

研究発表要旨

9月26日(金)

2A01～2A06： 口頭発表 A会場

2B01～2B06： 口頭発表 B会場

2A01

日本海海水における ^7Be 、 ^{137}Cs 、 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra および ^{228}Th の鉛直分布
(金沢大LLRL¹、中央水研²)

○中野佑介¹、井上睦夫¹、皆川昌幸²、田中究¹、濱島靖典¹

^7Be 、 ^{137}Cs 、 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra および ^{228}Th といった海水中に微量に存在する天然および人工放射性核種は、古くから海洋化学の分野で重要な役割を果たしてきた。ラジウム同位体、 ^{137}Cs が溶存成分として水塊の動きを探るトレーサーであるのに対し、粒子に強く反応する ^7Be および ^{228}Th は粒子の関わる物質循環のトレーサーとして多くの報告例がある。これら半減期および地球化学的挙動の異なる複数の核種を組み合わせることにより、海水における物質循環に関する総括的な議論が可能になる。これら核種は海水中に極微量にしか存在しておらず、通常の γ 線測定においては200–1000 Lの海水試料を必要とするために、測定は困難であった。当施設では尾小屋地下測定施設を利用した低バックグラウンド γ 線測定の適用および化学処理法の改良により、少量(20 L)の表層海水試料での多核種同時測定が可能となった [1]。

本研究では、海水試料にBa、Be、Feおよびリンモリブデン酸アンモニウム (AMP) キャリアを加えることにより、 BaSO_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、AMP沈殿物とともに、 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^7Be 、 ^{228}Th および ^{137}Cs を共沈回収した。本過程では、 ^{226}Ra (0.7 mBq/g-Ba) 汚染の特に小さいBaキャリアを使用した。一部の海水試料 (SY3) では、採取直後にカートリッジフィルター (0.5 μm) を用いてろ過を行い、フィルター試料も γ 線測定することにより、粒子態 ^{228}Th および ^7Be の測定も行った。

本研究では、日本海の日本海盆 (SY07, 水深 3700 m 地点; 41°02'N 138°10'E; YR1, 水深 3685 m 地点; 40°50'N 138°00'E)、大和海盆 (YR5, 水深 2610 m 地点; 39°22'N 136°30'E)、大和堆 (SY06, SY08A, 水深 367 m 地点; 39°25'N 135°40'E)、対馬海盆 (SY08B, 水深 1161 m 地点; 36°11'N 132°20'E) および本州沿岸海域 (SM, FKW, FKE, IS, NI, TG, HK, 水深 65-475 m) (Fig. 1) で海水試料を鉛直に計 81 試料採取し、極低バックグラウンド γ 線測定による多核種同時測定を適用した。

本年会では、これら核種の鉛直分布を明らかにするとともに、これらが日本海における物質循環にもたらす知見について報告する。

[1] Y. Nakano *et al.* *J. Oceanogr.* (accepted)

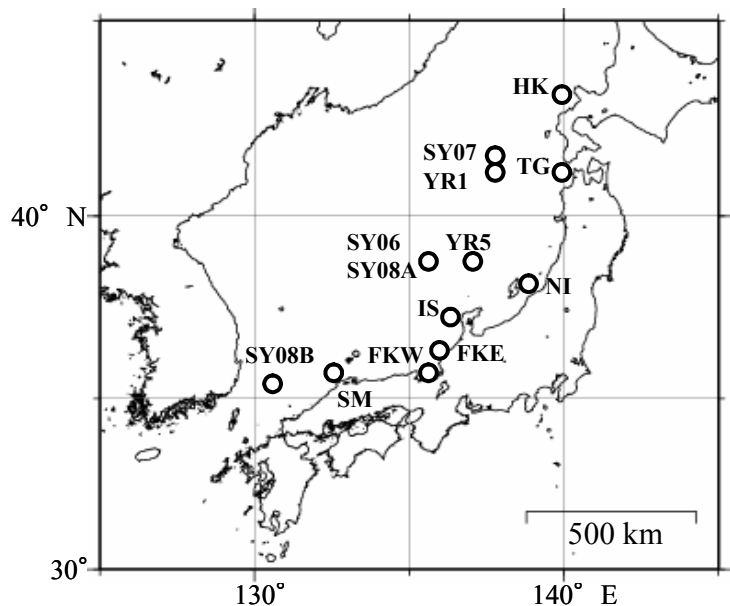


Fig. 1 Locations of sampling sites for seawater samples within the Sea of Japan

Vertical profiles of ^7Be , ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{228}Th activities in water samples from the Sea of Japan
Nakano, Y., Inoue, M., Minakawa, M., Tanaka, K., Hamajima, Y.

1. はじめに

島弧のマグマは、沈み込む海洋プレートから放出される H_2O を主体とする流体とマントルとの相互作用によって発生すると考えられている。ウランおよびラジウムはトリウムに比べて H_2O を主体とする流体によって移動し易いため、島弧で発生したばかりのマグマでは、ウラン系列の $^{238}\text{U} - ^{230}\text{Th} - ^{226}\text{Ra}$ 間が、 $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th} > 1$ および $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th} > 1$ の放射非平衡になると考えられる。これまでに、伊豆弧の玄武岩質および安山岩質の火山噴出物中では、 $^{238}\text{U} - ^{230}\text{Th} - ^{226}\text{Ra}$ 間で $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th} > 1$ 、 $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th} > 1$ の放射非平衡が観測されている²⁾。

ウランおよびトリウム、ラジウムはインコンパティブルな元素であるため、安山岩質までの結晶分化では $^{238}\text{U} - ^{230}\text{Th} - ^{226}\text{Ra}$ 間の放射能強度比は時間経過以外では放射能強度比は変化しにくいと考えられる³⁾が、デイサイト～流紋岩質マグマまで結晶分化が進んだマグマでは詳しいことはわかってない。そのため我々は、東伊豆単成火山群および伊豆弧における流紋岩質マグマの $^{238}\text{U} - ^{230}\text{Th} - ^{226}\text{Ra}$ 間の放射能強度比の観測を行った。

