

■ アクチノイド研究への 新たな手法導入の試み



アクチノイドメスバウア分光研究グループ ■佐伯正克■

1. はじめに

アクチノイドとはアクチニウムからローレンシウムまでの15元素を総称する言葉であるが、ウラン(U)までの4元素以外は天然には存在せず、主に核燃料サイクルから供給される。我が国でのアクチノイドに関する固体化学的基礎研究は主にUまでに限られており、ネプツニウム(Np)より重い、いわゆる超ウラン元素に関しては消滅処理を含めた核燃料サイクル関連の研究が中心であると言って過言ではない。当グループの目的の1つは、Uまでに限られていた可秤量の試料を対象にした、広い意味での核燃料サイクル関連以外の基礎研究をNpにまで拡大しようと言うものであった。そのために最も適した手法として、メスバウア分光法を選択した。メスバウア分光法の特徴等に関しては既に紹介したので¹⁾ここでは省略するが、グローブボックス内で試料を調整しなければならない超ウラン元素研究にとっては有利な条件が揃っている。特に、NpやUの場合、比較的硬い(エネルギーの高い) γ 線を用いた共鳴現象を利用する手法であるため、金属容器に完全に密封した状態でデータを得ることが出来、グローブボックスから取り出した後も安全性を確保し易い。そこで、この手法を駆使し、アクチノイドを特徴づけている5f電子の挙動を定量化し、体系化するのがもう1つの目標であった。

2. 出足好調にあらず

意気込んでスタートしたものの、出足は好調とは行

かなかった。これには幾つもの理由があるが、最も大きなものは許認可がらみの準備であった。これまで全く違った研究を行ってきたグループが、アクチノイド関連研究に潜在的ポテンシャルのみで挑戦しようとしたため、実験設備の設置から開始しなければならなかったためである。また、線源や原料の入手に関しては、線源の設計は容易にこなしたものの、輸送や製造工程の選択等で思わぬ苦勞をすることになり、予期せぬ時間を必要とした。しかし、これらについても既に紹介したので¹⁾、ここでは我々が得た研究成果の中から、NpとUについてそれぞれ1つのトピックを取りあげ紹介する。

3. ネプツニル(V)化合物の構造を探る²⁾

Npは水溶液中で、3価から7価まで5種類の酸化状態として存在でき、そのすべての状態を対象に多少の工夫により通常のグローブボックス中で研究することが可能である。このような元素は他に存在せず、この点のみでも化学的には非常に興味ある研究対象である。水溶液中で一番安定な原子価状態は5価であるが、この状態の研究が一番遅れている。5価は NpO_2^+ (ネプツニル(V)イオン)の状態になり、見掛け上1価の陽イオンとして挙動するため、錯形成や沈殿生成をおこし難く化学的興味が少なかったためであろう。約10年前にネプツニル(V)化合物中に、 $\text{NpO}_2^+-\text{NpO}_2^+$ の相互作用が存在していることが確認され、この状況は一変し多くの報告が出されるようになった。我々は5価のNp化合物に対してメスバウア

分光法を応用し、分子構造を探ることを試みた。

まず、殆ど研究されていなかったネプツニル(V)化合物の²³⁷Npメスパウアスペクトルを測定し、そのスペクトルが4種類に分類されることを見いだした。①高温領域まで大きな磁気分裂を示すもの、②液体ヘリウム温度近くでも磁気緩和が認められるもの、③この2つの混合状態を示すもの、及び④明らかに2種類のNpサイトが存在することを示すものである。これらの様子を、図1に示す。

高温領域まで大きな磁気分裂を示すものには、ギ酸ネプツニル(V)及びフタル酸ネプツニル(V)がある。前者の構造は既に報告されており、Npを中心とした5方両錐構造でネプツニル基は互いに2座配位子として相互に結びついている。後者は我々が初めて合成したものであり、まだ構造は明らかでない。しかし、電子吸光スペクトルその他の情報から、2座配位していることが分かっており、ギ酸ネプツニル(V)と類似な構造であることが予想される。磁気緩和が認められるものには、グリコール酸ネプツニル(V)及びギ酸複塩

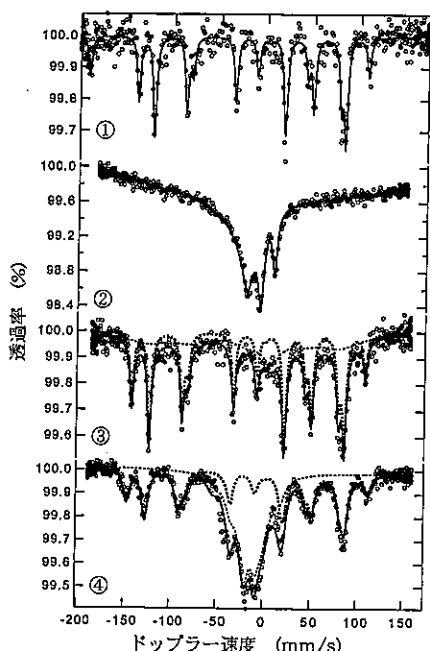


図1 ネプツニル(V)化合物の代表的メスパウアスペクトル
 ① : $(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2$
 ② : $\text{NpO}_2\text{OOCCH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
 ③ : $(\text{NpO}_2)_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 ④ : $\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

