

講演発表

第3日 11月3日(日)

A会場

熱 螢 光 3A01~3A04

中間子化学 3A05~3A07

ポジトロニウム化学 3A08~3A10

B会場

メスbauer化学 3B01~3B07

C会場

放射化学分析 3C01~3C03

放射能測定 3C04~3C05

化学的挙動 3C06~3C07

(新潟大・理) 橋本哲夫・○坂上修栄・小嶋素志・市野正廣

【はじめに】

我々の研究室では、岩石薄片を使用した熱蛍光カラー画像(TLCI)観察を行って来ており、熱蛍光(以下TLと略)カラー特性観察にTLCIが有用であることを主張してきている^{1)~3)}。発光現象自身は、加熱時におけるTLのみならず、照射直後(アフターグロー)及び照射中(ラジオルミネッセンス)にも観察されるはずである。この観点から岩石薄片を使用し、両方のカラー画像化を試みるとともに、アフターグローについては、照射条件や露出時間変化はもとより¹⁾、温度変化や薄片の熱処理の有無などによる発光特性の変化について、研究を行ってきている。

【実験】

白色鉱物を比較的多く含む産地の異なる各種花崗岩や、珪酸塩鉱物、炭酸塩鉱物などの各種造岩鉱物類、その他様々な鉱物の薄片試料(厚さ約0.5mm)をプレパラートの中央に貼り付け、これに⁶⁰Co γ 線源および蛍光X線分析装置により一定吸収線量(γ 線: 8.58×10^2 Gy, 8.33×10^1 Gy, X線10~300sec)を照射した。照射直後の試料を直ちに暗袋の中に入れ、岩石薄片の照射面をカラーフィルムの感光面に直接押し当て、露出した。このような簡便な方法により、岩石薄片からのアフターグローをイメージ(画像)として簡便に観察することが可能となり、この新観察法を我々はAGCI観察法と命名した。各種花崗岩、方解石、微斜長石、曹長石などの各種鉱物について、連続的に繰り返しAGCI観察を行い、構成鉱物に対応したAGCIパターンの時間的な減衰を観察した。また、AGCI観察後、同一の薄片試料について、 γ 線を 8.7×10^3 GyあるいはX線を200秒間照射し、80~350°Cあるいは50~400°CまでのTLCI観察を行い、AGCIとの発光色パターンを比較した。

照射中のラジオルミネッセンス画像観察のため、熱中性子(4×10^{11} n/cm²sec)を照射したシリコンウェハーを照射源とし、その上に置いた岩石薄片からのラジオルミネッセンスを写真観察した。シリコンウェハーからは、核反応³⁰Si(n, γ)³¹Siにより³¹Siからの β 線(1.47MeV)が放出され、岩石薄片の裏面を照射することになる。薄片表面からの発光画像観察には、接写用スタンドに設置したカメラを用い、1~6時間露出を行い撮影した。

【結果・考察】

AGCI観察の結果から、各々の鉱物組成、鉱物起源、履歴に応じた多彩なカラーパターンが得られた。照射条件を変化させたAGCIから、その発光強度は全吸収線量よりもむしろ吸収線量率に依存していることが認められた。ノルウェー産のプレカンブリア花崗岩は、カリ長石、石英、黒雲母などの鉱物組成を有しており、各々の鉱物組成に応じて発光色および発光強度の異なるAGCIが観察された。各種花崗岩からは主として赤系統と青系統の2種類のアフターグローが観察された。地質学的に同一岩体に属するものでも、断層付近に位置しストレスを受けた花崗岩からは赤色アフターグローが、ストレスのない花崗岩からは青色アフターグローがそれぞれ観察された。

はしもとてつお、さかうえしゅうえい、こじまもとし、いちのまさひろ

また、照射後の繰り返しAGCI観察により、アフターグローの壊変現象が定性的に観察でき、1時間経過した後も明瞭なAGCIが得られる試料があった。この発光パターンを鉱物組成に対応させたところ、鉱物組成の違いにより発光の壊変様式が異なることが示された。典型的な赤色アフターグローを示す花崗岩(HW49)について、X線照射直後のアフターグローの経過時間変化による減衰の様子を、極微弱光用瞬間(IPDA)分光装置システムにより測定した3次元スペクトル結果を図a)に示した。発光スペクトルのピークは波長620nm付近にあり、ピーク波長領域(616-624nm)のアフターグローの減衰の様子、図b)もあわせて示した。

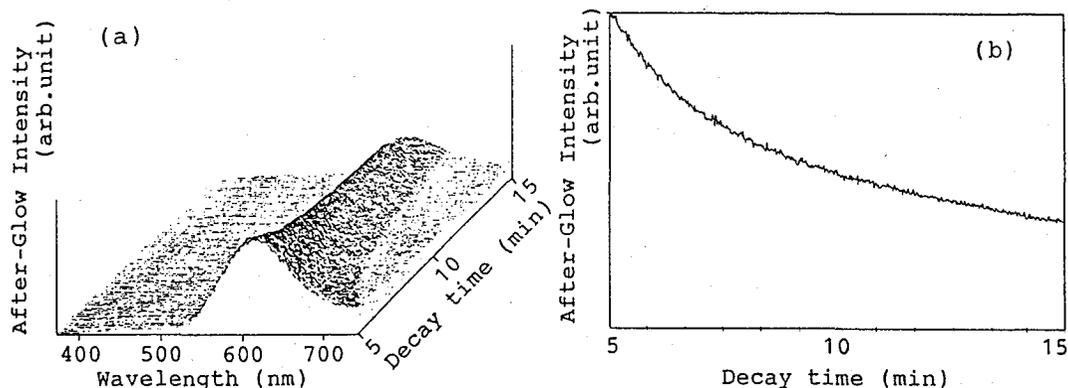


図. a) 花崗岩(HW49)のアフターグロー3次元スペクトル, X線200秒間照射
b) 620nm付近のアフターグローの時間変化,

前述のプレカンブリア花崗岩について、ここでのAGCI観察においては特徴的な赤色発光が観察されたのに対して、TLCI観察では、これと異なる青色の発光が観察された。このような傾向は、花崗岩(HW49)についてもみられ、アフターグロー、熱蛍光において異なった発光色特性が観察された。他の鉱物について、AGCIとTLCIについて、同じ発光色を示すものも見られた。

以上のように、室温及び加熱時、冷却時において、明らかに発光スペクトルが変化することが示された。放射線の照射によって禁制帯中の捕捉準位に捕らえられた発光中心(正孔)が、その温度によって結晶中を移動しその特性を変化させる。従って、捕捉準位から解放された電子が発光中心との再結合で示す発光色は、温度依存性を有するのであろう。このことは、禁制帯エネルギーバンド中の電子捕捉準位、発光中心準位の各温度による挙動に深く関係しており、今後はこれらのエネルギー準位に関する実験、考察が必要である。

- 1) Hashimoto, T., Sakaue, S., Kojima, M. and Sakai, T.: *Radioisotopes*, **40**, 219 (1991), 2) 橋本, 他: *Radioisotopes*, **32**, 525 (1983), 3) Hashimoto, T., et al.: *Nucl. Tracks Radiat. Measur.*, **11**, 229 (1986), 4) Hashimoto, T., et al.: *Geochem. J.*, **20**, 111-118 (1986)

OBSERVATION OF LUMINESCENCE COLOR IMAGES FROM SOME ROCK SLICES DURING OR AFTER RADIATION IRRADIATION

Tetsuo HASHIMOTO, Shuei SAKAUE, Motoshi KOJIMA, Masahiro ICHINO, Faculty of Science, Niigata University

(新潟大・理) ○橋本哲夫・坂井 正・坂上修栄

1. 天然石英から熱蛍光発光現象 (Thermoluminescence、以下TLと略) において、(a) 赤色を示すもの、(b) 青色を示すものおよび(c) 吸収線量の増加にともなって赤色から青色へと変化するような石英群があり、それぞれ生成時 β (高温型)、 α (低温型) 石英およびその混合 (中間) 型石英であることを報告してきた。^{1), 2)}

本研究では、まず極微弱な TL 発光量の三次元 TL スペクトル (波長・TL 強度・時間) のオンライン分光測定が可能な IPDA (Intensified Photodiode Array) 分光装置システムを使用し、放射化分析による Al 不純物の定量、TL 発光曲線、ESR 測定などを組み合わせ、各種石英の熱処理に基づく TL 特性変化をもとに³⁾、TL 現象の赤色・青色発光の原因を追究した。

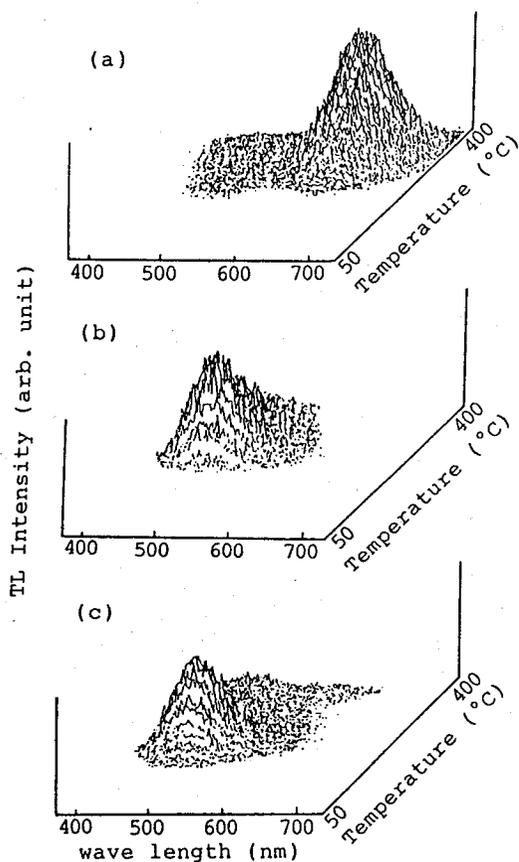


図1. 天然石英の三次元スペクトル
(試料: 文中記載)

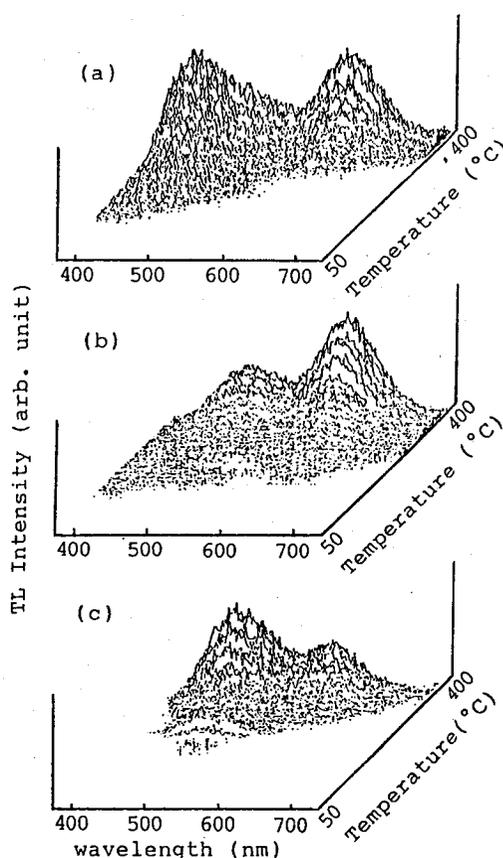


図2. 天然石英の熱処理 (1100°C, 100時間) 後の
三次元スペクトル (試料: 図1と同様)

はしもとてつお、さかいただし、さかうえしゅうえい

2. 典型的な3種の石英群からの三次元スペクトルを図1に示す。上から、(a)火山灰抽出赤色TL石英(田沢湖産)、(b)水晶(マダガスカル産)青色TL石英、(c)ペグマタイト石英(石川町産)吸収線量の増加とともに赤色から青色TLへ変化する石英、である。赤・青色固有のTL特性を有する石英のガラス溶融化により、全ての試料は青色TLを示すとともに、TL強度も著しく増加しており、青・赤TL変化には熱処理効果が大きく影響していることが示唆された。そこで、より低い温度(1100°C, 100時間)で加熱処理したときのTL特性変化について、IPDA分光装置システムにより測定した三次元スペクトルの結果を図2に示す。

田沢湖産石英のように、ガラス溶融化と同様に赤色TLから青色TLへの変化(a)とともに、予期に反して青色TLから赤色TLへと変化するような石英群(b),(c)が見い出された。マダガスカル産水晶は後者に属しており、Zカット薄片を用いれば、熱処理にともない青色TLから赤色TLに変化する部位が存在することが示唆された。そこで、熱処理により一部青色から赤色へ顕著なTL特性の変化が観察されたマダガスカル産の水晶結晶につき、Zカット薄片(約0.02mm厚さ)を作製し、その青色TL CI(熱蛍光カラーイメージ)の濃淡パターンに合わせて小片化したものを測定用試料とした。さらに発生色と関連し天然での混入が考えられる不純物Alについて、 $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$ 反応による ^{28}Al 生成由来の妨害を防ぐため、京都大学原子炉実験所の高純度の熱中性子照射設備を用いて、小片試料を主とした各石英試料中のAl濃度を定量した。同一石英小片につき、熱処理にともなうTL特性の変化とAl濃度との関連性、さらに、TL発光特性の変化および熱分析結果との関連を調べた。その結果、各試料でAl濃度と α - β 相転移にともなう転移温度との間で、明らかな負の相関がみられ、天然石英中での物性変化にAlが大きく寄与していることがわかった。これは高温型石英中にAlが取り込まれ易いという従来の結果と一致している。また、Al濃度とTL特性の関連性を調べたところ、Al濃度が約100ppm以上含まれる場合には、再現性良く熱処理にともない青色から赤色TLへと変換することがわかった。これらの結果は、赤色TL天然石英群が全て100ppm以上のAlを含んでおり、いずれも高温下で成長した高温型石英に属することと矛盾なく対応していた。以上の結果から、石英中に含まれる不純物Alが赤色・青色TL発光特性に大きく関与していることが示唆された。このことはESRスペクトルのAlセンター(蛍光中心)が熱処理により顕著な増加を示すことから支持された。

1) T.Hashimoto, et al.; Nucl. Tracks Radiat. Meas., 11, 229(1986).

2) T.Hashimoto, et al.; Nucl. Tracks Radiat. Meas., 13, 57(1987).

3) T.Hashimoto, et al.; Anal. Sci., in press.

TL-PROPERTY CHANGES OF NATURAL QUARTZES AFTER THERMAL ANNEALING TREATMENTS
Tetsuo HASHIMOTO, Tadashi SAKAI, Shuei SAKAUE, Faculty of Science, Niigata University

3A03 赤・青色域熱蛍光測定による火山灰起源石英粒子の天然蓄積線量評価

(新潟大理) 橋本哲夫・○白井更知・小林禎子・小嶋素志

1. 火山噴出物起源の地層中の石英粒子からは、赤色域(600~700nm)のみの熱蛍光(TL)発光が観測され、これら試料のTL年代測定には従来からの青色域(350~550nm)測定よりも、赤色域測定による年代値の評価の方が信頼性が高いことを我々は報告してきた^{1,2)}。

ここでは、フィッシュントラック法で80万年より古いと年代が見積られている火山灰堆積物地層より抽出した石英粒子につき、放射線照射に基づくTL発光色をTLカラー写真観察(TLCI)および三次元TLスペクトロメーター(IPDA)で観測した。その結果、火山灰起源石英粒子であるにもかかわらず、赤色域TL粒子に混入して青色域TL粒子が見られた。また、赤・青色TL粒子以外に緑色TL石英粒子の存在が初めて観察された。これらTLCI結果をもとに、赤色域、青色域につきそれぞれTLを測定し、付加線量法で得た天然蓄積線量の値の比較から、火山灰堆積物地層に含まれる青(緑)色TL石英粒子の履歴を考察する。

2. 標準火山灰試料として新潟県魚沼層群の地層から6種を採取した。堆積物試料を水洗乾燥後、ふるい分けにより粒度を32~60 meshに揃えた。有色鉱物除去のため電磁分離、NaOH、HCl、HFの順にエッチング処理を行い、石英粒子のみを得た。

この石英粒子の一部をTLCI、IPDA観測のためX線照射した。また、蓄積線量評価での付加線量法の適用のため、一部を天然TL測定用に残し、残りを⁶⁰Co γ 線源で既知線量照射し、赤・青色域TL測定を行った。グローカーブ測定は、光子計数方式の高感度TL測定装置を使用し、赤色域TL測定の場合には、赤色域に感度の良い光電子増倍管(PMT、浜松フォトニクス、R649)を用い、PMTの光電面前部に赤色フィルターを取り付けた。同様に、青色域TL測定の場合には、青色域に感度の良いPMT(R585)および青色フィルターを使用した。

3. 今回、初めて見出された緑色TL石英の三次元TLスペクトルを図1に示す。また、このスペクトル結果より抽出した緑色域・赤色域でのグローカーブを示す(図2)。この試料では、180°Cの低温部と320°Cの高温部にピークを有しており、緑色域では低温部が、赤色域では高温部のTLピークが強いことが分かる。

図3に付加線量の増加によるTLグローカーブのピークの増大の様子を示す。既知線量照射したものは、天然TLではピークが現れない低温領域でもTL量が増加している。このため、付加した線量に対し、一定の増加率を示す温度領域を調べるため、天然TLと既知量 γ 線照射したTLグローカーブを用いてプラトーな部分を見積った。この温度領域(全ての試料でおよそ270~330°C)でTL量を積算し、TL積算値と付加線量(Gy)

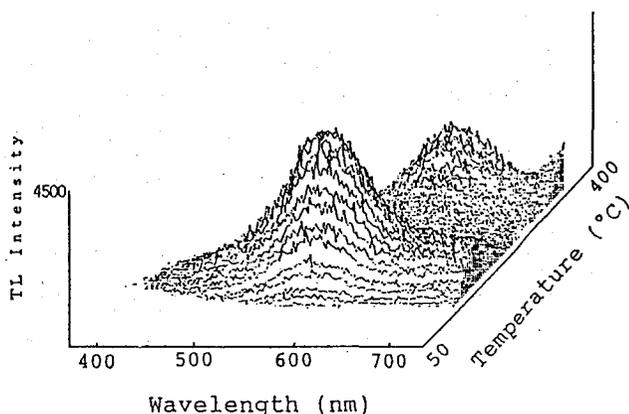


図1 緑・赤色発光を示すSK030試料の三次元TLスペクトル

はしもとてつお、しらいのぶとし、こばやしていこ、こじまもとし

とのプロットから天然蓄積線量を得た。

得られた結果を表にまとめた。赤・青色域TL測定での天然蓄積線量値を比較すると、6種類全ての試料について、蓄積線量値と年代とは明瞭な相関が見られない。また、赤色域測定からの天然蓄積線量は、青色域測定からの結果より大きい値を与えている。

これまで観測してきた火山灰起源の石英粒子は、赤色TL発光のみを与えていた。従ってここで見出された火山灰堆積物中からの青・緑色TL石英粒子では、(i)これらの赤色TL粒子以外の石英粒子が外部から混入したか、(ii)経過年代とともに赤色TL石英粒子が変成して、青・緑色TL発光する石英粒子に変化したか、または(iii)赤色TL石英粒子が風化に弱くごく微量存在する青色TL石英粒子のみが残ったかのいずれかが考えられる。しかしながら、天然蓄積線量の結果からは(ii)で仮定したように、赤色TL石英粒子が約80万年という年代の間の変成またはエージングにより青・緑色TL粒子に変化した可能性が示唆された。

そこでこの仮定を確認するため、石英試料を実体顕微鏡下での抽出とTLCI観察を繰り返して緑・青・赤色TL粒子に分け、これらの粒子中の不純物(Al, Mn, Naについて)の定量を中性子放射化分析により試みた。その結果、緑色TL石英粒子は特に不純物含量が多く、上述の考察だけでは説明しきれないことが分かった。

参考文献

- 1) 橋本ら, 地球化学, **23**, 35 (1989).
- 2) 橋本・小嶋・坂井, 考古学と自然科学, **23**, 13 (1991).

