

学会賞受賞講演要旨

9月26日(金)

2S01 A会場

2S02 A会場

特別講演要旨

9月26日(金)

2S03 A会場

2S04 A会場

奨励賞受賞講演要旨

9月27日(土)

3S01 A会場

(理研) 安部文敏

このたび、日本放射化学会 2008 年学会賞・木村賞を授与されましたことは望外のことであり、特に木村健二郎先生の御名前を冠した賞であることは感激ひとしおであります。また、この年会・討論会の貴重な時間を割いて、これまでの研究の軌跡を紹介させて頂けることに深く感謝いたします。

小生の研究のスタートは、東京大学理学部化学教室の斎藤信房教授の研究室における卒業研究で、直接には佐野博敏博士のご指導を頂いてホットアトム化学の研究に従事いたしました。ついで、大学院および理化学研究所で化学分離法によるホットアトム化学の研究を継続しつつ、メスバウアー分光の応用についての研究をスタートしました。30~40 才台は、主に 1966 年に完成した理研 160 cm サイクロトロンを用いるメスバウアー分光とガンマ線摂動角相関の応用研究を行いました。その後、理研リングサイクロトロンが完成(1990 年)したのを機に、長年アイデアを温めていたマルチトレーサー法の開発・応用に力をそそぎました。以上、一貫して放射性核種の特性を生かした研究を推進いたしました。その対象は限定することなく、無機化合物、磁性体、超電導体、表面、溶液、植物、動物など多岐にわたりました。

日本放射化学会については、ほとんど寄与がなく恐縮の至りではありますが、1996 年 10 月に第 40 回放射化学討論会(第 40 回記念、放射能発見 100 年記念、木村健二郎先生ご生誕 100 年記念)を主催し、この際の放射化学研究連絡委員会で放射化学の将来を議論して頂いた中での坂本 浩先生のご発言がのちの日本放射化学会誕生の端緒となったものと考えております。

メスバウアー分光の研究は、ホットアトム化学の延長として、固体中で核壊変あるいは核反応で生成する極微量原子の存在状態を調べる発光分光法に重点を置いて展開致しました。特に、160 cm サイクロトロンで製造される ^{119}Sb , $^{119\text{m}}\text{Te}$ を線源とする ^{119}Sn の発光メスバウアー分光については、多くの成果を得ることができました。例えば、線源核種を化学的に導入した Sn^{119}Sb , $\text{Sn}^{119\text{m}}\text{Te}$ において、 ^{119}Sb , $^{119\text{m}}\text{Te}$ の壊変で生成する ^{119}Sn がマクロに存在する Sn とは異なる状態にあることを示し、さらにこの結果を利用して、 $^{120}\text{SnSb}$, $^{117}\text{SnTe}$ 試料をそれぞれ陽子、 α 粒子で照射する際に、(p,2n)および(α ,2n)反応で生成する ^{119}Sb , $^{119\text{m}}\text{Te}$ 原子が反跳により試料中でどのように分布するかを明らかにすることができました。

メスバウアー分光法については、理研の磁性研究室と磁性体に関する共同研究を行ってまいりましたが、その過程で表面における磁氣的相互作用を利用して水溶液から吸着した極微量のイオンの化学状態を明らかにする手法を思いつき、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などに吸着した $^{57}\text{Fe}^{3+}$ 、 $^{57}\text{Co}^{2+} \rightarrow ^{57}\text{Fe}^{3+}$ 、 $^{119}\text{Sb}^{5+} \rightarrow ^{119}\text{Sn}^{4+}$ に適用しました。すなわち、これらの吸着したイオンが固体表面の磁性イオンと O^{2-} を介して化学結合をしていればメスバウアースペクトルに磁氣的相互作用が観測されることとなります。高真空下の表面については多くの測定技術が開発されていますが、本方法は適用が磁性体(マクロには非磁性の反強磁性体も可)に限られますが、溶液と接触している表面についての *in situ* 測定もできるユニークな方法と自負しております。

さらに、リングサイクロトロン completionに伴い、短寿命の ^{57}Mn を線源核種とする ^{57}Fe のインビームメスバウアー分光を提唱し、実験を次世代に引き継ぎました。

また、化学的な応用が極めて限られていたガンマ線摂動角相関に注目し、超電導体や磁性体について、有用な情報が得られることを示した。例えば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ に分散した ^{99}Ru の価数や結晶中の位置を明らかにすることができました。

