

## 特別講演要旨

9月25日(火)

2S01 S会場

## 学会賞受賞講演要旨

9月25日(火)

2S02 S会場

2S03 S会場

## 奨励賞受賞講演要旨

9月26日(水)

3S01 A会場

3S02 B会場

**The role of radiochemical neutron activation analysis in multidisciplinary research**

Jan Kučera

Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic, CZ-250 68 Řež

and

Research Centre Řež, Ltd., CZ-25068 Řež

Czech Republic

e-mail: [kucera@ujf.cas.cz](mailto:kucera@ujf.cas.cz)

The performance parameters of neutron activation analysis (NAA), such as detection limit, uncertainty of measurement, the turn-around time and the cost of analysis should be optimized to be able to retain the technique's important position in the trace element analytical chemistry, where many analytical techniques are developing fast. It has been already shown [1] that radiochemical neutron activation analysis (RNAA) frequently provides the lowest detection limit, and consequently the lowest result uncertainty of all possible means (physical and chemical) of optimization in NAA. For this purpose, both single and multi-element separation procedures can be used. This is demonstrated by examples of RNAA of mainly biological materials in biomedical, nutritional, occupational health, environmental, geochemical research, and in the preparation of reference materials in the author's laboratory.

In developing an RNAA procedure, several aspects are to be taken into account, namely: (1) element(s) to be determined and its (their) chemical properties; (2) half-life (lives) of the radionuclides formed and the type and energy of the emitted radiation; (3) choice of the most appropriate separation procedure to achieve the desired degree of radiochemical purity of the separated fraction(s) and a very high chemical yield of separation within an acceptable period of time. The time constraints depend mainly on the half-lives of the radionuclides to be separated. The associated radiation burden of personnel should also be considered to guarantee that the radiation safety limits are not exceeded and that the radiation burden is minimized by using mechanization and/or automation of the separation processes, whenever possible. Obviously, only general recommendations of the above items can be given.

The elements to be determined are given by the task to be solved. Then, depending on their chemical properties, half-lives of the produced radionuclides and their radiation properties, a multielement separation procedure may be used or a single-element separation is necessary. The choice of a separation procedure appears to be the most subjective issue, because about the same performance job may frequently be achieved using various approaches, e.g., by liquid-liquid extraction, extraction chromatography, ion-exchange chromatography, precipitation, etc. Thus the choice of a separation technique depends not only on the scientific grounds, but also on the personal experience and/or preferences.

Various strategies of sample decomposition and element separation in RNAA were employed in the author's laboratory with the aim of achieving at procedures that are simple to perform, yield a high degree of radiochemical purity the separated fractions (one of the conditions for obtaining the lowest detection limit and allow determination of the chemical yield of separated elements (one of the conditions for obtaining the lowest uncertainty of results)).

Concerning sample decomposition, the most speedy procedure was needed for determination of vanadium in biological samples due to a short half-life ( $T_{1/2} = 3.75$  min) of its analytical radionuclide  $^{52}\text{V}$ . Use was made of pre-irradiation dry ashing in air at 450 °C to speed-up post-irradiation wet ashing in a mixture of  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ , which was followed by fast extraction of V(V) with N-benzoylphenylhydroxylamine in  $\text{CHCl}_3$ . The

whole radiochemical procedure can be accomplished within 6–7 min. Decomposition by alkaline-oxidative fusion with  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$  at 850–900 °C also proved to be a fast sample destruction procedure, which takes about 4 min., including dissolution of the melting cake. For this reason, it is suitable for RNAA of short-lived radionuclides, because it gives decomposition yields > 95 % for many elements (except for Se and Hg) [3]. Noteworthy, it provides a complete transfer of Si and I into a solution without losses, which is difficult to achieve by other decomposition methods. This decomposition procedure also appeared very suitable for radiochemical separation of the rare earth elements (REE) based on final precipitation of their oxalates. In other procedures for determination of Cr, Mn, Cu, As, Se, Mo, Cd, Sb, Re, Pt, Hg and Tl, more time-consuming “classical” wet ashing in various mixtures of mineral acids in open systems or using microwave assisted decomposition in Teflon bombs (to prevent losses of Se and Hg) were sufficient for the given purpose.

