

研究発表要旨

10月25日(水)

2A01~2A10: 口頭発表 A会場

2B01~2B10: 口頭発表 B会場

川崎市における大気中放射性鉛同位体の気象要因による濃度変動
 (横国大院¹, 東大(院)RIセ², 明治大理工³) ○松澤菜々子¹,
 小池裕也², 佐藤 純³

1. 緒言

大気中に存在するラドン及びトロンの変生成物は、地質学的研究や大気研究のトレーサ研究等に利用されており、大気中の放射性鉛同位体(^{210}Pb , ^{214}Pb , ^{212}Pb)の観測もその一つである。大気中の放射性鉛同位体は、大気の動き(気象)に従い、様々な濃度分布(水平分布, 高度分布)や時間変動(日変動, 季節変動)を示し、その観測値と気象とは不可分の関係にある。

本研究では大気中の放射性同位体濃度と気象要素の関係を調べるため、川崎市で放射性鉛同位体濃度を観測した。気象データとの比較解析から放射性鉛同位体濃度と、降雨や風向・風速等の関係を検討した。

2. 実験方法

エアロゾルの捕集には(柴田) <SIBATA> HVC-500 ハイボリュウムエアサンプラーに、Advantec GB100R ガラス繊維フィルターを使用した。空気吸引速度は $600 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ 、捕集時間では長期間観測では24時間、気象条件との検討では4時間である。試料中の ^{212}Pb と ^{214}Pb は、238.6keVと351.9keVの γ 線を非破壊 γ 線スペクトロメトリーにより定量した。

3. 結果と考察

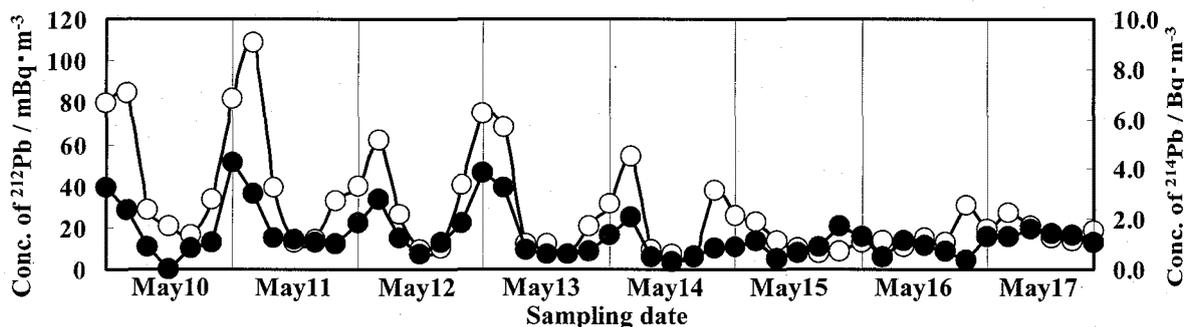


Fig. 1 Every four hours variation in the atmospheric ^{212}Pb (○) and ^{214}Pb (●) concentrations at Kawasaki from May 10 to 17, 2003.

2003年5月10日から17日まで4時間毎に観測した大気中の ^{212}Pb と ^{214}Pb の濃度変動をFig. 1に示す。 ^{212}Pb と ^{214}Pb は、親核種を考慮すると、それぞれ ^{220}Rn - ^{212}Pb の組み合わせで、全体としての半減期は、 ^{212}Pb の0.44日、 ^{222}Rn - ^{214}Pb では ^{222}Rn の3.8日になる。共に半減期が日のオーダーであるため、類似した濃度変動が見られ、半減期が長い ^{210}Pb とはまったく異なった濃度変動となると考えられる。図中の網掛け部分は降雨があった時間帯である。降雨による濃度減少が観測された。次に2003年4月の観測データ

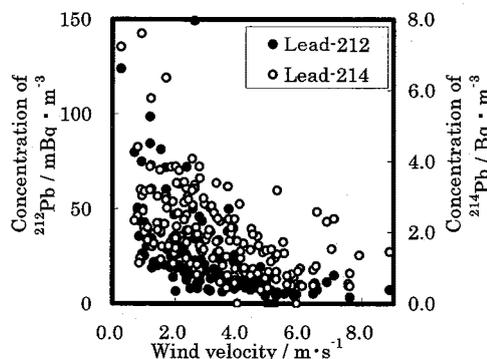


Fig. 2 Correlation between concentration of ^{212}Pb and ^{214}Pb wind velocity.

と風速の関係を示す。風速の上昇に対して ^{212}Pb と ^{214}Pb 濃度が低下する傾向が観測された。大気中の ^{212}Pb と ^{214}Pb の濃度は大気の安定度に大きく関係し、風速が $3 \sim 4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ を越えると大気混合による希釈割合が大きくなるため低くなったと考えられる。このように大気中の ^{212}Pb と ^{214}Pb の濃度は、観測地点付近の短期間の気象条件によって変動すると考えられる。

Variation in the atmospheric concentrations of radioactive lead isotopes with varying meteorological conditions at Kawasaki

MATSUZAWA N., KOIKE Y., SATO J.

フィッショントラック検出器の化学エッチングによる ウラン含有粒子の濃縮度別検出法の開発

(原子力機構) ○李致圭、井口一成、鈴木大輔、江坂文孝、間柄正明、
桜井聡、白田重和

【はじめに】フィッショントラック (FT) 法による保障措置環境試料中の極微細ウラン粒子の検出効率は FT 検出器の化学エッチング条件に大きく依存する。ウラン粒子による FT のエッチング速度は高濃縮度の粒子の FT ほど、その速度は速くなる。即ち、粒子の濃縮度が高くなるほど、短いエッチング時間で検出される。これは、FT 検出器のエッチング時間を制御することにより、ウラン粒子の濃縮度別検出が可能であることを示唆する。しかし、FT のエッチング挙動は粒子の濃縮度だけではなく、粒径にも依存するので、ウラン粒子を FT 検出器のエッチング時間の制御により濃縮度別に検出するためには、粒子捕集の際、粒径を制御する必要がある。本研究では、粒径の制御が可能な 2 段式粒子吸引法により回収した濃縮度混合試料 (35%濃縮ウランと天然組成ウラン) を用いて、検出器のエッチング時間の制御によるウラン粒子の濃縮度別検出の可能性について調べた。

【実験方法】試料：ウラン同位体標準物質 (U_3O_8) の粒子を使用した。検出器の作製及びエッチング：ウラン粒子をスワイプ材 (TX304, Texwipe) に付着させ、2 段式粒子吸引法により粒径分布が 1~3 μm の粒子をポリカーボネートフィルター上に捕集した。そのフィルターを有機溶剤で溶解して再固化することにより粒子を閉じこめたフィルム状の試料 (検出器) にした。検出器を原子力機構の研究炉 (JRR-4) により熱中性子照射 (フルエンス: $8 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2$) し、55°C の 6M NaOH 溶液中にて化学エッチングを行った。同位体比測定：表面電離型質量分析計 (TIMS) (TRITON, Thermo electron) を用いた。

【結果及び考察】図 1 に、FT を検出するまでの検出器のエッチング時間とウラン粒子の濃縮度との関係を示しており、粒子の濃縮度が高くなるほど、短いエッチング時間で FT が検出されることが分かる¹⁾。ウラン粒子の濃縮度別検出のためのエッチング時間は、図 1 の関係から、35%濃縮ウランが十分検出される 2.5 分と、天然ウランが十分検出される 7 分を用いた。それぞれのエッチング時間で検出された粒子を、TIMS で同位体比測定を行った結果、2.5 分のエッチングで検出された粒子はすべて 35%濃縮ウランであった。一方、7 分のエッチングにより検出された粒子は、天然組成ウランと 35%濃縮ウランの双方が検出された。しかし、双方の FT 形状を比較したところ、明確に区別ができた。このように検出器のエッチング時間の制御と FT 形状を比較することにより、ウラン粒子の濃縮度別検出が可能であることが示された。

1) K. Iguchi *et al.*, Radiat. Meas. 40 (2005) 363.

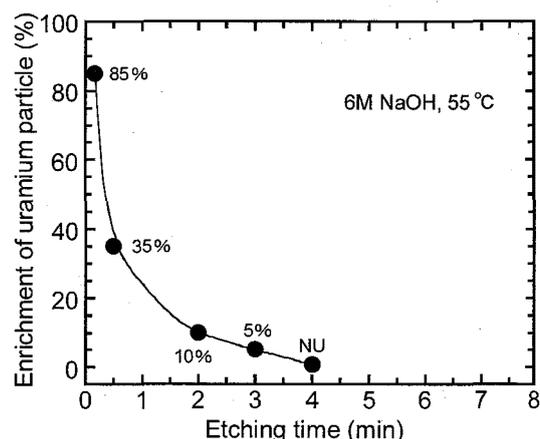


Fig. 1 Correlation between the time until a fission track appears by etching and the enrichment of a uranium particle.

Development of the uranium-enrichment screening method for particles by chemical etching of fission track detector

Lee, C. G., Iguchi, K., Suzuki, D., Esaka, F., Magara, M., Sakurai, S., Usuda, S.