トレーサー法は放射性核種の利用法としてはもっとも伝統的なもののひとつですが、従来個々の実験では、単一あるいはごく少数の核種が用いられてきたに過ぎません。これをマルチエレメンタルなものにして見たいという考えを若いころから持っていましたが、 $\text{NaI}(\text{Tl})$ の時代には精度が不十分であり、 $\text{Ge}(\text{Li})$ が使えるようになっても多数の核種を、特に無担体の状態で入手することは困難なため、試行的な実験にとどまっておりました。そこに幸運にもリングサイクロトロンという多数の核種の製造に最適の加速器が理研に完成し、マルチトレーサー法を開発・応用することに努力を注ぎました。すなわち、重イオンによる核破砕反応で生成する多数の核種をトレーサーとして同時利用する方法です。重イオン照射したターゲットを溶解し、ターゲット物質を化学的に分離して多数の無担体の核種を含むマルチトレーサー溶液を得ます。これを各元素の挙動の同時追跡に用いると、各元素について全く同条件の下でデータが得られます。得られるトレーサーの元素としての数は、ターゲットによりますが、金ターゲットの場合50を超え、群分離をしてから用いることもできます。また、化学分離が容易な銀ターゲットからは生体に必須な金属元素の殆んどすべてを含むものが得られます。これらのマルチトレーサーは、理研内外の多数の協力者を得て、基礎化学、地球化学の研究や生体微量元素の研究に利用されました。特に、動植物中の微量元素の挙動の研究では、(i) 無担体で検体への影響がない、(ii) 同時追跡により個体差の影響をまぬがれる、(iii) 各元素について別々に実験を行うより検体のはるかに少数ですむなどの利点を生かして、多彩な研究が展開されました。マルチトレーサーに関しては、放射線関係の研究所、諸大学の理学部、工学部、理工学部のみならず、薬学部、医学部、獣医学部、農学部、園芸学部などの研究室との共同研究が行われ、すでに70以上の論文が発表されています。

以上、小生の研究の軌跡の概要をご紹介いたしました。講演では時間の許す限り、個々の研究について紹介させていただく所存です。

最後に、ご指導を頂いた先生方、共同研究に参加して下さった多くの皆様、討論会やシンポジウムなどで議論して下さいました皆様、また今回の小生の受賞に関連して労を取られた皆様に心より感謝いたします。

Application of nuclear probes and initiation of multitracer technique
AMBE, F.

【緒言】放射壊変やエネルギー粒子と固体物質の相互作用など、自然界の中では数多くの核反応が生じている。地球内外の惑星物質の中には長年の核反応が蓄積された結果、それに関連する元素の同位体組成に検出可能な程度の変動を記録しているものがある。したがって、核反応に関与したと思われる物質の同位体変動を読み取ることによって、それらの対象物質が置かれていた状況（多くの場合は地球化学あるいは宇宙化学的環境、それらの環境の時間的变化）を推察することが可能となる。演者は、質量分析を用いた同位体測定によって、天然における核反応現象に基づく地球化学・宇宙化学試料のキャラクタリゼーションを試みてきた。特に、近年の質量分析技術の飛躍的な発展により、試料中に極微量に含まれる元素の同位体測定やサブマイクロ～ナノスケールの局所領域における同位体測定も可能になってきている。本講演では、演者がこれまで行ってきた研究から、3つの話題を紹介する。

【オクロ天然原子炉】天然原子炉の化石として知られるアフリカ・ガボン共和国東部オクロ地区のウラン鉱床の一部では、今から約 20 億年前に大規模な核分裂連鎖反応が起こり、その反応は 2 万年から 20 万年にわたり断続的に起ったと考えられている。1972 年に鉱床内で最初の原子炉ゾーンが発見されて以降、オクロ地区周辺で 16 カ所の原子炉ゾーンが確認されている。この原子炉ゾーン部およびその周囲の試料について、その中に含まれるいろいろな元素の安定同位体組成を調べることによって、原子炉内で起った核反応の様子を推定したり、核分裂生成物が 20 億年もの間にどのような振る舞いをしてきたかをトレースすることが可能となる。演者は、特に 1982 年以降に発見された 6 カ所の原子炉ゾーンについて、同位体化学的アプローチから、個々の原子炉ゾーン内で起る核反応のキャラクタリゼーションを行うとともに、原子炉ゾーン内で生じた核分裂生成物が現在に至るまでにどのような長期的挙動をとっていたかの解析を行った[1]。実際、オクロ鉱床内で最初の原子炉ゾーンが発見された 1972 年以来、質量分析による元素の同位体測定は上記目的のために用いられ、重要な成果をあげてきた。当時は、鉱床試料を溶解・化学分離し、表面電離型質量分析計で同位体測定を行う手法が主なものであった。また、分析対象も、そのほとんどが原子炉ゾーンおよび原子炉ゾーンの極近傍のウラン鉱床内部試料であった。

その後、ICP 質量分析計を用いた迅速な微量元素同位体分析が可能となり、ウラン鉱床外部の母岩や鉱床近傍に存在する地表水にも着目され、核分裂生成物が周囲にどのように拡散されていったかに関する研究が行われるようになっていった。さらに近年では、二次イオン質量分析計を用い、サブミクロスケールで個々の微小鉱物ごとに同位体測定することが実用的となり、特定鉱物への核分裂生成物の選択的濃縮や放射性核種の微小鉱物内での拡散・再分配挙動に関する情報がとらえられるようになってきている[2, 3]。

【地球外物質の同位体研究】太陽系の始原物質であるコンドライト隕石には、原始太陽系を形成するに至った原子核の合成過程の記録、太陽系形成以前に存在していた物質（先太陽系物質）の混入やその形成過程に関する情報が残されている。コンドライト隕石中のいくつかの元素の同位体組成を正確に求めることで、それらの情報を引き出すことができる。例えば、Ba はその代表的な元素と言える。

