

# 講演発表

第2日 9月27日(火)

---

<sup>97,98</sup>Tcの半減期について(6)

○小林貴之<sup>1</sup>、末木啓介<sup>2</sup>、海老原充<sup>2</sup>、中原弘道<sup>2</sup>、今村峯雄<sup>3</sup>、  
増田彰正<sup>4</sup>  
(北里大衛生<sup>1</sup>、都立大理<sup>2</sup>、東大核研<sup>3</sup>、電通大<sup>4</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し、地球・宇宙化学的に興味ある元素である。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、半減期の再測定を行っている。現在までにテクネチウム線源の作成、Mo(d, X)反応の励起関数、<sup>97</sup>Ruの壊変等についてのデータを報告<sup>1)</sup>してきた。半減期測定は放射能測定と原子数測定が必要であるため、現在はテクネチウム精製の化学操作、および原子数測定について検討を行なっている。

<sup>97</sup>Tc と <sup>98</sup>Tc線源

<sup>97</sup>Tc線源の作成は濃縮<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、これから壊変生成核種の<sup>97</sup>Tcを得ている。<sup>98</sup>Tc線源は2種類あり、1つは濃縮同位体<sup>97</sup>Mo金属(<sup>97</sup>Mo92.9%)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)反応で製造したものであり、もう1つはアマシャム社製<sup>99</sup>Tc中に含まれるものである。

放射能測定

<sup>97</sup>Tcの放射能測定は試料を約1000日間以上放冷しながら、Si(Li)検出器でX線を連続測定してきた。測定初期では<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に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明確に確認できなかったが<sup>97m</sup>Tcが減衰し、後方散乱の影響が少なくなるまで測定を行なった。<sup>97</sup>Tcの放射能はMoのKα-X線強度比と既知の<sup>97m</sup>Tcの絶対壊変率から求めた。

<sup>98</sup>Tcの放射能測定は2種類サンプルそれぞれをGe半導体検出器とSi(Li)半導体検出器を用いてX-γの同時計数測定、およびγ線のみでの測定を行なった。データは(株)ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション社製マルチパラメータ測定器AMS-1600を使用して、リストデータで収集した。データはNEC社製PC-9801NS/T上でFortranプログラムを用いてオフライン解析した。MoのK-X線のエネルギー範囲にゲートをかけて<sup>98</sup>TcのEC壊変の情報を得ようとしたがEC壊変から放出されると考えられるエネルギーのγ線を同定することはできなかったので100%β壊変として放射能を求めた。

## 原子数測定

Tcの原子数の測定はICP-MSを用いて行なっている。使用しているICP-MS装置は横川アナリテイカルシステム社製PMS-2000である。検出感度はおよそ $5 \times 10^{10}$ 個の原子があれば測定可能である。

現在テクネチウムをモリブデン、ルテニウムと分離する化学操作を検討している。モリブデンとテクネチウムの分離はICN社製活性アルミナを、ルテニウムとテクネチウムの分離にはTIOA-トルエン抽出後NaOH溶液を用いた逆抽出を行なった。この時のテクネチウムの回収率は75%であった。その後さらに陰イオン交換樹脂を用い、溶離液として3M-HNO<sub>3</sub>を用いてテクネチウムを精製した。この時の回収率は70%であった。これ以外にもシクロヘキサンをを用いた分離精製法について検討を行なっている。

現在、ICP-MSを用いて原子数は決定できていないが、<sup>97</sup>Tcに関しては<sup>97</sup>Ruの放射能から推定した原子数を用い、<sup>98</sup>Tcに関しては励起関数から推定した原子数を用いて半減期を求めると、それぞれ $4.0 \times 10^6$ y、 $\sim 10^6$ y程度と考えられる。

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)、第36放射化学討論会(1992,10東京)

## HALF-LIFE OF TECHNETIUM 97,98 (6)

Takayuki KOBAYASHI, School of Hygienic Sciences 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

Re-determination of half lives of <sup>97</sup>Tc and <sup>98</sup>Tc, both geochemically and astrophysically important isotopes, has been attempted. For <sup>97</sup>Tc, the number of atoms in the source was evaluated from the known amount of the parent nuclide of <sup>97</sup>Ru, and the activity was determined by the measurement of Mo K X-rays in reference to the Tc K X-rays emitted in the isomeric transition of a known amount of <sup>97m</sup>Tc. The half life of <sup>97</sup>Tc was gotten as  $4.0 \times 10^6$ y.

As for <sup>98</sup>Tc, the EC decay was expected from mass and decay scheme data to have emission of two  $\gamma$ -rays, 0.722MeV and 0.787MeV, in the cascade mode. But no clear photopeaks were observed. The number of <sup>98</sup>Tc atoms in the source still must be determined accurately, but a rough estimate showed that the half-life of <sup>98</sup>Tc was of the order of  $10^6$ y.

## α崩壊に伴う制動輻射の探索

(東北大核理研) 梅津陽一郎\*、○大槻勤、青木由香、佐々木玲仁、  
山崎寛仁、笠木治郎太

### 【はじめに】

荷電粒子が強い制動を受けると電磁波を放出することは、制動放射線として良く知られている。また、双極子放射を考えた場合には制動放射により空間に放射されるエネルギー量は荷電粒子の加速度の2乗に比例する。β崩壊などに伴う制動放射は電子の質量が核子の約1/1800であることから観測されやすく、よく研究されている現象である。電子線以外にも原子核のクーロン場による弾性散乱の実験でも制動放射を観測しようとする試みはなされているが、主に $^{12}\text{C} + p$ などの反応系にかぎられている。α粒子の制動放射はその質量が大きいため粒子の加速度が小さくなるために、制動放射の放出確率は陽子の場合に比べて非常に小さくなり、実験的な観測はほとんど報告がない。我々は代表的なα崩壊核種である $^{241}\text{Am}$ をもちいてα線がクーロン場で加速されるときに制動放射が観測されるかどうかα-γ同時計数の実験を試みたので報告する。また、現在 $^{244}\text{Cm}$ のα崩壊に伴う制動放射線についても実験及び解析中であるが、 $^{241}\text{Am}$ の結果と比較検討したい。

### 【実験】

2台のGe-γ線検出器とシリコン障壁型検出器(SSD)によるα-γ同時計数を行なった装置の検出器部分を図1に示す。 $^{241}\text{Am}$ は5.5MBqのものを使用し、立体角を大きくとるためにできるだけ線源に近付けるようにセットアップした。制動放射の角度分布はα線放出の方向にたいして最小になるため、線源の角度をγ線検出器に対してできるだけ傾けてセットした。TACを用いてα-γ同時計数した後、CAMACシステムを用いてデータの収集を行なった。測定は約50日に及び、毎日RUNを区切ってゲインシフトをチェックしながら行なった。

### 【結果及び考察】

$^{241}\text{Am}$ のα崩壊に伴う制動放射の実験ではα-γ同時計数した数は二つの系 $N_{\alpha-\gamma} - 1$ 、

\* 動力炉燃料開発事業団

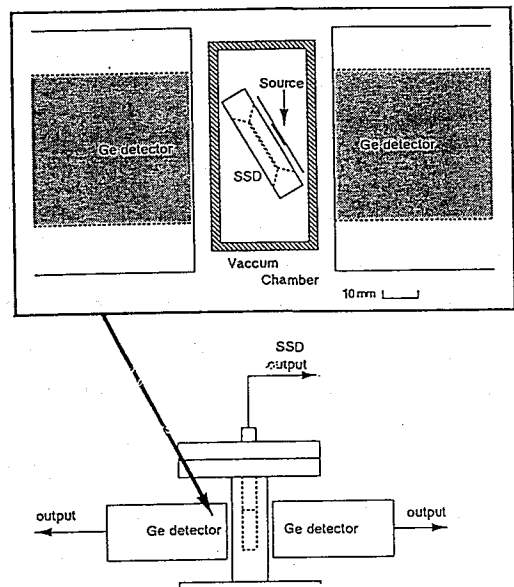


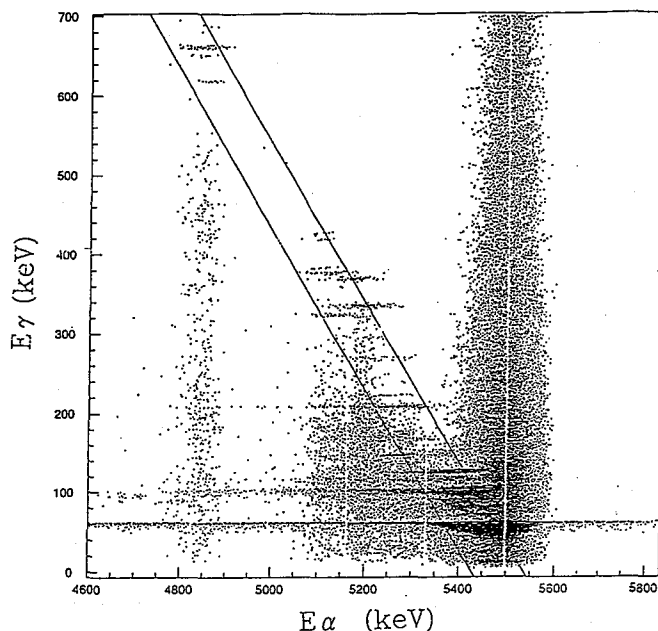
図1. 実験装置配置図

$N_{\alpha,\gamma}$  2 でおおの 8 X 10<sup>9</sup> 個であった。また、 $\alpha$  線と  $\gamma$  線のエネルギー分解能は半値幅でそれぞれ約 50 keV、2 keV であった。 $\alpha$  崩壊に伴う制動放射の  $\gamma$  線のエネルギーは  $\alpha$  粒子のエネルギーが転換されたものであり、<sup>241</sup>Am の  $\alpha$  崩壊について崩壊幅がもっと大きい  $E_{\alpha} = 5.486$  MeV の  $\alpha$  線の崩壊に注目した場合、この  $\alpha$  崩壊で制動放射線が生じるとすると、

$$E_{\gamma} + E_{\alpha} = 5.486 \text{ (MeV)}$$

という関係が成り立つ。よって、 $E_{\gamma}$  と  $E_{\alpha}$  の 2 次元スペクトルで上の関係が成り立つ事象にゲートをかけることによって、また、TAC スペクトルにより、同時計数した時間の早い成分にゲートをかけ、<sup>237</sup>Np の寿命をもった  $\gamma$  崩壊をできるだけ排除して制動放射を選択した。制動放射の収率に影響を与えるものとして、SSD と  $\alpha$  粒子の相互作用による制動放射や  $\gamma$  線のコンプトン散乱の影響などが考えられるが、それらの影響も考慮して解析を行なった。図 2 にはチャンスにより同時計数した収率を除いた  $E_{\gamma}$  と  $E_{\alpha}$  の 2 次元スペクトルを示す。本講演では最終的に得られた収率の上限値を示すとともに <sup>244</sup>Cm の実験結果と比較を行なう予定である。

図 2. TAC のスペクトルで早い事象のみにゲートをかいた  $\alpha$  -  $\gamma$  二次元スペクトル。一番 event の多い部分が <sup>237</sup>Np の 59 keV への  $\alpha$  線の遷移を表す。二本の斜線で挟まれた領域が上の式を満たす領域である。



#### SEARCH FOR BREMSSTRAHLUNG EMISSION WITH $\alpha$ -DECAY

Yoichiro UMETSU, Tsutomu OHTSUKI, Yuka AOKI, Reiji SASAKI, Hirohito YAMAZAKI, Jirota KASAGI, Laboratory of Nuclear Science, Tohoku Univ.

Bremsstrahlung emission probability with  $\alpha$ -decay of heavy nuclei was investigated by means of  $\alpha$  -  $\gamma$  coincidence method. The upper limit of bremsstrahlung emission was obtained as a function of the photon energy. The results will be compared with a classical electrodynamic model.

金属中への $^{133}\text{Xe}$ インプラントーションによる $^{133}\text{Cs}$ の81keV遷移における内部転換電子測定

(信州大教育、高エネ研<sup>1</sup>、原研高崎<sup>2</sup>、慈恵医大<sup>3</sup>、東大核研<sup>4</sup>)

○伊東 誉、三沢雅志、村松久和、三浦太一<sup>1</sup>、関根俊明<sup>2</sup>、小泉光夫<sup>2</sup>、  
長 明彦<sup>2</sup>、矢永誠人<sup>3</sup>、藤田雄三<sup>4</sup>、小俣和夫<sup>4</sup>、武藤 豪<sup>1</sup>

【緒言】

第5周期の典型元素(Sn、Sb、Te、I、Xe)にはそれぞれメスバウア核種が存在するため異なる元素間において化学結合や電子状態に関する系統的な研究が可能である。メスバウア効果における異性体シフト( $\delta$ )は次式で与えられる。

$$\delta = (4/5) \pi Z e^2 R^2 (\Delta R/R) \Delta \rho(0)$$

ここで $\Delta R$ は、 $\Delta R = R_e - R_g$ 、即ち核の励起状態の電荷半径( $R_e$ )と基底状態の電荷半径( $R_g$ )の差であり、 $\Delta \rho(0)$ は、核外の軌道電子の密度に関する量である。従って、同一試料を用いて、 $\delta$ と $\Delta \rho(0)$ を測定すれば、原子核位置における電子密度の絶対値を決め、異性体シフトを理解するために重要な定数である $\Delta R/R$ を決定することができる。これまで $\Delta R/R$ の決定は、 $^{119}\text{Sn}$ 、 $^{125}\text{Te}$ 、 $^{121}\text{Sb}$ について著者らにより進められてきた。<sup>1-3)</sup>その際 $\rho(0)$ の変化は、ベータ線スペクトロメーターを用いた内部転換電子の強度測定から求められた。今回は $^{133}\text{Cs}$ の81keV準位における $\Delta R/R$ の決定の一環として、内部転換電子の精密測定を試みたので報告する。

【実験】

原研高崎研の同位体分離装置を使い、加速電圧20kVで $^{133}\text{Xe}$ ( $T_{1/2} = 5.25\text{d}$ )をインプラントーションした。ターゲットの金属は、厚さ250 $\mu\text{m}$ 、純度99.999%のアルミニウムと、99.99%の亜鉛を使用した。

$^{133}\text{Cs}$ の81keV内部転換電子測定は、東大核研の半径75cm、二重収束 $\pi\sqrt{2}$ 型空芯 $\beta$ 線スペクトロメーターで行った。焦点面検出器には、入射窓に3 $\mu\text{m}$ のアルミ蒸着膜を有し、同時に6%の運動量領域を測定することのできるPSPD(Position Sensitive Proportional Detector)及び、PSPDに複数のスリットをかけた、マルチスリットPSPDを用いた。芯線は、10 $\mu\text{m}$ ニクロム線を使用した。カウンターガスとしてイソブタンを使用し、ガス圧は100 Torr、流量は20cc/minに設定した。線源スリットとして厚さ1.0mmのアルミ板を用い、スリット巾は1mmとした。

【結果及び考察】

$^{133}\text{Cs}$ の81keV内部転換電子のL、M、N、O+Pの内部転換スペクトル及び解析プログラムACSEMPによる結果を図1に示した。運動量分解能は、 $L_1$ で0.05%であった。本研究において問題となるP殻内部転換電子は分解能、S/Nの両方の不足から分離不可能であった。 $^{133}\text{Xe}$ をインプラントした線源の厚み、及び後方散乱の影響をできるだけ抑制し、さらに分解能を向上させるためには、より強い線源を作り、線源スリット巾を狭くして測定することが必要である。S/Nの向上については、検出器のバックグラウンドを下げるの他、内部転換ピークが連続 $\beta$ 線の上に現れるので、同時計数回

路を用いて、 $\beta$ 線としてカウントされるものを取り除くことが必要となるかもしれない。

内部転換スペクトルの各々の殻、亜殻における強度比を求めた結果、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ については、ほぼ理論値と一致し、Siegbahnらの実験値ともよい一致を示した。外殻電子における強度比の解析結果もあわせて報告する予定である。

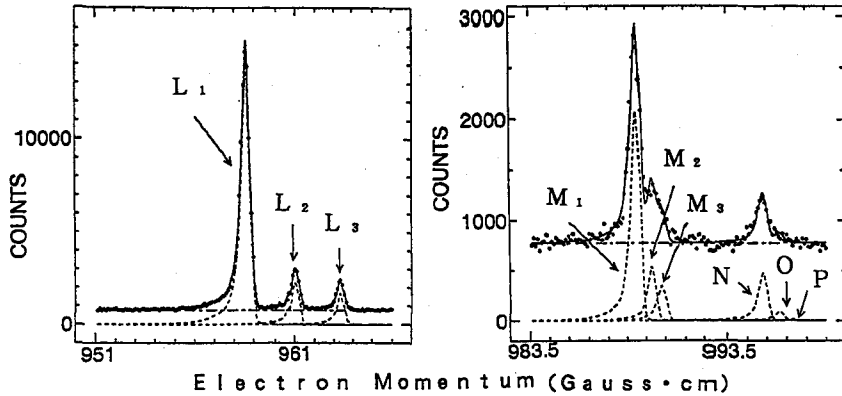


Fig.1 Conversion electron spectra of the 81keV(M1+2.8%E2) transition in  $^{133}\text{Cs}$  implanted into Al. The points are observed counts which include  $\beta$ -continuum and background rates.

#### References

- 1) H. Muramatsu, T. Miura, H. Nakahara, M. Fujioka, E. Tanaka and A. Hashizume, Hyp. Int. 20(1984)305
- 2) T. Miura, Y. Hatsukawa, M. Yanaga, K. Endo, H. Nakahara, M. Fujioka, E. Tanaka and A. Hashizume, Hyp. Int. 30(1986)371
- 3) M. Yanaga, K. Endo, H. Nakahara, S. Ikuta, T. Miura, M. Takahashi and M. Takeda Hyp. Int. 62(1990)359

#### MEASUREMENTS OF INTERNAL CONVERSION ELECTRONS IN THE 81 keV TRANSITION OF $^{133}\text{Cs}$ USING $^{133}\text{Xe}$ IMPLANTED SOURCES

Homare ITO, Masashi MISAWA, Hisakazu MURAMATSU, Department of Chemistry, Faculty of Education, Shinshu University. Taichi MIURA, Suguru MUTOH, National Laboratory for High Energy Physics. Tosiaki SEKINE, Mitsuo KOIZUMI, Akihiko OSA, Takasaki Establishment, JAERI. Makoto YANAGA, Jikei University School of Medicine. Yuzo FUJITA, Kazuo OMATA, Institute for Nuclear Study, The University of Tokyo.

The internal conversion electrons of the 81keV transition in  $^{133}\text{Cs}$  were measured with the  $\pi\sqrt{2}$  iron-free  $\beta$ -ray spectrometer at INS(the University of Tokyo). The source samples in this work prepared by implantation of  $^{133}\text{Xe}$  using the electro-magnetic isotope separator of JAERI at Takasaki. The momentum resolution was 0.05%. The ratios of the line intensities were compared with theoretical and experimental values.