EVALUATION OF PALAEODOSES USING THEROLUMINESCENCE MEASUREMENTS IN BLUE OR RED COLOR REGION FOR QUARTZ GRAINS EXTRACTED FROM VOLCANIC ASH STRATA
Tetuo HASHIMOTO, Nobutoshi SHIRAI, Teiko KOBAYASHI, Motoshi KOJIMA
Faculty of Science, Niigata University

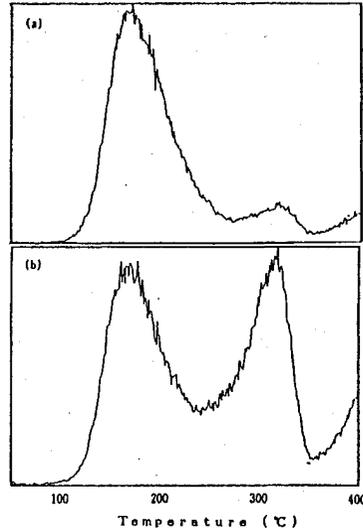


図2-(a) 緑色域(530~560nm)でのTLグローカーブ
(b) 赤色域(610~640nm)でのTLグローカーブ

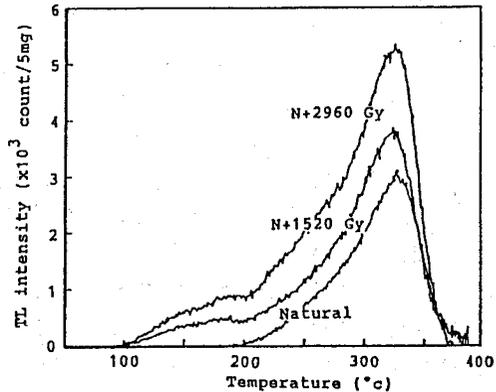


図3 SK020試料に既知線量γ線照射した赤色域TLグローカーブの変化

表. 天然蓄積線量の見積りとフィッシュントラック(FT)年代

試料名	天然蓄積線量(Gy)		FT年代値(Ma)
	赤色域TL	青色域TL	
SK020	2050	1470	0.81±0.12
SK030(緑色有)	3090	800	1.32±0.17
SK040	2730	1700(S)	
SK070	1750	470(S)	1.6 ±0.2
SK100(緑色有)	5100	1280(S)	1.9 ±0.2
SK110	2580	1320(S)	2.31±0.30 or 1.87±0.35

* (S)はスプラリアニア性の影響がある

1. TL(熱蛍光)年代評価において、電子の捕捉位置により熱安定性が異なり、捕捉エネルギー準位自身は捕捉電子の平均寿命に比例している。そこで繰り返し昇温によるグローカーブ測定(フラクショナルグローカーブ)法を用い、赤、青色TLに関連した捕捉電子のエネルギー準位(E)および頻度因子(s)を測定した。これらの物性定数をもとに石英粒子中に混在する赤、青色TL粒子の起源をも探ろうとした。またTL年代測定において、蓄積線量(paleodose)評価の正確さはTL年代に大きく影響するので、蓄積線量の付加線量法評価に関連する標準 γ 線照射条件について検討した。

2. 捕捉エネルギー準位測定に当たって、光計数法を基本とするグローカーブ測定装置制御部のパーソナルコンピュータ(MZ80B)に、繰り返し昇温のプログラムを組み込んだ。従って、当初に初期温度とステップ温度幅を設定すれば自動的にTL測定を繰り返し、完全自動制御としてある。測定試料としては赤、青色二種のTL石英粒子を含む新潟砂丘砂を用いた。抽出した石英試料に蛍光X線分析装置によりX線を50kV、30mAで200秒間照射し、TL強度を増加させた。赤と青色TL測定においてはフィルターに赤色(600~700nm)、青色(350~550nm)を、またフォトマルにはR-649とR-585を各々用いた。また1°C/秒の昇温速度で赤、青色共に80°Cから10°Cのステップ温度で上昇させ、400°Cまで繰り返し測定した。次に、試料に60°Cの γ 線の照射条件をいくつか調べた。赤色TLを示す岩出山軽石層より抽出した石英粒子(32~60mesh)につき、一旦加熱して天然TLを消去したものを照射試料とした。照射の時に、試料容器の材質及び厚さを変え、 γ 線を一定線量率(1.414kGy/h)で既知線量(707Gy)照射し、試料のTLグローカーブを測定した。ここで用いた材質はAl板、Al管、ガラス管、銅版、鉛板である。またAl管の内径を変え、上記と同条件で γ 線照射を行いグローカーブよりTL強度を評価した。

3. 熱蛍光グローカーブにおける各グローピークの立ち上がり部分のTL強度(I(t))は加熱温度に対して指数関数となり次式で表される。 $I(t) = (\text{const}) \times \exp(-E/kT)$ ここでEは捕捉エネルギー準位であり、kはボルツマン定数である。捕捉電子数が十分多いときには上式は速度論的な次数によらず常に成立する。よって、その立ち上がり部分のTL強度(I)の自然対数を1/Tに対しプロットすれば、-E/kの傾きを持った直線が得られ、これよりE値を求め得る(イニシャルライズ法)。イニシャルライズ法を連続的に行うフラクショナルグローカーブ(FG)測定法を用いて、新潟砂丘砂から得られた赤、青色TL石英粒子のE値の評価をした。X線を照射した新潟砂丘砂の石英から得られる赤色TLグローカーブを図1-(a)に示す。グローカーブから四個のピークが読み取れるため、低温から順にピークA~Dとした。この試料にFG法を適用すると図1-(b)の様なグローカーブが得られる。この(b)図からも(a)図に対応したTLピークが読み取れる。これ等のデータ点を1/T vs ln(I)でプロットすると図2にが得られる。同様な操作を青色TL測定についても行った。図2での直線を最小二乗法で直線にフィッティングし、得られた勾配にボルツマン定数($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV}$

はしもとてつお、こじまもとし、しらいのぶとし

/K)をかけることにより、捕捉電子のエネルギー準位(E)を求める事ができる。図3はE値を測定停止温度に対してプロットしたものであり、ピークA~D(青色ではA'~D')に対応した部分は赤、青色TL共に同じ温度領域でプラトーなE値となる事が分かった。ピークAにおいて赤、青色間のE値に約0.23eVの差が、またDにおいては約0.09eVの差が生じた。一方、赤色TLのみを発光する愛島軽石層中の石英からは、赤、青色測定の際のどちらにおいても励起エネルギーはほぼ一致している結果が得られた。頻度因子に関連した数値をも含めて、新潟砂丘砂の赤、青色TL石英粒子はその起源が異なるという事が、これらの結果から予想できた。E値が高いほどそのピークの平均寿命は長くなるため、古い年代測定への応用に適している。一方では低いエネルギー準位からは年間線量評価を行える可能性が示唆されている。これらTL年代測定に適用できるピーク温度領域を求めるためには正確な頻度因子(s)の値を求める必要があるため、現在解析中である。照射条件を変えた実験では、飽和値は約460mg/cm²以上の厚さで、どの容器でもTL強度は一定となり、かつAlとガラスはほぼ等しい値を示す事が分かった。また内径の増加に伴い、TL強度は厚さを变化させた実験での飽和値460mg/cm²以上でのTL強度に近づく、という結果が得られた。以上の結果より、石英粒子を用いたTL年代測定においてγ線を照射する際、試料と同程度の原子番号を有するAlまたはガラス容器で460mg/cm²以上の厚さを必要とすることが分かった。

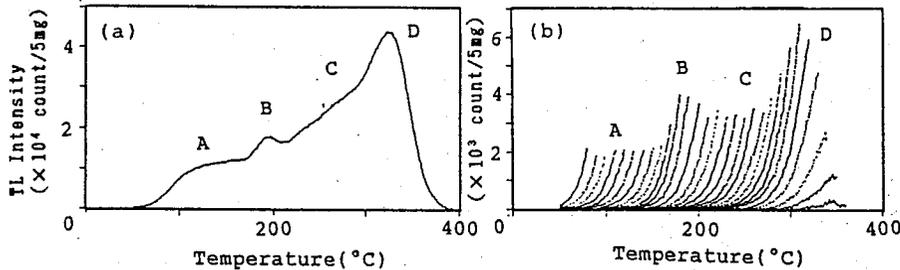


Fig. 1 新潟砂丘砂にX線(50kV, 30mA, 200秒)を照射し得られる赤色TLグローカーブ(a)とFG法で解析し得られる赤色TLグローカーブ(b)

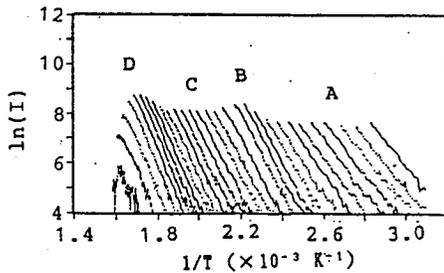


Fig. 2 FG法で得られるTLグローカーブ強度を絶対温度の逆数に対してプロット

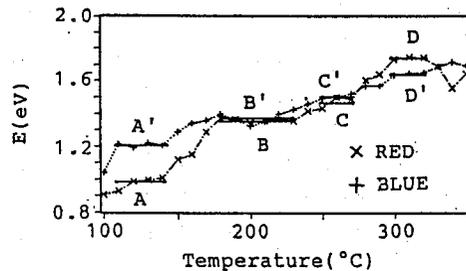


Fig. 3 新潟砂丘砂の赤、青色TLグローカーブにおいて各ピークと対応する捕捉電子エネルギー準位

FUNDAMENTAL STUDIES ON TL DATING USING QUARTZ INCLUSION METHOD - CONDITIONS OF γ -RAY IRRADIATION IN ADDITIVE DOSE METHOD AND MEASUREMENTS OF ENERGY LEVEL OF TRAPPED ELECTRON IN QUARTZES - Tetsuo HASHIMOTO, Motoshi KOJIMA, Nobutoshi SIRAI
Faculty of Science, Niigata University

(名大理・阪大理^A・高工研^B・京大工^C・追手門学院大経^D)○新帯淳一郎・篠原 厚・古川路明・齋藤 直^A・三浦太一^B・吉村善男^B・今西信嗣^C・藤原一郎^D・岩田志郎^D

【はじめに】 負中間子が物質中で静止すると、物質中の電子と相互作用をして原子（分子）に捕獲され電子の代わりに負中間子が入った中間子原子（分子）が形成される。特に原子核との結合エネルギーの低い化学結合に参与する電子が π^- 中間子捕獲に大きく関わっているといわれており、化学への応用も可能であると考えられる。われわれのグループは以前から簡単な分子について π^- 捕獲比を測定し、その変化から π^- の捕獲機構を調べてきた。¹⁾

現在はより複雑な化合物である配位化合物に注目し、アセチルアセトナト錯体について π^- 捕獲比を測定して配位結合や立体構造による影響を検討している。昨年及び一昨年の討論会では中心金属の原子番号の増加にしたがって金属への捕獲が阻害されるという結果と、簡単な分子についてかなり有効であった巨大中間子分子（LMM）モデルが現状のままでは適用できないことを報告した。^{2) 3)}

今回は、配位結合をもたないアセチルアセトナト化合物についても測定を行い、配位結合による π^- 捕獲比の変化を調べた。また、第一遷移金属の錯体については試料の厚みを変えて測定し、計算により求めていた試料中でのX線自己吸収による補正を実験的に検討した。さらに、LMMモデルをより捕獲機構に即したモデルにするための考察をすすめている。

【実験】 測定実験は高エネルギー物理学研究所12GeV陽子シンクロトロン π^- μチャネルで行った。測定方法はこれまでと同様⁴⁾で、測定時の実験条件は以下の通りである。

◇ビーム強度 $1.3 \times 10^4 \pi^- / \text{pulse}$ ($\sim 2.8 \times 10^{12}$ protons/pulse)

◇測定時間 4~9 Hours/試料

◇試料 $M(\text{acac})_X$ [M= Na, Mg, Al, (K), Ca, V, Cr, Mn, (Fe), Co, Ni, Cu, Zn, Ga] (X=1,2,3)

$\sim 0.4 \text{g/cm}^2$ 厚 $4 \times 4 \text{cm}^2$ He雰囲気中測定

【結果及び考察】 各元素への捕獲率は測定により得られたバイオニックX線スペクトルから求めたX線強度と、われわれのグループで測定したX線収率を用いて求めた。バイオニックX線スペクトルの一例を図1に示す。また、有限の大きさをもつ試料の立体角や、バイオニックX線の試料中での自己吸収をモンテカルロ法により計算し、補正を行った。

得られたアセチルアセトナト化合物の π^- 捕獲比 $R(M/O)$ を図2に示す。図中の点は測定値を表しており、線は中心金属が中性になると仮定した場合のLMMモデルによる

しんたいじゅんいちろう・しのはらあつし・ふるかわみちあき・さいとうただし・みうら
たいち・よしむらよしお・いまにしのおつぐ・ふじわらいちろう・いわたしろう

計算結果である。詳細な解析は現在継続中であるが、配位結合をもたない化合物についてはある程度実験結果の傾向を再現している。それに対し、第一遷移金属のアセチルアセトナト錯体ではLMMモデルの計算結果は必ずしも実験結果の傾向と一致せず、前回の結果と同じである。講演では、さまざまな角度からLMMモデルについて再検討した結果を報告する予定である。

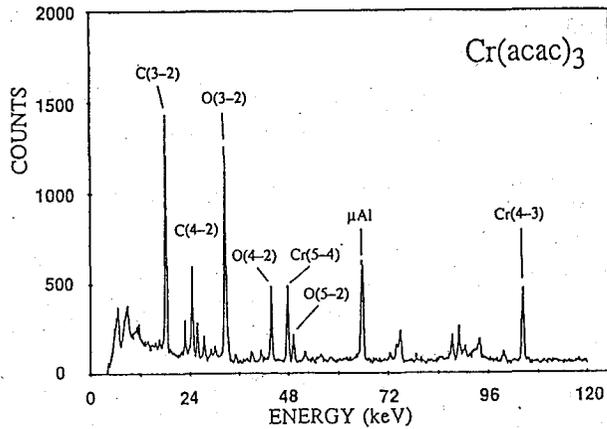


図1 バイオニックX線スペクトルの一例

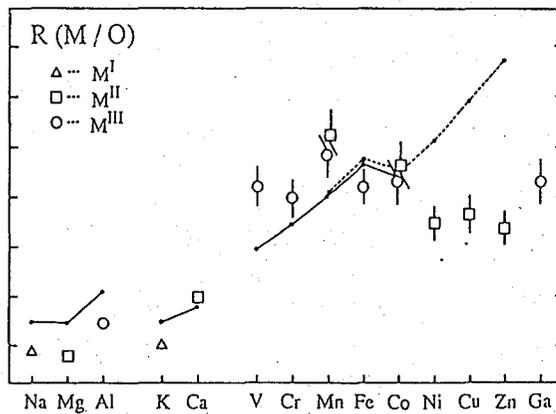


図2 アセチルアセトナト化合物の π -捕獲比 $R(M/O)$

【参考文献】

- 1) N.Imanishi, et al., Phy. Rev. A, **35**, 2044 (1987); **37**, 43 (1988)
- 2) 篠原ら、第33回放射化学討論会、2A03 (1989)
- 3) 新帯ら、第34回放射化学討論会、1B11 (1990)
- 4) N.Imanishi, et al., Nucl, Instrum. Methods Phys. Res., **A261**, 465 (1987)

THE MECHANISM OF NEGATIVE PION CAPTURE BY COORDINATION COMPOUNDS

Junichirou SHINTAI, Atsushi SHINOHARA, Michiaki FURUKAWA,
 Faculty of Science, Nagoya University
 Tadashi SAITO, Faculty of Science, Osaka University
 Taichi MIURA, Yoshio YOSHIMURA,
 National Laboratory for High Energy Physics
 Nobutsugu IMANISHI, Faculty of Technology, Kyoto University
 Ichiro FUJIWARA, Shiro IWATA,
 School of Economics, Otemon-Gakuin University

(東大理)○久保謙哉・荷月秀明・塩保典子・富永 健
・西山樟生・永嶺謙忠

【序】 金属錯体中の正ミュオンの挙動の研究の一環として、すでにヘキサアンミンコバルト塩化物 ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、I) の μSR 研究を行った。その結果 (1)室温では入射したミュオンはすべて反磁性ミュオンを形成するが、5Kでは40%程度がミュオンラジカルになる (2)ミュオンスピンは核磁気モーメントを感じて緩和するが、室温では錯体中のアンモニア基の回転が速く、ミュオンスピンは水素原子核の磁気モーメントをあまり感じないが、低温になって分子内運動が凍結してくるにしたがってミュオンの感じる磁場は大きくなっていく ということを明らかにした^{1), 2)}。今回さらにヘキサアンミンコバルト錯体の分子内運動における同位体効果や、この錯体中でのミュオンのサイトや動きについてのより詳細な知見を得るために、Iのすべての水素原子を重水素に置換した $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Cl}_3$ (II) の μSR 実験を行った。

【実験】 μSR 実験には数gの試料が必要であり、通常用いられるIの同位体交換による重水素化では質量ともに満足できる試料を得にくい。そこですべて99%以上重水素で同位体濃縮した試薬を使用してIの合成法に従いIIを合成した。その際空気中の水分からHが混入する可能性がある操作はグローブバッグ中で行った。 μSR 実験は高エネルギー物理学研究所内東大理学部中間子科学研究センターの $\pi 1$ ポートでおこない、5Kから室温の範囲で μSR スペクトルを測定した。

【結果と考察】 赤外吸収スペクトルは予想された同位体シフトを示し、またHに由来する吸収はみられず、ほとんどHの混入のない試料を合成することができた。

ミュオンスピンの零磁場緩和スペクトルの温度変化を図1に示す。室温では久保-鳥谷部型($t=0$ 付近ではガウス関数型とみなせる)の緩和関数を示し上に凸であるが、50K以下では形が変わり、5Kでは逆に下に凸な緩和関数になった。そこで50K以下ではガウス関数型と指数関数型の和として、それより高温域ではガウス関数型一成分で解析を行った。

5Kでの縦磁場デカップリング実験の結果では、低温でのみ存在する指数関数型の緩和は30Gの縦磁場ではデカップルされず、ミュオンは電子磁気モーメントによる磁場を感じており、ミュオンの近傍に不対電子が存在すると推定される。低温での同様の挙動は $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ でみられ、おそらく配位子のシュウ酸がミュオンの入射によって放射線分解してラジカル種を生成し、その不対電子が低温では μSR スペクトルに現れるほど安定に存在していることを報告したが³⁾。しかし $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ では縦磁場150Gでも指数関数型の緩和が残っていたのに対してIIでは100Gで緩和速度が0になり、ミュオンのまわりの不対電子の分布が両者でかなり異なっていることを示唆するが、これ以上の議論にはより詳細に緩和関数の縦磁場依存性を調べる必要がある。一方Iでは全温度範囲で久保-鳥谷部型の緩和関数のみでよく説明され、指数関数型の緩和を示す成分は低

くぼけんや かげつひであき しおやすのりこ とみながたけし にしやまくすお
ながみねかねただ

温域でも存在していなかった。いまのところIとIIのこの違いを説明する有効な仮説はない。

室温での緩和関数はIと同様に久保-鳥谷部型、緩和速度はIの $0.15 \mu\text{s}^{-1}$ の $1/3$ の $0.05 \mu\text{s}^{-1}$ で、50Gの縦磁場をかけると緩和速度は0になった。これは緩和が核磁気モーメントの作る磁場に起因することを示し、HとDの核磁気モーメントがそれぞれ $2.79 \mu\text{N}$ と $0.86 \mu\text{N}$ であり緩和速度の比に近い。しかしミュオンが裸の μ^+ として存在しているとする、Dは核四重極モーメントをもつのでミュオンの存在によってできる電場勾配の影響により、Dの作る磁場はHの作る磁場に比べて核磁気モーメントの比以上に小さくなる。したがって緩和速度の比が核磁気モーメントの比に近いのは、IではIIに比べてアンモニア配位子の回転が速く、Hのつくる磁場がミュオンには小さく見えているか、あるいはこの錯体中で大きな核磁気モーメントをもつ ^{59}Co による磁場をミュオンが感じていることが考えられる。II中のガウス型の緩和速度の温度変化(図2)がIに比べて小さいのは、IIの方が錯体中のアンモニア配位子の回転運動の凍結温度が高くまた回転速度も遅いことを示している。

講演では錯体中の内部磁場の計算値との比較についても述べる。

- 1)久保・酒井・富永・西山・永嶺 第31回放射化学討論会 (1987年10月、福岡)
- 2)酒井・久保・富永・西山・永嶺 日本化学会第56春季年会 (1988年 4月、東京)
- 3)久保・酒井・富永・西山・永嶺 第32回放射化学討論会 (1988年10月、茨城)

μ SR STUDY OF TOTALLY DEUTERATED HEXAAMMINECOBALT TRICHLORIDE
M. Kenya KUBO, Hideaki KAGETSU, Noriko SHIOYASU, Takeshi TOMINAGA,
Kusuo NISHIYAMA, Kanetada NAGAMINE,
Faculty of Science, the University of Tokyo

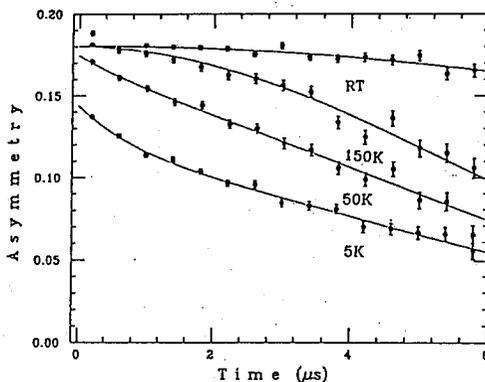


図1. $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Cl}_3$ 中のミュオンスピンの零磁場緩和スペクトルの温度変化

