

# 講演発表

第1日 10月26日(月)

---



## 第1日 10月26日(月)

核 壊 変	1 A 0 1 ~ 1 A 0 3
核 反 応	1 A 0 4 ~ 1 A 1 6
メスバウアー化学	1 B 0 1 ~ 1 B 1 6
環境放射能	1 C 0 1 ~ 1 C 1 6

○小林貴之、末木啓介、海老原充、中原弘道、今村峯雄、  
増田彰正<sup>\*\*\*</sup>  
(北里大衛生、都立大理、東大核研<sup>\*\*</sup>、電通大<sup>\*\*\*</sup>)

### はじめに

テクネチウムには質量数97、98、99の3つの長寿命同位体が存在する。我々はこれらのうちテクネチウム97、98の半減期測定についての信頼性と問題点を指摘し、これらの半減期の再測定を行ってきた<sup>1)</sup>。本講演では現在までに得られているデータについて報告する。

### <sup>97</sup>Tcの半減期

<sup>97</sup>Tcの半減期の値  $(2.6 \pm 0.4) \times 10^6$  y は1958年にKatcoff<sup>2)</sup>によって報告された。この試料はまずルテニウム金属を原子炉で中性子照射し<sup>96</sup>Ruの中性子捕獲反応で<sup>97</sup>Ruを製造した。<sup>97</sup>Ruは図1に示すように壊変するのを利用してγ線を測定することにより<sup>97</sup>Ru、<sup>97m</sup>Tcおよび<sup>97g</sup>Tcの原子数を推定した。次に、<sup>97m</sup>Tcと<sup>97g</sup>Tcの壊変の際に放射されるK-X線を比例計数管で測定し放射能比を求めた。この2つの測定により<sup>97g</sup>Tcの半減期を決定した。

我々は、濃縮<sup>95</sup>Mo金属を東大原子核研究所のSFサイクロトロンで、30 Mevのα線で照射し(α, 2n)反応で<sup>97</sup>Ruの製造を行い、図1に示す壊変関係を再測定した結果図に示す値を得た(括弧内はKatcoffの実験時の値)。また同じ試料を660日間放冷して、Si(Li)検出器でX線測定したスペクトルを図2に示す。<sup>97m</sup>Tcの内部転換過程に伴って放射される、TcのKα-X線のピークが観測された。この検出器のエネルギー分解能(FWHM)は、このエネルギー領域で250eVであった。<sup>97</sup>TcのEC壊変に際して放射されるMoのKα-X線は17.4keVに相当するチャンネルで光電ピークを作るはずであるが、TcのKα-X線の後方散乱ピークが17.1keVに幅広く分布するために明確に確認できなかったので約50日間にわたってTcのKα-X線の光電ピーク面積と後方散乱ピークの一定チャンネル領域での面積との比を観測して、半減期解析からMoのKα-X線の光電ピーク面積を推定した。このようにして求めたTcとMoのKα-X線強度比と既知の<sup>97m</sup>Tcの絶対壊変率および<sup>97g</sup>Tcの原子数から、<sup>97g</sup>Tcの半減期を求めたところ、 $3.6 \times 10^6$  yとなった。この値はまだ暫定的な値で、さらに試料を冷却してX線測定を行えば最終的に正確な<sup>97g</sup>Tcの半減期が求まると予想されるので現在も測定を行っている。講演ではこれらのデータも含めて報告する予定である。

### <sup>98</sup>Tcの半減期

現在、核データとして採用されている半減期はO'kelley等の1973年の私信による値で、その値をどのように求めたかについての詳しい論文は一切、公表されていないが実験内容についてはO'kelleyの研究室に来ていた修士課程の学生が、修論のために行った研究だということである。今回O'Kellyよりその論文<sup>3)</sup>を入手できた。

こばやしつかゆき、すえきけいすけ、えびはらみつる、なかはらひろみち、いまむらみねお、  
ますだあきまさ

それによるとG. E. BoydがOak Ridge National Lab. 86-in cyclotronでMo(p,n)Tcを製造したものを化学分離後、電着、線源としたものを測定し得られたデータであることがわかった。

我々の $^{98}\text{Tc}$ 線源は濃縮同位体 $^{97}\text{Mo}$ 金属 ( $^{97}\text{Mo}$ 92.9%) に13MeV重陽子を12時間東大原子核研究所のSFサイクロトロンで照射して (d,n) 反応で製造した。この試料中には副生成物の $^{97\text{m}}\text{Tc}$ 、 $^{95\text{m}}\text{Tc}$ が存在しているので、現在放冷中である。またターゲット成型の際にステンレス製の加圧装置を用いたために、Coの放射性同位体が多数不純物として存在していることがわかった。

また英国から購入した1mCiの $^{99}\text{Tc}$ 線源を化学分離して、 $\gamma$ 線測定を行った。この測定では $^{99}\text{Tc}$ の $\beta^-$ 壊変に伴って放射される745keVと652keVの2本の $\gamma$ 線が確認される。しかしEC壊変に伴って放出されると予想される787keVと722keVの2本の $\gamma$ 線の存在は判然とせず、この結果から、EC壊変と $\beta^-$ 壊変の分岐比は4%以下であると推定される。なお、この市販のTc線源中の $^{99}\text{Tc}/^{98}\text{Tc}$ の放射能比は $2.41 \times 10^8$ と求まった。今後 $^{99}\text{Tc}$ のEC壊変の割合をさらに精度よく求めるとともに、 $^{98}\text{Tc}$ の原子数を陰イオン用のイオン源を備えた質量分析器で求めたいと計画している。

- 1)第34放射化学討論会(1990,10東京)、第35放射化学討論会(1991,11大阪)
- 2)S. Katcoff, Phys. Rev. 111,575(1958)
- 3)C. F. Goeking, Jr., A Thesis Presented to the Graduate Council of The University of Tennessee(1966)

Fig. 1 Decay scheme of  $^{97}\text{Ru}$

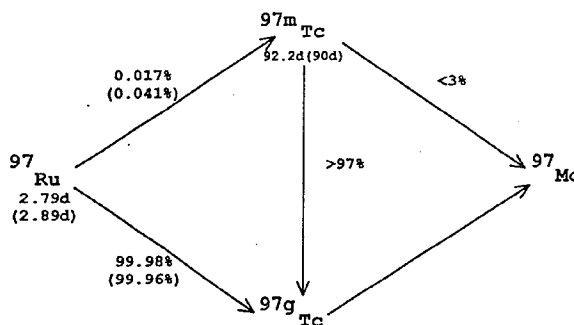
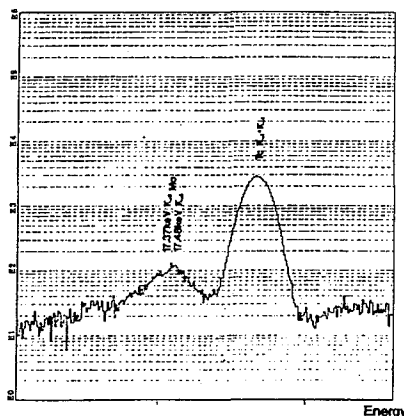


Fig. 2 X-ray spectrum of  $^{97\text{m}}+^{97\text{g}}\text{Tc}$



#### HALF-LIFE OF TECHNETIUM 97,98 (4)

Takayuki KOBAYASHI, School of Hygienic Science Kitasato Univ.

Keisuke SUEKI, Mitsuru EBIHARA, Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science Tokyo Metropolitan Univ.

Mineo IMAMURA, Institute of Nuclear Study Univ. of Tokyo

Akimasa MASUDA, Univ. of Electrocommunication

The half life of  $^{97}\text{Tc}$ ,  $2.6 \times 10^6$  y, was determined by Katcoff in 1958 by measuring Tc and Mo K-Xrays with a proportional counter and critical X-ray absorbers, and by estimating the number of  $^{97}\text{Tc}$  atoms from the parental relationship between  $^{97}\text{Ru}$  and  $^{97}\text{Tc}$  in the  $\beta^-$  decay chain. The half life of  $^{98}\text{Tc}$ ,  $4.2 \times 10^6$  y was quoted in Nucler Data 11(1974) as a private communication from O'Kelly et al. in 1973.

The aim of the present work is to re-determine the half lives of  $^{97}\text{Tc}$  and  $^{98}\text{Tc}$ , and to give a definite answer to the long standing dispute on the existance of technetium of primary origin on earth.  $^{97}\text{Tc}$  and  $^{98}\text{Tc}$  isotopes have been produced by using SF-Cyclotron at the Institute for Nuclear Study, University of Tokyo.

We measured the  $\gamma$ -ray spectra of  $^{97}\text{Ru}$ (214 keV) and  $^{97\text{m}}\text{Tc}$ (96.5 keV) and obtained the branching ratio of  $^{97}\text{Ru}$  decaying to  $^{97\text{m}}\text{Tc}$  to be 0.017%. Half-lives of  $^{97}\text{Ru}$  and  $^{97\text{m}}\text{Tc}$  were determind to be  $2.78 \pm 0.03$  day and  $92.2 \pm 1.8$  day, respectively.

The preliminary result of the half live of  $^{97\text{g}}\text{Tc}$  estimated form the intensity ratio of Tc/Mo K-Xrays and from the known ratio of number of atoms of  $^{97\text{m}}\text{Tc}/^{97\text{g}}\text{Tc}$  is  $3.6 \times 10^6$  y.

(原研) ○間柄正明・篠原伸夫・塚田和明・大島真澄・市川進一

【はじめに】 アクチノイド核種の崩壊特性を調べることは、その核構造を理解する上で重要である。しかし、中性子欠損アクチノイド核種は、短寿命で、その生成断面積が小さいため、崩壊特性などのデータは少ない。

これまで我々は、 $^{238}\text{U}$  ( $^{12}\text{C}$ , 5 n) 反応で合成した $^{245}\text{Cf}$ の半減期・ $\alpha$ 線強度比・ $\alpha/\text{EC}$ 比に関する崩壊特性について報告してきた<sup>1)</sup>。本討論会では、 $^{245}\text{Cf}$ の $\alpha$ およびEC崩壊にともなう $\gamma$ 線に関するデータの取得を目的に、 $\alpha-\gamma$ 、 $X-\gamma$ 、 $\gamma-\gamma$ 同時計数法による実験を行ったので、その結果を報告する。

【実験】 5~9 mg/cm<sup>2</sup>厚の天然ウランをターゲットとし、これに $^{12}\text{C}$ を照射して $^{245}\text{Cf}$ を合成した。照射エネルギーは、ターゲット中での減衰を考慮して、76~78 MeVとした(最大生成断面積となるエネルギー: 74 MeV)。照射後、ターゲットを溶解し、陰イオン交換法でCfを、核分裂生成物および他のアクチノイドから分離した。分離後、溶離したCfフラクションを、厚さ30  $\mu\text{m}$ のチタンフォイル上で蒸発乾固し線源とした。測定は、シリコン表面障壁型検出器及びゲルマニウム半導体検出器を用い、 $\alpha-\gamma$ ・ $X-\gamma$ ・ $\gamma-\gamma$ 同時計数を行った。

【結果と考察】 図1に、 $^{245}\text{Cf}$ の $\alpha$ 線と同時計数した $\gamma$ (X)線のスペクトルを示す。 $\alpha$ 崩壊の娘核種であるCmのLX線とKX線のほかに、50.5, 56.1 keVの $\gamma$ 線のピークが観測された。それぞれの $\gamma$ 線と同時計数した $\alpha$ 線のスペクトルに、それぞれ7.036, 7.084 MeVの $\alpha$ 線のピークが観測されたことから、56.1 keVの $\gamma$ 線は第1励起状態から基底状態への遷移に、50.1 keVの $\gamma$ 線は第2励起状態から第1励起状態への遷移に相当すると考えられる。7.084 MeVの $\alpha$ 線の強度は7.036 MeVの $\alpha$ 線の強度の1.7倍であるにもかかわらず、 $\alpha$ 線と同時計数した $\gamma$ 線の強度比はほぼ等しい。また、強いCmのLX線がみられることから、第1励起状態から基底状態への遷移に対する内部転換係数は、大きいと推定できる。また、最大強度をもつ7.137 MeVの $\alpha$ 線は、どの $\gamma$ 線とも同時計数せず、基底状態への遷移であると考えられる。図中に、以上の結果から推定できる $^{245}\text{Cf}$ の崩壊図を示す。

図2にEC崩壊の娘核種であるBkのX線のうちK $\alpha$ 線と同時計数した $\gamma$ 線のスペクトルを示す。575.2, 605.3, 620.6 keV 3本の $\gamma$ 線が観測された。それぞれの $\gamma$ 線の半減期は、親核種の $^{245}\text{Cf}$ の半減期(46.4分)に一致した。このことから、図にみられる3本の $\gamma$ 線は、 $^{245}\text{Cf}$ のEC崩壊にともなう $\gamma$ 線であると推定できる。

本討論会では、 $\gamma-\gamma$ 同時計数法を用いた実験結果についても報告する。

#### 【文献】

1) 間柄 他、第30回放射化学討論会講演要旨集 2A02(1986)、同第31回 1A03(1987)。

まがら まさあき, しのはら のぶお, つかだ かずあき, おおしま ますみ, いちかわ しんいち

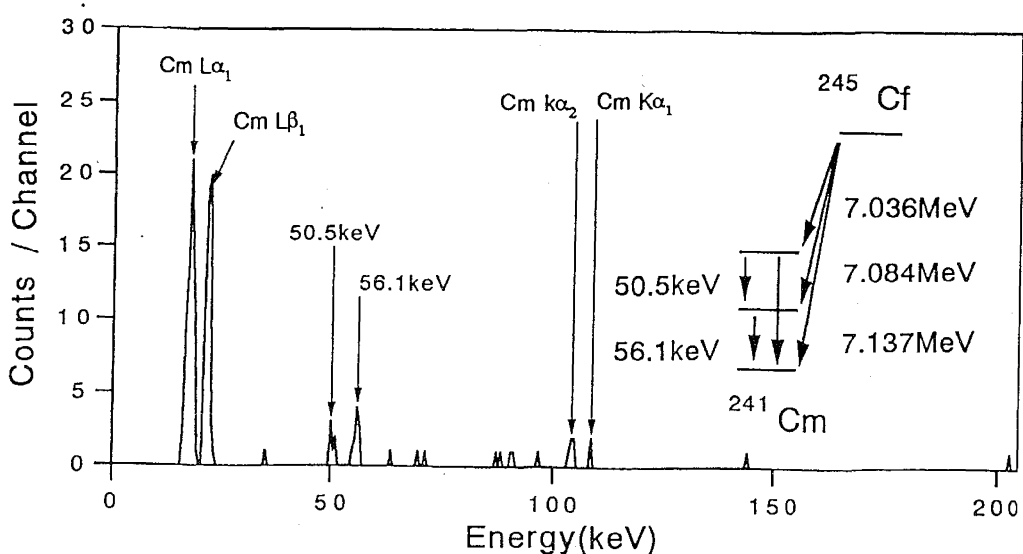


Fig. 1 : Projected spectrum of  $\gamma(X)$  rays obtained from  $\alpha$ - $\gamma$  coincidence measurement. Peaks are labeled by their energies in keV. A simplified decay scheme is shown in the inside.

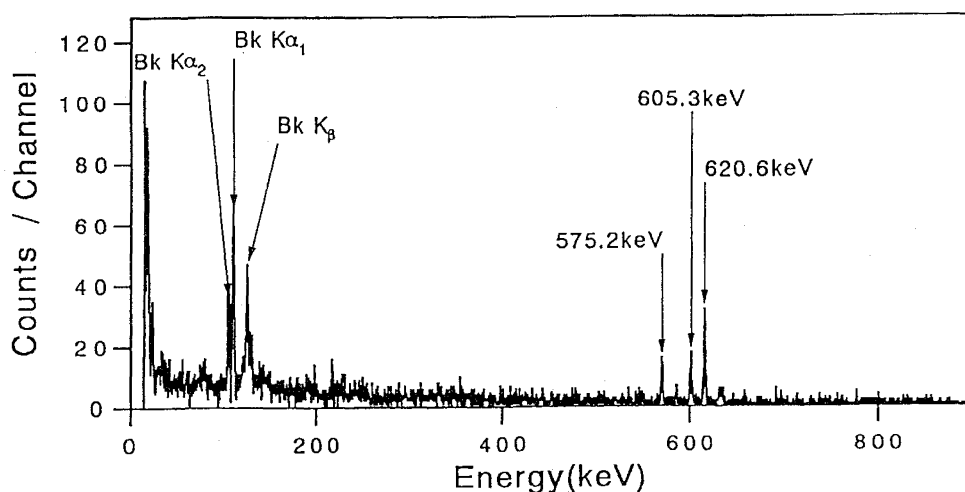


Fig. 2 : Two parameter  $\gamma$ - $\gamma$  coincidence spectrum gated on  $K\alpha$  X-ray of Bk.

#### DECAY PROPERTY OF $^{245}\text{Cf}$

Masaaki MAGARA, Nobuo SHINOHARA, Kazuaki TSUKADA, Masumi OSHIMA, Shin-ichi ICHIKAWA, Japan Atomic Energy Research Institute.

Decay property of  $^{245}\text{Cf}$  synthesized by the  $^{238}\text{U}(^{12}\text{C},5n)$  reaction was studied by a radiochemical method. Alpha- $\gamma$ , X- $\gamma$  and  $\gamma$ - $\gamma$  coincidence measurements were performed with a silicon surface barrier detector and germanium semiconductor detectors. In  $\alpha$ - $\gamma$  coincidence measurement,  $\gamma$  rays of 50.1 and 56.1 keV were observed in the spectrum gated on  $\alpha$  rays. The  $\gamma$  rays of 575.2, 605.3 and 620.6 keV with EC decay were observed in the spectrum gated on Bk  $K\alpha$  X ray.

We will also report the results for the  $\gamma$ - $\gamma$  coincidence measurement.

(オークリッジ国立研究所、原研、UNISOR、テネシー大学)

K.E.Toth、初川雄一、P. F. Mantica、Y. A. Akevali、

H. K. Carter、C. R. Bingham

閉核構造の影響する鉛近傍 ( $Z=82$ ) の偶偶核の基底状態間のアルファ遷移の研究はアルファ壊変率の系統性を理解する上で興味深い。さらに中性子数100から110付近ではPb同位体の換算巾 ( $\delta^2$ ) がHg同位体のそれより大きい。Pb同位体のアルファ壊変半減期が $Z=82$ の閉核構造で阻害されている事を考慮するとこれは予期しない結果である。

そこで今回2つの最も重い水銀のアルファ放射体、 $^{186}\text{Hg}$ 、 $^{188}\text{Hg}$ 、のアルファ分岐比を再測定することにより、これまで1度の測定のみだったこれらの同位体についてより正確なデータを得た。さらにアルファ壊変の報告のない $^{190}\text{Hg}$ についてはアルファ分岐比の上限を求めた。

実験はオークリッジ国立研究所のHolifield Heavy Ion Research Facilityの25 MeV Tandemで行った。加速した $^{12}\text{C}$ ビームを天然タンゲステンに照射してHg同位体を得、これをUNISORオンライン同位体分離装置で分離精製を行った。分離した試料はテープ上に集められ一定時間捕集した後に $\alpha$ 線と $\gamma$ 線検出器の前まで運ばれ放射能の検出が行われた。ゲルマニウム $\gamma$ 線検出器はNBS標準線源を、Si(Au) $\alpha$ 線検出器は $^{240}\text{Pu}$ 及び $^{244}\text{Cm}$ の標準線源を用いてエネルギー及び絶対検出効率の校正を行った。

Fig.1に質量数186、188、190の時に得られた $\alpha$ 線スペクトルを、Fig.2にはそれぞれの $\gamma$ 線スペクトルを示す。

$^{186}\text{Hg}$ では112.1 keVと251.5 keVの $\gamma$ 線の強度から適当なdecay schemeに基づいて $^{186}\text{Hg}$ の(EC+ $\beta$ ) decayの強度を算出した。(Fig.2(a)) これを5096 keVの $\alpha$ 線の強度(Fig.1(a))と比較する事により $^{186}\text{Hg}$ の $\alpha$ 線の分岐比を求めた。

$^{188}\text{Hg}$ では114 keVと190 keVの $\gamma$ 線の強度から $^{188}\text{Hg}$ の(EC+ $\beta$ ) decayの強度を求め、(Fig.2(b)) これを4610 keVの $\alpha$ 線の強度(Fig.1(b))と比較して $^{188}\text{Hg}$ の $\alpha$ 線の分岐比を得た。

$^{190}\text{Hg}$ ではQ.値の系統性から予測される4043 keV付近に $\alpha$ 線を観測する事は出来なかった。(Fig.1(c)) そこで142.6 keVの $\gamma$ 線の強度から $^{190}\text{Hg}$ の(EC+ $\beta$ ) decayの強度を求め、これより $^{190}\text{Hg}$ の $\alpha$ 線の分岐比の上限値を求めた。

得られた結果は、近傍の同位体の換算巾の系統性と比較し考察を行う。

K.S.トス、はつかわゆういち、P.F.マンティカ、Y. A. アコバリ、C.R.ピンガム、K.H.カーター



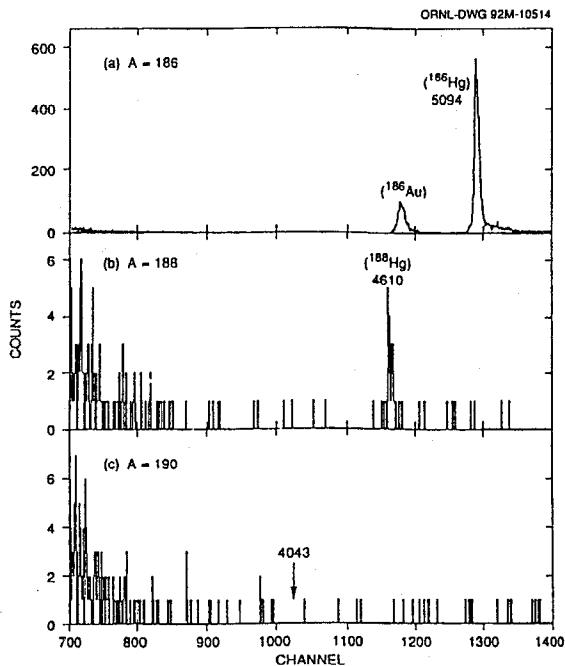


Fig.1. Alpha-particle spectra recorded for mass-separated sources produced in ( $^{12}\text{C} + \text{natW}$ ) bombardments.

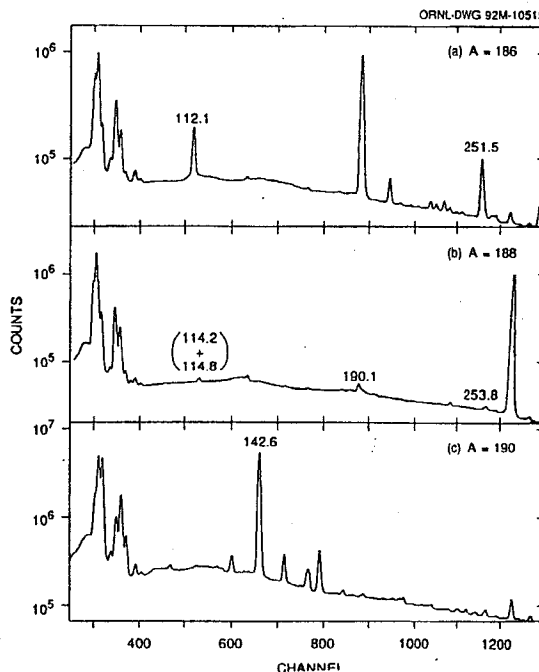


Fig.2. Gamma-ray spectra recorded for mass-separated sources produced in ( $^{12}\text{C} + \text{natW}$ ) bombardments.

#### Alpha-decay branches of $^{186}\text{Hg}$ , $^{188}\text{Hg}$ , $^{190}\text{Hg}$

K.S. Toth, Y.A. Akovali; Oak Ridge National Laboratory  
 Y. Hatsukawa; Japan Atomic Energy Research Institute  
 P.F. Mantica, H.K. Carter; Unisor  
 C.R. Bingham; University of Tennessee

The alpha-decay properties of  $^{186}\text{Hg}$ ,  $^{188}\text{Hg}$ , and  $^{190}\text{Hg}$  were investigated. The mercury isotopes were produced in  $^{12}\text{C}$  bombardments of natural tungsten target. Following mass separation their decay characteristics were studied with alpha-particle and gamma-ray detectors. These results are discussed together with a presentation of updated systematics of alpha-decay rates for even-even nuclei with  $Z=82,80,78$ .

## 1A04

### アクチノイドの陽子誘起核分裂における極端な非対称質量分割(2)

(原研、都立大理\*、東北大核理研\*\*)

○塚田和明、篠原伸夫、間柄正明、市川進一、永目諭一郎、  
末木啓介\*、谷川勝至\*、西中一朗\*、大槻 勤\*\*、中原弘道\*

#### 【はじめに】

90<Z<100のアクチノイド核種の低エネルギー核分裂は、分裂片の質量分布が2つ山になる事がよく知られている。山にあたる非対称分裂領域と、谷にあたる対称分裂領域では様々な物理量が違い、核分裂モードの相違が議論されてきた。しかし、これらの議論は核分裂収率の大きな領域に限られ、分裂片の質量数が150以上の極端に非対称な質量分割で生成する領域では詳しい報告が少なく、核分裂収率が小さいため物理的方法での実験が困難であり、系統的な研究は行われていない。

この極端な非対称質量分割で生成する分裂片はその一方が希土類元素にあたる。本研究では化学的操作を自動化し簡略化することで実験精度を向上させ、希土類元素の領域に焦点を絞って研究を行ってきた。今までに、<sup>244</sup>Puの低エネルギー陽子誘起核分裂の分裂片の励起関数について系統的なデータを得て<sup>1,2)</sup>、希土類元素領域における核分裂障壁について知見を得た。次に、この領域の核分裂モードに関して分裂核の変形度の考察を行うために<sup>232</sup>Thの陽子誘起核分裂<sup>3)</sup>に於ける希土類元素領域の分裂片の角度異方性に関する新たな実験を行った。本討論会では、この希土類元素領域の分裂片の角度異方性に関する実験結果と共に、<sup>244</sup>Pu系と比較した結果を加えて報告する。

#### 【実験】

原研タンデム加速器の照射装置に角度分布測定用チェンバーを装着し<sup>232</sup>Thをターゲットとする実験を行なった。15MeVの陽子を強度約1μAで約10時間照射し、ビーム前方と後方に(角度π/2) Al箔を置き分裂片を捕集した。照射終了後、Al箔を一定の角度ごとに切断し、直接γ線を測定すると共に陽イオン交換<sup>2)</sup>で希土類元素のみを分離してγ線を測定し、核分裂生成物を定量した。

#### 【結果,考察】

今回定量した核種をTable 1に、またこのうちの<sup>143</sup>Ceの角度分布の測定結果をFig. 1に示す。角度分布傾向を $a+b\cos^2\theta$ で近似し、0°方向と90°方向の角度異方性を得た。この結果の一部をFig. 2に示す。この図から明らかのように、分裂比が1:2程度までの非対称領域(140<A<153)の中では角度異方性の変化は見られない。これはこのような範囲の非対称領域で、saddle pointでの変形度が同じであることを意味する。対称領域と非対称領域では、今まで報告されてきたように角度異方性の違いが確認できた。

前回の討論会で報告したように<sup>244</sup>Pu系の非対称領域での質量収率の入射エネルギー依存性は、分裂比が1:2程度まで同じ傾向であり、この領域で同じ核分裂障壁をもつことがわかった。<sup>232</sup>Th系との<sup>244</sup>Pu系の結果から、分裂比1:2という極端な非対称質量分割を起こす核分裂は、saddle pointで非対称分裂のピーク近傍の領域と同じ核分裂障壁をもち同じ変形度を示すことがわかった。これは、この範囲の非対称分裂が同じ核分裂モードの影響を受けていると考えられる。

つかだかずあき、しのはらのぶお、まがらまさあき、いちかわしんいち、ながめゆいちろう、すえきけいすけ、たにかがまさる、にしなかいちろう、おおつきつとむ、なかはらひろみち

1. 塚田他、第35回放射化学討論会2P15.
2. K. Tsukada et al., JEARI-M90-139, 126 (1991).
3. H. Kudo et al., Phys. Rev. C25, 909 (1982).

Table 1. Nuclides measured in this angular distribution study.

nuclide	half life	$\gamma$ -ray energy	$I_\gamma$
<sup>88</sup> Kr	2.84 h	196.3 keV	26.0%
<sup>91</sup> Sr	9.5 h	555.36 keV	56.1%
<sup>92</sup> Sr	2.71 h	1383.9 keV	90.0%
<sup>99</sup> Mo	2.75 d	140.5 keV	90.7%
<sup>105</sup> Rh	35.4 h	318.9 keV	19.2%
<sup>115m</sup> Cd	2.23 d	336.2 keV	45.9%
<sup>127</sup> Sb	3.85 d	685.7 keV	35.3%
<sup>132</sup> Te	3.26 d	228.2 keV	88.0%
<sup>139</sup> Ba	1.396 h	165.9 keV	18.8%
<sup>140</sup> Ba	12.75 d	537.3 keV	24.4%
<sup>141</sup> Ce	32.5 d	145.4 keV	48.4%
<sup>142</sup> La	1.54 h	641.3 keV	47.4%
<sup>143</sup> Ce	33.0 h	293.3 keV	42.8%
<sup>147</sup> Nd	10.98 d	531.0 keV	13.1%
<sup>149</sup> Nd	1.73 h	114.3 keV	19.0%
		211.3 keV	25.9%
<sup>151</sup> Pm	28.4 h	340.1 keV	22.2%
<sup>153</sup> Sm	46.7 h	103.0 keV	28.3%

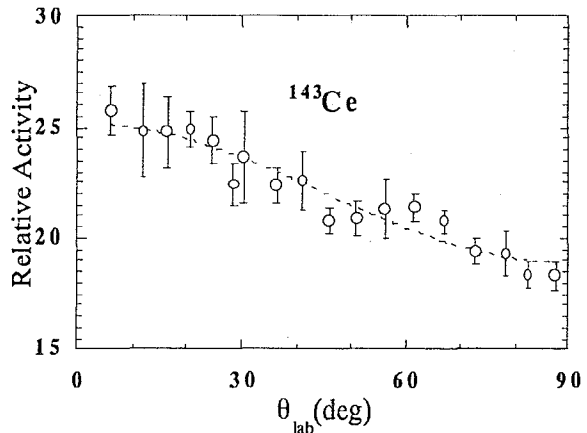


Fig. 1 Angular distribution of <sup>143</sup>Ce produced in the 15 MeV proton-induced fission of <sup>232</sup>Th.

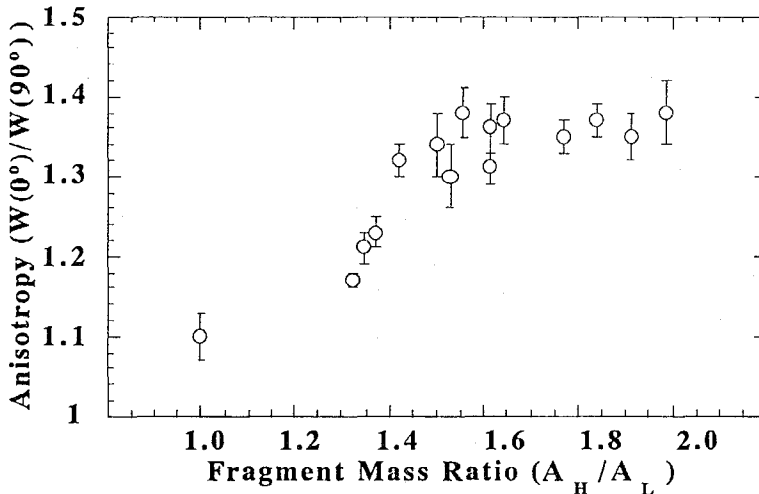


Fig. 2 Anisotropy on fragment mass ratio in the 15 MeV proton-induced fission of <sup>232</sup>Th.

#### EXTREMELY ASYMMETRIC MASS DIVISION ON PROTON-INDUCED FISSION OF ACTINIDES (2).

Kazuaki TSUKADA, Nobuo SHINOHARA, Masaaki MAGARA, Shin-ichi ICHIKAWA, Yuichiro NAGAME, Japan Atomic Energy Research Institute, Keisuke SUEKI, Ichiro NISHINAKA, Masaru TANIKAWA, Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Tsutomu OTSUKI, Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University.

Angular distributions of fission fragments in the 15 MeV proton-induced fission of <sup>232</sup>Th were measured by recoil-catcher foil method. The rare earth elements were separated by a computer-controlled rapid ion-exchange separation system, and determined by  $\gamma$ -ray spectrometry. The anisotropies of each product ( $88 < A < 153$ ) were derived from the angular distributions. In consequence, it was found that the fission of the extremely asymmetric mass division,  $A_H/A_L \sim 2$ , is also dominated by the same mode as the fission near the peak top of asymmetric region.

(阪大理, 京大炉\*) 宮内貴宏, 矢野大作, ○斎藤 直,  
高橋成人, 横山明彦, 馬場 宏, 中込良廣\*, 玉井忠治\*

最近さまざまな原子核の低エネルギー核分裂において, マルチモード核分裂機構の存在が数々の実験的および理論的研究によって追究され, その成果が注目を集めている。非対称質量分割の代表例である  $^{235}\text{U}$  の熱中性子誘起核分裂は, standard II と呼ぶ主たる質量分割機構に standard I 成分が混在していると解釈され, さらに対称分裂に至る superlong configuration も競合すると考えられている<sup>1)</sup>。この反応系について, われわれは初期核分裂片の質量分布と全運動エネルギー(TKE)分布を測定し, 従来とは異なった解析法を用いて非対称質量分割の2成分分離を行った。その結果については, 昨年の討論会で報告した<sup>2)</sup>。今回, その再測定に加えて, 新たに  $^{233}\text{U}$  を用いた同種の実験を行ったので併せて報告する。

実験は, 京大炉スーパーミラー中性子導管施設において行った。導管から得られる強度  $6 \times 10^7 \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  の熱中性子 ( $E_n \sim 75 \text{meV}$ ) ビームを標的に照射して, 放出される核分裂片の2重エネルギー測定を行った。標的は  $^{235}\text{U}$  (99.47%濃縮) および  $^{233}\text{U}$  (99.91%濃縮) をそれぞれ約13,  $6 \text{mgU} \cdot \text{cm}^{-2}$  厚のウラニルベンゾイルメタン+コロジオンの薄膜としたもので, 基質の厚みも同程度であった。直径8mmの標的の表面から両側3cmの位置に測定器を置いた。測定には, 2台の重イオン測定用シリコン表面障壁型検出器を用い, パソコン制御のCAMAC装置でデータを収集した。解析は, 先に報告したのと同じ方法で行った<sup>2)</sup>。核分裂片測定時のエネルギー校正には, Schmitt法<sup>3,4)</sup>を用いた。また即発中性子放出は, Wahlの表<sup>5)</sup>を用いて補正した。このようにして, 初期核分裂片の質量分布とTKE分布を得た。

TKEを, 切断時の核分裂片  $Z_1, Z_2$  間の静電エネルギーに由来すると考えて, 核分裂片間実効相互作用距離  $D_{\text{eff}}$  に式  $\text{TKE} = Z_1 Z_2 e^2 / D_{\text{eff}}$  で関係づけた。初期核分裂片の各質量毎に得られた平均の  $D_{\text{eff}}$  は, 重核分裂片質量とよい直線関係を非対称分裂領域で示した。この関係から, standard II 成分のTKE分布の中心値を質量毎に決定した。さらにTKE分布において standard II 成分が正規分布をするものと仮定して, 2つの正規分布関数でフィットした。その結果を, Figs. 1, 2に示す。2番目の正規分布は standard I 成分によるものと考えられ, それは  $^{235}\text{U}$  では7%,  $^{233}\text{U}$  では4%となった。 $^{235}\text{U}$  の熱中性子誘起核分裂については, standard I 成分が20%にも達するという報告があり<sup>6)</sup>, われわれの結果とはあわない。しかし, それは質量分布を直接分析する方法に問題があると考えられる。核分裂するウラン同位体の中性子数が増加するにつれて standard I 成分の割合が増加することが分かったが, それはPu同位体の自発核分裂において測定されたのと同じ傾向である<sup>7)</sup>。平均のTKEは両方の核において, standard I 成分が standard II 成分に比べて約10MeV高いことが分かった。これは standard I 成分の方がより小さな  $D_{\text{eff}}$  に対応するよりコンパクトな切断形状を経由し, 内部励起エネルギーもより小さいと結論できる。

みやうちたかひろ, やのだいさく, さいとうただし, たかはしなると, よこやまあきひこ,  
ばばひろし, なかごめよしひろ, たまいただはる

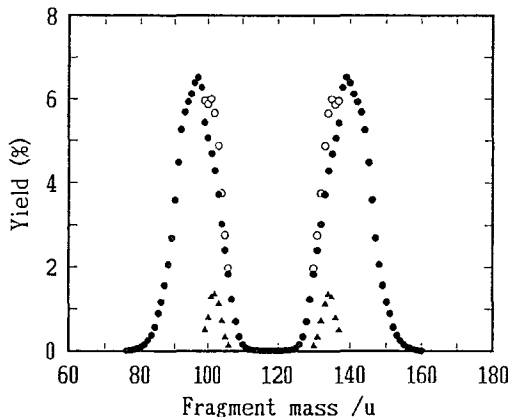


Fig. 1. Fragments-mass distribution for  $^{235}\text{U}(n_{\text{th}}, f)$ . Symbols  $\blacktriangle$ ,  $\bullet$ , and  $\circ$  correspond to standard I, standard II, and the sum, respectively.

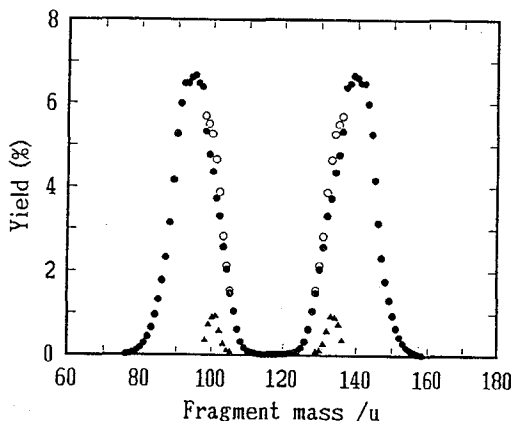


Fig. 1. Fragments-mass distribution for  $^{233}\text{U}(n_{\text{th}}, f)$ . Symbols have the same meanings as fig. 1.

#### References

- 1) See, e.g., U. Brosa et al., Phys. Rept. 197, 167 (1990).
- 2) 宮内ら, 第35回放射化学討論会講演予稿集(豊中, 1991年11月)p. 10.
- 3) H.W. Scmitt et al., Phys. Rev. 141, 1146 (1966).
- 4) F. Pleasonton, *ibid.* 174, 150 (1968).
- 5) A.C. Wahl, At. Data Nucl. Data Tables 39, 1 (1988).
- 6) H.-H. Knitter et al., Z. Naturforsch. 42a, 786 (1987).
- 7) C. Wagemans et al., Nucl. Phys. A502, 287 (1989).

#### THERMAL-NEUTRON-INDUCED FISSION OF $^{235}\text{U}$ AND $^{233}\text{U}$

Takahiro MIYAUCHI, Daisaku YANO, Tadashi SAITO, Naruto TAKAHASHI, Akihiko YOKOYAMA, Hiroshi BABA, Faculty of Science, Osaka University

Yoshihiro NAKAGOME, Tadaharu TAMAI, Research Reactor Institute, Kyoto University

Fission of  $^{235}\text{U}$  and  $^{233}\text{U}$  induced by thermal neutrons was studied at the Super Mirror Neutron Guide-Tube Facility attached to the Kyoto University Reactor. Complementaries of fission fragments were measured with a pair of Si surface barrier detectors. It was found that asymmetrically divided fragment-mass distributions can be decomposed into two components on the basis of total kinetic energy. These components are in accordance with those referred to as standard I and II in the framework of a multichannel random neck-rupture model by Brosa et al.. The isotopic dependence of their ratio is in agreement with those found by Wagemans et al. in the spontaneous fission of Pu isotopes.