TOF装置の開発と $^{252}\text{Cf}$ の自発核分裂への応用

(阪大理・京大原子炉\*) ○箱田照幸・高宮幸一・井上貴和・斎藤 直  
横山明彦・高橋成人・馬場 宏・中込良廣\*

【目的】 我々は、アクチノイド核種の自発核分裂および熱中性子誘起核分裂のような低エネルギー核分裂をマルチモード核分裂機構の見地から論ずるために、 $^{233}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$ および $^{239}\text{Pu}$ の熱中性子誘起核分裂を二重エネルギー法を用いて測定し、核分裂片の運動エネルギーとその質量との相関を求めてきた<sup>1,2)</sup>。この二重エネルギー法は、核分裂によって生成した核分裂片の運動エネルギーを一对のシリコン表面障壁型検出器(SSB)を用いて測定する手法であり、一般に比較的短い時間で多くのイベントを得ることができるものの、得られる質量分解能の低いことが欠点であった。我々は核分裂機構を現在よりも高い精度で論ずるために、より質量分解能の高いデータを得る必要があり、このために飛行時間測定法(TOF法)の装置を開発する必要があった。

【開発および実験】 我々は、TOF装置の開発および開発に必要な様々な装置の特性を調べる実験をしてきた。その結果、StartおよびStop Detectorに薄膜有機シンチレーター(TFD)を用いた2V法の装置を開発した。この装置の概略図を図1に示す。線源は $^{252}\text{Cf}$ を約 $0.1\mu\text{m}$ の薄膜Niホイルの片面に電着したものであり、核分裂片はNiホイルを通過して両Stop Detector方向に飛び出すことができる。Start Detectorは厚さ約 $0.2\mu\text{m}$ のTFDを直径約1cmの穴の空いた半円柱形のルサイトにはさんだものである。このルサイトの穴に張られているTFDに核分裂により生成した核分裂片が通過し、TFDが発光する。この時、TFDから生ずる微弱な光をルサイトの上下に接続された高増倍率の光電子増倍管(PMT)および後段の回路によりStartシグナルとして処理する。Stop Detectorは、厚さ約 $1\mu\text{m}$ のTFDをPMTの光電面に均一に貼ったもので、Start Detectorからそれぞれ70.0cmのところを位置している。これらのStartおよびStop Detectorで生成した核分裂片の飛行時間を測定することにより、核分裂片の速度を求めた。さらに運動量保存則と即発中性子は核分裂片から等方的放出されるという近似を用いることにより初期核分裂片の質量とその運動エネルギーをそれぞれ得た。

【結果】 2V法および2E法で得られた核分裂片質量分布を図2に示す。この図より軽核分裂片および重核分裂片質量の平均値はそれぞれ $A_L=108.3$ 、 $A_H=144.7$ であり、G.Barreau *et al.*らの $A_L=108.6$ 、 $A_H=143.4$ と非常に良い一致を示していることが分かった<sup>3)</sup>。また、軽核分裂片質量領域の運動エネルギー(MKE)分布にProton Odd-Even Effectによる構造が確認できた。この実験系の時間分解能は $\alpha$ 測定により約300psと求められ、得られる質量分解能は約 $0.9\text{amu}$ と見積もることができた。ところで、核分裂の際、核分裂をしてから約 $10^{-14}$ 秒間に核分裂片からその励起エネルギーに応じた即発中性子を放出することが知られている。この即発中性子数を調べることにより、核分裂時の核分裂片がどのように変形していたかを知ることができる。我々の開発した2V測定装置のStop DetectorをSSBに換えることによりこの装置は2V-2E測定装置となり、時間分解能は2V装置に比べ劣るもの初期核分裂片質量に対する即発中性子数を知ることができる。この2V-2E法の結果も合わせて報告する。



Reference

- 1) 箱田ら, 第37回放射化学討論会講演予稿集 (金沢, 1993年10月) p.22
- 2) 渡辺ら, 第37回放射化学討論会講演予稿集 (金沢, 1993年10月) p.24
- 3) G. Barreau *et al.*, Nucl. Phys. A432 (1985) 411

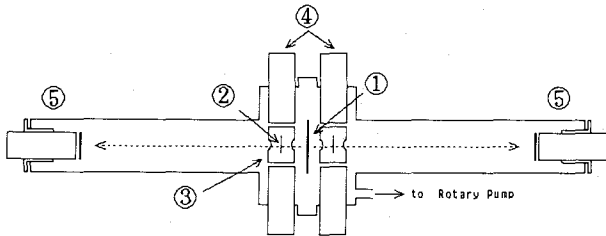


Fig.1. Experimental Arrangement for Double-Velocity Measurement  
Nos. 1,2,3,4 and 5 represent Taret, TFD, Lucite, Start PMT and Stop PMT, respectively.

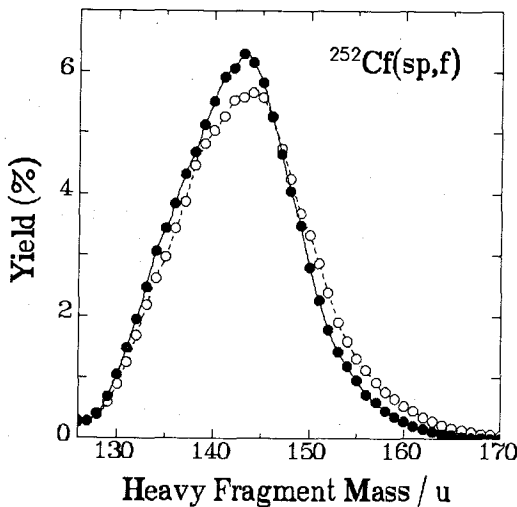


Fig.2. Fragment mass distributions of  $^{252}\text{Cf}(\text{sp},\text{f})$ . Closed and open circles indicate the yields by 2V measurements and 2E measurements, respectively.

CONSTRUCTION OF TIME-OF-FLIGHT APPARATUS AND MEASUREMENT FOR  $^{252}\text{Cf}(\text{sp},\text{f})$   
Teruyuki HAKODA, Koichi TAKAMIYA, Takakazu INOUE, Tadashi SAITO,  
Naruto TAKAHASHI, Akihiko YOKOYAMA and Hiroshi BABA, Faculty of Science,  
Osaka University

Yoshihiro NAKAGOME, Reserch Reactor Institute, Kyoto University

We have performed experiments on the  $^{233}\text{U}(\text{n}_{\text{th}},\text{f})$ ,  $^{235}\text{U}(\text{n}_{\text{th}},\text{f})$  and  $^{239}\text{Pu}(\text{n}_{\text{th}},\text{f})$  reactions by the double-energy method in order to investigate the multi-mode-fission mechanism. In these studies, though fine structure were obtained in both mass and kinetic energy distributions, we could not reach any clear-out conclusion whether they were related to the multi-mode-fission. To make the point clear, we devised a time-of-flight experiment using thin films of plastic scintillator(TFD) as both start and stop detectors and applied the device to the 2V measurement of  $^{252}\text{Cf}$  spontaneous fission.

## 多重時間間隔解析 (T I A) 法による複数壊変系列核種の同時測定

(新潟大・理) 橋本哲夫、○福山直人、岩橋貴志、手代木泰浩

<1>はじめに 時間間隔解析法 (Time Interval Analysis method、以下TIA法と略) は、測定器から発生する電気的なパルスの発生時間をパーソナルコンピュータで統計処理することによりその時間間隔を解析し、ランダムな事象の中から目的とする事象のみを選択的に抽出し測定解析する方法である。これまでに当研究室では、統計処理方法として一定時間間隔内にある全パルスの時間間隔を取り扱う多重時間間隔解析法(Multiple Time interval Analysis method、以下MTA法と略) をシンチレーターから発生するパルスに適用し、ミリ秒オーダーの半減期を持つ微量  $\alpha$  放射性核種を選択的に検出測定できることを報告している<sup>1) 2)</sup>。また、MTA法が適用可能な相関事象 (トリウム系列:  $^{230}\text{Rn} \rightarrow ^{216}\text{Po}$ 、アクチニウム系列:  $^{219}\text{Rn} \rightarrow ^{215}\text{Po}$ 、ネプツニウム系列:  $^{217}\text{Fr} \rightarrow ^{213}\text{At}$ ) の娘核種の半減期と発生率が目的とする事象の選択的な抽出の効率に大きく関与し、実際、化学分離法により相関事象の発生率を増加させることによって効率良く抽出、測定できることも確認してきている<sup>3)</sup>。今回は、パーソナルコンピュータを2台用いることにより、トリウム系列核種及びアクチニウム系列核種を同一試料から同時に測定し、解析する方法について検討した。また、パルス波形弁別法 (Pulse Shape Discrimination、以下PSDと略) を用いて  $\alpha$  線と  $\beta/\gamma$  線との弁別をMTA法と組み合わせることを試みた。

<2>実験 測定試料は $^{231}\text{Pa}$ 試料溶液と $^{232}\text{U}$ 試料溶液を総放射能強度で同程度となるように混合した試料を用意し、これを液体シンチレーションカクテルと混合して使用した。測定装置は液体シンチレーションカウンター (以下LSCと略)、マルチチャンネルアナライザー (以下MCAと略)、及びタイマー/カウンターモジュールを装備したパーソナルコンピュータ2台から構成されており、LSCで発生した放射壊変由来のパルスはMCAを通り、2つに分けられてTTLレベルの信号として2台のパーソナルコンピュータに入力される。2台のパーソナルコンピュータに装備されているタイマー/カウンターモジュールはタイマーの分解能をそれぞれアクチニウム系列測定用 (0.1ms) およびトリウム系列測定用 (1ms) に調整されている。その信号の入力時間をもとにパルスの発生時間間隔を測定し、MTA法を適用した。また、PSDの適用につい

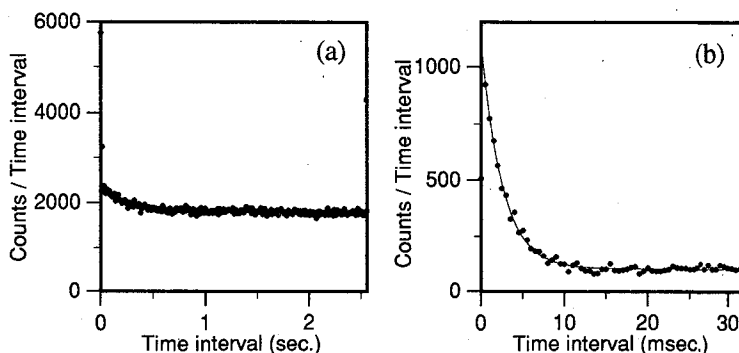


Fig.1 MTA spectrum of Th series (a) and Ac series (b).

ては、ピッチブレンドから抽出したRa溶液を用いた。

<3>結果と考察 Fig. 1 に測定・解析して得られた時間間隔分布スペクトルを示す。アクチニウム系列は時間間隔の短い範囲のみ (0.5 - 32ms)、トリウム系列はアクチニウム系列の寄与のなくなった時間間隔範囲のみ (0.02 - 2.5s) を用いて理論式に最小自乗法を用いてフィッティングして得られた相関事象発生率 (Th: 0.94, Ac: 0.043) は理論値 (Th: 0.98, Ac: 0.048) と非常によく一致しており、このことから、MTA法はアクチニウム系列核種のみやトリウム系列核種のみなどの単一系列核種のみを含む試料だけでなく、複数系列核種を含んだ試料にも適用できることが示された。また、Fig. 1 のようにトリウム系列解析用の時間間隔分布スペクトルの時間間隔の短い範囲内にアクチニウム系列に由来するカーブが現われており、今後この一つの時間間隔分布スペクトルからトリウム系列及びアクチニウム系列を同時に解析することのできる可能性が示唆された。また、PSDを用いた実験では、今まで $\alpha$ 壊変由来のパルスに含まれていた $\beta/\gamma$ 壊変由来のパルスが除去されたために相関事象率が向上し、より効率的に測定できることが示された。また、プロトアクチニウム溶液試料では現われないウラン系列の $^{212}\text{Bi} \rightarrow ^{212}\text{Po}$ の $\beta$ - $\alpha$ 相関事象がピッチブレンドからのラジウム抽出試料では0.5ms内に現われ、この $\beta$ - $\alpha$ 相関事象によるウラン系列の測定の可能性が示唆された。

#### Reference

- 1) Hashimoto, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, **159**, 375 (1992)
- 2) 橋本ら, ラドンシンポジウム論文集, 438 (1992)
- 3) Hashimoto, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, **173**, 87 (1993)

#### SIMULTANEOUS DETERMINATIONS OF TWO DECAY SERIES BY APPLYING TIME INTERVAL ANALYSIS (TIA) METHOD

Tetsuo HASHIMOTO, Naoto FUKUYAMA, Takashi IWAHASHI, Yasuhiro TESHIROGI,  
Faculty of Science, Niigata University

A time interval analysis (TIA) of pulse events for a selective determination of radionuclides has been successfully applied to the correlated decay events,  $^{220}\text{Rn}$ - $^{216}\text{Po}$  (Th series),  $^{219}\text{Rn}$ - $^{215}\text{Po}$  (Ac series), and  $^{221}\text{Fr}$ - $^{217}\text{At}$  (Np series), by means of a liquid scintillation counter system combined with a personal computer system.

Among these correlated events, simultaneous determination of Ac-series and Th-series in natural decay series is tried with two personal computers to registrate time data distinguishable into 0.1 ms and 1ms resolution, respectively. The respective correlated events belonging to Ac-series and Th series were verified to be determined simultaneously even in the concomitant samples.

## 陽電子消滅によるエポキシ樹脂中の硬化過程について

(高エネ研、東大原総センター\*、住友化学精化研\*\*), 鈴木健訓、沖雄一、沼尻正晴、三浦太一、近藤健次郎、伊藤泰男\*、塩見浩\*\*, 上田陽一\*\*

## 1. はじめに

半導体素子や集積回路(IC、LSI、VLSI)の封止材として一般的に使用されている各種エポキシ樹脂の特性と陽電子消滅(PA)との相関についてこれまで3回にわたり本討論会で報告してきた。これらの実験で使用したエポキシ樹脂は一般的な硬化方法によって作成されたものであったが、硬化の方法によっては異なった性質を持つ製品を作ることもできる。硬化過程に関する研究はこれまで多くの(機械的、電気的、化学的等の)手法によりなされており、使用目的にかなった樹脂を製造する硬化方法が模索されてきた。硬化過程では、液体の状態にある樹脂が化学重合とともに、ゲル状態を経て固体に変化するような相変化が観測される。このような変化を分子レベルから研究することは興味ある課題であるが、測定も困難なことからあまりなされていない。これまでビスフェノールAエポキシ樹脂の硬化過程の陽電子消滅について報告してきたが<sup>1</sup>、本討論会では計算機等の基盤に使用されているビスフェノールAジシアネート(Bisphenol A Dicyanate、以下BADCyと略す)の硬化過程を陽電子消滅法によって解析した結果について報告する。

## 2. 実験

本実験では、BADCyの樹脂のみを用いており、促進剤は使用していない。BADCyの融点は79°Cであり、室温では粉末である。最初の硬化温度を120°Cと設定すると設定温度までの上昇過程で試料は粉末状態から液体の状態になる。試料は内径10mmφの試験管に入れ、この試験管を熱浴の中においた。陽電子線源は試験管の下部の中心に置き、粉末の試料に埋まるようにした。陽電子消滅スペクトルを一時間毎に収集できるように、化学反応が緩やかに進む温度(120°C)を前硬化温度とし、後硬化温度として200°Cと270°Cの2種類の温度を採用した。熱浴の温度を制御し、発熱反応で変化する試料の温度をモニターした。

## 3. 結果と考察

陽電子線源から放出された陽電子は高分子中でポジトロニウム(Ps)を形成し、空孔に捕捉される。Psにはスピン三重項状態のオルソPs(o-Ps)と一重項状態のパラPs(p-Ps)とがあり、o-Psは真空中で140nsという長い寿命を持つが物質中ではピックオフ過程を経て数nsの寿命で消滅する。o-Psが空孔の中で消滅する際に、その寿命は空孔の大きさを反映し、その強度は高分子構造や化学構造の影響を受ける。高分子中の陽電子消滅寿命スペクトルは通常3成分に分けることができ、o-Psは長寿命( $I_3$ 、 $\tau_3$ )の第3成分として観測される。

BADCyの化学構造式を図1に示す。両端にシアネート基(-CN)を持っており、モノマーの状態では-CNの電子親和力の影響でPs生成は抑制される。図2には最初の硬化過程45時間における $\tau_3$ (○印)と $I_3$ (●印)との時間変化を示しており、実線は実験に採用した温度制御の変化を示している。室温で試料はモノマーの粉末状態にあり、 $I_3$ は3%と非常に小さくPs生成が抑制されていることを示している。最初の6時間は15°C/hで加熱しており、3時間以内では試料の温度は融点以下であるため、 $I_3$ の変化は見られない。融点以上に熱せられると $I_3$ は11%に増加し、それか

ら5時間一定の状態を保っている。 $\tau_3$ は室温から75°Cに加熱したときに大きな上昇を示しており(試料は粉末の状態にある)、粉末から液体の状態に変わったときの変化は小さい。 $I_3$ が一定の値を示しているときには $\tau_3$ の変化も小さいが、10時間後に $I_3$ が増加し始めたときでも $\tau_3$ は変化しないという興味ある結果が得られている。また、 $I_3$ が増加を示した15時間後、 $\tau_3$ が上昇し減少するという変化は他のエポキシ樹脂の硬化には見られなかった現象である。

Ps生成に影響を与える多くの因子を化学的効果と高分子構造的効果とに分けることができる。化学的効果は電子親和力や双極子モーメントの大きい化学構造を持っている場合に大きく、上記の結果から、空間的構造がPs生成を可能にするような状況であっても、粉末の状態の-CN基の存在でPs生成は抑制されている。化学反応の進行と共に-CN基はトリアジン環を形成し、電子親和力が弱くなるとともに、高分子構造が発達していき $I_3$ の増加につながる。液体中におけるPs生成、高分子構造の発達のしかたとPs生成等、本講演で詳述する。

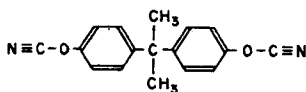


Fig.1 Bisphenol-A Dicyanate

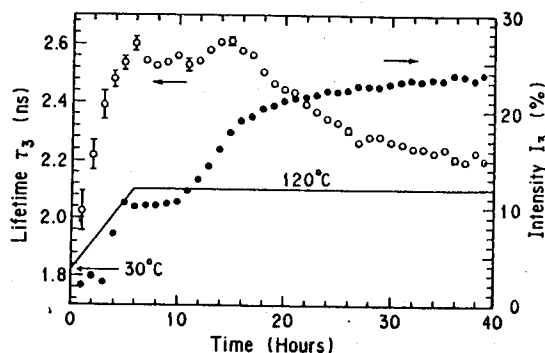


Fig.2 The variation of  $\tau_3$  and  $I_3$

#### References

1)T.Suzuki et al., Polymer 34, 1361(1993)

#### POSITRON ANNIHILATION AND POLYMERIZATION OF EPOXY RESINS

Takenori SUZUKI, Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Taichi MIURA, Kenjiro KONDO,  
National Laboratory for High Energy Physics,

\*Yasuo ITO, Research Center for Nuclear Science and Technology, The Univ. of Tokyo,

\*\*Yutaka SHIOMI, Youichi UEDA, Fine Chemicals Research Lab., Sumitomo Chem. Co. Ltd

Positron annihilation lifetime (PAL) technique was applied to study polymerization process of Bisphenol-A Dicyanate (BADCy) (Fig.1), which is powder at room temperature (RT) with melting point of 79°C. While the temperature was increased from RT to 120°C, which was employed as the first curing temperature, it changed the state from powder to liquid. During the first curing for 40 h, it changed the state from liquid to solid as a result of polymerization. After the second curing temperature (200~270°C) three dimensional network was developed. PAL is useful technique to probe the changes in the nm space:  $\tau_3$  and  $I_3$  (Fig.2) indicate the change of space size and the chemical and structural variation, respectively.

$^{99}\text{Ru}$  を線源核種とする  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  中  $^{99}\text{Ru}$  のガンマ線振動角相関  
(理研, 電通大<sup>A</sup>, 核研<sup>B</sup>) ○ 大久保嘉高, 小林義男, 安部静子,  
原沢薫, 岡田卓也, 安部文敏, 浅井吉蔵<sup>A</sup>, 柴田誠一<sup>B</sup>

1. はじめに 無担体の  $^{99}\text{Rh}$  (半減期15日) イオンを含む  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  と  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  を調製し, 放射性壊変で生成する  $^{99}\text{Ru}$  の時間微分型振動角相関 (TDPAC) 及び発光メスbauer効果の測定を行ってきた。これらの測定から Rh イオンは, 酸素と1次元鎖を形成する Cu-1 を選択的に置換することがわかった。この事実は Cu-1 イオンの酸化数と酸素と2次元面を形成する Cu-2 イオンの酸化数の大小によって説明された<sup>1)</sup>。今回, TDPAC によって観測された電場勾配に対応する Ru(Rh) イオンのまわりの酸素の配位について考察したので報告する。

2. 試料 核研 SF サイクロトロンで 13MeV 陽子を  $^{99}\text{Ru}$  に照射し,  $^{99}\text{Rh}$  を製造した。化学分離して,  $^{99}\text{Rh}^{3+}$  の塩酸溶液を得た。 $^{99}\text{Rh}^{3+}$  を CuO に吸着させ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  と混合し, 酸素雰囲気中焼成して,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  を調製した。一部を減圧下,  $760^\circ\text{C}$  で焼成して,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  を調製した。

3. 結果と考察 図1に,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  と  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  の室温で測定した TDPAC スペクトルから得られた振動数スペクトルを示す。これらから  $^{99}\text{Ru}$  核位置での電場勾配の主軸の大きさ  $|V_{zz}|$  は,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  中で  $2.3 \times 10^{22}$  と  $0.7 \times 10^{22}$   $\text{V}/\text{m}^2$  であり,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  中で  $1.7 \times 10^{22}$   $\text{V}/\text{m}^2$  である。

表1にこれらの値, Smith らによって得られた  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.94}\text{Fe}_{0.06})_3\text{O}_{6+y}$  中  $^{57}\text{Fe}$  核位置での  $|V_{zz}|$  の値<sup>2)</sup> および Kimball らによる点電荷格子計算の結果<sup>3)</sup> を示す。Smith らは Kimball らによる計算から表1に示すように  $^{57}\text{Fe}$  まわりの酸素の配位を決めた。点電荷格子計算の枠内で同様に  $^{99}\text{Ru}$ ( $^{99}\text{Rh}$ ) まわりの酸素の配位を決めることができる(表1)。ところで, プローブ核位置での電場勾配はプローブ原子の価電子と, まわりの格子イオンによってその球対称性が歪められたプローブ原子の閉殻電子によるが, 価電子の電場勾配への寄与を無視した点電荷格子計算が正しい値を与えるとは考えられない。当日, EXAFS

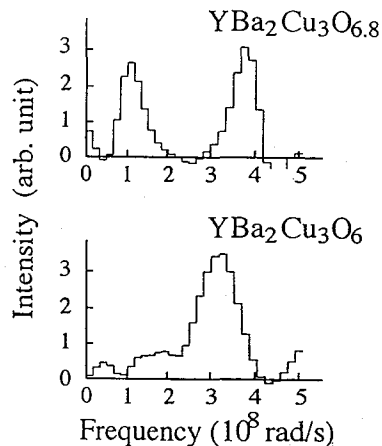


Fig. 1. Frequency spectra at 293K of  $^{99}\text{Ru}$  in the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  samples.