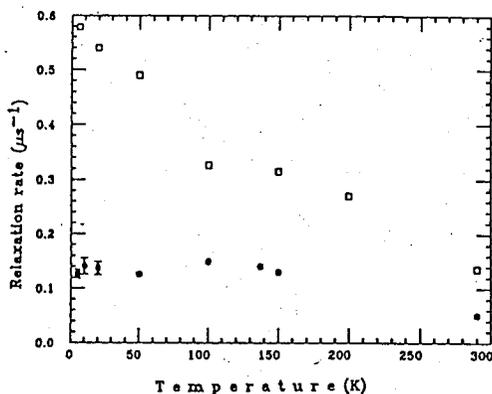


図2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (□)および $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Cl}_3$ (●)中のガウス関数型緩和を示す成分の緩和速度の温度依存性

3A07

スピントロニクス 錯体 ジイソチオシアナトビス
(フェナントロリン)鉄(II)中の正ミュオンの挙動

(東大理、理研)○塩保典子・荷月秀明・久保謙哉・富永 健

・西山樟生・永嶺謙忠・萩原政幸・勝又紘一

【序】 正ミュオンは物質内の局所場を探る有力なプローブであるが、金属錯体中での挙動についてはまだ知られていない点が多く、錯体の性質との関係などは興味深いテーマである。これまでの研究で、遷移金属錯体中に入射した正ミュオンは反磁性ミュオン(遊離の Mu や Mu ラジカルなど、 Mu を含む常磁性化学種を形成していない μ^+) の状態を生じやすいことがわかった。遷移金属錯体は中心金属の d 電子の状態に応じて常磁性、あるいは反磁性の性質を示すが、この磁性と錯体中の正ミュオンの挙動、すなわち反磁性ミュオンの収率やミュオンスピンの緩和関数や緩和速度、ラジカル種の形成などとの関係について調べるため、演者らはスピントロニクス 錯体、ジイソチオシアナトビス(フェナントロリン)鉄(II) ($[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$) での μSR 実験を室温から 20K の温度範囲で行った。この錯体はスピン転移点を持ち、温度によって中心金属である鉄のスピン状態が変化し、高温側で常磁性、低温側では反磁性を示す。

【実験】 $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ は文献¹⁾に従って合成した。試料は 粉末の錯体を 35mm ϕ 、2gcm⁻² になるようにアルミ箔に包み、アルミニウム製の試料容器に入れた。試料容器内はヘリウム雰囲気とし、ヘリウムフロー型クライオスタットのコールドヘッドに固定した。 μSR 実験は 高エネルギー物理学研究所内の東京大学理学部中間子科学研究センターの $\mu 2$ ポートで行った。また、Cryogenic Consultants Ltd. 製の S600 型サセプトメーターで磁化率を測定した。

【結果と考察】 磁化率の測定により、合成した錯体が 174K にスピン転移点 (T_c) を持ち、転移点以下では常磁性の成分が残存しないことを確認した。

図1に室温及び 107K の零磁場下の $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ 中のミュオンスピン緩和スペクトルを示す。ここで見えているものは反磁性ミュオン種である。この錯体中で反磁性ミュオン種は全温度範囲で、 μ^+ のスピン偏極度がほとんど緩和しないもの(成分 I) と、速く緩和するもの(成分 II) の二種類が存在していた。成分 I のミュオンスピンの緩和関数はガウス関数型で、緩和速度は $0.04 \sim 0.14 \mu\text{s}^{-1}$ であり、180K、150K、20K の各温度で縦磁場 30G をかけたとき、緩和速度が 0 になることがわかった。このことから、成分 I のミュオンは水素の核磁気モーメントの影響下などの比較的小さな磁場中にあると考えられる(この錯体中の水素以外の原子の核磁気モーメントは 0、もしくは小さな値である)。一方、成分 II のミュオンスピン緩和関数は指数関数型であって、縦磁場 150G をかけてもデカップリングされなかった。これより、成分 II は常磁性環境下にあると考えられるが、緩和速度が速いためその緩和速度については現在の実験条件では定量的に論じることが難しく、よりよい条件での実験を計画している。

反磁性ミュオン種の収率は、図2に示したように成分 I (○) は室温では 39% であり、温度

しおやすのりこ かげつひであき くぼけんや とみながたけし にしやまくすお
ながみねかねただ はぎわらまさゆき かつまたこういち

が下がるとともに徐々に減っていき
 20Kでは28%になるが、錯体のスピン
 転移点(Tc)の前後で大きく変化する
 ことはない。一方、成分IIの反磁性
 ミュオンの収率(■)は転移点より高
 温側では33~37%であるのに対し、転
 移点を境に低温側では12~19%と大き
 く変化する。従って入射した全ミュ
 オンに対する反磁性ミュオンの割合
 (成分I、IIの収率の和)は、転移点
 より高温側では71~73%、低温側では
 42~49%となり、錯体の中心金属の鉄
 の不対電子の数の変化によって反磁
 性ミュオンの生成する割合が異なっ
 ていることがわかる。これは、高温
 側では中心金属の鉄が4個の不対電子
 を持つため、これらの不対電子とMu
 中の μ^* の周りの電子がカップリング
 することによって、実際にはMu等の
 常磁性種であるにもかかわらず、反
 磁性ミュオンのように観測されるこ
 ういうことも考えられる。また錯体が
 常磁性である高温側においてほとん
 ど緩和しない成分Iが観測されるの
 は、ミュオンが入射することによっ
 て配位子場が変化し一部の錯体のス
 ピン状態が変化したか、あるいはミュ
 オンが中心金属の鉄から影響を受
 けにくい非常に遠い位置にあること

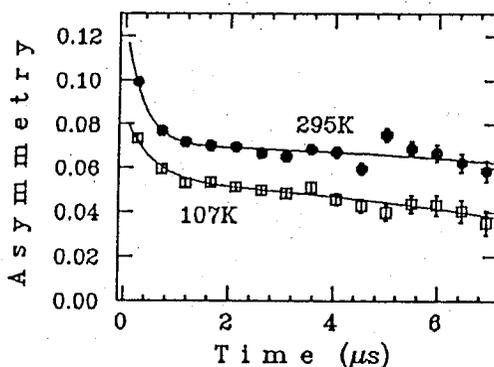


図1. $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ でのミュオン
 スピン零磁場緩和スペクトル
 295K(●)、107K(□)

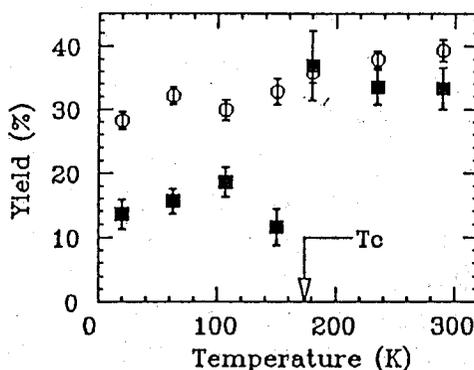


図2. $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ 中の零磁場での
 反磁性ミュオン成分I(○)、
 成分II(■)の収率の温度依存性

などが考えられる。低温側でこの錯体は反磁性であるにもかかわらず、指数関数型で速く
 緩和する反磁性ミュオンの成分IIをもつが、これは μ^* が入射することによって錯体中の一
 部の結合が切れ、不対電子を生じたためと考えられる。

1). K. Akabori, et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 2679(1973).

POSITIVE MUONS IN A SPIN-CROSSOVER COMPLEX DIISOTHIOCYANATO-
 BIS(PHENANTHROLINE)IRON(II)

Noriko SHIOYASU, Hideaki KAGETSU, M. Kenya KUBO, Takeshi TOMINAGA,

Kusuo NISHIYAMA, Kanetada NAGAMINE, Faculty of Science, The University of Tokyo

Masayuki HAGIWARA, Koichi KATSUMATA, The Institute of Physical and Chemical
 Research(RIKEN)

電子線照射により導入したGaAs結晶中の格子欠陥の陽電子消滅法による研究

(理研・高工研¹・学芸大²・東北大³)

○吉永 宏・伊東 芳子・鈴木 健訓¹・村上 英興²
・岩田 錬³

1. 緒言

近年、半導体中の格子欠陥の制御は半導体素子の開発において重要な課題となっている。通常格子欠陥検出法として、電子線やX線をプローブとする方法が用いられており、格子間型、空孔型等全ての欠陥を含んだ情報が得られる。これらの方法にくらべると陽電子消滅法は、空孔型欠陥と陰イオンに非常に敏感であり、欠陥の種類が分かるという利点を持っている。GaAs結晶は、その有用性が期待されながらも結晶欠陥の基礎的性質の理解が不足している。我々は、陽電子寿命測定及び陽電子消滅ドップラー拡がり法によりGaAs結晶に導入した電子線照射欠陥と不純物効果の低温での温度依存性を調べた。

2. 実験方法

2-1, 陽電子線源

15 MeVのプロトンビームを厚さ1 μmのTi箔に照射し⁴⁸Ti(p, n)⁴⁸V反応により生じる⁴⁸V(半減期16日)を陽電子線源として用いた。また1 μmのTi箔に約10 μCiの²²NaCl水溶液を滴下乾燥させ封入したのも線源として使用した。

2-2, 試料

試料は無添加(半絶縁性)及びSi添加(キャリアー濃度 $\sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)の液体封止引き上げGaAs結晶を使用した。(転位密度は全て $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 以下)これらの試料に3 MeVの電子線(フルエンス: $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)を照射した

2-3, 測定

陽電子線源をGaAsウェハでサンドイッチ状に挟み陽電子生成信号(²²Naの場合

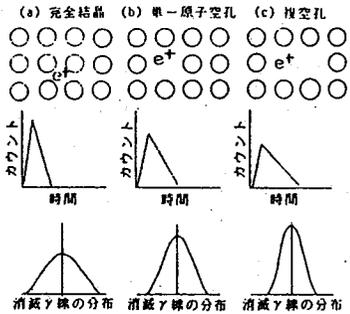


図1 格子欠陥による寿命及び消滅γ線のスペクトルの変化

1.28 MeV, ⁴⁸Vの場合1.38 MeV)と消滅信号(0.511 MeV)時間差を一对のBaF₂検出器で13 Kから307 Kまで温度をかえて測定した。同時に、PureGe検出器(分解能1.07 KeV)により0.511 MeVの消滅γ線スペクトルのドップラー拡がりも測定した。図1に陽電子が空孔型欠陥に捕獲された場合の、消滅γ線のエネルギー分布と陽電子寿命スペクトルに現れる変化の例を示す。

よしなが ひろし, いとう よしこ, すずき たけのり, むらかみ ひでおき
いわた れん,

原子空孔がある場合消滅 γ 線のエネルギーギースペクトルは尖鋭化する（Sパラメーターが大）また陽電子寿命は空孔の電子密度の影響を受ける（電子密度低、寿命が長い）

3. 実験結果及び考察

図2に無添加及びSi添加試料と電子線照射試料の陽電子寿命を13K~307Kまで100K毎に測定した結果を示す。照射前の無添加試料では寿命は一定で温度依存性は見られないがSi添加及び電子線照射した試料では温度依存性が見られ、低温になると寿命が短くなる傾向を示した。これは、温度の低下にともなう空孔型欠陥の収縮¹⁾あるいは、フェルミレベルが伝導帯に近づき電子密度が高くなるため²⁾と考えられる。

図3に同じ試料におけるSパラメーターの変化を示す。電子線照射試料では寿命測定と同様の結果が得られたが、無照射の試料では寿命とは異なりSi添加試料の方が無添加の試料の場合よりもSパラメーターが低いという結果が得られた。この違いは、Siに捕獲された電子との対消滅によると考えられる。

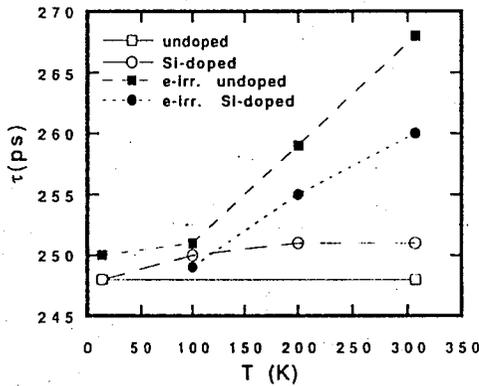


図2 測定温度の違いによる無添加及びSi添加試料と電子線照射試料の陽電子寿命の変化

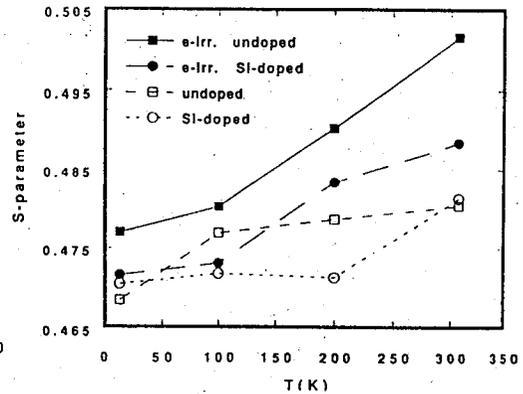


図3 測定温度の違いによる無添加及びSi添加試料と電子線照射試料のS-パラメーターの変化

【参考文献】

- 1) Dlubek, G., Dlubek, A., Krause, R., Brummer, O., Friedland, K., and Rentzsch, R., :phys.stat.sol.(a),, 1988, 106, 419.
- 2) A.S.Grove, Physics and Technology of Semiconductor Devices, Wiley, New York, 1967

DEFECTS IN ELECTRON IRRADIATED GaAs CRYSTALS STUDIED BY POSITRON ANNIHILATION

Hiroshi YOSHINAGA, Yoshiko ITOH :The Institute of Physical and Chemical Research

Takenori SUZUKI :National Laboratory for High Energy Physics

Hideoki MURAKAMI :Tokyo Gakugei University

Ren IWATA :Touhoku University

(高エネ研、東大原総セ、住友筑波研) ○鈴木健訓、沖雄一、沼尻正晴、三浦太一、近藤健次郎、伊藤泰男、近石一弘、塩見浩

1. はじめに

高分子中に入射した陽電子は原子、分子と相互作用を繰り返すことによってエネルギーを失い、最終的には電子と結合し γ 線を放出して消滅する。高分子のような凝集体中では、金属中と異なり、陽電子は消滅前に物質中の電子を取り込みポジトロニウム(Ps)という束縛状態を作る。このPsは、高分子中の非晶部や結晶部の乱れの中にできた空孔に選択的に捕獲され、その中で消滅する時にその大きさや数、分子構造等に関する情報をもたらす。消滅の情報を得る測定方法としては①寿命測定の方法、②半導体検出器を用いて消滅ガンマ線のエネルギーの線幅の変化を測定する(通常ドップラー幅の測定)方法、③消滅ガンマ線の角相関を測定する方法などがある。本報告では、簡単な装置で行うことのできる寿命測定法をエポキシ樹脂に応用した場合について説明をする。

高分子中には非晶部と結晶部とがあり、非晶部には多くの空孔や欠陥が存在する。このような凝集体中での陽電子寿命スペクトルには、通常、3種類の寿命を持つ成分が観測され、最長寿命成分は約2~3nsの寿命を持っている。これは空孔に捕獲されたo-Psの pick off 消滅による成分である。凝集体中に非晶部や欠陥が多ければ、このような成分の強度は大きくなり、また、欠陥等にできた空孔の体積が大きければその体積中で消滅するPsの寿命は長くなる。これは「自由空間効果」といわれており、この性質を利用して高分子材料の特性を推定することが出来る。

2. 実験

本実験では、クレゾールノボラック(CN)、トリスヒドロキシフェニルメタン(TM)、テトラメチルピフェノール(TB)をベースとする3種類のエポキシ樹脂を用いており、これらを硬化剤フェノールノボラック、促進剤トリフェニルホスフィンで硬化させた1mm厚さの板状の試料を使用した。陽電子線源は $^{22}\text{NaCl}$ の溶液を2.5 μm 厚さのNiフイル上に滴下、乾燥したものを3 μm 厚さのマイラーでシールしたものである。試料の温度を変えたときの陽電子消滅を行うために、10mm \times 10mmの大きさの2枚の試料で線源を挟み、線源と試料とが一体になったものを、ニクロム線を巻いて作成した恒温槽にいれ、この恒温槽をPilot Uのプラスチックシンチレーターを装着した2本の光電子増倍管で左右から挟み、消滅 γ 線を測定した。

3. 結果と考察

上記の3種類のエポキシ樹脂中における長寿命成分(τ_3)から、次式¹を用いて求めた自

$$\tau = 0.5 \times [1 + R/(R+DR) + 1/2\pi \times \sin\{2\pi R/(R+DR)\}]^{-1}、R:\text{hole radius}$$

由空間の体積の温度変化を図1に示す。また、比較のためにICPA9²で報告したビスフェノールAエポキシ樹脂(BA)についても示す。4種類のエポキシ樹脂何れにおいても高温領域で増加率が変わっており、これらの変化する点の温度はガラス転移温度(T_g)に相当していると

すすぎたけのり、おきゆういち、ぬまじりまさはる、みうらたいち、こんどうけんじろう、いとうやすお、ちかいしかずひろ、しおみゆたか

考えられる。通常のエポキシ樹脂のTgは100°C以上の高温部にあり、素材の構造によって異なる。図1から得られるTgは、それぞれ、BA~116°C、TB~132°C、CN~163°C、TM~185°Cとなっている。Tgを求めるには、比熱や体積などの温度変化を測定する熱力学的方法によるのが一般的であり、このような方法から得られたTgは、BA~120°C、TB~139°C、CN~192°C、TM~204°Cである。

陽電子消滅では非晶部や結晶部の欠陥に作られた自由空間（空孔）の体積変化をとらえており、この変化は空孔周囲の高分子構造の延伸や収縮の変化に対応している。従って、この方法から得られるTgは空孔周囲の限定された部分のものであると考えられる。一方、熱力学的方法により得られるTgは物質全体にわたる変化から得られた温度である。上記の結果から熱力学的方法により得られたTgは陽電子消滅から得られたTgより温度が高いことが分かる。この違いは、空孔等の周囲が他の部分より低い温度で動き易くなっており、さらに試料の温度を上昇させることにより、熱的Tgに関連する主鎖のマクロブラウン運動が起こっていることによると思われる。4種類のエポキシ樹脂のTgを比較して、BAのTgは最小であり、次にTBのTgが小さく、これらに比較してノボラック系のTgはかなり高くなっている。ノボラック系の樹脂ではBA樹脂より架橋密度が高く、動きにくい高分子構造をしており、かなり高温までガラス状態を保持していると考えられる。

CNの試料を50°C~230°Cの間で5°C/hの早さで加熱し、最高温度に達した後に同じ早さで冷却した場合の、長寿命成分の強度(I₃)の変化を図2に示した。最高温度におけるI₃の増加は約2%とTBやBAの場合に比較して小さく、また、試料がアニールされたことが分かる。

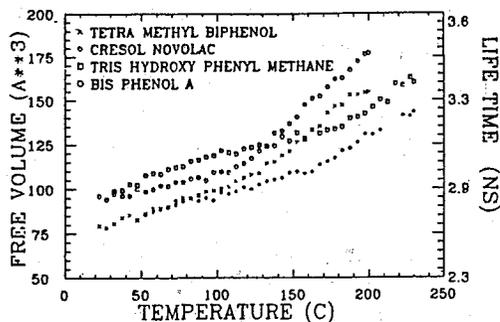


図1 エポキシ試料の温度を上昇させたときの自由空間の体積変化

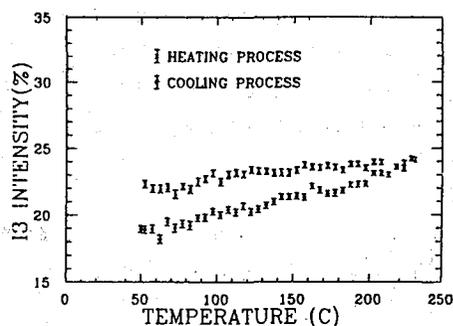


図2 クレゾールノボラックをベースとしたエポキシ樹脂の長寿命成分I₃の変化

参考文献

- 1、Y.C.Jean, Microchemical Journal vol 42,72('90)
- 2、T.Suzuki, et al., 9th Int. Conf. on Positron Annihilation, Hungary 1991

POSITRON ANNIHILATION IN EPOXY RESINS

Takenori SUZUKI, Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Taichi MIURA, Kenjiro KONDO, Yasuo ITO*, Kazuhiro CHIKAISHI**, Yutaka SHIOMI**

