

「アクチノイドの物性化学とその応用」

専門研究会 報告書

京都大学複合原子力科学研究所

令和2年2月7日

はじめに

本研究会は、アクチノイドの物性物理の理論研究者である山上先生（京産大）を所外責任者にお願ひし、アクチノイドの物性物理・化学を中心とする基礎研究をベースとして、その応用としての核燃料サイクルや放射性廃棄物の研究から、最近活発な分野である 1F デブリ、核医薬に関わる基礎研究など広範な分野について現在と今後の研究活動の基盤が得られるような研究会として企画しました。

新型コロナウイルスの感染が日本でも顕在化する直前で、幸いなことに本研究会で感染が広まることもなく、42 人もの国内外からの参加者が無事にご出席、またご帰還されました。他方、ヨーロッパにおける核医薬研究のハブを担っている EU JRC-Karlsruhe からの研究者お二人については、当初予定していた来日が延期されました。このため、核医薬分野に関する粒子線医療応用ユニットとの共同開催のセッションでは、国内における状況の共有を中心に進めました。ちょうど入れ替わりになるように、直前の令和 2 年 1 月 27 日より本格的な議論が始まった複合研の将来計画（次期中期計画）にむけて、アクチノイドが扱えるホットラボの方向性についても議論する機会を設けさせていただきました。

本報告書は上記研究会の議論の様子を残すために刊行するものです。このコミュニティでは、私が東北大金研で研究会を開催してきた 9 年間、会議報告書を冊子体として印刷して刊行し、参加者を含むコミュニティに配布してきました。今回は、所外開催責任者の山上浩志先生（京産大）からのご意見に基づき、京都大学学術リポジトリ KURENAI に登録し、より多くの方々をご覧になれ、また、永続的に保存されることを目指しました。皆様には事前よりご協力をお願いしておりましたが、刊行直前までご面倒をおかけいたしました。このリポジトリ上での刊行により、「アクチノイドの物性化学とその応用」の分野が、思いの外、科学や工学に波及効果を持つことについて、より多くの方々、特に若い方々に興味を持っていただければ望外の幸いです。

令和 2 年 3 月吉日

京都大学複合研 山村朝雄

「アクチノイドの物性化学とその応用」専門研究会報告書初刊行にあたり

本研究会は、京都大学複合原子力科学研究所の山村朝雄教授を中心に多くの方々のご尽力のもとで企画されたもので、令和2年2月7日（金）に京都大学複合原子力科学研究所事務棟大会議室で開催されました。本冊子はその研究会の報告書としてまとめたもので、初刊行にあたります。翌月から新型コロナウイルス感染が世界的に拡大しましたが、アクチノイド科学の基礎研究における広範囲な分野の研究者が国内外42名も参加し、本研究会が無事に終了できたことは不幸中の幸いでした。

本研究会の設立の趣旨について私なりの考えを述べさせていただきます。本研究会では、広い意味での「アクチノイド科学の基礎研究とその応用」を主眼におき、実験と理論、基礎と応用を意識した幅広い研究テーマを取り扱います。また、物理、科学、生物、工学、医学などの多様な研究分野の研究者が一堂に会する研究会でもあります。複合原子力科学研究所の共同利用者が中心となっていますが、そのアクティビティに魅かれてそれ以外の研究者も多数参加しているのが特徴です。

この研究会が、異分野の最新の研究成果を知り、新しい目でそれぞれの分野を理解し、さらに自分自身の研究にフィードバックを得るきっかけとなる場になることを、私は望みます。さらに欲を言えば、分野間で横断的で相補的な新しい研究テーマや共同研究等が創出できれば最高です。そのためには、研究会はオープンな学術交流と議論の場であることが必要ですので、今後も積極的な参加をよろしくお願いいたします。また、アクチノイド科学分野の特殊性で、持続的な技術・技能の継承や若手の人材育成は急務であり、本研究会への学生レベルの参加も大歓迎です。

本研究会が盛大で、オープンな活発な議論の出来る場であるように、これからもご協力をよろしくお願いいたします。

令和2年3月23日

京都産業大学教授 山上浩志

目次

第1章	プログラム	1
第2章	開会挨拶	3
第3章	講演資料集	5
3.1	山上 浩志 (京都産業大学)	
	「開催趣旨」	6
3.2	芳賀 芳範 (JAEA 先端研)	
	「ハニカム構造を含むアクチノイド化合物の合成と物性制御」	8
3.3	石田 憲二 (京大院理物)	
	「ウラン化合物超伝導体の超伝導状態の研究」	12
3.4	鈴木 実 (京大複合研)	
	「BNCT 研究者からの標的アルファ線治療への期待」	16
3.5	鷲山 幸信 (福島県立医科大学)	
	「標的アルファ線治療に対する福島医大の取り組み」	19
3.6	吉本 光喜 (国立がん研究センター)	
	「Ac-225 標識 RGD ペプチドを使った膵癌に対する核医学治療の開発」	23
3.7	山村 朝雄 (京大複合研)	
	「議論の現状について」	26
3.8	高宮 幸一 (京大複合研)	
	「京大複合研 ホットラボユーザーの状況」	28
3.9	笠松 良崇 (阪大理院)	
	「阪大理学部における京大原子炉施設の利用」	30

3.10	前田 宏治 (JAEA FMS)	
	「福島第一原子力発電所 1~3 号機内から採取したサンプルの分析による燃料デブリの性状把握に関する研究」	32
3.11	Ian Farnan (Cambridge University)	
	「Science of Debris: importance of fundamental research」	35
3.12	渡邊 大輔 (日立 GE)	
	「燃料デブリのフッ化処理に関する研究開発」	38
3.13	柿木 浩一 (三菱重工業)	
	「高レベル廃棄物の処分負荷低減に向けた検討について」	41
3.14	吉井 賢資 (JAEA 物質研)	
	「アクチノイドの α 線等を利用した放射線発電の現状」	43
3.15	宍戸 博紀 (東北大院工)	
	「現行設計への影響を最小限に抑えた核融合炉による高レベル放射性廃棄物の核変換処理システムの提案」	45
3.16	阿部 穰里 (首都大学東京院理工)	
	「重原子分子を対象とする相対論的電子相関プログラム開発」	49
3.17	北澤 孝史 (東邦大理)	
	「ネプツニル錯体の Np-237 メスバウアー分光」	54
3.18	鈴木 達也 (長岡技科大)	
	「3 価アクチノイドとランタノイドのピリジン樹脂への吸着挙動」	63
3.19	野上 雅伸 (近大理工)	
	「ウラン (VI) 選択的分離用モノアミド樹脂の交換基構造と金属イオン吸着特性」	66
3.20	神戸 振作 (JAEA 先端研)	
	「燃料デブリの微視的物性評価法の開発」	70
第 4 章	議論のまとめ	71
第 5 章	参加者名簿	73
第 6 章	研究会の様子	74

第1章 プログラム

日時：2020年2月7日（金）

場所：京都大学複合原子力科学研究所 事務棟大会議室

9:30～9:40	山村 朝雄	京大複合研	開会にあたり
	山上 浩志	京産大理物	開催趣旨
座長	田端 千紘	京大複合研	
9:40～10:00	芳賀 芳範	JAEA 先端研	ハニカム構造を含むアクチノイド化合物の合成と物性制御
10:00～10:20	石田 憲二	京大院理物	ウラン化合物超伝導体の超伝導状態の研究
10:20～10:25			休憩

（粒子線医療応用ユニット研究会と共同開催セッション）

座長	山村 朝雄	京大複合研	
10:25～10:45	鈴木 実	京大複合研	BNCT 研究者からの標的アルファ線治療への期待
座長	鈴木 実	京大複合研	
10:45～11:05	鷲山 幸信	福島県立医科大学	標的アルファ線治療に対する福島医大の取り組み
11:05～11:25	吉本 光喜	国立がん研究センター	Ac-225 標識 RGD ペプチドを使った膵癌に対する核医学治療の開発

（中期計画に向けたホットラボの方向性について）

座長	窪田 卓見	京大複合研	
11:25～11:40	山村 朝雄	京大複合研	議論の現状について
11:40～11:50	高宮 幸一	京大複合研	京大複合研 ホットラボユーザーの状況
11:50～12:00	笠松 良崇	阪大理院	阪大理学部における京大原子炉施設の利用
12:00～12:40			集合写真撮影・昼食

座長	神戸 振作	JAEA 先端研	
12:40～13:00	前田 宏治	JAEA FMS	福島第一原子力発電所13号機内から採取したサンプルの分析による燃料デブリの性状把握に関する研究
13:00～13:30	Ian Farnan	Cambridge University	Science of Debris: importance of fundamental research
座長	日野 正裕	京大複合研	
13:30～13:50	渡邊 大輔	日立 GE	燃料デブリのフッ化処理に関する研究開発
13:50～14:10	柿木 浩一	三菱重工業	高レベル廃棄物の処分負荷低減に向けた検討について
14:10～14:20			休憩
座長	鈴木 達也	長岡技科大	
14:20～14:40	吉井 賢資	JAEA 物質研	アクチノイドの α 線等を利用した放射線発電の現状
14:40～15:00	宍戸 博紀	東北大院工	現行設計への影響を最小限に抑えた核融合炉による高レベル放射性廃棄物の核変換処理システムの提案
座長	芳賀 芳範	JAEA 先端研	
15:00～15:20	阿部 穰里	首都大学東京院理工	重原子分子を対象とする相対論的電子相関プログラム開発
15:20～15:40	北澤 孝史	東邦大理	ネプツニル錯体の Np-237 メスバウアー分光
15:40～15:50			休憩
座長	中瀬 正彦	東工大	
15:50～16:10	鈴木 達也	長岡技科大	3価アクチノイドとランタノイドのピリジン樹脂への吸着挙動
16:10～16:30	野上 雅伸	近大理工	ウラン(VI)選択的分離用モノアミド樹脂の交換基構造と金属イオン吸着特性
座長	山村 朝雄	京大複合研	
16:30～16:50	神戸 振作	JAEA 先端研	燃料デブリの微視的物性評価法の開発

第2章 開会挨拶

京大複合研の山村です。本日は「アクチノイドの物性化学とその応用」と題した専門研究会を開催させていただきます。本日はご多忙の折にお集まりくださり、誠にありがとうございます。

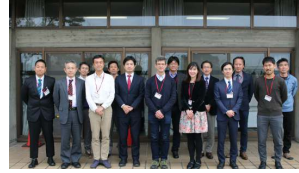
この研究会は、専門研究会としては最初のものになりますが、昨年度、非公式ながら「熊取研究会」という名称で準備会合を開催させていただきました。特に、私が2017年度まで在籍した東北大金研との合同開催を行い、熊取及び仙台で開催いたしました。

私たちは昨年度に京大複合研に「アクチノイド物性化学」研究分野を立ち上げました。アクチノイドは全てが放射能を有するという核的性質に関心を持たれますが、他方、5f電子の染み出しと結合への関与という電子的性質のため興味深い性質を示します。この興味深い核的性質と電子的性質を持つアクチノイドについて、つくる、調べる、利用することで研究を発展させていこうとするものです。2つほど例を挙げますと、核的性質が興味を持たれる Ac-225 の製造や精製などを行うとともに、この錯体を合成することで標的アルファ線治療に使われる核医薬に関する研究を進めることがあります。また、UO₂ を非常にマイルドな条件で調製できる方法を開発してきましたが、放射性廃棄物として問題になっているマイナーアクチノイドを処理あるいは保管するにあたり、そのような方法で進めることについて研究しています。このように、「アクチノイドの物性化学とその応用」は社会と科学にとって非常に重要かつ興味深いと考えています。

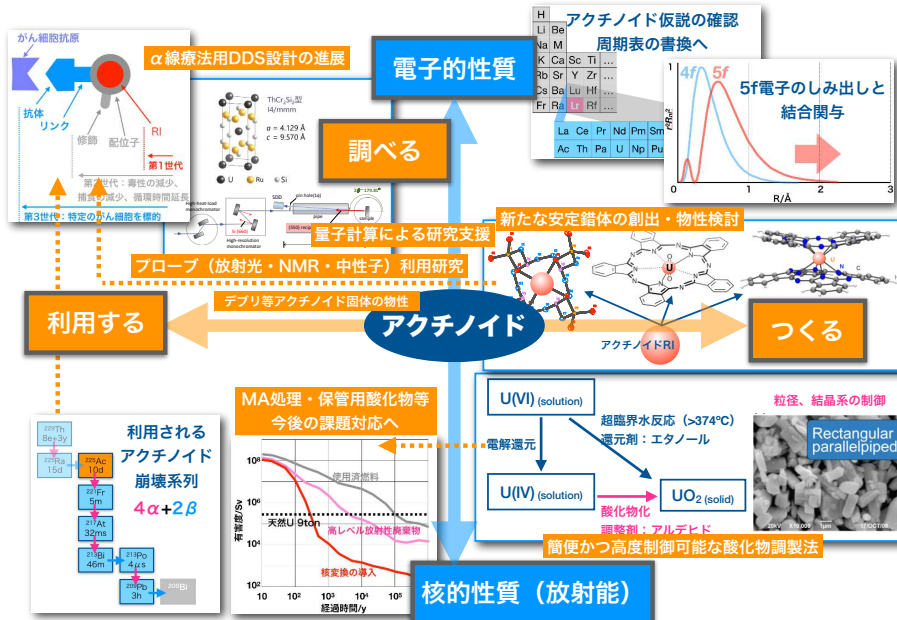
本日は、夕方まで盛り沢山の研究会となりますが、どうぞよろしくお願い申し上げます。

アクチノイド物性化学研究分野

- FY2018
 - 2018/4/1、着任
 - 11/1、田端助教の着任
 - Goncalves氏の招聘（京都大学 研究連携基盤次世代研究者支援）
 - 2019/2/7、熊取研究会の開催（東北大金研研究会2/14と合同で開催）
- FY2019
 - プロジェクト研究「アクチノイドの物性化学と応用」の申請
 - 「アクチノイドの物性化学と応用に関する専門研究会」の申請
 - 所外責任者：山上浩志・京都産業大教授
 - 原子核工学専攻 講義「核燃料サイクル工学2」の復活



アクチノイド物性化学分野の研究方向性
Directions and plans of CCA (Condensed-matter Chemistry in Actinides)



第3章 講演資料集


講演者のご承諾を得て、ここに講演資料を収録します。

(敬称略)

3.1 山上 浩志（京都産業大学）

「開催趣旨」

2020年2月7日 京大複合研 事務棟大会議室 9:35-9:50



「アクチノイドの物性化学とその応用」の開催趣旨

- 京都産業大学 理学部 物理科学科
- 日本原子力研究開発機構 電子構造物性研究グループ グループリーダー 山上 浩志

参加者皆様へのお詫び：
本研究会の外部責任者で、専門研究会の趣旨説明をするべきところ、本務大学の「入学センター長」を補職として要務している関係で、大学入試期間中での本研究会には出席できなくなってしまいました。大変申し訳ありません。新型コロナウイルスが流行していますので、予防と体調管理にはご注意ください、オープンで活発な議論をよろしくお願ひします。

本研究会の趣旨：

平成31年度 京都大学複合原子力科学研究所研究会の公募に採択

趣旨：本研究会は、複合原子力科学研究所の共同利用の一環として行なうもので、複合原子力科学研究所における研究及び原子炉に関するテーマについて開催

「専門研究会」= テーマにこだわらない一般の研究会で、プロジェクト研究に向けた研究課題を提案する研究会も含む。

(提案)：(1) 研究テーマとして、広い意味でのアクチノイドの物性化学（科学）の基礎研究とその応用
(2) 実験と理論、および基礎と応用を意識した研究
(3) 物理、化学、生物、工学、医学などの様々な異分野の横断的および相補的研究および創出
(4) 人材育成、および技術技能の継承に向けた施策や枠組み
(5) オープンな交流の場を提供し、情報交換と学術的議論


注意事項：
1. 講演には共同利用研究者（所属・学生を含む）の発表が半数程度含まれること。(OK)
2. 講演において共同利用研究成果または今後の研究計画等について報告 (意見共有)
3. 共同利用研究活性化のための意見・要望等をまとめる総合討論時間を設ける (設定予定)

本研究会のプログラム：

「アクチノイドの物性化学とその応用」専門研究会
Research meeting on "Condensed-matter Chemistry of Actinides and its application"
2020年2月7日 京大複合研 事務棟大会議室

時間(厳守)	種別	講演者	所属	タイトル
9:30-9:40 (10分)		山岸 敏雄	京大複合研	開会にあたり
9:40-10:00 (20分)	招待	山岸 敏雄	京大複合研	開会挨拶
10:00-10:20 (20分)	招待	芳賀 秀典	JAEA先端研	ハニカム構造を有するアクチノイド化合物の合成と物性制御
10:20-10:30 (10分)		石田 龍二	京大複合研	ウラン化合物結晶構造の伝導特性の研究
10:30-10:35 (5分)				休憩
10:35-10:45 (10分)		鈴木 実	京大複合研	BNCT治療からの医用アルファ線治療への期待
10:45-11:05 (20分)	講演	丸山 幸徳	複合原子力研	医用アルファ線治療に対する塩化ラジウム(II)の期待
11:05-11:25 (20分)	講演	高橋 光典	独立行政機構	Actinide-based MOFsの合成と放射線に対する放射線耐性の研究
11:25-11:40 (15分)	講演	山岸 敏雄	京大複合研	講演の場について
11:40-11:50 (10分)	講演	丸山 幸徳	京大複合研	京大複合研のアクチノイド研究の現状
11:50-12:00 (10分)	講演	高橋 光典	独立行政機構	Actinide-based MOFsにおける放射線耐性の研究
12:00-12:40 (40分)				懇話会(質疑応答・昼食)
12:40-13:00 (20分)	講演	前田 宏樹	JAEA PMS	放射線照射による材料劣化の抑制と放射線耐性の向上に関する研究
13:00-13:30 (30分)		Sanjivanu	Cambridge University	Science of Actinide Incorporation of Fundamental research
13:30-13:50 (20分)	講演	渡邊 大輔	日立産総	放射線照射による材料劣化の抑制と放射線耐性の向上に関する研究
13:50-14:10 (20分)	講演	鈴木 浩一	三菱重工業	放射線照射による材料劣化の抑制と放射線耐性の向上に関する研究
14:10-14:20 (10分)				休憩
14:20-14:40 (20分)	講演	高橋 光典	JAEA先端研	アクチノイドの化合物を利用した放射線耐性の研究
14:40-15:00 (20分)	講演	丸山 幸徳	京大複合研	放射線照射による材料劣化の抑制と放射線耐性の向上に関する研究
15:00-15:20 (20分)	講演	前田 宏樹	京都大学大学院工学	放射線照射による材料劣化の抑制と放射線耐性の向上に関する研究
15:20-15:40 (20分)	講演	高橋 光典	独立行政機構	Actinide-based MOFsの合成と放射線耐性の研究
15:40-15:50 (10分)				休憩
15:50-16:10 (20分)	講演	鈴木 浩一	三菱重工業	3次元アクチノイドとランタノイドのペジシブな電荷移動
16:10-16:30 (20分)	講演	丸山 幸徳	京大複合研	ウラン化合物の結晶構造と放射線耐性の向上に関する研究
16:30-16:50 (20分)	講演	山岸 敏雄	JAEA先端研	放射線照射による材料劣化の抑制と放射線耐性の向上に関する研究
16:50				閉会

例1：日本原子力研究開発機構 電子構造物性研究グループ



専用ビームライン
BL23SU：軟X線ビームライン 0.4 - 1.5 keV
BL22XU：硬X線ビームライン 3 - 70 keV

蓄積リング実験ホール
ARRES STXM
XMCD
MAXES
RI実験棟

アクチノイド化合物 (f電子系化合物) の電子物性

技術開発：軟X線BL23SUの高度化、低温化、集光(分解能)、角度分解光電子分光、X線磁気円二色性

測定・解析：物性、電子構造、磁性・物性、中性子実験

先導科学センター、他のセンターとの共同研究

福島支援および高炉研究：実験室硬X線光電子分光法の開発、セシウム粘土鉱物の電子構造研究

人材育成：大学・機関の連携、技術的継承、学術的継続

- 電子構造の研究を中心に、理論と測定、測定装置の高度化と他分野との応用と連携、材料研究での共同研究などを推進
- 他のテーマでも実行可能ではないか？

例2：異分野との研究交流と新しい共同研究の創出 (水と研究から)

投稿中内容のためグレイアウト

- 異分野との共同研究では、その分野での常識を知らないで研究できる。
- 新しい視点での研究が創出できる可能性を持っている。
- 他のテーマでも、異分野との共同研究で新しい展開がある。
- 原子力関連研究でも何かないか？ (意見交換してもらいたい)

共同利用研究活性化のための意見・要望等をまとめる総合討論 (たたき台)

- 物理、化学、生物、工学、医学などの様々な異分野の横断的および相補的研究および創出 (例えば、実験と理論、基礎と応用、物理と化学、医学と工学など)
- 人材育成、および技術技能の継承に向けた施策や枠組み (原子力をキーワードにした場合)
- オープンな交流の場を提供し、情報交換と学術的議論 (原子力関連研究に関して、研究者は分散しているので、共同研究体制が必要)

ご静聴ありがとうございます！

オープンで活発な議論をお願いします。

3.2 芳賀 芳範 (JAEA 先端研)

「ハニカム構造を含むアクチノイド化合物の合成と物性制御」

ハニカム構造を含むアクチノイド化合物の合成と物性制御

日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター
芳賀芳範

New actinide compounds containing honeycomb layer: synthesis and characteristics

Yoshinori Haga
Advanced Science Research Center, JAEA

Acknowledgments: Tokyo Metro. Univ. intern program

Introduction

Actinide elements and compounds

Physical properties governed by 5f electrons
Valence instability
Localized or delocalized
Strongly correlated phenomena

Chemical and/or physical environment around 5f strongly influences their behavior

Goal/dream: design and control physical properties

Contents

Actinide compound with layered structure

$U_2T_6X_{15}$ (T = Fe, Pd, Pt, X = Al, Si, Ga)
disorder revealed by X-ray diffraction
physical properties - **doubt** for disorder

Same structure also available in Rare Earths

Crystal structure revisited

Uranium "2-6-15"

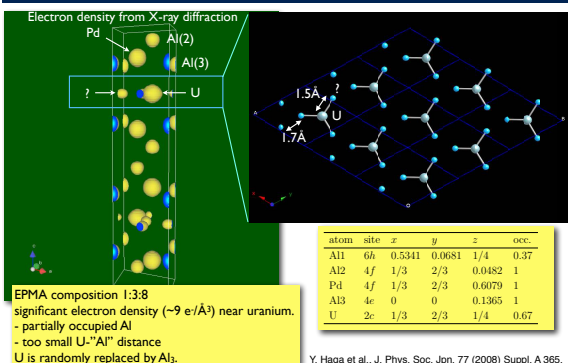
Compounds found in An-(Ni,Pd,Pt)-X system (X-rich region)

- UPd₆Al₁₅, UNi₆Al₁₅ heavy fermion antiferromagnetic superconductor
- Binary : UAl₂, UPd₃, UPt₃, etc.
- AFM 115 compounds: UTGa₅
- Heavy Fermion SC NpPd₆Al₁₅ and An/Ln analogues

	Fe	Ni	Pd	Pt
Al	1-2-10	3-5-19	2-6-15	2-6-15
Ga	1-1-5	1-1-5	1-1-5	2-6-15
Si	2-6-15			

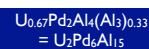
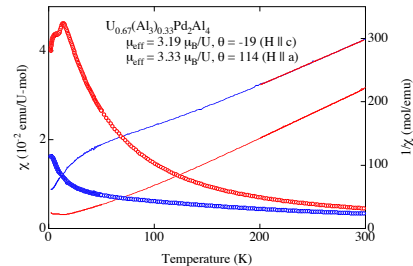
- 2-6-15 structure: common for actinide and lanthanide compounds

Uranium "2-6-15": U₂Pd₆Al₁₅



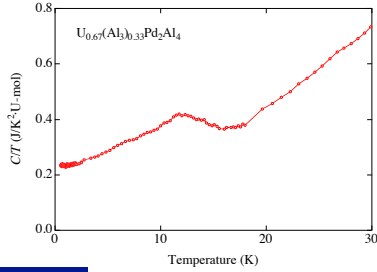
U₂Pd₆Al₁₅ magnetization

incomplete antiferromagnetic order at ~20 K
anisotropic magnetic susceptibility



U₂Pd₆Al₁₅ specific heat

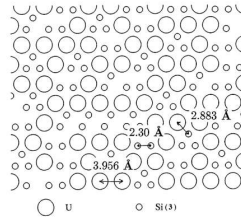
Second order phase transition, but broad feature
- signature of disordered structure



$$U_{0.67}Pd_2Al_4(Al_1)_{0.33} = U_2Pd_6Al_{15}$$

Atomic arrangement in the basal plane

structure model for U₂Fe₆Si₁₅



random structure model keeping reasonable **atomic distances** and **stoichiometry**

U-U 3.956
U-Si 2.883
Si-Si 2.30

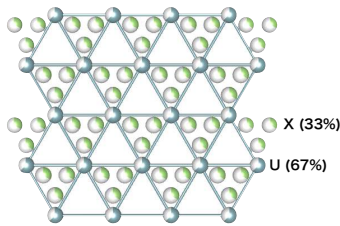
Question:
Each uranium (or Si) has quite different chemical environment
Is such an arrangement energetically stable?

Fig. 3. Atomic configuration of U-Si(3) layer simulated using the site occupancies listed in Table I. U atoms are percolated in the plane.

S. Noguchi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997) 2572.

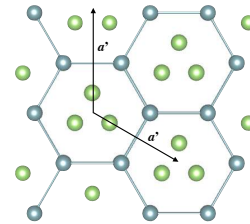
Atomic arrangement in the basal plane

Experimentally observed 'average' U-X structure



Atomic arrangement in the basal plane

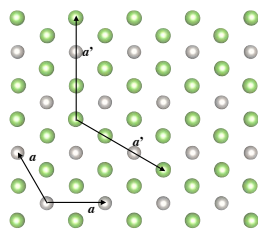
A reasonable ordered U-X layer model having lattice parameter $a' = \sqrt{3}a$.



Keeps consistent site occupancy.
Such a layer structure actually exists in LnT_3X_9 phase.

Atomic arrangement in the basal plane

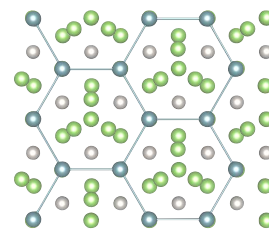
T-X layer



Periodicity is different from U-X layer.

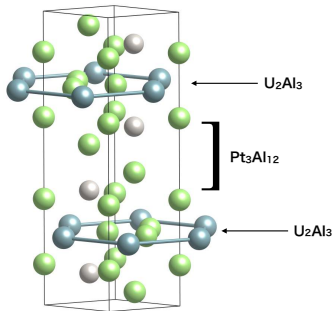
Atomic arrangement in the basal plane

U-X "mono layer" is stacked on the T-X buffer layer
Looks nice!

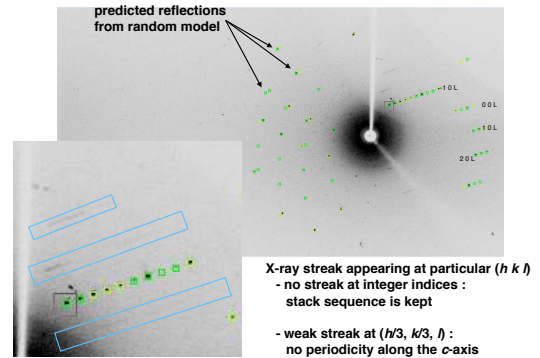


However, the next U-X layer (8 Å apart) has $(\pm 1/3, \pm 2/3, 0)$ displacement.
Therefore, the "actual" local symmetry is orthorhombic or lower.

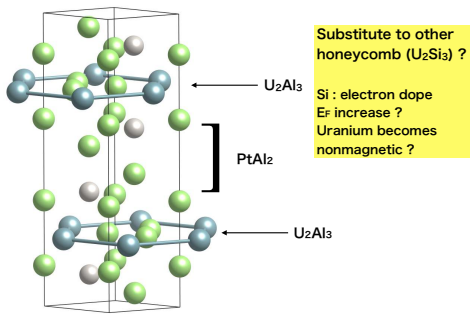
Structure model



Experimental signature of ordered structure



Structure model



U₂Pt₆Al₁₂Si₃ = (U₂Si₃)(Pt₆Al₁₂) Really substituted ?

Synthesis

Arc-melt nominal mixture

EPMA

OK. Homogeneous Si distribution

XRD

Site occupancy ? —very small difference between Si and Al
Significant change in interatomic distances near honeycomb.

Magnetic susceptibility

Curie-Weiss conserved : Uranium remains magnetic
Magnetic ordering temperature is reduced

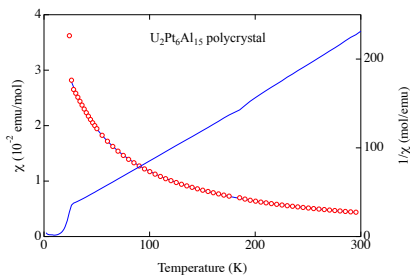
Other example ?

Eu₂Pt₆(Al,Ga)₁₅ (Mitsuda group 2019)

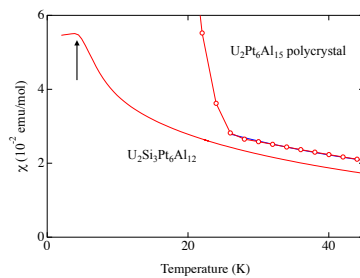
Possible valence change near Ga 20 %

Gd-system (Kanatzidis group 2002)

U₂Pt₆Al₁₅ magnetic susceptibility



U₂Pt₆Al₁₂Si₃ = (U₂Si₃)(Pt₆Al₁₂) magnetic susceptibility



Summary and Outlook

2-6-15 structure

Previously reported as random atomic arrangements

X-ray diffraction detects streak signal

Consists from stacking of ordered layers shifting arbitrary within the basal plane

- uranium nearest neighbor interaction is quite regular
- consistent with well-defined antiferromagnetic transition

Robustness of U-X layer

A possible playground for naturally occurring multi-layer

- substituting U-X layers ?
- insertion of more buffer layers ? (to kill U-X interlayer coupling - pure 2D uranium)

U-X can be substituted by U-X' (preliminary)

- leading to physical property modification

3.3 石田 憲二（京大院理物）

「ウラン化合物超伝導体の超伝導状態の研究」

熊取研究会
京都大学複合研@熊取, 7th Feb. 2020
ウラン化合物における
強磁性超伝導
U-Based Ferromagnetic
Superconductors
—磁石が生み出す超伝導—

京都大学 大学院理学研究科
 物理学第一教室 固体量子物性研究室
 石田 憲二

Kyoto Univ., Nagoya Univ. ASRC, Japan Atomic Agency, IMR, Tohoku Univ.

