

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25800150

研究課題名(和文)化学状態によって変化する ^{235}mU と ^{229}mTh の核壊変特性の解明研究課題名(英文)Variations of the decay modes of ^{235}mU and ^{229}mTh depending on the chemical environment

研究代表者

笠松 良崇 (Kasamatsu, Yoshitaka)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：70435593

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：低エネルギー電子用の高効率分光測定器や反跳核分離装置、真空紫外光測定装置などを開発し、さらに放射化学的技法を駆使し、様々な化学状態の ^{235}mU および ^{229}mTh 試料を調製して、その崩壊観測を実施した。

^{235}mU が化学状態に依存して半減期だけでなく、内部転換電子スペクトルも変化することを観測し、核崩壊の化学状態依存性を直接的に議論することができた。また、 ^{229}mTh に関しても、その崩壊事象を観測することはできなかったが、娘核種の妨害などを明確化し、今後の研究に有益な情報を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：We developed the high-efficient spectrometer for low-energy electrons, the collection apparatus for recoil products, and the detection system for vacuum-ultraviolet photons from ^{229}mTh . We prepared ^{235}mU and ^{229}mTh samples with several kinds of chemical forms and conducted electron detection for ^{235}mU samples and photon detection for ^{229}mTh samples using these apparatuses.

Variation of the electron spectrum in addition to the half-life depending on the chemical form was observed for ^{235}mU . We were able to directly discuss the influence of the orbital elections on the nuclear decay of ^{235}mU . For ^{229}mTh , photons emitted from ^{229}mTh were not observed although the Cherenkov light originating from the decays of the daughter nuclides of ^{229}mTh was detected. This is important result to discuss the decay properties of ^{229}mTh taking into account the results previously reported.

研究分野：放射化学

キーワード： ^{229}mTh ^{235}mU 核異性体 内部転換

1. 研究開始当初の背景

原子とは、その中央に電氣的にプラスに帯電した非常に小さな原子核を持ち、その周りをマイナスの電荷を持つ電子が取り囲むという構造を持つ。一般的に、原子核とその軌道殻電子の関係は、「りんごと山手線」や「ビー玉と野球場」に例えられるほど空間的な広がり大きな差があり、互いにほとんど相互作用し合わないものとして取り扱われる。ゆえに、主に軌道殻電子の性質が支配的となる「化学」の世界では、原子核はほとんど影響しないものとしてとらえられ、理論計算においても、一般的に核の寄与は無視して計算する。しかし、軌道殻電子の波動関数は、原子核位置にも小さいながらも存在確率を持つため影響が全くないわけではなく、両者が相互作用しあう現象も存在する。

原子核の崩壊は、単位時間あたりに核が壊変する確率として「壊変定数」が定義されており、一定の半減期を持ってその核の数は減少していく。この壊変定数という値は、原子核や原子の外的環境（熱、圧力、化学状態など）によって決して変化することのない“定数”であると古くは認識されていた。しかし、後に、原子核の崩壊の中には「EC崩壊」と「内部転換」という軌道殻電子が関与する崩壊があり、条件を整えば殻電子の状態によって、ごく稀には化学状態（外殻電子の状態）によって壊変定数が変化することが分かった。これは、それまで定数と信じられてきた壊変定数が化学状態によって観測しうる程の大きな影響を受けるという点で、科学的に非常に興味深い現象であった。さらに、人体に悪影響を及ぼすことのできる放射線を放出するような核種の半減期を変化させることができる可能性は、人類社会的にも大きな価値を持つものとして期待される。しかし、これまで観測された壊変定数（半減期）の変化率は大抵 1%以下の小さなものであった。そのような中で約 5%という突出して大きな半減期変化が報告されたのが ^{235}mU という励起核である。様々な元素の金属板中に埋め込まれた ^{235}mU の半減期が、基板元素の種類によって明らかに変化している様子が観測された。ただし、このような現象のメカニズムが完全に理解されたわけではなく、その詳細な議論はまだなされていない状態である。近年でも理論計算の報告がなされるなどその注目度は高いが、新しい実験結果は報告されていない。さらに興味深い励起核として、 $^{229\text{m}}\text{Th}$ という核種が以前から注目されている。この励起核は、これまで知られている核種の中で最も低い、数 eV という励起エネルギーを持つ。これは通常の励起核のエネルギースケールが keV や MeV である中で突出して極端に低い値であり、それゆえに「電子架橋過程」といったようなこれまでに明確な観測例のない新しい原子核の崩壊が観測される可能性も期待され、大きな興味を引いてきた。また、その崩壊が化学状態によって非常に大