National Laboratory for High Energy Physics,

*RCNST, The Univ. of Tokyo, **Tsukuba Research Lab., Sumitomo Chem. Co. LTD

はじめに ポジトロンを絶縁体に入射させると、一部ポジトロニウムを形成する。ポジトロニウムの 3/4 は オルト-ポジトロニウム (o-Ps) で、その強度 (I_3) と寿命 (τ_3) は陽電子寿命測定法で精度良く決定できる。o-Ps は電子を伴っているために物質から反発されて空孔に入り込み易い。空孔の中では o-Ps は自分の固有の寿命 (140 ns) を全うする前に空孔壁を構成する電子と o-Ps 中の e^+ とが消滅する (pick-off 消滅)。従って o-Ps に関するパラメータは物質の「自由空間」と関連があるとされたきたが、その理解は定性的なものに留まっていた。最近 τ_3 の値を自由空間の「大きさ」と関連づける経験的な式が確立されつつあり¹⁾、寿命測定値からナノメータサイズの空孔の大きさを議論する事が出来るようになった。しかしポジトロニウムが見ている「自由空間」が果たしてどのようなものなのか (例えば、物質中に分布する全ての自由空間を見ているのか、或いはその一部なのか) が実は良く分かっていない。更に o-Ps 強度 (I_3) も「自由空間」の「密度」と関連しているとされることが多いが、ポジトロニウム形成機構に関する理解が十分でないために、 I_3 と自由空間の関係に関する理解は固まっていない。

本研究ではこのような問題を明らかにする目的で、一連のポリイミドを合成し、自由空間を評価する他の手段による結果と比較することによって、ポジトロニウムによる自由空間評価の実体を明らかにする。

研究法 図1に示す一連のポリイミド薄膜 (20-200 μm 厚) を合成し、束ねて 1mm の厚さにしてガラスアンプルに陽電子源とともに入れ、130°C に加熱排気して真空中に封じ陽電子寿命測定を行った。温度依存性の測定では、試料を陽電子寿命測定用のクライオスタットにセットして同じく真空中で測定した。同じ試料についてガス (CO_2) 透過実験を行い、ガス拡散係数 $D(\text{CO}_2)$ を求めた。

図1
ポリイミドの一般構造式
と番号づけ

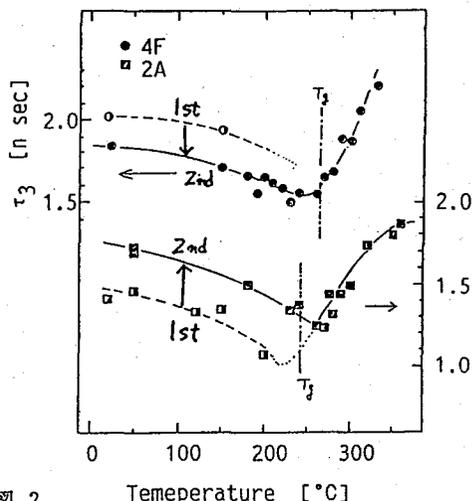
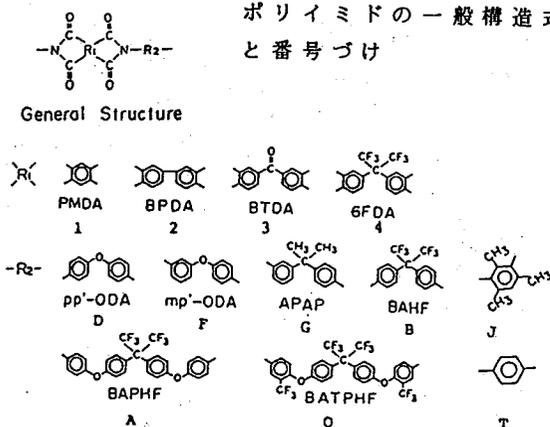


図2
ポリイミドの o-Ps 寿命温度依存性

おかもとけんいち、たなかかずひろ、かつべみきお、すえおかおさむ、いとうやすお

結果

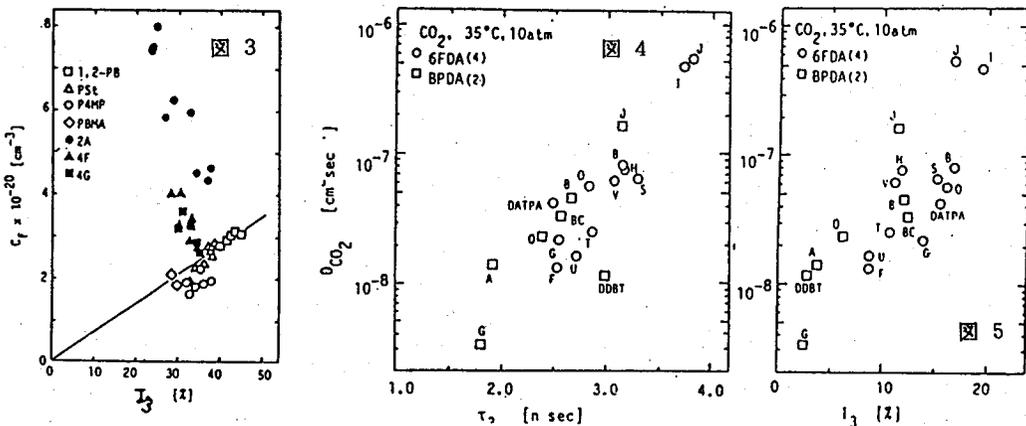
(1) ポリイミドには o-Ps を生成するものとししないものがあることが分かった。その区別は鮮明であり、図1の R_1 が PMDA, BTDA であるものは o-Ps を生成しない。これはポジトロニウム形成機構に関する重要な知見を与えるが、詳細は別に発表する²⁾。

(2) o-Ps を生成するポリイミドについて o-Ps パラメータの温度依存性を測定した例を図2に示す。ガラス転移点 T_g 以下の温度では τ_3 は温度の上昇と共に小さくなる。ポリイミド以外の他のポリマーでは τ_3 は温度と共に増大するという分かりやすい依存性を示すのに比べて、ポリイミドのこの依存性は特異である。又、 T_g での τ_3 の値はポリイミド (1.25-1.73 ns) では他のポリマー (1.9-2.5 ns) に比べて小さい。ゴム状態の温度 T での自由空間分率 f は WLF 式によれば $f=0.025+(\alpha_1-\alpha_0)(T-T_0)$ $T \geq T_0$ (1)

(α_1, α_0 はゴム状態、ガラス状態での熱膨張係数) と見積もられる。一方、 τ_3 と自由空間の半径 R との間には $\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(-\frac{2\pi R}{R_0}\right) \right]^{-1}$ ($R_0 = R + 0.166$ nm) (2)

の関係が与えられている¹⁾ので、これから求めた自由体積 $4\pi R^3/4$ で f を割ると自由体積の数 C_f が計算される。図3にこのように求めた C_f を I_3 に対してプロットする。ポリイミド以外のポリマーでは両者に良い相関があるが、ポリイミドでは相関が無くかつ C_f が大きい。ポリイミドの τ_3 が他に比べて小さい事実を勘案すると、ポリイミドでは自由空間の大きさが同じでも τ_3 が小さく測定されるのかもしれない、(2)式を適用する妥当性を検討する必要がある。

(3) o-Ps を生成するポリイミドについて、ガス透過との比較を図4に示す。 I_3, τ_3 ともに $D(\text{CO}_2)$ と良い相関を示す。一方 Bondi 法によって求めた自由空間とは良い相関が見られなかった。このことは、ポジトロニウムで見ている空間が平均的なないしマクロスコピックなものではなく、ミクロ構造としての空間であることを裏付けている。ガス分子の透過には分子径 (CO_2 : 0.33 nm) よりも大きい空間が有効であるが、ポジトロニウムが見ている空間は (τ_3 の値からみて半径 0.5-0.8 nm) これよりも大きい。にも関わらず図4のような相関が見られることから、自由空間についてのある描像を描ける。



(キャプション略、本文参照のこと)

文献 1) Nakanishi et al., J. Polym. Sci. 1989, B27, 1419

2) 伊藤、他、第34回放射線化学討論会 (大阪 10月 8-9日)

Free Volumes in Polymers Measured by Pick-off Annihilation of ortho-Positronium
Ken-ichi OKAMOTO, Kazuhiro TANAKA, Mikio KATSUBE, Osamu SUEOKA, Yasuo ITO

(東邦大理・広島大理*・東大原セ**) ○柳田保雄、高橋 正、
竹田満洲雄、小島聡志*、中田尚志*、秋葉欣哉*、伊藤泰男**

1. はじめに アンチモン(V)原子にアリアル基(R)が三つ、ハロゲン(X)が二つ配位した錯体 R_3SbX_2 では、二つのハロゲンがアピカル位に配位した三方両錐構造をとることが知られている。このような化合物はhypervalent化合物として、最近注目されている。hypervalentな結合を安定化させる二座配位子として知られるようになった、ヘキサフルオロクロミルアルコール、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)_2\cdot\text{OH}$ (H_2L) を1分子ないし2分子配位させた化合物も R_3SbX_2 と同じような三方両錐型の錯体を形成する。これまで我々は、両者の三方両錐型の化合物について、 ^{121}Sb メスバウアー分光法を用いてアンチモン原子の電子状態を検討してきた¹⁻³⁾。今回は、 ^{127}I メスバウアー分光法をアピカル配位子のヨウ素に適用することにより、中心金属と配位子の両方のメスバウアースペクトルから、hypervalent化合物の結合と電子状態を検討することを試みた。

2. 実験 測定は線源、試料とも20Kに冷却し、Austin-Science社製S-600コントローラーを用いて行った。線源は、 ^{121}Sb では $\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$ (NEN 16MBq)、 ^{127}I では $\text{Mg}_3^{127\text{m}}\text{TeO}_6$ (自作⁴⁾ 1.5GBq)を用いた。吸収体厚みをSbについては約 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 、Iについては約 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ になるようにして測定し、3~7日(Sb)および5~7日(I)を要した。

3. 結果と考察 Fig. 1に ^{121}Sb メスバウアースペクトルの例を示す。 ToI_3SbX_2 ($\text{ToI} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) では $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 、の順に異性体シフトが負の方に移動しており、アンチモンの核位置におけるs電子密度はヨウ素が配位したとき最も大きく、フッ素が配位したとき最も小さくなっていること、すなわちハロゲンの中ではヨウ素のs電子吸引力は最も弱いということがわかる。三方両錐型構造をとるヘキサフルオロクロミルアルコールを含む錯体、 R_2SbLX ($\text{R} = \text{Ph}, p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{Ar}), \text{ToI}; \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ToI_2SbL_2 もエクアトリル位を炭素原子が占め、アピカル位を酸素原子が占める。これら錯体のメスバウアーパラメーターを R_3SbX_2 のそれと比較してみると、Lの酸素は、塩素よりも強く5s電子吸引するが、フッ素よりその力は弱いことがわかる($\text{F} > \text{O} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$)。

三方両錐型構造をとる R_3SbX_2 、 R_2SbLX 、 ToI_2SbL_2 の四極子結合定数(e^2qQ)の大きさを比較すれば、Sb5p電子がアピカル方向に引かれる度合は、アピカル元素が $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} \geq \text{O} > \text{I}$ の順で減少することがわかる。このようにヘキサフルオロクロミルアルコールの錯体において、酸素原子がSbの5sと5p電子を引く強さに差があることがわかる。

^{127}I メスバウアースペクトルの例をFig. 2に示した。異性体シフトは、KIにくらべてわずかに負の方向に移動している。スペクトルを解析すると ^{127}I の e^2qQ は、いずれも負の値であり、主軸のz軸方向(Sb-I結合方向)の電子の方がxy平面の平均より少ないことがわかり、Iの5p_z軌道が結合に関与していることが示唆される。 R_3SbI_2 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{ToI}, \text{Ar}$)のスペクトルを解析して得られた ^{127}I メスバウアーパラメーターからヨウ素の価電子、5s、

やなぎだやすお、たかはしまさし、たけだますお、こじまさとし、なかたひさし、
あきばきんや、いとうやすお

5p_zのポピュレーションを見積ってみると5)、5sのポピュレーション(N_s)は1.98~2.00となり、ほぼ電子孔のないことが示唆される。これに対し、アンチモンとの結合方向の5p_z軌道のポピュレーション(N_z)は1.57~1.67であり、電子孔が存在していることがわかる。またヨウ素原子上の電荷は-0.3~-0.4と見積られ、I-Sb-I結合は幾分イオンのため、3中心4電子結合からの予想と一致する。アピカル原子がFからIに変わって行くと、¹²¹Sbメスバウアースペクトルのδ、e²qQとも変化することから、Sbは5s、5p電子の両方がアピカル方向の結合に関与していると考えられるが、これに対して、ヨウ素は5p電子のみが密着していることがわかる。したがってI-Sb-I結合は、Sb 5s - I 5p、Sb 5p - I 5pの結合によっていると結論される。

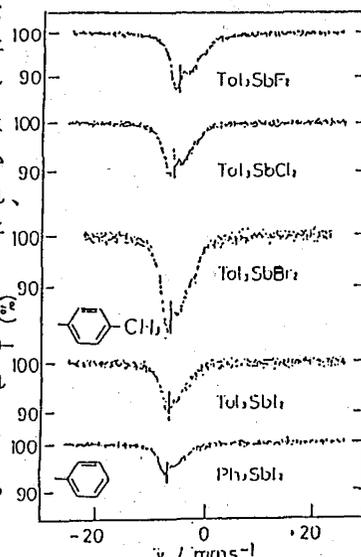


Fig. 1 ¹²¹Sb Mössbauer spectra at 20K

Table ¹²¹Sb Mossbauer Parameters

Compound	δ / mm s ⁻¹	e ² qQ / mm s ⁻¹
Ph ₃ SbCl ₂	2.81	-20.7
Ph ₃ SbBr ₂	2.64	-19.6
Ph ₃ SbI ₂	2.44	-17.0
Tol ₃ SbF ₂	4.46	-21.3
Tol ₃ SbCl ₂	2.97	-19.8
Tol ₃ SbBr ₂	2.78	-18.6
Tol ₃ SbI ₂	2.53	-15.5
Ar ₃ SbCl ₂	3.13	-19.5
Ar ₃ SbBr ₂	2.96	-17.7
Ar ₃ SbI ₂	2.71	-13.7
Tol ₂ SbLF	4.26	-20.2
Tol ₂ SbLCI	3.59	-19.2
Tol ₂ SbLBr	3.36	-18.4
Tol ₂ SbLI	3.32	-16.6
TolSbL ₂	4.16	-18.3

* Relative to InSb at 20 K.

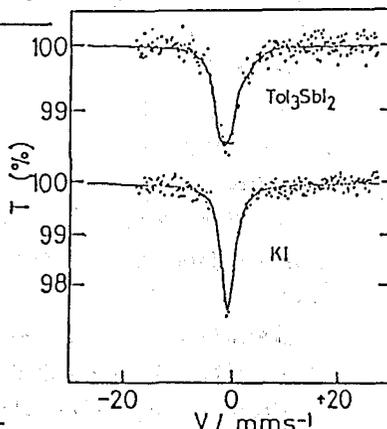


Fig. 2 ¹²⁷I Mössbauer spectra at 20K

参考文献 1) M. Yanaga et, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 3085, (1986)、2) 柳田ら、日本化学会第61春季年会、(1991)、3) 柳田ら、第28回理工学における同位元素研究発表会、(1991)、4) 高橋ら、第34回放射化学討論会、(1990)、5) G. K. Shoney and F. E. Wagner ed, "Mossbauer Isomer Shifts", North Holland, Amsterdam, (1978), Chap. 9b

¹²¹Sb AND ¹²⁷I MOSSBAUER SPECTRA OF HYPERVALENT ORGANOANTIMONY(V) COMPLEXES
Yasuo YANAGIDA, Masashi TAKAHASHI, Masuo TAKEDA Faculty of Science, Toho Univ.
Satoshi KOJIMA, Hisashi NAKATA, Kin-ya AKIBA, Faculty of Science, Hiroshima Univ.
Yasuo ITO, Res. Center for Nuclear Science and Technology, Univ. of Tokyo

3B02

^{99}Rh を線源とするYBCO系高温超伝導体における

^{99}Ru の γ 線摂動角相関および発光メスバウアースペクトル

(理研、東大・核研*、電通大**、東邦大***) 大久保嘉高、

小林義男、安部静子、岡田卓也、安部文敏、柴田誠一*、浅井吉蔵**

○原沢 薫***、竹田満洲雄***

1. はじめに

1987年に転移温度 $T_c=90\text{K}$ 級の酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ が発見されて以来、先に見つかった LaBaCuO 系酸化物高温超伝導体と共に従来の超伝導体とは全く違った発現機構を解明すべく多くの研究がなされている。我々は、 ^{99}Rh を線源核種として $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ にドーピングし、 ^{99}Rh のEC壊変によって生じる ^{99}Ru の γ 線摂動角相関(PAC) および発光メスバウアースペクトルの測定を始めた。これまでに得られた結果を報告する。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ は酸素欠損型斜方晶ペロブスカイト構造をとり、陽イオンがイオン半径の近い他の陽イオンで容易に置換されるという性質を持つ。このため、 Cu^{2+} に近いイオン半径を持つ $^{99}\text{Rh}^{3+}$ は銅のサイトに入ると期待される。また、酸素量が7に近いものは高温超伝導体であるが、6に近いものは絶縁体となる。

摂動角相関について簡単に述べる。2本のカスケード γ 線が互いのなす角度に依存した強度分布を示す現象を角相関といい、中間状態の原子核に電場勾配、磁場等の摂動が作用すると、角相関が時間的に変化する。摂動を受けた角相関を摂動角相関といい、その時間変化を観測することにより、逆に原子核位置での電場勾配、磁場等が測定できる。 ^{99}Rh から生成する ^{99}Ru については、353-90keVのカスケード γ 線(中間状態 $3/2^+$ 、半減期20.5ns)について角相関が、また90keVの γ 線について発光メスバウアースペクトルが観測される。

2. 実験

核研SFサイクロトロンで13MeV陽子ビームを ^{99}Ru に照射し、(p,n)反応で ^{99}Rh (半減期15日)を製造した。これを化学分離して、 $^{99}\text{Rh}^{3+}$ の $3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸溶液(carrier-free)を得た。

線源試料は、 $^{99}\text{Rh}^{3+}$ を原料の CuO に吸着させ、焼結法を用いて調製した。始めに酸素量の多い試料(液体窒素温度でマイスナー効果を示す)を調製し、その一部を真空中で加熱して酸素量の少ない試料(液体窒素温度でマイスナー効果を示さない)を得た。

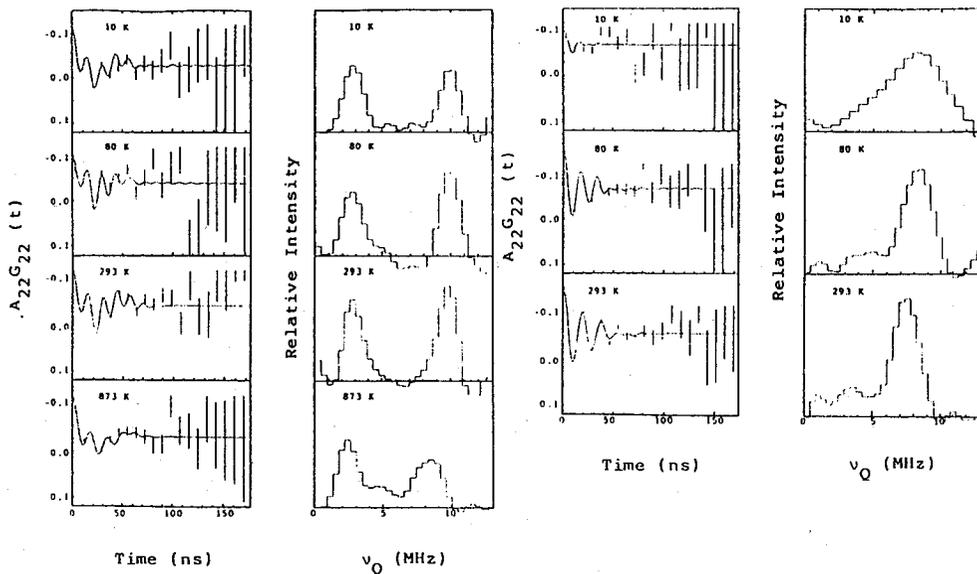
酸素量の決定にはヨードメトリーを用いた。さらに確認のため、蛍光X線による定量を予定している。

PACの測定は BaF_2 カウンター4台とTAC1台を用いた時間微分型回路で2種類の試料について行った。メスバウアースペクトルの測定は金属ルテニウムを吸収体として酸素量の多い試料についてのみ行った。

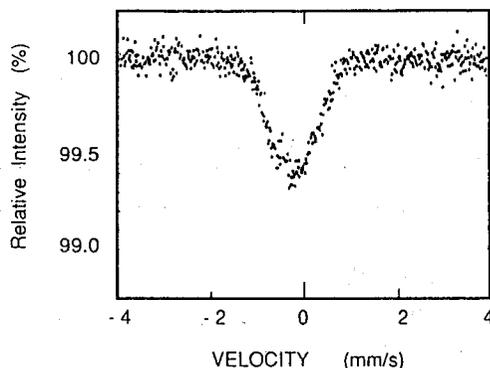
3. 結果

いろいろな温度でのPACの時間スペクトルと周波数の分布、および5Kにおける発光メスバウアースペクトルを示す。

おおくぼよしとか、こばやしよしお、あんべしずこ、おかだたくや、あんべふみとし
しばたせいいち、あさいきちぞう、はらさわかおる、ただだますお



- (上) 酸素量の多い試料の PAC の
時間スペクトルと周波数分布
- (右上) 酸素量の少ない試料の PAC の
時間スペクトルと周波数分布
- (右) 酸素量の多い試料の
発光メスバウアースペクトル



PAC の測定から得られた周波数分布のピーク位置の温度依存性から、観測される超微細場は電場勾配と考えられる。また、分布におけるピークの数から⁹⁹Ruの化学状態は、酸素量の多い試料で2種類、少ない試料で1種類であることがわかった。

また、発光メスバウアースペクトルの異性体シフトの値から酸素量の多い試料中での⁹⁹Ruは4価であると推測される。

γ -RAY PAC AND EMISSION MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF ⁹⁹Ru IN YBCO
USING ⁹⁹Rh AS A SOURCE NUCLIDE

Yoshitaka OHKUBO, Yoshio KOBAYASHI, Shizuko AMBE, Takuya OKADA, Fumitoshi AMBE,
The Institute of Physical and Chemical Research(RIKEN);
Seiichi SHIBATA, Institute of Nuclear Study, the University of Tokyo;
Kichizo ASAI, The University of Electro-Communications;
Kaoru HARASAWA, Masuo TAKEDA, Toho University.

