

放射化学ニュース 第6号

放射化学ニュース

第6号

平成14年(2002年)6月28日

目次

特集(日本放射化学会学会賞受賞者による解説)

- 核壊変に伴う化学的後遺効果(ホットアトム効果)の発光メスパウアー分光学的研究
(木村賞(平成13年度)佐野博敏)..... 1
- 中高エネルギー光核反応の放射化学的研究
- 核破砕ならびに核分裂反応の核反跳法による動力学的研究 -
(奨励賞(平成13年度)羽場宏光)..... 10

解説

- Some Current Achievements of Radiochemistry in China
(Zhifang Chai, Wenxin Li, Yuanfang Liu, Shangeng Luo, Zhi Qin, Xiangyun Wang, and Yongjun Zhu)..... 16

歴史と教育

- 超ウラン元素物語() - バークレーの独壇場 - (馬場 宏)..... 25

放射化学討論会ニュース

- 2002日本放射化学会年会・第46回放射化学討論会予告(大西俊之)..... 28

施設だより

- 東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設(鈴木吉光、三頭聰明)..... 29

研究集会だより

1. 第3回「環境放射能」研究会(沖 雄一) 31
2. 4th International Conference on Isotopes(4ICI)(柴田誠一) 31
3. 14th Radiochemical Conference(Radchem 2002)に参加して(横山明彦)..... 32
4. 第6回トリチウム科学技術国際会議(Tritium 2001)(奥野健二)..... 33

関連学協会・研究会から

- 日本放射線安全管理学会の設立と展望(西澤邦秀)..... 35

情報プラザ

1. 学術的会合(国内会議) 37
2. 学術的会合(国際会議) 38
3. 情報をお寄せ下さい(編集委員会) 38

- 学位論文要録 39

本だな

- 実用 線計測ハンドブック(酒井陽一)..... 46

学会だより

1. 日本放射化学会第10回理事会報告 47
2. 日本放射化学会第11回理事会報告 48
3. 会員動向(平成14年1月~5月) 48
4. 日本放射化学会入会勧誘のお願い..... 49
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..... 51
6. Journal of Nuclear and Radiochemical Science(日本放射化学会誌)への投稿について 51

- 2002 日本放射化学会年会・第46回放射化学討論会プログラム 52

特集 日本放射化学学会賞受賞者による解説

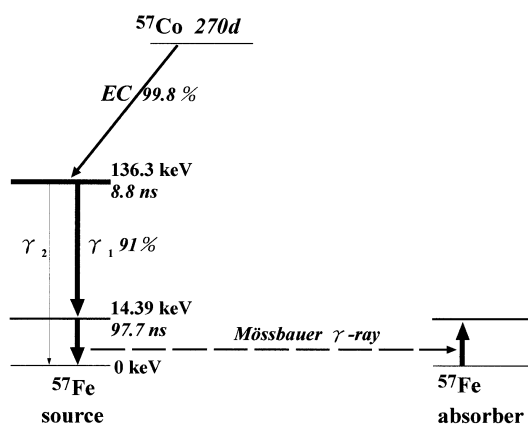
核変に伴う化学的後遺効果(ホットアトム効果)の
発光メスbauer分光学的研究

木村賞(平成13年度) 佐野博敏(大妻女子大学)

発光メスbauer分光法は、核変換に伴う化学的後遺過程を非破壊的に観察できるため、ホットアトム化学の有力な研究手法の一つとされる。一連の化合物を対象に系統的に展開された吸光メスbauer分光学的研究と、それらに関連する ^{57}Co 標識化合物の発光メスbauer分光学による、1)核変換で生ずる後遺効果の及ぶ範囲、2)その領域で生ずる化学種、3)後遺効果における化学状態の復元についての実験的証明に関する、著者の一連の研究について解説する。

発光メスbauer分光法では、標準吸収体を用いて種々の化合物を線源として用いるので、メスbauer励起核を与える核変換に伴う化学的後遺過程を非破壊的に観察できる特色があり、いわゆるホットアトム化学の研究に重要な手段となる。メスbauer効果の発見後、 ^{57}Co を標識したアセチルアセトンコバルト()において生成する ^{57}Fe が $\text{Fe}()$ の状態を示す報告がされ、その後核変換の後遺過程で化学量論的絶縁性物質におけるいわゆる異常な原子価状態や化学状態の研究がされ、また他のメスbauer核種についても報告されてきた。

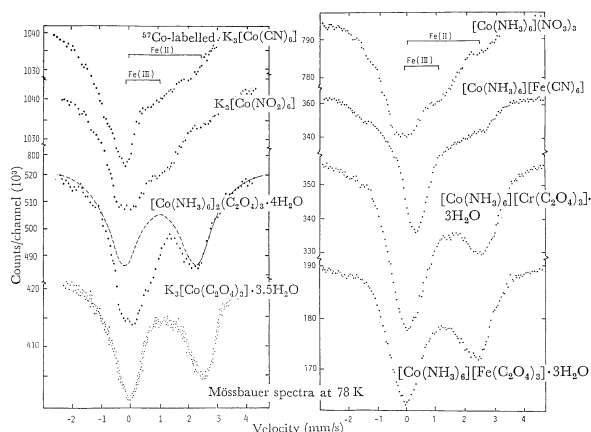
最も代表的なメスbauer核である ^{57}Fe は図1のように ^{57}Co のEC壊変と γ 壊変で第1励起準位に到達するが、このとき ^{57}Fe 核は、オージェ効果で初期には10+以上、メスbauer励起準位の平均寿命程度においては4~5+の電荷を帯び、中性微子、光子、静電反発などで最大約6eVの反跳エネルギーが与えられるなどと推測されている¹⁾。ここでは、1)核変換で生ずる後遺効果の及ぶ範

図1 ^{57}Co の壊変図式

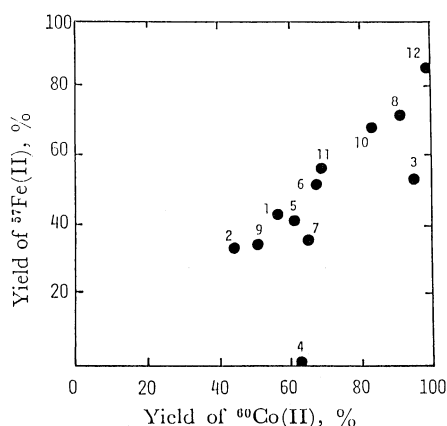
囲、2)その領域で生ずる化学種、および3)後遺効果で当初の化学状態の復元、について実験的に証明した結果を述べる。実験方法や条件はそれぞれの原報を参照して戴きたい。

1. 核変換で生ずる後遺効果の及ぶ範囲

図2は ^{57}Co 標識コバルト()錯体の発光メスbauerスペクトルの典型例である。これらの錯体のうちで、トリスオキザラトコバルト()は85%におよぶ ^{57}Fe が $\text{Fe}()$ の状態にあることがそのピーク成分の面積比から見積もられる。これは壊変核の第1配位圏にあるシュウ酸配位子の還元作用と考えられるが、ヘキサアンミンコバルト()シュウ酸塩、ヘキサアンミンコバルト()トリスオキザラト鉄酸()塩やヘキサアンミンコバルト()トリスオキザラトクロム酸()塩のように、壊変核の第2配位圏にシュウ酸配位子をもつ場合にも多くの ^{57}Fe が $\text{Fe}()$ の状態に見出される²⁾。

図2 ^{57}Co 標識コバルト()錯体の発光メスbauerスペクトル

このことは第2配位圏のシュウ酸配位子も生成するメスbauer核原子の化学的狀態に大きく関与していることを示している。類似の傾向は図3に示すように、通常の放射化学的破壊分析で得られた一連のコバルト()錯体における $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$ 反応後の ^{60}Co ()の収量でも見出されていることは興味深い³⁾。またコバルト()錯体の γ 線照射におけるG(Co)値においても同様な結果が得られている⁴⁾。



- 1: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, 2: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 3: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 4: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CrO}_4)_3$, 5: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{CO}_3\text{Cl}$, 6: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_3\text{Cl}$, 7: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, 8: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 9: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2](\text{NO}_3)_3$, 10: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 11: $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3](\text{NO}_3)_3$, and 12: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

図3 ^{57}Co のEC壊変での ^{57}Fe ()収率と $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$ 反応における ^{60}Co ()の収率の相関性

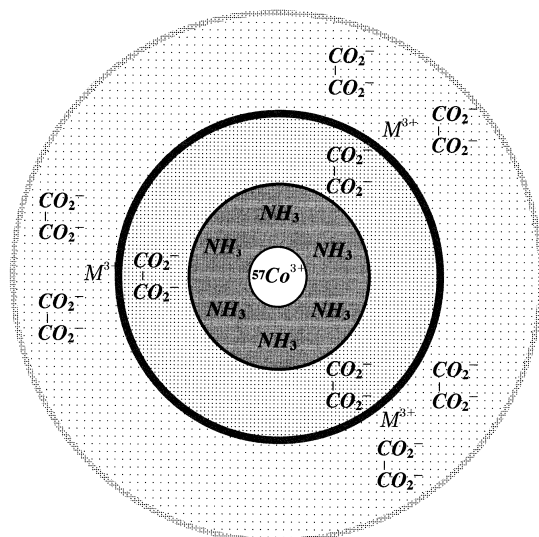
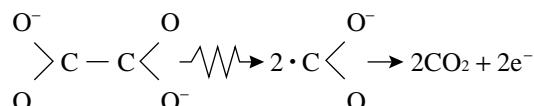


図4 ^{57}Co 標識コバルト()錯体における配位環境の模式図

これらの結果は、模式的に図4に示した第1配位圏の化学種のみならず、第2配位圏のシュウ酸イオンなどの放射線化学的な分解が次のような二酸化炭素ラジカルの生成を経て進行し、その結果生ずる電子により壊変原子に与える還元状態が生成するとして説明される。



この仮説の証明には、壊変原子の近傍におけるラジカル生成を実験的に確かめることが必要となる。すでに示したコバルト()錯体におけるコバルト原子はいずれも低スピン反磁性状態であるにもかかわらず、これらの発光メスbauerスペクトルには磁気分裂成分を示さないが、この事実がラジカル生成の実証になることを次に述べる。

2. 核壊変領域で生ずるラジカル化学種

EC壊変で生成した ^{57}Fe 原子が高スピン常磁性の $\text{Fe}()$ あるいは $\text{Fe}()$ の状態であれば、その電子の作る磁場に ^{57}Fe 核は置かれている。一般に常磁性の鉄化合物が吸収メスbauerスペクトルで磁気分裂を示さないのは、鉄原子の電子の作る磁場が近隣鉄原子の電子の磁場と協同的な相互作用をして磁場の方向を速やかに変動させ、原子核のラーモア歳差運動周期の間には平均化して磁場をゼロにしているからである。したがって、図5に模式的に示したように近隣に常磁性化学種が存在しない場合や、液体ヘリウム温度のような

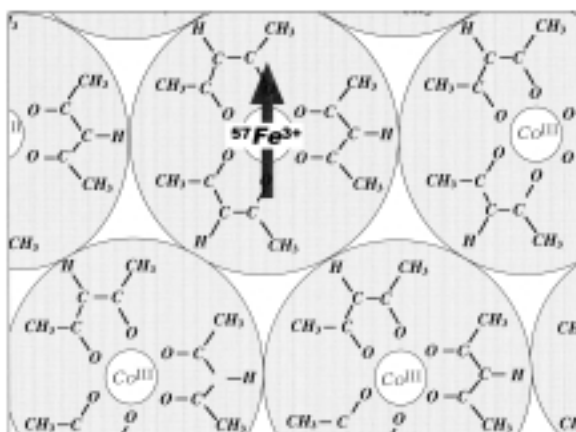


図5 反磁性物質内に孤立した常磁性化学種の磁気的環境模式図

相互作用が抑制される低温では磁気分裂が認められる。

この状況を実験的に示した例が、図6の常磁性化合物であるアセチルアセトン鉄(III)錯体を約3%含む反磁性のアセチルアセトンコバルト(III)の ^{57}Fe の吸収メスバウアースペクトルである。均一な固溶体は両者のベンゼン溶液の凍結乾燥で容易に得られ、粉末X線回折像が両者の混合物回折像ではなくホストの回折像を示すことで確かめられる。

スペクトル上には液体窒素温度やドライアイス温度でも著しい磁気分裂ピークのウイングが認められるが、この場合よりもはるかに低い濃度でしか ^{57}Fe が存在しないはずの ^{57}Co 標識アセチルアセトンコバルト(III)においては磁気分裂が全く認められない⁵⁾。この結果は、EC壊変により生成する ^{57}Fe 核の近傍に常磁性であるラジカル化学種や常磁性のコバルト原子が壊変の後遺効果により生成して、図7の模式図のように近隣に分布しているとすれば説明できる。

この解釈をさらに確実にするために、 ^{57}Co 標識アセチルアセトンコバルト(III)をポリスチレンに溶解分散した場合の発光メスバウアースペクトル、さらにそれにシュウ酸を加えた場合の結果と、 ^{57}Co

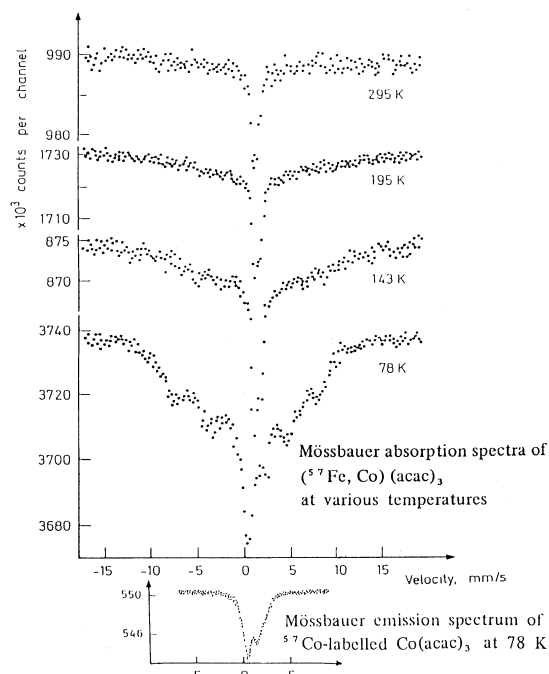


図6 反磁性 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 中に分散された $\text{Fe}(\text{acac})_3$ の吸収メスバウアースペクトルと ^{57}Co 標識 $\text{Co}(\text{acac})_3$ の発光メスバウアースペクトル

標識ジベンゾイルメタンコバルト(III)ならびにそれを2メチル四ヒドロフランに溶解分散した発光メスバウアースペクトルの変化を図8に示した。

^{57}Co 標識アセチルアセトンコバルト(III)をポリスチレンに溶解分散した場合に見られる磁気分裂ウイングは共存する常磁性化学種の希釈の効果とポリスチレンの芳香環によるラジカルクエンチング効果が考えられるが、シュウ酸の添加でウイングが著しく減少することから後者の影響が大きいことがわかる。また、 ^{57}Co 標識ジベンゾイルメタンコバルト(III)におけるウイングはこの錯体の大きい分子サイズによる希釈効果と、ベンゾイル基のラジカルクエンチング効果がやはり考えられるが、それを2メチル四ヒドロフランに溶解分散した

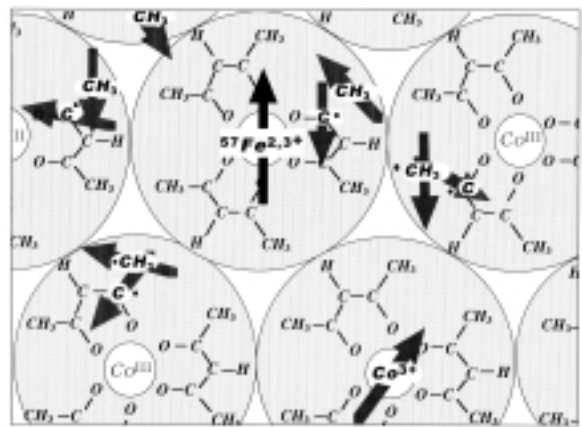


図7 常磁性化学種の分布する環境にある常磁性 ^{57}Fe 原子の模式図

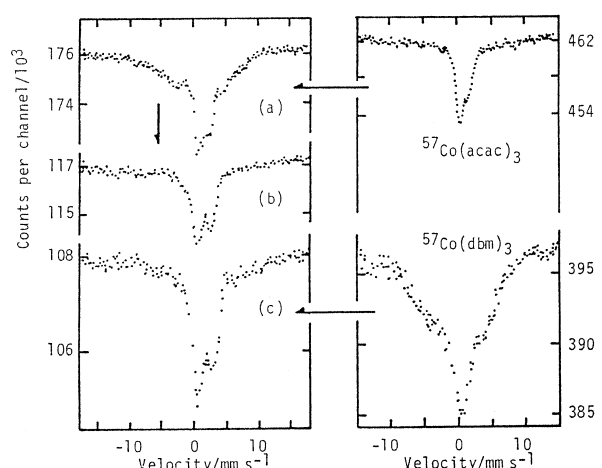


図8 ^{57}Co 標識 $\text{Co}(\text{acac})_3$ を、a) ポリスチレンに分散し、さらに b) シュウ酸を加えた場合、および ^{57}Co 標識 $\text{Co}(\text{dbm})_3$ を、c) 2メチル四ヒドロフランに分散した場合、の発光メスバウアースペクトルの変化

場合に磁気分裂ウイングが消失することから、周辺のラジカル生成が上回ったとして説明される⁶⁾。これら全ての事実は後遺効果におけるラジカル生成を実証するものである。

3. 後遺効果における化学状態の復元

EC壊変で生成する核の周辺では、壊変の後遺効果により放射線化学的な分解を伴うことが明らかにされた。発光メスバウアースペクトル上では、生成核が壊変前の化学状態に相当する環境にあると認められる異性体化学シフトや四極子分裂などを示すことが多いが、壊変後も壊変前の化学的環境に留まるか、あるいは復元する可能性は残されているのであろうか。この解答を異性体化学シフトや四極子分裂などの値だけから導き出すには限界がある。異性体化学シフトや四極子分裂などのほかに、スペクトル線の強度から求められる無反跳分率を加えた検討と、分子内の原子価平均化現象を併せて検討した結果を紹介しよう。

