核データニュース，No.72 (2002)

話題・解説（II）

Th-229m の探索
（未発表データを含めた実験的アプローチの紹介）

東北大学金属材料研究所（IMR）
三頭　聰明*
東北大学原子核理学研究施設（核理研）
結城　秀行
* mitsug@imr.tohoku.ac.jp

私たち東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設（大洗施設）、東北大学原子核理学研究施設（核理研）、大阪大学、金沢大学、京都大学原子炉実験所の核化学グループは、自主的な共同研究として 1999 年より「紫外線励起が可能な原子核」と考えられている Th-229 の核異性体の探索を行っている。大洗施設のアクチノイド実験棟は、約 100μg の Th-229（半減期 7340 年）、Th-229m の製造に使用できる Th-230（半減期 75400 年）2 mg を保有し、核理研の電子ライナックではトリウムの照射が可能であるなど、本研究グループは世界的にみても Th-229m の探索に恵まれた環境にある。

1. はじめに

変形核であるアクチノイド核の構造は複雑で、単一核子の軌道エネルギーが異常に接近することも起こりうる。その代表的な例が ^{235}U と ^{229}Th であり、古くから第 1 励起レベルのエネルギーは 100 eV 以下であることが知られていた。このような低い励起エネルギーの決定そのものが難しく、いずれも未だ完全なデータは得られていない。

^{235}U については、基底状態 $7/2^-[743]$に非常に近いエネルギーに $1/2^+[631]$の核異性体レベルが存在することが予見され、主として内部転換電子の測定によって、文献では励起エネルギー約 78 eV、半減期約 25 分とされている。しかし、清水栄等はエネルギーについて約 26 eV の値を主張し、決着しているという状況ではない。

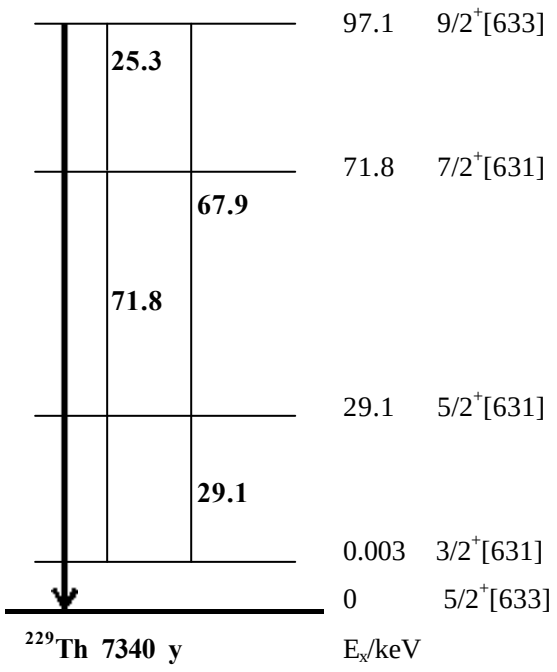
^{229}Th についても ^{235}U と同じように、基底状態 $5/2^+[633]$の近くに $3/2^+[631]$レベルの存在が予見されていたが、そのエネルギーと寿命の測定は更に困難であった。表－1 に ^{229}Th の第 1 励起レベル $3/2^+[631]$のエネルギー測定の歴史を示した。親核種 ^{233}U のαスペクトルの解析によって、1976 年に Kroger と Reich が約 100 eV と報告したのが最初の実験である[1]。この値は ^{235m}U の励起エネルギーより大きいので、後に述べる電子架橋遷移

の研究と原子核励起の試みは、^{235m}U の方が容易と考えられ、^{229m}Th への興味は余り大きくならなかった。その後、1990 年になって Reich と精密γ線スペクトロスコピーの第 1 人者の R.G. Helmer がγ線スペクトル測定によって−1 ± 4 eV [2]、それとは独立に R.G. Burke 等が ^{230}Th の(d,t)散乱によって 5 eV 以下[3]とのデータを発表し、未だ正確にエネルギーは判らないものの異常に低い励起エネルギーであることが知られることとなった。その後、1994 年に Helmer と Reich は装置を改良して統計的精度を向上させた測定によって 3.5 ± 1.0 eV との値を報告し、今日ではこの値が一応正しいものと認められている[4]。