3B03

^{99}Ru を線源核種とする Fe_3O_4 中 ^{99}Ru のガンマ線摂動角相関と
発光メスバウアー分光

(理研、電通大*) ○大久保嘉高 小林義男 浅井吉蔵*

岡田卓也 安部文敏

1. はじめに

^{99}Ru をプローブとする時間微分型摂動角相関(TDPAC)及び発光メスバウアー効果の測定のための線源核種として半減期15日の ^{99}Rh を使うと、無担体の ^{99}Rh の調製方法及びRhの化学的性質の結果として、Rhは遷移金属酸化物中で3価として存在し、EC壊変して生成するRuも3価として存在する可能性がある。この酸化状態そしてまた2価がRu酸化物にはあまり見られないものであるので、極めて微量ではあるが、Ruを含む酸化物としては、Ruの異常な原子価状態をつくれる可能性がある。

今回の討論会では、 Fe_3O_4 中の ^{99}Ru 核位置での超微細磁場を5-885Kの温度範囲で測定した結果についての考察をする。 Fe_3O_4 は、 $T_c=858\text{K}$ 以下でフェリ磁性を示す。この酸化物は逆スピネル型構造をとり、1化学式量において1個の Fe^{3+} が酸素の立方最密充填構造の四面体位置(Aサイト)を占め、残る Fe^{3+} と Fe^{2+} が八面体位置(Bサイト)を占める。

2. 実験

^{99}Rh の製造・分離及び $\text{Fe}_3\text{O}_4(^{99}\text{Rh})$ の調製法については第34回放射化学討論会予稿集、p.142(1990)に記述しているので省く。353-90keVのカスケード γ 線の摂動角相関の測定を1.5 in ϕ \times 1 in BaF_2 シンチレーション検出器を用いて行った。5kGの外磁場をかけて室温で測定する時には、3台の検出器を用いた配置で行い、磁場をかけずに11-885Kの温度範囲で測定する時には、4台の検出器を用いた配置で行った。

3. 結果と考察

TDPACスペクトルと発光メスバウアースペクトルは、第34回放射化学討論会予稿集、p.143(1990)に記述しているので省く。図1にTDPACスペクトルから得られたラーモア振動数 ω_L の値を使って求めた超微細磁場 H_{hf} の温度変化を示す。これについての考察は紙面の都合上省く。5kGの外磁場 H_{ext} を検出器ののっている平面に垂直な方向にかけ、室温で測定した時間スペクトルから、 ω_L の符号は負であることがわかった。 $H = H_{hf} + H_{ext} = -\omega_L / \gamma \approx H_{hf}$ (γ は核磁気回転比であり、磁気モーメントの符号から、負である)から H_{hf} の符号は負であり、 ^{99}Ru 核の位置での H_{hf}

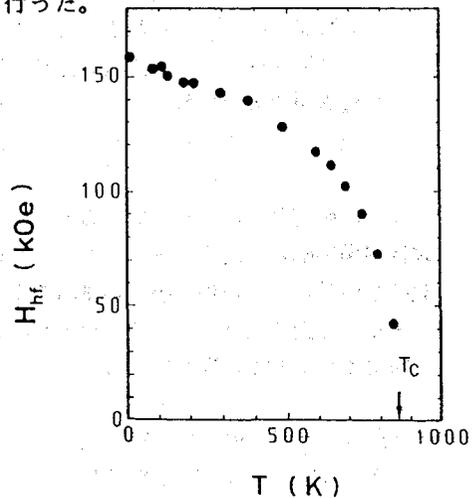


Fig. 1 Temperature dependence of H_{hf} .

おおくぼよしたか、こぼやしよしお、あさいきちぞう、おかだたくや、あんべふみとし

は、 H_{ext} と反平行であることがわかった。

5Kで測定した発光メスバウアースペクトルとその磁場分布から H_{hf} と異性体シフト δ の値は、それぞれ、150kOeと-0.76mm/sであった。この H_{hf} の値とTDPACで測定した H_{hf} (11K)の値 160kOeは大体合っている。 $\delta = -0.76\text{mm/s}$ という値は、Ruの酸化物としては、負の方向で非常に大きなものである。

Triggsら¹⁾は1.0 at.%のRuと1.5 at.%のTaを含む多結晶 TiO_2 についての異性体シフトを測定し、偶然にも我々が $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Ru})$ に対して得た値と同じ値を得ている。そして、彼らは既存の異性体シフトのデータを外挿して、Ruの価数が+2であると結論した。従って、 Fe_3O_4 中の微量の ^{99}Ru の価数も+2であると結論したくなる。しかしながら、Triggsらの行った外挿の手続きの正当性をはっきり肯定するものは今のところないように思われる。他方、 $\delta = -0.76\text{mm/s}$ に対応するRuの価数が+3であるとも断言できない。我々は、 Fe_3O_4 中の微量の ^{99}Ru はRu(II)とRu(III)の混合した状態にあると考えることにする。すぐ後で述べるが、RuはBサイトにあると考えられる。 Fe_3O_4 では酸素イオンが最密充填構造をとるので、酸素欠損が著しくない限り、Bサイトにある鉄の価数が+2と+3であることから、BサイトにあるRuの価数も+2と+3であるとして矛盾はない。むしろ、この方が自然であると思われる。

これまで知られているRu(II)とRu(III)の化合物は例外なく低スピン型である。従って、2価のRuは反磁性であり、3価のRuは4d軌道に不対電子を1個もつ。もしこの電子が局在しているならば、電子の磁気モーメントはRu核の位置に磁気モーメントと反平行な磁場をつくる。このことと H_{hf} の温度変化との関係については、当日報告する予定である。

次にRuがBサイトにあることを述べる。 H_{hf} が磁化と反平行であるというのが我々の得た結果の一つである。Aサイトにある鉄の磁気モーメントはBサイトにある鉄の磁気モーメントによって打ち消され、磁化に寄与するのは打ち消されずに残っているBサイトにある鉄の磁気モーメントである。 H_{hf} が超交換超微細相互作用によるものであれば、A-O-B超交換相互作用が支配的であることを考慮すると、RuはBサイトにいなければならない。また、 H_{hf} が、上に述べた、3価のRuの4d軌道にある1個の不対電子の磁気モーメントによっても、RuはBサイトにいなければならない。従って、RuはBサイトにあると結論される。この結論は、 Rh^{3+} がBサイトを好む傾向が非常に大きいこと、またRuの反跳エネルギーが高々15eVであることから、RuはBサイトにあるであろうという推測と一致する。

参考文献

- 1) P. Triggs, F. Lévy, and F.E. Wagner, Mat. Res. Bull. 19, 197 (1984).

TDPAC AND EMISSION MÖSSBAUER STUDIES ON ^{99}Ru ARISING FROM ^{99}Rh IN Fe_3O_4

Yoshitaka OHKUBO, Yoshio KOBAYASHI, Takuya OKADA, Fumitoshi AMBE, RIKEN
Kichizo ASAI, The University of Electro-Communications

(京大原子炉・広大理*) 瀬戸 誠、○前田 豊、松山奉史、
山岡仁史、酒井 宏*

1. はじめに

ポリビニールアルコール (PVA) は、ヨウ素との相互作用により青色錯体を形成し、ヨウ素をドーピングしたPVAフィルムを延伸したものは偏光特性を示すところより偏光素子として広く利用されている。ヨウ素の存在状態と偏光のメカニズムについては多くの研究があるにも拘らず、未だに明確でない部分が多い。我々はヨウ素をドーピングしたPVAフィルムのメスバウアー効果を、同位体 ^{129}I を用いて研究した。メスバウアー・スペクトルを延伸、臭素ドーピング等の状態下で測定し、PVAフィルム中のヨウ素の電子状態や配向状態について多くの重要な知見を得ることができた。

2. 実験

PVA (重合度 2000) の100g/l水溶液より、キャスト法により厚さ約 $200\mu\text{m}$ のフィルムを得た。メスバウアー測定用の ^{129}I は Na^{129}I の形で Na_2SO_3 水溶液として入手した。 ^{129}I の濃度は 7.36mg/ml である。また $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ と $2\%\text{H}_2\text{O}_2$ の混合溶液を酸化剤として準備した。これらのヨウ素溶液 2.4ml 、酸化剤 2.8ml に 0.67mol/l のホウ酸水溶液 2.9ml を加え浸漬液とし、PVAフィルムを30分間浸漬し、そのあと長さで3倍に延伸し、1~2日乾燥した。フィルムの平均厚は $70\mu\text{m}$ であった。ヨウ素と臭素を共にドーピングする場合には、ヨウ素溶液 3.4ml 、酸化剤 10.9ml 、ホウ酸水溶液 10.9ml に NaBr 40mg を加え、浸漬液とした。ヨウ素と臭素の濃度比は、ほぼ $1:2$ である。浸漬、延伸、乾燥の手順はヨウ素のみのドーピングの場合と同じである。これらの試料は $0.5 \times 1\text{cm}^2$ の大きさで、延伸試料は延伸の方向が入射 γ 線に対し平行または垂直になるよう試料容器に装着した。 ^{129}I のメスバウアー分光は、 $^{66}\text{Zn}^{128}\text{Te}$ (120mg) を京大原子炉圧気輸送管 ($2 \times 10^{13}\text{n/cm}^2\text{s}$) で1時間照射して得た ^{129}Te を線源とし、吸収体とともに 16K に冷却して測定された。

3. 結果と考察

3-1. 電子状態

無延伸フィルムのスペクトルを Fig. 1 に示す。また、延伸フィルムでは Fig. 2 に示すように、入射 γ 線に対し延伸方向を平行または垂直にするかによって異なったスペクトルが得られた。これはあとで考察するように、ヨウ素が延伸方向に配列していることを示すものである。これらのスペクトルは I_A 、 I_B 、 I_C の四極子分裂線で表される3種の状態のヨウ素が主成分で、無

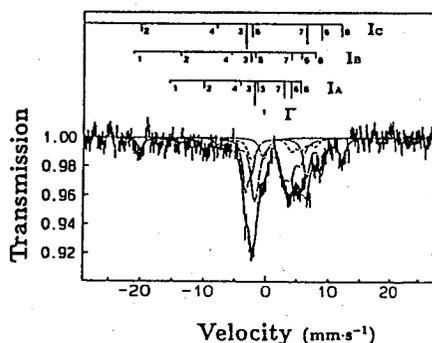


Fig. 1. ^{129}I Mössbauer spectrum of unstretched iodine-doped PVA films at 16K .

せとまこと、まえだゆたか、まつやまともちか、やまおかひとし、さかいひろし

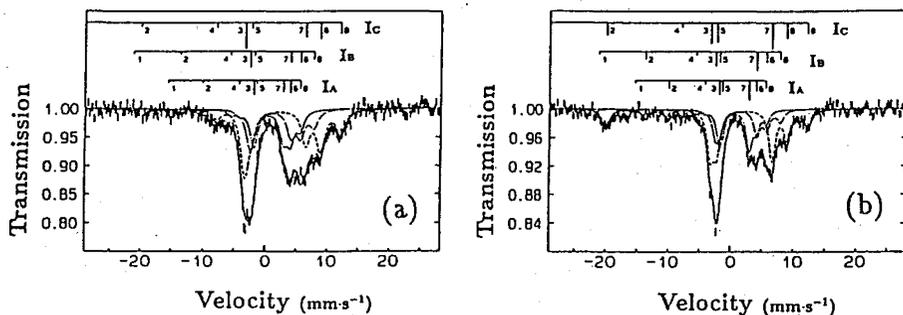
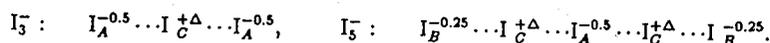


Fig. 2. ^{129}I Mössbauer spectra of stretched iodine-doped PVA films at 16 K. The incident γ -rays are (a) parallel or (b) perpendicular to the stretching direction of the PVA films.

延伸フィルムではこのほかに I^- が存在していることが明らかである。分子軌道計算並びに多くの実験結果より、この $\text{I}_A, \text{I}_B, \text{I}_C$ は直線状ポリヨウ素を形成しており、図式的に示すと以下ようになる。



$\text{I}_A: \text{I}_B: \text{I}_C$ の比より $\text{I}_3^-: \text{I}_5^-$ の存在比を知ることができる。 $\text{I}^-: \text{I}_3^-: \text{I}_5^-$ の存在比は、無延伸フィルムでは 0.6:1.9:1.0 で、延伸フィルムでは 0:0.3:1.0 である。延伸によって、 I^- が無くなる事と、 I_3^- に対して I_5^- が増加することが特徴的である。

ヨウ素と臭素を共にドーパしたフィルムでは、 $[\text{Br}-\text{I}-\text{Br}]^-$ のヨウ素のみが観測された。このフィルムも延伸により黄色から赤色に変化し、偏光特性を示すことが知られている。

3-2. 配向状態

メスバウアー測定において、入射 γ 線に対するフィルムの延伸方向が平行と垂直の場合のスペクトルの強度比と無延伸の場合の強度比を調べることにより、ヨウ素の電場勾配 (EFG) テンソルの最大主軸方向の分布に関する情報を得ることができる。ポリヨウ素 (I_3^- と I_5^-) は軸対称な直線状構造をとり、 $\text{I}_A, \text{I}_B, \text{I}_C$ のすべての EFG テンソルの最大主軸方向と分子軸の方向は一致する。よって、EFG の最大主軸方向の分布が分れば、ポリヨウ素の配向が分るのである。延伸方向に対するポリヨウ素の配向を θ で表すと、完全配向の場合には $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ で、無配向であると $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ となる。今回の実験では $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.7 \sim 0.8$ の値が得られた。結論として、偏光特性を示す延伸 PVA フィルムでは、ヨウ素が直線状ポリヨウ素として延伸方向に配向していることが明らかになった。

^{129}I MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF ORIENTED POLYMERS DOPED WITH IODINE
 Makoto SETO, Yutaka MAEDA, Tomochika MATSUYAMA, Hitoshi YAMAOKA, Hiroshi SAKAI*
 Research Reactor Institute, Kyoto University
 *Faculty of Science, Hiroshima University

(京大原子炉・広大理^{*}) 瀬戸 誠、前田 豊、松山奉史、
山岡仁史、○酒井 宏^{*}

1. はじめに

ポリビニールアルコール (PVA) とヨウ素との相互作用をさらに詳しく調べるため、 ^{125}I を PVA フィルムにドーパし、発光メスbauer分光の測定を延伸、臭素ドーピング等の状態下で行った。得られた知見は ^{129}I をドーパした吸収体実験の結果を補完するものである。

2. 実験

PVA (重合度 2000) の 100g/l 水溶液より、キャスト法により厚さ約 200 μm のフィルムを得た。メスbauer線源用の ^{125}I は Na^{125}I の形で NaOH 溶液 (pH 10) として入手した。 ^{125}I の比放射能は 17.4 Ci/mg (103.4 mCi/ml) である。NaI 1g, I_2 1g、ホウ酸 10g を 200ml の水に溶かし、この水溶液 1ml と Na^{125}I 溶液 1ml を混合して、PVA フィルムの浸漬液とした。1.2x1.2 cm^2 のフィルム 2 枚を浸漬し、そのあと長さで 4 倍に延伸した。真中の延伸された部分は延伸試料とし、端の部分は無延伸試料とした。ヨウ素と臭素とともにドーパする場合には、NaBr 20.6g、ホウ酸 20g を 200 ml の水に加え、10% H_2O_2 と 1N- H_2SO_4 それぞれを 19ml 加えて Br_3^- にし、 Na^{125}I 溶液数滴を加えたものを浸漬液とした。1.5x1.5 cm^2 のフィルム 2 枚を浸漬し、そのあと長さで 3 倍に延伸した。延伸試料の場合には延伸方向が線源駆動方向に平行または垂直になるように装着した。 ^{125}I の発光メスbauer分光は、吸収体として ZnTe (2mg/ cm^2 ^{125}Te) を使用し、線源と共に 16K に冷却し測定した。35.5 keV の γ 線は Xe 比例計数管で 5.8keV の escape peak を間接的に検出した。

3. 結果と考察

無延伸フィルムのスペクトルを Fig. 1 に示す。アイソマー・シフトは ZnTe に対して -0.49mm/s、四極子分裂 Δ は 12.30mm/s、線幅 2Γ は 9.78mm/s である。これらの値は、有機ヨウ素化合物の発光メスbauer実験で観測されるものに近い。Sauer et al. は、これを Auger cascade の結果として生じるジアルキル-, アリルアルキル-, またはジアルキル-テルル化合物に帰属できるとしている。ジオルガノ-テルル化合物の場合、C-Te-C の結合角 (2α) は p^4 と sp^3 の

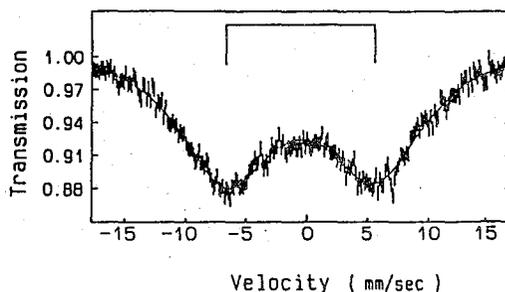


Fig. 1. ^{125}I emission Mössbauer spectrum of unstretched iodine-doped PVA films at 16 K.

せとまこと、まえだゆたか、まつやまともちか、やまおかひとし、さかいひろし

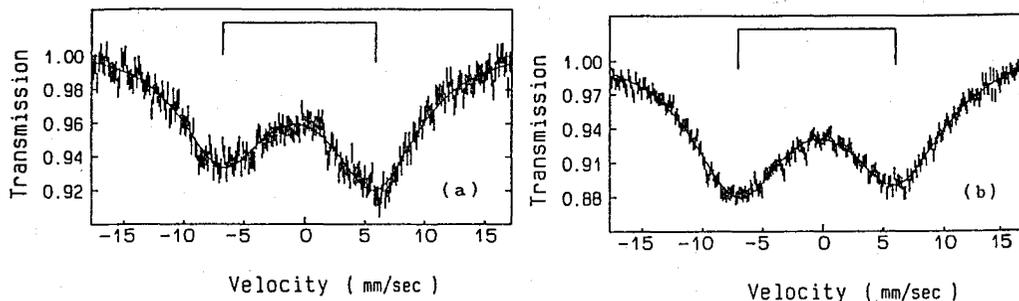


Fig. 2. ^{125}I emission Mössbauer spectra of stretched iodine-doped PVA films at 16 K. The γ -rays are (a) parallel or (b) perpendicular to the stretching direction of the PVA films.