Kyoto Univ. **J. A. E. A. (JAEA)** J-Physics

M. Manago

G. Nakamine

S. Kitagawa

H. Sakai

Y. Tokunaga

S. Kambe

Sample Preparation
Characterization,
Bulk measurements

N. K. Sato

K. Deguchi

T. Yamamura

Tohoku Univ. (IMR)

Y. Shimizu

A. Nakamura

Y. Homma

D. X. Li

F. Honda

D. Aoki

電子: 負の電荷、
 小さな(ミクロな)磁石の性質

電子の
 スピン
 (自転)

そもそも磁石とは.....ミクロに見ると

通常の金属: 電子は磁気の向きがバラバラの状態では動いている。磁場は発生しない。

磁石(強磁性体): 小さな磁石である電子がその向きを自発的に揃えながら動き回っている。磁石から磁場が発生する。

他方、超伝導とは

ある温度で
 電気抵抗ゼロとなる状態。

超伝導物質は外からかけられた磁場を拒ける性質がある。**(マイスナー効果)**

磁場を外に拒ける

超伝導物質の上で磁石が浮く:
 磁石から生じる磁場が超伝導体の外に拒けられているため **磁石と反発**

超伝導と磁石はどちらも電子が担う性質
 しかし通常、水と油のように避け合う!

超伝導は磁場によって壊される

磁場

油
水
 水と油?

犬 vs 猿?

強磁性超伝導体の例

例1 $(Ce_{1-x}Gd_x)Ru_2$ ('58)
 $x=0.12$ $T_{SC} \sim 4$ K
 $T_{Curie} \sim 3$ K

B. T. Matthias *et al.*
 Phys. Rev. Lett. 1, 449 (1958)

例2 $RuSr_2GdCu_2O_8$ ('96)
magnetic ordering $T_{Curie}(Ru) \sim 133$ K,
 $T_N(Gd) \sim 2.2$ K
SC transition $T_{SC}(Cu) \sim 16$ K

「強磁性と超伝導は異なる元素に由来する。」

$(Ce_{1-x}Gd_x)Ru_2$

$Z_{Ru} = 44$
 $a = 0.384$ nm
 $c = 1.157$ nm

$Z_{Gd} = 64$
 $a = 0.383$ nm
 $c = 2.45$ nm

F: Magnetic layer
 I: Insulating layer
 S: Superconducting layer

強磁性超伝導体

Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in UGe_2 **Nature '00**

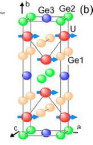
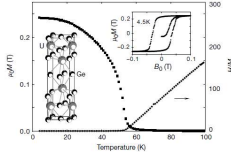


UGe_2 : 強磁性体

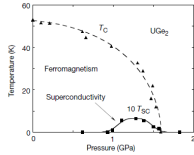
常磁性有効モーメント $P_{eff} = 2.7 \mu_B$

自発磁気モーメント: $P_s = 1.4 \mu_B$

バンド間の強磁性体



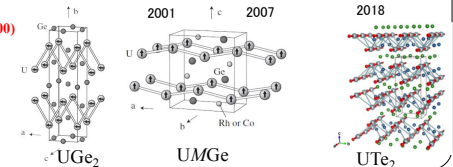
「強磁性体 UGe_2 が圧力下で超伝導を示す！」



ウラン化合物の強磁性超伝導体と UTe_2

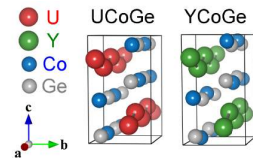
	UGe_2	URhGe	UCoGe	UTe_2
T_{Curie} (K)	52	9.5	~ 3	PM
M_0 (μ_B)	1.48	0.4	0.05	-
Easy Axis	a	c	c	a
P_{SC} (GPa)	~1.2	0 Ambient	0 Ambient	0 Ambient
T_{SC} (K)	0.8	0.26	0.7	1.65

S.S.Saxena et al. Nature 406, 587 (00)



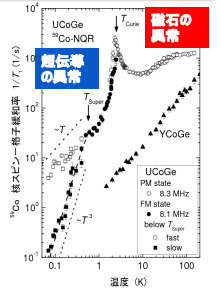
磁石と超伝導を引き起こしている元素は？

ウラン元素をイットリウム元素に置き換えると...



磁石も超伝導の性質も示さない。
⇒ウラン元素が両方の原因

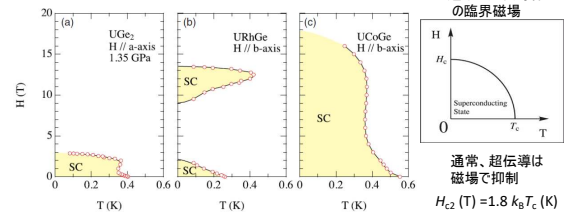
マイクロな(核磁気共鳴)の実験から磁石のところで超伝導が起こっていることを明らかにした



大田、原部、経部、石田、佐藤ら 日本物理学会論文誌 2010年2月号 注目論文 2011年8月号

強磁性超伝導の共通点：磁場で強まる超伝導

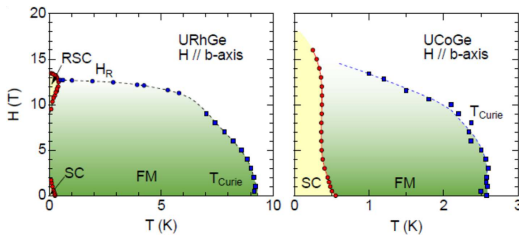
D. Aoki and J. Flouquet: J. Phys. Soc. Jpn. 83, 061011 (2014)



URhGe: 超伝導が $8 T < \mu_0 H < 14 T$ の磁場で再度現れる。
UCoGe: 超伝導が $5 T < \mu_0 H < 13 T$ の磁場で強まる。

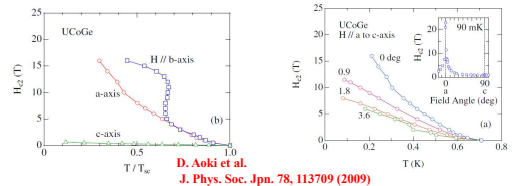
強磁性超伝導の共通点：磁場で強まる超伝導

D. Aoki and J. Flouquet: J. Phys. Soc. Jpn. 83, 061011 (2014)

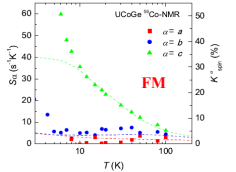
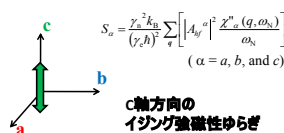


強磁性秩序はH/bの磁場で抑制される。
⇒強磁性の不安定点で超伝導は増強される？

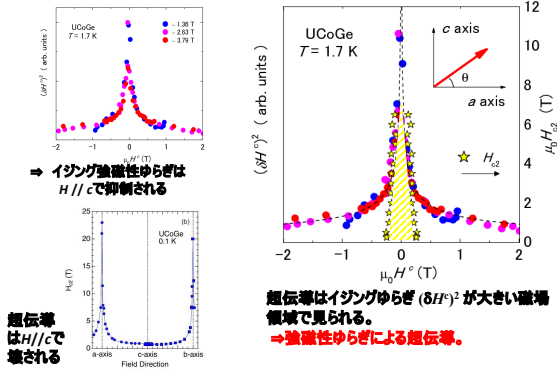
強磁性超伝導の共通点：超伝導が角度に敏感



磁気励起も異方的、角度に敏感

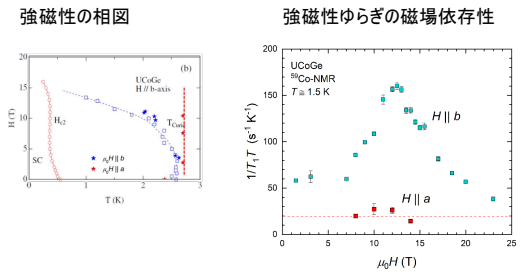


強磁性ゆらぎと超伝導の関係



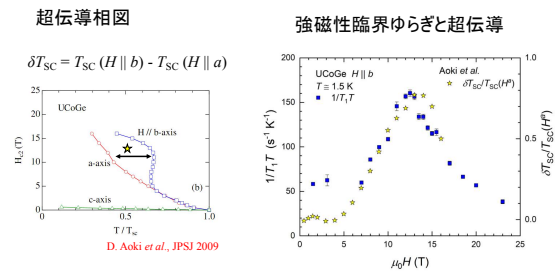
強磁性ゆらぎと超伝導の関係

D. Aoki et al., JPSJ (09)
T. Hattori et al., JPSJ (14)



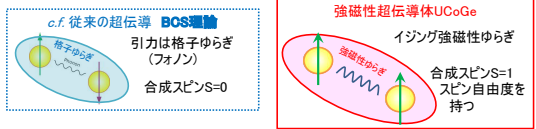
強磁性ゆらぎと超伝導の関係

D. Aoki et al., JPSJ (09)
T. Hattori et al., JPSJ (14)



強磁性超伝導の物理

非従来の超伝導発現機構の確証



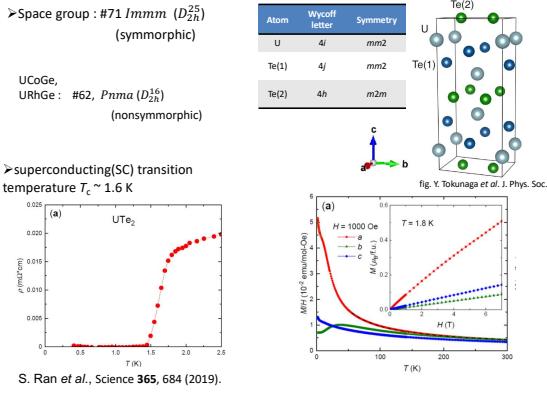
• 他の強磁性超伝導体 URhGe や UGe₂ にも同様な傾向は見られている

スピン三重項超伝導体の理解

- 強磁性超伝導ではスピン軌道の自由度を持つスピン三重項 (S=1) 超伝導が実現
 - ✓ 未開拓のスピン三重項超伝導の研究をウラン化合物の研究から実施
- 2018年 UTe₂の発見

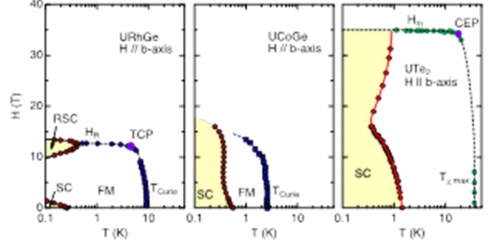
UTe₂の基礎物性

17/18



強磁性超伝導の共通点: 磁場で強まる超伝導

Phase Diagram

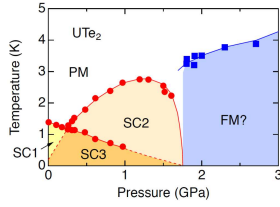
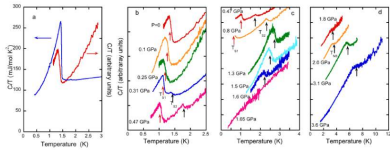


UTe₂: 強磁性は示さないが、強磁性超伝導に見られる性質を持つ

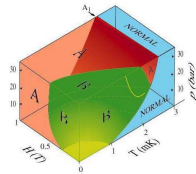
新奇的な超伝導状態：超伝導多重相

超伝導相
内の異常

D. Braithwaite *et al.*,
arXiv.

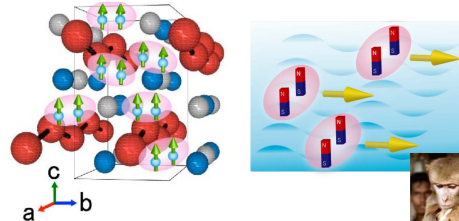


³Heに見られる超流動多重相



スピン三重項状態 —新しい超伝導状態

強磁性ゆらぎを媒介とするウラン化合物の超伝導は、
電子のスピン・軌道の自由度を持った、新しい超伝導体である!!



磁性と超伝導がミクロに融合した新しい量子状態!!
⇒ 量子コンピューターへの応用



犬と猿でも.....

3.4 鈴木 実 (京大複合研)

「BNCT 研究者からの標的アルファ線治療への期待」

BNCT研究者からの標的アルファ線治療への期待

鈴木 実
 京都大学複合原子力科学研究所
 粒子線腫瘍学研究センター
 粒子線腫瘍学分野

がん治療法

手術 | 化学療法 | 放射線治療 | 免疫療法

3大治療法 | 第4のがん治療法 (2018年ノーベル賞)

第5のがん治療法：物理エネルギーと薬物の融合

光免疫療法・光線力学療法
 がん光治療薬の性組み | がん細胞に抗体が結びつく | 化学物質の化学反応によってがん細胞を破壊

ホウ素中性子捕捉療法
 低速(熱)中性子 | 163keV/μm | 9-10μm | α粒子 | 4-5μm | 210keV/μm | ¹⁰B原子核

<https://mainichi.jp/articles/20190408k0000m040183000c> | <https://www.osaka-med.ac.jp/kbmc/bnct/about.html>

ホウ素中性子捕捉療法 (BNCT) の概要

BNCTの原理
 1. ホウ素(¹⁰B)薬剤の注射 | 2. 中性子の癌腫部への照射 | 3. 腫瘍内に蓄積したホウ素と中性子の核反応により発生したα線と¹⁰B原子核による細胞破壊

ほとんど全ての種類のがんが対象
 ※再発、多発腫瘍は対応困難

日本発・世界に輸出可能な医療技術

- 再発頭頸部がん
- 多発脳転移
- 再発悪性脳腫瘍
- 再発悪性黒色腫
- 悪性胸膜中皮腫
- 多発肺転移
- 局所再発乳がん
- 多発肝がん
- 局所再発直腸がん
- 再発肛門がん
- 初発悪性脳腫瘍
- 新鮮悪性黒色腫
- 原発悪性黒色腫
- 骨・軟部腫瘍・肉腫
- 放射線抵抗性頭頸部がん

通常の放射線治療 | **粒子線治療** | **BNCT**

日本の癌質が強くがん治療の新たな地平BNCT (BNCT研究会)より引用

BNCTの原理

がん細胞 | 正常細胞

¹⁰B | α particle

Accelerator-based neutron source

Accelerator | Moderator | Activation

Beam current | Beam intensity

Heat reduction of target | Blistering

Epithermal neutron source > 1 × 10⁹ cm⁻²s⁻¹

Contamination of fast neutron < 2 × 10⁻¹² Gy cm⁻²

Contamination of gamma ray < 2 × 10⁻¹³ Gy cm⁻²

現在最も臨床研究が進められているホウ素化合物 (BPA)

p-Boronophenylalanine (BPA)
 ボロノフェニルアラニン

必須アミノ酸のフェニルアラニン

がん細胞で過剰発現しているアミノ酸トランスポーター-LAT1に効率よく取り込まれる

細胞質 | 細胞膜 | グルタミン

再発耳下腺がん (大阪大学症例)
 BNCT前 | BNCT後

悪性黒色腫 (川崎医科大学症例)
 BNCT前 | BNCT後

- 腫瘍に選択的に集積する理想的なホウ素化合物
- ステラファーマ株式会社がBPAのsorbitol製剤の臨床試験を実施 (承認申請中)
- 腫瘍に長期的にとどまることができない
- 滞留性を向上できれば治療効果も上がるはず

BNCT研究者からの標的アルファ線治療への期待

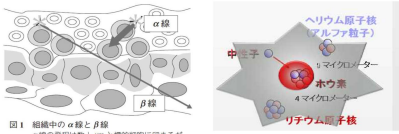


図1 組織中のα線とβ線
α線の線形エネルギー伝達(LET)と標的細胞に届くが、β線は正常組織にも到達する

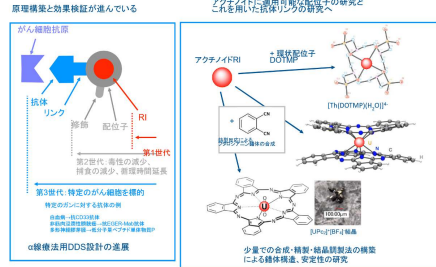
「α線内用療法」の現状と展望
Isotope News 2013年7月号より

BNCT講演スライドより

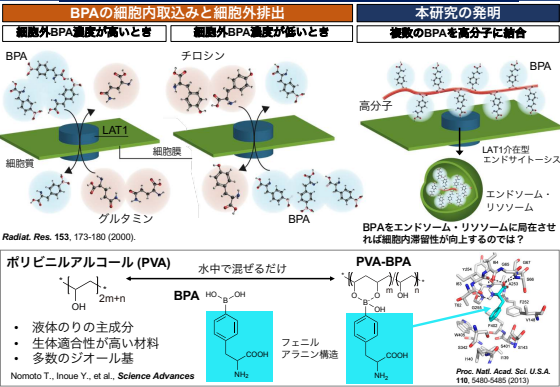
Drug delivery systemが治療成功の鍵

BNCT研究者からの標的アルファ線治療への期待

α線療法用DDSの設計・研究



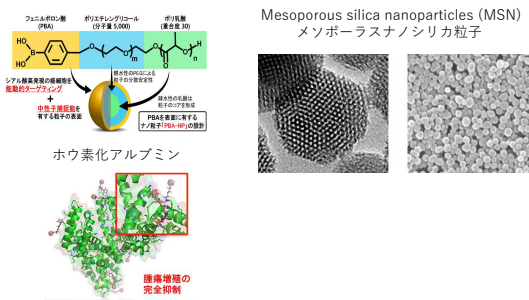
新規ホウ素薬剤開発



Radial. Res. 153, 173-180 (2000).
Nomoto T., Inoue Y., et al. Science Advances
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 110, 5480-5485 (2013)

新規ホウ素薬剤開発の方向性

◆ ナノデバイス



新規ホウ素薬剤: 実験結果

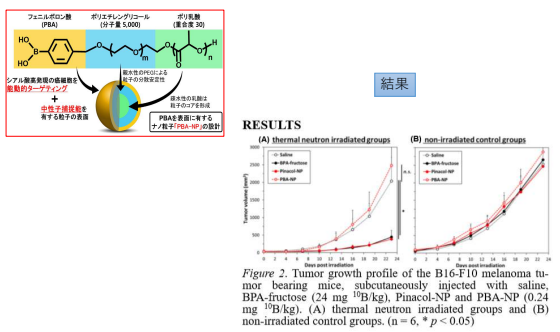
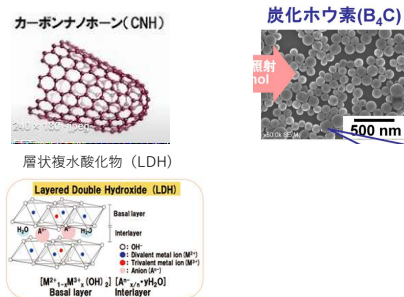


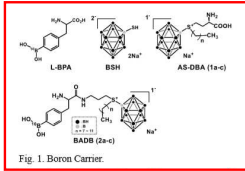
Figure 2. Tumor growth profile of the B16-F10 melanoma tumor bearing mice, subcutaneously injected with saline, BPA-fructose (24 mg ¹⁰B/kg), Pincol-NP and PBA-NP (0.24 mg ¹⁰B/kg). (A) thermal neutron irradiated groups and (B) non-irradiated control groups. (n = 6, *p < 0.05)

新規ホウ素薬剤開発の方向性

◆ ナノデバイス



新規ホウ素薬剤: 実験結果



結果

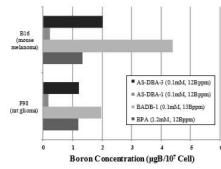


Fig. 2. Boron-uptake test against cancer cells.

13

今後に向けて

・ 標的アルファ線治療とBNCTの基礎研究において、共通の観点で、研究が可能な課題を明らかにすることが重要。

- ・ Drug delivery system
- ・ α -autoradiographyの実験手法
- ・ Dosimetry

14

3.5 鷲山 幸信（福島県立医科大学）

「標的アルファ線治療に対する福島医大の取り組み」

京都大学理化学研究所 専門研究会
アクチノイドの物性化学とその応用
2020/2/7 京都大学 熊取町 大阪府

標的アルファ線治療に対する福島医大の取り組み
An effort to targeted alpha therapy
at Fukushima Medical University towards the clinical trials

福島県立医科大学 ふくしま国際医療科学センター 先端臨床研究センター
鷲山 幸信 (WASHIYAMA Kohshin)

Radiation Therapy Targeted Therapy (Radionuclide Therapy)

BNCT
Boron Neutron Capture Therapy

放射線治療 High efficacy but regional
ホウ素中性子捕捉療法
アイトーブ治療 For systemic and metastatic treatment

Why α -particle?

modified form Elgqvist et al Front Oncol 2014

=> Alpha radiation provides very effective and selective cell kill

Next Generation...

Journal of Nuclear Medicine, published on July 28, 2016 as doi:10.2967/jnumed.116.178673

²²⁵Ac-PSMA-617 for PSMA-Targeted α -Radiation Therapy of Metastatic Castration-Resistant Prostate Cancer

Chenon, Kratochvíl¹, Frank, Biecheler², Fiedler, L., Giesel, Mirjam, Wei³, Fiedler, A., Verhey⁴, Felix, Montag⁵, Klaus, Kopka⁶, Christen, Apostolida⁷, Uwe, Haberkorn⁸, and Alfred Morgenstern⁹

¹Department of Nuclear Medicine, Heinrich Heine University, Germany; ²European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements, Karlsruhe, Germany; ³Department of Nuclear Medicine, RWTH University Hospital Aachen, Aachen, Germany; ⁴Division of Radio-pharmaceutical Chemistry, German Cancer Research Center Heidelberg, Germany

Patient A	Patient B
Lupronide	Radical prostatectomy
Zoledronic acid	Radiotherapy of lymph node metastasis
Doxorubicin (50 cycles)	Lupronide
Capecitabine plus hyperthermia	Leuprolide plus bicalutamide, 150 mg/d
Abiraterone	Doxorubicin (11 cycles)
Enzalutamide	Capecitabine (10 cycles)
PSMA (8 cycles)	Abiraterone
Abiraterone repositioning	Enzalutamide (not tolerated)
Enzalutamide	

Figure 1: ⁶⁸Ga-PSMA-11 PET/CT-scans of patient A. Pre-therapeutic tumor spread (A), restaging 2 months after the third cycle of Ac-225-PSMA-617 (B) and 2 months after one additional consolidation therapy (C).

Figure 3: ⁶⁸Ga-PSMA-11 PET/CT-scans of patient B. In comparison to the initial tumor spread (A), restaging after 2 cycles of beta-emitting ¹⁷⁷Lu-PSMA-617 presented progression (B). In contrast, restaging after 2nd (C) and 3rd (D) cycle of alpha-emitting ²²⁵Ac-PSMA-617 presented impressive response.

Actinium-225 is NOT approved in Japan

Promising Alpha-emitting Radionuclides

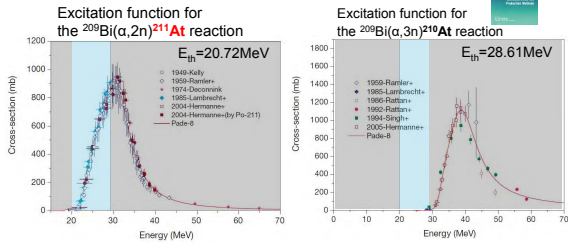
Radionuclide	Half-life	Energy _{ave.} [MeV]	Range _{ave.} [μ m]	Main Production Route
¹⁴⁹ Tb	4.12 h	3.968	26.7	Cyclotron
★ ²¹¹ At	7.21 h	5.867	48.1	Cyclotron
★ ²¹² Pb/ ²¹² Bi	60.6 m	6.050	50.4	²²⁸ Th-generator
★ ²²⁷ Th	18.7 d	5.883	48.3	²²⁷ Ac-generator
★ ²²³ Ra	11.4 d	5.667	45.6	²²⁷ Ac-generator
★ ²²⁵ Ac	10.0 d	5.787	47.1	²²⁹ Th-generator Cyclotron
★ ²¹³ Bi	45.6 m	5.846	47.8	²²⁵ Ac-generator
²³⁰ U	20.8 d	5.864	48.0	Cyclotron
²²⁶ Th	30.6 m	6.308	53.8	²³⁰ U-generator

★Clinically relevant alpha emitters to date (Not approved in Japan except for ²²³Ra)

Target and projectile for production of alpha emitters

Target	Projectile	Product
²⁰⁹ Bi stable (2.01 × 10 ¹⁹ y)	⁴ He	²¹¹ At
	⁶ Li	²¹¹ Rn
	⁷ Li	²¹¹ Rn
²²⁶ Ra 1600 y	e	²²⁶ Ra → ²²⁶ Ac
	n (thermal)	²²⁷ Ac, ²²⁸ Th, ²²⁸ Th
	n (fast)	²²⁶ Ra → ²²⁶ Ac
	p (low)	²²⁵ Ac
²³⁰ Th 7.54 × 10 ⁴ y	d	²²⁹ Ac
	e	²²⁹ Th
	n (fast)	²²⁹ Th
	p (low)	²²⁹ Pa → ²²⁹ Th, ²³⁰ Pa → ²³⁰ U
²³¹ Pa 3.276 × 10 ⁴ y	⁴ He	²²⁷ U
	n (fast)	²³⁰ Pa → ²³⁰ U
	p (low)	²³⁰ U
²³² Th 1.40 × 10 ¹⁰ y	d	²²⁹ U
	e (high)	²¹¹ At, ²¹¹ Rn, ²²³ Ra, ²²⁵ Ac, ²²⁷ Th, ²³⁰ Pa → ²³⁰ U
	p (low)	²³⁰ Pa → ²³⁰ U, ²³⁰ Pa → ²²⁹ Th
	p (high)	²¹¹ At, ²¹¹ Rn, ²²³ Ra, ²²⁵ Ac, ²²⁷ Th, ²³⁰ Pa → ²³⁰ U
	d	²³⁰ Pa → ²²⁹ U, ²²⁹ Pa → ²²⁹ Th

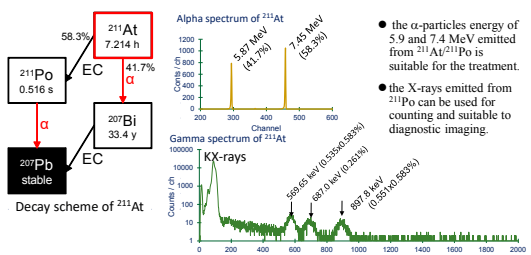
Cross section of ^{211}At and ^{210}At



^{211}At is not generated below 20MeV. Even if Bi is irradiated with a beam of 20 MeV or less, it just generates heat.

Optimal energy range of incident alpha particle E_{α} : 20MeV< E_{α} <29MeV

Astatine-211: a promising α -emitter



- Belongs to Halogen series of the periodic table.
- its half-life is long enough for radiolabeling to make an Astatinated radiopharmaceuticals.
- its half-life is suitable for deposit an effective dose in vivo when the At labelled peptide or immunoconjugate used.

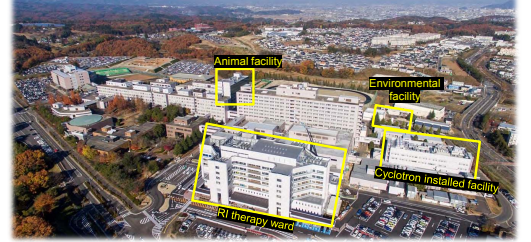
Production facilities of α -emitter in Japan

- ^{211}At (^{211}Rn) production facilities (6 places)
- ^{227}Th , ^{223}Ra , ^{225}Ac production facilities (3 places)
- User facilities including production (more than 13 places)



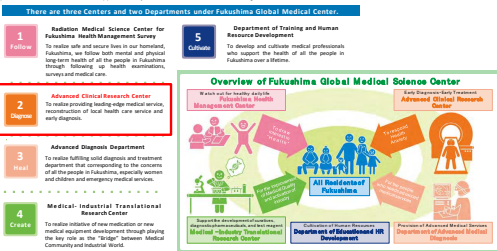
Fukushima Medical University

For the purpose of nurturing medical professionals who will contribute to the promotion of health, medical care and welfare of the citizen of Fukushima Prefecture. And to contribute to the community and the welfare of humanity through advances made in medicine, nursing and related areas.



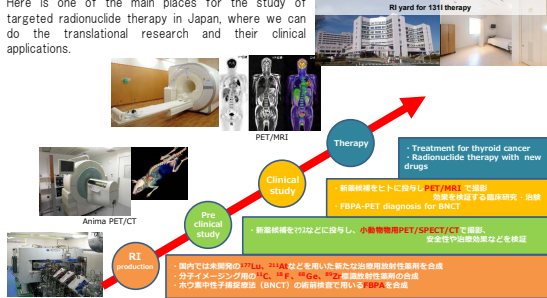
Fukushima Global Medical Science Center

Fukushima Global Medical Center has been established in order to follow both mental and physical health of the people in Fukushima and to support safety and security from medical care standpoint after the earthquake and nuclear accident. Provide early diagnosis and advanced medical care, development of medical equipment and test the novel diagnostic and therapeutic radiopharmaceuticals that will synthesize in our facility with one location and one research concept. We would contribute and support healthy lives of Fukushima residents through the activities.



Advance Clinical Research Center

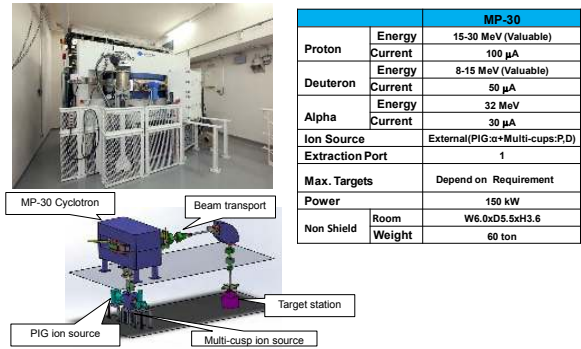
Here is one of the main places for the study of targeted radionuclide therapy in Japan, where we can do the translational research and their clinical applications.



Radionuclide therapy ward (4th floor)



Middle sized cyclotron; MP-30



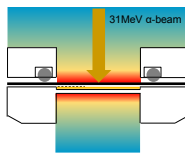
		MP-30
Proton	Energy	15-30 MeV (Valuable)
	Current	100 μ A
Deuteron	Energy	8-15 MeV (Valuable)
	Current	50 μ A
Alpha	Energy	32 MeV
	Current	30 μ A
Ion Source	External(PIG α +Multi-cups:P.D)	
Extraction Port	1	
Max. Targets	Depend on Requirement	
Power	150 kW	
Non Shield	Room	W6.0xD5.5xH3.6
	Weight	60 ton

FUKUSHIMA MEDICAL UNIVERSITY Advanced Clinical Research Center

14

Target for production of Astatine-211

Date	2018.6.27
Irrad. Cond.	18.2 μ A \times 11min = 12.001mC
Time of EOB	18:03:21
Bi thickness	88 μ m
Activity@EOB	46.5MBq (Expected: 50.9MBq) Production yield: 91.4%



Before irradiation

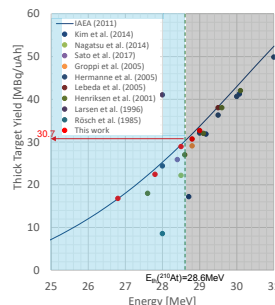
After irradiation

FUKUSHIMA MEDICAL UNIVERSITY Advanced Clinical Research Center

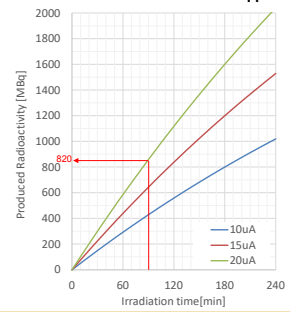
There deposit no ²¹¹At radioactivity on the Al degrader.

