

講演発表

第2日 9月17日(木)

9:00~12:00

A会場 2A01~2A09

B会場 2B01~2B11

C会場 2C01~2C11

(金沢大医) 天野 良平

「多元素を同時に」追跡したり分析したりできるマルチトレーサ法と放射化分析法は、医学生物学研究において是非利用してみたい方法である。なぜならこれら二法は、生物体がつまみ食いした個体差の問題を少なくし得られるデータの信頼性を高める、さらにSerendipityが見えるかもしれないという特徴をもっている。放射化学者がこれらの方法を医学生物学に利用しやすいように改良しその利用例を示すならば二法はさらに発展する。放射化分析法についてはすでに工夫され多分野で利用されている。演者は「マルチトレーサ法で生体内での元素の動きを！放射化分析で生体微量元素の量的分配を！」と、質的に異なる情報を同一系で得ることに努め、医学生物学に寄与することを目的に研究している。そこで医学生物学のためのマルチトレーサ法と放射化分析法を考えてみたい。

【生物マルチトレーサ実験と生物放射化分析実験】

1. バナジウムの骨集積性： ^7Be , ^{46}Sc , ^{48}V , ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , $^{57,58}\text{Co}$, ^{65}Zn , ^{74}As , ^{75}Se , $^{83,84}\text{Rb}$, ^{82}Sr , $^{87,88}\text{Y}$, ^{88}Zr , ^{97}Ru , $^{101\text{m}}\text{Rh}$ の19核種16元素を含むマルチトレーサ溶液を使い、これら元素のマウス内挙動を追跡した。マルチトレーサ溶液投与後3, 24時間, 3日, 1週間後における10組織(脳, 心筋, 肺臓, 肝臓, 脾臓, 膵臓, 腎臓, 筋肉, 骨, 血液)での取込みを検討した。結果, VはSrやYと同様に骨に集積することが判った。

2. 低酸素濃度環境におけるルビジウム取込の異常：酸素濃度で100%, 80%, 20%, 10%の4つの異なった酸素濃度環境で、マルチトレーサを投与したマウスを飼育し、48時間後の取込みを検討した。その結果、すべての軟組織において、10%(76mmHg)酸素濃度の環境におけるRbの取込みだけが、他の環境における取込み率よりも高い値を示した。

3. 脳における微量元素の動きと分布についての新しい知見：脳内へのトレーサの動きはおそらく均一でないであろう(脳局所部位への偏りがある)、ならば微量元素の分布はどうか？マルチトレーサ法と放射化分析法の二法を適用し検討した。

(1) 脳の7部位(線条体, 大脳皮質, 海馬, 中脳, 小脳, 橋・延髄, 嗅球)について機器的中性子放射化分析を適用し, Na, Mg, Cl, K, Mn, Zn, Rb, Brの濃度を定量した。K, Rbは細胞数に依存, Na, Mg, Cl, Brは脳内均一している。特徴的なのがZn, Mn濃度であった。Mnは中脳, 小脳, 嗅球に多く, Znは海馬, 大脳皮質に多いことがわかった。

(2) 脳の7部位でのマルチトレーサ挙動が検討された。 ^{65}Zn , ^{83}Rb , ^{75}Se 均一に分布, 必須元素のトレーサ ^{54}Mn および必須でない ^{46}Sc , ^{88}Zr の分布は不均一であった。

(3) 週令の異なるマウスを使い老化との関連を検討している。機器的中性子放射化分析の適用により老令に伴い脳内のMnの濃度が著しく減少していることがわかった。一方マルチトレーサ法の適用により老令に伴い海馬で特に ^{54}Mn の取込みが著しく増加することがわかった。脳内のMnの動きと濃度分布を現在のところ統一的には考えられないが、このブレイクスルーも、マルチトレーサ法と放射化分析法が担っていると思う。

【医学生物学のために改良してほしいこと】

放射化分析法では、やはり熱中性子放射化で生成する ^{24}Na の迅速除去がもっと簡単に上手くいかないものかと思う。マルチトレーサ法では、ターゲットを迅速分離を工夫して ^{28}Mg , ^{47}Ca 入りのマルチトレーサ溶液がもっと便利に使えるようにならないかということである。

(原研 先端基礎研究センター) 吉田 善行

1896年来の、“放射能”発見、放射性元素の発見、という科学史を彩る大イベントの中で、さらには今世紀後半を特徴付ける超ウラン元素の探索・発見において、溶液化学反応を原理とする元素の分離と分析が極めて重要な役割を果たした。また原子力平和利用が進展し、広範な境界領域も含むこととなった核燃料サイクルの科学技術の多くの分野においても、溶液化学、分離・分析化学が果たしている役割は大きい。ここで将来に向かって、アクチノイド溶液化学のなすべき重要課題は、(i)次世代核燃料サイクルの高度化を達成するための分離化学の研究、(ii)廃棄物処分の安全性を確かなものとするためのアクチノイドの環境化学的研究と、もちろん(iii)それらの基盤となるアクチノイドイオンの物性、反応に関する基礎研究であると考えられる。本講演では、これらの課題に関する最近のトピックスを演者の身近から拾い、将来の展望も交えて紹介する。

アクチノイド分離化学の分野では、溶媒抽出、イオン交換・キレート樹脂吸着等のこれまでに威力を発揮してきた方法に関する研究が進展し続けている。高効率、高選択的な分離を実現する新しい抽出剤、吸着剤の研究が盛んであり、先端の計算科学も導入した分子設計のアプローチがそこに新たな分野を切り開こうとしている。一方、従来法とは全く原理の異なる方法論の創造も活発で、演者らもその種の研究に携わっている。本講演では、有機溶媒の代わりに超臨界二酸化炭素を媒体として用いて、水溶液中から金属イオンを抽出分離する方法、及びバクテリアを吸着剤として金属イオンを分離する方法について述べる。いずれの方法もウランやプルトニウムの選択的分離に効果的であり、有機溶媒を用いず、廃棄物発生量の低減化を可能とする分離法として、核燃料サイクルの各種工程にも高い適用性、有効性を有すると判断している。

アクチノイド環境化学の分野で特に重要な研究課題は、(i)環境中でのイオンの状態把握、すなわちスペシエーションと、(ii)環境中での動態予測を可能とする、アクチノイドの反応の熱力学的及び速度論的研究であろう。高感度でしかも状態別化学種の定量を可能とするレーザー誘起分光法が、スペシエーションにとって有力な手段である。最近では放射光を利用するEXAFS等の先端的な方法によって、環境中でのイオンの錯形成状態、構造に関する精緻な新情報が得られ出している。また、環境中におけるアクチノイドイオンと微生物との相互作用も、その動態把握にとって欠かせない要因として今後ますます注目されよう。

これら分離化学、環境化学の基盤となる、アクチノイドイオンの酸化状態、水和・溶媒和状態、配位状態、界面での吸着状態などには、まだまだ未知の部分も多い。とくにf電子の特性が発現するようなアクチノイドやランタノイドの状態や反応を解明することは、基礎科学的な興味を引きつける。時間分割レーザー誘起蛍光分光法による、f元素のイオンや錯体の水和状態に関する研究の現状等を紹介する。

ZENKO, Y.

(金沢大理 LLRL) ○村田祥全、井上睦夫、山本政儀、小村和久

【はじめに】 洞窟内堆積物の1つである石筍は、ゆっくりと長期間にわたって成長を続ける。その主成分は炭酸カルシウムであるが、その結晶生成時には、Ca 以外にもアルカリ土類金属をはじめとしてさまざまな元素が微量に取り込まれる。その成長速度、微量元素の濃度、酸素同位体比は、気候などの成長環境によって微妙に変化する。したがって1本の石筍には、長期間の連続的な古気候のデータが記録されていると考えられる。

本研究では、沖縄本島近くの伊計島の鍾乳洞より採取した石筍を試料として用い、アイオニウム法により生成年代を測定するとともに、アルカリ土類金属を定量した。その年代から見積もった成長速度およびアルカリ土類金属比を利用して古気候解明の可能性を検討した。

【実験方法】 用いた石筍試料の大きさは、高さ約 50cm、直径約 15cm である。はじめに、この石筍を縦半分に分断し、その断面から読み取れる成長線に沿って、デンタルドリルを使って合計 25 試料を採取した。採取位置を Fig. 1 に示す。細かく 25 個に分離したのは、成長速度の急激な変化を見ることと、正確な年代算出の障害となる初生の ^{230}Th を ^{232}Th 濃度から推定するのに有効であると考えたからである。各試料 5g を酸分解し、U・Th について化学分離・精製し、最終的にステンレス板に電着した。表面障壁型 Si 検出器を用いた α 線スペクトロメトリーにより、 ^{238}U 、 ^{234}U 、 ^{232}Th 、 ^{230}Th 濃度を求め、 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 比からその年代を見積った。

【結果と考察】 年代測定の結果を Fig. 2 に示す。得られた年代値は 5000 年前後と若くて、誤差の範囲内で各試料間にそれほど差がないため、予期した様に底部から頂部にかけて若くなる傾向は見られなかった。しかし、この石筍が最も気候の温暖な約 6000 年前に急激に成長していることは確かである。また、Mg、Ca、Sr、Ba の分配パターンからは、古気候を示すような傾向を見ることができなかった。今のところ古環境解析するには不十分なデータであるが、正確な年代測定をし、酸素同位体比のデータを加えることで、短期間の気候変動が得られる可能性がある。さらに、氷河期、間氷期にかけて長期間成長した石筍試料を用いることで、第四紀の長期気候変動の解明ができるはずである。

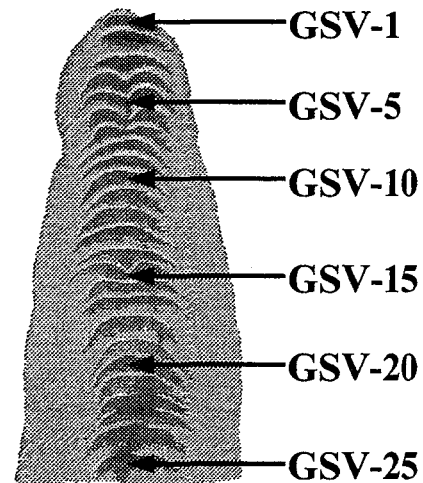
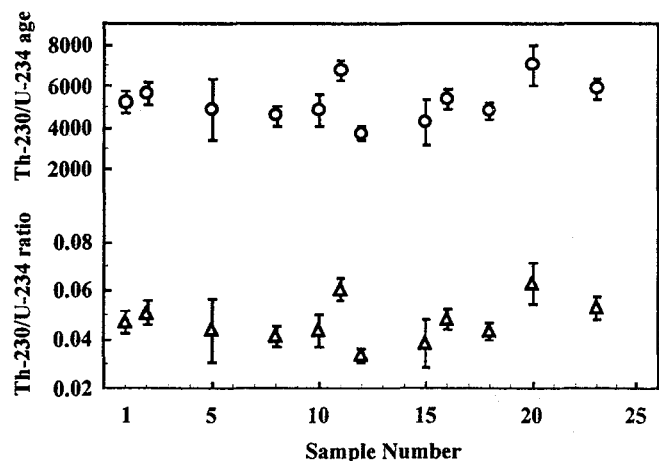


Fig. 1 Position of each sample

Fig. 2 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ age of stalagmite

(金沢大 LLRL・国立歴史民俗博物館¹)○寺内万里子・小村和久・山本政儀・今村峯雄¹

【はじめに】

ウラン系列核種の非平衡を利用した化石骨の年代測定は¹⁴C法に比べ、問題が多いといわれている。本研究では縄文期獣骨中のウラン系列核種の平衡状態を非破壊 γ 線測定および α 線測定により求め、年代測定の可能性を検討した。

【試料と実験】

本研究では測定試料として国立歴史民俗博物館所蔵の北海道戸井貝塚(2試料)、千葉県殿台貝塚(2試料)、福井県鳥浜貝塚遺跡(6試料)で発掘されたシカおよびイノシシの縄文期獣骨を用いた。測定の前処理として、付着している土壌を出来るだけ取り除き、ハンマーで砕いた後、メノウ乳鉢で100メッシュ程度の粉末とした。各試料約10gをとり直径3.5cm、高さ6mmの円盤状の線源を作成し、ウラン系列の²³⁸U(²³⁴Th)、²²⁶Ra(²¹⁴Pb、²¹⁴Bi)、²¹⁰Pb、トリウム系列の²²⁸Ra(²²⁸Ac)、²²⁸Th(²¹²Pb)をGe-LEPSにより γ 線測定を行った。標準線源としてNBLのU、Th標準試料を用い核種濃度を求めた。一方、 α 線測定についてはトリウムの化学収率が思わしくなく、現在、分析スキームの構築を検討している。

【結果と考察】

Fig. 1に鳥浜貝塚のイノシシ(上腕骨)のGe-LEPSスペクトルを示す。ウラン含有量は殿台貝塚では3~8ppmと高く、戸井貝塚では~1ppm程度、鳥浜貝塚では0.1~0.4ppmと極めて低く、埋没環境による違いが大きいことが分かった。海拔0m以下にある低湿性の鳥浜貝塚では他の2遺跡に比べ、²²⁶Ra、²²⁸Ra濃度は0.5~0.9dpm/g、0.07~0.11dpm/gと高く、²²⁶Ra/²³⁸U比は大きく1を越えていることから、初期のRa同位体の取り込みが大きいことが示唆される。他の2遺跡では、²²⁶Ra、²²⁸Ra濃度は0.04~0.08dpm/g、0.01~0.04dpm/gと低く、初生のRa/Ca比はほぼ一定と考えられる。以上のことからこのようにウラン含有量が低く、若い試料では非破壊 γ 線のみによる年代測定は困難なことが分かった。²³⁴U/²³⁸U比および²³⁰Thの α 線測定による年代算出を行うとともに、 γ 線計測の結果を合わせてウランおよびトリウム系列核種の詳細な放射非平衡をみていく。

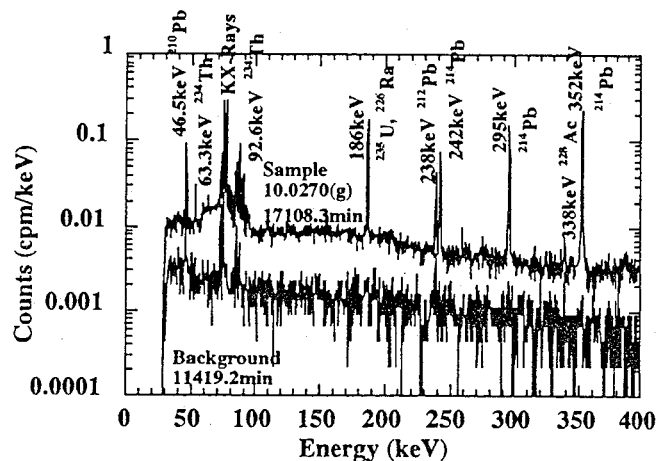


Fig. 1 Ge-LEPS spectrum of fossil bone sample from Torihama Shell Heap

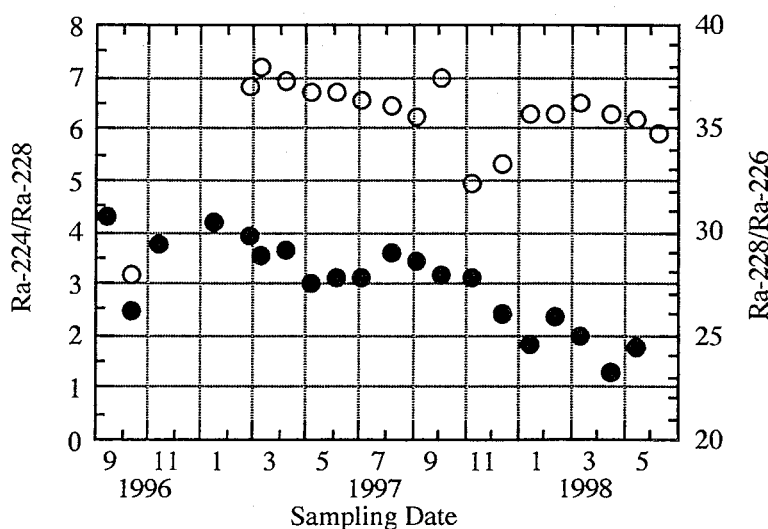
(九大理・中原大化学¹) ○百島則幸・杉原真司・黄金旺¹・後藤康之・前田米藏

【はじめに】 台湾北投温泉は強放射能泉として知られ、Ra鉱物である北投石を産することでも有名である。我々は北投温泉水に含まれるRa同位体の放射能を調べ、興味ある結果を得たので報告する。

