

トピックス

放射光を用いる XAFS 法および溶液 X 線回折法による
アクチノイド化合物の構造および電子状態解析

矢板 毅, 岡本 芳浩

日本原子力研究所物質科学研究部*

Structure of Actinide Compounds in Solution and Molten Salt
by Utilizing XAFS and X-ray Diffraction Methods

Tsuyoshi YAITA and Yoshihiro OKAMOTO

Department of Materials Science, Japan Atomic Energy Research Institute

Local structure of uranium (VI)-amide and Am (III)-benzimidazole complexes in ethanol were determined by extended X-ray absorption fine structure spectrometry (EXAFS). The bond distance between carbonyl oxygen and uranium suggested that coordination of amide to uranium is deeply concerned with substituent structure of amide, and furthermore, showed a suitable compound structure that is effective in the extraction of uranium with amides. Benzoimidazole coordinates to americium with weaker interaction than water. This interaction might be almost regarded as electrostatic interaction. Structure of molten UCl_3 and rare earth halides were investigated by using high-temperature X-ray diffraction (XRD) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) technique. Stability of the octahedral complex $(MX_6)_3^-$ and bridging of the octahedra suggested in the XRD was evaluated by the XAFS technique.

1. はじめに

5f 電子系元素の化学は 4f あるいは d 電子系元素とはその化学的挙動、物性などにおいて様々な異なる側面を持つことが知られている。例えば Cm ($Z=96$) 以前の元素において多くの酸化状態をとること、そして V, VI 価の酸化状態で軸方向に二つの酸素を有するジオキソアクチノイドなどの形成が例としてあげられる。これらはウランやトリウムなどに対する化学量論や熱力学的研究から他のアクチノイドに対して Predictive になされている場合が多い。しかしながら直接的な構造、電子状態の解明が、これまでの成果の検証および新しい理論体系の構築には不可欠である。そこで近年第三世代の放射光施設の建設に伴い、アクチノイドなど放射性物質の測定が可能なビームラインの建設が行われた。これらの施設は、取り扱いの制約によってマクロ量が扱えない物質の研究や溶液・融体化学のように非晶質な部分を含む系を扱う必要のある研究分野に強力な手段として急速に普及している。とくにアクチノイドに関

しては核燃料廃棄物の再処理や消滅処理、地層処分などに伴う安全評価としての環境移行に関する研究、さらには天然元素としてのウラン、トリウムの地球上での挙動解析など様々な分野で放射光を利用した各種 X 線分析の適用が為されている。我が国においては高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー BL27 では既に研究が行われている。世界的には、米国の SSRL, APS や ALS, 欧州では ESRF などのビームラインが有名である。特に ESRF の Rossendorf ラインはグローブボックスを有し、非密封のアクチノイドの実験を行うことが出来る¹⁾。

アクチノイドが、他の元素群と異なる存在であるのは、1) 大部分が人工放射性核種であること、2) $Z=103$ までの周期表上で最後のグループである重元素であり、それに伴う相対論効果の考慮が無視できない元素群であること、などがこれら元素の様々な化学現象解明および理論を構築する上での困難さを引き出す原因となっている。その電子構造は、部分的に満たされた 5f 電子の充填系列であり、こ

* 日本原子力研究所物質科学研究部 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村
TEL: 029-282-6162 FAX: 029-282-6723 E-mail: yaita@mummy.tokai.jaeri.go.jp

の f 電子が 4f 電子に比べ非局在化しているために、積極的に化学結合に参加することが知られている。もう一つの特徴は、軽アクチノイドでは、外殻電子（例えば 6s や 6p などの原子軌道）が極端に分極していることが指摘されている²⁾。5f 電子の化学結合への参加は、直線的に配置した 2 つの酸素の中間に VI 価のアクチノイドが存在するようなアクチニル (AnO_2^{2+}) イオンにおいて明白に見出される。このような状態は U ($Z=92$) から Am ($Z=95$) でとりうる。原子番号の増加に伴い有効核電荷が増加し、5f 電子を原子番号の順に安定化させる。基底状態の電子配置は U $5f^3 6d^1 7s^2$, Np $5f^4 6d^1 7s^2$, Pu $5f^6 6d^0 7s^2$, Am $5f^7 6d^0 7s^2$ であり、右に行くに従って徐々に 5f 軌道のエネルギー準位は低くなる。軽いアクチノイドの 5f 電子は、6d 電子と競争的に化学結合に参加し、その結果 U ($Z=92$) から Am ($Z=95$) で典型的なジオキソアクチノイドが形成されることが知られている。Cm ($Z=96$) より大きな元素では、5f 電子は、もはやこのような化合物を形成せず、ランタノイド系列元素とほとんど類似した化学的挙動をとることが知られている。そこで、Cm 以上のアクチノイド研究はランタノイド元素との比較のなかで論ぜられることが多い。ウラニル (UO_2^{2+}) は最も安定で、プルトニル (PuO_2^{2+}) はウランに比べ分離溶液中などでも還元されやすい。アクチノイドの化学結合は、軽元素の化学結合と比べ異なった側面を有する。これは先に述べたように相対論効果によるところが大きく、例えば 7s 軌道は相対論効果によって安定化するが、高い軌道角運動量を持つ軌道は非相対論系に比べて不安定化し、その結果化学結合に大きな影響を及ぼす。例えば、ThO において、結合は Th の d 電子と O の p_z 軌道で起こるが、Th 7s は非共有電子対の中に拡散している。このように重元素特有の化学結合特性を有することが知られている。

核燃料サイクルの完結には、燃料の加工、燃料を使用したあとの再処理、処分という一連の化学的分離プロセスの開発が必要であり、特にウランをはじめとしたアクチノイドに対する高度な分離法の開発が重要である。これらの分離の場としては、現在主に溶液や熔融塩などが考えられており、欧米では既に実用化されている。筆者らは、核燃料の加工、廃棄物処理などで必要な化学分離法の確立の一環としてアクチノイドの化学挙動の解明および電子状態の解明を行っている。溶液系は主に湿式再処理関連の研究として溶媒抽出分離関連のアクチノイド-有機化合物錯体系、熔融塩系は乾式再処理関連のアクチノイド塩の融体をそれぞれ取り扱い、とりわけ放射光を利用した XAFS 法やラポラトリタイプの X 線回折実験などによる研究成果の一部を紹介する。

2. アクチノイド・ランタノイド溶液系

2.1 実験方法

溶液および熔融塩アクチノイドおよびランタノイド試料

の測定には、放射光 EXAFS 法を用いた。放射光実験は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーに設置された放射性物質の測定が可能なビームライン BL27 および米国スタンフォード大学 SSRL に設置された BL4-1 で、透過法および蛍光法を用いて測定を行った。SSRL における XAFS ビームラインは、PF における BL27 のように特別な管理区域を設けているわけではなく、通常のビームラインに密封試料を持ち込む形で測定が行われている。ただ放射線被曝を極力防止するという観点から 10 個程度の試料をオートサンプルチェンジャー付き測定装置にセットし、すべての試料交換は遠隔操作で行えるようになっている。