表−1　^{229m}Th の励起エネルギー測定の歴史

Authors	Method	Results
L.A. Kroger, C.W.Reich 1976	α-decay of ^{233}U	$3/2^+$ level at about 100 eV
C.W. Reich. R.G. Helmer 1990	γ-ray spectroscopy of ^{233}U	−1 ± 4 eV
R.G. Burke, P.E. Garrett, et al 1990	Angular distribution from ^{230}Th(d,t)^{229}Th reaction	$3/2^+$ level, less than 5 eV
R.G. Helmer, C.W. Reich 1994	γ-ray spectroscopy of ^{233}U	3.5 ± 1.0 eV

2. 1994 年 Helmer-Reich 測定の意味とその問題点



図−1　Helmer-Reich 測定の考え方

1994 年の Helmer と Reich の測定の基礎となった考え方を図−1 に示す。Even-Odd 核の ^{233}U（基底状態は 5/2+[633]）のα遷移では、^{229}Th の基底状態 5/2+[633] への遷移が卓越的であるが、励起状態へのα遷移も十分観測可能で、97.1 keV と 148.1 keV レベルへの遷移では、回転帯のカスケードγ遷移に ^{229m}Th へのクロスオーバー遷移が観察される。基底状態への直接遷移のエネルギーとクロスオーバーカスケードのエネルギーの和との間のエネルギー差を検出するというのが基本的な考え方で、97.1 keV と 148.1 keV レベルからのクロスオーバーカ

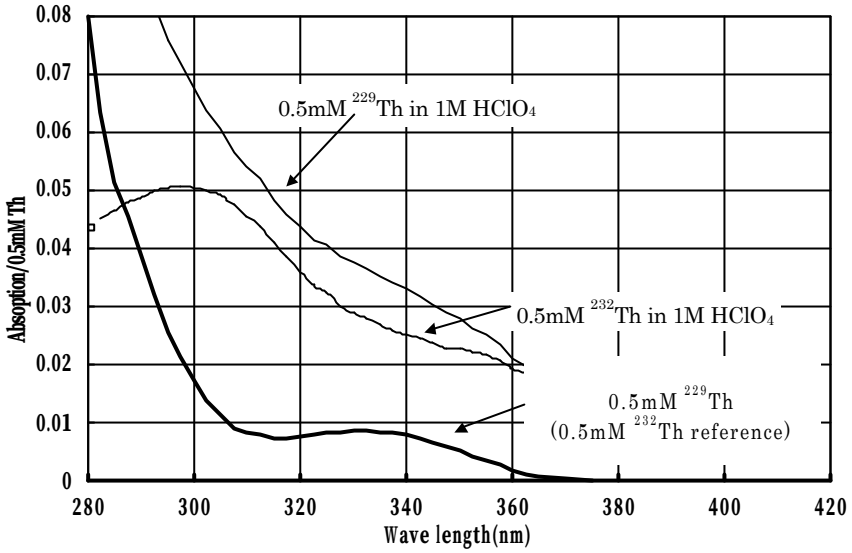
スケードについて、合計 4 組のエネルギー差 (97.1– (25.3+71.8) = 0.00699 ± 0.0022 keV, 97.1 – (67.9+29.1) = 0.0028 ± 0.0031 keV, (148.1–146.3) – (118.9–117.1) = 0.0036 ± 0.0006 keV, (148.1–76.4) – (146.3–74.6) = 0.0029 ± 0.0010 keV) を求め、その統計的平均が 3.5 ± 1.0 eV となったというのが 1994 年の報告の骨子である。図－1 は 97.1 keV レベルからのクロスオーバー遷移を示したものである。検出器は Ge 検出器であるので、97.1 keV γ線によって生成される電子－正孔対は約 35000 個であり、3.5 eV のエネルギー差は 1.5 個の電子－正孔対に相当する。この水準に達する再測定は行われておらず、現在はこの報告を信頼するほかないというのが実情である。

さて、3.5 ± 1.0 eV の意味であるが、これは 354.2 nm の紫外線放出に相当し、化学的には 337.7 kJ/mol の発熱反応であることを意味している。トリウムの第 1 イオン化ポテンシャルについては 5.6 から 6.1 eV と報告されているので、^{229m}Th は内部転換電子を放出できない。そのため電子架橋遷移（最外殻近傍の軌道電子を励起軌道へ励起して余分のエネルギーを可視光として放出する）と直接のγ遷移とが競合することになる。内部転換電子放出は自由電子を放出するので選択則は働かないが、電子架橋では軌道間遷移を誘起する必要があるので選択則が働く。即ち、^{229m}Th の崩壊には、化学的効果が強く効くと考えられる。未だ一部の原子核家と核化学家が注目しているに過ぎないが、我々を含めて彼らの興奮を呼んでいるのはまさにこの点である。