Astatine-211 production at FMU

Thick target yield of ²¹¹At



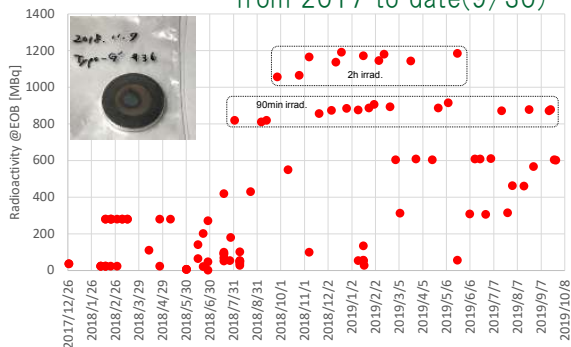
Estimated production yield of ²¹¹At at TTY = 30.7 MTBq/μAh



FUKUSHIMA MEDICAL UNIVERSITY Advanced Clinical Research Center

16

Astatine-211 production records from 2017 to date(9/30)



FUKUSHIMA MEDICAL UNIVERSITY Advanced Clinical Research Center

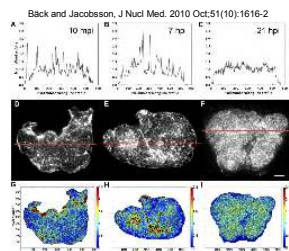
17

Pretargeting RIT

Problem of RIT

•The maximum human tumor concentration of monoclonal antibodies (mAb) is achieved in 1day, and several days are required for reduction of unlabeled radioactive mAbs to tumor and kidneys.

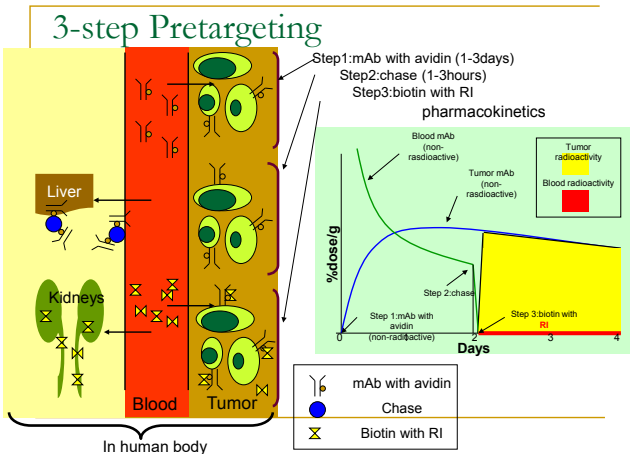
•Long biological half-life of RI imposes a high radiation burden on normal tissue during circulation in blood vessel, and short physical half-life of RI almost decay during the process of tumor localization.



Pretargeting RIT consists of a separation of the delivery of labeling agent and the pharmacokinetics of mAbs. When the tumor tissue is already conjugated by mAb and show a fast clearance, it is possible to deliver relatively high radiation doses to tumor.

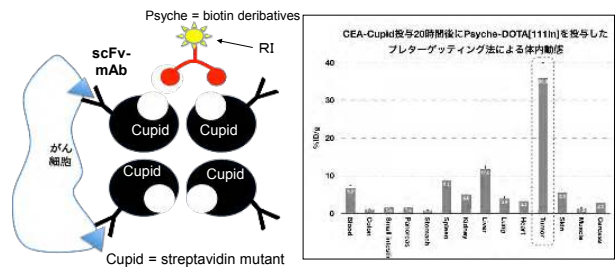
FUKUSHIMA MEDICAL UNIVERSITY Advanced Clinical Research Center

22



Cupid - Psyche system

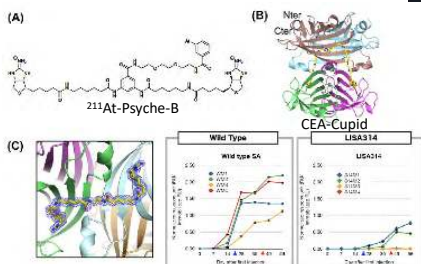
~next generation of pretargeting~



Sugiyama et al., Cupid and Psyche system for the diagnosis and treatment of advanced cancer. Proc. Jpn. Acad., Ser. B 95 (2019) p. 602-611



²¹¹At-Pretargeting approach for advanced colorectal cancer



Sugiyama et al., Cupid and Psyche system for the diagnosis and treatment of advanced cancer. Proc. Jpn. Acad., Ser. B 95 (2019) p. 602-611



Summary

- アルファ線内用療法は医学の発展に伴い、その効果を十分に発揮できる治療法として注目されるようになった。
- 世界的には多くのα放射体 (²²⁵Acや²¹¹At等のアルファ放射体) に対して臨床利用が試みられている。
- At-211は、自国で加速器を用いて製造可能な有望なα放射体である。
- 福島県立医科大学は復興に向けた医療の拠点となる「ふくしま国際医療科学センター」を設立し、なかでも最先端のサイクロロン・医療機器を導入した「先端臨床研究センター」を配置し、県民に高度な医療を提供する機関と位置づけている。
- ²¹¹At標識MABG薬剤の臨床応用に向けて、QSTとの共同研究を進め、国から臨床試験の開始を認められるよう安全性試験、薬効薬理試験を進めている。
- 東京大学との共同研究の下、プレターゲティングの手法を用いた²¹¹Atの抗体薬の開発を進めている。

Acknowledgement

- Advanced Clinical Research Center, FMU
 - > Prof. Songji Zhao
 - > Prof. Noboru Oriuchi
 - > Prof. Kazuhiro Takahashi
 - > Dr. Chngbo Tan
 - > Dr. Ken-ichi Nishijima
 - > Dr. Naoyuki Ukon
 - > Ms. Miho Aoki
 - > Mr. Taiki Joho
 - > Ms. Saki Shimoyama
 - > Prof. Hitoshi Kubo
- Dep. Radiology, FMU
 - > Prof. Hiroshi Ito
- NIRS, QST
 - > Dr. Tatsuya Higashi
 - > Dr. Keiichiro Yoshinaga
 - > Dr. Komei washino
 - > Dr. Kotaro Nagatsu
 - > Dr. Katsuyuki Minegishi
 - > Dr. Hisashi Suzuki
- University of Tokyo
 - > Prof. Tatsuhiko Kodama
 - > Prof. Motomou Kanai
 - > Dr. Kenzo Yamatsugu
 - > Dr. Akira Sugiyama
 - > Dr. Toshifumi Tatsumi
- Sumitomo Heavy Industries, Ltd.
 - > Mr. Taashi Oda
 - > Mr. Francisco L. Guerra Gomez
 - > Ms. Manami Taniguchi
- SHI Accelerator Service, Ltd.
 - > Mr. Shigenori Sasaki
- Kanazawa University
 - > Prof. Seigo Kinua
- Kindai University
 - > Prof. Makoto Hosono
- Osaka University
 - > Prof. Jun Hatazawa



27

Acknowledgement



Thank you for your kind attention!



Any questions ?



28

3.6 吉本 光喜 (国立がん研究センター)

「Ac-225 標識 RGD ペプチドを使った膵癌に対する核医学治療の開発」

Ac-225標識RGDペプチドを使った膵癌に対する核医学治療の開発

Development of radionuclide therapy for pancreatic cancer using Ac-225 labeled RGD peptide

国立がん研究センター
先端医療開発センター
機能診断開発分野
吉本 光喜

「アクチニウムの物性化学とその応用」 専門研究会
2/7/2020

核医学治療とRadiotheranostics

Diagnosis		Therapy	
Nuclide	Decay	Nuclide	Decay
¹¹¹ In	EC	⁹⁰ Y	β ⁻
^{99m} Tc	IT	¹³¹ I	β ⁻
¹²⁵ I	EC	¹²⁵ I	β ⁻
¹⁸ F	β ⁺ , EC	²²³ Rn	α, β ⁻
⁶⁷ Zr	β ⁺ , EC	²²⁵ Ac	α, β ⁻
⁶⁴ Cu	β ⁺ , EC, β ⁻	¹⁸⁸ Re	β ⁻ , EC

診断用核種を用いることにより、薬剤の分布を画像化

- 各組織における線量評価 (治療効果や副作用予測)
- 予期しない臓器への集積確認

Radioisotope + Therapy + Diagnostic = Radiotheranostics

核医学治療における²²⁵Acのメリット

代表的な治療用放射性核種とその特徴

	²²⁵ Ac (α)	⁹⁰ Y (β)	²²³ Rn (α)	²¹² Bi (α)
薬剤名	PSMA-817	Rituximab	RaCl ₂	開発中
エネルギー (MeV)	26.5	2.28	27.4	6.8
組織中の射程	< 100 μm	5.0 mm	< 100 μm	70 μm
標識化合物の変異性	○	□	×	△

LETと組織密度の違い

α: LET 130 keV/μm, α_{eff} 102 keV/μm
β: LET 0.2 keV/μm, α_{eff} 0.2 keV/μm

RIキャリアーとしてのRGDペプチド

診断又は治療用金属核種での標識が可能 (モラスタイクスに必要不可欠)
²²⁵Acとの安定した結合

RI 標識部位: DOTA
標的認識部位: RGDペプチド

膵癌への高い選択性と集積
膵臓組織内への均一な分布
正常組織への低い集積率

インテグリン (α_vβ₃, α_vβ₅)
α_vβ₃: 血管内皮細胞 (増殖)、腫瘍、脳腫瘍などに発現 (Hosotani et al. Pancreas, 2002)
α_vβ₅: 上皮細胞にも広く発現しているが、発現は弱い
α_vβ₃ (RGD) や α_vβ₅ (インテグリン阻害剤として開発)
α_vβ₃ (RGD) を基に多くのサブユニットが開発

SPECT imaging using ¹¹¹In-DOTA-α_vβ₃RGD
Yoshimoto et al. J. Nucl. Med. 2012

Relative tumor uptake
Days after therapy
Yoshimoto et al. Int. J. Cancer 2008

Tumor uptake, T/B, T/M, and T/P of ¹¹¹In-DOTA-E[c(RGDfK)]₂

²²⁵Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]₂の合成

²²⁵Ac: 500 KBq
3M Ammonium acetate (pH): 5 μL
DOTA-E[c(RGDfK)]₂: 0.1 mg
95°C, 60 min

HPLC chromatogram
TLC analysis

97.6%, 97.8%, 97.4%, 96.7%



225Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]₂の治療実験

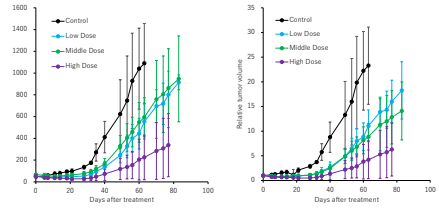
動物 BALB/c nu/nu ♀ (n=5-7) **エンドポイント** 長径: >15 mm or 体重減少: <20%

細胞 ヒト膀胱癌細胞株 (BxPC-3) **測定項目** 体重
腫瘍径
血液毒性 (赤血球、白血球、ヘモグロビン、血小板)
腎毒性 (BUN、Creatinine)
肝毒性 (ALT、AST)

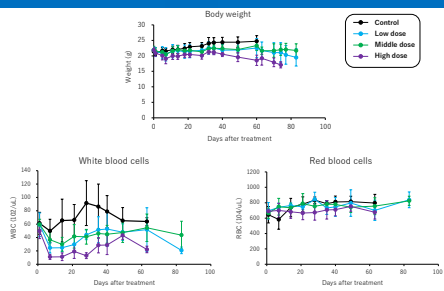
投与量
Control: 0 kBq
Low dose: 12.5kBq
Middle dose: 25kBq
High dose: 65kBq



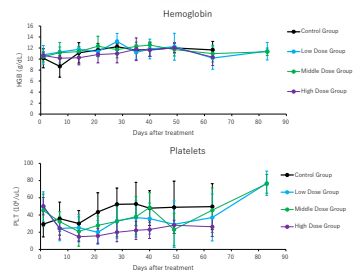
Therapeutic efficacy of ²²⁵Ac-DOTA-E[c(RGDfK)]₂ in BxPC-3 bearing mice



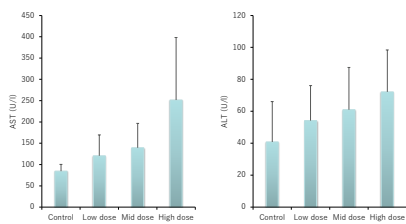
副作用評価～体重／血液毒性～



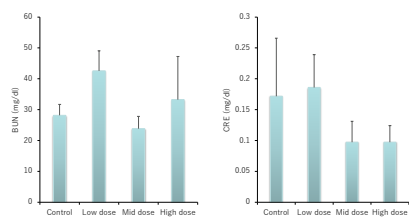
副作用評価～血液毒性～



副作用評価～肝毒性～

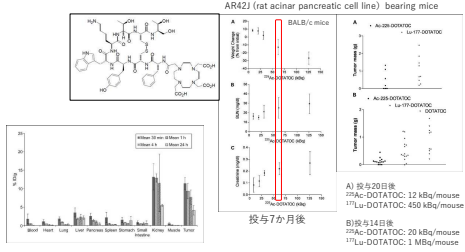


副作用評価～腎毒性～





Preclinical Evaluation of the α -Particle Generator Nuclide ^{225}Ac for Somatostatin Receptor Radiotherapy of Neuroendocrine Tumors (Clin. Cancer Res., 14(11); 3555-61, 2008)



まとめ～ ^{225}Ac -DOTA-E[c(RGDfK)]₂～

- ^{225}Ac -DOTA-E[c(RGDfK)]₂は、全投与群（12.5、25、65 kBq）において腫瘍増殖抑制を示した。特に、65 kBq投与群は顕著な治療効果を示した。65 kBq投与群では、投与35日以降から体重減少が観察された。
- 全投与群において、投与後早期から白血球及び血小板の低下が認められたが、その後回復する傾向が見られた。赤血球やヘモグロビンの変化は認められなかった。
 - ^{225}Ac -DOTA-E[c(RGDfK)]₂は速やかにクリアランスされるため、解離した ^{225}Ac の骨への集積は限定的であると考えられる。
- 投与放射線量の増加に伴い、ALT/AST値が増加し、肝障害を起こしていることが認められたが、BUN/Cre値の増加は認められなかった。
 - ^{213}Bi の腎臓への集積は考慮する必要はない。



^{225}Ac は優れた治療用核種であり、 ^{225}Ac -DOTA-E[c(RGDfK)]₂を使った核医学治療の有用性が示された。今後、分割投与などを検討することにより、より安全な治療法を確立させていく必要がある。



謝 辞

国立がん研究センター
 先端医療開発センター
 機能診断開発分野
 ・ 大貫和信
 ・ 藤井博史



福島県立医科大学
 先端臨床研究センター
 ・ 鷺山幸信



量子科学技術研究開発機構
 放射線医学総合研究所
 ・ 吉井幸恵



京都大学複合原子力科学研究所
 ・ 山村朝雄



東北大学金属材料研究所
 アルファ放射体実験室
 ・ 白崎謙次



3.7 山村 朝雄（京大複合研）

「議論の現状について」



京都大学

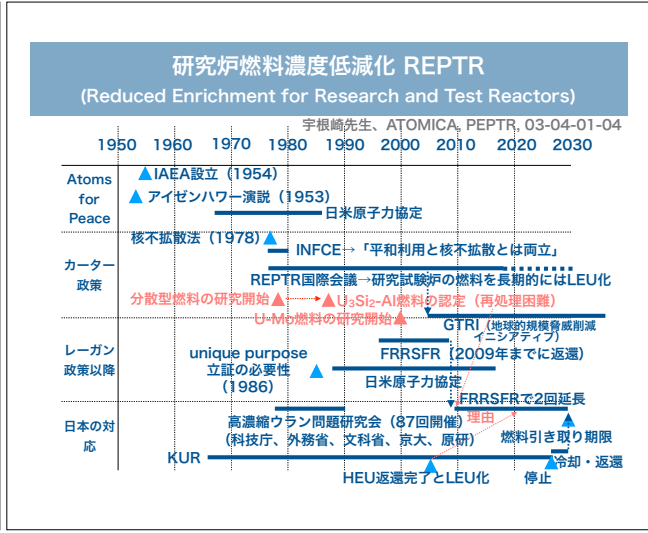
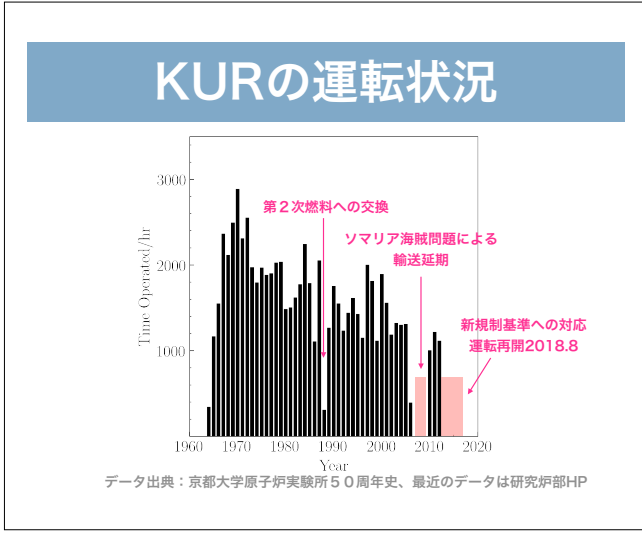
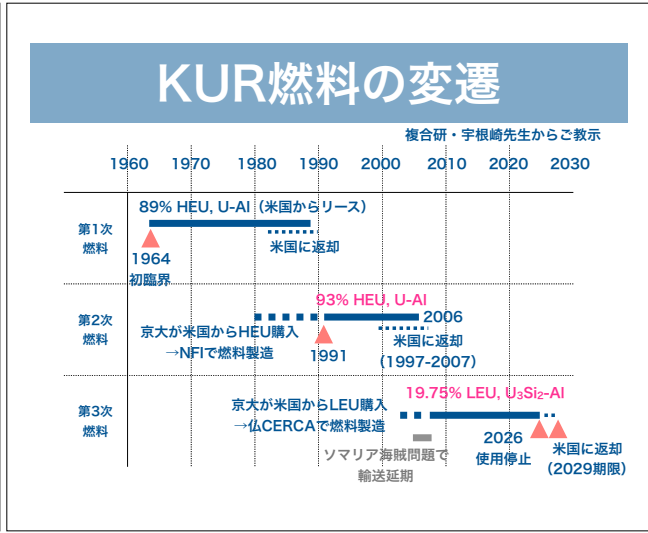
KYOTO UNIVERSITY



「アクチノイドの物性化学とその応用」専門研究会
(中期計画に向けたホットラボの方向性について)

議論の現状について

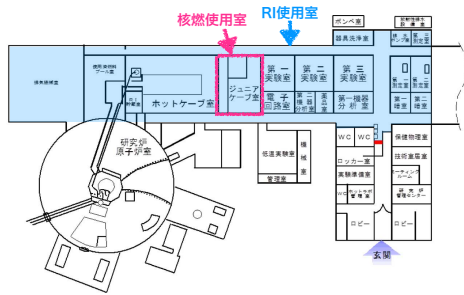
山村朝雄
2020/2/7 11:25-11:40 京大複合研 事務棟大会議室



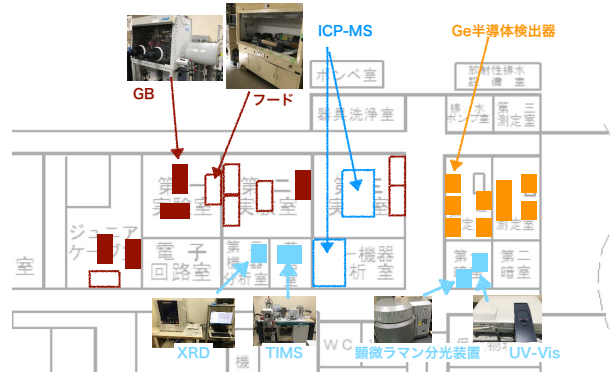
- ### KURの継続可否問題
- ・ 熊取町との設置時の協定
 - ・ 原子炉の設置と恒久的設置物の分離
 - ・ 使用済燃料の再処理
 - ・ 使用済み燃料プールの満杯を防ぐことができる (新LEU燃料で平均1.8M出力5日運転で毎年1体の燃料交換)
 - ・ 高レベル放射性廃棄物の引き取りが可能にならない限り、町との協定が制約となる
 - ・ 米国の政策FRRSFR (Foreign Research Reactor Spent Fuel Return) の枠組みでの燃料返還が重要
 - ・ 2006年までに炉心から取り出し、2009年までに返還
 - ・ シリサイド燃料の再処理困難を理由に10年延長 (2019年までに返還)
 - ・ 日本は高濃度U、Puの返還・KUCAの低濃縮化の見返りで、特別に10年延長 (2029年までに返還)
 - ・ 再延長はない

- ### (今回の) 将来計画の経緯
- (山村が理解している部分のみ)
- ・ 2019年6月、加速器粒子線源検討WGの開始
 - ・ 7月11日、7月30日、9月4日、10月11日
 - ・ 研究計画委員会 (瀬戸委員長)
 - ・ 4/8、6/26、10/21、2020/1/27
 - ・ 次期中期計画立案WGの立ち上げ
 - ・ 3月中旬に中間報告 → 研究計画委員会 (2020/4/13) で報告 → 将来計画短期研究会 (2019年度は実施なし)
 - ・ 第3サブWG (現有大型装置利用・整備WG) (山村、高橋、田中)
 - ・ サイクロトロン、ライナック、Co-60、ホットラボ

ホットラボの状況(1/2)



ホットラボの状況(2/2)



将来計画の変遷1 (2号炉撤回後から西原所長まで、1988-1990)

年月	所長	設備・体制に関する動き	原子炉実験所	京大	コミュニティ、地方自治体、国
1988	岡本朴	2号炉計画の撤回 (1988.3)			
1989	西原英晃		将来計画起草委員会を設置		
1990				1990.7 学審「大学における研究用原子炉の在り方について(報告)」(2.7学審報告)「KURを整備し運転休止、いつ行かざる3年以内に決定し、速滞なく措置」	
				1990.12 大阪府審議会の了承 1991.3 2号炉増設撤回の要請決議の承認 1993.7 学審「大学における研究用原子炉の在り方について」(5.7学審報告)「手法・装置を開発し意義ある学術研究は可能、人材育成も、運転継続は打削、安全性確保が前提に必要な整備を…」	
				1990「京大炉の在り方検討委員会」設置 1992.8「京大炉(KUR)の整備などについて」報告書	
				1993.9 原子炉実験所整備実施委員会を設置 1994.6 京大「京大原子炉実験所の整備(案)」を文科省に提出	

京都大学原子炉実験所50年史 (2013)に基づく

将来計画の変遷2 (前田所長から井上所長まで、1995-2002)

年月	所長	設備・体制に関する動き	原子炉実験所	京大	コミュニティ、地方自治体、国
1995-1996	前田豊	1995-1996 実験6研究室部門・2附属施設、KUR及び付帯設備特別整備計画を開始			
1996			1996 将来計画小委員会の設置 1996「将来計画について(中間報告)」 1998.2「21世紀に向けての核エネルギー研究及び中性子利用研究の新展開」 1999.3「KURの推進強化及び中性子ファクトリ計画」		
				1997 京都大学原子力研究整備委員会研究用原子炉(KUR) 特別小委員会、構想を評価 1998.3「研究用原子炉(KUR)及び原子炉実験所附属計画について(報告)」	1997.3「京大原子炉実験所外部評価報告書」、1998.3「同じ」、特に中性子ファクトリ計画
				1997.7 KUR推進給燃料の運送契約 最終運送は2007	
1999	井上信		2000.3「京大の原子力研究教育と原子炉実験所の存続確保に関する調査研究」 2000.8「京大原子炉実験所整備後の活動と将来計画」		1999.4 学審原子力部会「原子力関係機関等における今後の連携・協力の在り方について(報告)」 2001.3「京大原子炉実験所整備後の活動と将来計画に関する外部評価委員会報告」 2000.11 学審「大学における研究用原子炉の在り方について(報告)」(12.11学審報告) 将来構想について ①KUCAに加速器駆動を得脱した研究開発、②低濃縮化を支持、③高濃縮燃料開発
				2002 文科省原子力システムでFFAG+KUCAが採択 2002 インベリ建設が確定予算	

京都大学原子炉実験所50年史 (2013)に基づく

将来計画の変遷3 (代谷所長以降、2003-)

年月	所長	設備・体制に関する動き	原子炉実験所	京大	コミュニティ、地方自治体、国
2003	代谷誠治	2003.4 3研究部門に再編、3研究本部制 2005.4 2副所長、所長室	2004.4 国立大学法人化に伴う第1期中期目標・中期計画で「くまもりサイエンスパーク」		
		2009.3 世界初のADS実験成功	2006.4 広域誌ASKを創刊 2007.1 熊取アトムサイエンスパーク構想		
			2006.12 自己点検評価報告書(法人化前後の諸活動)		2008.7 外部評価報告書
2009	森山裕夫	2009 茨城県下館寿命メソウアー、LINAC大電力マイクロ波発生装置	2010.4 第2期中期目標・中期計画「複合原子力科学」附属安全原子力システム研究センターにおけるFFAG-ADS研究		
		2010.5 低濃縮燃料KUR運転開始 2010 廃棄物処理施設改修・機能改善 2012-13、ライフライン再生、トレーサー検出器改修、機能改善			
		2012.10 サイクロトロン加速器中性子源によるBNCTの世界初治療 2010.3 トリウム燃料KUCA-ADS実験			2012 外部評価、成果を評価、町との連携協定や熊取アトムサイエンスパーク構想の進展が期待されるが、住民にとって還元策が少ない

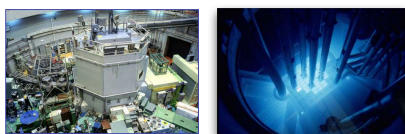
京都大学原子炉実験所50年史 (2013)に基づく

3.8 高宮 幸一（京大複合研）

「京大複合研 ホットラボユーザーの状況」

京大複合研 ホットラボユーザーの状況

(京大複合研) 高宮幸一

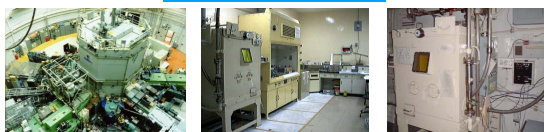


京大複合研のホットラボの特徴



京大複合研のホットラボの特徴

放射化、RI製造



研究用原子炉 (KUR) 圧気輸送管照射設備 (Pn) 圧気輸送管照射設備 (Pn)

KURの年間運転計画

7~8月から利用を開始し、保守の週を挟みながら 翌年1~2月まで利用運転

基本運転パターン

火曜 11時に1 MW到達後、木曜 10時に5 MWに出力変更、16時まで運転

京大複合研のホットラボの特徴

RI, An利用



京大複合研のホットラボの特徴

化学分析

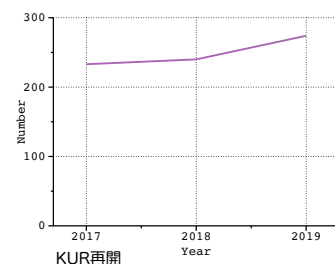


共同利用 件数の推移

2017年度 (233件)
通常+下半期: 134件
プロジェクト: 93件
即時: 6件

2018年度 (240件)
通常+下半期: 127件
プロジェクト: 106件
即時: 7件

2019年度 (274件)
通常+下半期: 168件
プロジェクト: 104件
即時: 2件



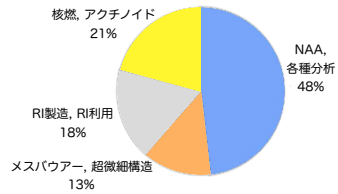
HL利用課題 分野の割合・推移

	KUR利用	NAA 各種分析	メスパワー 超微細構造	RI製造 RI利用	核燃 アクチノイド	共同利用 課題の総数	HL利用課題
2017	42	31	6	9	13	233	54
2018	49	26	11	12	13	240	57
2019	62	38	9	14	15	274	68

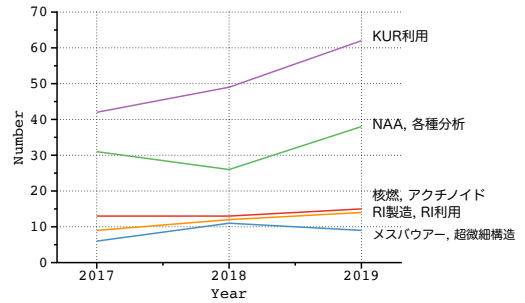
共同利用採択課題のうち
HL利用課題の割合（3年平均）

HL利用課題	
2017	23%
2018	24%
2019	23%

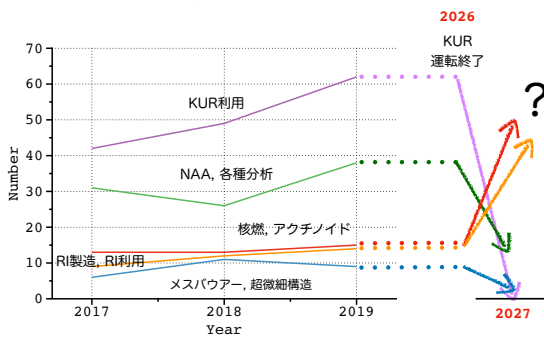
HL利用課題の分野別割合（3年平均）



利用分野の年度推移



今後の計画



3.9 笠松 良崇（阪大理院）

「阪大理学部における京大原子炉施設の利用」

アクチノイドの物性化学とその応用
2020.2.7

阪大理学部における 京大原子炉施設の利用

今後のホットラボ施設の在り方を考
える 上での参考に

大阪大学大学院理学研究科
笠松良崇

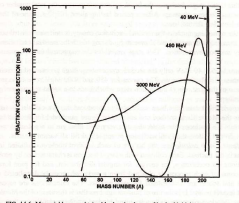
京大共同利用の歴史

- **中性子捕獲反応によるRIの製造、化学研究**
重元素化学研究のための基礎実験 (Mo, Zr, Hf, Nb, Ta, Ca, ..)
核医学応用のための基礎実験 (Mo, Tc)
環境放射能研究 etc.
- 核分裂機構に関する研究 (馬場研究室)
UやAmの中性子誘起核分裂片の化学分離
- Uの中性子誘起核分裂片を迅速分離した
マルチトレーサーを用いた化学研究
重元素化学研究のための基礎実験
核医学応用のための基礎実験
- **^{229m}Th の合成、脱励起過程の観測**
親核種 ^{233}U の利用

マルチトレーサー (MT)

Multitracer

- Fission products (Uの中性子誘起核分裂 at KUR)
- Spallation reaction (核破砕反応) Y. Kacamatsu et al., Appl. Radiat. Isot. 66, 271 (2008).



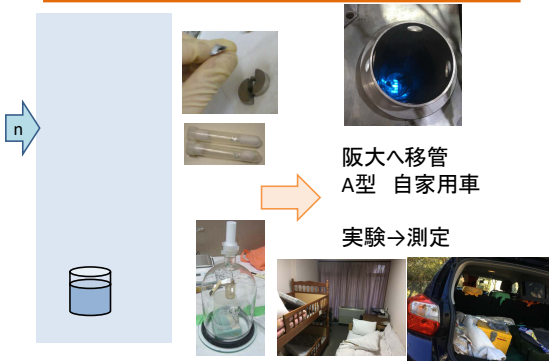
Many neutron
deficient nuclides !!