の実験結果を紹介しながら、点電荷格子和計算は電場勾配の大きさを再現できなくとも、酸素の配位に対して電場勾配の大きさの順序を与えることを議論する。

Table 1.  $V_{zz}$ 's for various local oxygen configurations around  $^{57}\text{Fe}$  and  $^{99}\text{Ru}$  at room temperature.

Coordination number	$V_{zz}$ at $^{57}\text{Fe}(\text{calc.})^a$ ( $10^{22}$ V/m $^2$ )	$ V_{zz} $ at $^{57}\text{Fe}(\text{obs.})^b$ ( $10^{22}$ V/m $^2$ )	$ V_{zz} $ at $^{99}\text{Ru}(\text{obs.})^c$ ( $10^{22}$ V/m $^2$ )
2	-2.9		
3	-2.2	1.6	1.7
4	2.2	2.4	2.3
5	1.2	1.3	
6	0.4		0.7

<sup>a</sup> Point charge lattice sum calculations by Kimball et al.(Ref. 3).

<sup>b</sup> Reference 2. <sup>c</sup>This work.

#### References

- 1) Y. Ohkubo, Y. Kobayashi, K. Harasawa, S. Ambe, T. Okada, S. Shibata, K. Asai, and F. Ambe, *Hyperfine Interact.* **84**, 83 (1994).
- 2) M.G. Smith, R.D. Taylor, and H. Oesterreicher, *Phys. Rev. B* **42**, 4202 (1990).
- 3) C.W. Kimball, J.L. Matykiewicz, H. Lee, J. Giapintzakis, A.E. Dwight, B.D. Dunlap, J.D. Jorgensen, B.W. Veal, and F.Y. Fradin, *Physica C* **156**, 547 (1988).

#### TDPAC STUDIES ON $^{99}\text{Ru}$ ARISING FROM $^{99}\text{Rh}$ IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Yoshitaka OHKUBO, Yoshio KOBAYASHI, Shizuko AMBE, Kaoru HARASAWA, Takuya OKADA, Fumitoshi AMBE, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Kichizo ASAI, The University of Electro-Communications

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

The hyperfine interactions at  $^{99}\text{Ru}$  arising from  $^{99}\text{Rh}$  dispersed in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  were studied with TDPAC and emission Mössbauer spectroscopy. The oxygen coordinations around the Ru(Rh) ions are discussed on the basis of the observed electric field gradients at  $^{99}\text{Ru}$  in the samples.

酸化物磁性体における  $^{117}\text{In}(\leftarrow^{117}\text{Cd})$  の時間微分型ガンマ線摂動角相関  
 (電通大・理研<sup>1</sup>・京大原子炉<sup>2</sup>) ○柳田保雄・中村 仁・大久保嘉高<sup>1</sup>・  
 岡田卓也<sup>1</sup>・安部静子<sup>1</sup>・川瀬洋一<sup>2</sup>・上原進一<sup>2</sup>・浅井吉蔵・安部文敏<sup>1</sup>

(1) はじめに 時間微分型ガンマ線摂動角相関 (TDPAC) は固体中における超微細相互作用の研究に有用な手法であることが知られている。しかしながら、物性、化学の研究に適用されてきた核種は限られてきた。そこでわれわれは、これまであまり注目されていなかった、 $^{117}\text{Cd}$  の娘核である  $^{117}\text{In}$  (図 1) を用いて、代表的な磁性体である  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{MO}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ )、そして温度の増加に従って磁化が増加するという興味深い挙動を示す六方晶系チタン酸バリウム型酸化物、 $\text{BaRu}_{2/3}\text{M}_{1/3}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Sr}$ ) 中の  $^{117}\text{In}$  の TDPAC を観測し、それぞれの磁性体におけるプローブ核の電気四極的磁氣的相互作用について検討を行った。

(2) 実験

(a)  $^{117}\text{CdO}$  の製造 親核  $^{117}\text{Cd}$  は、約 98% 濃縮の  $^{116}\text{CdO}$  を京都大学原子炉実験所の原子炉 (KUR) で  $1.93 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  の中性子束を 25 分間照射することによって得られた。

(b) 試料の調製 (i)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  照射した  $^{116}\text{CdO}$  ( $^{117}\text{Cd}$ ) に化学量論的組成が  $\text{Fe}_{2.99}\text{Cd}_{0.01}\text{O}_4$  になるように  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}$  粉末を混合して、石英管中に真空封入の後  $1000^\circ\text{C}$  で 2 時間の焼成を行った。(ii)  $\text{MO}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ )  $^{116}\text{CdO}$  ( $^{117}\text{Cd}$ ) と  $\text{MnO}, \text{CoO}, \text{NiO}, \text{CuO}$  の粉末を化学量論的組成が  $\text{M}_{0.995}\text{Cd}_{0.005}\text{O}$  になるように混合の後石英管中に真空封入し、それぞれの試料につき  $600^\circ\text{C}, 1000^\circ\text{C}, 1000^\circ\text{C}, 600^\circ\text{C}$  で 1 時間の焼成を行った。(iii)  $\text{BaRu}_{2/3}\text{M}_{1/3}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Sr}$ )  $^{116}\text{CdO}$  ( $^{117}\text{Cd}$ ) と  $\text{BaCO}_3, \text{RuO}_2, \text{CaCO}_3, \text{CdO}, \text{SrCO}_3$  を原料物質とし、酸素気流中、 $1100^\circ\text{C}$  で 2 時間 30 分の焼成を行った。

(c) 測定  $90\text{keV}, 345\text{keV}$  のカスケードガンマ線の時間微分型角相関の測定には 4 台の  $\text{BaF}_2$  のシンチレーション検出器を用いた。

(3) 結果と考察 (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $77\text{K}$  と  $295\text{K}$  でのスペクトルを解析することによって得られた  $\text{In}^{3+}$  位置での超微細磁場の中心値とその線幅はそれぞれ、 $138\text{kOe}$  と  $10\text{kOe}, 123\text{kOe}$  と  $6\text{kOe}$  であった。<sup>1)</sup> (b)  $\text{MO}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) 液体ヘリウム温度でのスペクトル (図 2) から求められた  $^{117}\text{In}^{3+}$  の超微細磁場は  $\text{MnO}, \text{CoO}, \text{NiO}$  でそれぞれ  $222, 179, 208\text{kOe}$  であった。これらの値は同一の物質中での  $^{111\text{m}}\text{Cd}$  での値<sup>2)</sup> より約 10% 大きく、これは結晶中において  $\text{In}^{3+}$  の共有結合性が  $\text{Cd}^{2+}$  より大きいためと考えられる。 $\text{CuO}$  では解析可能な摂動が観測されなかった。

(c)  $\text{BaRu}_{2/3}\text{M}_{1/3}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Sr}$ )  $\text{M} = \text{Cd}$  の酸化物では、電場勾配に起因する摂動が観測され (図 3)、電場

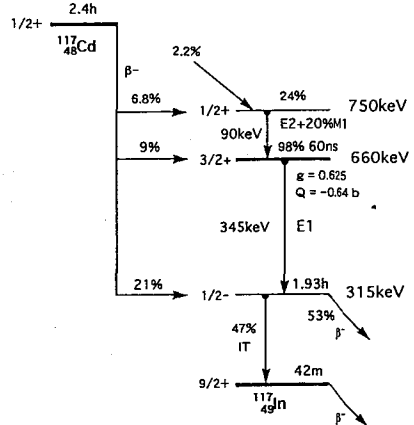


Fig.1 Simplified decay scheme of  $^{117}\text{Cd} \rightarrow ^{117}\text{In}$ .



勾配の大きさが顕著な温度依存性を示すことがわかった。粉末X線回折の温度変化を測定したところ、低温では結晶はhexagonalからmonoclinicに歪んでおり、歪みの角度と電場勾配の大きさの間にはよい相関があることがわかった。このことから電場勾配は格子の歪みによって生じると考えられる。またM=Ca、Srの化合物についても測定を行い、M=Cdの場合と著しく異なることがわかった。

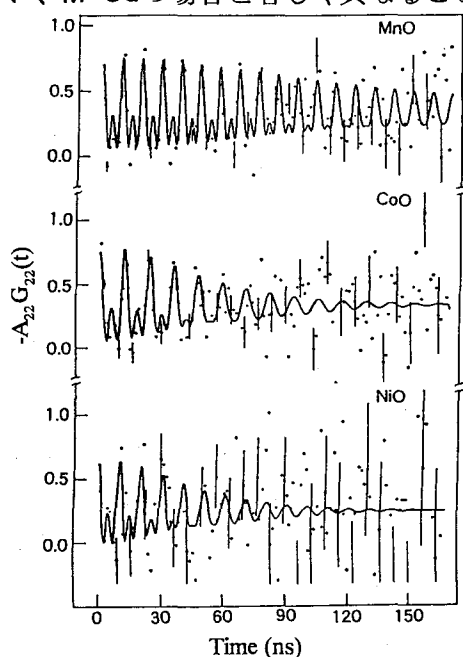


Fig.2 TDPAC spectra for MO (M=Mn,Co,Ni) at 4.2K. The solid curves are fitted ones.

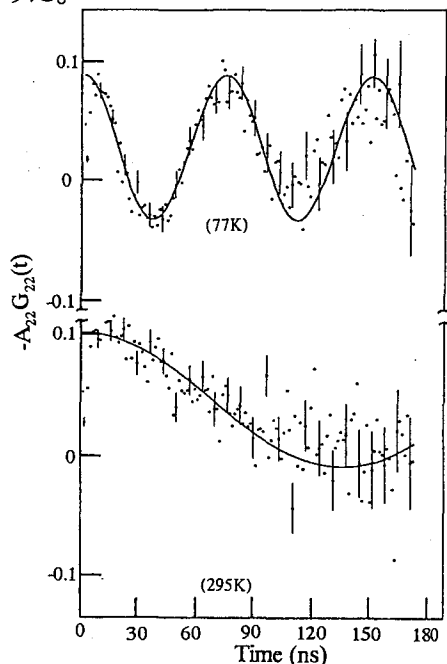


Fig.3 TDPAC spectra for BaRu<sub>2/3</sub>Cd<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub> at 77K and 295K. The solid curves are fitted ones.

#### References

1. K.Asai, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 63, 1677(1994).
2. H.H.Rinneberg, and D.A.Shirley, Phys. Rev. B, 13, 2138(1976).

#### TIME - DIFFERENTIAL PERTURBED ANGULAR CORRELATION

##### OF <sup>117</sup>In ( $\leftarrow$ <sup>117</sup>Cd) $\gamma$ -RAYS IN MAGNETIC OXIDES

Yasuo YANAGIDA, Jin NAKAMURA, Yoshitaka OHKUBO,<sup>1</sup> Takuya OKADA,<sup>1</sup> Shizuko AMBE,<sup>1</sup>

Yoichi KAWASE,<sup>2</sup> Shin-ichi UEHARA,<sup>2</sup> Kichizo ASAI, and Fumitoshi AMBE<sup>1</sup>

Dept. Appl. Phys. and Chem., Univ. Electro-Communications.,The Inst. Phys. Chem. Res. (RIKEN),<sup>1</sup>  
Res. Reactor Inst., Kyoto Univ.<sup>2</sup>

Time-differential perturbed angular correlation (TDPAC) of <sup>117</sup>In ( $\leftarrow$ <sup>117</sup>Cd)  $\gamma$ -rays has been studied in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MO (M = Mn,Co,Ni,Cu) and BaRu<sub>2/3</sub>M<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub> (M=Ca,Cd,Sr). The hyperfine magnetic fields at <sup>117</sup>In in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MO (M = Mn,Co,Ni) are about 10% larger than those at <sup>111</sup>Cd( $\leftarrow$ <sup>111m</sup>Cd), in the same matrices. Electric quadrupole interactions are observed in hexagonal BaRu<sub>2/3</sub>M<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub> (M=Ca,Cd,Sr). The interaction is remarkably temperature dependent in case of M=Cd; it increases as temperature decreases.

## ネプツニウム化合物のメスバウア分光学的研究（その2）

-古いAmO<sub>2</sub>中に見いだされたNpの新たな電荷状態-

(原研) ○佐伯正克、中田正美、正木信行

(緒言) ネプツニウムのメスバウア効果における異性体シフト (IS) は約-80から約+40mm/sまでの大きな変化を示し、ネプツニウム化合物中の化学状態の研究等にとって非常に有力な手段である。ネプツニウム等、 $\alpha$ 放射体の取扱いには特別な注意が必要であり、その結果取扱いがさらに厄介になることが多いが、メスバウア分光法では金属容器に封入した少量の試料を測定することで、多くの情報を入手出来、化合物の合成等の取扱いも簡略化することが出来る。極低温での測定が必要であるが、その他の装置はさほど必要でなく比較的容易に、且つ安価にデータを取得することが出来るのも利点の1つである。本報では、古い密封AmO<sub>2</sub>線源を用いた発光メスバウア法により、線源中に新たに見いだしたネプツニウムの電荷状態について述べる。

(実験) 線源には1979年に購入した<sup>241</sup>Am (2.205x10<sup>7</sup>Bq) 密封線源を用いた。吸収体には同位体純度99.99%の<sup>237</sup>NpO<sub>2</sub>粉末をエポキシ樹脂と混合し、プラスチック製の小型の皿に入れて固化し使用した。用いた<sup>237</sup>Np量は<sup>233</sup>Paの $\gamma$ 線測定により求め、約150mg (厚さ約34mg/cm<sup>2</sup>)であった。測定装置等は前回報告した<sup>1)</sup>ものを用い、速度幅は約60mm/sとし、基準には純鉄を用いた、また測定温度は7から200Kまで変化させた。

(結果と考察) 先に報告したように、線源に用いた<sup>241</sup>Amの化学形はAmO<sub>2</sub>である<sup>2)</sup>。線源温度200、85、7Kで測定したメスバウアスペクトルをFig.1に示す。AmO<sub>2</sub>のスペクトルについては詳しく報告されており、200Kの結果 (Fig.1(a)) はこれまでの結果とほぼ一致している。本実験条件下でのISが26.6mm/sの吸収はNpの5価に対応し、格子間原子のような欠陥構造或いは空孔を伴ったサイトに入っており、そのため四極子分裂を伴っている、また、ISが2.0mm/sの吸収は正方晶系格子のAmイオンと置換したNpの4価の状態であると考えられている。比較的新しいAmO<sub>2</sub>の4価の吸収には四極子分裂が観察されないが、今回の結果には5価の吸収ほどではないが、明らかに四極子分裂が認められ、測定温度が下がるほど大きくなっていくことが分かる。更に、200Kのスペクトルでは明らかでないが、85Kや7Kのスペクトルには、IS約-11mm/sの第3の吸収が認められ、非常に強い温度依存性を示している。なお、7Kにおける吸収が非常にブロードになっているのは、NpO<sub>2</sub>及びAmO<sub>2</sub>ともに15K付近で磁気秩序が現れるためである。

Table 1にいろいろな温度における3つの吸収の相対面積比率を示す。5価の面積は温度に拘らずほぼ一定の値を示すが、IS約-11mm/sの吸収は温度が低下するに従って急激にその相対比が大きくなり、ISが2.0mm/sの吸収はこれを補うように減少していることが分かる。本実験条件下では、鉄を基準にしているため、Np<sup>4+</sup>のISを用いて一般に用いられているNpAl<sub>2</sub>基準に変換したISをTable 1の最下段に示した (一般の吸収法と比較するため速度軸の向きも逆転させた)。これまでに報告されている無機化合物中のNp<sup>4+</sup>のISは、約-8から+15mm/sの間にありNp<sup>3+</sup>はIS約+40mm/sである。従って新たに見いだされ

た I S 5.7mm/s (NpAl<sub>2</sub>基準) の吸収はNp<sup>4+</sup>と考えざるを得ない。

一方、前述したように、本実験で得たスペクトルには格子間に入ったと考えられているNp<sup>5+</sup>は勿論、Amを置換したNp<sup>4+</sup>の吸収にも四極子分裂が認められ、低温になるほど大きくなる傾向を示す。これは明らかに、線源に用いたAmO<sub>2</sub>が、長期保存中に自己放射線により損傷を受け、AmO<sub>2</sub>マトリックスに歪を生じているためと考えられる。

以上を総合すると、新しく見いだされた I S 5.7mm/s (NpAl<sub>2</sub>基準) の吸収はNp<sup>4+</sup>であり、AmO<sub>2</sub>の陽イオン格子Am<sup>4+</sup>を置換したものであるが、その近傍が損傷を受けているため、通常観察されるNp<sup>4+</sup>とは I S が異なった所に吸収が現れると考えられる。I S は核外電子が増す方向にシフトしており、f 軌道への電子の流入を示している。従って、このNp<sup>4+</sup>の近傍に存在する損傷は、電子が捕捉された状態、即ちF<sup>-</sup>或いはF<sup>-</sup>中心のようなものであろうと予測される。

Table 1 Relative intensity of each resonance line at various temperatures

Assignment	Np <sup>5+</sup>	Np <sup>4+</sup>	Newly found
Isomer shift (mm/s)	26.6	2.0	-11.0
Temperature			
200 K	61.4%	36.9%	1.7%
160 K	64.5%	31.3%	4.2%
120 K	64.1%	25.6%	10.4%
85 K	63.7%	31.3%	5.0%
30 K	55.2%	28.0%	16.8%
7 K	60.7%	17.4%	21.9%
Converted IS (mm/s)	-31.9	-7.3	5.7
		(std.)	

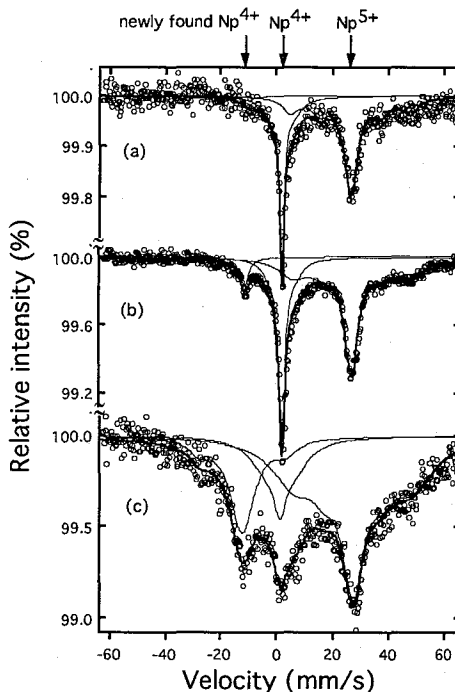


Fig. 1 <sup>237</sup>Np emission spectra of AmO<sub>2</sub> at various temperatures  
(a) 200K, (b) 85K, (c) 7K

(参考文献) 1) 佐伯、中田、正木、第37回放射化学討論会 1B01 (1993)

2) 中田、正木、佐伯、日本原子力学会1994年春の年会 B19 (1994)

## MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF NEPTUNIUM COMPOUNDS (No 2) -NEW CHARGE STATE OF NEPTUNIUM OBSERVED IN AGED AmO<sub>2</sub>-

Masakatsu SAEKI, Masami NAKADA and Nobuyuki M. MASAKI, Japan Atomic Energy Research Institute

A new charge state of Np was found in an aged AmO<sub>2</sub> by Mössbauer emission spectroscopy. The intensity of new resonance had strong temperature dependence and the correlation with that of Np<sup>4+</sup>. The isomer shift remained in the range of Np<sup>4+</sup>, while it shifted toward electronrich side.