3. ^{229}Th 直接励起の試み

三頭は、Helmer-Reich の論文が出てすぐに、京都大学原子炉実験所の重元素化学短期研究会等で純度の高い ^{229}Th を所有していることを紹介し実験のアイデアを募った。しかし、何人かの興味を示す人はあったが見るべき提案は寄せられなかった。三頭が所有している ^{229}Th は、博士課程の学生のためにトレーサとして ^{225}Ac が必要であったので、原研化学部の夏目晴男博士にお願いして 1974 年に ^{233}U から分離してもらったものである。周知のように ^{233}U には微量ではあるが ^{232}U が含まれており、その娘核種 ^{228}Th（半減期 1.9 年）が ^{229}Th より格段に早く成長するので、分離当時は ^{229}Th より ^{228}Th の放射能が格段に強く、^{220}Rn の放出もあって管理に苦労した試料である。それが 25 年以上の保管期間中に ^{228}Th が崩壊して、殆ど純粋の ^{229}Th だけになったものである。

この ^{229}Th を 1M 過塩素酸溶液（Th 濃度 5 x 10^{-4}M）を調製し、^{232}Th の 1M 過塩素酸溶液（Th 濃度 5 x 10^{-4}M）との紫外部の吸収スペクトルを比較したものを図－2 に示す。トリウムには 300 nm 以上の波長域に殆ど吸収はないので、図－2 のスペクトルの縦軸の単位は非常に小さい。太い線で示したスペクトルは ^{229}Th 溶液の吸収から ^{232}Th 溶液の吸収を差し引いたものである。スペクトル測定にあたっては、二つの溶液のα放射能を一致させるために、^{229}Th の娘核種を直前に分離し、等分してそれぞれの溶液に加えた。^{229}Th 溶液の吸収スペクトルには、Helmer-Reich のエネルギーに近い 340 nm 付近に ^{232}Th 溶



図－2　^{229}Th 過塩素酸溶液の紫外部の吸収スペクトル

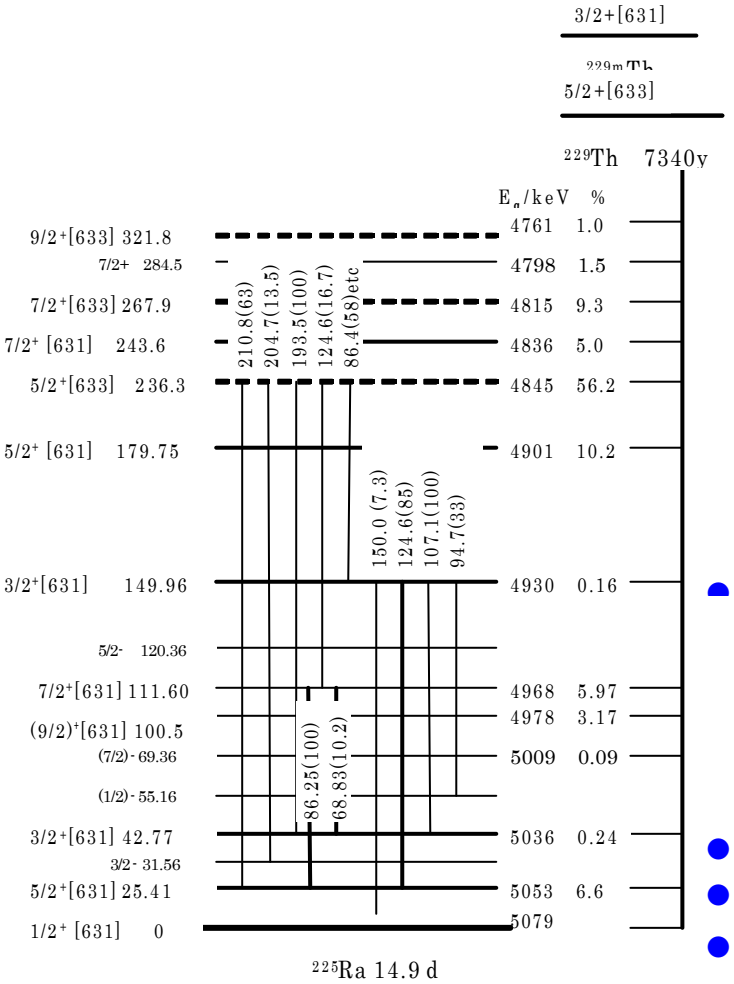
液にはない吸収が認められる。個人的にはこの試みは有望であると考えており、このデータも比較的再現性良く得られるものであるが、シグナルが非常に弱く励起後の発光を検証することが困難で、原子核現象を捕まえているとの確証が得られないという問題が残っている。