KUR-MT

→ Fission products (n irradiation on U at KUR)
→ Spallation reaction (核破砕反応)

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	


KUR-MT 実験



阪大へ移管
A型 自家用車
実験→測定

RIKEN-MT 過去実験

多元素同時分析

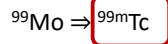



	dil. NH ₃	conc. NH ₃	dil NaOH	conc. NaOH
Al	↓	↓	↓	dissolve
Zn	↓	dissolve	↓	dissolve

その他： 溶媒抽出、イオン交換、電気化学等・・・

MT: 核医学利用のための基礎研究

核分裂片から ^{99}Mo を化学分離精製

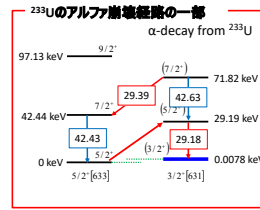


もともと医学利用されている核種

新しい分離精製法の模索など

今後は ^{229}Th から分離精製できる ^{225}Ac など
核燃の関係したRIの医学利用の拡大が期待されている

$^{229\text{m}}\text{Th}$ の合成と脱励起過程の観測



京大共同利用の印象

- 西日本での貴重な核燃使用施設・環境
- ^{233}U など貴重な試料の出し惜しみがない
「是非、どんどん利用してください。」

環境の整備、広さ、利用者(需要)数、(所内利用と共同利用)

ジュニアケープ室

- 1つのドラフト(U, Th)
- たくさんのグローブボックス(Pu)

3.10 前田 宏治 (JAEA FMS)

「福島第一原子力発電所1~3号機内から採取したサンプルの分析による燃料デブリの性状把握に関する研究」

令和2年2月7日 京大複合研 専門研究会
「アクチニドの物性化学とその応用」

福島第一原子力発電所1~3号機から採取したサンプルの分析による燃料デブリの性状把握に関する研究

日本原子力研究開発機構 高速炉・新型炉研究開発部門
大洗研究所 燃料材料開発部 前田 宏治




JAEA 照射燃料集合体試験施設 (FMF)
JAEA 照射燃料試験施設 (AGF)


大洗地区に隣接した5つのホットラボ
(JAEA: FMF, AGF, MMF, 大学: 東北大学, 企業: NFD)



2

1F原子炉建屋内の汚染サンプルの分析 (H24~H26年度)

■ 国プロの遠隔除染技術・装置の開発を支援



1F汚染サンプルの受入れ

① 汚染サンプルの受入れ
② 放射線測定
③ 放射線測定
④ 放射線測定

放射線物質による建屋内の汚染状況、汚染機構を把握
・数μm~数10μm程度のUやFP成分、金属成分を含む燃料デブリ由来微粒子(燃料成分)を抽出

研究シーズ

その他国プロ(IRID研究)
・炉内状況把握の高度化PJ
・固体廃棄物処理高度化PJ
・デブリ性状把握の高度化PJ

JAEA基礎研究部門
JAEA先端研究部門
JAEA安全研究部門

1FサンプルをFMFから以下の施設に輸送
・原料研 廃棄物分析施設
・NFD 日本核燃料開発
・NDC ニュークリア・デベロップメント

実際の1F汚染サンプルに対するSEM観察・WDS分析結果

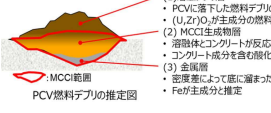
3

燃料デブリの分析技術の開発 (H28年度~)

燃料デブリの分析技術の開発のため、原子炉格納容器(PCV)内から得られる燃料汚染物及び堆積物等のサンプルについて分析を行う。

- 分析サンプルを輸送。(ただし燃料デブリサンプルは東電HDCによる。)
- 各サンプルの分析準備および分析 (NFD及びJAEAにて協力して実施。)
- JAEA: 比較的大きな範囲の分析 (イメージングプレート、FE-SEM/WDS、α、γ放射能分析、ICP-MS)
- NFD: より細かい特異点の分析 (FE-SEM/EDS、FE-TEM/EDS)
- 燃料デブリサンプルの分析結果については、データベース化する。

燃料成分及び堆積物等のサンプルについての分析結果
燃料成分及び堆積物等のサンプル分析による分析・観察の前処理に関する知見・課題の整理 (各分析要領の確認も含む)



PCV燃料デブリの推定図

- (1) 溶解デブリ層
 - PCVに落下した燃料デブリの一部はMCCIを越えこぼす固化する層
 - (U,Zr)O₂が主成分の燃料デブリと推定
- (2) MCCI生成物層
 - 溶解体とコンクリートが反応しMCCI生成物を生成した層
 - コンクリート成分を含む酸化物層と推定
- (3) 金属層
 - 密度差によって底に溜まった金属層
 - Feが主成分と推定

4

燃料デブリ取出しに向けた主な課題の整理

デブリの規模	開始時期	主な課題
微量デブリ (小規模)	2021年度内 (第2期終了)	燃料デブリに関する情報(性状等)が限定的であるため、作業工程、安全評価の信頼性向上に加え、デブリの収納・移送・保管方法や保障措置を含めた取出し方法の確定が困難。
B型輸送デブリ (大規模)	微量デブリ分析後 (第3期開始後)	現時点で、微量デブリ等を含めて分析項目・手法が確定していない。大瓶・第2棟のホット施設設計、分析装置の選定や分析手法の確立(要領書作成)にも影響。 デブリの性状が不明であるため、デブリの処理・処分の方針が決定できない。

5

原子炉格納容器(PCV)内のサンプル分析

実施方法

各サンプルの分析準備および分析 (NFD及びJAEA大洗 (FMF&AGF) にて協力して実施。)

JAEA大洗: 比較的大きな範囲の分析 (イメージングプレート、FE-SEM/WDS、α、γ放射能分析、ICP-MS)

NFD: より細かい特異点の分析 (FE-SEM/EDS、FE-TEM/EDS)

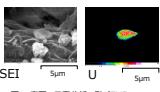


図1 素面の元素分析の例 (FMF: FE-SEM/WDS)

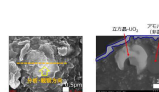


図2 特異点の詳細分析の例 (NFD: SEM/EDS, FE-TEM/EDS)

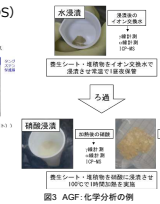


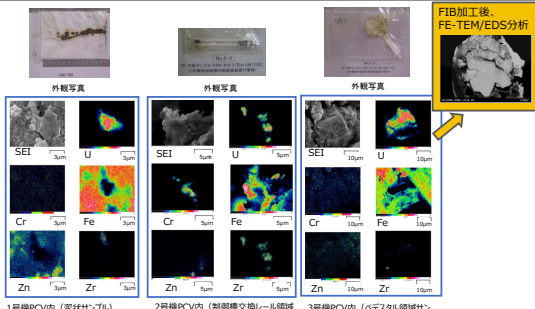
図3 AGF: 化学分析の例

廃炉作業への貢献 (アウトカム)

- 燃料デブリの性状推定に利用するデータである。
- 少量ではあるものの、1F事故における初めての燃料デブリの取り扱い・分析となることから、実施する分析項目に関する作業フローや輸送条件など、実際に燃料デブリを取り扱うことで得られた経験を今後の廃炉作業に参考とすることができる。

6

原子炉格納容器(PCV)内のサンプル分析 (FE-SEM/WDS分析)



1、3号機PCV内取得サンプルでは、Uリッチの(U,Zr)O₂相が主に検出され、2号機のPCV内取得サンプルでは、Zrリッチの(Zr,U)O₂相が主に検出された。
⇒ 号機ごとのサンプルの特徴を整理し、相違点(U粒子サイズ、コンクリート成分検出有無など)をとまとめた。

原子炉格納容器(PCV)内サンプル、少量デブリの分析項目

評価項目例	分析項目と分析手法の例	分析結果の活用例
性状	組成: SEM-EDS, TEM-EDS, ICP-MS 微細構造: TEM-EDS, 電子回折	微細構造の情報から生成メカニズムを推定し燃料デブリ取り出しに活用 →燃料デブリ取り出し、収納・保管設備等の設計に活用 ・Gd, Bの含有率は非燃料管理の観点で重要
1)燃料を主成分とするもの (U, Zr)O ₂ の組成 ・Gd含有率		
2)構造材を主成分とするもの (Feの酸化状態, B含有率)		
FP分布 (Cs, Sr濃度等)	FP組成: 放射線分析, ICP-MS等 燃焼度: TIMS(Nd148定量)	燃焼度からFPの初期生成量を推定し、FPの残存率を評価 →収納・保管設備の設計に活用
線量率	放射線分析	燃料デブリ取り出し時のばねくばね等に活用
切削性	ピッカース硬さ等	切削器具の設計等に反映

直近(2019~2021年): 少量燃料デブリによる研究開発の推進

- デブリ性状(構成元素、化学形)の把握
- 第2棟でのデブリ分析の準備

⇒ 【課題解決】汚染サンプル及び少量燃料デブリのサンプル分析(SEM, TEMデータ)が必要
【基礎基盤】SEM, TEMデータの信頼性向上のための補充データ取得が必要
微量デブリ分析に有効な装置の整備・開発

燃料材料試験施設における分析装置の整備・拡充

■ 大熊第2棟分析要員の教育・育成

新規導入
FIB TEM/EDS/EELS (化学形、組成)

新規導入
SIMS/FIB/EDS (同位体分析)

- 大型核燃使用許可施設(高Pu-MOX燃料使用許可および常時不活性雰囲気運転、3号機のMOX燃料デブリ対応)
- TEM、SIMS等の分析機器の導入は、極微小領域の研究を進めることが可能。
- 廃炉工程第3期における固体分析に特化した微量デブリ及びB型輸送規模のデブリ分析フィールド、国内外における廃炉研究のハブ機能。
- PCV内のサンプル、少量デブリの分析、1F廃炉を担う人材育成のフィールドとしての役割
- 大熊第2棟分析装置の導入: XRF, TOC計(全有機炭素計)

微粒子等の核種・同位体マイクロイメージング装置の開発

※通常の視野幅は500~10 μmで、ステージスキャンにより5 mm程度の視野での観察も可能!

※10 μmの粒子で1時間以内

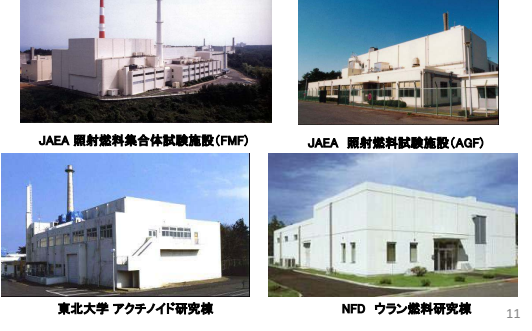
※高度な技術が必要(1粒子/2~3日)

操作を自動化し、簡便・迅速分析を実現

マクロな試料のミクロな部分について...
形状観察、内部構造の観察・成分イメージング、同位体マイクロイメージングが本装置一台で可能!(世界で唯一の分析装置)

人材育成 連携ホットラボ(大洗地区)

アクチノイドを扱うことの出来る本格的なホットラボ施設群



連携ホットラボ 燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発

- キーとなるアクチノイド核種の化学分析を中心に、最適な試料前処理・分離・分析プロセスを開発。→将来計画されている燃料デブリ分析の効率化・合理化。
- 微量分析(ICP-MS/MS)を原子力分野に応用することにより測定核種を単離するための前処理をせずに分析できる手法を開発。→分離前処理の省力化、迅速な分析工程の確立。
- 廃棄物保管時、処分時の安定性を調べる
- 一連の研究業務における人材育成。

実施項目:

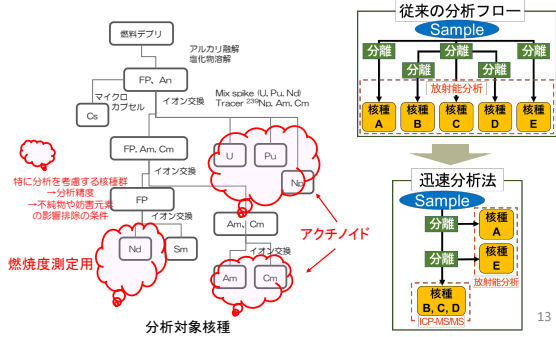
- (1)模擬燃料デブリの溶解特性評価(JAEA、長岡技大)
- (2)燃料デブリの主要分離・分析プロセスの確立(JAEA、長岡技大)
- (3)模擬燃料デブリの作製(NFD、東北大学)
- (4)ICP-MS/MSによるアクチノイド元素分析に係わる基礎データの取得(東北大学、長岡技大)
- (5)廃棄物処分における燃料デブリの安定性研究(九州大)

on-the-jobトレーニングにより学生およびJAEA若手研究者を教育する

	1年目	2年目	3年目	4年目	5年目
クロスポイントメント	0	1	1	1	1
ポストドク	0	1	1	1	1
特別研究生(博士)	0	1	1	1	1
特別研究生(修士)	2	2	2	2	2

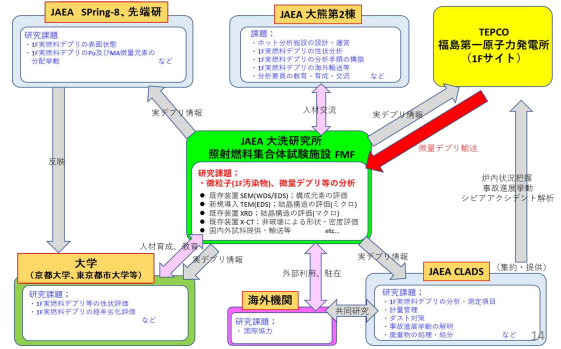
連携ホットラボ ICP-MS/MSを用いた測定

測定対象核種を単離するための前処理をせずに分析ができる。そのため、分析前処理の省力化ができ、迅速に分析することができる。



1F廃炉研究における燃料材料試験施設役割

■ 機構内外の連携・協力体制の構築(廃炉工程第3期)



研究計画のまとめ

- 1-3号機のPCV内、建屋内(PCV外)の実際の汚染サンプル(燃料デブリ由来微粒子が付着したもの)を用いた研究を進めている。(燃料デブリの性状把握)

現在整備中の大熊分析・研究センターの運用開始以前に分析を行い、新規施設で燃料デブリ等の分析を実施可能とするためである。

- ・課題解決研究(化学形、組成評価): SEM, TEM, SIMSデータ
- ・基礎基盤研究(化学結合状態、磁性等評価): Lab-X線分析, SQUID/NMRデータ
- **廃炉工程**: 2021年の初号機の燃料デブリ取出しに直接的に貢献する研究(性状把握、予備エンジニアリング、安全研究等に反映)であり、廃炉工程の第2期(微量デブリ取出し開始まで)を終了させる重要な役割がある。
- **人材育成**: 廃炉工程の第3期(微量デブリ取出し後)の実デブリの性状把握研究に対しても、分析手法やその試料調製方法など、分析ノウハウの重要な知見・経験を提供する。(人材育成、分析手法の確立(要領作成、効率化))
- **関連PJ**: 廃棄物の処理処分研究開発に必要な汚染性状、汚染機構の解明に資するデータを取得し、廃棄物の詳細分析に反映(分析試料及び汚染情報の提供)している。

3.11 Ian Farnan (Cambridge University)

「Science of Debris: importance of fundamental research」

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE

EURACT nmr
International Network of High-Resolution NMR and Imaging for Solid Samples

High-resolution NMR of highly radioactive solids: Applications in radiation damage.

Ian Farnan

Department of Earth Sciences & Cambridge Nuclear Energy Centre

Actinide Science Meeting, Kumatori, 7th February 2020

'Debris Science'

Two types of debris TMI type and Chernobyl type

TMI 2 type U/ZrO₂ solid solution + Fe etc

CEA Vulcan facility

Pilusio et al JNM 2005

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE

Actinide Science Meeting, Kumatori, 7th February 2020

'Debris Science'

Chernobyl type (U/Zr)O₂ + SiO₂ + CaO + Al₂O₃ + Fe

(U/Zr)O₂

(U/Zr)SiO₄

Claire Corkhill et al NJP Materials Degradation 2020

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE

Actinide Science Meeting, Kumatori, 7th February 2020

'Effects of radiation damage in zircon'

Density

Lattice parameters

Zircon 'single crystals'

Swelling of both crystalline and amorphous fractions of zircon with increasing α -dose

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE

Actinide Science Meeting, Kumatori, 7th February 2020

Alpha radiation damage

Alpha recoil in zircon (ZrSiO₄)

29Si MASNMR

4.2 x 10¹⁸ α /g

1.0 x 10¹⁸ α /g

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE

Actinide Science Meeting, Kumatori, 7th February 2020

Alpha radiation damage

α -decay process

4He²⁺ 4.5 - 5.5 MeV

recoil

70-100 keV

Results of Ballistic Monte Carlo Code:

Flight of α -particle causes ionisations and stopping leads to 100-200 atomic displacements.

Recoil of heavy daughter nucleus causes ~1000 atomic displacements

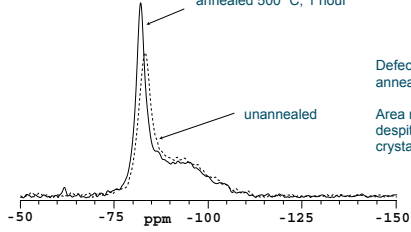
UNIVERSITY OF CAMBRIDGE

Actinide Science Meeting, Kumatori, 7th February 2020

NMR measurement of radiation damage

Attribution of amorphous and crystalline intensity

²⁹Si MASNMR



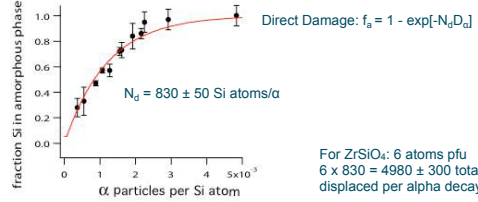
Defects in crystalline fraction annealed out
Area ratio of peaks is identical, despite change in width of crystalline peak

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE

Actinide Science Meeting, Kumatori, 7th February, 2020

NMR measurement of radiation damage

Absolute quantification of radiation damage



recall, ballistic Monte Carlo code predicts 1000-1500 total atoms displaced

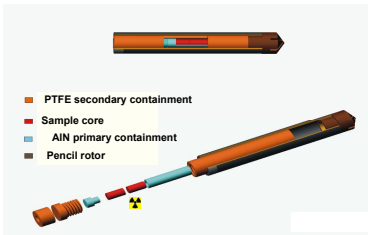
UNIVERSITY OF CAMBRIDGE

Actinide Science Meeting, Kumatori, 7th February, 2020

NMR measurement of radiation damage in highly radioactive materials

Radiological MASNMR

Containment in CMX 7.5 mm Pencil rotor + inserts



need to prevent dispersion of radioactive contamination in event of rotor crash

no powder - cored ceramic

hard - soft - hard triple containment

separate safety protocol in event of loss of spin-rate reading (alarmed)

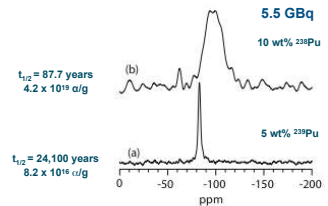
UNIVERSITY OF CAMBRIDGE

Actinide Science Meeting, Kumatori, 7th February, 2020

NMR measurement of radiation damage in highly radioactive materials

Pu containing zircon (PNNL)

²⁹Si MASNMR (3.5 kHz) Pu containing zircons



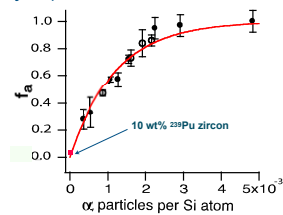
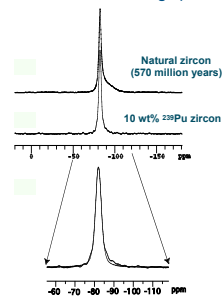
CPMG echo trains, 64 echoes, 1000s delay, 24 scans, 51.6 mg and 75.1 mg samples, 6 hours 40 min acquisition

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE

Actinide Science Meeting, Kumatori, 7th February, 2020

NMR measurement of radiation damage in highly radioactive materials

²³⁹Pu radiation damage ($t_{1/2} = 24,100$ years)



damage created by ²³⁹Pu is similar to ²³⁸U despite a dose rate difference of $\sim 1.9 \times 10^6$

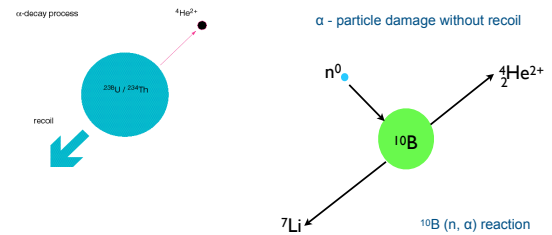
Farnan, Cho, Weber *Nature* (2007)

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE

Actinide Science Meeting, Kumatori, 7th February, 2020

NMR measurement of radiation damage in highly radioactive materials

Partitioning of damage between daughter recoil and alpha particle

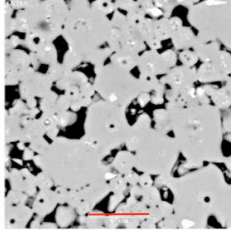


UNIVERSITY OF CAMBRIDGE

Actinide Science Meeting, Kumatori, 7th February, 2020

NMR measurement of radiation damage in highly radioactive materials

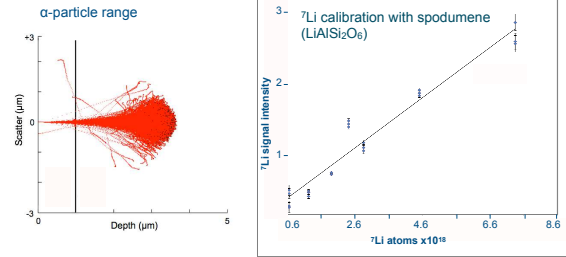
Boron-doped zircon



ZrSiO₄ with 0.3 wt% B₂O₃ HIPed at 1500 °C.
 Glassy borosilicate phase formed on interior of pores.
 Irradiated at HiFAR reactor in flux of thermal neutrons for 1, 10 & 28 days at 150°C
 Impurities were activated and samples not released for several years - 28 days sample had a dose rate of 1000 $\mu\text{Sv/hr}$

NMR measurement of radiation damage in highly radioactive materials

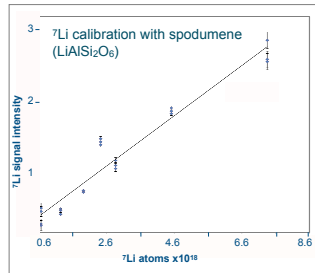
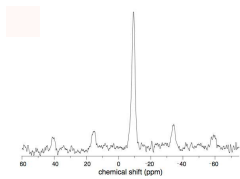
¹⁰B (n, α) reaction



NMR measurement of radiation damage in highly radioactive materials

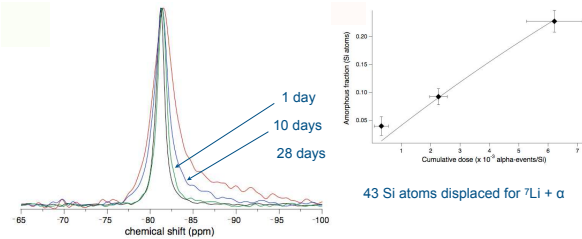
¹⁰B (n, α) reaction

⁷Li MASNMR 28 day zircon sample - direct detection of the ¹⁰B(n,α) nuclear reaction



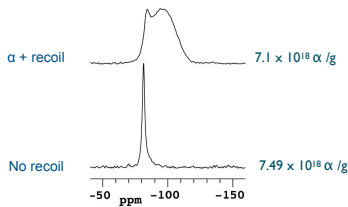
NMR measurement of radiation damage in highly radioactive materials

²⁹Si MASNMR in 7.5 mm rotor multiple containment (Cambridge)



NMR measurement of radiation damage in highly radioactive materials

²⁹Si MASNMR ZrSiO₄ in 7.5 mm rotor multiple containment (Cambridge)



Partitioning: 5000 atoms/recoil + α, 100 atoms/α (without recoil)

Acknowledgements

Environmental & Molecular Sciences Laboratory (PNNL)
 Australian Nuclear Science & Technology Organisation
 European Commission Joint Research Centre

Bill & Melinda Gates Foundation
 Engineering & Physical Sciences Research Council (UK)
 Nuclear Decommissioning Authority (UK)

European Commission Framework 7 - Euract-NMR project
www.euract-nmr.eu

Collaborators: Joe Somers, Laura Martel (ITU); Lou Vance (ANSTO); Herman Cho (PNNL)
 Students: Katie Gunderson, Prashant Selvaratnam, Fred Lord, Beng-Thye Tan

3.12 渡邊 大輔 (日立 GE)

「燃料デブリのフッ化処理に関する研究開発」

専門研究会「アクチノイドの物性化学とその応用」
2020年2月7日(金)
京都大学複合原子力科学研究所

HITACHI

燃料デブリのフッ化処理に関する研究開発

Development of Fluorination Method for Fuel Debris Treatment

日立GE 渡邊大輔

本報告は、特別食料に関する法律(エネルギー(燃料)特別食料)に基づく文部科学省からの委託事業として、日立GEニュークリア・エナジー(株)が実施した平成30～平成31年度「フッ化処理を用いた燃料デブリの廃棄物処理に関する研究開発」の成果です。

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2020. All rights reserved.

HITACHI

1. 背景
2. 模擬デブリのフッ化試験結果
3. Puを含む模擬デブリのフッ化試験結果

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2020. All rights reserved. 1

HITACHI

1. フッ化法の概要と基本反応

- 原子力のフロントエンドで実施されており、次世代再処理法としても着目。
- 近年、フッ化法のデブリ処理への応用を検討中。
- 非常に反応活性なフッ素と反応。

核燃料物質を
選択的に回収

フッ化反応の例

核燃料物質: $UO_2(\text{固体}) + 3F_2 \rightarrow UF_6(\text{気体}) + O_2$
 $PuO_2(\text{固体}) + 3F_2 \rightarrow PuF_6(\text{気体}) + O_2$

被覆管材料: $Zr(\text{固体}) + 2F_2 \rightarrow ZrF_4(\text{固体})$

構造材: $Fe(\text{固体}) + 3/2F_2 \rightarrow FeF_3(\text{固体})$

コンクリート成分: $CaO(\text{固体}) + F_2 \rightarrow CaF_2(\text{固体}) + 1/2O_2$

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2020. All rights reserved. 2

HITACHI

1. フッ化プロセスの概要

■ デブリそのものやデブリ取り出しに伴い発生する廃棄物をフッ素ガスと反応させ、核燃料物質を選択的に揮発し、核燃料物質と廃棄物とに分別して合理的に管理。

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2020. All rights reserved. 3

HITACHI

1. フッ化処理の対象

- 1Fでは圧力容器内の燃料デブリ(コリウム)と、炉心溶融-コンクリート相互作用(MCCI)で生成したデブリ(MCCI生成物)が存在。
- デブリ取り出しに伴い発生する廃棄物にはコリウムもしくはMCCI生成物として核燃料物質が含まれると考えられる。

課題:
核燃料物質のフッ化揮発分離を検討するには、コリウム及びMCCI生成物のフッ化挙動を明らかにする必要あり。

研究目的
コリウムおよびMCCI生成物のフッ化挙動を明らかにし、1Fデブリ処理向けのフッ化法開発に資する。

原シス事業(2013-2017年度):
コリウムのフッ化挙動を評価済み 本日説明

英知事業(2019-2021年度):
MCCI生成物のフッ化挙動を評価する

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2020. All rights reserved. 4

HITACHI

2. 模擬デブリ(コリウム)のフッ化試験方法 試験装置概要

① デブリフッ化炉
炉内温度80°C

② フィルタ
180°C

③ NaFトラップ

④ フッ化試験後、試験ポート内残渣、コールドトラップ等での回収物を分析し、各元素の移行挙動を評価する。

⑤ コールドトラップ(-70°C)
2層

⑥ 試験片保持部
銅電対

⑦ 内蔵する燃料ポート
F₂は反応炉内部から供給し、炉内を上昇する

⑧ デブリフッ化炉外観

⑨ コールドトラップ外観

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2020. All rights reserved. 5

2. 模擬デブリのフッ化試験方法

模擬デブリ組成と試験方法



No.	模擬デブリの成分	組成 (mol%)
1	UO ₂ -Fe	50-50
2	UO ₂ -SUS	50-50
3	U ₃ O ₈ -Fe ₂ O ₃	50-50
4	UO ₂ -Fe-Na (Na ₂ CO ₃)	48-48-4
5	UO ₂ -Fe-B ₂ O ₃	48-48-4
6	UO ₂ -Fe-FP (Ca ₂ CO ₃ , SrCO ₃ , Nd ₂ O ₃)	48-48-4
7	UO ₂ -Fe-Al ₂ O ₃	33-33-33
8	UO ₂ -Fe (塊状)	50-50
9	UO ₂ -ZrO ₂	50-50
10	UO ₂ -ZrO ₂ -Fe	50-50
11	UO ₂ -ZrO ₂ -Fe-B ₂ O ₃	32-32-32-4
12	UO ₂ -ZrO ₂ -Fe-B ₂ O ₃ -FP	32-32-32-2-2
13	UO ₂ -Fe-ZrO ₂ (2200℃焼結)	33-33-33
14	UO ₂ -SiC	50-50
15	UO ₂ -ZrO ₂ (2200℃焼結、塊状)	50-50
-	UO ₂ (リファレンス試験)	100

<模擬デブリフッ化試験方法>
 (1) 目的組成の模擬デブリを調製したのち、模擬デブリのフッ化試験前性状分析(SEM/EDX, XRD、ICP-AES/MS)を実施。
 (2) 模擬デブリのフッ化試験を実施。(供試量: 約5g, 100%F₂ 供給量: 300ml/minで80min、温度: 600℃)
 (注: 本日で「塊状」と認識以外の模擬デブリについては粉末状態で実施)
 (3) フッ化試験後のフッ化残渣、ゴールドトラップ等での回収物を分析し、各元素のフッ化率動を評価。
 本日は No.12 (多成分混合系) No.15 (塊状体) の試験結果について報告する。

2. 模擬デブリのフッ化試験結果

UO₂-ZrO₂-Fe-B₂O₃-FP 模擬デブリ: 試料外観等



a. 試験前の試料外観

試料ポート (Ni製、φ28×18.5mm)
UO₂-ZrO₂-Fe-B₂O₃-FP (初期質量: 5.00g) (FP: Cs₂CO₃/SrCO₃+Nd₂O₃)

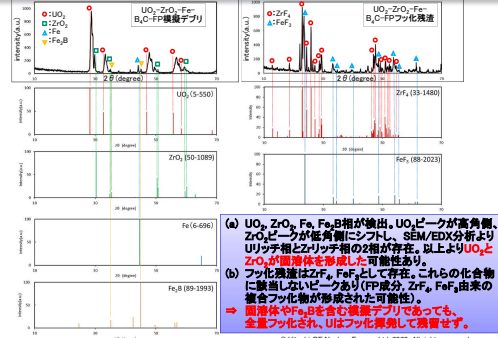
b. 試験後の試料外観

試験ポートを反応炉に装着し、反応炉を600℃に昇温後、フッ素ガス(100%)を導入した。

c. 試験時の観察窓からの映像(経過時間はフッ素ガス導入開始を0分としたもの)

2. 模擬デブリのフッ化試験結果

UO₂-ZrO₂-Fe-B₂O₃-FP 模擬デブリ: 試験前後のXRD



2. 模擬デブリのフッ化試験結果

UO₂-ZrO₂ (塊状、高温2200℃焼結) 模擬デブリ: 試料外観等



(a) 試験前の試料外観

試料ポート (Ni製、φ28×18.5mm)
UO₂-ZrO₂ (塊状) (初期質量 4.94g、φ10mm×8mm) (理論密度の約93%)

UO₂, ZrO₂ 固溶 (1相) 612-624℃@10分, RT32分

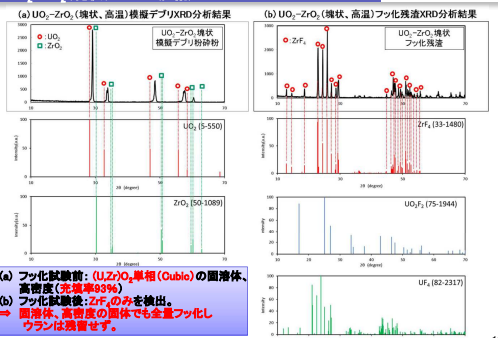
(b) 試験後の試料外観

ZrF₄

(c) 試験時の観察窓からの映像(経過時間はフッ素ガス導入開始を0分としたもの)

2. 模擬デブリのフッ化試験結果

UO₂-ZrO₂ (塊状、2200℃焼結) 模擬デブリ: 試験前後XRD



3. 模擬デブリのフッ化試験(国外試験)①

試験計画・模擬デブリ組成



Pu含有模擬デブリのフッ化試験

H26, 27: 試験準備、H28: デブリ調整と予備試験、H29: フッ化試験

(a) Pu系模擬デブリの調整
 ・模擬デブリ調整装置を整備し、U系模擬デブリ(Pu非含有)とPu系模擬デブリを調整する。
 ・模擬デブリ量はフッ化試験でPuと各元素を分析できる量とし、調整フローは国内試験と同様にする。

(b) フッ化予備試験の実施
 ・H26, 27の検討結果を参考に、Pu系フッ化試験装置を整備する。
 ・整備した装置の予備試験を実施する。予備試験用試料はU系模擬デブリ(下記1, 4)とする。

(c) フッ化試験
 ・調整したPu系模擬デブリのフッ化試験を行い、各元素のフッ化率動や試験前後のマスバランスを評価する。

Debris Preparation
(Mixing the component powders, sintering at ~1600°C in He)

Fluorination
(~500°C)

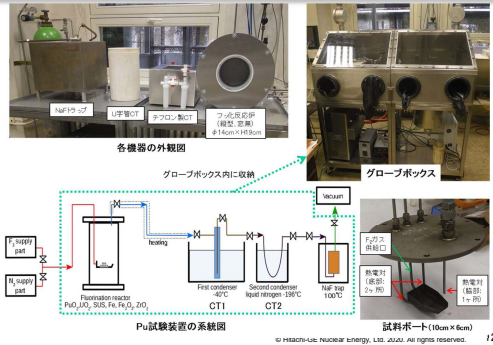
Analysis

Gas → U, Pu, Fe, Zr amounts
 Solid → U, Pu, Fe, Zr amounts

Simulated Fuel Debris (10-20g each)

- UO₂+Fe+PuO₂ (-46+46+8 mol%) = (-72+15+13 wt%)
- UO₂+SUS+PuO₂ (-46+46+8 mol%) = (-72+15+13 wt%) SUS-Fe
- U₃O₈+Fe₂O₃+PuO₂ (-46+46+8 mol%) = (-39+39+22 mol%) = (-72+15+13 wt%)
- UO₂+ZrO₂+PuO₂ (-49+49+2 mol%) = (-67+30+3 wt%)
- UO₂+ZrO₂+Fe+PuO₂ (-33+33+33+2 mol%) = (-59+26+12+3 wt%) (PuO₂ amount should be enough for the analysis after fluorination.)