【実験】 北投温泉の泉源から温泉水 (pH 1、95℃以上) を定期的に採取し、Baキャリアを加えた後、硫酸バリウムの沈殿としてRaを回収した。ろ別回収した硫酸バリウム沈殿は、できるだけ速やかに九州大学RIセンターの半導体検出器でγ線スペクトルを測定した。その後、1ヶ月以上放置してから再測定した。

【結果と考察】 Ra-228 (Th系列)、Ra-224 (Th系列) とRa-226 (U系列) を娘核種から定量した。調べた期間 (1996年9月～現在まで) のRa-226の放射能は約0.03Bq/lであった。一方、Ra-228は0.8～1Bq/lであることから、Th系列の放射能が強いことがわかる。図にRa-224/Ra-228とRa-228/Ra-226放射能比の経時変化を示す。Ra-224/Ra-228放射能比は、1996年10月に約3.2であったものが、1997年2月に7付近まで増加した。その後、放射能比は緩やかに減少 (見かけの半減期2.6年) していったが、1997年10月～1998年1月の間は大きな変動 (4.9～7.0) を示した。その後は再び6.5程度から穏やかに減少している。一方、Ra-228/Ra-226放射能比は、全期間を通して単調な減少傾向を示している (ただし、1996年10月ははずれている)。Ra-226濃度がほぼ一定であり、この減少はRa-228の濃度減少に基づくものである。

Ra-228(5.75y)→Ac-228(6.13h)→Th-228(1.9y)→Ra-224(3.64d)の壊変系列を考えると、Ra-224/Ra-228放射能比が放射平衡の1を大きく越えることは大変興味深い。カツレン石 (Th鉱物) をpH 1の塩酸溶液に浸してRaを溶出させたときの、溶液中のRa-224/Ra-228放射能比は 1.34 ± 0.06 であった (小橋らも同様な結果を報告している)。従って、鉱物中での放射壊変の反跳効果からは、せいぜいRa-224/Ra-228放射能比は1.5程度にしかならないと考えられ、この異常な放射能比の原因ではないと結論される。鳥取県の三朝温泉水について測定したRa-224/Ra-228放射能比は1.41で、反跳効果の範囲内であった。Ra-224の半減期が3.64dであることから、泉源に比較的近い地下にTh-228があると考えられる。熱水中のRa-228からAc-228が生成し、地下熱水脈の途中でTh-228沈殿を形成したとしても、Ra-224/Ra-228放射能比は1を越えないことがシュミレーションから導かれる。従って、観察される放射能比を生じる北投温泉の地下構造 (機構) は単純ではないと考えられる。



(新潟大院自*¹、新大理*²) ○小松康子、橋本哲夫

はじめに

熱ルミネッセンス(TL)年代測定において、考古学的に貴重な試料を扱う場合、出来るだけ少量の試料からの年間線量と天然蓄積TLの見積もりが必要となる。

石英粒子は放射性核種をほとんど含まないため、少量の考古学試料からの酸溶解による放射性核種とTL測定用の石英粒子の同時抽出の可能性について検討した。天然壊変系列核種の見積もりには高検出効率の液体シンチレーション計測(α -LS)/波形弁別法(PSD)/パルス時間間隔解析法(TIA)を組み合わせた方法を用い、また⁴⁰Kの見積もりには原子吸光法を利用した。一方、溶解残渣から抽出した石英粒子の天然蓄積TL測定も行い、より少量の考古学試料からのTL年代測定の可能性を検討した。

実験

試料は奈良市新薬師寺瓦片、新潟県北蒲原郡北野遺跡縄文土器片を用いた。粉碎した試料約1gを王水で加熱分解し、収率トレーサー²²⁵Ra加え、溶液と残渣成分に分離した。残渣成分から石英粒子を抽出した後、残りの残渣成分をHFで全て加熱分解し、先の溶液部分と合わせ天然RI試料溶液とした。溶液の一部は原子吸光法でKを測定し、同位体比から⁴⁰K量を求めた。残りの溶液はRa抽出シンチレーター(ETRAC, RADAEX α)でRa同位体を抽出し、 α 液体シンチレーションカウンター(ORDELA, PERALS Spectrometer 8100AB)で測定した。 α -Lsエネルギースペクトルの観察を行なうとともに、パソコンでパルスの発生時間を記録しTIA解析を行なった。また、同じ試料について γ 線スペクトロメトリーで⁴⁰Kを含む天然RIの測定を行い、結果を比較した。

抽出した石英粒子は天然蓄積TLを測定し、TL年代測定で行なわれている試料調整法で抽出した石英粒子と比較した。

結果および考察

⁴⁰Kの見積もりについては、原子吸光法と γ 線スペクトロメトリーの測定結果には良い一致が見られた。

天然壊変系列の見積もりは、U系列は α -Lsスペクトルから、Th、Np系列はピークが混在するためTIA法から解析を行った。その結果、 γ 線スペクトロメトリーと比較して、化学分析/ α 液シン測定からの測定値がいずれのRIについても低い値を示した。試料を全溶解したところ、評価値が γ 線スペクトロメトリーのものに近づく傾向が見られ、今回の王水による溶解法ではUやThを多く含むジルコン等が石英粒子画分に含まれた可能性が高い。この問題の解決には、抽出石英画分からジルコンを分離する必要があるだろう。また、TIA法の評価値がスペクトルから得られる評価値より共通して低くなる原因については今後検討していく予定である。

一方、抽出した石英粒子は、天然蓄積TLを比較した結果、グローカーブの形状や積算値が誤差の範囲内で一致し、このことから今回の方法で抽出した石英もTL年代測定に使用可能であることがわかった。

OKOMATSU, Y., HASHIMOTO, T.

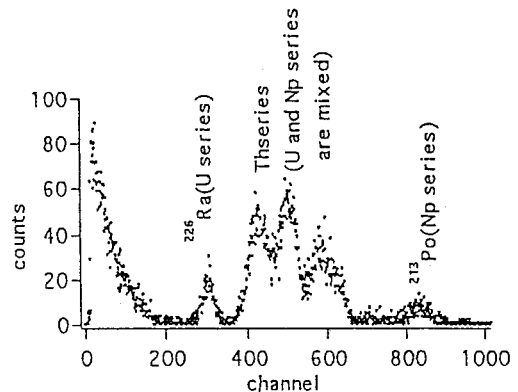


Fig. 1 Alpha liquid scintillation spectrum from an earthenware piece of Kitano site. Measurement time was 100000 sec

(新潟大院自¹⁾・新潟大理²⁾) ○坂上 央存¹⁾・真柄 美和²⁾・橋本 哲夫²⁾

1. はじめに

長石や石英などの鉱物は放射線の照射により、種々のルミネッセンスを放出する。このとき熱や光が二次励起源として用いられ、それらの発光はその鉱物の結晶構造や含有不純物、および被曝線量の情報を反映している。またこの現象は自然放射線によっても引き起こされ、年代測定や被熱条件推定などの手掛かりとなる。特に長石からの発光は強く多彩であり、簡便な写真撮影等による定性観察にも適すほか、近年、堆積物への光励起ルミネッセンス(OSL)年代測定法の発展とともに注目を集めている。

これまでの研究から、熱ルミネッセンス(TL)測定によるグローカーブの形状が長石全体にわたって似たようなものであることや、低温型/高温型の構造が発光波長に影響を及ぼしていることがわかった。

本研究では天然及び人工的に放射線を付加したいくつかの長石試料に対し、各種ルミネッセンス測定その他、電子スピン共鳴(ESR)やX線回折実験、また熱アニール実験などを行って発光原因を解明するとともに放射線照射によって生成するセンターの線量応答性、光照射下での挙動、構造との関連などを評価する。

2. 実験

試料は市販の鉱物標本から用いた。試料を粉碎してふるいにかけて粒子状とし、一部については熱処理を施して天然蓄積のルミネッセンスを消去した。写真観察のためには試料を鉱物カッターで厚さ約1mmの薄片に切り出し、表面をアルミナ粉末で研磨してルミネッセンスカラー画像撮影を行った。放射線照射は京大炉の γ 線源および市販のX線発生装置を用いた。

熱ルミネッセンスの昇温速度は1°C/secとした。光励起ルミネッセンスの測定では波長817nmのGaAsダイオードレーザーを励起源とし、OSLの発光を同軸のファイバーを用いて光電子増倍管に導入した。

長石は光に対して感受性が高く、僅かの光曝で容易に蓄積ルミネッセンスを減衰させるので、放射線照射から測定にいたる一連の操作はすべて暗闇もしくは微弱な赤色灯のもとで行った。

3. 結果・考察

ほぼ全ての長石が放射線の照射により、170°C付近にTLの発光ピークを持つようになる。このセンターの由来を、ESRによって観測される $2^{27}\text{Al}/\text{O}^-$ (Al-O⁻-Al)センター(fig)に求め、ある程度の相関性を得た。また曹長石試料についての熱アニール実験から、低温型/高温型の転移温度付近でTLの発光波長が変化する様子を観察した。

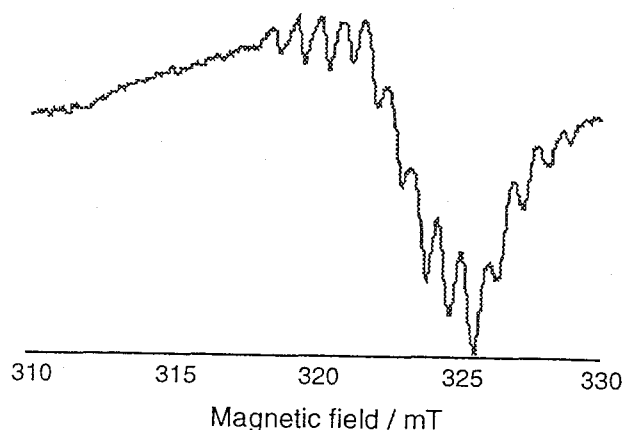


Fig. An ESR spectrum of Al-O⁻-Al center in albite at 9.04 GHz at 77K
Additive dose ; 200Gy

SAKAUE, H. MAGARA, M.,
HASHIMOTO, T.

○西山笑子・三辻利一¹・川村幸生²・橋本哲夫³(新潟大院自・奈良教育大¹・秋田県教育セ²・新潟大理³)

1. はじめに

鉱物と電離放射線との相互作用の結果として、アフターグロー（放射線照射直後の燐光、AG）や熱ルミネッセンス（照射後の加熱による発光、TL）などの各種放射線誘起ルミネッセンスが観測される。当研究室では、薄片試料を用いてこれらルミネッセンスを簡便な方法でカラー画像化し、鉱物の種類や被熱温度により多彩な発光パターンを示すことを見いだしてきた。そこで、本実験では焼成考古遺物やその原料からのアフターグローカラー画像(AGCI)を撮影し、得られたフィルム上の画像をより定量的に扱うためにカラー画像解析を行うことにより、考古遺物の被熱温度の推定や産地推定への適用を検討した。

2. 実験

試料は、滝寺古窯（上越市）で採取した粘土や、現在の陶磁器用原料として用いられているいくつかのカオリン鉱物と粘土などの粒子試料、また、いくつかの産地の須恵器薄片を用いた。人工的にX線を約3.5kGy照射した後、暗袋中でカラーフィルム（ISO800）の感光面に試料を直接押し当てることにより、アフターグローカラー画像（AGCI）を撮影した。また、焼成遺物関連の原料については、人工的に同様のX線を照射し、光子計数法によりAG強度の測定を行った。

3. 結果・考察

焼成遺物関連の原料からのAG強度は熱処理温度に依存した変化を示し、さらに、1100℃以上の熱処理によって焼結が起ると強度は極端に減少した。AGCIからも熱処理温度によって発光色が変化することが確認された。また、鉱物ごとに異なるAG発光色を示すことから、被熱温度が同一で、焼結の進んだ試料であれば、AGCIから胎土や陶土などの違いが判断できることがわかった。実際にいくつかの産地の須恵器からのAGCIを撮影したところ、産地によって明らかに異なるAG発光色を示すものもあった。同様のAG発光色を示した産地についても、カラー画像解析を行った結果、産地ごとに異なる分布を示した。これらの結果から、放射線誘起ルミネッセンスから被熱条件の推定や産地推定が可能であると示唆された。

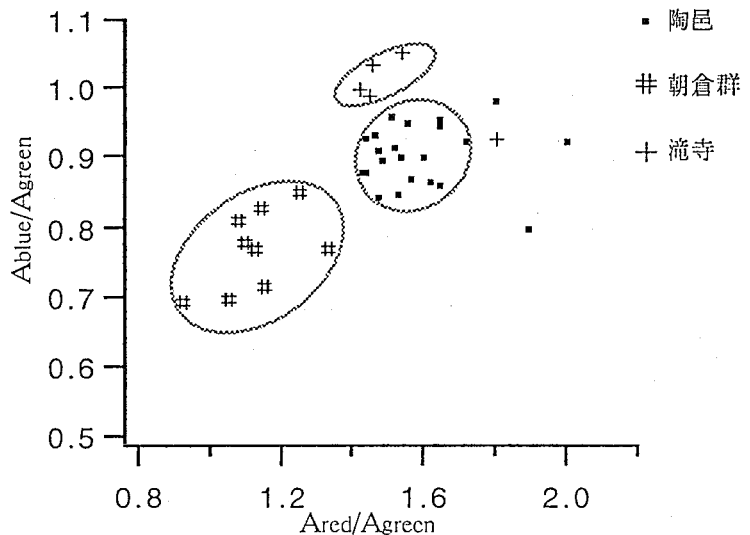


図 各産地の須恵器片における Agreen に対する Ared と Ablue の割合の比較

(新潟大院自然・新潟大理*) ○杉山直弥・佐藤裕幸*・橋本哲夫*

〈1.はじめに〉 考古遺物等の年代測定法の一つとして、被熱および焼成考古遺物中に含まれている石英粒子からの天然放射線由来の、天然蓄積ルミネッセンスを測定する熱ルミネッセンス(TL)法がある。縄文以降の若い年代に関する石英粒子では蓄積線量が少ないため弱いTL強度しか得ることができなかった。しかし、我々の研究室では、TL測定試料と光検出用の光電子増倍管の間にコア型のライトパイプを用いて光検出効率を顕著に向上させ、縄文土器片試料のTL年代測定を試み、良好な結果を得るに至っている。本実験では、この高感度RTL測定装置を用いて、より現代に近い天平時代、平安時代などの考古学試料(新薬師寺瓦片、須恵器の窯跡試料)に対してTL測定を行い、年代値を得るために年間線量の見積についても検討し、得られた蓄積線量、年間線量などについて考察した。

〈2.実験〉 1) 実験操作:ここでは、石英粒子法を用いたTL年代測定を行った。いずれの試料も粉碎後に水洗いし、粒子状物質を6N塩酸、6N水酸化ナトリウム水溶液で処理した後、フッ酸によるエッチング処理を行って石英粒子を抽出した。32~60meshにふるい分けをした石英粒子試料をいくつかの画分に分け、京都大学原子炉実験所の ^{60}Co - γ 線源(2.09Gy/h)により既知量の人工付加照射を行い、付加線量法による蓄積線量評価を行った。石英粒子からのTLカラー画像(TLCI)観察によりいずれも赤色TL(RTL)特性を有していることを確認できたので、当実験では全てRTL測定を行った。

2) TL測定装置:熱ルミネッセンス(TL)測定装置のヒーター部分(測定用試料を加熱する部分)と光電子増倍管(PMT:赤色TL検出用、浜松ホトニクスR-649)との間にクラッドロッド型ライトパイプ(日星電気製、直径11mm、長さ57mmの石英柱状で光を通すコア部と光を反射するクラッド部分を有する)をはさみ、光の検出効率の向上をはかり、従来のTL測定装置に比較してピーク面積で52倍に及ぶ高感度化を達成できた。