EXAFS スペクトルの解析には WinXAS ver.2.0³⁾ を、後方散乱因子および位相シフトなどの理論パラメータの計算には FEFF8⁴⁾ を用いた。

放射性物質を含む溶液試料に関しては、約 2 ml の溶液が入るポリエチレン製テストチューブに封入し、そのチューブをさらにポリエチレン袋で 2 重封入したものを試料とした。ランタノイドなどコールドの溶液試料は、適当な厚さのテフロンスペーサーを含むポリエチレン袋に溶液を入れ、アルミ製の試料板で挟んだものを試料とした。

試料作成は、金属塩（硝酸ウラニル、塩化アメリカシウムおよびランタノイドなど）を含むアルコール溶液に、有機配位子（アミド化合物、ベンゾイミダゾール）を加え、このあとの章 2.2 で述べるアミド系ではモル比で約 1 : 4, 2.3 で述べるベンゾイミダゾール系では約 1 : 2~20 になるようにした。試料溶液中の金属濃度は、ウラン系では 0.1 mol/L, ベンゾイミダゾール系では、ランタノイドについて 0.1 (1 : 0~1 : 20) および 0.005 mol/L (1 : 20), アメリカシウムについては 0.005 mol/L である（ただしランタノイド系について 0.1 mol/L と 0.005 mol/L のスペクトル形状、解析結果に違いのないことを確認した）。またベンゾイミダゾール系では pH を約 2 になるように塩酸を加えて調整した。アルコール溶液は、含水溶液であり 96 wt/wt% である。アメリカシウムの試料作成は、米国ローレンスバークレー国立研究所内に設置されたグローブボックス内で試料調整を行った。

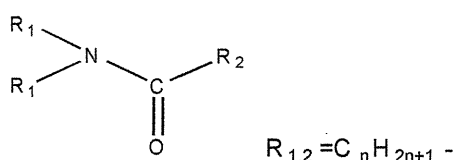
2.2 ウラン-単座配位有機化合物系

化合物中の酸素、窒素や硫黄のようなドナー元素の数をもって配座数とされ、一つ持つものを単座配位 (unidentate あるいは monodentate), 二つ以上あるものを多座配位子 (multidentate) とよぶ。しかしながら実際の錯体において、いくつのドナー原子が結合に関与しているかということは必ずしも一致するものではない。このような配位数の決定や結合原子間距離などを求め、どのような錯体を作るかを知るといことは実際の分離挙動を理解し、高度な分離系を開発を行う上で大変重要である。

アクチノイドイオンの表面電荷は一般に



の順で表面電荷が高くなることが知られている⁵⁾。このことから、一般にアクチノイド (V, VI) には単座配位の酸素ドナー系配位子で十分強く相互作用することが知られている。なかでもリン酸トリブチル (Tributyl phosphate: TBP) やモノアミドとの錯体は、現在ウラン、プルトニウム等の分離で最も有名な錯体である⁶⁾。本研究では単座配位のアミド化合物に着目し、そのアクチノイドおよびランタノイド錯体の構造特性について XAFS 法を用いて実験した。アミド化合物は、目的とするウラン、プルトニウムに対する配位能力や耐放射線性の観点で TBP などリン酸系配位子と同等であることに加えて、構成元素が CHON であるので消却処分に際して完全にガス化することが出来、廃棄物軽減の観点で有利であるという特徴を持つ。本研究で用いたアミドの基本骨格は以下に示すようであり、

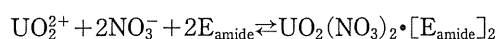


Basic structure of alkylamide compound

対象としているアミドはパラフィン系溶媒への溶解度を考慮して、置換基 ($R_{1,2}$) にアルキル基を持つものである。これまでに抽出分配比とアミドの構造との関係がいくつか調べられている⁷⁾。たとえば、炭素原子に結合しているアルキル基の長さや U(VI) 分配比の関係は、炭素数が短いほど分配比が良くなるという傾向がある。またアセトアミド系化合物では、窒素側置換基の炭素数についても短いほど抽出分配比が高いという傾向をしめす⁸⁾。しかしながら、本研究で取り上げた DXOA 系 ($X = \text{ethyl: E; butyl:}$

B; octyl: O) は、炭素数が多いほど分配比が高いという逆の傾向をとる⁹⁾。リン酸系ではウランに対する分配比は、配位サイトであるフォスフォル基の酸素の塩基性と正の相関がある¹⁰⁾。そこで、構造の違いによる配位サイトの電子的特性を理解するために分子軌道法によりアミドのカルボニル酸素の全電荷密度および HOMO 電子密度を計算した。Table 1 にこれらのパラメータに加え硝酸濃度 1 mol/L 水溶液からのウランおよびプルトニウムの抽出分配比を示した。これより酸素位のドナー性は、大きく変わらないことが推定される。しかしながらウランやプルトニウムの分配比は、ウランで 0.5-12、プルトニウムで 0.014-4.4 と大きな違いがあることが分かる。特に側鎖の枝分かれの効果に着目してみると、DH2EHA のウランの分配比は、枝分かれの部位が 1 カ所違うだけの DH3EHA の分配比と比べて約 1/3 倍、プルトニウムで約 1/180 倍である。抽出分配比の大きさをコントロールする因子としては、錯体における化学結合の強さ、安定性、錯体としての有機溶媒に対する溶解度、エントロピー効果などが重要である。ゆえにこれらの結果は、溶解度や化学結合の強さなどに関しては DH3EHA と DH2EHA の間ではほとんど違いがないと推定されることから非常にユニークな現象である。そこで一連の構造パラメータと分配現象との相関を試みることを試みた。

熱力学データから得られる化学量論から以下のような化学反応式に従った錯形成が起こると推定されている⁹⁾。



また Fig. 1 にアミドを有する化合物で最も基本的な化合物であるアセトアミドとウランの間で作成された単結晶の結晶構造を示す¹¹⁻¹³⁾。Figure 1 に示した錯体は、上式の化学量論的關係を満たすと共に、構造面では軸方向に 2 つのウラン酸素、赤道面に二分子の硝酸とアミド化合物が結合していることがわかる。またこの構造は、他のアミド化合物錯体でも基本構造の観点で、類似した構造をと

Table 1. Effect of amide structures on the properties of donor oxygen and distribution ratios

Amide	abbreviation	$nR_1/nR_2^a)$	Density HOMO ^{b)}	Net Charge ^{b)}	$D_U^c)$	$D_{Pu}^c)$
N,N-dioctylacetamide	DOAA	8/2	0.15	-0.384	12	4.4
N,N-dioctylbutanamide	DOBA	8/4	0.15	-0.383	3.6	1.2
N,N-dioctyloctanamide	DOOA	8/8	0.16	-0.383	2.9	0.41
N,N-diethyloctanamide	DEOA	2/8	0.14	-0.385	1.4	0.98
N,N-dibuthyloctanamide	DBOA	4/8	0.16	-0.384	1.6	0.61
N,N-dihexyloctanamide	DHOA	6/8	0.16	-0.383	2.5	0.54
N,N-dihexyl-3-ethylhexanamide	DH3EHA	6/8	0.16	-0.383	1.8	2.5
N,N-dihexyl-2-ethylhexanamide	DH2EHA	6/8	0.14	-0.381	0.59	0.014

a) n denotes alkyl-carbon number. $*(R_1)_2\text{-NCO-R}_2$; nR_2 includes carbonyl carbon.

b) HOMO density and Net Charge of donor oxygen were calculated by MOPAC (PM3).

c) These distribution ratios (D) of U and Pu were obtained by extractions from 1 mol/L HNO_3 with the amides⁶⁾.