Single-element separations comprised liquid-liquid extraction for determination of V, Cr, I, Hg and Tl, precipitation (or coprecipitation) for determination of Mn, Se and Pt, and distillation for determination of Si. In multi-element separations, use was made of group separation reagents, such as liquid-liquid extraction of diethyldithiocarbamates for determination of Cu, Mo, As, Cd and Sb, precipitation of oxalates for determination of REE, ion-exchange chromatography for the simultaneous determination of Co and Ni. An innovative approach in RNAA was introduced consisting in the use of new composite materials (solid phase extractants or solid extractants, such as zinc diethyldithiocarbamate, bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid (CYANEX 301), trioctylmethylammonium chloride incorporated into a polyacrylonitrile binding matrix) for multi-element (Cu, As, Mo, Cd, and Sb) or single-element (Re) separation schemes. The use of composite materials in RNAA appeared advantageous over separation employing liquid-liquid extraction regarding the ease of performance and feasibility of mechanization, thus contributing to the reduction of the radiation burden for workers [4,5]. Details of the RNAA procedures, radiochemical purity of the separated fractions, and approaches for determination of the chemical yield have already been published [2].

The RNAA procedures developed were employed for a variety of purposes. Examples involve research of Pt-antitumor drugs, monitoring of trace elements in neurodegenerative changes of brain sections of mutant mice, vanadium distribution in rat tissues, occupational exposure to vanadium and establishment of vanadium reference values in human blood and urine, occupational exposure to welding fumes in stainless steel welders, uptake of REE by vegetables and fruits, determination of REEs in a meteorite, determination of I in diet samples, occurrence of Re in the environment, etc. Frequently, they were employed for certification of newly prepared reference materials (RMs), for determining low-levels of uncertified elements in existing RMs or for elucidation of element levels in RMs, where discrepancies were noted. Details of these and other applications will be presented.

It may be concluded that in spite of a certain decline of usage of RNAA in various field, the technique still offers a number of important advantages and applications as demonstrated in the present paper. One of the frequently forgotten features is the technique's inherent capability for accuracy, especially when its self-verification principle [2,6] can be employed. However, it should be realized that maintaining the valuable, and in some cases indispensable, position of RNAA among other analytical techniques and employing its advantageous features for obtaining accurate results is only possible if the technique, like any other analytical technique, is fit to purpose and correctly and rigorously applied in a state of statistical control. This requires sufficient skill and experience, especially when working with short-lived radionuclides. Therefore, the existing experience should be preserved and transferred to young researchers to guarantee sustainability of the technique. A continuous

increase of the general awareness of the RNAA potential for further developments and applications is another element of the technique's sustainability.

#### Acknowledgement

This work was supported by the Institutional Research Plan AV0Z10480505 and MŠMT Project 2672244501.

#### References

1. J. Kučera, R. Zeisler, J. Radioanal. Nucl. Chem., 262 (2004) 255-60.
2. J. Kučera, J. Radioanal. Nucl. Chem., 273 (2007) 273-280.
3. J. Kučera, I. Krausová, J. Radioanal. Nucl. Chem., 271 (2007) 577-580.
4. M. Lučaníková, J. Kučera, F. Šebesta, J. John, J. Radioanal. Nucl. Chem., 269 (2006) 463-468.
5. J. Kučera, A.R. Byrne, J. Mizera, M. Lučaníková, Z. Řanda, J. Radioanal. Nucl. Chem., 269 (2006) 251-257.
6. A. R. Byrne, J. Kučera, Proc. Intern. Symp. on Harmonization of Health Related Environmental Measurements Using Nuclear and Isotopic Techniques, Hyderabad, India, IAEA Vienna 1997, p. 223.

2802

極低レベル放射能測定の実現による環境放射能研究の新展開  
(金沢大) ○小村和久

講演は次年度に延期

(東京都立大名誉教授) ○中原弘道

この度、日本放射化学会の学会賞(木村賞)を頂く榮譽に浴し、大変に恐縮しております。私は、学部 3-4 年生の時に東京大学・理学部化学教室の斎藤信房研究室にて放射化学という学問分野に出会い、大学院の時には、幸いにも米国マサチューセッツ工科大学大学院の無機・核化学グループに所属して、核分裂研究の一端を勉強しました。それ以来、帰国してから、京都大学・工学研究所の西朋太研究室、新潟大学理学部の無機化学研究室(外林武教授)、東京都立大学・理学部化学教室の村上悠紀雄研究室と大学を渡り歩きましたが、この間約 40 年に亘り一貫して核分裂メカニズムの理解に注目してきました。そして、幸いにも多数の優秀な大学院生に博士の学位を授与してきました。(核分裂のテーマに限れば、学位授与者は 6 名ですが、核と核外電子との相互作用に関するテーマでは 5 名、噴気ガス中のラドン・トロン及び C-14 測定 of the テーマで 1 名、その他重アクチノイド核種の  $\alpha$  壊変のテーマで 1 名の諸氏が私の共同研究者として、若きエネルギーと情熱を注いで呉れたことに感謝しております。)