Co(py)₂Cl₂およびFe(py)₂Cl₂には、ピリジンpyと塩化物イオンCl⁻が中心金属原子に四面体状に4配位したモノマー異性体と、架橋配位子としての塩化物イオンCl⁻と非架橋配位子ピリジンが八面体状に6配位してできるポリマー異性体がある。モノマーである青色の⁵⁷Co標識β-Co(py)₂Cl₂およびポリマーの⁵⁷Co標識α-Co(py)₂Cl₂での⁵⁷Fe核無反跳分率とそれから得られる⁵⁷Fe核の平均自乗変位の温度変化をこれらの発光メスバウアースペクトルから求めると図9のようになる。ポリマー異性体で生成した⁵⁷Fe核はモノマー異性体で生じた

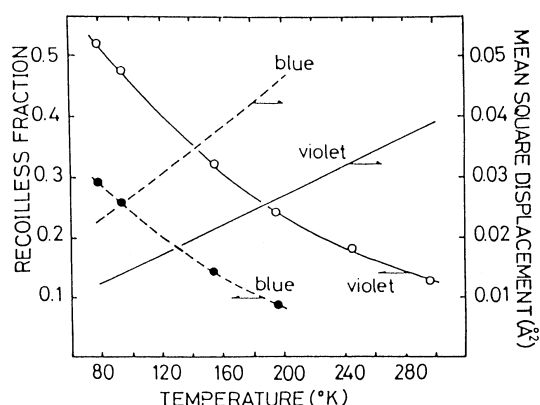


図9 ⁵⁷Co標識ポリマーα-Co(py)₂Cl₂および⁵⁷Co標識モノマーβ-Co(py)₂Cl₂における生成⁵⁷Fe原子の無反跳分率と平均自乗変位

⁵⁷Fe核よりも無反跳分率が大きく変位し難いことがわかる⁷⁾。これは生成した⁵⁷Fe核がポリマー結合あるいはポリマー結合格子の間隙に少なくとも部分的に保持されていると解釈される。図10はα-Co(py)₂Cl₂と同形のポリマーFe(py)₂Cl₂における⁵⁷Fe核の平均自乗変位の温度変化を吸光メスバウアースペクトルから求めた結果である⁸⁾。その温度依存性が小さいのは吸収体の試料厚みの影響を除くために特に低温では薄い試料を用いたが、なお厚みの効果があるためか、あるいはα-Co(py)₂Cl₂の場合には⁵⁷Fe核がポリマー結合にすべてが拘束されているとは限らないためか、と考えられる。

この点をさらに明らかにするために、分子内で平均原子価を示す脂肪酸三核鉄錯体について調べた結果を紹介する。酸素原子と脂肪酸を架橋配位子とする三核鉄錯体には多くのものがあり、図11

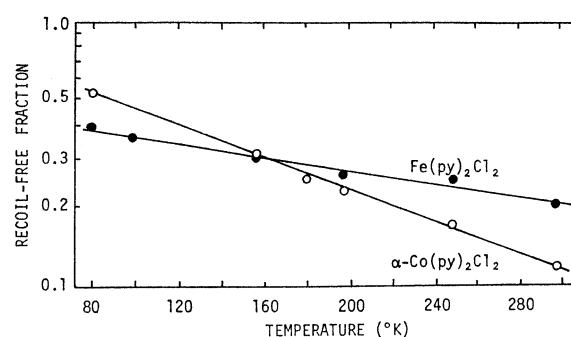


図10 ポリマーFe(py)₂Cl₂における⁵⁷Fe原子、および⁵⁷Co標識ポリマーα-Co(py)₂Cl₂の生成⁵⁷Fe原子の無反跳分率の比較

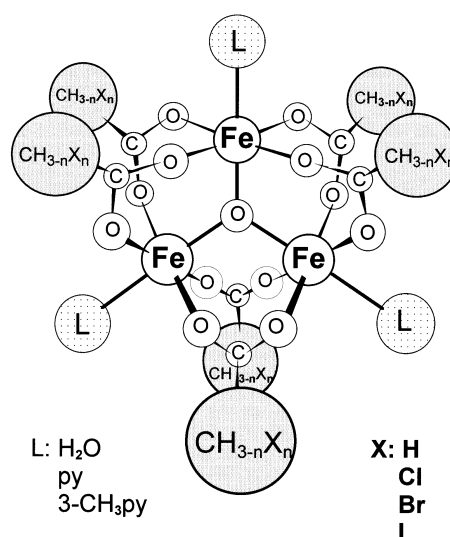


図11 脂肪酸三核鉄(,)錯体[Fe₂FeO(CH_{3-n}CO₂)₆L₃]の基本的分子構造

にその基本分子構造を示した。それらのいくつかは温度によって中間の平均原子価状態に相当する原子価非局在状態を示す。このFe(II)、Fe(III)原子は同じ配位子については、粉末X線回折像からCo(II)、Cr(III)原子と置き換えても同形であることが知られている。そこでFe(II)原子を ^{57}Co 標

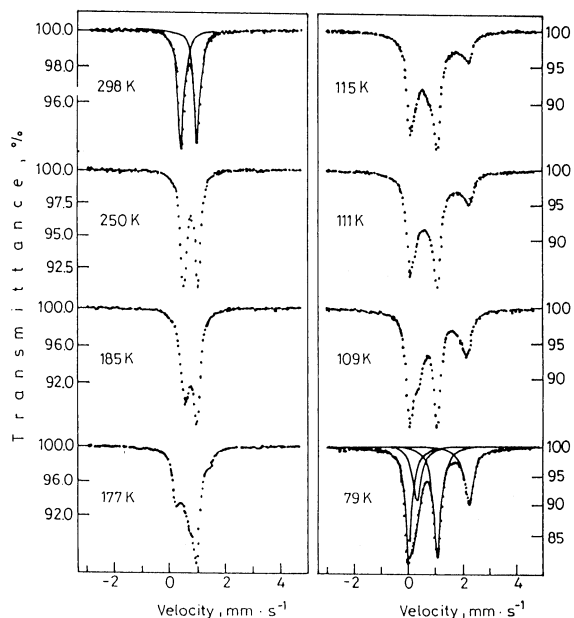


図12 酢酸三核鉄(III)ピリジン錯体の吸光メスバウアー・スペクトル

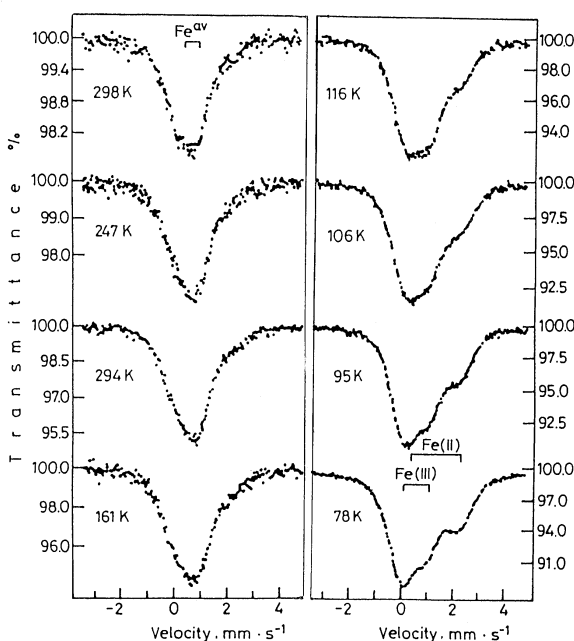


図13 ^{57}Co 標識酢酸三核コバルト(II)鉄(III)ピリジン錯体の発光メスバウアー・スペクトル

識したコバルト化合物について発光メスバウアー・スペクトルを観測し、相当する同形のFe(II)Fe(III)三核錯体と比較し ^{57}Fe 核の原子価状態の温度依存性を調べた⁹⁾。

図12はFe(II)Fe(III)酢酸ピリジン三核錯体 $[\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{py})_3)]$ の吸光メスバウアー・スペクトルの温度依存性であるが、低温でFe(II)、Fe(III)の原子価状態が原子数比に応じた2:1の強度で認められるが、高温になると両ピークは次第に合体し、ついには両者の平均した原子価状態に相当する単一四極分裂ピークを示すようになる。

これに相当する ^{57}Co 標識 $[\text{Co}_2\text{Fe}(\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{py})_3)]$ の発光メスバウアー・スペクトルでは、図13に示すように、一般に化合物の発光メスバウアー・スペクトルで見られるように広い線幅を示すが、これは部分的には核壊変に伴う状態の乱れと、核のラーモア歳差運動やメスバウアー核の励起状態よりもやや長い周辺の化学状態の寿命に起因すると考えられる。

しかしそれでも低温ではFe(II)とFe(III)によるピーク成分が見出され、温度上昇に伴い両成分が合体するが、これは同じ配位子の相当する鉄三核錯体の吸光メスバウアー・スペクトルの温度変化と同様である。

ピリジンの代わりに水を配位子とする鉄錯体の吸光および発光メスバウアー・スペクトルの間においては、ピリジン錯体よりやや大きい四極分裂を示すが、やはり図14に示すように、互いに類似

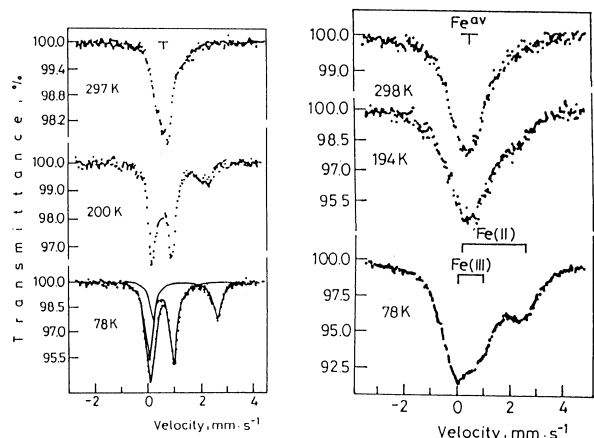


図14 酢酸三核鉄(II)水錯体の吸光メスバウアー・スペクトル(左) および ^{57}Co 標識酢酸三核コバルト(II)鉄(III)水錯体の発光メスバウアー・スペクトル(右)

の温度依存性が見られ、 $Fe(II)$ と $Fe(III)$ 状態は高温では平均原子価状態に変化していく。

一クロロ酢酸、二クロロ酢酸、およびブromo酢酸の錯体では、図15の吸光スペクトルの場合と同じく、発光スペクトルでも温度に依存しないで局在した原子価状態を保ち、図16のように室温でも液体窒素温度の場合に認められる $Fe(II)$ と $Fe(III)$ の原子価状態を示す。

ハロゲノ酢酸錯体でも、三クロロ酢酸、一ヨード酢酸を配位子とする場合には、図17に見られるように、温度依存混合原子価状態を示し、吸光および発光スペクトルにおいて共に低温で局在していた $Fe(II)$ と $Fe(III)$ 状態が高温になるにつれて平均原子価状態に近付いていく。

つぎに、水と酢酸を配位子とする三核錯体について、いくつかの時間窓における液体窒素温度と室温での時間微分発光メスバウアースペクトルを図18に示す。なお通常的时间積分発光スペクトル

も比較のために示した。

メスバウアー励起核の寿命より遙かに短い0~50nsecの窓では、不確定性原理に基づく効果による広幅化によりスペクトルをその成分に分解することは難しいが、他のいずれの時間窓においても、通常の(時間積分)発光スペクトルの場合に見てきたように、類似の温度変化が認められ、一般に室温では液体窒素温度よりも狭い線幅となっている。

メスバウアー励起核の寿命と同程度の時間窓(50~150nsec)では、通常の(時間積分)発光スペクトルと同様な結果が認められる。メスバウアー励起核の寿命より長い窓(150~300nsec)では、通常の発光スペクトルよりもよく分解された成分が認められ、なお多少の広幅化はあるものの吸光スペクトルにおける線形に類似している。これらの結果は、時間積分発光スペクトルの広幅化の一因は生成 ^{57}Fe 原子の存在する化学的環境の寿命に依存することを示している。

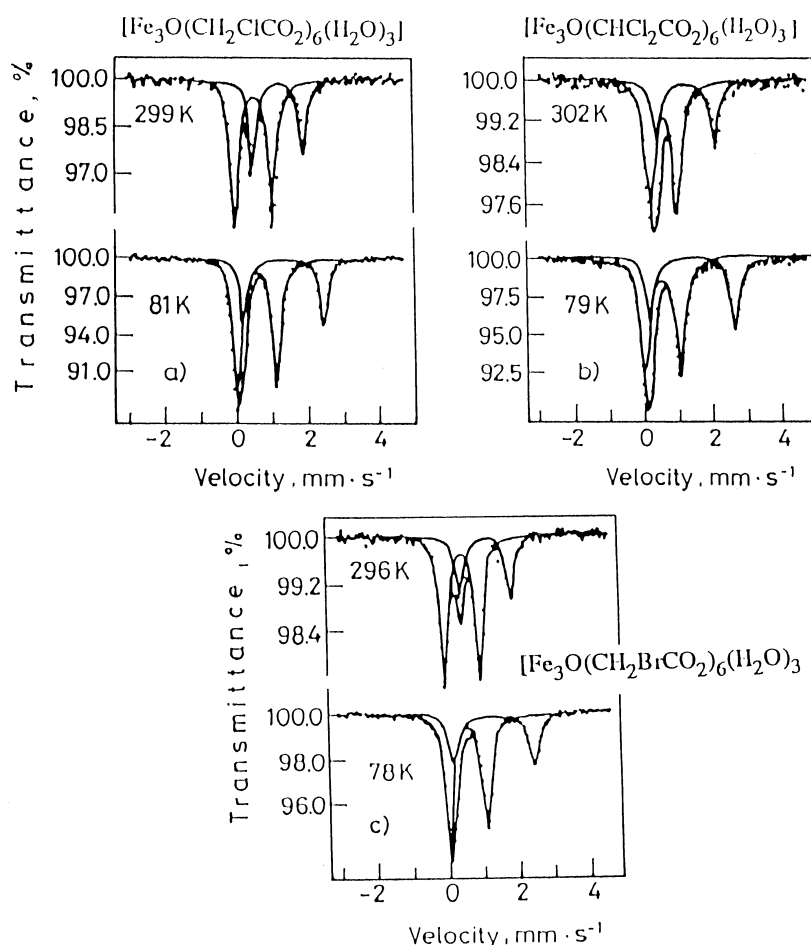


図15 一クロロ酢酸、二クロロ酢酸、およびブromo酢酸三核鉄(III)水錯体の吸光メスバウアースペクトル

以上見てきたように、 Fe_2Fe ハロゲン酢酸三核錯体における混合原子価状態の局在・非局在とその温度依存性は、酢酸に置換されたハロゲンの種類や数などによる電子吸引性など分子内の性質には関係なく、おそらく分子間の相互作用を決める分子の充填状況(結晶形)で決定されることが他の一連の脂肪酸三核鉄錯体の吸光メスバウアー分光学的研究でわかっている。本研究では、それぞれの鉄()錯体と同形のハロゲン酢酸 Co_2Fe 三核錯体の原子価温度依存性はよく対応しており、温度依存性もよく似ている。すなわち両者が同形であるか否かで決定されている。これらの結果から、EC壊変で生ずる ^{57}Fe 原子のある部分は壊変前の化学的環境にとどまり、あるいはその環境を回復して、鉄()原子間の分子内原子価平均化を示していることがわかり、化

学結合を維持または回復している割合があることの証左が得られた。

本研究の結論を要約すると、核壊変の後遺効果は壊変原子の直近の範囲だけでなく、第2配位圏などとも相互作用し、ラジカル生成を伴う局所的な放射線化学的過程を伴うことが明らかとなった。同時に、すべての壊変原子が新しい化学的環境に置かれるのではなく、ある部分は当初の化学的環境や化学結合を保ち、あるいは回復していることが明らかにされた。

最後に、本研究の成果は多くの方々への支援と共同研究者の尽力により、一連の物質の系統的吸光メスバウアー分光学的研究と、それらに関連する ^{57}Co 標識化合物を蛍光メスバウアー分光学により研究できたお陰であることを付して関係各位に感謝の意を表したい。