光検出感度の増加に伴いRTLの測定では、特に高温部における黒体放射に由来する発光強度も増加した。この影響の除去のために、赤外線吸収フィルタを従来のもの(IRC-65L:厚さ2mm)に加えて、これよりも薄いもの(UCF02:厚さ0.5mm)を組み合わせることにより、バックグラウンドの減少に成功し、装置の性能指数(FOM)は1630倍に向上できた。

〈3.結果と考察〉 高感度RTL測定装置を用いて、天然蓄積線量がより少ない若い試料(奈良市新薬師寺瓦)についてもFig. 1に示すような良好なRTLグローカーブを得ることができ、線量応答曲線から蓄積線量を4.9Gyと見積もることができた。瓦の年間線量率の見積もりについては、土器の場合のように埋没周辺土壌からの天然放射線被曝ではなく、瓦胎土自身からの天然放射線被曝のみを検討する必要がある。つぎに、上越市滝寺遺跡の窯跡試料(平安時代)より抽出した石英からも十分なピーク強度を持つRTLグローカーブを得た。他の試料と同様に線量応答曲線から見積もった蓄積線量は4.1Gyであり年間吸収線量3.2mGy/yより年代値は約1300年前と見積もられ、発掘された須恵器の様式からの年代(およそ1200年前)にほぼ一致した結果となった。

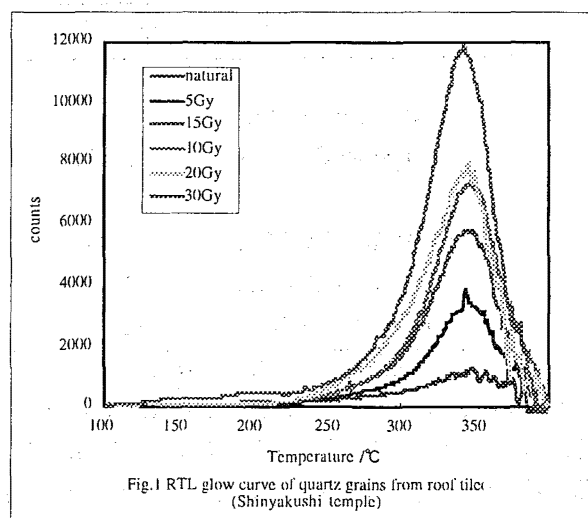


Fig.1 RTL glow curve of quartz grains from roof tile (Shinyakushi temple)

SUGIYAMA, N., SATHO, H., HASHIMOTO, T

(東邦大理・広島大理¹) ○竹田満洲雄・前田正樹・石黒 淳・高橋 正・山本陽介¹・豊田耕一郎¹・秋葉欣哉¹

【はじめに】三方両錐型のアンチモン(V)錯体で、超原子価結合をアピカル方向に持ち、エクアトリアル方向にSb-Fe結合を持つ化合物が知られている。¹⁾ hypervalent典型元素-遷移金属結合の性質の研究は興味深い。そこで、我々は、 $Rf_2SbFeCpL_2$ ($Rf=0-C_6H_4C(CF_3)_2O-$, $L_2=(CO)_2$, $(CO)(PPh_3)$, $dppe$) の¹²¹Sbメスバウアー分光学的研究を行い、鉄配位子 $FeCpL_2$ がアンチモンに電子供与的に作用していること、そして Rf_2SbX ($X=Tol, Cl, Br$)中の配位子Xに比べ、鉄配位子の電子供与はかなり大きいことを既に明らかにした。²⁾ 今回は、hypervalentなアンチモンが鉄以外の遷移金属配位子と結合した $Rf_2SbRuCp(CO)_2$ および $Rf_2SbMCp(CO)_3$ ($M=Cr, Mo, W$)について¹²¹Sbメスバウアー分光法による研究を行なったので報告する。

【実験】合成³⁾した $Rf_2SbRuCp(CO)_2$ および $Rf_2SbMCp(CO)_3$ ($M=Cr, Mo, W$)の¹²¹Sbメスバウアー分光法による測定を20Kで行った。Ca^{121m}SnO₃(16.3MBq)線源も20Kに冷却した。

【結果と考察】得られたメスバウアーパラメータをTable 1に示す。2.3-2.7mms⁻¹の異性体シフト(δ)は5価のアンチモン錯体、 Rf_2SbX ($X=Tol, Cl, Br$)の4.60-4.16mms⁻¹より小さく、何れの金属配位子もXより電子供与的であることを示し、この結果3価のアンチモン錯体、 $[Rf_2Sb]^-$ の-1.37mms⁻¹の値の側に近づいていることがわかる。 δ と四極子結合定数(e^2qQ)との比例相関は金属からSbの5s, 5p軌道への σ 供与が同時に並行して起きていることを示している。5p軌道への電子供与という観点からみた塩基性は e^2qQ の値から、 $FeCp(CO)_2 \geq RuCp(CO)_2 > CrCp(CO)_3 \geq MoCp(CO)_3 \geq WCp(CO)_3$ の順に減少すると言える。8族の金属では6族に比べ e^2qQ の絶対値が一般に大きいことは、5p軌道への供与が8族の金属の方が著しく大きいことを示している。また、金属から5s軌道への σ 供与の強さは、 δ の値から、何れの族においても遷移金属の周期の順に一致し、低周期ほど強い、すなわち $FeCp(CO)_2 > RuCp(CO)_2$ および $CrCp(CO)_3 > MoCp(CO)_3 > WCp(CO)_3$ であることがわかる。

Table 1 ¹²¹Sb Mössbauer parameters for hypervalent antimony compounds having antimony-transition metal bonds

Compound	δ^* mm s ⁻¹	e^2qQ mm s ⁻¹	η	2Γ mm s ⁻¹
$Rf_2SbFeCp(CO)_2$	2.46	-21.3	0.34	2.37
$Rf_2SbRuCp(CO)_2$	2.71	-21.2	0.33	2.27
$Rf_2SbCrCp(CO)_3$	2.35	-20.0	0.32	2.45
$Rf_2SbMoCp(CO)_3$	2.48	-19.8	0.44	2.19
$Rf_2SbWCp(CO)_3$	2.67	-19.7	0.49	2.31

*relative to InSb at 20 K.

1) Y.Yamamoto, M.Okazaki, Y.Wakisaka, and K.-y.Akiba, *Organometallics*, 14, 3364(1995). 2) 前田、高橋、竹田、脇坂、山本、秋葉、第40回放射化学討論会、和光(1996). 3) 豊田、脇坂、山本、秋葉、第24回ヘテロ原子化学討論会、仙台(1997).

TAKEDA, M., MAEDA, M., ISHIGURO, A., TAKAHASHI, M., YAMAMOTO, Y., TOYODA, K. AKIBA, K.

(東邦大理) ○石黒 淳・高橋 正・竹田 満洲雄

【はじめに】 典型元素間結合や典型元素-遷移金属結合などは総称してインターエレメント結合と呼ばれ、その構造の多様性や反応性、物性が最近注目されている。我々はこれまで、典型元素であるアンチモンと遷移金属結合を持つ化合物について研究を行ってきた。今回は遷移金属Mを中心金属とする三方両錐型五配位及び八面体型六配位錯体である[M(CO)₄(SbR₃)] (M=Fe, Ru ; R=Me, Ph^{*})及び[M(CO)₅(SbR₃)] (M=Cr, Mo, W ; R=Me, Ph^{*})について、¹²¹Sb及び⁵⁷Feメスバウアースペクトルを用いてアンチモン-遷移金属間の相互作用を検討したのでその結果を報告する。

【実験】 ¹²¹Sbメスバウアースペクトルの測定は、Ca^{121m}SnO₃(16.3MBq)を線源として、吸収体厚みが15mgSb/cm²になるようにした試料を、線源、吸収体ともに20Kに冷却して測定した。⁵⁷Feメスバウアースペクトルの測定は、⁵⁷Co/Rhを線源として、吸収体厚みが10mgFe/cm²になるようにした試料を80Kに冷却して測定した。

【結果と考察】 Table 1に[M(CO)_n(SbMe₃)]及びSbMe₃(凍結溶液)の¹²¹Sbメスバウアースペクトルパラメータを示す。SbR₃ (R=Me, Ph)が配位することにより、異性体シフト(δ)は正の側にシフトし、四極子結合定数(e^2qQ)は減少していることがわかる。 δ の増大は、Sbの5s軌道にある孤立電子対が遷移金属へ σ 供与することによるs電子密度の減少で説明される。また、 e^2qQ の減少はSbの5p_z軌道(SbR₃の三回軸をz軸とする)を占める孤立電子対が遷移金属へ σ 供与することによるp_z電子密度の減少で説明される。Sb→Mへの電子の流れの程度は、金属Mの電気陰性度と関係があると思われるが、Table 1に示すように、Allred-Rochowの電気陰性度との間により関係が認められた。即ち、 χ の値が大きいほど δ が大きくなり、また、 e^2qQ が小さくなっている。Paulingの値との間には、このような関係は認められなかった。なお、M→Sb π 逆供与はp_x, p_y電子密度を増大させるので、強い π 逆供与は e^2qQ の符号を負にするはずである。従って、強い π 逆供与の存在を考えるのは難しい。⁵⁷Feメスバウアースペクトルでは、Fe(CO)₅と比べてパラメータの違いはほとんど見られなかった。

Table 1 ¹²¹Sb Mössbauer parameters, bond length of Sb-M and electronegativity of Allred-Rochow(χ)

compound	δ^*	e^2qQ	η	$d(\text{Sb-M})$	$\chi(M)$
	mm s ⁻¹	mm s ⁻¹		Å	
Fe(CO) ₄ SbMe ₃	2.28	5.7	0.42	2.490	1.64
Ru(CO) ₄ SbMe ₃	2.14	10.2	0.25	2.619	1.42
Cr(CO) ₅ SbMe ₃	1.86	10.7	0.26	2.616	1.56
Mo(CO) ₅ SbMe ₃	1.67	12.1	0.03	2.752	1.30
W(CO) ₅ SbMe ₃	1.93	11.6	0.48	2.815	1.40
SbMe ₃	-0.28	16.2	0.00		

*relative to InSb at 20K.

*R=phについては、石黒・高橋・竹田：日本化学会第74春季年会, 1A233 (1998.3) 京都で報告した。

(東邦大理) ○石黒 淳・高橋 誠四郎・高橋 正・竹田 満洲雄

【はじめに】 クラスター錯体の中で最近、典型元素-遷移金属結合を持つカルボニルクラスター錯体が注目されている。今回は、 $\text{trans-Sb}_2\text{Fe}_4$ 八面体クラスター構造の $[\text{Sb}_2\text{Fe}_6(\text{CO})_{20}]^{2-}$ (I)や、 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-R})\{\mu_3\text{-SbFe}(\text{CO})_4\}]^n$ ($\text{R}=\text{H}, n=2; \text{R}=\text{CO}, n=1$)、 $[\text{RSb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]^n$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, n=2; \text{R}=\text{Fe}(\text{CO})_4, n=3$)などのような、Sb-Fe結合を有するカルボニルクラスター錯体に注目し、 ^{121}Sb 及び ^{57}Fe メスバウアースペクトルを用いてアンチモン-鉄間の相互作用を検討したので、その結果を報告する。

【実験】 クラスター錯体は、いずれも文献記載の方法で合成した。 ^{121}Sb メスバウアースペクトルの測定は、 $\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$ (16.3MBq)を線源として、吸収対厚みが $15 \text{ mgSb}/\text{cm}^2$ になるようにした試料を、線源、吸収体ともに20 Kに冷却して測定した。 ^{57}Fe メスバウアースペクトルの測定は、 $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ を線源として、吸収体厚みが $10 \text{ mgFe}/\text{cm}^2$ になるようにした試料を80 Kに冷却して測定した。

【結果と考察】 Fig.1に、 ^{121}Sb メスバウアースペクトルを示す。すべてのクラスター錯体の ^{121}Sb 異性体シフト(δ)は、三価の有機アンチモンと五価の有機アンチモンの値の間にある。 $[\text{RSb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]^n$ では、 $\delta = -0.61$ ($\text{R}=\text{Br}$), -4.7 (Cl), 0.01 ($\text{Fe}(\text{CO})_4$), 0.68 (H) mms^{-1} である。Sbの5s電子密度は前者ほど大きい、これは、BrとClのSbの5s電子吸引と $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ と H^- の5p軌道への供与で説明される。また、 $e^2qQ = 0.0$ ($\text{H}, \text{Fe}(\text{CO})_4$), -22.2 (Cl), -23.8 (Br) mms^{-1} である。これは、 $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ が H^- と同程度にSbの5p軌道に電子供与していることと、ClとBrの5p軌道からの電子吸引で説明される。 $[\text{Sb}_2\text{Fe}_6(\text{CO})_{20}]^{2-}$ (I)と、これよりも $\text{Fe}(\text{CO})_3$ フラグメントが一つ少ない $\text{trans-Sb}_2\text{Fe}_3$ 三方両錐型クラスター構造の $[\text{Sb}_2\text{Fe}_5(\text{CO})_{17}]^-$ (II)とでは、 δ は 0.02 (I), 0.04 mms^{-1} (II)、 e^2qQ は -9.8 (I), -9.3 (II)と、ともに近い値であり、Sbの電子状態は同じであることがわかる。また、 e^2qQ はともに負の値をとっていて、負の e^2qQ はSb- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ 結合軸方向にp電子密度が少ないことを示す。一方、これらの錯体の ^{57}Fe メスバウアースペクトルでは、錯体が変わっても $\text{Fe}(\text{CO})_4$ フラグメントの δ 及び ΔE_Q の値はほとんど変化しないが、 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ フラグメントとのサイトとの違いはみる事ができた。

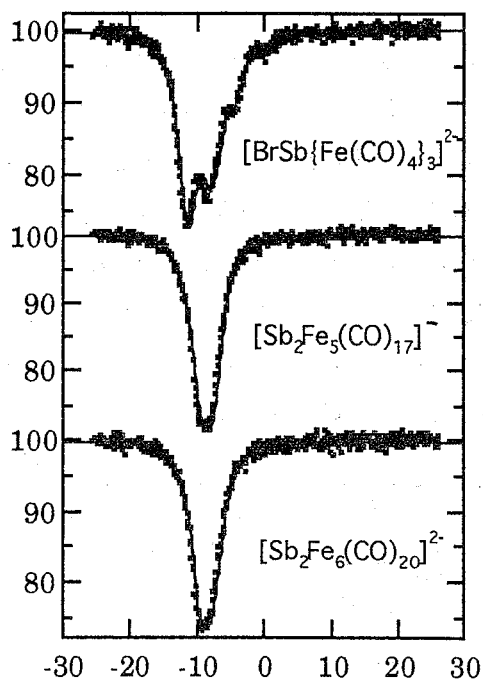


Fig.1 ^{121}Sb Mössbauer spectra for carbonyl clusters at 20 K

(東邦大理) ○王軍虎、高橋正、竹田満洲雄

【はじめに】 これまでに、我々はいくつかのアセチルアセトン誘導体を配位子とするEr(III)錯体の ^{166}Er メスバウアースペクトル及び $\text{Er}(\text{dpm})_3(\text{Hdpm} = \text{dipivaloyl methane})$ と $\text{Er}_2(\text{pta})_6$ ($\text{Hpta} = \text{pivaloyl trifluoroacetone}$)の結晶構造を報告した。メスバウアースペクトルは常磁性磁気緩和により5本に分裂し、緩和時間(τ)に違いがあることがわかった。また、結晶中におけるスピン間の距離と τ の間に相関が存在する可能性を報告した。

今回は、スピン間の距離と τ の関係を更に検討するため、 $\text{Er}(\text{dpm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Er}(\text{pta})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造を決定し、 $\text{Er}(\text{dpm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Er}_2(\text{pta})_6$ のメスバウアースペクトルを測定したので、報告する。