³He 質量分析による有機結合型 ³H 定量法の開発

(財)環境研, (株)環境研究センター*

柿内秀樹, 長谷川英尚, 一戸孝暁*, 久松俊一

【はじめに】六ヶ所村に建設されている再処理施設からは、その運転に伴い ³H が大気中に放出されると考えられ、周辺環境における ³H 濃度レベルを把握することは重要である。生物試料等に含まれる ³H は、水の形態を取る自由水中 ³H (FWT)と、有機物に結合した ³H(OBT)とに分けられる。これらは環境中での挙動等が異なるため、分別して定量する必要がある。従来、OBT を定量するには、乾燥試料を燃焼させて得られる水試料を液体シンチレーションカウンター(LSC)法により計測していた。しかし、現在の OBT 濃度レベルは低く、正確な定量が難しくなっている。そこで ³H の壊変生成物である ³He を質量分析器で定量する手法を開発した。

【実験】乾燥試料を密閉容器に一定期間貯蔵して、生成した ³He を質量分析器で定量するが、He は透過性が高いため、貯蔵容器の素材には低い He 透過性が要求される。ステンレス容器、またはアルミノシリケートガラス(Schott 8252) アンプルが貯蔵容器として利用可能であった。

100 g の乾燥試料を用い、試料中の交換型 OBT を除去した後に、300 mL の貯蔵容器に入れた。容器内の大気由来 ³He を除去するために、キャリアーとしてアセトンを追加し、ターボ分子ポンプを用いて十分な排気を行ったあと、-30°C 条件下において、2 か月以上貯蔵した。生成した ³He を希ガス質量分析器(VG-5400; Micromass)で定量し、³H 濃度を求めた。

測定試料の有機物として、一般的な OBT 濃度を有すると考えられる植物試料及び OBT 濃度が低いと予測される魚類を選んだ。試料名及び採取日を表 1 に示したが、松葉の 1 試料については、別に燃焼させ、燃焼水 200 mL を 14 mL まで電解濃縮した後、蒸留精製した水を LSC 法で定量した結果との比較を行った。

【結果と考察】Table 1 に環境試料中 OBT 濃度を示す。希ガス質量分析器により六ヶ所村松葉中 OBT を定量した結果は 0.51 Bq L⁻¹であり、燃焼-電解濃縮により前処理をした LSC 法とよい一致を示した。この質量分析法による定量下限値は約 0.02 Bq L⁻¹ 燃焼水であった。

Table 1 OBT concentration in environmental samples in Rokkasho, Aomori

Sample	Sampling date	OBT concentration*		
		Noble gas spectrometry		Electrolytical enrichment -LSC method
		(Bq kg ⁻¹ dry)	(Bq L ⁻¹ **)	
Pine needles	July, 2003	0.300±0.010	0.508 ±0.017	0.52±0.07
Pine needles***	Nov., 2003	0.343±0.013	0.581 ±0.022	
Orchard-grass	July, 2005	0.071±0.043	0.126 ±0.076	
Bamboo grass	July, 2004	0.171±0.071	0.301 ±0.125	
Demersal fish (<i>Wakasagi</i>)	Oct., 2002	0.029±0.004	0.043 ±0.006	
Pond smelt (<i>Ukigori</i>)	Oct., 2002	0.157±0.010	0.235 ±0.015	

*Decay corrected to sampling date

**Bq L⁻¹ combustion water*

***Collected at Kumatori. Osaka

本記載事項は青森県からの受託事業により得られた成果である。

Development of organically bound tritium analysis method with noble gas mass spectrometry
KAKIUCHI, H., HASEGAWA, H., ICHINOHE, T., HISAMATSU, S.

液体および固体中の環境中性子エネルギー分布

(金沢大学 LLRL) ○浜島靖典, 小村和久

1. はじめに

環境中性子の起源は、主に1次宇宙線と大気との核破碎反応による2次宇宙線成分の一つとして、また一部は放射性壊変による事が知られている。環境中性子誘導核種は、地球科学分野で年代測定や浸食の研究に有用に用いられている。一方、極低レベル放射能測定の際には妨害となることがある^{1, 2)}。いずれの場合も、物質中の環境中性子誘導核種分布、或いは中性子束分布を知ることが重要である。しかし、1970年代以後、カウンターを用いた大気中の高度分布は報告されているが、固体や水中深度分布の詳細な報告例は少なく、計算により推定されていた³⁾。本研究では、金箔を環境中性子で照射し $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ 反応で生成した Au-198 を測定することにより、淡水、海水、コンクリート、鉄及び鉛中の環境中性子束分布を深度分解能、中性子束共に精度よく測定した。この測定は、旧尾小屋鉱山トンネル内の地下測定室(水深換算 270m)に設置した計 11 台の高分解能・高効率・極低 BG の Ge 検出器⁴⁾を同時に用いる事で可能となった。本報告では、この実験結果と MCNP 計算の比較をおこなう。特にどのような中性子エネルギー分布を仮定すると Au-198 深度分布を再現するか、またそのエネルギー分布の深度変化を報告する予定である。

2. 実験

16 から 33g の金箔を、淡水、海水中に水平に吊るした。また重ねたコンクリート板、鉄板、鉛板の間に挿入した。約 20 日照射後、尾小屋地下測定室で、生成した Au-198 の 412keV γ 線を約 4 日間同時に測定した。金標的中の放射能は全て熱中性子によると仮定し、各深度の中性子束を求めた。中性子自己しゃへい、輸送中の照射、 γ 線の自己吸収、計数効率等の補正を行った⁵⁾。

計算コードは MCNP4C, MCNPX2.4.0 を用いた。3 種類の中性子エネルギースペクトル源を仮定してそれぞれ各物質中の深度分布を計算し、金の励起関数と積分し生成放射能を求めた。

3. 結果と考察

実験結果の中から、淡水、コンクリート及び鉛中の環境中性子束深度分布を図1に示す。深度 0 g cm^{-2} の絶対値の差は、照射期間中の空気中環境中性子束強度差に由来する。淡水中の分布はほぼ指数関数的に減少、コンクリート中では 30 g cm^{-2} から 40 g cm^{-2} まで増加後減少、鉛中では表面付近で減少し、その後 227 g cm^{-2} までの範囲ではほぼ一定で、極大は見られなかった。図のように、物質によって中性子束深度分布は大きく異なる。図2に予備的な淡水中の MCNPX計算結果の例を示す。環境中性子と同等のエネルギー分布を持つ大気中一様分布の中性子源を仮定した。 3 g cm^{-2} に極大があり、減衰率も大きく異なっている。金中の生成放射能分布は熱中性子分布とほぼ同じであった。

文献

- 1) Komura, K. and Hamajima, Y., Applied Radiation and Isotopes, 2004, **61**, 185-189.
- 2) Komura, K., J. Radiation Reseach, 2001, **42**, S17-S29.
- 3) Dunne, J. A. and Elmore D., Earth and Planetary Science Letters, 2003, **206**, 43-49.
- 4) Hamajima, Y. and Komura, K., Applied Radiation and Isotopes, 2004, **61**, 179-183.
- 5) Hamajima, Y. and Komura, K., Radioactivity in the environment, 2006, **8**, 511-519.

Energy distributions of environmental neutron in liquids and solids
HAMAJIMA, Y., KOMURA, K.

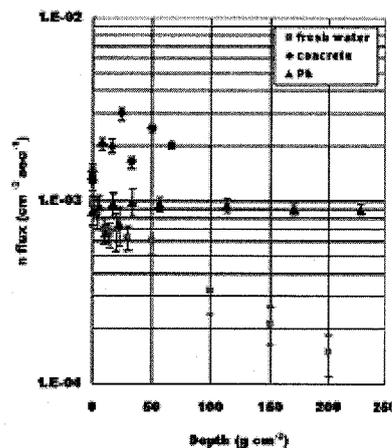


Fig.1 Depth profiles of environmental neutron flux in fresh water, concrete, and lead.

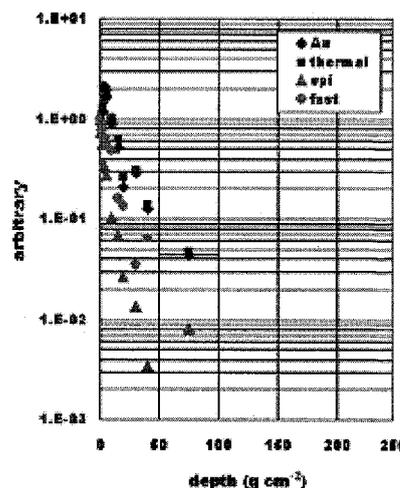


Fig.2 Depth profiles of Au and neutrons in water simulated by MCNPX.

KENS 高エネルギー中性子遮蔽実験

(高エネ研¹, 清水建設², 東大院理学系³, 日大院総合基礎⁴, 中国高能研⁵) ○松村宏¹, 中尾徳晶¹, 榎本和義¹, 大石晃嗣², 川合将義¹, 阿瀬貴博³, 豊田晃弘¹, 沼尻正晴¹, 高橋一智¹, 藤村匡胤⁴, 王慶斌⁵, 別所光太郎¹, 佐波俊哉¹

高エネルギー加速器施設において、ビームロスなどにより発生する高エネルギー中性子は透過力が高く、遮蔽設計には最も考慮すべき粒子のひとつである。施設設計の段階では、その発生量及び遮蔽の透過は、近年発達してきている粒子輸送計算コードを用いたコンピュータにより評価が行われている。ここで計算コードの信頼性が大変重要となるが、数々ある粒子輸送計算コードはお互いに必ずしも同じ結果を出すわけではなく、ベンチマークの必要があった。しかしながら、特に高エネルギー中性子の遮蔽実験データがほとんどなく、これまでその評価は十分なされていなかった。そこで我々は、高エネ研の中性子科学研究施設(KENS)に高エネルギー中性子遮蔽実験コースを造り、ベンチマークのための実験データ取得を行ってきた[1-4]。

KENS 高エネルギー中性子遮蔽実験コースは、500MeV 陽子を 11.67cm 厚のタングステン標的に照射して二次中性子を生成し、その 0 度方向の中性子を 10cm の SUS を透過させた後、鉄でコリメートしてコンクリート遮蔽体に入射するコースである。コンクリート遮蔽体中にはビーム軸上に 7ヶ所の照射スペースが設けてあり、そこに設置した各種金属等の放射化から中性子の強度と減弱を観測してきた。

これまでに、特に高エネルギー中性子の観測には、コンクリート中に設置した金板の中の核破砕核の生成率測定が有効であることを実証した[1]が、深部になると生成放射能が弱くなり、生成率を測定することが難しいという問題点があった。本研究では、ガンマ線スペクトロメトリに Ge 検出器と 3 台の NaI 検出器を組み合わせたアンチコインシデンス/コインシデンスシステムを採用し、低レベル放射能の測定を可能にして、深部までの減弱プロファイルを得ることに成功した(Fig.1)。本発表では、他のデータやこれまでの結果と合わせて実験データを示し、ベンチマークの例を紹介する。

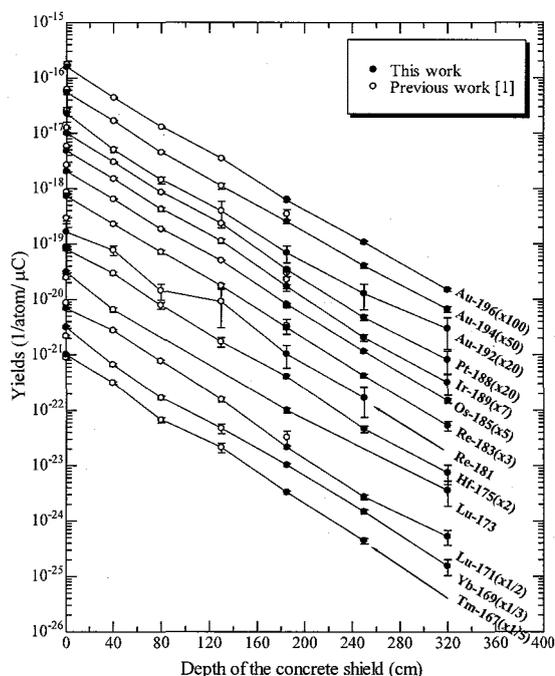


Fig.1 Measured attenuation profiles of the yields of the spallation products from ¹⁹⁷Au.