此处では、先ず、核分裂発見当時のイタリア、フランス、ドイツ間の熾烈な競争を紹介し、当時の日本に於ける核分裂研究を紹介します。次に、1960 年代頃から分かってきた核分裂の新しい描像をお見せして、私ども都立大グループの研究をご紹介します。核分裂メカニズムの理解がどこまで進んでいるかを説明します。そして、これから解明すべき核分裂の課題について述べます。

### 1. 核分裂の発見とその黎明期に於けるわが国の核分裂研究

ウランなどの原子核分裂は、1938 年 12 月末の第二次大戦前夜のドイツで Otto Hahn と Fritz Strassmann によって発見された。今日では、人類が核エネルギーを取り出して使うための大切な核現象として広く使われている。しかし、核分裂は多数の陽子・中性子が集まって構成されるウランやトリウムなどの多体現象であるため、その分裂メカニズムは発見後 70 年近く経た現在でもまだ詳細には解明されておらず、核分裂の諸現象を統一的に説明する理論が存在しないのが現状である。当初、核分裂現象は N. Bohr、J. Wheeler の液滴模型によって明快に説明、理解されたが、陽子・中性子の微視的な世界の現象の理解には、やはり量子効果の考慮が必須であることが、最近では明らかになってきている。

わが国における核分裂研究は、1930 年代の新元素(93 番元素)発見のための“熱い”世界的な競争の時代に遡る。それは、仁科一木村グループ及び京都に於ける世界に誇るべき研究である。

**ヨーロッパにおける先陣争いと日本における核分裂研究の黎明期** 1934 年頃からイタリアの Fermi、Amaldi 等は、Chadwick が発見(1932)した中性子を、Ra-Be 中性子線源(強度  $10^5$ - $10^6$  n/s)で発生させ、それを水やパラフィンで減速させた遅い中性子にしてからアルミニウムなどの軽元素から Cr、Fe、Ba、La などの 60 種の元素に照射する実験をしていた。その結果、約 40 元素については中性子照射によって新しい放射性核種が製造され、それらが総て  $\beta^-$  壊変して、原子番号が 1 つ大きな元素の核種になることを見出していた。そこで、ウランから 93 番の新元素を作るために、硝酸ウラニルを中性子照射していたが、いろいろな半減期で減衰する放射性核種が生成してしまい、迷路に迷い込む。そこで、Fermi は放射化学者の D'Agostino に頼んで生成物の化学分離を行うことにした。彼は硝酸ウラニル水溶液から二酸化マンガンの沈殿を作ったり、他の担体を加えて、放射性核種の挙動を調べた結果、ウランの遅い中性子照射で生成した放射能は、ウランやその近隣元素の Pa、Th、Ac、Ra、Bi、Pb の放射性同位体のものではないことを示した(Nature, June, 1934)。これに反論する形で、ドイツの化学者 Ida Nodack は同年の Zeitschrift für Angewandte Chemie の 9 月号に、彼女の見

解を発表した。それは当時あまりにも奇想天外な意見であり、何等科学的な根拠が示されていないため、皆から無視された（Hahn のノーベル賞受賞講演に引用されなかった）。彼女は、Fermi が“Pb までの元素の同位体ではない”といったことに対して「Pb よりもずっと軽い元素について何故調べなかったのか。中性子捕獲によって3つ以上の大きな原子核に分かれる可能性もありうるのではないか」と主張した。