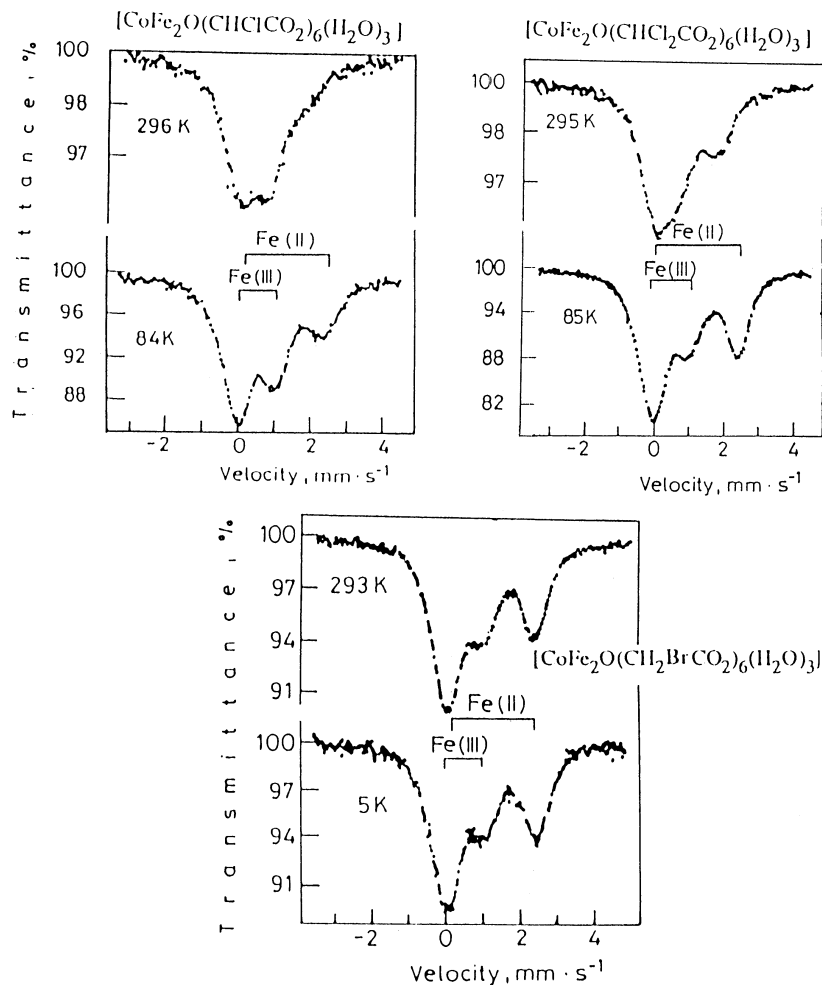


図16 ^{57}Co 標識一クロロ酢酸、二クロロ酢酸、およびブromo酢酸三核コバルト()鉄()水錯体の蛍光メスバウアースペクトル

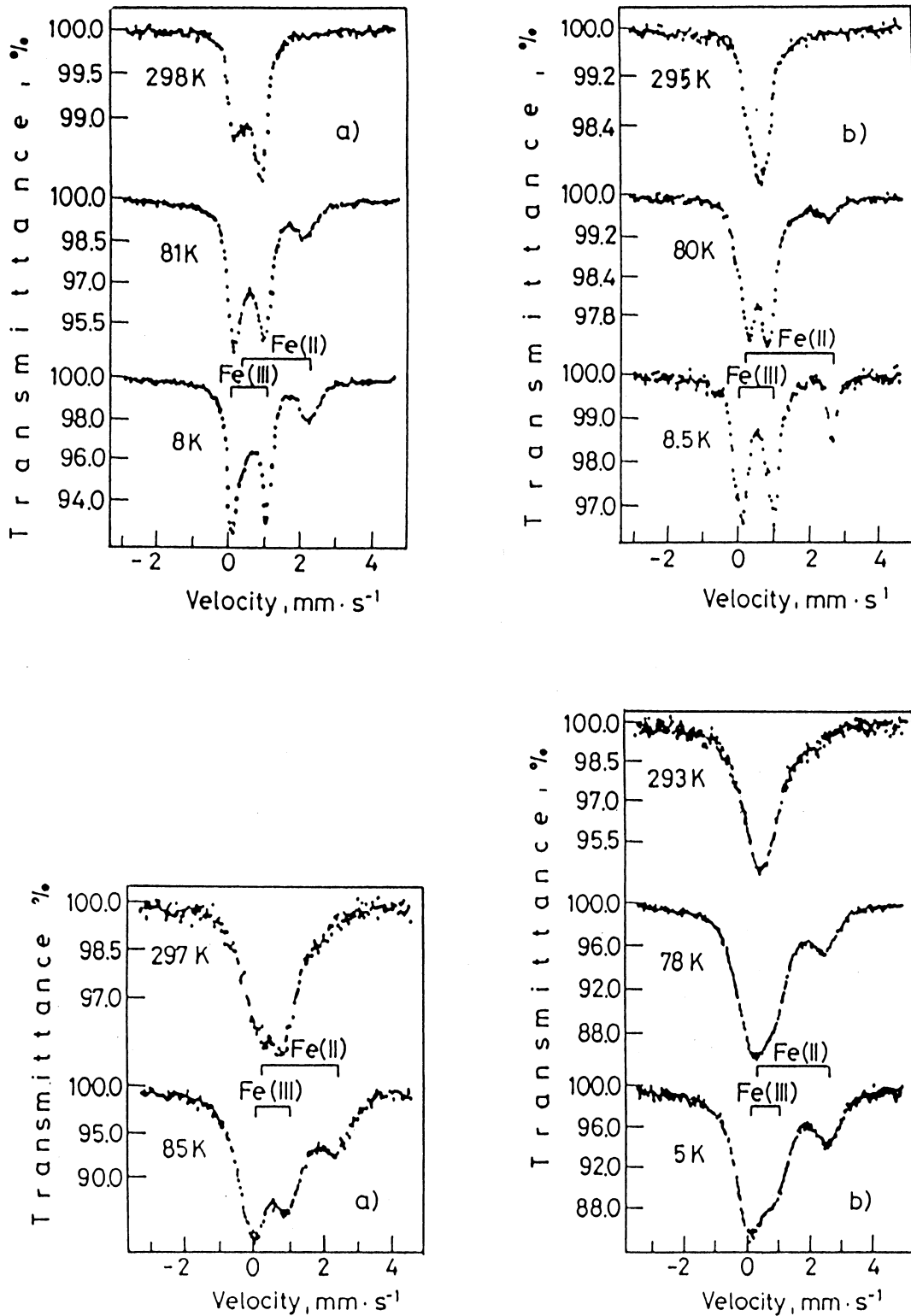


図17 a)三クロロ酢酸、a)一ヨード酢酸三核鉄()、ピリジン錯体の吸光メスバウアースペクトル(上) および a)三クロロ酢酸、a)一ヨード酢酸三核コバルト()鉄()水⁵⁷Co標識錯体の発光メスバウアースペクトル(下)

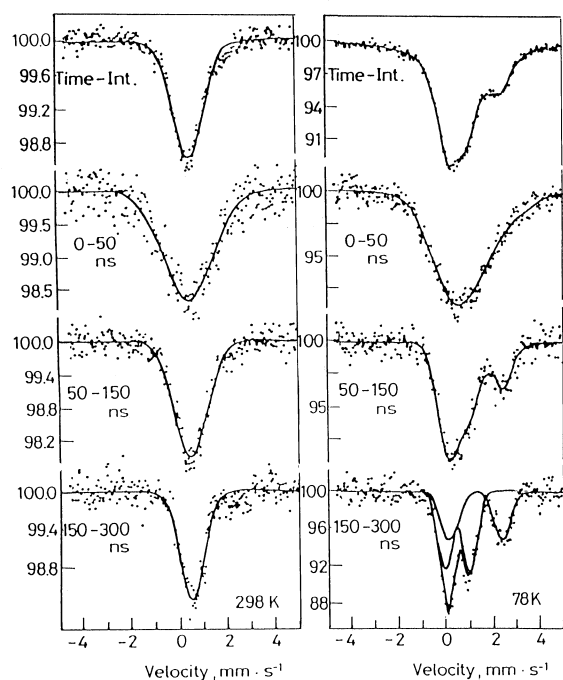
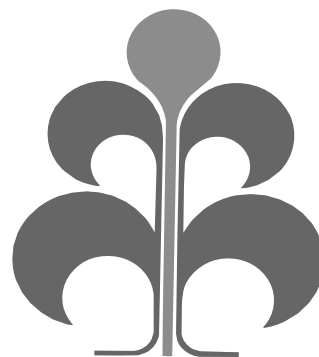


図18 ^{57}Co 標識酢酸三核コバルト()鉄()水錯体の時間微分発光メスバウアースペクトル

引用文献

- 1) H. Pollak, Phys. Status Solidi, 2, 720, 1962.
- 2) H. Sano, T. Onuma, Chem. Lett., 1974, 589; Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 266, 1975.
- 3) H. Sano, M. Harada, K. Endo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 2583, 1975.
- 4) H. Sano, N. Matsubara, N. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 38, 333, 1965.
- 5) H. Sano, J. Radioanal. Chem., 36, 105, 1977.
- 6) Y. Sakai, K. Endo, H. Sano, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 1317, 1980.
- 7) H. Sano, M. Aratani, H. A. Stoeckler, Phys. Lett., 26A, 559, 1968.
- 8) H. Sano, M. Kanno, Chem. Lett., 1973, 127.
- 9) T. Sato, M. Katada, K. Endo, M. Nakada, H. Sano, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 173, 107, 1993.



特集 日本放射化学会学会賞受賞者による解説

中高エネルギー光核反応の放射化学的研究 - 核破碎ならびに核分裂反応の核反跳法による動力学的研究 - 奨励賞(平成13年度) 羽場宏光(理化学研究所加速器基盤研究部)

中高エネルギー光子による核破碎ならびに核分裂について、核反跳法と放射化学分離法を駆使した研究を展開し、系統的に求めた残留核の収率やエネルギー分布と理論コードによる計算結果との比較から、反応機構や核構造に関する新しい知見を得た。今回の膨大な実験データとその系統性は、核反応や原子核モデルの構築だけでなく、宇宙物理、RI製造、また加速器施設における残留放射能評価などにも大いに役立つことが期待される。

1. はじめに

目で物を見るときはその物体に反射・屈折・吸収される可視光を用いるように、原子核の性質を調べるときには波長が原子核程度かそれ以下の高エネルギーの光が良いプローブとなる。しかし、光子と原子核の反応断面積が非常に小さいことや強力な単色光子源がないことから、プロトンなどのハドロン粒子を用いた原子核研究がこれまでの主であった。また、これまでの光核反応研究は放出粒子のエネルギーと角度分布の情報を得る包括的な物理的測定が殆どで、反応過程の全様を探る系統的な放射化学的測定はなかった。著者が着目する1GeV程度までの中高エネルギー領域では、巨大共鳴、準重陽子過程ならびに(3,3)共鳴が光子から原子核への主要なエネルギー伝達過程となる。これらの相互作用は何れも電磁気力で、ハドロン粒子が強い力によって引き起こす衝突カスケードとは全く異なる。この初期過程の違いが核反応の終状態にどのように現れるか?、また、これまでハドロン粒子によって調べられてきた原子核の諸性質が光をプローブとしたときどう見えるか?は未知の興味であった。

著者の研究グループでは、反応機構の観点から中高エネルギー光核反応を、(1)核破碎反応、(2)軽核放出反応、(3)核分裂反応、そして(4) (γ, π^+) と $(\gamma, \pi^- xn)$ ($x=0$)で表される単純なパイ中間子放出反応の4つに大別している。このうち(1)(2)ならびに(4)の核反応によって生成する残留核の収率分布を光子エネルギーや標的核に関して系統的に測定することから、核反応機構や原子核構造に関する数々の興味深い情報を引き出してきた^[1-10]。また、これらの膨大な実験データとその系統性は、

宇宙物理、RI製造、また加速器施設における残留放射能評価などの応用にも重要である。

最近著者は、上に述べた残留核の収率測定に加えて、核反跳法による核破碎ならびに核分裂反応の動力学的測定を試みた^[11-16]。核反跳実験は、生成核の運動エネルギーや角度分布が決定でき反応機構の解明に非常に有力であるが、光子と原子核の反応断面積が非常に小さいことから光核反応に適用した例はこれまで殆どなかった。本研究では、実験法や解析法を工夫しながら²⁷Al、^{nat}V(nat:天然同位体存在比)、^{nat}Cu、⁹³Nb、^{nat}Ag、^{nat}Taならびに¹⁹⁷Auの様々な原子核を標的に選び、幅広いエネルギー領域(制動放射線最大エネルギー $E_0=250-1100\text{MeV}$)において実験を行った^[11-13]。また、著者の研究グループでは、これまで上に述べた(1)(2)ならびに(4)の各核反応において系統的な収率測定を行ってきたが、中高エネルギー光核反応の全様を理解するには重い原子核に特徴的な(3)核分裂反応の収率測定が不可欠であった。特に、UやThより軽い原子核の光核分裂反応に関しては、電離箱や飛跡検出器による全核分裂収率値を除けばこれまで殆ど報告がなく、未だに荷電分布や質量収率分布などの詳細は不明である。¹⁹⁷Auや²⁰⁹Biのようなプレアクチノイド核の核分裂では、高い核分裂障壁(>20MeV)のため巨大共鳴に起因する核分裂は抑制され、核子ペア(準重陽子)あるいは単一核子の励起から反応が始まる。この点において、¹⁹⁷Auや²⁰⁹Biのようなプレアクチノイド核の光核分裂反応の研究は、光子による原子核の局部励起から核分裂を誘発する核子の集団励起に移行するメカニズムを探る良いプローブになり得る。本研究では、最もシンプル

な核反跳法である thick-target thick-catcher 法と放射化学分離法を駆使して、 ^{197}Au と ^{209}Bi の光核分裂反応生成核の収率測定を幅広いエネルギー領域 ($E_0=300\text{--}1100\text{MeV}$) で行った^[14-16]。本稿では、最近著者が核反跳法を用いて行った中高エネルギー光核破砕ならびに核分裂反応の放射化学的研究について概説する。

2. 実験と理論計算

高純度の ^{27}Al 、 $^{\text{nat}}\text{V}$ 、 $^{\text{nat}}\text{Cu}$ 、 ^{93}Nb 、 $^{\text{nat}}\text{Ag}$ 、 $^{\text{nat}}\text{Ta}$ 、 ^{197}Au ならびに ^{209}Bi 標的箔の前後をマイラー箔で挟みこれを 20 ~ 50 セット重ね、thick-target thick-catcher 法に基づいて光子照射を行った。光子源には高エネルギー加速器研究機構田無分室の 1.3 GeV 電子シンクロトロンから得られる最大エネルギー $E_0=250\text{--}1100\text{MeV}$ の制動放射線を用いた。照射後、標的箔の前後別に集めたマイラー箔及び標的箔について Ge 検出器による γ 線スペクトロメトリーを行った。また、反応収率の小さい核分裂生成核を検出するため、 ^{197}Au 標的から K、Fe、Ni、Zn、Ga、As、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ag ならびに Ba を、 ^{209}Bi 標的から Fe、Ga、As、Br、Sr、Y、Zr、Nb、Ag、I ならびに Ba を化学分離した。

近年、高エネルギー電子蓄積リングの建設に伴い、光子誘起核反応の理論計算コードの開発が盛んである。これまで著者のグループでは実験で得た残留核収率を Gabriel and Alsmiller^[17] が開発した光子誘起核内カスケード計算 (Photon-induced Intranuclear Cascade Analysis, PICA) と比較し、PICA コードが基づく原子核モデルや核反応モデルに関して重要な情報を提供してきた^[4, 7-15]。最近、Sato ら^[18] によって PICA コードの全面的改良が行われた。本稿には最新の PICA コード (PICA3/GEM) との比較も含めた。

3. 結果と考察

3.1 核破砕ならびに核分裂反応生成核の反跳特性

本研究では、 ^{27}Al 、 $^{\text{nat}}\text{V}$ 、 $^{\text{nat}}\text{Cu}$ 、 ^{93}Nb 、 $^{\text{nat}}\text{Ag}$ 、 $^{\text{nat}}\text{Ta}$ ならびに ^{197}Au 標的から、それぞれ 1、14、24、26、31、21、20 の核破砕生成核について飛程測定に成功した。標的に対してビームの下流ならびに上流に配置されたマイラー箔に捕獲された生

成核の全体に対する割合 F ならびに B に標的の厚さ W (mg/cm^2) を乗じて平均飛程 FW 、 BW を求めた。本研究で得られた FW ならびに BW は、何れの生成核においても $E_0 = 600\text{MeV}$ で一定値を示し、著者のグループが収率測定の結果から見出した $E_0 = 600\text{MeV}$ における核破砕反応機構の limiting behavior^[1, 3] を支持した。 FW 、 BW を標的核質量数 (A_t) と生成核質量数 (A_p) の差 $\Delta A (=A_t - A_p)$ の関数として見ると、両者とも ΔA の増加とともにスムーズに増加する。この増加は、主として巨大共鳴で起こる (γ, xn) ($x = 1$) 反応生成核の成分と、準重陽子過程ならびに (3,3) 共鳴で起こる ($\gamma, xnpy$) ($x = 1, y = 1$) 反応生成核の 2 成分に区別できる。また、前方対後方捕獲比 F/B は、 ΔA ならびに A_t に依存せず一定で、全て 2 ~ 3 の範囲にあり前方優勢の運動量移行を示す。この角度依存性は、同エネルギー領域のハドロン誘起反応と全く異なり、新しく光核反応を特徴付ける。

これらの実験データの動力的解析は、Winsberg^[19] の 2-step vector velocity model に基づいて行った。ここでは核反応を 2 つの過程に分け、反跳核の運動を 2 つの速度ベクトル和で記述する。すなわち、入射粒子と標的核のカスケード相互作用 (1st step) で中間生成核にビームに平行な速度 v が与えられ、次いで核子の蒸発放出や核分裂によって反応が完結するとき (2nd step) に反跳核が等方的速度 V を与えられると仮定する。標的中での反跳核の飛程 R_1 が $R_1 = CV^N$ で近似でき、かつ $v/V = 1$ であるとき、次式を導くことができる^[19]。

$$FW = \frac{R_0}{4} \left\{ 1 + \frac{2(N+2)}{3} \frac{v}{V} + \frac{(N+1)^2}{4} \left[\frac{v}{V} \right]^2 \right\},$$

$$BW = \frac{R_0}{4} \left\{ 1 + \frac{2(N+2)}{3} \frac{v}{V} + \frac{(N+1)^2}{4} \left[\frac{v}{V} \right]^2 \right\}.$$

ここで R_0 は V に対応する標的中での平均飛程で、 $R_0 = CV^N$ で表される (C と N は定数)。実験で得た FW ならびに BW から上の 2 式を用いて R_0 、 v ならびに V を求め、さらに R_0 を Ziegler の SRIM2000 コード^[20] によって運動エネルギー T に変換した。

$^{\text{nat}}\text{V}$ 、 $^{\text{nat}}\text{Cu}$ 、 ^{93}Nb 、 $^{\text{nat}}\text{Ag}$ 、 $^{\text{nat}}\text{Ta}$ ならびに ^{197}Au 標的において得られた平均飛程 R_0 を ΔA の関数として図 1 に示す。各標的とも R_0 は ΔA とともにスムーズに増加し、この変化は図 1 に曲線で示した