きな影響を受け、劇的に半減期が変化する可能性が指摘されている。理論計算によると、数万%以上も変化する可能性が示されている。それゆえ、非常に多くの実験的試みがなされてきたが、現状では半減期変化どころか、その崩壊自体も明確には観測されていない。

我々は、これまでも $^{229\text{m}}\text{Th}$ の崩壊の観測を試みてきた。その研究では、 $^{229\text{m}}\text{Th}$ の崩壊を明確に観測することはできなかったが、逆にそれ以前に $^{229\text{m}}\text{Th}$ 由来の可能性が報告されていた観測例が $^{229\text{m}}\text{Th}$ 由来の事象ではないことを示すことができた。今回、新たな手法でこれら興味深い（特異な）励起核の崩壊を詳細に明らかにする研究を提案した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高エネルギー分解能・高効率の低エネルギー電子測定器を開発し、化学状態によって原子核の崩壊が劇的に変化する特異な励起核 ^{235}mU および $^{229\text{m}}\text{Th}$ の壊変過程を詳細に調べることである。また、 $^{229\text{m}}\text{Th}$ に関しては、化学状態によってガンマ線遷移（真空紫外線放出）を起こすため、真空紫外線検出も試み、その壊変機構を明らかにする。

3. 研究の方法

● 装置開発

^{235}mU は ^{239}Pu からの α 壊変によって生成される。 α 崩壊では反跳エネルギーが大きいので、 ^{239}Pu の薄い試料を作成すると、表面から壊変した ^{235}mU が飛び出してくる。これを反跳核と呼ぶ。この反跳核はプラスの電荷を持つため、マイナスの電荷をかけた金属板に捕集することで、迅速で簡易的に ^{235}mU だけを分離して測定試料とすることができる。 ^{235}mU の 26 分という半減期を考慮して、迅速にこういった試料を作成するための反跳核捕集装置を作成した。また、 $^{229\text{m}}\text{Th}$ も ^{233}U の α 崩壊の生成物として得ることができるため、 $^{229\text{m}}\text{Th}$ 用にも同様の装置を作成した。開発した装置の捕集効率とその印加電圧やチャンバー圧依存性などを調べるために、 ^{228}Th 試料を用いて性能テスト実験を行った。 ^{228}Th の α 崩壊生成物である ^{224}Ra は、半減期 3.7 日で α 崩壊するため、非常に観測しやすく、捕集効率を測定するのに適していた。

これと並行して、上記装置から取り出した金属板の試料をそのまますぐに測定チャンバーに入れ、電子測定を行うための低エネルギー電子の分光測定装置を開発した。これは、直径 77 mm の大面積マルチチャンネルプレート (MCP) を使用し、試料と測定器との間の距離をできるだけ短くすることで高効率を実現した。電子のエネルギー測定は、通常のように磁場によって曲げたりスリットを使用すると効率が劇的に悪くなるため、電子の通路にメッシュを張り、可変の阻止電位を印加する方法を採用した。開発した装置の写真を図 1 に示す。装置作成後、実際の効率やエネルギー分解能は、低エネルギーのオー

エ電子放出核種である ^{88}Zr を用いて確認した。将来計画としては、さらに効率を上げるために、チャンパー全体に磁場を作り、電子が検出器の方へ収束するような改良も考慮している。

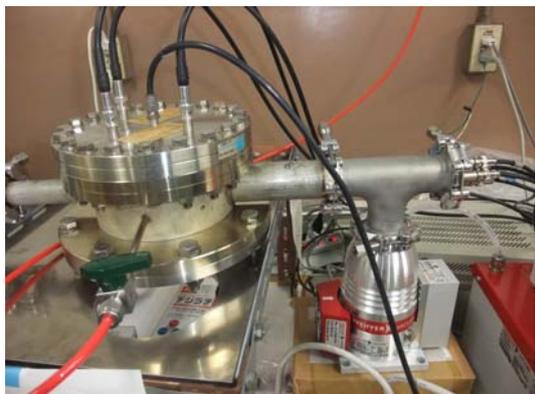


図 1. 電子分光装置の全体図

また、さらに並行して、 $^{229\text{m}}\text{Th}$ 研究用の真空紫外光測定装置の開発を行った。過去の我々の研究の経験から、光電子増倍管を用いた低バックグラウンド光子測定にてカウンターの時間依存性を測定するには、高電圧を印加したままの状態での試料交換が必要であることが分かっていたため、真空ゲートバルブを設置した光子測定装置を開発した。