範囲 ($90^\circ \sim 109.5^\circ$) で変化し、従って四極子分裂の値も変化する。我々の $\Delta = 12.30$ mm/s は $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ に近く、 $2\tau = 90^\circ$ と考えられ、C-Te-C面に直角なz軸に沿ってp電子密度が過剰にあることになる。この場合、電場勾配 (EFG) テンソルの最大主軸 ($V_{ZZ} = eq$) は負の符号をもち、 ^{125}Te の励起状態の四極子モーメント eQ も負であるので、 e^2qQ は正の値を持つことになる。

延伸フィルムではFig. 2に示すように、測定 γ 線に対し延伸方向を平行または垂直にするかによってスペクトルに変化が現れる。平行と垂直の場合のスペクトル強度比を詳しく調べることにより、TeのEFGテンソルの最大主軸方向の分布に関する情報を得ることができる。 e^2qQ が正の値を持つことより、速度の-側が $\Delta m = \pm 1$ の遷移に、また+側が $\Delta m = 0$ の遷移に相当する。強度比 I_-/I_+ は平行の場合には0.82となり、垂直の場合には1.11になった。ヨウ素をドーブしたPVAの場合、まず ^{125}I は I_3^- または I_5^- で存在し、その後EC壊変の結果、C-Te-C結合が作られる。そのTeの結合部位は色々あるが、PVAヘリックスの1ピッチ異なるC-C間をTeがブリッジすると考えると、延伸フィルムのスペクトルの強度比は無理なく理解できる。この場合、 V_{ZZ} はPVAのヘリックス軸に対して直角に分布するので、理想的な値として強度比は平行の場合には3/5、垂直の場合には4.5/3.5になる。我々の実験結果はこの傾向を如実に表している。この時、PVAフィルムにドーブされたヨウ素はヘリックス内にポリヨウ素として存在するのではなく、ヘリックスの外に存在することになる。

ヨウ素と臭素を共にドーブしたPVAフィルムでも同様の結果が得られている。

^{125}I EMISSION MOSSBAUER STUDY OF ORIENTED POLYMERS DOPED WITH IODINE

Makoto SETO, Yutaka MAEDA, Tomochika MATSUYAMA, Hitoshi YAMAOKA, Hiroshi SAKAI*

Research Reactor Institute, Kyoto University

*Faculty of Science, Hiroshima University

(滋賀医大、京大化研*) ○福村和子、小林隆幸、中西章夫、
片野林太郎*、五十棲泰人*

〔緒言〕

低温用比例計数管は CEMS への応用上非常に興味を持たれていて、5 K 以下あるいは 77 K 以上では既にその作動技術は確立されている。我々は最近 13-77 K での比例計数管の作動に関する研究を行なった^{1, 2)}。そこで本講演ではこれらの概略を述べ、その CEMS への応用例を述べる。

〔比例計数管の動作条件〕

計数管やクライオスタットに関しては文献 1 に述べてある。動作条件はアルミニウム箔に ^{57}Co を電着した弱い線源を計数管内に取りつけ、それより放出される内部転換電子などのエネルギースペクトルをとることによって調べた。計数管には純化したヘリウム、純化したネオン、 $\text{He}+5\%\text{N}_2$ や $\text{He}+10\%\text{CO}$ ガスを封入した。電子のエネルギースペクトルから判断して計数管が正常に働いていると思われるのは、22 K 以下では純化したヘリウムを、22-53 K では純化したネオンを、46 または 47 K 以上ではそれぞれ $\text{He}+5\%\text{N}_2$ や $\text{He}+10\%\text{CO}$ ガスを封入したときであった。エネルギースペクトルの典型例を図 1 に示す。以前に得られた結果³⁾を考慮すると純化したヘリウムは 1.75-22 K で有用であると言える。

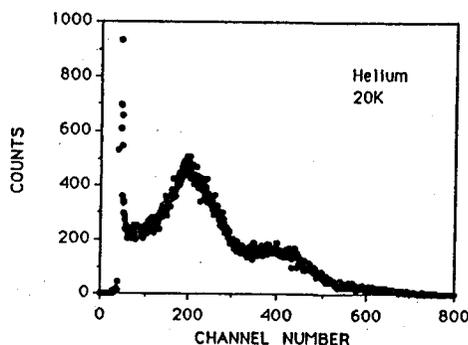


図 1

〔CEMS への応用〕

純鉄のメスbauerアースペクトルを観測すると、どの温度においてもほぼ同じスペクトルが得られるが、ネオンガスを使った場合には共鳴吸収ピークの高さが他の場合に比べてかなり低い。メスbauer効果の結果出てくる電子と、電着した線源から出てくる電子のエネルギースペクトルを比較してみると図 2 のようになる。電着した線源からの電子エネルギーにはオージェ電子と内部転換電子によるピークが見えるだけであるが、メスbauer効果による電子の場合にはそれ以外に 6.4-keV K-X線、14.4-keV γ 線、12.2-keV γ 線などによる影響が現れる。そこで図の A、B、C の部分の信号を使ってスペクトルをとると図 3 のようになった。したがって B、C の部分の信号はメスbauer観測をする時除くべきであることがわかった。

次にアルミニウム箔の上に蒸着した約 30 Å の酸化鉄のスペクトルを観測したところ図 4 のようになった。15-55 K では 6 本のピークの幅が次第に太くなり、それ以上の温度では徐々に中心に移動し、遂に 2 本のピークとなる様子がよく分かる。

ふくむらかずこ、こばやしたかゆき、なかにしあきお、かたのりんたろう、いそずみやすひと

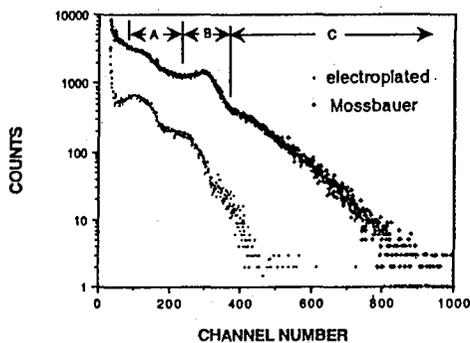


図 2

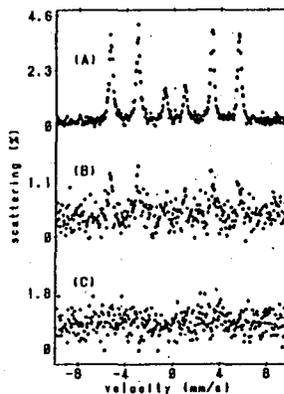


図 3

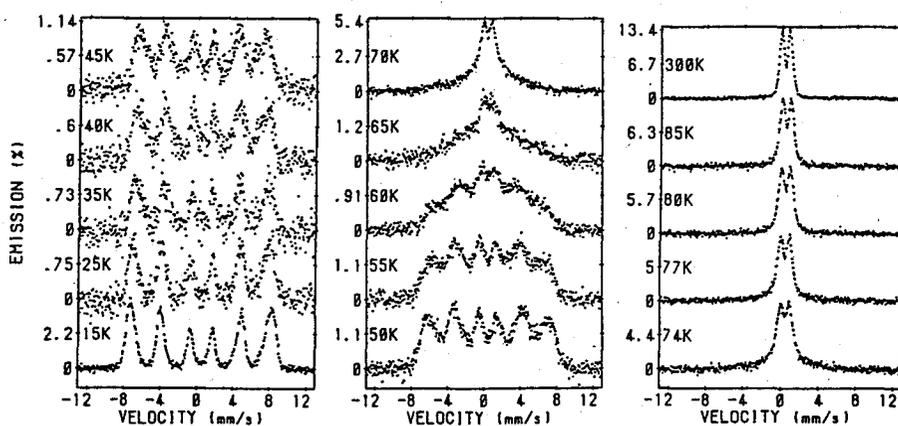


図 4

参考文献

- 1). K. Fukumura, R. Katano, T. Kobayashi, A. Nakanishi and Y. Isozumi, Nucl. Instrum. Meth., **A301**, 482 (1991).
- 2). K. Fukumura, A. Nakanishi, T. Kobayashi, R. Katano and Y. Isozumi, Nucl. Instrum. Meth., **B61**, 127 (1991).
- 3). Y. Isozumi, S. Ito, T. Fujii and R. Katano, Rev. Sci. Instrum., **60**, 3262 (1989).

LOW-TEMPERATURE PROPORTIONAL COUNTER AND ITS APPLICATIONS TO CEMS

Kazuko FUKUMURA, Takayuki KOBAYASHI, Akio NAKANISHI, Departm. of Physics,
Shiga Univ. of Medical Science

Rintaro KATANO, Yasuhito ISOZUMI, Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.

(東工大総合理工) ○松尾基之、小林孝彰

【はじめに】 鉄板を大気環境中に設置し、その上に生成するさびをメスbauer分光法を用いて分析をすることにより環境モニタリングを行おうとする試みは、1985年に Singh¹⁾により報告されたが、この研究では γ 線透過法を用いたため、鉄板を1~4年間の長期間にわたり大気中に置き、しかも表面のさびを削り取る方法で測定試料を調製していた。散乱電子メスbauer分光法は、固体表面のメスbauer原子の化学状態を選択的に観測することができるため、わずかに腐食反応が進んだ表面層における反応生成物を分析する有効な手段となる。そこで本研究では、 γ 線透過法の場合に比べてはるかに短い期間(2日~4週間)鉄板を大気に暴露し、さびを分離することなく鉄板全体の散乱電子メスbauerスペクトルを測定することによって、大気環境のモニタリングを行なうことを試みた。

【実験】 a. 試料 鉄板の設置場所としては、東京都心部の代表として豊島区池袋、工業地帯から離れた住宅地で、道路交通の影響を直接的に受ける場所として横浜市緑区内の国道246号線沿い、山林地帯の代表として東京都西多摩郡奥多摩町を選んだ。以上の3ヶ所に1990年の夏から秋にかけて厚さ100 μ m、20mm \times 20mmの鉄板を設置し、一定期間後に回収し、測定用の試料とした。 b. 測定 メスbauerスペクトルは、AUSTIN SCIENCE社製S600型スペクトロメーターに、1.1GBqの⁵⁷Co/Rh線源を用いて、室温において測定した。散乱電子の検出には、自作の2 π ガスフロー型比例計数管を用いた。

【結果および考察】 図1に、横浜市緑区内の国道246号線沿いで暴露時間を変えて鉄さびの形成過程を追跡した結果を示す。暴露時間2日(a)および6日(b)の散乱電子メスbauerスペクトルには、常磁性Fe³⁺に対応するさび鉄のダブルレットと金属鉄のセクステットが見られた。暴露時間の増加に伴いさび鉄のダブルレットの相対面積は増加し、18日(c)では金属鉄のセクステットは全く見られず、さび層の厚さが散乱電子の飛程である数百nmよりも厚くなったことがわかる。

豊島区池袋に設置し、2週間大気に暴露した鉄板のメスbauerスペクトルを図2に示す。吸収スペクトル(a)では金属鉄のセクステット(相対面積89.6%)が主成分で、わずかにさび鉄のダブルレット(相対面積10.4%)が見られるのに対し、散乱スペクトル(b)ではさび鉄のダブルレットのみが観測された。このことから、散乱電子メスbauer分光法を用いれば、2週間程度の暴露時間でも、さびを分離することなく鉄板表面に生成したさびの情報のみを選択的に得られることが確認された。鉄板全体としてみると、厚さ100 μ mのうち約90%が金属鉄のまま残っているという吸収スベ

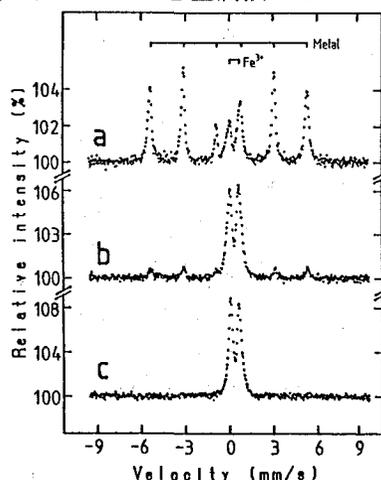


図1. 国道246号線の大気腐食鉄板の散乱電子メスbauerスペクトル
a. 2日 b. 6日 c. 18日

まつお もとゆき、こばやし たかあき

クトルの結果から、さびの層がもし均一ならばその厚さは各面で約5 μm と算定された。また、この試料のX線回折スペクトルを測定した結果、さび中には $\gamma\text{-FeOOH}$ が含まれることがわかった。さびの層が十分厚い場合には、このようにX線回折スペクトルから、表面に生成した結晶性化合物の同定ができるが、その場合でも、結晶性の悪い化合物についての知見は得られない。そこで、常磁性 Fe^{3+} の化学種をさらに詳しく検討するために、非晶質物質でも明瞭なピークを与え、さびの層が薄い場合でも有用な情報が得られる散乱電子メスbauerスペクトルを、図2より狭い速度範囲にしぼって測定した。

図3 a, b, cはそれぞれ豊島区池袋、横浜市緑区の国道246号線沿い、西多摩郡奥多摩町に設置した試料のスペクトルである。X線回折の結果、 $\gamma\text{-FeOOH}$ が検出された2地点のメスbauerスペクトル(a, b)は、いずれも1組のダブルットとしてはフィッティングできず、図中に実線で示したような2組のダブルットとして、よく解析された。このことは、鉄板上のさびの化学種が $\gamma\text{-FeOOH}$ 1種類ではなく、X線回折では検出できなかった非晶質物質が散乱電子メスbauerスペクトルにより観測されていることを示唆する。またさびの層が薄く、X線回折では金属鉄以外のピークが見られなかった地点のスペクトル(c)も、スペクトルa, bと同様の2組のダブルットとして解析された。メスbauerパラメーターの値より、2組のダブルットのうち内側のダブルットが $\gamma\text{-FeOOH}$ に対応するものと判定された。また外側のダブルットはX線的に非晶質の物質に対応すると考えられるが、種々の条件下で腐食させた鋼表面には非晶質のオキシ水酸化鉄や結晶性の悪い水和酸化鉄が生ずることが知られているので、ここでもこれらの物質が検出されたものと思われる。

以上、散乱電子メスbauer分光法を大気腐食鉄板の表層分析に適用することにより、2週間程度の暴露時間で鉄板表面に生成した鉄さびの化学状態に関する情報が得られることが明らかとなり、環境モニタリングに応用できる可能性が示された。

【文献】 1) A.K.Singh, et al., Corrosion Sci., 25, 931 (1985)

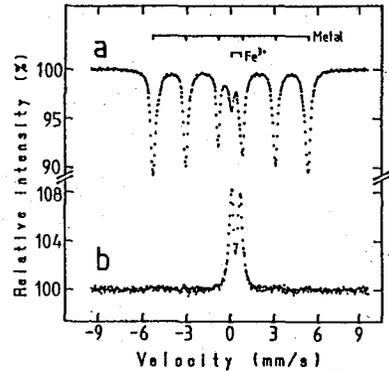


図2. 豊島区池袋の大気腐食鉄板のメスbauerスペクトル
a. 吸収法 b. 散乱法

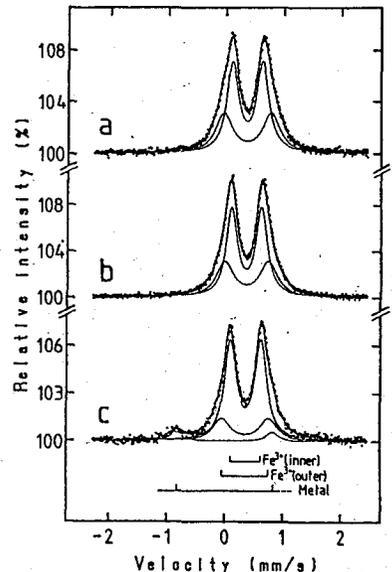


図3. 各地域の大気腐食鉄板の散乱電子メスbauerスペクトル
(速度範囲: $\pm 2.5\text{mm/s}$)
a. 池袋 b. 国道246 c. 奥多摩

CONVERSION ELECTRON MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY ON THE SURFACE LAYERS OF IRON PLATES EXPOSED TO THE AMBIENT ATMOSPHERE

Motoyuki MATSUO, Takaaki KOBAYASHI, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

機器中性子放射化分析による
鉄鋼標準試料中の微量元素の定量

(武蔵工大・原研) ○鈴木章悟, 岡田往子, 平井昭司

1. はじめに

近年、高純度化された金属材料の利用が急増している。鉄材料の生産管理および分析技術の確立のため日本鉄鋼協会(JSS)では各種の鉄鋼標準試料を製作してきた。我々は、JSSが最近製作した、高純度鉄標準試料(JSS002-3, JSS003-2)中の微量元素を機器中性子放射化分析法(INAA)で定量した。同時に分析した鉄鉱石標準試料(JSS814-1)と共に結果を報告する。

2. 実験

各試料の100~750mgまでの6種類を精秤し、次いで洗浄したポリエチレン袋に二重封入し、照射用試料とした。照射は、生成核種の半減期により短時間および長時間の2種類の条件で立教大学原子炉(TRIGA-II型)で行った。短時間照射は、気送管(熱中性子束密度 $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)で30秒間行った。照射後、外側のポリエチレン袋を交換し、2~5分間冷却後、同軸型Ge検出器と4096チャンネル波高分析器からなるγ線スペクトロメトリ(GAMAシステム)を用いて、半減期が数分から数時間の核種に注目して7分間γ線測定を行った。長時間照射は、回転試料棚(熱中性子束密度 $5.5 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)で6時間行った。照射後、ポリエチレン袋を二重とも新しいものと交換し、3~6日間冷却後、半減期が数10時間から数日の核種に注目して3~19時間測定した。さらに同一試料を12日以上冷却後、再び半減期が数10日以上核種に注目して10~97時間測定した。また、長時間照射試料は同軸型Ge検出器と井戸型NaI(Tl)検出器による反同時測定法によってもγ線測定を行った。

得られたγ線スペクトルの解析は、最小二乗法によるピークフィッティング、注目核種による半減期補正等を自動的に行えるγ線スペクトル解析プログラム(GAMA98)を用いて、パソコンにより行った。求められた分析値は、妨害ピークとの複合ピークの形成、高速中性子による妨害核反応、Uの核分裂反応による妨害などについて補正を行う必要があった。また、γ線スペクトロメトリによるγ線測定時の高計数率によるγ線ピーク面積の減少についても補正を行った。

3. 結果

表1に52元素の分析結果を示す。表中の誤差は試料重量を変えて分析した際の繰り返し誤差である。高純度鉄標準試料では8~13元素を、鉄鉱石標準試料では35元素を定量できた。Zn, Rb, Moについては、通常同軸型Ge検出器を用いたγ線スペクトロメトリでは検出できず、反同時測定法でのみ定量できた。

JSSにより保証値および参考値の示されている元素について結果を比較すると、ほとんどの元素でよく一致していた。

すずきしょうご, おかだゆきこ, ひらいしょうじ

表 1 鉄鋼標準試料の分析結果 (ppm)

元素	J S S 0 0 2 - 3		J S S 0 0 3 - 2		J S S 8 1 4 - 1	
	分析値	保証値	分析値	保証値	分析値	保証値
Na	<0.081		0.065 ± 0.012		830 ± 60	870
Mg	<14		<15		9600 ± 500	8600
Al	5.4 ± 1.4 (6)		1.54 ± 0.37 (3)		2300 ± 100	2500
Si	<750	9	<780	34	<23000	18100
S	<540	3	<470	4	<11000	8450
Cl	<2.5		<2.9		1070 ± 30	
K	<1.8		<1.0		760 ± 50	850
Ca	<13		<13		6000 ± 300	5600
Sc	<0.0043		<0.0045		0.67 ± 0.04	
Ti	<3.8		<4.2		330 ± 20	360
V	0.058 ± 0.014		0.22 ± 0.01		440 ± 10	450
Cr	<3.6	2	10.5 ± 2.0	13	8.0 ± 0.9	
Mn	<26	15	<26	18	230 ± 10	250
Fe(%)					69 ± 6	65.7
Co	0.24 ± 0.03 (0.3)		22 ± 1	25	74 ± 4	
Ni	<9.3	(0.6)	33 ± 4	33	70 ± 11	70
Cu	2.4 ± 0.3 (2)		20 ± 1	18	410 ± 20	360
Zn	0.22 ± 0.07		0.35 ± 0.09		320 ± 10	320
Ga	0.29 ± 0.07		0.54 ± 0.12		23 ± 2	
As	1.42 ± 0.07 (2)		0.37 ± 0.02		12.0 ± 0.7	
Se	<0.092		<0.11		0.84 ± 0.16	
Br	<0.024		<0.016		3.1 ± 0.3	
Rb	<1.3		<1.2		5.4 ± 0.5	
Sr	<18		<18		<21	
Zr	<23		<24		<24	
Mo	<0.12		3.8 ± 0.6	4	1.49 ± 0.44	
Ag	<0.063		<0.075		<0.31	
Cd	<0.35		<0.25		<1.3	
In	<0.0075		<0.0078		<0.050	
Sn	<6.6		<7.4		<14	
Sb	<0.0050		0.039 ± 0.006		0.78 ± 0.05	
Te	<0.56		<0.47		<1.1	
I	<0.16		<0.16		<1.1	
Cs	<0.0095		<0.011		0.21 ± 0.03	
Ba	<7.1		<6.1		<23	
La	<0.0048		<0.0044		1.00 ± 0.07	
Ce	<0.16		<0.17		<3.3	
Nd	<0.33		<0.28		<1.0	
Sm	<0.00058		<0.00040		0.24 ± 0.02	
Eu	<0.00063		<0.0016		0.044 ± 0.010	
Tb	<0.042		<0.049		<0.058	
Dy	<0.039		<0.040		<0.25	
Yb	<0.012		<0.0094		0.157 ± 0.025	
Lu	<0.0032		<0.0027		0.050 ± 0.018	
Hf	<0.043		<0.045		0.39 ± 0.08	
Ta	<0.0092		<0.016		0.043 ± 0.013	
W	0.085 ± 0.008		0.117 ± 0.013		25 ± 1	
Ir	<0.0010		<0.0010		<0.0011	
Au	<0.00022		<0.00015		0.0015 ± 0.0002	
Hg	<0.12		<0.13		<0.12	
Th	<0.019		<0.020		0.68 ± 0.05	
U	<0.0053		<0.0038		0.32 ± 0.02	