がある。それらの構造は、何れもネプツニル基が他のネプツニル基に1座配位しているか、ネプツニル基間に直接相互作用がないものである。分裂スペクトルと緩和スペクトルが混在している例は、マロン酸ネプツニル(V)及び水酸化ネプツニル(V)の場合である。緩和成分は測定温度の上昇と共に多くなる。マロン酸塩の構造は明らかになっており、Np周りの酸素配位数は何れも7であるが、カチオン-カチオン相互作用は2座配位と1座配位が半々になっている。

構造が明らかになっているギ酸、グリコール酸、マロン酸ネプツニル(V)及びギ酸複塩中のNp-Oの平均距離に対して異性体シフトの値をプロットすると、図2に示すような直線関係が得られる。同図の下部に示した6個に関してはフランスキュリー研究所のグル

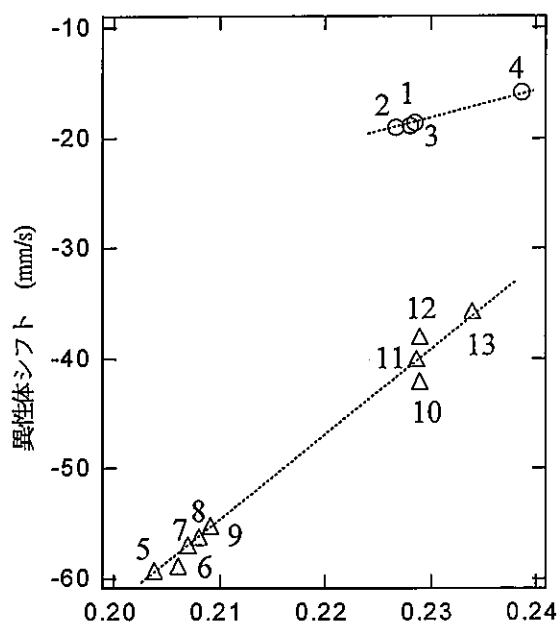


図2 構造既知のネプツニウム化合物中のNp-O平均結合距離と異性体シフトの相関

- ・ネプツニル(V)化合物
- 1 : $\text{NpO}_2\text{OOCCH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 2 : $\text{NpO}_2\text{OOCCH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 3 : $(\text{NpO}_2)_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 4 : $\text{NH}_4\text{NpO}_2(\text{OOCCH}_2)_2$
- ・ネプツニル(VI)化合物
- 5 : BaCoNpO_6 , 6 : Li_4NpO_5
- 7 : K_2NpO_4 , 8 : $\beta\text{-Na}_2\text{NpO}_4$
- 9 : BaNpO_4 , 10 : $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 11 : $\text{NaNpO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$
- 12 : $\text{RbNpO}_2(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- 13 : NpO_2CO_3

ープが広い範囲にわたって報告しているが(細部については見直しの必要があることが我々の結果から分かった), 5価化合物についても類似の関係が成り立つ証である。

古くから知られていたNp(V)の酢酸塩は未だに構造は不明である。このメスバウアスペクトルは大きな内部磁場を持つ成分と, 小さな内部磁場を持つ成分の2成分からなっている(図1参照)。やはり構造が不明であるNp(V)の安息香酸塩のスペクトルもほぼ同じ結果を与えた。いずれの化合物についても, 2つの成分の面積比は温度により変化せず, 内部磁場の大きさも異なることなどから, 2つのサイトは独立したものと考えられる。酢酸塩及び, 安息香酸塩の異性体シフトはそれぞれ, サイト1が -19.4 と -19.5 mm/s, サイト2が -13.2 と -10.8 mm/sであった。

Npの場合には, 核位置での電子密度が減少すると異性体シフトが大きくなる方向に移動することが分かっている。Npの周りの酸素数が増すと, 一般に結合距離が長くなることにより, 5f電子はNp原子核側に引き戻される, 従ってNpの電子状態に対する5f電子軌道の寄与が大きくなり, 6s電子が遮蔽され核位置での電子密度は減少し, 異性体シフトは大きくなると考えられる。従って, Npの周りの酸素数が8の異性体シフト値約 -16 mm/sより大きな異性体シフトを持つNpは, やはり酸素の配位数は8であるといえる。すなわち, 酢酸塩と安息香酸塩について見いだした, 異性体シフトが大きな値を示すサイト2は, Np周りの酸素の配位数は8であり, 小さな値を示すサイト1は, Np周りの酸素の配位数は7であり, 2つのサイトが共存していると結論出来る。