4. ^{229m}Th からのγ遷移の検出の試み

Helmer-Reich の論文以降、^{233}U を用いて ^{229m}Th のγ線を検出する実験が行われた。Irvin と Kim は 100μCi（約 10 mg）と 300μCi(30 mg)の 2 種類の ^{233}U 固体薄膜（？）線源を用いて、線源からの発光をモノクロメーターで分光しフォトマルで検出する実験を行った[5]。別に、Richardson、Benton 等は、6 MBq(約 16 mg)の ^{233}U の 3M 硝酸溶液（^{233}U 濃度 0.27M）を用いて、同様の光子検出実験を行った[6]。どちらの実験でも 3.5 eV と 2.5 eV にピークを持つ発光が検出され、前者を ^{229m}Th から ^{229g}Th への直接遷移のγ線、後者を電子架橋によるサテライトピークと報告している。この二つの実験結果は良く一致しており、信頼できるように思われた。しかし、どちらの実験も ^{233}U 線源とモノクロメーターの間に空気が存在するセットアップで実施されたものであった。Utter、Beiersdorfer 等[7]と Shaw、Young 等[8]はそれぞれ独立に追試を行い、Irvin-Kim と Richardson-Benton 等が検出した光子は ^{233}U 線源からの発光ではなく、空気中の窒素による放射線誘起発光であると結論した。

表－1 に述べた実験でも励起エネルギーの測定は、いずれも ^{229m}Th から発生する信号を直接検出したものではなく、間接的に ^{229m}Th の励起エネルギーを決定したものである。今日まで ^{229m}Th からの光子の検出に成功した実験報告はない。我々のグループでは、京都大学原子炉実験所において大阪大学と原子炉実験所の研究者が中心になって、^{233}U から ^{229m}Th を化学的に分離して光子検出を試みているが、信号が非常に弱く未だ確証できる段階に至っていない。Irvin-Kim と Richardson-Benton 等は、^{233}U からのα崩壊において約 2 %が ^{229m}Th を経由するとしているが[9]、Table of Isotopes の第 8 版では僅か 0.16 %程度となっている。この分岐率の検証を含めて、^{229m}Th からの紫外光の検出には未だ時間が掛かりそうである。