括弧内は参考値

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN IRON AND STEEL REFERENCE MATERIALS BY INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Shogo SUZUKI, Yukiko OKADA and Shoji HIRAI

Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology

1 はじめに

原子炉の中性子を利用する即発 γ 線分析 (Reactor neutron induced prompt gamma-ray analysis, PGA) は、中性子と試料中の原子核との中性子捕獲反応等により、反応後 10^{-14} sec 以内に放出される即発 γ 線測定により試料中の元素及び同位体の分析を行うもので、手法的に類似の中性子放射化分析 (NAA) では分析困難な元素を含む多くの元素を非破壊で迅速に同時分析ができるという特徴をもつ。NAA と PGA の中性子照射及び測定条件を同一として分析感度を計算すると、PGA の方が高感度の元素が多い。しかし、これまでの PGA は、1) 試料を原子炉内に置き、原子炉外の測定器により γ 線測定を行う、炉内型、または 2) 原子炉の水平及び垂直実験孔からの中性子ビームを炉外の試料に照射し、試料の近傍に設置した測定器により γ 線測定を行う、ビーム型の装置により行われたもので、中性子束及び γ 線検出効率が NAA に比べかなり低く、多くの元素は NAA より低感度になる。このため、これまで PGA は NAA の補足的な分析法として位置づけられてきた。

原子炉の熱中性子または、液体水素で冷却した冷中性子を、Ni の全反射を利用する曲線中性子導管により原子炉室外に導いたガイドビームは、 γ 線及び高速中性子含量が低い。これを PGA の中性子源として使用すると、1) 低エネルギー中性子のため反応断面積が増大する、2) ビーム中の高速中性子および γ 線の試料による散乱が少なく、 γ 線バックグラウンドが低下する、3) 試料と検出器間距離を接近させることが可能で、 γ 線の検出効率を大きくできる、等の利点がある。この結果、PGA の欠点である感度を増大することができる。日本原子力研究所の JRR-3 は、改造により冷中性子及び熱中性子導管設備が整備され、中性子束 $10^8 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上の冷及び熱中性子ガイドビームが利用できるようになった。この中性子ビームを PGA の中性子源として利用することにより、従来の PGA では得られない高感度分析が可能となり、広範囲な応用が期待される。この様なことから JRR-3 冷及び熱中性子ガイドビームポートに PGA 実験装置を設置したので、紹介する。

2 装置の仕様

中性子ビーム：本実験装置が設置される冷中性子ビーム (C2-3-2)、熱中性子 (T1-4-1) ガイドビームポートにおける中性子束とビームサイズはそれぞれ、 $2 \times 10^8 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ $20 \times 50 \text{ mm}$ (C2-3-2)、及び $1.2 \times 10^8 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $20 \times 91 \text{ mm}$ (T1-4-1) である。(C2-3-2) は (T1-4-1) に比べ中性子束が高い上に、中性子エネルギーが低く、(T1-4-1) より高感度分析に適している。

装置本体：本分析装置を熱中性子ガイドビームポート (T1-4-1) で使用する場合の配置図を Fig. 1 に示す。 γ 線バックグラウンドを低下させるため、試料近傍の中性子遮蔽体としては、 ^6Li 濃縮及び天然同位体組成 LiF タイルを使用するとともに、試料近傍の構成材料にはテフロン等の中性子捕獲 γ 線放出量の少ないものを使用し、試料は He 雰囲気

よねざわちゅうしろう、ほしみちお、いとうやすお、たちかわえんぞう

下で分析ができるようにした。γ線スペクトロメーター部は本会発表番号 2P11 を参照。

3 研究計画

本実験装置は本年 9 月末に据付け、調整が完了し、10 月 21 日から実験が開始する。初め、ガイドビームポート (C2-3-2)、(T1-4-1) における中性子ビームサイズ、ビームの均一度、中性子束、γ線スペクトロメーターの特性、元素の分析感度、及び検出限界等の各種特性試験を行った後、各種定量法、同位体分析、同位体希釈分析法、即発γ線測定法、核データ測定等の基礎実験を行う。基礎実験により PGA の各種試料の適用性の検討を行った後、各種分野への応用が行われる。現在 PGA は、環境化学、材料化学、地球及び宇宙化学、考古学及び美術品、生物学等への応用の他、短寿命核種中性子放射化分析法、荷電粒子測定法、元素の分布分析法としての利用にも期待が寄せられている。さらに分析以外にも、原子核の励起レベル、反応断面積等の核データの測定、γ-γ角度相関、核反応の際の発光現象の解明、純中性子場での反跳トリチウムの化学反応の研究等核化学及びホットアトム化学への利用も期待されている。

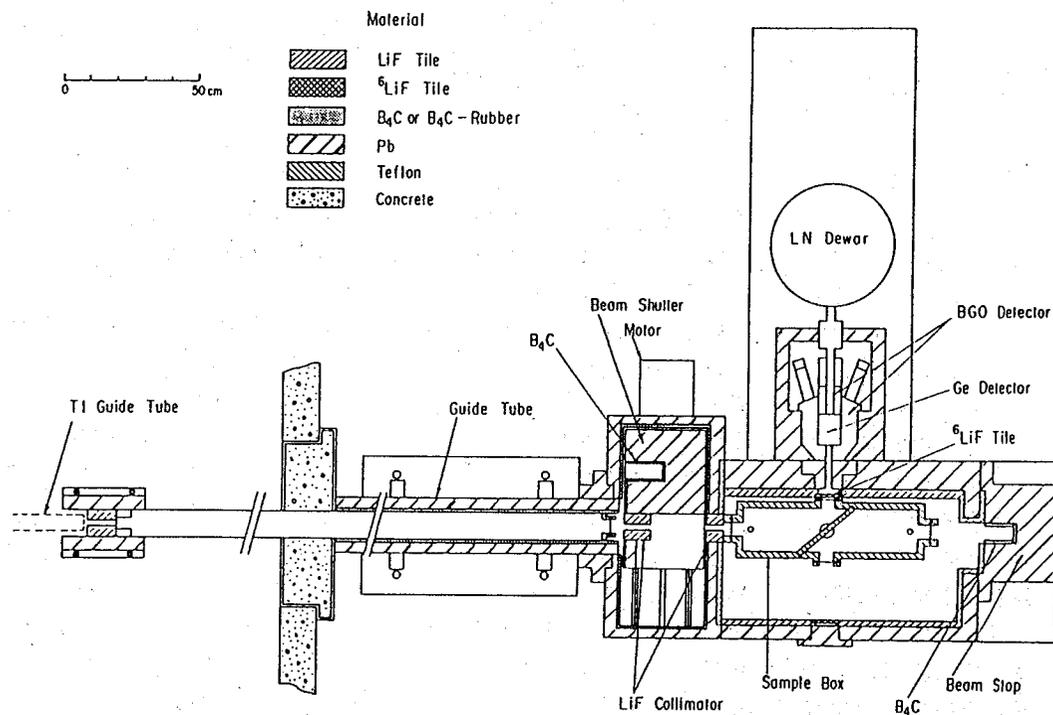


Fig.1 PGA 実験装置配置図

CONSTRUCTION OF REACTOR NEUTRON INDUCED PROMPT GAMMA-RAY ANALYZING SYSTEM AT THE NEUTRON BEAM GUIDE OF JRR-3

Chushiro YONEZAWA, Michio HOSHI, Yasuo ITO*, Enzo TACHIKAWA, Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute, *Research Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo

(熊本・工) ○岸川俊明、平川憲治

1. はじめに

同軸型Ge検出器ガンマー線スペクトロメータの新しいエネルギー較正法の開発を目的とする。従来からエネルギーを代表するとされる光電ピークのピーク位置 (x_p) は入射 γ 線エネルギーを代表しないことが、波形関数を形成する確率事象の分析から明らかになった[1-5]。エネルギーに対応する真の位置は波形関数に畳み込まれている正規分布 (ND) のセントロイド (x_c) である。本報は、このモデルに基づき、エネルギー較正曲線が、少なくとも1個のレーザー波長に基づく参照エネルギーラインとパルサー信号で得られることを報告する。

2. 実験

参照線源 (Ir-192、半減期73.831日、3.7MBq) をHPGe検出器つきスペクトロメータで測定した。測定系の積分非比例性は、パルサー (BNC PB-4) を用いて補正した。

3. 結果及び考察

(1) 光電ピーク波形 ピーク波形は、入射 γ 線波形関数 (制動放射によるランダムサミングが無い場合はデルタ関数) に装置関数 (光電効果による電子正孔対の生成からMCAメモリーに1カウント収録されるまでの事象に基づく確率密度分布関数) が畳み込まれた関数である。相互作用位置に依存する場合[5]の装置関数は、図1に示すように、 x_p は検出器の①保守に基づく因子 (捕獲中心密度：図1 a)、②検出器の操作に基づく因子 (バイアス電圧：図1 b) および③製作に基づく因子 (検出器半径：図1 c, 不純物密度：図1 d) によって変化する。いずれも、 x_p が x_c からずれることが分かる。

(2) 測定系の積分非比例性 検出器系の電子ノイズによるピーク波形の拡幅の測定にパルサーが一般に用いられる。この電子ノイズが正規分布をしている事および電子正孔対生成の動揺が正規分布をする事に基づいて、正規分布に正規分布を重畳したとき正規分布が得られる事から、パルサーの増幅度 (パルサー電圧) が入射 γ 線に比例する。この関係から測定系の積分非比例性の補正を行った (図2 b)。

(3) エネルギー較正用線源 Au-198やIr-192の γ 線は、そのエネルギーがレーザー分光法 (よう素安定化He-Neレーザー波長[7]) で精密に得られている。この2線源の半減期を比較すると、Au-198では短く (2.69d) 実用的でないが、Ir-192では73.8dである。即ち、Ir-192は参照1次標準線源として使用できる。

(4) エネルギー較正 エネルギー較正の模式図を図2 aに示す。それぞれの光電ピークの x_c は、光電ピーク領域のデータの最尤推定法によって得られる。従来の x_p で光電ピークのエネルギーを代表する限り -- 1次標準を試料と同時に測定する -- 内部標準法 $E_j(x_p)$ でのみ、エネルギー較正が可能である。

きしかわとしあき、ひらかわけんじ

(5) x_C と x_P のズレ I r -192で得られたピーク位置とエネルギーとの比のズレ (ピークインデックス[6] $-\delta_{peak}(E)$ 、884keVラインで 1.35keV) は、理論値と一致した。

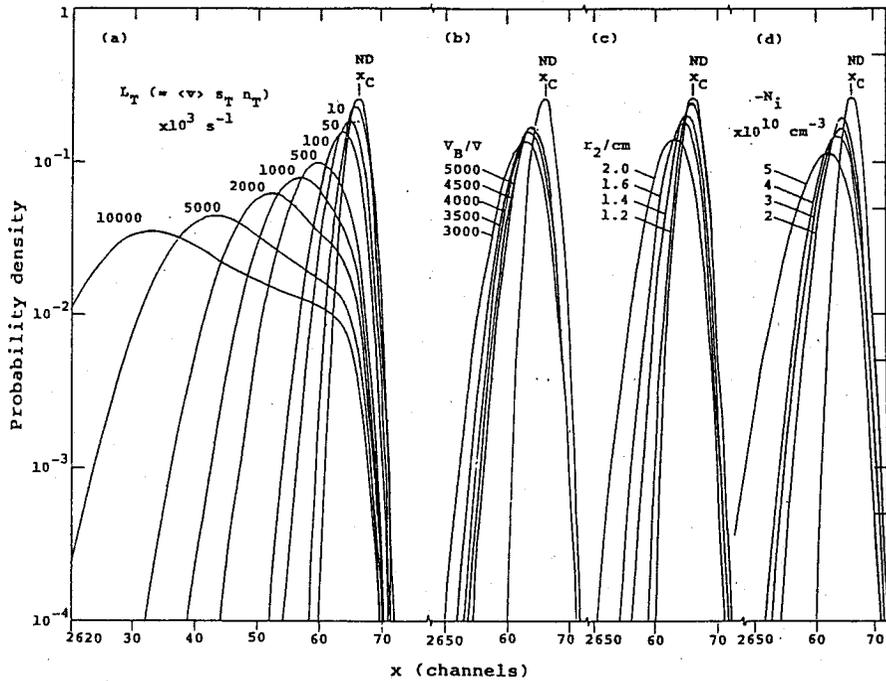


図 1

4. 結論 以上の結果、ピーク波形のセントロイドによる新しいエネルギー較正法が確立された。

参考文献 [1] T. Kishikawa, Memoir. Fucl.Eng. Kumamoto Univ.,35 (1990) 16. [2] Idem, Nucl.Instr.and Meth. A299 (1990) 313. [3] Idem, J.Nucl. Sci.Technol.,28 (1991) 487. [4] T. Kishikawa et al., Proc.ICRM'91, May 27-31 (1991) Madrid, in press. [5] 岸川, 第34回放射化学討論会, 3A08 (1990). [6] 岸川, 第34回放射化学討論会, 3A09 (1990). [7] E. G. Kessler, Jr., et al., Phys. Rev. Letters., 40 (1978) 171.

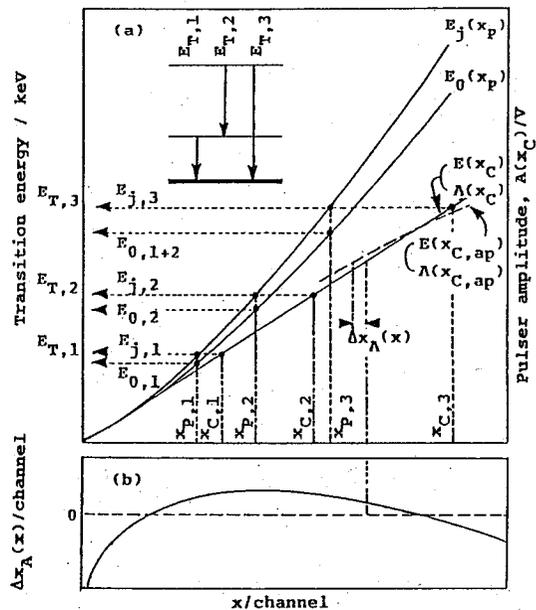


図 2

GAMMA-RAY SPECTROMETRY WITH Ge DETECTOR: NEW ENERGY CALIBRATION METHOD
Toshiaki KISHIKAWA, Kenji HIRAKAWA, Faculty of Engineering, Kumamoto University

(高エネ研) 沖 雄一、沼尻 正晴、○近藤 健次郎、
鈴木 健訓、三浦 太一

1. はじめに

高エネルギー加速器施設において、加速器運転に伴ってビームライン周辺の加速器構成機器は広いエネルギースペクトルを持った中性子をはじめとする様々な放射線を含む高レベル放射線場に曝され、その結果、核破碎反応を始めとする種々の核反応により放射化される。これらの放射化された機器を放射線管理の観点から安全に取り扱うためには、その中に含まれる放射性核種の種類、濃度等に関する情報は不可欠である。しかし ^{55}Fe (半減期: 2.7年、100% EC崩壊) や、 ^3H (半減期: 12.2年、 β^- 崩壊) など通常現場で使用されている放射線検出器では測定が不可能な核種が比較的高濃度でこれら放射化物に含まれていることが分かっており、これらの核種について生成量の評価、測定法の確立が急務とされている。

本報告では加速器構成材として最もよく使用されている鉄、スチール、及び鋼材中に生成する ^{55}Fe について、放射化法で求めた加速器トンネル内の中性子束から生成量の評価を行うとともに、LEPS、液体シンチレーションによる測定法の検討、及び共存する ^{59}Fe の測定に対する影響等について述べる。

2. 実験

イ、放射化法による中性子束の測定: 高エネルギー物理学研究所EP2ビームライン室の代表的な4ヶ所で二次粒子束の測定を行った。1.2 GeV陽子ビーム強度は $1.58 \times 10^{12} \text{ p/s}$ であった。放射化法で使用した金属は金foil、及び鋼diskで、約3週間の照射後生成放射能をGe半導体検出器で測定し、中性子束を算出した。ロ、測定試料の調製: まず ^{55}Fe 、 ^{59}Fe の標準溶液を用いてLEPS及び液体シンチレーション用の測定用標準試料をそれぞれ次のように調整した。

a) LEPS法: ^{55}Fe を含む FeCl_3 溶液(30.36 mg/ml, ^{55}Fe : 1.61 kBq/ml)から所定量分取し、 NH_4OH で水酸化鉄の沈澱をつくり、遠心分離器を用いて蒸留水で2回、エタノールで1回洗浄した。この様にして得た沈澱を赤外線ランプ下で沈澱物が茶色から黒茶色になるまで十分乾燥した。これをガラス棒で粉碎し十分細かくし、ベンゼン溶液に懸濁させたものを、急速吸引濾過により、半径1.75 cmのグラスフィルターに捕集した。このフィルターを測定用プラスチック板にマウントし、捕集した酸化鉄をフィルターに固定するため、ごく少量のベンゼン-ポリスチレン溶液で全面を濡らした後乾燥させた。さらに3 μm の厚さのマイラー膜で表面を覆い標準測定試料とした。 ^{55}Fe の測定に対する ^{59}Fe の影響を検討するため、 ^{59}Fe 標準溶液を用いて同様の試料調製を行った。

b) 液体シンチレーション法: ^{55}Fe 、 ^{59}Fe 標準溶液の所定量を20 mlバイアルに取り、赤外線ランプでdry-upした。これを小島ら¹⁾が環境試料について用いた

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

と同様の方法でリン酸 (0.5 ~ 3.0 M) 4 ml に溶解し、さらに乳化シンチレータ (EX-II) 15 ml を加え標準測定試料とした。

ハ、放射化鉄、スチール、鋼中の⁵⁵Feの測定：鉄、スチール試料0.2 ~ 0.3 g を塩酸に溶解し、6 N HCl に調製した後、陰イオン交換樹脂でFeフラクションを分離した。これを a) で述べた方法でLEPS用測定試料を作製した。一方同様に分離したFe ~ 100 mg を b) に示した方法で調製し、液体シンチレーション測定試料とした。鋼についてはMIBKによる抽出、陰イオン交換樹脂による分離後それぞれ同様の方法で測定試料を調製した。

3. 結果および考察

イ、EP2トンネル内の中性子束のエネルギースペクトルはGeVから熱エネルギーと広い範囲にわたり、 $\phi_{th} = 3 \sim 9 \times 10^6 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$, $\phi(>13\text{MeV}) = 1 \sim 6 \times 10^6 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ であった。⁵⁵Feの主要生成核反応は⁵⁶Fe(n,2n)⁵⁵Fe ($\sigma = 820 \text{ mb at } \sim 19\text{MeV}$)で、⁵⁵Feの(n,r)で生成する⁵⁹Feの飽和放射能は⁵⁵Feの 10^{-4} 以下であった。ロ、化学分離は⁵⁵Fe測定に不可欠である。LEPS法による測定試料(試料直径: 3.5 cm)の厚さと計数率の関係を図. 1 に示す。約 20 mg/cm^2 で計数率は飽和する。点線はFe₂O₃の5.89 keV-X線(Mn)質量吸収係数(70.29 cm²/g)を用いて計算したものである。試料の厚さ: 20 mg/cm^2 , 試料直径: 3.5 cmの条件で測定した場合、最大の検出感度が得られることが分かった。なお装置のバックグラウンドから最低検出限界は 2.0 Bq/g(Fe) (1000分測定, 95% confidence level)であった。また液体シンチレーション法ではFe ~ 100 mg, 2.5 Mリン酸でFOMが最大となり、検出限界は同じ条件で 0.28 Bq/g(Fe) だった。共存する⁵⁹Fe(半減期: 44日, β^-)の各測定に対する影響についてもあわせ検討を行い、その一部を図. 2 に示した。

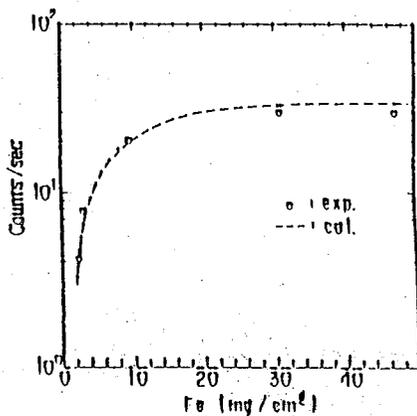


図. 1. ⁵⁵Fe 計数率と試料の厚さの関係

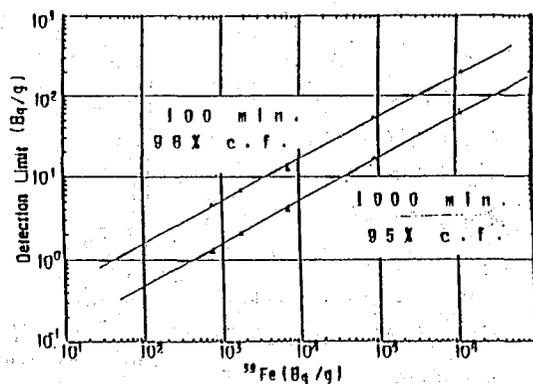


図. 2. ⁵⁵Fe 検出限界と共存する ⁵⁹Fe 濃度の関係

文献-1, S.Kojima et al., Radiol isotopes, 34,72-77(1985).