[参考文献] [1] H. Matsumura *et al.*, Radiat. Prot. Dosim. **116**, 1 (2005)., [2] N. Nakao *et al.*, Radiat. Prot. Dosim. **116**, 553 (2005), [3] 榎本ら, 第 48 回放射化学討論会 1A06 (2004), [4] 阿瀬ら, 第 48 回放射化学討論会 1A08 (2004)

The KENS Shielding Experiment for High Energy Neutrons

MATSUMURA, H., NAKAO, N., MASUMOTO, K., OISHI, K., KAWAI, M., AZE, T., TOYODA, A., NUMAJIRI, M., TAKAHASHI, K., FUJIMURA, M., WANG, Q. B., BESSHO, K., SANAMI, T.

高エネルギー陽子加速器のマグネット冷却水中に生成する Be-7, C-11 の化学挙動

(高エネ研) ○別所光太郎, 千田朝子, 松村宏, 穂積憲一, 三浦太一, 梶本和義

【はじめに】 高エネルギーの陽子加速器施設で使用される冷却用純水中には、加速器の運転に伴い発生する二次放射線により放射性核種が生成される。生成核種の主なものは、冷却水の循環経路に設置されているイオン交換樹脂塔により除去されるが、一部は樹脂塔に吸着されないまま循環したり、配管の内壁に付着するなどの特徴が報告されている。加速器施設の放射線安全管理上、冷却水中の生成核種の種類や濃度と共に、その挙動を理解することが重要である。本研究では、高エネルギー加速器研究機構の 12 GeV 陽子加速器および 500 MeV 陽子加速器(中性子科学研究施設/ミュオン科学研究施設)のマグネット冷却水中に生成される放射性核種の挙動を調べた。

【実験と結果】 12 GeV または 500 MeV の陽子加速器の運転中に採取した、マグネット一次冷却水の γ 線スペクトルと放射能減衰から、冷却水中の主な γ 線放出核種は、C-11 ($T_{1/2}$: 20.4 min) および Be-7 ($T_{1/2}$: 53.1 d) であることが分かった。12 GeV 陽子加速器施設では、冷却水循環経路のイオン交換樹脂塔(陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混床)でも線量率(電離箱または GM 計数管)と γ 線スペクトル(NaI(Tl)検出器)を測定した。その結果、加速器の運転中は、イオン交換樹脂塔の上層部分で強い陽電子消滅 γ 線(511 keV)が観測され、冷却水中の C-11 がイオン交換樹脂塔の上層付近に濃縮されていることが示唆された。一方、加速器の運転停止後 2 時間以上が経過した後は、C-11 の減衰により、Be-7 に対応する 477 keV の γ 線が顕著に観測されるようになった。Be-7 の γ 線の線量率も樹脂塔部分で高い値を示したが、樹脂塔内における Be-7 の分布は C-11 とは異なり、樹脂層全体に同程度の濃度で分布していることが分かった。

加速器の運転中に採取した冷却水を陽イオン交換樹脂または陰イオン交換樹脂を充填したカラムに流下させ、Be-7 と C-11 のイオン交換樹脂への吸着率を調べた。また、両核種の限外ろ過膜(平均細孔径: 200 nm, 7 nm, 3 nm)への捕捉率を調べた。結果を Table 1 に示す。Be-7 は陽イオン交換樹脂にすべて吸着し、C-11 は一部分が陰イオン交換樹脂に吸着された。限外ろ過実験では、孔径が 200 nm, 7 nm のろ過膜には Be-7, C-11 とともにほとんど捕捉されなかったが、3 nm 孔径のろ過膜には Be-7 は約 60%, C-11 は約 30% が捕捉された。以上から、Be-7 は溶解性の陽イオン($\text{Be}(\text{OH})^+$)が 40% 程度、正電荷を帯びた粒径 3-7 nm のコロイド状のものが 60% 程度存在していることが分かった。一方、C-11 は 50% 程度が陰イオン、30% 程度が粒径 3-7 nm 程度のコロイドとして存在していることが分かった。炭酸の酸解離定数を考慮すると、水中の C-11 は溶存炭酸ガスと共に HCO_3^- および H_2CO_3 として存在し、 HCO_3^- が陰イオン交換樹脂に吸着したものと推定される。

Characteristics of Be-7 and C-11 in the cooling water of high-energy proton accelerators

BESSHO, K., CHIDA, A., MATSUMURA, H., HOZUMI, K., MIURA, T., MASUMOTO, K.

Table 1 Retention percentage of Be-7 and C-11 by anion/cation exchange column or ultrafiltration membrane (average pore diameter).

	Be-7 *	C-11 **
Anion exchange	12.9 ± 5.1	48.0 ± 5.2
Cation exchange	99.2 ± 1.9	13.8 ± 8.4
Ultrafiltration (200 nm)	5.7 ± 5.3	0 ± 8.7
Ultrafiltration (7 nm)	5.1 ± 5.3	7.8 ± 9.2
Ultrafiltration (3 nm)	61.9 ± 2.4	33.3 ± 8.2

* : 12 GeV proton accelerator

** : 500 MeV proton accelerator

ステンレススチール容器内表面における CH₃T および CH₄ 発生に及ぼす酸素の影響

(東大 RI センター¹、現・静岡大放射研²)

○ 梶垣 正吾¹, 大矢 恭久^{1,2}, 巻出 義紘¹

ステンレススチール (SS) 間の衝突・衝撃等により原因不明のメタン発生のおこることが知られている。トリチウム (T) をトレーサーとして導入し、SS 球の入った SS 容器を振って衝撃を与え、同現象をシミュレートした。He を入れて振ると、SS 表面からメタン (CH₃T、CH₄) および水素 (HT) が再現性良く発生し、O₂ のみを導入して容器を振った場合には、メタンおよび水素の発生はみられないことを先に報告した。今回は、He、または O₂ 添加の He を導入して容器を振り、メタンおよび水素の発生量変化とその過程を調べた。

実験には SS316 の金属球 (直径 3mm) を約 1800 個入れた SS316 製金属容器 (内容積 50ml) を用いた。容器に D₂ 希釈の T₂ ガス 9.1MBq を導入した後、120°C で 46 時間加熱することで 4.7MBq の T を SS 内に浸透させた。内部に残った気体を高真空に排気した後、容器に He (15kPa)、あるいは O₂ を 10% 添加した He (15kPa) を導入し、15 分間振って衝撃を与えて SS からの気体発生を調べた。発生する CH₃T、および共に発生する HT を低温捕集し、ガスフロー型比例計数管を用いたラジオガスクロマトグラフにより分離定量した。同時に発生する CH₄ は、ガスクロマトグラフ/FID 検出器で定量した。容器を振る際に加熱する温度を変化させて実験を繰り返した。

Fig. 1 に SS からの CH₃T、HT および CH₄ の発生量を示す。He を導入して振った場合 (1~27 日目、31~38 日目)、メタンおよび水素が再現性良く発生した。また、O₂ を 10% 添加した He を導入した場合 (28~30 日目)、O₂ のみを導入した場合と同様にメタンおよび水素の発生がみられなくなった。このことから、メタン汚染は、SS 容器に保存中の大気試料では起きず、真空あるいは不

活性ガス中のように O₂ が存在しない条件で摩擦がある場合にしか起きないと考えられる。容器内に少量でも O₂ が存在する場合にメタンおよび水素の発生が検出されなくなったのは、SS 表面の酸化膜を通過する T や H が、酸化膜が一時的に破壊された部分から放出される炭化水素と結合してメタンを生成するよりも、または同士で HT を生成するよりも、容器内に存在する酸素と優先的に反応して水を生成しやすいためと考えられる。

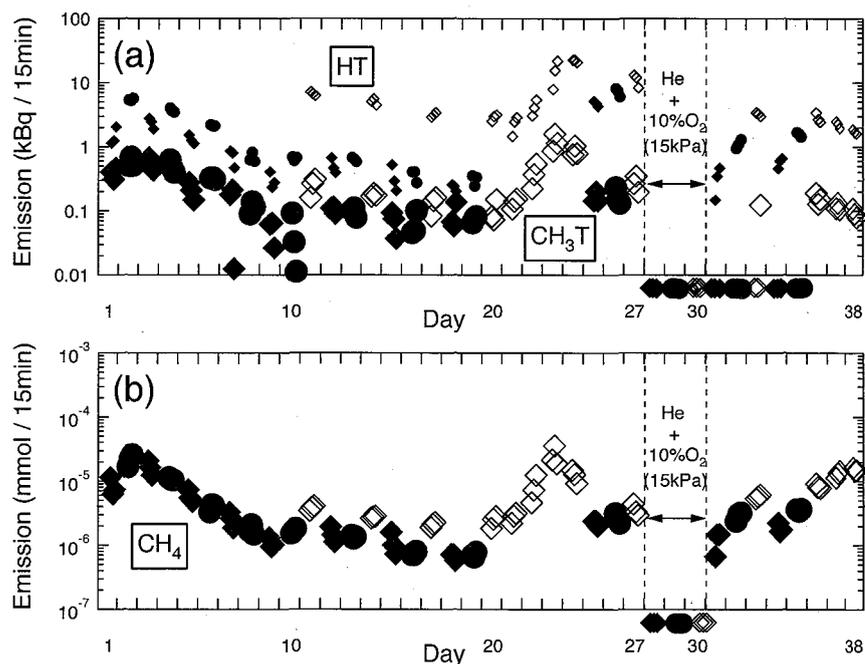


Figure 1. (a) Emission of HT (smaller symbols) and CH₃T from SS.
(b) Emission of CH₄ from SS.

◆: Room Temp., ●: 70°C, ◇: 120°C.

Effect of oxygen on the CH₃T and CH₄ emissions from stainless steel surface
HIGAKI, S., OYA, Y., MAKIDE, Y.