5. 核反応による ^{229m}Th の製造

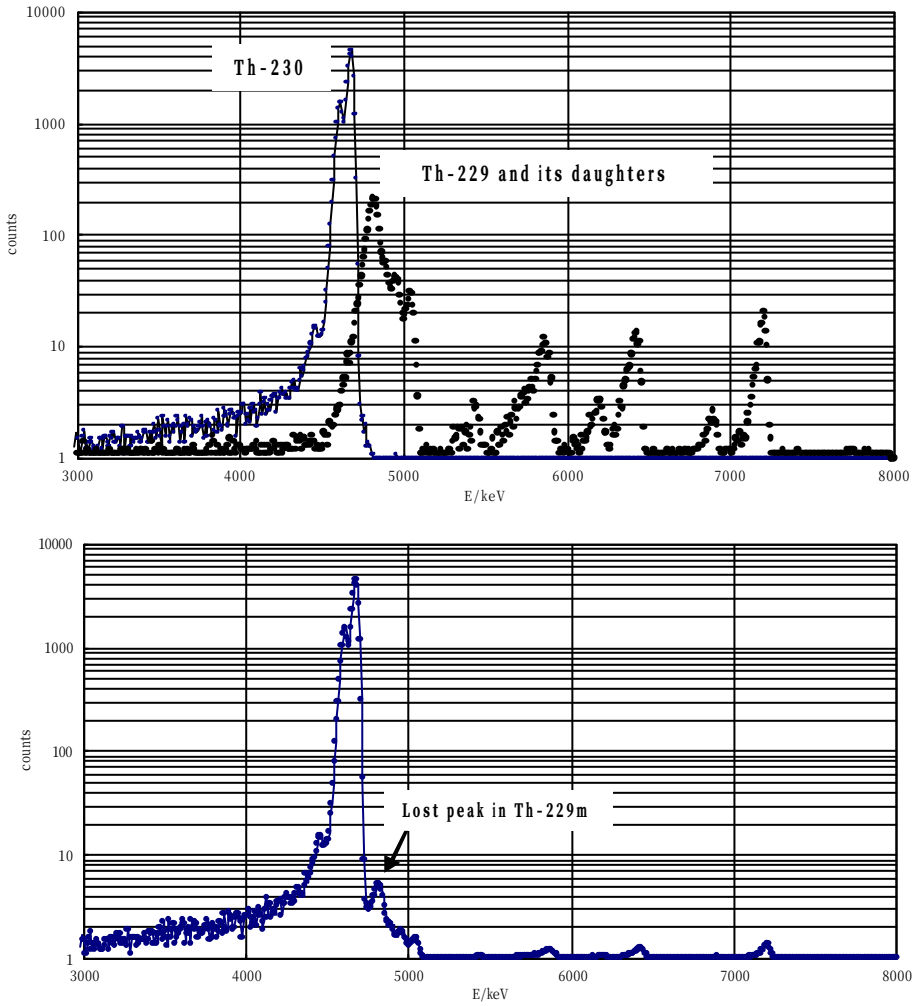


図－3　^{225}Ra の部分レベルスキーム

上記のようないわば閉塞状態に陥って、^{229}Th のα線源を作りスペクトルを測定していた時、新しいヒントを思いついた。図－3 は ^{229}Th の娘核種 ^{225}Ra の部分レベルスキームである。Even-Odd 核のα崩壊では、中性子軌道が一致するレベルへの遷移が強く現れる。図－3 では、破線で示したバンドがそれに相当する。即ち、^{229}Th のα崩壊では ^{225}Ra の 236.3 keV レベル 5/2$^+$[633]への遷移が最も強く観察される。それに対して ^{229m}Th では、149.96 keV レベル 3/2$^+$[631]への遷移に加えて基底状態の回転バンドに属するパリテイ

多重項の 42.7 keV レベル 3/2+[631]と 25.41 keV レベル 5/2+[631]への遷移が強く現れると予想される。更に、基底状態 1/2+[631]への遷移もかなり強いと考えても良さそうである。即ち、^{229m}Th のα崩壊では、そのエネルギーが ^{229}Th よりかなり大きく、寿命も短いと考えられる。

^{229m}Th の製造には、^{230}Th の(γ,n)反応が有望であり、ターゲットは大洗施設で調製し、照射には核理研の電子ライナック第 1 ビームコースの制動放射を利用できる。照射後、核分裂生成物と副反応生成物を迅速化学分離し、αスペクトルを測定する。α線源は、^{229m}Th の生成量が非常に少ないと予想されるので、三頭等が半導体材料中の微量α核種測定のために開発したフッ化サマリウム共沈法を利用する。以上が、基本的な戦略である。問題はターゲットの ^{230}Th と ^{229m}Th を分離できない点である。この考えに基づいたシミュレーションを図－4 に示す。