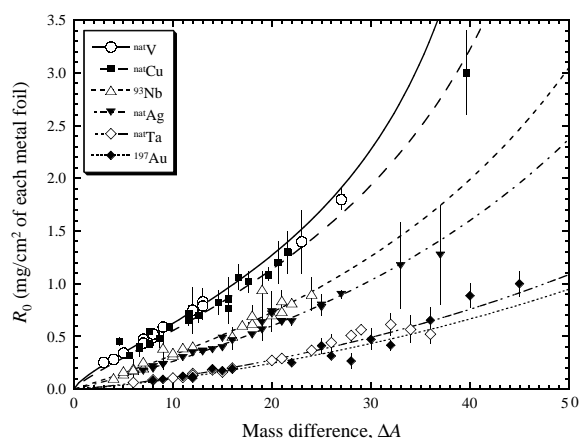


図1 $E_0 = 600\text{MeV}$ における ${}^{\text{nat}}\text{V}$ 、 ${}^{\text{nat}}\text{Cu}$ 、 ${}^{93}\text{Nb}$ 、 ${}^{\text{nat}}\text{Ag}$ 、 ${}^{\text{nat}}\text{Ta}$ ならびに ${}^{197}\text{Au}$ の光核破砕反応生成核の平均飛程 R_0 の ΔA 依存性。

ように $R_0 = a (A_t/\Delta A - 1)^{-b}$ 式で系統化できた。ここで変数 a ならびに b は標的の原子番号(Z_t)のスムーズな関数であり、この系統性を用いれば様々な核破砕生成核の運動エネルギーを求めることができる。さらに、後で述べるように光子誘起反応生成核の R_0 は陽子誘起反応生成核の値に等しいことから、今回得た R_0 の系統性は陽子誘起反応にも適用できる。

${}^{\text{nat}}\text{Cu}$ 標的に対して求めた v ならびに T を ΔA の関数としてそれぞれ図2aと2bに示す。 1^{st} stepにおける前方向への運動量移行の指標となる速度 v は、中間生成核の励起エネルギーの増加を反映しつつ ΔA とともにスムーズに増加する。陽子誘起反応の v ^[21-26]を図2aに比較した。陽子エネルギー $E_p < 3\text{GeV}$ の範囲では、陽子誘起反応の v は光子誘起反応よりも明らかに大きい。この差は陽子エネルギーの増加とともに減少し、 $E_p = 3\text{GeV}$ で消失し両反応ともlimiting領域に達する。一方、 2^{nd} stepにおける生成核の運動エネルギー T も ΔA の増加とともにスムーズに増加する。ところが、陽子誘起反応の T は、 E_p によらず光子誘起反応の結果に良く一致し、 2^{nd} stepにおける両反応機構の同一性が示唆される。PICA3/GEMコード^[18]を用いて計算した $E_0 = 600\text{--}1100\text{MeV}$ における T を図2bに×印で示した。 $\Delta A = 10\text{--}20$ の範囲でPICA3/GEM^[18]は実験値をやや過大評価するが、 ΔA とともに増加する傾向は良く再現している。一致の様子を標的を変えて見てみると、PICA3/

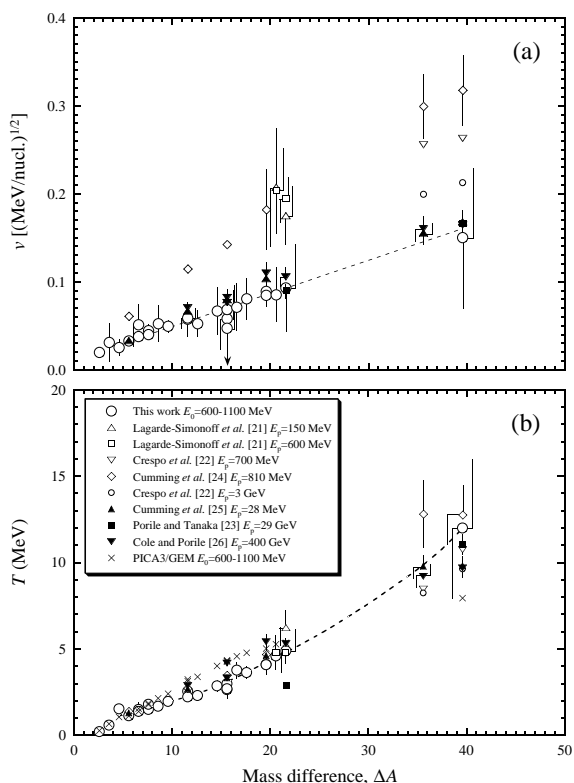


図2 ${}^{\text{nat}}\text{Cu}$ の光核破砕反応生成核の(a) 1^{st} stepにおける速度 v と(b) 2^{nd} stepにおける運動エネルギー T の ΔA 依存性。

GEM^[18]は、 ${}^{\text{nat}}\text{V}$ 、 ${}^{\text{nat}}\text{Cu}$ 、 ${}^{93}\text{Nb}$ ならびに ${}^{\text{nat}}\text{Ag}$ に対しては T を良く再現するが、より質量数の大きい ${}^{\text{nat}}\text{Ta}$ ならびに ${}^{197}\text{Au}$ 標的に対しては過小評価する。この結果からコード内で仮定される放出核子の運動エネルギーが重核領域において過小評価されていることを推測できる。このような重核領域における理論計算との不一致は、既報の核破砕^[4]ならびにパイ中間子放出反応^[10]の収率測定においても見出されており、現在の理論で説明できない異常な核子の媒質効果として興味深い^[10, 13]。さらに本研究では、 2^{nd} stepで放出される核子の平均運動エネルギーを表すパラメータ $\varepsilon_s = T/(\Delta A/A_t)$ を用いて核破砕反応の 2^{nd} stepの系統化を行った。 ε_s は標的毎に見れば $\Delta A/A_t$ に依存せず一定値を示す。しかし、各標的の平均値を A_t の関数として見ると、 ε_s は A_t の増加とともに $A_t \approx 100$ まで増加し、その後一定(16MeV)となる。

${}^{197}\text{Au}$ 標的においては、 $\Delta A > 45$ でさらに29核種の反跳特性を測定できた。運動エネルギー T を ΔA の関数として図3に示す。上述のように

標的に近い $\Delta A = 45$ の生成核は核破碎による生成と考えられ、図2bのCuの場合と同様に T は ΔA とともにスムーズに増加する。この増加は、 (γ, xn) ($x = 0$) 反応によって生成する $^{196,194,192}\text{Au}$ の急激に増加する成分と、 $(\gamma, xnyp)$ ($x = 1, y = 1$) 反応生成核の緩やかに増加する成分に区別できる。一方、 $\Delta A > 45$ の生成核の T は $\Delta A = 45$ の核破碎生成核の T と比べて1桁以上大きく、 ϵ_s は50MeV以上で $\Delta A = 45$ の核破碎($\epsilon_s = 16 \pm 5$)と異なった生成機構を示唆している。さらに、 $\Delta A > 45$ の生成核の F/B は ΔA に依存せず、その平均値 $F/B = 1.1 \pm 0.1$ は核破碎の $F/B = 2.5 \pm 0.6$ に比べて明らかに小さく、核分裂などの2-body breakup過程に特徴的な等方的角度分布を示す。Komar et al.^[27]は、 $E_0 = 1000\text{MeV}$ において ^{197}Au の核分裂片対の運動エネルギーを半導体検出器を用いて同時計数した。その結果を図3に破線で示す。本研究で得た T は $\Delta A = 66, 68$ ならびに69のBa同位体を除いてKomar et al.^[27]の結果に良く一致している。今回の放射化学的手法では核破碎による生成核と核分裂による生成核を分けて測定できない。不一致の原因としては、 $^{128,129m,131}\text{Ba}$ の生成に核破碎(実線)と核分裂(破線)の両機構が寄与していると考えれば理解できる。図3に×で示したようにPICA3/GEMコード^[18]は、核破碎生成核($\Delta A = 45$)の T を過小評価するが $\Delta A > 45$ の T を良く再現している。

図3に陽子誘起反応の T ^[28-31]を比較した。 $\Delta A = 66$ では T は E_p によらず光子誘起反応の結果($E_0 = 600-1100\text{MeV}$)に良く一致し、2nd stepにおける両反応機構の同一性が示唆される。ところが、 $\Delta A >$

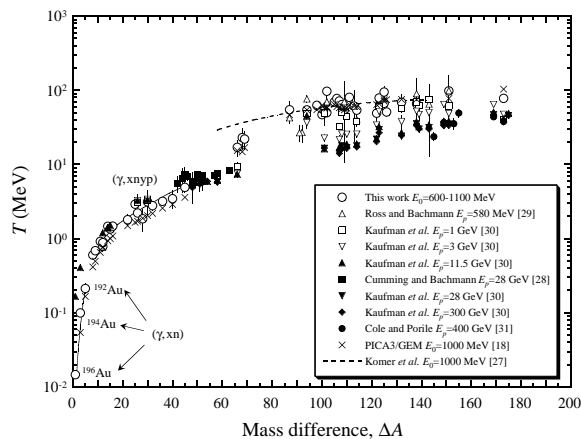


図3 ^{197}Au の光核反応生成核の運動エネルギー T の ΔA 依存性。

66では、 T は E_p とともに減少し、 $E_p = 3\text{GeV}$ を超えたところでlimiting behaviorに達する。これは、 E_p の増大とともに核破碎の寄与が増大するためと考えられ、 $E_p > 3\text{GeV}$ では $\Delta A = 66$ での結果(実線)からスムーズに外挿できる。先に述べたように光核反応の場合は、(3,3)共鳴より高いエネルギー領域の光吸収の寄与は無視でき、 E_0 についての T の変化は $300 \leq E_0 \leq 1100\text{MeV}$ の範囲で観測されない。

3.2 ^{197}Au と ^{209}Bi の光核分裂生成核の反応収率

^{197}Au 標的核においては、 $42 \leq A \leq 131$ の生成核質量数領域で総計58核種の核分裂収率を $E_0 = 300-1100\text{MeV}$ で測定できた。反応収率は $E_0 = 300\text{MeV}$ から E_0 とともに急激に増加した後 $E_0 = 600\text{MeV}$ で飽和し、(3,3)共鳴型の励起関数を示す。得られた収率値に、most probable charge(Z_p)を A の一次関数 $Z_p = RA + S$ 、分布の幅 C_Z を A によらず一定と仮定したガウス関数 $Y_{CD}(Z) = Y_{CD}(Z_p) \cdot \exp[-(Z - Z_p)^2 / C_Z]$ を最小二乗フィットさせ荷電分布を求めた。 R, S ならびに C_Z 値は、 $E_0 = 600\text{MeV}$ で一定で、 Z_p は $Z_p = 0.424A + 0.7$ で表され、 C_Z 値から得られる荷電分布の半値幅は $FWHM_{CD} = 2.2 \pm 0.1\text{c.u.}$ であった。Unchanged Charge Distribution (UCD)を仮定すれば、パラメータ R から核分裂前に放出される平均の中性子数(ν_{pre})を 11 ± 1 個と見積もることができ、高励起エネルギーの核分裂が示唆される。また、 S 値から1次核分裂片から放出される平均中性子数(ν_{post})は 1.7 ± 0.3 個と見積もられた。これらの荷電分布パラメータを基に収率データがある質量数で質量収率を求めた。 $E_0 = 1000\text{MeV}$ での結果を図4に示す。この対称的質量収率分布はガウス関数で良く再現でき、その半値幅($FWHM_{MD}$)とmost probable mass(A_p)は、それぞれ $A_p = 92 \pm 1\text{m.u.}$ 、 $FWHM_{MD} = 39 \pm 1\text{m.u.}$ と決定できた。

核分裂と競合する既報の核破碎^[2,3]、軽核放出^[5,6]ならびに $(\gamma, \pi^- xn)$ ($x = 0$) 反応^[10]の収率測定結果をそれぞれ、 \square 、 \triangle で図4に示す。核破碎反応の質量収率(\square)はRudstam^[32]のCDMD経験式を収率値にフィットさせて得たもので、 $A = 195, 196$ の (γ, xn) 反応生成核を除けば、質量収率値は A の減少とともに指数関数的に減少する。図4から

$A=130-140$ が核破砕と核分裂の境界領域となるが、これは先に述べた $^{128,129m,131}\text{Ba}$ の運動エネルギー T の議論に矛盾しない。一方、 $A=7, 10, 22, 24, 28$ の測定点()はそれぞれ $^{7,10}\text{Be}$ 、 $^{22,24}\text{Na}$ 、 ^{28}Mg の収率値で核分裂の質量収率分布からの外挿(実線)より明らかに大きく、核分裂とは異なった反応機構(軽核放出反応)を示唆している。本研究で得た ^{24}Na の運動エネルギー($T=78 \pm 4\text{MeV}$)と角度分布($F/B=1.0 \pm 0.3$)から、2-body breakup過程による ^{24}Na の生成は推測できる。著者のグループでは、 $^{\text{nat}}\text{B} \sim ^{197}\text{Au}$ の様々な標的核から生成する $^{7,10}\text{Be}$ 、 $^{22,24}\text{Na}$ ならびに ^{28}Mg の系統的収率測定も行っており、軽核生成機構に関する興味深い知見を得ている^[5,6]。

一方、 ^{209}Bi 標的核においては、 $56 \leq A \leq 135$ の範囲における63核種の収率値を基に荷電分布ならびに質量収率分布を決定した。 $R, S, FWHM_{\text{CD}}, A_p$ ならびに $FWHM_{\text{MD}}$ などのパラメータは ^{197}Au と同様に $E_0 = 600\text{MeV}$ で一定であった。 Z_p は $Z_p = 0.421A + 0.6$ で表され、 v_{pre} ならびに v_{post} 値はそれぞれ $v_{\text{pre}}=12 \pm 1$ 個、 $v_{\text{post}}=1.4 \pm 0.3$ 個で ^{197}Au の結果に誤差範囲内で等しい。 $E_0=1000\text{MeV}$ における ^{209}Bi の質量収率を図4に示した。 A_p は $97 \pm 1\text{m.u.}$ で、 ^{197}Au より5大きく、一方 $FWHM_{\text{MD}}$ は $32 \pm 1\text{m.u.}$ で7小さい。また、 $E_0=1000\text{MeV}$ における全核分裂収率値は 10.0mb/eq.q. であり ^{197}Au の 3.2mb/eq.q. に比べて約3倍大きい。

PICA3/GEMコード^[18]の計算結果を ^{197}Au ならびに ^{209}Bi に対してそれぞれ、で図4に示す。

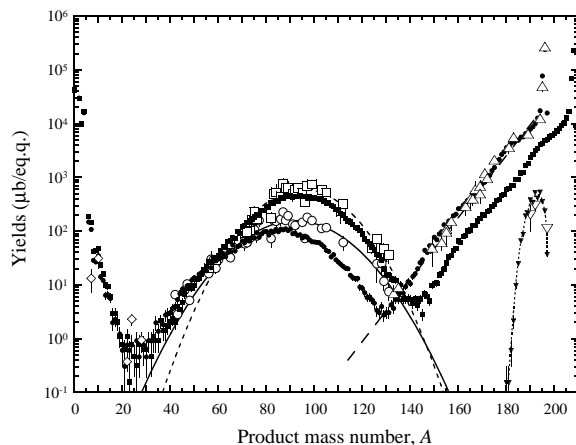


図4 $E_0=1000\text{MeV}$ における ^{197}Au と ^{209}Bi の光核反応生成核の質量収率曲線。

^{197}Au の A_p は $86 \pm 1\text{m.u.}$ で実験値より 6m.u. 小さく、 $FWHM_{\text{MD}}$ は $37 \pm 1\text{m.u.}$ で実験に一致する。 ^{209}Bi に対しては、 $A_p, FWHM_{\text{MD}}$ ともに実験値に一致している。一方、PICA3/GEM^[18]によって計算される ^{197}Au の荷電分布パラメータ R, S ならびに $FWHM_{\text{CD}}$ はそれぞれ $R=0.423 \pm 0.001, S=1.5 \pm 0.1, FWHM_{\text{CD}}=2.2 \pm 0.1$ で、荷電分布の幅は良く再現するが $Z_p (=RA+S)$ が合わない。 ^{209}Bi についても同様な不一致が見られ、特に S 値が過大評価されていることからコード内で仮定される1次分裂片の励起エネルギーが過大評価されていることが考えられる。今回得られた ^{197}Au ならびに ^{209}Bi の中高エネルギー光核分裂特性は、プレアクチノイド領域における分裂核の核構造や励起状態に関する重要な情報と考えられ、光子誘起反応だけでなくハドロン誘起反応も含めた理論計算の開発に役立つと期待される。

本稿で述べた結果は主として光子と核内単一核子との相互作用である(3,3)共鳴に誘発される核過程の結果である。今後は、巨大共鳴や準重陽子過程の低エネルギー領域に実験を拡張していくことが興味深い。現在、東北大学大学院理学研究科附属原子核理学研究施設では、 220MeV 以下の強力な制動放射線が利用でき、本研究を継続しつつある。また、加速器技術の進歩により近年準単色光子源の利用も可能となってきた。現在のところ本研究のような放射化学的測定にはビーム強度が不足しているが、核分裂反応や軽核放出反応には飛跡検出器などを用いることにより励起関数の微細構造の測定も可能である。

4. 謝 辞

本研究は、主として著者が金沢大学理学部化学科放射化学研究室に在籍したときに行ったものである。研究を遂行するに当たり、金沢大学理学部化学科の坂本浩名誉教授ならびに学生の方々、追手門学院大学経済学部藤原一郎教授、京都大学原子炉実験所の柴田誠一教授、四日市大学環境情報学部の古川路明教授ならびに東京都立大学大学院理学研究科の大浦泰嗣博士にご指導いただきました。また、高エネルギー加速器研究機構の榎本和義助教授には、本実験に関して入念な準備と環境作りをしていただき、謝意を表します。最後に、