Ba は、 ^{130}Ba 、 ^{132}Ba が p-過程のみ、 ^{134}Ba 、 ^{136}Ba が s-過程のみ、 ^{135}Ba 、 ^{137}Ba 、 ^{138}Ba が s-および r-過程によって原子核合成される 7 つの安定同位体からなる。また、太陽系形成時には存

在したと思われる 200 万年の半減期を持つ消滅核種 ^{135}Cs は ^{135}Ba へと壊変するため、その過剰同位体存在度から原始太陽系の ^{135}Cs 存在度の検証も期待できる。Ba はイオン化効率が高いため、技術的には、高感度で質量分析による同位体比測定が可能な元素であり、極少量の試料でも高精度で同位体組成を決定することができる。

演者らは、一連のコンドライト隕石の Ba 同位体分析をする中で、特にアルカリ元素含有量の高いコンドライト隕石 Beardsley から ^{135}Cs 壊変に由来すると思われる顕著な ^{135}Ba 過剰分を見出した[4]。また、いくつかのコンドライト隕石、特に CM2 タイプの炭素質コンドライト隕石においては、漸近巨星分岐星 (AGB 星) に起源をもつと考えられる先太陽系物質がもたらす s-過程同位体の付加成分の混入によって Ba 同位体組成が変動していることがわかった[5]。なお、Ba と同様な s-過程同位体の過剰に伴う同位体変動は、炭素質コンドライト隕石中の Mo や Ru においても認められている。

【二重ベータ崩壊】二重ベータ崩壊は極めて稀な壊変現象であり、その半減期は非常に長く、知られている限り $10^{17}\sim 10^{24}$ 年の範囲にある。その半減期の測定方法には (1) 壊変による放出粒子を直接数えるカウンティング法と (2) 壊変後の娘核種をその同位体過剰からとらえる地球化学的方法の二つのアプローチがある。カウンティング法は極めて低いカウントを取り扱うことになるため、そのバックグラウンドから有為なシグナルを検出する困難さがつきまとう。一方、地球化学的方法では地質学的に古い形成年代をもつ鉱物において、対象とする壊変系の娘核種を含む元素の同位体測定から、その壊変に起因する同位体過剰を調べることになる。これまでに比較的多く研究されている例として、テルル鉱物中の Xe 同位体測定による $^{130}\text{Te}\rightarrow^{130}\text{Xe}$, $^{128}\text{Te}\rightarrow^{128}\text{Xe}$ あるいはセレン鉱物中の Kr 同位体測定による $^{82}\text{Se}\rightarrow^{82}\text{Kr}$ である。元来、金属鉱物中に含まれる初生の希ガス存在量は極めて低いために壊変による同位体過剰分の検出は他の壊変系にくらべて有利であると考えられる一方で、親核種-娘核種間の閉鎖系が保たれているか、対象鉱物の形成年代が正確に求められるか、などの問題点も生じる。

演者らは、これまで地球化学的手法による報告例のない $^{100}\text{Mo}\rightarrow^{100}\text{Ru}$ 壊変系に着目し、29 億年および 10.5 億年という古い形成年代を持つオーストラリア産の 2 種類のモリブデン鉱床試料からナノグラムレベルの微量の Ru を化学分離し、同位体比測定を行った結果、 ^{100}Ru 同位体に ^{100}Mo からの壊変生成物による過剰分が存在することを発見するに至った。これをもとに ^{100}Mo の半減期として $(2.1\pm 0.3)\times 10^{18}$ 年が見積もられた[6]。

【参考文献】

- [1] H. Hidaka and P. Holliger (1998) *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **62**, 89-108.
- [2] H. Hidaka et al. (2005) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 685-694.
- [3] H. Hidaka et al. (2007) *Earth Planet. Sci. Lett.*, **264**, 167-176.
- [4] H. Hidaka et al. (2001) *Earth Planet. Sci. Lett.*, **193**, 459-466.
- [5] H. Hidaka et al. (2003) *Earth Planet. Sci. Lett.*, **214**, 455-466.
- [6] H. Hidaka et al. (2004) *Phys. Rev. C*, **70**, 025501.

【概要】スピנקロスオーバ錯体は1931年に Cambi と Szegö によりはじめて報告された。磁気的挙動の温度変化が理論的な考察と一致しないことが報告されているのが最初である。その後、メスバウアースペクトルが測定されたが、そのスペクトルには低温で低スピんに、高温で高スピんに特有の吸収は観測されていない。当時は配位子場理論も登場していなかったため、特に注目されていた様子は残っていない。その後、1960年代後半になって転移型の錯体が見つけれ、スピン転移錯体として注目され始めた。スピン転移現象は d^2-d^8 までの電子構造を持つ遷移金属で出現する現象である。原子内での現象であるため孤立した原子の性質を観測できるメスバウアー分光が適用できる鉄化合物を対象にして発展してきた。金属と配位原子との結合に配位子場がどのようにかかっているのかなど細かく研究していくとなぞは深まるばかりである。最近、遷移金属の電子状態の違いを物質の機能に生かせないかということによって多くの注目を浴びている。ここでは前半にスピנקロスオーバの基礎的性質、後半にスピנקロスオーバ液晶など鉄(III)のスピנקロスオーバ錯体の最近の研究とスピנקロスオーバ錯体に期待される機能について述べる。