テクネチウムポリマー錯体の分解反応による 分子性六核クラスター錯体の合成

(阪大院理¹、大同工大教養²、東北大高教セ³)

○猪飼拓哉¹、吉村 崇¹、高山 努²、
関根 勉³、篠原 厚¹

【はじめに】我々は、中心金属にテクネチウムをもつ八面体型六核クラスター錯体の研究を進めている。この型の錯体では、硫化物イオンがテクネチウムから成る八面体に面配位した場合、分子性の錯体([Tc₆(μ₃-S)₈Br₆]⁴⁺)が生成するのに対し、セレン化物イオンが面配位した場合は、不溶性の一次元ポリマー構造の錯体([Tc₆(μ₃-Se)₈Br₄]²⁻)が生成することを最近見出した。本研究では、1次元ポリマー錯体[Tc₆(μ₃-Se)₈Br₄]²⁻から分子性の錯体を切り出すことを目的として、シアニ化物イオンとの反応を試みた。

【結果と考察】

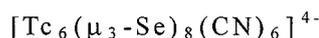
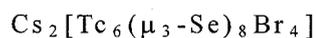
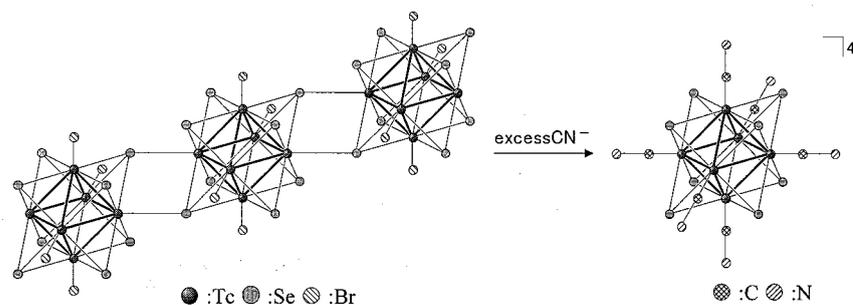
合成 [Tc₆(μ₃-Se)₈Br₄]²⁻とシアニ化物イオンとの熔融塩反応を用いて、ポリマー構造の錯体から分子性のセレン架橋六核錯体[Tc₆(μ₃-Se)₈(CN)₆]⁴⁻(**1**)を合成した(スキーム 1)。また、同様の反応を硫黄架橋六核錯体にも行い、ターミナル部位をシアニ化物イオンで置換した[Tc₆(μ₃-S)₈(CN)₆]⁴⁻(**2**)も合成した。**1**、**2**共に溶液中に溶解した。

スペクトル特性 **1**と**2**の赤外吸収スペクトルは**1**では2103 cm⁻¹、**2**では2119 cm⁻¹にC≡N伸縮振動が観測され、シアノ基が六核錯体に結合していることを示した。

単結晶X線構造解析 Tc-Tc結合距離に関しては、**1**が2.635(2) Å、**2**が2.594(1) Åと、**1**の方が**2**より長く、Tc-S(Se)結合距離に関しても**1**が2.510(2) Å、**2**が2.510(2) Åと、**1**の方が**2**より長くなっていた。これはSeのイオン半径がSのそれよりも大きいためと考えられる。また、Tc-Tc-Tc結合角に関しては**1**と**2**どちらも60.00(4)°および90.00(4)°をとり、両者のTc₆はきれいな正八面体構造になっていた。

酸化還元特性 **1**と**2**はともにTc^{III}₆/Tc^{III}₅Tc^{IV}に帰属できる可逆な1電子酸化還元波を示した。これらの酸化還元電位は、同形のレニウム六核錯体に比べて、約0.4V

正側にシフトしていた。この正側シフトは、レニウムとテクネチウムの単核錯体同士間の酸化還元電位の差と大きな違いが無いことが分かった。



Synthesis of molecular hexatechnetium clusters by means of dimensional reduction of their polymeric complexes

IKAI, T., YOSHIMURA, T., TAKAYAMA, T., SEKINE, T., SHINOHARA, A.

茶カテキンによるトリチウム水に誘発された
脂質過酸化抑制効果と脂質膜変化との関係

(静岡大理・放射研)

○久保田理世、芳賀広幸、竹内悠也、大矢恭久、奥野健二

【はじめに】

当研究室では、これまでトリチウム水によって誘発された脂質過酸化とそれに対する茶カテキンの抑制効果についてスピンプローブ法を用いて調べてきた。その結果、茶カテキンの一種である(-)-epigallocatechin gallate(EGCg)の抑制効果は、 $[EGCg] = 5 \times 10^{-5}$ Mまでは濃度の増加に伴い増大するが、それ以上の濃度では減少していった。更に、透過型電子顕微鏡(TEM)の観察結果からEGCgによる脂質膜構造の破壊が抑制効果の低減に寄与したと考察された。そこで本研究では、高濃度のEGCgを添加した時の脂質膜の内部変化をESR(電子スピン共鳴)装置を用いて調べ、抑制効果低減の原因について調べた。

【実験】

卵黄レシチン(Egg PC)にスピンプローブである 16-doxy stearic acid (16-NS)を様々な濃度比で添加したリポソーム懸濁液を調製した。この溶液に種々の濃度の EGCg を加え、キャピラリーに採取し、両端を溶解して封じた。キャピラリーは 25°C(室温), 37°C(恒温層中)で一定時間反応させた後、室温で ESR 測定を行った。

【結果および考察】

Fig.1 にリポソーム懸濁液中の 16-NS のスペクトルを示す。Peak 1 および Peak 2 はそれぞれリポソーム膜中、水中のニトロキンドラジカル由来のピークである¹⁾。Fig.2 は EGCg 濃度変化に対する Peak 1 と Peak 2 の ESR 強度比を調べたものである。Fig.2 から、EGCg の濃度が 1×10^{-3} M 以上になると Peak 2/Peak 1 比が急激に増加することが明らかとなった。このことは水中の 16-NS の濃度の増加を意味し、リポソーム膜中には多量の水を保持することができないことから、スペクトルの変化は EGCg によってリポソーム膜が破壊され、膜中の 16-NS が水中に出てきたものと推測される。また、EGCg の自動酸化は、脂質過酸化抑制効果の低減と関連がないことが明らかになっていることから、高濃度の EGCg により脂質膜が破壊され、その結果、膜中の 16-NS が水中に移動し、16-NS が消去されやすくなったことが抑制効果の低減に寄与したと考察される。

1) May Chan et. al., *J. Bacteriol.* 1973, 113, 322.

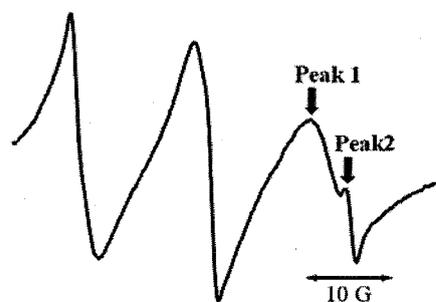


Fig.1 16-NS Spectrum in Liposome.

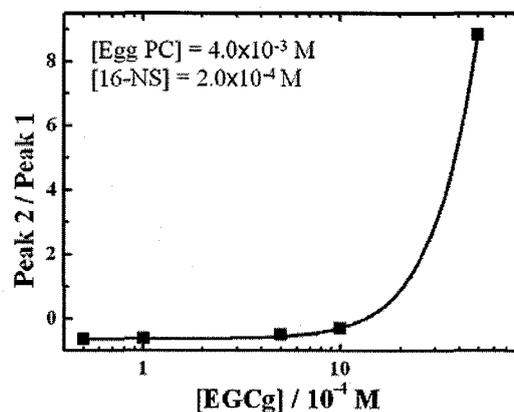


Fig.2 Relationship Peak2/Peak1 with EGCg Concentration.

Relationship between Inhibiting Effects on Lipid Peroxidation Induced by Tritiated Water and Change of Shape of Lipid Membrane Due to Tea Catechins

KUBOTA, M., HAGA, H., TAKEUCHI, Y., OYA, Y., OKUNO, K.

マウス体内での Ra 同位体 (^{224}Ra , ^{223}Ra) とその娘核種の生体内分布 (2)

(金沢大院医) 鷺山幸信、天野良平

(東北大金研) 三頭聰明

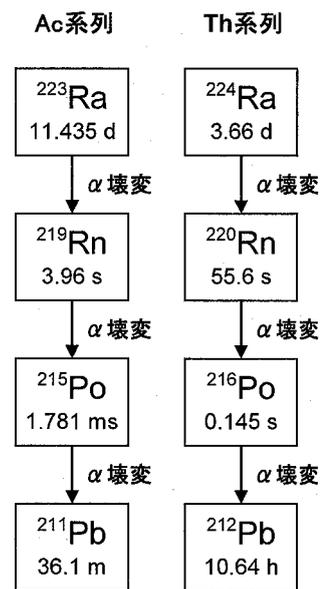
Radium-223 ($T_{1/2}=11.435\text{d}$) は特異的骨集積性と娘核種の高い骨内保持という特徴から転移性骨腫瘍に対する有効な治療用核種として注目され、海外では既にヒトに対する臨床第Ⅲ相試験が行われている。 ^{223}Ra はアクチニウム系列に属し複数回の壊変の後 ^{207}Pb になる。その際、4 つの α 線による 26.6MeV のエネルギーを放出し腫瘍細胞への高い殺細胞効果を示す。Ra の同位体の中で実際に利用できるものにはウラン系列の ^{226}Ra ($T_{1/2}=1600\text{y}$)、トリウム系列の ^{228}Ra ($T_{1/2}=5.75\text{y}$)、 ^{224}Ra ($T_{1/2}=3.66\text{d}$)、ネプツニウム系列の ^{225}Ra ($T_{1/2}=14.8\text{d}$) が存在するが治療用核種として利用されているものは ^{223}Ra のみであり、その理由として娘核種の骨内保持が挙げられる。われわれはこれまでに ^{223}Ra の娘核種 ^{211}Pb ($T_{1/2}=36.1\text{m}$) が骨内にどれだけ保持されるのか検討し 48 回の討論会に於いてその検討結果を報告した。報告において ^{223}Ra 及びその娘核種と同じ壊変様式を示すトリウム系列核種 ^{224}Ra を用い、それぞれの娘核種 ^{211}Pb , ^{212}Pb ($T_{1/2}=10.64\text{h}$) の骨内保持率を比較した。Ra は骨に対し選択的に集積し ^{223}Ra , ^{224}Ra 同位体間の骨と他の軟組織への集積の違いは見られなかったが、 ^{211}Pb は ^{223}Ra 投与後 2 日で約 78% と高い保持率を示した。また ^{212}Pb は ^{224}Ra 投与後 2 日で約 40% の骨内保持率であった。 ^{223}Ra 投与後の経過時間が長期化するほど ^{211}Pb の骨内保持率は上昇した。このことから Pb 娘核種の骨内保持には希ガス元素の Rn の半減期が重要であることが示唆された。しかしながら、Pb の保持率の評価を行ったのは骨組織でのみであったため、軟組織からの Pb 娘核種の骨への流れ込みなどが検討課題として残っていた。そこで本研究では新たに骨組織のみならず、他の軟組織での Ra 及び Pb 娘核種の保持率を定量することにより Rn の半減期が娘核種の骨内保持に及ぼす影響を明らかにすることを試みた。

実験では ^{223}Ra は親核種 ^{227}Ac ($T_{1/2}=21.77\text{y}$) と平衡状態にあるものから化学分離を行い生理食塩水溶液とした。 ^{224}Ra は ^{232}Th ($T_{1/2}=1.405 \times 10^{10}\text{y}$) から化学分離を行い生理的食塩水溶液とした。Ra 溶液を ICR 系 7 週齢雄マウスに尾静脈投与し、 ^{223}Ra 群 ^{224}Ra 群とも投与後 3 日後に解剖し、各組織 (血液、肝臓、腎臓、脾臓、肺、大腿骨) を摘出した。組織は重量測定後、 γ 線スペクトロメトリーを行い、各組織への Ra の取り込み率 (%dose/g) を求めた。Pb 同位体の組織内保持率は、解剖直後からの経時的 γ 線測定により、Pb 放射能の成長と減衰を解析することで求めた。

討論会では両系列の Ra の各組織における取込率及び娘核種 Pb の各組織での保持率を基に議論する。

Biodistribution of ^{224}Ra and ^{223}Ra and retention of its progeny (2).