2. 試料および実験方法

試料は東伊豆単成火山群および伊豆弧における流紋岩質マグマを用いた。

試料中の ^{238}U と ^{230}Th はアルファ線スペクトロメトリによって定量し、 ^{226}Ra はガンマ線スペクトロメトリによって定量した。

3. 結果および考察

右図に東伊豆単成火山群および伊豆弧における流紋岩質マグマと、伊豆弧の玄武岩質マグマの $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}) - (^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ の放射能比ダイアグラムを示す。伊豆弧の玄武岩質噴出物は $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th} > 1$ 、 $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th} > 1$ の放射非平衡であったが、東伊豆単成火山群および伊豆弧における流紋岩質噴出物は $^{238}\text{U} - ^{230}\text{Th} - ^{226}\text{Ra}$ 間は、放射平衡の状態に収束していた。

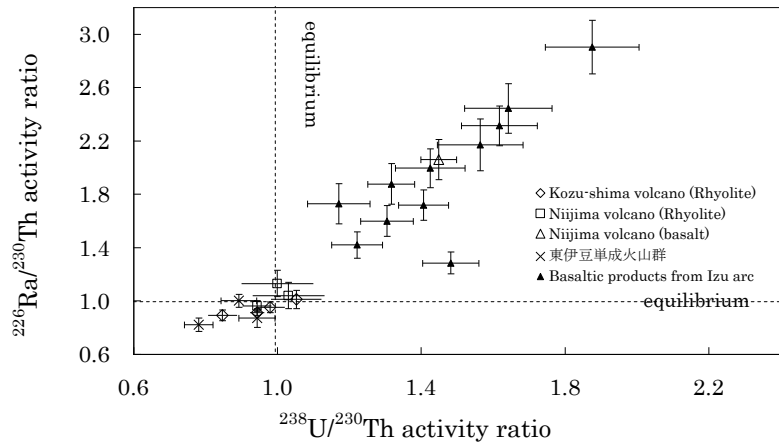


Fig. $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}) - (^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$ activity ratio diagram for the volcanic products from Kozu-shima, Niijima, Higashi-Izu monogenic volcanoes and basaltic products from Izu arc.

参考文献

- 1) H. Keppler, *Nature*, **380**, 237-240 (1996)
- 2) Y. Kurihara, M. Takahashi and J. Sato, *RADIOISOTOPES*, **56**, 795-809 (2007)
- 3) J. Blundy and B. Wood, *Rev. Mineral. Geochem.*, **52**, 59-123 (2003)

$^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$ and $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ activity ratios in rhyolite from Higashi - Izu monogenic volcano group and Izu arc volcanoes

TAKAHASHI, M., KURIHARA, Y., SATO, J.

【はじめに】ヨウ素は生体必須元素であり、甲状腺ホルモンの構成成分である。放射性廃棄物中に含まれる放射性ヨウ素は、半減期が長く、易動性が高いため、その生体への影響が問題視されている。表層環境中でヨウ素は、主に I^- 、 IO_3^- 、 I_2 、有機ヨウ素などの形態で存在し、それぞれ挙動が異なる。そのため、本研究ではX線吸収端近傍構造(XANES)と高速液体クロマトグラフィー接続ICP質量分析装置(HPLC-ICP-MS)を用いて、水-土壌系で固液両相のヨウ素の化学形態を決定した。さらに、SPring-8 BL37XUにて、 μ -XRFを用いた土壌粒子中のヨウ素のマッピングを行った。

【方法】養老温泉付近(千葉県夷隅郡大多喜町)で汲み上げている湧水の排出口に形成された水たまりの土壌および間隙水を深度別(0, 3, 6, 9, 12 cm)に採取した。試料採取前に Eh, pH を測定した。

《土壌》採取した土壌はすぐに冷凍保存し、I-K-edge XANES (SPring-8, BL01B1)の測定に供した。さらに、乾燥させた土壌試料をエポキシ樹脂に埋め込み、50 μ m 程度の厚さの薄片を作成し、ヨウ素の局所分析を行った。土壌中の有機物は電子プローブマイクロアナライザーを用いた炭素マッピングにより判定した。土壌のヨウ素は 5% tetramethylammonium hydroxide を用いて抽出し、ICP-MS で定量した。また、CHN 分析により土壌有機炭素濃度を求めた。

《間隙水》間隙水のヨウ素の化学形態をHPLC-ICP-MSを用いて決定した。無機ヨウ素として I^- と IO_3^- の分離は陰イオン交換カラム(Tosoh, TSKgel super IC-AP)を使用し、無機ヨウ素と有機ヨウ素の分離にはサイズ排除クロマトグラフィー用カラム(Tosoh, TSKgel G3000PWXL)を用いた。

【結果と考察】《土壌》土壌中のヨウ素は土壌の有機物量と非常に良く相関し、I-Kedge XANES スペクトルは標準腐植物質のスペクトルとほぼ完全に一致した。 μ -XRF を用いたヨウ素のマッピングでは、鉄鉱物の表面を有機物が覆っている粒子を観察した。陰イオンである無機ヨウ素が存在すれば鉄鉱物にも吸着する可能性があるが、ヨウ素は鉄鉱物よりも有機物中により多く存在していた(図 1)。以上のことから、この土壌中ではヨウ素は腐植物質などと結合した有機ヨウ素として存在していることが推定された。

《間隙水》間隙水中のヨウ素濃度は 5~6 mg/kg で、深さ 9~12 cm において僅かに増加していた。陰イオン交換カラムを用いた無機ヨウ素の分離では、 I^- のみ検出した。一方、サイズ排除クロマトグラムからは、有機ヨウ素と無機ヨウ素が検出された。間隙水中の有機ヨウ素の割合は 50%以下であり、土壌へのヨウ素の固定化には、有機態の生成が重要な役割を果たしていることが分かった。間隙水中の有機ヨウ素の割合は、0~6 cm で 40-50%であったが、9~12 cm では数%であり(図 2)、深度と共に間隙水中の有機ヨウ素の割合が減少する原因は、現在検討中である。