1. 転移に伴う構造変化

転移に伴って金属原子—配位原子間の結合距離や金属を含む結合角の変化があるが、個々の物質の特質が大きい。

2. スピン転移は配位子、対陰イオン、溶媒分子、金属原子の置換によって影響を受けるほかに錯体を晶出させるときの速さや温度の影響も受ける。

3. 電子状態間の交換速度

一般には高温で高スピン状態(HS)をとり低温で低スピン状態(LS)をとる。この間の相互変換は転移なのか平衡点の変移なのか。



転移型であれば一般に相転移を伴っている例が多い。

図1に転移速度の違いによるメスバウアースペクトルの変化を示す。

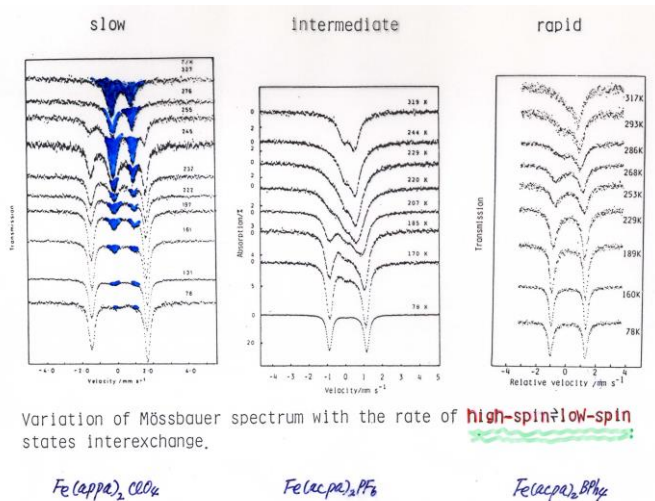


図1. 転移速度の違いによるメスバウアースペクトルの変化 (転移速度 k が $10^7/s$ より遅い、同程度、速い例)

4. スピン転移は狭い温度領域で起こる場合と広い温度領域が起こる場合がある。転移のメ

カニズム、転移の共同現象およびヒステリシスについて述べる。

5. 逆スピン転移型

一般に低温で LS、高温で HS であるが、逆の例も創製された。スピン転移は分子構造と関連があるため低温での構造のほうが配位子場が弱い例もある。

6. スピン転移の駆動力は熱が一般的であるがそのほかに圧力もある。

固体に圧力を加えることで配位子場力が変わる。

7. スピン転移の駆動力は光もある。

この現象は Gütlich らによって見出され LIESST 現象と呼ばれている。電荷移動吸収帯の光を照射することによりスピン転移を起こさせる。鉄(II)の錯体でよく研究されてきた。近年鉄(III)錯体での LIESST 現象も報告され始めた。

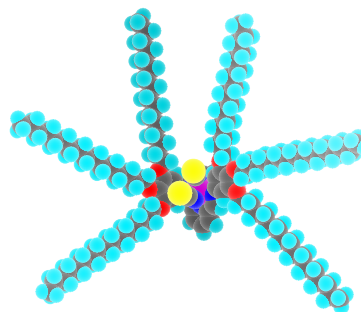
8. スピン転移の駆動力は赤外光もある。

NCS が配位していると、NCS の振動を励起するとスピン転移が起こる例も報告された。

9. 光励起でスピン転移を起こした HS 状態は、熱励起で転移を起こした HS 状態と同じ構造であるかどうか。この問題については、観測手段によって観測部位が異なるため観測手段によって異なる結論が得られている。

10. スピントロスオーバー錯体を機能素子として利用する場合、機能が室温で作動することが応用範囲を広げることになる。そのために T(LIESST) を室温付近にシフトさせようとしている。これは不安定状態を室温付近にセットするということであり、現実には難しい問題である。そのためスピン転移温度を決めている要因の解析が進んでいる。

11. スピントロスオーバー錯体に期待される機能として、色の変化、磁気的性質の変化、構造の変化、電気伝導度の変化がある。鉄(II)錯体では反磁性から常磁性へ、鉄(III)ではどちらも常磁性であるが、帯磁率の値が異なることを利用できる。スピン転移により錯体の色が異なることを利用できる。これは、機構は異なるが thermochromism と同じである。光照射スピン転移により構造転移がある場合には光に応答する分子バネなど構造の違いを利用することもできる。多機能という観点からは、スピン転移と構造転移は関連していると考えられるので、液晶転移とスピン転移を組み合わせると機能は広がる。そのほか多核錯体、包摂化合物などに組みこむことによって応用範囲はさらに広がると推定される。図2に液晶錯体の構造を掲げる。また、現在錯体の密度とかの物理的性質の測定はなされていないが、密度の違いを機能に結びつけることもできる。機能を利用した実利的応用ということになると、室温での機能作動の必要ばかりでなく、再現性、耐候性、応答速度が問われる。スピントロスオーバー錯体は配位子として有機物を含み、多くはシッフ塩基であるためこの問題を克服する必要がある。