安定した電子ビームの供給が実験の成功に大きく寄与したことを記し、高エネルギー加速器研究機構電子シンクロトロンの方々に謝意を表します。

参考文献

- [1] S. Shibata et al., Phys. Rev. C **35**, 254 (1987).
 [2] S. R. Sarkar et al., Radiochim. Acta **55**, 113 (1991).
 [3] S. R. Sarkar et al., Radiochim. Acta **55**, 139 (1991).
 [4] S. R. Sarkar et al., Radiochim. Acta **62**, 7 (1993).
 [5] S. Shibata et al., Radiochim. Acta **80**, 181 (1998).
 [6] H. Matsumura et al., Radiochim. Acta **88**, 313 (2000).
 [7] K. Sakamoto et al., Nucl. Phys. **A501**, 693 (1989).
 [8] K. Sakamoto et al., Phys. Rev. C **42**, 1545 (1990).
 [9] Y. Oura et al., Radiochim. Acta **68**, 27 (1995).
 [10] K. Sakamoto et al., Phys. Rev. C **59**, 1497 (1999).
 [11] H. Haba et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. **239**, 133 (1999).
 [12] H. Haba et al., Radiochim. Acta **85**, 1 (1999).
 [13] H. Haba et al., Radiochim. Acta **88**, 375 (2000).
 [14] H. Haba et al., J. Nucl. Radiochem. Sci. **1**, 69 (2000).
 [15] H. Haba et al., J. Nucl. Radiochem. Sci. **1**, 53 (2000).
 [16] H. Haba et al., Radiochim. Acta (in press).
 [17] T. A. Gabriel and R. G. Alsmiller, Jr., Phys. Rev. **182**, 1035 (1969).
 [18] T. Sato et al., Proc. of Advanced Monte Carlo on Radiation Physics, Particle Transport Simulation and Applications, Lisbon, Oct. 23-26, 2000.
 [19] L. Winsberg, Nucl. Instr. Meth. **150**, 465 (1978).
 [20] J. F. Ziegler et al., *The Stopping and Range of Ions in Solid*, Pergamon, New York, 1985.
 [21] M. Lagarde-Simonoff et al., Nucl. Phys. **A260**, 369 (1976).
 [22] V. P. Crespo et al., Phys. Rev. **131**, 1765 (1963).
 [23] N. T. Porile and S. Tanaka, Phys. Rev. **135**, B122 (1964).
 [24] J. C. Cumming et al., Phys. Rev. C **18**, 1372 (1978).
 [25] J. B. Cumming et al., Phys. Rev. C **24**, 2162 (1981).
 [26] G. D. Cole and N. T. Porile, Phys. Rev. C **25**, 244 (1982).
 [27] A. P. Komar et al., Sov. J. Nucl. Phys. **10**, 30 (1970).
 [28] J. B. Cumming and K. Bächmann, Phys. Rev. C **6**, 1362 (1972).
 [29] E. Ross and K. Bächmann, Radiochim. Acta **21**, 13 (1974).
 [30] S. B. Kaufman et al., Phys. Rev. C **18**, 1349 (1978).
 [31] G. D. Cole and N. T. Porile, Phys. Rev. C **25**, 244 (1982).
 [32] G. Rudstam and G. Sørensen, J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 771 (1966).

解説

Some Current Achievements of Radiochemistry in China

Zhifang Chai,^a Wenxin Li,^b Yuanfang Liu,^c Shanggeng Luo,^d
Zhi Qin,^e Xiangyun Wang,^e and Yongjun Zhu^f

^aInstitute of High Energy Physics, Chinese Academia of Sciences, ^bShanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academia of Sciences, ^cPeking University, ^dChina Institute of Nuclear Energy, ^eInstitute of Modern Physics, Chinese Academia of Sciences, and ^fTsinghua University

This is a brief overview of the current achievements on the nuclear and radiochemistry studies in China. It is consisted of six parts contributed by six Chinese professors working in the famous institutions related to nuclear science. The contents include 1. Heavy nuclides research, 2. New organic reductants and extractants in the reprocessing process and synroc, 3. Partitioning of actinides, 4. Study of biological behavior of fullerene and nanoparticles using radiotracer technique, 5. Molecular activation analysis for chemical speciation studies of trace elements, 6. Bio- accelerator mass spectrometry (Bio-AMS), and 7. New multidrug resistance (MDR) modulator.

1. Heavy nuclides research (written by Zhi Qin)

Many efforts have been devoted in study of actinides and transactinides in the last decade in the Institute of Modern Physics (IMP), CAS. Remarkable progresses have been made in synthesis and identification of some new nuclides and study of their exotic decay properties in these regions. The rapid chemical separation procedures have been widely used for these studies if the half-lives of the expected nuclides are longer enough.

(1) Actinides:

New heavy neutron-rich nuclides $^{237, 238}\text{Th}$ and ^{239}Pa were produced as target residues through the multinucleon transfer reaction (MNT) or fast neutron-induced (n, 2p) reaction, and successfully identified by means of liquid-liquid extraction separation and γ -spectroscopy. A new neutron-deficient transuranium nuclide ^{235}Am was also produced via proton-induced reaction and identified for the first time by using He-jet transportation, liquid-liquid extraction and x - γ coincidence measurements. The half-life of ^{235}Am was determined to be 15 ± 5 min. Besides, the heavy ion emission of ^{230}U was investigated employing ^{230}Pa source prepared by the reaction of ^{232}Th (p, 3n) and solid-state track detectors. The preliminary branching ratio relative to α decay was determined to be $(1.3 \pm 0.8) \times 10^{-14}$. The β -

delayed fission of ^{230}Ac was observed and the βDF probability of ^{230}Ac was determined to be $(1.19 \pm 0.40) \times 10^{-8}$. The main results of the study of actinides obtained at IMP are briefly summarized in the Table 1.

(2) Transactinides:

A new isotope of the element 105 with mass number 259 in transactinide region has been successfully produced via the reaction $^{241}\text{Am} (^{22}\text{Ne}, 4n) ^{259}\text{Db}$. The ^{22}Ne beam with energy of 132 MeV, after passing through a 1.94 mg/cm² Havar window and a 1.7 mg/cm² aluminum target backing, was degraded to 118 MeV in the center of target material. The ^{241}Am target with thickness of ~ 1 mg/cm² was prepared on thin aluminum foil (7 μm) by molecular plating method at one single cycle. The reaction products recoiling out of the target stopped in the helium gas loaded with NaCl aerosols, and swept out of the target chamber with carrier gas, then went through a 20 cm length capillary into a rotating wheel apparatus. The α -decays of the products and their daughter nuclides were detected by a set of Si (Au) detectors, which arranged around the wheel according to the preset unequal intervals. The Z and A of the nuclide have been unambiguously identified by the genetic relationship between the new activity and the known nuclide ^{255}Lr established by α -

Table 1. Production reaction and separation method in the study of new nuclides in actinide region

Isotope	Half-life	Decay Properties	Production Reaction	Radiochemical Separation	Reference
²³⁰ Ac	122 s	βDF*	60 MeV/u ¹⁸ O+ ²³² Th MNT-2p	BaCl ₂ precipitate	(1)
²³⁷ Th	5.0±0.9 m 4.7±0.6 m	β	14 MeV ²³⁸ U(n, 2p) 60 MeV/u ¹⁸ O+ ²³⁸ U MNT-2p+1n	PMBP extraction	(2, 3)
²³⁸ Th	9.4±2.0 m	β	60 MeV/u ¹⁸ O+ ²³⁸ U MNT-2p+2n	PMBP extraction	(4)
²³⁹ Pa	106±30 m	β	50 MeV/u ¹⁸ O+ ²³⁸ U MNT-p+2n	PMBP extraction Fe(OH) ₃ precipitate	(5)
²³⁰ U	20.8 d	Cluster emitting*	²³² Th(p, 3n) ²³⁰ Pa ²³⁰ Pa β-decay to ²³⁰ U	PMBP extraction Fe(OH) ₃ precipitate	(6)
²³⁵ Am	15±5 m	EC	²³⁸ Pu(p, 4n)	HDEHP -kerosene(P ₂ O ₅) extraction DTPA-lactic back-extraction	(7,8)

recoiled milking measurement. The new nuclide ²⁵⁹Db has a half-life of 0.51±0.16 s and decays by alpha-particle emission, E_α=9.47 MeV⁽⁹⁾. The Q_α value of 9.62 MeV for the isotope ²⁵⁹Db derived from the experiment is in good agreement with the theoretically predicted by Möller⁽¹⁰⁾. Furthermore, the nuclide ²⁵⁸Db and its daughter ²⁵⁴Lr have also been clearly observed using the same projectile-target combination. Their half-lives and α-particle energies determined in this work are in agreement with previous known data, thus also proving the reliability of our assignment of ²⁵⁹Db.

2. New organic reductants and extractants in reprocessing process and synroc (written by Shanggen Luo)

Broad projects related to radiochemistry, nuclear chemistry, analytical chemistry (DA and NDA), waste management R & D as well as nuclear safeguards were performed in the China Institute of Atomic Energy. Some achievements are briefly described as follows:

(1) Some new organic reductants and complexants have been synthesized. These salt-free reagents include derivatives of hydrazine^(11, 12), derivatives of hydroxylamine^(13, 14) and acetohydroxamic acid⁽¹⁵⁻¹⁷⁾. The reaction kinetics or thermodynamics of these organic reagents with Pu(IV), Np(VI) and Np(IV)

were studied systematically. Hydrazine derivatives reduce Np(VI) to Np(V) rapidly, but reduce Pu(IV) relatively slowly. Of hydroxylamine derivatives, dimethylhydroxylamine can reduce Pu(IV) more rapidly than other kinds of derivatives. The complete rate equation was given out as:

$$-\frac{d[Pu(IV)]}{dt} = \frac{k[Pu(IV)]^2[DMHAN]^{1.18}}{8.12[Pu(III)]+95.9[Pu(IV)]} \cdot \frac{1}{[H^+]^{2.2}}$$

At μ=4.0 and 14.5°C, k=10³ (mol/L)^{1.04}s⁻¹. The complex stability constant of acetohydroxamic acid with Pu(IV) and Np(IV) reach 5.3×10¹² and 6.1×10¹¹ respectively in 1 mol/L nitric acid solution. The application of these reagents in Purex process was primarily studied using cascade or count-current mixing settler experiments, with simulated solutions (no fission products contained). The result showed that hydrazine derivatives might be used to strip Np from loaded organic solvent, and dimethylhydroxylamine was suitable for separation of U/Pu to substitute for U(IV), and acetohydroxamic acid could be used in the step of uranium purification cycle to remove trace Np and Pu.

Other new kinds of tri-functional extractant, which are usually called amido podands, have been synthesized, such as N,N,N',N'-tetrabutyl-3-oxapentanediamide (TBOPDA), N,N,N',N'-tetra-isobutyl-3-oxa-pentanediamide (TiBOPDA) and

N,N,N',N'-tetra-butyl-3,6-dioxaoctanediamide (TBDOODA). By using 40% octanol/kerosene as solvent, the extraction behavior of U(VI), Pu(IV), Am(III), Eu(III), Tc, Sr, Np(IV), Np(V) and Np(VI), also their thermodynamics, with the three kinds of extractant were studied in nitric acid solutions. TBOPDA and TiBOPDA showed extraction selectivity of An(III) and Ln(III) much higher than that of U(VI) and Pu(IV). Fe, Ru and Mo is poorly extracted by these three kinds of amido podands in 2~3 mol/L HNO₃ solution. The counter-current extraction test was carried out in a set of miniature mixer-settler, with two extraction systems: one was 0.2 mol/L TBOPDA/40% octanol-kerosene and the other 0.5 mol/L N₅₀₃+0.075 mol/L TBOPDA/octanol-kerosene. U(VI), Pu(IV), Am(III) and Eu(III) were separated from the simulated high level liquid waste (HLLW) solution. The result of first system is better than the other one. In battery A, lanthanides and actinides were coextracted into organic phase with the recovery of 99.98% for U(VI), >99.99% for Pu(IV), and >99.99% for Am(III) and Eu(III), respectively. In battery R1, 99.99% U, 86.2% Pu and a part of Am or Eu were stripped into aqueous phase by 0.2 mol/L acetohydroxyamic acid (AHA) in 0.01 mol/L HNO₃ solution. In battery R2, Am, Eu and remained Pu were completely back-extracted by 0.2 mol/L AHA. This separation process contains no salt reagent, and it is not necessary to dilute HLLW feed⁽¹⁸⁾.

(2) For the synroc solidification of actinide wastes zirconolite-rich, pyrochlore-rich synroc and perovskite-rich synroc were fabricated and characterized. The results showed that they were suitable waste forms for solidification of actinide wastes⁽¹⁹⁾. The solidification of simulated actinides in the natural zircon and the uranium tail has been studying. The radiation effects on synroc were tested by heavy ion irradiation, 100 MeV ³²S in a tandem accelerator. The experimental results showed that the amorphous dose was 0.5 dpa (displacement per atom) and the defects were mainly voids and irradiation could continue to intensify the vacancy defects even after

the amorphous dose was reached⁽²⁰⁾.

(3) The corrosion attack on research reactor spent fuel in wet storage was investigated. It has proven that to maintain the high quality water chemistry is the most important factor in controlling Al-clad corrosion for wet storage of research reactor spent fuel.

3. Partitioning of actinides (written by Yongjun Zhu)

The treatment and final disposal of high level liquid waste (HLLW) is a highly public concerned subject. The studies on partitioning of actinides from HLW started in 1980 in Tsinghua University. A commercial reagent, trialkyl (C₆-C₈) phosphine oxide (TRPO), was found to have good extraction behavior to actinides⁽²¹⁾. Tri-, tetra- and hexa- valent actinides can be effectively extracted from the nitric acid media by 30% TRPO-kerosene. An actinides partitioning process --- TRPO process has been developed⁽²²⁾ since 1992 and was verified by using genuine HLW in 1996^(23,24).

In the partitioning process, small amount of trivalent actinides and large amount of lanthanides are classified into the same group. The separation of trivalent actinides from lanthanides is necessary not only for the transmutation of actinides but also for the further reduction of α -waste volume. In 1995, a commercial reagent Cyanex 301[®] containing ~80% bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid was found to have a high extraction selectivity to trivalent actinides over trivalent lanthanides⁽²⁵⁾. The separation factor of Am³⁺ over Eu³⁺ was up to 5×10^3 with the purified Cyanex 301 extraction⁽²⁶⁾. Based on these satisfactory experimental results a conceptual separation process was proposed⁽²⁷⁾. The effective separation was confirmed by the cross-flow hot test and the cascade countercurrent hot test in miniature centrifugal contactors^(28,29).

Recently, three kinds of dialkyldithiophosphinic acids, with alkyl groups of n-octyl, 1-methylheptyl, 2-ethylhexyl were synthesized. The effects of alkyl group structure have been investigated⁽³⁰⁾ and the

extraction complexes of trivalent actinides and lanthanides have been studied by EXAFS⁽³¹⁾.

4. Study of biological behaviour for fullerene and nanoparticles using radiotracer technique (written by Wenxin Li)

In recent years a great number of work has devoted in studying the synthesis of fullerene derivatives and nano-materials as well as their characterization and exotic properties. The experimental results revealed their considerable potential applications in the medicine field. With the purpose of understanding the biological behaviour both *in vivo* and *in vitro* of the fullerene and nanoparticles, a radioactive tracer technique has been utilized in the Nanobiology and Nanomedicine Laboratory, Shanghai Institute of Nuclear Research, CAS. We prepared a number of water-soluble C₆₀ derivatives and colloidal solution of extremely tiny titanium dioxide particles (d=1–3 nm) from the controlled hydrolysis of titanium tetraisopropoxide. The labelled compounds, including ⁶⁷Ga-C₆₀(OH)_x, ^{99m}Tc-C₆₀(OH)_xO_y, ^{99m}Tc-C₆₀(OH)_x, ¹²⁵I-C₆₀(OH)_x, ^{110m}Ag-TiO₂ and ¹²⁵I-TiO₂, were synthesized. Dependence of the labeling yields of these compounds upon the reaction time, temperature, pH, concentration of stannous chloride, amount of iodogen etc. were investigated. Under an optimum condition, the yields were larger than 92% for the most compounds. Biodistribution and metabolism studies in mice and rabbits for ⁶⁷Ga-C₆₀(OH)_x, ^{99m}Tc-C₆₀(OH)_xO_y, ^{99m}Tc-C₆₀(OH)_x and ¹²⁵I-TiO₂ were performed. The activity in various organs and tissues was measured by a γ -counter or a single photo emission computed tomography (SPECT) and the data were used to calculate the uptakes presented in a form of the percent of the injected dose per gram of tissue. The typical results from the C₆₀ derivatives showed that the compound could be absorbed rapidly by tissues and the high uptakes were found in cortical bone, breastbone, spine, joints, liver and spleen⁽³²⁾. The compounds seemed to be excreted through urine and enteron with a slow clearance from all the

tissues. The biodistribution of C₆₀ derivatives obtained in our work was discussed and compared with those reported^(33, 34). Unlike the C₆₀ derivatives, the TiO₂ nanoparticles in the mice showed much lower uptake in the most of organs and tissues, except for lung and blood⁽³⁵⁾. The compound was excreted mainly through urine, however the clearance was relatively fast. The information on the biodistribution obtained might be useful to design targeting drug delivery system based on the nanomaterials. Using the radioactive tracer technique, the study of the interaction of cells with C₆₀ derivatives and the TiO₂ nanoparticles is ongoing.