(東京農工大、阪大理) O 森 茂久、二谷 訓子、宮内 貴宏  
横山 明彦、馬場 宏

《はじめに》アクチノイド核の核分裂では、励起エネルギー十数MeVの前後でその様相が変化することが知られている。この核分裂の様相の変化を詳細に調べるために、我々は、放射化学的手法<sup>1)、2)</sup>により $^{238}\text{U} + \text{p}$ 系における核分裂片の、励起エネルギーに対する質量分布の変化を求め、考察を行ってきた。また、このエネルギー領域内の2点(励起エネルギー14.0MeVと15.1MeV)において、カウンター法により運動エネルギー分布を求め、解析することを試みた。

《実験》本実験には、大阪大学理学部附属原子核実験施設サイクロトロン陽子ビームを使用した。低エネルギー側では、ビームのエネルギーを8.7MeVとし、ターゲットは厚さ0.14mg/cm<sup>2</sup>の $^{238}\text{U}$ を0.89μg/cm<sup>2</sup>のNiフォイル上へ電着したものを、高エネルギー側では、ビームのエネルギーを9.8MeVとし、ターゲットは厚さ0.36mg/cm<sup>2</sup>の $^{238}\text{U}$ を0.89μg/cm<sup>2</sup>のNiフォイル上へ電着したものを、両者共にビームに対して45度方向に設置した。

検出器には、4台のシリコン表面障壁型検出器(SSBD)を使用し、各々ビームに対して、90度、-88度方向に設置した。イベントのデータ収集は、PC-CAMACシステムで行った。なお、SSBDに散乱された陽子が、大量に侵入するために核分裂イベントに散乱陽子によるパルスが重畳し、イベントが歪む可能性があったので、2台のイベント検出用のSSBDの後方に陽子を検出するSSBDを2台追加し、これらの検出器の時間情報のコインシデンスによって重畳事象の排除をおこなった。

《解析》検出器の較正には $^{252}\text{Cf}$ 線源を用い、Schmidtによる手法と運動量保存則を用いて解析をおこなった。なお、核分裂片からの即発中性子放出の補正のために、Strecker<sup>3)</sup>等による文献値を用い、ターゲットの厚みによるエネルギー損失の計算には、OSCAR計算コードを用いた。

《結果及び考察》上に述べた方法にて求められた、核分裂片の質量毎に対する全運動エネルギー(TKE)分布を2成分のガウス分布で近似すると、図-1の様な結果が得られた。本実験における $^{238}\text{U} + \text{p} \rightarrow ^{239}\text{Np}$ 反応の励起エネルギーは、14.0MeV、及び、15.1MeVであるので $^{238}\text{U}$ の巨大双極子共鳴(14MeV~)が始まるしきい値と共鳴のさなかの点に対して行われたことになる。これらの比較より、核分裂片質量117~129にかけて両者のTKE分布の2つの成分の比率に違いが見いだされた。以上の結果から、この領域において核分裂の機構に何らかの変化が生じているものと思われる。

もりしげひさ、にたにのりこ、みやうちたかひろ、よこやまあきひこ、ばばひろし

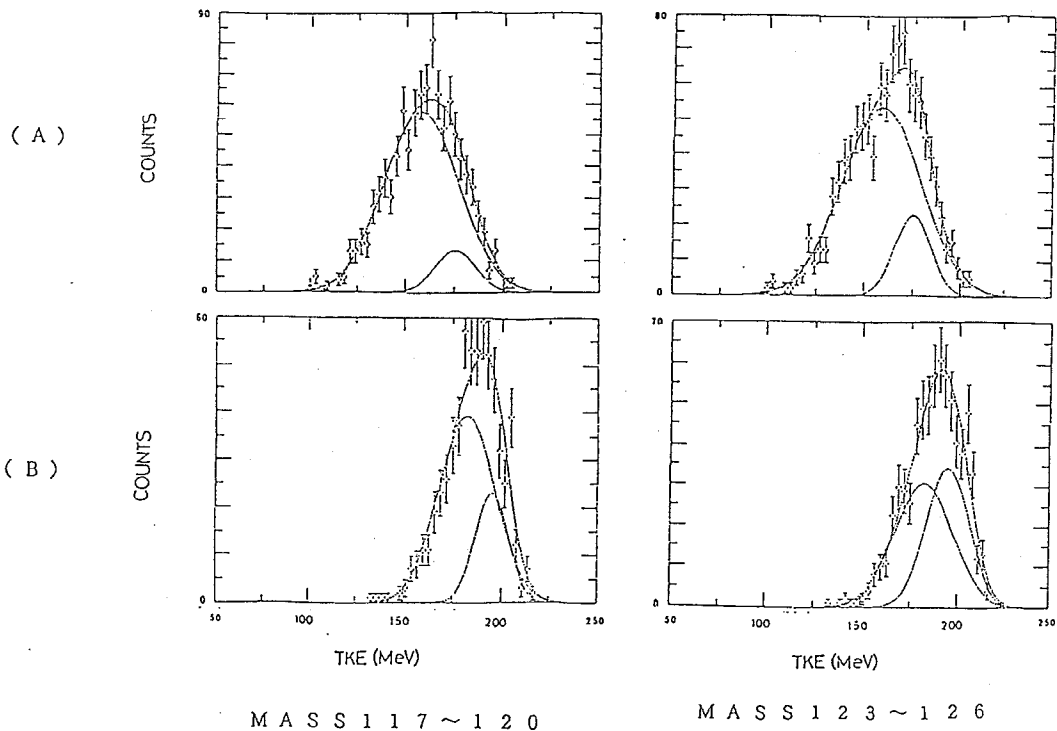


図-1.  $^{238}\text{U} + p$ 系における核分裂片の  
核分裂片質量毎のTKE分布

(A) 入射エネルギー8.7 MeV

(B) 入射エネルギー9.8 MeV

- 《文献》 1) ニ谷ら、第34回放射化学討論会講演予稿、1A15、(1990)  
 2) ニ谷ら、第35回放射化学討論会講演予稿、1A02、(1991)  
 3) M. Strecker, R. Wien, P. Plischke, and W. Scobel. Phys. Rev. C, Vol 41, 2172, (1990)

STUDY ON FISSION MECHANISM OF PROTON INDUCED FISSION OF U-238 (II)

Shigehisa MORI, Tokyo University of Agriculture and Technology

Noriko NITANI, Takahiro MIYAUCHI, Akihiko YOKOYAMA, Hiroshi BABA, Osaka University

It is pointed out that there exist some differences between low-energy fission and medium-energy fission for actinide nuclei.

We have investigated proton induced fission of  $^{238}\text{U}$  in the energy region of Giant Dipole Resonance (GDR) with the radiochemical methods. At the same time, we tried to investigate the same system with SSBD counter method, and measured the total kinetic energy (TKE) distribution of fission fragments. We show differences in the TKE distribution of each given fragment mass just below and at the GDR.

(新潟大工・新潟大理) ○小田美奈子・工藤久昭・橋本哲夫

はじめに

核分裂の前後において保存される物理量の一つに角運動量がある。 $^{252}\text{Cf}$ がもつスピンは0であるが、その自発核分裂によって生成した分裂片はかなり大きなスピンを持つことが知られている。断熱模型によるとこのような大きな角運動量は、核分裂する核が円筒対称的に分裂した場合は生じることができないため、核が分裂する方向に対して非円筒対称的に分裂した結果、高い運動量(スピン)を持った核分裂片が生成するものと考えられる。本研究では、核分裂において生成する核種の核異性体生成比を測定することにより、核分裂する際の核についての情報を得ることを目的としている。

実験

$^{252}\text{Cf}$ の自発核分裂生成物は多種多様なものがあるが、本研究ではヨウ素の同位体を目的の核種とした。核分裂生成物からヨウ素を溶媒抽出法により分離し、それより放出される $\gamma$ 線を測定して、核異性体生成比を求めた。用いた分離法をFig 1に示す。測定した核種はI-132, I-134, I-136であり、これらの核異性体の中には半減期の短いものもあり分離作業は迅速に行わなければならない、分離に要した時間は1分30秒であった。

またこれらの核種の親核種であるTeからの流れ込みの補正は、キャッチャーホイル法により $\gamma$ 線スペクトロメトリによって行った。

各々の質量数について半減期が短く放射能強度の弱い核種については、多数回測定しそのスペクトルを積算することにより、統計精度を向上させた。

結果と考察

核分裂直後の分裂片のスピン分布は統計分布に従うものとして解析した。これらの分裂片は高い励起エネルギー状態にあり中性子や $\gamma$ 線を放出することにより脱励起する。

おだみなこ、くどうひさあき、はしもとてつお

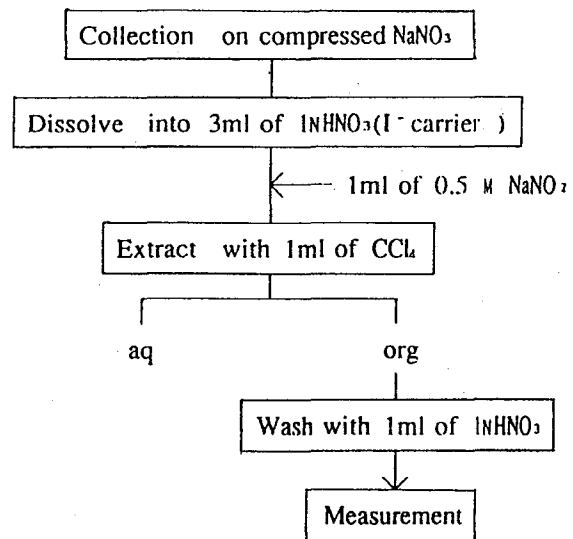


Fig 1 Separation of iodine isotopes



脱励起によるスピン分布の変化はGROGI-IIによって推定し、実験より得られた核異性体生成比を再現するように核分裂直後の分裂片のスピン分布のパラメータ  $J_{rms}$  を求めた。得られた核異性体生成比の値および  $J_{rms}$  の値を table 1 に示す。

求められた  $J_{rms}$  の値を  $^{238}\text{U}+p(24\text{MeV})$  の系での値と比較してみる。ヨウ素の質量数に対して  $J_{rms}$  をプロットしたものが Fig 2 である。誤差の大きなものもあるが、双方の系においてそれぞれの同位体の  $J_{rms}$  はほとんど同じであり、共に I-132 が高い値を示している。これは一次分裂片の平均中性子数を考慮すると、どちらの場合も I-132 と I-134 の間には  $N=82$  の閉殻構造が存在するためこのような傾向が見られるものと思われる。

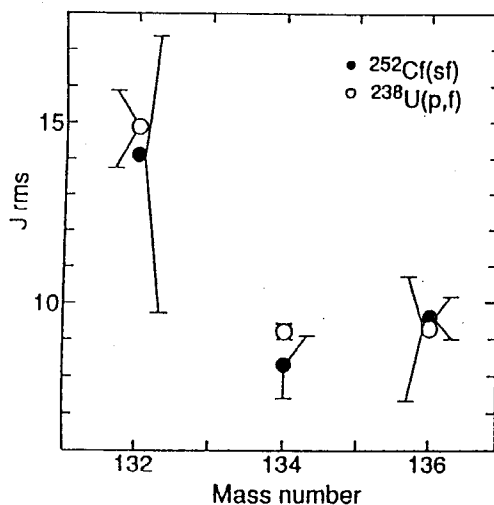


Fig 2 Deduced angular momenta of iodine isotopes.

Table 1 Isomeric yield ratios and deduced angular momenta of iodine isotopes

	Neutron number	Spin (H,L)	$\sigma_{high} / \sigma_{low}$	$J_{rms}$ (fi)	$J_{rms}$ ( $^{238}\text{U}+24\text{MeV p}$ )
$^{132}\text{I}$	79	(8-,4+)	$1.85 \pm 0.96$	$14.1 \begin{matrix} + 3.3 \\ - 4.3 \end{matrix}$	$14.9 \begin{matrix} + 1.0 \\ - 1.1 \end{matrix}$
$^{134}\text{I}$	81	(8-,4+)	$1.17 \pm 0.30$	$8.3 \begin{matrix} + 0.8 \\ - 0.9 \end{matrix}$	$9.2 \begin{matrix} + 0.2 \\ - 0.2 \end{matrix}$
$^{136}\text{I}$	83	(6-,2-)	$3.58 \pm 0.40$	$9.6 \begin{matrix} + 0.6 \\ - 0.6 \end{matrix}$	$9.3 \begin{matrix} + 1.5 \\ - 1.9 \end{matrix}$

## MEASUREMENT OF ISOMERIC YIELD RATIOS OF IODINE ISOTOPES IN SPONTANEOUS FISSION OF $^{252}\text{Cf}$

Minako ODA, Faculty of Engineering, Niigata University

Hisaaki KUDO, Tetsuo HASHIMOTO, Faculty of Science, Niigata University

The isomeric yield ratios of  $^{132}\text{I}$ ,  $^{134}\text{I}$ , and  $^{136}\text{I}$  were measured in the spontaneous fission of  $^{252}\text{Cf}$ . The obtained isomeric yield ratios are  $1.85 \pm 0.96$  for  $^{132}\text{I}$ ,  $1.17 \pm 0.30$  for  $^{134}\text{I}$ , and  $3.58 \pm 0.40$  for  $^{136}\text{I}$ . The initial spin distribution of fission fragments were assumed to be a statistical distribution. The de-excitation process were calculated with the modified GROGI-II code and the obtained isomeric yield ratios were converted to the initial angular momenta.

(新潟大 理) O齊藤大輔 古越靖武 工藤久昭 橋本哲夫  
 (東北大サイクロ) 藤岡学 篠塚勉 砂押仁 古川雅昭 山内道夫

### <はじめに>

原子核分裂において、核分裂片の持つ角運動量は、分裂時における分裂核の角運動量を反映し分裂機構を解明するうえで有用な量である。本研究室ではこれまで $^{238}\text{U} + p$ の系について、核分裂生成物の核異性体生成比を測定し<sup>1)</sup>、角運動量の推定を行ってきた。IGISOL (イオンガイド型同位体分離装置) の使用により、かなり広範囲の質量数での、核分裂片の角運動量が求められた。

今回、我々は同様な測定により $^{232}\text{Th} + p$ の系につき分裂片の核異性体生成比を測定し $^{238}\text{U} + p$ の系との比較検討を行ったので報告する。

### <実験>

陽子ビームの照射および測定は東北大学サイクロトロンRIセンター、IGISOLを用いて行い、ビームのエネルギーは24MeVとした。核種の同定および定量には $\gamma$ 線測定により、測定には2台の高純度Ge半導体検出器を使用した。またより正確な収率を得るために放射能の成長と壊変も同時に測定し、核種の半減期による確認も行った。

### <結果と考察>

分裂片の収率を求めるにあたり、親娘関係にあるものはその流れ込みを補正して独立収率を求めた。測定される固有のスピンを持つ核異性体は脱励起後の核種であり、この生成量の比は、分裂直後の分裂片の角運動量を反映する。分裂直後の分裂片の角運動量分布は統計モデルによる分布

$$P(J) = P_0(2J+1) \exp\{-J(J+1)/\langle J^2 \rangle\} \quad J_{rms} = \langle J^2 \rangle^{1/2} \quad (1)$$

に従うものとし、 $J_{rms}$ をこの指標とした。脱励起による再分布は、GROG12計算コード<sup>2)</sup>により求め、実験で得られた核異性体生成比を再現するように $J_{rms}$ を決定した。得られた核異性体生成比と $J_{rms}$ を $^{238}\text{U}$ の系とともにTable1に示す。また質量数にたいして $J_{rms}$ をプロットしたものがFig.1である。照射陽子によって持ち込まれる角運動量は、2-3 h程度でありTable1のような角運動量は核分裂の際に生じたものと考えられる。TKE(Total Kinetic Energy)<sup>3, 4)</sup>を考慮した分裂核の励起エネルギーが、質量数に比例して分割されるものとして、分裂片の励起エネルギーを推定し、 $J_{rms}$ を相関を検討したところ、Uの系でもThの系でもほぼ、分裂片の励起エネルギーの増大とともに $J_{rms}$ も増大する傾向にあることがわかった。

さいとうだいすけ ふるこしやすたけ くどうひさあき はしもとてつお  
 ふじおかまなぶ しのみづかつとむ すなおしひとし ふるかわまさあき  
 やまうちみちお

また同一の分裂片で比較した場合、 $^{238}\text{U}$ と $^{232}\text{Th}$ の系においては励起エネルギーおよび分裂片の相手方の核種が異なっている。しかしながら、Fig.1よりわかるように、各質量数においてJrmsにそれほど大きな差異はなかった。現在、他の質量数の解析とともに、定量的な検討を行っている。

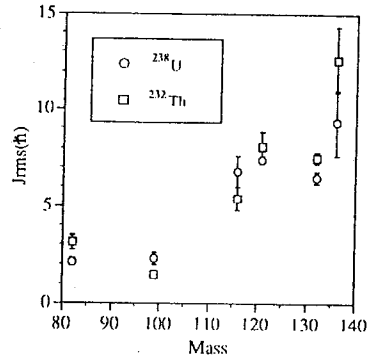


Fig.1 Deduced Jrms of fission products produced in 24 MeV protons on  $^{232}\text{Th}$

Table1 Isomeric yield ratios and deduced Jrms of fission products in 24 MeV proton induced fission of  $^{232}\text{Th}$

Nuclide	J <sup>π</sup>	$^{232}\text{Th}$		$^{238}\text{U}$	
		$\sigma_{\text{high}} / \sigma_{\text{low}}$	Jrms(h)	$\sigma_{\text{high}} / \sigma_{\text{low}}$	Jrms(h)
$^{82}\text{As}$	(5,1)	$0.462 \pm 0.063$	$3.1 \pm 0.4$	$0.269 \pm 0.026$	$2.1 \pm 0.2$
$^{99}\text{Nb}$	(9/2,1/2)	$0.120 \pm 0.017$	$1.5 \pm 0.2$	$0.653 \pm 0.072$	$2.3 \pm 0.3$
$^{116}\text{Ag}$	(5,2)	$1.70 \pm 0.20$	$5.4 \pm 0.6$	$1.80 \pm 0.27$	$6.8 \pm 0.8$
$^{121}\text{Cd}$	(11/2,3/2)	$3.51 \pm 0.29$	$8.1 \pm 0.7$	$3.54 \pm 0.16$	$7.4 \pm 0.2$
$^{132}\text{Sb}$	(8,4)	$0.726 \pm 0.027$	$7.5 \pm 0.3$	$0.685 \pm 0.061$	$6.5 \pm 0.3$
$^{136}\text{I}$	(6,2)	$6.25 \pm 0.84$	$12.6 \pm 1.7$	$4.47 \pm 1.41$	$9.3 \pm 1.7$

<参考文献>

- 1) 谷川ら 第32回放射化学討論会 1A03 (1988) 同33回 1A07 (1989)
- 2) J.R.Grover and J.Gilat, Phys. Rev.157,802,(1967)
- 3) I.F.Croall and J.G.Cuninghame, Nucl.Phys.A125,402,(1969)
- 4) M.Strecker, R.Wien, P.Plischke and W.Scobel, Phys.Rev.C41,2172,(1990)

ISOMERIC YIELD RATIOS OF FISSION PRODUCTS IN  $^{232}\text{Th}+p$  SYSTEM

Faculty of Science, Niigata University, Daisuke SAITO, Hisaaki KUDO, Yasutake FURUKOSHI, Tetsuo HASHIMOTO, Tohoku University, Cyclotron Radioisotope Center, Manabu FUJIOKA, Tsutomu SHINOZUKA, Hitoshi SUNAOSHI, Masaaki FURUKAWA, Michio YAMAUCHI

The isomeric yield ratios of fission products were measured in proton-induced fission of  $^{232}\text{Th}$ . The obtained isomeric yield ratios were converted to the initial angular momenta of fission fragments by assuming a statistical spin distribution. The de-excitation process were calculated with the modified GROGI-2 code. The deduced angular momenta were compared with those obtained in the proton-induced fission of  $^{238}\text{U}$ .

はじめに 核分裂の研究では分裂片の質量数や全運動エネルギー (TKE) の分布、分裂時の中性子や $\gamma$ 線の多重度など多くの物理量が測定されてきた。またこれら物理量の陽子や中性子数、励起エネルギー依存性なども数多く調べられてきた。しかし核分裂における角運動量、特に荷電粒子照射によって反応系に持ち込まれた角運動量が核分裂の機構におよぼす効果についてはほとんど研究されていない。従来、SaddleからScissionに至る過程では2つのモードが存在すると言われてきたが、もしこれらのモードの様相が角運動量によって変化するならば、核分裂の機構を解明する上で興味深い。

角運動量の効果については今までにUnikら<sup>1)</sup>が半導体検出器 (SSD) を用いたDouble-Energy法で複合核 $^{210}\text{Po}$ における核分裂片の質量やTKE分布を測定した。この結果、彼らは反応系の角運動量とともに分裂片のTKEは増加するが、質量分布に変化はないと結論している。一方、Cunninghamら<sup>2)</sup>はUnikらと同様な物理的方法の他に放射化学的な測定も行ない、角運動量の影響は見られないとしている。これらの実験ではSSDが使われているため、結果はその較正方法や放出中性子数の補正などに大きく依存していた。

本研究ではこれらの点を考慮し、より信頼性のあるデータを得るためにDouble-TOF法によって分裂片対の速度を同時測定し、得られる速度の比から分裂片の質量分布、さらにTKE分布も求め、核分裂における角運動量の効果を探ることを目的とした。

実験 現在までに励起エネルギー4.5 MeVで $^{209}\text{Bi}+p$ 、 $^{206}\text{Pb}+\alpha$ 、励起エネルギー5.6 MeVで $^{198}\text{Pt}+^{12}\text{C}$ の測定を行なった。これらはいずれも複合核で $^{210}\text{Po}$ となる。実験はすべて東京大学原子核研究所SFサイクロトロンで行ない、3B-1コースの汎用大型散乱槽を使用した。実験のセットアップをFig.1に示す。TOFのタイミングシグナル取り出しにはMCPとカーボン箔を用いた静電ミラー型の検出器<sup>3)</sup>を自作して使用した (図中MCP1から3)。TOFはMCP1-MCP2とMCP3-MCP2との間で測定し、同時計測した。飛行距離はMCP1-MCP2間で67 cm、ターゲット-MCP3間で23 cmであった。TOFの時間較正には $^{241}\text{Am}$ の $\alpha$ 線源およびTime calibratorを使用した。TOFの時間分解能は約400 psであった。ターゲットはカーボン箔上に標的物質を $100\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度真空蒸着したものを用いた。

結果と考察 同時計測で得られたイベント数は3組とも約 $2.2 \times 10^4$ 個であった。解析には自作のプログラムを用い、MTに書かれたリストデータをイベント毎に計算し、ターゲット中などのエネルギー損失を補正した後に分裂片の速度、質量、運動エネルギー

たにかわまさし、みやもとしんや、にしなかいちろう、すえきけいすけ、なかはらひろみち、こばやしたかゆき、つかだかずあき、のむらとおる

—を求めた。 $^{209}\text{Bi}+p$ での結果をFig.2に示す。質量分布は105を中心としたほぼ対称な分布であり、その幅は約23質量単位であった。これは今まで報告されたPo近傍での結果とはほぼ同じである。またTKEは145MeVを中心とした分布で、この値はViolaのSystematicsに合っていた。他の2組の反応系での結果も質量分布の幅やTKEの値ではほぼ同様の値となっており、今回実験を行なった範囲では明らかな角運動量の影響は確認できなかった。現在、対称・非対称分裂の領域に分けての計算など詳細な解析を行なっている。

- 1) J.P.Unik et al., Proc. 2nd Symp. on Phys. Chem. Fission (IAEA, Vienna, 1969) p717
- 2) J.G.Cuninghame et al., Proc. 4th Symp. on Phys. Chem. Fission (IAEA, Vienna, 1979) Vol. 1, p551
- 3) W.Starzecki et al., Nucl. Instr. and Meth., 193 (1982) 499

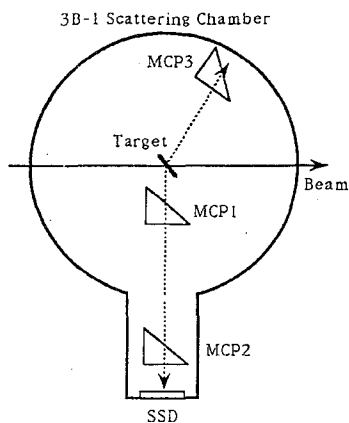


Fig.1 Experimental Set-up

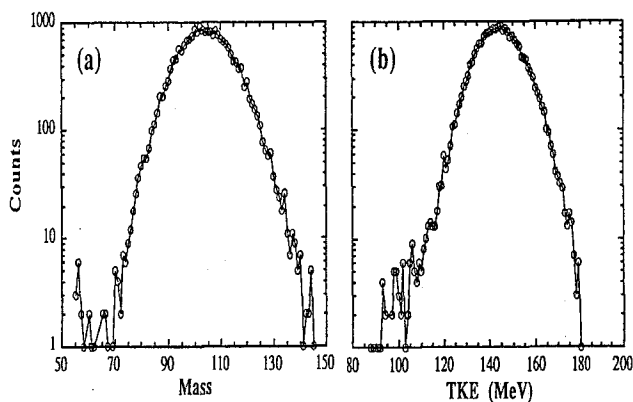


Fig.2 Experimental Results of  $^{209}\text{Bi} + p$  (40 MeV)  
a) Mass, b) TKE distribution

### Influence of the Angular Momentum on the Fission Process of the Compound Nucleus $^{210}\text{Po}$

Masashi TANIKAWA, Shinya MIYAMOTO, Ichirou NISHINAKA, Keisuke SUEKI, Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan Univ. : Takayuki KOBAYASHI, School of Hygienic Science, Kitasato Univ. : Kazuaki TSUKADA, Japan Atomic Energy Research Institute : Toru NOMURA, Institute for Nuclear Study, Univ. of Tokyo

The fission of compound nucleus  $^{210}\text{Po}$ , produced by different reactions ( $^{209}\text{Bi} + p$ ,  $^{206}\text{Pb} + \alpha$ ,  $^{198}\text{Pt} + ^{12}\text{C}$ ) has been studied in order to verify the influence of the angular momentum on the fission process. The measurement of mass and TKE distributions have been done by the double-TOF using the fast timing - signal detectors. No evidence is found for the angular momentum effect on mass and TKE distributions in the region of the present work.

(阪大理・理研<sup>1</sup>・名大理<sup>2</sup>) ○渡辺誠也・竹迫和浩・斎藤直  
馬場宏・大久保嘉高<sup>1</sup>・篠原厚<sup>2</sup>・谷口勇仁<sup>2</sup>・古川路明<sup>2</sup>

【はじめに】 これまでに重イオン核反応に関する実験が数多くなされてきたが、それらの多くは、軽い入射粒子とより重い標的核を用いた系であった。本実験ではこうした系とは逆のkinematicな系を選び、その反応機構を考察する。特に本実験の系で  $A \approx 90$  の対称質量分割に関して議論する。

【実験】 実験は理化学研究所リングサイクロトロン(RRC) E3bコース落送球照射装置を用いて行った。標的には厚み $8.47 \text{ mg/cm}^2$ の $^{51}\text{V}$ を用い、厚み $5.67 \text{ mg/cm}^2$ のAl捕集箔2枚をビーム下流側に置くターゲットスタックを構成した。このスタックに $8.5 \text{ MeV/u}$ の $^{136}\text{Xe}$ ビームを約1.5時間照射した。照射したスタックは箔毎に分離し、Ge半導体検出器にて核反応生成物の $\gamma$ 線測定を行った。

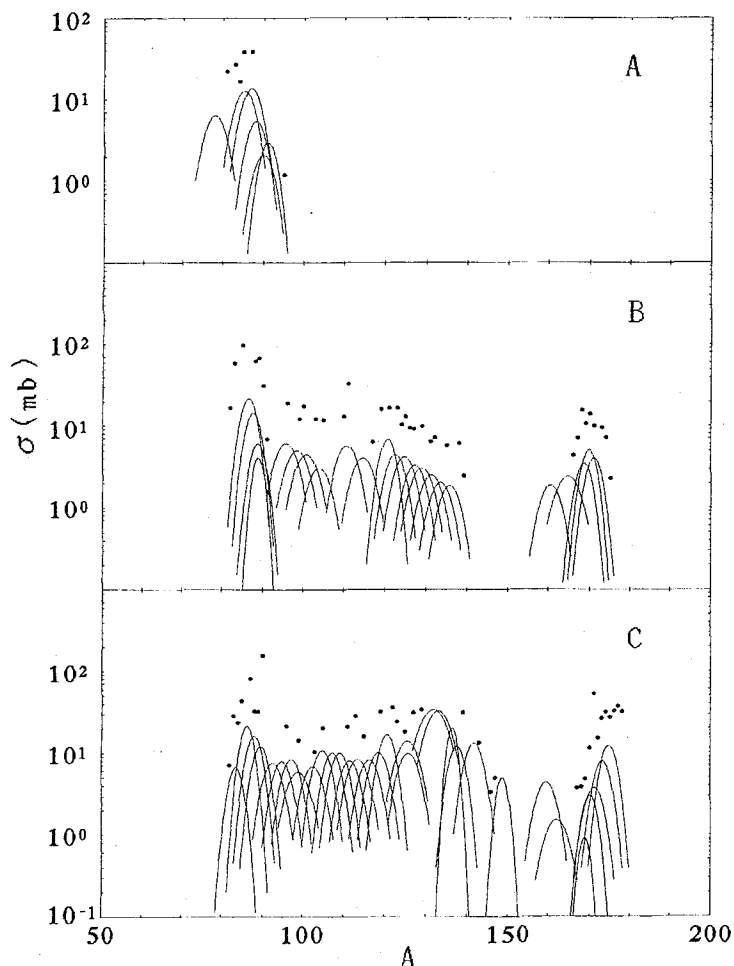
【解析】 測定によって得られたデータよりdecay解析を行い、生成核種を同定し生成断面積を求めた。生成核種は $\beta$ -stability lineをまたがる領域に多く存在しており、質量分布を求めるために電荷分布について調べた。今回解析した質量領域では、電荷分布の半値幅はおおよそ一定であり、最確核電荷( $Z_p$ )と質量( $A$ )の関係は一次式で表わすことができ反応機構の違いを反映するような微細構造は見られなかった。次にこの半値幅と $Z_p$ - $A$ の関係式を用いて、集積収率を補正して独立収率を求めた。こうして各元素毎に求めた独立収率の質量に対する分布がガウス分布に従うと仮定し、同位体分布(Isotopic distribution)を求めた。また、質量をfixした時の核種の独立収率から、その質量での生成断面積を求めた。以上の方法で得た、標的、2枚の捕集箔の同位体分布及び質量分布をFig.1に示す。

【結果及び考察】 本実験は逆kinematicな系で、入射粒子のmomentumが非常に大きいため、蒸発残留核の成分はより前方の捕集箔で多く観測され、標的中には全く確認されなかった。標的中には、targetlikeな深部非弾性反応、及びfissionによる生成物が見られる。また、projectilelikeな深部非弾性反応による生成物は2枚目の捕集箔に顕著に現われている。この結果は、あまりdampされていないprojectilelikeな深部非弾性反応と強くdampされたtargetlikeな生成物とをそれぞれ反映していると思われる。対称質量領域( $A \approx 90$ )にみられる幅の狭いピークは、通常のfissionの様相よりはいわゆるsequential fissionのそれに近いと思われるが、更に検討を加える。

#### 【参考文献】

- 1) K. Lützenkirchen, et al. : Z. Phys., A 317, 55-64 (1984)
- 2) 舩分宏昌 : 大阪大学 修士論文 (1990)

わたなべせいや、たけさこかずひろ、さいとうただし、ばばひろし、おおくぼよしたか、しのはらあつし、たにぐちゆうじん、ふるかわみちあき



《Fig.1》

The isotopic distribution for several elements vs. the mass numbers for the target and the two catcher foils. The points (•) are the total chain yields.

A:Target.

B:Catcher foil next to the target.

C:The other.

SYMMETRIC MASS DIVISION IN THE Ir-COMPOSITE SYSTEM

Seiya WATANABE, Kazuhiro TAKESAKO, Tadashi SAITO, Hiroshi BABA, Faculty of Science, Osaka University, Yoshitaka OHKUBO, The Institute of Physical and Chemical Research, Atsushi SHINOHARA, Eugene TANIGUCHI, Michiaki FURUKAWA, Faculty of Science Nagoya University

We carried out an experiment of a light-target and heavy-projectile combination to investigate the heavy-ion reaction mechanisms under the inverse kinematical condition contrary to usual experiments. A vanadium foil was bombarded with 8.5MeV/u  $^{136}\text{Xe}$  beam. In Fig.1, the isotopic distribution for several elements and the total chain yields observed in the target and the catcher foils are plotted against mass numbers of product nuclides. The peak with a relatively narrow width around mass 90 is very likely attributed to a so called sequential rather than ordinarily fission process, and other reaction mechanisms are also found to exist in the isotopic distribution as indicated in Fig.1.

(阪大理、名大理\*、理研\*\*) ○桐生 大、斎藤 直、横山明彦、  
馬場 宏、谷口勇仁\*、大久保嘉高\*\*

【はじめに】重イオン核反応では、反応に関与する核子が複雑に相互作用しあうため、様々な反応過程を経て終状態へと移行していく。なかでも、クーロン障壁を越える重イオンビームによる核反応では、通常高い励起エネルギーと大きな角運動量を持つ複合核が形成されるため<sup>1)</sup>、他の反応過程からは得ることのできない大変興味深い情報がえられる。本研究では、入射チャンネルの質量対称性に注目し、Niを入射粒子として選び、CuおよびRhをターゲットとすることで対称性の異なる二つの系の比較を試みた。

【実験】理研リングサイクロトロン(RRC) E3bコース落送球照射システムにより、7 MeV/u  $^{58}\text{Ni}$  イオンビーム照射を行った。標的核には、それぞれ、1.84mg/cm<sup>2</sup>のCu箔、及び約2.5mg/cm<sup>2</sup>のRh箔を選択し、キャッチャーとしてはAl箔を利用し、別に、モニターとしてのAl箔照射も行った。照射は同標的核についてそれぞれ長時間、短時間に分けて二度行い、短寿命核種同定の便をはかった。Alモニター及びCuは130分、20分ずつ各々照射した。Rhは72分、25分照射したが、前者は長時間照射によりサポートのポリエステルが熱により融け、キャッチャーとターゲットをはがせず、ひとまとめにして測定せざるをえなかった。ビーム強度は、およそ0.15 から 0.3 particle nAであった。照射終了後、Ge半導体検出器により、 $\gamma$ 線スペクトルを2ヶ月にわたり測定し、生成核種の同定、定量を行った。

【結果及び考察】得られた生成断面積より、核電荷分散ならびに最確核電荷を決定し、質量分布を得た<sup>2)</sup>。ただし、電荷分散はガウス分布に従うものとした。Rhターゲットは、約18mg/cm<sup>2</sup>厚のポリエステルによって支持されたものを用いたため、生成核すべてがほぼターゲット箔中に捕獲された。運動量移行によるキャッチャー中の飛程距離の差を利用した生成核の分離を行うことは<sup>3)</sup>、このため不可能となった。しかし、Cuにおいては、生成核の質量数により、キャッチャー中の分布に明らかな特徴が得られた。質量数が88以上のものは、前方2枚のキャッチャーフォイルのうち最下流側にのみ検出され、質量数79から87の核は、殆ど前方上流側に検出された。また、質量数77以下の核種はほぼ全フォイル中で検出された。Rh、及びCuそれぞれの全質量分布を示したのが、Fig.1、Fig.2である。Fig.1では、質量数62近辺を中心とする大きなピークが見られるが、このピークがはたしてRhとの反応から生じたものか、ポリエステルから生じたものかは、検討を要する。また、質量対称80付近にも、多くの生成核種が検出された。これらは融合分裂反応による可能性が高い。Fig.2では、電荷分散のガウス関数の半値幅を1.57で一定となると仮定し算出した。質量数76辺りの高いピークは幅が極めて小さく通常のfusion-fissionの様相とは大きく異なっており、興味深い。Alキャッチャーとの反応による可能性をモニター反応にて検討したが、その寄与は10%にも満たないため、別に説明を試みる必要がある。そ

きりうまさる、さいとうただし、よこやまあきひこ、ばばひろし、たにぐちゆうじん、  
おおくばよしたか



して、同一Ni入射粒子による対称(Cu)、非対称(Rh) composite系での反応を、二核間の質量の流れの観点から両反応系を比較検討する予定である。

【参考文献】

- 1) R.Bass, "Nuclear Reactions with Heavy Ions", Springer-Verlag, Berlin(1980).
- 2) B.Jackel et al., Z.Phys.A339, 475 (1991).
- 3) H.Kusawake, Master Thesis, Osaka University (1990).

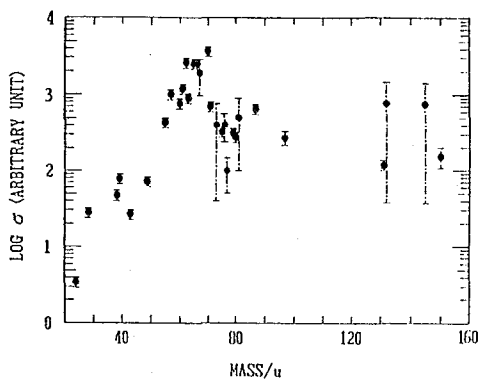


Fig.1 Mass distribution of the 7 MeV/u  $^{58}\text{Ni}$  + Rh system.

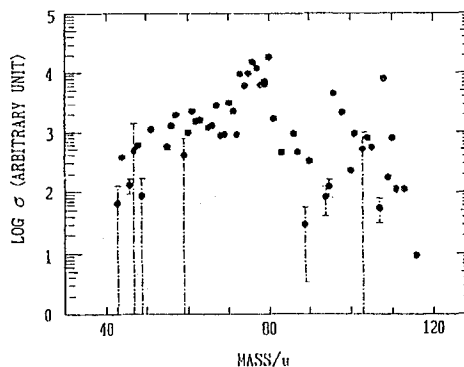


Fig.2 Mass distribution of the 7 MeV/u  $^{58}\text{Ni}$  + Cu system.

INVESTIGATION OF THE 7 MeV/u  $^{58}\text{Ni}$ -INDUCED REACTION ON Cu AND Rh TARGETS

Masaru KIRIU, Tadashi SAITO, Akihiko YOKOYAMA, Hiroshi BABA,

Faculty of Science, Osaka University

Eugene TANIGUCHI, Faculty of Science, Nagoya University

Yoshitaka OHKUBO, The Institute of Physical and Chemical Research

The experiment was performed in the E3b beam course of RIKEN Ring Cyclotron. A 7 MeV/u Ni beam was used to bombard Cu and Rh targets. Cross sections were measured and mass distributions of the systems were obtained. But further studies on reaction process are still required.

(名大理, 愛知医大<sup>1</sup>, 理研<sup>2</sup>, 阪大理<sup>3</sup>, 東大核研<sup>4</sup>)

○倉知淳史, 谷口勇仁, 篠原 厚, 古川路明, 小島貞男<sup>1</sup>, 大久保嘉高<sup>2</sup>,  
安部文敏<sup>2</sup>, 竹迫和浩<sup>3</sup>, 斎藤 直<sup>3</sup>, 柴田誠一<sup>4</sup>

【はじめに】 重イオン反応において、核子間衝突的な高エネルギー領域の反応と複合核的な低エネルギー領域の反応の二つの描像が知られている。しかし、この二つの領域の中間のエネルギー(10~200MeV/u)での反応の描像は十分には知られていない。我々のグループでは中間エネルギー領域の重イオン入射による核反応における反応機構の変化、運動量移行の限界等を調べることを主要な目的とし、多くの反応系について生成物の収率を系統的に測定する実験を行っている。今回、核分裂の可能性を持つ系として金ターゲットを選び、 $\text{N}$ ,  $\text{Ar}$ を入射粒子として実験を行った。これらの系での入射粒子の変化による生成断面積、運動特性の変化について議論する。

【実験】 照射は理化学研究所E3bコース落送球照射装置を用いて行った。22.5 $\mu\text{m}$ 厚のAu箔をターゲットとし、アルミニウム、マイラーまたはカプトン箔のキャッチャーではさみ照射スタックとした。 $^{14}\text{N}$ (135MeV/u),  $^{15}\text{N}$ (70MeV/u),  $^{40}\text{Ar}$ (59MeV/u),  $^{40}\text{Ar}$ (38MeV/u)を入射粒子としそれぞれ1~2時間及び10分の二通りの照射を行った。照射終了後にスタックを分解し、それぞれの $\gamma$ 線を非破壊法により1~3ヶ月間測定した。得られたスペクトルより、生成核種の同定及び定量を行った。

【結果及び考察】 スタック中の核種の存在量から生成物の生成断面積及び反跳飛程を得た。またTwo Step Model<sup>1)</sup>を用いて反跳飛程から生成物の運動特性を求めた。例として $^{14}\text{N}$ (135MeV/u)及び $^{15}\text{N}$ (70MeV/u)入射による生成物の生成断面積をFig.1、反跳飛程(FW)より求めた運動量移行量をFig.2に示す。これらの核種は、飛程がごく小さい質量数185~196の周辺反応生成物、質量数120~180の核破砕反応生成物、等方的に分布する大きな運動成分を持つ質量数70~100の核分裂生成物に分類できる。Fig.1よりこのエネルギー領域の窒素による反応ではエネルギーの増加にしたがってフラグメンテーション部分の傾きが小さくなり、核分裂生成物の収率が減少することがわかる。また周辺反応の収率には大きな変化は認められない。さらにFig.2より入射エネルギーと共に生成物への運動量移行が減少することが示される。次に $^{40}\text{Ar}$ (59MeV/u)を入射粒子とした反応を窒素入射による反応と比較する。周辺反応起源の生成物は $^{40}\text{Ar}$ による反応で多く生成される。またフラグメンテーション部分の傾きは $^{14}\text{N}$ (135MeV/u)による反応とほぼ同じなのに対し、核分裂生成物の生成断面積は大きくなっている<sup>2)</sup>。講演では $^{40}\text{Ar}$ (38MeV/u)の結果を加え、生成断面積及び運動量移行の入射エネルギーによる変化を窒素入射とアルゴン入射の場合で比較する。

【参考文献】 1) L. Winsberg, Nucl. Instrum. Methods, 150, 465 (1978).

2) 小島ら, 第63回日本化学会春季年会講演予稿集 講演番号3C829

くらちじゅんじ, たにぐちゆうじん, しのはらあつし, ふるかみちあき, こじまさだお,  
おおくぼよしたか, あんべふみとし, たけさこかずひろ, さいとうただし, しばたせいいち

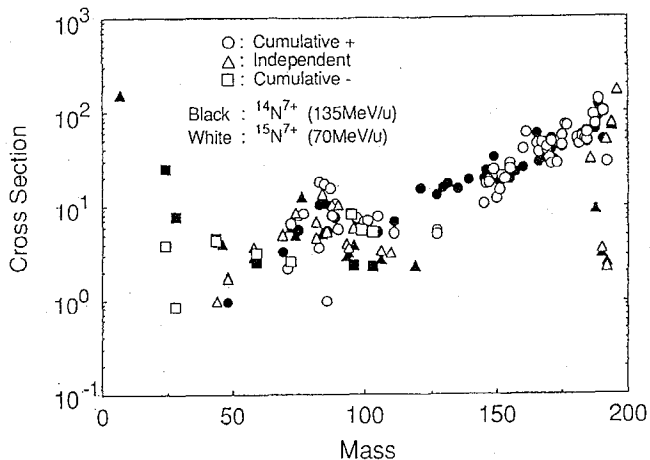


Fig.1 Variation of measured cross sections with mass number in the interaction of  $^{197}\text{Au}$  with  $^{14}\text{N}(135\text{MeV/u})$  (solid) and  $^{15}\text{N}(70\text{MeV/u})$  (open).