パリでは、ポーランド人の Irene Curie とユーゴスラビア人の Pavel Savitch がウランの中性子照射で生成する半減期 3.5 h の核種の帰属について研究していた。ランタンの担体を加えると、ウランから分離できることから、それは 89 番元素のアクチニウムか、あるいは化学的な性質がランタンに近いものであろうと *Comptes Rendus* 1938 年 5 月号に発表した。彼等の結果は、やはりどう考えても当時の核反応の知識では説明できない奇妙な面白そうな結果なので、ベルリンの Hahn は物理学者 Meitner の誘いに応じてウランに遅い中性子を照射する実験に大学院生 Strassmann と共に取り掛かった。彼等はまず、半減期の異なる 16 種類の放射性核種の存在を確認し、次に溶液からバリウム担体で共沈した 3 種の核種はラジウムであると仮定して実験を進めた。それは、1938 年 12 月 17 日（土）であった。Hahn はバリウムの硫酸塩ではなく、塩化物を担体として用いるように Strassmann に指示し、それにラジウムとバリウムとの違いを確かめるために放射性トレーサーのメソトリウム  $\text{MsTh}_1$  ( $^{228}\text{Ra}$ ) を加えるように指示した。担体のバリウムは再結晶化の際に結晶するが、メソトリウムは担体と一緒に結晶化せず、溶液中に残る。彼等が注目した半減期 86 分の放射性核種はバリウムと共沈することを見出した。更に、彼等は、これがもしラジウムならばその  $\beta$  壊変生成物はアクチニウムであるはずだが、アクチニウムはランタンから分別結晶法で分離できるはずであると考えるさらに実験を続けた。即ち、まず 86 分の核種を分離し、その  $\beta$  崩壊生成物に対して、ランタン・アクチニウムの分別結晶を行った。それは、1938 年の 12 月 19 日（月）の夜であった。その結果、壊変生成物はランタンと同じ化学挙動を示した。そして彼等はその結果をストックホルムに亡命していた Meitner にすぐに手紙を書き、彼女の指示を仰いだ。それと同時に、12 月 23 日の締め切り日に間に合うように、以下に引用した有名な論文を書き、*Naturwissenschaften* 誌に核分裂発見の論文として投稿した。Hahn、Strassmann の成功は、Hevessey が提唱したばかりの「放射性トレーサー法」をいち早く用いたことにある。

“We come to the conclusion that our “radium isotope” has the properties of barium. As chemists we should actually state that the new products are not radium, but rather barium itself. Other elements besides radium or barium are out of the question. --- As chemists we really ought to revise the decay scheme and insert the symbols Ba, La, Ce, in place of Ra, Ac, Th. However, as “nuclear chemists” working very close to the field of physics, we cannot bring ourselves yet to take such a drastic step which goes against all previous laws of nuclear physics. There could perhaps be a series of unusual coincidences which has given us false indications.”

以上のような核分裂発見のドラマがヨーロッパで展開されていく中で、わが国では、仁科芳雄らが 1937 年に理化学研究所にわが国初の 26“ サイクロトロンを作り、東京帝国大学の木村健二郎研究室との共同研究でいろいろな核反応の研究を始めた。この共同研究に参加した人は、物理学者の矢崎為一、江副博彦、仁科芳雄、化学者の木村健二郎、井川正雄と学部 3 年生の斎藤信房、松浦二郎であった。仁科らはサイクロトロンで加速された 3MeV 重陽子をリチウムに照射して中性子を発生させ、減速させないでそのまま  $\text{U}_3\text{O}_8$  標的に照射した。照射した試料を化学実験室まで持ち帰り、井川が中心となって、酸化ウランを硝酸に溶かしてから、重金属のキャリアを加えて定性分析で用いるイオン分族法を用いて同定を試みた。分族生成物試料の放射能は、仁科研手製のエレクトロスコープで測定した。しかし、どのフラクションにも放射能が検出されたので当惑した。しかし、この間に (n, 2n) 反応で生成するウランの新核種  $^{237}\text{U}$  を世界に先駆けて発見した。また、同様に  $^{231}\text{Th}$  を発見して、世界の注目を集めた。その後、1939 年に Hahn、Strassmann によって核分裂の発見が報告されてから、

彼等は、核分裂生成物の中に 7 種の元素、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn が含まれていることを新たに発見し、新核種  $^{103}\text{Ru}$  を発見した。更に、ウランの速中性子核分裂ではこれらの対称分裂生成物が多いことを指摘した。このように、仁科—木村グループは、核分裂の初期段階で非常に先駆的な成果を挙げた。

他方、京都大学の萩原徳太郎はウランの熱中性子誘起核分裂 1 回当りに 2.6 個の中性子が放出されると発表した (*Rev. Phys. Chem. Jpn.* **13**, 145 (1939).)。この値は、同じ頃アメリカで Zinn、Szilard らがそれぞれ発表した値と良く一致していた (*Phys. Rev.* **56**, 619 (1939).)。また、荒勝文策は 500keV のコッククロフト・ワルトン加速器を 1939 年に京都大学に作り、 $^7\text{Li} + \text{p}$  反応で 6.17MeV ガンマ線を発生させて U や Th に照射して光核分裂を研究していた。

