

■アクチノイド化合物を内側(原子核)から観察する

アクチノイドメスバウア分光研究グループ

■佐 伯 正 克 ■

Mössbauer Spectroscopy on Actinide Compounds

Masakatsu SAEKI

Research Group for Mössbauer Spectroscopy of Actinides

The present situation of the chemistry for actinides, mainly neptunium, is briefly introduced. It is emphasized that the application of Mössbauer spectroscopy is suitable for the chemistry with several tens mg of actinides. The design and evaluation of a Mössbauer source assembly with Am metal is described.

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元素の総称である。ウランより低原子番号の4元素以外の、いわゆる超ウラン元素は、天然には存在せず、主に核燃料サイクルにより生産される。従って、核燃料サイクル関連の研究が重要であり、中心的になるのは当然である。しかし、国内で生ずる超ウラン元素の量が、“トン”のオーダーに達する現在でも、燃料関連の化合物について以外の研究には可秤量の試料が用いられていないのはいかにも残念である。

超ウラン元素の最初の元素、ネプツニウムは溶液中で3価から7価のいずれの原子価状態でも存在できる。ネプツニウムの化合物に関しては、4と6価及び金属間化合物が主に研究されており、5価についての研究例は少ない。特に、メスバウア分光法による5価化合物の研究はほとんど行われていない。しかし、一番安定な原子価は5価であり、 NpO_2^+ の状態になる。天然に存在する元素にもこのような見かけ上1価のイオンになるものはほとんど無い。更に、5価のネプツニウムは溶液中で非常に特異な現象を示す。即ち、各種の金属陽イオンと“陽イオン-陽イオン”相互作用と呼ばれる強い相互作用を起こす。この現象に対しては、比較的多くの研究があるが、相互作用を起こす対

象イオンの種類が増すのみで、本質的理解にはまだまだ至っていないのが現状である。ごく最近になって、“陽イオン-陽イオン”錯体と呼ばれる化合物が報告されるようになった。これらの化合物は、 NpO_2^+ のネットワークが基本となり、2次元あるいは3次元的な構造へ発展するらしい。これまでいくつか報告されている5価化合物のメスバウアスペクトルは、ほとんど例外なく強い磁気分裂を示しているが、化合物中のNp原子とNp原子がかなり近距離に存在している為なのかも知れない。とすれば5価の化合物は基本的には“陽イオン-陽イオン”錯体構造をしているのかも知れない、と想像は拡大する。また、溶液中で相互作用を起こす陽イオンには、 Fe^{3+} や Cr^{3+} のような自然界に一般的に存在する金属イオンも含まれており、環境中での挙動に大きく影響する可能性もある。最も安定な原子価状態について、これほど未知の分野が残されていること自体が不思議な感じがするほど、ネプツニウムの化学はまだまだ興味ある領域が多いのである。いろいろな意味で、化学屋にとっては魅力的な元素である。

当グループの研究の目標の1つは、ウラン及びそれより低原子番号の元素に限られていた可秤量の試料を

対象とした基礎研究を、ネプツニウムあるいはアメリシウムにまで拡大しようというものである。そのため最も適した手法が、メスバウア分光法であると考えている。メスバウア分光法の特徴をまとめると以下の5項目に集約できる。

- a) 少量の試料で、多くの情報を入手可能である。
- b) 高純度試料は必ずしも必要でない。
- c) 多結晶体で十分研究が可能である。
- d) 非破壊分析法である。
- e) 金属容器に密封した状態で測定が可能である。

