

「4 価ウランの発光」 — 第 8 回黎明研究から —

物質科学研究部 抽出分離化学研究グループ 桐島 陽

溶液中での 4 価アクチノイドの発光特性研究～4 価ウランを光らせる～というテーマで平成 15 年度の黎明研究に参加させていただきました。東北大学大学院の博士課程の学生であった私は、平成 14 年 4 月より先端基礎研究センターの機能性場アクチノイド化学研究グループに特別研究生として所属させていただき、原研での研究を始めました。このグループは分析化学・電気化学で用いる基本的な実験法から、超臨界溶媒による抽出やレーザー分光といった先進的なものまで、幅広い手法を用いてアクチノイドの基礎的な化学特性を研究し、そこから新たなアクチノイド化学の展開を探ることを主眼においたグループでした。原研にて、まず、私が行った研究は高温 (< 200℃)・高圧 (< 400 気圧) 水中でのウランの無機配位子との錯生成反応を蛍光測定により観察することでした。実験の難しい高温・高圧条件でアクチノイドの化学種同定を可能にできれば、将来的には放射性廃棄物の地層処分 of 安全評価を行う際に有効な手法となるのではないかと、いったことがこの研究の背景でした。この研究の一環としまして、高温・高圧水中のウランの酸化還元反応を観察できないかと考え、VI 価ウラン (ウラニル (VI) イオン: UO_2^{2+}) と IV 価ウラン (U^{4+}) の間の酸化還元反応を観察する戦略として U^{4+} は光吸収スペクトルで検出し、光吸収の弱いウラニル (VI) イオンは蛍光測定により検出することを試みました。このウラニル (VI) イオンの蛍光発光現象は 1900 年以前から知られており、分析法のみならずウランガラスの作製などに利用されてきました。一方、IV 価ウラン U^{4+} が溶液中で蛍光を出さないことも f 元素の分光について書かれた文献などに記述されており、常識的に知られていました。1970 年に V. Baran と M. Tympl が “On the Possibility of Luminescence of $\text{U}^{4+}(\text{aq})$ ion” という論文をドイツの無機化学誌で発表し、 U^{4+} イオンの発

光の可能性について論じています。彼らは最終的には発光現象は存在しないと結論づけました。これが常識となり、それ以降この種の研究は行われずに 2002 年に至るわけです。この年に私が先に述べた高温水中での酸化還元反応の予備実験としまして U^{4+} イオンがどの波長の光で励起しても蛍光を出さないことを確認する実験を行いました。この結果、特定の波長 (245nm) の紫外光で励起した時にだけ、弱い発光強度ながらも、非常にシャープな構造を持った発光スペクトルが測定されました。この励起状態からの脱励起過程にこれまで知られていなかった発光過程が存在したわけです。グループの中で、これは非常に興味深い現象だということになり、元々の研究テーマからは離れるのですが、ぜひ平成 15 年度の黎明研究としてやってみようということになりました。平成 15 年の 3 月で先端基礎研究センターの機能性場アクチノイド化学研究グループは研究テーマ終了となり、私は物質科学研究部の抽出分離化学研究グループの特別研究生となりました。新たなグループにて、この黎明研究を始めたのですが、これまで見たことの無かった溶液中での 4 価ウランの蛍光についての研究であったため、実験中に測定されるスペクトルひとつひとつに興奮する瞬間があり、大変貴重な経験となりました。得られた結果をアメリカ化学会などいくつかの国際会議で報告したのですが、これまでの常識に反することとあって大変驚きをもって受けとめられました。

私が最初に観測した発光スペクトルは、それこそノイズと変わらないほどの強度のもので、もう少しで見落とすところでした。しかし、なんとなく「何かおかしいな」と思ったところがポイントであったように思います。たまには学問上の常識よりも自分の実験結果を信用して進んでみるのも良いのかもしれませんが、大抵の場合は自分のほうが間違っているのですが。