● 試料作成手法の開発

装置開発と並行して、測定試料作成方法の確立を目的とした実験を行った。 ^{239}Pu の取り扱いのためにグローブボックス等の環境を整え、化学分離による精製と電着線源、水酸化物沈殿線源を作成した。また、 $^{235\text{m}}\text{U}$ 試料を様々な金属板に打ち込んだ試料以外に、金属板表面のウランと反応ガスを接触することで化学反応を起こす手法も開発した。さらに、一度金属表面に捕集した試料の $^{235\text{m}}\text{U}$ を水に溶解し、化学操作によって化学状態を水酸化物沈殿やフッ化物沈殿等に迅速に調製する手法も確立した。

● $^{235\text{m}}\text{U}$ の電子測定

反跳核として $^{235\text{m}}\text{U}$ を得るために ^{239}Pu の電着試料および沈殿試料を用いた。また、反跳核捕集装置内を真空にして銅板中に打ち込んだ試料や窒素ガスを満たすことで銅板表面に付着させた試料、さらにそこにフッ化水素ガスや塩化水素ガスを反応させた試料など、様々な化学状態の試料を作成した。また、銅板表面に捕集後、水に溶解し、水酸化ユーロピウムに共沈させた試料も作成した。その後、電子測定器に入れて、内部転換電子の測定、半減期測定を行った。効率良く電子を観測できた試料に対しては、実際に電子のスペクトル測定を行った。 $^{235\text{m}}\text{U}$ は、一度分離後も半減期 26 分で ^{239}Pu 試料中に生成され続けるので、何度も ^{239}Pu から分離することで測定する半減期の精度を高めた。

● $^{229\text{m}}\text{Th}$ の実験

予算申請当初の予定では、 $^{235\text{m}}\text{U}$ の測定がある程度終わった後にその装置を改良し、 $^{229\text{m}}\text{Th}$ 用に改良し、内部転換電子の観測に挑戦する予定であったが、 $^{235\text{m}}\text{U}$ の研究が進むにつれて、広がりを見せて行ったため、予定を変更し、まずは $^{229\text{m}}\text{Th}$ の紫外線測定を進めることとした。

過去に光子測定の報告がなされた実験よりもはるかに多くの $^{229\text{m}}\text{Th}$ の試料を使用するために、京都大学原子炉実験所に開発した装置を設置し、約 200 mg の ^{233}U を用いて実験を行った。イオン交換法により ^{233}U から $^{229\text{m}}\text{Th}$ を化学分離し、その後、真空下で設置できる上に非常に薄い水酸化沈殿試料、もしくはフッ化物沈殿試料として、光子測定を行った。 ^{233}U 試料中での $^{229\text{m}}\text{Th}$ の成長時間を変更して実験を行い、幅広く想定されている $^{229\text{m}}\text{Th}$ の半減期に対応した。

さらに、イオン交換分離では、その分離中の Th の化学状態での半減期が短かった場合には、 $^{229\text{m}}\text{Th}$ の観測ができないことが想定される。そこで、過去に光子測定が報告されていると同様の試料として、反跳核をそのままフッ化マグネシウムのガラス中に打ち込んだ試料も作成し、この時の $^{229\text{m}}\text{Th}$ の成長時間も変更しながら光子測定を行った。

4. 研究成果

● $^{235\text{m}}\text{U}$ の電子測定

反跳核捕集装置の性能を ^{228}Th - ^{224}Ra 試料を用いて評価することができた。この時の結果の一例を図 2 に示す。高い効率で反跳核を得るための条件と溶液化するための条件を決定することができ、国内外の学会で発表し、学術論文としても発表することができた。

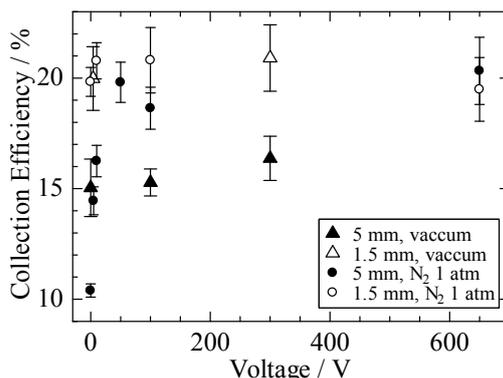


図 2. ^{224}Ra の捕集効率の印加電圧依存性
試料と捕集版の距離は 1.5、5 mm、チャンパー内は真空もしくは窒素ガス 1 atm

実際に $^{235\text{m}}\text{U}$ を用いた電子測定においては、真空中で銅板の中に $^{235\text{m}}\text{U}$ を打ち込んだ試料と窒素ガス中に捕集し、銅板表面に付着させた試料とで結果を比較すると、打ち込んだ試料では、電子の検出効率が非常に低くなることが分かった。銅板表面に捕集した場合には、低エネルギーの電子が十分に高い効率で試料から飛び出してくることがわかり、電子ス