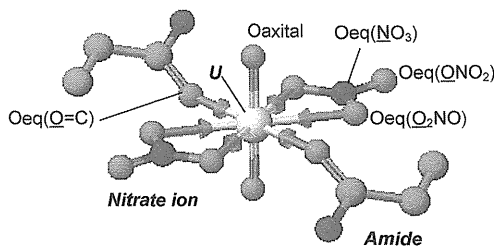


Figure 1. Ball-and-stick drawing of the unit in $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -acetamide complex and the model structure of U-amide complex for calculating FEFF8.

っていると考えられ、EXAFS スペクトルの理論計算の初期データとして利用した。Figure 2 に解析の一例としてウラン-DH2EHA 錯体の動径構造関数 (位相シフトは考慮していない) を示した。大きく分けて1.4, 2.0 および 3 Å 以上の領域にピークが認められる。これらのうち1.4 Å のピークの主な成分は軸方向のジオキソ酸素であることが理解される。2.0 Å~3.0 Å のピークは主に赤道面に存在する配位する原子の寄与である。また FEFF8 計算⁴⁾による寄与率の高いパスとして3.0 Å 以上のピークは軸方向の酸素とウランによる硝酸の窒素と非配位の酸素によるなどのような多重散乱による寄与であると考えられる^{14,15)}。Figure 2 には同様にカーブフィットの結果および各相互作用の寄与 (Fig. 2 の負領域) についても記した。すべてのウラン-アミドおよび比較として TBP 錯体系のフィ

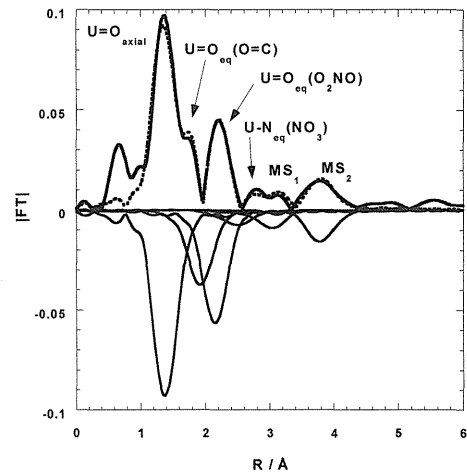


Figure 2. EXAFS Fourier transform and fit (without phase corrections) of the k^3 -weighted EXAFS spectra of the limiting $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ DH2EHA complexes in ethanol. The solid line is the experimental data, and the dashed line is the theoretical fit. Shown with negative FT amplitudes are the single shell contributions to the fit.

ット結果 (多重散乱を除く) を Table 2 に示した。これより軸方向のジオキソ酸素の原子間距離は1.75~1.77 Å であり、配位性硝酸酸素および硝酸窒素がそれぞれ 2.51~2.55 Å, 2.90~3.00 Å で、アミド酸素との原子間距離に関しては、2.31~2.43 Å と約0.1 Å のばらつきがあることが分かった。特に DH2EHA の原子間距離が小さいこ

Table 2 Fitting results of U-amide and TBP complexes in ethanol

	U-O _{axial}	U-O _{Ligand}	U-O _{NO3}	U-N _{NO3}
DOAA	R=1.77 Å, N=2 $\sigma^2=0.002 \text{ \AA}^2$	R=2.41 Å, N=2 $\sigma^2=0.006 \text{ \AA}^2$	R=2.51 Å, N=4 $\sigma^2=0.007 \text{ \AA}^2$	R=2.90 Å, N=2 $\sigma^2=0.009 \text{ \AA}^2$
DOBA	R=1.77 Å, N=2 $\sigma^2=0.002 \text{ \AA}^2$	R=2.41 Å, N=2 $\sigma^2=0.004 \text{ \AA}^2$	R=2.51 Å, N=4 $\sigma^2=0.005 \text{ \AA}^2$	R=2.90 Å, N=2 $\sigma^2=0.009 \text{ \AA}^2$
DOOA	R=1.75 Å, N=2 $\sigma^2=0.002 \text{ \AA}^2$	R=2.42 Å, N=2 $\sigma^2=0.002 \text{ \AA}^2$	R=2.55 Å, N=4 $\sigma^2=0.008 \text{ \AA}^2$	R=3.00 Å, N=2 $\sigma^2=0.006 \text{ \AA}^2$
DEOA	R=1.76 Å, N=2 $\sigma^2=0.003 \text{ \AA}^2$	R=2.35 Å, N=2 $\sigma^2=0.003 \text{ \AA}^2$	R=2.51 Å, N=4 $\sigma^2=0.007 \text{ \AA}^2$	R=2.92 Å, N=2 $\sigma^2=0.008 \text{ \AA}^2$
DBOA	R=1.76 Å, N=2 $\sigma^2=0.003 \text{ \AA}^2$	R=2.37 Å, N=2 $\sigma^2=0.003 \text{ \AA}^2$	R=2.51 Å, N=4 $\sigma^2=0.007 \text{ \AA}^2$	R=2.92 Å, N=2 $\sigma^2=0.009 \text{ \AA}^2$
DHOA	R=1.76 Å, N=2 $\sigma^2=0.0015 \text{ \AA}^2$	R=2.39 Å, N=2 $\sigma^2=0.003 \text{ \AA}^2$	R=2.52 Å, N=4 $\sigma^2=0.007 \text{ \AA}^2$	R=2.92 Å, N=2 $\sigma^2=0.009 \text{ \AA}^2$
DH3EHA	R=1.76 Å, N=2 $\sigma^2=0.0015 \text{ \AA}^2$	R=2.39 Å, N=2 $\sigma^2=0.003 \text{ \AA}^2$	R=2.51 Å, N=4 $\sigma^2=0.007 \text{ \AA}^2$	R=2.90 Å, N=2 $\sigma^2=0.009 \text{ \AA}^2$
DH2EHA	R=1.75 Å, N=2 $\sigma^2=0.0015 \text{ \AA}^2$	R=2.31 Å, N=2 $\sigma^2=0.003 \text{ \AA}^2$	R=2.51 Å, N=4 $\sigma^2=0.007 \text{ \AA}^2$	R=2.90 Å, N=2 $\sigma^2=0.009 \text{ \AA}^2$
TBP	R=1.77 Å, N=2 $\sigma^2=0.0015 \text{ \AA}^2$	R=2.39 Å, N=2 $\sigma^2=0.003 \text{ \AA}^2$	R=2.52 Å, N=4 $\sigma^2=0.008 \text{ \AA}^2$	R=2.90 Å, N=2 $\sigma^2=0.009 \text{ \AA}^2$

R: Bond distance; N: Coordination number; σ^2 : Debye-waller factor; N were held during fitting.