一連の $[H_3N(CH_2)_nNH_3]_2SnX_6$  ( $n = 2, 4, 6; X = Cl, Br$ )化合物におけるメスバウアー分光学的研究

(都立大理) ○片田元己・米山美景・川田 知

【はじめに】

一般式 $(C_nH_{2n+1}NH_2)_2SnX_6$  ( $X = Cl, Br$ )で表される一連の化合物では、 $n$ の数により種々の相転移が起こる。 $n$ の数が大きい場合には ( $n > 6$ )、アルキルアンモニウム基が互いに貫入した層状構造を有し、温度が室温より高い領域で層間距離が不連続に増加する相転移が観測された。転移温度は、 $n$ の数が增大するとともに上昇した。この系では、メスバウアースペクトルの温度依存性が直線からずれの始める温度も  $n$ の数に比例して増加した<sup>1)</sup>。一方、 $n$ の数が小さい場合には ( $n < 4$ )、種々のタイプの相転移が観測されたが、メスバウアースペクトルの温度依存性には、 $n = 2$ の場合しか明確な影響が及ぼされなかった<sup>2)</sup>。この場合の転移は、エチル基の運動によるものと推定されるが、転移点のところでスペクトルの温度依存性に不連続が観測され、スズの格子振動に、その運動が直接的に寄与していることが分かった。本研究では、陽イオンとしてジアルキレンアンモニウムを用い、アルキレン鎖の運動がスズ原子に与える影響について検討した。

【実験】

$[H_3N(CH_2)_nNH_3]X_2$  ( $Cl, Br$ )と $SnX_4$  ( $Cl, Br$ )の1 : 1をエタノール溶液中で反応させ沈殿として得た後、エタノール溶液中で再結晶して試料とした。化合物の同定はC、H、Nの元素分析により行った。メスバウアースペクトルの測定は、 $Ca^{119m}SnO_3$ を線源として常法にて、液体窒素温度から室温までの温度領域において行った。

【結果及び考察】

メスバウアースペクトルはいずれもシングレットを示し、スズは $SnX_6^{2-}$ イオンとして存在し、対称性のよい八面体型構造を有していることを示した。メスバウアースペクトルの面積強度の温度依存性は図1及び2に示す

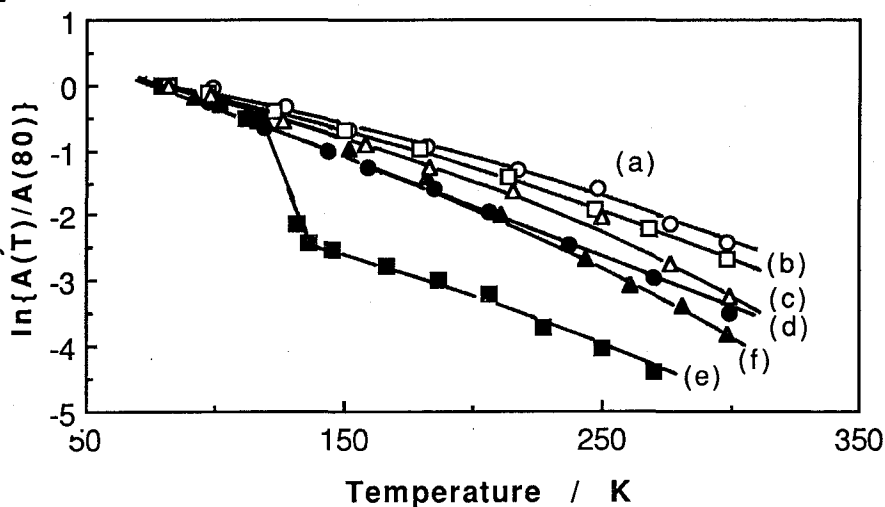


Fig. 1. Temperature dependences of area intensity for (a)  $[H_3N(CH_2)_2NH_3]_2SnCl_6$ , (b)  $[H_3N(CH_2)_4NH_3]_2SnCl_6$ , (c)  $[H_3N(CH_2)_6NH_3]_2SnCl_6$ , (d)  $(CH_3NH_3)_2SnCl_6$ , (e)  $(C_2H_5NH_3)_2SnCl_6$ , and (f)  $(n-C_3H_7NH_3)_2SnCl_6$ .

ように、 $n$ の数に対応して変化し、 $n$ の数が大きくなるにつれて傾きが大きくなり、直線からずれ始める温度は低下した。陽イオンをアルキレンジアンモニウムイオンにすると、陽イオンの両端で水素結合が形成されメチレン基の運動は抑制されるが、アルキレン鎖が長くなればなるほどメチレン基の運動の自由度が増加するためと考えられる。また、図から分かるように、対照となるモノアルキルアンモニウムイオンの場合に比べて、アルキレンジアンモニウムイオンの方が傾きが小さくなっている。このことは、両端が水素結合によりハロゲンイオンと結合しているため、モノアルキルアンモニウムの場合に比べて運動が抑制されたためと推定される。

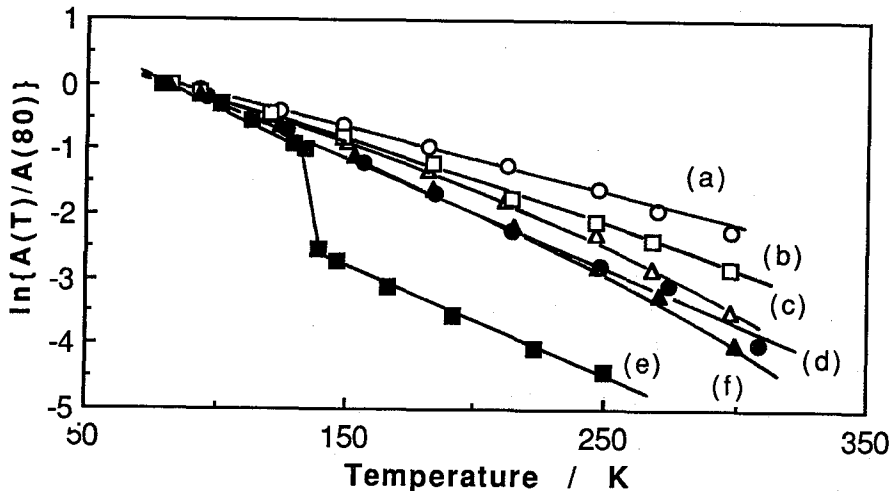


Fig. 2. Temperature dependences of area intensity for (a)  $[H_3N(CH_2)_2NH_3]_2SnBr_6$ , (b)  $[H_3N(CH_2)_4NH_3]_2SnBr_6$ , (c)  $[H_3N(CH_2)_6NH_3]_2SnBr_6$ , (d)  $(CH_3NH_3)_2SnBr_6$ , (e)  $(C_2H_5NH_3)_2SnBr_6$ , and (f)  $(n-C_3H_7NH_3)_2SnBr_6$ .

#### References

- 1) M. Katada, S. Nakai, T. Nakamoto, and H. Sano, Hyperfine Interactions, in press.
- 2) M. Katada, M. Yoneyama, S. Nakai, S. Kawata, and H. Sano, *ibid*, in press.

#### MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDIES OF $[H_3N(CH_2)_nNH_3]SnX_6$ ( $n = 2, 4, 6$ ; $X = Cl, Br$ ) COMPOUNDS

Motomi KATADA, Mikage YONEYAMA, and Satoshi KAWATA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

Mössbauer measurements have been carried out to elucidate the motion of alkylendiammonium ion in  $[H_3N(CH_2)_nNH_3]SnX_6$  ( $n = 2, 4, 6$ ;  $X = Cl, Br$ ) compounds. The temperature dependences of the spectral absorption area for these compounds show that the motion of alkylendiammonium ion is smaller than that of monoalkylammonium ion. This result may be explained by the difference in hydrogen bonds.

## Eu-151 メスバウアー分光法によるユウロピウム-ガドリニウムシュウ酸塩の熱分解の研究

(東大理) ○薬袋佳孝・杉本勝年・桑原孔一朗・山内 繁・富永 健

### 1. はじめに

Eu-151 メスバウアー分光法はユウロピウムの酸化状態や分散状態、化学結合の共有結合性、熱分解や光分解の反応機構などの推定に有力な手法である。本研究では、ユウロピウム-ガドリニウムシュウ酸塩混晶の真空中または硫化水素中での熱分解機構の解明に Eu-151 メスバウアー分光法の適用を試みた。希土類シュウ酸塩の熱分解については酸化物微粒子の調製などの材料化学的な見地から詳細な研究が進められてきた。しかし、複数の希土類元素を含む混晶系での研究例は少ない。これは、希土類元素相互の化学的な性質が類似していることから、混晶とした場合も反応機構や生成物に大きな相違がみられないためである。しかし、ユウロピウムについては複数の酸化状態が安定である。このため、他の希土類元素のシュウ酸塩混晶あるいはシュウ酸ユウロピウムとは異なった反応が進行することが期待出来る。

### 2. 実験

窒素により脱気した蒸留水中に所定の割合で塩化ユウロピウム七水和物及び塩化ガドリニウム七水和物を溶解し、小過剰のシュウ酸溶液を加えて沈殿を得た。沈殿は吸引口過後、常温で真空乾燥してシュウ酸塩混晶(十水和物)を得た。塩化ガドリニウム七水和物に代えて塩化ランタン六水和物を用い、同様にしてユウロピウムとのシュウ酸塩混晶を得た。真空ラインに接続した反応容器に試料を封入して、真空中または硫化水素雰囲気下で熱分解した。

メスバウアースペクトルの測定には 7.4GBq の Sm-151 密封線源を用いた。検出器として NaI(Tl) シンチレーション検出器を用い、メスバウアー透過スペクトルを得た。パーソナルコンピュータでスペクトルを解析し、メスバウアーパラメーターを求めた。

### 3. 結果と考察

(i) 真空中での熱分解 ユウロピウム-ガドリニウムシュウ酸塩の熱分解生成物(300°C)のメスバウアースペクトルを Fig. 1 に示す。シュウ酸ユウロピウムの熱分解では3価の吸収のみが観測されるのに対して、ガドリニウムとの混晶では2価の吸収もみられた。Eu(II)の吸収強度はEu/Gd比に依存し、ガドリニウムの割合が多いほど生成量が増加する傾向がみとめられた。熱分解温度を400°Cとすると、Eu/Gd比が1:3のシュウ酸塩についても強いEu(II)の吸収が現れた。シュウ酸ユウロピウムの熱分解では400°CでEu(II)の生成量が最大となることが既に報告されている。ガドリニウムと混晶とした場合にはEu(II)の生成温度が低下したと考えられる。

Eu(II)の生成はシュウ酸配位子の熱分解によって生じたラジカルによると考えられている。シュウ酸ユウロピウムの熱分解(300°C)ではEu(II)はほとんど生成しないことから、ガドリニウム混晶でのEu(II)の還元はガドリニウムに配位したシュウ酸の熱分解で生じたラジカルによると考えられる。混晶中のガドリニウムの割合の増加は、系全体のラジカル生成量ならびにユウロピウム近傍のガドリニウムの数を増すこととなる。これらはいずれもEu(II)の生成に有利な方向に働くと考えられる。

ランタン混晶ではガドリニウム混晶とは異なり、Eu(II)の生成に大きな変化はみられなかった。これは、希土類元素シュウ酸塩間の熱分解温度や混晶の作りやすさの相違によると考え

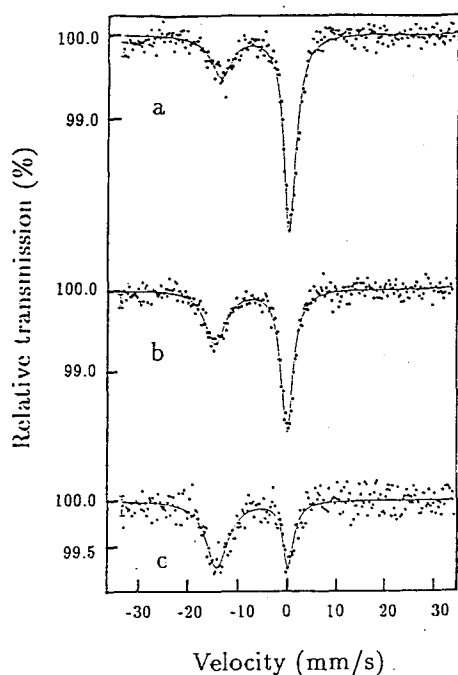


Fig. 1: Eu-151 Mössbauer spectra at 293K of pyrolysis products of europium-gadolinium oxalates: (a) Eu:Gd = 1:3, (b) Eu:Gd = 1:4, and (c) Eu:Gd = 1:5. Pyrolysis temperature: 300°C.

られる。ガドリニウム混晶での実験結果との比較について、さらに検討を加えている。

(ii) 硫化水素中での熱分解 シュウ酸ユウロピウムの硫化水素中での熱分解では約 800°C で EuS が生成することが知られている。シュウ酸塩混晶 (Eu/Gd 比は 0.5, 1.0, および 2.0) の硫化水素中での熱分解生成物のメスバウアースペクトルを測定した。大部分のユウロピウムは 3 価として存在し、ガドリニウムが含まれることによって EuS の収率は著しく小さくなることが示された。混合原子価化合物の  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  ないしそのガドリニウム固溶体の生成はみられなかった。

ガドリニウムは 3 価の状態が安定であり、ユウロピウムは 3 価の状態がガドリニウムのサイトを置換して熱分解生成物中に存在していると考えられる。

## Eu-151 MÖSSBAUER STUDY ON PYROLYSIS OF EUROPIUM-GADOLINIUM OXALATES

Yoshitaka MINAI, Katsutoshi SUGIMOTO, Koichiro KUWAHARA, Shigeru YAMAUCHI, and Takeshi TOMINAGA, School of Science, The University of Tokyo

Pyrolysis products of europium-gadolinium oxalates were characterized by Eu-151 Mössbauer spectroscopy. The spectra of the pyrolysis products in vacuo indicated that the formation of Eu(II) was correlated to the population of gadolinium in oxalate solid solution. Radicals generated by pyrolysis of the oxalic acid ligand bound to Gd(III) may reduce the neighboring Eu(III) to Eu(II). Pyrolysis under hydrogen sulfide generated EuS; the yield of EuS depended on gadolinium content in the oxalate.

## メスbauer効果を用いた赤外透過ガラスの結晶化に関する研究

(九大理) ○久富木 志郎・西田 哲明・前田 米藏

### 【緒言】

酸化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )や酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を網目形成酸化物 (network former)として含むガラスは赤外一可視領域において高い光透過性を有することで知られており、結晶化によりこれらのガラスの光透過性が顕著に減少する性質を利用した、「相変化型光メモリーガラス」としての利用への期待が高まっている。ガラスは結晶性物質とは異なり、長距離秩序の無い固体であるため、機能と構造の相関を明らかにすることは非常に興味深い。そこで本研究では、結晶化によるガラスの光透過性と局所構造の相関を明らかにする目的でメスbauer分光法や赤外分光法等を用いて赤外透過ガラスの結晶化機構を解明する目的で研究を行なった。

### 【実験】

ガリウム酸カルシウムガラス ( $x \text{CaO} \cdot (100-x) \text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $x = 40 \sim 60$ ) は試薬特級の  $\text{CaCO}_3$ と $\text{Ga}_2\text{O}_3$ を秤量し、よく混合したものを白金るつぼに入れ、 $1550 \sim 1600^\circ\text{C}$ で2~3時間の熔融後、氷水で急冷して調製した。メスbauerアスペクトルを測定する際には1mol%の $\text{Ga}_2\text{O}_3$ を $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $^{57}\text{Fe} = 96.03\%$ )と置換した試料を調製した。DTAの測定は昇温速度を $2 \sim 15 \text{ min}^{-1}$ と変えて行なった。熱処理 (等温アニーリング) は電気炉で $760 \sim 780^\circ\text{C}$ の温度範囲で2~300分行なった。 $\text{Ar}^+$ レーザー照射 ( $\lambda: 488 \text{ nm}$ , 出力1w)およびYAGレーザー照射 ( $\lambda: 503 \text{ nm}$ , 出力 $1.5 \sim 2.4 \text{ w}$ )はいずれも室温で行なった。 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線照射は室温で行ない、メスbauerアスペクトルの測定はPd箔に10 mCiの $^{57}\text{Co}$ を拡散したものを線源として用いて行なった。またアイソマーシフトの標準物質として金属鉄箔を用いた。X線回折の測定はCu-K $\alpha$ 線を用いて走査速度 $1 \sim 2 \text{ deg/min}$ で行なった。赤外吸収スペクトルの測定は通常のKBrディスク法で行ない、赤外透過スペクトルの測定は調製した試料をそのまま用いて行なった。

### 【結果と考察】

Fig.1に $60\text{CaO} \cdot 40\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスと $40\text{CaO} \cdot 60\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの $760^\circ\text{C}$ における熱処理後のXRDパターンをそれぞれ示す。析出した結晶相は $60\text{CaO} \cdot 40\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスでは主に $\text{CaGa}_2\text{O}_4$ 相 ( $\text{CaO}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 1$ )であり、 $40\text{CaO} \cdot 60\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスでは主に $\text{CaGa}_4\text{O}_7$ 相 ( $\text{CaO}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 0.5$ )であることが確認された。ガリウム酸カルシウムガラスの熱処理により生成する結晶相はガラスの組成に依存していることがわかる。Fig.2には $40\text{CaO} \cdot 59\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスを熱処理した試料のメスbauerアスペクトルを示す。熱処理前は $\text{Fe}^{2+}$  ( $\delta: 0.81, \Delta: 1.80, \Gamma: 1.12 \text{ mm s}^{-1}$ )と $\text{Fe}^{3+}$  ( $\delta: 0.25, \Delta: 1.28, \Gamma: 0.85 \text{ mm s}^{-1}$ )の双方が観測されるが、 $760^\circ\text{C}$ で熱処理を行なうと $\text{Fe}^{2+}$ の吸収は消失し、 $\text{Fe}^{3+}$ のみが観測された ( $\delta: 0.18, \Delta: 1.13, \Gamma: 0.80 \text{ mm s}^{-1}$ )。熱処理の前後で $\text{Fe}^{3+}$ のアイソマーシフト及び四極分裂は減少していることから、熱処理により試料表面で酸素の取り込みが行なわれ、架橋酸素による結合が切断され、四面体の対称性が高くなったものと考えられる。一方、 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線照射ではメスbauerパラメータに顕著な変化は観測されなかった ( $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\delta = 0.94 \sim 1.00, \Delta = 1.94 \sim 1.98, \Gamma = 0.88 \sim 0.89 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\delta = 0.25 \sim 0.27, \Delta = 1.30 \sim 1.34, \Gamma = 0.92 \sim 0.95 \text{ mm s}^{-1}$ )が $\text{Fe}^{2+}$ の吸収面積強度が17%から27%に増加した。放射線照射に



よる結晶化は $60\text{CaO} \cdot 40\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスでも観測されており<sup>1)</sup>、結晶相として主に $\text{CaO}$ 相と $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 相の析出を確認したことから、網目修飾イオンとして静電的に結合している $\text{Ca-O}$ 結合が切断され、網目形成イオンである $\text{Ga}^{3+}$ へ電子移動が起きるため $\text{Fe}^{3+}$ が還元されるものと考えられ、今回の結果とよく一致している。レーザー照射による結晶化についても研究を行なった。まず $60\text{CaO} \cdot 40\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの場合と同様に $\text{Ar}^+$ レーザーを用いて照射を行なったが結晶化は観測されなかったため、YAGレーザーを用いて照射を行なったところ、レーザー光の透過した跡を示す筋状のトンネルが観測された。メスバウアースペクトルの測定を行なったところ $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ の吸収が観測され、照射出力および照射時間の増大により、 $\text{Fe}^{2+}$ の吸収面積強度が減少していることがわかった。XRDの結果等と総合すると、レーザー照射の場合は熱処理による結晶化ほど顕著ではないが局所的な熱分解により結晶化が進行することが分かる。

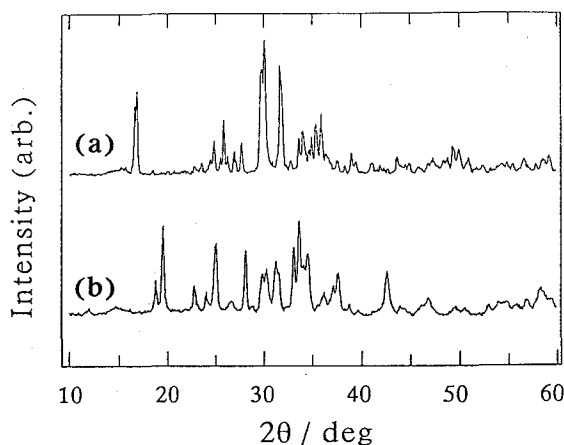


Fig.1. XRD patterns of (a)  $60\text{CaO} \cdot 40\text{Ga}_2\text{O}_3$  and (b)  $40\text{CaO} \cdot 60\text{Ga}_2\text{O}_3$  glasses annealed at  $760^\circ\text{C}$  for 40 min.

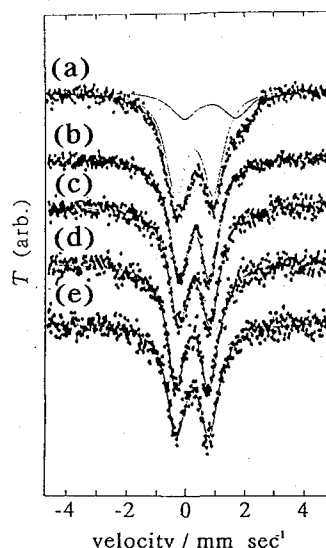


Fig. 2. Mössbauer spectra of  $40\text{CaO} \cdot 59\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  glasses annealed at  $760^\circ\text{C}$  for (a) 0, (b) 30, (c) 60, (d) 100, and (e) 200 min

#### 【参考文献】

- 1) T. NISHIDA, S. KUBUKI, Y. TAKASHIMA, M. MIKAMI, and T. YAGI, 第37回放射化学討論会講演要旨集 (金沢), 3B01 (1993).
- 2) T. NISHIDA, S. KUBUKI, and Y. TAKASHIMA, J. Non-Cryst. Solids, in press (1994)

### STUDY ON THE CRYSTALLIZATION OF CALCIUM GALLATE GLASSES BY THE MÖSSBAUER EFFECT

Shiro KUBUKI, Tetsuaki NISHIDA, and Yonezo MAEDA, Faculty of Science, Kyushu University.