## 2. 1960—1970 年の核分裂

1960 年代に 2 種類の実験データとそれらを説明する理論が提唱され、核分裂メカニズムに対する分裂核の殻構造の影響がどれだけ支配的であるかが解明されはじめる。実験データの一つは、ソ連の Polikanov らによる (*Sov. Phys. JETP* **15**, 1016 (1962).) spontaneously fissioning isomer の発見である。彼等は、 $^{242}\text{Am}$  に 14 ms で自発核分裂壊変する異性体が存在することを示したが、その後の研究から、これは核の形状が異なる shape isomer であることが分かる。また、核分裂共鳴断面積が一定エネルギー間隔でグルーピングした微細構造を持っていることが実験的に示された。これらの新しい実験データは、ロシアの Strutinsky が提唱した、荷電液滴模型に single particle effects を組み込む新しい手法で理論的によく説明できた (*V. M. Strutinsky, Nucl. Phys.* **A95**, 420 (1967).)。その結果、荷電液滴模型に分裂する核の陽子・中性子が持つ殻構造を組み入れて変形していく核の potential energy surface を計算する必要があることが分かった。殻効果の導入により、変形に伴って生じる fission barrier は一つ山ではなく、二つ山の double humped barrier となることが分かった。二つのポテンシャルの谷の存在により shape isomer が生まれ、それぞれの谷の励起順位との共鳴現象によって、共鳴ピークのグルーピングが説明された。

## 3. 1970—1980 年代の核分裂理解 — Bimodal fission

1970 年代になると、核分裂する核と分裂して生成する分裂片核の殻構造が共に働いて核分裂の様式 (mode) が変わることが示された。即ち、Los Alamos の D. C. Hoffmann (後に Berkeley の教授)らと Livermore の K. Hulet らは、100–104 番元素の同位体の自発核分裂では対称な質量分割が主流になり、同一の質量分割に対して、運動エネルギー分布には二つの成分が混在することを発見した。全運動エネルギー分布を二つの正規分布で解析すると、一つは 230MeV 辺りに、もう一つは 200MeV 辺りにピークをもつ成分から成っていた。同じ対称質量分割の方向に分裂する核が、一方はあまり変形しないうちに千切れ、他方は変形してから千切れたと考えられ、これまでの two-mode fission とは別に彼等は bimodal fission と命名した。この現象は、励起エネルギーの無い核が自発核分裂する過程において、同じ対称質量分割する方向に変形した原子核がちぎれるまでの変形経路において barrier penetration の確率がほぼ等しい二つの異なる fission paths が存在することを示している。質量収率曲線が分裂する核の (Z, N) と共にどのように変わるかを纏めて、D. C. Hoffmann は Z=100 の Fm 同位体の自発核分裂の質量収率曲線を比較してみた。その結果、 $^{256}\text{Fm}$  は典型的な非対称分裂をするが、中性子数がわずか 2 つ違うだけの  $^{258}\text{Fm}$  はシャープな対称分裂を示していることを見出した。このように中性子数の少しの変化で分裂の様相がこれほど大きく変わることは核分裂現象が生成核の殻構造にも大きな影響を受けていることを示唆している。この場合、真二つに割れた分裂片は Z=50 と N=82 の二つの球形閉殻構造に近い核である。これらの魔法数を持つ生成核は、親核が変形して鞍点 saddle point を少し越した辺りから親核の変形ポテンシャルエネルギーに影響を与え始めて、最終的な千切れる方向などに影響することが、最近のポテンシャル理論計算でも裏付けられている。その結果、分裂核の変形過程で、分裂片の球形閉殻構造のために、早く縊れて球形に千切れようとして、その結果、運動エネルギーは異常に大きくなる。



#### 4. 都立大グループの two-mode fission 研究 (experimental verification and their characterization)

上記 1、2 (3 は最後の段階で参考になった) の歴史的な背景の中で、我々都立大を中心とするグループは、1954 年に Turkevich によって提唱された two-mode fission の実験的な検証とその性質を調べる研究を 1980 年頃から約 20 年間に亘って地道におこなった。その成果を以下に箇条書きして、その意義を簡単に説明する。(なお、two-mode fission が広く認知されるようになったのは、荷電液滴模型に殻構造を組み入れる Strutinsky 法が開発されて、two-fission paths の存在が理論的にも予言されるようになってからである。それまでは、実験データを説明・理解するための working hypothesis としてのみ認知されていた。)