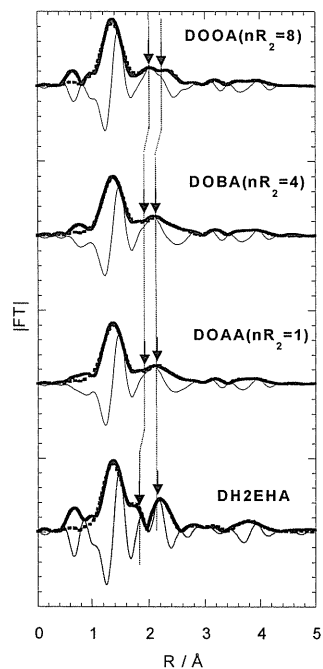


Figure 3. Radial structural functions of U-amide (DOAA, DOBA, DOOA) complexes in ethanol.

*The broad-solid line and the dotted line denote raw and fit data.

**The small solid line denotes imaginary parts of FT.

***DH2EHA is the example data that bond distance between oxygen (C=O) and uranium is the closest of all the samples.

とがわかる。またリン酸系の代表である TBP は 2.39 \AA であり、他のリン酸系化合物 TPE など^{16,17)}の報告と一致した。Figure 3 に窒素側の置換基の炭素数のみが違った化合物の動径構造関数およびフィット結果を示した(ただし、比較のためカルボニル酸素が最もウランに近い DH2EHA も合わせて記した)。これより最も分配比の高い DOOA に関しては、第二シェルより R の大きい領域での構造が若干異なり、カルボニル酸素との原子間距離は 2.42 \AA であった。一方炭素数の少ない DBOA や DEOA は 2.37 \AA , 2.35 \AA と DOAA よりもやや内側に入った構造をとっている。また、硝酸イオンの酸素の原子間距離は、DOOA で 2.55 \AA とやや外側に来ることがわかった。一方軸方向の酸素に関しては、すべての化合物に関して、 $1.75 \sim 1.77 \text{ \AA}$ であり目立った系統性は認められない。これらのことは、炭素数の増加に伴ってウラン周りの配位環境が込み合ってきていることを示しており、配位子が硝酸イオンと共にウランに十分近づけないことを示している。次に、カルボニル基に直接結合したアルキル基の炭素鎖の効果であるが、いずれも約 2.4 \AA の原子間距離をとっており、大きな違いはないと言える。これらはいずれも窒素側がオクチル基であり炭素側の側鎖に比べてその立体効果に関して 2 倍の効果がある。しかしながら硝酸の酸素に関しては、DOAA, DOBA 共に 2.51 \AA で DOOA でのみ 2.55 \AA である。このように立体障害が硝酸の配位にまで影響

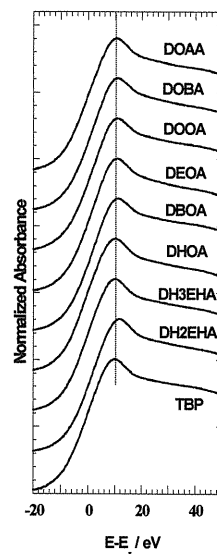


Figure 4. Normalized uranium LIII-edges for U-amide complexes in ethanol.

しているのは炭素側、窒素側両者がオクチル基 ($nR_1, R_2 = 8$) で現れる現象であると考えられる。次に置換基における枝分かれの効果について着目してみる。先にも述べたがこれらの化合物によるウランの抽出分配比は、Table 1 示したとおり、DH2EHA が特に小さい。DH2EHA は配位酸素に近い位置での枝分かれのある化合物であるので、いままで述べたような直鎖系のアルキル基の効果同様に立体障害などによる配位障害が予想された。しかしながら、逆に最も原子間距離が最も近づいていることを考えると、DH2EHA は立体障害というよりもむしろ逆に金属側に近づきやすいコンフォメーションをとっていることが考えられ、結果として強い相互作用をしているといえる。

Figure 4 に U-amide 化合物の U L_{III} 吸収端の XANES スペクトルを示した。 L_{III} 吸収端のホワイトラインは、 $2p_{1/2, 3/2} \rightarrow 6d$ 軌道の遷移によるものである。ウランの XANES に特徴的なのは、非占有軌道への遷移に加えてエッジから約 15 eV に、ウラン酸素との多重散乱に由来する弱い共鳴ピークが現れる。ホワイトラインのシフトは本質的に、ウランの $2p$ 軌道に生じた内殻ホールと $5f$ 電子のクーロン相互作用の差を示しており、つまり $5f$ 電子による遮蔽効果の程度の差を表しているといえる¹⁸⁾。また $5f$ 軌道は、部分的に $6d$ 軌道との混成が起きていることなどから¹⁸⁾、化学結合の情報を反映する可能性がある。本研究の化合物系に関しては、DH2EHA においてやや高エネルギー側にシフトしている傾向を示す以外はほとんど違いが認められないことから、アミドとウランの化学結合は、非常に類似したものであると考えられる。一方 DH2EHA のシフトは、他の化合物に比べよりウランに近い位置で結合しているため、結合電子が電気的陰性度の高い酸素側に局在化するためにシフトしている可能性が考え

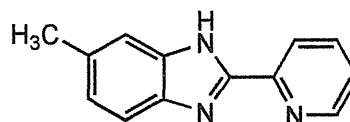
られ、実質的に強い相互作用をしていることが理解できる。

これまでの結果を総合してみると、U(VI)の分配比の高い傾向を示すのは、第一にカルボニル酸素の原子間距離が約2.4 Å、第2に硝酸の酸素が約2.5 Åであることが分かった。先にも述べたように分配比は、主に錯形成能、錯体としての溶媒和能、エントロピー効果などによって決まってくると考えられるが、錯形成能に関しては、DH2E-HAが最も顕著な例として、他にDEOAやDBOAに見られるように必ずしも強い相互作用をする配位子が良い分離能を示すものでないことがいえる。このような例は、三価のアクチノイドおよびランタノイドに対する二座配位有機リン化合物系配位子でも認められる¹⁹⁾。この観点に立ったとき、アミドによるウランの分配挙動を支配する重要なファクターとしては適当なドナー性を有することに加えて、エントロピー効果などが重要であると考えられる。つまり有機溶媒中で比較的安定な状態を保つためには、例えば配位子置換反応などが起こりやすいこと（つまり相互作用が強すぎないこと）が、有機相への分配という点で有利であるといえる。これらのことを考慮して、パラフィン系溶媒に溶解性のある炭素数が比較的大きなアルキルアミド系の分子設計に際しては、赤道面の配位酸素の原子間距離がおよそ2.4 Å、硝酸の配位が2.5 Å前後になるような、ドナー性の制御もしくは構造的な大きさを持たせることが重要であると考えられる。これらの原子間距離の関係はTBPや分配比の高いアミド系、あるいは水和物など様々な配位子との間で観察できることから、非常に安定かつ適当な原子間距離であるといえる。一方プルトニウムの分配挙動は、窒素側の側鎖の変化系列では、ウランと逆になる。これは、ウランが軸方向に存在するウラニル酸素の影響で、配位子の配位サイトが比較的制限されているため、配位子間の障害が比較的小さいためと考えられる。これに対しプルトニウムはあらゆる角度から配位が可能で、さらに4価のイオンは表面電荷が大きいことから、配位子間の障害がより大きくなるためではないかと予想される。これらのことは今後Pu系に対する構造研究などにより明らかにされることが期待される。またアミド化合物では、N側の置換基の炭素数が短いものの場合、酸素が溶媒や金属と相互作用するとN-C結合の2重結合性が解かれ、回転運動を始めることがある。これらは¹H NMRスペクトルなどで容易に観察できる²⁰⁾。これらの現象は、金属との相互作用の過程で容易に酸素のドナー性を変化させる要因になることから、アミド-金属相互作用の研究において重要な課題であることを付け加えておく。