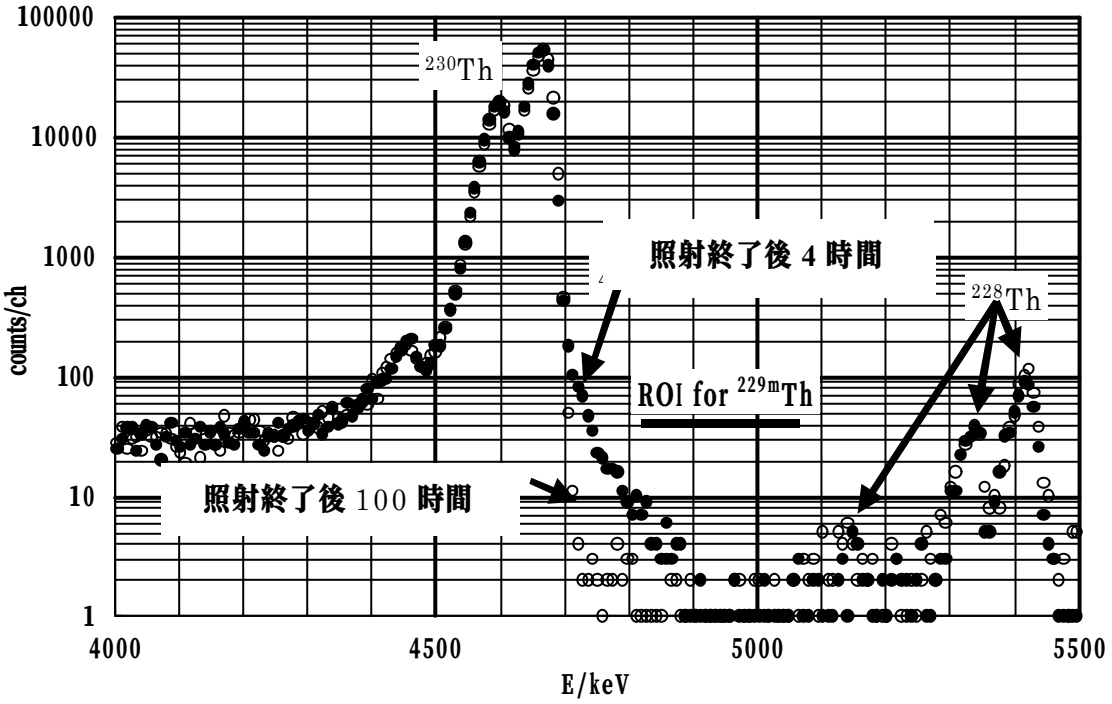
図－4　^{230}Th(γ,n)反応によって ^{229m}Th を製造検出する考え方

上図：^{230}Th と ^{229}Th のαスペクトルの比較。

下図：^{230}Th のαスペクトルに ^{229}Th を 1/500 にして加算したスペクトル。

^{229}Th は ^{225}Ra の 5/2^{+}[633]レベルの回転バンドへのα遷移に相当する主ピークの高エネルギー側に、弱いピークが現れる特異なαスペクトルを持っている。^{229m}Th ではこの主ピークがなくて、高エネルギー側のピーク（エネルギーは大略一致する）が現れると予想したのである。