5. Molecular activation analysis for chemical speciation studies of trace elements (written by Zhifang Chai)

The Molecular Activation Analysis (MAA) refers to an activation analysis method that is able to provide information about the chemical species of elements in systems of interest, though its exact definition has remained to be further defined. Its development is strongly stimulated by the urgent need to know the chemical species of elements, because in many cases the bulk contents or concentrations are often insignificant for judging biological, environmental or geochemical effects of elements. In general, the MAA inherits the merits of conventional NAA, e.g. high sensitivity, good accuracy and precision, small sampling amount and multi-elemental analysis ability, etc.. Also, it is easier for the MAA to keep the original chemical species of elements unchanged than for other non-nuclear methods. In some cases the MAA is even a sole choice to do speciation analysis. In the recent years, the study of chemical species of a number of trace elements in biological, environmental and geological samples has been extensively carried out in the Key Laboratory of Nuclear Analytical Techniques, Institute of High Energy Physics, CAS^(36, 37). The typical examples of the MAA study are as follows:

- (1) MAA for iridium in Cretaceous and Tertiary

boundary clay⁽³⁸⁾. The chemical species of anomalous iridium at Cretaceous-Tertiary boundary relating to the dinosaur mass extinction event was analyzed by NAA. Interestingly, almost 50% of iridium exists in an acid-insoluble residue phase, regardless to their continental or marine sedimentation origin, which implies that this part of iridium may be attributed to the extraterrestrial matter.

(2) MAA for iodine in algae and human liver^(39, 40). Algae are becoming a well-received green food and a main source of dietary iodine for Chinese people, 40 % of whom live in I-deficient areas. The chemical species of I in seven marine algae *Codium fragile*, *Ulva pertuse*, *Monostroma nitidum*, *Gracilaria confervoides*, *Sargassum kjellmanianum*, *Dictyopteris divaricata* and *Laminaria japonica*, were studied by a newly-established MAA procedure. The experimental results indicate that the contents of total iodine and various species of iodine are different in different algae specimens. 99% of total iodine is soluble in *Laminaria japonica*, whereas in other algae the soluble iodine contents range from 16 to 41%. In leachates of marine algae, 61 to 93% of soluble iodine exists as I^- , with less than 5% IO_3^- and 5 to 37% organic iodine. Besides, the chemical species of iodine in human liver was studied as well.

(3) MAA for rare earth elements in fern and other biological samples^(41, 42). REEs are widely used in some countries, especially in China, in the modern industry and agriculture that produce the higher levels of REEs pollution in the environment. However, until now little work on their chemical species in natural plants has been reported, and there is no information available on REE-bound macromolecules in natural plant specimens. Thus, a new MAA procedure based on pH variation, out-salting, ultracentrifugation, gel filtration chromatography and electrophoresis, etc. and instrumental neutron activation analysis (INAA) were established to study the REE-bound proteins in a natural plant fern, *Dicranopteris dichotoma*. Two new REE-bound proteins (RBP-1 and RBP-2) in this species of fern

were identified. The molecular weights (MW) of RBP-1 and RBP-2 on Sephadex G-200 are about 8×10^5 and less than 1.24×10^4 D, respectively. Their SDS-PAGE graphs show that both contain two protein subunits with MW 14100 and 38700 D that seem to be glycoproteins with different glyco-units. Further, The REEs-bound DNA in plant was also identified.

(4) MAA for selenium in human liver⁽⁴³⁾. Since selenium is an essential element for humans, its biological effect and chemical species have been widely studied. However, data on its distribution and behavior in human liver are still scarce. For this reason MAA was used to study the subcellular location of Se and cytosolic distribution of Se contained in human liver. The results indicated that almost half of Se existed in the nuclear fraction, followed by cytosol and mitochondria. Very few percent of Se were present in lysosome and microsome. Further, in a Sephadex G200 gel chromatographic experiment four Se-containing components with MW 335 ± 20 , 70 ± 5 , 45 ± 1.5 and 14 ± 3 kD were found in the soluble fractions of human liver. The most abundant Se-containing component, peak II, accounted for 70% of total cytosolic Se. Peak II was subjected to further purification via DEAE Sepharose fast flow ion exchange chromatography with a linear gradient of 10 to 500 mmol/L $(NH_4)_2CO_3$ buffer. It was found that peak II consisted of 4 Se-containing proteins.

6. Bio-Accelerator Mass Spectrometry (AMS) (written by Yuanfang Liu)

AMS is an ultrasensitive measure for tracing ^{14}C -labeled molecules *in vivo* or detecting the biomarker for risk assessment of carcinogenesis. It has become a state-of-the-art tool in measuring the adduction of large biomolecules with xenobiotics, including carcinogens, toxicants and drugs etc..

Since 1955 the genotoxicity of smoking specific nicotine and its nitrosation derivatives, a nitrosamine NNK has been intensively studied in Peking University. In Table 2 the ^{14}C -AMS measurements

Table 2. Nicotine and its derivative NNK studied by ^{14}C -AMS.

Xenobiotic	Biomolecular research	Reference
Nicotine, 3-(1-methy-2-pyrrolidinyl)-pyridine	DNA adducts in mouse liver	(44, 45)
	Effect of NaNO_2 on liver DNA adducts	(46)
	Liver/lung DNA adducts in a smoking sidestream	(47)
	Decay kinetics of adducts	(48)
	DNA adducts in mouse liver histones (H1, H3)	(45)
NNK	DNA adduct in mouse liver	(44)
4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone	Decay kinetics of adducts	(48)

of nicotine and NNK are listed. Nicotine is a major alkaloid in tobacco products, typically comprising 1-2 weight % of tobacco. The pharmacological effect of nicotine related to smoking is a dominant factor for tobacco addiction. So far it is not clear whether nicotine itself is carcinogenic to humans. In the genotoxicity study of nicotine in mice at low dose levels by ^{14}C -AMS, the mouse liver DNA-nicotine adduction as well as histones (H1 & H3)-nicotine adduction increases with increasing dose levels, which are equivalent to the level of human exposure to daily cigarette smoking. The results indicate that nicotine damages DNA and its closely related important nucleoprotein histones (H1, H3) through its molecular bindings. Besides, the adduction-dose relationship of mouse liver/lung DNA adduction with nicotine *in vivo* in a smoking sidestream as well as the decay kinetics of the DNA-nicotine adducts was measured. It is concluded from the ^{14}C -AMS studies to an important point that nicotine is not only a well-known addiction factor in smoking, but also a potent carcinogen *per se*.

The genotoxicity of other xenobiotics MTBE (a substitute for tetraethyl lead in gasoline), formic acid, benzoic acid and nitrobenzene is being studied presently by AMS.

7. New Multidrug Resistance (MDR) Modulator (written by Xiangyun Wang)

Drug resistance is one of the major unsolved problems in the chemotherapy of the cancer patients. The multidrug resistance (MDR) is a highly complicated and multifaceted phenomenon. At least seven factors contributing to MDR are known. P-

glycoprotein(P-gp) expressed by MDR1 gene is one specific and important form of MDR. These specific protein functions, as the energy-dependent extrusion pump, efficiently transport cationic and lipophilic chemotherapeutic agents as well as some toxins outside the tumor cells. Therefore, that the overexpression of P-gp in tumor cells will enhance outward transport of anti-tumor drugs resulting in the MDR.

Although immunocytochemical assay can be used for detection of P-gp concentration in tumor, a non-invasive method is more preferable. The researchers in Peking University found a strong negative correlation between the uptake of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -MIBI or $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -tetrofosmin and the P-gp level in tumor cells⁽⁴⁹⁾. For example, the uptake of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -MIBI in human tumor cell lines Hela, Bca 61, and MCF-7 is respectively 25, 24, and 14.4 fold more than that in MDR tumor cell line MCF-7/Adr. The uptake of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -tetrofosmin reveals the similar trend. The experiments indicate that these two myocardial imaging agents are substrates of P-gp, and they can also be used as a biomarker for tumor MDR.

A kinetic study of cellular uptake of these two +1 technetium complex cations indicated a two-component parallel first-order kinetics in both MDR and non-MDR cell lines⁽⁵⁰⁾. Based on the recognition ability of MDR tumor cells for $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -MIBI and $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -tetrofosmin, these two compounds were used for screening the MDR-reversion agents (MDR modulators)^(51,52). Tea polyphenol (TP), a mixture of four polyphenols extracted from green-tea leaves, possessed reversion ability for MDR tumor cells, similar to the well-known MDR modulator quininidin. The IC_{50} of Adrimycin is decreased from 26.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$

to 3.68 or 11.50 $\mu\text{g/ml}$ when 25 μM of quinidin or 25 $\mu\text{g/ml}$ of TP was added to the culture medium. Tea polyphenol improves uptake of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -tetrofosmin in MDR tumor cell line MCF-7/Adr significantly, but has little effects on non-MDR cell line MCF-7. The uptake of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -tetrofosmin exhibits a 4, 13, 16 fold increase in the presence of 200, 400, 500 $\mu\text{g/mL}$ tea polyphenol. The uptake of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -tetrofosmin exhibits a 4-fold increase in the presence of 200 μM quinidine. These data confirm that tea polyphenol is a good MDR modulator as quinidine.

In order to clarify which one of the 4 major components of TP plays a decisive role in MDR modulation, a detailed pharmacological study is ongoing in this laboratory.

References

- (1) S. Yuan, W. Yang, Y. Xu, Q. Pan, B. Xiong, J. He, D. Wang, Y. Li, T. Ma, and Z. Yang, Search for β -delay fission of the heavy neutron-rich isotope ^{230}Ac , *Eur. Phys. J.* **A10**, 1 (2001).
- (2) S. Yuan, T. Zhang, S. Xu, Z. Li, Q. Pan, Z. Zhao, W. Yang, X. Zhang, W. Li, X. Yin, Y. Du, and Y. Wang, The Synthesis and identification of new heavy neutron-rich nuclide ^{237}Th , *Z. Phys.* **A246**, 178 (1993).
- (3) Y. Xu, S. Yuan, W. Yang, Z. Li, B. Xiong, Z. Qin, W. Mou, Z. Gan, L. Shi, T. Guo, Z. Chen, and J. Guo, New determination of ^{237}Th half-life, *Phys. Rev.* **C61**, 0673081 (2000).
- (4) J. He, W. Yang, S. Yuan, Y. Xu, Z. Li, B. Xiong, Z. Qin, W. Mou, Z. Gan, L. Shi, T. Guo, Z. Chen, and J. Guo, The Synthesis and identification of new heavy neutron-rich isotope ^{238}Th , *Phys. Rev.* **C59**, 1506 (1999).
- (5) S. Yuan, W. Yang, W. Mou, X. Zhang, Z. Li, X. Yu, J. Gu, Y. Guo, Z. Gan, H. Liu, and J. Guo, A new isotope of protactinium: ^{239}Pa , *Z. Phys.* **A352**, 235 (1995).
- (6) Q. Pan, W. Yang, S. Yuan, Z. Li, T. Ma, Y. Luo, D. Kong, J. Qiao, Z. Luo, M. Zhang, and S. Wang, Search for heavy ion emission from the decay of ^{230}U , *Phys. Rev.* **C62**, 044612 (2000).
- (7) J. Guo, Z. Gan, H. Liu, W. Yang, L. Shi, W. Mu, T. Guo, K. Fan, S. Shen, S. Yuan, X. Zhang, Z. Qin, R. Ma, J. Zhong, S. Wang, D. Kong, and J. Qiao, A new neutron-deficient isotope ^{235}Am , *Z. Phys.* **A355**, 111 (1996).
- (8) W. Yang, J. Guo, W. Mou, Z. Gan, H. Liu, L. Shi, S. Shen, S. Yuan, S. Wang, D. Kong, and J. Qiao, Identification of a new neutron-deficient isotope ^{235}Am , *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **240**, 379 (1999).
- (9) Z. Gan, Z. Qin, H. Fan, X. Lei, Y. Xu, J. He, H. Liu, X. Wu, J. Qiao, X. Zhou, S. Yuan, and G. Jin, A new alpha-particle-emitting isotope ^{259}Db , *Eur. Phys. J.* **A10**, 21 (2001).
- (10) P. Möller, J. R. Nix, and K.L. Kratz, Nuclear properties for astrophysical and radioactive-ion-beam application, *At. Data Nucl. Data Tab.* **66**, 315 (1997).
- (11) X. Zhang, G. Ye, S. Xiao, D. Ying, and J. Hu, Reduction of Np(VI) with monoethylhydrazine II. Studies on partition of U-Np in Purex process, *Chinese J. At. Ener. Sci. and Tech.* **31**, 315 (1997).
- (12) X. Zhang, Z. Huang, S. Xiao, and J. Hu, Reduction of Np (IV) with 2-hydroxyethylhydrazine II. Studies on separation of U-Np in Purex process, *Chinese J. At. Ener. Sci. and Tech.* **33**, 8 (1999).
- (13) H. He, J. Hu, X. Zhang, S. Xiao, W. Zhu, and F. Wang, Reductive back-extraction of Pu(IV) with N,N-dimethylhydroxylamine and the development of the corresponding computation modeling, *Chinese J. Nucl. Radiochem.* **23**, 65 (2001).
- (14) Z. Chang and H. Jian, Determination of stability constants for Np (IV) and Pu (IV) with acetohydroxamic acid, *Chinese J. Nucl. Radiochem.* **21**, 192 (1999).
- (15) W. Zheng and Z. Chang, Synthesis of acetohydroxamic acid and determination of stability constants of its complexes with Pu(IV) and Np(IV), *Chinese J. Nucl. Radiochem.* **23**, 1

- (2001).
- (16) G. Ye, J. He, and Y. Jian, Study on the extraction of Am(III) and Eu(III) with amido podand I. Study on extraction mechanism, Chinese J. Nucl. Radiochem. **22**, 65-72 (2000).
- (17) G. Ye, J. He, and F. Luo, Study on the extraction of Am(III) and Eu(III) with amido podand II. Extraction thermodynamics and absorption spectra, Chinese J. Nucl. Radiochem. **22**, 136 (2000).
- (18) G. Ye, F. Luo, J. He, S. Xiao, W. Zhu, W. Chen, S. Ding, and Z. Huang, The Separation of actinides and lanthanides from simulated high level liquid waste using amide compounds as extractant, Chinese J. At. Ener. Sci. Tech. **35**(supplement), 62 (2001).
- (19) J. Yang, X. Zhu, B. Tang, and S. Luo, Incorporation of actinides in zirconolite-rich, pyrochlore-rich and perovskite-rich synroc, Ceramic Transactions, **107**, 577 (2000).
- (20) J. Yang, S. Luo, Y. Xu, and S. Zhu, Radiation effects study of pyrochlore-rich synroc by heavy ion irradiation, to be published.
- (21) R. Jiao, S. Wang, S. Fan, B. Liu, Y. Zhu, H. Zheng, S. Zhou, and S. Chen, Trialkyl (C₆-C₈) phosphine oxide for the extraction of actinides and lanthanides from high active waste, Chinese J. Nucl. Radiochem. **7**, 65 (1985).
- (22) Y. Zhu and C. Song, Recovery of neptunium, plutonium and americium from highly active waste, trialkylphosphine oxide extraction, in Transuranium Elements: A Half Century, Ed. by L.R. Morss and J. Fuger, ACS, Washington D.C. USA, pp 318-330 (1992).
- (23) C. Song, J-P. Glatz, X. He, H. Bokelund, L. Koch, Actinide partitioning by means of the TRPO process, RECORD'94, 24-28 April 1994, London UK.
- (24) C. Song, J. Wang, and R. Jiao, Hot test of total partitioning process for the treatment of high saline HLLW, in Global' 99: International Conference on Future Nuclear Systems, Proceedings. Aug. 29 - Sept. 3, 1999. Jackson Hole, USA.
- (25) Y. Zhu, The separation of americium from light lanthanides by Cyanex 301 extraction, Radiochimica Acta **68**, 95 (1995).
- (26) Y. Zhu, J. Chen, and R. Jiao, extraction of Am(III) and Eu(III) from nitrate solution with Purified Cyanex 301, Solv. Extr. Ion Exch. **14**, 61 (1996).
- (27) J. Chen, Y. Zhu, and R. Jiao, Separation of Am(III) from fission product lanthanides by bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid extraction -process parameters calculation, Nucl. Technol. **22**, 64 (1998).
- (28) J. Chen, R. Jiao, and Y. Zhu, A cross-flow hot test for separating Am from fission product lanthanides by bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid extraction, Radiochimica Acta **76**, 129 (1997).
- (29) J. Chen, G. Tian, R. Jiao, and Y. Zhu, A hot test for separating americium from fission product lanthanides by purified Cyanex 301 extraction in centrifugal contactors, Actinides' 2001, Nov. 4-9, 2001. Hayama, Japan.
- (30) G. Tian, Y. Zhu, and J. Xu, Extraction of Am(III) and Ln(III) by dialkyldithiophosphinic acid with different alkyl groups, Solv. Extr. Ion Exch. **19**, 993 (2001).
- (31) G. Tian, Y. Zhu, and J. Xu, Characterization of extraction complexes of Am (III) and Nd (III) with dialkyldithiophosphinic acid by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, Actinides 2001, Nov. 4-9, 2001. Hayama, Japan.
- (32) Q. Li, Y. Xiu, X. Zhang, R. Liu, Q. Du, X. Sun, S. Chen, and W. Li, Biodistribution of fullerene derivative C₆₀ (OH)_x(O)_y, Chin. Sci. Bull. **46**, 1615 (2001).
- (33) S. Yamago, H. Tokuyama, E. Nakamura, K. Kikuchi, S. Kananishi, K. Sueki, H. Nakahara, S. Enomoto, and F. Ambe, In vivo Biological behavior of a water-miscible fullerene: ¹⁴C-labeling, absorption, distribution, excretion and acute toxicity, Chem. Biol. **2**, 385 (1995).