2.3 三価アクチノイドおよびランタノイド-ソフトドナー系配位子系

高レベル廃棄物中に存在するα放射体であるAm, Cmなどに対する核変換技術の確立は、核燃料廃棄物の処分法

確立の観点から大変重要な課題の一つである。原研ではこの技術の確立に向けて加速器の建設などが予定されている²¹⁾。加速器による核変換処理を施すためには、目的とする核種の純度の高いターゲットの開発が急務である。その際、最も問題となる精製過程の一つとして、三価ランタノイドとアクチノイドの分離が挙げられる。三価ランタノイドおよびアクチノイドの分離は、2つのステップで考えられている。第一ステップとしては三価ランタノイドとアクチノイドを一緒に分離すること。第二ステップとしては、アクチノイドとランタノイドの相互分離である。第一ステップに関しては、Carbamoyl phosphineoxide (CMPO) や Diphosphine dioxide (DPDO), Diamide (DA) などが有名である²²⁻²⁴⁾。これらの化合物は、比較的高酸濃度領域での分離特性が高いこと、対放射線性が高いなどいくつかの特徴をもつ。我々のグループではジアミド化合物の一種であり、3つの配位酸素を有する化合物、Diglycolamide (DGA) など高い選択性化合物の研究も行っている²⁵⁾。次に第二ステップに関しては、序章において述べたように三価ランタノイドとアクチノイドはその化学的挙動は非常に類似しており一般に化学分離が大変難しい。特にこれら元素との親和性の高い酸素ドナー系では、ほとんどがイオン半径の等しいNd~Smとほとんど同じ分離挙動を示す²⁶⁾。それゆえ未だにこの分離系に対応した、実機に適用可能な化合物は開発されていない。近年、硫黄、窒素などをドナー原子に持つソフトドナー系配位子が、極めて分離に有効であることが報告された²⁷⁻²⁹⁾。一般にソフトなドナーは、ソフトなアクセプターと共有結合的な相互作用により結合することが知られている。またアクチノイドは、ランタノイドより重い元素であることから相対論効果を強く受けることが量子化学計算などから予測されており、よりソフトな性質を示す。例えば5f電子は4f電子と異なり、非局在化するため化学結合に関与する事が知られている³⁰⁾。これらのことを総合すると、ソフトドナー系の配位子とアクチノイドとの間の化学結合には、共有結合的な相互作用が介在し、これが分離挙動に結びついていると推定できる。そこで我々は、これら元素の分離が可能な配位子として、ベンゾイミダゾール (BIZ) やトリアジン (TPTZ) およびCyanex301などを取り上げ、これらの錯体の構造および電子状態の解明を行っている。本稿では、BIZ系錯体の構造に関する研究結果について紹介する。BIZは酸性側pH領域でAmとEuの分離系数 (D_{Am}/D_{Eu}) を30近く有する窒素ドナー系化合物である²⁷⁾。用いたベンゾイミダゾールは、6-methyl-2-(2-pyridyl) benzimidazoleであり構造を以下に示す。



Chemical structure of 6-methyl-2-(2-pyridyl) benzimidazole

Figure 5a), b) に Am-BIZ 錯体およびイオン半径の近いランタノイドとして Nd との錯体系に関する動径構造関数 (位相シフト補正はしていない) を示した。Figure 5a) から明らかなように、ネオジウムは水溶液および96 wt/wt% アルコール中ではほとんど類似した構造をとっていると考えられ、これら金属の周りにはほとんど水のみが存在していると考えられる。これらの溶液に、徐々に BIZ を加えたところ、1:2 で既に第一ピークのシフトが観測され BIZ の配位が起こっていることが分かる。1:20 の試料においてもほぼ同じピークの形をしていることから、この比においても 1:2 の試料と同様の配位構造をしていると考えられる。アメリカシウムについても同様の測定を行った

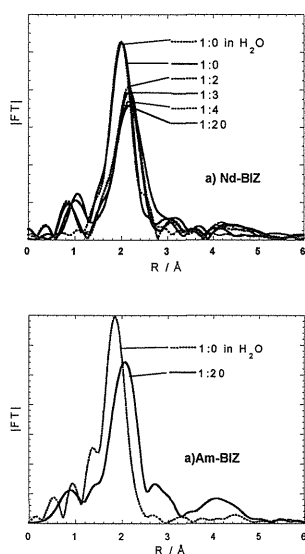


Figure 5a), b) Radial structural functions of a) Nd-, and b) Am-BIZ complexes in ethanol.

*1:N=[M³⁺] [BIZ]; N=0, 2, 3, 4, 20; M=Nd and Am.

**1:0 in H₂O denotes MCl₃ in water.; M=Nd and Am.

***FT range: a) $k=1.85\text{--}10.92\text{ \AA}^{-1}$ for Nd-BIZ system;

b) $k=1.4\text{--}12.04\text{ \AA}^{-1}$ for Am-BIZ

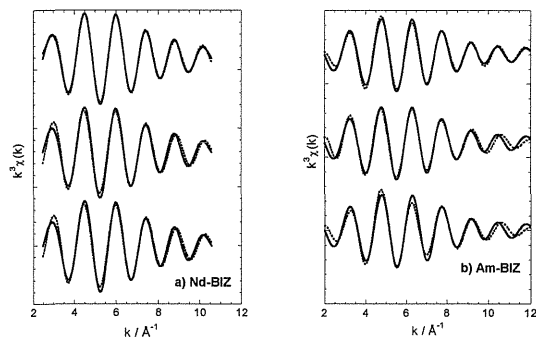


Figure 6a), b) EXAFS oscillations of a) Nd- and b) Am-BIZ complexes in ethanol.

*The solid line and the dotted line denote the raw and theoretical data.

**Back FT range: a) $R=1.2\text{--}2.5\text{ \AA}$ for Nd in H₂O, and $1.5\text{--}2.8\text{ \AA}$ for Am in H₂O, and $1.2\text{--}2.6\text{ \AA}$ for Am-BIZ in ethanol system.