MEASUREMENT OF ⁵⁵Fe IN ACCELERATOR COMPONENTS ACTIVATED AT HIGH ENERGY ACCELERATOR FACILITIES

Yuichi OKI, Masaharu NUHAJIRI, Kenjiro KONDO, Takenori SUZUKI, Taichi MIURA,

(慈恵医大, 東京医歯大*) ○滝上 誠, 松井陽子, 名竹孝志, 藤井張生*

1. 緒言

核種分析を行う場合, γ あるいは α 放出体はピーク状のエネルギー・スペクトルを有するため, 半導体検出器等により容易に分離測定が可能である。しかし, β 線は連続スペクトルをもつため, 2~3核種の特異な例を除いて純 β 放出体混合試料の分離は困難であった。一方, 種々の研究分野において多種類の放射性核種を使用する機会がふえており, このため, 複雑な化学分離法を用いることなく, 多核種, 特に純 β 放出体混合試料の分離測定法を実用化する必要がある。本研究では液体シンチレーション測定装置を用いた, 最小二乗法による多核種混合試料の分離測定法を提案し, パーソナル・コンピュータとのオンライン化によるルーチン測定の自動化を図った。

2. 原理および実験

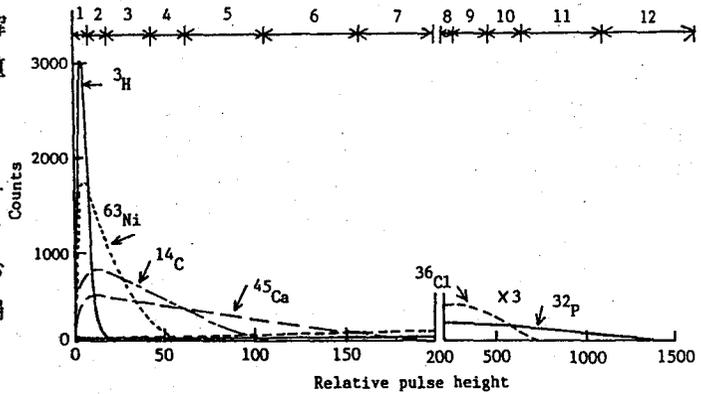
測定核種数以上の測定チャンネルを設定することが本測定法の基礎となっており, 例えば, 6核種を対象とする場合, シンチレーション・パルス波高分布の測定領域に12チャンネルを設定した(図1)。iチャンネルにおける計数率を n_i , 各核種の計数効率を a_i, b_i, \dots , 放射能をA, B, \dots とすると, 各チャンネルにおいて観測方程式が得られる($n_i = A a_i + B b_i + \dots$)。ここで最小二乗法を適用すると,

$$S = \sum (n_i - (A a_i + B b_i + \dots))^2$$

において $\partial S / \partial A = \partial S / \partial B = \dots = 0$

から測定核種と同数の正規方程式が得られ, これを解くことにより, 最大確率値として各放射能A, B, \dots が決定できる。

測定には, 液体シンチレーション・スペクトロメータを用い, 各チャンネルにおける計数値等をRS-232C端子を介してパーソナル・コンピュータにオンライン入力した。



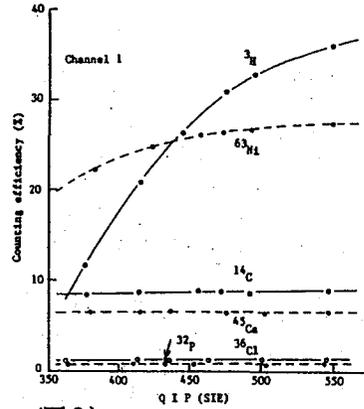
(図1)

たきうえまこと, まつしようこ, なたけたかし, ふじいはるお

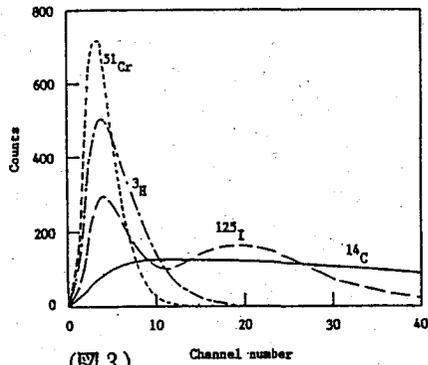
液体シンチレーション測定においては、測定試料のクエンチングによりパルス波高分布が低波高側に変位するので、各チャンネルの計数効率に変化する。このため、あらかじめ、各核種のクエンチング標準試料を用いて各チャンネルにおけるクエンチング指標と計数効率との関係（クエンチング補正曲線）を外部線源法により作成する（図2）。各補正曲線は外部記憶媒体に保持しておき、未知試料測定時にクエンチング指標の入力により各核種の各チャンネルにおける計数効率を計算させる。未知試料の測定から得られる各チャンネルの計数値、測定時間およびクエンチング指標をオンライン入力し、行列を用いて各核種の放射能を求めた。

3. 結果および考察

本法の有効性は放射能既知の ^3H , ^{14}C , ^{45}Ca , ^{51}Cr , ^{125}I 等について、3~6核種の混合試料を用いて確認した（表1）。一般に他の核種とβ線最大エネルギーの差が大きい核種については精度よく分離できる。エネルギーが接近している核種同志の分離度を向上させるためには、両核種のパルス波高分布領域を細分化してチャンネル設定を行う（図3）。本法は付加的な電子回路を必要とせず、各核種についてのクエンチング標準試料のみでよい。また、測定法ならびにコンピュータによるデータ処理が容易なためルーチン測定に適する。



(図2)



(図3)

(表1)

SF	TIME	QIP	CH	(cpm)	CH	(cpm)	Nuclide (dpm)
1	8:00	640	1	16954	7	2811	H 10982
			2	12848	8	2011	Ni 34798
			3	17249	9	3503	C 11756
			4	7139	10	3723	Ca 33550
			5	10303	11	2802	Cl 12021
			6	6345	12	941	P 10296
2	20:00	106	1	339	4	72	H 130
			2	221	5	43	C 25
			3	109	6	17	Cr 105 I 24

ANALYTICAL MEASUREMENTS OF MULTIPLE RADIONUCLIDE MIXTURES WITH A LIQUID SCINTILLATION SPECTROMETER

Makoto TAKIUE, Yohko MATSUI, Takashi NATAKE, Jikei University School of Medicine
Haruo FUJII, Tokyo Medical and Dental University

(静岡大理) ○篠塚一典・池谷剛・吉岡潤江・長谷川園彦

【序】

前回の放射化学討論会に引き続き、塩酸溶液中の無担体 ^{125}Sb の酸化還元挙動を調べた。アンチモンは五価の状態では、濃塩酸中において SbCl_6^- の化学形で存在するが、10 N 程度の酸濃度でも加水分解を起こし、 $\text{Sb}(\text{OH})\text{Cl}_5^-$ のような加水分解化学種の混入が認められる。そしてより低い塩酸濃度中では、その溶存状態の化学形はさらに複雑になっていると報告されている。またトレーサー濃度の放射性アンチモンの場合、低塩酸濃度では自己放射線の影響のため三価から五価への酸化が起きる。反対に高塩酸濃度では五価から三価に速やかに還元されてしまう。更にこの反応は光の影響を受け、その存在下では酸化速度が速くなる事がわかった。

本研究では、還元反応の場合、 $^{125}\text{Sb}(\text{V})$ 塩酸濃度 0.75 N 溶液を 4~10 N の種々の酸濃度に変化させ、また酸化反応では同様に $^{125}\text{Sb}(\text{III})$ 塩酸濃度 8 N 溶液を 0.2~2 N に変化させ、反応を行わせた。更に酸化の場合、270 nm の波長の紫外光を照射した。これらの反応速度を測定し、酸化還元挙動を定量的に検討した。

【実験】

試薬 ^{125}Sb 試料溶液 (1500 Bq/ μl) の調製は、神原ら¹⁾の方法によって行われた。すなわち $^{125}\text{Sb}(\text{V})$ については低塩酸濃度 (0.75 N)、室内光の当たる条件下で放置した。 $^{125}\text{Sb}(\text{III})$ については密閉容器中で高塩酸濃度 (8.0 N) に調製し、70 °C 程度の恒温槽に投じ 1 昼夜放置還元した。無水塩化リチウムは純度 99.9%、塩酸は精密分析用、その他は試薬特級を用いた。

操作 1)還元 : 1.5 ml 入りマイクロチューブに $^{125}\text{Sb}(\text{V})$ 試料溶液を取り、これを目的の塩酸濃度 (4.12 N~9.98 N) に適当な塩酸で希釈し(全量 600 μl)、混合時を反応開始とした。このバッチを数個つくり、時間毎に 1 バッチづつ取りだし抽出に供した。

2)酸化 : 反応容器として石英製 15 ml 入り円形セルを使用し、光照射用と未照射用 2 つのバッチ ([HCl] = 0.2 N~2 N) $^{125}\text{Sb}(\text{III})$ 溶液を調製し、ここから時間毎に一部を採取した。

これらを BPHA in クロロホルム溶液で抽出し、有機層に取り込まれる $^{125}\text{Sb}(\text{III})$ の放射能を測定した。この操作により還元の場合は五価消失速度、酸化については五価生成速度と光量子収率を求めた。この際、光照射には島津強力モノクロメータからの 270 nm の単色紫外光を照射した。また計数については ALOKA 製 NaI(Tl) マルチチャンネルシンチレーションカウンターを使用し、 ^{125}Sb からの 170~680 keV の γ 線を、計数誤差 1% 以内に収まるよう測定を行った。

【結果と考察】

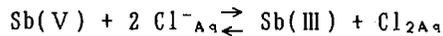
反応を追跡して行くと、反応速度は酸化、還元共に徐々に遅くなってゆく。逆反応の無い状態での反応速度を求めるためグラフ法により $t=0$ 時における反応速度定数を求め、こ

しのつかかざるのり・いけやたけし・よしおかひろえ・はせがわくにひこ

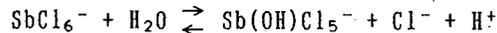
れを k_{INI} とした。

図 1 はこのようにして求めた k_{INI} の対数と塩酸の活量の対数をプロットしたものである。70℃、50℃、30℃ のどの場合にも直線関係が得られ、初期反応速度定数 k_{INI} はそれぞれ塩酸活量 a_{HCl} の 2.4 乗、3.6 乗、4.5 乗に比例することがわかった。また直線が得られることからそれぞれの塩酸濃度でその反応機構に変化がないことが示唆される。

図 2 はイオン強度調整剤として LiCl を使用し、塩化物イオン濃度 $[Cl^-]$ を 7 M で一定に保ち、塩酸濃度を変化させて水素イオン濃度 $[H^+]$ と初期還元速度 k_{INI} の関係を調べたものである。基本的には次のような反応であると考えられるが、



もしこの反応だけであれば、反応速度は $[H^+]$ には依存しないはずである。ところが実際には ^{125}Sb の還元速度は $[H^+]$ の増大とともに増加する傾向を示した。Neumann ら²⁾ は



このような平衡が成り立つとし、この反応速度を測定した。図 2 に彼らによる $SbCl_6^- \rightarrow Sb(OH)Cl_5^-$ の速度定数 k の値を示した。これは Temp. = 25℃、 $[Cl^-] = 9 M$ で測定がなされたものがあるが、図 2 から還元反応に加水分解反応が関与していることが定性的にわかる。また酸化についても併せて報告する予定である。

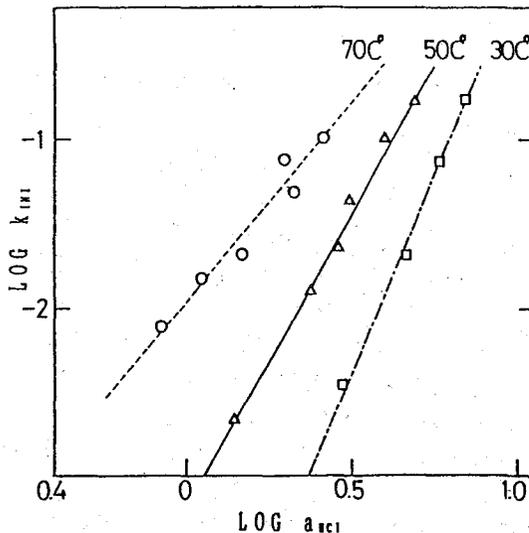


図 1 還元反応の塩酸活量依存性

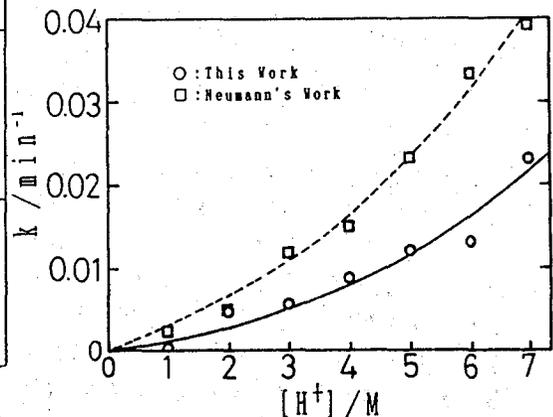


図 2 速度定数 k の酸濃度依存性

[文献]

- 1) T. Kambara, et al J. Radioanal. Chem., 36 87 (1977)
- 2) H.M. Neumann and R.W. Ramette J. Am. Chem. Soc., 78 1848 (1956)

The Behavior of ^{125}Sb in Hydrochloric Acid Solutions on the Redox Reaction
 Faculty of Science, Shizuoka University
 Kazunori SHINOTSUKA, Takeshi IKEYA, Hiroe YOSHIOKA, Kunihiko HASEGAWA

(阪大・理)○矢野大作、高橋成人、馬場宏

【はじめに】 短寿命同位体しか存在しないアスタチンは、トレーサーレベルでの実験しか行えないために、その化学的性質が未だ明確になっていない。このような極微量な元素の化学的挙動がマクロ量における性質を反映しているかどうかが問題となってくる。Borgらは、短寿命の放射性同位体Mと配位子X、Yとの“single step”の交換反応、すなわち $MX + Y \rightleftharpoons MY + X$ について熱力学的及び反応速度論的な考察を行った結果、10個のMが存在すればその元素の化学的性質を確定できるとの結論に帰着した¹⁾。これを受け、Rumlerらは、 ^{211}At について 10^8 個から 10^3 個の原子レベルで吸着・溶媒抽出・共沈・イオン交換挙動を調べ、濃度による化学的性質の変化は見出されないとの結果を報告している²⁾。しかし彼らは極低濃度領域でのみ実験を行っており、得られた結果がアスタチンのマクロ量での性質を反映するかどうかについては触れられていない。また、溶媒抽出率が他の文献値³⁾に比べかなり高いことから、実験そのものに何らかの問題があったのではないかと考えられる。

そこで、我々はまず初めに ^{131}I をトレーサーとしてヨウ素について 10^{10} 個から 10^7 個の原子レベルで溶媒抽出及び陰イオン交換挙動を調べ、次にアスタチンについても同様の実験を行い、両者を比較することでアスタチンの化学的性質に関する知見を得た。

【実験】 ^{131}I は Na^{131}I (固体)として入手したものを、 $0.2\text{M OH}^-/1\text{mM SO}_3^{2-}$ 溶液に溶かして使用した。また、これとは別にキャリアーとして種々の濃度に調製したI⁻溶液を準備した。アスタチンは、大阪大学理学部付属原子核実験施設のサイクロトロンにて、 ^{209}Bi ($^3\text{He}, \text{xn}$) $^{212-x}\text{At}$ ($x=2, 3$) 反応により製造し、照射後のビスマスターゲットを 1.4M HNO_3 に溶解、アスタチンを CCl_4 に抽出後、 NaOH 溶液に逆抽出したものを使用した。 ^{131}I 、 $^*\text{At}$ ($\# = 209, 210$) 溶液の濃度は、それぞれ一定量を Ag foil 上に滴下・吸着させ、 Ge 半導体検出器により γ 線を測定・定量を行い決定した。また、各実験における放射能の測定には、 NaI(Tl) シンチレーションカウンターもしくは Ge 半導体検出器を使用した。1) 陰イオン交換実験 メンブランフィルター上に AgCl の薄層($5.5\text{mg}/\text{cm}^2$)を作成し、一定量の ^{131}I または $^*\text{At}$ 溶液にヨウ素キャリアーを加えたサンプルを通過、 $\text{AgCl} + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX} + \text{Cl}^-$ ($\text{X} = \text{I}, \text{At}$) 反応により陰イオンを交換させた。交換率は、透過後の溶液に残留している放射能を測定して求めた。

2) 溶媒抽出実験 1.4M HNO_3 2ml に一定量の ^{131}I または $^*\text{At}$ とヨウ素キャリアーを混合し H_2O_2 で酸化した後、 CCl_4 または Bu_2O 5ml を加え、振とう・遠心分離を行った。抽出率は、各層を 1cm^3 ずつビベットで取り出し、それぞれの放射能を測定・算出した。3) 薄層クロマトグラフィー 溶媒抽出後の有機層についてはさらに TLC 分析を行った。固定層には SiO_2 、移動層には CCl_4 を使用し、検出には展開後の TLC 板を 1cm 幅に切り、それぞれの放射能を測定する方法を用いた。また、ヨウ素とアスタチンの混合溶液についても同様の実験を行った。

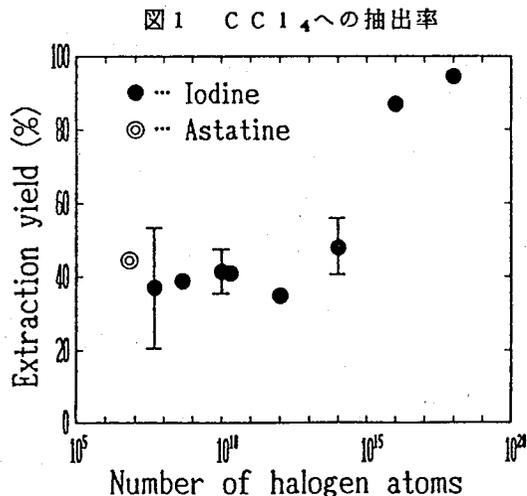
やのだいさく、たかはしなると、ばばひろし

【結果】 ヨウ素の陰イオン交換率は 10^{18} 個/μgから 10^9 個/μgの広い濃度範囲にわたり、 $81 \pm 2\%$ でほぼ一定であった。一方、アスタチンは $91 \pm 1\%$ となり、ヨウ素に比べ若干高い値となった。

次にヨウ素・アスタチンそれぞれの CCl_4 への溶媒抽出率を図1に示す。横軸は1サンプル当たりのハロゲンの原子数であり、 10^{15} 個/μgは約 7×10^{-7} mol/lとなる。ヨウ素の抽出率はこの 10^{15} 個/μg付近で大きく変化している。低濃度領域における抽出率はアスタチン・ヨウ素とも同程度であり、このことからアスタチンの溶媒抽出挙動はヨウ素に非常によく似ていると思われる。

次にTLC分析の結果を表1に示す。括弧内の百分率は放射能の割合である。 CCl_4 に抽出したキャリアフリーのヨウ素・アスタチンはともに $R_f=0$ でありこの結果は溶媒抽出の結果と一致している。一方VisserらはTLC分析による結果から、 Bu_2O への両者の抽出挙動は明らかに異なると報告している⁴⁾。我々の実験結果でも Bu_2O に抽出したアスタチンはVisserらの指摘通り $R_f=0$ と0.73の2成分に分かれ、ヨウ素とは異なる結果となった。さらに我々は、過剰のヨウ素が存在した場合にはアスタチンは2成分に分離されないこと、キャリアフリーのヨウ素・アスタチン混合溶液では CCl_4 に抽出した場合にも2成分に分離されること等を明らかにした。

表1 TLC分析結果



試料	抽出溶媒	各化学種の R_f 値	
		I	At
^{131}I	CCl_4	0	
	Bu_2O	0	
*At	CCl_4		0
	Bu_2O		0 0.73 (13%)
$^{131}I + *At$	CCl_4	0	0
		0	0.59 (4%)
	Bu_2O	0	0
		0	0.74 (7%)
$^{131}I + *At + carrier$	CCl_4	0	0
	Bu_2O	0	0

【参考文献】

- 1) R. J. Borg and G. J. Dienes, J. Inorg. Nucl. Chem., **43**, 1129 (1981).
- 2) B. Rumler et al., Radiochim. Acta, **47**, 91 (1989).
- 3) Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 'Astatine', 8th Edition, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- 4) G. W. M. Visser and E. L. Diemer, Radiochim. Acta, **33**, 145 (1983).

SOLVENT EXTRACTION AND ANION EXCHANGE REACTION OF HALOGENS

Daisaku YANO, Naruto TAKAHASHI and Hiroshi BABA

Faculty of Science, Osaka University