Washiyama, K., Mitsugashira, T., Amano, R.

図1 ^{223}Ra と ^{224}Ra 以下の壊変系列

電子 **KX** 線エネルギー測定によるパイ中間子原子形成後の電子状態
(阪大院理¹, 高エネ研²) ○二宮和彦¹, 杉浦啓規¹, 中塚敏光¹, 齋宮
芳紀¹, 中嶋啓二¹, 猪飼拓哉¹, 佐藤渉¹, 吉村崇¹, 松村宏³, 三浦太一³,
篠原厚¹

【はじめに】

パイ中間子原子の形成過程についてはこれまで多くの研究が行われているが、パイ中間子原子形成後の電子状態について注目した研究は少ない。本研究グループでは、パイ中間子原子から放出される電子エックス線に注目しこれまで研究を行ってきた。電子エックス線のエネルギーは、パイ中間子の質量が大きいことから原子核の電荷が強く遮蔽され、パイ中間子原子の中心電荷を Z としたとき、 $Z-1$ 原子の電子エックス線のエネルギーに近くなることが知られているが、より微視的にはこのエネルギーはパイ中間子の存在する原子軌道とパイ中間子原子の電子状態に影響される。本研究ではパイ中間子原子から放出される電子エックス線エネルギーの精密測定からパイ中間子原子形成後の電子状態の解明を試みた。

【実験】

本研究に関する一連の実験は高エネルギー加速器研究機構 12GeV 陽子加速器研究施設でこれまでの実験と同様のセットアップの元で行った [1]。ターゲットとして原子番号 29~92 番の単体もしくは酸化物を用い、パイ中間子原子を生成し、放出されるエックス線を 3 台の低エネルギー光子用ゲルマニウム半導体検出器で測定した。

【結果】

測定で得られたスペクトルのフィッティングを行い、パイ中間子原子から放出される電子エックス線のエネルギーを求めた。本研究では、パイ中間子原子と $Z-1$ 原子の電子エックス線エネルギーの差をエネルギーシフトと定義する。図 1 にエネルギーシフトの値を原子番号に対してプロットしたものの一部を示す。パイ中間子原子のエネルギーシフトは原子番号の増大と共に増加する傾向が得られ、これは本研究グループが以前実験を行ったミュオン原子における傾向に類似している [2]。

本討論会では理論計算により得られたエネルギーシフトの値からパイ中間子原子形成後の電子状態に関する考察を行ったので、その結果を報告する。

【参考文献】

[1] 杉浦 他 第 48 回放射化学討論会 2P01 (2004)

[2] 二宮 他 第 49 回放射化学討論会 3P36 (2005)

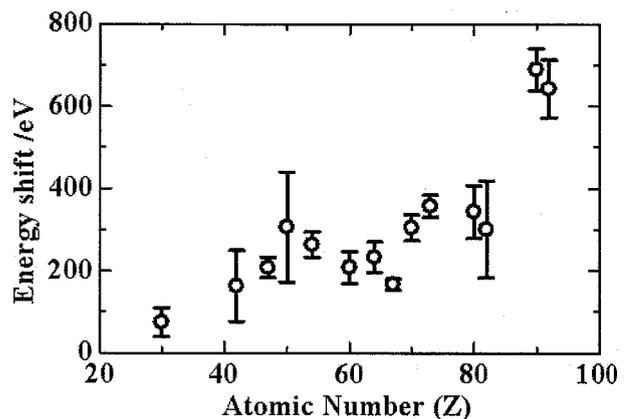


図 1: パイ中間子原子のエネルギーシフトの原子番号による変化

Electron Arrangement of Pionic Atoms by Measuring Electronic KX-ray Energies.

NINOMIYA, K., SUGIURA, H., NAKATSUKA, T., ITSUKI, Y., NAKASHIMA, K., IKAI, T., SATO, W., YOSHIMURA, T., MATSUMURA, H., MIURA, T., SHINOHARA, A.,

高配向熱分解グラファイト中 ^{140}Ce の核スピン緩和と電子状態(¹ 阪大院理、² 理研、³ 京大炉、⁴ 原子力機構、⁵ 東工大院理工、⁶ 電通大)○佐藤渉^{1,2}、上野秀樹²、谷口秋洋³、齋宮芳紀¹、笠松良崇⁴、篠原厚¹、旭耕一郎^{2,5}、浅井吉蔵⁶、大久保嘉高³

【はじめに】

高配向熱分解グラファイト (HOPG) は二次元層状構造をもつ炭素の擬似単結晶である。グラファイト層間化合物はこの層間に様々な化学種を導入した物質であり、既に広く工業的に応用されている。我々は導入する化学種や濃度の違いにより発現する物性の変化に着目し、これまで極微量の不純物のグラファイト中での挙動を調べてきた。本研究ではイオンインプランテーション法によって導入した ^{140}Ce をプローブとする γ 線摂動角相関法によって、 ^{140}Ce の HOPG 中での振舞いを観察すると共に、Ce イオンの電子状態について考察した。

【実験】

HOPG 試料へのプローブの植え込みは京大原子炉に設置されているオンライン同位体分離装置 (KUR-ISOL) を用いて行った。核分裂生成物をヘリウムガスジェットで搬送し、イオン化の後、質量分離によって ^{140}Cs を選別して 100 keV のエネルギーまで加速し、HOPG 試料 (5 mm ϕ x 1 mm) に照射した。生成放射能強度は β 崩壊生成物の ^{140}Ba 換算で約 100 kBq であった。照射後、試料をアルゴン気流中 873 K で 2 時間焼鈍し、従来の 4 検出器法による摂動角相関測定を行った。角相関スペクトルの温度依存性を調べるため、10 ~ 773 K の間で測定を行った。また、室温で 0.84 T の磁場を印加して測定し、スペクトル中の成分分析を行った。

【結果】

高温側での角相関スペクトルを Fig. 1 に示す。角相関の異方性が徐々に減衰する様子が見られる。この緩和現象は測定温度全域にわたっており、プローブ核と外場との相対的な熱運動を示唆しているものと考えられる。緩和定数の温度依存性を調べることにより、この熱運動の活性化エネルギーが 0.029(3) eV であることがわかった。また、磁場を印加した測定によって、スペクトル中の緩和を示す成分が常磁性補正因子を考慮したフィッティングでうまく再現できることがわかり、この成分の電荷が 3 価であることが明らかとなった。

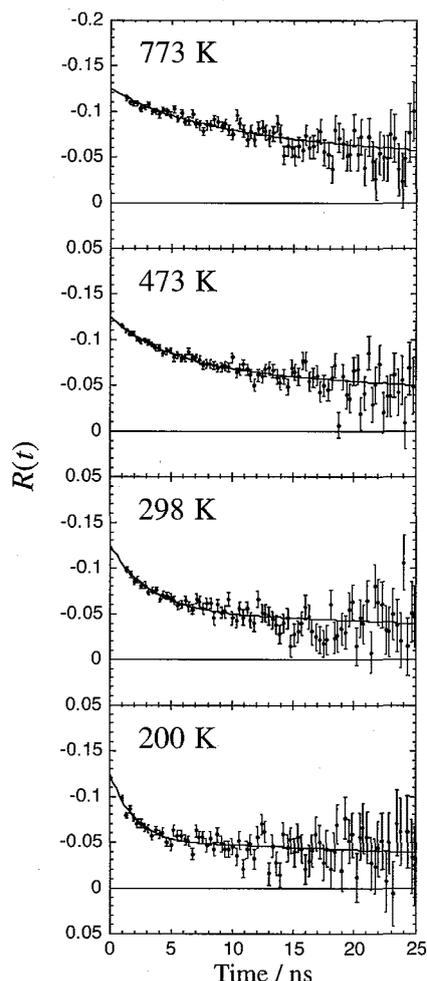


Fig. 1. TDPAC spectra of ^{140}Ce in HOPG at high temperature.

Nuclear Relaxation and Electronic State of ^{140}Ce Implanted in Highly Oriented Pyrolytic Graphite

SATO, W., UENO, H., TANIGUCHI, A., ITSUKI, Y., KASAMATSU, Y., SHINOHARA, A., ASAHI, K., ASAI, K., OHKUBO, Y.