- (1) 対称質量分割生成物と非対称質量分割生成物が異なる角度分布を示すことを確認した (H. Kudo et al., Phys. Rev. C **25**, 909 (1982).)。Bohr の channel 理論によれば、核分裂生成物の入射粒子ビームの方向に対する角度分布は分裂する核の鞍点 saddle point の核状態 (核温度や回転モーメント) によって決まるから、対称と非対称質量分割生成物とで異なる角度分布を示すという実験的データは、それぞれの質量分割に異なる saddle が存在することを実験的に検証したことになる。
- (2) 質量数が  $A=128-134$  の核分裂生成物の運動エネルギー分布には同じ質量の分裂片であっても、2 成分あることが分かった (T. Ohtsuki et al., Phys. Rev. Lett. **66**, 17 (1991).)。対称質量分割生成物のエネルギーは低く、非対称分割生成物のそれは、高い。これまで、two-mode fission は分裂する核の励起エネルギー依存性からのみ論じられてきたが、この実験により、対称分割の過程では十分に伸びてから千切れるのに反して、非対称分裂ではあまり変形しないでコンパクトに千切れることが分かった。
- (3) また、陽子誘起の核分裂を  $^{233}\text{U}$  から  $^{241}\text{Am}$  まで詳細に調べて軽アクチノイド核の対称分裂と非対称分裂の fission barrier の差を求めた (T. Ohtsuki et al., Phys. Rev. C **40**, 2144 (1989); Phys. Rev. C **48**, 1667 (1993).)。P. Möller の理論計算 (Nucl. Phys. **A192**, 529 (1972).) によれば、分裂する核の (Z, N) の関数として二つの barrier の大小関係が変わると予想されている。
- (4) 上記の二種類の運動エネルギーの各成分の励起エネルギー依存性を調べた。これにより、変形過程において saddle から scission までに独立した二つの paths があることを実験的に示した (Y. Nagame et al., Phys. Lett. B **387**, 26 (1996).)。すなわち、軽アクチノイドの核分裂では、高い fission barrier を超える path は長く伸びて scission point に至り (low kinetic energy) 対称質量分割する。他方、低い fission barrier を経る path では、核はコンパクトに縊れて scission に至り、質量は非対称に分割されることが分かった。
- (5) 一つの大きな核が変形して行って、二つの分裂片に千切れる際 scission point の変形の度合い (ここでは degree of elongation  $\beta = (\text{運動エネルギーから求まる charge center 間の距離}) / (\text{二つの球形核が接している場合の charge center 間の距離})$  と定義する) をこれまでに公表されているいろいろな核分裂の系の運動エネルギー実験値から求めてみると、驚くべきことに、非対称分裂では、 $\beta_{\text{asym}} = 1.53 \pm 0.02$ 、対称分裂では  $\beta_{\text{sym}} = 1.65 \pm 0.03$  となった。Bimodal fission の高エネルギー成分では  $\beta_{\text{spher.sym}} = 1.33$  であった。(Y. L. Zhao et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 3408 (1999))。この結果は浅野らの理論計算でも再現された (T. Asano et al., J. Nucl. Radiochem. Sci. **20**, 1 (2004).)。古くから知られていた核分裂片の運動エネルギーの平均値に関する Viola systematics は、書き換えられることになった。そして、Viola の直線は非対称核分裂片の運動エネルギーの systematics を表していることが分かった。
- (6) 二つの分裂の仕方では運動エネルギーが大きく異なるため、それぞれの変形過程で生成される分裂片から放出される中性子数も異なってくるということがわかった (I. Nishinaka et al., Phys. Rev. C **70**, 014609 (2004).)。非対称分裂片から放出される中性子数は Terrell

のよく知られた saw-tooth に似ているが、対称分裂生成物は多数の中性子を放出する。

しかし、分裂片の質量数依存性（勾配）は非対称生成物のそれとほぼ同じで、 $A=100$  辺りでゼロであるが、 $A=130$  近傍では 3.4 と大きくなることが分かった。

## 5. 最近の面白い新データ

最後に、最近の面白い新しいデータを紹介しておく。ドイツ GSI では fragment separator (FRS) を使って、重イオン核反応で生成する  $Z=85$  から  $Z=92$  までの中性子数の異なる同位体を on-line で質量分離し、それを更に加速させて、AI などとのクーロン励起によって核分裂を起こさせ、その質量収率曲線を系統的に観測した。(K. H. Schmidt et al., Nucl. Phys. **A665**, 221 (2000).)。この結果は、Ohtsuki et al.の結果と符合する。