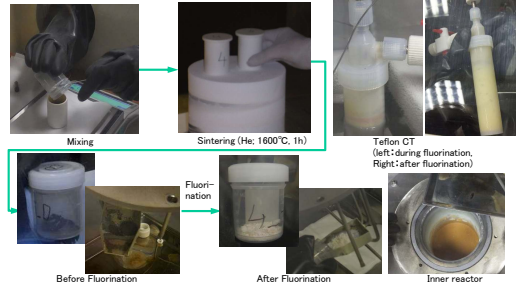
3. 模擬デブリのフッ化試験(国外試験)② 試験装置概要



3. Pu系フッ化試験方法 試験手順(例: UO₂-ZrO₂-PuO₂)



■ UとPuの一部はフッ化揮発してCTに凝縮し、Zrはフッ化炉内に残存。



まとめ



- デブリそのものやデブリ取り出しに伴い発生する廃棄物をフッ素ガスと反応させ、核燃料物質を揮発させて選択的に回収し、核燃料物質とその他の廃棄物とに分別して合理的に管理する手法を開発中。
- コリウム成分((U, Zr)O₂やこれにFeやB₂O₃が加わったもの)のフッ化挙動を評価し、下記の結果を得た。
 - ・Uの99%以上がフッ化揮発する。
 - ・ZrやFeは固体フッ化物として残留する。
- 今後はMCCI生成物のフッ化挙動を評価する。

3.13 柿木 浩一 (三菱重工業)

「高レベル廃棄物の処分負荷低減に向けた検討について」

MOVE THE WORLD FORWARD MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES GROUP

Meeting for Actinoid Research Working of Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science 2020.2.7 at Kyoto University(Kumatori)

Study on reduction of disposal load of High-Level Waste(HLW)

Koichi Kakinoki
Advanced Nuclear Plant & Fuel Cycle Engineering Dept.
Nuclear Energy Systems Division
Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

This Document is prepared solely for this meeting. Please do not use for other purpose, and do not transmit or disclose outside this meeting.
© 2020 MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. All Rights Reserved. MHI PROPRIETARY

Contents

1. Background
2. Study method for disposal load of HLW
(Examination of Model Using Mitsubishi Quantity Evaluation **)
3. Examples of studies on reducing the disposal load of HLW
(Calculation of the number of vitrified waste and radioactive toxicity using Mitsubishi Quantitative Evaluation **)
- (1) Input
(2) Examples and Considerations of Reducing the Disposal Load
4. Summary

* 1: **MISA = MITSUBISHI SCENARIO ANALYSIS** (Mitsubishi Quantity Evaluation)
➤ A program developed by Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., to model nuclear power facilities (Nuclear power plants, Reprocessing plants, etc.), calculate the balance of physical quantity information within and between facilities, and calculate the HLW disposal load

1. Background

Review of Future Reprocessing Plants following the Rokkasho Reprocessing Plant

- Reprocessing of spent fuels for light water reactor, for plutonium thermal use and for FBR
- Construction of facility development plans
 - Facilities Development Plan [When, What kind of facilities, and How large will they be?]
 - Reprocessing plans at the facility [What are the plans for reprocessing fuel?]
 - Process patterns [What process systems do you adopt?]
 - Concept of the plant [What will the Facility concept look like?]
- Ability to respond to changes in the supply and demand balance of plutonium due to environmental changes
- Flexibility, Stability, and Economy of the development plan itself

↓

Environmental changes (Following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident)

- In the utilization of nuclear power systems, it is important to consider a fuel cycle system that takes into consideration the disposal of high-level radioactive waste in addition to improving the safety of power plants.
- In order to improve the feasibility of disposal of high-level radioactive waste, reduction of the disposal load (Volume reduction and toxicity) is an important issue.

→ A case study was conducted on **the recovery time, quantity, and degree of reduction in the disposal load of minor actinides(MA)**, which contribute significantly to the disposal load

2. Study method for disposal load of HLW

Physical quantity information	Content of physical quantity information within and between facilities of the study model		Source of nuclides
	Facility	Process	
Physical quantity information	Nuclear power plant	Nuclide generation by combustion of loaded fuel	ORIGEN2 code
	Interim storage facility	Decay of nuclides in spent fuel	
	Reprocessing plant	U, Pu and MA decay during storage	
	High-level waste storage facility	Decay of nuclides in vitrified waste	
Calculate HLW Disposal Loads (Evaluation)	Each facility	Material balance calculation	All nuclides covered by ORIGEN2 code
	High-Level waste storage and disposal facilities	Generation of vitrified waste, disposal site area, radioactivity (potential hazard)	

HLW disposal load is calculated from the balance of physical quantity information of power plants and reprocessing plants etc.

3. Examples of studies on reducing the disposal load of HLW (1)Input(1/2)

- Power generation plan and Reprocessing plan -

Item	Condition
Evaluation period	1966 to 2300 years
Power plant	Power generation scale 39GWe (Nuclear power generations for 24% of total annual power generation)
	Construction of light-water reactors • Reached 39GWe around 2030 • Replacement of existing light-water reactors to maintain power generation capacity • Plutonium thermal use is introduced depending on the amount of supply from RRP
	Introduction of FBR • 0.56GWe/year since 2050(Introduction of 1 plant per 1.5 GWe in 3 years)
Reprocessing facility	Introduction of second reprocessing plant 2050 (Since then, it has been constructed every 40 years.) Target nuclides to be recovered U, Pu, MA (MA recovery rate: 0, 70, 90, 99, 99.9%, started in 2050)

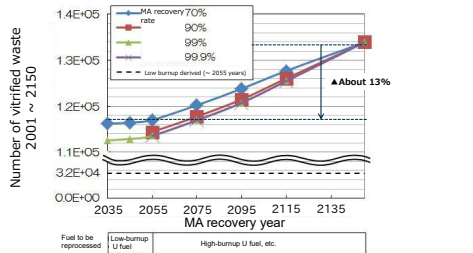
3. Examples of studies on reducing the disposal load of HLW (1)Input(2/2)

- Waste Disposal -

Item	Condition
HLW (vitrified waste)	Oxide content Current base: 13.7 wt% *, Parameters: 15, 20, 40 wt%
	Calorific value limit 2.3 kW/unit
	Storage period 50 year
	Disposal method Hard rock type rock mass, vertically placed
Disposal site specification	Based on 2000 reports (The disposal hole pitch is adjusted so that the surface temperature of the buffer material is 100°C or less in accordance with the calorific value of the vitrified waste.)

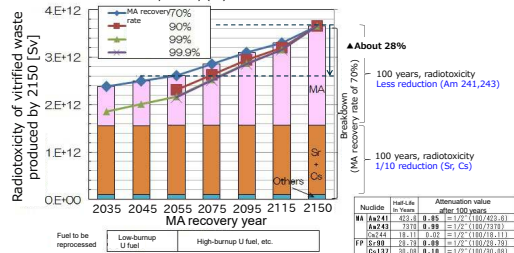
(Source: Technical Reliability of Geological Disposal of High-Level Radioactive Waste in Japan - Second Report of Research and Development of Geological Disposal -)

3. Examples of studies on reducing the disposal load of HLW
 (2) Example and Consideration of Reduction of Disposal Load (1/3)
 Reduction of the Number of Vitrified wastes



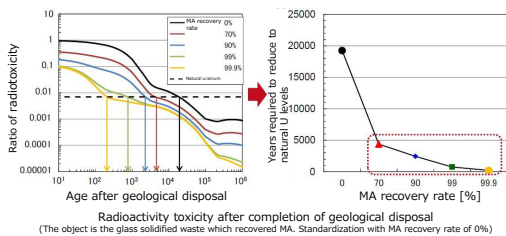
Estimated number of vitrified waste (2001 - 2150 years) for each MA recovery rate in the MA recovery year (2035, 2045 ...)
 Scenarios that reduce by about 13% are
 - 70% MA recovery commercialized in 2055 = 99% MA recovery commercialized in 2075
It is more effective to commercialize MA recovery earlier (year) than to improve MA recovery rate (%).

3. Examples of studies on reducing the disposal load of HLW
 (2) Example and Consideration of Reduction of Disposal Load (2/3)
 Reduction of Radioactivity Toxicity (Sv)



Estimation of radioactivity (2001 - 2150 years) of vitrified waste by MA recovery rate in the first year of MA recovery (2035, 2045 ...)
 MA dominates radioactivity in vitrified waste after 100 years¹⁾
 1) Criteria for inheritable control methods/system maintenance
 The scenario for reducing it by about 28% is "MA recovery rate of 70% in 2055 = 90% in 2075"
It is more effective to commercialize MA recovery earlier (year) than to improve MA recovery rate (%).

3. Examples of studies on reducing the disposal load of HLW
 (2) Example and Consideration of Reduction of Disposal Load (2/3)
 Reduction of radioactivity toxicity (year)



Reduction of radiotoxicity (To the level of nature U)
 • Reduction of MA recovery rate by about 15000 years even at 70%
 • Gradually decreased as MA recovery increased from 70%

4. Summary



- From the viewpoint of recovery time and quantity of minor actinides (MA), an example of HLW disposal load is introduced.
- From the viewpoint of reducing the number of vitrified wastes and radioactivity (Sv), **it is more effective to commercialize MA recovery earlier (year) than to improve MA recovery rate (%).**
- **It is important for development to set appropriate goals in time to meet the requirements.**

MOVE THE WORLD FORWARD ▶ RD

MITSUBISHI
 HEAVY
 INDUSTRIES
 GROUP

3.14 吉井 賢資 (JAEA 物質研)

「アクチノイドの α 線等を利用した放射線発電の現状






アクチノイドの α 線等を利用した放射線発電の現状

Present status of the study on energy conversion into electricity using actinides in radioactive wastes

Kenji Yoshii and Tsuyoshi Yaita

Materials Sciences Research Center
Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

Nuclear wastes as energy resources

Nuclear wastes

Heat
Radiation

- Long lifetime: longer than 50 years
- Continuous energy emission
- CO₂ emission free

Energy resource

Research thus far

Heat Space use

Radioisotope thermoelectric generator (RTG)

Direct conversion

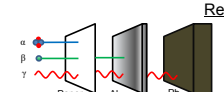
¹⁴C battery Bristol (2016)



e-h pair creation

Mainly on α and β particles

α : Thermoelectrics

β : Thermoelectrics and direct energy conversion



Research plan of JAEA

Energy recovery of heat and radiation

Spent fuels

Vitrified wastes

Heat recovery
JAEA Tokai
Spintronics
Pt/Y₂Fe₂O₁₂

Gammavoltaics
JAEA Harima
SiC, CdTe...

K. Uchida et al. J. Appl. Phys. 111, 103903 (2012). T. Yoshida et al., Nucl. Sci. Eng. 190, 362 (2006) and so on.


Various research resources of JAEA

MSRC Tokai

complementary roles


Light elements
C, O and so on

Neutron



J-PARC



Synchrotron



BL22XU, 23SU

MSRC Harima

Heavy elements, real time observations
Cd, Te...



Gammavoltaics: Elements in nuclear wastes

元素	原子番号	放射能	半減期	質量数	β 線	γ 線
U	92	1.18E+06	4.46E+09	238	0	0
Th	90	1.06E+06	1.41E+10	232	0	0
Pu	94	4.11E+05	2.41E+04	239	1	1
Am	95	4.92E+04	4.58E+03	241	1	1
Np	93	2.41E+05	2.14E+05	237	1	1

核種	原子番号	放射能 (Bq)	半減期 (年)
U-235	92	5.00E+06	7.04E+08
U-238	92	1.10E+06	4.46E+09
Th-232	90	1.06E+06	1.41E+10
Pu-239	94	2.41E+05	2.41E+04
Am-241	95	4.92E+04	4.58E+03
Np-237	93	2.41E+05	2.14E+05

Gamma rays
¹³⁷Cs: 660keV
²⁴¹Am: 60keV
²³⁷Np: 30keV

http://www.rist.or.jp/atomica/data/dat_detail.php? Title_No=07-02-01-01

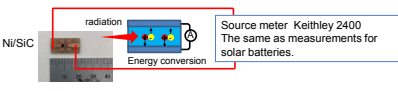



Gammavoltaics: Energy conversion using SiC

Silicon carbide (SiC)
Tolerant to radiation: space usage
Without hazardous elements



- Sample: QST Takasaki
Ni(80 nm)/SiC Schottky diode
(n-type single-crystalline SiC;
1.7mm², t=0.37mm)

- Energy conversion measurement
SPring-8 BL22XU: 60 keV, 30keV (²⁴¹Am, ²³⁷Np): 10⁹⁻¹² photons/s/mm²
X-ray apparatus: 8keV(Cu K α):10⁹⁻¹⁰ photons/s



radiation Energy conversion Source meter: Keithley 2400
The same as measurements for solar batteries.

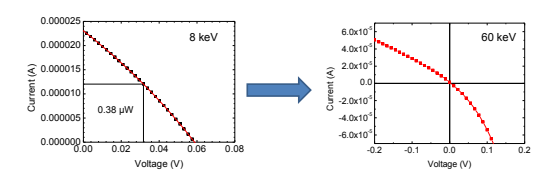
K. Yoshii, T. Yaita et al., Meeting of Atomic Energy Society of Japan (2019)

Commercially available Si battery

Measurement on low-cost Si solar battery

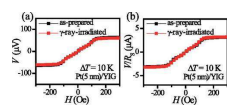
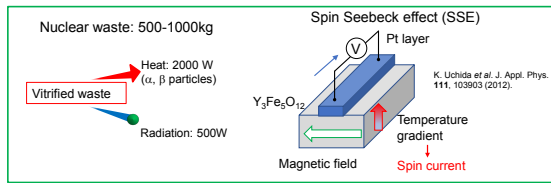
Amorphous Si solar battery (X200)
0.5V 250mA; about 2-3 dollars (20mm x 100mm)
Goldmaster & Everstep Development Limited



8 keV: 0.38 μ W

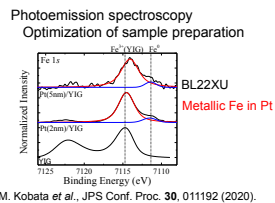
60 keV: 0.000025 A

• Low output voltages: Band gap of Si, 1.1eV; 3.3 eV for SiC
• No detectable electrical power for 60 keV; Transparent
• SiC is more suitable.

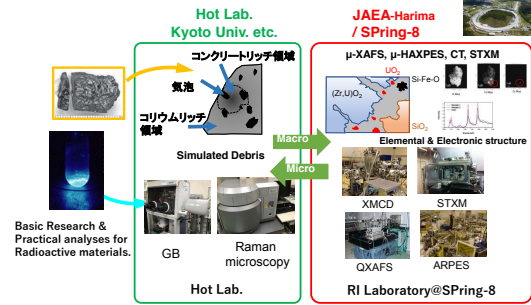


Tolerance against gamma rays
Energy conversion from nuclear waste

Appl.Phys.Lett. **109**, 243902 (2016).



Collaborative works among Hot Labs.



- Gammavoltaics using semiconductors
 - Dark current measurement
Nearly an ideal diode
 - Electrical power of 0.1-1μW/cm²
Efficiencies less than %
Radiation monitor, rather than energy resource?
 - Efficiency should be increased.
Heavy elements
Stacking of thin films
T. Yoshida *et al.*, ATOMOS, **48**, 37 (2006)
- Spintronics: Fe/YIG films
 - Tolerant against gamma rays
 - Electronic state observation using synchrotron radiation
 - Energy conversion of radiation damaged samples
(in progress)

Collaborators

Gammavoltaics
JAEA Spring-8

T. Fukuda, H. Tanida, T. Kobayashi, H. Shiwaku

JAEA Tokai

J. Kamiya, Y. Iwamoto

QST Takasaki

T. Makino, Y. Yamazaki, T. Ohshima

Spintronics: JAEA Tokai

J. Ieda, K. Harii, S. Okayasu, E. Saitoh

T. Kikkawa, T. Hioki (Tohoku Univ.)

3.15 宍戸 博紀 (東北大院工)

「現行設計への影響を最小限に抑えた核融合炉による高レベル放射性廃棄物の核変換処理システムの提案」




現行設計への影響を最小限に抑えた核融合炉による高レベル放射性廃棄物の核変換システムの提案

Proposal of transmutation systems in a fusion reactor to reduce high level radioactive waste by minimized modification to the latest design

東北大学 大学院工学研究科
宍戸博紀

1

1. Introduction

1.1 Severe problems on fusion reactor development

Controlled fusion reaction will be achieved by the ITER project.

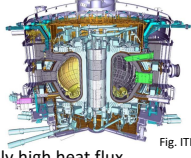


Fig. ITER[1]

Demio design is not fixed due to remaining engineering issues

- 1) the divertor system loaded by extremely high heat flux
⇒ fusion power might be reduced.
- 2) maintenance of components loaded by neutrons

Even after the Demio construction, , ,

DEMO reactors

➔

Commercial reactors

The power increase brings **more severe heat load** to the divertor.

[1] <https://www.iter.org/> 2

1. Introduction

1.2 Significance of fusion R&D

Fusion R&D needs huge funds with small collateral.
⇒ An anxiety arises that no one will support the further R&D.

We must show
investment to the fusion R&D is meaningful and inevitable.

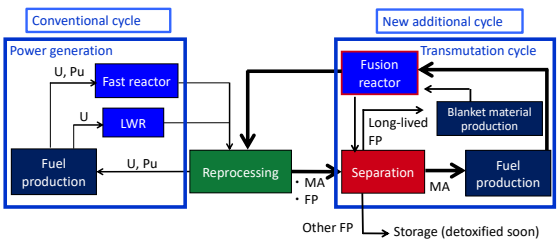
How can we add to the fusion reactor
the inherent and attractive functionality
(near future collateral)
with small changes in the present fusion ?
(bright future goal to have energy source)

As one of the options,
Transmutation of minor actinides (MA) and fission product
generated from nuclear power plants.

3

1. Introduction

1.3 Closed nuclear fuel cycle [2]



We don't need "Geological disposal"

[2] H. Hashizume et al., presented at the 27th International Toki Conference, November 19-22, 2018 Toki, Japan. ⁴

1. Introduction

1.4 The concepts of this study

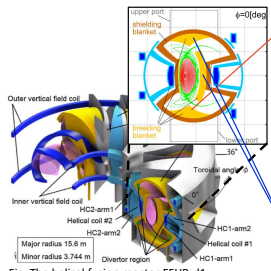


Fig. The helical fusion reactor FFHR-d1 and its poloidal cross section^[1]

Today's topic

Minor actinides transmutation [4]

- Solid fuels (Oxides or Nitrides)
- Underneath the null points
Large neutron load and small heat load
- Very limited region

Minimization of the influences on the latest design

Fission products transmutation

- Liquid fuels (dissolved in molten salts)
- Very limited region in the blanket

Evaluation of the ¹³⁵Cs transmutation^[5]

Development of the molten salts for specialized transmutation^[6]

[3] A. Sagara et al., Fusion Eng. Des. 89 (2014) 2114.
[4] Y. Furusato, H. Shishido et al., Prog. Nucl. Energy 103 (2018) 28.
[5] T. Kitasaka, H. Shishido et al., Fusion Eng. Des., submitted.
[6] T. Kitasaka, H. Shishido et al., to be presented at the 28th International Toki Conference, 2019.

6

2. Objective

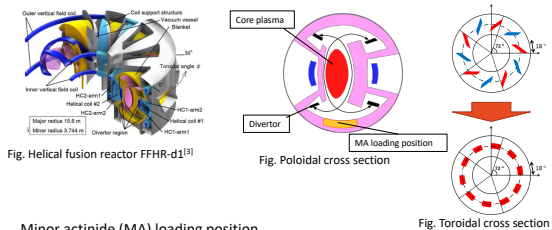
Purposes of this study are

- 1) to show how effective the transmutation by fusion system is in terms of minor actinides and fission products
- 2) to show how attractive the scenario to introduce fusion systems is in case of Japan.

6

3. Transmutation of MA

3.1 MA loading position into FFHR-d1



- Minor actinide (MA) loading position
- Sufficient neutron flux with relatively lower heat flux
 - Easy removal of MA from the reactor in the event of a severe accident
 - Less influence on the existing design

[3] A. Sagara et al., Fusion Engineering and Design 89 (2014) 2114-2120.

7

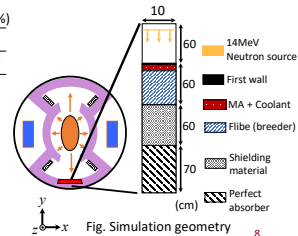
3. Transmutation of MA

3.2 Simulation conditions

Simple rectangular region assuming the blanket system in FFHR-d1
 Fusion power output : 1 GW_{th}
 Coolant for MA loading position : Water, Flibe, Flinabe, PbBi, PbLi
 Composition of MA : PWR UO₂ fuel (45 GWd/tHM, 5 year cooling)

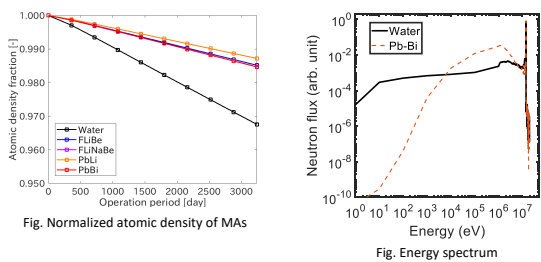
²³⁷ Np	²⁴¹ Am	²⁴² Am	²³⁹ N
26.0	17.0	7.0	50.0

Neutron transport & burn-up simulation Programs: MVP-2.0 & MVP-BURN
 Cross section library: JENDL-4.0



3. Transmutation of MA

3.3 Simulation results

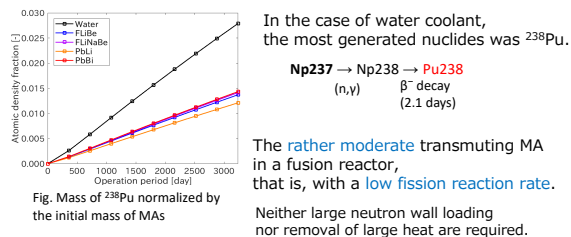


In the case of water coolant, MAs were exceedingly depleted, MAs were transmuted into the fissile nuclides.

9

3. Transmutation of MA

3.3 Simulation results



How about ²³⁸Pu?

²³⁸Pu may be available in a fast reactor or light water reactors. Its feasibility in a fast reactor evaluated by simple simulations has been done.

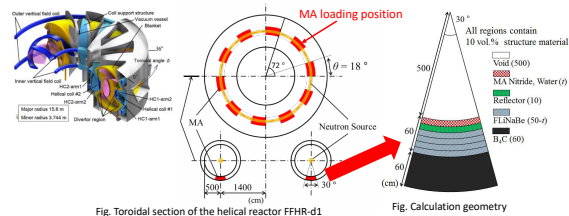
10

4. MA inventory scenario in Japan^[4]

4.1 Simulation conditions

Quantitative evaluation of the depletion amounts of MAs and construction of MAs reduction scenario in Japan.

Neutron transport code	MVP2.0
Burn-up code	MVP-BURN
Cross section data library	JENDL4.0



[3] A. Sagara et al., Fusion Engineering and Design, 89, 9-10 (2014) 2114-2120

[4] Y. Furutake, H. Shishido et al., Prog. Nucl. Energy 109 (2008) 28.

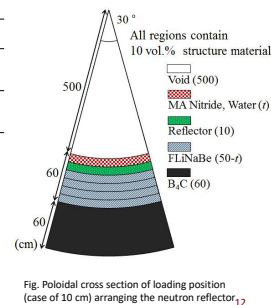
11

4. MA inventory scenario in Japan

4.1 Simulation conditions

Fusion output (GW)	1
MA amount (ton)	50
MA fuel type	Nitride
Density (g/cm ³)	14.3 (MA : 13.5, N : 0.8)
MA composition	PWR UO ₂ fuel, 45 GWd/tHM, 5 year cooling Excepting Cm244

Toroidal range of loading position θ (°)	18, 36
Loading thickness t (cm)	3-20
Reflector material	Graphite
Density (g/cm ³)	2.26
Reflector material	Lead
Density (g/cm ³)	11.0
Reflector material	None (FLiNaBe)



4. MA inventory scenario in Japan

4.2 Burn-up simulation results

Table Results of the burn-up simulation

Loaded MA [ton]	80		40		20	
	Fusion power [MW]					
Thickness of MA [cm]	10	20	10	20	10	20
Volume ratio of MA [vol.%]	46.8	23.4	23.4	11.7	11.7	5.9
Fission power[MW]	590	280	190	120	80	60
Heat generation rate in fuel[W/cm ³]	119	58	79	48	67	45
In reactor core [W/cm ³]	55.7	13.6	18.5	5.4	7.8	2.7
Support factor [-]	28.3	22.6	13.8	12.8	8.3	8.5

$$\text{*support factor} = \frac{\text{Transmuted MA/year in a fusion reactor}}{\text{Generated MA/year from a 1GWe PWR}}$$

Average power density [W/cm ³]	Table Power density in primal fission reactors		
	BWR/PWR	CANDU	Calder Hall/AGR
	51/95	12	0.5/2.8

13

4. MA inventory scenario in Japan

4.2 Burn-up simulation results

Table Results of the burn-up simulation

Loaded MA [ton]	80		40		20	
	Fusion power [MW]					
Heat generation rate in fuel[W/cm ³]	119	58	79	48	67	45
In reactor core [W/cm ³]	55.7	13.6	18.5	5.4	7.8	2.7
Support factor [-]	28.3	22.6	13.8	12.8	8.3	8.5

Table Comparison of support factors between fusion reactors and ADS

	Under construction		Next system	
	Name	Main parameter	Main parameter	Support factor
ADS	MYRRHA (Belgium)	Proton beam 2.4 MW	Proton beam 30 MW	10
Fusion reactor	ITER (France)	Fusion power 500 MW	Fusion power 1000-1800 MW	22-40

4. MA inventory scenario in Japan

4.3 Conditions for the MA inventory scenario

- Reoperation of LWRs
 - NPPs occupy 20% of total electricity (114 GWe) in 2030
 - After 2040, 20% → 31.5%
 - 890 kgMA/year
 - Operation of reprocessing plants
 - Reprocessing capacity
 - 800tU/year from 2020
 - 1600tU/year from 2040
- ↓
- MA accumulates approx. 50 ton in 2050

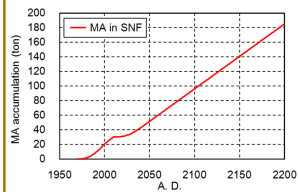


Fig. MA in the spent fuels accumulation

15

4. MA inventory scenario in Japan

4.4 MA inventory scenario results

Operation assumption

A.D.	Reactor operation
2050 ~ 2070	1 reactor (1 GW fusion output)
2070 ~ 2090	2 reactors (1, 2 GW)
2090 ~	2 reactors (2, 3 GW)

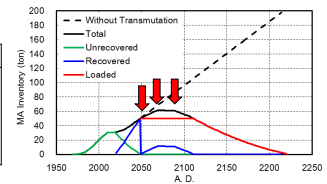


Fig. MA transmutation scenario in Japan assuming the operation of fusion reactor from 2050

MA amount loaded in fusion reactor keeps 50 ton by reloading every year

Effective transmutation of MA is possible utilizing fusion reactor

16

5. Summary

By introducing small changes in the present DEMO design

- Effective transmutation of MA is possible utilizing fusion reactor, that is, a **total fusion output of 5 GWth is enough** to reduce MA in Japan.
- Fusion system is very attractive to solve the most important problem "how to close nuclear fuel cycle".