ペクトルを得ることもできた。電子のカウントレイトの時間依存性を観測した結果の一例として、銅版表面に捕集した試料に対する結果を図3に示す。さらに、化学状態を変更するために反応ガスを吹き付ける実験と、一度溶液化し、共沈試料を作成する実験を行ったが、共沈試料では、妨害となる電子放出が観測され、研究に適さないことがわかった。フッ化水素ガスと塩化水素ガスを反応させた試料に関しては、十分に高い効率で電子を観測することができた。さらに、金属板表面に捕集した試料と比較して半減期が1%以上も異なる結果が得られた。また、電子スペクトルに関しても明確に異なる結果が得られた。これに関して、6d軌道電子状態を考慮して非常に興味深い議論を実施することができたため、現在学術論文にまとめている。また、理論計算を行うために共同研究を広げている。

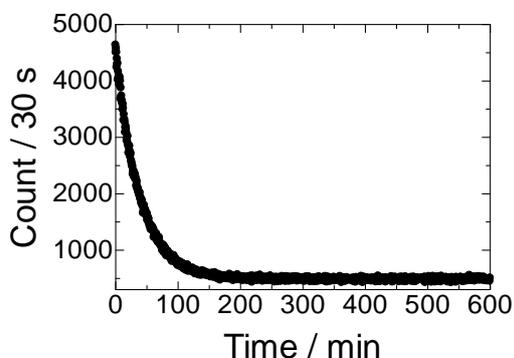


図3. $^{235\text{m}}\text{U}$ 試料の電子検出数の時間依存性

● $^{229\text{m}}\text{Th}$ の実験

^{233}U から $^{229\text{m}}\text{Th}$ をイオン交換法で分離した実験に関しては、成長時間を短く 1-2 時間とした場合バックグラウンドとほぼ同等のカウントレイトとなり、真空紫外光が放出されていないことが分かった。妨害となる光子放出もなかったため、この結果から明確に $^{229\text{m}}\text{Th}$ 由来の光子放出が検出限界以下と少ないことがいえる。これに対して、成長時間を 10 時間以上にとると、測定開始後すぐに数時間の半減期で減衰する光子放出成分が観測された。さらにその後、徐々に光子のカウントレイトが上昇していく様子が観測された。カウントレイトの増加に関しては、 ^{229}Th の娘核種の中でチェレンコフ光を放出するベータ崩壊核種が時間とともに成長することがその原因として考えられた。そこで、減衰する光子放出に関しても娘核種からのチェレンコフ光かどうかを確認するため、測定直前にさらに ^{229}Th を精製する実験を実施した。この試料に対しては減衰する光子放出が観測されなくなったため、やはり減衰する光子放出も娘核種由来であり、 $^{229\text{m}}\text{Th}$ 由来でないと考えられた。

過去に 6 時間の半減期で減衰する光子放出が観測された報告に対して、今回の実験ではその約 400 倍の量の ^{233}U を使用しても光子放

出を観測することができなかった。この原因として、過去の実験で観測された結果も娘核種由来の光子であった可能性と双方の実験で化学状態が異なるため、半減期が異なり、結果が異なった可能性が考えられた。そこで、我々も過去の報告と同様の試料を作成し、その光子測定を行うために、 ^{233}U からの反跳核をフッ化マグネシウムに打ち込んだ試料に対して光子測定を実施した。この結果を図4に示す。一成分ではないが、対数的に減衰する光子放出成分が観測され、数時間の半減期の成分も含まれていた。この光子放出の原因を調べるために $^{229\text{m}}\text{Th}$ の成長時間を変更した測定を行った。結果として、やはり娘核種のチェレンコフ光がその原因であると我々は考察している。

最近、Nature 誌に $^{229\text{m}}\text{Th}$ の崩壊の観測に成功したという画期的な成果が報告された。我々はその結果をとても有意義なものにとらえ、その結果を元にして、我々の目的となる化学状態に依存した核崩壊の様子を調べるための研究準備を進めている。