Symbols denote yield type,

- , ○ : cumulative yield with  $\beta^+$  decay,
- ▲, △ : independent yield,
- , □ : cumulative yield with  $\beta^-$  decay.

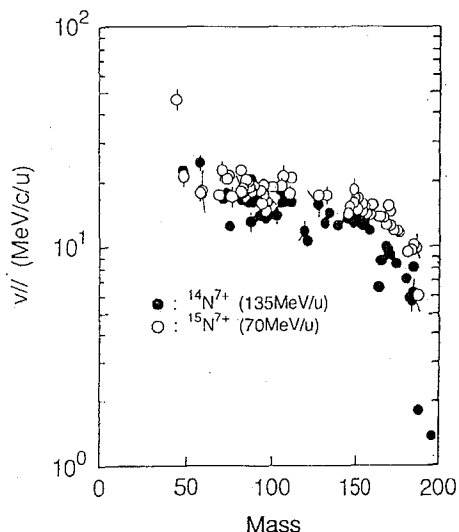


Fig.2 Variation of linear momentum transfer with mass number for the interaction of  $^{197}\text{Au}$  with  $^{14}\text{N}(135\text{MeV/u})$  (solid) and  $^{15}\text{N}(70\text{MeV/u})$  (open)

$^{197}\text{Au}$  with  $^{14}\text{N}(135\text{MeV/u})$  (solid) and  $^{15}\text{N}(70\text{MeV/u})$  (open)

### NUCLEAR REACTION PRODUCTS IN THE INTERACTION OF $^{197}\text{Au}$ AND INTERMEDIATE ENERGY HEAVY IONS $^{14}\text{N}$ , $^{15}\text{N}$ AND $^{40}\text{Ar}$

Junji KURACHI, Eugene TANIGUCHI, Atsushi SHINOHARA, Michiaki FURUKAWA, Faculty of Science, Nagoya University

Sadao KOJIMA, Aichi Medical University

Yoshitaka OHKUBO, Fumitoshi AMBE, The Inst. Phys. Chem. Res. (RIKEN)

Kazuhiro TAKESAKO, Tadashi SAITO, Faculty of Science, Osaka University

Seiichi SHIBATA, Institute for Nuclear Study, The University of Tokyo

Au targets were irradiated with  $^{14}\text{N}(135\text{MeV/u})$ ,  $^{15}\text{N}(70\text{MeV/u})$ ,  $^{40}\text{Ar}(59\text{MeV/u})$  and  $^{40}\text{Ar}(38\text{MeV/u})$  ions. Formation cross sections and recoil ranges of the target residues were measured by activation method. Linear momentum transfer ( $v_{//}$ ) and isotropic momentum component ( $V$ ) were deduced from the recoil ranges by means of two step vector model. The target residues were classified into fission, spallation and peripheral reaction products on the basis of their recoil properties. Reaction mechanism will be discussed according to these results.

# 1A13

## V, Cu, Nb及びIの中間エネルギー重イオン核反応

### - 運動量移行の入射粒子・エネルギー依存性 -

(名大理, 愛知医大<sup>1</sup>, 理研<sup>2</sup>, 阪大理<sup>3</sup>, 東大核研<sup>4</sup>) ○谷口勇仁,  
倉知淳史, 篠原 厚, 古川路明, 小島貞男<sup>1</sup>, 大久保嘉高<sup>2</sup>,  
安部文敏<sup>2</sup>, 竹迫和浩<sup>3</sup>, 斎藤 直<sup>3</sup>, 柴田誠一<sup>4</sup>

【はじめに】 我々のグループでは, 様々なターゲットと中間エネルギー(10~200MeV/u)の重イオンビームで核反応を起こし生成物の収率分布を放射化学的手法で系統的に調べている。本研究では, V, Cu, Nb, Iのターゲットと<sup>40</sup>Ar (38, 59, 95MeV/u), <sup>15</sup>N (70MeV/u) および<sup>14</sup>N (135MeV/u) ビームとの反応系について, 平均反跳飛程から運動量移行などの系統的变化を求め, 質量分布の結果とあわせて反応機構に関する知見を得ることを目的とした<sup>1)</sup>。ここでは特にフラグメンテーション生成物の生成機構に重点をおいて考察した結果を報告する。

【実験】 照射には理研リングサイクロトロンE3 bコースの落送球照射装置<sup>2)</sup>を使用した。ターゲットとして10-30μm厚の金属箔を用い, その前後にターゲットから反跳する生成物を捕らえるためにマイラーもしくはアルミニウムのキャッチャーfoilをおいてスタックとし, 重イオンを照射した。照射後ターゲットは非破壊のまま約3カ月間にわたりγ線測定を行った。その後decay解析により, 箔毎の生成核種の同定・定量を行い, 断面積・平均反跳飛程を求めた。

【結果及び考察】 Fig.1に実験結果の例として, Cu + <sup>14</sup>N (35, 135MeV/u) 及び<sup>15</sup>N (70MeV/u) で観測されたA = 20~55の核種につき, 得られた断面積から荷電分布を考慮して求めた質量分布曲線を示した。フラグメンテーション部分の傾きは入射粒子のエネルギーが上がるにつれてより緩やかになってゆき, 励起エネルギーの増大を示している<sup>3)</sup>。またFig.2には, 平均反跳飛程より求めた平均運動量移行量を, フラグメンテーション部分と思われる代表的な核種について平均をとり, 複合核の運動量に対する割合とし, 入射粒子のエネルギーに対してプロットした。Ar, Nとも同じ傾向を示し, 入射エネルギーが増大するとP/P<sub>cn</sub>は減少する。しかし, 銅ターゲットに着目すると入射エネルギーが減少するにつれてArはNより高い値をとるようになる。また同一エネルギーにおいて, ターゲットで比較してみると, Iはいずれも高い値をとっている。講演では, フラグメンテーション部分における平均運動量移行量と励起エネルギーの入射粒子に対する依存性について討論したい。

#### 【参考文献】

- 1) 谷口ら, 第35回放射化学討論会講演要旨 1A10 ; 篠原ら, 同要旨 1A11
- 2) S.Ambe, et al., Chem. Lett., 1991, 149.
- 3) J.B.Cumming et al., Phys. Rev. C17 1632(1978)

たにぐちゆうじん,くらしじゅんじ,しのはらあつし,ふるかわみちあき,こじまさだお,  
おおくぼよしたか,あんべふみとし,たけさこかずひろ,さいとうただし,しばたせいいち

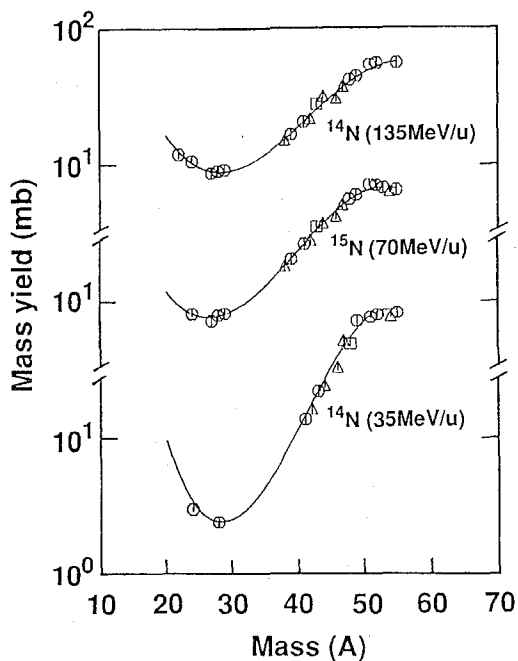


Fig.1. Mass-yield distributions in the interaction of natural copper with nitrogen ions. (  $\circ$  :observed nuclides  $\leq 30\%$   $\triangle$  :observed nuclides  $\geq 30\%$   $\square$  :observed nuclides  $\geq 60\%$  )

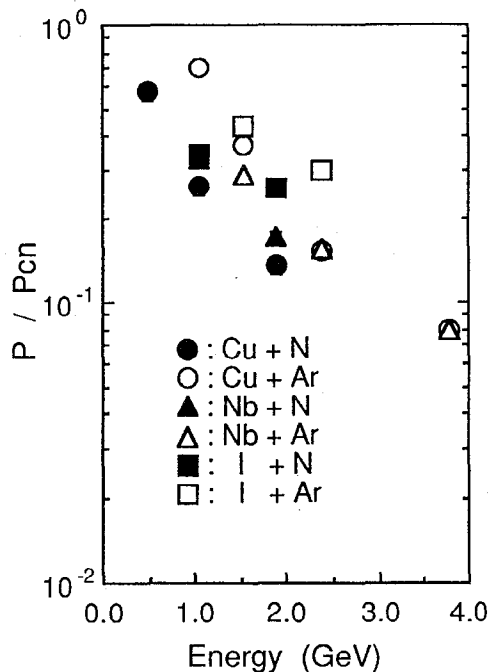


Fig.2. Dependence of P/Pcn for fragmentation products on incident energy.

NUCLEAR REACTIONS WITH INTERMEDIATE ENERGY HEAVY IONS ON V, CU, NB AND I  
- THE DEPENDENCE ON PROJECTILE AND TARGET -

Eugene TANIGUCHI, Junji KURACHI, Atsushi SHINOHARA, Michiaki FURUKAWA,

Faculty of Science, Nagoya University

Sadao KOJIMA, Aichi Medical University

Yoshitaka OHKUBO, Fumitoshi AMBE, The Inst. Phys. Chem. Res. (RIKEN)

Kazuhiro TAKESAKO, Tadashi SAITO, Faculty of Science, Osaka University

Seiichi SHIBATA, Institute for Nuclear Study, The University of Tokyo

Target residues from the interaction of V, Cu, Nb and I with  $^{40}\text{Ar}$  (38, 59 and 95 MeV/u),  $^{15}\text{N}$  (70 MeV/u) and  $^{14}\text{N}$  (135 MeV/u) have been measured using the activation technique. Mass yields, charge distribution, and mean longitudinal momentum transfer were deduced from the experimental data. In the target fragmentation products, the change of excitation energy and mean longitudinal momentum transfer for different irradiation conditions will be discussed.

(阪大理・理研\*・名大理\*\*) ○竹迫和浩・斎藤 直・艸分宏昌  
横山明彦・馬場 宏・大久保嘉高\*・篠原 厚\*\*・古川路明\*\*

【はじめに】 中エネルギーにおいては核破碎反応が支配的かつ興味の持たれる核反応であり、これまでに様々な研究がなされてきた。

主に軽イオンを入射粒子とする系における実験の結果、標的核の破碎生成物について質量収率  $Y(A)$  は、

$$Y(A) \propto \exp(pA) \quad (1)$$

と表されることが見出されている<sup>1)</sup>。このパラメータ  $p$  は入射粒子や標的核によらず入射エネルギーのみに依存し、しかも、およそ 1GeV を超える入射エネルギーにおいては不変であることが実験的に確かめられている。

重イオンを入射粒子とする系についてもこの limiting behavior が成り立つという報告がなされているが<sup>2)</sup>、その数はまだ少なく、我々はこの behavior の検証を目的として実験を行った。

【実験】 照射は理研リングサイクロトロン E 3 b コース落送球照射システムを用いて行った。標的としてはモノアイソトピックな  $^{141}\text{Pr}$  及び  $^{165}\text{Ho}$  の箔を用い、それらを適当な厚みの Kapton, Mylar, またはアルミニウムの箔で挟みスタックとした。入射粒子と標的核との組合わせ及び入射エネルギーは Table 1 に示した通りである。照射後、箔毎に分離して非破壊  $\gamma$  線スペクトロメトリを行った。

【結果】  $2.36\text{GeV-}^{40}\text{Ar}$  及び  $3.80\text{GeV-}^{40}\text{Ar}$  を入射粒子とする系における集積収率については、明らかに式(1)にしたがう様子が見てとれた。それ以下のエネルギーの系では、必ずしも同式にしたがうとは言えないまでも、やはりそれに近い様相が確認された。各々の系で得られたパラメータ  $p$  の値を Fig.1 に示す。本実験でも  $p$  の limiting behavior が確認されたと言える。また、得られた limiting value は Cumming ら<sup>2)</sup> による値と良い一致を示している。このことから、重イオンを入射粒子とする系を含めて、入射粒子と標的核の組合せによらず、およそ 1GeV を越えるエネルギーに対して  $p$  の値は一定であることが確認された。

我々は、この limiting behavior は核温度に上限が存在するために観測されると考えている。一核子当たりの蒸発に要するエネルギー  $E_{ev}$ 、核の励起エネルギー  $U$ 、level density parameter  $a$ 、及び核温度  $T$  の間に、

$$p = E_{ev} / U \quad (2)$$

$$U = a T^2 \quad (3)$$

なる関係式<sup>3)</sup> が成り立つとして計算した核温度の値を Table 1 に示す。 $p$  の limiting value に対する核温度として約 5MeV 前後の値が得られたが、これは理論的な予測と矛盾しない。

たけさこかずひろ、さいとうただし、くさわけひろあき、よこやまあきひこ、ばばひろし  
おおくぼよしたか、しのはらあつし、ふるかわみちあき

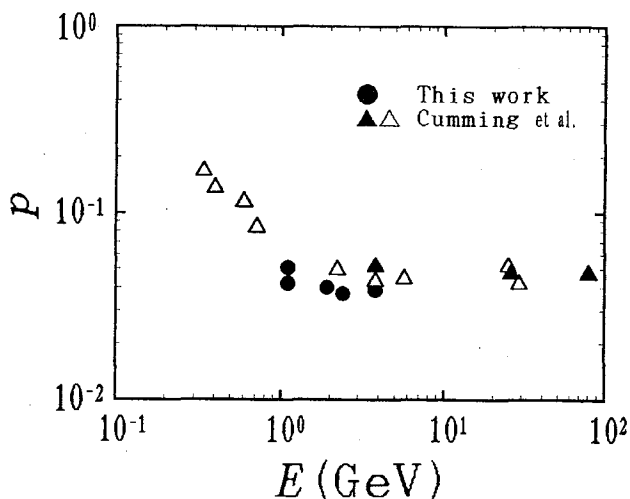
【参考文献】

- 1) G. Rudstam. Z. Naturforsch., 21a, 1027 (1966).
- 2) J.B. Cumming et al., Phys. Rev., C17, 1632 (1978).
- 3) A.Y. Abul-Magd et al., Phys. Rev., C34, 113 (1986).
- 4) S. Shlomo and J.B. Natowitz, Phys. Rev., C44, 2878 (1991).

Table 1. Parameter  $p$  and deduced nuclear temperature.

Nuclear System	Incident Energy (GeV)	$p$ ( $10^{-2}$ )	$T$ (MeV)
$^{15}\text{N} + ^{141}\text{Pr}$	1.05	$4.22 \pm 0.15$	$5.18 \pm 0.11$
$^{15}\text{N} + ^{165}\text{Ho}$	1.05	$5.11 \pm 0.72$	$4.28 \pm 0.42$
$^{14}\text{N} + ^{165}\text{Ho}$	1.89	$\sim 4.0$	$\sim 5.0$
$^{40}\text{Ar} + ^{141}\text{Pr}$	2.36	$3.72 \pm 0.12$	$5.58 \pm 0.11$
$^{40}\text{Ar} + ^{141}\text{Pr}$	3.80	$3.86 \pm 0.10$	$5.46 \pm 0.09$

Fig.1. Dependence of the parameter  $p$  on incident energy. Circles represent data in this work, and triangles are data from Ref. 2. Closed marks mean the systems with heavy-ion projectile, and open marks light-ion projectile.



TARGET FRAGMENTATION OF  $^{141}\text{Pr}$  AND  $^{165}\text{Ho}$  INDUCED BY HEAVY PROJECTILES  
 Kazuhiro TAKESAKO, Tadashi SAITO, Hiroaki KUSAWAKE, Akihiko YOKOYAMA,  
 Hiroshi BABA, Faculty of Science, Osaka University

Yoshitaka OHKUBO, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)  
 Atsushi SHINOHARA, Michiaki FURUKAWA, Faculty of Science, Nagoya University

For light projectiles, the relationship  $Y(A) \propto \exp(pA)$  holds in the intermediate energy region, where  $Y(A)$  is the mass yield and  $A$  is the mass number of the target fragments. It has also been tentatively testified that the parameter  $p$  decreases as energy increases until about 1 GeV, above which the parameter behaves as a constant. We performed experiments to test this limiting behavior with heavy projectiles, and obtained the  $p$  values which agree with those in the literature. We expect that the limiting behavior is due to the appearance of the upper limit of the nuclear temperature.

(高エネ研) ○沼尻正晴 三浦太一 沖 雄一 鈴木健訓  
近藤健次郎 田中万博 家入正治 高崎 稔

## 1 はじめに

高エネルギー加速器施設ではビーム損失によって加速器構造体や周辺機器内に様々な核種の残留放射能が生成する。これらの放射化に伴い加速器保守作業等による被曝などの問題が生じている。

入射粒子と原子核との反応は、入射粒子のエネルギーが数百 MeV以上になると核破碎反応が主となり、多種多様な核種が生成する。また、生成核種の断面積は、数 GeV 以上で入射エネルギーに依存しないことが知られている。これまで核破碎反応による残留核の生成断面積は、陽子について数百 MeV から 800 GeV までのエネルギー範囲で測定されているが、断片的なデータがほとんどで系統的に生成核種の断面積を測定したデータは少ない。特に重陽子についての生成断面積のデータは、非常に少ないのが現状である。

本研究では、高エネルギー加速器施設の重陽子加速に伴う残留放射能への影響を調べるため、高エネルギー重陽子を Ni, Cu などの様々な核種に照射し、核破碎反応で生成した核種の断面積を求めた。本講演では、加速器構造体の主な元素である Fe とその近傍の中重核標的について、重陽子によって生成した核種の生成断面積を他の重陽子の実験結果 [1] 及び陽子による実験結果 [2] と比較、検討を行う。

## 2 実験

高エネルギー物理学研究所 (KEK) の 12 GeV 陽子シンクロトロンから取り出された重陽子ビームを用いて Al から Pb までの 17 種類の金属標的を EP2 取り出しライン上の 2 カ所に分け、原子番号の小さいものを上流側にして照射を行った。標的の厚さは  $7 \sim 100 \text{ mg/cm}^2$  である。重陽子のエネルギーは 10 GeV (核子あたり 5 GeV) であった。2 カ所で照射した重陽子数は 1.6 および  $1.2 \times 10^{14}$  個 (照射時間、31 分) で、これは Al の放射化による  $^{27}\text{Al}(d, 3p2n)^{24}\text{Na}$  反応の断面積を用いて求めた。ここでの断面積として 7.3 GeV の  $14.7 \pm 1.2 \text{ mb}$  [1], 2.33 GeV の  $15.25 \pm 1.5 \text{ mb}$  [3] の平均値である 15 mb を用いた。照射中のビーム強度は SEC (二次電子チェンバー) でモニターし、その変動は僅かであった。

## 3 結果と考察

照射した標的核からの  $\gamma$  線を Ge 検出器と PHA によって経過時間を変えて測定した。得られたスペクトルの  $\gamma$  線エネルギーと計数率の変化から核種を同定し、

ぬまじりまさはる、みうらたいち、おきゆういち、すずきたけのり、  
こんどうけんじろう、たなかかずひろ、いえいりまさはる、たかさきみのる



半減期、検出効率、 $\gamma$ 線放出率から生成断面積を算出した。

標的核のFe, Co, Ni, Cuについて得られた断面積とKEKの12GeV陽子における生成断面積 [2] との比を図1、2に示す。 ${}^7\text{Be}$ 及び標的核に近い核種を除いた破碎反応領域での断面積の比を平均した値は1.6-1.8であった。これらの比は、重陽子及び陽子の全断面積の推定値の比とほぼ一致している。 [4]

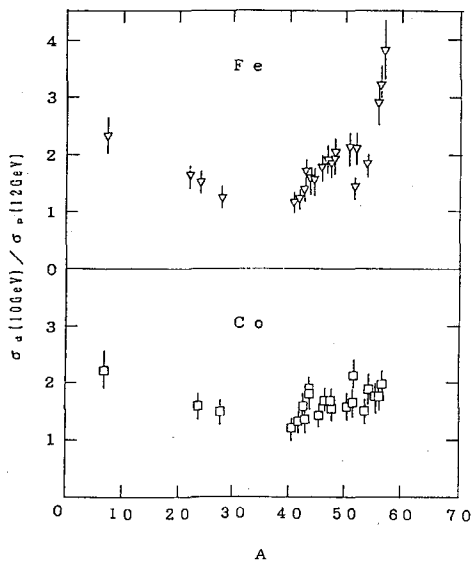


Fig. 1. The ratios of the cross section of 10GeV deuterons to 12 GeV protons for Fe and Co.

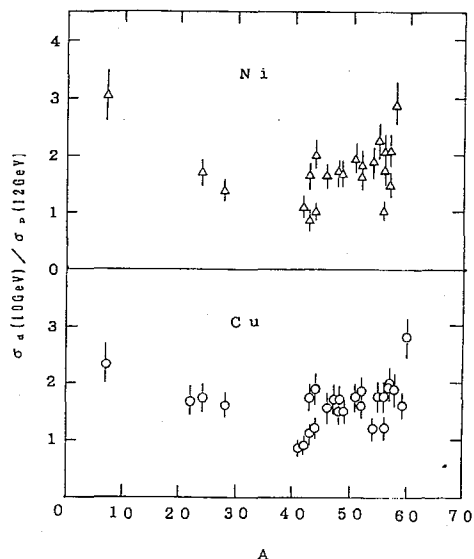


Fig. 2. The ratios of the cross section of 10GeV deuterons to 12 GeV protons for Ni and Cu.

#### 参考文献

- [1] P.Kozma and J.Kliman, J. Phys. G:Nucl. Part. Phys., 16, 45 (1990).
- [2] T.Asano et al., Phys. Rev. C28, 1718 (1983).
- [3] J.Banaigs et al., Nucl. Instrum. Methods, 95, 307 (1971).
- [4] H.H.Heckmann et al., Phys. Rev. C17, 1735 (1978)

NUCLEAR REACTIONS OF HIGH ENERGY DEUTERONS WITH MEDIUM MASS TARGETS  
 Masaharu NUMAJIRI, Taichi MIURA, Yuichi OKI, Takenori SUZUKI,  
 Kenjiro KONDO, Kazuhiro TANAKA, Masaharu IEIRI, and Minoru TAKASAKI  
 National Laboratory for High Energy Physics

Nuclear reaction cross sections of 10 GeV deuterons with medium mass targets were measured by the  $\gamma$ -ray spectroscopy of radio nuclides. Comparing the results with the cross sections of 12 GeV protons, we obtained the ratio of cross sections between 1.6 and 1.8 for Fe, Co, Ni, and Cu.

(金沢大理、東大核研<sup>\*</sup>、名大理<sup>\*\*</sup>、追手門学院大経<sup>\*\*\*</sup>) ○大浦泰嗣、川口浩一、  
S. R. サーカー、坂本浩、柴田誠一<sup>\*</sup>、古川路明<sup>\*\*</sup>、藤原一郎<sup>\*\*\*</sup>

【序】 我々のグループは、中高エネルギー領域での光核反応のシステマティクスを調べている。光核破砕反応については、重核での問題が残るものの、かなり様相が明らかになってきた<sup>1)</sup>。一方、 $\pi$ 放出光核反応においては、これまで、 $^{51}\text{V} \sim ^{209}\text{Bi}$ でモノアイソトピックな標的核を選び、反応収率の照射エネルギー及び標的核の質量 ( $A_T$ ) 依存性を調べてきた<sup>2)</sup>。その結果、 $(\gamma, \pi^- x n)$  収率の  $A_T$  依存性は、 $x \geq 1$  ではどの  $x$  の収率も急激な立ち上がりを見せ、 $A_T \geq 100 \sim 200$  で緩やかな増加となり、さらに、 $A_T \geq 200$  では減少傾向を示すことを見いだした。一方、 $(\gamma, \pi^-)$  収率と  $(\gamma, \pi^+)$  収率は、 $A_T$  の増加と共に緩やかに増加し ( $\propto A_T^{2/3}$ )、その比は約5であることを示した。

今回は標的核に  $^{88}\text{Sr}$ 、 $^{59}\text{Co}$ 、 $^{41}\text{K}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{11}\text{B}$ 、 $^7\text{Li}$  を選び、反応収率を測定し、上記のシステマティクスがこれらの軽核でも成り立つのかどうかを調べたところ、新たな様相を示すことが明らかになりつつあるので報告する。

【実験】 今回測定した反応収率は、以下の通りである。

- ①  $^{88}\text{Sr} (\gamma, \pi^-) ^{88}\text{Y}$
- ②  $(\gamma, \pi^+) ^{88}\text{Rb}$
- ③  $^{59}\text{Co} (\gamma, \pi^- x n) ^{59-x}\text{Ni} \quad x = 2, 3$
- ④  $(\gamma, \pi^+) ^{59}\text{Fe}$
- ⑤  $^{41}\text{K} (\gamma, \pi^+) ^{41}\text{Ar}$
- ⑥  $^{27}\text{Al} (\gamma, \pi^+) ^{27}\text{Mg}$
- ⑦  $^{11}\text{B} (\gamma, \pi^-) ^{11}\text{C}$
- ⑧  $^7\text{Li} (\gamma, \pi^-) ^7\text{Be}$

照射試料は、試薬特級の塩化物または金属粉末を円板状に加圧整形して作成した。照射は、東北大核理研電子ライナックおよび東大核研電子シンクロトロンで行った。照射後、Sr、Coは化学分離後、その他はそのまま $\gamma$ 線を測定した。実験の詳細、データ解析法等は前報<sup>2)</sup>とおりである。

【結果と考察】 Fig. 1およびFig. 2に収率曲線の例として $^{27}\text{Al} (\gamma, \pi^+) ^{27}\text{Mg}$ と $^{11}\text{B} (\gamma, \pi^-) ^{11}\text{C}$ の場合についてそれぞれ示した。得られた収率曲線の特徴は、これまでと同様である。前者の収率は、Nydahl and Forkman<sup>3)</sup>、Nogaら<sup>4)</sup>、Blomqvistら<sup>5)</sup>により報告されている。我々の測定値(正味値)は、 $E_0 = 250 \text{ MeV}$ 以上でNydahlらとNogaらの報告値より低く、Blomqvistらの報告値よりも大きい。

Fig. 3に $(\gamma, \pi^-)$ と $(\gamma, \pi^+)$ の $E_0 = 800 \text{ MeV}$ の収率の $A_T$ 依存性をこれまでの

おおうらやすじ、かわぐちこういち、S. R. サーカー、さかもとこう、しばたせいいち、ふるかわみちあき、ふじわらいちろう

結果とともに示した。 ${}^7\text{Li}(\gamma, \pi^-){}^7\text{Be}$ の収率は二次反応の寄与を補正してない予備的な値である。 $(\gamma, \pi^-)$ 、 $(\gamma, \pi^+)$ ともに以前の我々の報告と違い、収率の $A_T$ 依存性がないように思われる。また、その比は、以前同様約5である。この結果の物理的解釈は現在考察中である。

- 1) S.R.Sarkar et al., Radiochim. Acta. 55, 113 (1991). S.R.Sarkar et al., Radiochim. Acta. 55, 139 (1991). S.R.Sarkar et al., Radiochim. Acta. to be published.
- 2) K.Sakamoto et al., Nucl. Phys. A501, 693 (1989). K.Sakamoto et al., Phys.Rev.C42, 1545 (1990). 及び第29,30,31,32,33,35回放射化討論会など
- 3) G.Nydahl and B.Forkman, Nucl. Phys. B7, 97 (1968).
- 4) V.I.Noga et al., Sov. J. Nucl. Phys. 14, 506 (1972).
- 5) I.Blomqvist et al., Phys. Rev. C15, 988 (1977).

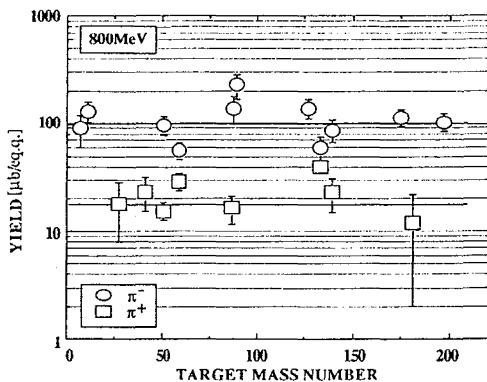
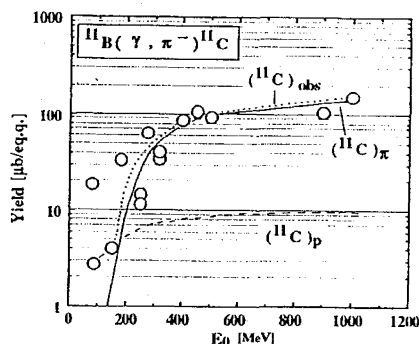
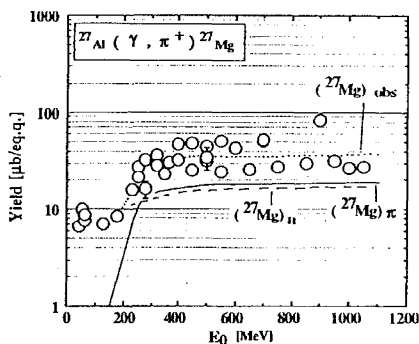


Fig.1 Variation of the observed yields of  ${}^{27}\text{Al}(\gamma, \pi^+){}^{27}\text{Mg}$  as a function of  $E_0$ .

Fig.2 Variation of the observed yields of  ${}^{11}\text{B}(\gamma, \pi^-){}^{11}\text{C}$  as a function of  $E_0$ .

Fig.3 Variation of the yields of  $(\gamma, \pi^-)$  and  $(\gamma, \pi^+)$  reactions as a function of target mass  $A_T$ .

#### SYSTEMATICS OF PHOTOPION REACTION - SPECIALLY OF LIGHT NUCLEI -

Yasuji OURA, Koichi KAWAGUCHI, Samir Ranjan SARKAR, and Koh SAKAMOTO, Faculty of Science, Kanazawa University.

Seiichi SHIBATA, Institute for Nuclear Study, University of Tokyo.

Michiaki FURUKAWA, Faculty of Science, Nagoya University.

Ichiro FUJIWARA, School of Economics, Otemongakuin University.

Nuclide yields were measured for photopion reactions of  ${}^{88}\text{Y}$ ,  ${}^{59}\text{Co}$ ,  ${}^{41}\text{K}$ ,  ${}^{27}\text{Al}$ ,  ${}^{11}\text{B}$  and  ${}^7\text{Li}$  to compare photopion systematics obtained from heavier targets. It was found that photopion yields from  $(\gamma, \pi^\pm)$  reactions appear to be independent of target mass and the ratio of  $\sigma(\pi^-)/\sigma(\pi^+)$  is approximately 5 all through the studied  $A_T$ .

(都立大理) ○中本忠宏・川田 知・北川 進・片田元己・佐野博敏

I 混合原子価三核カルボン酸鉄錯体は、3つの鉄原子の中心に酸素イオンが配位し、2つの鉄原子間を2つのカルボン酸が架橋配位した独特の構造を持っている。この錯体中の3つの鉄原子の酸化状態は形式的に2価、3価、3価であるが、環境が非常に似ているならば3価の鉄原子3個と過剰電子1個とみなすこともできる。そのような場合には過剰電子は熱的な励起を受け、鉄原子間のポテンシャル障壁を乗り越えて移動することが可能であり、このような過剰電子の鉄原子間での移動、すなわち鉄原子の原子価揺動を検出することはメスバウアー分光法が得意とするところである。鉄57メスバウアー分光法はおよそ $10^{-7}$  secの固有時間スケールを有しており、その周辺で電子移動速度が変化するならばスペクトルの線形に変化がみられる。そして、電子の移動速度が固有時間スケールより十分速くなると、平均化されたスペクトル線形を示すようになる。このような平均化現象について、以前は過剰電子のホッピングによるものとして考えられていたが、D.N.Hendrickson らの研究により、最近では分子間の相互作用を通じた協同現象であると考えられるようになった<sup>1)</sup>。我々もこれまで、長鎖アルキル基をもつ混合原子価三核カルボン酸鉄錯体について、その原子価状態を調べてきたが<sup>2)</sup>、今回はカルボン酸配位子としてシアノ酢酸(NCCH<sub>2</sub>COOH)を導入することができたので、その原子価状態について報告する。

II 錯体 [ $\text{Fe}_3\text{O}(\text{NCCH}_2\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3$ ] の合成は以下の方法で行った。シアノ酢酸(NCCH<sub>2</sub>COOH) 4.3 g(0.05 mol)及び水酸化ナトリウム 2 g(0.05 mol)を水20 mlに溶かし、塩化鉄(II) 4水和物( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 5 g(0.025 mol)を水20 mlに溶解させ、これらの溶液を混合し、直径10 cm、深さ2 cmのシャーレに移した。ろ紙で蓋をして1日放置後、赤い濁りが生じたのでろ過し、ろ液を元のシャーレに戻し再び放置した。さらに1日後、微結晶の集まりによる結晶状の塊が生じたがこれもろ別し、三度ろ液をシャーレに移し放置しておくこと、1~2週間かかって褐色の針状結晶が成長した。X線構造解析はマックスサイエンス社製四軸型単結晶回折計(MXC18)で行った。メスバウアー分光法の測定は<sup>57</sup>Co(Rh)を線源として、通常の方法で行った。

III 表1に錯体の結晶学的データを示した。結晶系はきわめて菱面体に近いが三斜晶系である。錯体分子の構造は、図1が示すようにきわめて3回対称に近く、実際ごく一部の原子の温度因子が対称性を下げていること除外すれば、誤差範囲内で3回対称とみなすことができる。また表2より鉄原子の第一配位圏内の環境も誤差範囲内で等価である。図2のメスバウアー分光法スペクトルは室温では平均原子価状態であることを示しており、構造が3回対称に近いことと矛盾しない。また低温では2価と3価が区別できる混在原子価状態であり、温度に依存する原子価平均化現象を示すことがわかった。モノクロ酢酸-水の系では、無水物は平均原子

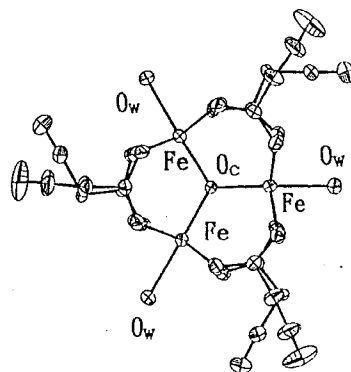


Fig. 1. ORTEP drawing of the complex.

なかもとただひろ・かわたさとし・きたがわすすむ・かただもとみ・さのひろとし

Table 1. Crystallographic Data

formula	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{NCCH}_2\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$
fw	742.03
crystal size, mm	$0.70 \times 0.40 \times 0.30$
crystal system	triclinic
space group	$\text{P}\bar{1}$
a, Å	12.248(5)
b, Å	12.292(6)
c, Å	12.244(4)
$\alpha$ , deg	109.52(4)
$\beta$ , deg	109.42(3)
$\gamma$ , deg	109.56(4)
volume, Å <sup>3</sup>	1418(1)
Z	2
$d_{\text{calcd}}$ , g·cm <sup>-3</sup>	1.73
temp, K	293
radiation; $\lambda$ , Å	Mo K $\alpha$ ; 0.71069
R, R <sub>w</sub>	0.041, 0.057

価状態を示さないが、3水和物は温度に依存する原子価状態を示すことから、水和分子の効果が期待されている<sup>3)</sup>。今回のシアノ酢酸錯体は無水物であるが、一部のシアノ基の窒素原子と、隣接する分子の水配位子の水素原子との間に水素結合があり、結晶内に広がるネットワークを形成していることは、錯体分子自身を通じた相互作用が原子価平均化現象に関与していることを暗示している。

最後に、X線構造解析は都立大学菊地耕一博士の協力をなくしてはなし得ませんでした。ここについて感謝の意を表します。また、多大の便宜を与えられた池本勲教授に感謝いたします。

## References

- 1) H. G. Jang *et al.*, *Inorg. Chem.*, 29(1990)3547; and references cited there in.
- 2) T. Nakamoto *et al.*, *Chem. Lett.*, (1991)1323.
- 3) T. Sato *et al.*, 63rd National Meeting of the Chemical Society of Japan, Osaka, March 1992, Abstr., No. 3P13

## MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY ON MIXED-VALENCE STATES OF TRINUCLEAR IRON CARBOXYLATE

Tadahiro NAKAMOTO, Satoshi KAWATA, Susumu KITAGAWA, Motomi KATADA,<sup>+</sup> and Hirotoishi SANŌ

*Faculty of Science, Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University*

<sup>+</sup>*Radioisotope Research Center, Tokyo Metropolitan University*

A new mixed-valence trinuclear iron carboxylate complex with cyanoacetato ligands,  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{NCCH}_2\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ , was synthesized and the crystal structure of the complex was determined by means of X-ray diffraction. The crystal is triclinic, space group  $\text{P}\bar{1}$ . Although the complex does not sit on symmetry center, the three iron atoms in a molecule are almost equivalent. Mössbauer spectrum of the complex shows a temperature-dependent valence delocalization. A hydrogen-bond network in the crystal suggests that intermolecular interactions through the hydrogen-bond play an important role in the valence delocalization.

Table 2. Bond Distances and Angles of Central Atoms

Distances / Å		
Fe <sub>1</sub> - O <sub>C</sub>	1.892(2)	
Fe <sub>2</sub> - O <sub>C</sub>	1.891(2)	
Fe <sub>3</sub> - O <sub>C</sub>	1.892(3)	
-----		
Fe <sub>1</sub> - O <sub>w1</sub>	2.120(3)	
Fe <sub>2</sub> - O <sub>w2</sub>	2.119(2)	
Fe <sub>3</sub> - O <sub>w3</sub>	2.121(4)	
Angles / degree		
Fe <sub>1</sub> - O <sub>C</sub> - Fe <sub>2</sub>	120.0(1)	
Fe <sub>2</sub> - O <sub>C</sub> - Fe <sub>3</sub>	120.0(1)	
Fe <sub>3</sub> - O <sub>C</sub> - Fe <sub>1</sub>	120.00(9)	

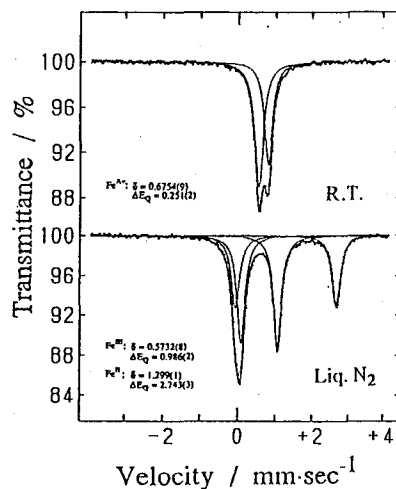


Fig. 2. Mössbauer spectra of the complex.