17

6. Future work

- **Specification of the transmutation system design**
We have begun to study this from the viewpoint of thermohydraulics and neutronics.
- **Consideration of the total balance in the fuel cycle**
The scenario presented today is quite optimistic. Independent transmutation system not requiring separation process is necessary.
- **Realization of the transmutation targets**
Fuels are solid or liquid?
There are few data regarding the mixture of MA oxides.

18

6. Future work

➤ **Realization of the transmutation targets**

Fuels are solid or liquid?

Solid fuels

There are few data regarding the mixture of MA oxides.
Stability? Phase diagram?


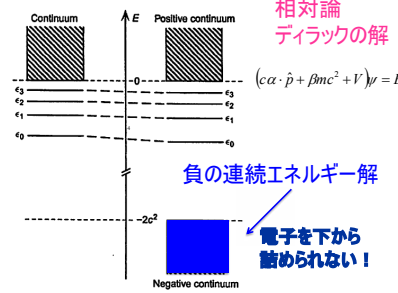
Liquid fuels

Liquid fuels are preferable if we converge the waste to Pu-238.
It is easy to control the irradiation and separation.
Fluorides, or other molten salts?

19

3.16 阿部 穰里 (首都大学東京院理工)

「重原子分子を対象とする相対論的電子相関プログラム開発」

<div style="background-color: #0056b3; color: white; padding: 5px; text-align: center;"> アクチノイドの物性化学とその応用 <small>Feb, 9th, 2020</small> </div> <p style="text-align: center; color: #e91e63; font-weight: bold;">重原子分子を対象とする 相対論的電子相関プログラム開発</p> <p style="text-align: center; color: #0056b3; font-weight: bold;">Development of relativistic electron correlation program for heavy-element molecules</p> <p style="text-align: center;">Minori Abe 阿部穰里 首都大学東京 Tokyo Metropolitan University, Department of Chemistry minoria@tmu.ac.jp</p>	<div style="background-color: #0056b3; color: white; padding: 5px; text-align: center;"> アウトライン </div> <ol style="list-style-type: none"> 1. 相対論的量子化学について 2. 電子相関理論について 3. 相対論的電子相関法の応用例 (TIH, TI₂, BiO分子)
<div style="background-color: #0056b3; color: white; padding: 5px; text-align: center;"> アウトライン </div> <ol style="list-style-type: none"> 1. 相対論的量子化学について 2. 電子相関理論について 3. 相対論的電子相関法の応用例 (TIH, TI₂, BiO分子) 	<div style="background-color: #0056b3; color: white; padding: 5px; text-align: center;"> 相対論的量子力学の構築 </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid #ccc; padding: 5px; background-color: #e0e0e0;"> <p style="text-align: center; font-size: small;">古典論 (相対論)</p> $E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4$ </div> <div style="border: 1px solid #ccc; padding: 5px; background-color: #e0e0e0;"> <p style="text-align: center; font-size: small;">量子化</p> $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ $p \rightarrow \hat{p} = -i\hbar \nabla$ </div> <div style="border: 1px solid #ccc; padding: 5px; background-color: #e0e0e0;"> <p style="text-align: center; font-size: small;">新しい方程式? (ルートの演算子に問題)</p> $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \pm \sqrt{c^2 \hat{p}^2 + m^2 c^4} \psi$ </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">  <p>Paul Dirac</p> </div> <div style="border: 1px solid #ccc; padding: 5px; margin-top: 10px; background-color: #e0e0e0;"> <p style="font-size: x-small;">ルートの中身がきれいな平方になると仮定</p> $c^2 \hat{p}^2 + m^2 c^4 = (c\alpha \cdot \hat{p} + \beta mc^2)^2$ <p style="font-size: x-small;">これを満たす新しいパラメータ α, β を探す</p> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid #ccc; padding: 5px; background-color: #e0e0e0; margin-right: 10px;"> <p style="font-size: x-small;">Dirac方程式</p> $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = (c\alpha \cdot \hat{p} + \beta mc^2) \psi$ </div> <div style="font-size: x-small;"> $\alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_x \\ \sigma_x & 0 \end{pmatrix}, \alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ \sigma_y & 0 \end{pmatrix}, \alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_z \\ \sigma_z & 0 \end{pmatrix}, I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ </div> </div> <p style="font-size: x-small; color: #e91e63; text-align: center;">α, βが上のような4次元行列ならOK!</p>
<div style="background-color: #0056b3; color: white; padding: 5px; text-align: center;"> 自由粒子のDirac方程式 </div> <p style="text-align: center; font-size: small;">時間非依存のDirac方程式 $(c\alpha \cdot \hat{p} + \beta mc^2) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$</p> <p style="text-align: center; font-size: x-small; color: #e91e63;">演算子が4次元行列を含むので、波動関数も4成分を持つ</p> $\begin{pmatrix} E - mc^2 & 0 & -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} & -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ 0 & E - mc^2 & -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) & i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} & -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) & E + mc^2 & 0 \\ -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) & i\hbar \frac{\partial}{\partial z} & 0 & E + mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	<div style="background-color: #0056b3; color: white; padding: 5px; text-align: center;"> 束縛状態のDirac方程式の解 </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 10px;"> <div style="width: 45%;"> <p style="font-size: x-small; color: #0056b3;">非相対論 シュレディンガー の解</p> $\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V \right) \psi = E \psi$ </div> <div style="width: 45%;"> <p style="font-size: x-small; color: #e91e63;">相対論 ディラックの解</p> $(c\alpha \cdot \hat{p} + \beta mc^2 + V) \psi = E \psi$ </div> </div>  <p style="font-size: x-small; color: #0056b3; text-align: center;">負の連続エネルギー解</p> <p style="font-size: x-small; color: #e91e63; text-align: center;">電子を下から詰められない!</p> <p style="text-align: center; font-size: x-small; color: #0056b3;">Diracの溝</p>

近似的相対論法の構築

1電子系4成分Diracハミルトニアン of 行列表現

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & \left(\frac{1}{4c^2}\mathbf{W}-\mathbf{T}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_L^+ & \mathbf{C}_L^- \\ \mathbf{C}_S^+ & \mathbf{C}_S^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \frac{1}{2c^2}\mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_L^+ & \mathbf{C}_L^- \\ \mathbf{C}_S^+ & \mathbf{C}_S^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon^+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \varepsilon^- \end{pmatrix}$$

$\mathbf{T}_{ij} = \langle \chi_i | \hat{T} | \chi_j \rangle$ ← 運動演算子
 $\mathbf{V}_{ij} = \langle \chi_i | V | \chi_j \rangle$ ← 2成分基底関数
 $\mathbf{S}_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle$ ← 展開係数
 $\mathbf{W}_{ij} = \langle \chi_i | \vec{\sigma} \cdot \hat{p} V \vec{\sigma} \cdot \hat{p} | \chi_j \rangle$ ← 正エネルギー解、負エネルギー解
正エネルギー解だけに興味がある

2成分法

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & \left(\frac{1}{4c^2}\mathbf{W}-\mathbf{T}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_L^+ & \mathbf{C}_L^- \\ \mathbf{C}_S^+ & \mathbf{C}_S^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \frac{1}{2c^2}\mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_L^+ & \mathbf{C}_L^- \\ \mathbf{C}_S^+ & \mathbf{C}_S^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon^+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \varepsilon^- \end{pmatrix}$$

ユニタリー変換

$$H = \begin{pmatrix} H^+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & H^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U^{L,+} & U^{S,+} \\ \mathbf{0} & U^S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & \left(\frac{1}{4c^2}\mathbf{W}-\mathbf{T}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U^L \\ U^S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_L^+ & \mathbf{C}_L^- \\ \mathbf{C}_S^+ & \mathbf{C}_S^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon^+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \varepsilon^- \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} U^{L,+} & U^{S,+} \\ \mathbf{0} & U^S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \frac{1}{2c^2}\mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U^L \\ U^S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_L^+ & \mathbf{C}_L^- \\ \mathbf{C}_S^+ & \mathbf{C}_S^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon^+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \varepsilon^- \end{pmatrix}$$

$$S = \begin{pmatrix} S^+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & S^- \end{pmatrix}$$

$H^+ C^+ = S^+ C^+ \varepsilon^+$ $H^- C^- = S^- C^- \varepsilon^-$
H,Sをブロック対角化 → 正のエネルギー解だけを分離

相対論法の種類

①4成分Dirac法

②2成分近似法 (X2C, IOTC, IODKH, ZORA, Breit Pauli...)

・スピン依存法 (2成分法)

かなり複雑⊗

4成分法とほぼ同じ精度 & 低い計算コストな理論も⊙

・スピン非依存 (SF)法 (1成分法)

③非相対論ハミルトニアン

+ 相対論的有効内殻ポテンシャル(RECP)

(既存の非相対論プログラムを少し変更でOK)

相対論法の種類

①4成分Dirac法

②2成分近似法 (X2C, IOTC, IODKH, ZORA, Breit Pauli...)

・スピン依存法 (2成分法)

かなり複雑⊗

4成分法とほぼ同じ精度 & 低い計算コストな理論も⊙

・スピン非依存法 (実質1成分法)

③非相対論

+ 相対論

**アクチノイド化合物には
①か②が必要**

(既存の非相対論プログラムを少し変更でOK)

相対論法の例 (同位体の核体積効果)

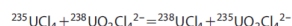
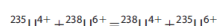
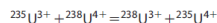
Table 1. Nuclear volume terms for each system [in $K_{\text{rel}}, \text{eV}$].

	非相対論			DH12 低次の2成分法			IODKH 無限次2成分法			4成分法	
	NR	SF	S01	S01	S02	SF	S01	IOSO	IOSO-MFSO		DC-5555
$U^{III}-U^{IV}^{+10}$	0.31	2.23	2.81	2.34	2.48	2.29	2.88	3.07	3.09	3.07	3.07
$U^{III}-U^{IV}^{+8}$	0.73	5.21	7.55	6.32	6.86	6.85	7.76	7.77	7.77	7.77	7.73
$UCl_4-UO_2Cl_4^{2-8d}$	0.03	1.30	2.12	1.88	1.57	2.50	2.31	2.52	2.32	2.32	2.33
$UCl_4-UO_2Cl_4^{2-8d}$	-0.28	1.24	2.09	1.88	1.61	2.48	2.30	2.51	2.30	2.30	2.33

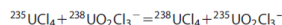
“IODKH-IOSO-MFSO”だけがDirac-Coulomb法を再現

計算コストは原子の系で約 1/30

2成分法ならより大きな分子系が計算可能



K. Nemoto



Nemoto et al. J. Comp. Chem. **36**, 816–820, (2015).

DIRAC
プログラム

アウトライン

1. 相対論的量子化学について
2. 電子相関理論について
3. 相対論的電子相関法の応用例 (TfE, TL, BIO分子)

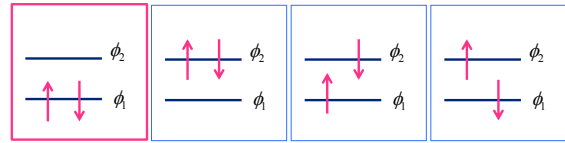
Hartree-Fock (HF)法 : (平均場近似)

Linear Combination of Atomic Orbital (LCAO)近似を用いて**分子軌道**を決定 (スレーター行列式ベース)

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_p c_{ip} \chi_p(\mathbf{r})$$

MO 係数 (最適化のパラメータ) 基底関数 (原子軌道をもとに作成する既知の関数)

HFをよくする方法(電子相関法)



$$|\Phi_1\rangle (= |\Phi_{HF}\rangle) \quad |\Phi_2\rangle \quad |\Phi_3\rangle \quad |\Phi_4\rangle$$

他の配置を表す行列式を加えるとHFの波動関数より良くなる

$$\Psi = C_1 |\Phi_1\rangle + C_2 |\Phi_2\rangle + C_3 |\Phi_3\rangle + \dots$$

(良くなる、とは $\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle \leq E_{HF}$ (より低いエネルギー) を意味)

$$\text{電子相関の定義: } E_{exact} - E_{HF}$$

電子相関法

$$\Psi = C_1 |\Phi_1\rangle + C_2 |\Phi_2\rangle + C_3 |\Phi_3\rangle + \dots$$

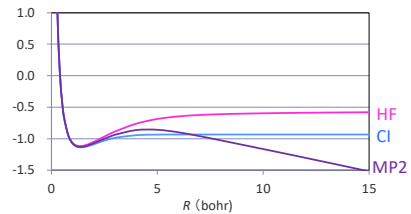
(Φ_{HF})

行列式の係数Cを決めるのに、主に3種類の**方法**がある

1. 摂動法 Perturbation (MP2, ...)
 係数の解析表現あり
2. 変分法 Variational (CI: configuration interaction)
 大きな行列の対角化が必要
3. 結合クラスター法 Coupled cluster (exponential ansatz)
 非線形な行列方程式の反復計算必要

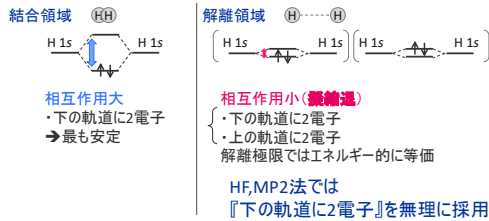
よりよい精度
高い計算コスト

電子相関の例 (H₂分子のポテンシャル曲線)

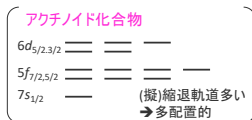


方法	結合状態	解離状態
HF	△	× (イオン解離)
摂動法MP2	○	× (摂動破綻)
変分法CI	◎	◎ (ラジカル解離)

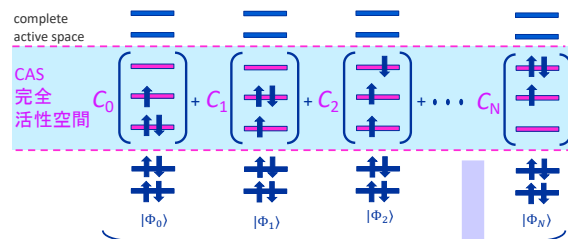
解離状態でのHF,MP2法の破綻の理由



一つの配置が支配的でない系
→ HF, MP2, DFT等はNG
→ **多配置電子相関法**が必要 (CASCI/CASPT2法)



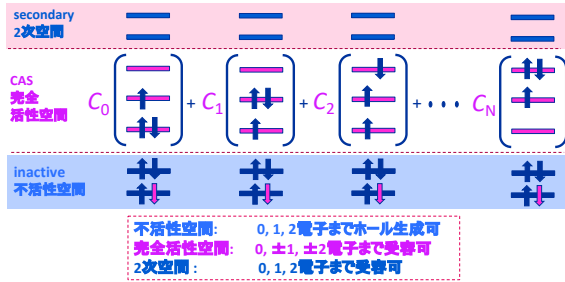
CASCI法の概要



CAS内での全ての電子配置を生成
CASCIで配置の重み係数C_iを変分的に決定 (CASPT2法の参照関数として利用)

$$|\Phi_{CASCI}\rangle = \sum C_i |\Phi_i\rangle$$

CASPT2法の概要



$|\Phi_{\text{CASCI}}\rangle$ にさらに1,2電子励起した配置を摂動的に考慮
 →HFからの1,2電子励起配置以外の配置も考慮 (多配置理論)

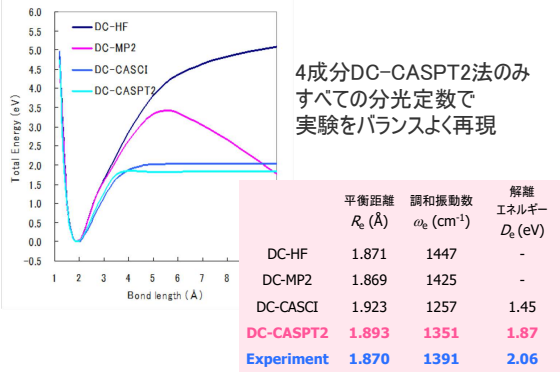
アウトライン

1. 相対論的量子化学について
2. 電子相関理論について
3. 相対論的電子相関法の応用例 (TIH, Ti_2 , BiO 分子)

4成分Dirac-(Hartree)-Fock法 (プログラムUTChem)
 +CASCI/CASPT2法 (自作プログラム)

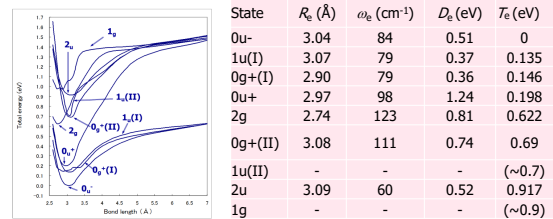
Abe, et al, JCP, 2006

TIH分子 基底状態



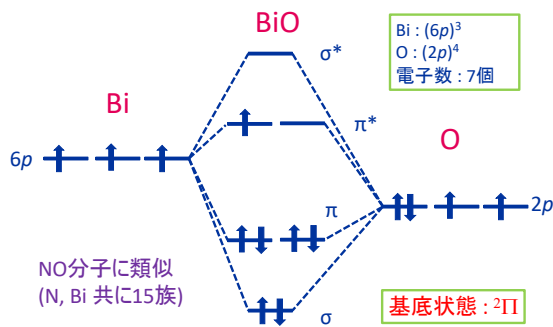
Ti_2 分子基底・励起状態

DC-CASPT2法が予言する分光定数

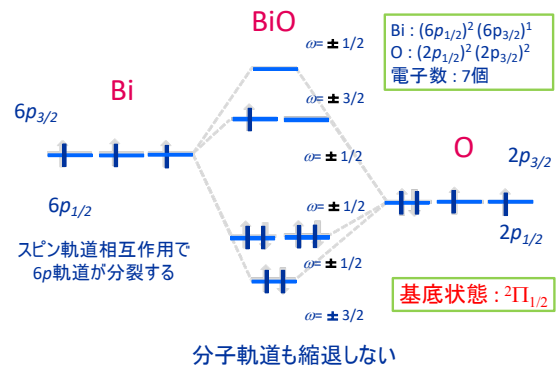


基底・励起状態、結合・解離状態のバランスよい記述が実現

非相対論的なBiO電子配置



相対論的なBiO電子配置

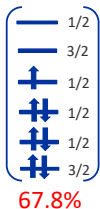


BiO: CASCIの電子配置

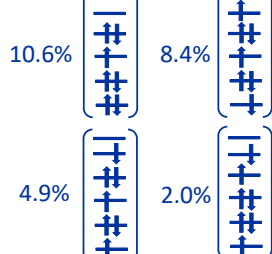
完全活性空間:
12 スピノール
Bi: $(6p_{1/2})^2(6p_{3/2})^1$
O: $(2p_{1/2})^2(2p_{3/2})^2$
電子数: 7個

基底状態が主配置だが、励起配置も多く含む

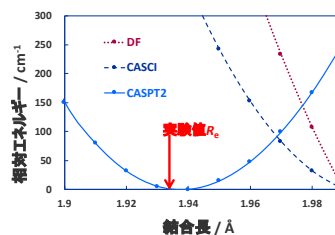
主配置: DF



励起配置



BiO: ポテンシャル曲線, 分光定数



方法	平衡距離 $R_e(\text{Å})$	調和振動数 $\omega_e(\text{cm}^{-1})$
DF	2.061	499
CASCI	2.006	576
CASPT2	1.938	677
実験値	1.934	692

- DF (4成分Dirac-Fock法)と4成分CASCI法は大きく異なる
→多配置の効果が重要
- 4成分CASPT2法は実験値をよく再現
→BiOでは電子相関が重要

今後の研究

- ①4成分Dirac法 (計算コスト高すぎる)
- ②2成分近似法 (X2C, IOTC, IODKH, ZORA, Breit Pauli...)
 - ・スピン依存法 (2成分法)

オープンソースのDIRACプログラムをベースに
2成分近似法のCASPT2法 (RASPT2)の開発

- ・インターフェースの作成
- ・並列化(ノード内)



アクチノイド化合物への応用
面白い実験系を教えてください！

3.17 北澤 孝史 (東邦大理)

「ネプツニル錯体の Np-237 メスバウアー分光」

217 専門研究会「アクチノイドの物性化学とその応用」

京都大学複合原子力科学研究所事務棟大会議室

ネプツニル(VI)錯体の ²³⁷Np 分光

(東邦大学理学部) 北澤 孝史

Takafumi KITAZAWA ^{a,b}

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Toho University, 2-2-1 Miyama, 274-8510, Japan

^bResearch Center for Materials with Integrated Properties Toho University, 2-2-1 Miyama, 274-8510, Japan

International Nuclear Information System

Future in actinoids coordination chemistry

Kitazawa, Takafumi (Toho Univ., Faculty of Science, Funabashi, Chiba (Japan))

Abstract

[en] Actinoids coordination chemistry is concerned with spent nuclear fuel reprocessing, specifically with solid-state chemistry of nuclear fuels, separation process with radioactive substances, and geological disposal of high-level radioactive substances. In the 21st century, accumulation of minor actinides, Nd, Am, Cm, and others will be realized according with the present program of nuclear energy development. The present article study discusses general properties of actinoid elements, followed by their coordination chemistry compared with rare earths coordination chemistry. Special focus is needed to treat actinoids as well as their chemistry is briefly explained. Together with the specific experimental apparatus such as X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) and low-resolution laser-induced fluorescence spectrometry (LRF-LS) with synchrotron radiation facilities. The effect of coordination with actinoids in the environment chemistry is reported in underground disposal of high-level radioactive wastes. For theoretical analysis of the results with actinoids chemistry, relativistic calculation is reviewed. (J) (Info)

Journal

Radiochim. Acta, ISSN 0431-2016, WorldSci, v. 57(4), p. 255-269

Publication Year

2005

Language

Japanese

Work Volume

International Nuclear Information System

Preparation and Mossbauer spectroscopic study of 4-cyanopyridine coordinated neptunium complex

Kitazawa, Takafumi (Japan Atomic Energy Agency, Advanced Science Research Center, Tokai, Bunkyo (Japan)); Kitazawa, Takafumi (Japan Atomic Energy Agency, Advanced Science Research Center, Tokai, Bunkyo (Japan)); Kitazawa, T. (Toho Univ., Faculty of Science, 8, (Toho Univ., Tokyo (Japan)); Kitazawa, T. (Toho Univ., Tokyo (Japan)); Kitazawa, T. (Toho Univ., Tokyo (Japan))

Abstract

[en] We have studied chemical and physical properties of Np compound using ²³⁷Np Mossbauer spectroscopy. Recently, pyridine and pyridine coordinated neptunium complexes were synthesized and measured by ²³⁷Np Mossbauer spectroscopy. In the present work, 4-cyanopyridine coordinated neptunium complex was synthesized and measured by ²³⁷Np Mossbauer spectroscopy. 4-cyanopyridine coordinated neptunium complex was synthesized by the co-precipitation method. This complex was measured by X-ray diffraction. A coordination number of U atom was 7. 4-cyanopyridine coordinated neptunium complex was synthesized according to the general synthetic method. ²³⁷Np Mossbauer spectrum of the neptunium complex was measured at low temperature. We observed the spectrum with 15 absorption lines at 10 K. (Info)

Source

2005 annual meeting of the Japan Society of Nuclear and Radiochemical Sciences (JNRCS), 10, comparison on radiochemistry, Mis. Bunkyo (Japan); Tokai, Bunkyo (Japan), 24-27 Oct 2005, 24-27 Oct 2005, 25pp.

Publication Year

2005

Language

Japanese

IAEA NUCLEUS International Nuclear Information System

INIS Home Thesaurus Browse

Adorption and desorption of cesium ions using clay minerals

Yamagishi, Akihiro; Kitazawa, Takafumi; Sato, Hisako; Kaneko, Yoshiro; Tamura, Kenji; Morita, Masatoshi

The 3rd workshop of remediation of radioactive contamination in environment

Abstract

No abstract available

Primary Subject

INORGANIC, ORGANIC, PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY (S37)

Source

Society for Remediation of Radioactive Contamination in Environment, Tokyo (Japan), 152 p, Jun 2014, p. 104, 3, workshop of remediation of radioactive contamination in environment, Koriyama, Fukushima (Japan), 3-4 Jul 2014; Available from The Society for Remediation of Radioactive Contamination in Environment, 4F, 3-16-2, Shimbashi, Minato, Tokyo, 105-0004, Japan; This record replaces 46031132

Record Type

Miscellaneous

International Nuclear Information System (INIS)

The International Nuclear Information System (INIS) hosts one of the world's largest collections of published information on the peaceful uses of nuclear science and technology. INIS is a unique and valuable information resource, offering global coverage of nuclear literature.

It covers all areas of IAEA's activities, including nuclear engineering and technology, nuclear safety and radiation protection, safeguards and non-proliferation, applications of nuclear and isotope techniques, nuclear and high energy physics, nuclear and radiation chemistry, nuclear applications in life sciences, legal aspects, and environmental and economic aspects of nuclear and non-nuclear energy sources.

開催概要

日本放射化学会第63回討論会(2019)は11月24日(火)～26日(木)の3日間を予定しています。

放射化学討論会は、わが国の核・放射化学研究者の研究発表と交流の場であり、第1回会合は青森県(東大)が主催となり、「死の灰」分析で知られるどきどき事件から始まりました。1957年に東京で開催されました。その後毎年1回開催され、本年9月11日(水)で開催される討論会は第63回目になります。この歴史ある放射化学討論会は研究者の自主組織「放射化学研究連絡委員会」によって長らく運営され、1999年10月の日本放射化学会の設立からは日本放射化学会年會・放射化学討論会という二つの名称を冠した大会となりましたが、日本放射化学会が主催する討論会という位置づけを明確にし、今題から副題のような名称とすることにいたしました。本討論会は、核・放射化学を中心に学際的な色彩を強めながら、広範囲な分野での研究交流の場として、多くの研究者にその発表の場を借用していただいております。

日本放射化学会第63回討論会(2019)も、放射性核種と放射線利用をキーワードに、核・放射化学、原子核物理学、宇宙地球化学、医学・農学、核燃料、福島事故等、幅広い分野の研究の交流の場として開催されます。特に今回は、日本放射化学会の創設20周年記念事業の一環としてロードマップセッションを設定し、放射化学研究の将来についての基調講演とパネル討論等のほか、福島県内で初の開催であることから、討論会終了後の9月27日(金)に福島第一原子力発電所等の見学を企画しています。

実行委員会委員長 木村 貴博
(国立研究開発法人日本原子力研究開発機構)

放射化学討論会 講演要旨集

放射化学討論会 講演要旨集

開催年	開催地	世話人/実行委員長	①	②	③	④	⑤-1	⑤-2	⑤-3	⑤-4	⑤-5	⑥	⑦	⑧
年			表紙	内表	プロ	特別	研究	研究	研究	研究	英文	索引	特集	その他
			紙数	クラ	講義	発表	発表	発表	発表	発表	発表	発表	発表	発表
			内容	等	目	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)				
1957	昭和 東京・学士会館	東大理 斎藤信房	01-01	01-01	01-01									
32			101-201	301	501	502								
1958	昭和 京都・京都大学	京大理 石橋雅義	02-02	02-02	02-								02-	
33			101-201	301	501								601	
1959	昭和 静岡・静岡大学	静岡大理 堀川孝徳	03-03	03-03	03-03	03-							03-	
34			101-201	301	401	501	502	503					601	
1960	昭和 東海・藤研	藤研 中井敏夫	04-04	04-04	04-04									
35			101-201	301	501	502								
1961	昭和 東京・立教大学	立教大理 奥野久輝	05-05	05-05	05-05									

これまでに開催された錐体化学会討論会(錐体化学討論会、錐体化学討論会も含む)

回数	開催地	世話人	開催年
第12回	東京大学	斎藤信房	1962-11-6/7/8
第11回	大阪大学	植田健太郎	1961-11-6/7/8
第10回	東北大学	田中徳行	1960-9-22/23
第9回	九州大学	齋藤徳一	1959-10-21/22
第8回	立教大学	横村 琢	1958-11-15/16
第7回	名古屋工業大学	山崎一雄	1957-11-16/17
第6回	学術院大学	井上 敏	1956-10-27/28
第5回	大阪市立大学	中野佑一	1955-10-29/30
第4回	東京教育大学	大八木嘉彦	1954-11-14
第3回	名古屋工業大学		1953-11-8
第2回	大阪大学		1952-11-17
第1回	東京工業大学		1950-11-13
第0回	東京大学		1942-7-11

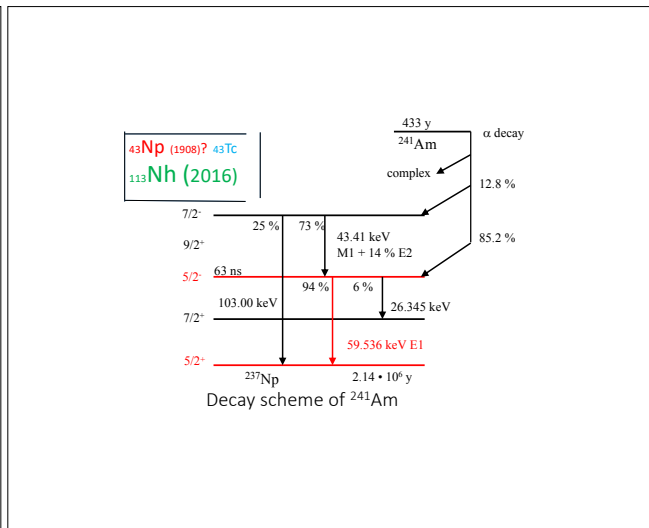
無機化学

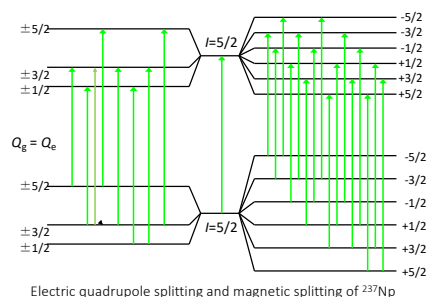
【2】93番元素(ネプツニウム)をウランの中性子照射で作る試みは、戦前の我が国でも理化学研究所で仁科芳雄博士のチームによって行われたが、発見、確認には至らなかった。この原因は、サイクロトロン照射で得られる高速中性子を使ったためであるという。マクミランとアーベルソンは、熱中性子照射でネプツニウムを作ったのだが、結果としてこのような差が現われたのはなぜだろうか。

【解説例】仁科先生も述べられているのだが、ここで生じた93番元素の核種は、著しく半減期が短くて、放射能を測定する以前にすべて崩壊してしまっていたのか、あるいは逆に半減期が長くて、バックグラウンドに比べて検出数が少なすぎたという両方の可能性があった。実際にこの場合生じるネプツニウムの核種は²³⁷Npで、半減期は二百万年ほどであり、マクミランとアーベルソンの得た²⁴¹Np(半減期2.33日)に比べると、は

最初に発見された超ウラン元素は93番ネプツニウムである。カリフォルニア大学のマクミラン(McMillan)らが1940年に238Uに速い(エネルギーの低い)中性子を照射して合成し、ウラン(天王星Uranusにちなむ)の次の元素ということで、「ネプツニウム」(海王星Neptune)と命名した。なお、同じ年に理化学研究所の仁科芳雄が東京大学の木村健二郎との共同研究で238Uに速い(エネルギーの高い)中性子を照射して未発見だった同位体237Uができ、β崩壊することを見いだした。β崩壊では、中性子がβ線(電子)を放出して陽子となるため原子番号が1増える。そのため、93番元素ができていたはずだが検出されず、新元素発見の機会を逃している。これは生成する237Npの半減期が約214万年と非常に長く、当時の測定技術では検出できなかったのが主因である。マクミランらの実験では、検出しやすい半減期2.4日の239Npが生成していた。化学と教育 65巻3号(2017年) 著林文高 国立科学博物館理工学研究部 部長

- **Mössbauer Spectroscopy:**
Suitable & Attractive for Actinides Research
- **Specific for Mössbauer Active Nucleus**
- **²³⁷Np Mössbauer : High Resolution & Sensitivity both to Magnetic & Quadrupole Interaction**
- **²³⁸U Mössbauer : Moderate sensitivity to Quadrupole (& Magnetic) Interaction**





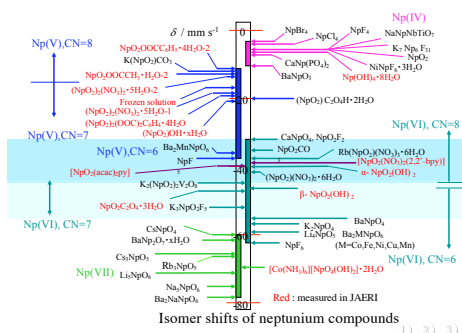
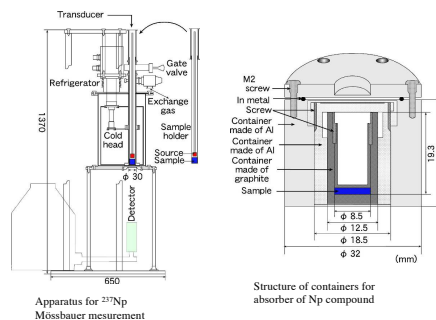
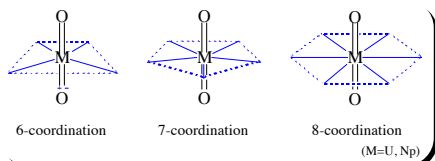
^{237}Np Mossbauer spectroscopy for Coordination compounds

^{237}Np Mossbauer isomer shifts are spread out from +40 to -80 mm/s relative to NpAl_2 and clearly correlated with the oxidation state.