光スイッチング機能を有する液晶錯体の構造

図2. 液晶錯体の構造

地球生命の起源について、「生命は地球で誕生した」という内因説と外因説（パンスペルミア説）がある。パンスペルミア（panspermia; pan 汎, spermia 胚種）とは「地球圏外で発生した圏外生物の孢子」であり、「宇宙にはパンスペルミアが漂い、地球など適当な惑星に降下してその惑星生命の起源となる」というパンスペルミア説（胚種広布説）が古くから提唱されている。深海・地底・南極など地球上の辺境環境あるいは極限環境における生物研究の進展にともない、太陽系内の辺境天体、特に隕石や彗星における生命（パンスペルミア）の存在可能性への期待が急速に高まりつつある。

パンスペルミア説では、宇宙空間あるいは彗星・小惑星などの天体に存在する胚種（微生物）が惑星に安全に運ばれ、そこで生命をスタートさせると論じられている。たとえば、生命のある天体に隕石が衝突し、その生物が衝突破片に乗ってパンスペルミアになった場合、それは litho-panspermia（岩石パンスペルミア）、ballistic-panspermia（弾道パンスペルミア）、impact-panspermia（衝突パンスペルミア）などと呼ばれる。ただし、これらの移動は惑星間にとどまるだろうと考えられている。Svante Arrhenius は無保護のパンスペルミアが光圧によって恒星間飛行する可能性を提唱した。これは radio-panspermia（放射パンスペルミア）と呼ばれている。しかし、ここではパンスペルミアの乗り物、「パンスペルミアの方舟」を考える。

「パンスペルミアの方舟」 panspermian ark が地球等の天体に生命あるいは生命起源物質を運搬するためには、その天体に降下しなくてはならない。地球に降下する宇宙物質の 99.9% は微小サイズの宇宙塵（正確には惑星間塵）であり、微小サイズのため衝突ショックによる諸問題を検討する必要はない。しかし、惑星間塵は微小サイズのため宇宙放射線から遮蔽された内部ハビタブルゾーンが存在せず、「パンスペルミアの方舟」たり得ない。したがって隕石・彗星に焦点が絞られる。

パンスペルミアを紫外線から保護するにはカーボン薄膜で十分だし、宇宙放射線からの保護も厚さ数 m の水あるいは岩で十分なので、「パンスペルミアの方舟」としては彗星や隕石を考えればよい。さらに、彗星なら天体の大気上層部でパンスペルミアを散布し、パンスペルミアゆっくりと地表に降下させられる。もし、バクテリア孢子に超耐久性があつて事実上不死なら、彗星は銀河系中に生命を撒き散らすことができるだろう。

パンスペルミア説は「生命の起源」の問題を地球内から地球外に移しただけで、本質的には何も明らかにしないから面白くないという意見がある。しかし、これは誤解である。もし、地球生命はどこか他所から地球に到達したのだと科学的に証明できたら、それは大変なニュースになるだろう。パンスペルミア仮説にはいくつかの種類があり、そこには優劣の差がある。前生物的な有機物主体のパンスペルミア（擬似パンスペルミア pseudo-panspermia）は、生命誕生にいたる化学進化においてスターターのような役割を果たしただろう。この考えはすでに広く受け容れられている。

3S01

シングルアトム分析手法を用いたラザホージウム、ノーベリウムの
溶液化学的研究

(原子力機構先端研)○豊嶋厚史

原子番号 104 以上の元素は超重元素と呼ばれ、周期表の第 7 周期に置かれている。超重元素の電子軌道には相対論効果が強く働き、軽い同族元素の系統性から外れた化学的性質を持つと考えられており、非常に興味深い。しかしながら、超重元素を合成する唯一の手段である重イオン核融合反応の合成率は極めて低く、原子核の寿命も短いため、化学的研究ではわずかに一つの原子を扱う難しい実験が要求される。そのため、現在においても化学的性質はほとんどわかっていない。このような超重元素の未知の化学的性質を明らかにし、同族元素と比較する事は、周期表を構築する重要な仕事である。またそれと同時に、相対論効果の影響を解明するための重要な第一歩でもある。本研究では、原子力機構において開発した迅速化学分離装置を用い、104 番元素ラザホージウム(Rf)のフルオロ錯体形成を明らかにし、同族元素との著しい差を見出した。また、新たなシングルアトム分析手法として電気化学分析法を開発した。超重元素と同じようにシングルアトムレベルで取り扱われる重アクチノイド元素ノーベリウム(No)に本分析手法を適用し、水溶液中で酸化する事に成功した。