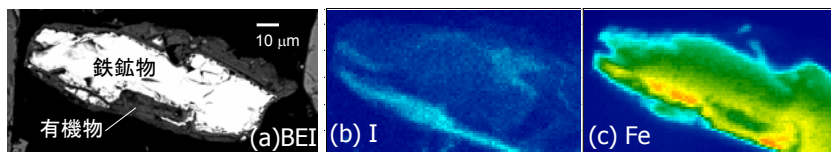


図 1. (a)EPMA による反射電子像、 μ -XRF を用いた土壌粒子の元素分布(b)I, (c)Fe

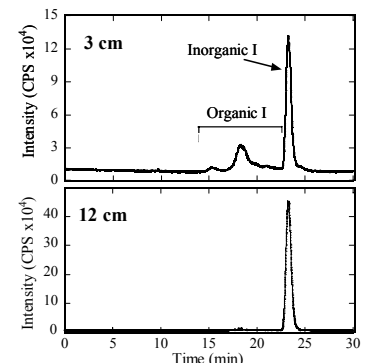


図 2. 間隙水(深さ 3, 12 cm)のサイズ排除別クロマトグラム。検出器は ICP-MS でヨウ素を検出。

【はじめに】水の流れによる物質移動は移流と呼ばれ、濃度勾配による移動は拡散と呼ばれる。水の流れが十分に遅い水-岩石・堆積物系では、拡散が主要な物質移動プロセスとなる。物質の拡散挙動を把握することは、環境中に流出した有害物質の挙動予測を行う上で重要であり、放射性廃棄物の地層処分に関わる基礎事項としても重要な研究対象である。これまでフリーなイオンの拡散については多くの研究が行われているが、天然ではイオンは種々の配位子と錯生成することにより化学的挙動が大きく変化するため、天然での拡散現象を把握するためには錯生成による拡散挙動への影響を知る必要がある。そこで本研究ではフリーなイオンと錯イオンの水中での拡散係数を求め、錯生成によるイオンの拡散挙動への影響を調べた。

【実験】Diffusion Cell 法により拡散係数を求めた。ポリカーボネート製の薄膜をアクリル製の二つのセルに挟み、Source cell に金属イオンまたは金属錯体を含んだ溶液（各濃度：0.20 mg/L、イオン強度：0.010 M (NaNO₃)、液量：125 ml) を入れ、Measurement cell に同量の 0.010 M NaNO₃ 溶液を入れた。両セルは攪拌子でよく攪拌した。二つのセルで濃度勾配が生じるため、高濃度側から低濃度側へイオンが拡散した。適当な時間間隔で両セルの溶液を採取し、含まれる金属イオンの濃度を ICP-MS で測定した。両セルのイオン濃度の時間変化から拡散係数を求めた。

【結果・考察】イオンポテンシャル (Ip) と EDTA 錯体の拡散係数： Fig. 1 は、フリーな希土類イオンの拡散係数(D_{REE})と、EDTA 存在下での拡散係数(D_{REE-EDTA})を元素ごとにプロットしたものである。希土類元素は、La から Lu にかけて Ip が大きくなる。そのため、フリーなイオンの拡散係数は La から Lu にかけて小さくなる。しかし、この傾向は EDTA 存在下では逆転する。一般にイオンポテンシャルが大きなイオンは配位子との結合力が強く、希土類イオンと EDTA 中の酸素の平均原子間距離は La から Lu にかけて小さくなるため、EDTA 錯体の拡散係数は La から Lu にかけて大きくなる。

腐植物質錯体の拡散係数： Fig. 2 は、本研究で求められた金属イオンと腐植物質(Suwannee River fulvic acid (SRFA) or humic acid (SRHA))の錯体の拡散係数(D_{M-SRFA}、D_{M-SRHA})を Bolea et al. (2006)で報告されている、異なる分子量成分への分配の割合の比に対してプロットした図である。希土類元素の錯体種の拡散係数はどれも同じ値を示したが、Co²⁺、Cd²⁺と希土類元素の錯体種を比較した場合、錯体間で明確な差が見られた。すなわち、[M]_{300k} / [M]_{10k} の値が大きい、つまり分子量が大きな成分に分配されやすい金属イオンの錯体ほど拡散係数が小さくなることが分かった。

考察： EDTA との錯生成によりイオン固有の拡散挙動が失われ、EDTA 錯体として似通った拡散挙動を示すが、錯体相互にはわずかな差が認められ、それが金属イオンと配位子の結合距離に起因することが分かった。一方、腐植物質との錯生成により化学的性質が似た金属イオン（希土類元素など）は、ほぼ同じ拡散挙動を示す。しかし、化学的性質が異なる金属イオンの場合、錯体相互には明確な差が認められ、それが、腐植物質の異なる分子量成分に対する金属イオンの親和性の違いに起因することが分かった。

以上の研究成果から、錯生成により金属イオンの拡散挙動は大きく変化するため、天然での物質の拡散挙動を把握するためには、対象とする系における錯生成まで考慮した研究が必要であることが分かる。

References: K. Furukawa, Y. Takahashi, and H. Sato, Effect of the formation of EDTA complex on the diffusion of metal ions in water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71 (2007) 4416-4424.; K. Furukawa and Y. Takahashi, Effect of complexation with humic substances on diffusion of metal ions in water. *Chemosphere*, in press.

Effect of complexation with humic substances and EDTA on the diffusion of metal ions in water
TAKAHASHI, Y., FURUKAWA, K.

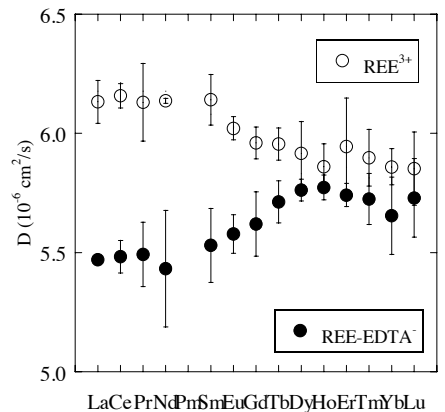


Fig. 1. The diffusion coefficients of REE³⁺

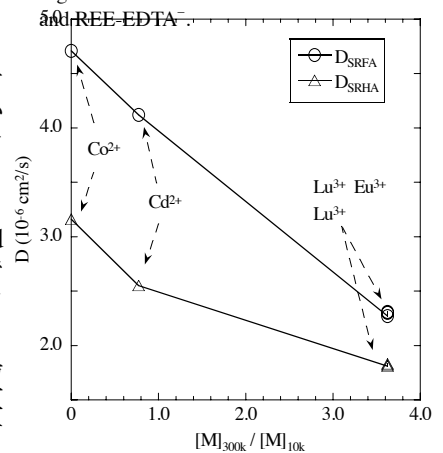


Fig. 2. The diffusion coefficients of M-SRFA and M-SRHA are plotted against the ratio between 300-100 kDa fraction to that of 10-1 kDa fraction (= [M]_{300k}/[M]_{10k}) for metal ions bound to HS determined by ultrafiltration in Bolea et al. (2006).