4. ^{238}U メスバウア分光と ^{235}U NMR³⁾

^{238}U メスバウア分光に関する研究はこれまで非常に限られており, ほんの数報が散見されるのみである。しかも, これらの報告では線源中の不純物核種に起因する妨害 γ 線を除去するために3カ月に1回の割合で化学分離を行う必要があるとされていた。今回入手した線源は, 非常に純度が高く, 検出系の分解能も向上したため, 妨害 γ 線とメスバウア γ 線を完全に分離して検出することが出来, 化学分離を行う必要は全くない。

^{238}U メスバウア分光研究を開始するに際し, U化合物の磁性を知る上で必要なパラメータである ^{238}U の第一励起準位のg因子が実験的に決定されていないことを重視し, 大阪大学・基礎工学部・那須教授のグループと共同で, ^{235}U 核磁気共鳴(NMR)との組合せによる決定をかねてより計画中であった。一方, 東京大学・物性研・安岡教授グループは天然同位体組成のU化合物を用い, ^{235}U NMR測定を試みていた。当グループで, 高濃縮ウランの二酸化物を入手したことがきっかけとなり, 協力研究を開始した。

^{235}U が93.01%まで高濃縮されたUを使って, Uと酸素の比が正確に1:2になるように1gの二酸化ウラン焼結体を調製した。この試料を使って, 極低温(1.5 K)で ^{235}U NMRの測定を試み, 図3に示すように150~250 MHz帯に7本に分裂した共鳴線を観測した。この結果は ^{235}U 核位置には内部磁場だけでなく, 電場勾配も存在していることを示すものである。得られた共鳴周波数から, ^{235}U 核位置での内部磁場は 252.3 ± 1 Tであり, 四極子相互作用の大きさは 392 ± 11 MHzであることが明らかになった。一方, 天然組成のUから成る二酸化ウランを用いたメスバウア分光測定の結果, 磁気分裂は5.4 Kで 59.1 ± 3.9 mm/sであった。15 K以下ではU原子の磁気モーメントの大きさが実験誤差範囲内で飽和に達していることが確かめられているので, メスバウア分光とNMRの測定結果から ^{238}U の第一励起準位のg因子の大きさを $0.252 \pm 0.015 \mu_N$ と決定することが出来た。固体化合物に対する ^{235}U NMRの測定成功は, 多様な性質を示すU化合物

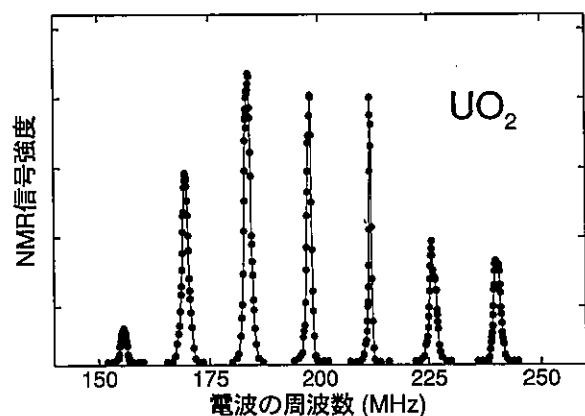


図3 二酸化ウランの ^{235}U NMRスペクトル

物の物性を系統的に調べる手法として、今後威力を発揮する可能性が大きいと期待している。

5. 本研究の行方

最初に述べたように、開始には思わぬ時間がかかった。しかし、本格的な研究開始後は順調に進展し、Npに関する研究では所期の目的がほぼ達成された。Npの化学は核燃料サイクルと深く関連しており、今後その重要性は高まると考えられる。また、 ^{238}U メスバウア分光研究では、 ^{238}U の第1励起準位のg因子決定のため ^{235}U のNMR測定を試み、予期以上の成果を上げることが出来た。筆者は国際原子力総合技術センターへ異動したが、当グループで立ち上げた研究手法、 ^{237}Np と ^{238}U メスバウア分光法及び ^{235}U のNMR測定法、は物質科学研究部・燃料化学研究室及び先端基礎研究センター・ウラン化合物超伝導研究グループに

異動した若い研究者諸氏により引き継がれ、今後も着実に成果を上げて行くものと期待している。

参考文献

- 1) 佐伯正克, 原子力工業, 41(1995)38-41.
- 2) ^{237}Np メスバウア分光法による成果の一部:
J. Nucl. Sci. Technol., 31(1994)864,
J. Radioanal. Nucl. Chem., 227(1998)137,
J. Radioanal. Nucl. Chem., に4編印刷中,
Radiochim. Acta, J. Alloy. Comp., 及び Hyperf. Interact., に各1編印刷中.
- 3) ^{238}U メスバウア分光と ^{235}U NMRの成果の一部:
固体物理, 32(1997)821,
J. Phys. Soc. Jpn., 67(1998)65,
Hyperf. Interact., J. Phys. Soc. Jpn., に各1編印刷中.