【ラザホージウムのフルオロ錯体形成】

Rf は最初の超重元素であり、70 年代から化学的研究が行われているが、断片的なデータが得られているにすぎない。本研究では、Rf フルオロ錯体の形成を、周期表 4 族の同族元素である Zr、Hf と比較しつつ、迅速化学分離装置を用いた陰イオン交換法によって系統的に調べた。その結果、Rf は Zr、Hf と同じヘキサフルオロ錯体([MF₆]²⁻; M = Rf, Zr, Hf)を形成する事を初めて見出した。さらに、その形成が Zr、Hf よりも著しく弱い事がはっきりとわかった。4 族元素のフルオロ錯体形成においてはイオン半径の大きさが形成しやすさに反映するため、Rf のイオン半径は Zr、Hf よりも大きいと考えられる。また、この Rf と同族元素の違いは、相対論的理論計算と定性的に一致している。

【ノーベリウムの電気化学的酸化】

本研究では、シングルアトムレベルにおける電気化学分析法を開発した。電気化学的手法を用いると、水溶液中でどのイオン価数が安定に存在できるか、またそれらのエネルギー差すなわち酸化還元電位など、従来のシングルアトム分析法では得られない情報を得る事ができる。本研究では、カーボンファイバーを破碎型イオン交換体(Nafion perfluorinated ion-exchange resin)によって化学修飾した電極を製作し、これをフロー電解セルのカラム型作用電極として用いた。この作用電極では、電圧印加に従って酸化還元反応が起こると同時に、陽イオン交換分離が可能となる。この装置を用いて α -ヒドロキシイソ酪酸水溶液中における No の溶離挙動を印加電圧に対して調べた。その結果、0.2 V の印加電圧では No は 2 価イオンとしての挙動を示すが、より高い 1.0 V の電圧では 3 価イオンとしての挙動を示す事がわかった。すなわち印加電圧の変化とともに $\text{No}^{2+} \rightarrow \text{No}^{3+}$ の酸化反応が起きている事を確認した。

【謝辞】

本研究は、原子力機構・永目諭一郎グループリーダー、大阪大学・篠原厚先生、新潟大学・工藤久昭先生を始めとした多くの先生方の御指導、超重元素核化学研究グループ員ほか多くの研究者ならびに学生の協力によって行われたものである。改めてここに感謝の意を表したい。

Chemical studies of rutherfordium and nobelium on an atom-at-a-time scale
TOYOSHIMA, A.

広島特別セッション講演要旨
「原爆関連研究の発展と今後」
9月25日（木）

1H01～1H05： 口頭発表 A会場

【緒言】原爆ドームは1914年(大正3年)にチェコスロバキアの建築家ヤン・レツルにより物産陳列館として設計されたヨーロッパ風建築である。1996年(平成8年)に原爆ドームは宮島とともに、ユネスコの世界遺産に登録された。多くの人は広島には今でも放射能が残っているのではないかと心配する。今日、広島市の残留放射能は皆無と言ってよい。しかしながら、ドームの鉄材、レンガそして銅片などの被爆材については最新の測定器で測定すれば、中性子により生成された残留放射能を原爆の痕跡として見出すことができる。原爆ドームについての最初の残留放射能調査としては1976年に金沢大学の阪上教授ら^{1, 2)}により可搬型Ge(Li)検出器を用いた*in situ*測定が行われた。そのときのγ線スペクトルの解析から原爆中性子により誘導された¹⁵²Eu(半減期13.5年)が見出され、その後の広島・長崎における残留放射能測定の主要な測定核種となった。これまで、原爆ドームの補修工事は3回行われてきたが、我々は第2回(平成2年)と第3回(平成14年)の補修工事の際に被爆試料を収集し、それらの測定を行ってきたのでその結果を紹介する。

【結果と考察】1990年3月から原爆ドームの2回目の補修工事が行われた。このとき原爆ドームの地上21.5mのアーチ型鉄骨の台座部分の鉄板の取り替えで台座4ヶ所から被爆鉄材を入手した。また、地上17.2mの窓枠部分には花崗岩が使用されていたので花崗岩コアを採取した。鉄材からは⁶⁰Coを測定し、比放射能を決定した。花崗岩についても化学処理なしで¹⁵²Euを測定できた。平成14年10月から平成15年3月にかけて3回目の原爆ドームの保存工事が行われた。このとき原爆ドームはすでに世界遺産として登録されていたので残されていた銅サンプルを採取するには広島市の許可だけでなく文化庁の許可が必要であった。その手続きに1年近く要したのち、平成14年10月に許可があり、12月にサンプルを採取した。

原爆ドームはもともと薄い銅板で被われていて緑青色をしていた。原爆の火球により銅は溶けて、蒸発し飛散したものと思われてきた。平成14年の保存工事において地上では保存のための支柱をたてるべく発掘調査が行われていた。平成15年になって発掘物の中から銅のかけらが出てきたとの連絡を受けた。溶けてなくなったと思われていた銅は地上に落下し、その上から瓦礫が落ちて埋まったのであった。銅サンプルには、柴田徳思氏ら³⁾により指摘された原爆速中性子による⁶³Cu(n, p)⁶³Ni反応による⁶³Ni(半減期100年)が生成されている。被爆から60年以上経過して速中性子の評価が可能になることは画期的である。

被爆試料中の残留放射能は爆心から離れるほど測定は難しくなるし、放射能には時間の経過とともに測定は困難になる。しかしながら、新しい分析法が開発されれば過去に考えられていた以上の測定が可能になる。

