理論もあり、エネルギーによる軽核生成の変化も大変興味深い。他にも dE-E-TOF を用いたカウンター実験を実行中であり、物理情報を合わせてさらなる反応の理解を試みる。

【参考文献】

- [1] R. Wolfgang *et al.*, Phys. Rev., **103**, 394 (1956).
- [2] W. G. Lynch, Annu. Rev. Nucl. Part. Sci., **37**, 493 (1987).
- [3] J. Hüfner, Phys. Rep., **125**, 129 (1985).
- [4] H. J. Rose and G. A. Jones, Nature, **307**, 245 (1984).
- [5] S. Shibata *et al.*, Radiochim. Acta, **80**, 181 (1998).
- [6] H. Matsumura *et al.*, Radiochim. Acta, **88**, 313 (2000).
- [7] H. Matsumura *et al.*, Nucl. Instr. Meth. B, **223-224**, 807 (2004).
- [8] H. Matsumura *et al.*, Radiat. Prot. Dosim., to be published./ KEK-Preprint 2004-14
- [9] H. Matsumura *et al.*, Radiochim. Acta, to be published./ KEK-Preprint 2004-90

Radiochemical study of light fragment production at intermediate energies
MATSUMURA, H.

1. 研究の背景 アクチノイドの光誘起による発光現象はこれまで Cm(III), Am(III), U(VI) などについて確認され、その特性が研究されてきた。これらの蛍光特性を利用して開発されたいくつかの状態分析法は、対象イオンの第一配位圏内の水和数や配位環境の直接評価を可能とし、溶液化学研究に飛躍的な発展をもたらした。一方、4 価および 5 価アクチノイド溶存種については、ごく一部の錯体種を除けば蛍光は存在しないと考えられていた。[1] この「発光が起こらない」理由としては、4+という非常に強力な正電荷に強く引き寄せられた水分子による消光作用や、発光に適切な電子のエネルギーギャップが存在しないことなどが考えられてきた。これに対し、演者は溶液中の U^{4+} イオンの 5f 電子エネルギーレベルの解析から、 1S_0 レベルと 3P_2 レベル間のエネルギーギャップが約 17400cm^{-1} と比較的大きいことに着目した。「発光をする」 Cm^{3+} のエネルギーギャップが 16900cm^{-1} であることから、このエネルギーギャップが有望であることが分かる。以上のことから U^{4+} の 5f 電子をこの 1S_0 の準位に 245nm の励起光で励起すれば、このイオンが蛍光を発する可能性があると考え、実験を行った。

2. 実験 試料溶液は 1M 過塩素酸中の 0.01M UO_2^{2+} を白金黒を触媒とした水素ガス還元法により U^{4+} に完全に還元し調製した。この際、保持還元剤として 0.02 M の塩化ヒドロキシルアンモニウムを加えた。吸光光度計により U^{4+} の D_2O 溶液の光吸収スペクトルを波長 200～1800 nm の範囲で測定し、スペクトル解析から f-f 遷移のエネルギー準位を計算した。各準位に相当する紫外～可視光を励起光とし、蛍光光度計により発光スペクトルを 250～900 nm の範囲で測定し蛍光を探索した。さらに、ここから得られた幾つかの発光ピークに対して励起スペクトルを測定した。時間分解蛍光スペクトルと蛍光寿命は、エキシマ (Xe Cl) /色素レーザーからのパルス光 (波長 490 nm) の第 2 高調波 (245 nm) を励起光として測定した。液体窒素温度での蛍光測定には石英の測光部の付いたデュワーを用いた。

3. 結果と考察 蛍光光度計での測定の結果、当初予測した通り励起準位 1S_0 に相当する 40820cm^{-1} (245 nm) の紫外光を励起光としたときに、はっきりとした構造を持つ発光スペクトルが得られ、蛍光が検出された。得られた発光スペクトルと吸収スペクトルおよび励起スペクトルを Fig. 1 のように比較した結果から発光スペクトルは吸収スペクトルに対して鏡像関係を持つことや、観測された発光は 5f 電子 1S_0 準位から他の f 電子準位に遷移する際に放出されていることが分かった。[2] また、それぞれの蛍光ピークで測定した励起スペクトルは全て 245 nm でのみ鋭い励起ピークを示した。さらに、これよりも低い 3P_2 (23260cm^{-1}) 以下の励起準位からの緩和過程では蛍光は確認されなかった。蛍光スペクトルを波形解析した結果、12 個のピークが同定され、それぞれ 1S_0 から $^1I_6, ^3P_1, ^1G_4, ^3P_0, ^1D_2, ^3H_6, ^3F_3, ^3F_4, ^3H_5$ への遷移に相当する蛍光であることが分かった。 $^3H_4 \rightarrow ^1S_0$ と記述される基底状態から励起状態への遷移は、f 軌道内の遷移なためパリティが変化せず、かつ異なるスピン状態間の遷移であるため、パリ