最近のスーパーコンピューターを駆使して、P. Möller は多次元に変形した核の液滴に single particle level の影響を folded Yukawa という方法を駆使して組み入れ、 $^{232}\text{Th}$  と  $^{238}\text{U}$  の potential energy surface を求め、fission path と saddle、scission point での核の形状を示した図を公表している。彼が計算した  $^{232}\text{Th}$ 、 $^{238}\text{U}$  の potential energy surface には symmetric fission valley と asymmetric fission valley とが存在し、高い separating ridge で分けられている。即ち、アクチノイド核の核分裂に二つの独立した fission paths が存在することが、初めて理論的にも示された。この potential energy surface は核分裂する核の殻構造と分裂して生成する予定の fragment shell の両方の影響を受けているので、理論的にも難しい計算になる (P. Möller, private communication (2000).)。potential surface の問題は、あくまでも static なものであり、実際に核変形がどのように進行するかは、mass inertia を考慮した dynamical な計算をする必要がある。mass inertia は変形の形状と殻構造によって変わるので、これらを組み入れた計算を行う必要がある。このような計算の結果 dynamical fission path が決まるが、実験値と比較できる理論計算を行うには、scission point における千切れる間際の形状の表しかたや、核子の運動エネルギー（内部励起エネルギー）と核全体の集団運動エネルギーとのやりとり（散逸テンソル）などをどのように見積もるかなどの問題が解明される必要がある (T. Asano private communication.)。京大・甲南大の阿部、和田、浅野らは two-center shell model から得られる potential surface 上を ground state から scission まで多次元で Langevin 方程式を解いて dynamical な計算を  $^{264}\text{Fm}$  について行った。その結果、3つの fission modes が求まり、それぞれについて質量収率曲線、運動エネルギー分布などの理論計算結果が、実験値と比較できるほどに求まった。 (“Dynamical Calculation of Multi-Modal Nuclear Fission of Fermium Nuclei”, T. Asano, T. Wada, M. Ohta, T. Ichikawa, S. Yamaji, H. Nakahara, J. Nucl. Radiochem. Sci. **5**, 1 (2004).)。質量収率曲線や運動エネルギー分布の実験値と比較できる理論計算値（分布の中央値のみならず分散など）が求まったことは、私が知っている範囲ではこれが最初である。

核分裂は発見されてから 65 年余りになるがようやくここ数年の実験結果から分裂メカニズムに大きな影響を与える因子が明確になってきたと思える。しかし、核分裂現象をさらに理解するためには、上記の通り、moment of inertia や dissipative force に関する理論的な取扱い方が解決して、dynamical な計算を行えるようになるまでは、スーパーコンピューターなどが開発されても、依然として、困難な未解決の問題として残るであろう。また、より重い超重元素の同位体では hexa-decapole deformation が安定化されるので、その自発核分裂では、どのような fission が支配的になるのか。symmetric fission は bimodal fission なのか、3 体核または 4 体分裂は無いのかなど、まだまだ興味は尽きない。

(名大年測七) ○小田寛貴

歴史学や考古学の資料について  $^{14}\text{C}$  年代測定を行う本来の目的は、その資料が何らかの役割を持った道具として歴史の中に登場した年代を探究するところにある。しかし、 $^{14}\text{C}$  年代測定によって得られる結果は、歴史学的に意味のある年代そのものではない。実際に、木製資料の  $^{14}\text{C}$  年代はそれが作製された年代よりも一般に数十年以上古い値を示す。この誤差は、測定部位が必ずしも最外年輪ではないことのほかに、木材が一定期間乾燥や保管された後に道具に加工されることなどに由来するものであり、old wood effect とよばれている。

加速器質量分析法(AMS)の登場により、古文書や古経典など歴史時代の資料についても  $^{14}\text{C}$  年代測定を行うことが原理的には可能となるに至った。しかし前述のとおり、古文書・古経典の  $^{14}\text{C}$  年代が、書写された年代と一致するか否かという点が問題となる。本研究では、この問題点に着目をし、まずは、書風・奥書・記述内容などから書写年代が判明している古文書・古経典などについての  $^{14}\text{C}$  年代測定を行った。奈良時代から江戸時代にかけての年代既知資料の結果から、和紙は old wood effect による年代のずれが小さいことが示され、 $^{14}\text{C}$  年代測定によって古文書・古経典の書写年代を判定することが実質的にも可能であることが結論付けられた。和紙の old wood effect が小さいことの理由として、楮・雁皮など、生育期間の短い低灌木の枝から生産されること、また、文書料紙の大部分を占める楮紙は長期保存により墨での書写に適さなくなる「風邪をひく」現象をおこすために通常は漉かしてから数年のうちに文字が書かれることを挙げることができる。