RRu₄P₁₂ (R = 希土類元素) のメスバウアー分光と 核共鳴前方散乱実験

(JASRI¹・理研²・東北大院³・室蘭工大⁴・首都大東京⁵・
徳島大総合⁶) 筒井智嗣¹・○小林義男²・岡田卓也²・羽
場宏光²・小野寺秀也³・依田芳卓¹・関根ちひろ⁴・城
谷一民⁴・菊池大輔⁵・菅原 仁⁶・佐藤英行⁵

充填型スクッテルダイト (Fig. 1) は、強相関電子系として近年多くの研究グループが精力的に物性研究を進めている系で、また材料科学分野からも、次世代の熱電材料としてその応用も期待されている。今回、我々は RRu₄P₁₂ (R = La, Pr, Sm) 中の希土類元素ならびにルテニウムの電子状態と振動状態の関係を解明することを目的として、⁹⁹Ruメスバウアー分光と核共鳴前方散乱実験を行なった。

SmRu₄P₁₂ の ¹⁴⁹Sm核共鳴前方散乱

実験では、金属-絶縁体転移温度以下でSmが磁気秩序を形成することを示した。一方、5 Kで測定した⁹⁹Ruメスバウアースペクトルは、典型的な常磁性ダブレットのみで、メスバウアーパラメータは77 Kまでほとんど変化しなかった。今回の実験結果から、Sm系スクッテルダイトは、金属絶縁体転移と同時に磁気転移を示すことが明らかとなった。La系およびPr系化合物における格子ダイナミクスや電子状態についても講演で議論する。

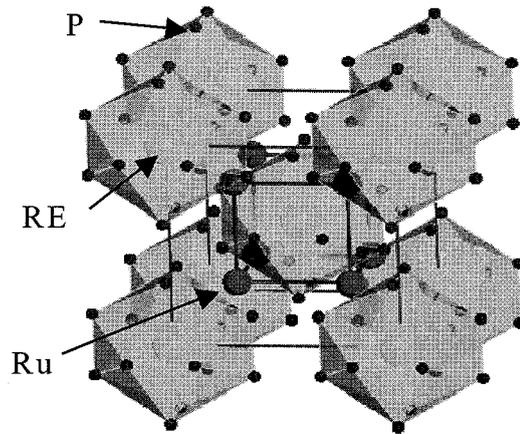


Fig.1 Crystal structure of filled skutterudites, RRu₄P₁₂ (R=rare earth metals).

Ref.:

- (1) S. Tsutsui *et al.*, *Hyp. Int.*, in press.
- (2) S. Tsutsui *et al.*, *J. Phys. Soc., Jpn.*, in press.

Mössbauer spectroscopy and nuclear resonant forward scattering of RRu₄P₁₂ (R=rare earth metal)

Tsutsui, S., Kobayashi, Y., Okada T., Haba H., Onodera H., Yoda, Y., Sekine, C., Shirotani, I., Kikuchi, D., Sugawara, H., Sato H.

アルキルアンモニウム鉄錯体のメスバウアー 分光学的研究

(首都大院理工、都立大理、都立大院理)

○片田元己、小澤昇歩、中島由美子

【はじめに】

アルキルアンモニウム鉄錯体において、アルキル基の長さや数の違いによって、錯体の構造や格子力学的挙動が異なることが期待される。これまでに、我々は、一般式 $[(n-C_nH_{2n+1})_mNH_{4-m}]_3[Fe(CN)_6]$ 型化合物の $m=1,2$ の $n \geq 10$ 場合について、メスバウアースペクトルの温度変化測定より、 $m=2$ の方が温度依存性が大きい、すなわちより分子運動が激しいことを明らかにした[1]。本研究では、 $n \leq 10$ や対イオンの異なる鉄錯体について、XRD、DSC、メスバウアー分光法などにより、構造や格子力学的挙動に関する新たな知見が得られたので報告する。

【実験】

試料は、水又は水-エタノール混合溶媒中で、塩化アルキルアンモニウムと $K_3[Fe(CN)_6]$ とを反応させて得た。試料の同定は、C, H, N 元素分析により行った。メスバウアースペクトルの測定は $^{57}Co(Rh)$ を線源として常法により行った。

【結果と考察】

ジアルキルアンモニウムの場合の炭素数 n の違いによるメスバウアースペクトル強度の温度依存性をFig.1に示す。 $n=4$ ではほぼ直線の温度依存性を示しているが、 $n \geq 6$ では、直線からはずれ、ずれの程度は $n=6$ で最も大きくなっている。

このことは、 $n=6$ の場合のアルキル鎖の分子運動が最も大きいことを示している。恐らく、 $n=6$ が丁度結晶構造の次元が3次元から層状の2次元構造に移行する領域

に対応し、その構造変化がアルキル鎖を含めた全体の分子運動に影響を与えたものと思われる。層状構造を有する $n \geq 8$ では、温度依存性はよく似ており、室温までの温度領域では分子運動にほとんど差がないことを示唆している。

その他、対陰イオンを $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ とする錯体では磁気緩和スペクトルが観測された。

1) 中島、片田、第49回放射化学討論会、2A03 (2005)。

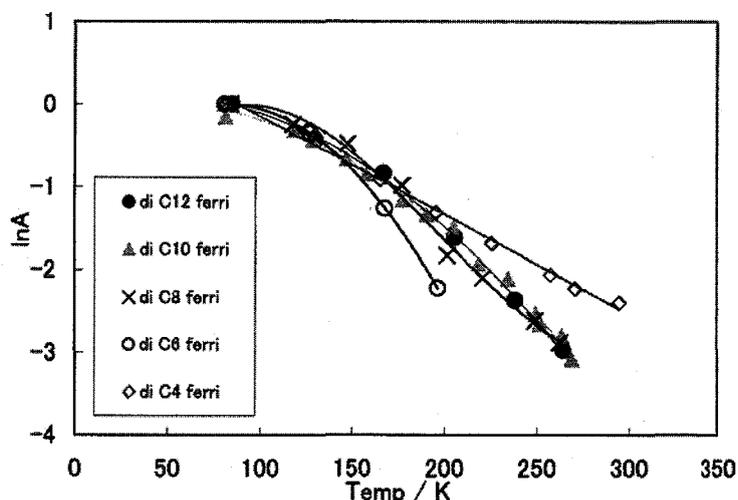


Fig.1 Temperature dependence of Mössbauer spectra

Mössbauer Spectroscopic Studies of Alkylammonium Iron(III) Complexes

KATADA, M., KOZAWA, S., NAKAJIMA, Y.

Mössbauer studies and magnetic susceptibility of SnO₂ doped with ⁵⁷Fe

Junko. Sakuma³, Cesar. A. Barrero^{1,2}, Kiyoshi. Nomura¹, and Mshuo. Takeda³.
¹ School of Engineering, The University of Tokyo, ² Sede de Investigación
 Universitaria, Universidad de Antioquia, Colombia., ³ Faculty of Science, Toho University

SnO₂ powders doped with various ⁵⁷Fe contents were prepared by a sol-gel method and characterized by Mössbauer spectroscopy, vibrating sample magnetometer (VSM), and X-ray diffraction (XRD). The results suggest that our samples consist only of defective rutile type SnO₂, which are characterized by having tin interstitial, high spin Fe³⁺ in octahedral coordination and oxygen vacancies. The samples seem to exhibit many sources and types of magnetism, and the dominance of one of them greatly depends upon the synthesis conditions. (Fig 1) One sample exhibits ferromagnetism and shows a relaxed Mössbauer sextet, suggesting that the main source of magnetism seems to be related with ordered iron ions. (Fig 2. (b)) On the other hand, in another sample we observed ferromagnetism but its Mössbauer spectrum consists only of doublets, thus the main source seems to be related with defects. (Fig 2 (c)) Finally, another sample exhibits an intensive sextet with sharp lines but negligible or no magnetization, the observed magnetism is mainly attributed to the presence of hematite. (Fig 2 (a)) We have found that the Mössbauer spectra for all samples always show two doublets but for some samples a relaxed magnetic sextet originating from magnetically ordered ferric ions are also observed. We have assigned one of the doublets to iron ions substituting tin ions and surrounded by six nearest neighbors oxygen ions, whereas the other doublet comes from those irons also replacing tin but surrounded with at least one oxygen vacancy. The area ratio of the two doublet sites suggests that iron prefers to be located far from the oxygen vacancies or defects. We have also investigated appropriate synthesis conditions for obtaining room temperature ferromagnetism in powder samples of Sn_{1-x}⁵⁷Fe_xO_{2-δ} prepared by a sol-gel method. Four experimental parameters were examined that includes type of starting reactive, annealing temperature, annealing time and iron concentration. Significant room temperature ferromagnetism was observed only in two samples suggesting that only under very restricted synthetic conditions this property can be observed, and thus it cannot be directly related with crystallinity. In particular, the sample prepared from chloride acid solutions of dissolved ⁵⁷Fe₂O₃, and annealed at 600 °C during six hours exhibited the highest ferromagnetic signal.

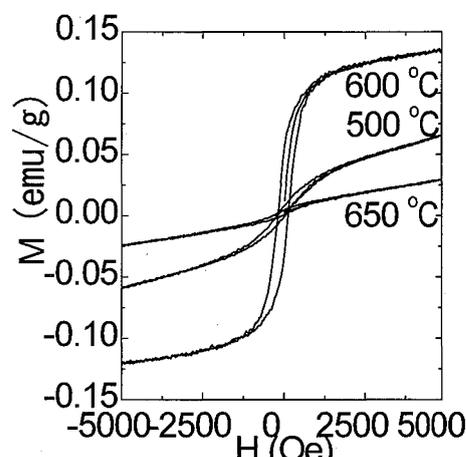


Fig 1. Hysteresis loop for Sn_{0.99}Fe_{0.1}O_{2.8} samples annealed at different

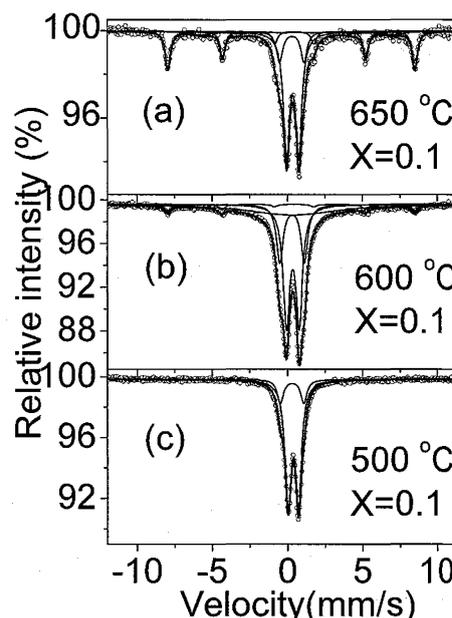


Fig 2. Room temperature Mössbauer spectrum for Sn_{0.99}Fe_{0.1}O_{2.8} samples annealed at different

⁵⁷FeをドーピングしたSnO₂希薄磁性半導体の磁化率とメスバウアースペクトルによる評価
 佐久間 絢子³、C. A. Barrero^{1,2}、野村 貴美¹、竹田 満洲雄³