ティ選択律およびスピン選択律に反する禁制遷移である。しかしながら実際のところは 3H_4 と記述される基底状態は 85% の 3H_4 と 14% の 1G_4 および 1% の 3F_4 が混ざった状態であり、励起状態 1S_0 は 92% の 1S_0 と 8% の 3P_0 が混ざっている [3]。これにより同じスピン間の遷移が一部可能になり、さらに U^{4+} イオンに配位した水分子の振動により対称中心が一部失われるため、この遷移がわずかに可能となっていると考えられる。次に、この蛍光の時間分解発光スペクトルと蛍光寿命を、エキシマ (XeCl) /色素レーザーからのパルス光を励起光として測定した。室温で蛍光寿命の測定を行ったところ、 H_2O 系、 D_2O 系ともに U^{4+} の蛍光減衰曲線は励起光のパルス (パルス幅約 20ns) に覆われてしまった。この結果、室温での蛍光寿命は 20 ns 以下と見積もられた。後に、Geipel らは極短パルスレーザーを用いて測定を行い、2.69 ns という蛍光寿命を報告している [4]。一方、ウラニル(VI)イオンの蛍光寿命は温度に大きく依存し、温度が高くなると寿命は短くなり、逆に温度が下がると寿命は長くなることが知られている。これと同じことが $U(IV)$ でも起こる可能性があると考え U^{4+} の蛍光寿命を液体窒素温度(77K)で測定したところ、蛍光寿命が伸び蛍光減衰曲線の観測に成功した。[5] ここから寿命を求めた結果、 U^{4+} の蛍光寿命は H_2O 系で 149 ns、 D_2O 系で 198 ns であった。また蛍光寿命が長くなることから、測定温度を 77 K にすることにより微量 ($[U^{4+}]_{tot.} = 1 \times 10^{-6}$ M) な $U(IV)$ の蛍光スペクトルの測定が可能になった。この濃度は現在最も高感度な $U(IV)$ の状態分析法とされている LIPAS (Laser-induced photoacoustic spectroscopy) の検出限界にせまるものである。

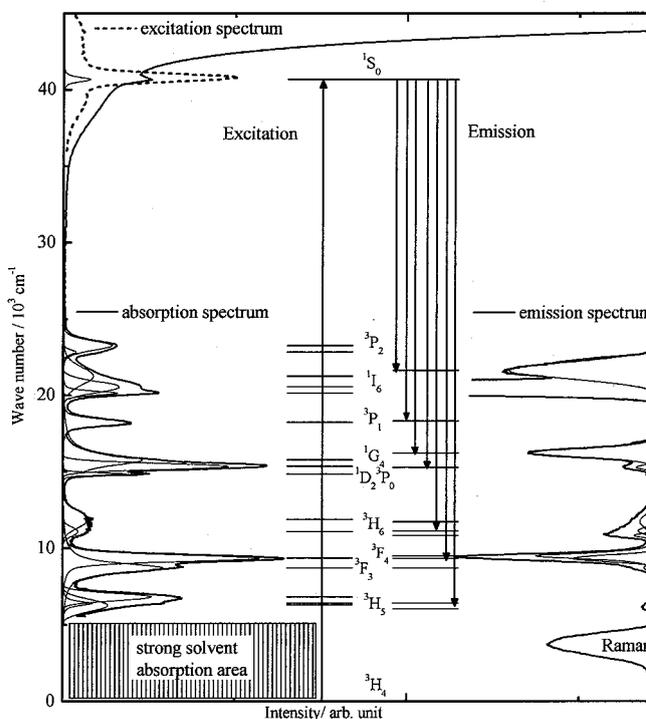


Fig. 1 Transition energies of the aqueous U^{4+} ion in perchlorate medium as determined from the resolved absorption and emission spectra. [2]

引用文献

- [1] W. T. Carnall; *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry 8th Edition, Vol. A5*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1982).
- [2] A. Kirishima, T. Kimura, O. Tochiyama, and Z. Yoshida, *Chem. Commun.*, **910** (2003).
- [3] K. Binnemans, I. Couwenberg, H. De Leebeek, C. Gorller-Walrand, J. L. Adam, *JALCOM*, **285**, 105 (1999).
- [4] G. Geipel, *Forschungszentrum Rossendorf Institute of Radiochemistry Annual Report 2003*, 1, (2004).
- [5] A. Kirishima, T. Kimura, R. Nagaishi, O. Tochiyama, *Radiochimica Acta*, **92**, 705 (2004).

Study on luminescence phenomenon of tetravalent uranium in aqueous solution

KIRISHIMA, A.