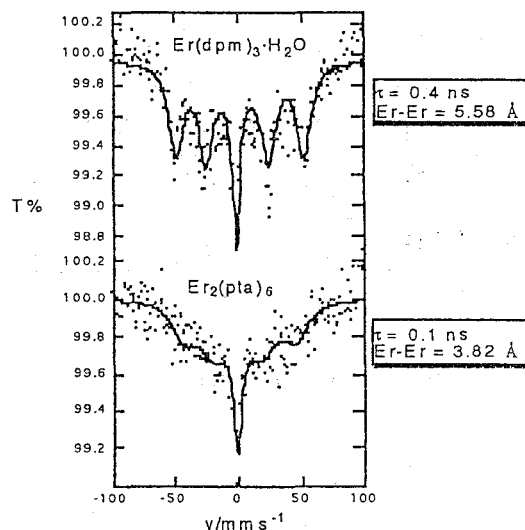
【実験】 錯体は文献記載の方法で合成し、 $\text{Er}(\text{dpm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Er}(\text{pta})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の単結晶はヘキサランから再結晶により得られた。結晶学的データ： $\text{Er}(\text{dpm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は三斜晶系， $P-1$ ， $a=14.57$ ， $b=14.85$ ， $c=11.58 \text{ \AA}$ ， $\alpha=100.06$ ， $\beta=106.89$ ， $\gamma=119.05^\circ$ ， 3σ 以上の4152反射に対して $R=0.05$ ， $R_w=0.057$ 。 $\text{Er}(\text{pta})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は三斜晶系， $P-1$ ， $a=13.20$ ， $b=13.39$ ， $c=10.06 \text{ \AA}$ ， $\alpha=98.14$ ， $\beta=109.24$ ， $\gamma=97.12^\circ$ ， 3σ 以上の5916反射に対して $R=0.051$ ， $R_w=0.072$ 。

^{166}Er のメスバウアースペクトルは自作した $^{166}\text{Ho}/\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{H}_2$ 線源を用いて12 Kで測定した。常磁性緩和スペクトルの解析には、NowickとWickmanのモデルを用いて解いた。

【結果と考察】 $\text{Er}(\text{dpm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Er}(\text{pta})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造は類似しており、両方とも Er^{3+} イオンに三つのdpmあるいはptaと水1分子が配位した7配位単面冠三角柱錯体である。 $\text{Er}(\text{dpm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のEr-O距離には長い結合(2.32~2.34 Å)が3本、短い結合(2.24~2.27 Å)が4本ある。 $\text{Er}(\text{pta})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の方はEr-O距離は全部違っている。Er-O平均結合距離は $\text{Er}(\text{dpm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が2.27 Å、 $\text{Er}(\text{pta})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が2.28 Åである。

Fig.1にメスバウアースペクトルを示す。両者とも常磁性磁気緩和により、5本線に分裂したスペクトルであるが、 τ の違いを反映している。 τ は $\text{Er}(\text{dpm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が約0.4 ns、 $\text{Er}_2(\text{pta})_6$ が約0.1 nsである。最短Er-Er間の距離はそれぞれ5.58 Åと3.82 Åである。この結果と7配位単面冠三角柱構造の $\text{Er}(\text{pta})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結果(0.5 ns, 5.87 Å)を合わせて考えると、最短Er-Er間の距離が長くなると τ は長くなる。しかし、 $\text{Er}(\text{dpm})_3$ は最短Er-Er間の距離が9.98 Åであるが、 τ は0.4 nsである。これは $\text{Er}(\text{dpm})_3$ が6配位三角柱錯体であるが、 $\text{Er}(\text{pta})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Er}(\text{dpm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Er}_2(\text{pta})_6$ は7配位単面冠三角柱錯体である。つまり、電子構造の違いが反映していると思われる。

また、これまでに、測定した全部の β -ジケトン錯体の結果を比較したところ、一水和物の τ は配位子の高さと関係することがわかった。 τ はfod錯体(1 ns) > pta錯体(0.5 ns) > dpm錯体(0.4 ns) > dbm錯体(0.3 ns) > acac錯体(0.2 ns) > bfa錯体(0.1 ns) \approx tfaa錯体(0.1 ns)である。配位子が大きくなると τ が長くなる傾向がある。これは一水和物が類似的な構造を取り、嵩高いものでは、スピン間の距離が長くなるためと思われる。



^{166}Er Mössbauer spectra of Er(III)- β -diketonato complexes at 12K

2B05

スピנקロスオーバーを示す多次元銀 (I) シアノ錯体 $\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ の合成と ^{57}Fe メスバウアースペクトル

(東邦大理) 村井 健二・北澤 孝史・高橋 正・竹田 満洲雄

【緒言】 二次元高分子錯体、 $\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ は、高温では高スピン状態をとるが低温になると低スピン状態をとることが知られている。この挙動は一般にスピנקロスオーバーと呼ばれるもので、錯体の配位子場の強さが高スピン状態と低スピン状態の交差点にあるために起こるものと説明されている。本実験は新規なジ(ジシアノ銀(I)酸)ビス(ピリジン)鉄(II)、 $\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ を合成し、XRDと ^{57}Fe メスバウアースペクトルにより結晶構造と鉄のスピン状態を明らかにする事を目的として行った。

【実験】 水 75mlにモール塩、 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.96gと酸化防止のためのL-アスコルビン酸 1.77gとピリジン 3mlを加えたものに、水 75mlにジシアノ銀(I)酸カリウム、 $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 1.99gを溶解させたものを攪拌しながらゆっくり注いだ。直ちに白黄色の沈殿が生じた。これをろ過し、水及びエタノールで洗浄した。元素分析値 C:31.82 H:1.48 N:15.67%。 $\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ に対する計算値 C31.49 H:1.89 N:15.74%。

【結果と考察】 得られた化合物は微粉末で単結晶X線構造解析ができなかった。しかしXRDから、構造が既知の $\text{Cd}(\text{py})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ と同形である事が解った。XRDから見積もった格子定数は、空間群 $\text{C}2/m$, $a = 8.65(3)$, $b = 14.15(5)$, $c = 7.52(2)$ Å, $\beta = 93.9(5)^\circ$, $U = 919(4)$ Å³, $Z = 2$ 。この事からこの錯体は、鉄はピリジン配位子がトランス位に配位した八面体六配位をとりジシアノ銀が鉄同士を架橋した、二次元の網目状の層を形成していると考えられる。

^{57}Fe メスバウアースペクトルは室温では高スピン状態(HS)のみを示したが、低温では高スピンと低スピンの共存を示した(図1)。このことからこの化合物はスピנקロスオーバー錯体ではあるが、 $\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ のように急激なスピン転移を示さずに、なだらかなスピン転移を示すことが明らかになった(図2)。また、昇温と冷却の間で明瞭なヒステリシスは観測されなかった。

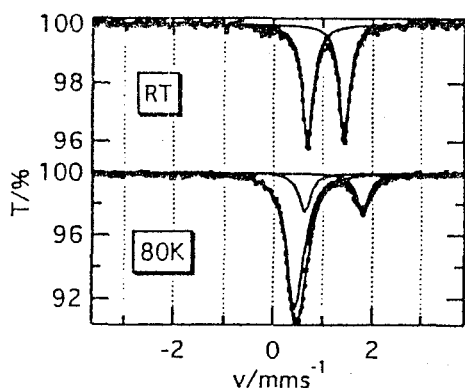


図1. $\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ のメスバウアースペクトル

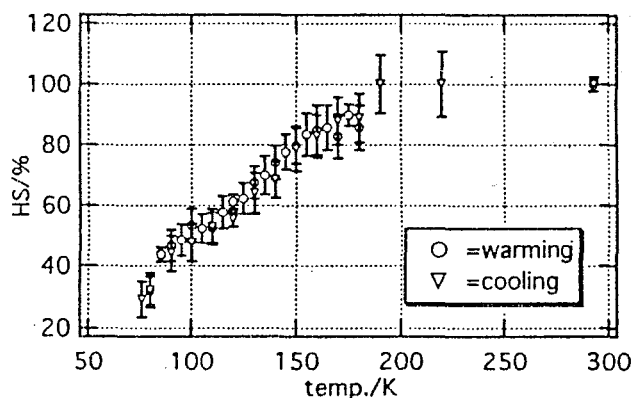


図2. メスバウアースペクトルから見積もったHSの割合の温度変化

- 1) T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Emoto, A. Miyazaki and T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, 6, 119-121(1996) 2) T. Soma and T. Iwamoto, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 26, 161-173(1996)

MURAI, K., KITAZAWA, T., TAKAHASHI, M., TAKEDA, M.

(広大理・広大RIC) 根岸紋子・○中島 覚¹・奥田 勉

【はじめに】アザフェロセンは、鉄部分と窒素部分の二つの酸化サイトがある点で大変興味深い。また、アザフェロセンの窒素は他の金属に配位可能である。コバルトポルフィリンにピリジンやイミダゾールが軸配位した錯体は光に安定であるのに、アザフェロセンが配位した錯体は中心金属が光還元されることから、近年アザフェロセンを配位子とする錯体の物理化学的性質の研究が進められている。本研究では、5,10,15,20-テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポルフィリン鉄にアザフェロセンが配位した $\text{Fe}(\text{tfpp})(\text{AF})_2$ について酸化状態及び運動状態を検討した。

【実験】アザフェロセンの合成は通常の方法で行なった。 $\text{Fe}(\text{tfpp})(\text{AF})_2$ はテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポルフィリンクロライドとアザフェロセンをクロロホルム中で混合することにより得た。得られた結晶は赤紫板状結晶と青紫針状結晶であった。メスバウアースペクトル、電子スペクトルの測定は通常の方法により行なった。

アザフェロセンの場合と同様に、2,4-ジメチルアザフェロセン分子もポルフィリンの上下から配位することを期待したが、合成できなかつた。これはメチル基の立体障害のためであると考えられる。

【結果と考察】赤紫結晶と青紫結晶の電子スペクトルの測定を行なった。それぞれの結晶をクロロホルムに溶解し、その溶液に紫外線を数分づつ照射してから測定した。赤紫結晶の紫外線照射によるスペクトルの変化は、既に報告されている結果と一致した。青紫結晶のスペクトルは赤紫結晶の場合と異なつたが、ある程度以上紫外線照射すると、赤紫結晶も青紫結晶も同じスペクトルとなり、これは原料の $\text{Fe}(\text{tfpp})\text{Cl}$ と一致した。

赤紫結晶の80Kでの ^{57}Fe メスバウアースペクトルを図に示す。二組のダブルレットが観測され、そのパラメータよりアザフェロセン部分とポルフィリン部分と判断された。その強度比は2:1に近い。しかし、温度上昇と共にアザフェロセン部分の強度が相対的に弱くなった。これは温度上昇と共にアザフェロセン部分の振動が激しくなつたためである。

青紫結晶においても80Kで類似の ^{57}Fe メスバウアースペクトルを与えた。この結晶でも $\text{Fe}(\text{tfpp})(\text{AF})_2$ に対して二つのAFが配位していると考えられた。

赤紫結晶のヨウ素塩の80Kにおける ^{57}Fe メスバウアースペクトルを図に示す。アザフェロセン部分のダブルレットはほとんど変化していないのに対し、ポルフィリン部分のダブルレットは酸化後大きく変化していることが分かる。またこのパラメータは他の鉄ポルフィリンにアザフェロセンが配位した錯体で中心の鉄が三価のものに対する文献値と近い値をとつた。このことからヨウ素によってポルフィリン部分の鉄が酸化され三価になつたと考えられる。

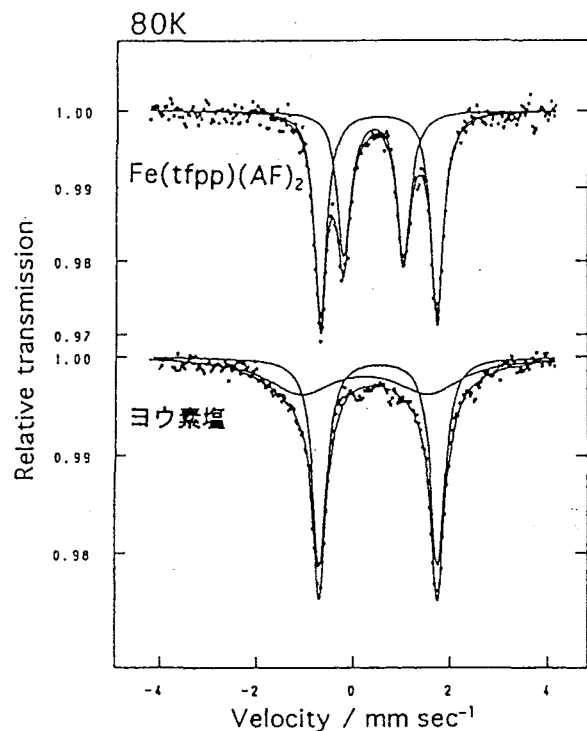
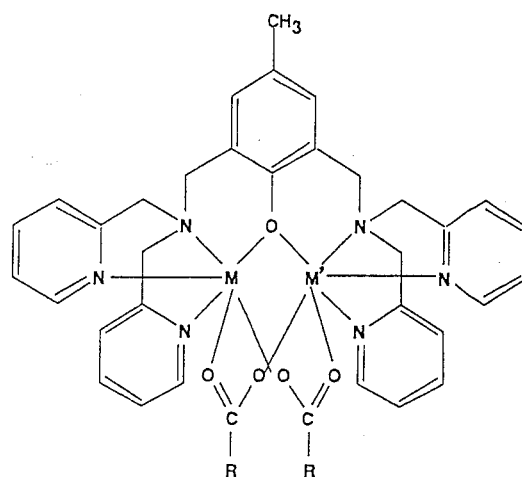


図 $\text{Fe}(\text{tfpp})(\text{AF})_2$ の赤紫結晶及びそのヨウ素塩の80Kでの ^{57}Fe メスバウアースペクトル

(九大理) ○矢野 弥生・真子 輝明・関谷 博・前田 米藏

(序) 多環カルボン酸誘導体を架橋配位子 RCOOH とした右図に示される錯体 $[MM'(bpmp)(RCOO)_2]X_2$ ($X: BF_4, ClO_4$) を合成し、分子内で架橋配位子の芳香族環の面をスタッキングさせることにより分子内エキシマーを形成させる。この分子内エキシマー形成と中心金属イオンとの関係について調べた。また、鉄原子間の電子移動速度についてはメスバウアー分光法を用いて調べた。



(実験) 1-及び 2-ナフタレンカルボン酸(1-napca, 2-napca)、1-及び 2-ナフタレン酢酸(1-napace, 2-napace)、1-及び 2-アントラセンカルボン酸(1-anca, 2-anca)あるいは 1-ピレンカルボン酸(1-pyca)を架橋配位子とした錯体 $[Fe_2(bpmp)(RCOO)_2]X_2$ 及び 1-ピレン酢酸(1-pyace)を架橋配位子とした $[MM'(bpmp)(1-pyace)_2]X_2$ ($M, M': Fe, Zn, Co$) を合成した。鉄錯体についてはメスバウアー分光法を用いて鉄原子間の電子移動速度を調べた。また、これらの錯体のアセトニトリル溶液中の蛍光スペクトルを測定し、エキシマー蛍光の濃度依存性、温度依存性を調べた。

(結果及び考察) 1-napca, 2-napca, 1-napace, 2-napace, 1-anca, 2-anca, 1-pyca の鉄(II,III)錯体では分子内及び分子間のエキシマー蛍光は観測されず、 $[MM'(bpmp)(1-pyace)_2]X_2$ ($M, M': Fe, Zn$) でのみ観測された。1-pyca では観測されず、1-pyace で観測された要因としてメチレン鎖の導入によりピレン環が動きやすくなり、ピレン環のスタッキングが容易になったことが挙げられる。また、メチレン鎖の導入により、錯体分子内のみならず分子間のエキシマー形成が観測された。図に $[Fe_2(bpmp)(1-pyace)_2](BF_4)_2$ 及び $[ZnFe(bpmp)(1-pyace)_2](ClO_4)_2$ のアセトニトリル溶液中の単量体とエキシマー蛍光の強度比を濃度に対してプロットした。いずれも直線性が見られ、濃度 0 に外挿した値はほとんど同じであるが直線の傾きは鉄(II,III)錯体の方が大きかった。