- (34) D.W. Cagle, S. J. Kenel, S. Mirzadeh, J. M. Alford and L. J. Wilson, In vivo studies of fullerene-based materials using endohedral metallofullerene radiotracers, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **96**, 5182 (1999).
- (35) H. Xuan, Q. Li, Y. Li, R. Liu, and W. Li, Radioiodination and biodistribution of TiO₂ nanoparticles, submitted to J. Appl. Rad. Isot.
- (36) Z. Chai, X. Mao, Y. Wang, J. Sun, Q. Qian, X. Hou, P. Zhang, C. Chen, W. Feng, W. Ding, X. Li, C. Li, and X. Dai, Molecular activation analysis, Fresenius J. Anal. Chem. **363**, 477 (1999).
- (37) Z. Chai, Modern nuclear analytical techniques and their applications in China, J. Nucl. Radiochem. Sci. **1**, 19 (2000).
- (38) Z. Chai, P. Kong, X. Mao, and S. Ma, Molecular activation analysis for iridium, J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles **192**, 101 (1995).
- (39) X. Hou, C. Chen, W. Ding, and Z. Chai, Study of chemical species of iodine in human liver, Biol. Trace Elem. Res. **69**, 69 (1999).
- (40) X. Hou, Z. Chai, Q. Qian, X. Yan, and X. Fan, Determination of chemical species of iodine in some seaweed (I), Sci. Total Environ. **204**, 215 (1997).
- (41) F. Guo, Y. Wang, J. Sun, and H. Chen, REE bound proteins in natural plant fern *Dicranopteris dichitoma* by MAA, J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles **209**, 91 (1996).
- (42) Y. Wang, P. Jiang, F. Guo, Z. Zhang, J. Sun, L. Xu, and G. Cao, REE bound DNA in natural plant, Science in China (B) **42**, 357 (1999).
- (43) C. Chen, P. Zhang, X. Hou, and Z. Chai, Subcellular distribution of selenium and Se-containing proteins in human liver, Biochim. Biophys. Acta **1427**, 205 (1999).
- (44) X. Li, H. Wang, J. Shi, X. Wang, Y. Liu, K. Li, X. Lu, J. Wang, K. Liu, and Z. Guo, Genotoxicity study on nicotine and nicotine-derived nitrosamine by AMS, Radiocarbon **38**, 347 (1996).
- (45) X. Wu, H. Wang, Y. Liu, X. Lu, J. Wang, and K. Li, Histone adduction with nicotine: A bio-AMS study, Radiocarbon **39**, 293 (1997).
- (46) H. Sun, Y. Wang, H. Wang, and Y. Liu, Effect of nitrosation on the genotoxicity of nicotine, Acta Sci. Nat. Univ. Pekinensis, **35**, 563 (1999).
- (47) Q. Hou, H. Sun, J. Shi, Y. Liu, J. Wang, X. Lu, K. Li, and Q. Zhao, DNA-nicotine adduction of lung and liver of mice exposed to passive smoking studied by AMS, In: Z. Chai, Ed. Nuclear Analytical Techniques and Environmental Sciences, Beijing: Atomic Energy Press, pp. 234~238 (1997).
- (48) H. Sun, L. He, Y. Liu, K. Liu, X. Lu, J. Wang, H. Ma, and K. Li, Decay kinetics of nicotine/NNK-DNA adducts in vivo studied by AMS, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B 172**, 915 (2000).
- (49) A. Zhu, L. Chen, Q. Guo, and X. Wang, Relationship between cellular P-gp level and uptake of ^{99m}Tc-MIBI or ^{99m}Tc-tetrofosmin, Chinese J. Nucl. Med. **20**, 266 (2000).
- (50) A. Zhu, L. Chen, Q. Guo, X. Wang, and Z. Guo, The cellular uptake of ^{99m}Tc-MIBI or ^{99m}Tc-tetrofosmin and their biodistribution in tumor-bearing mice, Chinese J. Nucl. Radiochem. **22**, 214 (2001).
- (51) A. Zhu, X. Wang, S. Jin, and Z. Guo, Study of tea polyphenol on the reverse of carcinoma cell lines' multidrug resistance, Acta Sci. Nat. Univ. Pekinensis **37**, 496 (2001).
- (52) A. Zhu, X. Wang, and Z. Guo, Study of tea polyphenol as a reversal agent for carcinoma cell lines' multidrug resistance, Nucl. Med. Biol. **28**, 735 (2001).

歴史と教育

超ウラン元素物語() - バークレーの独壇場 -

馬場 宏 (大阪大学名誉教授)

放射能の発見に続いて、人類は元素変換の手段を手に入れることになった。その結果、科学者の関心の一つは、最も重い天然の元素であるウランの先に広がる未知の領域に向けられることになった。爾来、超ウラン元素合成・発見の歴史は、さながらアメリカ西部開拓史を彷彿とさせる波乱万丈の物語となったのである。

93番元素合成の先陣を切ったのは、ローマ大学のFermiであった。彼は水中に沈めたRa - Be線源からの中性子をウランに照射して93番元素を作ろうとしたが、思いもかけない程多数の半減期を持つ放射能が生成してしまい、結局、93番元素を同定することはできなかった。

Fermiらの報告に興味を持ったベルリン大学のHahnは弟子のStrassmannと共に追試実験を行い、優れた化学分離技術を駆使して、生成物の中に独自に三つの壊変系列を見出した。そのうちの2系列は、後に彼等自身が発見することになる核分裂の生成物とその壊変核種に相当していたが、残る1系列は ^{238}U の中性子捕獲反応による ^{239}U とその娘核種の ^{239}Np をほぼ正確に指摘している。しかしながら、当時はネプツニウムを単離することができなかったために、93番元素発見の名誉が彼等に帰せられるに至らず、93番元素の認知はサイクロトロン登場を待たねばならなかった。

1940年、カリフォルニア大学のMacMillanとAbelsonは、核分裂生成物の反跳エネルギーを測る目的で、バークレーの60インチサイクロトロンを使ってウラン酸化物の中性子照射実験を行ったところ、核分裂生成物に比べて格段に反跳エネルギーの小さい、半減期2.3日の放射能が生成することを見出した。93番元素の誕生である。同じ年、彼等はサイクロトロンで加速した重陽子を直接ウランに照射して、87.7年の半減期を持ち α 線を放出して壊変する放射能を発見した。

その後1年余りをかけて、93番と94番元素の化学的性質を調べ、それらが周期表のVII族のレニウム、VIII族のオスミウムよりはむしろウランに似ていることを確かめた。これによって、93

番元素と94番元素の発見が正式に認められ、発見者によって、それぞれネプツニウムとプルトニウムと命名された。

ネプツニウムとプルトニウムの化学的性質に基づいて、バークレー・グループのメンバーであったSeaborgはアクチニウムに続く14元素をアクチニドとして稀土類の様に周期表のIII族の位置に張り出すアクチニド仮説を提唱し、広く受け入れられることになる。アクチニド仮説の登場によって、新元素合成・検出の方法がルーチン化され、95番から98番迄の元素は、アクチニド仮説の予言に従って計画的に作られ確認されることになった。

Seaborgらは、 ^{239}Pu をターゲットに用いて α 粒子を照射し、(α, n)反応によって、96番元素の ^{242}Cm を得、更に ^{239}Pu の二重中性子捕獲反応によって95番元素の ^{241}Am を作った。両元素の確認には、マンハッタン・プロジェクトの中で開発されたイオン交換法が活用された。

97番元素と98番元素に必要なことは、ターゲットとして十分な量のアメリカシウムを用意することと、極めて効果的な化学分離法を確立することであった。上に述べたイオン交換分離法は、この目的にとってまさに理想的であった。陽イオン交換樹脂を充填したカラムに装着した稀土類元素をアンモニウム α -ヒドロキシイソ酪酸で溶離させると、原子番号と逆の順に、重い稀土類元素から溶出してくる。アクチニド元素も同様に原子番号と逆の順に溶出するだけでなく、溶出する位置が対応する稀土類元素とほとんど同じである。これらの特質は未知のアクチニド元素の検出・同定には理想的であり、これ以降、元素が重くなるにつれてますます困難度が増す新元素発見の実験で威力

を發揮することになった。

1950年、バークレーのThompsonらは、mg量のアメリカシウムと μg 量のキュリウムを得て、 α 線照射によって97番のバークリウムと98番のカリホルニウムを合成・同定することに成功した。

99番と100番の二つの元素は全く意外な形で発見された。1952年11月1日、西太平洋のエニウェトック環礁で行われた初の熱核兵器実験の際に、フィルターを積んだ無人飛行機で採取した試料の分析を行ったところ、原子番号の大きい元素が存在している可能性が認められ、改めて100 kgを超える量のサンゴを採取して分析を行ったところ、イオン交換分離によりカリホルニウムよりも重い元素が溶出することが認められた。まず、1952年12月19日に99番元素が、次いで翌年の1月16日に100番元素が確認された。この時見付けられた99番元素は半減期20日の ^{253}Es 、100番元素は20時間の ^{255}Fm であった。特に、検出された100番元素はわずか200原子に過ぎなかったが、この値を爆発時に戻すと 4×10^{21} というとても数になる。核爆発の中心では超新星の爆発と同じ様な状態が出現していることがわかる。

1955年、バークレーのGhiorsoらは ^{253}Es の(α , n)反応により101番元素を合成した。この時の実験は原子を文字どおり一つ一つ作るやり方で新しい元素を合成する最初の試みとなった。この実験に用いられた ^{253}Es は原子数にして 10^9 以下であり、このターゲットにバークレーの60インチサイクロトロンで加速した α 粒子を衝撃させた。ビーム強度 $10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ で約 10^4 秒の照射を行ったが、反応断面積を 10^{-27} cm^2 と予想すると、1回の実験で1個の101番元素が生成する計算になる。実際には、非常に薄いターゲットから反跳で飛び出す生成核を捕集箔に捕らえ、イオン交換法で稀土類元素のツリウムに対応する位置に5個の原子が溶出することを確認した。101番元素の名前は周期律の発見者であるロシアのMendeleevにちなんでメンデレビウムと命名された。

これまで、核爆発実験で発見されたアインシュタインウム、フェルミウムを除いてバークレーの

独擅場であった新元素発見のレースに初めてバークレー以外のグループが参入することになった。1957年、米国アルゴンヌ国立研究所、英国のハーウエル研究所、スウェーデンのノーベル研究所のメンバーからなる国際チームが、ノーベル研究所のサイクロトロンを使って、4%の ^{246}Cm その他の同位体を含む ^{244}Cm のターゲットに ^{13}C を照射した。ただし、最適のエネルギーが不明だったため、エネルギーを分散させたビームを用い、反跳法によって、薄いCmターゲットから生成物を分離、電離箱で(8.5 ± 0.1)MeVの α 粒子を数個観測した。半減期は10分であった。さらに、イオン交換分離法により、101番元素より前の位置に4個の原子を検出し、これによって102番元素が確認されたと報告した。この結果によって、彼等が提案したノーベリウムという新元素名はIUPACによって承認された。

ところが、1958年にバークレーのグループが行った追試実験では、重イオン線形加速器を用いた、より有利な実験条件であったにも関わらず、102番元素の生成は確認されなかった。そこで、Ghiorsoらは、改めて95%の ^{244}Cm と4.5%の ^{246}Cm からなるターゲットに ^{12}C を照射する実験を試み、 $^{254}102$ を作ることに成功し、この時の反応を $^{246}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 4n)^{254}102$ と解釈した。

この時の実験には二重反跳法という新しい手法が考案された。この方法は、後述するgenetic methodと名付けられた親子関係追跡法と組み合わせられて、その後の新元素合成実験において大いに威力を發揮することになる。その原理は、核反応の際の反跳によって前方に飛び出した生成核を一定のスピードで動く負に帯電したベルト状の捕集箔にまず捕集するものである。ベルト上を運ばれた生成核は、その寿命に応じて α 壊変する際に、娘核が反跳によってベルトに向き合う位置に固定された別の捕集箔に捕らえられる。二次捕集箔上の娘核の分布状態を測れば、一次捕集ベルトのスピードから親核の半減期が求められる。また、二次捕集箔上に捕集された娘核が既知であれば、その親核が同定されることになる。

Ghiorsoらは、二次捕集箔の一部を切り取って溶解しイオン交換法によって既知のフェルミウムの溶出位置に半減期30分の ^{250}Fm の放射能が溶出

することを確認した。このことから、生成した親核は $^{254}102$ であり、結局 $^{246}\text{Cm} (^{12}\text{C}, 4n)$ 反応によって $^{254}102$ が生成したと結論を下した。一方、二次捕集箔の代わりに α 検出器を置いて α 計数値とベルトのスピードとの関係から $^{254}102$ の半減期を3秒とした。この実験によって102番元素発見の栄誉を獲得した彼等は、改めてノーベリウムという名に敬意を表したため混乱は回避されることになった。

後に、GhiorsoとSikkelandは、ストックホルムの実験について、「この時の実験条件では、Thとの分離が不十分であったと思われる」とコメントしている。

しかし102番元素の物語はこれで決着が付いた

訳ではなかった。後に旧ソ連のドゥブナのグループの研究によって、 ^{254}No の半減期は (55 ± 10) 秒であることになり、Ghiorsoらの与えた3秒という値は誤りであることが判明したのである。このことから、ドゥブナのFlerov等は、102番元素の最初の確認はDonetsらによる $^{256}102$ についての実験であると主張した。

これに対してGhiorsoらは、自分たちの誤りについて、同時に生成した2.3秒の ^{252}No からの α 壊変の孫核 ^{244}Cf を7.43MeVの α 粒子を放出して壊変する半減期30分の ^{250}Fm と混同したためと釈明した。その上で、 ^{254}No を確認したのは確実であるから、自分たちのpriorityは変わらないと主張している。



放射化学討論会ニュース

2002 日本放射化学会年会・第46回放射化学討論会予告

大西俊之(実行委員会委員長 北海道大学アイソトープ総合センター)

表記年会・討論会は本年9月23日(月、祝日)9月25日(水)の3日間の日程で、札幌市の「かでの2.7」を会場にして開催します。北海道の9月は中秋から晩秋に差し掛かる時期で、年会・討論会が終わった後で観光されると、盛夏の時期とは一味違う北海道に出会えることでしょう。会場の「かでの2.7」は、札幌市の官庁街にあり、JR札幌駅から徒歩で10分足らずの近距離にあり、参加される方には便利と思っております。

発表講演の募集をおこなったところ、144件の申込がありました。プログラム編集委員会で検討して、口頭発表、ポスター発表、招待講演そして

特別講演を企画しました。口頭発表は88件、ポスター発表は56件を予定しております。近日中に申し込みされた方に正式な連絡を致します。予稿集原稿の作成を、宜しくお願いします。

招待講演はDr.Hofmann (G・S・I) による1題、特別講演は大熊康秀氏(北海道大学薬学研究科)、桑原幹典氏(北海道大学獣医学研究科)、鬼柳善明氏(北海道大学工学研究科)の3題を企画しました。多少生物色の濃い面がありますが、他の研究分野の話の聞くことも学会員諸兄の今後の研究の発展に有益と考えました。これらの招待講演と特別講演は一般公開にし、学会員以外にも公開して、われわれ日本放射化学会の活動を社会に理解して貰う一助になれば良いと願っております。

北の札幌にお集まり頂き、有益な発表と活発な討論をして頂きたく、念じております。



施設だより

東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設

鈴木吉光、三頭聰明

東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設（大洗施設）は、日本原子力研究所大洗研究所が設立され材料試験炉（JMTR）が建設されるに際して、大学共同利用の材料照射実験研究施設として昭和44年に設置が認められた。高放射化試料と廃棄物の運搬の便宜を考慮して、JMTRに隣接する敷地を原研大洗研より借地し、昭和44年6月に少量の非密封RIの取扱いが可能な研究棟、続けて昭和46年3月に高放射性物質を取扱うための鉛セルを備えたホットラボ棟が完成した。以来、我国大学の原子力材料研究の拠点として、照射研究と大学院学生の教育に開放されてきた。設立当初は軽水炉材料の照射基礎研究が中心であったが、次第に高速炉、核融合炉材料の研究へと展開し現在にいたっている。昭和56年に核融合研究における日米協力事業が開始されると、米国の施設で照射された試料の照射後試験にも利用され、更に昭和60年からは動燃事業団（当時）の高速実験炉常陽の利用も可能となり、材料照射研究の厚みが一段と広がった。

昭和63年にはアクチノイド実験棟が新設され、ウランや超ウラン元素に関する本格的実験が可能となった。この分野の研究では、軽水炉の使用済燃料の処理・処分に関する工学的な問題を解決する実践的な研究と、人工元素であるアクチノイド群の持つ新しい機能を探査し、独自の新しい利用法を切り拓く野心的な取り組みが行われている。

今年4月には角相関測定室が新設され、陽電子消滅2次元角相関装置が設置された。大洗施設開設当初より精力的に陽電子消滅法によってポイド・析出物の研究が行われてきたが、2次元角相関装置の利用によって空孔・マイクロポイド・析出物の詳細な電子構造の測定解析が可能となり、照射誘起ナノ・サブナノ析出物の検出など原子レベルでの構造を明らかにする研究への展開が期待されている。

研究棟では、非密封277核種、密封6核種、及

び未照射の天然ウラン・トリウムの使用・貯蔵・保管廃棄の承認があり、後記のホットラボ棟で区分仕分けされた照射試料について、透過型電子顕微鏡観察、陽電子消滅測定等によって、各種の構造材料について照射欠陥、照射誘起効果等の実験研究が行われている。

ホットラボ棟は、非密封277核種、未照射だけでなく照射天然ウラン・トリウムの使用・貯蔵・保管廃棄の承認があり、JMTR、高速実験炉常陽、HFIRなどの海外炉での照射試料を受入れ、鉛セル6基を利用して遠隔操作で、照射キャプセルの切断・解体、試料の仕分け、引張り試験、衝撃試験などが行われている。また、走査型電子顕微鏡も設置され、ホットな試料の引張り・衝撃試験後の破断面の直接観察も可能となっている。

アクチノイド実験棟では、アインスタイニウムまでの全てのアクチノイドを含む非密封358核種、未照射だけでなく照射天然ウラン・トリウム、少量の濃縮ウラン、U-233、殆ど全てのトリウム・プルトニウム同位体の使用・貯蔵・保管廃棄の承認があり、鉄セル2基とグローブボックスを利用して、照射物からの核種分離等が行われ、現在ではバークリウムを除いてアクチニウムからカリホルニウムまでの全てのアクチノイドの放射化学的実験が常時可能な体制を維持している。

このようなアクチノイド棟の特色を活かして、最近強い関心を集めているTh-229m（励起エネルギー3.5 eV）の核化学研究にも取り組み、保有する約100 μ gの高純度Th-229の直接励起、東北大学原子核理学研究施設（核理研）を利用したTh-230の制動放射照射によるTh-229mの製造実験が、核理研、金沢大学、大阪大学、京大炉のグループと共同で実施され、Th-229mの半減期の測定に初めて成功するなどの成果を挙げている。