これらの特徴は、グローブボックス(GB)内で試料を調製しなければならない超ウラン元素研究にとって非常に有利な条件である。GBを用いた研究手法に関しては、先に吉田が詳しく解説しているので参考されたい¹⁾。 α 放射体は例えGBを用いたとしても、その使用量は限定され、多量の試料を用いる訳には行かない。また、GB内では何重ものグローブをはめて作業するため、細かな操作は行い難く、高純度の化合物や単結晶の合成は非常に困難である。非破壊分析であるため試料は測定後、別の化合物の原料として再利用することも可能である。ネプツニウムのように現時点では簡単に入手できない元素には、このような再利用の可能性は強調して良い点であろう。更に、ネプツニウムのメスバウア分光には60 keVの γ 線を使用するので、金属容器に完全に密封した状態でもデータを得ることが出来、GB外での測定に適している。これらの特徴はメスバウア分光の本質に由来するものである。核位置での核外電子の僅かな密度の差に起因する原子核の状態を調べることにより、電子密度即ち化学状態を知る分光法である。こう記述すると間接的手法で感度が悪そうに感じられるかも知れないが、実は非常に鋭敏な手法であり広く利用されている。この手法を用いて、アクチノイドを特徴づけている5f電子の化学的挙動を定量的に記述できるデータを蓄積し、体系化することが目標である。

メスバウア分光法についての紹介は、多くの優れた成書が刊行されているので、詳しくはそれらを参照されたい²⁾。アクチノイド領域で、メスバウア分光法を応用可能な核種とその線源の関係を調べると、トリウムからキュリウムまでの7元素に、応用可能な核種が少なくとも1つ存在することが分かる³⁾。しかし、線源法で行える現実性があるのは、ウランとネプツニウ

ムの2元素、 ^{241}Am - ^{237}Np と ^{242}Pu - ^{238}U の組み合わせだけである。即ち、トリウムには線源となる核種が存在しない、プロトアクチニウムは天然元素であるが、 ^{235}U の娘核種であり、可秤量の試料入手は高価過ぎる、プルトニウムから上の元素は、線源の半減期が短く線源加工が困難であり、入手も難しい、等の理由による。

この実現可能な二元素に関して、国内で現在、試薬として比較的自由に入手できるのは上記の四核種の中でも、 ^{238}U だけである。従って、当然国外入手経路を求める事になる。数年前までは、アメリカのオークリッジ国立研究所がかなり高度な要求にも応えてくれていたが、供給工場が閉鎖され、今は供給源探しも容易ではなくなった。特に、当グループが目指すネプツニウムのメスバウア分光研究のためには、金属アメリシウムの線源が不可欠である。通常は二酸化物として保存されているので、金属へ還元するだけでも高価である。幸い、ロシアは金属状態のアメリシウムを所有しており、比較的安価に供給してくれることになった。次に問題となったのが輸送である。日本以外の諸外国は、例え ^{241}Am の密封線源であっても、 2×10^8 Bqを越えるとB型容器を必要とする。輸送に詳しい方はこれだけでお分かり頂けると思うが、仮にB型容器を所有していても、上記数量（重量にして約1.6 mg）を越えると、B型容器は航空機輸送が困難等のため、途端に数千万円の輸送費が余分に必要になってしまう。予算に制限があるのはいざこも同じであるから、何らかの打開策が必要であった。

そこで、図1のような小型線源集合体を用いる方法を試みることにした。即ち、A型容器で輸送可能な限度いっぱいの線源を数個組み合わせて1線源としようと言うわけである。予想外の苦労をしたが、線源も入手できた。この線源と NpO_2 標準吸収体により得たメスバウアスペクトルを図2に示す。報告されている通常の線源（約100 mgAm 金属等）よりむしろ半値幅が狭く、線源としての性能は、アルゴンヌ研究所で以前に開発されこれまで一番線幅が狭いスペクトルが得られるとされていた、Th-Am合金線源に匹敵するものである。理想的な点線源にはほど遠く、またこれまで試みられたこともない、集合体線源による実験に不安もあったが、得られたスペクトルは満足すべきものであった。目標の一つ、可秤量の新たなネプツニウム化