It was observed that IR-transmitting Calcium Gallate glasses were crystallized by annealing,  $^{60}\text{Co-}\gamma$  ray, and YAG laser irradiation. From the XRD patterns, it was revealed that a  $\text{CaGa}_4\text{O}_7$  phase was precipitated by the annealing. Mössbauer spectra showed the oxidation of Fe ions ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ). In case of the  $^{60}\text{Co-}\gamma$  ray irradiated glasses,  $\text{CaO}$  and  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  phases were precipitated, and the reduction of Fe ions ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) was observed. The Mössbauer parameters slightly changed by the YAG laser irradiation, and it was similar to the crystallization caused by the annealing.

二核鉄二価三価混合原子価錯体の合成と性質  
(九大理) ○河野耕太, 前田米蔵

[序論]

七座二核化配位子Hbpm (2,6-bis[bis-(2-pyridylmethyl)-aminomethyl]-4-methylphenol)を用いた鉄(II, III)混合原子価錯体は既に合成されており、錯体中の鉄はそれぞれ $N_3O_3$ 配位原子を有し、高スピン状態をとっていることがわかっている<sup>1)2)</sup>。そこで今回新たに九座二核化配位子 $HL^1$  (2,6-bis[N-(2-pyridylmethylidene)-aminoethyl-(N-pyridylmethyl)-aminomethyl]-4-methylphenol)をもちいて $N_4O_2$ 配位原子を有する錯体を合成し、メスバウアースペクトル、磁化率測定、ESRスペクトル等の結果から錯体中の鉄原子のスピン状態について考察した。また架橋配位子としてトリフルオロアセトアミド $CF_3CONH_2$ をもちいることにより配位子場力をさらに強め、鉄原子のスピン状態に及ぼす影響についても考察を行った。

[実験]

今回用いた主配位子をFig. 1に示す。架橋配位子に酢酸およびトリフルオロアセトアミド、カウンターイオンとして $BPh_4^-$ と $PF_6^-$ を用いた。

錯体の合成：窒素雰囲気下で、 $HL^1$ (1 mmol)、架橋配位子、トリエチルアミンの混合脱酸素メタノール溶液を $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (1.2 mmol)とカウンターイオンの混合脱酸素メタノール溶液に加え、それをさらに $FeCl_3$ (0.8 mmol)とカウンターイオンの混合脱酸素メタノール溶液に加えてしばらく攪拌してからロータリーエバポレーターで溶媒を除き、アセトン/エタノールから再結晶して錯体を得た。

得られた錯体について元素分析、磁化率測定、メスバウアースペクトル、ESRスペクトルの測定、サイクリックボルタンメトリーなどを行った。

[結果と考察]

Fig.2に今回合成した錯体のメスバウアースペクトル、Table 1にメスバウアーパラメータを示す。Fig. 1では全ての錯体について $Fe^{2+}$ と $Fe^{3+}$ のピークが見られる。しかしながらここで見られるアイソマーシフト、四極分裂の値は、Table 1からわかるように以前合成された二核鉄錯体のもの<sup>1)2)</sup>とはかなり異なっている。これらの錯体の $Fe^{3+}$ についてのI.S. (約0.3  $mms^{-1}$ )は高スピン二核鉄混合原子価錯体のもの(約0.5  $mms^{-1}$ )よりかなり小さく、Q.S. (約1.1  $mms^{-1}$ )は以前合成した錯体のもの(約0.6  $mms^{-1}$ )ほぼ二倍の大きさになっている。

また、磁化率測定から得られた有効磁気モーメントの値は二つの鉄原子に対して室温

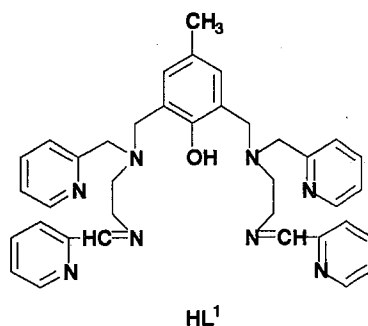


Fig.1 Molecular structure of the ligand.

で約 7.0 B.M.であり、これは以前合成した高スピン錯体のもの(約 8.1 B.M.)と比べて小さなものである。さらにこの磁化率の温度変化の実測値に対して、ハイゼンヘルグモデルをもちいた理論曲線とのフィッティングを行った。その際、以前もちいた高スピン二核鉄混合原子価錯体についての理論式ではうまくいかなかったが、錯体中の $\text{Fe}^{3+}$ イオンが低スピン状態を取っていると考えた結果うまく実測値と理論曲線をフィッティングさせることができた。

これらの結果から錯体中の $\text{Fe}^{3+}$ イオンは低スピン状態を取っていると推察され、さらにこのことを確認するために、ESRスペクトルその他の測定を行った。

また架橋配位子トリフルオロアセトアミド  $\text{CF}_3\text{CONH}_2$ をもちいた錯体についてもTable 1からわかるようにI.S.、Q.S.に大きな違いは見られず、このことからトリフルオロアセトアミドのN原子が $\text{Fe}^{2+}$ に、O原子が $\text{Fe}^{3+}$ に配位していると思われる。

#### [参考文献]

- 1) Y. MAEDA, Y. TANIGAWA, S. HAYAMI and Y. TAKASHIMA, *Chem. Lett.*, 1992, pp.591-594.
- 2) M. SUZUKI, A. UEHARA, H. OSHIO, K. ENDO, M. YANAGA, S. KIDA, and K. SAITO, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 3547-3555, 1987.

### SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF DIIRON MIXED VALENCE (II,III) COMPLEXES

Kota KAWANO and Yonezo MAEDA, Faculty of Science, Kyushu University

Mixed Valence iron (II,III) complexes  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^1(\text{CH}_3\text{COO})](\text{CH}_3\text{COO})\text{X}_2$  ( $\text{HL}^1$ ; 2,6-bis[N-(2-pyridylmethylidene)-aminoethyl]-(N-pyridylmethyl)-aminomethyl]-4-methylphenol(Fig.1), X ;  $\text{BPh}_4^-$  or  $\text{PF}_6^-$ ) were synthesized. The ligand  $\text{HL}^1$  is nonadentate and has  $\text{N}_8\text{O}_8$  coordinated atoms. From the magnetic susceptibility and Mössbauer measurements,  $\text{Fe}^{3+}$  ions of the complexes are in low-spin state and so dinuclear complexes with LS iron (III)-HS iron (II) are synthesized. Detailed properties of the complexes are discussed.

Table 1  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer parameters for the complexes at 290 K

complexes	Q.S./mm s <sup>-1</sup>		I.S./mm s <sup>-1</sup>	
	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
$[\text{Fe}_2(\text{L}^1)(\text{ac})](\text{ac})(\text{BPh}_4)_2$	2.52	1.11	0.99	0.28
$[\text{Fe}_2(\text{L}^1)(\text{ac})](\text{ac})(\text{PF}_6)_2$	2.64	0.86	0.96	0.35
$[\text{Fe}_2(\text{L}^1)(\text{tfa})](\text{tfa})(\text{PF}_6)_2$	2.60	0.95	0.91	0.33

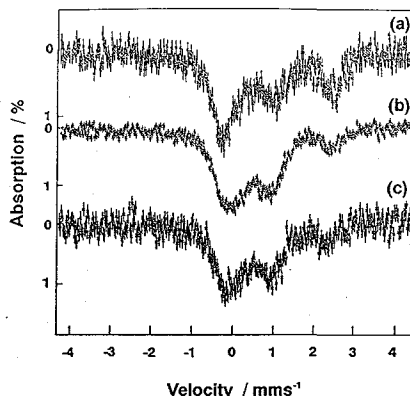


Fig.2 Mössbauer spectra of (a)  $[\text{Fe}_2\text{L}^1(\text{ac})](\text{ac})(\text{BPh}_4)_2$ , (b)  $[\text{Fe}_2\text{L}^1(\text{ac})](\text{ac})(\text{PF}_6)_2$  and (c)  $[\text{Fe}_2\text{L}^1(\text{tfa})](\text{tfa})(\text{PF}_6)_2$  at 290 K

## K<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスの熱処理による構造変化

(九大理) ○久保田 純一・西田 哲明・前田 米蔵・

市川 聡夫\*・青峰 隆文\*

### 【はじめに】

バナジウム酸塩ガラスは高い電気伝導度を有するガラス半導体としてよく知られている。これまでこれらのガラスの導電性については多くの研究が行われており、これらの導電機構はスモール・ポーラロン・ホッピング理論により説明される。アルカリバナジウム酸塩ガラスの構造については<sup>57</sup>Fe-メスバウアースペクトルを用いた研究により、アルカリ酸化物の含有量が増加するとVO<sub>5</sub>ピラミッドから成る層状構造からVO<sub>4</sub>四面体の鎖状構造へと骨格構造が変化し、非架橋酸素が形成されることが報告されている。<sup>1)</sup>

本研究では鉄を含むバナジウム酸カリウムガラス(K<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を熱処理および<sup>60</sup>Co-γ線照射により結晶化させ、局所構造の変化を明らかにする目的で赤外分光法、メスバウアースペクトル法および粉末X線回折法などを用いた研究を行った。併せて、結晶化に伴う磁氣的性質の変化についても検討を行った。

### 【実験】

25K<sub>2</sub>O・65V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・10Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスは試薬特級のK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を精秤、混合し、1050°Cで1時間熔融後、氷水で急冷することにより黒色のガラスを得た。熱処理(等温アニーリング)はガラスのDTA測定により求めた結晶化温度付近(340°C)で10~2100分間行い、<sup>60</sup>Co-γ線照射は室温で0~9×10<sup>5</sup>Gyの線量範囲で照射を行った。熱処理及び<sup>60</sup>Co-γ線照射前後の試料についてFT-IR、メスバウアースペクトル及びXRDの測定を行った。FT-IRの測定は通常KBrディスク法により室温で行なった。メスバウアースペクトルの測定ではアイソマーシフトの基準物質として金属鉄箔を用い、定加速度法により室温で測定した。X線回折の測定はCu-Kα線を用いて、走査速度2 deg/minで行なった。また調製したガラスと熱処理後の試料について80~300 Kの温度範囲において磁化率の測定を行った。

### 【結果と考察】

ガラス及び熱処理後試料のメスバウアースペクトルはFig. 1に示すようにダブルレットから成る。異性体シフトは0.37~0.38 mm s<sup>-1</sup>の一定

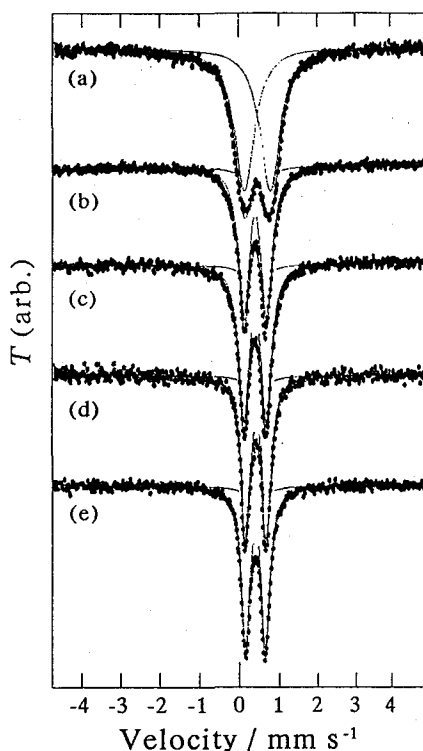


Fig. 1. Mössbauer spectra of 25K<sub>2</sub>O · 65V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 10Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass annealed at 340°C for (a)0, (b)10, (c)60, (d)600, and (e)2100min.

の値を示し、歪んだ四面体を構築する  $\text{Fe}^{3+}$  の配位状態はガラス及びガラスセラミックス中でほとんど変化しないことが確認された。一方、四極分裂と半値幅の値は短時間の熱処理により大幅な減少を示しており、局所的な結晶化は速やかに起こることを示唆している。

次に熱処理による  $25\text{K}_2\text{O} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$  ガラスのFT-IRスペクトルの変化をFig. 2 に示した。ガラス試料中で  $780\text{ cm}^{-1}$  に観測される  $\text{VO}_4$  四面体の伸縮振動 ( $\nu_3$ ) が熱処理により  $730\text{ cm}^{-1}$  へと低波数側へシフトしているのが分かる。これは  $\text{VO}_4$  四面体の対称性が低下するためと考えられる。また  $575\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{FeO}_4$  四面体の伸縮振動 ( $\nu_3$ ) が観測されるが、これはメスバウアースペクトルの結果とよく対応している。熱処理に伴う結晶化では主として  $\text{KV}_3\text{O}_8$  相が析出することが、X線回折から確認された。これは先のFT-IRスペクトルの結果を支持するものである。

ガラス及び2100分熱処理を行ったガラスセラミックスの磁化率測定から、いずれの試料も常磁性であることが確認された。それぞれの試料について得られた Curie-Weiss 定数は  $-13\text{ K}$  と  $-111\text{ K}$  であり、熱処理により鉄原子間の反強磁性的相互作用が強くなると考えられる。なお討論会においては、 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線照射による結晶化及び熱処理による電気伝導度の変化についても報告する予定である。

【参考文献】

- 1) T. Nishida and Y. Takashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 941-946 (1987).

STRUCTURAL CHANGE OF  $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$  GLASS CAUSED BY THE HEAT-TREATMENT

Junichi KUBOTA, Tetsuaki NISHIDA, Yonezo MAEDA, Fusao ICHIKAWA, and Takafumi AOMINE, Faculty of Science, Kyushu University.

Structural change of  $25\text{K}_2\text{O} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$  glass caused by the heat-treatment was investigated by FT-IR, Mössbauer, and XRD measurements.

Magnetic susceptibility measurement showed that an antiferromagnetic interaction was increased in the glass-ceramics after the heat-treatment.

Crystallization of the vanadate glass caused by the  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  ray irradiation will be discussed together with the change of the electrical conductivity.

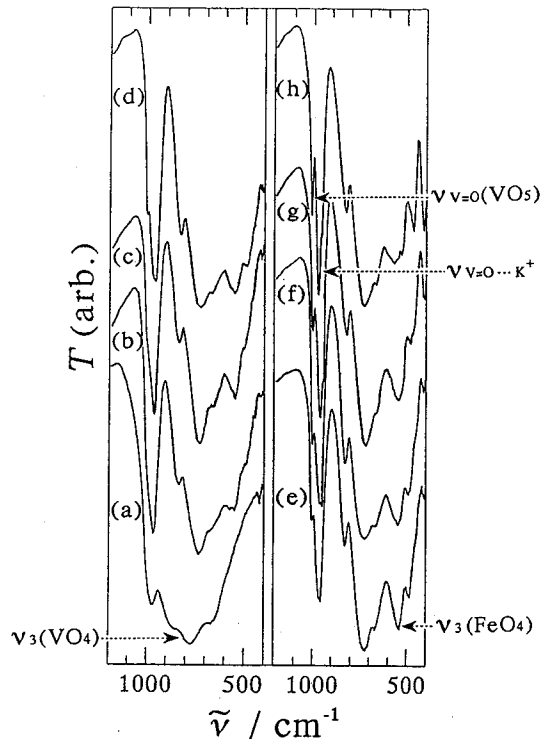


Fig. 2. IR spectra of  $25\text{K}_2\text{O} \cdot 65\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$  glass annealed at  $340^\circ\text{C}$  for (a)0, (b)10, (c)60, (d)300, (e)600, (f)900, (g)1200, and (h)1500min.

鉄含有ゼオライト及びイオン交換法により鉄を  
導入したゼオライトの合成と鉄の化学状態、及び触媒能

(九大理) ○山村尚嗣・前田米蔵

(緒言)

ゼオライトは含水アルミノケイ酸塩で一般式は、 $\text{Na}^+_m(\text{Al}_m\text{Si}_n\text{O}_{2(m+n)}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $n \geq m$ ) で表わされ、 $\text{SiO}_4$ 及び $\text{AlO}_4$ 四面体を構成ユニットとする三次元網目構造をとる。今回の研究においては、出発物質中に鉄を存在させ、結晶成長過程を通じて直接、鉄を導入したゼオライトの合成及び、イオン交換法により鉄が導入されたゼオライトの合成を行ない、鉄の化学状態を明らかにすることを目的とする。またこれらの鉄が担持されたゼオライトにNOを導入し、近年注目されているNOの分解反応における鉄含有ゼオライトの吸着、触媒作用における活性部位について検討することを目的とする。

(実験)

出発原料としてケイ素源にメタケイ酸ナトリウム溶液、鉄源として硝酸鉄溶液、アルミニウム源としてアルミン酸ナトリウム(I)及び硝酸アルミニウム溶液(II)を用い、ケイ素源を攪拌しながら鉄の存在量が $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Al})=0.05, 0.15, 0.3$ となるような鉄源を徐々に加え、更に攪拌を続けながら、アルミニウム源を加え( $\text{Si}/\text{Al}=20$ )充分攪拌後、 $80 \pm 1^\circ\text{C}$ に調製した乾燥器中に5週間静置し合成した。比較の為、鉄溶液を加えない出発物質を調製し、合成を行なった。得られた生成物を、XRD、IR、メスバウアースペクトルの測定から同定し、ゼオライトに担持された鉄の化学状態を明らかにした。

また、Na-ZSM-5ゼオライトを用いて窒素気流下で、1M硫酸第一鉄溶液により、 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 、4日間イオン交換を行なった<sup>1)</sup>。得られた生成物を、脱気水で充分洗浄し、 $500^\circ\text{C}$ 、2時間減圧後、室温でNOを導入し、IR、メスバウアースペクトルの測定を行なった。

(結果と考察)

$80^\circ\text{C}$ という比較的温和な条件下で合成した鉄含有ゼオライトのメスバウアースペクトルをFig. 1に示す。

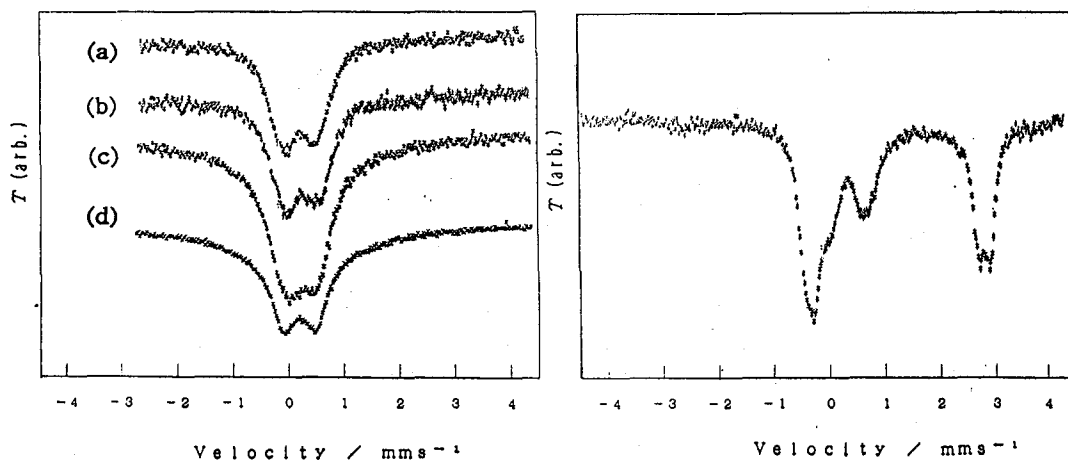


Fig.1 Mössbauer spectra for Fe-zeolite(a)0.3(I), (b)0.3(II), (c)0.15(II), (d)0.05(I) at R.T.      Fig.2 Mössbauer spectrum for ion-exchanged Fe-ZSM-5 at R.T.