また、金属間の電子移動速度については 1-anca, 2-anca の錯体ではメスバウアー分光法の観測時間 10^{-7} s と比較できるほど速く、その他の錯体では電子移動速度は 10^{-7} s より遅かった。

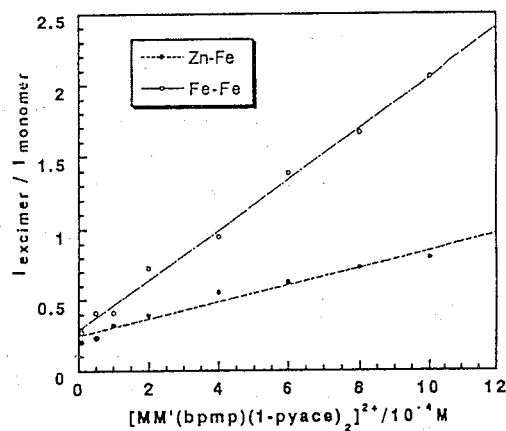


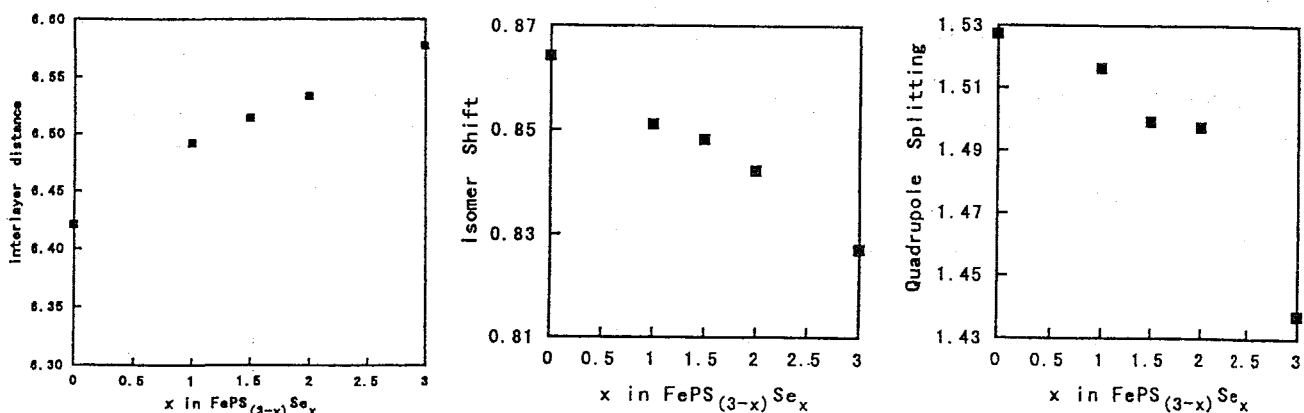
図 $I_{excimer}/I_{monomer}$ の濃度依存性

(甲南大・理) ○酒井 宏 山崎隆志 町田信也 重松利彦

【はじめに】 FePS₃ および FePSe₃ は共に層状構造を有するが、結晶系は前者が単斜晶(C2/m)であるのに対し後者は六方晶(R $\bar{3}$)である。この構造の違いは、層をなす ab 面に対して c 軸は、前者が 107.2° 傾いているのに対し、後者は直角である。本研究はそれらの固溶体 FePS_{3-x}Se_x(x=1,1.5,2)がどちらの構造をとるのか、また、その構造がメスバウアースペクトルにどのように反映されるのかについて検討した。

【実験】 FePS_{3-x}Se_x(x=0, 1, 1.5, 2, 3)はそれぞれの元素を所定量秤量し、石英管に真空封入後、電気炉でゆっくり加熱し、700°Cで1ヶ月間反応させた。試料の同定は、粉末 X 線回折により行った。メスバウアースペクトルの測定は、 α -Fe で校正後、通常の方法で室温と 80K で行った。

【結果と考察】 各試料の X 線回折パターンより、FePS₃ および FePS₂Se₁ は、単斜晶(C2/m)の構造をとり、FePS_{1.5}Se_{1.5}、FePS₁Se₂およびFePSe₃は六方晶(R $\bar{3}$) の構造をとっていることが明らかになった。結晶系は異なるものの、層間距離は Se の増加に伴いほぼ直線的に増加している。(Fig.1)このことは S 原子よりも Se 原子の方が原子半径は大きく、しかも S と Se とが均一に存在していると思われる。Fig.2 に FePS_{3-x}Se_x(x=0, 1, 1.5, 2, 3)の室温におけるメスバウアースペクトルから求めた異性体シフトおよび四極子分裂の値を示す。これらの化合物は、室温では常磁性なので四極子分裂による 2 本線が観測される。Fig.2 より明らかなように、S 原子を Se 原子で置換するにつれて異性体シフト、四極子分裂の値は共に減少する。このことは、Fe-S 結合に比べて Fe-Se 結合の方が共有結合性が大きいものと思われる。また、どの化合物にも線幅の広がりが見られないことから S と Se とが均一に存在していると思われる。このことは、先の X 線回折の結果と一致する。一方、80K におけるメスバウアースペクトルは、いずれも反強磁性への転移が見られ、反強磁性的に秩序化した線幅の広いスペクトルを示している。線幅の広がり、試料中の各 Fe 原子が感じる磁場の強さに違いがあるものと思われる。



SAKAI H., YAMAZAKI T., MACHIDA N., SHIGEMATSU T.

(甲南大・理) 酒井 宏 ○山崎隆志 町田信也 重松利彦

【はじめに】 以前我々は、本討論会で FePS₃-ピリジン層間化合物のメスバウアースペクトルについて報告した。今回は FePS₃ に γ-ピコリンをインターカレートし、その層間化合物の X 線回折パターンおよびメスバウアースペクトルについて報告する。

【実験】 FePS₃ は、それぞれの元素を所定量秤量し、石英管に真空封入後電気炉でゆっくり加熱し、700°C で 1 ヶ月間反応させることにより合成した。得られた試料を微粉末にするため、アルゴン雰囲気中でボールミリング(24h, 48h, 96h)をかけた。ピコリンの挿入はミリング 48h, 96h の試料をピコリン中に浸漬させ、真空封入後 140°C で 1 週間反応させた。メスバウアースペクトルの測定は、α-Fe で校正後、通常の方法で室温と 80K で行った。

【結果と考察】 種々の実験で得られた FePS₃-ピコリン層間化合物の粉末 X 線回折パターンを Fig.1 に示す。通常得られた結晶にインターカレートした場合は、一番下のパターンが得られ、●で示す FePS₃ のピークが観測された。そこで、試料を乳鉢で砕き、微粉末にしてピコリンをインターカレートすると、下から二番目の図のように、入った部分の強度の方が大きくなっていった。このことから、結晶を細かくし、結晶中に欠陥を作ることにより、インターカレートされやすくなるのではと考えた。試料に 48h および 96h ミリングをかけ、ピコリンをインターカレートしたものの X 線回折パターンがその上の二つの図である。どちらの図も原料の FePS₃ のピークが見られないことから、完全にインターカレートされている。重量測定より、インターカレートされたピコリンは FePS₃ 1 分子に対して 1/2 分子挿入されており、ピリジンの場合の 2/3 に比べ減少した。また、X 線回折パターンから求めた層間距離は、11.90 Å であり、ピリジンの場合の 12.13 Å に比べ小さい。Fig.2 に、FePS₃-ピコリン層間化合物と FePS₃-ピリジン層間化合物のメスバウアースペクトルを示す。どのスペクトルでも 3 種類の鉄イオンが存在し、また、スペクトル自身もよく似ている。

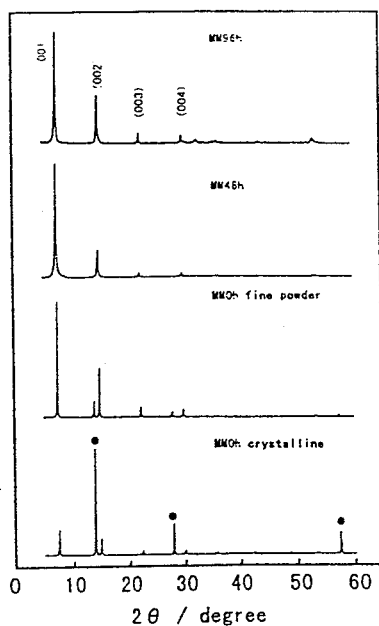


Fig.1 X-ray diffraction patterns of FePS₃-Picoline intercalates.

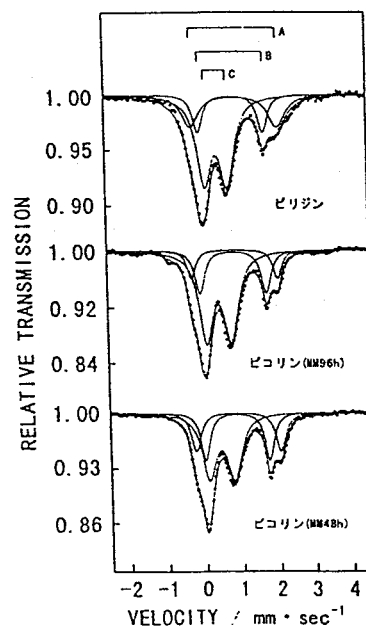


Fig.2 Mössbauer spectra of FePS₃-Picoline and FePS₃-Pyridine intercalates at RT.

SAKAI H., YAMAZAKI T., MACHIDA N., SHIGEMATSU T.

(九大理) 西田 哲明

[はじめに] 酸化物ガラスにプローブとして導入した鉄イオンは多くの場合、ガラス骨格を構築するイオン (NWF) と置換する。西田はこれまで、導電性ガラスなどニューガラスのメスバウアー研究から、以下の三つの実験則を見いだしている[1]。

○実験則その1 ○ 鉄やスズがガラス骨格を構築する場合にはデバイ温度が280K以上であるが、これらのイオンが骨格の隙間に存在する場合は270K以下となる。

○実験則その2 ○ 鉄やスズが骨格を構築する場合は放射線照射により還元されるが、骨格の隙間に存在する場合には酸化される。

○実験則その3 ○ ガラス転移温度 (T_g) がメスバウアースペクトルの四極分裂 (Δ) に比例する ($T_g - \Delta$ 則 (1990))。Fe(III) が四面体骨格を構築する場合は直線の傾きは約680となり、八面体骨格を構築する場合には260となる。これに対して、Fe(III) がガラス骨格の隙間に存在する場合には傾きは極めて小さな値(35)となる。

これらの実験則はいずれも、マクロなガラス物性がミクロな局所構造により決定されることを示しており、新規アモルファス材料を開発する際には重要な情報や指針を与えてくれる。

本研究では、「実験則その3」の検証を目的として、鉄イオン濃度の異なるニューガラスを調製し、それらの示差熱分析 (DTA) とメスバウアースペクトルの測定を行った。

[実験] $10K_2O \cdot (90-x)V_2O_5 \cdot xFe_2O_3$ ガラス (Fig. 1中に○で示す) と $25K_2O \cdot (75-x)V_2O_5 \cdot xFe_2O_3$ ガラス (●) は試薬特級の K_2CO_3 , V_2O_5 および Fe_2O_3 を精秤し、混合後 $1050^\circ C$ で1時間熔融し、これを氷水で急冷することにより調製した。 $60CaO \cdot (40-x)Al_2O_3 \cdot xFe_2O_3$ (■) および $60CaO \cdot 10BaO \cdot (30-x)Al_2O_3 \cdot xFe_2O_3$ ガラス (□) の調製の際には、 $CaCO_3$, $BaCO_3$, $Al(OH)_3$ および Fe_2O_3 を用いて $1550^\circ C$ で2時間熔融した。 $60CaO \cdot (40-x)Ga_2O_3 \cdot xFe_2O_3$ (Δ) および $50CaO \cdot (50-x)Ga_2O_3 \cdot xFe_2O_3$ ガラス (\blacktriangle) も $1550^\circ C$ で2時間熔融することにより調製した。 $20K_2O \cdot (80-x)(2SiO_2 \cdot B_2O_3) \cdot xFe_2O_3$ ガラス (\diamond) は $1300^\circ C$ で2時間熔融後調製した。

[結果と考察] これらのガラスのメスバウアースペクトルはいずれもFe(III)による常磁性ダブルレットを示す。 $T_g - \Delta$ 則から、Fe(III)の四極分裂が大きくなるほど(すなわち鉄イオンサイトの歪みが大きくなるほど)ガラス転移温度が高くなると予想される。Fig. 1に示したニューガラスの測定結果はすべて、 T_g と Δ の間に直線関係が成立することを示しており、直線の傾きは680~690となる。これらの結果は、Fe(III)がその濃度に関係なく、ガラスの局所構造を精度よく反映することを示している。

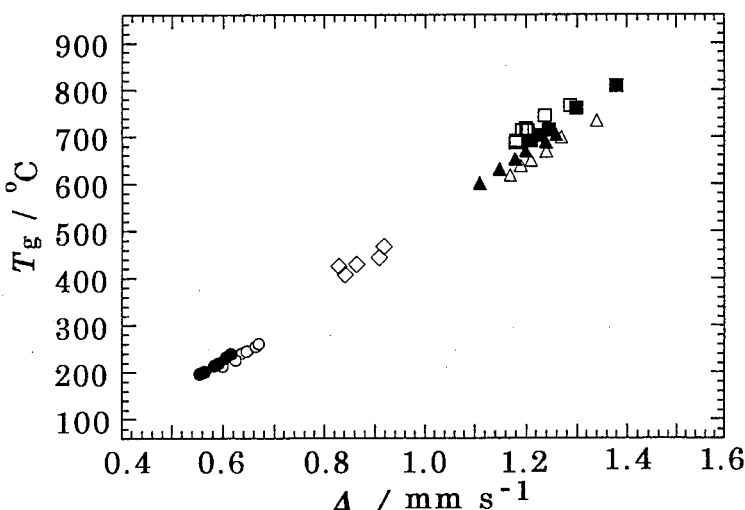


Fig. 1. A plot of T_g vs. Δ for "new glasses"

[1] "Mössbauer Spectroscopy of Sophisticated Oxides", Akadémiai Kiadó (Budapest), 1997, ch. 2; *J. Non-Cryst. Solids*, **177**, 257 (1994) など

理研加速器施設の重イオン加速器からの短寿命不安定核を、ビームとしてそのまま直接試料に打ち込む本実験においては、注入時におけるプローブ核のエネルギーが核子あたり数十 MeV と非常に高く、従来の低エネルギーイオン注入（注入エネルギー：数 100keV、注入線量： $>10^{12}$ atom/cm²）に比べ、より深く（数 100 μm ~1mm）かつ極めて低濃度で固体中に注入される。したがって、プローブ核が減速して試料内に止まる間に形成するトラックや電子捕獲過程等に伴う結晶構造の変化や高イオン価状態、新しい化学種の生成などに関するプローブ核自身およびその周囲の局所環境についてこれまでにない新しい情報を得ることができると予想される。さらに、実験に利用した ^{57}Mn は半減期 1.45 分で ^{57}Fe に β 壊変するので、励起状態の ^{57}Fe をプローブとする実験と比較して、観察している現象の時間スケールが大きく異なり、注入から約 2 分経過した ^{57}Fe (^{57}Mn) やその周囲の情報を得ることができるという特徴を合わせ持つ。

理研リングサイクロトロンで加速した一次ビーム $^{59}\text{Co}^{24+}$ ($E = 80$ MeV/nucleon) を Be ターゲットに照射し、入射核破碎反応により生成された不安定核を RIPS を用いて二次ビーム ^{57}Mn のみを分離・収束した。RIPS による分離後毎秒 2×10^5 個の ^{57}Mn を得た。適当な厚みの減速材を通してエネルギーを低減し、試料に注入した。今回の実験では、Al 板（厚さ 135 g/mm²）と単結晶 Si（厚さ 117 g/mm²）を試料とした。