(九大理) 前田米蔵・○谷川裕一・高島良正

(序論) 混合原子価錯体の中心金属原子間では電子ホッピングが起こっており、その速度によって一般に3種類に分類される。[Class I]に分類されるものは、全温度範囲で中心金属核M aとM bの両原子状態がほとんど独立した局在原子価状態にある。また、M a、M b両原子間に電子ホッピングが起こり、その速度がメスバウアータイムスケール( $10^{-8} \sim 10^{-7}$  s)よりも十分に速く、そのスペクトルがM aとM bの中間を示す完全に非局在化した平均原子価状態であるものを[Class III]としている。[Class II]型錯体は、その電子ホッピング速度がメスバウアータイムスケールと同程度であり、測定温度を変えていくことにより、ある温度範囲で「局在型」→「非局在型」への連続的な特徴のある緩和スペクトルの変化が見られる。今回、配位子として混合原子価状態を安定化させる性質をもち、選択的に二核高スピン鉄二価三価などの混合原子価錯体を形成する七座二核化配位子**bpmp**を用いて、一般型 $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{RCOO})_2]X_2$ で示される錯体を合成した。これは、これまでに鈴木氏らによって合成されているが、[Class III]に属す錯体は合成されていない。そこで、この架橋カルボン酸、対イオンを変えることにより[Class III]に属する錯体を合成できたので、錯体の中心金属間の電子ホッピング速度を含めた詳細な性質について調べた。

(実験) 窒素気流中で**bpmp**のメタノール溶液に、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加える。次にカルボン酸とトリエチルアミンを加えて、鉄(II, II)錯体を合成し、空気を吹き込み目的の鉄(II, III)錯体を合成した。得られた錯体について、元素分析、単結晶X線解析、磁化率測定、メスバウアースペクトルの測定、サイクリックボルタンメトリーを行った。

(結果と考察) 架橋カルボン酸としてエナント酸: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ を用いた錯体は液体窒素温度では中心金属間の電子ホッピング速度が $10^{-7}$ sより遅く、室温付近では $10^{-7}$ sより速いことがメスバウアースペクトルより分かった。メスバウアースペクトルのアイソマーシフトは200K付

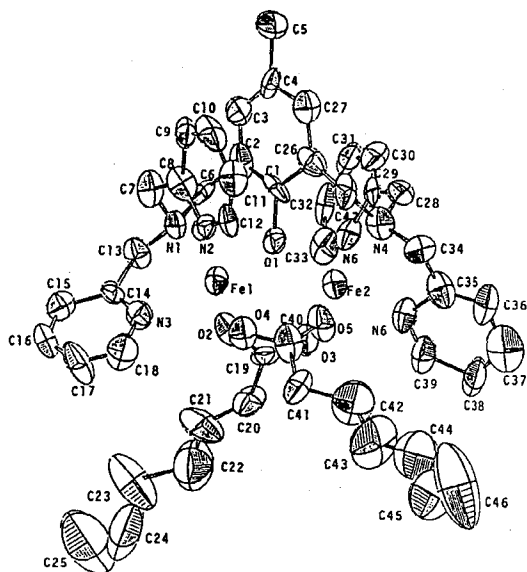


Fig. 1. ORTEP view for the cation of  $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{ena})_2](\text{BF}_4)_2$

まえだよねぞう・たにがわゆういち・たかしまよしまさ

近から二価と三価のアイソマーシフト値が平均原子価状態のアイソマーシフト値 $0.72\text{mm/s}$ に近づき、 $240\text{K}$ 付近で一本のダブルレットになっている。単結晶X線解析を行うと単斜晶系 $Pc$ に属し、 $a=10.129\text{\AA}$ 、 $b=23.975\text{\AA}$ 、 $c=11.324\text{\AA}$ 、 $\beta=104.55^\circ$ 、 $V=2661.6\text{\AA}^3$ の単位格子をもち、 $Z=2$ であった。また、鉄酸素距離は $2.048\text{\AA}$ で二価と三価の間であり、中心金属間距離は $3.368\text{\AA}$ であった。磁化率の温度依存性を測定し、二核錯体の交換相互作用を表すハミルトニアンより導いた理論式に当てはめて計算すると、この錯体では交換相互作用はほとんど存在しなかった。錯体のアセトニトリル中でのサイクリックボルタンメトリーを測定すると、二つの可逆的酸化還元波が現れており、それぞれ低電位側から $\text{Fe}(\text{II}, \text{II})/(\text{II}, \text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{II}, \text{III})/(\text{III}, \text{III})$ に対応している。CVの結果より、この錯体では二価三価混合原子価状態が安定であることがわかった。

この錯体の中心金属間における電子ホッピング速度がメスバウアータイムスケール $10^{-8}$ ~ $10^{-7}\text{s}$ より速い理由として、架橋カルボン酸のメチレン鎖が長く結晶のパッキングが緩いこと、あるいは結晶の配列の仕方などの影響が考えられる。また、架橋カルボン酸として $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ( $n=3, 4, 6, 7$ )を用いた錯体についても報告する。

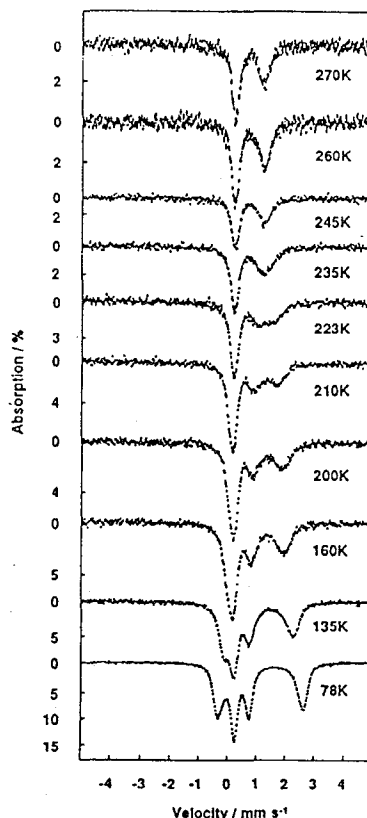


Fig. 2. Temperature dependence of Mössbauer spectra for  $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{ena})_2](\text{BF}_4)_2$

## SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF DINUCLEAR MIXED VALENCE IRON(II, III) COMPLEXES

Yonezo MAEDA, Yuichi TANIGAWA, and Yoshimasa TAKASHIMA,

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University

Mixed-valence binuclear iron(II, III) complex,  $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{ena})_2](\text{BF}_4)_2$  was synthesized, the Mössbauer spectra were measured at various temperatures, and the structure was determined at  $290\text{K}$ . The valence states are delocalized in the Mössbauer time scale over  $223\text{K}$  and localized at  $78\text{K}$ . Fe-Fe distance is  $3.368\text{\AA}$ , and average Fe-O value of  $2.048\text{\AA}$  and average Fe-N value of  $2.208\text{\AA}$  support that both of iron atoms are in averaged valence state.

(広島大理) 中島 覚、○上木 裕、酒井 宏

【緒言】長鎖アルキル基を有する二核フェロセン誘導体三ヨウ化物は層構造をとっており、その層間距離は、ヘキサンあるいはジクロロメタンから再結晶することで長いものと短いものの2種類の存在が知られている。その2種類の結晶のうち、層間距離の短いものは温度に依存する原子価の平均化を示すのに対し、層間距離の長いものは温度に依存しない混在原子価状態をとることが報告されている。<sup>1)</sup> 前回、我々は炭素数が15、17、19の長鎖アルキル基をもつ二核フェロセン誘導体三ヨウ化物について、粉末X線回折および<sup>57</sup>Fe-メスbauer分光法により、炭素数が奇数の場合は長めの層間距離をとり混在型であることを報告した。<sup>2)</sup> 今回は、炭素数12および13の長鎖アルキル基を有する試料を用いて、層間距離と原子価状態の関係を検討した。

【実験】今回試料に用いた1',1'''-ジドデシル(C=12)および1',1'''-ジトリデシル(C=13)ビフェロセンは、炭素数が14,16,18の合成<sup>1)</sup>で用いられた手順で調製し、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにより同定した。またそれらの三ヨウ化物は、n-ヘキサン中化学量論的にヨウ素を用いて酸化して得た。さらにその一部をジクロロメタンから再結晶した。粉末X線回折パターンは室温でCuK $\alpha$ 線を用いて測定した。<sup>57</sup>Fe-メスbauerスペクトルは、<sup>57</sup>Co(Rh)を線源とし、80K~300Kの温度範囲で測定した。得られたスペクトルを最小二乗法で解析し、異性体シフト値および四極子分裂値を求めた。なお異性体シフト値は純鉄基準とした。

【結果および考察】炭素数が12および13の両試料とも、X線回折パターンより層構造をとっていることが確認された。炭素数13の場合はヘキサンおよびジクロロメタン両溶媒からの試料共長めの層間距離であったのに対し、炭素数12の場合はヘキサンでは長いもの、ジクロロメタンでは長いものと短いものの両方が混在することが観測された (Fig. 1)。何故ジクロロメタンから長短2種類の層間距離をもつ結晶が得られるかについては明かでなく、現在検討中である。Fig. 2にジクロロメタンから得た炭素数12の試料のメスbauerスペクトルを示す。この図はX線回折パターンより予想されるように、高温で平均化する成分 (短めの層間距離) と平均化しない成分 (長めの層間距離) が混在することを示している。炭素数13の試料については、粉末X線回折の結果より予想される通り、ヘキサンおよびジクロロメタンから得た両試料共 80K~300Kの温度範囲で2組のダブルレットが観測され、温度に依存しない混在原子価状態をとることが明かにされた。これらの実験事実は炭素数が奇数の場合は長めの層間距離をとり、混在型であるという前回の報告を支持するものである。

なかしまさとる、うえきゆたか、さかいひろし



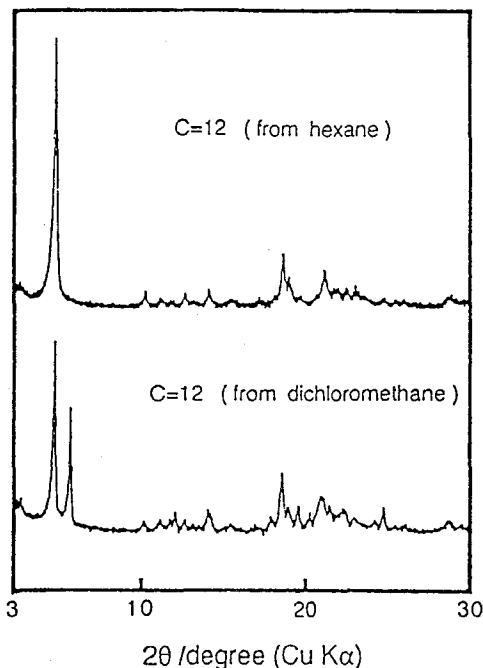


Fig.1 X-ray powder diffraction patterns of 1',1'''-didodecylbiferrocenium triiodide obtained from hexane and dichloromethane.

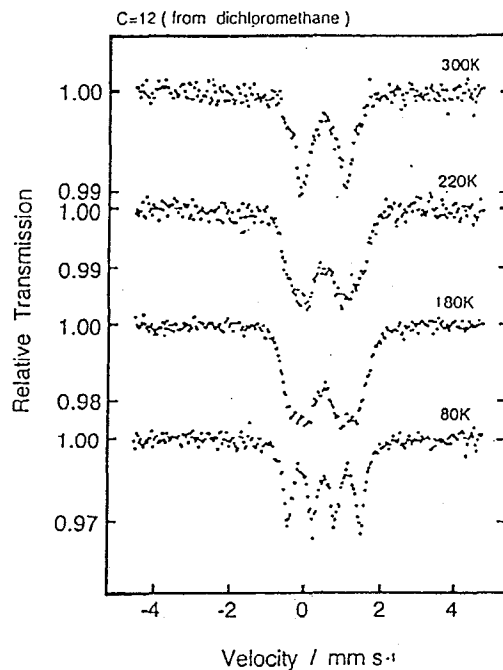


Fig.2 Mössbauer spectra of 1',1'''-didodecylbiferrocenium triiodide obtained from dichloromethane at various temperatures.

- 参考文献 1) S.Nakashima and H.sano, Hyperfine Interactions, 53, 367 (1990).  
 2) 中島, 上木, 酒井, 日本化学会第63春季年会, 2C106, 東大阪 (1992).

#### MIXED-VALANCE STATES OF BIFERROCENIUM TRIIODIDES HAVING LONG ALKYL CHAINS (II)

Satoru NAKASHIMA, Yutaka UEKI, Hiroshi SAKAI, Faculty of Science, Hiroshima University

X-ray powder diffraction and Mössbauer spectroscopy have been applied to 1',1'''-didodecylbiferrocenium triiodide and 1',1'''-ditridecylbiferrocenium triiodide which have layer structures. The former obtained from hexane possesses longer inter-layer distance and exhibits temperature independent trapped-valance state. Upon recrystallization from dichloromethane the crystals with shorter inter-layer distance precipitate and exhibit averaged-valance state depending on temperature. The latter compounds obtained from hexane and dichloromethane indicate a trapped-valance state in the temperature range of 80 to 300K.

当研究室では、鉄(III) -ポリアミノカルボン酸錯体について系統的に合成を行い、メスバウアースペクトルを測定し配位構造に関する知見を得てきた。エチレンジアミン四酢酸(EDTA)の鉄(III) 錯体は、通常はEDTAの他に水が1分子配位した7配位構造をとり、これらを加熱脱水することにより6配位構造が得られ、両者の構造上の違いは大きくメスバウアーパラメーターに反映している[1]。

EDTAの窒素原子間の炭素を長くして6員環キレートとなりうるトリメチレンジアミン四酢酸の鉄(III) 錯体は6配位構造をとるが、Na塩のみがFig.1のようにLi、K、Rb、Cs、NH<sub>4</sub>塩とメスバウアースペクトルが大きく異なり、特に非対称な吸収を示しスピンースピン磁気緩和によると思われる幅の広い、四極分裂による2本ピークを示している[2,3]。

今回、このメスバウアースペクトルの違いは、磁氣的に相互作用する鉄錯イオン間の距離と方向の違いすなわち結晶構造の違いと考え、Na塩とK塩について単結晶X線構造解析を行った。単結晶の合成は、メスバウアースペクトルを測定したときと同様に水酸化鉄(III) にH<sub>4</sub>trdaを反応させた後、NaOHあるいはKOHでpHを4.8—5.5に調整して、アセトンを加えて生成させた。

Na塩とK塩の結晶学的データをTable 1 に示す。既に構造が明らかになっているLi塩[4]と同様に、鉄錯イオンの構造はNa塩とK塩ともに6配位構造であり、鉄まわりの配位環境に大きな違いがない。両者のメスバウアースペクトルの大きな違いが、配位様式の大きな違いによるものではないことがわかる。Na塩は空間群がP2<sub>1</sub>/2<sub>1</sub>/2<sub>1</sub>に対して、K塩はLi塩と同様にP2<sub>1</sub>/mであり、両者の違いは、[Fe(trda)]がΔ体とΛ体を取り得ることによるパッキング様式の違いである。Fig.2.に示すようにNa塩ではΔ体あるいはΛ体だけの結晶で、b軸に平行に鉄(III) 錯体が配列している。K塩の場合は、Li塩と同様にラセミ化合物であり、Fig.3.に示す様にb軸に関して交互に配列している。この両者のパッキング様式の相違から、最短のFe<sup>3+</sup>—Fe<sup>3+</sup>間距離がNa塩の場合が7.114(3) Åと長いのに対し、K塩、Li塩の場合が6.571(1), 6.248(1)Åと短くなっている。この鉄錯イオン間の距離と方向の違いが、スピンースピン磁気相互作用に影響を及ぼし、メスバウアースペクトルの違いがあらわれると考えられる。

#### 参考文献

- [1] M. Takeda, *Hyperfine Interactions*, **28**, 737 (1986).
- [2] 高橋、相原、菅野、阿蘇、竹田、第40回錯体化学討論会(1990).
- [3] 竹田、斎藤、尾崎坊、杉本、高橋、第34回放射化学討論会(1990).
- [4] T. Yamamoto, K. Mikata, K. Miyoshi, and H. Yoneda, *Inorg. Chim. Acta.*, **150**, 237(1988).

きたざわ たかふみ・たかはし まさし・たけだ ますお

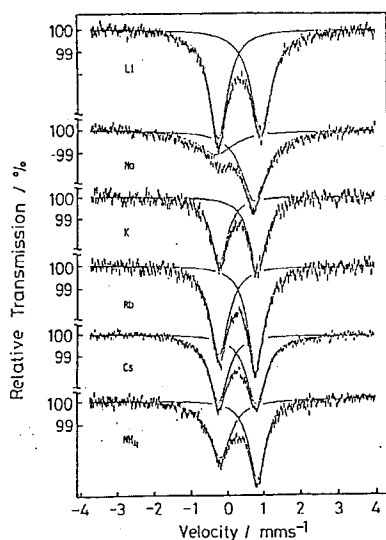


Table I Crystallographic Data

	I	II	III
Crystal System	orthorhombic	monoclinic	
Space group	$P2_12_12_1$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Z	4	4	4
Cell dimensions			
$a$ (Å)	16.639(2)	16.418(2)	17.775(3)
$b$ (Å)	11.512(2)	11.025(2)	10.261(1)
$c$ (Å)	8.890(3)	8.576(2)	8.883(2)
$\beta$ (°)		103.75(1)	95.86(4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1702.9(6)	1507.9(4)	1611.6(5)

I: Na[Fe(trdta)]·3H<sub>2</sub>O, II: K[Fe(trdta)]·H<sub>2</sub>O,  
 III: Li[Fe(trdta)]·3H<sub>2</sub>O (ref.4)

Fig. 1. <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra at room temperature of M[Fe(trdta)]·nH<sub>2</sub>O

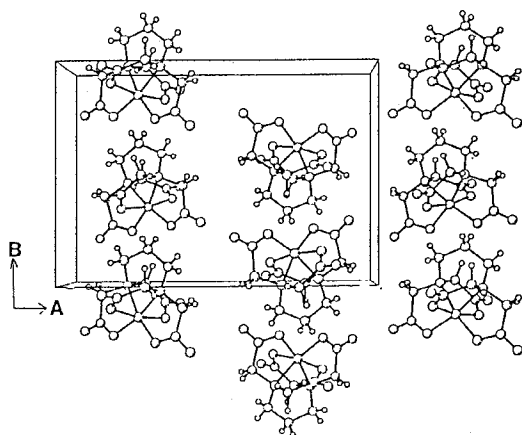


Fig. 2 Crystal packing diagram of Na[Fe(trdta)]·3H<sub>2</sub>O.  
 Na and H<sub>2</sub>O are omitted.

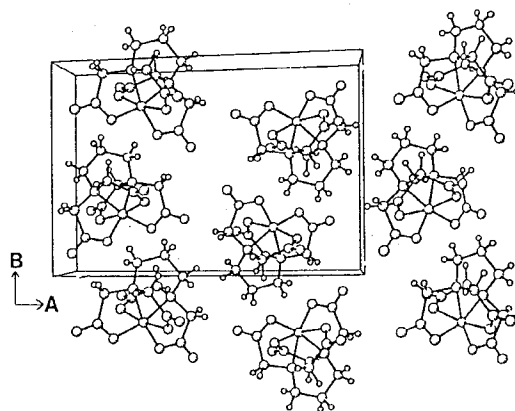


Fig. 3 Crystal packing diagram of K[Fe(trdta)]·H<sub>2</sub>O.  
 K and H<sub>2</sub>O are omitted.

## CRYSTALLOGRAPHIC AND MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF IRON(III)-TRIMETHYLENDIAMINETETRAACETATO COMPLEXES

Takafumi KITAZAWA, Masashi TAKAHASHI, Masuo TAKEDA, Faculty of Science, Toho University

Newly prepared Na[Fe(trdta)]·3H<sub>2</sub>O and K[Fe(trdta)]·H<sub>2</sub>O were characterized by single crystal X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. The Na complex is found to have magnetic interaction between the high-spin Fe<sup>3+</sup> ions due to the crystal packing.

(信州大教育・\*信州大工) ○村松久和・山田清彦・北島罔夫\*

<緒言> 雲母は主要な造岩鉱物であり、粘土を構成する鉱物の一つでもある。古くから雲母は電気絶縁体として使われてきたが、近年新たな用途開発が盛んになってきている。電熱用マイカ板、家屋内装材中の雲母片、メイク化粧品中のUVカット粒子、自動車の車体塗料(マイカ塗装)中の雲母チタン片など、用途は大きく広がっている。工業材料としての雲母には天然雲母と合成雲母があり、量的には天然雲母が主流であるが、合成雲母には天然物にはない耐熱性、膨潤性などの特徴があり、同時に天然物としての限界、欠点を克服出来るような高純度のものを作り出すことも可能である。天然物の代表的なものとしては、白雲母 $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ や金雲母 $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ があり、合成雲母にはフッ素雲母 $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$ やテオニライト $KMg_2Li(Si_4O_{10})$ などがある。フッ素雲母結晶は、種々のイオンの固溶と電荷平衡方式の変化を許容し得る構造的融通性に富むため、多様な性質を示す。本研究では、フッ素雲母に遷移金属イオン固有の性質を付与する可能性を探る研究の一環としてFe置換フッ素雲母の合成を試み、合成条件(原料、温度、雰囲気等)の影響をメスバウア分光法を用いて調べた。

<実験> Fe置換そのものは、天然雲母ではきわめてポピュラーであるが、合成フッ素雲母はFeの酸化還元および配位位置を制御することが重要である。この観点から、種々の仮想的なFe置換フッ素雲母の合成を熔融法、固相反応法で試みた。熔融法においては、原料( $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $MgF_2$ ,  $LiF$ ,  $Fe_2O_3$ ) 400mgを秤取後、乾式で5分、湿式(エタノール中)で5分混合し、60℃で1時間半乾燥した後、筒型白金容器に封入した。焼成は1200~1400℃で2時間行い、2~3℃/minで800℃まで徐冷後、炉外にて放冷した。一方、固相反応法では、秤取、乾燥後、2t/cm<sup>2</sup>の成形圧で5分間加圧成形し、白金容器密封後、600~1200℃で12時間焼成した。得られた試料は赤外、可視-紫外反射、吸光度スペクトルとともに、メスバウアスペクトルを測定した。メスバウア測定は、Kankeleit型のtransducerを用いて、<sup>57</sup>Coを線源として室温で行った。

Table 1 Batch compositions and reaction conditions

sample	batch composition	temperature	atmosphere
NAG-1	$KMg_{2.6}Li_{0.4}(Fe^{3+}_{0.6}Si_{3.4}O_{10})F_2$	1300	O <sub>2</sub>
HAT-1	$KMg_{2.8}Li_{0.2}(Fe^{3+}_{0.8}Si_{3.2}O_{10})F_2$	1430	air
SAK-1	$KFe^{2+}MgLi(Si_4O_{10})F_2$	1320	N <sub>2</sub>

むらまつひさかず、やまだきよひこ、きたじまくにお

<結果および考察> 今回合成したもののうち、  
 の熔融法で合成した3種類の試料について室温  
 で測定したメスバウアスペクトルを図1に示し  
 た。それらのバッチ組成および熔融条件を表1  
 に示した。NAG-1について  $Fe^{3+}$ に帰属  
 されると思われるQSの小さいダブルレットと  
 $Fe^{2+}$ に帰属されると思われるダブルレットおよ  
 び強度が弱いながら2組の磁気分裂ピークとし  
 して解析された。フッ素雲母の一般式は、 $W(X, Y)_{2-3}(Z_4O_{10})F_2$ のように記載され  
 るが、Wは層間の12配位イオン(例; $K^+$ ,  
 $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ )、(X, Y)は6配位イオン  
 (例; $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ )、Z  
 は4配位イオン(例; $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ , 一部は  
 $Al^{3+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ )を示し、多くのイオン  
 が同形置換し得る。結晶構造的には四面体層  
 ( $T_1$ )—八面体層(O)—四面体層( $T_2$ )—  
 層間域(I)といった重なり方をしている。こ  
 の試料では、加えた大部分の $Fe^{3+}$ はT層に存  
 在するが一部は $Fe^{2+}$ に変化し、またフェライ  
 ト相をも形成していると思われる。HAT-1  
 について 予想した組成に近いもので、大部分  
 は $Fe^{3+}$ (T)として存在するが、 $Fe^{2+}$ (  
 O)も少なからず生成している。SAK-1に  
 ついてこの試料では鉄のソースとして $FeO$ を  
 用いていたが、大部分の $Fe^{2+}$ は $Fe^{3+}$ に酸化  
 されているようである。しかし、一部の $Fe^{2+}$   
 は予想したO層におさまっているとも考えられ  
 る。講演では、他の試料を含めてさらに詳しく報告する予定である。

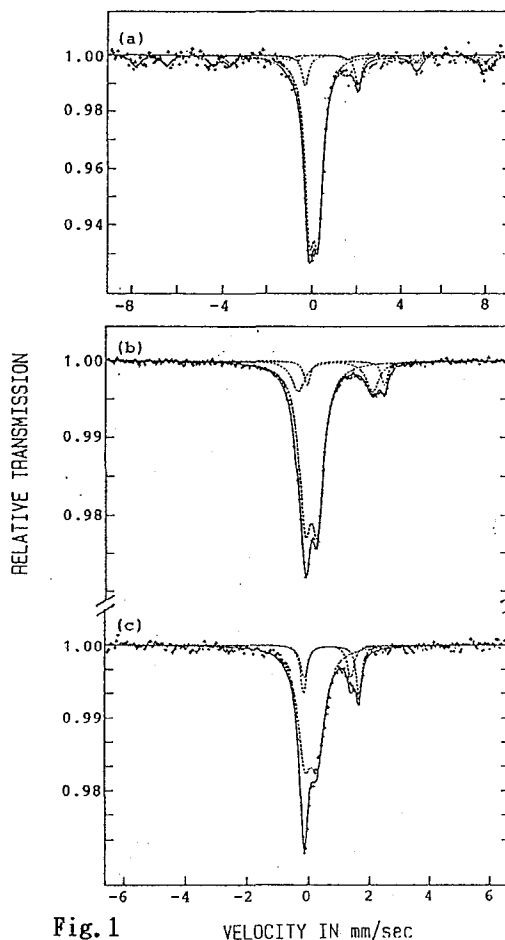


Fig.1  
 Mössbauer spectra of synthetic  
 Fe-fluoromicas.  
 (a)NAG-1 (b)HAT-1 (c)SAK-1

## MÖSSBAUER SPECTRA OF SYNTHETIC Fe-FLUOROMICAS

Hisakazu MURAMATSU, Kiyohiko YAMADA and Kunio KITAJIMA\*

Department of Chemistry, Faculty of Education, Shinshu University

\*Department of Material Science, Faculty of Engineering, Shinshu University

Mössbauer spectra of synthetic Fe-fluoromicas have been measured. Samples  
 were prepared by a melting and solidification technique or a solid phase  
 reaction at various temperatures using high purity materials of  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $MgF_2$ ,  
 $KF$ ,  $Fe_2O_3$  and/or  $FeO$ . Mössbauer spectra showed three pairs of quadrupole  
 doublets which are attributed to  $Fe^{3+}$  and  $Fe^{2+}$  ions being located in tetrahedral  
 or octahedral sites.

〔1. 緒言〕 近年、ゼオライト空孔内で物質を合成し触媒として応用することに関心が持たれている。空孔内での錯体の合成も数例報告されている。空孔内に存在する分子はせまい空孔内で歪みを受けていること、ゼオライトの持つ特異な電場の影響下にあることなどから、新たな物性の発現も期待される。また、溶液中の溶質分子と同様にゼオライト中で分子は孤立しているが、自由には移動できないため、反応などの分子の動的挙動にも大変興味もたれる。

本研究ではゼオライト空孔中における錯体の反応を調べる目的で、Y型ゼオライト中にトリス(フェナントロリン)鉄(II)錯体を合成し、その熱分解反応を研究したので報告する。

〔2. 実験〕 試料は次のように調製した。Fe(II)イオンでイオン交換したゼオライトを $\alpha$ -フェナントロリン水溶液中に懸濁する。赤く着色したゼオライトをろ別・洗浄後、さらにNaCl水溶液中に懸濁する。同様にろ別・洗浄後、真空中室温で乾燥させて得られた薄赤色のゼオライトを試料として用いた。尚、試料の調製は鉄の酸化を避けるためなるべく窒素雰囲気下で行った。ゼオライトの空孔(スーパーケージ)中にトリス(フェナントロリン)鉄(II)錯体が生成していることは、メスバウアー分光法、粉末X線回折法あるいは拡散反射UV-VIS分光法などにより確認し、本年春の日本化学会年会においてすでに報告した。

〔3. 結果と考察〕 図1に熱分析の結果を示す。TG曲線は200℃までは急激に、さらにそれより高温では徐々に減少しており、500℃で試料の約24%が失われている。DTA曲線は室温から200℃にかけて吸熱反応を、さらに高温では発熱反応を示す。NaYゼオライトやFe(II)Yゼオライトさらには $\alpha$ -フェナントロリンを吸着させたゼオライトなどの分析結果との比較により、200℃までは吸着水の脱離が、400℃以上ではフェナントロリンの熱分解が起こっていることがわかった。

この過程を詳細に調べるために、80℃、140℃、200℃、360℃および500℃でそれぞれ2時間空气中で熱処理した試料の拡散反射スペクトルとメスバウアースペクトル(図2)を測定した。反射スペクトルを見ると、80℃では未処理のものとのスペクトルと一致する。140℃、200℃と処理温度が上がると520nm付近の錯体による吸収が徐々に減少するが、230nmと270nm付近の配位子による吸収には変化がみられない。さらに、360℃で処理したもののスペクトルには錯体による吸収は消失し、配位子による吸収のみとなり、500℃では配位子による吸収も消える。

メスバウアースペクトルをみると、80℃では未処理のものとのスペクトルと変化なく、ゼオライトのイオン交換サイトに存在するFe(II)イオンに帰属される高スピンドレットと、空孔内の錯体のFe(II)イオンに帰属される低スピンドレットが観察される。熱処理温度を上げていくと、錯体による吸収は次第に減少するが、一方イオン交換サイト

うめむらやすし、みないよしたか、とみながたけし

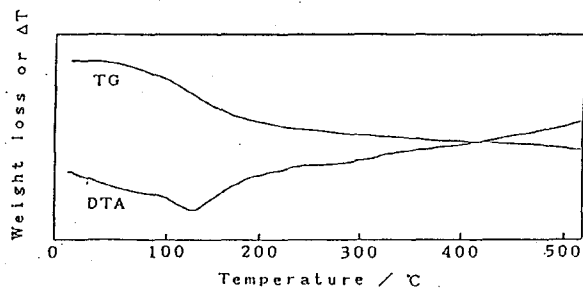


Fig. 1 TG and DTA curves of zeolite including tris(phenanthroline) iron(II) complex in supercage.

の Fe (II) イオンによる吸収は増大していき、360°Cではほとんどがこの吸収のみとなる。さらに500°Cでは、I. S. = 0.5 mm/s, Q. S. = 1.4 mm/sに新たなダブルレットが現れる。Fe (III) でイオン交換したゼオライトのスペクトルにも同様なダブルレットが観察されるので、この新たなダブルレットはゼオライト中の錯形成していない Fe (III) イオンによるものと考えられる。

以上の結果より次のことが明らかとなった。ゼオライト空孔内のトリス(フェナントロリン)鉄(II)錯体は温度が上がると約140°Cから分解が始まり360°Cではほぼ完全に分解され、イオン交換サイトに捕捉された Fe (II) イオンとなる。さらに温度が上がると、フェナントロリン自体の熱分解とともにこの Fe (II) イオンは Fe (III) イオンに酸化される。多結晶の  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を空气中200°Cで加熱すると、配位子が一分子抜けて  $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$  になる。ゼオライト空孔中の錯体がビス(フェナントロリン)錯体を経ずに一気に分解するのは、配位子が多結晶では容易に熱分解系から抜けられるのに対して、ゼオライト中では外になかなか脱離できないためと考えられる。

#### MÖSSBAUER CHARACTERIZATION OF O-PHENANTHROLINE IRON(II) COMPLEX IN ZEOLITE SUPERCAGE

Yasushi UMEMURA, Yoshitaka MINAI and Takeshi TOMINAGA

Faculty of Science, the University of Tokyo

Pyrolysis of tris(phenanthroline)iron(II) complex encapsulated in Y-type zeolite supercage was studied by means of thermal analysis, reflectance spectroscopy and Mössbauer spectroscopy. The complex in supercage was found to decompose to free ion located at ion-exchange site without formation of an intermediate bis(phenanthroline) complex in the range of about 140°C to 360°C.

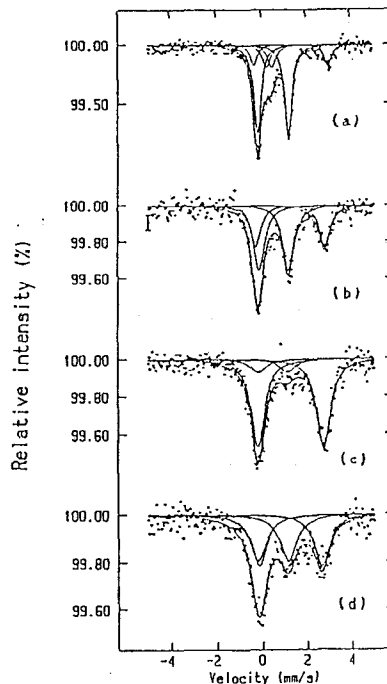


Fig. 2 Mössbauer spectra at 78K of  $[\text{Fe}(\text{phen})]^{2+}$  in zeolite (a) and its pyrolysis products at 200°C (b), 360°C (c) and 500°C (d). Weak absorptions in spectrum (a) correspond to impurities.

アルミン酸塩ガラスに代表される『赤外線透過ガラス』は結晶化により透過率が顕著に減少するため情報の書き込みや消去など、高機能材料として光エレクトロニクス分野での利用が期待されている。本研究ではアルミン酸塩ガラスとガリウム酸塩ガラスについて、熱処理により赤外透過率が減少する性質を利用したFT-IR法とDTA法(Kissingerプロット)を用いて活性化エネルギーを求め、それぞれのガラスについて得られた値を比較検討した。またガリウム酸塩ガラスについては $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線照射効果による局所構造の変化をメスbauer分光法を用いて明らかにし、結晶相のキャラクタリゼーションを行った。

#### [実験]

試薬特級の $\text{CaCO}_3$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を秤量し、電気炉中で $1550^\circ\text{C}$ 、2 hの溶融によりアルミン酸塩ガラス、 $x\text{CaO}\cdot(100-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ を調製した。またガリウム酸塩ガラス、 $x\text{CaO}\cdot(100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3$ は試薬特級の $\text{CaCO}_3$ および $\text{Ga}_2\text{O}_3$ を秤量し、電気炉中で $1550^\circ\text{C}$ 、2 h溶融し調製した。今回はどちらのガラスも  $x = 60$  の組成のものについて実験を行った。熱処理はアルミン酸塩ガラスでは $830^\circ\text{C}$ 、 $850^\circ\text{C}$ 、 $860^\circ\text{C}$ で行い、ガリウム酸塩ガラスでは $760^\circ\text{C}$ 、 $770^\circ\text{C}$ 、 $780^\circ\text{C}$ で行った。またガラス小片を用いた熱処理前後の試料について、赤外透過スペクトルの測定を行った。DTAは、粉末にしたガラス試料30 mgと標準物質( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )12 mgを別々の白金セルに入れ、室温から $1000^\circ\text{C}$ までの範囲でアルミン酸塩ガラスについては昇温速度5、10、15、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で、またガリウム酸塩ガラスについては昇温速度2、5、10、 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ で実験を行った。

#### [結果と考察]

Fig. 1 には $60\text{CaO}\cdot 40\text{Al}_2\text{O}_3$ ガラスのDTA曲線を示した。昇温速度の上昇に伴い、結晶化ピーク温度( $T_c$ )が上昇し、発熱ピークが鋭くなっていることが分かる。このように得られた結晶化ピーク温度( $T_c$ )と昇温速度 $\alpha$ をKissingerの式  $\ln(T_c^2/\alpha) = E_a/RT_c + \text{const}$  に代入し、左辺の値を $T_c^{-1}$ に対してプロットする(Kissingerプロット)と直線関係が得られ、直線の傾きから結晶化の活性化エネルギー $E_a$ (6.0 eV)が得られた。Fig. 2 には同じガラスの $830^\circ\text{C}$ における熱処理によるFT-IR透過スペクトルの変化を示した。熱処理前には約18%あった透過率は10

に下り、つあき、くぶきしろう、たかしまよしまさ

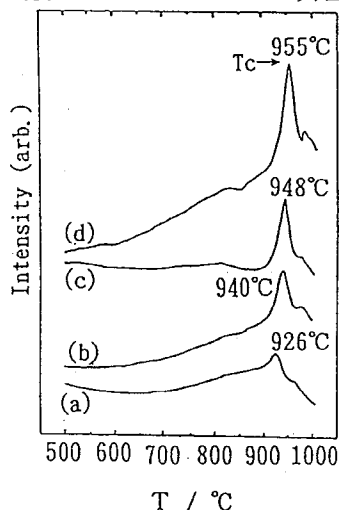


Fig. 1. DTA curves of  $60\text{CaO}\cdot 40\text{Al}_2\text{O}_3$  glass recorded at heating rates ( $\alpha$ ) of (a) 5, (b) 10, (c) 15, and (d)  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .



分後に減少を始め、400分後には透過率はほぼ0%となった。この透過率の減少はガラスの結晶化により生じるので、Johnson-Mehl-Avramiの式、 $\ln[-\ln(1-x)] = n \ln t + \ln k$ を適用したところ、 $n \approx 1.5$ となり、得られたkのArrheniusプロットから活性化エネルギーは5.6 eVであった。このことからアルミン酸塩ガラスは熱処理により3次元的に結晶化が進行し、FT-IR法で得られた活性化エネルギーはDTA法で得られた値とよく一致することが分かった。

一方、ガリウム酸塩ガラスについても同様な実験を行ったところ、DTA法で得られた活性化エネルギーは8.9 eVとなり、FT-IR法によって得られた活性化エネルギー(4.8 eV)よりもかなり大きく異なり、 $n \approx 1.1$ であった。これはガリウム酸塩ガラスでは2次元的な結晶化が表面のみで進行するためガラス内部の結晶化を反映するDTA法との間で測定手段の違いによる差が生じたためと考えられる。

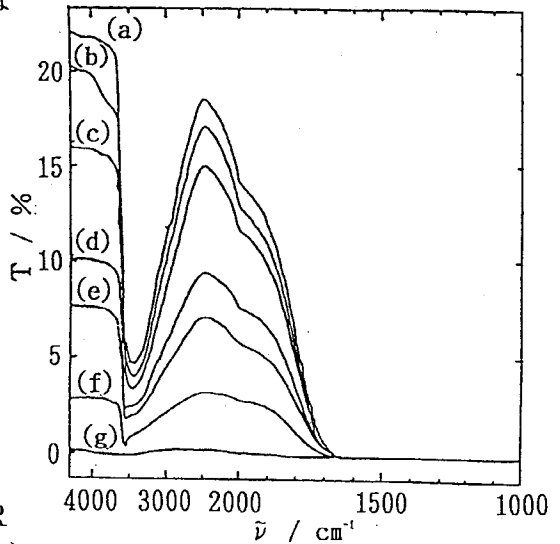


Fig. 2. FT-IR transmission spectra of  $60\text{CaO}\cdot 40\text{Al}_2\text{O}_3$  glass (thickness 2.35 mm) heated at  $830^\circ\text{C}$  for (a) 0, (b) 5, (c) 20, (d) 40, (e) 60, (f) 100, and (g) 400 min.

## CRYSTALLIZATION OF IR-TRANSMITTING ALUMINATE AND GALLATE GLASSES

Tetsuaki NISHIDA, Shiro KUBUKI, and Yoshimasa TAKASHIMA,  
Faculty of Science, Kyushu University.

"IR-transmitting glass" will be used as high functional materials in the field of optoelectronics; distinct change of transmittance or reflectance due to crystallization will be utilized. In this study, activation energies of aluminate and gallate glasses are obtained by DTA and FT-IR transmission method. In gallate glass, characterization of crystal phase produced by  $^{60}\text{Co}-\gamma$  ray irradiation was done by Mössbauer spectroscopy and IR absorption spectroscopy.

タングステン酸塩ガラスはエレクトロクロミック特性やフォトクロミック特性を有し、高機能材料として注目されている。これらの特性は価電子間電荷移動遷移( $W^{6+}(A)+W^{5+}(B)=W^{5+}(A)+W^{6+}(B)$ )やタングステンブロンズ( $A_xWO_3$ ,  $A=H, Na, Li$  etc.)によるものと考えられている<sup>1)</sup>。本研究では、赤外分光法(F T-I R)、示差熱分析(D T A)およびE S Rを用いてタングステン酸塩ガラスの局所構造を解明し、構造と物性(ガラス転移温度、エレクトロクロミック特性)の相関を解明する目的で実験を行った。

【実験】  $xNa_2O \cdot (100-x)WO_3$ 、 $(100-x)Li_2B_4O_7 \cdot xWO_3$  および  $40Na_2O \cdot 59WO_3 \cdot 1SnO_2$  で示されるガラスは、試薬特級の各試薬( $Na_2CO_3$ ,  $Li_2B_4O_7$ ,  $WO_3$ ならびに  $SnO_2$ (濃縮スズ))を精秤し、混合したものを電気炉中で $900^\circ C$ および $1000^\circ C$ で2時間および10分間溶融し、その後直ちに氷水で急冷することにより調製した。この方法により $Na_2O$ を含む系では $33 \leq x \leq 40$ ,  $Li_2B_4O_7$ を含む系では $0 \leq x \leq 50$ の範囲でガラスの調製が可能となった。赤外吸収スペクトルの測定は粉末試料を用いて $400-4300cm^{-1}$ の領域でK B r錠剤法により行った。メスバウアースペクトルとD T Aの基準物質としてはそれぞれBa  $SnO_3$ と $\alpha-Al_2O_3$ を用いた。また、 $^{60}Co-\gamma$ 線照射( $1 \times 10^5 - 9 \times 10^5$  Gy)は常温で行った。

【結果と考察】 タングステン酸ナトリウムガラス( $xNa_2O \cdot (100-x)WO_3$ )の赤外吸収スペクトルから、 $870cm^{-1}$ 付近に $WO_4$ 四面体のW-O伸縮振動、 $640 \sim 700cm^{-1}$ 付近に $WO_6$ 八面体のW-O伸縮振動が存在し、 $Na_2O$ 濃度の増加に伴い四面体の割合が増加することが分かった(図1)。またD T Aの測定から $Na_2O$ 濃度の増加に伴いガラス

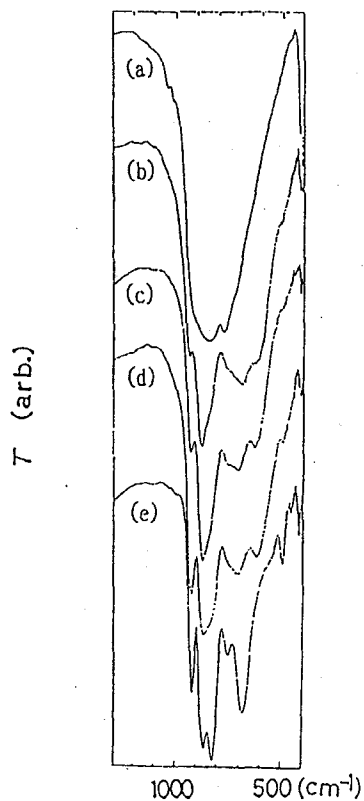


Fig. 1. The FT-IR absorption spectra: (a)  $WO_3$  reagent, (b)-(e)  $xNa_2O \cdot (100-x)WO_3$  glasses; (b)  $x=33$ , (c)  $x=35$ , (d)  $x=38$ , (e)  $x=40$ .