【緒言】

千葉県の上総層群(1000-2000m)で産出する鹹水(かんすい: brine: 塩分濃度が高い水)中には100ppm以上のヨウ素を含む。千葉県だけで年間約6000トンのヨウ素を生産しており、これは世界のヨウ素生産量の約3割にあたる。この鹹水の主要成分は海水とほぼ同程度であるが、ヨウ素は海水に比べ約2000倍濃縮しており、また、興味深いことに高濃度のメタンが溶存している。日本列島では上述した上総層群以外にも、数十ppm以上のヨウ素を含んだ流体が宮崎県、沖縄県、新潟県、秋田県などで産出されることが知られている。ヨウ素がどのように濃縮してきたかについては地球化学的視点から興味深い。

ヨウ素が高い理由として、堆積物中に溜まった海藻が分解してヨウ素が溶け出したと考えられてきた。しかし、我々は、¹²⁹I(半減期: 1600万年)を測定することでヨウ素が集積した年代を推定し、約4900万年前という値が得られた。この年代値は、上総層群の地層(100-200万年)よりも遙かに古く、ヨウ素はこの堆積物と同時に集積されたものではないことを意味する。そこで、海水中のヨウ素がプランクトンや藻類に取り込まれ、それが海洋堆積物中に蓄積し、酸化・還元などのプロセスを経て長い時間をかけて間隙水中に濃縮したと考えた。そして、海洋プレーの沈み込みに伴い高濃度のヨウ素を含んだ流体として移動し、上総層群に溜まったと推定した(Muramatsu et al., EPSL 2001)。

しかし、その他の地域で産出する鹹水の成因についてはほとんど分かっていない。そこで、様々な鹹水やメタンハイドレートに付随する海底堆積物中の間隙水に含まれる¹²⁹Iの分析を試みた。¹²⁹Iの測定は主として米国Purdue大学の加速器質量分析器(AMS)を用いた。これは、我が国の施設では環境レベルの分析は行われていたものの天然レベルでの分析は難しかためである。最近、東大MALT施設のAMSにおいても感度と精度に優れたぶんせきができるようになって来た。そこで、試料からのヨウ素分離法の検討を行い、MALTのAMSを用いた¹²⁹Iの分析を試みた。

【結果と考察】

鹹水中のヨウ素をヨウ化物イオン(I⁻)の形にそろえ、亜硝酸ナトリウムでI₂に酸化し四塩化炭素に抽出し、それに亜硫酸ナトリウム溶液を加え還元し液相にヨウ化物イオンとして逆抽出した。最終的にはAgIの沈殿を作りAMSで測定した。千葉産の鹹水試料を用い、分離の条件を変えAgIを作成し東大のTANDEM加速器を用い¹²⁹I/¹²⁷I比を測定した。その結果、7回分析の平均で $(0.173 \pm 0.022) \times 10^{-12}$ という値が得られた。これは、以前、Purdue大学の加速器を用いて分析した結果(千葉県産鹹水10試料の平均0.172, Muramatsu et al. 2001)と同程度であった。このように東大のMALTを用いたAMS分析で自然界レベルの非常に低い¹²⁹I/¹²⁷I比まで良い精度で分析でき、今後、他の地域の鹹水などの試料中のヨウ素同位体分析への応用が期待できる。

発表においては、千葉県以外で採取された様々な鹹水や海底堆積物の間隙水およびいくつかの温泉水の分析結果についても述べ、それらのヨウ素の起源についても議論する。

Studies on the analysis of ¹²⁹I by AMS and its application to iodine rich brine samples

MURAMATSU, Y., KASHIWAGI, Y., ITO, E., MATSUZAKI, H.

【緒言】 大気に覆われていない惑星物質の表層に高エネルギーのプロトンを主成分とする銀河宇宙線が照射されると中性子が発生する。中性子の発生量は照射ターゲットとなる惑星物質の大きさや化学組成に依存する。中性子を介する重要な反応として中性子捕獲反応がある。惑星物質中に含まれるいろいろな元素の同位体の中でもとりわけ ^{149}Sm , ^{155}Gd , ^{157}Gd の熱中性子捕獲反応断面積は各々 4.2×10^4 , 6.1×10^4 , 2.5×10^5 barn と極めて大きく、 $^{149}\text{Sm}(n, \gamma)^{150}\text{Sm}$, $^{155}\text{Gd}(n, \gamma)^{156}\text{Gd}$, $^{157}\text{Gd}(n, \gamma)^{158}\text{Gd}$ の反応が起こり、その同位体組成に変動をもたらす。本講演では、アポロ計画で持ち帰られた月表土のコア試料といくつかの隕石試料について、それらの $^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$, $^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$ 同位体比変動から宇宙線照射履歴を議論する。アポロ 15 号, 16 号, 17 号が持ち帰ってきた全長 2.4~3 m におよぶ表土コア試料 (以下 A-15, A-16, A-17 と略) は表面からの深さ位置が明確に記録されているため、宇宙線の相互作用によって生じる中性子発生量の深さ依存性を調べるのに格好の試料と言える。一方、隕石試料においては、He, Ar, Kr 等の希ガス同位体測定や ^{36}Cl , ^{41}Ca 等の短寿命宇宙線生成核種の生成量から宇宙線照射年代が見積もられているものについて、Sm および Gd 同位体変動による中性子捕獲効果を求め、総合的にデータを比較することにより隕石試料が受けてきた段階的な照射の履歴 (母天体中に存在している状態から他天体との衝突等により段階的に大きさが変化していく過程) を考察することができる。

【試料および実験方法】 月表土試料 20~30 mg, 細粉した隕石試料 100~200 mg を酸分解した後、所定のイオン交換法を用いて Sm および Gd を化学分離した。同位体は表面電離型質量分析計 (Micromass VG54-30) により測定した。

【解釈】 月表土の $^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$ 同位体比変動のデプスプロファイルを示す。A-15 試料 (右図●) は表面から 195 g cm^{-2} の深さ位置に最大値をもつ、やや非対称な単一曲線で近似できることがわかる。このサイトは約 950 Ma の間、大きな衝突等のイベントがなかったため表土層が乱されることなく、中性子捕獲反応の記録が長期にわたり保存された結果と考えられる。一方、A-16 (■, □) および A-17 (▲, △) についてはともに単一のカーブでは近似できない不連続な部分が存在し、3 段階による照射によって説明するのが妥当と考えられる。