鉄(III)LIESST 錯体のメカニズム

(九大院理、九大先導研) ○速水真也、日岐憲司、
佐藤 治、前田米藏

現在まで鉄(II)化合物において室温で溶液状態における高スピン状態から低スピン状態への緩和速度定数 k_{HL} が決定されている¹。鉄(II)化合物に対する活性化エネルギーは実験的に $1000 - 1500\text{cm}^{-1}$ と見積もられ、室温で溶液状態における速度定数 k_{HL} は $10^6 - 10^8\text{ s}^{-1}$ 程度であることが分かっている。一方、鉄(III)化合物においては、室温で溶液状態における高スピン状態から低スピン状態への緩和速度定数 k_{HL} は $10^7 - 10^{10}\text{ s}^{-1}$ 程度であると決定された²。これらの結果は、鉄(III)化合物は鉄(II)化合物に対して高スピン状態から低スピン状態への緩和速度定数 k_{HL} は二桁程度大きく、鉄(III)化合物に対して光誘起準安定状態をトラップすることが不可能とされてきた理由である。

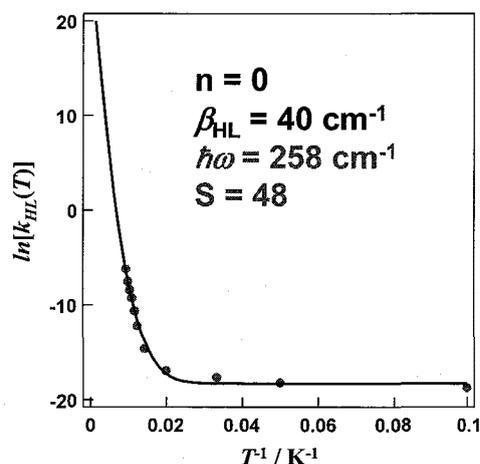
ここで我々は、鉄(III)化合物のLIESST現象³の詳細なメカニズムの解明を行うため、各々の温度での熱緩和現象を詳細に測定した。そして緩和速度定数 $k_{HL}(T)$ やトンネル速度 $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ を求め(Eq. 1)、鉄(II)化合物の場合と比較検討した。

$$k_{HL}(T \rightarrow 0) = \frac{2\pi}{\hbar^2 \omega} g_f \beta_{HL}^2 \frac{e^{-S} S^p}{p!} \quad (1)$$

$$S = \frac{1}{2} f \frac{\Delta Q^2}{\hbar \omega} \quad \text{with} \quad \Delta Q = \sqrt{6} \Delta r_{HL} \quad (2)$$

さらに金属配位子間距離の差で決まるHuang-Rhys因子 S (Eq. 2)を考慮しながら、鉄(III)化合物のスピントランジエーションを詳細に議論する予定である。

その他、最近のトピックスについても紹介したい。



- 1) J. J. MacGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982, 906.
- 2) I. Lawthers, J. J. MacGarvey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 4280.
- 7) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, 42, 237.
- 3) S. Hayami, Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 7126.

The Study on the iron(III) LIESST compounds

HAYAMI, S., HIKI, K., SATO, O., MAEDA, Y.

集積型錯体のスピントロスオーバー現象と
メスバウアースペクトル

(広島大N-BARD¹、広島大院理²)

○中島 覚¹、森田高樹²、山田康治²、井上克也²

【はじめに】1,2-ビス(4-ピリジル)エタン(bpa)は*anti-gauche*異性を有するが、合成段階でビフェニル等を共存させることにより、異性を反映した一次元構造、二次元グリッド構造、相互貫入構造中に有機物を包接すること、その結果、スピントロスオーバー現象を発現することを明らかにした。本研究では、メスバウアースペクトルから得られた結果を中心にこの集積型錯体のスピントロスオーバー現象の詳細を検討することとした。

【結果と考察】スピントロスオーバー現象が発現する構造としない構造の違いは鉄を挟んだ向かい合うピリジンの二面角にみられ、対称性がよいと発現する傾向があった。低温にすることにより発現する低スピン種の四極分裂値は0 mm s^{-1} であり、鉄周りの対称性がよいのがこの系の特徴である。

スピン変化は構造の違いを大きく反映した。即ち、相互貫入構造では転移温度は80 K付近と低く、転移の割合は半分程度である。二次元グリッド構造では170 K付近の転移温度を持ち、すべて転移するがその温度幅は広い。一次元構造では狭い温度範囲で転移し、転移温度はアニオンの影響を大きく受ける。また、一連の錯体についてKahnらによる分子間相互作用パラメータCを見積もると、多くの場合0.96~1.38程度であった。

室温での高スピン種の四極分裂値とスピントロスオーバーの転移温度を図にプロットした。四極分裂値が小さいほど転移温度が高くなる傾向が認められた。これは二価高スピン種が対称性の悪い構造を好むことを反映する。他の集積型錯体の結果も併せてプロットした。bpa錯体の結果と大きくはずれ、同じbpa錯体を比較することが重要である。四極分裂値は t_{2g} 軌道の分裂と

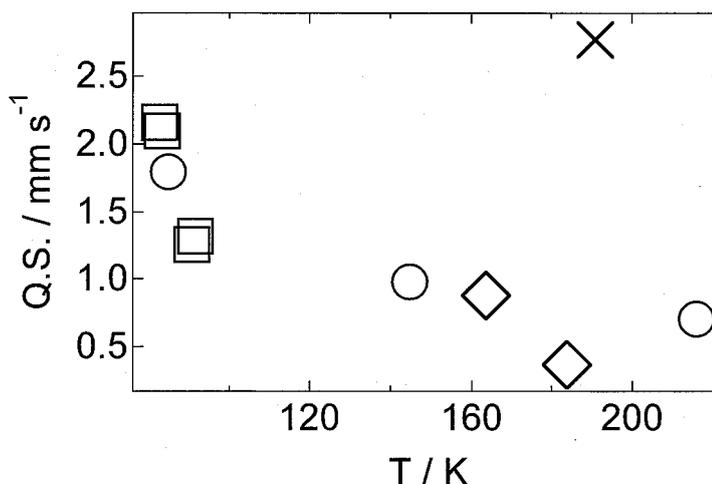


Fig. Relation between QS and T_c . □ : Interpenetration, ◇ : 2D grid, ○ : 1D structures, and × : tvp complex.

関係する。この d_{yz} と d_{zx} 軌道がアニオンとの π バックドネーションでどのように変化するかでQS値を評価し、併せて e_g 軌道との関係で転移温度がどう変化するかで説明を試みた。

Spin-crossover phenomena of the assembled complexes and their Mössbauer spectra

NAKASHIMA, S., MORITA, T., YAMADA, K., INOUE, K.

リチウムイオン電池新規正極材料のメスバウアースペクトル
 (近大院産技術¹、近大産理工²、九大先導研³) ○西田哲明^{1,2}、
 吉田 悠¹、高橋佑典³、岡田重人³、山木準一³

コバルトに代わるリチウムイオン電池正極活物質の原料として鉄が注目されており、 LiFePO_4 がその代表である。西田らは LiFePO_4 に、導電性を有する酸化バナジウム (V_2O_5) を添加した新しい正極材料を開発し、コインセルを作成し、充放電後のメスバウアースペクトルの測定を行った。放電すると Fe^{III} は 100% 還元されて Fe^{II} になり、充電すると Fe^{II} は酸化されて再び Fe^{III} になる。

<実験>

Li_2CO_3 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 P_2O_5 の必要量を精秤し、磁性るつぼ中で細かく混合し、電気炉中 1000 °C (または 1100 °C で 60 分間熔融した。これを予め冷却しておいた銅板上に流し出し、 LiFeVPO_x 、 $\text{LiFeV}_{0.5}\text{PO}_x$ 及び LiFePO_x の組成を有する正極活物質 (ガラス試料) を作製した。メスバウアースペクトルは 370MBq の $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ 線源を用いて定加速度法により室温で測定した。電気伝導度は、ガラス試料を直方体にカットして室温で直流四端子法により測定した。

<結果と考察>

LiFeVPO_x 、 $\text{LiFeV}_{0.5}\text{PO}_x$ 及び LiFePO_x ガラスのメスバウアースペクトルを Fig. 1 に示す。異性体シフト (δ) からいずれのガラスにおいても 3 価の鉄は八面体型 6 配位構造であることが分かる。 LiFePO_x では、2 価鉄と 3 価鉄が共存し、いずれも八面体型 6 配位構造である。

これらのガラスを結晶化温度付近で 120 min 熱処理した試料のメスバウアースペクトルを Fig. 2 に示す。

LiFeVPO_x 及び $\text{LiFeV}_{0.5}\text{PO}_x$ では熱処理により、四極分裂 (Δ) の値が顕著に減少する。この Δ の減少は、 Fe^{III} の周りの対称性が高くなる、すなわち構造緩和によりガラス骨格の歪みが小さくなることを示している。 LiFePO_x ガラスでは、 Fe^{II} のすべて (面積強度 26%) が Fe^{III} (八面体型 6 配位) に変化し、少量の Fe_2O_3 が観測された。

LiFeVPO_x ガラスの電気伝導度は、熱処理前には $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ のオーダーであったが、熱処理により $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ まで増加した。このことから、ガラス骨格の歪みが小さくなることにより 4 価のバナジウムから 5 価のバナジウムへの電子ホッピングの確率が高くなることが分かる。 LiFeVPO_x ガラスを用いて作成したコインセルの充放電容量 (specific discharge- and charge-capacity) を測定すると熱処理前の 50 mAh/g の値が熱処理後には 150 mAh/g まで増大した。以上の結果から、適度な熱処理により正極活物質 (導電性ガラス) の骨格構造の歪みが小さくなり、リチウムイオンの出入りがスムーズになるため電池の充放電容量が大幅に向上すると結論される。

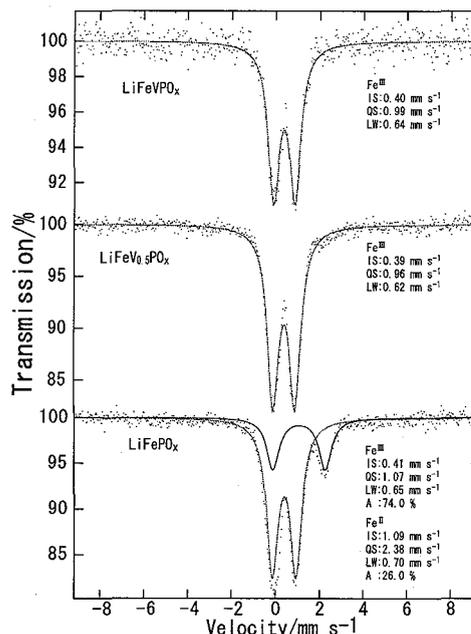


Fig. 1. Mössbauer Spectra of New Cathode Material before Heat Treatment

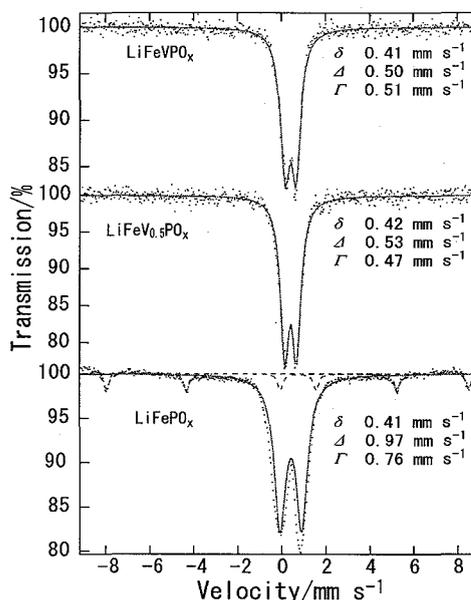


Fig. 2. Mössbauer Spectra of New Cathode Material after Heat Treatment

Mössbauer Spectra of New Cathode Material for Lithium-ion Battery

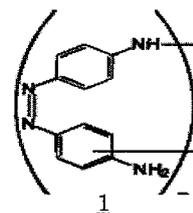
NISHIDA, T., YOSHIDA, Y., TAKAHASHI, H., OKADA, S., YAMAKI, J.