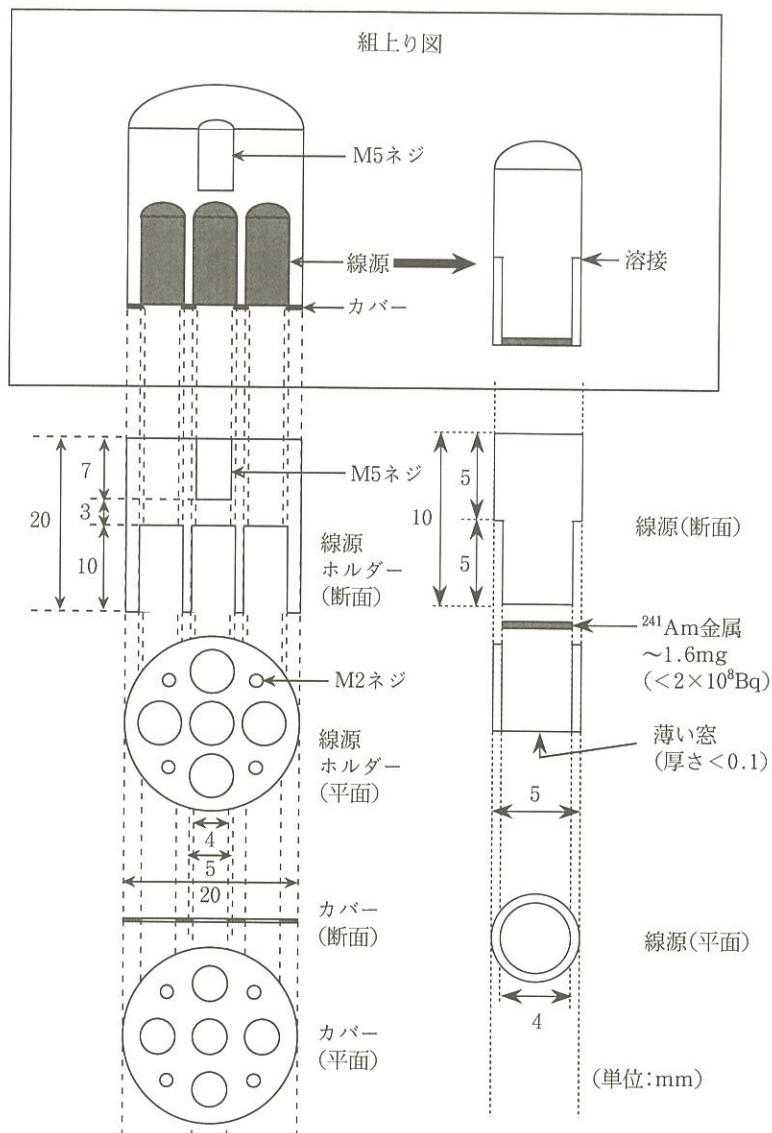


図1 ネプツニウムのメスバウア分光実験用に開発した小型線源集合体

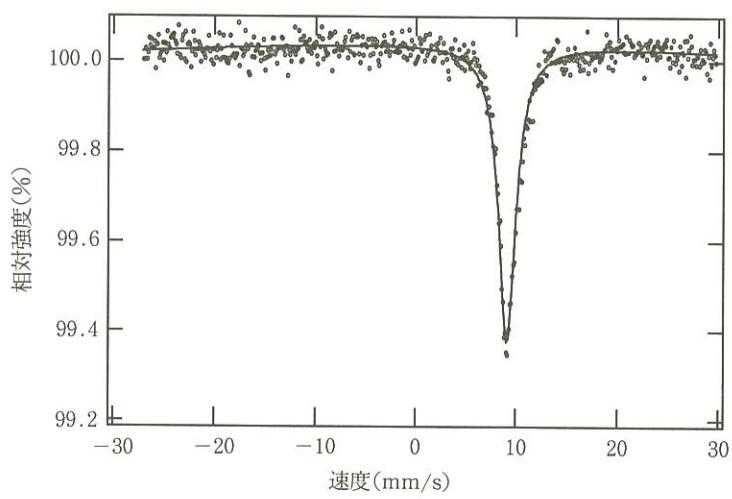


図2 ^{241}Am 金属線源集合体による NpO_2 のメスバウアスペクトル

合物の合成は間近である。

ここで、これまで述べてきた吸収法とは手法が多少異なるが、メスバウア分光法の優れた感度を示す1例として、長期間保管されていた²⁴¹AmO₂を線源として得たネプツニウム発光メスバウアスペクトル中に見いだした、これまで報告されていないネプツニウム4価の状態について簡単に述べる。詳しくは報文⁴⁾を参照されたい。図3に種々の温度で測定したメスバウアスペクトルを示す。図中の細線は吸収ピークの解析結果

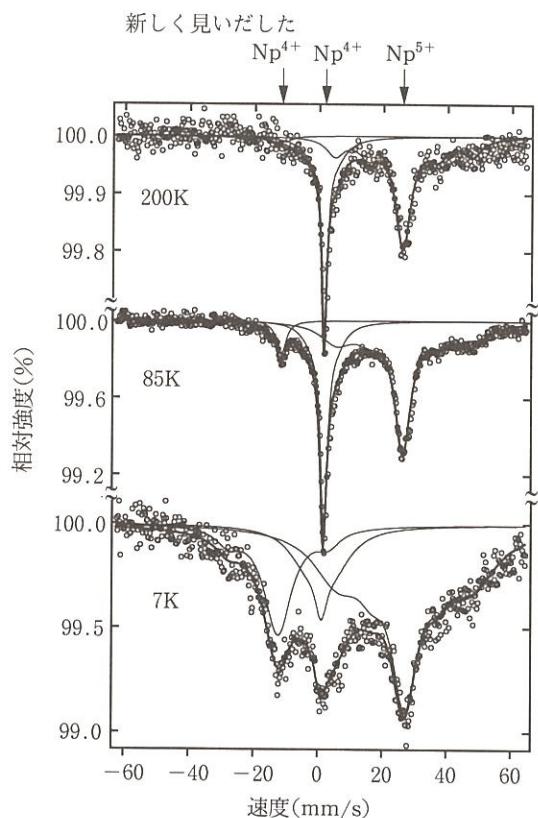


図3 長期間保管した²⁴¹AmO₂中で生じた²³⁷Npの発光メスバウアスペクトルの温度依存性

を示している。Np⁴⁺及びNp⁵⁺はこれまで報告されている吸収である。いちばん左側に認められる吸収は、これまで見いだされていない。解析の結果、やはり4価の状態であるが、自己放射線損傷とともに格子欠陥と深く関わっており、通常の4価の電子状態と僅かに異なるものであることが解明された。