- 1) 阪上正信、小村和久：昭和51年度文部省化学研究費総合研究(A)報告、KURRI-TR-155, (1977) pp. 20-34. 2) 小村和久：“可搬型Ge検出器による環境放射能の*in situ*測定”、Isotope News 7 (1983) 2-5. 3) T. Shibata, M. Imamura, S. Shibata et al., “A Method to Estimate the Fast-Neutron Fluence for the Hiroshima Atomic Bomb” J. Phys. Soc. Jpn. 63, 10 (1994) 3546-3547

【緒言】放射線が人体に与える影響の評価については、広島及び長崎の原爆被爆者の放射線障害の調査により得られたデータが重要な役割を果たしている。原爆による中性子線量評価システムとして、これまで Dosimetry System 1986 (DS86)¹⁾が用いられてきたが、熱中性子捕獲反応で生じる ^{60}Co および ^{152}Eu の測定から、爆心から極近距離と遠距離で測定値と DS86 の評価値が異なることが示されており、この相違の原因を解明するために、速中性子反応生成核種の測定による評価が望まれていた。

我々は、旧東大核研の FM/FF サイクロトロン解体に際し、 $^{63}\text{Cu}(n, p)^{63}\text{Ni}$ 反応により生成する ^{63}Ni の測定法を開発したが²⁾、この方法は原爆の中性子線量評価にも有効な手段を与えることを示した³⁾。 ^{63}Ni の半減期は 100 年であり、現在でも十分測定可能である。

本研究では、まず中性子線量評価のための基礎データとして不可欠な $^{63}\text{Cu}(n, p)^{63}\text{Ni}$ 反応の励起関数の測定を行った。この反応の断面積の測定データは非常に少なく、原爆中性子線量の評価のためには、特に ~ 5 MeV 以下での正確な断面積の値が必要である。この励起関数測定の実験と並行して、広島原爆による被爆銅試料中の ^{63}Ni 測定の実験を行った。

【実験】励起関数の測定実験は、東北大学工学部高速中性子実験室の 4.5 MV ダイナミトロン加速器からの陽子あるいは重陽子ビームを、重水素あるいはトリチウムを吸蔵した Ti ターゲットに照射し生成した中性子を用いて行った。実験の初期には中性子ビーム軸に対し、いくつかの角度に板状の銅を置いて、中性子入射エネルギーを変化させて照射を行ったが、細かい中性子エネルギーステップで連続的に結果を得るために途中から中空の球殻状の銅ターゲットを用いた。照射の際は、この銅球の中心に中性子発生用のターゲットがくるようにセットした。照射後、試料を硝酸と硫酸の混酸に溶解し、電解法により銅を陰極に析出させて除き、水酸化物沈殿、陰イオン交換、ジメチルグリオキシムによる溶媒抽出によりニッケルを分離精製した。 ^{63}Ni から放出される β 線の測定は、東大 RI センターの液体シンチレーションカウンターを用いて行った。

広島原爆被爆銅試料としては、雨樋、避雷針などで採取位置が明確に判明しているものを用いた。銅試料からのニッケルの化学分離と ^{63}Ni の測定には上述の照射銅試料に適用した方法を低レベルの β 線測定のためにさらに改良して用いた。

【結果と考察】励起関数の測定は、実験条件を変えて 7 回行った。得られた結果は、 ~ 5 MeV 以下では、統計モデル計算により求められた励起関数と大きな差異はないことがわかった。

被爆銅試料のうち、原爆ドームから採取された銅試料と旧広島文理大から採取された雨樋試料について、原爆により生成した ^{63}Ni が液体シンチレーション法で初めて明確に測定された。この結果は、新しい線量評価システム (DS02)⁴⁾による評価値とも一致した。

【参考文献】

- 1) Dosimetry System 1986 (DS86), Radiation Effects Research Foundation (1987).
- 2) S. Shibata et al., INS Annual Report (1993) 101.
- 3) T. Shibata et al., J. Phys. Soc. Japan, 63 (1994) 3546.
- 4) Dosimetry System 2002 (DS02), Radiation Effects Research Foundation (2005).

【緒言】プルトニウム型原爆が1945年8月9日長崎市上空で爆発し、Puや核分裂生成物が環境中に放出された。そのPuは世界で最も古く人為的に放出されたものの一つであり、その放出起源が明らかでないため、その挙動の解明は数十年間の環境動態に関する知見を与える。しかし、現在環境中には、1945年以降行われた核実験由来のPuも蓄積しており、長崎原爆由来の成分を解析するためには、核実験由来の成分と区別して検討する必要がある。これまでの研究では、Puの測定には主に α 線スペクトロメトリが用いられ、核実験由来のPuとの区別には、 $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ 比等の放射能比が使われてきた。しかし、原爆由来と核実験由来では $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ 比の差がわずかなため、Pu濃度が低い場合や原爆由来、核実験由来が混合している場合などは、その差を見分けることが困難である。 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比は、原爆の製造時期及び核爆発の効率によって異なり、核実験期のフォールアウトでは年代により0.06~0.34であることが報告されている^{1,2}。最も初期の爆弾である長崎原爆とその後の核実験では $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比が大きく異なることが予想される。本研究ではICP-MSで測定した $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比を用いて堆積物及び表層土中に含まれるPuの原爆由来成分と核実験由来成分を区別し、原爆由来のPuの時間的及び現在の地理的分布を特定することを目指した。