鉄の存在量、アルミニウム源にかかわらず、アイソマーシフト値  $\delta = 0.24 \sim 0.29 \text{ mm/s}^{-1}$ 、四極分裂値  $\Delta E = 0.48 \sim 0.54 \text{ mm/s}^{-1}$  より四配位（四面体型）の  $\text{Fe}^{3+}$  が支持される結果となった。また IR スペクトルについて、 $620 \text{ cm}^{-1}$  に Fe-O (tetra) に帰属される吸収が見られ、Si-O, Al-O (stretching, bending) による  $450, 690, 1010 \text{ cm}^{-1}$  の吸収は、鉄の含有量が増えるにしたがって僅かだが低波数側にシフトした。これらよりゼオライトにおいて Al (Si) は O と四面体状に結合していることから、鉄は Al と置換して骨格中に導入されていることが示唆される。

次に鉄によりイオン交換した ZSM-5 型ゼオライトのメスバウアースペクトルを Fig. 2 に示す。これより、このサンプルは、若干  $\text{Fe}^{3+}$  を含んだ  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\delta = 1.28, \Delta E = 3.15 \text{ mm/s}^{-1}$ ) であると帰属される。ここで見られるイオン交換とは、ゼオライトの空孔内に含まれるアルカリ金属イオン ( $\text{Na}^+$ ) と、鉄イオンが交換することであり、先の鉄を出発原料中に存在させ、鉄を骨格中に導入したこととは意味が異なる。

次に鉄によりイオン交換した ZSM-5 型ゼオライトを減圧乾燥後、NO を室温で導入したサンプルの IR スペクトルの測定より、 $1400 \text{ cm}^{-1}$  付近に NO 吸着種によるものと思われる吸収が現れたが、これは鉄イオンとの相互作用によって、 $\text{NO}^+$ 、 $\text{NO}^-$ 、もしくは  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  などに変わってしまってゼオライトの空孔内に吸着されているものと思われる<sup>2, 3)</sup>、現在この吸着種についてメスバウアースペクトル等より検討中である。また、この鉄を担持させた ZSM-5 型ゼオライトの、炭化水素を還元剤に用いた NO の分解反応における吸着、触媒作用についても検討している。

#### (References)

- 1) M. Petrera, A. Gennaro, P. Gherardi, G. Gubitosa, N. Pernicone, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 80, 709 (1984)
- 2) J. Lin, A. T. S. Wee, K. L. Tan, *Inorg. Chem.*, 32, 5522 (1993)
- 3) R. F. van Slooten, B. E. Nieuwenhuys, *Journal of Catalysis*, 122, 429 (1990)

## SYNTHESES OF IRON-CONTAINING ZEOLITES BY ION-EXCHANGE, THE CHEMICAL STATES OF IRONS AND THE CATALYSIS

Naotsugu YAMAMURA and Yonezo MAEDA

Faculty of Science, Kyushu University

Syntheses of iron-containing zeolites were carried out in two different ways. One is that irons are introduced through the crystal growth process in the existence of irons in starting materials and in the other way, irons are introduced by ion-exchange method. In the former synthesis, we found the evidence that irons are introduced into zeolite unit cells in displacement of aluminum sites by means of Mössbauer and IR spectroscopies. NO adsorption and NO reduction of iron-containing ZSM-5 zeolite was researched.

浸漬した炭素鋼、マグネタイト、ベントナイトに含まれる鉄の化学状態

(昭和薬大・動燃\*) 遠藤和豊、長 泰宏、斉藤育子、吉川英樹\*

**【緒言】** 高レベル放射性廃棄物の処理法のうちで地層処分はもっとも有力な方法であるとされている。高レベル廃棄物は安定なガラスとして固化される。ガラス固化体は地層中では炭素鋼の容器の中に入れて、地下水が廃棄物に触れるのを防ぐ。さらに炭素鋼容器はベントナイトを固く敷き詰めた中に置かれる。ベントナイトは地下水を通しにくく廃棄物が地下水にさらされる機会をさらに少なくする。本研究では、模擬廃棄物ガラス固化体が存在する場合における炭素鋼の蒸留水中への浸出性を検討するために、試料（炭素鋼）と水の比、ガラスの表面積と液量の比（SA/V）をパラメーターとした浸出試験を行い、メスバウアー分光法により鉄の化学状態を観測した。また、比較のためにマグネタイト、ベントナイトに関しても実験を行った。

**【実験】** 鉄試料としてはオーバーパックの候補材料である炭素鋼をもちいた。また、比較のために鉄の酸化物としてマグネタイト（和光純薬、表面積  $5 \text{ cm}^2/\text{g}$ ）を用いた。炭素鋼はアメトル300-lot No OY312A（神戸製鋼）、表面積  $0.6 \text{ cm}^2/\text{g}$ であった。

試験条件は、還元性雰囲気を維持できる雰囲気制御BOX中で試験を行い、ガラスのSA/Vを0.1, 1,  $10 \text{ cm}^{-1}$ とし、共存させる炭素鋼は、粉末（0.1, 1,  $10 \text{ g/l}$ ）の濃度とした。マグネタイトについては粉末（0.1, 1,  $10 \text{ g/l}$ ）の濃度で実験を行った。本実験での温度はいずれも  $25^\circ\text{C}$ で浸出試験期間は28日、90日、364日として蒸留水は雰囲気制御BOX中でArガスを流入し、低溶存酸素濃度とした脱気蒸留水を使用した。

**【結果】** 炭素鋼を28日間蒸留水中（ $10 \text{ g/l}$ ）で間浸漬した試料、ガラス粉末の表面積と水の量比をパラメーターとして変質の状況をメスバウアースペクトルで追跡した。蒸留水のみの場合には純粋な炭素鋼に帰属される6本の磁気分裂スペクトルを示し、その内部磁場は  $332 \text{ kOe}$ であった。炭素鋼とガラス粉末（SA/V= $10 \text{ cm}^{-1}$ ）で28日間浸漬した試料では炭素鋼に基づく共鳴線とともに常磁性Fe(III)が相対面積強度25.5%で観測された。

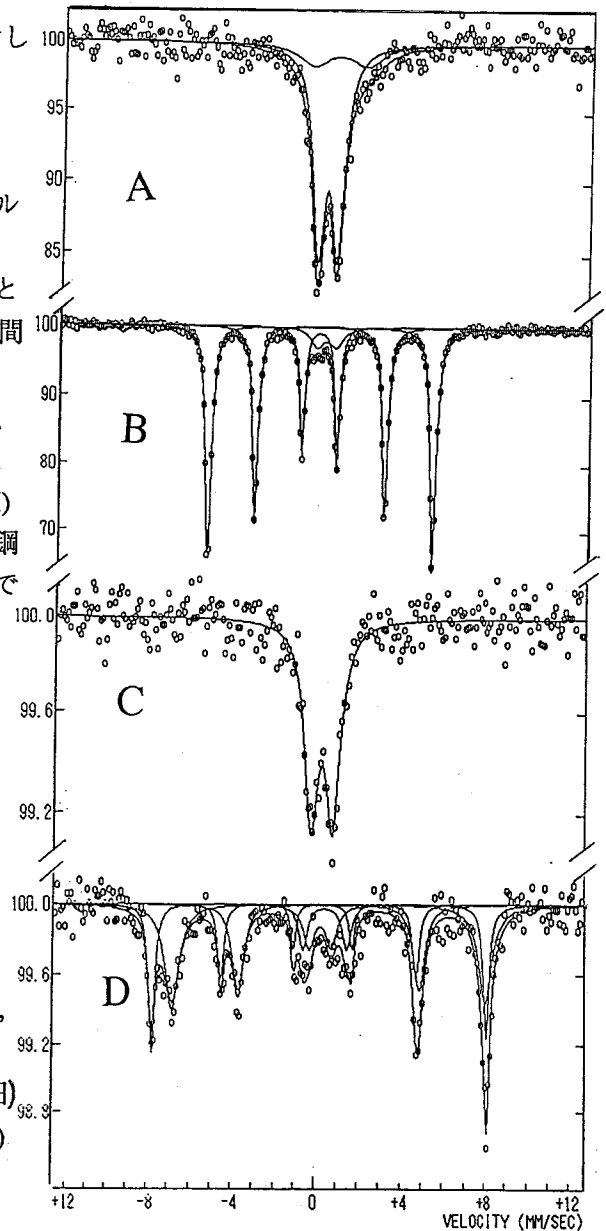
炭素鋼と蒸留水の比（ $0.1 \text{ g/l}$ ）として、ガラス粉末SA/V= $1 \text{ cm}^{-1}$ 、90日間、およびガラス粉末SA/V= $10 \text{ cm}^{-1}$ 、364日間浸漬した試料ではいずれも磁気分裂ピークは観測されず常磁性Fe(III)が78-80%観測され、完全に変質していることが示された。

炭素鋼と蒸留水の比（ $10 \text{ g/l}$ ）として、ガラス粉末SA/V= $1 \text{ cm}^{-1}$ 、90日間、およびガラス粉末SA/V= $10 \text{ cm}^{-1}$ 、364日間浸漬した試料では炭素鋼に基づく磁気分裂ピークとともに、10-16%の常磁性Fe(III)が観測された。また、炭素鋼にガラス粉末を混ぜないで蒸留水との比（ $10 \text{ g/l}$ ）で90日間、364日間浸漬した場合にはメスバウアースペクトルには変化は観測されず、ガラス粉末の存在が変質に寄与していることがわかった。変質の程度はこの実験に関する限り、ガラス粉末の水に対する量よりも蒸留水に対する炭素鋼の量の少ない方が大きいことが示された。



マグネタイトを蒸留水中に364日間浸漬した試料 (10 g/l), さらにガラス粉末と混合した試料のうちSA/V=0.1 cm<sup>-1</sup>で364日、SA/V=1 cm<sup>-1</sup>で90日および364日の浸漬試料ではいずれもメスバウアースペクトルではマグネタイトに基づく共鳴線以外は観測されなかった。しかし、ガラス粉末と混合し、SA/V=10 cm<sup>-1</sup>、28日および364日間処理したの試料ではFe(III)が観測された。マグネタイトと蒸留水の比(0.1g/l)の場合、SA/V=0.1 cm<sup>-1</sup>、10 cm<sup>-1</sup>で364日間処理した試料のスペクトルは両者とも常磁性Fe(III)のみを示した。これらのことから、炭素鋼とマグネタイトではいずれも蒸留水だけではメスバウアースペクトルで観測すると常磁性Fe(III)の生成は観測されなかった。ガラス粉末と接触させた場合には炭素鋼およびマグネタイト両者とも水との比が0.1g/lの場合には常磁性Fe(III)が多く生成することが明らかになった。なお、ベントナイトのデータは紙面の都合上ここでは省略する。

図 A)炭素鋼(0.1g/l)+ガラス粉末(364日),  
B)炭素鋼(10 g/l)+ガラス粉末(364日),  
C)マグネタイト(0.1g/l)+ガラス粉末(364日)  
D)マグネタイト(10g/l)+ガラス粉末(28日)  
のメスバウアースペクトル。



#### CHEMICAL STATES OF IRON IN CARBON STEEL, MAGNETITE AND BENTONITE IMMERSSED IN DISTILLED WATER

Kazutoyo ENDO<sup>1)</sup>, Yasuhiro CHO<sup>1)</sup>, Ikuko SAITO<sup>1)</sup> and Hideki YOSHIKAWA<sup>2)</sup>

1) Showa College of Pharmaceutical Sciences, 2) Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

Chemical states of iron in engineered barrier for underground storage of radioactive waste such as carbon steel and buffer materials under a supposed condition were examined by means of Mossbauer spectroscopy. Carbon-steel and magnetite mixed with powdered glasses were immersed in distilled water for 28, 90 and 364 days. Fe(III)-species as corrosion species were observed for carbon steel and magnetite mixed with powdered glasses under the sample-to-water ratio of 10 g/l. No changes on chemical states were observed for samples immersed in water.

## 水晶振動子による水素同位体測定装置の開発

(九大理) ○北島昭人・百島則幸・前田米藏

## 【緒言】

核融合炉ではトリチウム(T)と重水素(D)が使用される。核融合炉本体及び回収精製施設全体を含めたトリチウムインベントリーは、世界中の天然トリチウム存在量と同じ程度になると言われている。トリチウムガスを回収精製するプロセスでは、施設の系を流れているガス中のTとDの濃度を適宜測定することが必要となる。核融合施設のガス回収精製系のメインな流れは高濃度のトリチウムであると考えられ、リアルタイムで可能な測定法としては電離箱か制動放射線測定に限定される。しかし、D測定はリアルタイムでは行えず、ガスをサンプリングしてガスクロ分析で行う必要がある。もちろん、TとDをガスクロで分離できるが、回収精製系ガスのリアルタイム測定は望めない。

水晶振動子はピエゾ圧電効果により振動する。またその表面に質量が付加すると共振周波数が減少する性質があり、この減少した周波数は付加した質量に比例することが知られている。水晶振動子の周波数変化はng単位の質量付加で生じることからきわめて鋭敏な測定法である。TとDは質量が1.5倍違うことから同じ量が水晶振動子に付加された場合、周波数の変化は1.5倍異なることになる。

金属Pdは水素を吸蔵してPdH<sub>x</sub> (0<x<0.8)という化合物をつくり、また同位体の吸蔵にはFig.1に示す温度依存性を持つ。

本研究では、リアルタイムでTとDが測定可能な新しい装置の開発を目指した。金属Pdを表面に真空蒸着した水晶振動子を用いて検討した。

## 【実験装置】

実験装置をFig.2に示す。実験装置は気体導入部、水晶振動子が入ったセンサーセル、データ処理部に分け

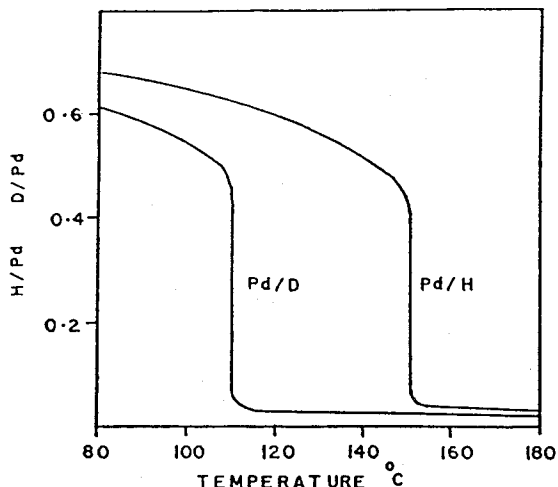


Fig.1 Comparison of absorption of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> under a pressure of 1 atm. As a function of temperature

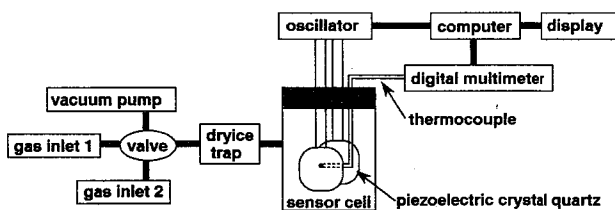


Fig.2 Experimental set-up

られる。気体導入部は、バルブと気体中の水分を取り除くためのドライアイストラップからなる。バルブには二種類の気体の導入口と真空ポンプを接続した。真空ポンプはセル内の気体を除去するために使用した。センサーセルには二つの水晶振動子と熱電対が取り付けられている。二つ使用した理由は水晶振動子が温度特性を持つため、これをできるだけ排除したいからである。データ処理部は、水晶振動子を共振させるための発振器、熱電対から温度を読みとるためのデジタルマルチメーター、さらに発振器とデジタルマルチメーターからのデータを交互に読みとって画面表示しながらDiskに記録するためのコンピューターで構成されている。水晶振動子は銀電極で共振周波数が5MHzのものを使用した。水晶振動子の大きさは縦横10mm厚さ0.2mmである。

### 【実験】

水晶振動子の温度特性を調べるためi)二つの水晶振動子を組み合わせた場合ii)一方は表面にPdをコーティングした水晶振動子を組み合わせた場合で、測定を行った。

### 【結果と考察】

#### i)二つの水晶振動子を組み合わせた場合

水素、窒素、ヘリウム雰囲気中で温度を変化させて測定を行った。どの場合も周波数は温度に対して二次関数的に上昇した。この傾向は気体によらないが、周波数の変化の様子に差があることが分かった。これは気体の密度、粘性の違いが原因である。水晶振動子を違えて同じ実験を行った結果、二つの周波数の差の変化の様子は大きく異なり、水晶振動子の温度特性には個体差があることが分かった。

#### ii)一方は表面にPdをコーティングした水晶振動子を組み合わせた場合

二つの周波数および周波数の差の測定は、水素、窒素、アルゴン雰囲気中でコーティングしていない場合とまったく同様に行った。窒素、アルゴン雰囲気中ではi)の場合と同様の結果が得られた。しかし水素雰囲気中では、コーティングした水晶の周波数及び周波数の差の変化は他の気体の場合と異なり、水素の吸蔵による大きな周波数変化が観察された。

### Reference

1) Lewis, F.A., Platinum Metals Rev., 4, 132 (1960)

DEVELOPMENT OF HYDROGEN ISOTOPE SENSOR USING PIEZOELECTRIC CRYSTAL QUARTZ  
Akihito KITAJIMA, Noriyuki MOMOSHIMA, Yonezo MAEDA, Faculty of science, Kyushu University

Tritium and deuterium would be utilized as fuels for nuclear fusion reactor. The purpose of this study is to develop new technique which can detect isotopic composition of hydrogen gas flowing in a fuel processing system in the fusion facility. We have utilized Pd coated piezoelectric crystal quartz to detect isotopic composition of hydrogen gas. Pd absorbs hydrogen reversibly. Frequency shift on the crystal was detected in hydrogen atmosphere, indicating the change of the crystal mass by absorption of hydrogen atoms with Pd.

水素同位体比異常と同位体交換平衡

(東工大・原子炉工研) ○小高正敬

「緒言」

水素分子と2原子水素化物(MH)間の水素同位体交換平衡にみられるいわゆる異常同位体効果について、理論的に詳細に検討してきた<sup>1,2</sup>。今回はCHと他のMH間のH-D、H-T、H-<sup>4</sup>H交換平衡において、同位体効果がどの様に変化するか、数学的に調べてみた。また、異常同位体効果を示す反応系において、どの様な同位体比異常が生じるのか検討したので報告する。

「計算」

同位体交換反応の平衡定数Kは、換算分配関数比の比として表せるので、分子の力の定数、分子を構成している原子の質量、及び絶対温度の関数と考えられる。CHと他のMH間の上記の水素同位体交換反応について、種々な異常同位体効果を示すときの、MH分子の力の定数、Mの質量、温度の関連を、Mの質量が5-250、温度が50-2000Kという条件のもとで数値解析によって求めた。また、分光学的データの分かっているMH分子についてこれらの反応のKを計算した。異常同位体効果を示したCHとSHの反応系について、種々の条件で下記のような分子同位体濃縮係数 $\epsilon_D(XH)$ 及び $\epsilon_T(XH)$ を計算した。

$$\epsilon_D(XH) = \frac{[(XD)/(XH)]}{[(XD)_0/(XH)_0]}$$

$$\epsilon_T(XH) = \frac{[(XT)/(XH)]}{[(XT)_0/(XH)_0]}$$

X = C, S

(XH), (XD), (XT): 同位体化学種の濃度

(XH)<sub>0</sub>, (XD)<sub>0</sub>, (XT)<sub>0</sub>: 同位体効果が無いときの同位体化学種の濃度

「結果」

同位体効果が異常を示し、H-D、H-T、H-<sup>4</sup>H交換反応の平衡定数、K<sub>hd</sub>、K<sub>ht</sub>、K<sub>h4h</sub>の間に、K<sub>hd</sub> = K<sub>ht</sub>、K<sub>hd</sub> = K<sub>h4h</sub>、K<sub>ht</sub> = K<sub>h4h</sub>が成立するときの温度(Mass Independent Fractio-

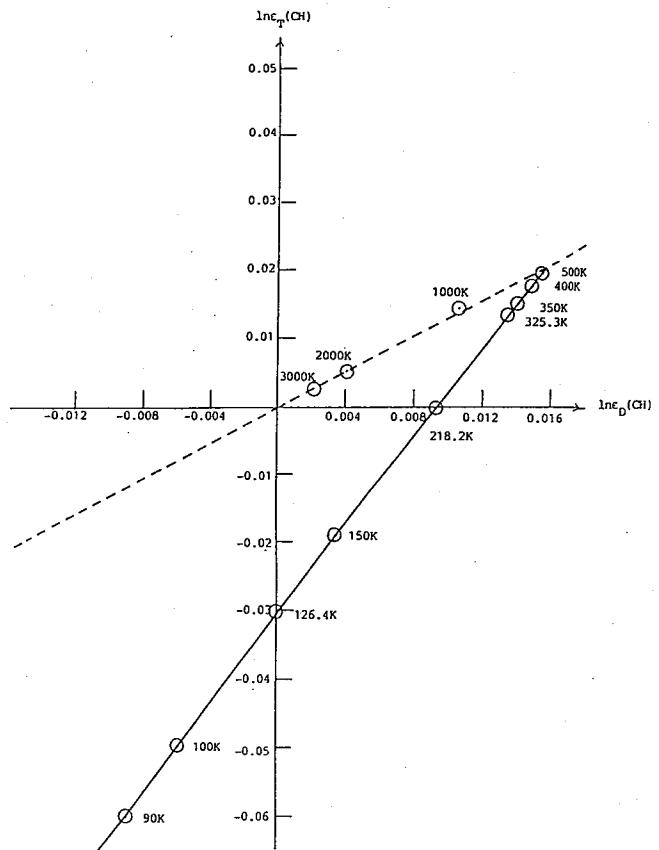


Figure 1 Plot of  $\ln \epsilon_D(CH)$  vs.  $\ln \epsilon_T(CH)$  for CH in Hydrogen Isotopic Exchange Equilibria between CH and SH

nation Temperature ( M I F 温度 ) ) 及びクロスオーバー温度は、M が C より重い元素の場合には M H 分子の力の定数が大となると高くなり、軽い元素の場合には逆の傾向を示した。実際に分光学的データの分かっている M H について、これらの平衡定数を計算してみると、異常同位体効果を示すものがあつた。そのうちの C H と S H の反応系について  $\varepsilon_D(CH)$  と  $\varepsilon_T(CH)$  を、 $(CH)+(CD)+(CT)=0.001$ ,  $(SH)+(SD)+(ST)=0.999$ ,  $H=0.9998$ ,  $D=0.0001$ ,  $T=0.0001$  という条件で計算すると、図-1 及び表-1 に示す結果が得られた。

Table 1 Values of Molecular Isotope Enrichment Factors  $\varepsilon_D(CH)$  and  $\varepsilon_T(CH)$  for CH in Hydrogen Isotopic Exchange Equilibria between CH and SH

T(K)	$\ln \varepsilon_D(CH)$	$\ln \varepsilon_T(CH)$	$\ln \varepsilon_T(CH) / \ln \varepsilon_D(CH)$
100	-0.0059	-0.0498	8.44
125	-0.0002	-0.0314	157.00
126.4	0.0000	-0.0306	$-\infty$
150	0.0035	-0.0192	-5.49
218.2	0.0093	0.0000	0.00
250	0.0110	0.0053	0.48
325.3	0.0135	0.0135	1.00
350	0.0140	0.0153	1.09
500	0.0154	0.0203	1.32
High temp. approximation			1.33

温度変化にともなつて、 $\varepsilon_D(CH)$  と  $\varepsilon_T(CH)$  の大小関係がいろいろと変わることが、これらの図表より明かである。これまでに得られた結果から同位体交換平衡によつても、いわゆる同位体比異常が生じる場合があると考えられる。

- 1) 小高正敬、Jacob Bigeleisen 第37回放射化学討論会講演予稿集、68-69.
- 2) 小高正敬、Jacob Bigeleisen 日本原子力学会1993年秋の大会予稿集、431.