Correlation between the isomer shifts and coordination number has been found.

The mean Np-O bond distance has a relation with the Isomer shift values and e^2qQ values.

- The actinide elements display a much greater range of oxidation state than the lanthanides, particular in the early part of series.
- Most complexes of actinide elements in oxidation states higher than +4 contain the actinyl ions AnO_2^{n+} ($n = 1, 2$)
- $\text{Np(V)}\text{O}_2^{2+}$ Coordination compounds are similar to $\text{U(VI)}\text{O}_2^{2+}$ Coordination compounds in crystallographically chemistry.
- Np(VI) : $5f^1$, U(VI) : $5f^0$



Inorganic Chemistry

X-ray Diffraction, Mossbauer Spectroscopy, Magnetic Susceptibility, and Specific Heat Investigations of Na_2NpO_5 and Na_3NpO_6

Anna L. Smith,^{1,2} Amir Hen,¹ Philippe E. Raison,³ Eric Colineau,¹ Jean-Christophe Griveau,¹ Nicola Magnani,¹ Jean-Pierre Sanchez,^{1,4} Rudy J. M. Konings,¹ Roberto Caciuffo,¹ and Anthony K. Cheetham¹

¹European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements, P.O. Box 2340, D-76125 Karlsruhe, Germany

²Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, 27 Charles Babbage Road, Cambridge CB3 0FS, United Kingdom

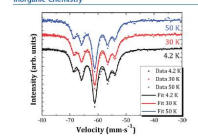
³CEA, INAC-SPSMS, FR-38000 Grenoble, France

⁴Université de Grenoble Alpes, INAC-SPSMS, FR-38000 Grenoble, France

Supporting Information

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00462

Inorg. Chem. 2015, 54, 4556–4564



Synthesis and investigation of neptunium zirconium phosphate, a member of the NZP family: crystal structure, thermal behaviour and Mössbauer spectroscopy studies

D. M. Bykov,^a R. J. M. Konings,^b C. Apostolidis,^a A. Hen^a, E. Colineau,^b T. Wiss^a and P. Raouf^a

^a Delft University of Technology, Faculty of Applied Sciences, Department of Radiation Science and Technology, Mekelweg 15, 2629 JB Delft, The Netherlands.

E-mail: d.bykov@tudelft.nl

^b European Commission, Joint Research Center (JRC) – Karlsruhe, P.O. Box 2340, D-76125 Karlsruhe, Germany

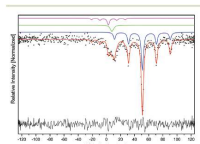


Fig. 4 Mössbauer spectrum of the stable neptunium zirconium phosphate. Data represent the experimental data, red line – the fitted curve, blue line – the contribution from the main NZP phase with Np⁵⁺ 1–7%, green line – the NpO₂ impurity 1–2%, purple line – the secondary phase containing Np⁴⁺ 1–4%.

Synthesis of neptunyl(VI) hydroxides and their ²³⁷Np Mössbauer spectra

T. Saito,¹ J. Wang,¹ T. Kitazawa,¹ M. Takahashi,¹ M. Takeda,¹ M. Nakada,² T. Nakamoto,² N. M. Masaki,² T. Yamashita,² M. Saeki²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University, Funabashi, Chiba 274, Japan

² Advanced Science Research Center, Atomic Energy Research Institute, Tokai, Ibaraki 319-11, Japan
(Received April 8, 1998)

Four types of neptunyl(VI) hydroxides have been synthesized by chemical oxidation of Np(IV) instead of *in situ* oxidation of Np(V) which caused the partial oxidation to the heptavalent state. NpO₂(OH)₂ (I) and NpO₂(OH)₂·H₂O (orthorhombic type) (II) have been obtained by adding pyridine to the solution at 373K and 343K, respectively. NpO₂(OH)₂·H₂O (hexagonal type) (III) and NpO₂(OH)₂·xH₂O·yNH₃ (x+y = 1) (IV) have been prepared by using LiOH and NH₄OH, respectively. The four materials have been characterized by X-ray powder diffraction patterns, thermogravimetric analysis and ²³⁷Np Mössbauer spectra. The ²³⁷Np Mössbauer spectrum of (I) measured first time as anhydrous neptunyl(VI) hydroxide (δ = -46.2 mm/s, e²qQ = 193 mm/s and η = 0.16 at 4.8K) has more distinct five-line Mössbauer pattern than those of (II), (III) and (IV). The Mössbauer spectra for (II), (III) and (IV) are slightly different from each other. The structural information has been obtained from these data.

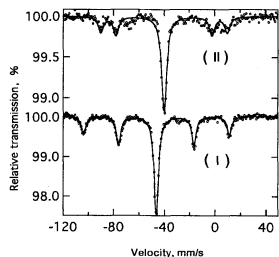


Fig. 2. ²³⁷Np Mössbauer spectra for NpO₂(OH)₂ (I) at 4.8 K and NpO₂(OH)₂·H₂O (orthorhombic type) (II) at 11 K

Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 239, No. 2 (1999) 319–323

Structural Characterization of Neptunyl(VI) Trinitrate Complexes: M[NpO₂(NO₃)₃] (M = NH₄⁺ and K⁺)

Junhu Wang,^a Takafumi Kitazawa,^a Masami Nakada,¹ Toshiyuki Yamashita,^a and Masuo Takeda^a

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University, Miyama 2-2-1, Funabashi, Chiba 274-8510

¹ Department of Materials Science, Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, 2-4 Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195

(Received May 16, 2001)

²³⁷Np Mössbauer spectra of two neptunyl(VI) trinitrate complexes, M[NpO₂(NO₃)₃] (M = NH₄⁺ and K⁺) were measured at 4.5 K, 10 K and 30 K, respectively. The spectra show magnetic hyperfine splittings similar to the spectrum of Rb[NpO₂(NO₃)₃] 3 already reported. Since the SQUID data of 1 indicate that 1 is paramagnetic from 2 K to room temperature, the magnetic hyperfine splittings are due to slow paramagnetic relaxation. The crystal structures of 1 and 2 were refined by the Rietveld analysis, and the mean Np–O bond distances of 1 and 2 have been obtained. Almost the same Np–O bond distances of 1, 2 and 3 exhibit about the same δ values. This is consistent with the linear relationship between the δ values and the mean Np–O bond distances established for the neptunyl(VI) compounds.

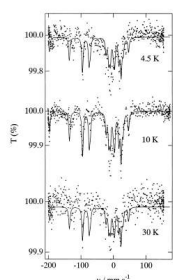


Fig. 5. ²³⁷Np Mössbauer spectra for the neptunyl(VI) trinitrate complex, K[NpO₂(NO₃)₃] 2 at 4.5 K, 10 K and 30 K.

Table 4. ²³⁷Np Mössbauer Parameters for the Neptunyl(VI) Trinitrate Complexes, M[NpO₂(NO₃)₃] (M = NH₄⁺, K⁺ and Rb⁺) 3 at Various Temperature

Complex	δ ^a /mm s ⁻¹	e ² qQ/mm s ⁻¹	H _{hf} /T	T/K
NH ₄ [NpO ₂ (NO ₃) ₃] 1	-36.2(3)	244(2)	291(2)	4.5
	-36.5(1)	243(1)	288(1)	10
	-36.7(2)	245(1)	288(3)	30
K[NpO ₂ (NO ₃) ₃] 2	-36.1(3)	241(2)	289(2)	4.5
	-36.0(1)	243(1)	288(1)	10
	-36.3(2)	244(1)	288(3)	30
Rb[NpO ₂ (NO ₃) ₃] 3	-36.5(2)	243(2)	291(2)	4.5
	-36.3(2)	245(2)	288(1)	10
	-36.1(3)	247(3)	288(2)	30

^aRelative to NpAl₂ at 4.2 K. ^bStoene and Pillingier reported ²³⁷Np Mössbauer parameters at 4.2 K; δ = -36(3) mm s⁻¹, e²qQ = 248(6) mm s⁻¹, H_{hf} = 52.9(5) mm s⁻¹ (1 mm s⁻¹ = 5.62 × 10⁻⁷ T, assuming μ_{Np} = 2.8 n.m. for ²³⁷Np) in Reference 10. The H_{hf} value 233(3) T calculated from the data of Ref. 10 was reported in the review of Ref. 1. This value may be obtained by using the different magnetic moment for the ground state of ²³⁷Np Mössbauer transition (μ_{Np} = 3.14 n.m.).¹⁹ Our recalculation of the H_{hf} for 3 by using μ_{Np} = 2.8 n.m. gave the value of 297 T.

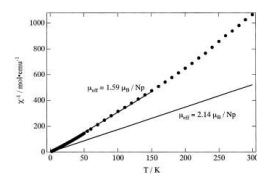


Fig. 6. Plot of the reciprocal molar susceptibility against temperature for the neptunyl(VI) trinitrate complex, NH₄[NpO₂(NO₃)₃] 1 (Experimental: μ_{eff} = 1.59 μ_B/Np, theoretical: μ_{eff} = 2.14 μ_B/Np).

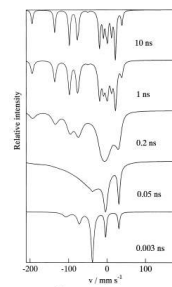


Fig. 7. Simulated ²³⁷Np Mössbauer spectra for several relaxation times (τ) with H_{hf} = 290 T, 2T = 5 mm s⁻¹, δ = -38 mm s⁻¹ and e²qQ = 230 mm s⁻¹. (H_{hf}//V_z).

A New Type of Neptunyl(V) Hydroxide which is Topologically Similar to α - $\text{UO}_2(\text{OH})_2$

Masami Nakada, Takafumi Kitazawa,^{1*} Takashi Saito,¹ Junhu Wang,¹ Masuo Takeda,^{1*} Toshiyuki Yamashita, and Masakatsu Saeeki²

Department of Materials Science, Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, 2-4 Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195

²Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Toho University, Miyama 2-2-1, Funabashi, Chiba 274-8510

(Received December 11, 2002)

A new type of neptunyl(V) hydroxide α - $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ I which is topologically similar to α - $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ has been synthesized from the thermal decomposition of the orthorhombic type $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ II. The powder X-ray diffraction patterns and ^{237}Np Mössbauer spectra have shown that properties of α - $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ I are different from those of the reported β - $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ III, which is similar to β - $\text{UO}_2(\text{OH})_2$.

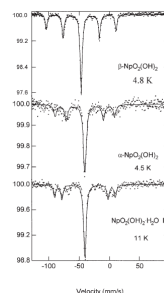
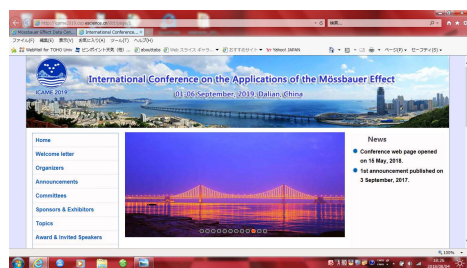


Fig. 3. ^{237}Np Mössbauer spectra for the orthorhombic type $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ II and the β - $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ III.

Table 1. ^{237}Np Mössbauer Parameters of Neptunyl(V) Hydroxides

Compounds	Temperature /K	Isomer Shift (Np^{5+}) / mm s^{-1}	δ^{FeO} / mm s^{-1}	η	Reference
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (orthorhombic type)	11	-39.9(1)	179(1)	0.69(1)	21
α - $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$	4.5	-40.2(1)	170(1)	0.44(1)	This work
β - $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$	4.8	-46.2(1)	193(1)	0.16(1)	21



Scientific Chair

Tao Zhang (MEDC, DICP, CAS)
Scientific Co-Chairs
Junhu Wang (MEDC, DICP, CAS)
Xiaodong Wang (DICP, CAS)

International Program Committee

Japan
Takafumi Kitazawa (Toho University)



Spin crossover behaviour in Hofmann-like coordination polymer $\text{Fe}(\text{py})_2[\text{P}(\text{CN})_4]$ with ^{57}Fe Mössbauer spectra
Kitazawa, Takafumi (Toho University, Department of Chemistry, Faculty of Science (Japan)), Kishida, Takamori (Toho University, Department of Chemistry, Faculty of Science (Japan)), Kawasaki, Takeshi (Toho University, Department of Chemistry, Faculty of Science (Japan)), Takahashi, Masashi (Toho University, Department of Chemistry, Faculty of Science (Japan))

Journal

Hyperfine Interactions, ISSN 0304-3843; Worldcat; CODEN HYINDD; v. 238(1), p. 1-9

Nuclear Decay Induced Excited Spin State Trapping (NIESST)

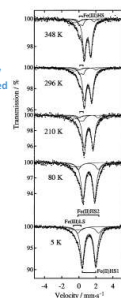


Figure 1. Emission Mössbauer spectra of ^{57}Co -labelled $[\text{Co}(\text{py})_2]\text{Ni}(\text{CN})_4$. Solid lines indicate the results of least-square fitting using a Lorentzian line shape.

T. Sato, F. Ambe, T. Kitazawa, **T. Sano**, M. Takeda, Chem. Lett. (1997)1287-1288
<https://doi.org/10.1246/cl.1997.1287>

Emission Mössbauer spectra of the title compound measured below 80 K consist of three components ascribed to two Fe(II) high-spin states and one Fe(III) low-spin state. It was concluded that a part of the Fe(II) high-spin species converts to an Fe(III) high-spin species above 210 K, based on the comparison of the results with temperature-depending spin-crossover transition of the isomorphous compound, $[\text{Fe}(\text{py})_2]\text{Ni}(\text{CN})_4$.

Conversion of the Valence States of ^{57}Fe Atoms Produced in ^{57}Co -labelled $[\text{Co}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$

Takuma Sato,¹ Fumio Ambe, Takafumi Kitazawa,¹ Hiroshi Sano,^{1,2} and Masuo Takeda³
¹The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Hirosawa, Wako, Saitama 351-019,
²Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University, Miyama, Funabashi, Chiba 274
³Department of Environmental Science, School of Social Information Studies, Otsuma Women's University, Kojimachi, Tokyo 200

(Received September 15, 1997; CL-970724H)

$\text{Fe}(\text{II})\text{HS1}$: This component has Mössbauer parameters (δ and ΔE_Q) at 296 K and 210 K very similar to those observed in the absorption Mössbauer spectra of $[\text{Fe}(\text{py})_2]\text{Ni}(\text{CN})_4$ measured at 298 K ($\delta = 1.06$, $\Delta E_Q = 0.86$ mm/s) and 210 K ($\delta = 1.13$, $\Delta E_Q = 1.08$ mm/s). It is reasonable to conclude that the produced ^{57}Fe atoms of this component are located in the original coordination environment above 210 K. Following the interpretation of Gülich et al., ^{57}Fe atoms are assumed to be trapped in the excited electronic state (5T) by the NIESST effect at low temperatures.



明日への言葉: 佐野博敏(元東京都立大学総長) ・原爆投下 川を泳ぐ焼き魚 3/3 ページ

ビキニ事件が発生して、私の先生は放射能の専門家であるビキニの灰の分析などが木村研究室に依頼が来しました。
 ビキニの水爆は汚い水爆だと判りました。
 核分裂に使われないウランを原爆の周りに取り囲んでおく、核分裂が出来ないウランですが、非常に高速の中性子が出るためにそれまで核分裂するので、放射性物質が放出される。
 その後東京都立大学の教授、部長、大妻女子大学の学長を担任する。
 わたしが卒業した学マの一回にベトナム(南側の熱帯圏)のエネルギーをはるかに超えるエネルギーを持って、高電荷を帯びた原子(のこと)化学があり、高速の粒子を物質の中に叩きこくと色んな相互作用を起こすのですが、人間社会に突然原爆が落ちて広島が社会が滅茶苦茶になったような、そういう現象と、原子分子の世界と人間の社会と劇に似て居るんですね。
 一回破壊されたものが完全ではないが少しずつ復元すると云うことが、原子分子の世界でもあるわけです。

物質を壊す最大限の壊し方なので、普通の化学反応とは違っていて、世界全体を壊すような兵器に核兵器は成ったんだなあと思う気がします。
 この経験が忘れたら、人間社会が最終的な面を避えるのかなあと思う気がします。
 人間自身が作った核兵器が人間社会を壊すんだらうと思う気がします。
 どう実態出来るように伝えることができるかと云うことは、よほど皆さんの想像力に期待するようしようがない。
 核爆発としてだけでなく科学者として、人類が得られた真実を伝えることが一番の目的だと思います。
 誇張でもなく縮小でもなく、公平な実態として伝えることが大切なことだと思います。

(A) Neptunyl (+I) (Np(V): 5f²) Complexes: Three systems so far studied by Nakamura group(JAERI) both by Np-Mössbauer and Magnetic Measurements

1		1 Ammonium formate (NH ₄)(NpO ₂)(O ₂ CH) ₂ 0D-chain structure: Paramagnetic
2		2 Formate (NpO ₂) ₂ (O ₂ C) ₂ C ₆ H ₄ O 2D plane structure Ferromagnetic (T _c =13K)
3		3 Phthalate (NpO ₂) ₂ (O ₂ C) ₂ C ₆ H ₄ ·2H ₂ O 2D plane structure + two kinds of Np sites Two-step Ferromag.(T _c =4.2K)

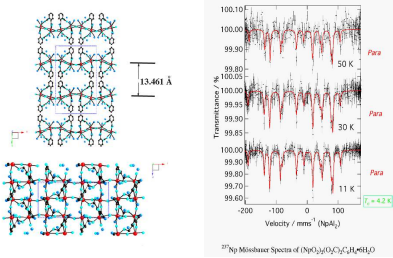
1 Ammonium formate (NH₄)(NpO₂)(O₂CH)₂: 0D-chain structure: Paramagnetic paramag. relaxation

²³⁷Np Mössbauer spectra of (NH₄)(NpO₂)(O₂CH)₂.
 IS=15.8 mm/s, ²qQ=108 mm/s, H_{hf}=550T, τ=9.1·10⁻¹⁰sec⁻¹ at 5.3K

2 Formate (NpO₂)₂(O₂CH)₂O: 2D chain type: Ferromagnet (T_c=12K)

²³⁷Np Mössbauer Spectra of (NpO₂)₂(O₂CH)₂O.
 IS=18.9 mm/s, ²qQ=88.5 mm/s, τ<=10⁻¹⁰sec⁻¹, H_{hf}=556T

3 Neptunyl phthalate $(\text{NpO}_2)_2(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Rhombic; $a=15.937$, $b=26.922$, $c=8.020$ Å
 ^{237}Np -Mössbauer Spectra: $IS=-19.1$, $e^2qQ=75$, $H_{\text{eff}}=196\text{T}$, $\tau^2 \sim 10^{-10}\text{sec}^2$ at 11K
 Two kinds of Np sites exist.



IAEA INIS International Nuclear Information System

Future in actinide coordination chemistry
 Kitazawa, Takafumi

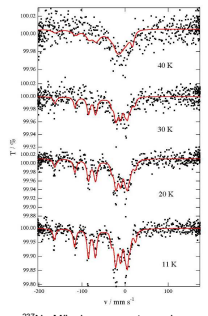
Abstract
 [en] Actinide coordination chemistry is concerned with spent nuclear fuel reprocessing, specifically with solid-state chemistry of nuclear fuels, separation process with radioactive substances, and geological disposal of high-level radioactive substances. In the 21st century, accumulation of minor actinides, Np, Am, Cm, and others will be realized according to the present program of nuclear energy development. The present article briefly introduces general properties of actinide elements, followed by their coordination chemistry compared with rare earths coordination chemistry. Special facility needed to treat actinides as well as their chemistry is briefly explained, together with the specific experimental apparatus such as X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) and time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TR-LIF) with spectrophotometer facilities. The effect of coordination with actinides in the environment chemistry is important in underground disposal of high-level radioactive wastes. For theoretical analysis of the results with actinide chemistry, relativistic calculation is needed. [fr] [en]

Primary Subject: RADIOACTIVE CHEMICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY (521)
 Record Type: Journal article
 Journal: Kagaku Kagaku ISSN 0013-071X, v. 57(A) p. 205-200
 Country of publication: Japan

International Nuclear Information System

Preparation and Mössbauer spectroscopic study of 4-cyanopyridine coordinated neptunyl complex
 Nakada, Masami (Japan Atomic Energy Agency, Advanced Science Research Center, Tokai, Ibaraki (Japan)); Nakamura, Aiko (Japan Atomic Energy Agency, Advanced Science Research Center, Tokai, Ibaraki (Japan)); Komagata, J. (Toho Univ., Tokyo (Japan)); Takahashi, M. (Toho Univ., Tokyo (Japan)); Kitazawa, T. (Toho Univ., Tokyo (Japan)); Takada, M. (Toho Univ., Tokyo (Japan))

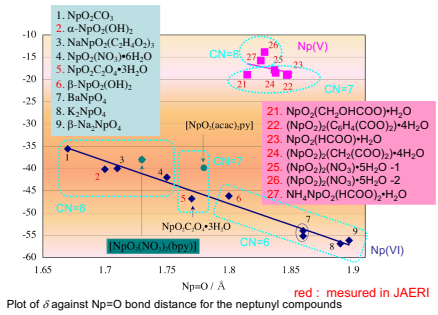
Abstract
 [en] We have studied chemical and physical properties of Np compound using ^{237}Np Mössbauer spectroscopy. Recently, pyridine and bipyridine coordinated neptunyl complexes were synthesized and measured by ^{237}Np Mössbauer spectroscopy. In the present work, 4-cyanopyridine coordinated neptunyl complex was synthesized and measured by ^{237}Np Mössbauer spectroscopy. 4-Cyanopyridine coordinated uranyl complex was synthesized for confirming a synthetic method. This complex was measured by X-ray diffraction. A coordination number of U atom was 7. 4-Cyanopyridine coordinated neptunyl complex was synthesized according to the uranyl complex synthetic method. ^{237}Np Mössbauer spectrum of the neptunyl complex was measured at low temperature. We observed the spectrum with 16 absorption lines at 10 K. (author)



Hyperfine Interact (2005) 166:417-423
 DOI: 10.1007/s10751-006-9302-9
 Relationship between ^{237}Np Mössbauer parameters and bond distances in nitrogen coordinated $[\text{NpO}_2(\text{acac})_2\text{py}]$
 Takeshi Kawasaki & Takafumi Kitazawa & Tatsuru Nishimura & Masami Nakada & Masakatsu Saeki

Temp / K	δ ($^{237}\text{NpAl}_2$) / mm s^{-1}	e^2qQ / mm s^{-1}	$H_{\text{eff}} / \text{T}$	τ / ns
40	-39.6	190	220	0.23(5)
30	-39.6(5)	189(4)	220	0.7(3)
20	-39.5(3)	191(2)	220	2(1)
11	-39.9(2)	193(2)	220(1)	-

^{237}Np Mössbauer spectra and parameters of $[\text{NpO}_2(\text{acac})_2\text{py}]$



Plot of δ against Np=O bond distance for the neptunyl compounds
 red : measured in JAERI

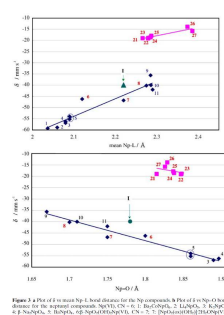


Figure 2. Relationship between bond lengths and angles of $[\text{UO}_2(\text{acac})_2\text{py}]$. The top plot shows the relationship between the U-O bond length and the Np=O bond length. The bottom plot shows the relationship between the U-O bond length and the Np=O bond length. Both plots show a linear relationship between the bond lengths.

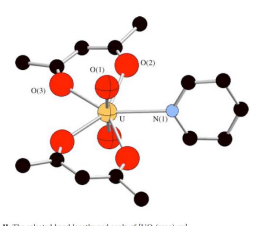


Table II The selected bond lengths and angle of $[\text{UO}_2(\text{acac})_2\text{py}]$

Bond lengths	Crystal data
U-O(1)	1.77(1) Å
U-O(2)	2.38(2) Å
U-O(3)	2.38(2) Å
U-N(1)	2.60(2) Å
O(1)-U-O(1)	178.3(2)°

	[NpO ₂ (acac) ₂ py]	[UO ₂ (acac) ₂ py]	
	*	**	***
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
Space group	Fdd2	Fdd2(#2)	Fdd2(#2)
a (Å)	29.617(5)	29.702(4)	11.432(3)
b (Å)	11.406(2)	11.433(2)	29.708(5)
c (Å)	10595(4)	10.593(2)	10.598(4)
V (Å ³)	3579(2)	3597.3(10)	3599(1)
M=O av.(Å)	1.78	1.83	1.77
M-N (Å)	2.56(3)	2.47(1)	2.602(3)
O=M=O (°)	176.5(19)	173.5(8)	178.3(2)

*N. W. Alcock et al. *Acta Cryst.*, C43, 1476-1480. (1987).

**N. W. Alcock et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 679-681. (1984).

***Takeshi Kawasaki & Takafumi Kitazawa & Tatsuru Nishimura & Masami Nakada & Masakatsu Saeki *Hypertfine Interact* (2005) 166:417-423

It is well known that the mean Np–O bond distance of the neptunium compounds is shorter by 0.01 Å^o than that of analogous uranium compounds. The good agreement in the ²³⁷Np–Mossbauer parameters and the Np–O distance has indicated that the reported analogous [UO₂(acac)₂py] structure may have some inaccuracies. Therefore, we have redetermined the crystal structure of [UO₂(acac)₂py]. The U–O bond distance we have obtained is reasonable

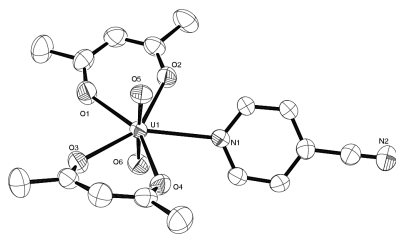


Fig. Crystal structure of [UO₂(acac)₂(4-cyano-py)]

Crystal Data	
Empirical formula	C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₈ U
Formula weight	572.35
Temperature / K	298
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a / Å	8.1380(6)
b / Å	11.1657(8)
c / Å	11.5540(9)
α / °	72.870(10)
β / °	70.588(10)
γ / °	79.093(10)
V / Å ³	932.84(12)
Z	2
d _{calc} / g cm ⁻³	2.038
μ / mm ⁻¹	8.732
F(000)	536
Reflections collected	6095
R _{int}	0.0146
Data / restraints / parameters	4582 / 0 / 230
GOF on F ²	1.057
ΔI / σ(I) [%]	0.0231, 0.0566
ΔI / σ(I) (all data)	0.0259, 0.0578
Δρ _{max} / Δρ _{min} [e Å ⁻³]	1.706, -0.633

Selected Bond Lengths and Angles

Bond Lengths (Å)		
U–O _{ax}	U1–O5	1.771(3)
	U1–O6	1.780(3)
U–O _{eq}	U1–O1	2.337(3)
	U1–O2	2.354(3)
	U1–O3	2.343(3)
	U1–O4	2.337(2)
	U1–N1	2.660(3)
Bond Angles (°)		
O _{ax} –U–O _{ax}	O5–U1–O6	177.07(11)
O _{ax} –U–O _{eq}	O1–U1–O2	70.81(10)
	O1–U1–O3	78.55(10)
	O3–U1–O4	70.80(9)
	O2–U1–O4	139.58(10)
O _{ax} –U–N	O2–U1–N1	70.82(9)
	O4–U1–N1	69.63(9)

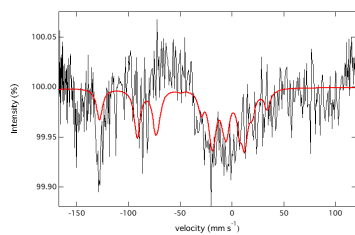


Fig. ²³⁷Np Mossbauer spectrum of [NpO₂(acac)₂(4-cyano-py)] at 10 K

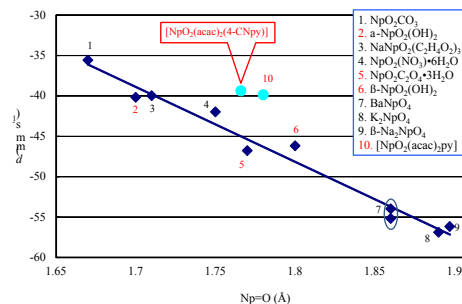


Fig. 1 Plot of isomer shift (δ) vs Np=O bond distance for the neptunium(VI) compounds.

Summary-1

- We now report ^{237}Np Mossbauer spectrum for $[\text{NpO}_2(\text{acac})_2(4\text{-cyano-py})]$ I and the crystal structure of similar $[\text{UO}_2(\text{acac})_2(4\text{-cyano-py})]$ II .
- The neptunium(VI) ion in I is coordinated by six oxygen atoms and the one nitrogen atom of 4-cyanopyridine in the same way of the Uranium(VI) ion in II.
- ^{237}Np Mossbauer spectrum of the neptunyl(II) complex I has been measured at 10K, with observation for the 16 absorption lines due to the magnetic interactions. The isomer shift value obtained for I is $-39.4(5)$ mm/s, which falls in the range for the Np(VI) oxidation state.
- The relationship between the isomer shift and Np–O bond distance of the neptunyl group for oxygen coordination compounds is in good agreement with the crystal structure of I.
- The U-O distances of $[\text{UO}_2(\text{acac})_2(4\text{-cyano-py})]$ II are reasonable, being associated with the ^{237}Np Mossbauer parameters linked to the Np-O bond distances.

Summary-2

•Strong correlation is found between Np=O distance and isomer shift, δ of neptunyl(VI) compounds.