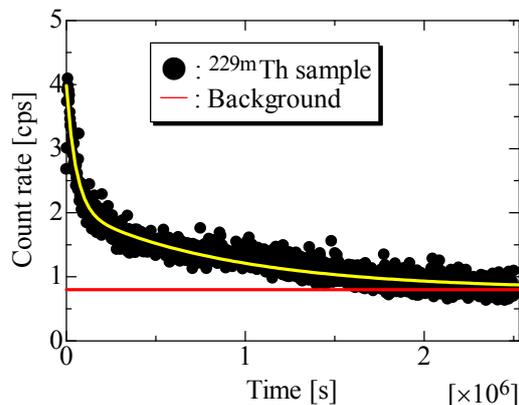


図4. フッ化マグネシウム中に打ち込んだ $^{229\text{m}}\text{Th}$ 試料に対する光子測定結果。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Y. Shigekawa, Y. Kasamatsu, and A. Shinohara, Development and evaluation of a Collection Apparatus for Recoil Products for study of the deexcitation process of $^{235\text{m}}\text{U}$, Rev. Sci. Instrum. 87, 053508/1-5 (2016). 査読有
DOI: 10.1063/1.4950900
- ② Y. Yasuda, Y. Kasamatsu, Y. Shigekawa, T. Ohtsuki, K. Takamiya, and A. Shinohara, Search for ultraviolet photons from precipitated $^{229\text{m}}\text{Th}$ samples, KURRI PROGRESS REPORT 2014, 2014, 139, (2015). 査読無
<http://www.rri.kyoto-u.ac.jp/PUB/report/PR/ProgRep2014/ProgRep2014.htm>
1

[学会発表] (計 8 件)

- ① 重河優大、笠松良崇、安田勇輝、篠原厚、化学状態に依存した $^{235\text{m}}\text{U}$ の半減期変化の測定、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24-27 日、京都。
- ② Y. Shigekawa, Y. Kasamatsu, and A. Shinohara, Development of the collection apparatus for recoil products and spectrometer of low-energy internal-conversion electrons to study the deexcitation process of $^{235\text{m}}\text{U}$, Internal Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 15-20, Dec, 2015, Hawaii, USA.
- ③ Yudai Shigekawa, Yoshitaka Kasamatsu, Yuki Yasuda, and Atsushi Shinohara, Spectroscopy of low-energy conversion electrons to investigate the deexcitation process of $^{235\text{m}}\text{U}$, The 2nd International Symposium on Interactive Materials Science Cadet Program, 18-19, Nov, 2015, Osaka, Japan.
- ④ 安田勇輝、笠松良崇、重河優大、高宮幸一、大槻勤、三頭聰明、篠原厚、低エネルギー励起核 $^{229\text{m}}\text{Th}$ の脱励起過程における真空紫外光測定、第 59 回放射化学討論会、2015 年 9 月 25-27 日、宮城、日本。
- ⑤ 重河優大、笠松良崇、安田勇輝、篠原厚、 $^{235\text{m}}\text{U}$ の壊変過程の解明を目指した低エネルギー内部転換電子分光測定、第 59 回放射化学討論会、2015 年 9 月 25-27 日、宮城、日本。
- ⑥ Yoshitaka Kasamatsu, Yuki Yasuda, Yudai Shigekawa, Atsushi Shinohara, Koichi Takamiya, Tsutomu Ohtsuki, Search for ultraviolet and visible rays from $^{229\text{m}}\text{Th}$, Fourth Joint Meeting of the Nuclear Physics Division of the American Physical Society and the Physical Society of Japan (Hawaii 2014), 7-11, Oct, 2014, Hawaii, USA.
- ⑦ Yudai Shigekawa, Yoshitaka Kasamatsu, Atsushi Shinohara, Development of the collection apparatus for recoil products for study of the deexcitation process of $^{235\text{m}}\text{U}$, Fourth Joint Meeting of the Nuclear Physics Division of the American Physical Society and the Physical Society of Japan (Hawaii 2014), 7-11, Oct, 2014, Hawaii, USA.
- ⑧ 重河優大、笠松良崇、篠原厚、U-235m の脱励起過程の研究に向けた反跳核捕集装置の開発、第 58 回放射化学討論会、2014 年 9 月 11-13 日、名古屋、愛知。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

笠松良崇 (KASAMATSU, Yoshitaka)

大阪大学・大学院理学研究科・講師
研究者番号：70435593

(2) 研究協力者

重河優大 (SHIGEKAWA, Yudai)
大阪大学・大学院理学研究科

安田勇輝 (YASUDA, Yuki)
大阪大学・大学院理学研究科