### Hydrogen Isotope Anomalies and the Isotope Exchange Equilibria Masahiro Kotaka

Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology

A systematic and computational study of the anomalous mass effects in the H - D, H - T, and H - <sup>4</sup>H hydrogen isotopic exchange equilibria between CH and diatomic hydrides(MH) have been carried in the harmonic oscillator-rigid rotor approximation.

The mass independent fractionation and cross over temperatures increased with the M-H force constant when the atomic mass of M was above 12. On the contrary, these temperatures decreased with the M-H force constant when the atomic mass of M was below 12.

Molecular isotope enrichment factors,  $\varepsilon_D(CH)$  and  $\varepsilon_T(CH)$  were calculated about CH in the CH - SH equilibria which showed the mass independent fractionations with cross overs(Figure-1 and Table 1). It can be seen from the Figure and Table that the hydrogen isotope exchange equilibria are able to produce the isotope anomalies.

GAMMA IRRADIATION EFFECTS ON THE CURING PROCESS OF  
AP/HTPB- BASE FORMULATIONS

V. G. DEDGAONKAR

Department of Chemistry, University of Poona  
Pune 411 007, IndiaP. B. NAVLE and P. G. SHROTRI  
E.R.D.L., Sutarwadi, Pune 411 021 India

A slurry of ammonium perchlorate (AP) and hydroxy terminated polybutadiene (HTPB) upon gamma irradiation (360 kGy dose) got converted into a solid product; this could not be achieved by thermal treatment at 70°C. The solid was porous having density 1.38 g ml<sup>-1</sup>. Addition of toluene diisocyanate (TDI) caused almost complete loss of porosity; irradiation of HTPB alone also yielded a non-porous solid. The porosity is attributed to shrinkage of matrix localised around surface of AP particles which creates voids in the bulk. Occurrence of shrinkage taking place in the interphase zone due to excessive crosslinking of polybutadiene, is caused by the radiolytic products of AP. This view is substantiated by the observation that the tensile strength of the unfilled irradiated HTPB (0.01 MPa) increases several folds (0.78 MPa) upon incorporation of AP. Crosslinking amongst polybutadiene segments in the matrix also enhances because of radiation; this results into a large decrease in elongation from 109 % for HTPB to 0.11 % for HTPB/AP system.



即発 $\gamma$ 線分析によるホウ素の非破壊状態分析

(大同工大<sup>1</sup>、原研東海<sup>2</sup>、東大原セ<sup>3</sup>)  
 ○酒井陽一<sup>1</sup>、米沢仲四郎<sup>2</sup>、澤幡浩之<sup>3</sup>、伊藤泰男<sup>3</sup>

【緒言】  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応により生成する励起状態 $^7\text{Li}$  (寿命 $1.05 \times 10^{-13}$ 秒) から放出される478keVの即発 $\gamma$ 線の線形は通常の $\gamma$ 線とは著しく異なっている。これは $(n, \alpha)$ 反跳を受けた $^7\text{Li}$ が運動しながら $\gamma$ 線を放出することによるドップラー効果のためである<sup>1,2)</sup>。この現象を利用したホウ素の非破壊状態分析の可能性について検討した。

【実験と解析方法】 ホウ素試料の中性子誘起即発 $\gamma$ 線は原研JRR-3Mに設置された即発 $\gamma$ 線分析装置<sup>3)</sup>を用いて測定した。得られた測定データを(1)-(6)式<sup>2)</sup>にフィットすることにより、減速定数Dを求めた( $D_{\text{FIT}}$ )。Eは478keV( $=E_0$ )からのシフト( $E=E_r-E_0$ )、Aは規格化のための定数、 $v(t)$ 、 $N(t)$ は時間tにおける $^7\text{Li}$ の速度と強度、 $v_0$ 、 $N_0$ は時間t=0における $^7\text{Li}$ の速度と強度、Dは $^7\text{Li}$ の物質中での減速定数、 $\lambda$ は $^7\text{Li}$ の壊変定数、 $\theta$ は $^7\text{Li}$ の $(n, \alpha)$ 反跳方向と測定軸(ターゲットと検出器を結んだ軸)とのなす角度、cは光速、 $\Gamma$ は478keVでの測定器のエネルギー分解能である(FWHMの半分の値( $=0.75\text{keV}$ ))を $\Gamma$ とした)。以上のパラメータのうちAとDを変数とした。A、Dは、それぞれ、スペクトルの強度、線形を決める。Dは(2)式において示されるように $^7\text{Li}$ の減速の程度のメジャーであり、物質の物理的・化学的状態を反映する。

一方、減速定数Dは、荷電粒子と物質の相互作用を取り扱ったLindhard-Scharff-Schiott<sup>4)</sup>の理論(LSS理論)からも求めることができる( $D_{\text{LSS}}$ )。原子番号、質量数、質量が $Z_1, A_1, M_1$ である荷電粒子1が一種類の原子2( $Z_2, A_2, M_2$ )からなる物質(単体)中を運動する場合で、核阻止能が電子阻止能に比べて無視できる運動エネルギーの領域( $^7\text{Li}$ の場合に該当する)では、Dは次の(7)-(12)式により表される。ここで、Nは単位体積当りの原子2の数、eは電気素量、 $a_0$ はボーア半径である。化合物、混合物に対しては原子の阻止能に加算性があるとして計算した。

$$F(E) = A \int_0^\infty N(t) f(E, v(t)) dt, \quad (1)$$

$$v(t) = v_0 \exp(-Dt), \quad (2)$$

$$N(t) = N_0 \exp(-\lambda t), \quad (3)$$

$$\Delta E(\theta) = \frac{E_0 v(t) \cos \theta}{c}, \quad (4)$$

$$g(E, \theta) = \exp\left[-\frac{0.693}{\Gamma^2} (E + \Delta E(\theta))^2\right], \quad (5)$$

$$f(E, v(t)) = \int_0^\pi (\sin \theta) g(E, \theta) d\theta, \quad (6)$$

$$D = kNB(2CM_1)^{-1/2}, \quad (7)$$

$$B = \frac{4\pi a^2 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}, \quad (8)$$

$$C = \frac{aM_2}{Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)}, \quad (9)$$

$$k = \xi \frac{0.0793 Z_1^{1/2} Z_2^{1/2} (A_1 + A_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4} A_1^{3/2} A_2^{1/2}}, \quad (10)$$

$$\xi = Z_1^{1/6}, \quad (11)$$

$$a = a_0 \times 0.8853 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}, \quad (12)$$

【結果と考察】 図1に、測定した478keV-即発 $\gamma$ 線スペクトルの典型的な例(a-d)を示す。eのスペクトルは完全に静止している核( $^{24}\text{Na}$ )からの $\gamma$ 線(473keV)であり、線幅は測定器の分解能に対応する。図2にフィッティングにより得られた減速定数 $D_{\text{FIT}}$ と、LSS理論からの計算値( $D_{\text{LSS}}$ )の関係を示した。気体試料である $\text{BF}_3$ (900Torr)(a)では $D=0$ が実験、理論の両方から得られ、寿命( $1.05 \times 10^{-13}$ 秒)のタイムスケールでの $^7\text{Li}$ の減速は無視できることを意味している。単体のホウ素(d)においては $D_{\text{FIT}}$ と $D_{\text{LSS}}$ がよく一致してお



り、LSS理論が本実験の系によく適用することが認められる。化合物、合金、混合物でも  $D_{FIT}$  と  $D_{LSS}$  の一致が認められ、非破壊状態分析の可能性を示唆している。図2において白丸は粒径の小さい試料を示し、 $D_{FIT}$  と  $D_{LSS}$  の差が大きくなっている。これは粒径が、 ${}^7\text{Li}$  の物質中での反跳飛行と同じ程度（あるいは、それ以下）になったため表面より飛び出した  ${}^7\text{Li}$  からの即発  $\gamma$  線が測定されている効果であろう。このことは、状態分析において、試料の粒度に注意しなければならないことを示しているが、同時に粒径の分析の可能性を与えていると言うこともできる。

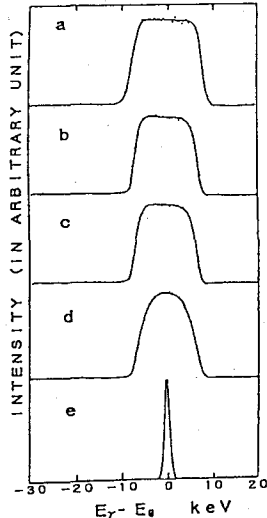


Fig. 1. Spectral line-shapes of prompt  $\gamma$ -rays at 478 keV of  ${}^7\text{Li}$  in gaseous  $\text{BF}_3$  at 900 Torr (a), aqueous solution of  $\text{H}_3\text{BO}_3$  with 4 wt.% (b), polycrystalline  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (c), and elementary B (d). For comparison, the line-shape (e) of 473 keV prompt  $\gamma$ -rays from  ${}^{24}\text{Na}$  at rest, in which Doppler broadening is not expected at all. The abscissa indicates the value of  $E_\gamma - E_0$ .  $E_0$  equals 478 keV for (a)-(d), and 473 keV for (e).

### 【References】

- 1). W. Neuwirth, W. Pietsch, K. Richter, U. Hauser, Z. Phys. **A275**, 209 (1975).
- 2). Y. Sakai, C. Yonezawa, M. Magara, H. Sawahata, Y. Ito, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. A, (1994), in press.
- 3). C. Yonezawa, A. K. Haji Wood, M. Hoshi, Y. Ito, E. Tachikawa, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. **A329**, 207 (1993); C. Yonezawa, Anal. Sci., **9**, 185 (1993)
- 4). J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Schiott, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., **33**, 1 (1963).

### NON-DESTRUCTIVE STATE ANALYSIS OF BORON BY MEASUREMENT OF PROMPT $\gamma$ -RAY

Yoichi SAKAI, Chushiro YONEZAWA, Hiroyuki SAWAHATA, Yasuo ITO

Daido Institute of Technology, Japan Atomic Energy Research Institute (Tokai), University of Tokyo

Prompt  $\gamma$ -rays (478keV) of  ${}^7\text{Li}$  produced in the  ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$  reaction were measured. Since the  $\gamma$ -ray is emitted from  ${}^7\text{Li}$  in flight by the  $(n, \alpha)$  recoil, the spectral line-shape is recorded with Doppler broadening. The Doppler broadening, i.e., line shape should reflect the physical and chemical environments of boron because  ${}^7\text{Li}$  degrades in matter. We discussed a possibility for new non-destructive state analysis using such an interesting phenomenon.

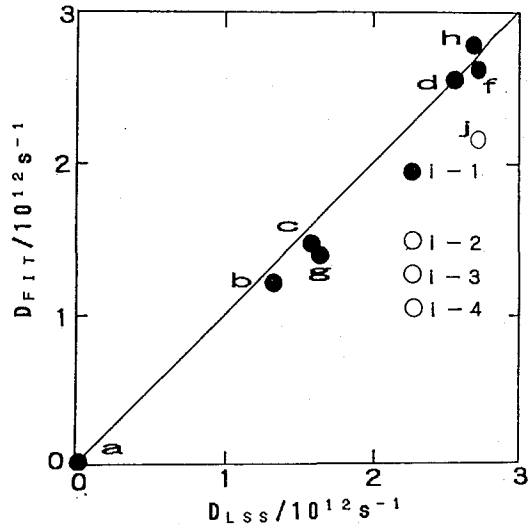


Fig. 2. Relationship between the  $D_{LSS}$  and the  $D_{FIT}$  value;  $\text{BF}_3$  (a), aqueous solution  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (b), polycrystalline  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (c), elementary B (d),  $\text{B}_4\text{C}$  (f), Pyrex glass (g), Alloy JAERI R-4 (h), BN (bulk) (i-1), BN (1-16 $\mu\text{m}$ ) (i-2), BN (2nd finest powder) (i-3), BN (finest powder) (i-4),  $\text{TiB}_2$  (1-2 $\mu\text{m}$ ) (j). The open circles represent the powder samples with particle sizes comparable to the range of  ${}^7\text{Li}$ .

### 金属内包フラーレンのラットの体内分布について

(都立衛生研、都立アイソトープ研、都立大理、立教大原研) ○金西信次、渡部真、桑野美穂、小林香奈子、末木啓介、菊地耕一、阿知波洋次、中原弘道、戸村健児

〔はじめに〕 フラーレンの生体への影響ならびに医薬品等への応用の可能性を調べることを目的として、中性子で放射化した金属を内包するフラーレンをラットに投与し、その後の体内分布を放射性同位体からの $\gamma$ 線によってGe検出器で追跡した。

〔実験〕 金属ランタン内包フラーレンを含むクルードを立教大学原研TRIGA MarkII原子炉で中性子放射化し、トルエンを溶離剤としてポリスチレン系のカラムでHPLCを用いてLaC<sub>82</sub>とLa<sub>2</sub>C<sub>30</sub>を分離した。フラーレンは水に不溶であるために、4%アルブミン水溶液に懸濁させる方法とポリビニルピロリドン (PVP) <sup>1)</sup>を用いて可溶化する方法とにより2種類の溶液を調製して心臓に直接投与した。<sup>140</sup>Laの半減期を考慮して、24時間後に心臓または大腿動脈より採血した後、腹部を開き、各臓器を取り出し、臓器別に放射能をGe半導体検出器で測定した。

〔結果〕 (1) アルブミンに懸濁したLaC<sub>82</sub>フラーレンを投与し、臓器別の全放射能を測定した結果、心臓ならびに肝臓に多くの放射能が分布した。ついで、肺、脾臓、腎臓、脳、腸管に放射能が検出された。精巣、胃、血液、糞、尿にも微量の放射能が検出された。各組織の単位重量当たりの放射能は、肺に最も高く、肝臓、心臓、脾臓はほぼ同じ程度であった。ついで腎臓、脳の順であった。

(2) アルブミンに懸濁したLa<sub>2</sub>C<sub>30</sub>フラーレンの測定結果をLaC<sub>82</sub>フラーレンの場合と比較すると、肺に分布する放射能が多い傾向があり、肝臓、その他の臓器には比較的放射能は少なかった。

(3) PVPで可溶化した場合、LaC<sub>82</sub>フラーレンとLa<sub>2</sub>C<sub>30</sub>フラーレンの挙動は同様な傾向を示し、臓器別の全放射能は肝臓、及び血液に最も多く、重量の最も大きい骨を含む筋肉にも多く分布した。ついで脾臓に分布し、その他の臓器は微量であった。単位重量当たりの放射能で比較すると、脾臓が最も高く、ついで肝臓、肺、心臓、血液が同じ程度であった。

〔考察〕 フラーレンは脂溶性化合物として脂肪を多く含む各組織に分布するとともに、水に不溶であることからアルブミン水溶液の懸濁物として投与したため、微粒子としてこれらの組織に分布したものと考えられる。特に投与部位である血液中にはほとんど放射能が検出されない。フラーレンは大部分が、微粒子として肝臓、肺、脾臓、心臓、腎臓の毛細血管で濾過され、保持されているのではないかと考えられる。その結果血液中に放射能が検出されないのであろう。臓器の中で、肺が最も粒子状の不溶性物質を補足しやすいと考えられる。微量ではあるが、他のすべての臓器にフラーレンは分布しており、糞ならびに尿にも放射能が検出された。これはフラーレンが微粒子状を呈すると共に脂溶性化合物として一部が各組織に吸収、代謝、排泄されたことを示す。La<sub>2</sub>C<sub>30</sub>フラーレンがLaC<sub>82</sub>フラーレンに較べて肺に捕足されやすいのは粒度分布の違いに起因している可能性があるが、Coulter Counterで比較した結果では大きな違いはなかった。

PVPで可溶した場合にはアルブミン水溶液のように懸濁した時とでは異なった挙動を示し、血液中に残留すること、また単位重量当たりのデータから脾臓に多く捕集される割合が多いことが分かった。

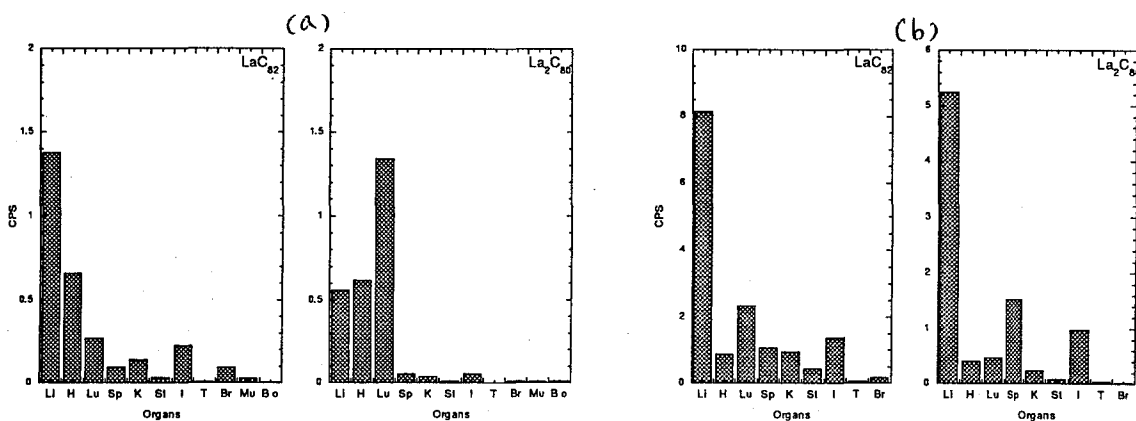


Fig. 1 The distributions of total activity  $\text{LaC}_{82}$  and  $\text{La}_2\text{C}_{80}$  among various organs of rats. (a) 4% Albumine solution and (b) 5% PVP solution.

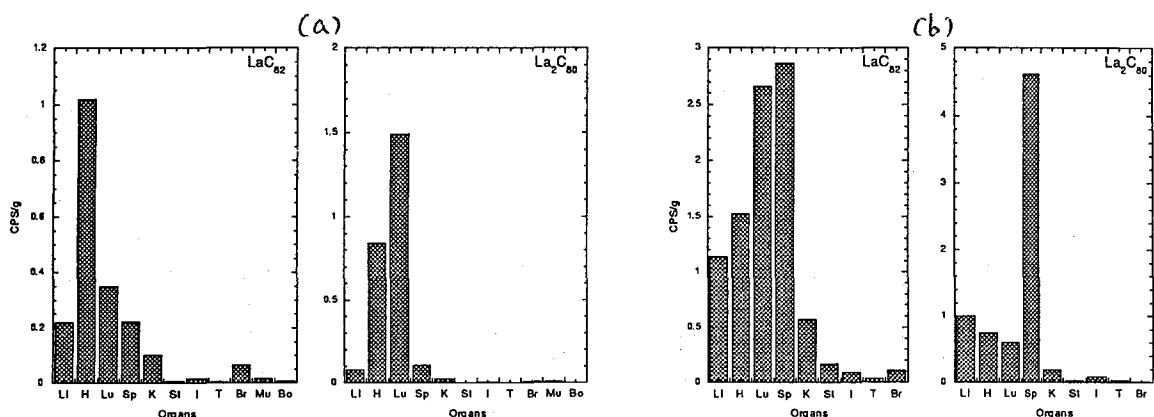


Fig. 2 The distributions of activity per weight  $\text{LaC}_{82}$  and  $\text{La}_2\text{C}_{80}$  among various organs of rats. (a) 4% Albumine solution and (b) 5% PVP solution.

## THE DISTRIBUTION OF METALLOFULLERENES AMONG VARIOUS ORGANS OF RATS

Shinji KANANISHI, *Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health*

Makoto WATANABE, *Tokyo Metropolitan Isotope Research Center*

Miho KUWANO, Kanako KOBAYASHI, Keisuke SUEKI, Kouichi KIKUCHI, Youji ACHIBA, and Hiromichi NAKAHARA, *Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University*

Kenji TOMURA, *Institute of Atomic Energy, Rikkyo University*

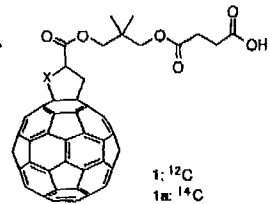
The aim of this work has to investigate biological properties of metallofullerenes quantitatively without use of radiotracers. The aqueous metallofullerenes which have lanthanum element activated by neutron had been injected into the rats. It was obtained that they distributed to various organs of rats.