アクチノイドの無機化学・物性科学研究の基礎としては、各種の電気炉、テトラアーク炉が整備され、アクチノイド化合物の製造・結晶育成、単

結晶の引き上げ等が可能である。特筆すべきことは、水溶液電気分解によりウラン、ネプツニウムのアマルガムを調製し、その熱分解により純度の高い金属が調製できることを世界で初めて実証したことが挙げられる。この研究は、殆どウランだけに限られていた我国のアクチノイド無機化学・物性研究の現状を打破し、他のアクチノイドへの広範な展開を可能としたものとして大きな評価を受けている。

原子力開発に対する批判的な風潮は無視できないが、発電用原子炉の長寿命化、高経年化等の現実的な要請により、原子力材料の安全性に関する研究はますますその重要性を高め、従来にない新しい視点からの取り組みを求められている。大洗

施設は、核融合炉材料開発等の先進的な研究だけでなく、今後も材料照射研究の本格的なセンターとして共同利用研究を通じて我国大学の材料照射研究の推進に勤め、支援していく方針である。

アクチノイドに関する研究も、限られた環境科学的な実験を除いて我国の大学では殆ど本格的な実験は不可能な現状である。大洗施設ではこのことを十分認識し、JCO事故後の規制強化、大学の核燃料使用施設として初めて包括的核実験禁止条約（CTBT）に基づくIAEAの査察を受けるなど規制・制約は多いが、自由な発想に基づく大学の実験研究を支えるために、独自の取り組みと共同利用研究の推進に勤めている。



研究集会だより

1. 第3回「環境放射能」研究会(本会α放射体・環境放射能分科会主催)

沖 雄一(京都大学原子炉実験所)

「環境放射能」研究会は今年で三回目を迎え、3月5～7日に高エネルギー加速器研究機構において開催された。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ならびに日本放射化学会α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、日本原子力学会北関東支部である。

本研究会は、放射化学会をはじめ原子力学会、保健物理学会、放射線影響学会等各学会で活躍される研究者に広く呼びかけ、「環境放射能」をキーワードに開催される学会横断的な研究会であって、今までありそうでなかったものであるとも言え、極めて有益な研究交流の場となっている。テーマの環境放射能としては、自然環境放射能に加え、放射線・原子力施設環境放射能が掲げられ、本研究会の特徴ともなっている。また今回のトピックスとしては、環境中のアクチニドが選ばれた。

今回の発表では、大学等の研究者以外にNPO法人からの講演もあり、環境放射能研究の裾野の広がりを感じさせた。またはじめて外国の研究者による講演があり、依頼講演として米DOEのHsi-Na Lee博士による“ Atmospheric Studies Using Radionuclides as Tracers ”など2件が発表された。

主催者側の情報によると、今回の参加者は125名とのことであり、発表件数は約50件であった。昨年までは会期は2日であったが、今回から3日間となり、充実したプログラムとなった。これからのさらなる発展を期待してやまない。

2. 4th International Conference on Isotopes (4ICI)

柴田誠一(京都大学原子炉実験所)

標記の国際会議が2002年3月10 - 14日、南ア

フリカのケープタウンで開催された。

この会議はアイソトープの製造と利用を対象とした国際会議で、今回の主テーマは、原子炉によるアイソトープの製造と利用、加速器によるアイソトープの製造と利用、安定アイソトープの製造と利用、アイソトープ標識と合成、アイソトープと環境などで、ラジオアイソトープのみならず安定アイソトープの医学、ライフサイエンス、工業、農業、環境など広い分野への利用を含んでいる。

会議は、午前中の前半がplenary sessionで、午前中後半と午後は3会場に分かれてのparallel sessionが組まれており、poster sessionは2日目、3日目の夕方であった。会議全体では、講演数180件(内ポスター55件)、日本からの発表は14件(内ポスター7件)であったが、ロシアや発展途上国からの発表などにキャンセルがあり、実際の講演数は150件程度と推定される。筆者の発表も最終日の午後、reactor isotope productionの最後のセッションでの予定が、当日午前の最後に変更された。今回の会議ではRIの医学利用に関連した講演が数も多く、活発な議論が行われていた印象を受けた。会議のアブストラクト集のauthor listには530名掲載されていたが、実際の参加者は250名程度とのことであった。

この会議は「International Conference on Isotopes, 1995(ICI '95)」として、1995年5月北京で開催された。その後、これを引き継いで第2回が、「2nd International Conference on Isotopes (2ICI)」として1997年10月にシドニー(オーストラリア)で、第3回「3rd International Conference on Isotopes (3ICI)」が、1999年9月にバンクーバー(カナダ)で開催されている。

アイソトープ・放射線の分野では、それぞれに分化した専門分野の学協会が組織化されており、国内学会も国際会議も通常それぞれの分野を対象に開催されることが多い。これに対して、このアイソトープ国際会議(ICI)はアイソトープ全般に

わたる課題を網羅して発表討論する国際的な場を提供している。

次回については、インド、韓国などが会議期間中も誘致を積極的に働きかけたそうであるが、まだヨーロッパでの開催がないとのことで2004年4月にアムステルダムでの開催が決定した。今後さらにグローバルな会議に発展するものと期待される。

余談になるが、南アフリカの大都市では近年治安の悪化が危惧されており、我々もホテルと会場との移動に、わずか数100mではあったが、かなり神経を使った。今後の治安回復を願わずにはいられない。会議後、ヨハネスバーグのソウエトを見学する機会を得たが、この国が経験したアパルトヘイトの現実を目の当たりにして、しばし呆然としてしまった。子供たちの明るい笑顔がせめてもの救いであった。

この小文を書くにあたり、この会議のinternational advisory committeeのメンバーの梅沢弘一氏(原子力安全委員会技術参与)にはいろいろご教示いただいた。記して感謝します。

3. 14th Radiochemical Conference(Radchem 2002)に参加して

横山明彦(金沢大学理学部)

Mariánské Lázně(独名Marienbad)は、ゲーテも逗留したことで有名な温泉保養地でチェコの西を占めるボヘミア地方の北西部にある。14th Radiochemical Conference(Radchem2002)は2002年4月14日より19日の日程で、前回(第13回)に引き続き同じこの場所で催された。参加者は地元チェコを初め、ロシア、USA、スロバキア、ドイツなど33ヶ国から集まり、アジアからは日本がもっとも多い7人の参加者で、総計209人であった。発表数は251件で、その内訳を討論主題別に下に示してみた。

討論主題(件数は最終プログラムによる)

1. Radionuclides in the Environment, Radioecology 口頭17件、ポスター41件
2. Nuclear Analytical Methods 口頭27件、ポスター12件
3. Chemistry of Actinide and Trans-actinide

Elements 口頭12件、ポスター7件

4. Ionising Radiation in Science, Technology, and Arts and Cultural Heritage Preservation 口頭8件、ポスター6件
5. Production and Application of Radionuclides, 口頭10件、ポスター8件
6. Separation Methods, Speciation 口頭10件、ポスター25件
7. Chemistry of Nuclear Fuel Cycle, Radiochemical Problems in Nuclear Waste Management 口頭20件、ポスター17件
8. Nuclear Methods in Medicine, Radiopharmaceuticals and Radiodiagnostics, Labelled Compounds 口頭17件、ポスター13件
9. その他 口頭1

特別講演は初日に集中して6件の発表が行われた。軍事利用によってもたらされた環境中の劣化ウラン測定(*P.R. Danesi*)、最近急速に発展した超重元素の実験と理論の現状について(*I. Zvara*)、微生物の関与するアクチニドの化学的挙動の研究(*H. Nitsche*)、¹⁴C年代決定法のトピックス(*L.A. Currie*)、ミズーリ大学研究炉を用いた放射性医薬品の研究開発(*G.J. Ehrhardt, A.R. Ketring, C.S. Cutler*)、核関連技術に逆風の世界的状況の中で放射化学・核化学の将来をどう開いていくべきか(*J.J.M. de Goeij*)など、新しい話題、今日的な話題はそれぞれに興味をひいた。特に、超重元素関連では特別講演に引き続いて一般講演でJINRの112番元素の化学



会議が行われた“カジノ”コンファレンスセンター玄関での一風景
(左は日本原子力研究所の永目諭一郎氏、右はロシアJINRのI. Zvara先生)

的性質に関する発表がなされ、水銀よりも希ガスに近いという結果は大変興味深いものであった。尚、プロシーディングはthe Czechoslovak Journal of Physics誌に今年末までに印刷される予定である。

会議が行われた“カジノ”コンファレンスセンターはゲーテ広場(ここにMariánské Lázněの源泉を飲めるコロナードがある)近くの雰囲気のある建物で、その名の通り時期によってカジノが催されると聞いた。発表会場のすぐ隣には、コーヒープレイク、昼食、懇親会が行われたテーブルのあるホールがあり、夜にはクラシックのコンサートも開かれた。また、同伴者用の近郊の観光プログラムも充実していたようだ。17日に行われたエクスカージョンはTemelín原発見学が、歴史的遺物の見学のどちらかということで、後者ではウィーン会議で有名なメッテルニッヒの城(再現されたもの)を見に行き、最後にピルスナービールで有名なPlzenのビール工場で原発見学グループと合流、工場見学後、試飲という流れだった。19日の会議終了後に希望者は首都Prahaに移動して、会議主催の一日観光に参加した。会議のスタッフがガイドとともに同行してくれたので、参加者はみな百塔の街Prahaを満喫することができたようである。

4. 第6回トリチウム科学技術国際会議(Tritium 2001)

奥野健二(静岡大学理学部附属放射化学研究施設)

2001年11月11日から16日の6日間、つくば国際会議場(エポカルつくば)で日本原子力学会が主催し、本学会が協賛する第6回トリチウム科学技術国際会議(6th International Conference on Tritium Science and Technology: Tritium 2001)が開催された。本会議は、核融合、核分裂、水素同位体応用などの多くの分野で理学的、工学的、生物学的、医学的に世界で様々な分野で平和利用を目的としてトリチウムの取り扱い研究開発を進めている科学者および研究者が一堂に会して横断的にその科学技術情報の交換を行う場を与え、トリチウムの取扱技術やトリチウムの性質・挙動などに関する科学的研究の国際的発展を期することを目的として開催された。本会議は1980年に米国オハイオ州デイトン市で第1回が開催されて以

来、おおよそ3年の間隔で北米を中心に開催されており、日本における初めての開催であった。米国ニューヨークにおける同時テロ後間もなくであったにもかかわらず、過去最高となる14カ国、1国際機関から204名(内国内参加者は128名)の参加を得た。

会議では、各国(カナダ、フランス、ドイツ、日本、韓国、中国、ルーマニア、ロシア、スペイン、英国、米国)におけるトリチウムの研究開発状況および最新のトリチウムに係わるトピックスに関する基調講演(16件)と一般発表を合わせて200件(内5件キャンセル)の発表があり、活発な議論および情報交換が行われた。基調講演のトピックスではトリチウムの環境への事故放出時の評価、国際熱核融合実験炉(ITER)でのトリチウム技術、米国慣性核融合におけるトリチウム取扱技術、トリチウムの崩壊とニュートリノの質量、ふげんにおけるトリチウム技術についての発表が行われ、参加者の深い興味のもと、質問が相次いだ。

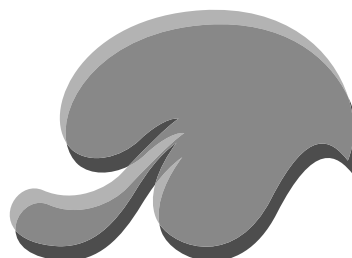
一般発表は、セッション(物性・反応、生物・環境、分析・モニタリング)、セッション(施設管理、安全システム、貯蔵、廃棄物処理、設計・シミュレーション)ならびにセッション(各種材料との相互作用、精製等トリチウムプロセスング、ブランケット、同位体分離)に別れ、それぞれ活発な議論および情報交換が行われた。セッションでは、微生物および植物によるトリチウム水および有機トリチウムの生成と取込み、マウスに対するトリチウム試験、環境放出されたトリチウムの挙動等を中心に52件の発表があった。セッションでは、TPL(原研)、FZK(ドイツ・カールスルーエ)、INEEL(米国アイダホ国立工学・環境研究所)、CEA(フランス)など世界の主要トリチウム取扱施設における運転管理実績、TFTR(米国プリンストンプラズマ物理研究所)の解体に伴うトリチウム廃棄物除染研究、ITERにおける安全性、等中心に62件の発表があった。セッションでは金属およびカーボンタイル等とトリチウムの相互作用、真空容器内のダスト評価、トリチウム除去システムの評価、固体および液体ブランケットにおけるトリチウム挙動、トリチウム水処理、等についてあわせて70件の発表があった。

会議は次回会議をドイツ・バーデンバーデン市

で2004年9あるいは10月、カールスルーエ研究所が実施機関となって開催することが紹介され閉会した。

今回の会議の全般的な印象としては、ここ数回の会議では核融合関連発表が圧倒的多数を占めていたが、今回は組織委員会の努力もあり生物・環境、核分裂、基礎科学分野でも多くの発表があり、

トリチウムの科学としての広がりが感じられた。次回以降ますますトリチウム研究開発が広がっていくものと大いに期待を抱かせる会議であった。また、本会議により全世界の広い分野のトリチウム関連研究者が結集して議論を深め情報を共有できたことは、国際協力で設計が進められているITER建設に向けて大きな力となるものと信じる。



関連学協会・研究会から

日本放射線安全管理学会の設立と展望

西澤邦秀（名古屋大学アイソトープ総合センター）

1. はじめに

日本放射線安全管理学会は平成13年11月7日に設立されたばかりの新米学会です。どうぞ宜しくお願いいたします。学会設立記念特別号には、日本放射化学会長の中原弘道先生から関連学会として心強い励ましのお言葉を頂きましたことに、まず御礼申し上げます。また、この度日本放射線安全管理学会を紹介させて頂く機会を与えて頂きました工藤博司編集委員長に感謝致します。学会設立のいきさつを振り返りつつ、学会誌をどのように充実させて行くかについて述べることで今後の展望とさせて頂きます。

2. 日本放射線安全管理学会の設立の動機

日本放射線安全管理学会が短時日のうちに設立できたのは、以下の様な理由によるものと思われます。(1) 多くの方々が、一般論としては、放射線管理あるいは放射線防護は、重要であると言うのであるが、放射線管理の研究に対する評価が低い。(2) 安全管理の研究者は広い分野に分散しており、各分野での研究者の数が少ない。論文が多くの学会に分散して発表されているために、ますます、放射線管理の研究の影が薄くなってしまっている。(3) 放射線管理に関係する既存の学会は、放射線管理の実務とは離れた研究の場となっているため、研究結果を発表してもレスポンスがほとんど返ってこない。また研究成果を論文として受け入れる学術誌がない。(4) 情報交換によると、放射線管理を表に出した科研費の申請は、ほとんど採択されていない。(5) それにも係らず、放射線管理に関する科学的な研究が必要であると考え、努力している人が大勢存在し、同じ価値観を共有出来るコミュニティを求めていた。

3. 日本放射線安全管理学会とは

日本放射線安全管理学会では、密封RI、非密封RI、加速器、放射光、核燃料、核融合、医療

放射線、宇宙、非電離放射線、原子炉等の多様な分野にまたがる放射線安全管理の問題を学問的な研究対象とします。

学会活動を端的に示すものは学会誌です。以下に、一巻一号の論文の題名を列挙します。1. 光ルミネッセンス個人線量計による大線量測定、2. ネットワーク画像サーバーを利用した放射線取扱施設防犯・安全システム、3. 表面汚染測定報告書作成の自動化、4. バイオアッセイ法によるヒトのトリチウム排泄に関する分析、5. CT室の管理区域境界の遮へい評価、6. 汚染件数を指標とした教育訓練効果の定量的解析、7. 放射性医薬品の投与を受けた患者周辺の線量測定と実効線量の算出・ ^{123}I -IMP、7. 人事院規則に基づいたエックス線装置安全管理体制の確立

これらの論文の中には、これまで解説や経験談としてしか扱われなかった論文が含まれています。日本放射線安全管理学会は、このような現場に密着した研究成果を積極的に受入れて行きます。

しかしながら、既存の分野で評価されなかった内容を論文として活かそうとするわけですから、学問レベルを落とす事無く論文に仕上げることは大変な作業です。論文のスタイルは、分野やジャーナルによってパターンが決まっています。放射線安全管理の研究は、放射線計測、ソフトウェア、教育訓練あるいは法令、その他にわたる幅広い分野を対象とする文理融合型の研究分野です。既存の分野の価値観のみで論文を評価することはできません。放射線安全管理学に対するイメージは、人各々ですから、最初は、編集委員の間でも、学会員の間でも、論文の評価や論文の書き方を巡って厳しい意見の相違がでて来ることが予想されます。また論文の評価基準がゆれ動くこともあるはずですが、これまで、異分野の研究者が放射線安全管理学とはなんぞやと、真剣に意見を戦わせる場が無かったわけですから当然のことです。俗っぽい言い方になりますが、これからは、生活をかけ

て論戦するわけです。率直な意見交換を通して議論を深めることによって、混沌とした状況のなかから、放射線安全管理学に相応しい多様な価値観を包含する新しい概念と論文のスタイルが創造されてくるものと確信しています。それは、苦しみでもあり、また、楽しみでもあります。私は、それを混沌へのチャレンジと呼んでいます。

4. 終わりに

放射化学討論会の時代からの長い伝統ある日本放射化学会と比べて、日本放射線安全管理学会は、設立後、日も浅い学会ですが、学問を通じて社会に貢献しようとする点では共通です。日本放射線安全管理学会には、多くの日本放射化学会の会員の皆様にも御参加頂いておりますので、お互いに協力しあえる場面も沢山あるものと思います。先輩学会として御指導のほど、宜しく願いいたします。