が、1:20の試料で同様に BIZ の配位が確認できる。これらのことからこの第一シェルは水の酸素および BIZ の窒素との相互作用によって形成されていることがわかる。Figure 6a), b) にこれらの第一ピークを逆フーリエ変換したものとそれにフィットした結果を示した。モデルとしては、O あるいは N の 1 シェルモデル、O, N の 2 シェルモデルを用いてフィットした。ただし、O, N の 2 シェルモデルにおいては、水の原子間距離として水溶液中での原子間距離を採用し、フィッティングの際固定パラメータとした。図からも分かるように O, N の 2 シェルモデルでのフィットが最も良いと考えられる。これらのフィット結果を Table 3 に示した。同様に 2 シェルモデルで R ファクターも十分良い値が得られている。また、O と N の原子間距離の差はおよそ $L_{II,III}$ 吸収端エネルギー差が小さいために k_{\max} の小さい Nd でも $\Delta R=0.14\text{ \AA} > \pi/2k_{\max}=0.13\text{ \AA}$ であるが、この原子間距離は有意であると考えられる。配位数は、Nd, Am 錯体ともに窒素として約 4 原子に相当すること、ゆえに BIZ は 2 座配位子として、約 2 分子が配位していると考えられる。これらの結果は、配位数の面で Nd と Am との間では差がなかったといえる。Kolarik (1998)²⁹⁾ は Am と Eu の間で、BIZ の錯体、すなわち $\text{Am}(\text{BIZ})_3(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{BIZ})_2(\text{NO}_3)_3$ (ただしいずれもスロープ分析から推定) のような錯体が抽出に参与していると報告しているが、アメリカシウムに対し 3 分子が関与するような錯体は観察されなかった。アルコール溶液中ではおもに $[\text{Am}(\text{BIZ})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Nd}(\text{BIZ})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ な化学形で存在していることが明らかとなった。また、原子間距離は、いずれも水の酸素との違いとして、Nd で約

Table 3. Fitting results of Am- and Nd-BIZ complexes in ethanol

Ion	Fit model	atom	N	R/Å	$\sigma^2/\text{\AA}^2$	ΔE_0	S_0^2	r%
Am	O 1 shell	O	9.5	2.55	0.010	9.6	0.9	25
		N	10	2.56	0.011	11.1	0.9	20
	O,N 2 shell	O	6.0	2.48 ^{a)}	0.009	7.4	0.9	10
		N	4.0	2.63	0.004	11.9		
Nd	O 1 shell	O	9.3	2.57	0.011	7.9	0.8	20
		N	9.2	2.57	0.011	9.0	0.8	20
	O,N 2 shell	O	5.3	2.51 ^{b)}	0.009	4.6	0.8	7
		N	3.8	2.65	0.006	14.0		

N: coordination number; R: bond distance σ^2 : Debye-waller factor squared; ΔE : energy shift; S_0^2 : amplitude reduction factor;

r: residual = $\{\sum |y_{\text{exp}(i)} - y_{\text{theo}(i)}| / \sum |y_{\text{exp}(i)}|\} \times 100$ (%)

*y denote experimental and theoretical data points.

**a) and b) were fixed parameters and referred from a) Allen et al., 2000; b) Yaita et al., 1999 and Yamaguchi et al., 1998.

0.14 Å, Am で0.15 Å 外側に配位していることが明らかとなった。O, N のみの1シェルモデルでも水和原子間距離より大きな値を示していることなども考慮して, BIZ の窒素は水より弱い相互作用により結合していることを示している。またその原子間距離は Nd および Am とともに非常に類似した相互作用で結合していることを表している。Nd および Am イオン半径が非常に近いこと, 配位原子間距離や構造が類似していることを考えると, アメリシウムと窒素の化学結合に対する共有結合の寄与は非常に小さいということが本研究により明らかになった。しかしながら, アクチノイドは, ランタノイドに比べ軌道の空間的広がりの方が大きいことを考えると, 今後この寄与が小さいとされた共有結合成分の特性について解明されることが重要であると考えられる。

3. アクチノイド・ランタノイド溶融塩

前章までで紹介された溶液系の構造解析測定技術は, 凝縮系である溶融塩系にも適用されている。原研では, アクチノイド溶液化学を背景とした従来の PUREX (湿式) 法に代わる使用済み核燃料の再処理法として, 溶融塩電解を中心とする乾式再処理法の基礎研究に取り組んでいる。また, 再処理によって得られる Np や Am といったマイナーアクチノイドの核変換処理技術において, 溶融塩の利用も検討されている。これらの技術確立において, 溶融塩の物性及びそれと関連の深い構造情報を得ることは非常に重要である。ことにアクチノイド塩化物融体の物性や構造は, 情報量も少なくその解明が急務になっている。本章では, 原研内で行われている溶融塩系の高エネルギー X 線回折及び高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー BL27B で実施されている溶融塩 XAFS について紹介する。

3.1 ウラン塩化物融体の X 線回折

原研では, 回転対陰極型 X 線回折装置 (嫋りガク製 RINT2500TR) に溶融塩専用の電気炉を設置し, 1000°C までの高温融体測定を実施している。Figure 7 に1200 K における溶融 UCl_3 の X 線回折パターンを示す³¹⁾。 UCl_3 は乾式再処理で中心的役割を担う物質である。ランダム系特有のハローの内側に鋭いピークが見られる。これは FSDP (First Sharp Diffraction Peak) と呼ばれ, おおよそ 10 Å 以内程度の中距離にわたる構造秩序が存在することを示唆する。このパターンのフーリエ変換によって得られた動径分布関数の解析から, Fig. 8(a) に示すようにウランは約 6 個の塩化物イオンに囲まれていることが判明した。このことから, 溶融 UCl_3 の短範囲基本構造は, 類似系としてあげられる希土類三塩化物融体と同様に八面体配位構造 (UCl_6)³⁻ であることが考えられた^{32,33)}。その場合, 単塩では八面体形成のために Cl^- イオンが化学量論的に不足するので, 隣り合う八面体と Cl^- イオンを共有

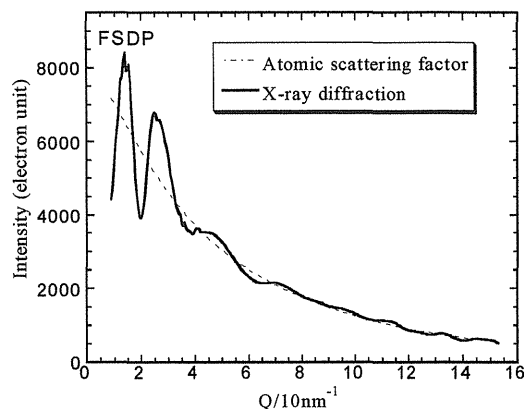


Figure 7. X-ray diffraction pattern of molten UCl_3 at 1200 K (normalized to electron unit)

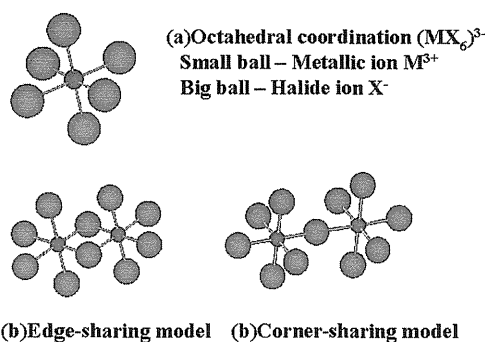


Figure 8. Ball- and stick drawing of the local structure of molten UCl_3 .