にしだてつあき、しんどうひでとし、かただもとみ、いそべとしゆき、  
たかしまよしまさ

転移温度 ( $T_g$ ) は  $365^\circ\text{C}$  ( $x=30$  の時) から  $315^\circ\text{C}$  ( $x=40$  の時) まで低下する。一方、 $38\text{Na}_2\text{O}\cdot 62\text{WO}_3$  ガラスのコバルト- $60\gamma$  線照射を行い、ESR と FT-IR の測定を行ったところ、 $7\times 10^5\text{Gy}$  ( $7\times 10^7\text{rad}$ ) までは  $\text{W}^{5+}$  の濃度が増加することが分かった。これは  $\gamma$  線照射により酸素から  $\text{W}^{6+}$  への電子遷移が起きたためと考えられる。図 2 には  $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 59\text{WO}_3\cdot 1\text{SnO}_2$  ガラスのメスバウアースペクトルを示す。

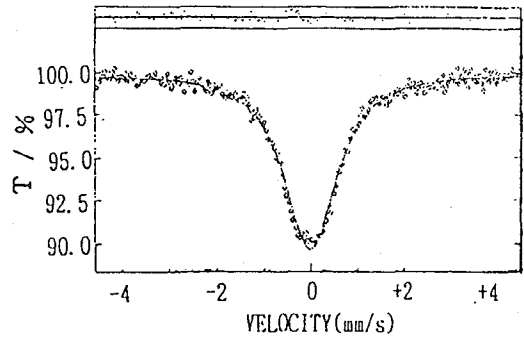


Fig. 2. The Mössbauer spectrum of  $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 59\text{WO}_3\cdot 1\text{SnO}_2$  glass at R. T.

このスペクトルから得られた異性体シフトの値は  $0.01\text{mm/s}$  であった。このことからスズ原子は 4 価であり、四極分裂を示さないことから対称性の高い位置に存在することが分かる。これとは別に調製したタングステン酸リチウムテトラボレートガラス ( $x\text{WO}_3\cdot (100-x)\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) は  $\text{WO}_3$  濃度が高い組成 ( $x=45, 50$ ) では黄色に着色し、同濃度が低い組成 ( $x < 45$ ) では無色になる。ESR 測定で  $\text{W}^{5+}$  の存在が確認されず、熱処理により着色することから考えるとタングステンブロンズ ( $\text{Li}_x\text{WO}_3$ ) 相が生成していると考えられる。この試料の結晶化と着色の相関についてメスバウアースペクトルと赤外吸収スペクトル測定の結果を報告する。

1) M. Dirke, S. Müller, and K. Bärner, *J. Non-Cryst. Solids*, **124**, 265 (1990).

#### LOCAL STRUCTURE AND $\gamma$ -Ray IRRADIATION EFFECT OF TUNGSTATE GLASSES

Tetsuaki NISHIDA, Hidetoshi SHINDO, Motomi KATADA\*, Toshiyuki ISOBE, and Yoshimasa TAKASHIMA, Faculty of Science, Kyushu University, \*RI Research Center, Tokyo Metropolitan University.

ESR and FT-IR measurement of tungstate glasses revealed that the fraction of  $\text{W}^{5+}$  increases by  $\gamma$ -ray irradiation. A yellow crystalline phase was formed in  $(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$  glasses with  $x \geq 0.45$  due to the formation of lithium tungsten bronze  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ .

ケイ酸塩ガラスに代表される酸化物ガラスでは、網目形成イオン(NWF)と酸素の共有結合によりガラス骨格が形成されている。これに対して硝酸塩ガラスや硫酸塩ガラスでは陽イオンと陰イオンのランダムなパッキングによりガラスが形成されると考えられている。本研究では、イオンガラスの局所構造と物性を明らかにする目的で、硝酸塩ガラス( $\text{KNO}_3\text{-Sr}(\text{NO}_3)_2$ )についてメスバウアー分光法、赤外吸収分光法および示差熱分析を用いた研究を行い、併せて $\gamma$ 線照射による構造研究を行った。

【実験】  $x\text{KNO}_3 \cdot (100-x)\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ で示される硝酸塩ガラスは、試薬特級の $\text{KNO}_3$ および $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の混合物(2g)を精秤し十分混合の後、白金るつぼに入れ、窒素ガスを流した電気炉中(600°C)で3時間溶融することにより調製した。溶融物を銅板上に流し込み、これを上下から挟む急冷法により無色透明なガラス試料が、 $22 \leq x \leq 60$ の組成範囲で得られた。DTAは粉末にしたガラス試料と標準物質( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )を別々の白金セルに入れ、室温から300°Cまでの加熱範囲で測定を行い、ガラス転移温度( $T_g$ )を決定した。IRスペクトルは粉末にした少量のガラス試料をKBrと共に、めのう乳鉢を用いて粉碎し、400~4300  $\text{cm}^{-1}$ の範囲で室温で測定を行った(FT-IR使用)。 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線照射は室温で $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$  Gy( $5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^7$  rad)の線量範囲で照射を行った。

【結果と考察】 DTAの測定から得られた $T_g$ は $\text{KNO}_3$ 濃度(組成)に依存せず、ほぼ一定の値( $75 \pm 2^\circ\text{C}$ )を示す(Fig. 1)。このことは、硝酸塩ガラスが $\text{NO}_3^-$ イオンと $\text{K}^+$ および $\text{Sr}^{2+}$ イオンのランダムなパッキングにより形成されるため、酸化物ガラスで通常観測される骨格の構造変化が存在しないことを示している。また赤外吸収スペクトルの測定結果もDTAの結果を支持しており、ガラス組成の違いに基づく構造変化は見られず $\text{NO}_3^-$ の

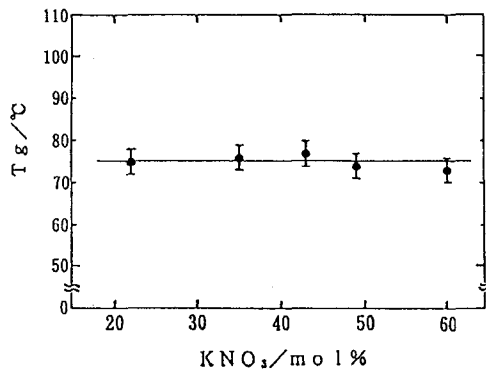
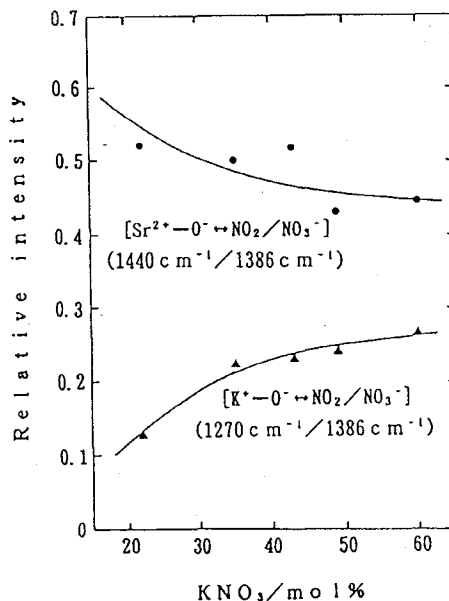


Fig. 1 Glass transition temperature ( $T_g$ ) of  $x\text{KNO}_3 \cdot (100-x)\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  glasses.

にしだてつあき、おおはらまさかず、たかしまよしまさ

二重縮重( $E_g$ )伸縮振動( $\nu_3$ )は全てのガラスにおいて $1386\text{ cm}^{-1}$ に観測される。また $1270\text{ cm}^{-1}$ 付近に試薬では見られない新しいピークが観測されるが、これはアラレ石型構造の $\text{KNO}_3$ 結晶では観測されなかった $\text{K}^+-\text{O}^- \leftrightarrow \text{NO}_2$ の伸縮振動がガラス形成により初めて観測されたものである。このピーク強度はFig. 2に示す様に、 $\text{KNO}_3$ 濃度と共に増大している。またこれらのガラスに $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線照射あるいは熱処理を行うと、この赤外ピーク強度は $\gamma$ 線量または熱処理時間と共に減少することから、 $\gamma$ 線照射および熱処理により結晶化が起きていると考えられる。



このガラスの電気伝導度、活性化エネルギー、およびメスバウアースペクトルの測定結果についても報告する予定である。

Fig. 2 Relative intensity of IR absorption peak of  $x\text{KNO}_3 \cdot (100-x)\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  glasses.

LOCAL STRUCTURE AND  $\gamma$ -RAY IRRADIATION EFFECT OF TYPICAL IONIC GLASS: NITRATE GLASS

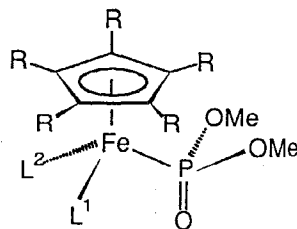
Tetsuaki NISHIDA, Masakazu OHARA, and Yoshimasa TAKASHIMA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University.

It is generally known that ionic glass is constituted by random packing of cations and anions which are ionically bonded to each other. Absence of the covalent  $-\text{O}-\text{NWF}(\text{network former})-\text{O}-$  Bonds produces interesting physical properties such as high electrical conductivity and low glass transition temperature ( $T_g$ ). A new  $\text{K}^+-\text{ONO}_2$  bond was observed as a result of glass formation.

(広島大理) ○中沢 浩・西原康師・三吉克彦・酒井 宏

はじめに 遷移金属に対して有機リン化合物が配位子として働く場合、通常はリン上のlone-pairが遷移金属に供与されて配位結合を形成する。これに対して、遷移金属と共有結合するリン配位子もいくつか知られており、ホスホネート基 ( $-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ ) はその一例である。我々の研究室では、このホスホネート基を配位子とするピアノス型鉄錯体、 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2\}$ 、についての合成、構造、反応性について研究を行っており、昨年の本討論会においては、ホスホネート基上の置換基、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  を種々変えた一連の鉄錯体のメスbauerアスペクトルについて検討を行った。本研究では、鉄上の置換基であるカルボニル配位子を順次ホスファイトで置換した鉄錯体、 $(\text{C}_5\text{R}_5)\text{L}^1\text{L}^2\text{Fe}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}$  の合成を行い、そのメスbauerアスペクトルを含めたスペクトルのデータから、配位子が鉄原子に及ぼす電子的影響について考察を行った。



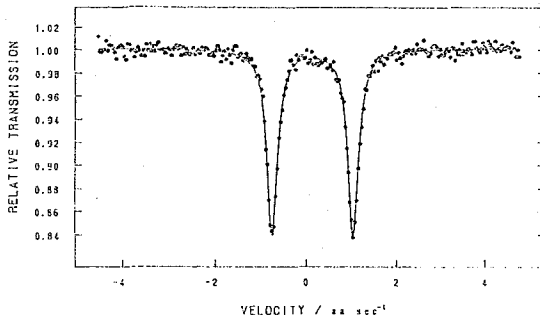
	R	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>
1a	H	CO	CO
2a	H	CO	P(OMe) <sub>3</sub>
3a	H	P(OMe) <sub>3</sub>	P(OMe) <sub>3</sub>
1b	Me	CO	CO
2b	Me	CO	P(OMe) <sub>3</sub>
3b	Me	P(OMe) <sub>3</sub>	P(OMe) <sub>3</sub>

実験 3a は 1a と  $\text{P}(\text{OMe})_3$  の光照射反応により合成した。この反応において、1置換生成物である 2a は純粋な形で単離することはできなかった。2bおよび 3b については、1b と 1.2倍および 3倍当量の  $\text{P}(\text{OMe})_3$  との光照射反応によりそれぞれ両錯体を純粋な黄色固体として単離した。 $^{57}\text{Fe}$ メスbauerアスペクトルは通常の方法により液体窒素温度で測定した。

結果と考察 3a について得られたメスbauerアスペクトルを Fig. 1 に示す。これより  $\text{IS} = 0.164 \text{ mm/sec}$ 、 $\text{QS} = 1.780 \text{ mm/sec}$  が求められた。Table 1 には種々の錯体についてのメスbauerパラメータ、 $\text{IR}(\nu_{\text{CO}})$ 、および  $^{31}\text{P}$  NMR データをまとめて示す。

カルボニル配位子は非常に強い $\pi$ 酸であるが、ホスファイトはあまり強い $\pi$ 酸としては働かない。従って、カルボニル配位子をホスファイトに順次置換して行けば、 $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルにおけるホスホネート基のケミカルシフトは高磁場側にシフトすることが予想される。しかし、実際には  $1\text{a} \rightarrow 2\text{a} \rightarrow 3\text{a}$  ( $109.1 \rightarrow 123.9 \rightarrow 136.6 \text{ ppm}$ )、 $1\text{b} \rightarrow 2\text{b} \rightarrow 3\text{b}$  ( $117.5 \rightarrow$

Fig. 1. Mössbauer Spectrum of 3a.



なかざわ ひろし、にしはら やすし、みよし かつひこ、さかい ひろし

130.6→138.6 ppm) と低磁場側にシフトしている。この原因として、C O 三重結合に由来する磁気異方性の効果が考えられる。以前我々の研究室では、 $[\text{CpL}_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$ 錯体について L を CO から  $\text{PMe}_3$  に順次置換していくに従い  $\text{P}(\text{OMe})_3$  に帰属される  $^{31}\text{P}$  NMR のケミカルシフトが低磁場側にシフトしていくことを観測し

ており、これも同様に CO の磁気異方性で説明できると考えている。従って、鉄原子上の CO 配位子をホスフィンやホスファイトで置換していく場合の電子状態の変化は、 $^{31}\text{P}$  NMR のケミカルシフトからは推測できないことが示唆された。

次にメスバウアーパラメータについてみる。ここで注目すべき点は IS の値の変化である。1b と 2b の IS を比較すると 2b の方が大きな値を示すが、その差はわずか 0.039 mm/sec である。これに対して、2b と 3b の IS の値を比較すると、3b の方が 0.130 mm/sec も大きい値となっている。また、2a の IS は求められていないが、1a と 3a の IS の値を比較すると 3a の方が 0.134 mm/sec 程大きな値を示している。

この実験事実は次のように解釈できる。すなわち、鉄上にカルボニル配位子が1つでも存在すれば、それが鉄原子上の d 電子を  $\pi$ -back donation により引き受け、鉄原子上の他の置換基が変わっても d 電子密度をほとんど一定に保つことができる。これに対して、3a や 3b の錯体では、鉄上の電子密度を一定に保つ役割をするカルボニル配位子がもはや存在せず、その代わりに  $\text{P}(\text{OMe})_3$  が配位しているので、鉄上の d 電子密度が増加する。そのため IS の正方向の大きなシフトが観測されたものと解釈できる。

#### PHOSPHONATE AND CARBONYL LIGANDS VIEWED FROM $^{57}\text{Fe}$ MÖSSBAUER STUDIES

Hiroshi NAKAZAWA, Yasushi NISHIHARA, Katsuhiko MIYOSHI, and Hiroshi SAKAI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University

A series of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{L}_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}$  complexes ( $\text{R} = \text{H, Me}$ ;  $\text{L} = \text{CO, P}(\text{OMe})_3$ ) were prepared and the Mössbauer spectra together with IR ( $\nu_{\text{CO}}$ ) and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra were measured. These data suggested that, for the iron complexes containing one or more CO ligands, the d electron density on the Fe atom is not affected by changing its substituents, whereas for the  $(\text{C}_5\text{R}_5)_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}\text{Fe}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}$  ( $\text{R} = \text{H, Me}$ ) having no CO ligand, the d electron density is accumulated on the Fe atom.

Table 1  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer, IR ( $\nu_{\text{CO}}$ ) and  $^{31}\text{P}$  NMR Data

complex	IS (mm/sec)	QS (mm/sec)	$\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^{31}\text{P}$ NMR (ppm)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}$ 1a	0.030	1.711	2038 1988	109.1 (s)
$\text{Cp}(\text{CO})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}\text{Fe}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}$ 2a	#	#	1960	123.9 (d, J=140.3Hz) 181.8 (d, J=140.3Hz)
$\text{Cp}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}$ 3a	0.164	1.780	—	136.6 (t, J=149.6Hz) 186.8 (d, J=149.6Hz)
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}$ 1b	0.032	1.804	2020 1968	117.5 (s)
$\text{Cp}^*(\text{CO})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}\text{Fe}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}$ 2b	0.071	1.890	1942	130.6 (d, J=134.3Hz) 182.2 (d, J=134.3Hz)
$\text{Cp}^*\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}$ 3b	0.201	1.906	—	138.6 (t, J=143.4Hz) 183.0 (d, J=143.4Hz)

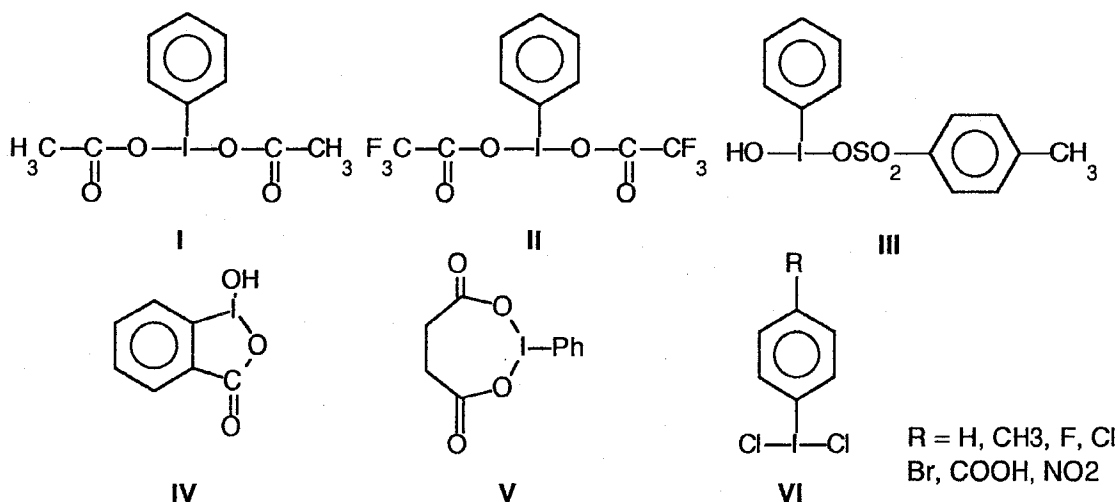
#: not obtained

## 1B11

Hypervalentなヨウ素—酸素結合を持つ有機ヨウ素化合物の<sup>127</sup>Iメスバウアースペクトル

(東邦大・理) ○高橋 正, 竹田満洲雄  
(東大・原セ) 澤幡浩之, 伊藤泰男

ヨウ素はPhIやCH<sub>3</sub>Iのように1本のI-C結合を持つ有機ヨウ素化合物を作るものが多い。しかしながらPhICl<sub>2</sub>やPh<sub>2</sub>IX (X=Cl, Br, I)のように、高配位、高酸化状態の有機ヨウ素化合物も昔から知られている。このような高配位、高酸化状態の有機ヨウ素化合物は最近、オクテット則に従わない特異的な化合物—hypervalent化合物—として、その特色ある構造や、反応性のため注目を集めている。しかしながら、電子状態の研究は余りなされていないので、われわれは電子状態についての実験的情報を得る目的でそれらの<sup>127</sup>Iメスバウアースペクトルを測定してきた。これまでに、PhICl<sub>2</sub>や(Ph<sub>2</sub>I)X (X=Cl, Br)の電子状態を<sup>127</sup>Iメスバウアースペクトルを用いて明らかにしてきた。今回は酸素原子を配位原子に含む有機ヨウ素(III)化合物、I～Vを取りあげ、そのメスバウアースペクトルから電子状態についての知見を得ることを試みた。



実験 IからIVの化合物はいずれも文献記載の方法で合成した。Vは千葉大学理学部今本助教より提供を受けた。

<sup>127</sup>Iメスバウアースペクトルは既報のように、Mg<sub>3</sub><sup>127m</sup>TeO<sub>6</sub>(1.4 GBq)を用いて、30 mg/cm<sup>2</sup>の試料を20 Kに冷却して測定した。メスバウアースペクトル線源はMg<sub>3</sub><sup>126</sup>TeO<sub>6</sub>(380 mg)を原研JRR-3のHR照射孔(Φ<sub>0</sub>=9×10<sup>13</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)で1サイクル照射して作成した。

結果と考察 Fig.1に得られたスペクトルの例を示す。いずれも比較的大きな分裂を持つスペクトルを与え、正の四極子結合定数(e<sup>2</sup>qQ)を持つ。I～IVのヨウ素原子周りは平面であることが構造解析からわかっているが、配位平面の面外方向が電場勾配の主軸方向であることを示している。解析途中であるが現段階でのメスバウアースペクトルパラメータをTable 1にまとめた。表には、I 5p<sub>z</sub>軌道のポピュレーション(N<sub>z</sub>)を2.0と仮定して、Townes-Daileyの取り扱いから求めたヨウ素の5p軌道のポピュレーションとPerlow-Perlowの取り扱いから見積った

たかはしまさし、たけだますお、さわはたひろゆき、いとうやすお



Table 1  $^{127}\text{I}$  Mössbauer parameters at 20 K for organoiodine(III) compounds and valence electron populations

comp.	$\delta$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )(MHz)	$e^2qQ$	$\eta$	$N_s$	$N_x$	$N_y$
I	-0.96	2488	0.85	1.96	0.61	1.22
II	-1.15	2690	0.95	1.99	0.46	1.20
III	-0.82	2500	0.72	1.91	0.65	1.17
IV	-0.89	2445	0.70	1.94	0.69	1.18
V	-1.01	2566	0.81	1.96	0.58	1.18

5s 軌道のポピュレーション( $N_s$ )もあわせて示した。

I~Vは大きな $e^2qQ$ をもつが、これはすでに我々が測定した $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-ICl}_2$  (VI; X=H, CH<sub>3</sub>, F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, COOH)の値( $e^2qQ = 2404 \sim 2569$  MHz)と同程度かやや大きい値である。また非対称定数 $\eta$ の値も0.7から0.95と大きく、VIよりも明らかに大きい。このことは、配位平面内の電荷分布の偏りが大きく、p電子は酸素原子方向に強く引かれていることを示唆している。I~IVのO—I—Oの結合はVIのCl—I—Clほど直線ではないので単純に比較はできないが、ヨウ素のp電子が引かれる程度は、酸素原子を配位原子とする化合物の方が大きいと考えられる。なお拡張ヒュッケル法による計算によれば、O—I—Oが164° (IのO—I—O角に相当)でも、直線のとときと価電子のポピュレーションに大差はなかった。

IとIIを比較するとCH<sub>3</sub>がCF<sub>3</sub>に変わったIIでは、 $e^2qQ$ と $\eta$ がともに大きくなる。これは電子吸引性のCF<sub>3</sub>基がヨウ素に配位した酸素原子をより電氣的に陰性にしていることを示している。またIやIIでは、カルボキシル基のカルボニル酸素もヨウ素から2.8から3.0Åほどのところにあり、secondary bondingを作っている。しかしIの $\eta$ が、secondary bondingがないIII~Vと比べて小さくならないので、secondary bonding はヨウ素の電子状態に大きくは寄与していないようである。

#### $^{127}\text{I}$ MÖSSBAUER SPECTRA OF ORGANOIODINE(III) COMPOUNDS HAVING HYPERVALENT IODINE-OXYGEN BONDS

Masashi TAKAHASHI, Masuo TAKEDA, Faculty of Science, Toho University

Hiroyuki SAWAHATA, Yasuo ITO, Research Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo

Iodine-127 Mössbauer spectra of organoiodine(III) compounds with O—I—Obonds were obtained at 20 K using a  $\text{Mg}_3^{127\text{m}}\text{TeO}_6$  source. The electronic states of iodine atoms are discussed using the Mössbauer parameters and the valence electron populations derived by the Townes-Daily and Perlow-Perlow treatments.

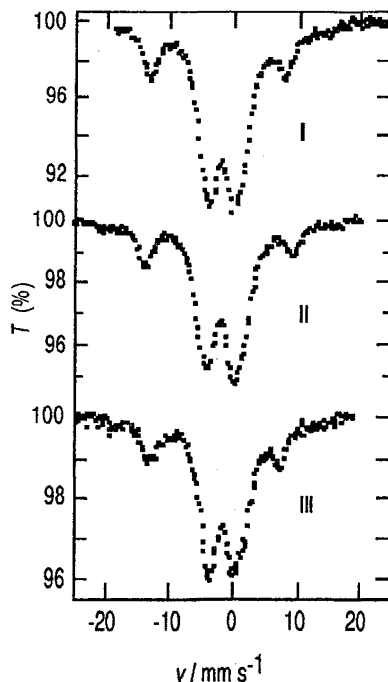


Fig. 1 Iodine-127 Mössbauer spectra at 20 K for organoiodine(III) compounds

# 1B12

## 五座配位子をもつスピントスオーバー鉄(III)錯体のメスバウアースペクトルと化学構造

(九大理、※東大理) ○前田米蔵、野田陽介、大塩寛紀※、高島良正、松本尚英

### [序論]

3種類の五座配位子を用いたスピントスオーバー鉄(III)錯体の磁気的性質を調べた。これらの配位子は5座であるため、鉄原子の周りの配位構造はOhからかなり歪んでおりそれらの歪みがスピントスオーバーの性質にどのような影響を与えるのかを調べるのに都合のよい錯体である。昨年放射化学討論会でmbpN, bpN錯体の四極分裂の温度変化に極小値が存在することなど、結果の一部を報告した。その後錯体の化学構造を決定したこと、およびsaltenで新しい錯体を合成してそのe s rから今までの結論をさらに確かなものにした。

### [実験]

錯体の合成方法については文献1を参照して下さい。saltenの錯体は塩基Bをいろいろと変えても錯体を固体として取り出すことができるが、mbpN, bpN錯体についてはここに掲げるものしか固体として取り出すことが出来なかった。取り出すことが出来た錯体は $[\text{Fe}(\text{bpN})(\text{py})]\text{BPh}_4$ (1)、 $[\text{Fe}(\text{mbpN})(3,4\text{-lut})]\text{BPh}_4$ (2)、 $[\text{Fe}(\text{mbpN})(\text{im})]\text{BPh}_4$ (3)、 $[\text{Fe}(\text{salten})(3,4\text{-lut})]\text{BPh}_4$ (4)、 $[\text{Fe}(\text{salten})(4\text{me-pr})]\text{BPh}_4$ (5)、 $[\text{Fe}(\text{salten})(2\text{me-im})]\text{BPh}_4$ (6)である。これらの錯体のスピン転移の度合いはそれぞれ異なるがすべてスピントスオーバー錯体である。

X線構造解析は $[\text{Fe}(\text{mbpN})(3,4\text{-lut})]\text{BPh}_4$ について行った。測定温度; 293K, 空間群 $P2_1/a$ ,  $a=14.664$ ,  $b=37.269$ ,  $c=10.061(5)\text{\AA}$ ,  $\beta=90.97(3)^\circ$ ,  $V=5498\text{\AA}^3$ ,  $D_c=1.440$ ,  $D_o=1.41\text{ g/cm}^3$ ,  $R=0.079$ ,  $R_w=0.084$ .

### [結果と考察]

bpN, mbpN系の錯体のメスバウアースペクトルを78-321Kの間で変化させて測定すると、その四極分裂は中間の温度領域で極小値が見られることを昨年報告した。いっぽう、salten系の四極分裂は温度とともに単調に変化している。e s rスペクトルを78Kで測定すると錯体の低スピン状態の電子基底状態が決定できる。しかし錯体(1), (2), (3)はシグナルを与えないためmbpN系の基底状態を決めることはできなかった。しかし $[\text{Fe}(\text{mbpN})(\text{im})]\text{BPh}_4$ のアセトン溶液は78Kでシグナルを与え、それはsalten系のものとほとんど一致した。 $d_{zx}$ 軌道に不対電子が存在することを示しており、四極分裂の符号は正であることになる。

メスバウアースペクトルの四極分裂はmbpN系がsalten系より小さい値であるこ

まえだよねぞう、のだよすけ、おおしおひろき、たかしまよしまさ、まつもとなおひで

と、また78 KでのメスバウアースペクトルはmbpN、salten系ともに高エネルギー側がブロードになっていることを考慮すると、これらの錯体の低スピン状態の電子基底状態は同じであると推論される。またスペクトルが高エネルギー側がブロードになっていることより四極分裂の符号は正であると結論される。

一方高スピン状態での四極分裂の符号は、ここにこれらのスペクトルを掲げてないけれどもスペクトルの幅の広がりからは決めることが出来なかった。ただ錯体(6)だけは高エネルギー側がブロードになっており符号は正である。したがってsalten系では高スピン状態、低スピン状態ともに四極分裂の符号は正であることになる。

mbpN系の四極分裂の符号を求めるために錯体(2)の結晶構造の解析をおこなった。 $Fe-O^{aq}=1.912(5)$ ,  $Fe-N_{imine}^{aq}=2.080(6)$ ,  $Fe-N_{amine}=2.141(6)$ ,  $Fe-N_{pyridin}=2.145(6)$  Åで高スピン状態の鉄(III)化合物に特有の値である。分子のパッキングの様子を見るために図1に錯体(2)と(5)の結晶構造を掲げる。黒丸は陰イオンの位置を示す。荷電している陰電荷のかなりの部分が酸素の位置にあり、残りの陰電荷は配位子全体に分布していると考えられる。すると錯体(5)では鉄まわりの第一配位圏のみを考えるとxy平面上に電場勾配の主軸があると推定され、さらにxy平面上の近くに陰イオンが存在するので主軸はxy平面上にあり、その符号は正となる。一方錯体(2)のパッキング図では陰イオンはxy平面から遠く離れたz軸の近くにある。このため電場勾配の主軸はxy平面に垂直なところにあることも十分考えられる。すると電場勾配の主軸は負となることもあり得ることである。

以上のことよりmbpN系では電場勾配の符号が高スピン状態と低スピン状態で異なること、salten系では同じであると結論され、このことがmbpN系で四極分裂に極小値が存在する原因となっている。

文献1. Maeda et al. Bull. Chem. Soc., Jpn., 65, 1825(1992)

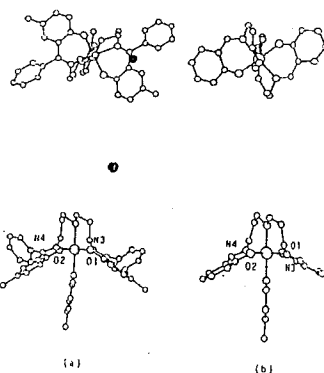


Fig. 1. Structure of (a) (2) and (b) (5)

## MÖSSBAUER SPECTRA AND CHEMICAL STRUCTURES OF SPIN-CROSSOVER IRON(III) COMPLEXES WITH A QUINQUEDENTATE LIGAND

Yonezo MAEDA, Yosuke NODA, Hiroki OSHIO, Yoshimasa TAKASHIMA, Naohide MATSUMOTO, Kyushu University

[Fe(mbnpN)(lut)]BPh<sub>4</sub> and [Fe(bpN)(py)]BPh<sub>4</sub> were prepared, the Mossbauer spectra of them measured, and the structure of the former complex was determined. The minimum value in the quadrupole splitting was observed at the spin transition temperature range. The origin was resulted in the difference of the sign of efg between high- and low-spin states due to the geometrical position of an anion.

【序】メスバウアー分光法で吸収が観測されるのは、有限の無反跳分率を有する場合であり、メスバウアー共鳴吸収強度はメスバウアー核の動力学的性質を反映する。我々はこれまでフェロセンや種々のフェロセン誘導体をシリカゲル上に担持し、その吸着機構の変化によるメスバウアー共鳴吸収強度への影響を報告してきた。本報ではフェロセンの酸塩化物誘導体を合成し、これをシリカゲルのシラノール基と反応させてフェロセン誘導体を直接シリカゲルのシラノール基の酸素と共有結合させた試料と、シリカゲル上に吸着担持したフェロセンカルバルデヒド、ピフェロセンのメスバウアー分光法、拡散反射FT-IR法、拡散反射可視紫外分光法による研究について報告し、これまで報告したフェロセン誘導体との差異を検討する。またフェロセンの酸塩化物誘導体を出発物質とした液晶性化合物である $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$ の合成を試みた。

【実験】富士デヴィソン製のシリカゲルA(100~300mesh)を180°Cで3時間乾燥した。フェロセンカルバルデヒドはアルドリッチ製のものを精製せずに、ピフェロセンは広島大学の中島博士から提供された試料をベンゼンで再結晶して用いた。1,1'-フェロセンジカルボン酸の酸塩化物は、1,1'-フェロセンジカルボン酸と塩化オキサリルをピリジン存在下で塩化メチレンに溶解したものを還流させることにより合成し、石油エーテルで再結晶させて精製した。この酸塩化物の塩化メチレン溶液、フェロセンカルバルデヒド、ピフェロセンのベンゼン溶液と前述のシリカゲルを窒素雰囲気下で30分浸して反応あるいはなじませた後、真空で溶媒を除去して試料を調製した。測定中の試料の空気酸化および水分との反応を防ぐため、密閉型サンプルホルダーを用い、79K~298Kの間の種々の温度でのメスバウアースペクトルをそれぞれ測定した。また拡散反射FT-IRスペクトルと紫外可視拡散反射スペクトルも測定した。

【結果と考察】フェロセンの酸塩化物誘導体である $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCl})_2$ のメスバウアーパラメーターは本研究において $\delta = 0.44\text{mm/s}$ 、 $\Delta E_Q = 2.26\text{mm/s}$ (293K)と測定された。この値は酸塩化物合成の出発物質である1,1'-フェロセンジカルボン酸のパラメーターと大差ない。このフェロセンの酸塩化物誘導体をシリカゲルと反応させた試料のメスバウアースペクトル(Fig1)において室温では吸収が認められなかったが、液体窒素温度では $\text{Fe}^{2+}$ のdoubletの吸収が観測された。拡散反射FT-IRスペクトルより1,1'-フェロセンジカルボン酸のカルボニル基の吸収は $1690\text{cm}^{-1}$ 付近であり、水酸基の塩素置換によりこの吸収は $1760\text{cm}^{-1}$ へ変化し、フェロセンの酸塩化物とシラノール基との反応によりこの吸収が $1700\text{cm}^{-1}$ に移動した。この反応において酸塩化物の $-\text{COCl}$ がシラノール基( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ )と反応して $-\text{COO}-\text{Si}\equiv$ を形成し、シリカゲル表面で共有結合を形成することが示唆される。しかし、フェロセン部分が二つのエステル結合によりシリカゲルに固定されるとフェロセンのゆらぎは小さくなり、室温付近でもメスバウアー共鳴吸収が観測される可能性があり、吸収の温度変化などより詳細な研究が必要である。また、フェロセンカルボン酸より合成した酸塩化物を用いて一つの結合によりシリカゲルに固定されたフェロセン化合物を調製し、比較することも必要である。

くすどいおり　すぎやまみき　さとうはるお

フェロセンカルバルデヒドをシリカゲル上に担持した試料のメスバウアースペクトル(Fig 2)においても室温において吸収はみとめられなかった。カルボニル基の赤外吸収は担持することにより $1660\text{cm}^{-1}$ 付近から $1670\text{cm}^{-1}$ へとシフトし、カルボニル基で吸着していると推定される。ビフェロセンをシリカゲルに担持した試料では、室温でも吸収が観測され(Fig 3)、79Kでは面積強度で室温の時の約8倍の吸収を示した。ビフェロセンでは二つのシクロペンタジエニル環の $\pi$ 電子とシラノール基の-OH間の水素結合により強く相互作用していると考えられる。紫外スペクトルではフェロセンカルバルデヒドの $\pi$ - $\pi^*$ 遷移の吸収が長波長に少しシフトしブロードになることから、シクロペンタジエニル環とシラノール基の水素結合は弱いと考えられる。室温でメスバウアーの吸収がみとめられた1,1'-フェロセンジカルボン酸では、2分子が相互の-COOHの分子間水素結合で二量化しており、二量体の二つのシクロペンタジエニル環の水素結合により強くシリカゲルに吸着していると推定された。ビフェロセンの結果も考慮すると、1分子(二量体も含めて)中の二つのフェロセン部分が吸着するとフェロセンのゆらぎは小さくなるものと推定される。

また、中間相におけるフェロセンの動力学的性質を研究するために、液晶相を発現することが知られているフェロセンジエステル $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}\text{OC}_5\text{H}_11)_2$ の合成を試みている。

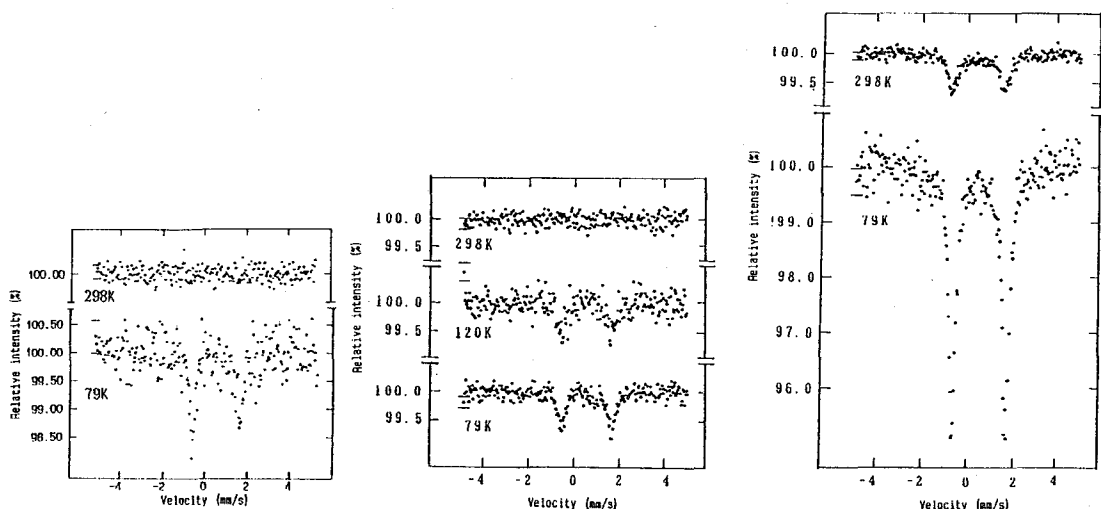


Fig1 Mössbauer spectra of  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOSi}\equiv)_2$  bonded to silica gel

Fig2 Mössbauer spectra of ferrocene carboxaldehyde supported on silica gel

Fig3 Mössbauer spectra of biferrrocene supported on silica gel

## MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF FERROCENE DERIVATIVES

Faculty of Science, Science University of Tokyo.

Iori KUSUDO, Miki SUGIYAMA, Haruo SATO

Mössbauer spectra of ferrocene derivatives which bonded to silica gel or adsorbed on silica gel were measured at various temperatures. No Mössbauer absorption of ferrocene carboxaldehyde supported on silica gel and  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COO-Si}\equiv)_2$  was observed at room temperature, although the absorptions of these were observed at 79K. On the other hand, the absorption of biferrrocene on silica gel was observed even at room temperature.

(筑波大化) 莊司 準

序 固体と液体の中間的性質を示す柔粘性結晶 (Plastic Crystal) は物性研究上興味あるものであり、その状態に至るまでの分子運動の温度変化をも含めて固相を対象とするNMR研究の一つの大きなテーマとなっているが、Mössbauer吸収でも、一般に高温での測定となる困難はあるものの、このような相 (Plastic Crystal Phase 以下PC Phaseと略記) を含む研究例はすでいくつか報告があり、NMRデータに対して相補的意味をもつ場合が多い。フェロセン誘導体は、結晶中での分子間相互作用が比較的小さいため、このような柔粘性結晶を含む分子運動の温度依存性を研究するのにいくつかとりあげられている。今回ここで着目したDecamethylferrocene[Fe(C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]は演者の属するグループで最近<sup>1</sup>HNMRにより498K以上に (融点569K) 柔粘性結晶相の存在がほぼ確認されたものであり、演者は、Mössbauer吸収法がこのような高温下での分子運動に関するNMRによる研究結果に対してどのような相補的 (あるいは相反的) 寄与をなし得るか、現在実験からその目安を追い求めているところである。

実験 1) 試料 Decamethylferroceneは米国Strem Chemicals社製のを減圧下120°Cで一回昇華精製して測定に供した。試料厚みは、常温以上で吸収の温度依存性をみていく際には、少なくとも10mg Fe/cm<sup>2</sup>は必要であった。

2) 測定 Elscint社製AME-50型スペクトロメータを使用し、線源にはAmersham製<sup>57</sup>Co(Pd-foil)222MBq(6mCi)を用いた。試料を高温で一定温度に保つため真空電気炉を設計して専門業者に依頼、製作させたが、試料が減圧下では昇華するため圧力差に耐える密封試料容器の作製に手間どり、現在までの測定は、常圧下でシリコンオイルを加熱し銅板による熱伝導を利用する手製の装置によった。

結果と考察 この試料は熱測定 (DTA, DSC) の結果397Kと498Kに一次相転移が観測されており、三つの固相 (高温側から、I相、II相、III相と呼ぶことにする) それぞれのうちで何点かの温度におけるMössbauerパラメータの比較をしなければならないのであるが、まだ作業は途中の段階であり、III相、II相でいくつかのスペクトルを得ているに過ぎない。かなり高温になってくるII相では、すでに当然のことながら、吸収強度の低下から統計のよい明確なスペクトルを得るには十分な蓄積時間とかなりの熟練 (主として温度制御に) を要することを痛感した。

Fig.1にIII相に属する常温295Kにおけるスペクトルの例を示す。またFig.2にあまりまだ統計はよくないがII相内410Kで得られたスペクトルの一例を示す。観測されているII相鉄のdoubletの吸収ピークは室温では通常の厚みの試料で容易に明確に得られるが (吸収強度数%として)、II相に温度をあげていくと、試料厚みを10mg Fe/cm<sup>2</sup>のものにし、プラト一部分を数十万カウントまで蓄積しても吸収強度は0.5%程度でその存在ががらうじてやっと

しょうじひとし

識別できたのが実情である。なお、Fig.1とFig.2に示されている場合のIS値とQS値は、それぞれIS(+0.451, -0.43mm/sec)、QS(2.43, 1.2mm/sec)であった。Ⅲ相からⅡ相に移るとQS値が減少していく傾向がよみとれた。<sup>1</sup>HNMRの結果からは、Ⅲ相での分子内運動としてはメチル基の回転と二つの5員環の5回軸まわりの回転(Cp ring rot.)が挙げられ、より高温のⅡ相では、これに加えて振幅がCp ring rot.よりも大きくかつ等方的回転よりも小さい運動、たとえばC<sub>5</sub>軸の歳差運動がおきていると推論されている。高温相に移った場合のQS値の減少は、温度上昇により分子内に新たなモードの運動が加わり、電場勾配が平均化の方向に向かっているためと言えなくもないが、すでに報告のあるFormylferroceneの場合は、今回まだ測定に至らないPC Phase(317-397K)におけるMössbauer吸収のデータがあり、それによればPC PhaseにおいてもQS値はほぼ一定であることから、その理由については今後の議論を待つところである。なお、今後とも高温における長時間測定を続行し、この試料についてもPC PhaseにおけるMössbauerデータが得られるか試みてみたい。

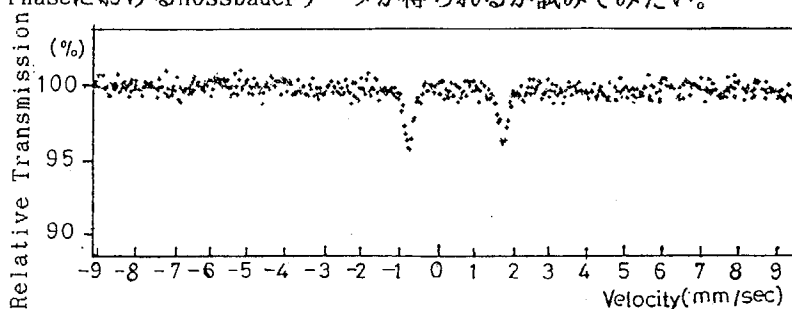


Fig.1 Mössbauer Spectrum of Decamethylferrocene at 295K.