【堆積物に刻まれた時間的分布】爆心地より東約3 kmにあり、黒い雨が降ったと言われている西山貯水池より採取した長さ6.2 mの堆積物コアを分析し、過去60年間に貯水池に流れ込んだPuの起源及び流入量の経時変化を検討した。Puは深度約4.5 mより検出され、 $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度は急激に増加した後、深度4 mまで徐々に減少する傾向が見られた。これらの層の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比は0.028であり、現在検出される核実験由来のフォールアウトの値及び1960年以降に製造された核爆弾の値(0.06³)より低かった。したがって、この層に堆積するPuは長崎原爆由来であることがわかった。また3.7 m付近で $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比のピークが見られ、1963年ごろの核実験による放出された $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比の高いPuが混入している様子も観察された。

【表層土から観察された地理的分布】表層土中のPuを測定し、爆心地周辺を含む長崎東部に蓄積する長崎原爆由来のPu蓄積地域を調べた。西山地区では最高 $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度22 Bq/kgが検出され、その $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比は0.03程度であった。その他の地域の濃度は日本各地で観測される値と同程度だったが、核実験由来のPu(0.176±0.014⁴)より低い $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比が、島原半島、さらに熊本県阿蘇山付近でも検出された。これまでの研究では原爆由来のPuの蓄積範囲は爆心地から東18 kmまでである⁵と報告されていたが、本研究により東約100 kmまで及んでいることが判明した。

本研究で用いた $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比により長崎原爆由来のPuが特定できることが明らかになり、過去60年間の蓄積過程及び現在の地理的分布を得ることができた。

¹ M. Koide et al., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **72**, 1 (1985). ² T. Warneke et al., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **203**, 1047 (2002).

³ D. J. Rokop et al., *J. R. Soc. West Aust.*, **79**, 85 (1996). ⁴ P. W. Krey et al., *IAEA-SM-199-39*, p.671-678 (1976).

⁵ A. Kudo et al., *Plutonium in the Environment*, A. Kudo ed., Elsevier Science Ltd., p.233-250 (2001).

1945年8月6日に広島に世界で初めての原子爆弾が投下され、その3日後である8月9日には2番目の原子爆弾が長崎に投下された。その後、広島の被爆者において、白内障と白血病が高頻度で発生するようになり、被爆者の被曝線量推定が必要となった。最初の線量評価体系は1957年に Tentative 1957 Doses (T57D)、1965年に Tentative 1965 Doses (T65D) としてまとめられた。これらの体系はその名の通り Tentative な体系で、将来的に修正が必要と考えられていた。1981年に実質的な原子爆弾線量再評価へ向け動き出し1987年に再評価の結果が Dosimetry System 1986 (DS86) としてまとめられるに至った。この再評価において広島の中性子線量は、1/5-1/9に減少した。2000年になり、再度の線量評価体系の見直しが決定され、2003年に新しい線量評価体系 DS02 が作成された。この DS02 においてアメリカワーキンググループは、10Tflops の演算能力をもつ世界でも最高速クラスの計算機を用いて原爆ソースタームの再計算を行った。この計算では、より新しい断面積ライブラリー ENDF B6 を用いて、中性子エネルギービンが 27 ビンから 200 ビンへ、 γ 線エネルギービンを 20 から 46 ビンへ、中性子 γ 線放出角を 20 ビンから 40 ビンへとより細かい計算を行っている。その結果は、基本的には DS86 の評価精度を格段に向上させた評価体系であったが、本質的な変更ではなかったといえる。

我々は DS02 以降、原爆中性子線によって誘導される放射化物からの放射線被曝が無視できない可能性を考え、放射化物からの被曝線量推定を行い始めた。放射化物からの被曝線量は、入市被曝の主な要因となりえるため、入市被曝に対して重要な事象といえる。

本発表では、DS02 の概要を紹介すると共に、最近行った放射化物からの線量評価計算を紹介する。

1H05

原爆被爆者の個人線量評価

中村典

(放射線影響研究所)

ABCC（原爆傷害調査委員会）と放影研では、約 12 万人の原爆被爆者について長期疫学調査を行っている。こうした調査から得られた推定過剰リスクは、他に類を見ない情報であるが、こうした推定は、被爆者個々人の線量評価が行われてこそ可能となった。そのためには、被爆時の爆心地からの距離、及び遮蔽の条件（家屋の種類など）が必須であるが、そうした情報がインタビューを通じて得られたのは被爆後 10 年近く経ってからであった。この 10 年の歳月が個人の被曝状況を理解しにくいものとしている。個人の被曝線量の指標としては、リンパ球の染色体異常と、歯のエナメル質における炭酸ラジカルの電子スピン共鳴による測定しか方法がない。その現状について概説する。