Al（試料温度 30K）と単結晶 Si（試料温度 24K）に ^{57}Mn を注入して測定した ^{57}Fe メスバウアースペクトルを図 1 (a)(b) に示す。得られたスペクトルは非常に低い計数率のためスペクトルの統計精度が十分ではないが、Al では一成分の共鳴ピークからなり、解析により I.S. = -0.53 mm/s を得た。このメスバウアーピークは、I.S. の値からクーロン励起を利用した実験での置換格子位置を占める ^{57}Fe 原子に対応すると考えられるが、準安定状態としての格子間位置を占める Fe 原子の存在は認められなかった。一方、Si 試料では Al とは異なり I.S. = -1.0 mm/s (Fe-I) および 0.1 mm/s (Fe-II) の 2 成分のピークが観測された。これらの共鳴ピークは、Fe-I が格子間位置を、Fe-II は置換格子位置をそれぞれ占める Fe 原子に対応すると考えられる。今回の実験結果を、これまでの ^{57}Co イオン注入やクーロン励起による結果と比較し、議論する。

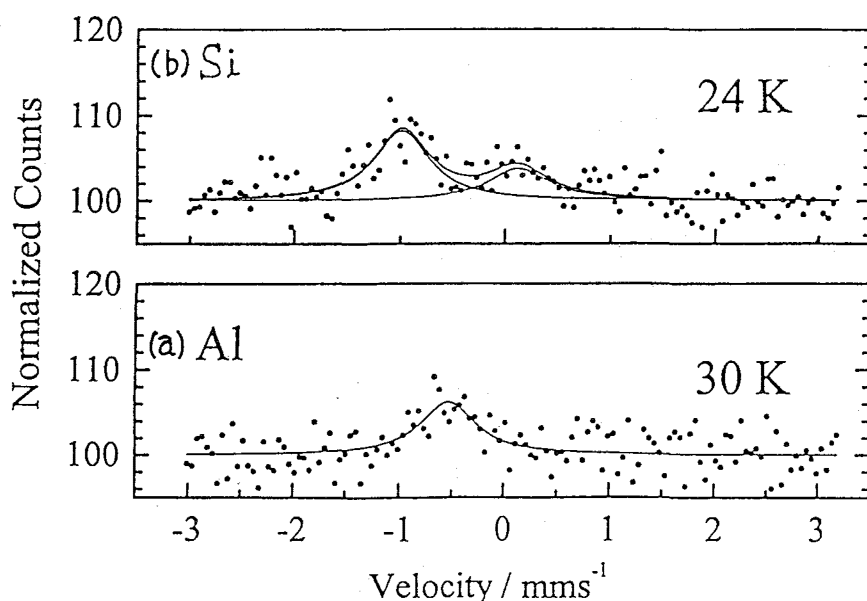


Fig. 1 In-beam Mössbauer spectra of ^{57}Fe (^{57}Mn) in Al and Si at low temperatures.

(都立大院理・理研*) ○秋山和彦・末木啓介・澤知美・菊地耕一・中原弘道・片田元己・安部静子*・安部文敏*

<はじめに>

本研究ではマルチトレーサーを用い、23種の元素について内包フラーレンの生成の可能性やHPLC溶離挙動を調べた。現在、金属内包フラーレンとして2族のアルカリ土類金属元素及び3族の希土類元素が報告されており、これらの元素を内包したフラーレンについては様々な物性が明らかになってきている。しかしながら、他の族の元素を内包したフラーレンについてはこれまでに報告はなく、その生成量の見積もりや、HPLC溶離挙動等も分かっていない。マルチトレーサーでは核破砕反応によって生じた非常に多くの核種を同時にモニターし、定量することが可能である。本研究では、このマルチトレーサーを用いて多種類の元素について内包フラーレンの生成状況を調べ、内包される元素についてはその内包フラーレンのHPLC溶離挙動などに関する知見を得ることを目的とした。

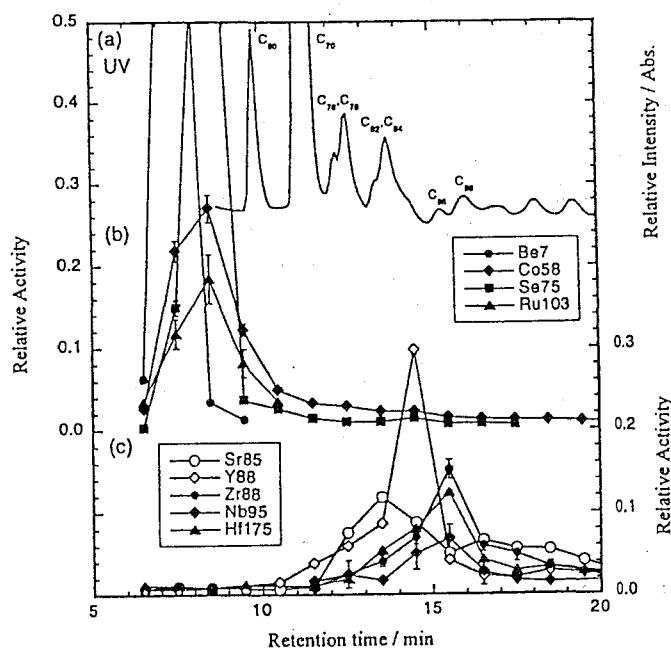
<実験>

本実験で用いたマルチトレーサーは理研リングサイクロトロンによるAuターゲットの ^{12}C 重イオンビーム照射により作成した。照射したAuターゲットを王水に溶解し、これを乾固させた後、酢酸エチルによる溶媒抽出によってAuを取り除きマルチトレーサー溶液とした。この溶液を乾固した後、エタノールを加え、これにキャリアーとして $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ を溶解させた。この溶液に $10 \times 10 \times 60 \text{mm}$ の多孔質炭素を浸透させ、 100°C で5時間乾燥後、 1200°C にて3時間焼結させマルチトレーサーを含むフラーレン生成用炭素棒とした。

この炭素棒を電極とし、放射性物質取り扱いのために特別に作成したチェンバー内でアーク放電を行い金属フラーレンを含むすずを作成した。このすずを回収するため、 CS_2 溶媒でチェンバー内を清掃し、ここに溶けたフラーレン成分をろ過により精製した。また、残さのすずを1,2,4-トリクロロベンゼンを用い8時間還流し、 CS_2 にて抽出のできなかったフラーレン成分を再抽出した。異なる溶媒で抽出された粗フラーレン(以降クルードと呼ぶ。)の放射能を測定し、クルード中の金属元素の定量を行った。次に、このクルードについて CS_2 を用いた5PBBカラム展開と、トルエンを用いたBuckyprepカラム展開を行い、HPLC溶離挙動を調べた。

<結果>

本実験の結果、以下のような知見を得ることができた。第1にクルードの放射能測定から、4族、5族のZr、Hf、V、Nb等のクルード中の存在量は希土類元素のおよそ1/10程度、7族、8族、9族のRe、Ru、Irは希土類元素の1/100程度である事が分かった。第2に CS_2 を用いた5PBBカラム展開におけるHPLC溶離挙動(右図)から第4族のZr、Hf、第5族のNbについて今回新たに保持時間15.5分にこれらの金属フラーレン由来のピークが確認できた。これらの詳細については当日発表する。



(都立大院理・京大原子炉¹・電通大²・理研³) ○佐藤渉・末木啓介・
菊地耕一・鈴木信三・阿知波洋次・中原弘道・大久保嘉高¹・浅井吉蔵²・
安部文敏³

【はじめに】

フラーレンは炭素の五員環と六員環のネットワークが球殻状に閉じた特異な構造をもつ炭素の新しい同素体である。C₆₀の発見^[1]以来、構造、物性、また機能性材料としての応用面等、多角的にこれらの分子に関する研究が行われてきている。本研究ではこの炭素の球殻にLa原子がとりこまれたLa内包フラーレンを研究対象とし、 γ - γ 摂動角相関法によってこの分子の物理的・化学的性質を探索した。

【実験】

酸化ランタン混合炭素棒のアーキ放電によって生成した煤からフラーレン成分を溶媒抽出し、2段階の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で目的化学種であるLa₂@C₈₀を単離精製した。固体粉末状の試料を日本原子力研究所 JRR-3M 及び京大原子炉にて中性子照射 (中性子束 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、照射時間 5~28 時間) し、放射性 ¹⁴⁰La¹³⁹La@C₈₀を生成した。放射線効果やホットアトム効果によって壊れた成分を除去するため、再びHPLCにて精製し、時間微分型摂動角相関測定を行った。カスケード γ 線の検出には時間分解能に優れたBaF₂シンチレーションカウンターを採用し、4つの検出器で180°方向と90°方向の遅延同時計測を行った。2本のカスケード γ 線の角相関の時間変化[A₂₂G₂₂(t)]を追うことによってプローブ原子核が感じる核外場から摂動の様子を観測し、系の動的挙動に関する知見を得た。

【結果と考察】

角相関の時間変化を観測したところ、各データが温度に依存していることが明らかとなった^[2]。この温度依存性を詳細に調べるため、各温度条件に最適と思われる理論式を用いて最小自乗法によってそれぞれのデータのフィッティングを行った。

図1に示すように、高温領域 (200~423K) ではCe原子核と核外場との相関時間に一樣な温度依存性が見られた。この傾向は160K付近で急激に変化し、この温度から40K付近までは一転して温度依存性がほとんど見られない。これらの解析結果はCe@C₈₂の場合と同様に^[3]、以下のことを示唆している：1)高温領域では分子は熱運動をしている。2)この熱運動は160K付近で凍結する。3)分子運動の凍結温度以下での温度依存性のない動的摂動は、¹⁴⁰Laの β 壊変に伴う反跳効果に誘起されたCe原子の分子内運動によるものである。

低温領域 (10~20K) では、Ce原子核と核外場との電気四極相互作用による静的摂動を示唆するA₂₂G₂₂(t)の挙動が観測された。すなわち、この温度領域では上記の運動がほぼ凍結しているものと考えられる。また、低温領域でのフィッティングによって求められたプローブ原子核位置での電場勾配は、 $|V_{zz}| = (2.3 \pm 0.4) \times 10^{23} \text{ V/m}^2$ であった。

【参考文献】

- [1] Kroto, H. W. *et al.* Nature **318**, 162 (1985).
[2] Sato, W. *et al.* Phys. Rev. B in press.
[3] Sato, W. *et al.* Phys. Rev. Lett. **80**, 133 (1998).

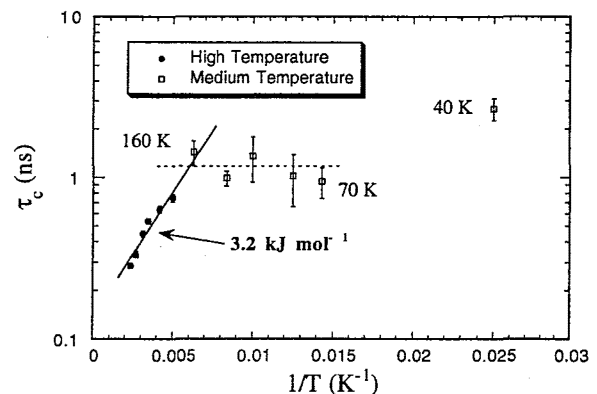


図1. Ce原子核と核外場との相関時間の温度依存性

SATO, W., SUEKI, K., KIKUCHI, K., SUZUKI, S., ACHIBA, Y., NAKAHARA, H., OHKUBO, Y., ASAI, K., AMBE, F.

(都立大理) ○末木啓介, 秋山和彦, 菊地耕一, 中原弘道

[はじめに]

昨年の APSORC'97 において(n,γ)反応によって生成した放射性核種がβ壊変し、更に放射性核種になる系を用いて内包される金属の元素変化が金属内包フラーレンの安定性にどのような影響を与えるか報告した[1]。M@C₈₂の金属内包フラーレンでM=Sm, Gd, Ybを中心にして¹⁵⁵Sm(2+)→¹⁵⁵Eu(2+), ¹⁶¹Gd(3+)→¹⁶¹Tb(3+), ¹⁷⁷Yb(2+)→¹⁷⁷Lu(3+)の3つの系で元素変化を調べ、内包される金属が同じ価数を持つときは安定であるが、2+から3+へと変化するときには不安定になることを示した。この現象がもたらす効果と新たにマルチトレーサーを用いた金属内包フラーレンの合成から¹⁴⁶Gd(3+)→¹⁴⁶Eu(2+)系が得られたのでEC壊変での同様な検討を行った。

[実験]

¹⁷⁷Yb(2+)→¹⁷⁷Lu(3+)系は、Yb@C₈₂の Buckyprep カラムで分けられる2つの異性体を単離したままの試料とその試料にC₆₀を混ぜたものを準備してKURの気送管で30分照射を行った。その試料をすぐに5PBBカラム、溶媒CS₂を用いてHPLC分画した場合と¹⁷⁷Ybが十分に壊変するのを待って同様の処理を行い分画試料についてGe検出器でγ線測定を行いそれぞれの放射性核種の溶離挙動を調べた。この実験では別に用意したLu@C₈₂についても同様の実験を行った。

¹⁴⁶Gd(3+)→¹⁴⁶Eu(2+)系は、マルチトレーサーを用いて放射性金属内包フラーレンを合成する実験を行い¹⁴⁶Gdの金属内包フラーレンが得られた。この試料を5PBBとBuckyprepの2つのカラムによる分離実験から生成しているものがほとんど¹⁴⁶Gd@C₈₂であることが確認された。この試料をフラーレン合成から40日以上経ってからBuckyprepとBuckyclutcherの2つのカラムについてHPLC溶離挙動を調べた。その分画試料をGe検出器によってγ線測定して¹⁴⁶Gdと¹⁴⁶Eu(フラーレンケージ内で¹⁴⁶GdがEC壊変した後)の核種の挙動を得た。

[結果と考察]

¹⁷⁷Yb(2+)→¹⁷⁷Lu(3+)系は、5PBBカラム溶出の結果から図1に示すような¹⁷⁷Luの異常な挙動から元素変化によって多くのフラーレンは化学反応(重合、酸化)を起こすと考えられる。また、¹⁴⁶Gd(3+)→¹⁴⁶Eu(2+)系は、2つの異なるカラムでHPLC溶離挙動を調べ、図2に示すように¹⁴⁶Gd@C₈₂とは異なる位置に¹⁴⁶Eu@C₈₂が観測され、それはEu@C₈₂で期待される位置であることが確認された。

これらの結果を基に金属内包フラーレンの安定性およびフラーレンの籠の種類などの問題を含めて議論する予定である。

[参考]

[1] K. Sueki et al., APSORC'97 A09 (Kumamoto, Oct. 1997).