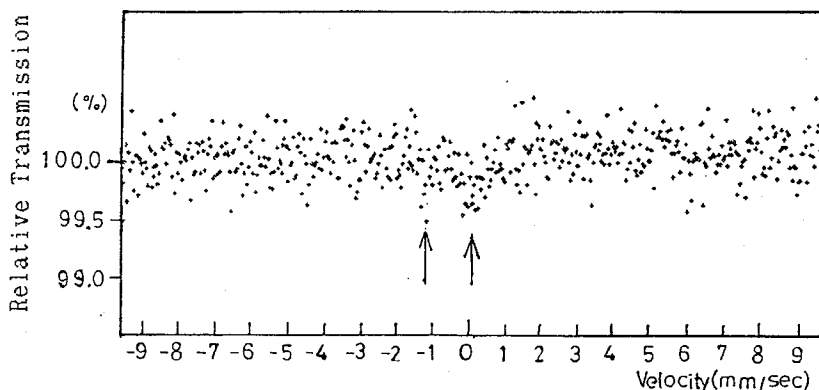


Fig.2 Mössbauer Spectrum of Decamethylferrocene at  $(410 \pm 2)$ K.

#### TEMPERATURE DEPENDENCE OF MOLECULAR MOTION IN FERROCENE DERIVATIVES

Hitoshi SHOJI, Department of Chemistry, University of Tsukuba

A Mössbauer spectroscopic study has been done of ferrocene derivatives in the region above the room temperature. Mainly the results of decamethylferrocene are reported. Decamethylferrocene has three solid phases, one of which in the highest temperature region is plastic crystal phase. Although the absorption is very weak at high temperature, spectra in different phases are compared and discussed from the point of molecular motion.

(都立大理) ○藤田道朝、片田元己、山田 均、川田 知、北川 進、佐野博敏

(はじめに) メスbauer核種である鉄とスズを含んでいる3次元ポリマー、[(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>-Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>∞</sub> はゲストイオンを取り込んで包接化合物を形成するということが報告されている<sup>1)</sup>。このポリマーは分子中に1次元方向に延びている空孔を持っており、その中にゲストイオンを取り込む。そのためゲストイオンとしては、球状のものから棒状のものまで取り込むことができる。我々は今までに、ゲストイオンを含まない場合、またゲストイオンに球状であるMe<sub>3</sub>Sn<sup>+</sup>、Cp<sub>2</sub>Fe<sup>+</sup>およびEt<sub>4</sub>N<sup>+</sup>を挿入した化合物についてメスbauer分光法を用いて研究してきた<sup>2) 3) 4)</sup>。この結果、ホストにゲストを挿入した際、鉄は3価から2価に還元されていることが<sup>57</sup>Fe-メスbauerスペクトルから確認された。一方、<sup>119</sup>Sn-メスbauerスペクトルからは、すべての試料が比較的大きな四極分裂をもち三角両錐型5配位構造を持つことが支持された。さらに、無反跳分率の温度依存性から、[(Et<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>∞</sub> のように相転移が見られるような系においては、その相転移温度の前後において不連続な変化が認められた。本研究では、ホストと同じ構造を有しよく似た熱的挙動を示す[(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>∞</sub> について、昇温方向と降温方向でのメスbauerスペクトルの測定を行い、熱履歴とスペクトルの面積強度の温度依存性との検討を行った。さらに、ゲストとして棒状構造を持つMethyl viologen (MV<sup>2+</sup>)、および空孔中でポリマー化あるいはオリゴマー化するとされているPyrrole (Ppy)を導入した試料についても、DSC、粉末X線回折、およびメスbauerスペクトルの測定を行い既報の結果と比較検討した。

(実験) 試料は、文献記載の方法<sup>5) 6)</sup>により合成し、元素分析により同定した。またメスbauerスペクトルの測定は、線源にCa<sup>119m</sup>SnO<sub>3</sub>および<sup>57</sup>Co(Rh)を用い常法により行った。

(結果および考察) [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>∞</sub> のDSC曲線をFig.1に示す。[(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>∞</sub> の場合と同じ温度領域にピークが観測された。この転移温度前後での粉末X線回折パターンは変化していないことから、これらの転移は格子の構造上の変化ではなくメチル基の回転によるものではないと思われる。昇温過程と降温過程においてピーク面積が等しくならないのは、降温過程における発熱ピークがベースラインに隠れているためと考えられる。また、昇温過程

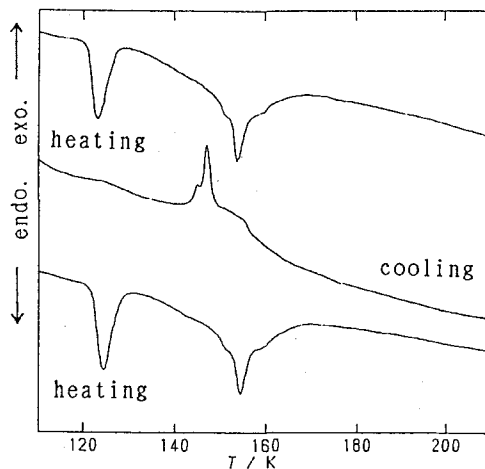


Fig.1 DSC Curves

ふじた みちとも、かただ もとみ、やまだ ひとし、かわた さとし、きたがわ すすむ、さの ひろとし



および降温過程におけるピークの形がかなり異なっている。そのためスズ原子の平均二乗変位が、これらの相転移の影響を受けるならば、昇温方向と降温方向ではメスバウアースペクトルの面積強度に違いが見られるはずである。

Fig. 2に $^{119}\text{Sn}$ -メスバウアースペクトルの面積強度の温度依存性を示す。 $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_\infty$ の場合とほぼ同じく、高温側のピーク付近で大きな温度依存性を示し、スズ原子の平均二乗変位が大きいことがわかった。

しかし、昇温過程と降温過程の間での温度依存性には大きな違いは見られず、昇温方向と降温方向とでスズ原子の平均二乗変位は、ほとんど影響を受けていないということが示唆された。

$[\text{A}_{1/2}\text{M}^{2+}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_\infty$  の系においては現在メスバウアースペクトルを測定中である。

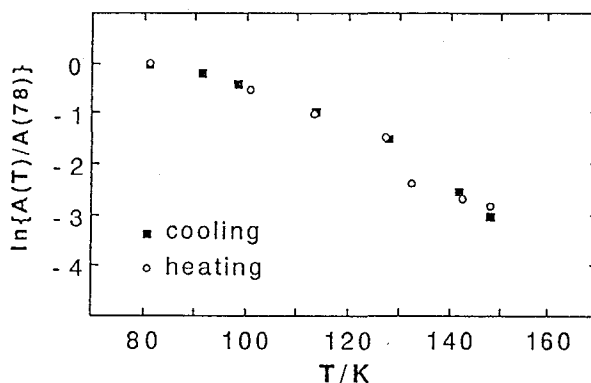


Fig. 2 Temperature dependences of the area under  $^{119}\text{Sn}$ -resonance line

#### References

- 1) R. D. Fischer et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27, 1521 (1988).
- 2) 片田ほか、第35回放射化学討論会（大阪）、2B12, (1991).
- 3) 藤田ほか、日本化学会第63回春季年会（東大阪）、2C815, (1992).
- 4) M. Katada et al., The Third International Symposium On The Industrial Applications of Mössbauer Effect, Abstract 26P13, Otsu, 1992.
- 5) R. D. Fischer et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 1265 (1989).
- 6) R. D. Fischer et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29, 1126 (1990).

#### STUDIES OF THE LATTICE DYNAMICS OF $[\text{A}_{1/2}\text{M}^{2+}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_\infty$ BY MEANS OF MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Michitomo FUJITA, Motomi KATADA, Hitoshi YAMADA, Satoshi KAWATA, Susumu KITAGAWA, Hirotoishi SANO

*Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University*

The lattice dynamics of the 3-dimensional polymer,  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]_\infty$ , was studied by means of Mössbauer spectroscopic technique. Two phase transitions were found in this polymer. The behavior of the phase transition is different between heating and cooling processes. However, the temperature dependence of the area under  $^{119}\text{Sn}$ -resonance line on heating is similar to that on cooling. This suggests that the mean-square vibrational amplitude of the tin atoms in the polymer is not influenced directly by these phase transitions.

(九大理、都立大RI<sup>+</sup>、福岡大工<sup>#</sup>)○西田哲明、片田元己<sup>+</sup>、松本泰國<sup>#</sup>、高島良正

西田らは微量のスズまたは鉄をドーピングした $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系酸化物超伝導体の低温メスバウアー測定により、超伝導の発現温度( $T_c$ )付近で常にフォノンのソフト化が起り、格子振動数が温度と無関係に一定になることを見出した。<sup>1)</sup> このことは超伝導の発現機構にフォノンが深く関与し、超伝導状態においてフォノンがキャリアと強くカップリングしていることを示している。本研究ではスズをドーピングした、 $T_c=108\text{K}$ の高温相(2223相)と $T_c=77\text{K}$ の低温相(2212相)のBi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体の $^{119}\text{Sn}$ -メスバウアースペクトルの測定を行った。またCaをYで置換した2212相試料(半導体)のメスバウアースペクトルの測定結果についても報告する。

【実験】  $\text{Bi}(\text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Sn}_{0.015}\text{O}_{10-y}$ 超伝導体(2223相)はBi、Sr、CaおよびCuの硝酸塩、Pbの酢酸塩および $^{119}\text{SnO}_2$ から成る硝酸溶液を $350^\circ\text{C}$ で蒸発乾固した後、 $845^\circ\text{C}$ で60時間加熱を3回繰り返すことにより調製した。<sup>2)</sup>  $\text{Bi}_4\text{Sr}_{3.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_4\text{Sn}_{0.015}\text{O}_{16-y}$ 超伝導体(2212相)も同様の方法により調製し、焼結は $845^\circ\text{C}$ で60時間(1回)行った。<sup>3)</sup> CaをYで置換した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_{1.98}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_7$ 半導体は $880^\circ\text{C}$ 、20時間の焼結により調製した。<sup>4)</sup> いずれの試料についても単一相の生成がX線回折により確認された。メスバウアースペクトルの測定は室温から4Kの範囲で定加速度法で行い、線源として5 mCiの $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ を、異性体シフトの基準物質として $\text{BaSnO}_3$ を用いた。

【結果と考察】  $T_c$ が108Kと77Kのビスマス系超伝導体とCaをYで置換した半導体のメスバウアースペクトルをFig. 1(e)-(g)に示す。Fig. 1(a)-(d)にはこれまで測定した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系酸化物超伝導体および半導体のスペクトルを示す。Fig. 1(b)のダブルットの相対強度はFig. 1(c)の半導体で増加している。Fig. 1(e)に示した2223相のスペクトルはダブルットのみから成る。ISとQSは室温から4Kの範囲でそれぞれ $0.18\text{--}0.25\text{ mm s}^{-1}$ と $1.01\text{--}1.06\text{ mm s}^{-1}$ で、Fig. 1(b)に示したダブルットのIS( $0.22\text{--}0.32\text{ mm s}^{-1}$ )およびQS( $0.96\text{--}1.20\text{ mm s}^{-1}$ )と誤差範囲で一致している。したがって2223相で $\text{Sn}^{4+}$ は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系超伝導体中と類似のサイト、すなわち $\text{CuO}_2$ 層中の3配位の銅イオンの位置に存在していると考えられる。Fig. 1(b)-(d)のシングレットピークは4配位の銅イオン(Cu(1)サイト)と置換した $\text{Sn}^{4+}$ による吸収である。<sup>1)</sup> Fig. 1(f)に示す2212相のスペクトルはシングレットのみで構成され、ISは室温から7Kの範囲で $-0.01\text{--}0.07\text{ mm s}^{-1}$ である。この値はFig. 1(b)-(d)のシングレットの値と一致することから、2212相で $\text{Sn}^{4+}$ は4配位の $\text{Bi}^{3+}$ と置換していると考えられる。

メスバウアースペクトルの低温における面積強度(およびIS)の温度依存性は、Fig. 2(a)-(d)に示す様に、イットリウム系超伝導体では $T_c$ 付近で一定となる。破線はノーマルフォノンの理論曲線で、デバイモデルとアインシュタインモデルを組み合わせ得られたものである。Eq. 1で $d\ln f/dT$ は $d\ln A/dT$ で近似され、 $\theta_D$ と $\theta_E$ はそれぞれデバイ温度およびアインシュタイン温度である。Fig. 2(d)は半導体(Fig. 2(c))を熱処理して超伝導体とした試料の結果である。Fig. 2(a)-(d)から、 $T_c$ 付近で面積強度が一定となり、超伝導状態では通常固体の理論曲線からはずれることから、フォノンのソフト化が起きていることが分かる。

にしだてつあき、かただもとみ、まつもとやすくに、たかしまよしまさ

$$\begin{aligned}
 -\ln f = & W_D \left[ \frac{3E^2}{k\theta_D M c^2} \frac{1}{4} \left\{ \frac{T}{\theta_D} + \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\} \right] \\
 & + W_E \left[ \frac{E^2}{k\theta_E M c^2} \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} \right\} \right] \quad (1)
 \end{aligned}$$

Fig. 2(e)と(f)のビスマス系超伝導体ではフォノンのソフト化が全く観測されず、通常固体(絶縁体および半導体)と同じ挙動を示している。これを理論曲線と比較することにより、2223相ではデバイ温度( $\theta_D$ )が311K、アインシュタイン温度( $\theta_E$ )が175Kであった。また2212相では $\theta_D=340$ K、 $\theta_E=185$ Kであった。ビスマス系超伝導体では極めて高い2次元性の為に、Cuサイト(ピラミッド)において超伝導発現に伴うフォノン異常が生じても近傍のCuサイト(2223相の場合)やBiサイト(2212相)では観測されないと考えられる。

Fig. 2(g)のCa→Y置換試料(半導体)では $\theta_D=370$ K、 $\theta_E=200$ Kという値が得られ、ノーマルフォノンのみが観測されている。Fig. 2(f)の2212相の値と比べると、 $\theta_D$ と $\theta_E$ のいずれも顕著に増大している。これはCa→Y置換によりユニットセルのc軸の長さが短くなり(30.649→30.183 Å)、Cuサイト間(分子間)およびCu-O間(分子内)結合強度が増加したことを反映している。

References 1) T. Nishida et al., *Physica C*, **191**, 297 (1992). 2) T. Nishida et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L735 (1991). 3) T. Nishida et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L471 (1992). 4) H. Ishii et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L474 (1992).

### $^{119}\text{Sn}$ -MÖSSBAUER EFFECT OF Bi-Sr-Ca-Cu-O SUPERCONDUCTORS AND SEMICONDUCTOR

Tetsuaki NISHIDA and Yoshimasa TAKASHIMA, Faculty of Science, Kyushu University.  
 Motomi KATADA, RI Research Center, Tokyo Metropolitan University. Yasukuni MATSUMOTO, Faculty of Engineering, Fukuoka University

Softening of phonon was observed in the Mössbauer spectra around the  $T_c(\text{on})$  of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  superconductors. On the contrary, Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors (2223 and 2212 phases) show only normal phonon probably because of a layer structure having a very weak chemical interaction between the layers.

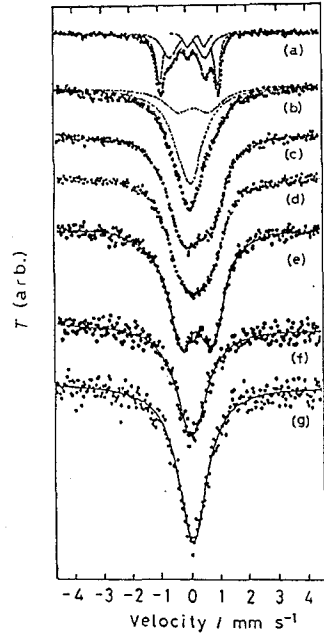


Fig. 1. Mössbauer spectra of YBCO superconductors(a,b,d) and semiconductor(c). (e):2223, (f):2212 phases. (g):2212(Ca→Y) phase.

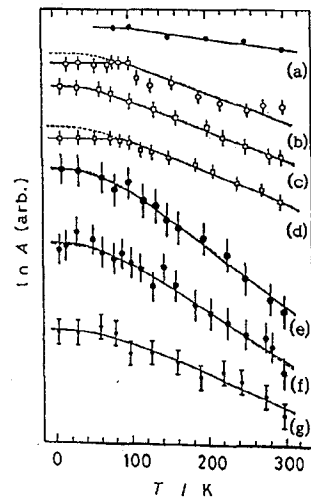


Fig. 2.  $\ln A$ -vs- $T$  plots of YBCO superconductors(a,b,d) and semiconductor(c). (e):2223, (f):2212 phases. (g):2212(Ca→Y) phase.

# 1C01 ラジウム同位体測定による台湾産北投石の研究

(昭和薬大・大妻女子大・都立大理・) 国安聡、春田博司、  
蛭沼利江子、本田智香子、遠藤和豊、堀内公子、中原弘道

【緒言】 温泉沈澱物(火山性噴出物)の成因を研究するには、それらの中の微量元素を正確に測定することが重要である。秋田県玉川では温泉沈澱物として有名な”北投石”があり、先駆的な研究より詳しいデータ及び成因についての議論がある。北投石に含まれるトリウム、ウラン系列などの放射性核種を定量し、その平衡関係から北投石の成因、成長速度など興味ある議論がなされており、なかでもラジウム同位体を測定して北投石の成長速度が研究されているのは注目される。北投石の切片を作り、その厚さと放射能測定から成長速度を評価する方法である。 $^{228}\text{Ra}$ はトリウム系列に属する同位体で半減期は6.7年であり、成長速度の研究には適した核種である。今回は $\gamma$ 線スペクトルクロメトリーにより台湾および玉川産北投石の放射性核種の定量結果を報告する。

【実験】 北投石は玉川温泉に母岩をおいて成長させたものと台湾産北投温泉の河原で採取したものを試料とした。北投石の表面から1 mmづつあるいは2 mmづつリュウターで削り取った粉末試料を110℃で乾燥後、精秤しガラス製バイヤルまたはポリエチレン袋に入れて測定試料とした。 $\gamma$ 検出器(高純度ゲルマニウム)の光電ピーク検出効率は標準線源( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$ )およびカルノタイト(ウラン含有量既知)、試薬特級の $\text{KCl}$ ( $^{40}\text{K}$ )をガラス製バイヤルに入れ測定した。一つの試料について3-5日間測定した。定量に用いた $\gamma$ 線のピークは次の通りである。ウラン系列の核種： $^{226}\text{Ra}$ (186 keV),  $^{214}\text{Pb}$ (325 keV),  $^{214}\text{Bi}$ (609 keVおよび2448 keV), トリウム系列では $^{228}\text{Ra}$ は娘核種 $^{228}\text{Ac}$ (911 keV),  $^{212}\text{Pb}$ (239 keV),  $^{212}\text{Bi}$ (727, 2448 keV),  $^{208}\text{Tl}$ (2615 keV)を測定した。

【結果】 測定結果を表1に示した。玉川産の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比は表面から内部にいくにしたがって小さくなっており表面からの深さ(mm)に対してこの放射能比の対数をプロットすると直線関係が得られた。北投石は玉川産の化学組成は $(\text{BaSO}_4, \text{PbSO}_4=76:24)$ であり、結晶内に取り込まれた $^{228}\text{Ra}$ は物理的半減期5.27年で減衰する。北投石の成長速度を一定とすれば0.15 mm/yと求めることができた。台湾産北投石に含まれるトリウム系列およびウラン系列の層別の定量結果を表2、3に示した。台湾産の場合には $^{228}\text{Ra}$ の比放射能(dps/g)は層ごとに変化することはなく玉川産に比べて1/100以下であった。もし、台湾産試料も玉川産と同じように成長してできたものとするれば測定に供した試料では堆積成長して、その後時間が経過して $^{228}\text{Ra}$ が壊変して少なくなったものと思われる。

くによさとし、はるたひろし、ひるぬまりえこ、ほんだちかこ、えんどうかずとよ、ほりうちきみこ、なかはらひろみち

台湾産北投石は別に採取された二つの試料について分析し、表2、3には一方を示したがウラン系列、トリウム系列の核種は他方もよく似た値を示しており、それぞれの核種についてグラム当りの放射能の違いは、大きくても2.6倍程度である。

Table 1 Specific activities of  $^{228}\text{Ra}$ (dps/g) and  $^{226}\text{Ra}$ (dps/g), and the ratio of  $^{228}\text{Ra}$  to  $^{226}\text{Ra}$  in Tamagawa hokutolite

	$^{228}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$
1st layer	$258 \pm 2$	$15.8 \pm 0.7$	$16.3 \pm 0.73$
2nd layer	$370 \pm 4$	$47.3 \pm 0.5$	$7.82 \pm 0.11$
3rd layer	$201 \pm 2$	$56.4 \pm 0.7$	$3.56 \pm 0.05$

Table 2 Radioactivities (dps/g) of thorium series found for Taiwan hokutolite

	$^{228}\text{Ra}$	$^{212}\text{Pb}$	$^{212}\text{Bi}$	$^{208}\text{Tl}$
1st layer	$1.30 \pm 0.02$	$2.74 \pm 0.06$	$4.7 \pm 0.4$	$1.11 \pm 0.01$
2nd layer	$1.68 \pm 0.01$	$1.58 \pm 0.04$	$1.7 \pm 0.2$	$0.78 \pm 0.01$
3rd layer	$1.95 \pm 0.02$	$1.66 \pm 0.06$	$2.0 \pm 0.3$	$0.77 \pm 0.01$
4th layer	$1.48 \pm 0.01$	$1.42 \pm 0.05$	$2.2 \pm 0.3$	$0.59 \pm 0.01$

Table 3 Radioactivities (dps/g) of uranium series found for Taiwan hokutolite

	$^{226}\text{Ra}$	$^{214}\text{Pb}$	$^{214}\text{Bi}$
1st layer	$74.5 \pm 1.0$	$66.1 \pm 0.4$	$66.5 \pm 0.5$
2nd layer	$75.5 \pm 0.7$	$45.4 \pm 0.3$	$45.9 \pm 0.4$
3rd layer	$76.0 \pm 1.1$	$39.2 \pm 0.4$	$40.4 \pm 0.5$
4th layer	$66.7 \pm 0.8$	$40.4 \pm 0.3$	$40.6 \pm 0.6$

#### STUDIES ON HOKUTOLITE BY THE MEASUREMENT OF RADIUM ISOTOPES

Satoshi KUNIYASU, Hiroshi HARUTA, Rieko HIRUMUMA, Chikako HONDA, Kazutoyo ENDO, Showa College of Pharmaceutical Sciences, Machida, Tokyo;

Kimiko HORIUCHI, Ohtuma Women's Univ., Hachiooji, Tokyo; Hiromichi NAKAHARA, Tokyo Metropolitan Univ., Hachiooji, Tokyo

The concentrations of radium isotopes(Ra-226, Ra-228) and the daughter nuclides in hokutolite(Taiwan and Tamagawa) were determined by  $\gamma$ -ray spectrometry.

The deposition (or growth) rate of hokutolite found at Tamagawa was determined to be 0.15 mm/y from the slope of the radioactivity ratio of  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  vs the thickness (in mm) from the surface, whereas no such dependence of the ratio was found for Taiwan sample.

(原研, 青山学院大理工\*) ○矢板 毅、木村 幹\*

本邦に於て増富、有馬、池田、三朝、玉川などいくつかの放射能泉がある。これらの温泉の放射能は主にウラン、トリウム壊変系列核種でもラジウム以下の核種が多い。特にラジウムの挙動と密接に関連している。今までに天然放射能研究の観点から成因に関する報告が成されてきているが、いずれもラジウムの起源は周囲の岩体からの溶出であると考えられている。これによればラジウム同位体比 ( $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ) はラジウムが溶出してくる母岩のTh/U比 (或は $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ )に依存してくると考えられ、これらの同位体比は母岩の値、温泉沈殿物の値とはしばしば一致しないことがある。これらの原因としては、次のように、1) 深部水が母岩とは異なったTh/U比を持つ場合、2) 深部で供給されたラジウムが壊変によって同位体比が変化した場合、3)  $^{230}\text{Th}$ - $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{232}\text{Th}$ - $^{228}\text{Ra}$ 平衡達成速度の違いによって、ラジウム源の同位体比が変化している場合などに、降水の多少によって深部水/表層水の混合比の変化が生じ温泉水中の同位体比が変化するため、積算型とみなせる沈殿物などと同位体比が異なるのではないかと考えられる。そこで本研究は本邦の放射能泉におけるラジウム同位体比 ( $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ )について検討し、さらに増富においては、過去数年間の測定結果の検討およびストロンチウム同位体比および微量成分組成から温泉成分の起源推定を行うことにより、ラジウムの挙動について検討した。

ラジウム同位体比については温泉水にラジウムの担体としてバリウムを添加し、硫酸ラジウムとして沈殿させ、石英アンプルに封入し、約30日後に $^{228}\text{Ac}$ および $^{214}\text{Pb}$ の $\gamma$ 線を測定することにより定量した。ストロンチウム同位体比は、温泉水試料は直接、岩石、鉱物試料は酸分解後陽イオン交換樹脂により精製後、TIMS(VG-Sector54)により測定した。微量元素は、中性子放射化分析法およびICP発光分光分析によった。

ラジウム同位体の関係を示した図が、Fig.1である。この図から、本邦の放射能泉におけるラジウム同位体比は、 $A^{228}\text{Ra}/A^{226}\text{Ra} = 1\sim 10$ の範囲に分布している。また玉川温泉は、ほぼ一定の同位体比を示しているが増富、三朝、有馬などは低濃度側と高濃度側における同位体比が異なる傾向にある。とくに増富の場合、低濃度領域では増富地区の花崗岩および堆積岩中のTh/U比の範囲 (図中の点線の範囲) に分布しているが、高濃度領域では $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比が高い値の方向に集中しているという傾向を示している。このことから当鉱泉のラジウムが、単純に母岩から溶出したもののみによるということでは説明がつかない。そこで、はじめに推定した原因についてそれぞれ考えてみる。2)は、 $^{226}\text{Ra}$ の半減期が1620年であり、 $^{228}\text{Ra}$ が6.7年であることを考えると、時間経過とともに $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比が小さくなると考えられこの図の傾向とは矛盾する。1)については、ストロンチウム同位体比について着目したところ、温泉水中の同位体比の値は0.7035~0.7055という範囲であった。一方、母岩および鉱物中の値は0.7070~0.7234という範

やいたつよし、きむらかん

囲の値が得られた。ストロンチウム同位体比は、ストロンチウムが存在する系のRb/Sr比を反映したものである。極端にRbが劣化した鉱物が存在した場合、低い値をとりうる。しかし、当地域の花崗岩の初生のストロンチウム同位体比が0.7055であったことを考えると、増富の値は同程度かあるいはさらに低い値を示しており、母岩以外の起源が存在する可能性を示唆している。3)の可能性としては、岩石中の親のトリウムと平衡にあるラジウムが溶出した場合、岩石中Th/U比が約4.4(wt./wt.)として $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比がどのように変化するかを計算したところ、最大で約300程度までの値をとることから(Fig.2、図中の%は、親と平衡にあるラジウムの母岩に対する残留率を示す。)、同位体比的には十分高い値を取り得る。しかし、ラジウム含有量の点では高濃度領域で $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比が高い値をとっていることから考えると、3)の強放射能泉の形成との関わりについては検討の必要があると考えられる。

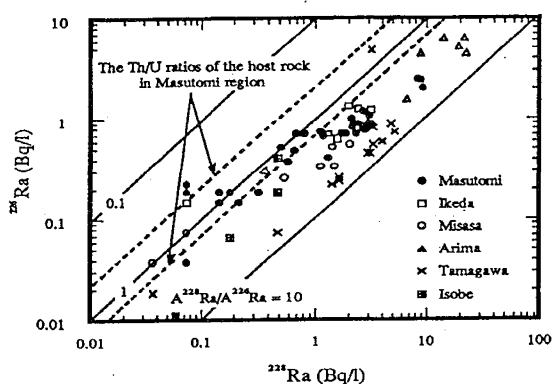


Fig.1 The relationships between  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in radioactive groundwater. The data were compiled from this works and Yokoyama(1955)'s.

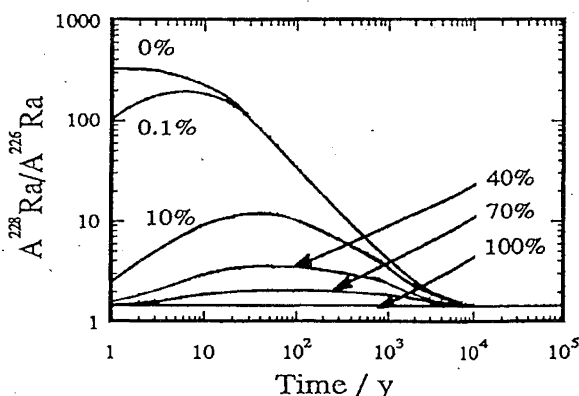


Fig.2 The variation curves of  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  in host rock before equilibrium with each parents.

#### THE BEHAVIOR OF RADIUM IN RADIOACTIVE SPRINGS FROM JAPAN.

TSUYOSHI YAITA<sup>1)</sup>, KAN KIMURA<sup>2)</sup> (*Japan Atomic Energy Research Institute*<sup>1)</sup>, *Aoyama Gakuin University*<sup>2)</sup>)

The radioactivity in the radioactive springs is mainly derived from radium and its decay products. In particular, radium behavior is very important in formation of radioactive springs. The ratio of  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  in the springs would depend on Th/U (or  $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ ) in host rocks, but different ratios were often observed between solution and precipitation or host rock. These are explained by the following models. 1) two origins of radium exist, 2) ratios of  $^{226}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  changes by the decay after dissolution from the host rock, and 3) variations of  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  ratio in disequilibrium with parents nuclides in the host rock. The possibilities for these models will be discussed by use of Sr isotope technique, the composition of trace elements and some calculations.

## 1C03 地下水中のラドンの含有量の変動

(静大理) ○長谷川罔彦、菅沼英夫、吉岡潤江、波多江一八郎

### 【緒言】

地震発生に関するダイラタンシー・モデルによれば、地下変動に伴ない地下水ラドン含有量の変動が見られる。現在、東海地方とくに静岡県においては大規模な地震発生の可能性が大きいと、各方面から組織的かつ連続的な調査が行われている。

このようなことから、静岡県下における深い井戸からの地下水を対象にしてラドン含有量を測定し、地震についての有感井戸を見出すことと、そのラドン含有量の変動を定期的に観測することは意義深いことであり、1980年から開始し、現在まで引きつづき行っている。この約10年間の地下水中のラドン含有量の変動について、つぎの項目(1)~(3)の

- (1) 一観測地点における地下水中のラドン含有量の変動の連続測定。
  - (2) 静岡県下地下水のラドン含有量分布の測定。
  - (3) 静岡県下約50箇所の源井(泉)についてのラドン含有量の長期間連続測定。
- に研究対象を絞り行ったので報告する。

### 【採水】

1980年から約2年間かけて県下に分布する247の深井戸から採水した。その原水中のラドン含有量のデータなどから約50箇所の長期観測を行うべき採水地点の地域的分布を決定した。

〔測定〕ラドン( $^{222}\text{Rn}$ )含有量の測定は、IM泉効計を用いて行った。また、同時に併行して、水温・pH・導電率・溶存酸素および溶存全炭酸を現場で測定した。また、実験室に持ち帰った後、ハロゲンイオン、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ などの各イオン濃度の定量については、イオン濃度計およびイオンクロマトグラフィーにより併用して行った。

### 【結果】

#### 〔ラドン含有量の経年変動〕

1981年度以降県下50箇所の源井(泉)から採水してラドン含有量を定期的に測定した結果、降水量の影響などを除き、経年的変動は予想外に小さいことがわかった。

#### 〔ラドン含有量の季節変動〕

ラドン含有量が、夏季に極大値を示し、冬季に極小値を示す、源井水が比較的多い。このことは、降水量との相関関係から、降水量の増大は、帯水層からラドンを効果的に溶出する

はせがわくにひこ、すがぬまひでお、よしおかひろえ、はたえいつはちろう



ものと考えた。一方、1982～1983年の急激なラドンの減少は、降水量による希釈効果であるとも推定した。そこで、季節変動の有無について、各地域ごとに約10年間の月別ラドン濃度比の平均値を図に示した。図から夏季に極小の谷が出現していて、予想に反し激しく変動しているように見える。各地域の帯水層の性質が異なるため、その時間差にも変動の違いがあるので、季節的変動は全県平均的な取扱いは出来ない。いづれにしろ、ラドン含有量の季節的変動は降水量パターンと相関が決定的な因子となるものとする。

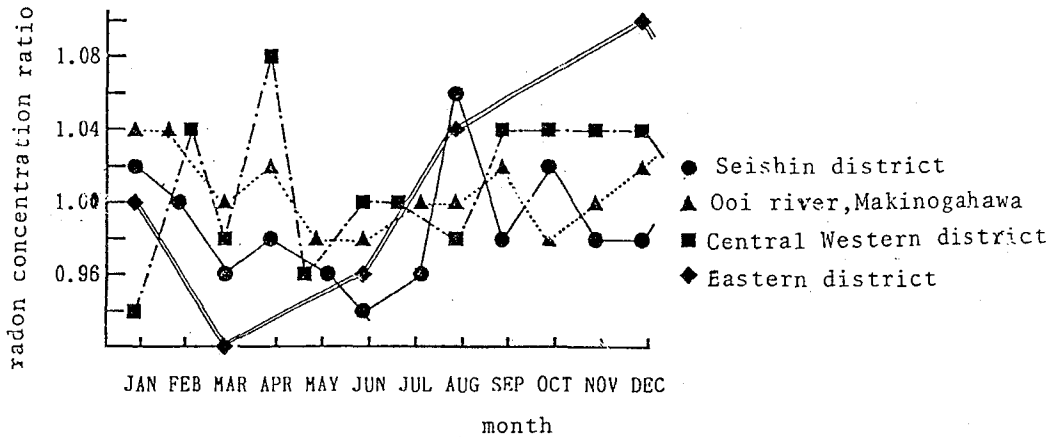


Fig. Seasonal fluctuations of radon content

#### FLUCTUATIONS OF RADON CONTENT IN THE GROUND WATERS

Kunihiko HASEGAWA, Hideo SUGANUMA, Hioe YOSHIOKA, Itsuhachiro HATAYE, Faculty of Science, Radiochemistry Research Laboratory, Shizuoka University

To Shed light the earthquake predictions, it is worthwhile to study of the fluctuations of radon content in the ground waters. We will presented the changes of seasonal and elapsed years of radon content during about past ten years, 1980-1990.

(高エネ研) ○三浦太一 沖雄一 沼尻正晴  
鈴木健訓 近藤健次郎

1. 緒言 自然環境中のラドン及びその娘核種の挙動を理解する上で、 $^{222}\text{Rn}$ の娘核種である $^{218}\text{Po}$ 、 $^{214}\text{Pb}$ 及び $^{214}\text{Bi}$ の物理化学的性質を調べることは、非常に重要であり、これまで様々な観点から研究が進められている。ラドン娘核種の帯電成分の割合及び中性化過程については、壊変直後の $^{218}\text{Po}$ の90%が+1価の状態にあると言われているが、自然大気中では環境条件により大きな違いがあるものの、90%よりかなり低い値を示している。これは、大気中では壊変直後の $^{218}\text{Po}$ は、大気電場、空気中の湿度及び二酸化窒素等の空気中の不純物ガスの影響を受け、電気的に中和されるためだと推定されるが、実験室における研究も少なく詳細は解っていない。

演者らはこれまでに、各種高純度ガス中における $^{218}\text{Po}$ の中性化速度の違いについて検討し、電子親和力の大きなガス中において中性化の速度が速く、この結果は、Chu and Hopke<sup>1)</sup>の electron scavenging mechanism を用いて説明した。今回中性化過程をより詳細に理解するため、中性化過程が違う $\text{N}_2$ ガスと $\text{CH}_4$ ガスの混合ガス系( $\text{CH}_4$ 濃度: 0~100%)におけるラドン娘核種の中性化過程について実験を行った。特に $^{214}\text{Pb}$ 及び $^{214}\text{Bi}$ に関しては、これまで報告がなく、新たな知見が得られたので報告する。

2. 実験  $^{226}\text{Ra}$ 線源から成長してくる $^{222}\text{Rn}$ と、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ ガスまたは両者を混合したガス( $\text{CH}_4$ : 0.1%~80%)を混合し、平行平板型 decay chamber に導入した。この chamber は2枚のステンレス円盤を5cmのテフロン spacer で区画したもので、内容積は2450 $\text{cm}^3$ である。内面は鏡面仕上げされており、円盤中央に4cm $\phi$ の脱着可能な小型円盤が取り付けられている。ガス導入後、両円盤間に0.3~1000Vの電圧を印加した。ラドン及び娘核種の放射平衡が成立後試料ガスを速やかに排気し、両極の小型円盤上に捕集された $^{218}\text{Po}$ 及び $^{214}\text{Po}$ の $\alpha$ 線を表面障壁型Si検出器で測定した。測定は、試料採取2分後から500秒間、及び12分後から500秒間の2回行った。得られた計数値を $^{214}\text{Po}$ 及び $^{214}\text{Bi}$ の濃度は等しいと仮定し、減衰特性に従い解析し、小円盤に捕集された中性及びプラスの電荷を帯びた $^{218}\text{Po}$ 、 $^{214}\text{Pb}$ 及び $^{214}\text{Bi}$ の各濃度を定量した。decay chamber に導入した $^{222}\text{Rn}$ 濃度は、濃度依存性以外の実験では、約1.7Bq/ $\text{cm}^3$ であり試料ガスの一部を電離箱で測定し定量した。decay chamber に導入した試料ガスのガス圧はすべて760Torrである。試料ガス中及び試料ガスを chamber 内に導入する際に混入する不純物は、主として実験室内大気であり、合わせて数十ppmと見積られる。

3. 結果及び考察 図1に $\text{N}_2$ - $\text{CH}_4$ 系の $^{218}\text{Po}$ について得られた結果を示す。横軸は、 $\text{CH}_4$ ガスの分圧を%で表示したものであり、縦軸は、chamber 内に存在する $^{218}\text{Po}$ の中性の成分の割合を示す。黒丸は両極間に500V、白丸は5V印加した場合であり、両極

みうらたいち、おきゆういち、ぬまじりまさはる、すずきたけのり、こんどうけんじろう

間に印加した電圧は、イオンの移動度と電場勾配の関係から $^{218}\text{Po}$ 生成から円盤に捕集されるまでの平均時間に変換でき、500V で約10ms、5V で約1秒となる。両者とも $\text{CH}_4$ ガス濃度の増加とともに中性の $^{218}\text{Po}$ の割合が増加している、つまり中性化の速度が速くなっていることがわかる。しかし $\text{CH}_4$ ガスの割合が1%以下の場合、 $\text{N}_2$ ガス100%の場合と同じである。また $\text{N}_2-\text{NO}_2$ 系においても $\text{NO}_2$ ガスの割合が1%以下の場合、 $\text{N}_2$ 100%の場合とほとんど変わらず、 $\text{N}_2$ ガス中にppbオーダー $\text{NO}_2$ が存在すれば中性化速度が大きく変わるとする Chu and Hopke<sup>1)</sup> の実験結果と一致しない。 $\text{CH}_4$ ガスが100%の場合、 $^{218}\text{Po}$ 生成後約10msで90%以上が中性化しているが、 $\text{N}_2$ ガス100%の場合、約10ms後で80%以上が、また約1秒後でも40%が $\text{Po}$ イオンとして存在している。これは、 $\text{N}_2$ ガス中と $\text{CH}_4$ ガス中では、主たる $^{218}\text{Po}$ の中性化過程が違うことを示唆している。また $^{218}\text{Po}$ と $^{214}\text{Pb}$ 及び $^{214}\text{Bi}$ の中性化速度を比べると、前者の方が大きく、特に $\text{CH}_4$ ガスの割合が増加するに従いその差は大きくなり、中性化過程に違いがあることを示唆している。

図2に $\text{N}_2$ ガス中において両極間に500V、5V及び1.5V印加した場合、つまり $^{218}\text{Po}$ 生成後約10ms、1秒及び3秒後の、ラドン濃度に対する中性の $^{218}\text{Po}$ の割合を示す。10ms後では、濃度依存性はみられないが、秒オーダーではラドン濃度が高くなるに従い中性化速度が大きくなる。この結果は Chu and Hopke<sup>1)</sup> の結果と一致している。彼らは、ラドンの崩壊で生成した $^{218}\text{Po}$ イオンが、同時に生成する負のイオンと再結合するためであると説明しているが、詳細については検討中である。

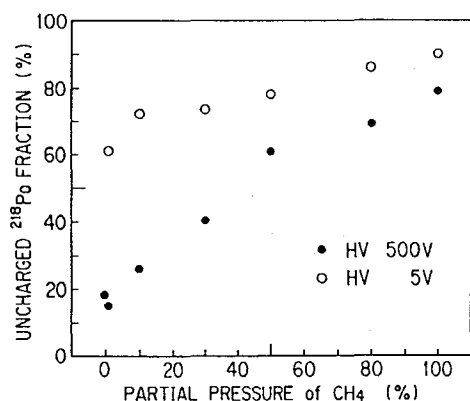


Fig. 1 Neutralization rate of  $^{218}\text{Po}$  in the system of  $\text{N}_2$  and  $\text{CH}_4$ .