この他、本講演では Sm および Gd 同位体変動から考えられる隕石試料の宇宙線照射履歴についても紹介する。

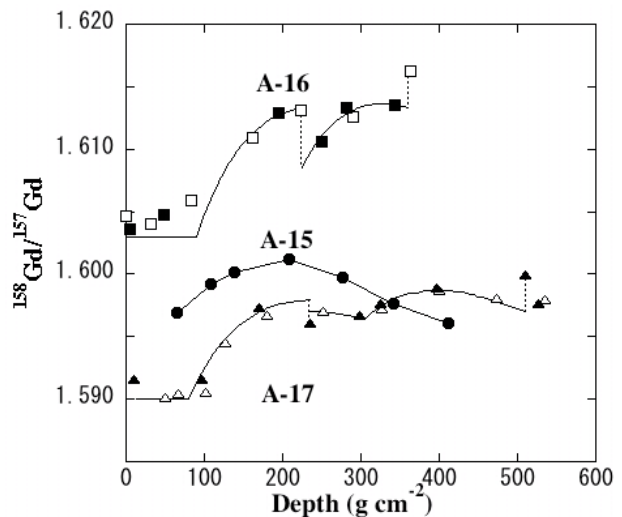


図. A-15, -16, -17 試料の $^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$ 同位体比の深さ方向の変動。これまでのデータを含め総合的にとりまとめたもの。● from Hidaka et al. (2000), □ from Russ (1973), △ from Curtis and Wasserburg (1975), ■ and ▲ from Hidaka and Yoneda (2007)

2B01

構造相転移を伴うスピントロオーバー鉄(III)錯体の磁気挙動

(広島大院理¹、広島大 IAMR²、広島大 N-BARD³、九大院理⁴)

○速水真也¹、浦上大輔¹、井上克也^{1,2}、中島 寛³、前田米藏⁴

【緒言】 スピントロオーバー鉄(III)錯体は高スピン状態($S = 1/2$)と低スピン状態($S = 5/2$)の状態間でスピントロオーバーを示す。その鉄(III)錯体の場合には高スピン状態と低スピン状態間のスピン緩和速度は鉄(II)錯体に比べて約 10^2 程度速いことが知られており、そのため緩和速度の遅い鉄(III)錯体の報告例は鉄(II)錯体と比べて非常に少ない。したがってスピントロオーバー鉄(III)錯体で LIESST 現象を観測することは非常に稀である。以前スピントロオーバー鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{PF}_6$ のスピン緩和速度はメスバウアータイムスケールに比べて同等以上であると報告されていた化合物である。今回我々は鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{ClO}_4$ において、構造相転移前では緩やかなスピントロオーバー挙動を示し、構造相転移後に急激なスピン転移を起こす錯体に変化することを見出した。一般的にスピントロオーバー鉄(III)錯体は、緩やかなスピントロオーバー挙動を示すものが多く、ヒステリシスを伴ったスピン転移挙動を示すものは数例しか例がない。そこで構造相転移により磁気挙動も変化する鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{ClO}_4$ について詳細に検討した。

【結果と考察】 鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{ClO}_4$ の単結晶構造解析を行い、以前報告された鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{PF}_6$ の構造と同形であることを確認した(図 1)。また磁気測定の結果、 $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{ClO}_4$ は 1st run では緩やかなスピントロオーバー挙動を示しているものの、2nd run では急激なスピン転移挙動を示すことが分かった(図 2)。DSC 測定の結果から 250K 付近に構造相転移のピークが見られており、その温度で構造相転移を起こすことによりスピン転移挙動を示すようになるということが確認できた。その他のカウンターアニオンを変化させた錯体である $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{BF}_4$ 、 $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{PF}_6$ の磁気測定結果については緩やかなスピントロオーバー挙動を示すのみで急激なスピン転移の挙動は示さなかった。 $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{ClO}_4$ は最初スピントロオーバー磁気挙動を示すが、250K 付近の構造相転移によってスピン転移磁気挙動を示すようになった。この現象はカウンターアニオンを変化させた $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{BF}_4$ 、 $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{PF}_6$ では見られなかった為、カウンターアニオンのわずかな違いのみによってこの変化が起こっていることが考えられる。

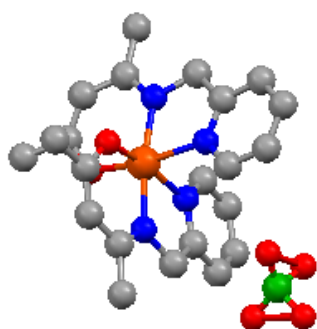


図 1 鉄(III)錯体

$[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{ClO}_4$ の構造。

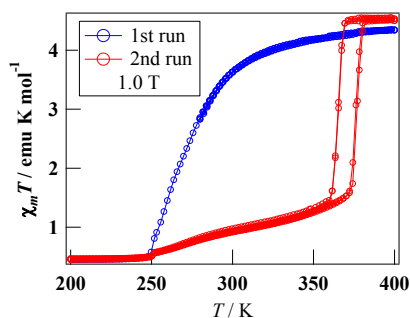


図 2 鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{ClO}_4$ の磁気挙動。

【緒言】架橋配位子にビス(4-ピリジル)型配位子を用いた集積型錯体は様々な構造をとることが可能である。特に、1,3-ビス(4-ピリジル)プロパン(bpp)を用いた集積型錯体 $\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpp})_2$ (**1**)は、単結晶 X 線構造解析から 2D 相互貫入構造という珍しい集積構造を示すことがわかっている。**1** の類似体である $\text{Fe}(\text{NCSe})_2(\text{bpp})_2$ (**2**)と $\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(\text{bpp})_2$ (**3**)のうち、**3** もまた粉末 X 線回折から 2D 相互貫入構造であることが証明され、さらにこの錯体 **3** はスピントスオーバー現象が観測される。¹⁾ 本研究では、**3** に benzene を包接させた $\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(\text{bpp})_2 \cdot 2(\text{benzene})$ (**4**)を拡散法により合成し、benzene 分子の吸脱着による様々な変化を検討した。

【結果と考察】MeOH と benzene を溶媒として合成した benzene 包接錯体 **4** の fresh なサンプルは温度依存なく高スピン種であるが、時間経過とともに benzene 分子が蒸発することでスピントスオーバー現象が観測された。benzene が脱離した **4** と **3** の挙動が同一であることがメスバウアースペクトルにより証明された。また、benzene を失った **4** は benzene 雰囲気下に置くと、benzene 分子が再包接され再び温度依存のない高スピン種となった。一連の benzene の吸脱着によるスピン状態の変化はメスバウアースペクトルで追跡することに成功している。