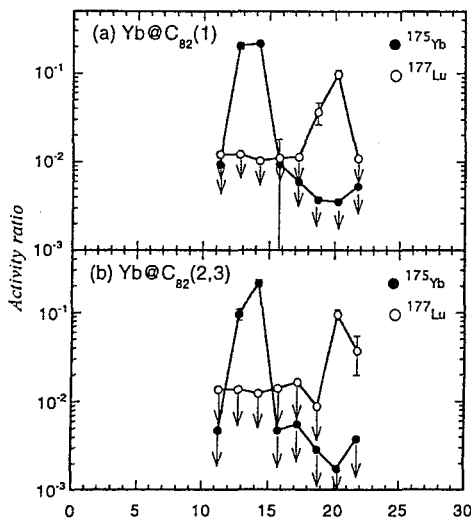


図1 HPLC溶離挙動 (5PBBカラム, CS₂溶媒)

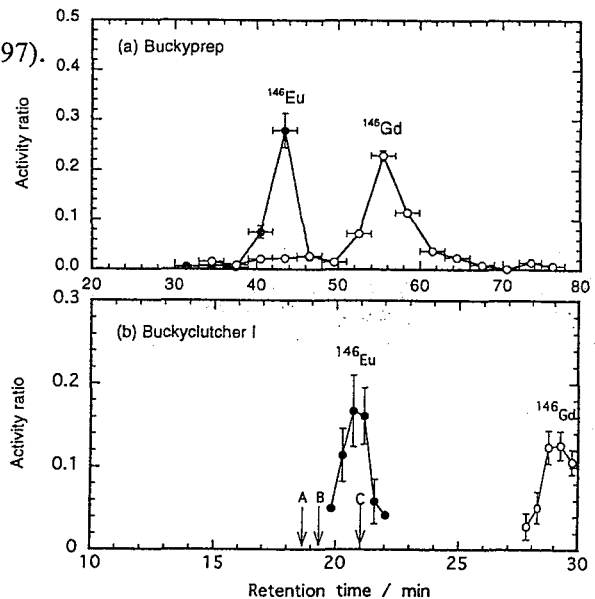


図2 ¹⁴⁶Gd@C₈₂, ¹⁴⁶Eu@C₈₂のHPLC溶離挙動

(高エネ機構放射線科学センター、東北大核理研¹、NTT光エレクトロニクス研²)

○榎本和義、大槻 勤¹、伊藤 寛、鹿野弘二²

【はじめに】これまで、フラーレンや有機試薬を中心に反跳法によるC-11標識化合物の調製について報告してきた。一般に短寿命核種を標識するは目的化合物に化学的に付加させる方法がとられている。これに対し、反跳法では複雑な化合物そのものを簡便に標識できることから、目的化合物をトレースするうえで有効であると考えられる。反跳法を利用して標識化合物を調製するには、いかに効果的に目的の化合物を標識し、迅速に分離するかが重要である。今回は、主に2、3環式芳香族化合物について電子ライナックやサイクロトロンにおいて照射後、昇華法および高速液体クロマトグラフによる分離を試み、核反応で生成したC-11がどの程度置換されうるかについて調べることにした。

【実験】試料は2環式化合物としてナフタレン誘導体、3環式化合物ではアントラセン、フェナントレン、フルオレン、アセナフテン、アセナフチレンなど、4環式化合物としてピレン選んだ。

¹¹Cの製造に¹²C(γ, n)¹¹C反応を利用する標識実験は、東北大学原子核理学研究施設において行い、電子ライナックで30MeVに加速された電子線(平均電流100 μ A)からの制動放射線を試料に照射した。常圧で水冷下20分間照射した。また、¹¹B(p, n)¹¹C反応による標識実験は高エネルギー加速器研究機構のSFサイクロトロンのRI製造コースにおいて行った。各試料は反跳源となるホウ素粉末と均一に混合したものをアルミニウム箔に包装し照射した。陽子エネルギー13MeV、電流値0.1 μ A、照射時間20分間であった。照射は真空中または試料表面にヘリウムを吹きつけながら行った。

照射後、昇華分離したものとしめないものそれぞれについてHPLC分離を行った。分離にはODSカラムを用い、溶離液は2環式化合物に対しては、20mM KH₂PO₄/メタノール(55:45)、3、4環式化合物に対しては、水/アセトニトリル(20:80)を用いた。分取カラム、分析カラムでそれぞれ流速は6および2mlとした。化合物の検出は可視紫外分光器、放射能の検出はBGO検出器を用いた。

【結果】サイクロトロン照射ではホウ素が試料と混合されている。サイクロトロン照射後、混合したホウ素を取り除くためミリポアフィルターにてろ過したが、ラジオクロマトグラムのバックグラウンドを下げるには、昇華分離を併用したほうがよいことが分かった。ホウ素の混合の影響を調べるため、混合比を変えて照射したが、生成化合物に特段の変化はなかった。このため、通常は試料とホウ素の混合比は4:1とした。また、ホウ素を混合したものを電子ライナックでも照射したが、混合による生成化合物への影響は認められなかった。サイクロトロンでは、真空およびヘリウム雰囲気下での照射を行ったが、生成化合物に著しい違いはなかった。化合物中の不純物を除くため分取HPLCで精製したもの、および微量の不純物を含んだものそれぞれを照射したが、ラジオクロマトグラムには大差ないことが分かった。電子ライナックとサイクロトロンそれぞれで照射した試料でほぼ同様のラジオクロマトグラムが得られ、いずれの照射においてもC-11標識化合物は核反応で生成した¹¹Cが反跳エネルギーで飛び出した後、化合物中の炭素と置換することにより生じることが確かめられた。1ナフトール、2、ナフトールでは先のオキシンの結果と同様、親化合物以外にも一つの標識化合物が生成した。これに対し、ナフタレンジオール類では複雑なラジオクロマトグラムが得られた。

【まとめ】一般に多環芳香族化合物では¹¹Cが容易に導入できる場合が多いことが確かめられた。しかし、OH基をもつ誘導体の方が生成化合物の種類が少なく、より単純なクロマトグラムを与える傾向がみられた。昇華法は不純物の除去に有効で、HPLCの負荷を軽減するうえでも有効であった。

市販の標識化合物はベータ壊変核種であるため、分離後に液体シンチレーション検出器で測定する方法が一般的であり、化合物のオンライン測定や位置測定は行い難い。これに対し、陽電子壊変核種を化合物に標識できれば、その分離状況の動的観察やRIの分布測定も容易になることが期待される。

(筑波大 化) 荘司 準

【はじめに】 大環状金属錯体のあるものは、その π 電子共役などからくる安定度のため、耐放射線性に優れ、加速器がさほど普及していなかった原子炉利用の初期には、この種の錯体の原子炉による熱中性子照射の際の反跳効果を使って、日常需要の多い短寿命核種について比較的高比放射能の製品を供給していた時期があった。その後大型の各種加速器が多くの場所で定常稼動状態に入ったため、さまざまな核種が容易に無担体状態で得られるようになり、上述のようなことはあまり省みられなくなった。近年フタロシアニンやポルフィリン錯体などの大環状金属錯体に水溶性置換基を導入することが多く試みられ、その結果照射後の化学処理は非常に容易になってきているので、その点を考慮してこれらの水溶性大環状金属錯体が今一度前述のような意味で RI 製造に利用出来ないか、実験的に確かめることにした。

【実験】 深田の方法(日化誌、75、378、1954 ほか)に従って、コバルトおよび銅のフタロシアニンテトラ(4)−スルホン酸−水素三アンモニウムを合成した。

数十mgのこれら粉末試料を立教炉のF孔で2時間ドライアイス温度で照射した。

照射試料を水に溶解し、一定量をそれぞれ陰陽イオン交換樹脂カラムに通し、錯体部分と金属イオン成分に分離し、各々の γ 線スペクトルを測定した。コバルト試料については、1-ニトロソ-2-ナフトールを用いた比色分析により、一方銅試料については放射能のなくなるのを待って ICP 発光分光分析により、それぞれの元素を定量した。

【結果と考察】 試料の合成については、純品を得るのはかなりの修練が必要といえるであろう。照射後の試料の化学分離は、水による溶解ならびにイオン交換分離ともにまことに迅速かつ容易であった。

コバルト錯体では、 ^{60}Co でみたところでは、錯体フラクション (Retention) に約 2 %、陽イオン部分に約 98 % 分布し、後者での濃縮係数は、4 以上と判定された。

銅錯体では、 ^{64}Cu についてであるが、錯体フラクションに約 1.5 %、陽イオン部分に約 98.5 % であり、後者での濃縮係数は 2 以下であった。

陽イオン部分に大部分の放射能が来るのは、予想通りであったが、そこでの濃縮係数の低さには全く驚きであった。これらの錯体を合成する際、少し過剰の金属を加えるのが通例であるが、精製の段階でそれが除ききれなかったか、あるいは本質的にこれら錯体が放射線に不安定なのか、目下検討中である。

SHOJI, H.

(東大院工) ○中田 弘太郎、長崎 晋也、田中 知、鈴木 篤之
(原研東海) 田中 忠夫、坂本 義昭、小川 弘道

【緒言】高レベル放射性廃棄物の地層処分安全評価を行う場合、天然に存在する鉱物による放射性核種の吸着、遅延現象を解明することは重要である。高レベル放射性廃棄物から漏洩する核種の中でもネプツニウム(Np-237)は、その長い半減期や化学的安定性から長期の放射線的毒性を支配する最も重要な核種の一つである。また、鉄酸化物は地中に多く存在し、その吸着容量も大きいことから核種の吸着に関して中心的な役割を果たすと考えられる。

そこで本報においては、Np の鉄酸化物に対する吸着挙動について、特に吸着挙動と吸着速度との関係付けという観点から検証し、さらに既往の研究[1]において指摘されてきた吸着時における Np 還元の可能性の妥当性を吸着速度から検討したので報告する。

【実験】

〔吸着・脱着実験〕吸着実験は吸着固相としてマグネタイト(Fe_3O_4)、ヘマタイト(Fe_2O_3)を用いてバッチ法により行い、吸着前後の液相の濃度を γ 線検出器によって測定することで吸着量を評価した。脱着実験では、吸着実験後の固相に対し、純水、1M 塩化カリウム溶液、0.1M シュウ酸カリウム溶液による逐次脱離を行い、脱離溶液中の Np 濃度を測定することで脱着量を評価した。

〔吸着の時間依存性〕マグネタイトとヘマタイトを含む溶液の pH を 3 通りに(マグネタイト pH=5.75, 6.35, 9.54 ヘマタイト pH=4.36, 6.11, 8.41) 調整し、固相 10g に対し、液相 200ml で上記と同様に吸着実験を行った。所定の時間経過後、1ml ずつ液相をサンプリングし γ 線検出器により測定することで吸着量を評価した。

【結果と考察】吸着実験の結果(図1)よりマグネタイト、ヘマタイトそれぞれの系によって吸着の pH 依存性は異なることがわかった。また脱着実験の結果より吸着はごく弱い吸着、イオン交換型、アモルファス相取込型、結晶相结合型に大別でき、マグネタイトにおいてとヘマタイトにおいてではその吸着型の割合が大きく異なることがわかった。

吸着の時間依存性の結果(図2)から、これら吸着、脱着実験における相違が吸着速度と関連づけられる可能性を示唆することができた。また、マグネタイト、ヘマタイトいずれにおいても吸着は1時間以内にほぼ平衡に達することがわかった。

[1] R.E.Meyer, W. D. Arnold and F. I. Case: *US-DOE Report NUREG/CR-3389* (1984).

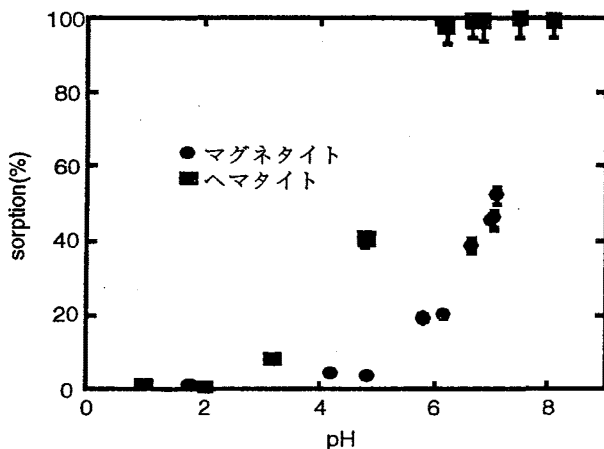


図1 吸着の pH 依存性

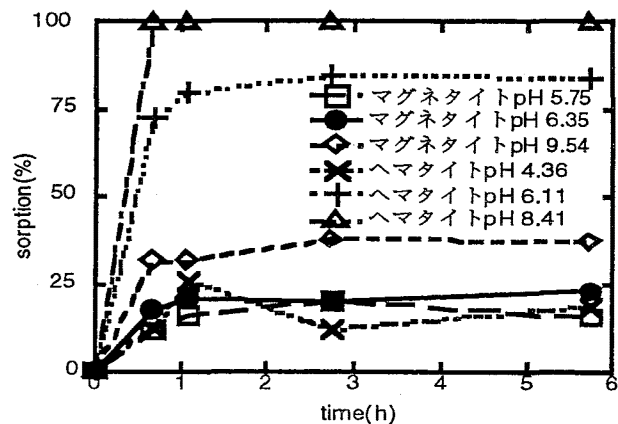


図2 吸着の時間依存性

(東大院工) ○長崎 晋也、中田 弘太郎、津島 悟、等々力 賢、
田中 知、鈴木 篤之

【緒言】高レベル放射性廃棄物の処分方法としては、ガラス固化したのちベントナイトなどから構成される人工バリア内に埋設するという地層処分が現在最も有力である。高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価を行う場合、とくに長期的な放射線の毒性を支配する Np-237 の影響が大きいと考えられている。Np は酸化性雰囲気地下水では 5 価が最も安定であるが、ベントナイト空隙水中で予測されるような還元性雰囲気下では 4 価として存在する。このため、Np(IV)とベントナイトとの相互作用を定量的に理解することは、高レベル放射性廃棄物地層処分の安全評価上重要な課題であると言える。

そこで本報では、Np(IV)のベントナイトへの吸着挙動をバッチ法により検討するとともに、Np(IV)イオンがベントナイトから放出される粘土系コロイド粒子と結合した場合の移行特性の変化についてカラム実験により検討したので報告する。

【バッチ実験】1ヶ月間蒸留水と接触させたベントナイト試料と Np(IV)溶液とを接触させ、pH = 6 ~ 10、イオン強度 $I = 0.01$ M、炭酸濃度 = 1×10^{-3} M に調整した。ただし、乾燥ベントナイト重量は 10 g、液相体積は 20 ml とし、Np 濃度は 1×10^{-7} M とした。吸着平衡後、分画分子量 10000 の限外フィルターで固液分離し、吸着比を評価した。実験は 25°C、窒素雰囲気下で行った。

【カラム実験】平均直径 8 μm の石英粉末を充填 (空隙率 0.4) した内径 5 mm、高さ 300 mm のガラスカラム内に、ベントナイト系コロイド粒子に Np(IV)を吸着された Np(IV)擬似コロイドならびに Np(IV)イオンを流し、カラム出口からの破過曲線を測定した。カラム実験は pH = 8.5、イオン強度 $I = 0.01$ M、炭酸濃度 = 1×10^{-3} M で行った。

【結果と考察】バッチ実験により測定した吸着比の pH 依存性によれば、pH = 6 から pH の増加にともない吸着比は上昇し、pH = 8.5 付近で最大となったあと減少することがわかった。この実験結果に表面錯体モデルを適用することで、Np(IV)の炭酸錯体である $\text{Np}(\text{CO}_3)_3^{2-}$ と $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{3-}$ の表面錯体形成の安定化定数が評価された。

カラム実験から得られた破過曲線を図 1 に示す。実効空隙体積の 3 倍の溶離液流入後も Np(IV)がイオンとして存在する場合には破過しないのに対し、擬似コロイドを形成した場合には有意な量が破過し、75% の Np(IV)が溶出することがわかった。バッチ実験により求めた Np(IV)の吸着比やベントナイトコロイドの Filtration 係数を用いて、破過曲線がシミュレートできることもわかった (図 1 中の実線)。

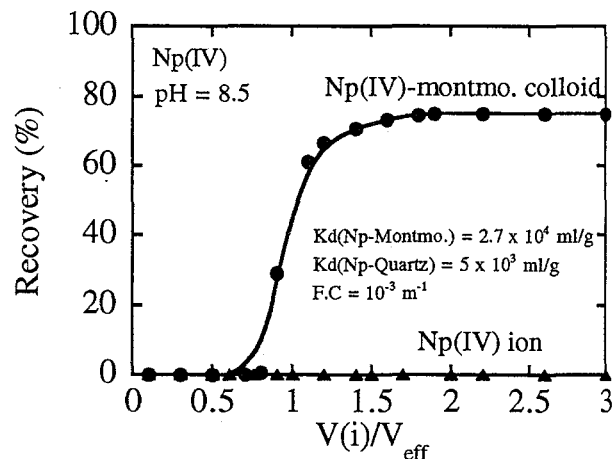


図 1 Np(IV)擬似コロイドと Np(IV)イオンの破過曲線。実線はシミュレーション結果

東大院工 ○津島 悟・長崎晋也・鈴木篤之

[はじめに] UO_2^{2+} の U=O 対称伸縮振動(ν_1 , ラマン活性) 波数は通常 870cm^{-1} に観測されるが、配位子との結合により短波数側にシフトすることが知られている。特に配位子の数と ν_1 波数の間には線形な関係が見いだされており^[1]、その理由としては配位子の結合とそれによる水和水の離脱が挙げられてきた。本研究では、配位子の数と ν_1 波数の関係についての量子化学的検討をおこない、U(VI) 錯体の振動波数解析における量子化学的手法の有効性の検証を行った。