し結びついていると考えられている (Fig. 8(b)及び(c))。回折パターンに FSDP が出現するのは, この架橋によってネットワーク構造が発達しているためと解釈されている。また, 単塩では八面体構造が歪んでいる可能性が高いことが, ラマン分光実験などから分かっている。単塩に Cl^- イオンドナーであるアルカリ塩化物を添加すると, Cl^- イオン共有の必然性は無くなるので, 架橋は切れ, 八面体構造は安定化し中距離秩序は低下すると予想される。実際, 希土類塩化物にアルカリ塩化物を添加した混合系融体では, 回折パターンにおける FSDP の強度が低下し, ラマン分光では正八面体構造に近い結果をもたらす。こうした構造変化挙動が, 動的性質や熱力学的性質に大きな影響を与えていることが知られている³⁴⁾。 UCl_3 を始めとするアクチノイド三塩化物が実際に利用される場合は, 主に融点を下げるためにアルカリとの混合系という形態で利用される。したがって, 同様な構造を持つと予想されたアクチノイド塩化物が, 混合によってこのような構造挙動をとるかどうか, 定量的な解析を含めてさらに解明していく必要がある。

3.2 熔融塩の XAFS による構造解析

前節の熔融 UCl_3 の構造解析では、八面体構造及び Cl-イオンを媒介とした架橋構造が融体構造解明のカギを握ることを示した。これらの解明に放射光 XAFS の利用を進めている。本節では、フォトンファクトリー BL27B における熔融塩系の XAFS 測定³⁵⁾について説明する。

熔融塩の構造解析は、前節の X 線回折や中性子回折などの回折実験、ラマンや赤外などの分光実験、そしてモンテカルロ法や分子動力学法などの計算機シミュレーションによって主に実施されてきた。XAFS 実験は数件の報告³⁶⁾を見るが、他の手法に比べると圧倒的に少ない。その第一の理由は、活性な高温融体の薄膜を実現するのが困難な点にある。吸収端のエネルギーにもよるが、例えば U の L_{III} 吸収端で UCl_3 の XAFS を測定しようとする、 $100 \mu\text{m}$ 程度の薄膜を実現する必要がある。我々の測定では砂時計型の石英セルに試料を減圧封入し、熔融した試料を落下させる形をとっている。落下する途中に間隔 $100 \mu\text{m}$ のパスが設けてあり、融体がそこを通過する状態で XAFS 測定を実施する。それにより、空気中では活性な塩化物融体の測定が可能になった。また、熔融塩測定には、昇温と降温を含めたセッティングに時間がかかる上に、高温測定のために、室温測定と比べるとかなりのデータ蓄積を必要とする。我々の測定系では、1 サンプルにつき 5~10 時間が必要であった。

Figure 9 に YCl_3 の LiCl-KCl 共晶塩との混合系融体の Y 原子 K 吸収端 ($E=17.08 \text{ keV}$) の XAFS によるフーリエ変換絶対値 $|FT|$ を示す。第 1 ピークは、最近接の Y-Cl による相関で、八面体配位構造 (YCl_6)³⁻ の構成要素である。単塩では不安定だった Y-Cl 相関が、アルカリ塩化物 (LiCl-KCl 共晶) を添加することにより、高まっていく様子が捕らえられている。BL27B では、塩化物融体のみならず、高温 XRD で塩化物系と構造が類似していることを確認した臭化物融体 (例えば LaBr_3 や YBr_3 など) の Br 原子 K 吸収端 ($E=13.47 \text{ keV}$) を対象とした XAFS 測定を展開し、アニオン近傍の構造情報を得て、架橋構造の評価に取り組んでいる。

XANES 測定は、熔融塩系では電子状態を探る数少ない手段として注目すべき手段である。Figure 10 にいくつかのウランハロゲン化合物固体の U 原子 L_{III} 吸収端 ($E=17.167 \text{ keV}$) の XANES を示す³⁷⁾。この中で、UNCl は原研で開発を進めている窒化物燃料の乾式再処理プロセス研究開発で生じた副生成物³⁸⁾であり、電子状態を含めて未知の部分が多い。とりわけ、原子価の解明は電気化学的な考察の上で重要な課題であった。図から、UNCl のウランは 4 価であり、また 5f 電子が他の 4 価化合物と比べて局在化していないことが推測された。このような原子価の同定は、熔融状態においても可能であり、熔融状態でのその場測定を実施するなどすれば電気化学プロセス研究において貴重な情報をもたらすと期待されている。

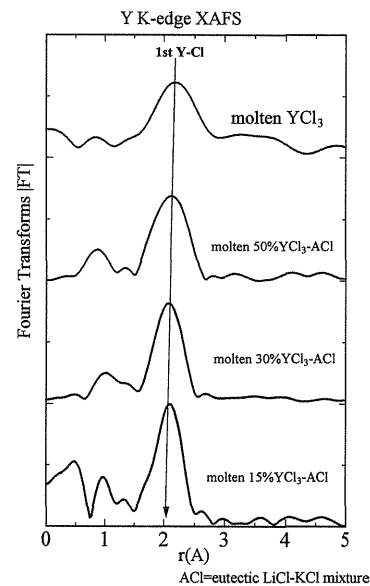


Figure 9. Radial structural functions of molten YCl_3 -(LiCl-KCl eutectic) mixtures (Y K absorption edge)

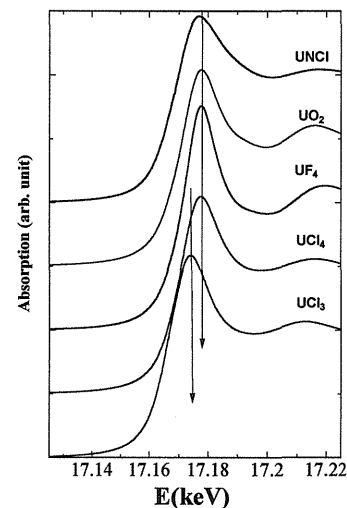


Figure 10. XANES curves of some uranium halides (U L_{III} absorption edge)

4. おわりに

以上のように、本稿ではアクチノイドの溶液、融体化学の研究例を中心に紹介した。アクチノイドの分離系における構造化学、電子状態解析に基づいた基礎研究は、まだ始まったばかりである。これら構造、電子状態の情報とこれまでに得られている熱力学的なデータとの相関を見ることで、新しいモデルの構築が可能となる。これらの結果を活用することにより、より効率の良い、環境に優しい分離法の開発が行われることを期待したい。基礎研究の観点では、アクチノイド化学は、d 電子系元素、4f 電子系元素などの化学との相違から、相対論に基づいた新しい理論体系

が必要な分野である。いままでの理論では予測できない化学的挙動や物性がしばしば見出され、魅力的な研究分野であり、今後の発展が望まれる。また序論でも述べたが、アクチノイド研究における放射光の役割は、年々必要性を増している。そのような中で2000年9月に OECD/NEA のワークショップ ActinideXAS 2000が、ESRF において開かれ、放射光を利用しているアクチノイド研究者が集まった。今後注目される研究手法としては、マイクロフォーカス化したビームを用いる物質表面のアクチノイドの電子状態イメージング (ESRF, APS) や軟 X 線をもちいる XES, XPS (ALS) などが挙げられる。これらの研究手法を駆使することは、重元素特有の化学結合の本質や様々な化学反応、物性の発現機構の解明に大いに役立つと考えられる。