また、この **4** の benzene 吸脱着によるスピントスオーバースイッチングは、単にゲスト分子である benzene が吸脱着しているだけでなくホスト骨格までも構造変化していることが、単結晶 X 線構造解析や粉末 X 線回折パターンから示唆されている。単結晶 X 線構造解析により、錯体 **4** とほぼ同一の構造を持つことが確認されている $\text{Zn}(\text{NCBH}_3)_2(\text{bpp})_2 \cdot 2(\text{benzene})$ (**4'**)は 1 次元鎖構造を持つことがわかった。さらに粉末 X 線回折パターンの結果の比較から、 $\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(\text{bpp})_2 \cdot 2(\text{benzene})$ [1D chains] \leftrightarrow $\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(\text{bpp})_2$ [2D interpenetrated structure] という可逆的な構造変化をしていることが示唆されている。この構造相転移における架橋配位子 bpp の組み換えについても考察した。

現在はこれまでの磁気的研究と集積構造の研究に加えて、錯体 **4** における構造相転移を伴うスピントスオーバースイッチングの熱的研究を行っている。さらに、biphenyl やハロゲン化ベンゼンといった benzene 以外の有機溶媒をゲスト分子として包接した集積型錯体についても同様の挙動について研究を行っている。

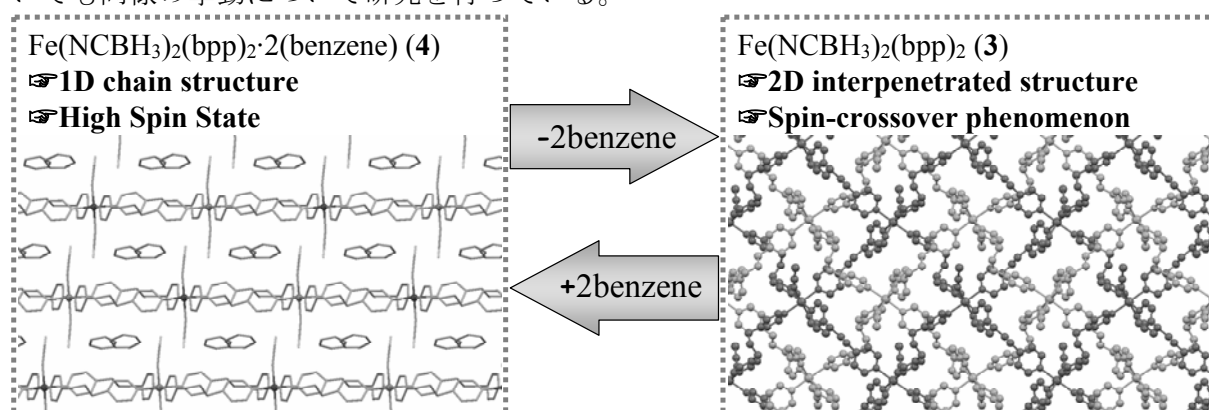


図1. 錯体 **4** の構造変化とスピントスオーバースイッチング。

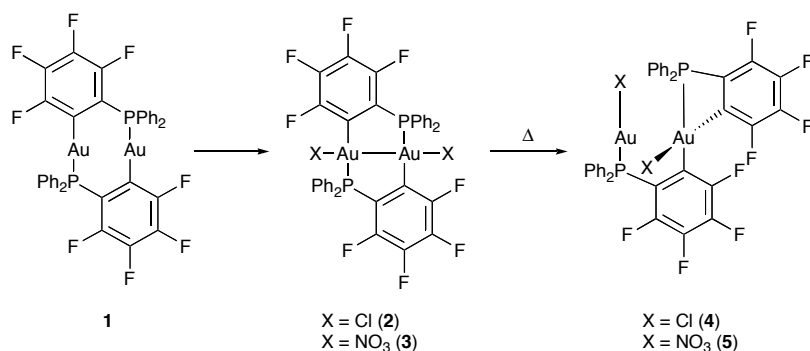
1) M. Atsuchi et al., *Chem. Lett.*, **36**, 1064 (2007).

2B03

三級ホスフィンを配位子とする二核金錯体の ^{197}Au メスバウアースペクトル

(東邦大理¹, RMIT大², ANU³) ○高橋 正¹, Nedaossadat Mirzadeh², Suresh K. Bhargava², Martin A. Bennett³

【緒言】 われわれは環状有機金化合物の構造と反応性に興味をもち研究を行なっている。今回は、C,P 原子で二座配位するホスフィンのフェニル基にペルフルオロ基を導入した $[\text{Au}_2(\mu\text{-C}_6\text{F}_4\text{-PPh}_2)_2]$ とこれから誘導される化合物のメスバウアー測定を行なったので、報告する。



【実験】 ^{197}Au メスバウアー測定： ^{196}Pt を日本原子力機構の JRR-4 T パイプで照射して、 $^{197}\text{Pt}/\text{Pt}$ 線源を作成した。測定は Wissel 社製のメスバウアー分光器 MDU-1200 シリーズを用いて、試料・線源ともに 20 K に冷却して行なった。

【結果と考察】 予想されるように Au(I)錯体 **1** では大きな異性体シフト δ (線源基準) と四極分裂 Δ をもつ吸収が、Au(II)錯体 **2, 3** では **1** よりも小さな δ と Δ を持つ吸収が観測された。**2, 3** の不均化反応の生成物 **4, 5** は二種類のダブルレットが重なった吸収として観測された。解析で得られた δ と Δ の関係を図 1 に示した。 δ と Δ の関係から **1** は Au(I), **2, 3** は Au(II) であり、**4, 5** には Au(I) サイトと Au(III) サイトがあることが確認できた。また詳細にパラメータを検討してみると、**1** は P, C 配位の錯体であるが、むしろ As, C 配位の錯体に近い位置に位置している。同様に **2, 3** も P, C 配位の Au(II) 錯体よりも δ , Δ が小さめである。これらのことは、配位フェニル基の水素を全てフッ素に置換したことによる電子的な効果が現れているといえる。ベンゼン環のペルフルオロ化が、ホスフィンを実アルシンに帰るのと同じ程度の効果があることは、反応性との関係で興味深い。