The 5f electron density in Np atom increases as the Np=O distance decreases. An s electron density at the nucleus decreases as the Np=O distance decreases.

•The δ value of $[\text{NpO}_2(\text{acac})_2(4\text{-CN-py})]$ is more positive than oxygen coordinated compounds with CN=7 such as $\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



This is considered to be due to the increased electron donation from the nitrogen atom to the Np 5f orbital, compared to the oxygen atom, to lead to the increase of shielding effect to 5s electron and thus decrease of total s electron density at the Np nucleus.

*J. Wang, T. Kitazawa, M. Nakada, T. Yamashita, M. Takeda, J. Nucl. Sci. Technol., Suppl., 3, 429-432 (2002).

3.18 鈴木 達也 (長岡技科大)

「3価アクチノイドとランタノイドのピリジン樹脂への吸着挙動」

「アクチノイドの物性化学とその応用」専門研究会
令和2年2月7日

3価アクチノイドとランタノイドの ピリジン樹脂への吸着挙動 Adsorption Behaviors of Trivalent Actinides and Lanthanides on Pyridine Resin

鈴木達也
長岡技術科学大学

1

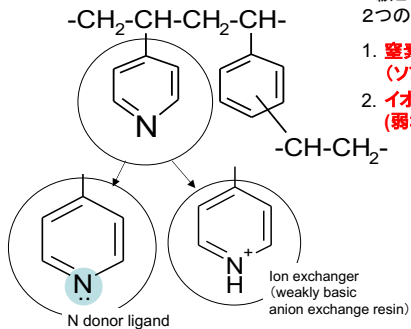
研究の背景

高レベル放射性廃棄物の環境負荷低減のため、
マイナーアクチノイドのリサイクルを中心とする分離・変換技術が
提案されており、その一環として
3価アクチノイドと希土類元素の分離、
3価アクチノイドであるAmとCmの分離が
求められている。

我々は、上記分離技術の実現のため、
ピリジン樹脂を用いた分離技術の開発を行っている。

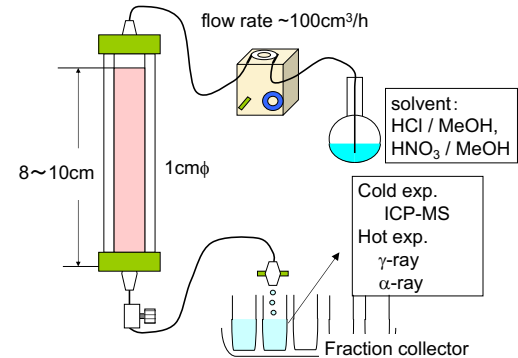
2

ピリジン樹脂の機能



3

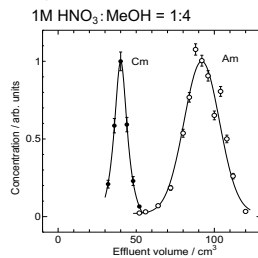
クロマトグラフィーを用いた吸着・分離実験



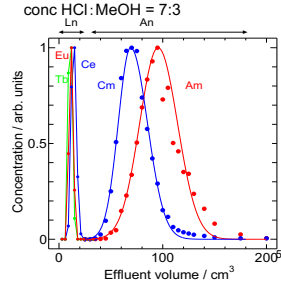
4

硝酸系(硝酸/メタノール混合溶液)では
3価アクチノイドの **Am** と **Cm** の完全分離が出来る。
塩酸系(塩酸もしくは塩酸/メタノール混合溶液)では
3価アクチノイド An(III) と **ランタノイド Ln(III)** のグループ分離ができる。
しかしながら、その逆は難しい。

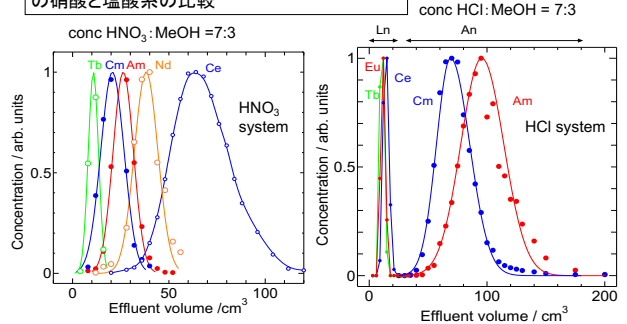
HNO₃ system



HCl system



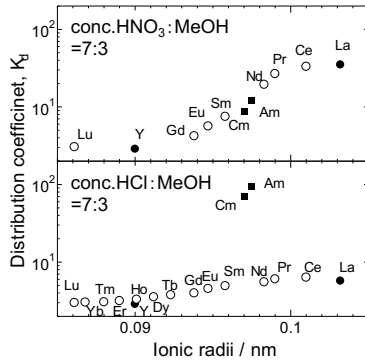
An(III)とLn(III)のピリジン樹脂への吸着挙動 の硝酸と塩酸系の比較



An(III)とLn(III)のピリジン樹脂への吸着挙動およびその分離挙動は
硝酸系と塩酸系では全く異なる。

6

硝酸及び塩酸溶液中の f-元素のピリジン樹脂への分配係数



7

An(III) と Ln(III) のピリジン樹脂への吸着挙動は硝酸と塩酸で全く異なる。

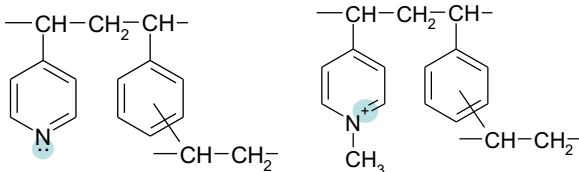
HNO₃ : **イオン半径に従う吸着挙動** → **イオン交換! ?**

HCl : An と Ln の分離。 **HSAB 則** → **配位結合! ?**

硝酸と塩酸での f-元素がピリジン樹脂に吸着する機構を解明したい。

8

4級ピリジニウム樹脂を用い、f-元素の吸着挙動を調査。



ピリジン樹脂(3級ピリジン樹脂)

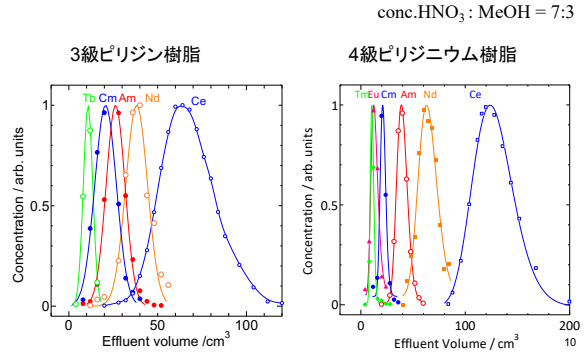
弱塩基性陰イオン交換体
ソフトドナー配位子

4級ピリジニウム樹脂

強塩基性陰イオン交換体
(配位子の機能なし)

4級ピリジニウム樹脂は3級ピリジン樹脂をメチル化(4級化)することにより作ることが出来る。
4級ピリジニウム樹脂は3級ピリジン基の孤立電子対(lone pair electrons)を失い、配位機能を失う。⁹

硝酸系でのクロマトグラムの比較



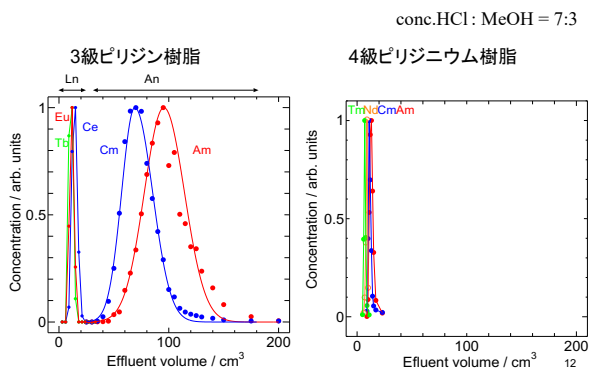
HNO₃ 系:

4級ピリジニウム樹脂の方が3級ピリジン樹脂よりも、強く吸着し、ピークが若干鋭いが、3級ピリジン樹脂と4級ピリジニウム樹脂のクロマトグラムのパターンは、ほぼ同じである。

クロマトグラム/パターンの一致は希土類元素とアクチノイドのそれら樹脂への吸着機構が同じであることを示している。4級ピリジニウム樹脂は、陰イオン交換の働きのみ持つので、その機構は、陰イオン交換によるものと結論付けられる。

11

塩酸系でのクロマトグラムの比較



塩酸系:

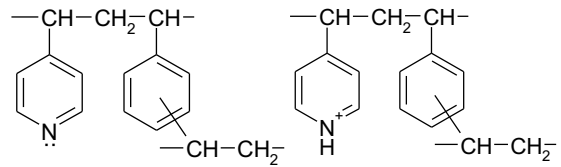
3級ピリジン樹脂では、3価アクチノイドと希土類元素は完全に分離する。
一方、4級ピリジニウム樹脂では3価アクチノイドも希土類元素もほとんど吸着せずとまって溶出される。

4級ピリジニウム樹脂を用いた時のそれらイオンの溶出位置は、3級ピリジン樹脂の希土類元素の溶出位置とほぼ同じである。

これらの事実から、3価アクチノイドはピリジン樹脂と配位で結合していると結論付けられる。

13

3級ピリジン樹脂の配位性と陰イオン交換特性

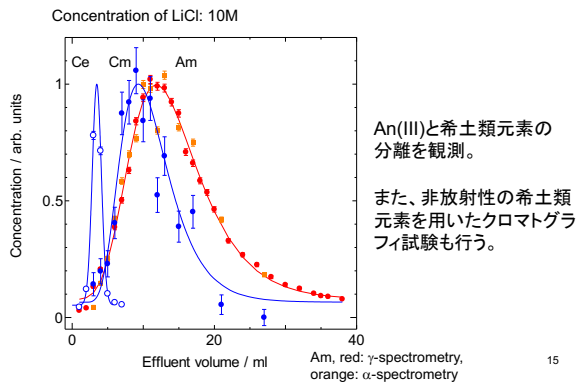


3級ピリジン樹脂は弱塩基性陰イオン交換樹脂であるので、水素イオンが配位することにより陰イオン交換特性を有する。

水素イオン濃度を下げることにより、ピリジン基のプロトネーションを抑制し、配位機能を陰イオン交換機能よりも優位に働かせることができる。

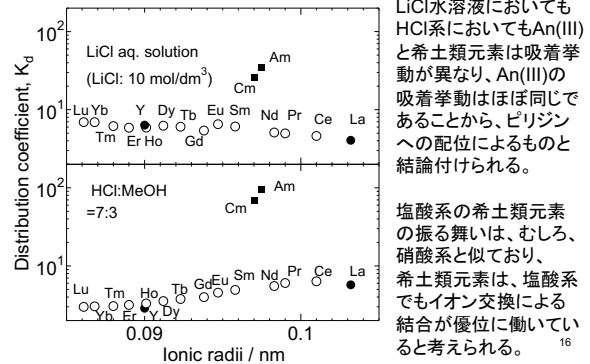
14

AmとCmおよび放射性Ceを用いた分離結果。



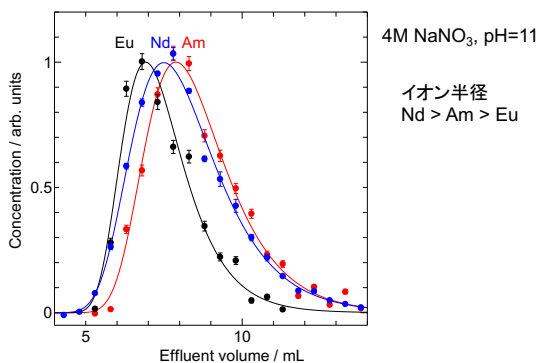
15

LiCl 水溶液と HCl / MeOH 溶液中での分配係数の比較



16

硝酸溶液系での3価アクチノイドと希土類元素の分離可能性



17

まとめ

- ・ピリジン樹脂への3価アクチノイドと希土類元素の吸着挙動について以下にまとめる
- + 硝酸溶液系では、3価アクチノイド・希土類元素共にイオン交換によりピリジン樹脂へ吸着する。
- + 塩酸溶液系では、3価アクチノイドは配位により結合する。希土類元素は、イオン交換で吸着する。
- + 水素イオン濃度を抑制するとピリジン基は配位機能が発現しやすい。

18

3.19 野上 雅伸 (近大理工)

「ウラン(VI) 選択的分離用モノアミド樹脂の交換基構造と金属イオン吸着特性」

Feb.7, 2020, Kyoto Univ.

Functional structure and adsorptivity to metal ions of monoamide resins for selective separation of uranium(VI) species

Masanobu Nogami

Department of Electric and Electronic Engineering, Kindai University, Osaka, Japan

Background to develop resins with selectivity to U(VI) in acidic HNO₃ media (1)

Preferable method to separate U(VI) from other metal ions

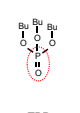
Large scale : Solvent extraction
Medium and small scale : Chromatography

Typical chelating resins developed for selective U(VI) uptake

Amidoxime resins	Tannin	Resins with phosphono groups


Resins with protic functional groups cannot be used in acidic HNO₃ media

Background to develop resins with selectivity for U(VI) in acidic HNO₃ media (2)

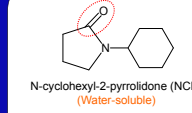


TBP

Extractants for tetravalent and hexavalent actinide ions from HNO₃ media in solvent extraction systems



monoamides



N-cyclohexyl-2-pyrrolidone (NCP)
(Water-soluble)

Precipitant for U(VI) in HNO₃ media

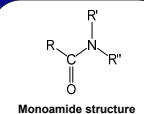
$UO_2^{2+} + 2NO_3^- + 2NCP \rightarrow UO_2(NO_3)_2(NCP)_2 \downarrow$

Background to develop resins with selectivity for U(VI) in acidic HNO₃ media (3)

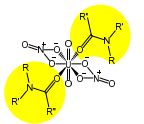
Monoamide compounds in nuclear back-end

- Decrease in generation of secondary wastes would be possible because they consist only of CHON atoms.
- They have a carbonyl oxygen atom which has a strong interaction with actinide (IV) and (VI) species.

→ Monoamide extractants selectively extract U(VI) and Pu(IV) in acidic HNO₃ media.
→ Similar adsorptivity is expected for resins.



Monoamide structure

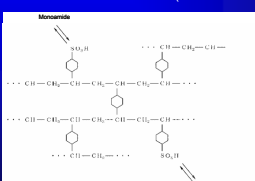


Complex of monoamide extractant and U(VI)

Background to develop resins with selectivity for U(VI) in acidic HNO₃ media (4)

Small number of earlier studies for resins for recovering U(VI)

- TBP-impregnated adsorbent
- Monoamide adsorbent (Mitsubishi Nuclear Fuel Co., Ltd.)



Monoamide

Proposed chemical structure of U extracting agent developed by Mitsubishi Nuclear Fuel Co., Ltd.

Konno, M. et al. JP2007-245066

Preferable resins :

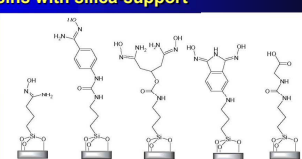
- The polymer network and the functional group are chemically bonded.
- Phosphorus is not included in the component from the aspect of CHON principle.

Resins with silica-support

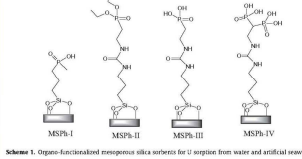
Our method for synthesizing resins

Coating of polymers on porous silica

Different from resins where silica and organic functional groups are chemically bonded (See right side)



MSA-I MSA-II MSA-III MSA-4 MSA-Q



MSPb-I MSPb-II MSPb-III MSPb-IV

Scheme 1. Organo-functionalized mesoporous silica sorbents for U sorption from water and artificial seawater. Microporous Mesoporous Materials, 180, 22 (2013)

Synthesis of monoamide resins - 1 step reaction (polymerization) -

4 kinds of liquid (monomer, etc.)

Porous silica

4 kinds of liquid + silica + initiators

Synthetic scheme

Synthesis of monoamide resins - 2 step reaction -

Synthetic scheme of Silica-MVBAA

Adsorptivity of silica-supported monoamide resins to U(VI) in HNO₃ (1)

N,N-dimethylacrylamide (DMAA)

N-vinyl-N-methylacrylamide (VMAA)

N-vinylphthalimide (VPhI)

N-vinylpyrrolidone (VP)

N-methyl-N-(vinylbenzyl)acetamide (MVBA)

Dependence of concentration of HNO₃ on adsorption of U(VI) onto Silica-supported monoamide resins

([U(VI)]₀ = 10mM, 1wet-g resin / 10cm³ sol., 298K. Th. K_d values were calculated by excluding weight of silica.)

M. Nogami, Uranium: Compounds, Isotopes and Applications, Chap.2, Recent Advances in Separation Techniques of Uranium from Other Metal Ions, NOVA Science Publishers : 45-69 (2009).

Adsorptivity of silica-supported monoamide resins to U(VI) in HNO₃ (2)

• VBAP is non-adsorptive.

• K_d values of MVBAA, VBPP, VMAA are low.

Coordination of carbonyl oxygen atoms to U(VI) was difficult, because cyclic structures containing nitrogen atom generates steric hindrance.

Complex of monoamide extractant and U(VI)

DMAA VP MVBAA VBAP VBPP VMAA

[1]M. Nogami, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **273**, 37 (2007).

[2]M. Nogami, et al., *Prog. Nucl. Energy*, **50**, 462 (2008).

Adsorption mechanism of monoamide resins to U(VI)

Probable adsorption mechanism of U(VI) on Silica-DMAA resins

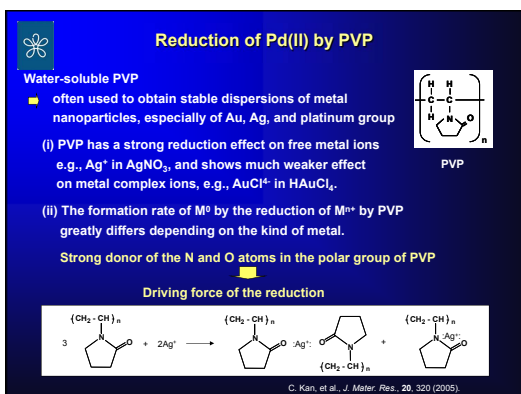
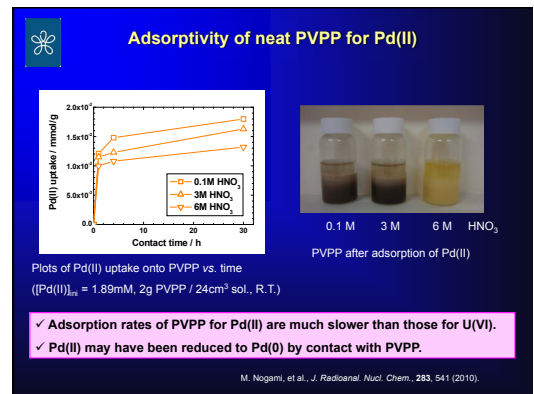
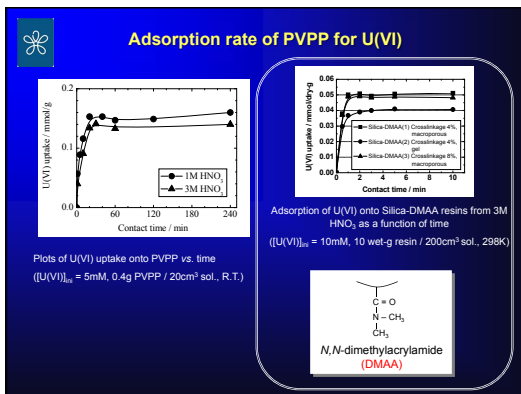
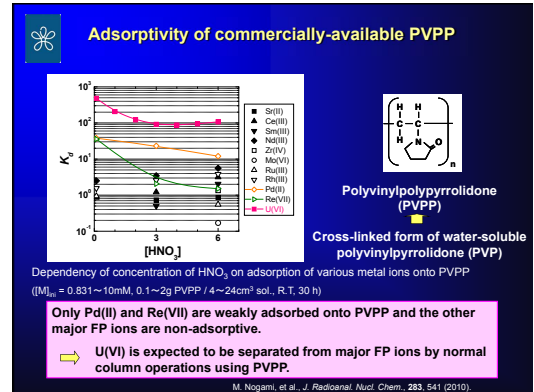
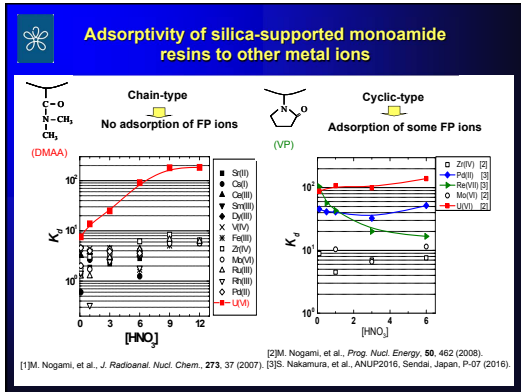
Selectivity of silica-supported monoamide resins to U(IV)/U(VI)

Dependence of concentration of HNO₃ on adsorption of U(VI) and U(IV) onto Silica-supported monoamide resins from HNO₃ solutions

([U(VI)]₀ = 10mM, 1wet-g resin / 10cm³ sol., 1h, 298K.)

The very low affinity of Silica-MVBAA resin to U(VI) is expected to result from the restriction of the coordination of oxygen atoms of monoamides to UO₂²⁺ cations by the polymer network.

M. Nogami, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **283**, 177 (2010).



Conclusion

Adsorptivity of monoamide resins to U(VI) in acidic HNO₃ media greatly differs depending on chemical structures of monoamide.

In general, adsorptivity of long-chain type monoamide resins is inferior to that of short-chain type.



**Thank you
for your kind
attention.**

3.20 神戸 振作 (JAEA 先端研)

「燃料デブリの微視的物性評価法の開発」

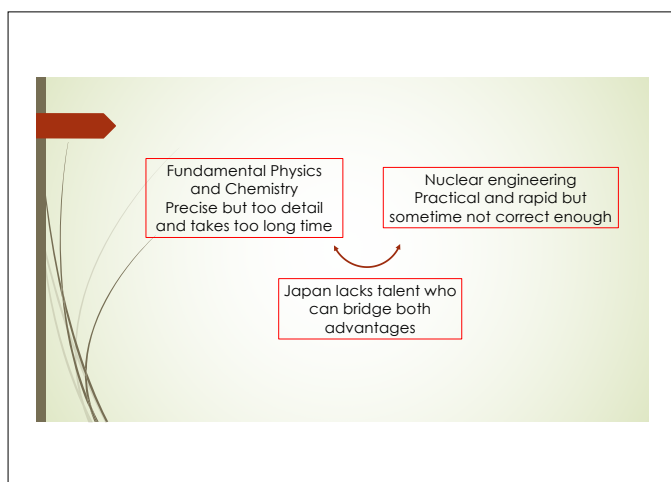
Summary

Advanced Science Research Center/JAEA
S. Kambe

How can KURNS attract young students?

Medical?
Actinide physics and chemistry?
Decommissioning?
Innovation of nuclear engineering?

What is the advantage of KURNS
comparing to other labs. e.g. IMR/Oarai,?



第4章 議論のまとめ

アクチノイド物性化学に関する基礎及び応用について活発な議論が行われた。講演者の先生方の提起された関心や課題については、それぞれの講演資料を参照いただくことができる。

質疑応答における議論の中で特筆すべきものとして、下記のような議論があった。

- アクチノイド分野の研究が可能な場所の重要性は言うに及ばずであるが、アクチノイドの物性化学やその応用について議論できる場として、本研究会の重要性について指摘があった。
- ケンブリッジ大学の Farnan 教授より、デブリ研究への物性化学研究の成果が示され、そのような研究の重要性が認識されるとともに、活発な議論が行われた。
- BNCT 研究者から標的アルファ線治療への期待として、動物実験など既存手法の Ac-225 ラベリング核医薬への展開などが表明された。また、所外の研究者から、Ac-225 の研究コミュニティに対して（Ac-225 を低価格で購入しやすい大量なロットで購入時の各事業所で受け入れ可能な量への小分けなど）複合研が可能なことがあるとの指摘もあった。
- KUR 廃止後に HL の利用者のうち、RI 製造・利用とアクチノイドの分野がより活発になることが期待されているとの議論があった。
- 相対論的電子相関を取り込んだ重原子分子を対象とした量子化学計算法の開発において、適当なアクチノイド化学系をプローブとして利用したいとの表明があった。
- 1F 燃料デブリやネプツニウム等のメスバウアーの分野でもコミュニティ内の JAEA 大洗、東海、播磨、ほか大学との連携により研究が進展する、と議論があった。

研究会の最後を締め括る神戸振作氏の講演では、今後の複合研の方向性に関する議論が提示された。複合研が若手研究者のアクティビティをどのように取り込んでいけるかは重

要と指摘した。その上で、核医薬、物性物理や化学、廃炉や、これらを包含しての原子力工学のイノベーションをどのように切り開いていけるか、と問いかけた。最後に、原子力分野に求められる人材像として、物理や化学の人材はやや詳細を求め時間がかかりすぎるが、原子力工学の人材は実用的で早いのが時に十分に正しくなく、これらを橋かけする人材が、欧米に比べて日本では求められている、と指摘された。

アクチノイドの物理と化学の基礎研究を行える大学の共同利用施設は3箇所であり、東日本に2箇所（東北大金研の大洗センターと仙台アルファ放射体実験室）、西日本には複合研のみである。アクチノイドを使用できるホットラボを西日本で唯一有する大学であることを生かして、近隣の大学、放射光施設を含めたコミュニティとの連携を強化していくことが、当該分野の発展に重要であることが確認された。

第5章 参加者名簿

以下の方々にご参加いただきました。ありがとうございました。

Ian Farnan	Cambridge University	Earth and Nuclear Materials
本間 佳哉	東北大学	金属材料研究所 アクチノイド物質科学研究部門
穴戸 博紀	東北大学	大学院工学研究科 量子エネルギー工学専攻
鷺山 幸信	福島県立医科大学	ふくしま国際医療科学センター
針貝 美樹	東京工業大学	科学技術創成研究院 先導原子力研究所
中瀬 正彦	東京工業大学	科学技術創生研究院
鈴木 達也	長岡技術科学大学	原子力システム安全工学専攻
後藤 真一	新潟大学	理学部化学プログラム
山村 朝雄	京都大学	複合原子力科学研究所
鈴木 実	京都大学	複合原子力科学研究所
日野 正裕	京都大学	複合原子力科学研究所
高宮 幸一	京都大学	複合原子力科学研究所
北尾 真司	京都大学	複合原子力科学研究所
窪田 卓見	京都大学	複合原子力科学研究所
田端 千紘	京都大学	複合原子力科学研究所
小田 達郎	京都大学	複合原子力科学研究所
小林 康浩	京都大学	複合原子力科学研究所
奥村 良	京都大学	複合原子力科学研究所
吉永 尚生	京都大学	複合原子力科学研究所
石田 憲二	京都大学	大学院理学研究科 物理第一教室 固体量子物性研究室
吉村 崇	大阪大学	ラジオアイソトープ総合センター
豊嶋 厚史	大阪大学	放射線科学基盤機構
篠原 厚	大阪大学	大学院理学研究科 化学専攻
石川 直人	大阪大学	大学院理学研究科 化学専攻
笠松 良崇	大阪大学	大学院理学研究科 化学専攻
砂賀 彩光	首都大学東京	大学院理学系研究科
阿部 穰里	首都大学東京	大学院・理工学研究科
北澤 孝史	東邦大学	理学部
野上 雅伸	近畿大学	理工学部 電気電子工学科
芳賀 芳範	日本原子力研究開発機構	先端基礎研究センター
神戸 振作	日本原子力研究開発機構	先端基礎研究センター
前田 宏治	日本原子力研究開発機構	高速炉・新型炉研究開発部門 大洗研究所 高速炉サイクル研究開発センター 燃料材料開発部
平田 勝	日本原子力研究開発機構	事業計画統括部
吉井 賢資	日本原子力研究開発機構	物質科学研究センター
飯塚 政利	電力中央研究所	燃料サイクル領域
吉本 光喜	国立がん研究センター	先端医療開発センター 機能診断開発分野
田所 孝広	日立製作所	研究開発グループ
鴨志田 守	日立 GE	経営戦略本部
渡邊 大輔	日立 GE	原子力生産本部 燃料サイクル部 燃料サイクル計画グループ
島田 隆	三菱重工業	パワードメイン 原子力事業部 新型炉・原燃サイクル技術部
柿木 浩一	三菱重工業	パワードメイン 原子力事業部 新型炉・原燃サイクル技術部
竹内 浩	金属技研株式会社	

第6章 研究会の様子

プログラム順で、講演の様子を収録しました（敬称略）。



Fig. 6.1: 京大複合研 山村朝雄



Fig. 6.2: JAEA 芳賀 芳範



Fig. 6.3: 京大院理物 石田 憲二

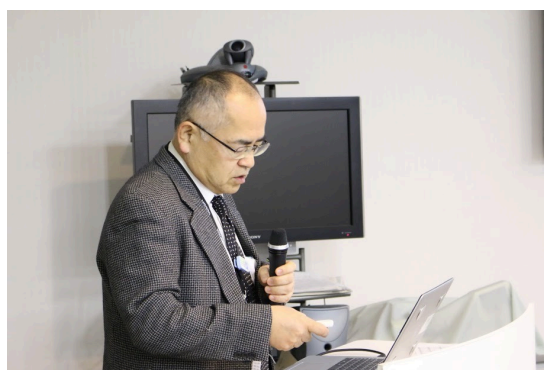


Fig. 6.4: 京大複合研 鈴木 実



Fig. 6.5: 福島県立医科大学 鷺山 幸信



Fig. 6.6: 国立がんセンター 吉本 光喜



Fig. 6.7: 京大複合研 高宮 幸一

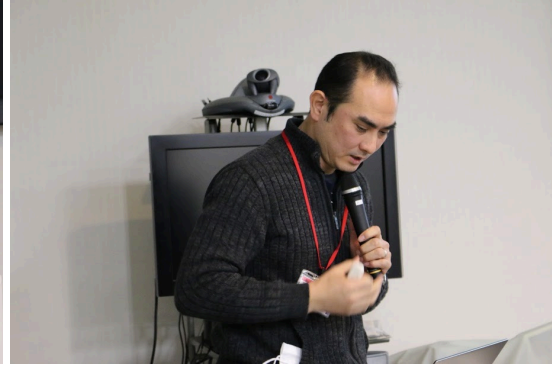


Fig. 6.8: 阪大院理 笠松 良崇



Fig. 6.9: JAEA FMS 前田 宏治



Fig. 6.10: Cambridge University Ian Farnan



Fig. 6.11: 日立 GE 渡邊 大輔



Fig. 6.12: 三菱重工業 柿木 浩一



Fig. 6.13: JAEA 物質研 吉井 賢資



Fig. 6.14: 東北大院工 宍戸 博紀



Fig. 6.15: 首都大学東京院理工 阿部 穰里



Fig. 6.16: 東邦大理 北澤 孝史



Fig. 6.17: 長岡技科大 鈴木 達也



Fig. 6.18: 近大理工 野上 雅伸



Fig. 6.19: JAEA 先端研 神戸 振作

発行日	2020年3月
編集・発行	京都大学複合原子力科学研究所 アクチノイド物性化学研究分野 電話：072-451-2442 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西2丁目