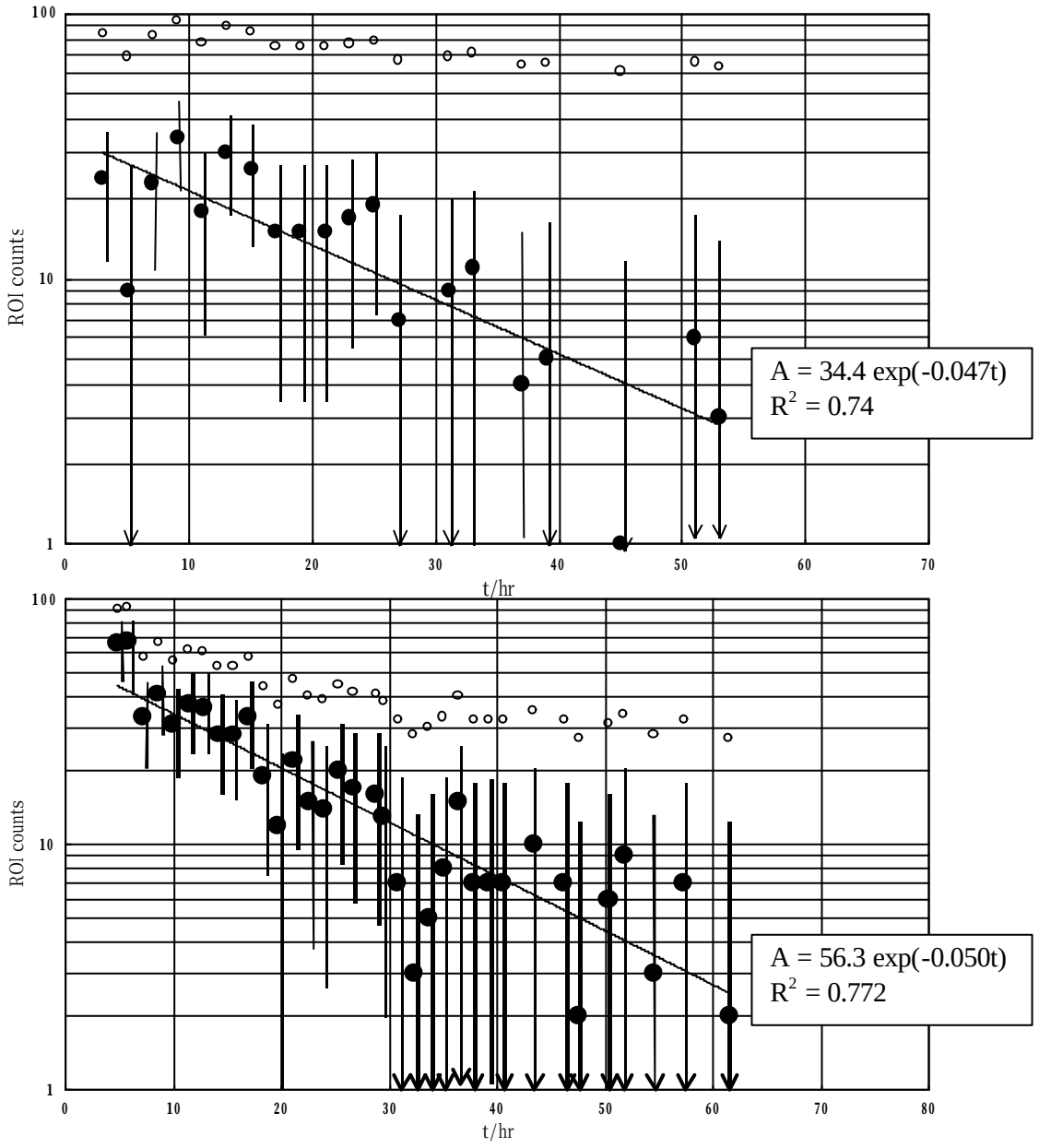
約 30 μg の ^{230}Th を直径 10 mm の 5N のアルミニウム板に電着したターゲットを、最大エネルギー22 MeV と 30MeV の制動放射（電子線電流 100～170 μA）で約 10 時間照射する実験を繰り返した。照射後は、素早くターゲットを硝酸に溶解し（アルミニウムは溶けない）、硝酸型に調製した陰イオン交換樹脂カラムに通して Th(IV)を吸着させ、大部分の核分裂生成物を 8M 硝酸で洗浄除去した。その後、Th(IV)を 1M 程度の塩酸溶液でカラムから溶出させ、担体のサマリウム 50～100 μg を添加後、フッ化水素酸を加えてフッ化サマリウムの沈殿を作り、それをフィルター上直径 30 mm に吸引ろ過し、真空乾燥してα線源を作製した。陰イオン交換法でアルカリ、アルカリ土類、希土類の核分裂生成物とアクチニウム、ラジウム等の副反応生成物は分離除去され、ルテニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデンは、フッ化物沈殿法で除去される。



図－5　30 MeV 制動放射照射ターゲットから分離したトリウムフラクションのαスペクトル

図－5 に測定したαスペクトルの一例を示す。^{230}Th のαピークと(γ,2n)反応生成物 ^{228}Th のピークとの間に減衰する成分が認められ、そのエネルギーは ^{229m}Th のα崩壊の予想エ

ネルギーに一致している。^{229m}Th のαピークが出現すると予想した領域（ROI）の Decay plot を図－6 に示す。



図－6　^{229m}Th の予測αエネルギーに相当する領域の Decay plot
上図：22 MeV 照射試料、下図：30 MeV 照射試料

図－6 には 22 MeV 照射試料と 30 MeV 照射試料について ROI の全計数を○、長寿命成分を差し引いた計数を●で示した。計数が少なく誤差は大きいが、22 MeV 照射では半

減期 16.5 ± 6 時間、30 MeV 照射では半減期 13.9 ± 3 時間の成分が認められ、加重平均値は 14.7 ± 4 時間である。この結果については、昨年開催された国際会議 APSORC2001 と ACTINIDES2001 で発表し、現在投稿中である。