$^{14}\text{C}$ による $\text{C}_{60}$ 誘導体の代謝挙動の研究

(都立大理・東工大理) ○菊地耕一・山子繁・金西信次・末木啓介

中村栄一・中原弘道

サッカーボール型炭素分子 $\text{C}_{60}$ をはじめとするフラーレンは、中空カゴ状球形構造をとり、グラファイト、ダイヤモンドに次ぐ第三の炭素の同素体として、さまざまな物性や機能性を示すことが期待されている。その中で、 $\text{C}_{60}$ の水溶性誘導体においては、生理活性の面からも注目されつつある。実際、中村らにより、 $\text{C}_{60}$ 水溶性誘導体である化合物1は光照射により、癌細胞に対する細胞毒性、DNA切断、酵素阻害などの生理活性を示すことが報告されている。 $\text{C}_{60}$ やその誘導体を薬理に応用するためには、毒性試験とともに、生体内における代謝挙動を明らかにすることも必要不可欠である。そこで、 $^{14}\text{C}$ でラベルした化合物1aの吸収と体内における分布を研究した。



$^{14}\text{C}$ でラベルした化合物1を合成する方法としては、 $\text{C}_{60}$ の骨格炭素を直接ラベルする方法と、水溶性の側鎖の適当な炭素をラベルする方法が考えられる。ごく最近、 $^{14}\text{C}$ でラベルした $\text{C}_{60}$ の合成法が報告されたが、多量の放射性のすずを扱う必要があるため、我々は、 $^{14}\text{CH}_3\text{I}$ を用いて、側鎖の一つの炭素原子をラベルした。この方法は $\text{C}_{60}$ の骨格炭素をラベルする方法と比較すると、位置選択的であるため経済的であり、また、安全かつ高次フラーレンにも用いることができるなどの特色がある。図1にその合成経路を示す。

18匹きのFischer ratで、肝臓、脾臓、腎臓、脳、肺、心臓、睪丸および血液に対する化合物1aの吸収と分布を研究した。1aをエタノール、ポリエチレングリコールと4%のアルブミンの混合液に溶かしたものを心臓から血中投与した。1、3、6、16、30および45時間後の各臓器における放射能の値を表に示す。なお、放射能の投与量は $0.10\text{MBq/kg}$ である。投与後1時間で、91%の放射能が肝臓に見出されることより、かなり早く肝臓に吸収されたことがわかる。血液中の放射能は、1時間で約2%に、そして6時間後には、わずか0.5%に減少している。また、肝臓に吸収されたものは、45時間経ても、吸収量が最も最大になる16時間後の1割の減少も観測できず、体内からの $\text{C}_{60}$ 誘導体の排出は非常に遅いことが分かる。脾臓、腎臓、肺への分布は2日の間ほぼ一定で、全放射能の1-5%観測された。また、脂肪親和性分

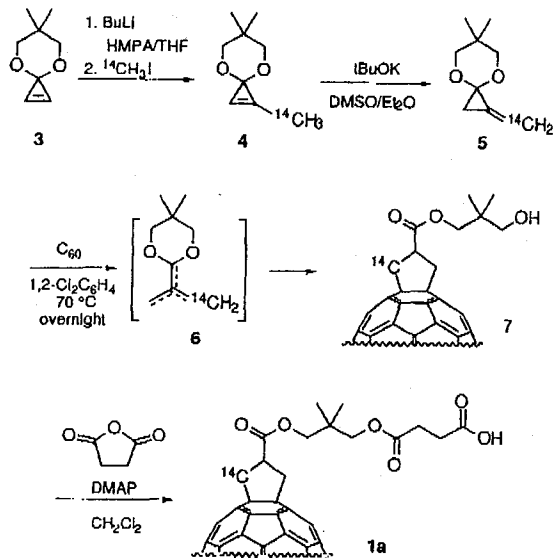


Fig. 1. Synthetic Route of 1a

子のように、化合物1はふるまい、脳血管の壁を通過し、脳に吸収されるという興味深い結果も得られた。脳における分布は、6時間後に最大値を示した後、45時間後にほとんど排出された。

以上のように、化合物1は、肝臓に非常によく吸収され排出されにくい、脳をはじめ各臓器に分布するなど脂肪親和性分子に類似した代謝挙動を示すことが明らかになった。このことは、この分子の高い脂肪親和性を反映していると考えられ、官能基を工夫することにより、フラレン誘導体の薬理の面における応用も期待できる。

Table The Time-Dependent Concentration of Radioactivity in the Tissues (DPM)

	1 hr	3 hr	6 hr	16hr	30hr	45hr
Liver	$5.8 \times 10^5$	$6.8 \times 10^5$	$6.9 \times 10^5$	$7.3 \times 10^5$	$6.4 \times 10^5$	$6.0 \times 10^5$
Spleen	$5.9 \times 10^3$	$1.1 \times 10^4$	$9.9 \times 10^3$	$1.3 \times 10^4$	$1.6 \times 10^4$	$8.5 \times 10^3$
Kidney	$4.0 \times 10^3$	$4.6 \times 10^3$	$7.9 \times 10^3$	$8.1 \times 10^3$	$5.6 \times 10^3$	$5.5 \times 10^3$
Brain	$1.6 \times 10^3$	$1.2 \times 10^3$	$6.7 \times 10^3$	$4.5 \times 10^3$	$7.6 \times 10^2$	$1.7 \times 10^2$
Lungs	$1.1 \times 10^4$	$4.0 \times 10^4$	$1.1 \times 10^4$	$8.1 \times 10^3$	$2.5 \times 10^4$	$4.7 \times 10^3$
Heart	$2.5 \times 10^3$	$3.5 \times 10^3$	$1.9 \times 10^3$	$8.5 \times 10^3$	$2.0 \times 10^3$	$1.7 \times 10^3$
Testicles	$2.2 \times 10^2$	$3.2 \times 10^2$	$4.9 \times 10^2$	$7.5 \times 10^2$	$6.2 \times 10^2$	$1.8 \times 10^2$
Blood	$1.3 \times 10^4$	$8.1 \times 10^3$	$4.0 \times 10^3$	$4.5 \times 10^3$	$4.0 \times 10^3$	$2.6 \times 10^2$

#### PHARMACOKINETICS STUDY OF WATER-MISCIBLE FULLERENE BY $^{14}\text{C}$ LABELING

Koichi KIKUCHI, Shinji KANANISHI, Keisuke SUEKI and Hiromichi NAKAHARA, Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan Univ.  
Shigeru YAMAGO and Eiichi NAKAMURA, Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology

An isotopically economic and practically convenient synthesis of  $^{14}\text{C}$ -labeled fullerene 1a was achieved in four steps starting with >97%-enriched  $^{14}\text{CH}_3\text{I}$ . Studies on absorption and distribution as chased for period up to 45hrs indicated that this compound rapidly distributes into liver and remains there for along time. It also moves to various other tissues including the brain.

$^{140}\text{La}$ を線源核種とするフラレン中の $^{140}\text{Ce}$ の $\gamma$ 線摂動角相関  
(都立大理、理研\*、立教原研\*\*) ○小林香奈子、末木啓介、菊地耕一、  
阿知波洋次、中原弘道、大久保嘉高\*、安部文敏\*、戸村健児\*\*

## 1. はじめに

金属フラレンは5員環、6員環のネットワークからなる立体的に閉じた炭素骨格の中空部分に金属原子を内包するという特異的な構造が提案されており、1991年のLaフラレンの作製以来、その化学的性質や構造の決定のため様々な分析手法を用いて研究がなされている。代表的手法としては質量分析(MS)や電子スピン共鳴(ESR)があげられ、 $\text{MC}_{82}$  (M=La, Y, Sc, Gdなど)をはじめとする金属フラレン類の同定に用いられている。金属原子内包の真偽も含めその構造決定は重要な課題であるが、X線吸収広域微細構造(EXAFS)なども用いた取り組みがなされている。また分子軌道法による計算により $\text{LaC}_{82}$ に関してはその安定構造が示唆された<sup>1)</sup>。

$\gamma$ 線摂動角相関(PAC)は物質中の原子核付近の電氣的、磁場的相互作用を調べる手法であるが、測定に用いられる核種はカスケード $\gamma$ 壊変をし中間状態の寿命が適当なものに限られる。ランタンに関しては $^{139}\text{La}$ を中性子放射化することにより生成する $^{140}\text{La}$ の $\beta$ 壊変による $^{140}\text{Ce}$ の329-487keVのカスケード壊変を利用することができ、Laフラレンに適用が可能である。Laフラレン、 $\text{LaC}_{82}$ の電子状態に関してはESR測定などにより考察がなされているが、PAC測定により金属フラレン中のランタン原子核付近の局所的な電子状態について新しい情報が得られると期待される。

今回我々は $\text{LaC}_{82}$ についてPAC測定を行った。また、他のランタン化合物についても測定を行った。それらを比較した結果を報告する。

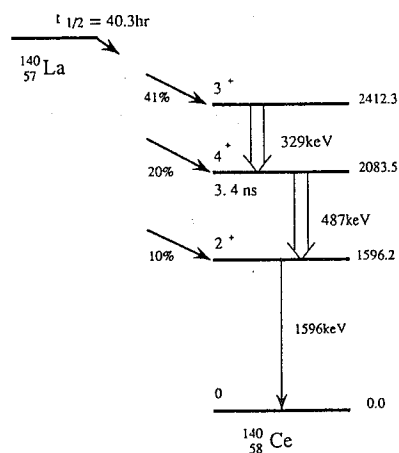


Fig. 1 Decay Scheme of  $^{140}\text{La}$ .

## 2. 実験

1) 照射用試料 酸化ランタンを混ぜこんだグラファイトロッドのアーク放電により得られた煤から二硫化炭素により抽出を行いLa crude extractと呼ばれる通常のフラレン( $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ など)とLaフラレン( $\text{LaC}_{82}$ など)の混合物を得た。高速液体クロマトグラフィー-HPLC(カラム:ポリスチレン系JAIGEL 2H-40、展開液:トルエン)により $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ の大部分を分離、中性子照射用の試料とした。

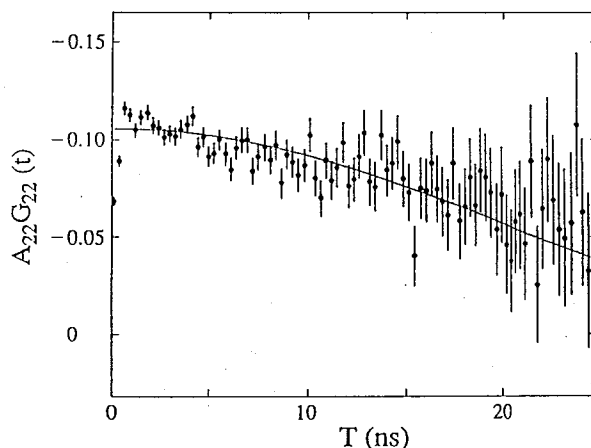
2) PAC測定用試料 立教原研TRIGAI型原子炉(中性子束 $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )において12時間行い、 $^{140}\text{La}$ を含む試料を得た。また酸化ランタン、硝酸ランタンについても同様に照射を行った。放射化した試料を二硫化炭素に溶解し0.45 $\mu\text{m}$ メンブランフィルター

でろ過、可溶成分をさらにHPLC（カラム：ポリスチレン系 JAIGEL 2H、展開液：トルエン）でNaI(Tl)検出器によりon-lineで放射能をモニターしLaC<sub>82</sub>を含むフラクションを分離、トルエンを蒸発させPAC測定用の試料とした。また二硫化炭素に不溶であった成分もPAC測定を行った。酸化ランタンはそのままPAC測定用の試料とし、硝酸ランタンは1mol 塩酸に溶解し測定を行った。

### 3. 結果及び考察

LaC<sub>82</sub>のPACスペクトルを図2に示す。フィッティングを行い電気四重極周波数 $\omega_Q$ を求め、中間準位の四重極モーメント $Q=0.39\text{ barn}^2$ を用い $V_z$ を得、比較を行った。LaC<sub>82</sub>中のランタン原子核は酸化ランタン等と比べ大きな $V_z$ の値が求められ、感じる電場勾配が大きいことがわかった。もし、ランタン原子核がC<sub>82</sub>ケージの中心に位置する場合、周囲の炭素原子からの電場勾配はほとんど感じないであろう。従ってランタン原子核はケージの中心ではなく、ケージに近い場所に位置していると考えられる。

Fig. 2 Spin rotation observed in the 2083 keV 4<sup>+</sup>-state of <sup>140</sup>Ce in metallofullerene.



#### Referenece

1. Shigeru Nagase, Kaoru Kobayashi, Tatsuhsa Kato, and Yohji Achiba, Chem. Phy. Lett., 201, 475-479. (1993)
2. Table of Isotopes seventh edition

#### PAC STUDY ON <sup>140</sup>Ce ARISING FROM <sup>140</sup>La IN METALLOFULLERENE

Kanako KOBAYASHI, Keisuke SUEKI, Koichi KIKUCHI, Yohji ACHIBA, Hiromichi NAKAHARA, Department of Chemistry, Faculty of science, Tokyo Metropolitan University  
Yoshitaka OHKUBO, Fumitoshi AMBE, The institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Kenji TOMIRA, Institute of Atomic Eneregy, Rikkyo University

Purturbed angular correlation (PAC) method was applied to the study of La-metallofullerene. We observed the spin rotation of <sup>140</sup>Ce with half life of 3.4 ns after the decay of <sup>140</sup>La in LaC<sub>82</sub>. The result was compared with that of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sup>3+</sup> in 1mol HCl solution.

光核反応を利用した $^{11}\text{C}$ 標識フラーレンの生成

(東北大核理研) ○大槻 勤、榊本和義

(都立大理) 末木啓介、小林香奈子、菊池耕一

## 【緒言】

近年、新炭素物質であるフラーレンの研究が盛んに行なわれ、新しい機能材料としての期待が昂まりつつある。これらフラーレンについては分離精製法や分光学的研究も多くなされてきたが、放射化学的手法を用いたラジオフラーレンの研究はまだ報告がほとんどない。我々は電子線加速器で発生する制動放射線により $^{12}\text{C}$  ( $\gamma$ , n)  $^{11}\text{C}$ 反応を用いてフラーレンの性質を調べる研究、特にフラーレンの光分解に関する研究を行なうことを目的として実験をはじめた。今回は $\text{C}_{60}$ と $\text{C}_{70}$ をターゲットとして $\gamma$ 線照射し、ラジオクロマトグラフィーを用いて $^{11}\text{C}$ により標識されたフラーレンの収率を求めたので報告する。

## 【実験】

精製されたフラーレン $\text{C}_{60}$ と $\text{C}_{70}$ を約10mgずつ取り、アルミニウム箔で包んで照射試料とした。照射は東北大学核理研の電子ライナックを用いてエネルギー30MeV、約100 $\mu\text{A}$ による制動放射線を用いて行なった。照射後、二硫化炭素で溶解しポリスチレン系カラムとトルエンを用いてHPLC分離をした後、UV検出器でフラーレンのフラクションモニターを行ないながら、そのまま2台のBGO検出器による $^{11}\text{C}$ の511keVの消滅 $\gamma$ 線同時計数を行なった。照射条件を常圧、真空、常温、冷却、ヘリウムまたは酸素ガス中等変えて $^{11}\text{C}$ 標識フラーレンの収率の変化を調べた。また、 $\text{C}_{60}$ と $\text{C}_{70}$ を二硫化炭素に同時に溶かし混ぜ合わせた試料を照射することによって、互いにどのように影響し合うかも調べた。

## 【結果及び考察】

得られた $\text{C}_{60}$ 及び $\text{C}_{70}$ のラジオクロマトグラフィーのスペクトルを図1及び図2に示す。図1、2ともに二つの大きなピークがあることがわかる。最初のピークは $\text{C}_{60}$ 及び $\text{C}_{70}$ のUV吸収と一致するが、二つ目のピークはUVスペクトルには見られなかったピークであり、おのおの異なったretention timeで溶出してくる。この第二のピークは逆相型のクロマトカラムを用いていることから、 $\text{C}_{60}$ 及び $\text{C}_{70}$ よりも大きな分子であり、考えられることは $\text{C}_{60}\text{-C}_{60}$ 及び $\text{C}_{70}\text{-C}_{70}$ の二量体である可能性が大きい。そしてさらに驚かされるのは標識フラーレンとして残った量の80%以上が二量体として存在することである。これらはUVスペクトルに現われないことから、( $\gamma$ , n)反応に伴い何らかのメカニズムによって生成したものと考えられる。また、この大きなピークの後に幅の広いなだらかなピークが存在しているが、これらはさらに大きなフラーレンが生成している可能性がある。さらに、このピーク生成のメカニズムを調べるために $\text{C}_{60}$ 及び $\text{C}_{70}$ を等量ずつ二硫化炭素に溶解して混ぜた試料を照射したところ、 $\text{C}_{60}\text{-C}_{60}$ 及び



$C_{70}$ - $C_{70}$ の二量体と思われるピークの間さらに新しいピークが現われた。このピークは $C_{60}$ - $C_{70}$ の二量体のピークとすると理解しやすい。これらの理解のために照射を常圧、真空、常温、冷却、ヘリウムガス中、酸素ガス中等条件を変えて実験を行なった。本講演では $^{11}\text{C}$ により標識されたフラーレンの収率が色々な条件下でどのように変化するか、また、 $^{11}\text{C}$ 標識による二量体フラーレン生成のメカニズムについて考えられる点をあげる予定である。

図1.  $C_{60}$ のラジオクロマトグラフ。最初のピークは $C_{60}$ のフラクションを示す。第二のピークは二量体を示す。

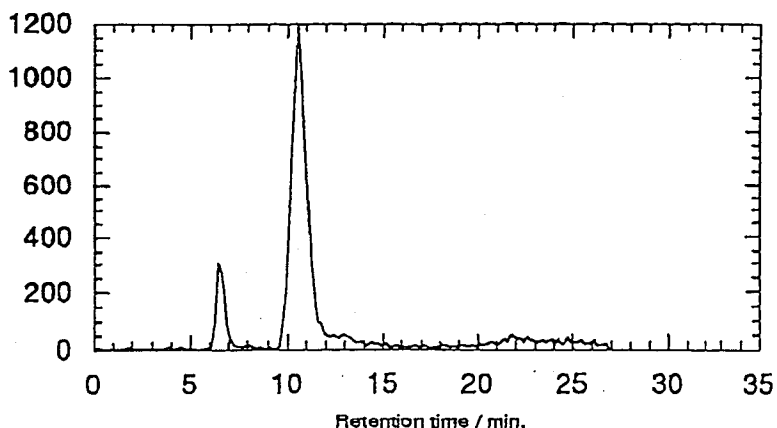
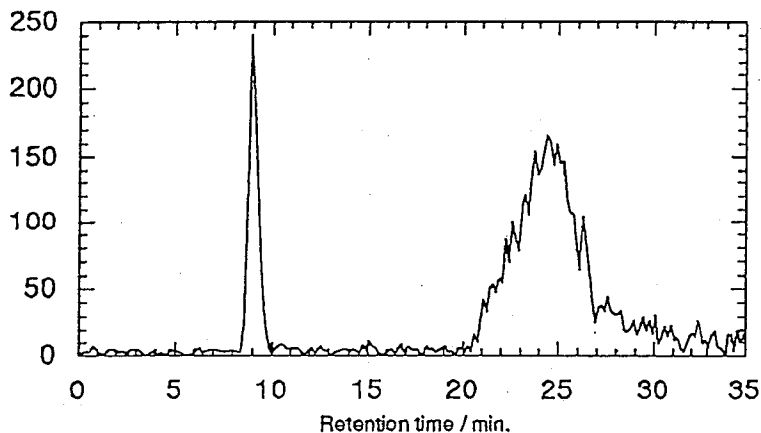


図2.  $C_{70}$ のラジオクロマトグラフ。最初のピークは $C_{70}$ のフラクションを示す。第二のピークは二量体を示す。



## OBSERVATION OF LABELED FULLERENES WITH $^{11}\text{C}$ USING PHOTO-NUCLEAR REACTION

Tsutomu OHTSUKI, Kazuyoshi MASUMOTO, Laboratory of Nuclear Science, Tohoku Univ.  
Keisuke SUEKI, Kanako KOBAYASHI, Koh-ichi KIKUCHI, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan Univ.

Labeled  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerenes with  $^{11}\text{C}$  were produced by  $(\gamma, n)$  reaction using bremsstrahlung of  $E_{\text{max}}=30$  MeV. They were separated by means of HPLC and the 511 keV  $\gamma$ -rays from  $\beta^+$  decay of  $^{11}\text{C}$  were detected in coincidence with two BGO-crystal detector system. Production mechanism of the labeled fullerenes such as monomer and dimer will be discussed.