[計算] 計算には、IBM 社の量子化学計算コード Mulliken を使用し、ab initio Hartree Fock 計算を行った。基底関数には 6-31G を使用し、U の計算には有効殻ポテンシャル(ECP) 近似を用いることで、相対論の考慮と計算時間の短縮を実現した。

[結果] 図 1 に Nguyen-Trung らが調べた U(VI) 錯体の ν_1 波数と配位子の数の関係を示す^[1]。この図より Nguyen-Trung らは、 ν_1 波数と配位子の数の間に線形な関係があるとし、その理由として水和水が配位子により置換された結果 U=O 結合力が弱くなることを挙げている。

このような線形性を解釈するために、量子化学計算により U(VI) 錯体の構造最適化とその ν_1 波数の計算を、まず水和水の存在を無視しておこなった。その結果を図 2 に示す。計算結果からは、全体として ν_1 波数と配位子の数の間に線形に近い関係が見られることが確認された。しかし、配位子の数が増すにつれ ν_1 波数の変化量は小さくなる傾向が見られる。

表 1 に、図 2 に使用したデータとその実測値との比較を示す。この表より、 UO_2^{2+} では計算値と実測値で 37% のずれがあるが、配位子の数が増すにつれ実測値と計算値のずれが小さくなるのが分かる。これは、配位子の数が増すにつれ、計算上「無視」される水和水の数が増すため、波数の値としては実測値に近づくものだと考えられる。さらに、配位子の数が同じ 1 個である $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 、 UO_2Cl^+ 、 UO_2F^+ の計算値と実測値のずれを比較するといずれも 28~29% と近い値を示しており、これは水和水を考慮しない計算でも、配位子の数が同じであれば実測値とのずれは配位子の種類に依らずに同じ程度であることを示している。水和水の存在を考慮した計算の結果については学会において報告する。
[1] C. Nguyen-Trung. et al., Inorg. Chem. 31, 5280 (1992)

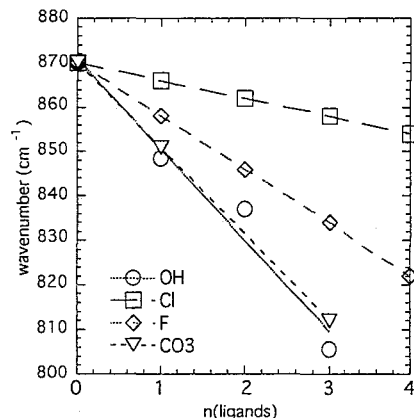


図 1. U(VI) 錯体の ν_1 波数と配位子数との関係^[1]

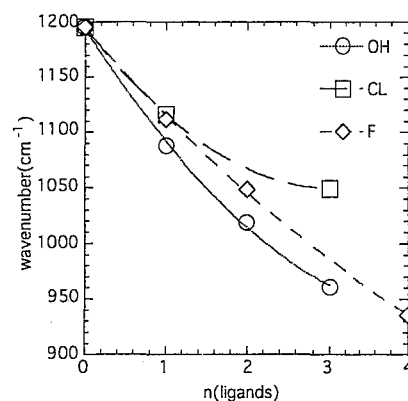


図 2. 量子化学計算による U(VI) 錯体の ν_1 波数

表 1. ν_1 波数の計算値と実測値の比較

配位子	化学式	計算値(c)	実測値(e)	c/e
なし	UO_2^{2+}	1195	870	1.37
OH	UO_2OH^+	1087	848.5	1.28
	$\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$	1019	837	1.22
	$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	961	805.5	1.19
Cl	UO_2Cl^+	1116	866	1.29
	UO_2Cl_2^0	---	862	--
	UO_2Cl_3^-	1049	858	1.22
F	UO_2F^+	1118	858	1.29
	UO_2F_2^0	1049	846	1.24
	UO_2F_3^-	---	834	--
	$\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$	936	822	1.14

(日立) ○鴨志田 守 ・ 深澤 哲生

1. 緒言：原子燃料サイクルのコスト低減を目的に、簡素化再処理法（図1）を開発している。本法の特徴は、従来から再処理で使用されている TBP に TOA を混合した溶媒を用いる点にある。TOA は Pu(IV)に高い選択性があるので、抽出操作時に Pu の損失を回避しながら溶媒の U, Pu 飽和度を高められる。その結果、核分裂生成核種の抽出を抑制でき、U, Pu の精製工程省略等の簡素化が可能となる。また Pu が U よりも優先的に抽出されるので、混合酸化物燃料の Pu 富化度 (Pu/(Pu+U)) ~0.3 になるような組成調整が抽出工程でできる。

本報告では、再処理炉構築の基礎データとして U(VI)、Np(IV) (Pu(IV)の模擬) 及び核分裂生成核種のうち TOA で抽出されると予想される Tc(VII)の抽出挙動を調べた。また、大部分の核分裂生成核種の代表として、Nd(III)についても調べた。

2. 実験方法：UO₂(NO₃)₂、NpO₂NO₃、Nd(NO₃)₃ 及び NH₄TcO₄ を溶解した種々濃度の硝酸水溶液を調整した。Np は硝酸トリオクチルアミンと Pt 黒を用いて IV 価に還元した。TBP と TOA を種々濃度に調整した有機溶液を添加して 5 分間振とうし、遠心分離して分析し、分配係数を算出した。分析は、分光蛍光法(U(VI))、吸光光度法(Np(IV), Nd(III))、液体シクロンカウンタ(Tc)で行った。

3. 結果と考察：TBP に TOA を添加することによって、U(VI)の分配係数は影響を受けないが、Np(IV)の分配係数は増大する。TOA 濃度が 10%程度では、高濃度の U(VI)が共存しても、Np(IV)を優先的に抽出できた。TBP、TOA の単独及び混合時の分配係数を相互比較した結果、TBP と TOA の協同効果がなく、支配抽出反応が表 1 に示す通りであることが分かった。Nd は、混合溶媒による分配係数が TBP 単独での値とがほぼ一致し、TOA は抽出にほとんど寄与しなかった。TBP を U(VI)で飽和させることにより、大部分の核分裂生成核種の抽出を抑制できる見通しを得た。一方、Tc(VII)は TOA で抽出され、逆抽出時に Pu から分離する必要があることが分かった。

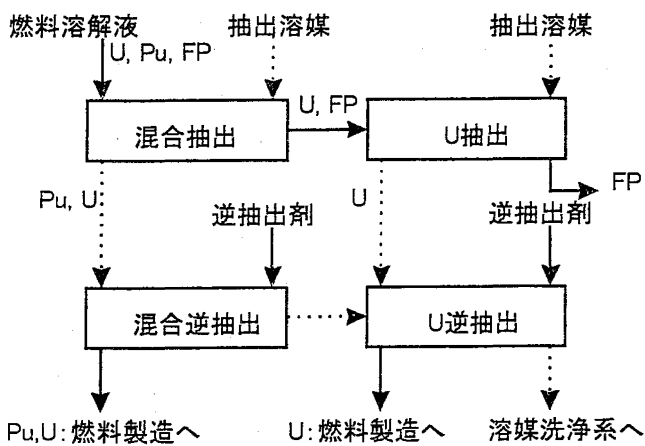


図1 混合溶媒再処理法の概略フロー

表1 U, Np, Tc及びNdの抽出反応

化学種	支配抽出反応
U(VI)	$UO_2^{2+} + 2NO_3^- + 2TBP = UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$
Np(IV)	$Np(NO_3)_2^{2+} + 4NO_3^- + 2TOA \cdot HNO_3 = (TOA \cdot H)_2Np(NO_3)_6 + 2NO_3^-$
Tc(VII)	$TcO_4^- + TOA \cdot HNO_3 = TOA \cdot HTcO_4 + NO_3^-$
Nd(III)	$Nd^{3+} + 3NO_3^- + 3TBP = Nd(NO_3)_3 \cdot 3TBP$

(日立) ○深澤 哲生・鴨志田 守

1. 緒言：燃料再処理で発生する高レベル廃棄物の管理負荷を軽減するため、Np や Am 等のマイナーアクチド(MA)を分離する方法が研究されている。その一つとして、著者らは再処理溶液中の MA を VI 価に原子価調整して、トリブチリン酸(TBP)で抽出する分離法を開発している。

Am を III 価から VI 価に調整するため、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ と AgNO_3 を用いる。このとき $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ は分解して硫酸イオンを生成する。硫酸イオンが Am(VI)と錯形成する反応は、Am(VI)の抽出反応と競合する。本報告では、硫酸イオンの抽出効率への影響を定量的に評価するため、これまで未知であった Am(VI)の硫酸錯体の安定度定数を求め、他の VI 価のアクチドと比較した。

2. 実験方法： $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 NpO_2NO_3 ($1 \times 10^{-3}\text{M}$)、 $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ ($1 \times 10^{-4}\text{M}$) を含む 0.1M HNO_3 水溶液に $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ と AgNO_3 をそれぞれ 0.1M と 0.02M になるように添加し、 70°C で 20 分間加温した。その後、 25°C に冷却して濃 HNO_3 と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加して、 HNO_3 濃度を 1.0M 、硫酸イオン濃度を所定濃度に調整した。これに 100% TBP を加えて白濁するまで激しく 2 分間振とうした。遠心分離後、U(VI)は分光蛍光法で分析して分配係数を求めた。Np と Am は吸光分析で VI 価が安定に抽出されたことを確認し、分配係数を求めた。

3. 結果と考察：U(VI), Np(VI), Am(VI)について、硫酸イオン濃度を変えたときの分配係数 D を図 1 に示した。VI 価イオンの TBP による抽出反応と硫酸イオンによる錯形成反応が競合する場合、D は硫酸イオン非共存時の分配係数 D_0 を用いて次式で記述される。

$$D = D_0 / \{1 + \beta_1[\text{SO}_4^{2-}] + \beta_2[\text{SO}_4^{2-}]^2\}$$

実験で得られた各元素の D と、U(VI)の β_1 、 β_2 及び D_0 が文献値と一致するように逆算した硫酸イオンの実効濃度を用いて、Np(VI)と Am(VI)の β_1 、 β_2 及び D_0 を求め、表 1 に示した。 β_1 、 β_2 及び D_0 ともに、原子番号の増加に伴って小さくなることが分かった。

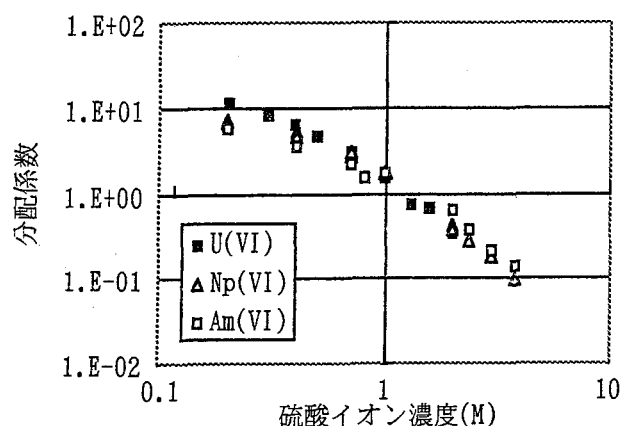


図 1 U(VI), Np(VI), Am(VI)の分配係数

表 1 U(VI), Np(VI), Am(VI)の β_1 , β_2 及び D_0

項目	U(VI)	Np(VI)	Am(VI)	
実験値	$\log \beta_1$	1.81	1.73	1.61
	$\log \beta_2$	2.76	2.68	1.84
	D_0	24	20	10
文献値*	$\log \beta_1$	1.81	1.80	—
	$\log \beta_2$	2.76	2.57	—
	D_0	24	20	—

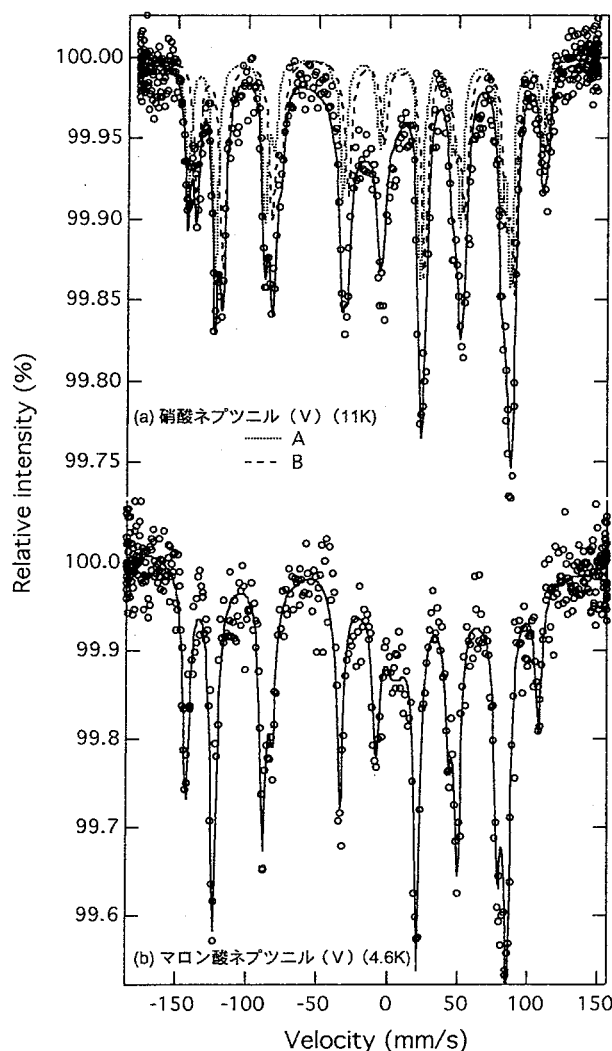
*) Katz, Seaborg and Morss: "The Chemistry of the Actinide Elements", vol.2, Chapman and Hall, 1408, (1986)

(原研) ○中田正美、中本忠宏、正木信行、佐伯正克、山下利之

(はじめに) これまで、いくつかのネプツニル化合物 (V) を合成し、その構造とメスバウアーパラメーターの一つである異性体シフト (IS) との関係について検討を行ってきた。その結果、ネプツニウムの配位数と IS との関係が明らかになってきた。硝酸ネプツニル (V) は、8 配位 (六方両垂型) 及び 7 配位 (五方両垂型) のネプツニウム 2 サイトを持つ構造をとる。このメスバウアースペクトルを測定し、構造との関係について検討を行なった。

(実験) 硝酸ネプツニル (V) を合成し、粉末 X 線回折測定及び熱重量測定により同定した。メスバウアースペクトルは、線源に ^{241}Am 金属を用い、クライオスタットにより低温で測定した。速度校正には、レーザーキャリブレーターを用いた。

(結果と考察) 硝酸ネプツニル (V) のメスバウアースペクトル (11K) を図 1(a) に示した。



図からも明らかなように A, B 2 成分で解析できた。比較するために、すでに報告したマロン酸ネプツニル (V) のメスバウアースペクトル (4.6K) を図 1(b) に示した。マロン酸ネプツニル (V) も 2 サイトを持つ構造をとるが、両サイトともにネプツニウムは 7 配位であるために、1 成分で解析できた。硝酸ネプツニル (V) のメスバウアーパラメーター IS、四極子分裂、磁気分裂の値はそれぞれ、A サイト: $-17.9(1)\text{mm/s}$ 、 $86.5(5)\text{mm/s}$ 、 $510.6(4)\text{T}$ 、B サイト: $-13.9(1)\text{mm/s}$ 、 $81.8(6)\text{mm/s}$ 、 $504.0(4)\text{T}$ が得られた。これまで、酸素 7 配位の IS 値は 8 配位の IS 値よりも小さいという関係が得られている。この関係と構造とを考慮すると、図中の A は酸素 7 配位、B は酸素 8 配位と考えることができる。

このように、メスバウアースペクトルを測定することにより、アクチノイド元素であり、測定手段の限られているネプツニウムの四極子分裂、磁気分裂の値だけでなく、構造に関する情報も得られる。

図 1. (a)硝酸ネプツニル (V) (11K)、(b)マロン酸ネプツニル (V) (4.6K) のメスバウアースペクトル

NAKADA, M., NAKAMOTO, T., MASAKI, N., SAEKI, M., YAMASHITA, T.