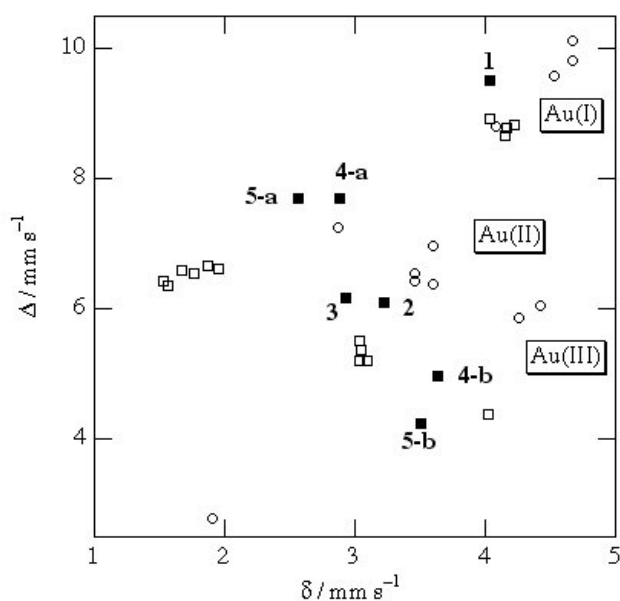


Fig. 1 Plot of Δ against δ for dinuclear gold compounds

【緒言】 インビーム・メスバウアー分光法は、測定試料中に量子プローブを直接注入あるいは核反応でその場で生成させると同時にメスバウアースペクトルを測定する手法である。我々は、この手法を応用した無機化学・物性化学研究を展開してきた。入射核破砕反応で生成する短寿命メスバウアー親核 ^{57}Mn ($T_{1/2} = 1.45 \text{ min}$) による実験を理研仁科加速器研究センターで行なっているが、開発すべき課題も残っている。例えば、毎秒1カウント程度の極端に低い計数を高い S/N 比で検出するカウンターの製作、測定試料の配置やカウンターとの geometry などである。これらの R&D を効率良く進めるために、放医研 HIMAC でのインビーム・メスバウアー分光実験の可能性を検討した。本講演では、HIMAC における ^{57}Mn ビームの収率および観測したインビーム・メスバウアースペクトルについて報告する。

【結果と考察】 HIMAC で 500 MeV/nucleon に加速した ^{59}Co と Be 標的 (25 mm 厚) の入射核破砕反応により ^{57}Mn を生成分離した。この加速条件での ^{57}Mn 収率は 9.5×10^4 個/秒であり、理研 RIPS で得られる生成量と比べると約 1 桁以上少なかった。

このビーム強度でメスバウアースペクトルが観測可能かを検討するために、適当な厚さの減速材 (Pb 板とアクリル板の組合せ) を通過させ、 ^{57}Mn を Al 板 (1 mm 厚) に停止させた。減速材の厚さは、Al 板正面に設置した Ge 半導体検出器で測定した 122 keV の γ 線の強度から決定した。この条件下で、 C_3F_8 をカウンターガスとする平行平板電子なだれ型検出器 PPAC で 15 時間測定したスペクトルを Fig. 1 に示す。HIMAC では ^{57}Mn のエネルギーも約 200 MeV/nucleon と高く、減速材との核反応等で on-beam 下ではバックグラウンドが著しく上昇するので、ビームと anti-coincidence することで S/N 比を向上させた。

今回の実験では統計精度は十分ではなかったが、0.3mm/s に共鳴ピークを観測することに成功した。HIMAC において ^{57}Mn を利用したインビーム・メスバウアー分光実験 R&D が十分に可能であることが示唆された。

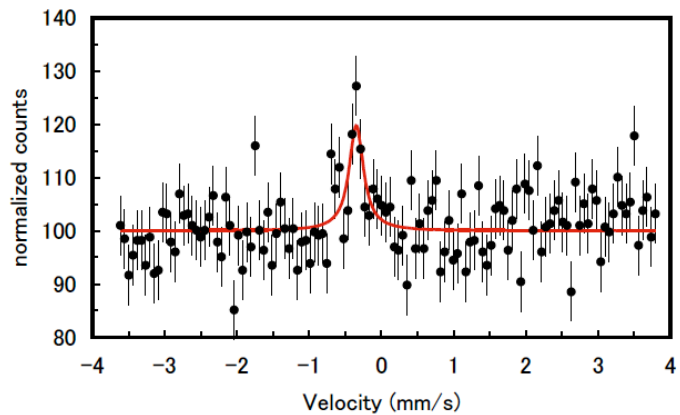


Fig.1 In-beam Mössbauer spectrum of $^{57}\text{Fe}(\leftarrow^{57}\text{Mn})$ implanted into Al. The spectrum was accumulated for 15 h. The velocity scale is given relative to that in $\alpha\text{-Fe}$, and the convention for its sign is that employed in emission source experiment.

(阪大院理¹、京大原子炉²、阪大基礎工³、大阪大谷大薬⁴)○佐藤 渉¹、大久保嘉高²、斎宮芳紀¹、薄 宏昌³、森本正太郎⁴、
篠原 厚¹、那須三郎³

【はじめに】

酸化亜鉛 (ZnO) は透明伝導性をもつ内因性の n 型半導体であり、その豊富な資源を背景として、液晶ディスプレイ等、様々な分野での応用が期待されている物質である。ZnO は不純物の存在で電気伝導度が大きく変わるため、不純物の種類・量・導入条件を検討することで、物性を制御することが可能となる。本研究では、不純物としてインジウム (In) をドナーとして添加した ZnO の伝導度の変化に着目し、¹¹¹Cd (\leftarrow ¹¹¹In) をプローブとする γ 線摂動角相関法で不純物周辺の局所場を観察し、バルクの物性との関連を調べた。

【実験】

In(NO₃)₃ · 3H₂O のエタノール溶液に ZnO 粉末を加え、エタノールが完全に蒸発するまで加熱攪拌して粉末試料を得た。In 濃度は Zn に対して原子数比で 0.05% となるように調製した。この粉末試料と In をドープしない ZnO 粉末 (undoped ZnO) を別々に錠剤成形して、1,000°C で 3 時間焼成した。これらの焼成試料に ¹¹¹In の塩酸溶液を滴下し、1,100°C で 2 時間焼成して摂動角相関測定用の試料とした。測定には従来の 4 検出器法を採用し、室温から 1000 K の温度範囲において、角相関スペクトルの温度依存性を調べた。