上記の例に示したように鋭敏な手法であるメスバウア分光法を主な手段に用い、ほとんど研究されていないネプツニウム5価の化合物の合成と、その化合物の物性研究を行い、化合物の構造や配位数等とメスバウアパラメーターとの間の相関を調べ系統性を確立したい。これを基礎として、溶液中での“陽イオン-陽イオン”相互作用の研究に凍結法とメスバウア分光法を応用することを手始めにして、凍結溶液中での錯体系へと研究を拡大していく予定である。5価ネプツニウム化合物は磁性を持つものが多いことは先に述べたが、その研究で蓄積した知見に基づいて、メスバウア分光法では、これまでに全くと言っていいほど研究されていないウラン化合物の磁性等も研究対象にしていく予定である。

参考文献

- 1) 吉田善行, 基礎科学ノート Vol. 1, No 1, 13 (1994).
- 2) 例えば, 佐野博敏「メスバウア-分光学」—その化学への応用—, 講談社, 東京, 1972.
- 3) B. D. Dunlap and G. M. Kalvius, in Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, ed. A. J. Freeman and G. H. Lander (Elsevier Science Pub. B. V.) 1985, pp 329–434.
- 4) M. Saeki, M. Nakada and N. M. Masaki, J. Nucl. Sci. Technol., 31, 108 (1994).