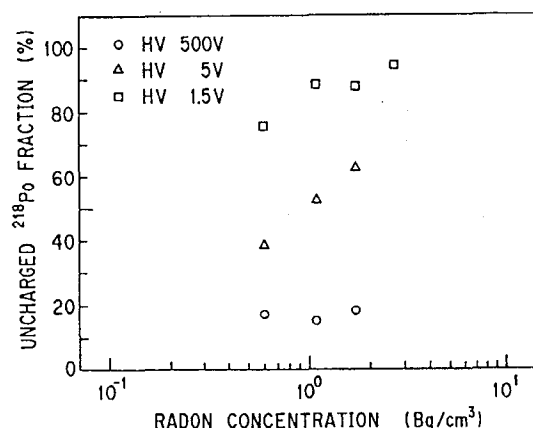


Fig. 2 Neutralization rate of  $^{218}\text{Po}$  in  $\text{N}_2$  vs radon concentration.

参考文献 1) K. Chu and P.K. Hopke, Environ. Sci. Technol., 22 (1988) 711.

STUDY ON NEUTRALIZATION PROCESS FOR RADON-DAUGHTERS IN GAS PHASE  
Taichi MIURA, Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Takenori SUZUKI, Kenjiro KONDO  
National Laboratory for High Energy Physics

Neutralization processes for  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Pb}$  and  $^{214}\text{Bi}$  ions were investigated in the system of  $\text{N}_2$  and  $\text{CH}_4$ . Neutralization rate increased with the increase of radon and  $\text{CH}_4$  concentrations. Neutralization rate for  $^{218}\text{Po}$  ions was slightly different from those for  $^{214}\text{Pb}$  and  $^{214}\text{Bi}$  ions.

(九環協・九大理\*) ○ 芦川 信雄・仲島 賢・平井 英治  
岡村 正紀・松岡 信明・高島 良正\*

### 1. 緒言

1990年11月に噴火した雲仙普賢岳は依然として活発な火山活動を続けており、噴火・噴煙活動及び火砕流の影響は火山近傍だけでなく広範囲に及んでいると考えられる。

$^{210}\text{Po}$ は火山が噴出する代表的な放射性物質であるが、揮発性が高いので微粒子に付着して大気中を広範囲に輸送される<sup>1)</sup>。従って、普賢岳の場合も $^{210}\text{Po}$ の影響が広範囲に及んでいるものと考えられ、これを研究することは火山噴出物の拡散移動の解明及び火山活動の保健物理学的影響の解明の観点から意義深い。

本研究では、まず $^{210}\text{Po}$ の影響が存在することを確認するために、島原、熊本及び福岡において1ヶ月単位で採取された降下ばいじん中の $^{210}\text{Po}$ 濃度を測定した。

### 2. 実験方法

普賢岳と降下ばいじん採取地点(福岡・熊本・島原)の位置関係をFig. 1に示す。降下ばいじん捕集装置(口径: 30cm)で捕集した雨水及び降下物の混合試料を1ヶ月単位で分析した。試料はFLYNN<sup>2)</sup>の方法に準じて分析した。試料500mlに約5dpmの $^{208}\text{Po}$ を収率トレーサーとして添加し、塩酸及び硝酸を加えて乾固寸前まで加熱濃縮した。続いて塩酸5mlを加えて沈澱物を溶解した後、溶液をろ過した。ろ液に20%塩酸10ml、シアン 5ml、25%硝酸トリウム 2mlを加えた後、70%7水でpH2に調整し液量を50ml

とした。この溶液中に銀板をセットしたセルゲ-を浸漬し、85~90°Cで3時間攪はんしながらPoを銀板上に沈着させた。沈着後、銀板を洗浄し $\alpha$ 線スペクトロメータにより $^{208}\text{Po}$ (5.12MeV)及び $^{210}\text{Po}$ (5.31MeV)を計測した。

### 3. 結果及び考察

1992年5~7月の各調査地点の $^{210}\text{Po}$ 量及び降下ばいじん量をTable 1に示す。 $^{210}\text{Po}$ 量は島原・熊本・福岡の順に普賢岳からの距離が遠くなるにつれ減少していることが分かる。島

あしかわのぶお、なかしまさとし、ひらいえいじ、おかむらまさき、まつおかのぶあき、たかしまよしまさ

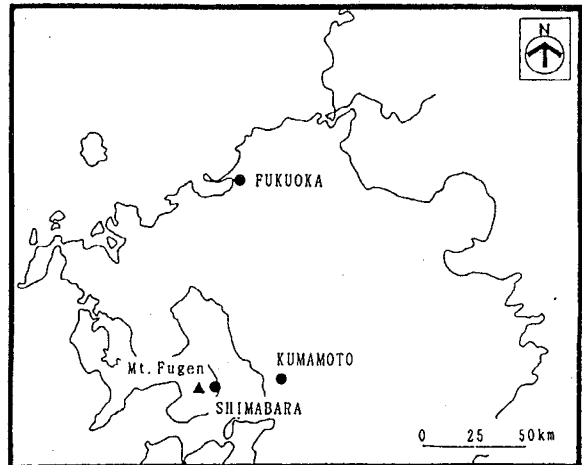


Fig. 1 Sampling locations

原の降下ばいじん量は、249~405 g/m<sup>2</sup>/monthであり明らかに普賢岳の火山灰の影響であることが分かる。しかし、熊本及び福岡の降下ばいじん量は10 g/m<sup>2</sup>/month以下の値を示しこれだけでは普賢岳からの火山噴出物の影響があるか判断できない。そこで、<sup>210</sup>Po量を比較すると熊本と福岡では、明らかに差が表れており、熊本では普賢岳の影響があることが確認された。

また、島原における各月の分析結果を比較すると、降下ばいじん量の変動割合に比べて、<sup>210</sup>Poの変動割合が非常に大きい。この結果から、降下ばいじんは主として火砕流に起因しているが、<sup>210</sup>Poについては火口からの直接的噴出物の寄与が大きいものと考えられる。

Table.1 Results of <sup>210</sup>Po and atmospheric deposition measurements in volcanic plumes from Mt. Fugen

Sampling points	<sup>210</sup> Po Bq/m <sup>2</sup> /month	Atmospheric deposition g/m <sup>2</sup> /month
FUKUOKA: MAY, 1992	N. D.	3.2
JUN., 1992	N. D.	5.6
JUL., 1992	0.95 ± 1.90	3.8
-----		
KUMAMOTO: MAY, 1992	N. D.	7.7
JUN., 1992	0.93 ± 1.40	8.7
JUL., 1992	5.23 ± 0.99	8.1
-----		
SIMABARA: MAY, 1992	39.3 ± 0.1	249.0
JUN., 1992	5.23 ± 0.99	405.8
JUL., 1992	310 ± 3	374.0

#### 4. 参考文献

- 1) G. Lambert, B. Ardouin, G. Polian, Journal of geophysical research, Vol. 87, 11103-11108 (1982)
- 2) W. W. FLYNN, Anal. Chim. Acta, vol. 43, 221-227 (1968)

#### POLONIUM-210 EMITTED FROM MT. FUGEN

Nobuo ASHIKAWA, Satoshi NAKASHIMA, Eiji HIRAI, Masaki OKAMURA, Nobuaki MATSUOKA and Yoshimasa TAKASHIMA  
Kyushu Environmental Evaluation Association

Polonium-210 in atmospheric depositions was measured at three sampling points around Mt. Fugen, one of active volcanoes in Japan. Polonium depositions in Shimabara, 7 km from Mt. Fugen, were fairly much and ranged from 5.23 to 310 Bq/m<sup>2</sup>/month. On the other hand, polonium depositions in Fukuoka, 100 km from Mt. Fugen, were small, N.D. to 0.95 Bq/m<sup>2</sup>/month. Through the present investigation, it was confirmed that polonium-210 is a good indicator to know an effect of volcanic activity.

(九大理・RIセ) ○千々岩崇仁・杉原真司・大崎 進・高島良正

## 【はじめに】

環境中の放射性核種の挙動を予測するために、様々な環境パターンに応じた天然放射性核種を対象として、その分布、追跡を行なっている。大気中に存在する様々な天然放射性核種は、主にエアロゾルと呼ばれる大気浮遊粒子が地表面に降下し、地上環境を循環もしくは移動している。この移動系の一部として、樹木（葉面）による滞留～即ち、一旦エアロゾルが葉によってトラップされ、ある因子によって地表に落ちていくまでの状態～に今回は着目してみた。この葉によるトラップは、主に葉の表面上に大気中のエアロゾルが付着することによって起こり、その後雨、風、落葉等の機構をもって除去されていくものである。これらの滞留機構を考察するために、まず樹木として、松ヤニなどによるトラップ効果が大きく、また最もポピュラーな松葉について一年葉と二年葉を比較し、実験を行なった。取り扱う核種としては、 $^{238}\text{U}$ の壊変により希ガスである $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2}=3.8$ 日) が地表から放出され、途中の短寿命核種を経て、 $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2}=22.3$ 年) と、その娘核種 $^{210}\text{Bi}$  ( $T_{1/2}=5.013$ 日)、 $^{210}\text{Po}$  ( $T_{1/2}=138$ 日) の3核種を主に扱う。これらの核種について、大気中での挙動はすでにある程度研究がなされており、エアロゾルの平均滞留時間、除去機構などの推定が可能ながわかっていく (Tsunogai and Fukuda, 1974)。したがって、葉面吸着時の初期値を設定し、これら3核種間の放射能比を調べることにより、平均滞留時間の推定をも可能であると思われる。とくに、 $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ では比較的短い滞留時間、 $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ では長い滞留時間を、と状況別に対応できると期待している。そこで今回は、これら核種の分離、精製、及び測定方法について検討し、測定された3核種の非平衡について考察する。

## 【実験】

サンプルは九大箱崎キャンパスの松の木から採取した。一年葉、二年葉とに分けて灰化し、試料とした。試料は灰化後均一にして、化学分析用 (約0.3g) と、ほかの核種 ( $^7\text{Be}$ など) との相関の参考にするために、全 $\gamma$ 線スペクトルをGe半導体検出器を用いて測定するもの (約1g) とに分け、実験を行なった。

化学分析で対象とする核種は $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{210}\text{Bi}$ 、 $^{210}\text{Po}$ であり、収率トレーサーとして各々安定Pb、Bi及び、 $^{208}\text{Po}$ を用いた。分離操作の概要をFig.1に示す。

## 【結果及び考察】

ちぢわたかひと、すぎはらしんじ、おおさきすすむ、たかしまよしまさ

分析方法については、昨年度本討論会で兵頭らが発表したエアロゾル中の $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po}$ の分析法を基本として、本研究の目的に添って改良した。

まず、 $^{210}\text{Pb}$ については分離後、その経時変化をおい、十分平衡に達した後の増加したBiを外挿法により求めた。また、分離した $^{210}\text{Bi}$ については、同様にその経時変化をおい、プロットしたグラフから外挿法によりその値を求めた。 $^{210}\text{Po}$ については銀板電着法を利用して、 $\alpha$ 線を測定してある。 $\alpha$ 線測定はトレーサーとして既知量の $^{208}\text{Po}$ を入れているので、 $^{210}\text{Po}/^{208}\text{Po}$ の比から逆算することにより $^{210}\text{Po}$ の量は決定できる。以上の分離方法、及び測定方法を用いて予備的に測定した値をTable.1に示す。この結果から、十分核種間の非平衡は見積れることがわかった。更に $^{210}\text{Pb}$ については、その計数効率が不明なこと、理論式による放射能量の見積りが複雑すぎて不可能なことなどから、より正確な値を得るために分離後3カ月ほど放置し、生成した $^{210}\text{Po}$ の $\alpha$ 線（計数効率：30~40%）を測定し、算定することとした（先の予備実験で分離後のこの $^{210}\text{Pb}$ 試料には $^{210}\text{Bi}$ 、 $^{210}\text{Po}$ などのコンタミはないことがわかっている）。以上の方法を用い、現在継続的に松葉中のそれらの核種を測定中である。

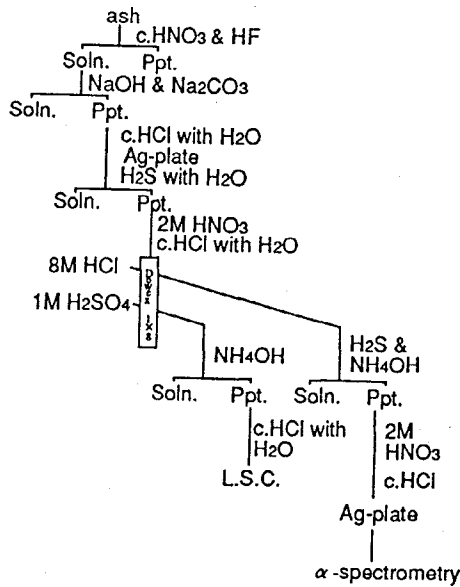


Figure.1 Separation scheme

Table.1 Radioactivity of  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$ ,  $^{210}\text{Po}$  from samples

sample No.	Pb / dpm	Bi / dpm	Po / dpm
5/14 1	88.3	78.6	55.0
5/14 2	51.3	48.9	39.0
5/21 2	4.23	8.70	7.06

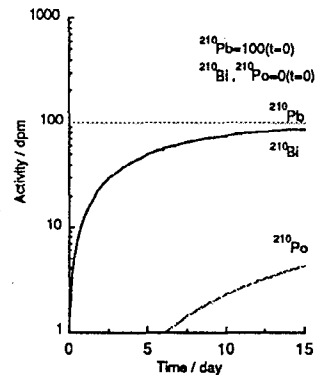


Figure.2 Theoretical change of  $^{210}\text{Pb}$  -  $^{210}\text{Bi}$  -  $^{210}\text{Po}$  with time

## NONEQUIBRIBRIUM BETWEEN $^{210}\text{Pb}$ - $^{210}\text{Bi}$ - $^{210}\text{Po}$ IN PINE NEEDLES

Takahito Chijiwa, Yoshimasa Takashima, Faculty of Science, Kyushu University

Shinji Sugihara, Susumu Osaki, RI center

The activity ratios for  $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ , and  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  in pine needles have been determined to elucidate a part of the chain of environmental radionuclides. The nonequilibriums between nuclides are analyzed and the mean residence time of their nuclides on pine needles are estimated.

(愛知医大) ○小島貞男

(名大理) 小田寛貴, 古川路明

【はじめに】宇宙線中の陽子・中性子と大気中の窒素・酸素の原子核との相互作用によって生成される宇宙線生成核種は、大気中の人工放射性核種の濃度が低くなってきた最近では、大気中の物質移動のトレーサとして有用である。特に ${}^7\text{Be}$ は生成される量が多く、また $\gamma$ 線スペクトロスコピにより簡便に測定できることから、地表への降下量の時間変動などを観測するには最も適した核種の一つである。我々は、1974年以降大気浮遊塵中に存在する ${}^7\text{Be}$ をはじめとする種々の放射性核種の測定を行ってきており、また1981年からは雨水および降下物中の放射能測定を行っている。この報告では、1985年8月から1990年末に渡る期間に採取した降水中の ${}^7\text{Be}$ 濃度の定量結果、および降水による地表への ${}^7\text{Be}$ の降下量、さらに降下量の経年変動および季節変動などについて、考察した結果を発表する。

【実験】試料は名古屋大学理学部A館屋上に設置したステンレス製の雨水採取装置を用いて集めた。試料採取時間は数日から長いときは2~3週間程度であった。試料の体積は50~250 $\ell$ とし、蒸発濃縮して内径55mmのポリスチロール試料皿に入れて測定に供した。また雨水を貯えたポリビニル・バケツの内部は定性ろ紙でぬぐい、そのろ紙は加熱灰化して別の測定試料とした。放射能測定は堀場社製のGe(Li)検出器によって行った。計数効率の決定は ${}^{57}\text{Co}$ 、 ${}^{51}\text{Cr}$ 、 ${}^{137}\text{Cs}$ 、 ${}^{54}\text{Mn}$ および ${}^{65}\text{Zn}$ などの標準溶液を利用して行った。

【結果および考察】降水中の ${}^7\text{Be}$ 濃度は雨水と残さに対する和として求めたが、 ${}^7\text{Be}$ の95%が雨水中に存在した。試料中の ${}^7\text{Be}$ 濃度は0.10~7.36 Bq/ $\ell$ と70倍以上の濃度の幅を示しているとともに、同一季節であっても一雨毎にかなり変動し、年間を通じての季節変化に傾向を見いだすことは困難である。そこで「気象年鑑」により名古屋における日別降水量のデータを得て、試料採取期間中の降水量を合計し、この値に試料雨水中の ${}^7\text{Be}$ 濃度を乗ずることにより、試料採取期間中の単位面積当たりの ${}^7\text{Be}$ 降下量を算出した。さらにその降下量を毎月集計した。2カ月にまたがって試料を採取した場合においては、当月と翌月のそれぞれの降水量に応じて比例配分し、月別の ${}^7\text{Be}$ の降下量を求めた。図1に1985年8月から1990年末までの月別 ${}^7\text{Be}$ 降下量の変化を示した。月毎の比較を行うために単位は $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ とした。図1より5月をピークとする春の極大値と、9月に秋のピークがみられる。この期間における最大値は1986年5月の $19.0 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、最小値は同年8月と1987年12月の $0.574 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ であり、その差は約33倍であった。 ${}^7\text{Be}$ 降下量と降水量との相関を見るために、1986年から1990年の5年間の ${}^7\text{Be}$ 降下量の各月別平均値を縦軸に、また同じ期間における月別降水量の平均値を横軸にとり、1~12月についてプロットしたグラフが図2である。降水量の単位は $\text{mm} \cdot \text{d}^{-1}$ とした。図2を見てみると、月別の ${}^7\text{Be}$ 降下量の最大値は5月に示し、その値は $11.4 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ であり、最小値は8月であり、 $1.6 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ である。3, 4, 6, 9の各月の平均降水量は4月の最小値 $3.9 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$ と9月の最大値 $8.9 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$ と2倍以上の開き

こじまさだお, おだひろたか, ふるかわみちあき



があるが、 ${}^7\text{Be}$  降下量は約  $7 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  とほぼ等しくなっている。1, 2, 8, 10~12月は  ${}^7\text{Be}$  降下量も降水量もともに小さな値をとっている。降水量と ${}^7\text{Be}$ の降下量は明らかに正の相関を持っており、5月と12月の測定点を結んだ直線上に多くの月が並んでいるが、6~9月にかけての測定点は、その直線よりももっと小さな傾きを持った直線上に乗っているように思われる。このような傾向は何らかの気象条件と関連していると考えられるが、現在までのところ明らかになってはいない。

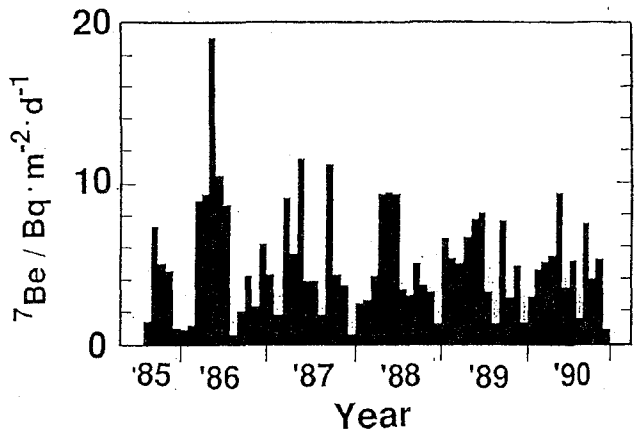


Fig.1. Monthly deposition of  ${}^7\text{Be}$  in Nagoya city.

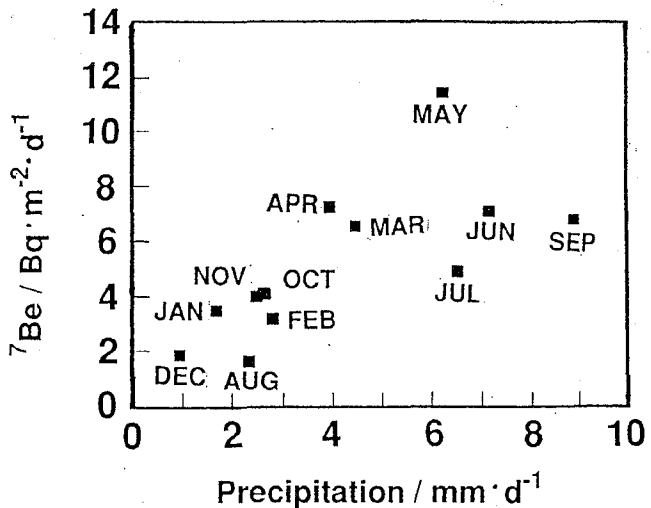


Fig.2. Dependence of average monthly deposition of  ${}^7\text{Be}$  on average monthly precipitation in Nagoya city.

#### DEPOSITION OF ${}^7\text{Be}$ AND ITS TIME VARIATION.

Sadao KOJIMA, Radioisotope Research Center, Aichi Medical University

Hiroataka ODA, Michiaki FURUKAWA, Faculty of Science, Nagoya University

Deposition of  ${}^7\text{Be}$ , a cosmic-ray induced radionuclide, and its time variation in Nagoya city are reported. The monthly deposition of  ${}^7\text{Be}$  took two maximum values on May in spring and on September in autumn. It seems probably that the monthly deposition of  ${}^7\text{Be}$  correlated with the amount of monthly precipitation.

○石川陽一<sup>1</sup>, 小川 武<sup>1</sup>, 村上 弘<sup>1</sup>,  
 斉藤忠男<sup>2</sup>, 関根 勉<sup>3</sup>, 吉原賢二<sup>3</sup>

### 1. はじめに

我が国では、日本海側や北方の地域では他の地域に比べて $^{90}\text{Sr}$ などのフォールアウト核種の降下量が多いといわれ、その原因はしばしば降水量の違いで説明されてきた。しかし、このことはまだ詳細に調べられていない。この問題には降水粒子による大気中の放射性粒子の除去メカニズムが関係すると考えられるが、近年、大気圏のフォールアウト核種存在量は極めて少ないので、このことの検討は難しい。そこで、本研究では大気中に比較的大量に存在する天然核種である $^7\text{Be}$  (と $^{210}\text{Pb}$ ) に着目して、降下量と降水量およびこれらの地域差、降水と大気中の濃度の関係を調べ、上記のメカニズムについて考察した。

### 2. 方法

東北地方の太平洋側の地域に当たる宮城県女川町において、月間の降下物を面積 $0.5\text{ m}^2$ の水盤で採取した。採取した試料は蒸発乾固後Ge半導体検出器で $^7\text{Be}$ の放射能を測定した。同じ地点で、冬期間の個々の降水中の $^7\text{Be}$ と $^{210}\text{Pb}$ の濃度と降下量、および大気浮遊塵中の $^7\text{Be}$ を測定した。降水試料は蒸発乾固、大気浮遊塵は採取に用いたガラス繊維濾紙(アドバンテックGB-100R)を油圧機でプレス成形後Ge半導体検出器で放射能を測定した。

### 3. 結果と考察

Fig.1 (a) は単位面積当たりの $^7\text{Be}$ の月間降下量の、宮城県女川町における値と他の地域の報告値の比較である。Fig.1(a)によると、冬期には、日本海側地域では太平洋側地域に比べて著しく $^7\text{Be}$ 降下量が多く、顕著な地域差がみられる。しかし、春から秋にかけては降下量は少なく、あまり地域差はみられない。地域差の原因としてまず降水量に着目してみると、Fig.1(b)に示すとおり、冬期に日本海側の地域で確かに降水量は多いものそれ以外の時期でもかなりの量の降水があり、冬期に匹敵するほどである。にもかかわらず冬期以外の時期には、降水量が多い場合でも $^7\text{Be}$ 降下量は少なく、かつ地域差もみられない。よって $^7\text{Be}$ 降下量の地域差や季節変動の原因を考えるに当たっては、冬期とそれ以外の時期では区別して考える必要があり、また単純に降水量のみでは議論できない。

$^7\text{Be}$ は宇宙線と大気構成原子との核反応で生成するもので、同じ時期に日本上空で大きな分布差は生じないはずである。以上のことから、冬期に日本海側地域で $^7\text{Be}$ 降下量が多い原因としては、降雪による放射性粒子の除去効果が大きいことが考えられる。核実験で生成した $^{90}\text{Sr}$ などのフォールアウト核種も降水に対しては $^7\text{Be}$ と同様の挙動をとると考えられるから、我が国の日本海側地域でフォールアウト核種の降下量が多い原因としては降雪が重要な役割をしていると推定される。

更にこのことを検討するために、宮城県で冬期に個々の降水(多くは雪)と大気浮遊塵中の $^7\text{Be}$ 濃度を測定した。Fig.2はその結果で、1992年3月5~6日にかけての比較的長い降雪(一部雨)の際に、降水と大気浮遊塵を連続して数回以上に分けて採取し $^7\text{Be}$ 濃度

いしかわよういち、おがわたけし、さいとうただお、せきねつとむ、よしはらけんじ

を測定した結果である。Fig.2(a)において、大気中の $^7\text{Be}$ 濃度は降水開始とともに明らかに減少しており、これは降水粒子(主に雪)によってウォッシュアウトを受け大気中濃度が減少したためと考えられる。Fig.2(b)は降水中の $^7\text{Be}$ 濃度の時間的変動を示すが、初期降水(番号1、最初の3時間)では $^7\text{Be}$ 濃度は約4 Bq/lで最も高く、これは大気中から降水粒子に主にウォッシュアウトによって取り込まれた $^7\text{Be}$ の成分を示していると考えられる。その後、降水中の $^7\text{Be}$ 濃度は急速に低下するが約1 Bq/lの一定値に近づく。これは雲内で既に降水粒子に取り込まれている $^7\text{Be}$ のレインアウト成分とみられる。

以上のことから、 $t$ を時間として、ウォッシュアウト項を指数関数  $a e^{-kt}$ 、レインアウト項を定数  $b$  で表すと、冬期間の降水中の $^7\text{Be}$ 濃度  $c(t)$  は次式で表されよう。

$$c(t) = a e^{-kt} + b$$

ただし、 $a$ 、 $b$ 、 $k$ は定数である。これを元に冬期間の単位面積当たりの $^7\text{Be}$ 降下量と降水量の比例的関係が導かれる。冬期以外の時期については更に検討が必要である。

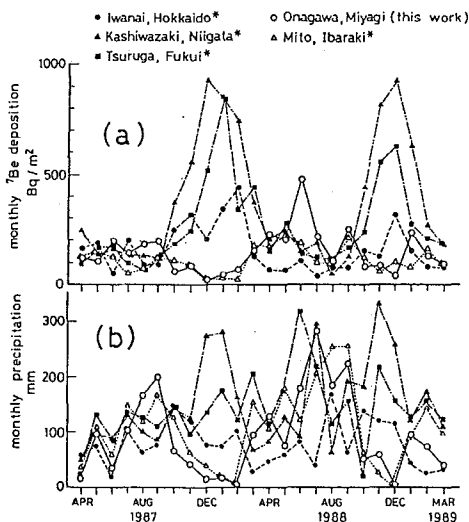


Fig.1 Monthly  $^7\text{Be}$  deposition (a) and precipitation (b) at several locations in Japan.  
\* data from literature

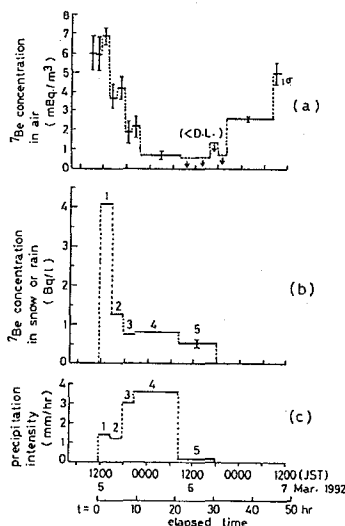


Fig.2 Observations of the concentrations of  $^7\text{Be}$  in air (a), in precipitation water (b) and precipitation intensity (c) at Onagawa, Miyagi Prefecture.

## ANALYSIS OF DISTRIBUTION AND BEHAVIOUR OF FALLOUT USING $^7\text{Be}$ AND OTHER NATURAL RADIONUCLIDES

Yoichi ISHIKAWA, Takeshi OGAWA, Hiroshi MURAKAMI, Environ.Rad.Res.Inst.Miyagi, Tadao SAITO, Furukawa Junior High School

Tsutomu SEKINE, Kenji YOSHIHARA, Faculty of Science, Tohoku University

Recently, deposition of artificial radionuclides such as  $^{90}\text{Sr}$  from the atmosphere to the ground have been decreased. Therefore, study of distribution or behaviour of radionuclides in atmosphere is difficult. We tried to use  $^7\text{Be}$ , a cosmic ray produced radionuclide, for this purpose. A proportional relation between  $^7\text{Be}$  deposition and precipitation in the winter season in Japan can be explained by a formula including washout and rainout terms.

(金沢大・理・LLRL) ○桑原 潤, 山本政儀

小村和久, 上野 馨

(North Wales Univ.)

D.J. Assinder

【はじめに】 沿岸海洋に放出された超ウラン元素の挙動を解明することを目的として、イギリスのIrish海沿岸をフィールドに研究を行っている。

これら元素の堆積物への移行は、その元素の存在状態、堆積物の種類及び構成成分によって大きく左右され、また河口に広がる潮間帯においては潮の干満に伴うpH、Salinity等の変動も大きく影響する。今回はSellafield核燃料再処理工場の南東約10kmにある潮の干満の差が激しいEsk川河口より採取した3つの堆積物コア試料について $^{237}\text{Np}$ をPu同位体及び $^{241}\text{Am}$ と共に測定し、その沈積挙動を比較・検討した。

【試料及び測定】 試料は、1988年7月及び1990年11月(2本)に採取した3本の堆積物コア試料で、1cm毎に切断し風乾したものをを用いた。この試料を粉碎・混合後一部を用いて非破壊 $\gamma$ 線スペクトロメトリーにより $^{137}\text{Cs}$ 及び $^{241}\text{Am}$ を定量した。その後試料2-20gよりネプツニウムを、試料0.5-3gよりプルトニウムを分離・精製して、 $\alpha$ 線スペクトロメトリーにより $^{237}\text{Np}$ 、 $^{238}\text{Pu}$ 、 $^{239}$ 、 $^{240}\text{Pu}$ を定量した。

【結果と考察】 試料採取地点をFig.1に示す。3本のコア試料のうち、Esk-3 Coreについて測定した核種の濃度とPu- $\alpha$  ( $^{238}\text{Pu}$ と $^{239}$ 、 $^{240}\text{Pu}$ の和)に対する放射能比の深度分布をFigs.2、3にそれぞれ示す。Esk-3 Coreは3本のコア試料のうちでもっとも高濃度に超ウラン元素を蓄積しており、Sellafield核燃料再処理工場からの過去の放出歴をもとにしたPu- $\alpha$ 等のシミュレーションにおいて比較的高い精度で濃度及び放射能比の分布を再現(堆積速度 $1.4\text{ g/cm}^2/\text{y}$ 、Puの見かけの拡散定数 $<1 \times 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{sec}$ )することができた。このコア試料が速い堆積速度で、しかも堆積後のPuの拡散移動が無視出来る程度に過去の放出歴を良く保存していることからこのコアのデータを用いて1978年以前の放出データのない $^{237}\text{Np}$ の過去の放出歴の推定を試みた。その結果、 $^{237}\text{Np}$ の放出は1988年までの総放出量として6-9 TBqと見積った。3本のコアについて、 $^{237}\text{Np}$ 、Pu- $\alpha$ 、 $^{241}\text{Am}$ の蓄積量およびそのPu- $\alpha$ との比を過去の放出データと共にTable 1に示す。各コアの $^{237}\text{Np}/\text{Pu-}\alpha$ 比は、放出量におけるそれよりも1桁程低くNpがPuよりも堆積物に移行しにくいことを示唆している。

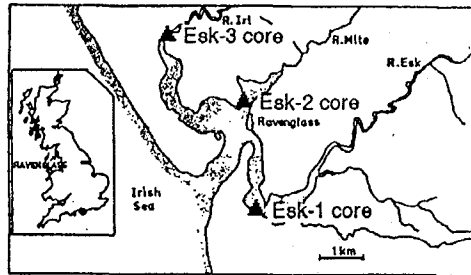


Fig.1 Location of sampling site

くわばらじゅん、やまもとまさよし、こむらかずひさ、うえのかおる、デビッド・アシンダー

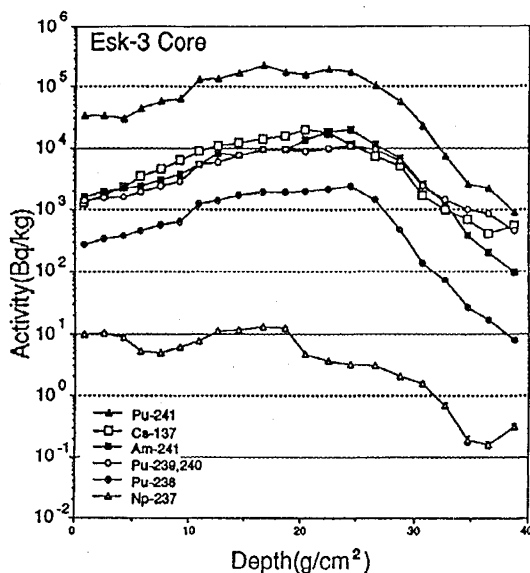


Fig. 2 Concentration-Depth profiles of Esk-3.

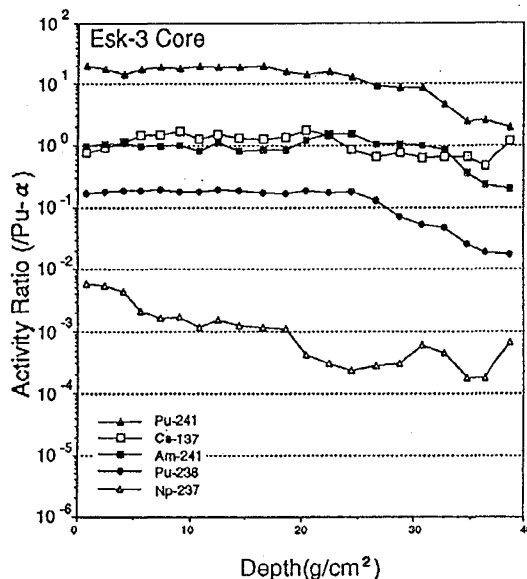


Fig. 3 Activity ratio-Depth profiles of Esk-3.

Table 1. Inventories of 3 cores and total discharge from the BNFL Sellafield plants.

	Amount*			Activity Ratio	
	Np-237	Pu-α	Am-241	Np-237/ Pu-α	Am-241/ Pu-α
Esk-1	$(3.42 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	$42.4 \pm 0.5$	$45.4 \pm 0.4$	$(0.81 \pm 0.02) \times 10^{-3}$	$1.07 \pm 0.02$
Esk-2	$(5.75 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	$42.7 \pm 1.2$	$59.5 \pm 0.3$	$(1.35 \pm 0.05) \times 10^{-3}$	$1.39 \pm 0.04$
Esk-3	$(2.23 \pm 0.02) \times 10^{-1}$	$237.8 \pm 3.3$	$259.2 \pm 0.8$	$(0.94 \pm 0.02) \times 10^{-3}$	$1.09 \pm 0.02$
Discharge	6-9**	732	850***	$(8-12) \times 10^{-3}$	1.2

\* Core data (Inventory) : Bq/cm<sup>2</sup>, Discharge data : TBq, \*\* This work

\*\*\* Decay corrected Am-241 + Ingrowth Am-241 from Pu-241

SEDIMENTARY BEHAVIORS OF NEPTUNIUM, PLUTONIUM AND AMERICIUM ON AN ESTUARINE INTER-TIDAL BANK OF IRISH SEA

June KUWABARA\*, Masayoshi YAMAMOTO\*, Kazuhisa KOMURA\*, Kaoru UENO\*, D. J. ASSINDER\*\*, \*Low Level Radioactivity Lab., Kanazawa Univ., Japan, \*\*North Wales Univ., England

A series of transuranium elements, such as Np-237, Pu-238, 239, 240, 241 and Am-241, discharged from the BNFL Sellafield plants into the Irish Sea, have been measured in three sediment cores taken from the inter-tidal mud bank in the estuarine of the Rivers Irt, Mite and Esk, Cumbria, North West England. The profiles of these nuclides in a sediment core from River Irt have provided a comprehensive records of the Sellafield discharge. A chronology was estimated by comparing Pu-alpha activities in the sediment core with its discharge data, using the diffusion equation by Lerman. This allowed an estimate to be made of quantity of Np-237 discharged before 1978 for which no discharge data exist.

(九大工、九大理\*、九環協\*\*) ○岡井富雄、百島則幸\*  
高島良正\*、田籠久也\*\*、平井英治\*\*、松岡信明\*\*

## 1. 目的

我々は1984年より福岡において現在の大気中トリチウムのバックグラウンドレベルの測定及びその変動解析を行っており、その一環として、1987年より気象概況による水蒸気状トリチウム濃度の変動を調査し、気象型により水蒸気状トリチウム濃度が異なることを報告した。また、雨水中トリチウムについても1987年以後各降雨毎に調査して、気象型と雨水中トリチウム濃度の関係等を報告した。

これらの結果を基に、降雨の日の水蒸気状トリチウム濃度と雨水のトリチウム濃度どのような関係があるかを気象と関連づけて調べた。また、このことをさらに詳しく検討するため、1991年より雨水、降雨時の大気中水蒸気、及び土壤水をサンプリングして実験したので、今までに得られた結果について報告する。

## 2. 実験

大気中の水蒸気は、1987年には朝10時から翌日の10時までモレキュラシーブス4Aに、1991年の場合は除湿器に1000ml以上捕集した。雨水は直径80cmの水盤を用いて各降雨毎に採取した。土壤水は直径80cm、長さ100cmの石英ガラス管に約1700gの土壤を入れ、これをマントルヒータで50-70℃に加熱し乾燥窒素ガスを流してコールドトラップに回収した。この操作を数回行なって1000ml以上採取した。雨水、土壤水及び除湿器で採取した水蒸気は電解濃縮法でトリチウムを濃縮後、アロカ製液シンで放射能測定した。

## 3. 結果及び考察

Fig. 1に雨水中トリチウム濃度と降雨の日の水蒸気状トリチウム濃度の関係を示すが、水蒸気状トリチウムの方が全般的に濃度が高く、水蒸気と降雨の濃度差は0.03-0.88Bq/Lであった。このように濃度に大きく差があるのは、観測された水蒸気状トリチウム濃度は降雨時の濃度と雨が降っていない時の濃度が平均されたものであり、その期間の降水量、降雨時間及び風向等の気象概況に大きく影響を受けているためである。福岡管区気象台気象月報及びサンプリング時の記録を基にこれらの結果を解析した。濃度差が小さい時の気象条件は二通りあり、①一日のうち長時間降雨があった時、②雨が降っていない時の気象が南風で南からトリチウムの低い海洋性の水蒸気が運ばれてきた時であった。逆に、雨が降っていない時の気象が北風で北から大陸性の水蒸気が運ばれて来た場合には水蒸気と降雨のトリチウム濃度差は大きかった。

雨水中のトリチウムは、雨水が地上に降下する間に大気中のトリチウムを洗浄することにより水蒸気状トリチウムと平衡に達して、雨水と水蒸気のトリチウム濃度は同じで

おかいとみお ももしまのりゆき たかしまよしまさ たごもりひさや  
ひらいえいじ まつおかのぶあき

はないかと考えられる。このことを確認するために、降雨の時のみに水蒸気を捕集して雨水と水蒸気のトリチウム濃度を比較した。結果をFig.2に示す。データの数はいくつか少ないが、濃度差はFig.1に比べて小さく、 $-0.09\sim 0.35\text{Bq/L}$ であった。測定誤差は $\pm 2\sigma = 0.1\sim 0.15\text{Bq/L}$ であるので、誤差を考慮しても水蒸気の方が雨水よりトリチウム濃度が若干高いことがわかる。この差は雨水による洗浄沈着機構の問題よりも土壌からのトリチウム水の蒸発に起因するものだと考えられる。土壌中のトリチウム濃度は、高い比放射能を持つ水素状トリチウムが土壌中の微生物の働きでトリチウム水に酸化されて土壌に沈着するので、水蒸気及び雨水のトリチウム濃度よりも高いことが一般的に言われており、我々は以前に電解濃縮を行わずに測定した土壌水でこのことを確認している。しかし、この議論を詳細に行なうためには、サンプリング地点における土壌水中のトリチウム濃度を電解濃縮により高精度で測定する必要があるが、現在測定中である。

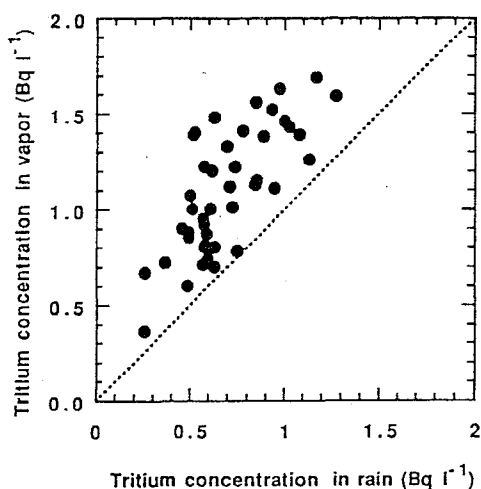


Fig.1 Relationship between tritium concentrations in rain and water vapor collected on a rainy day.