こうした年代既知資料の研究成果の上に立ち、年代未詳の和紙資料についても  $^{14}\text{C}$  年代測定を実施した。特に古筆切とよばれる古写本の断簡についての測定である。平安・鎌倉時代に書写された物語や家集の写本で、完本の形で現存しているものは極めて稀である。それゆえ、古筆切は、断簡とはいえ、稀少な写本の内容や筆跡を伝えるものなのだが、その美しい筆跡を手本とした後世の写し・臨書や、掛け軸などにするために作製された偽物なども多く含まれている。それゆえ、古筆切の高い史料価値も書写年代や筆者が不明のままでは、潜在的なものにすぎないことになる。そこで、写し・臨書の可能性があるもの、偽物である疑いのあるものについての  $^{14}\text{C}$  年代測定を行った。例えば、藤原行成筆とされる佚名本朝佳句切については、確かに行成の活躍した時期のものであるとの結果が得られた。この古筆切は飛雲紙という茜雲を模した藍色の繊維が漉き込まれた装飾料紙に書かれているが、測定の結果、現存する最古の、しかも最大の飛雲をもった飛雲紙であることが明らかとなった。また、歌道の上で神格化されている藤原定家の書と伝えられる古筆切の中からは、 $^{14}\text{C}$  年代測定により近世以降の写し・偽物が検出された。古筆切の多くには、その書写者の名を記した極札という鑑定書が付いている。しかし、古いものや歴史上有名な人物の筆とされるものほどその根拠は薄く、現在の書跡史学の視点から判断すると極札とは異なる人物の書と考えられる古筆切も多く存在している。例えば、三輪切と総称される古筆切の一群があるが、これなどは平安時代の俊寛僧都の筆と伝えられているものの、書風などからは鎌倉期のものと判断できる古筆切である。本研究では、この三輪切についても  $^{14}\text{C}$  年代測定を行い、極札にある俊寛の手になるものではなく、まさに書跡史的判断のとおり鎌倉時代に入って書かれた写本の断簡であることを示した。

Radiocarbon dating of the ancient Japanese document and kohitsugire calligraphy

ODA, H.

アクチニドや核分裂生成物のうち水溶液中で特に3価以上の高原子価状態をとる金属イオンは、加水分解反応により水酸化物錯体を生成し、さらに多核錯体や無定形のコロイドへと成長することが古くから知られている。これら錯体の熱力学的安定性に関する研究は多くの研究者によりなされてきたが、例えば4価イオンの単核加水分解種の溶解度積として報告されている値の間には数桁のばらつきが見られる場合があり、どの値が採用されるべきか議論が分かれるところである。この問題は、例えば放射性廃棄物処分の数万年以上に及ぶ長期安全評価において、不確実性の増大を招くことにつながるため、長半減期核種の熱力学データの信頼性向上が強く望まれている。

本研究では、水溶液内における4価金属イオンの安定性を検討するため、見かけの溶解度のより再現性の高い測定手法を提案するとともに、多核錯体やコロイドの生成が溶解度に及ぼす影響を解釈するモデルを提案した。即ち、溶解度制限固相が無定形コロイドや酸化物であることを確認するとともに、見かけの溶解度の限外ろ過フィルター孔径依存性(分画分子量3 k · 1 0 0 k D a)を調べることにより溶存種の粒径分布を求め、単核錯体としての溶解度、溶解度積を算出した。また、溶媒抽出実験等から求まる単核錯体の加水分解定数をもとに、加水分解種を構成する中心金属イオンおよび水酸化物イオン等を剛体球として扱う簡単なモデルを用い、多核錯体のそれを解析的に推定した。これらの検討により算出した溶解度は、安全評価において特に重要な中性pH域での実験値を大きく下回ることから、実験で得られる溶解度は単核錯体によるものではなく、微小なコロイド種等を含むために過大解釈されている可能性があることを示唆した。本手法は核分裂生成物である4価ジルコニウムイオン等にも適用可能である。

また、有機酸共存下における溶解度は、有機酸の濃度および金属イオンとの錯生成定数 $\beta$ の大きさに支配されることを明らかにし、これに加水分解定数を考慮することで、見かけの溶解度の解釈および支配的溶存化学種の予測に成功した。ただ、自然界に存在する有機酸は多様な化学構造を有することから、普遍的なモデルの構築が不可欠である。これら錯体の $\beta$ を、配位子構造および官能基の系統性、類似性を考慮し、溶媒抽出法により取得するとともに、 $\beta$ を整理するモデルを提案した。このモデルの考え方は、化学構造が不均質なフミン物質にも応用可能であると考えられ、水酸化物イオンなどの無機イオンと有機物質が存在する環境水中での多価金属イオンの挙動の体系的な理解に役立つ考え方として期待できる。

Thermodynamic study of the actinide and lanthanide hydrous oxides

SASAKI, T.