謝辞

本研究は、多くの共同研究者の協力を得て行われたものである。共同研究者として本研究を行った日本原子力研究所の館盛勝一次長および小川徹次長、抽出分離化学研究グループの鈴木伸一研究員、成田弘一博士研究員、アクチノイド科学研究グループの赤堀光雄主任研究員、伊藤昭憲研究員、放射光研究センターの馬場祐治グループリーダー、塩飽秀啓研究員、スプリングエイトサービス㈱の本橋治彦課長、高エネルギー加速器研究機構の小林克己助教授、宇佐美徳子助手をはじめとした多くの方々に感謝いたします。Am, Cm の測定に際しご助力いただいた米国ローレンスバークレー国立研究所の N. Edelstein 博士をはじめとした Actinide Chemistry Group のスタッフに感謝します。またベンゾイミダゾールを提供していただいたドイツカーlsruhe エ研究センターの Z. Kolarik 博士に感謝いたします。本研究は、PF の共同利用実験 : 98G327 および The Director, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, Division of Chemical Sciences under U.S. Department of Energy Contract No. DE-AC03-76F00098 at LBNL および The Director, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, Division of Chemical Sciences under U.S. Department of Energy Contract No. DE-AC03-76F00515 (SSRL operation). のもとで行われた。

参考文献

- 1) W. Matz, N. Schell, G. Bernhard, F. Proket, T. Reich, J. Claußner, W. Oehme, R. Schlenk, S. Dienel, H. Funke, F. Eichorn, M. Betzl, D. Pröhl, U. Stauch, G. Hüttig, H. Krug, W. Neumann, V. Brendler, P. Reichel, M. A. Denecke and H. Nitsche: *J. Syn. Rad.* **6**, 1076 (1999).
- 2) P. Pyykkö: *Inorg. Chim. Acta* **139**, 989 (1987).
- 3) T. Ressler: *J. Physique IV* **7**, C2-269 (1997).
- 4) A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr and S. D. Conradson: *Phys. Rev. B* **75**65 (1998).
- 5) G. R. Choppin: *Radiochim. Acta* **32**, 43 (1983).
- 6) G. R. Choppin: *J. Rydberg, Nuclear Chemistry, "Theory and Applications"*, Pergamon Press, Oxford, P. 257 (1980).
- 7) V. S. Sokolov, É. G. Teterin, N. N. Shesterikov and V. S. Shmidt: *Radiokhimiya* **11**, 535 (1969).
- 8) T. H. Shiddal: *J. Phys. Chem.* **64**, 1863 (1960).
- 9) 鈴木伸一茨城大学大学院博士論文 (1999).
- 10) L. L. Burger: *J. Phys. Chem.* **62**, 590 (1958).
- 11) R. K. Chadha, J. E. Drank and M. A. Khan: *Acta Cryst.* **C39**, 45 (1983).
- 12) P. P. Charpin, M. Lance, N. D. Vigner and C. Musikas: *Acta Cryst* **C43**, 231 (1987).
- 13) P. P. Charpin, M. Lance, M. Nierlich, N. D. Vigner and C. Musikas: *Acta Cryst* **C42**, 231 (1986).
- 14) E. A. Hudson, P. G. Allen and L. J. Terminello: *Phys. Rev. B* **54**(1), 156 (1996).
- 15) T. Yaita, S. Suzuki, H. Narita, S. Tachimori, K. Takai, H. Motohashi and K. Kobayashi: *Spaciation, Proceedings of the OECD/NEA workshop on "Techniques and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Source"*, P. 325 (1999).
- 16) J. C. Taylor and M. H. Mueller: *Acta Cryst.* **19**, 536 (1965).
- 17) N. K. Dalley, M. H. Mueller and S. H. Simonsen: *Inorg. Chem.* **10**, 323 (1971).
- 18) G. Kalkowski, G. Kaindl, W. D. Brewer and E. Krone: *Phys. Rev. B* **35**(6), 2667 (1987).
- 19) T. Yaita, H. Narita, S. Suzuki, S. Tachimori, H. Shiwaku and H. Motohashi: *J. Alloys. Compds* **184**, 271 (1998).
- 20) 高井木の実 茨城大学大学院修士論文 (1999).
- 21) S. Matsuura: *Nucl. Phys.* **A654**, 417c-435c (1999).
- 22) E. P. Horwitz, D. G. Kalina and A. C. Muscatello: *Sep. Sci Technol.* **16**(4), 403 (1981).
- 23) T. Yaita and S. Tachimori: *Radiochim. Acta* **73**, 27 (1996).
- 24) H. Narita, T. Yaita, K. Tamura and S. Tachimori: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **239**(2), 381 (1999).
- 25) H. Narita, T. Yaita, K. Tamura and S. Tachimori: *Radiochim. Acta.* **81**, 223 (1998).
- 26) 例えば E. P. Horwitz, D. G. Kalina and A. C. Muscatello: *Sep. Sci Technol.* **16**(4), 403 (1981).
- 27) Y. Zhu, J. Chen and R. Jiao: *Solv. Extr. Ion Exch.* **14**, 61 (1996).
- 28) P. Y. Cordier, C. Hill, P. Baron, C. Madic, M. J. Hudson and J.-O. Liljenzin: *J. Alloys Compd.* **271**, 738 (1998).
- 29) Z. Kolarik and U. Mullich: *Solv. Extr. Ion Exch* **15**, 361 (1997).
- 30) M. Hirata, R. Sekine, J. Omoe, H. Nakamatsu, T. Mukoyama, K. Takeuchi and S. Tachimori: *J. Alloys. Compds* **184**, 271 (1998).
- 31) Y. Okamoto, F. Kobayashi and T. Ogawa: *J. Alloys & Comp* **355**, 271 (1998).
- 32) J. Mochinaga, Y. Iwadate and K. Fukushima: *Mater. Sci. Forum* **147**, 73 (1991).
- 33) Y. Okamoto, H. Hayashi and T. Ogawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 156 (1999).
- 34) Y. Okamoto and T. Ogawa: *Z. Naturforsch.* **54a**, 599 (1999).
- 35) Y. Okamoto, H. Motohashi, M. Akabori and T. Ogawa: *Molten Salts XII*, edited by P. C. Trulove et al, p. 240 (1999).
- 36) 例えば A. Di Cicco, M. Minicucci and A. Filipponi: *Phys. Rev. Lett.* **78**, 460 (1997).
- 37) Y. Okamoto, A. Itoh, M. Akabori, T. Ogawa, H. Motohashi, H. Shiwaku, H. Ohno, N. Usami and K. Kobayashi: *Photon Factory Activity Report #14*, p431 (1996).
- 38) F. Kobayashi, T. Ogawa, Y. Okamoto and M. Akabori: *J. Alloys & Comp.* **374**, 271 (1998).