上記の半減期はトリウムのフッ化物、即ち 4+ イオンのもので、外殻電子が存在しないので電子架橋が起こらない最も寿命の長い場合に相当すると考えている。この測定は、^{229m}Th の主な崩壊信号を捕まえたものではないので、3.5 eV のエネルギーが正しいかどうかについては全く何も言えない。そのためには、どうしても京都大学原子炉で行っている光子の計測を成功させる必要がある。

6. まとめ

昨年、我々と同じように放射化学的な方法で ^{229m}Th の寿命を決定しようとする実験結果が、バークレイトとオークリッジのグループから発表された[10]。彼らの実験は Irvin-Kim 等の光子測定実験に負けず劣らず凄まじいもので、一旦 ^{229}Th と ^{228}Th を除去して陰イオン交換樹脂に保持した 25 g!!の ^{233}U を 14 時間 30 分放置し、再びトリウムフラクションを分離してγ線スペクトルを測定し、2 %の分岐比で生成する ^{229m}Th から成長する ^{229}Th のγ線を捜したというものである。^{229}Th のγ線の成長が認められなかったので、測定と分離の条件から半減期は 6 時間より短いか 20 日より長いと結論している。この論文の著者の一人であるオークリッジの Young とは情報を交換しており、論文原稿を見て、化学分離が不十分であること、そのためにγ線スペクトルに ^{233}U、^{228}Th とその崩壊系列核種の妨害が強い等の問題点を指摘した。しかし、Young は、彼等の測定は水溶液試料で行っているので、我々のフッ化物の半減期より短くても矛盾しないとの意見をメールで伝えてきた。分岐比の 2 %も確証されておらず、彼等の結論には問題点が多いと考えている。

一方、我々の半減期のデータも核分裂生成物の全ての妨害が除去されているかという点において、完全とは言い難いところがある。そのため、別の反応系で確認することを目的に、^{232}Th(γ,p2n)反応で半減期 1 時間の ^{229}Ac を作り、それを高純度に分離してそれから成長する ^{229}Th と ^{229m}Th の混合物のαスペクトルを測定する実験を行っている。この実験の予備的な結果として、^{229m}Th のエネルギー領域に半減期約 13 時間の減衰成分を検出しているが、未だ化学分離が不十分で、副反応生成核種の妨害が強く十分な再現性が得られていない。

暫定的な結果ではあるが半減期 15 時間程度という結果は、光子測定実験の有力な指針であるので、光子測定実験を改良しポジテイブな結果を得たいと強く願っている。

この解説では、実験報告だけを取り上げた。電子架橋機構に関する多くの理論計算、実験法の提案等の紹介は割愛した。

最後に謝辞に代えて、我々の研究グループの名前を紹介させて頂きたい。
東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設　原　光雄
東北大学原子核理学研究施設　大槻　勤、結城秀行
大阪大学大学院理学研究科　篠原　厚、笠松良崇
金沢大学大学院理学研究科　中西　孝、菊永英寿、木下哲一
京都大学原子炉実験所　高宮幸一、山名　元

参考文献

[1] L.A. Kroger and C.W. Reich, Nucl. Phys. A259(1976)29.
[2] C.W. Reich and R.G. Helmer, Phys. Rev. Lett., 64(1990)271.
[3] R.G. Burke, P.E. Garrett, Tao Qu, R.A.N. Naumann, Phys. Rev. C42(1990)R499.
[4] R.G. Helmer and C.W. Reich, Phys. Rev. C49(1994)1845.
[5] G.M. Irvin and K.H. Kim, Phys. Rev. Lett., 79(1997)990.
[6] D.S. Richardson, D.M. Benton, D.E. Evans, J.A.R. Griffith, G. Tungate, Phys. Rev. Lett., 80(1998)3206.
[7] S.B. Utter, P. Beisdorfer, A. Barnes, R.W. Lougheed, J.R. Crespo Lopez-Urrutia, J.A. Becker, M.S. Weiss, Phys. Rev. Lett., 82(1999)505.
[8] R.W. Shaw, J.P. Young, S.P. Cooper, O.F. Webb, Phys. Rev. Lett., 82(1999)1109.
[9] Y.A. Akovali, Nucl. Data Sheets 58(1989)555.
[10] E. Browne, E.B. Norman, R.D. Canaan, D.C. Glasgow, J.M. Keller, J.P. Young, Phy. Rev. C6401(2001)014311.