【結果】

Fig. 1 に In を 0.05% ドープして得られた摂動角相関スペクトルを示す。プローブ核と外場との電気四重極相互作用を反映するスペクトルであり、二つの独立した成分が観測された。周波数の大きな主成分は、0.5% の In をドープして観測される成分に一致しており [1]、周波数と振幅に温度依存性が見られる。一方、周波数の小さな第二成分は、undoped ZnO に現れる成分と周期が一致しており、主成分で見られるような顕著な温度変化は示さない。また、測定温度によって、成分比が変化する現象が確認された。本発表では、これらの温度依存性から、不純物位置での伝導電子密度と不純物の存在状態について議論する予定である。

【参考文献】

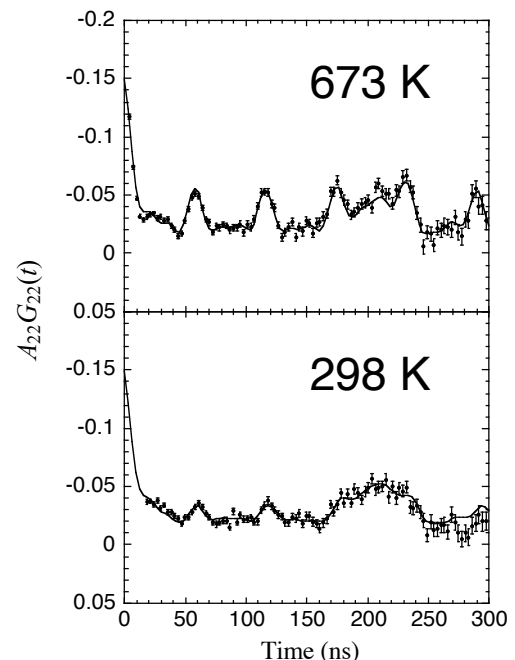
[1] W. Sato *et al.*, Phys. Rev. B. **78**, 045319 (2008).

Fig. 1. TDPAC spectra of ¹¹¹Cd (\leftarrow ¹¹¹In) in 0.05 at.% In-doped ZnO at the indicated temperatures.

Local fields in In-doped ZnO observed by means of the TDPAC method

SATO, W., OHKUBO, Y., ITSUKI, Y., SUSUKI, H., MORIMOTO, S., SHINOHARA, A., NASU, S.

2B06

^{111}Ag を用いたPAC法による金属錯体と生体分子中の超微細場測定(II)

(金沢大院自然¹、金沢大理²、金沢大理工³、阪大院理⁴、京大炉⁵)

○山崎逸郎¹、西尾正樹²、片岡邦重³、横山明彦³、佐藤 渉⁴、
大久保嘉高⁵

【序】我々は生体分子の金属イオン活性位の機能解明を目的とした γ 線摂動角相関法の適用について研究を行い、 $^{117}\text{Cd}(\rightarrow^{117}\text{In}, T_{1/2}=2.49\text{ h})$ や $^{111\text{m}}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd}, T_{1/2}=48.5\text{ min})$ 、 $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd}, T_{1/2}=2.80\text{ d})$ といったプローブ親核を用いて様々な錯体や生体試料に対してPAC測定を行ってきたが、様々な利点からプローブ親核として $^{111}\text{Ag}(\rightarrow^{111}\text{Cd}, T_{1/2}=7.45\text{ d})$ を利用する方法を検討している。これまでに ^{111}Ag を用いて種々の金属錯体について、また銅タンパク質マビシアンニンに対しては初期的なデータではあるがPAC測定を行うことに成功し、電場勾配値を算出した。本研究では新しいプローブ導入に関わる基礎的検討の一つとして電場勾配値のプローブ依存性を見るために、これまでに ^{117}Cd や $^{111\text{m}}\text{Cd}$ 、 ^{111}In について測定された同じ錯体(表1に示した)に対して ^{111}Ag を用いてPAC測定を行い、電場勾配値の比較検討を行った。

【実験】日本原子力研究開発機構原子力科学研究所のJRR-3またはJRR-4原子炉にて天然存在比のPd箔に熱中性子照射を行い、 ^{111}Ag を製造した。照射後のPd箔から ^{111}Ag を取り出してトレーサー溶液を作製し、各種化合物を調製して測定試料とした。PAC測定は、4台のBaF₂シンチレーション検出器を用いたシステムにて行った。

【結果】測定された電場勾配値を以前に得られたデータとともに表1に示す。DDC錯体については、 $^{111\text{m}}\text{Cd}$ と ^{111}Ag のプローブ核が同じであるため、二つの電場勾配値は近い値となっていると考えられる。しかし、オキシシン錯体では ^{111}In と $^{111\text{m}}\text{Cd}$ 、 ^{111}Ag はプローブ核が同じであるにも関わらず、 ^{111}Ag が他の2つより二倍以上大きな値となっている。BPHA錯体も同様に $^{111\text{m}}\text{Cd}$ と比べて ^{111}Ag の値が大きくなっている。全体的に、錯体試料についてはプローブ親核を ^{111}Ag に変更することにより電場勾配値が大きくなったが、マビシアンニンについては逆に小さくなった。

ただし、 ^{111}Ag トレーサーの作成の際に担体を加えているため生体試料への銀の取り込み率が悪く、マビシアンニンのデータに関してはあまり統計が良くない。今後は、陰イオン交換法による無担体の ^{111}Ag トレーサーの作成手法を用い、統計の向上を図ると同時に、 ^{111}Ag の電場勾配データの特異性についてもさらに検討する必要がある。

表1. プローブ親核の違いによる電場勾配値($/10^{22}\text{ V}\cdot\text{m}^{-2}$)の比較

試料	^{111}In	$^{111\text{m}}\text{Cd}$	^{117}Cd	^{111}Ag
キナルジン酸	—	—	0.78	2.56
DDC	—	0.94	0.85	1.08
オキシシン	0.83	0.84	0.92	1.77
BHPA	—	0.33	—	1.22
野生型 mavicyanin	—	—	2.08	1.20

Measurement of hyperfine field in metal complexes and mavicyanin by PAC method using ^{111}Ag probe (II)

YAMAZAKI, I., NISHIO, M., KATAOKA, K., YOKOYAMA, A., SATO, W., OHKUBO, Y.