光応答部位をもつポリアニリンによる鉄の電子状態の光制御

(慶大理工) ○ 鴛田和芳 栄長泰明

〔序論〕 光メモリーなどへの応用が期待される光機能性材料の開発が盛んに行なわれているが、そのような光機能をもつ材料開発は限られており、新たな設計指標の提示が必要である。我々は、新たな設計指標として光応答性分子を利用して磁性などの無機物性を光制御できるシステムを構築してきた^{1,2}。本研究では導電性高分子ポリアニリンの主鎖に光応答性有機分子であるアゾベンゼンを導入した後、鉄をドーピングし室温における鉄の電子状態の光制御を試みた。さらにその光照射に伴う導電性の制御も試みた。

〔実験〕 既報に従いポリアニリンの主鎖にアゾベンゼンをもち $\underline{1}$ の合成を行なった。次に $\underline{1}$ にDMF溶液中で FeCl_2 を加えることで鉄のドーピングを行った ($\underline{1}\text{-Fe}$)。物性測定には、 $\underline{1}\text{-Fe}$ のDMF溶液をキャストしたフィルムを用いた。また ^{57}Fe メスバウアー測定には ^{57}Fe を濃縮させた試料を用いた。



〔結果・考察〕 $\underline{1}\text{-Fe}$ におけるアゾベンゼンの光異性化をUV-visによってモニターした。光照射前、UV-vis吸収スペクトルには、二つの吸収帯が390nmと620nmに観測された。前者はトランスアゾベンゼンの $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移に起因する吸収帯を、後者は、ポーラロンバンドに起因する吸収帯を示している。光照射を行うことで $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移の減少、さらに熱を加えることで $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移の増加が観測された。この変化は、アゾベンゼンの可逆的な光異性化を示している。さらにアゾベンゼンの光異性化に伴いポーラロンバンドの可逆的な変化も同時に観測された。このことは、アゾベンゼンの光異性化によって、鉄の電子状態が変化したことを示唆している。次に鉄の電子状態の変化を直接、観測するために室温で ^{57}Fe メスバウアー測定を行なった (Figure. 1)。光照射前、スペクトルは1つのダブルレット ($\text{IS} = 0.23 \text{ mm/s}$, $\text{QS} = 0.72 \text{ mm/s}$)を示したが、光照射後は、新たなダブルレット ($\text{IS} = 0.24 \text{ mm/s}$, $\text{QS} = 0.95 \text{ mm/s}$)が25.5%の割合で観測された。ISの値が変化しなかったことは、鉄のスピン状態が変化していないことを示し、QSの増加は、鉄の軌道の対称性や配位子間の距離の変化を示している。すなわち室温でアゾベンゼンの光異性化によって、鉄の配位環境を光制御することに成功した。さらに光照射によって導電性の制御にも成功した。

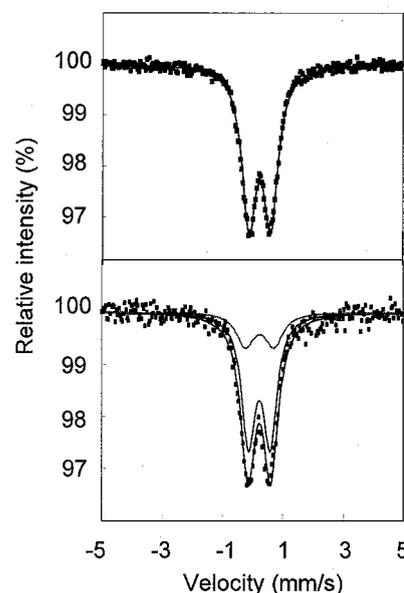


Figure.1 Changes in the ^{57}Fe Mössbauer spectra. Before illumination (top); after illumination (bottom).

[1] R. Mikami, M. Taguchi, K. Yamada, K. Suzuki, O. Sato, Y. Einaga, *Angew. chem. Int. Ed.* 43 (2004) 6135.

[2] M. Taguchi, I. Yagi, M. Nakagawa, T. Iyoda, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 11.

Photocontrol of the electronic states of iron coordinated to photoresponsive polyaniline.

OSHIDA., K, EINAGA., Y.

化学教育におけるメスバウアー分光の有効性
 一鉄の酸化還元反応の学生実験へのサポート一

(大同工大¹、大妻女子大²) ○酒井陽一¹、高山努¹、小木曾了¹、
 尾中証¹、渡辺裕夫¹、佐野博敏²

はじめに 大同工大の基礎化学の実験のテーマの一つに「鉄の酸化還元反応」がある。金属鉄の水溶液中腐食の初期過程を観察するエバンスの実験、光により誘起される鉄の還元反応を利用した日光写真の作製の実験をとおして、酸化還元反応の概念を、学生に理解させることを目的としている。学生実験プログラム構築の準備段階で、メスバウアー分光を活用し有用な情報を得たので報告する。

実験と結果 プログラムは3時間の実験時間で以下の3部分からなる。(1)予備(準備)実験、(2)エバンスの実験、(3)日光写真(青写真)の作製。学生は工学部2年生で、化学系を専門とはしない。(1)予備実験では、本プログラムの全体をとおしてキーとなる基本化学反応の確認が、学生自身によってなされる。キー反応とは定性分析で行われる Fe^{2+} および Fe^{3+} 水溶液、と $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ および $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液の混合による4つの観察実験である。すなわち、 $\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow$ 白青色沈殿、 $\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow$ 濃青色沈殿、 $\text{Fe}^{3+} + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow$ 濃青色沈殿、 $\text{Fe}^{3+} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow$ 褐色溶液の4反応の実施・観察である。ここでの生成物のメスバウアー分光による研究は新規ではないが、確認の測定を行った。本実験で測定された2つの濃青色沈殿(いわゆる“ターンプル青”とプルシアン青)のメスバウアー測定から、両者は同じように、 Fe^{3+} と Fe^{II} から成っていることがわかった。

(2)のエバンスの実験は、水溶液中での金属鉄の酸化腐食の初期過程を視覚的に見せる巧妙で教育的価値の高いものである。鉄板上の滴下水溶液に溶け出した Fe^{2+} を $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ で捕らえて濃青色沈殿を生成させ観察する。この生成物と反応過程をメスバウアー分光で追跡した。操作手順は以下のものであった。(1)基板である鉄板(または ^{57}Fe -鉄箔)の表面をヤスリで磨いた。(2) 0.5mol/l - NaCl 水溶液を 2ml に、 0.25mol/l - $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ 水溶液を3滴、フェノールフタレイン指示薬を1滴加えた。(3)基板の表面に、調製した溶液を滴下した。(4)滴下液スポット($7\sim 8\text{mm}$ ϕ)の経時変化を観察した。(5)スポット内に生成した濃青色沈殿を、ろ紙で拭き取り集め、メスバウアー分光測定に供した。測定例を図1に示す。上は 0.1mm の厚さの鉄板、下は ^{57}Fe 同位体濃縮(95%以上)鉄箔を基板としたものである。この結果から、エバンス反応の初期生成物が金属鉄から溶出する Fe^{2+} であることを確認できた。

(3)の日光写真は青写真ともよばれる。クエン酸イオンの光分解反応により生じる電子による Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元反応を利用したものであり、子供玩具、青写真/青焼きコピーとして、なじみのあるものである。クエン酸イオンに光が照射されると $\text{R}-\text{COO}^- \rightarrow \text{R}\cdot + \cdot\text{COO}^-$ の反応でラジカルが生成する。さらに、 $\cdot\text{COO}^- \rightarrow \text{CO}_2 + e(\text{電子})$ と反応は進むとされている。実際の操作としては、クエン酸アンモニウム鉄(III)と $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ の混合水溶液を調製し、ろ紙(55mm ϕ)に担持し乾燥させ感光紙(黄緑色)を作製した。その後、OHPシートで作ったネガフィルムを重ね、太陽光またはハロゲンランプで光照射した。8%酢酸水溶液と水で洗浄し乾燥した。このようにして得られた日光写真のメスバウアースペクトルを各段階で測定し、実験プログラムを構築した。

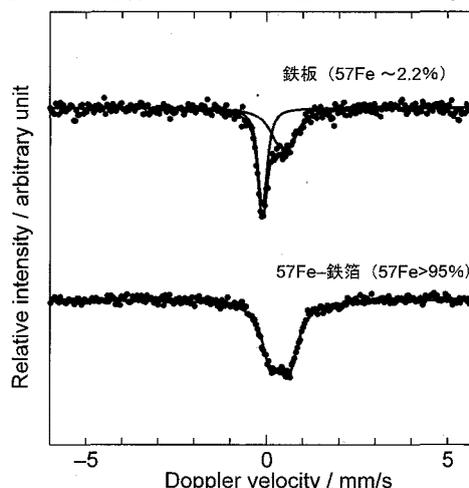


Fig.1. Mössbauer Spectra at 293 K of the product of the Evance Reaction:
 Upper one: for natural iron plate.
 Bottom one: for ^{57}Fe -enriched (95%) iron foil. As for the details, see the text.

Effective Application of Mössbauer Spectroscopy to Chemical Education –Support to General Chemistry Laboratory of Redox Reactions of Iron–

SAKAI, Y., TAKAYAMA, T., OGISO, R., ONAKA, S., WATANABE, Y., SANO, H.