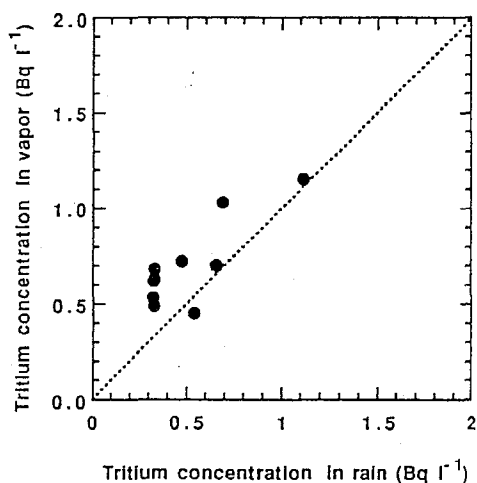


Fig.2 Relationship between tritium concentrations in rain and water vapor collected only when it rained.

#### RELATIONSHIP BETWEEN TRITIUM CONCENTRATIONS IN RAIN WATER AND WATER VAPOR COLLECTED WHEN IT RAINED.

Tomio OKAI, Noriyuki MOMOSHIMA\*, Yoshimasa TAKASHIMA\*, Hisaya TAGOMORI\*\*, Eiji HIRAI\*\*, Nobuaki MATSUOKA\*\*  
 Faculty of Engineering, Kyushu University, \*Faculty of Science, Kyushu University, \*\*Kyushu Environmental Evaluation Association

Tritium concentrations of rain water and water vapor were measured to evaluate the present background levels of environmental tritium and their variations. Based on these results, the relationship between tritium concentrations in rain water and water vapor collected when it rained was examined. Tritium level of water vapor was a few higher than that of rain water, suggesting the evaporation of tritiated water from soil which had higher tritium activity because of the deposition of atmospheric HT to the soil.

# 1C11 土岐地区における環境トリチウム

(九大理、九大工、核融合研\*) 百島則幸、岡井富雄、○ポピー・インタン・チャハヤ、川村秀久、高島良正、大林治夫\*、佐久間洋一\*

## 1.目的

核融合科学研究所は岐阜県土岐市に大型ヘリカル装置の実験施設を建設中で、1997年にはHDプラズマによる核融合実験を開始する予定である。核融合ではトリチウムが燃料として利用されるはずであり、1991年11月にはJETトカマクにより史上初のDTプラズマ燃焼実験が行なわれた。トリチウムは低 $\beta$ 線放出のRIであるが、核融合炉では極めて大量のトリチウムを使用すると考えられることから、その環境動態の解明を行なっておく必要がある。

本研究は、土岐地区をモデルとして「核融合施設周辺のモニタリング手法の確立」を目的として行なわれている。本報告では結果の一部を紹介する。

## 2.実験

モニタリングでは様々な環境試料が対象となるが、ここでは大気と松林の枯れ葉と腐葉の分析を行なった。施設からの寄与の有無を知るためには、バックグラウンドデータの蓄積とその変動幅等について事前に評価しておくことが重要となる。そこで、年4回程度のサンプリング計画を立て、季節毎にトリチウム濃度の変化とその変動要因を調べた。

### (試料採取と測定法)

大気は低温実験棟の玄関で5-15m<sup>3</sup>をサンプリングし、大気中に存在するトリチウムを水蒸気状(H<sub>2</sub>O)、水素状(H<sub>2</sub>)及びメタン状(CH<sub>4</sub>)に分別してそれぞれ水の形で捕集した。腐葉は敷地内の東側と西側にそれぞれ1点採取地点を定めサンプリングした。表面の枯れ葉(ほとんどが松葉であるが少し広葉樹の枯れ葉を含むこともあった)とその下の腐葉(ほとんど松葉の形を留めず、松の毛根が多数見られた)を採取後、実験室で真空凍結乾燥により含有水を回収した。乾燥試料はGe(Li)検出器でガンマ線スペクトルを測定後、酸素プラズマ低温燃焼装置により組織を燃焼し組織中のトリチウムを水として回収した。一部の含有水は電解濃縮法でトリチウムを濃縮後放射能を測定した。トリチウム濃度はアロカ製液シンで測定した。

## 3.結果と考察

表1に大気中トリチウム濃度の結果を示すが、気象との関連が見られる。例えば、1990年8月の低いトリチウム濃度は、台風10号による太平洋の低トリチウムによるものと考えられる。一方、1991年1月は西高東低の冬型で午後から大陸性高気圧に覆われたときであり高いトリチウム濃度を示した。これまでの結果は、福岡市で測定している大気中トリチウム濃度及びその変動幅とほとんど変わらない。電解濃縮せずに測定した枯れ葉と腐葉の含有水のト

ももしまのりゆき、おかいとみお、ポピー・インタン・チャハヤ、たかしまよしまさ、かわむらひでひさ、おおばやしはるお、さくまよういち



リチウムは、腐葉の方が高い傾向を示した。腐葉の含有水が高いトリチウム濃度を示す原因の可能性として、次の様なことが考えられる。原爆の影響が大きかった頃の松葉（トリチウム濃度が高い）が腐葉中にあり、少しずつ分解して含有水に影響している。あるいは大気中の水素（環境水より4桁高い比放射を持つ）が腐葉中の微生物の働きで酸化されトリチウム濃度を高めている。この問題を解くには、組織中のトリチウムの測定データがそろふのを待たなければならない。又、枯れ葉と腐葉の含有水のトリチウム濃度差の詳細な議論は、電解濃縮でより高精度でトリチウム濃度を測定する必要があるが、現在測定中である。

Table 1. Tritium concentrations in air at Toki area

	HTO(Bq/L)	HTO(mBq/m <sup>3</sup> )	HT(mBq/m <sup>3</sup> )	CH <sub>3</sub> T(mBq/m <sup>3</sup> )
1990 8/2	1.85	50.9	34.9	13.0
8/2-8/3	1.81	34.5	40.0	17.3
8/3	1.35	26.5	43.9	14.4
1991 1/23	2.73	8.1	35.6	12.4
2/20			26.4	11.8
2/20-2/21	2.03	5.7	26.5	10.6
2/21			27.4	12.9
5/9-5/10	1.97	22.7	29.6	10.9
8/5-8/6	2.10	31.0	36.7	17.5
8/6	2.15	27.1	29.9	12.8
10/30-10/31	2.52	24.5	25.3	14.8
10/31	2.02	16.5	29.6	16.1

#### ENVIRONMENTAL TRITIUM AT TOKI AREA

Noriyuki MOMOSHIMA, Tomio OKAI\*, Poppy Intan TJHAHAJA, Yoshimasa TAKASHIMA, Hidehisa KAWAMURA, Haruo OBAYASHI\*\*, Youichi SAKUMA\*\*

Faculty of Science, Kyushu University, \*Faculty of Engineering, Kyushu University,

\*\* National Institute for Fusion Science

Tritium monitoring method around nuclear fusion plant is under developing as a model case at Toki area where NIFS is constructing fusion research installations. Background tritium concentrations and their variations are most important to evaluate released tritium from fusion plant. Background tritium concentrations are analyzed in air, litters and underlying humus at pine trees. The tritium in air showed a significant correlation with meteorological situation when collected the air. Low level of tritium was observed under typhoon and high level under high atmospheric pressure. The tritium level of litter was lower than that of humus suggesting accumulation of tritium at humus layer.

(原研) 平林孝罔、○佐伯正克、Peng Ji ZHAO、Ki Woung SUNG

(はじめに) DT核融合炉が実現するとkg量のトリチウムが使用されるようになり、大量のトリチウムを如何に安全に取り扱うかが重要になってくる。また、トリチウムで汚染された物質も多くなり、その除染法の開発も必要になる。物質表面に収着したトリチウムの化学状態は、その脱離挙動の解析から次のように分類することができる。(1)化学的に結合した成分、(2)分子状で捕捉された成分、(3)原子状で捕捉された成分、(4)特定部分に捕捉された成分。汚染物質の除染に対しては、これらの成分の挙動を考慮する必要がある。またトリチウムの除染に関しては、出来るだけ水で希釈しないで処理すること、他の核種と混合しないこと等が大切である。本報ではこのような考え方に基づいて、低温除染法への応用を目的とした光励起によるトリチウムの脱離挙動の実験結果を、これまでに開発した方法と比較して、報告する。

(実験) 試料はオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS-316) であり、表面研磨した後使用した。用いたHT-gasの濃度は40.32TBq/mol (T:H=1:52.1) である。試料片を予め高真空中573Kで2時間排気した後、13.3kPaのHT-gasに293Kで7日間接触させ、トリチウムを収着させた。光励起脱離挙動は、昨年発表と同様、出力3.5Wの低圧水銀灯2基と最大出力1kWの近赤外線楕円集光ランプ2基を装備した装置を用いて調べた。その際放出されるトリチウムは、スイープガスを用いて、HTOは水バブラーに捕捉して、HTはCuOでHTOに酸化した後、やはり水バブラーに捕捉して、液体シンチレーションカウンターで測定した。光励起脱離実験後になお試料表面に残存するトリチウムは、従来の加熱脱離法で回収測定した。

比較に用いた試験は、トリチウム製造試験の装置配管の一部 (Specimen A, SUS-316, 汚染量; 約0.45Ci/m<sup>2</sup>) を用いて実施したものである。

(結果と考察) Figure 1にSpecimen Aによる実験結果を示す。スペクトル (A) は汚染量を測定するため、He気流中で試料を1173Kまで加熱した際のトリチウムの放出状況である。スペクトル (B) は試料を減圧下 (~1mPa) で24時間773Kに加熱した後、He気流中で1173Kまで加熱しトリチウム残量を調べた結果である。HTO及びHT-3成分が減少し、HT-2成分は検出限度以下になっていることが分かる。この状態での除染係数、DF、は22であった。スペクトル (C) は (B) の状態まで除染した後、5%HClにより表面から2時間溶解除染し (エッチ深さ1.6μm)、同様にトリチウム残量を調べたものである。HTO成分は非常に少なくなっているが、HT-3成分の除去は十分ではない。この状態でのDFは200であった。

Specimen Aをそのまま5%HClで2時間、その後引き続いて、粒界を選択的に溶解する5.5%CuSO<sub>4</sub>-15.7%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液で24時間除染した場合のDFは僅かに2であった。SUS鋼の場合にはHTOとHT-2は比較的深くまで浸入する成分であり、長期間トリチウムで汚染された試料の除染には深部のトリチウムを除去または表面近くへ移動させるためにも加熱処理が必要になることが分かる。しかし、経済性を考えると出来るだけ低温で除去すること

ひらばやしたかくに、さえきまさかつ、ペン ジ ツァオ、キーウン ソン

が望ましく、廃棄物全体の減容を考慮すると、水溶液による処理は最良とは言い難い。光励起除染法はこれらの点を改善した方法である。

Figure 2に3例の結果を示した。何れも表面研磨後7日間トリチウムガスに曝した試料を用いた結果であるが、573Kでは99.4%、423Kでは96.1%、348Kでも57.1%が除去されている。しかし、SUS鋼表面にCuやAuを鍍金した試料では、その除去率が低下する傾向が認められ、表面の凹凸が除去率に影響することが明らかになった。このような場合には試料を振動させるなどの対策が必要になる。また、これらの結果は何れもAr気流中で得たものであるが、雰囲気乾燥空気に替えるとトリチウム除去効果が改善される傾向が認められた。

これらの結果を総合すると、光励起脱離法は低温トリチウム除染法として有望であると結論し得る。

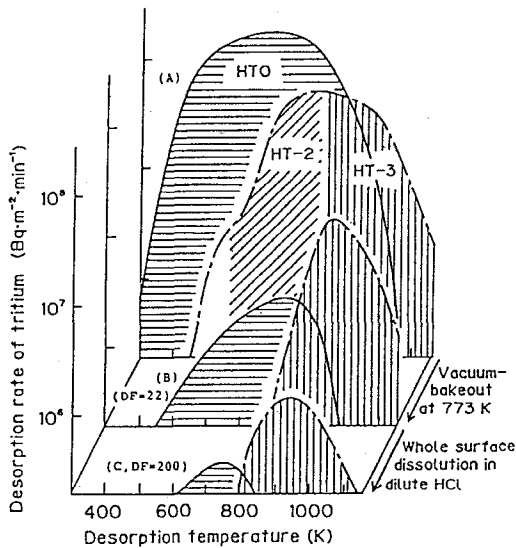


FIGURE 1. Variation of thermal desorption spectra of HTO and HT for specimen A with the two-step decontamination - vacuum-bakeout at 773 K and chemical etching for whole surface dissolution in dilute HCl.

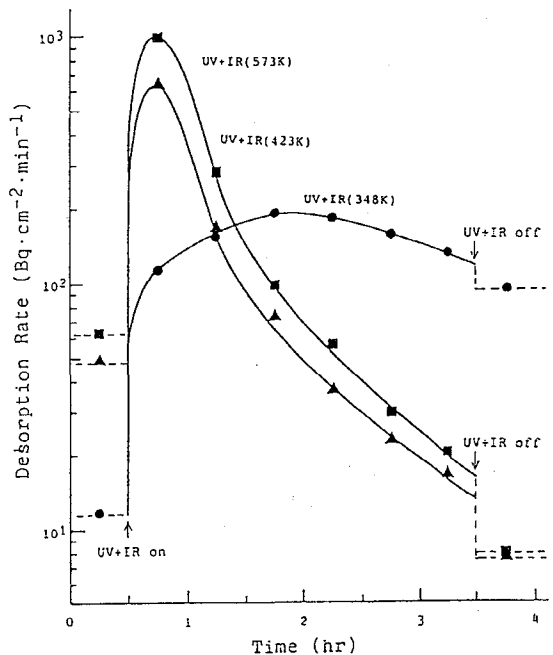


FIGURE 2. The comparison of tritium desorption rate from SUS-316 under UV plus IR mode at 348, 423 and 573K

## DESORPTION BEHAVIOR OF TRITIUM FROM MATERIAL CONTAMINATED BY TRITIUM

Takakuni HIRABAYASHI, Masakatsu SAEKI, Peng Ji ZHAO, Ki Woung SUNG, Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai, Ibaraki, 319-11

Sorption states of tritium (T) on a stainless steel (SUS-316) were evaluated by a chemical method. There were at least four distinct states of T (HTO, HT-1, HT-2 and HT-3). Photo-stimulated desorption of T from the surface of SUS-316 was attempted using a low pressure Hg lamp in an atmosphere of Ar or dry air. In Ar, the UV irradiation at 423K showed that more than 96% of T sorbed on SUS-316 was removed from the surface. The irradiation of UV in dry air accelerated desorption of T than that in Ar. This could be very available for a method of T decontamination at low temperature.

(阪府大附研) 柴田せつ子・川野瑛子

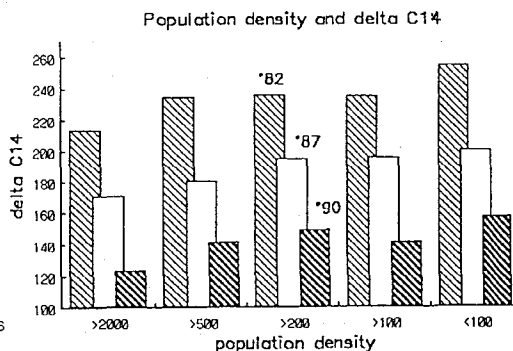
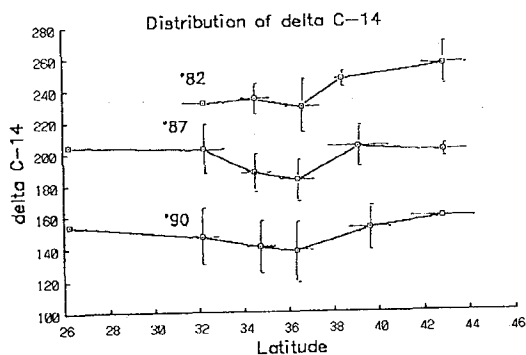
化石燃料が<sup>14</sup>Cフリーであることから、大気炭酸ガス<sup>14</sup>C濃度は人間活動由来の炭酸ガスの追跡子として非常に有用である。我々は日本における大気炭酸ガス<sup>14</sup>C濃度の地域変動を知る目的で、1982、1987 両年秋に日本各地約30箇所て収穫された米粒の<sup>14</sup>Cを測定、その結果を第33、35回放射化学討論会において報告した。今回さらに若干測定点を増やし(39地点)1990年秋収穫の米粒を収集、その<sup>14</sup>C濃度から大気炭酸ガス<sup>14</sup>C濃度の地域変動を求め、1982、1987年の結果と比較検討することにより、年々増大する化石燃料消費傾向との関係を探った。<sup>14</sup>C濃度測定法としては従来と同様、米粒を炭化後、LiAlH<sub>4</sub>還元によりメタノールに変換し放射能を液体シンチレーションアナライザー、TRI-CARB460CDにより測定した(メタノール液シン法)。現在33地点についてほぼ測定を終了した。その結果を表に示す。33地点についての全国平均値は15.45±0.22 dpm/gCであった。1982、1987 両年の全国平均値はそれぞれ16.68±0.18 dpm/gC、16.07±0.20 dpm/gCであり、1982~1987年(5年間)、1987~1990年間(3年間)の年減少率はそれぞれ0.7%、1.3%となった。近年、1960年代の大気核実験に由来する大気炭酸ガス<sup>14</sup>C濃度はゆるやかに減少の方向にあり、その減少率は年々下がる傾向にあった。本報告の結果は減少率が1987年から1990年にかけて高くなっており、化石燃料の影響が大きく作用していることを示唆する。

さて大気炭酸ガス<sup>14</sup>C濃度としては通常、 $\Delta^{14}\text{C} (= [\text{Asn}/\text{Aon}-1] \times 1000\%)$ が用いられる。ここでAsn、Aonはそれぞれ $\delta^{13}\text{C}$ 補正後の試料、NISTしゅう酸の放射能である。NISTしゅう酸の $\delta^{13}\text{C}$ は公示値(-17.8%)、米粒の値としては-23%。(Radiocarbon vol.19,356,1977)を用いて、1982、1987、1990年産米粒から各年夏、日本における大気炭酸ガス<sup>14</sup>C濃度 $\Delta^{14}\text{C}$ を求め、産地緯度、および産地人口密度との関係を調べた。その結果を図に示す。日本では都市部は34°N、36°Nの領域に集中しており、その結果が当領域における $\Delta^{14}\text{C}$ の落込みとして表れている。その傾向は1982年では小さく1987年、1990年でより明瞭となっている。また人口密度の増加と共に $\Delta^{14}\text{C}$ は減少する傾向が伺える。さらに詳細は当日報告の予定である。

しばたせつこ、かわのえいこ

The C-14 concentrations in rice grains harvested at various districts in Japan in 1990.

Code Stations				Code Stations			
No.		C-14 Contents dpm/gC	dev	No.		C-14 Contents dpm/gC	dev
1	Kagoshima	15.529	± 0.079	25	Miyagi	15.668	± 0.079
2	Nagasaki	15.318	± 0.072	26	Yamagata	15.706	± 0.070
3	Oita	15.098	± 0.080	27	Hokkaido-2	15.626	± 0.128
5	Wakayama	15.428	± 0.247	29	Hokkaido-1	15.623	± 0.085
6	Fukuoka	15.419	± 0.209	30	Aomori-1	15.217	± 0.081
7	Nara	15.637	± 0.149	30	Aomori-2	15.277	± 0.058
8	Kagawa	15.373	± 0.084	32	Chiba	15.168	± 0.072
9	Osaka	15.107	± 0.046	33	Saitama	15.363	± 0.080
10	Hiroshima	15.411	± 0.083	34	Okinawa	15.569	± 0.077
12	Hyogo	15.617	± 0.219	36	Kyoto-2	15.342	± 0.079
13	Aichi	15.356	± 0.081	37	Iwate-1	15.611	± 0.072
14	Shizuoka	15.061	± 0.083	38	Iwate-2	15.615	± 0.076
15	Kyoto-1	15.487	± 0.070	39	Iwate-3	15.653	± 0.083
16	Shiga	15.837	± 0.082	40	Gifu	15.354	± 0.077
17	Shimane	15.354	± 0.082	41	Miyazaki	15.678	± 0.081
18	Tokyo	15.074	± 0.089	42	Akita	15.601	± 0.089
20	Nagano	15.348	± 0.085	43	Kanagawa	15.319	± 0.074
21	Ibaragi	15.736	± 0.083	50	Borneo	15.714	± 0.077
23	Niigata	15.537	± 0.086				



OBSERVATION OF MODERN RADIOCARBON VARIATIONS IN ATMOSPHERIC CO<sub>2</sub> OVER JAPAN ISLANDS BY USING METHANOL-LSC METHOD (III).

Setsuko SHIBATA, Eiko KAWANO, Research Institute for Advanced Science and Technology, University of Osaka Prefecture

The <sup>14</sup>C values in rice grains harvested at the fall in 1990 were measured with Methanol-LSC method. By using the <sup>14</sup>C values for rice grains harvested in 1990, 1987 and 1982, the Δ<sup>14</sup>C values were calculated. The regional variations in <sup>14</sup>C in atmospheric CO<sub>2</sub> and the correlations with the population densities at the stations of those rice grains were studied.

(九大理) ○川村秀久、百島則幸、高島良正

### 1.目的

放射性核種C-14 (5730 y) は、大気中の窒素原子と宇宙線により生成した中性子との相互作用 [ $^{14}\text{N}(\text{n,p})^{14}\text{C}$ ] の反応によって定常的に生成している。19世紀までは1g炭素当たり約13dpmで平衡状態にあったと推定されている。しかし、1950-1960年代に行われた大気圏内核実験により、多量のC-14が生成放出されたため、大気中のC-14濃度は著しく増加し、当時、約25dpmまで上昇したことが確認されている。また、最近では原子力の平和利用の進展に伴い、原子力発電所、核燃料再処理施設、医学利用などによる放出も考えられている。現在は約15dpmであり、核実験以前に比較すると高いレベルにある。これらのC-14は炭酸ガスとして海水に溶解して炭酸塩になったり、光合成により植物に取り込まれ有機物へ変換、蓄積される。炭素の食物連鎖に於ける重要性和C-14の非常に長い半減期のために、将来にわたって人類に与える影響は大きく、C-14濃度モニタリングは極めて重要であると認識されている。

従来のC-14濃度測定法としては、ガス計数法や有機溶媒合成による液体シンチレーション計測法 (LS計測法) などがあるがモニタリングの手法として必ずしも適しているとは言えない。そこで、本研究では簡便で精度良く環境レベルのC-14を測定できる手法の開発を目指し、市販されている炭酸ガス吸収剤を用いたLS計測法の検討を行った。

### 2.実験

炭酸ガス吸収剤及びシンチレーター溶液はPACKARD社より市販されているCARBOSORB E及びPERMAFLUOR Eを使用した。その組成については公表されていないが、吸収剤はアミン系の物質で、シンチレーター溶液はクメンをベースに各種シンチレーターを含んだものと予想される。本手法では、まず、環境試料中の炭素を炭酸カルシウムとして回収する。回収した炭酸カルシウムは酸で分解後、発生した炭酸ガスを吸収剤に吸収させ、液シン(Aloka LB-2)で測定する。本手法では炭酸ガスの定量的な取扱いと、放射能測定試料が安定していることが必要条件になる。そこで、炭酸ガスを定量的に吸収剤に吸収させる装置を製作し、放射能測定試料について以下の項目を検討した。

- (1) C-14スペクトル、(2) 計数率及び外部標準線源比 (ESCR) の経時変化、
- (3) 重量の経時変化、(4) バックグラウンド測定試料の特性

### 3.結果と考察

#### 3-1.吸収装置について

図1に装置を示す。閉鎖系で吸収を行うため吸収剤が揮発したり炭酸ガスが系外へ抜ける可能性はない。炭酸カルシウムを分解して発生した炭酸ガスの量と吸収剤の吸収

かわむらひでひさ、ももしまのりゆき、たかしまよしまさ

前後の重量差はほぼ一致する。よって、本装置により定量的な炭酸ガス吸収が可能であることが分かった。

### 3-2.放射能測定試料の安定性について

(1) サンプル (貝, 1991産) の $\beta$ 線スペクトルを測定した結果、C-14の低エネルギー側にノイズの混入

が観察された。ノイズの原因は明らかではないがその影響を除くように、液シンのウィンドウを設定した。 $\beta$ 線スペクトルは炭酸ガスの吸収量(飽和度)で変化した。

(2) 計数率及びESCRは試料調製後、連続的な減少が観察された。しかし、約1週間で減少は見られなくなり、その後は安定していた。

(3) 測定試料の重量は経時変化を示さなかった。従って、一旦吸収した炭酸ガスは試料調製後脱離しないことが確認された。

(4) バックグラウンド(大理石)の $\beta$ 線スペクトルにも低エネルギー側にノイズが見られた。このことから、このノイズは吸収剤あるいはシンチレーターに因るものと思われる。バックグラウンド試料の計数率は吸収剤の飽和度に依存して変化した。NBS-シュウ酸により計数効率補正曲線を作成し、測定値の信頼性について現在検討を加えている。

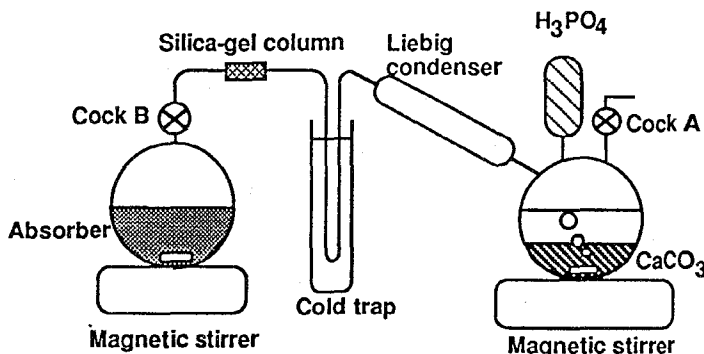


Fig. 1 CO<sub>2</sub> absorption apparatus

## THE METHOD FOR CARBON-14 ACTIVITY MEASUREMENT IN ENVIRONMENTAL SAMPLES BY LIQUID SCINTILLATION COUNTING

Hidehisa KAWAMURA, Noriyuki MOMOSHIMA, Yoshimasa TAKASHIMA,  
Faculty of Science, Kyushu University

The method for carbon-14 activity measurement is developed, which is applicable to the environmental samples. Carbon in the environmental samples converted to CO<sub>2</sub> was absorbed by commercially available CO<sub>2</sub> absorber using a specially designed absorption apparatus. The <sup>14</sup>C activity was measured by liquid scintillation counting. The counting sample prepared showed good characteristics on <sup>14</sup>C measurement, no re-emission of CO<sub>2</sub> and no significant change of the counting rate. The <sup>14</sup>C spectra showed different quenching levels with the amounts of CO<sub>2</sub> absorbed, indicating change of the counting efficiency. The <sup>14</sup>C specific activities of shell estimated from different amounts of CO<sub>2</sub> absorbed were consistent with each other within counting error.

(金沢大学LLRL) ○小村和久, 渡口 輝, 山本政儀, 上野 馨

地下測定室の利用は放射線検出器のバックグラウンドを低減する方法として極めて有効なことは論をまたない。地下測定室の建設にあたっては測定目的及び費用/効果比を考えることが必要であるが、この点に関しては石川県小松市尾小屋にある旧尾小屋銅鉱山跡のトンネルは、研究室からの距離、地下深度、トンネルの大きさ、冬季の交通の便等から第一級の条件を備えている。本報告では地下測定室建設の基礎データとなる土被り厚さと宇宙線寄与の減衰の測定結果及び尾小屋計画の概要と現在の進捗状況について報告する。

**[土被り厚さによる宇宙線寄与の減衰]** 尾小屋及び御母衣地下発電所のトンネル内で土被り深さの異なる様々な地点で3" x 3" NaI(Tl)検出器により宇宙線に対する遮蔽効果を測定した。NaI(Tl) 検出器で検出される宇宙線成分の大部分は $\mu$ 中間子で、トンネル壁中の天然放射性核種由来の $\gamma$ 線と区別するため $\gamma$ 線換算5MeVないし10MeV相当以上の信号の計数率から土被りによる宇宙線遮蔽効果を評価した。

尾小屋及び御母衣地下発電所トンネル内での測定地点の土被りの状況をFig.1に示す。土被り厚さは尾小屋については北陸鉱山の1/3000の地形図を、御母衣は電源開発KKの図面を基に作成したが、不確かさは最大5m程度と考られる。トンネルの断面図を参考に広い深度領域をカバーするように測定地点を選び、尾小屋では最大133 m (360mwe)、御母衣では最大280m (760mwe)までの土被り厚さの地点で測定した(比重を2.7と仮定)。測定には土被り厚に応じて10分から7時間かけた。その他、御母衣の地下測定室(240m: 650mwe)の遮蔽内での低エネルギー領域のバックグラウンドスペクトルも測定した。

土被り厚さと宇宙線成分の減衰状況をFig. 2に示す。尾小屋ではlog-log plotの勾配が-1.73となるのに対して、統計精度がわるいが御母衣では-2.04となった。これは御母衣では最大深度付近のトンネルの方向が等高線に対し平行に近い角度になっており、トンネル直上の土被り厚さよりも有効厚みが厚くなっているためと考えられる。

御母衣地下測定室で十分古い鉛を使った遮蔽内に設置した市販の低バックグラウンド仕様の3"x3"NaI(Tl)検出器の0.1-3.0MeV領域のバックグラウンド計数率は52.2cpmで、ほぼ同一条件下での地上測定で得た79.5cpmより35%下がった。しかしこの検出器はバックグラウンドの大部分が検出器自身の $^{40}\text{K}$ 由来であり、検出器を厳選すれば半分以下にできる。

**[尾小屋計画の概要]** 建設予定のトンネルはFig. 1に示すように土被り厚さが最大約130m (360mwe)ある。閉山後約20年間に、250m地点に小規模の崩れと、500mから先の地点で1m程度土砂が埋まっている以外に問題箇所はなく、比較的堅固なトンネルといえる。

地下測定室の建設とこれを利用する基礎研究の課題として次のような計画を持っている。

第1段階：トンネル内の整備と最大深度の地点でのプレハブ小屋(2m×5m)建設。

第2段階：NaI(Tl)検出器による宇宙線成分の観測と各種材料による遮蔽実験。

Si検出器を主検出器とする $\beta$ 線スペクトロメータの開発。

トンネル内ラドン濃度の連続測定等の基礎データの収集。

こむらかずひさ, とぐちあきら, やまもとまさよし, うえのかおる



第3段階：Ge検出器を含むγ線検出器のバックグラウンド測定と器出機材，遮蔽材の放射能測定。

第4段階：隕石，海底土に含まれる宇宙線生成核種の測定。

化石の珊瑚，骨等の非破壊γ線計測による精密年代測定。

現有のNaI(Tl) 検出器及びGe検出器はバックグラウンドが高く本格的な測定には向かないが予備測定には使える。現有の液体シンチレーションカウンターの移設，すでに低バックグラウンド化が達成されているβ線検出器の性能向上，遮蔽実験及び種々の手作り検出器の開発にも取り組む。特別仕様の低バックグラウンドGe検出器の設置も計画している。

【必要経費】 トンネル内の整備と測定室建屋と電気設備だけで約1,000万円程度を要するが，暫定的には約200万円を投資して20A程度の電源を備えた2m×5m程度のプレハブ小屋を設置し，基礎データの蓄積をはかる。

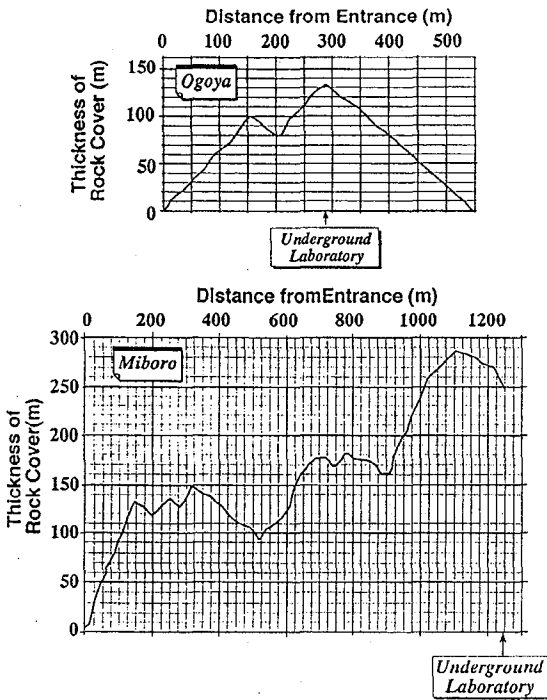


Fig. 1 Cross Sectional View of Ogoya and Miboro Tunnel.

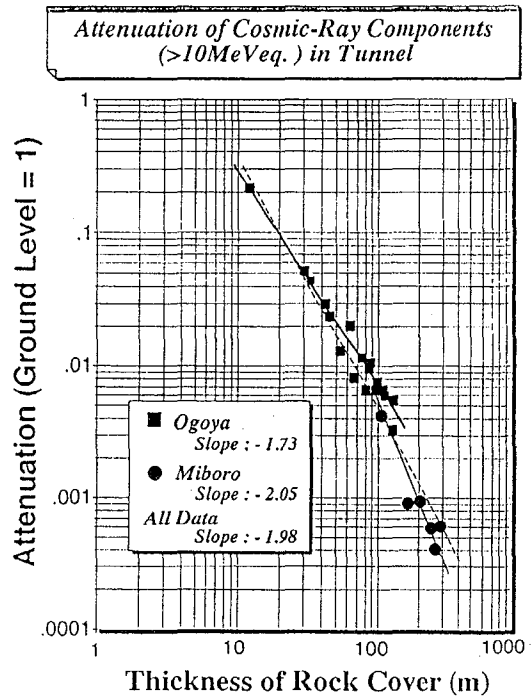


Fig. 2 Cosmic-ray intensity vs. thickness of rock covering.

EVALUATION OF COSMIC-RAY ATTENUATION IN THE UNDERGROUND LABORATORY FOR LOW-LEVEL RADIOACTIVITY MEASUREMENTS AND "OGOYA PROJECT"

Kazuhisa KOMURA, Akira TOGUCHI, Masayoshi YAMAMOTO and Kaoru UENO, LLRL, Kanazawa University.

Intensity of cosmic-ray (mainly of muon) in various depths in tunnel has been measured at Ogoya tunnel and of Miboro in order to survey the efficiency of underground laboratory. The attenuation of cosmic-ray can be simulated by the empirical formula of  $\text{Log}(I_x) = a - b\text{Log}(x)$ , where  $I_x$  is the muon flux at depth of  $x$  and  $a$  and  $b$  are the fitting parameters. The  $b$  value obtained are 1.73 for Ogoya and 2.04 at Miboro. Outline of "Ogoya Project" proposed in 1989 for the construction of underground laboratory for the measurement of extremely low-level radioactivity and present status of this project will be introduced.

(都立大理・フランス原子力庁・理研・電通大自然科学)

○日高洋・P. Holliger・高橋和也・増田彰正

## 【はじめに】

アフリカ・ガボン共和国オクロのウラン鉱床は約20億年前に天然原子炉として存在していたことが知られており、その大規模な核分裂反応の影響で鉱床中の多くの元素同位体組成に異常が認められる。特に希土類元素(以下REE)を含むいくつかの元素の同位体組成からは核反応に関する情報や放射性核種の移行挙動に関する知見が得られる可能性があるため、それらの元素同位体比を精密に測定することは極めて興味深い。本研究では、一連のオクロ鉱床試料についてU, REE, Rb, Sr, Baの同位体比測定を行い、オクロ鉱床の原子炉としての特徴について考察した。なお、放射性廃棄物の地層処分の観点からフランス原子力庁(CEA)と欧州共同委員会(CEC)を中心としたオクロ研究のプロジェクトが現在進行しており、本研究はその一端を担うものである。

## 【試料】

今までにオクロ鉱床内で発見された16箇所の原子炉ゾーンの中でもゾーン10においてはCEAによる詳細なサンプリングがなされているが、本研究ではそのゾーン10の試錘孔の一つであるSF84より系統的に採取された7つの試料を用いた。Tableに試料一覧を示す。試料の認識番号は試錘孔の入口からの距離をcmで表したものであり、1469, 1480, 1485, 1492の4種は原子炉炉心部より、1400, 1640, 1700は炉心をはさむ上下の母岩より採取されたものである。

## 【実験】

各試料は14M HNO<sub>3</sub>にてリーチング後、残さをHC104-HFにて酸分解し完全な溶液とした。得られた試料溶液を分取し、既定のイオン交換法によりU, REE, Rb, Sr, Baの分離を行い、表面電離型質量分析計(JEOL 05RBおよびVG Sector54)にて同位体比を測定した。同位体比測定後、安定同位体希釈法により元素濃度を求めた。単核種元素の定量についてはICP質量分析計を用いた。

## 【結果】

原子炉炉心部の4試料(1469, 1480, 1485, 1492)における<sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U値は低く、<sup>235</sup>Uが核分裂により消耗されたことを示している。また、これらのREE同位体組成はいずれも異常が著しく大きく、このゾーンにおける核反応の規模の大きさを物語っているといえよう。NdおよびSmの同位体組成から中性子フルエンスとして $5.0 \sim 7.8 \times 10^{20}$  n/cm<sup>2</sup>が得られたが、これらの値は今まで報告されている他の原子炉ゾーンの値と比べても比較的大きい方である。また、この炉心に近接している母岩中(1400, 1640)でもREEの僅かな同位体組成の変動が認められたが、これは炉心で発生した中性子が周囲に拡散したためと思われる。オクロ原子炉における核分裂は主に<sup>235</sup>Uによるものであるが、それ以外にも少量ながら<sup>238</sup>Uおよび<sup>239</sup>Puが核分裂していた可能性が示唆されている。Gd同位体組成を用いて全核分裂に対

ひだかひろし、フィリップ・オリジェ、たかはしかずや、ますだあきまさ

する<sup>238</sup>Uと<sup>239</sup>Puの寄与の割合を求めてみたところ、それらの寄与は数~10%程度に及ぶと推定される。

さらに、各元素の同位体組成の異常の程度からオクロ鉱床内外におけるそれぞれの核分裂生成核種の移行挙動を定量的に推定することを試みた。希土類元素は鉱床内に非常によく保持されている一方、Rb, Sr, Baは保持の程度が著しく低く、その90%以上が鉱床内部から散逸していることが確認できた。

Table Description of Oklo samples (SF84, zone 10)

sample	location	U content (wt.%)	<sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U*	$\tau$ ( $10^{20}$ n/cm <sup>2</sup> )**
1400	FA layer(host rock)	2.99	0.00725	-
1469	reactor core	17.2	0.00605	5.0
1480	reactor core	7.06	0.00507	7.8
1485	reactor core	14.9	0.00565	6.0
1492	reactor core	24.3	0.00580	7.2
1640	FB layer(host rock)	0.240	0.00725	-
1700	FB layer(host rock)	0.0840	0.00725	-

\* Terrestrial standard value is 0.00725

\*\* neutron fluence value calculated from Nd and Sm isotopic data

## GEOCHEMICAL AND ISOTOPIC CHARACTERIZATION OF THE OKLO NATURAL REACTOR

Hiroshi HIDAKA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

Philippe HOLLIGER, CEA-CEN, Cadarache, FRANCE

Kazuya TAKAHASHI, Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Akimasa MASUDA, University of Electro-communications

The Oklo natural repository analogue program is an original research program to investigate the state of preservation of two billion years old nuclear reactors for an extrapolation to the storage of radioactive wastes in geological media. In this study, isotopic measurements of U, rare earth elements (REE), Rb, Sr and Ba were carried out on systematically collected seven samples from one of drill-holes, SF84 (reactor zone 10). Geochemical behaviors of fissionogenic nuclides in and around the reactor, and nuclear characteristics of this reactor could be estimated from the isotopic data. The neutron fluence calculated from the isotopic abundance of Nd and Sm is varied from  $5.0 \times 10^{20}$  to  $7.8 \times 10^{20}$  (n/cm<sup>2</sup>). Some REE in adjacent hostrocks to the reactor have slight isotopic anomalies due to the neutron diffusion out of the reactor. The retention degree of fissionogenic nuclides in the reactor could be evaluated from excess abundances of isotopes. Fissionogenic REE have been well retained in the reactor, while Rb, Sr and Ba have been lost to a great extent.

