

ポスター発表

第1日 10月1日(月)





ポスターセッション会場(201号室)

1P01~1P06

1P01

(γ , γ') 反応励起関数におけるダブルピーク存在の有無

(東北大・理、ハンガリー同位体研*) ○吉原賢二、鍛冶東海、関根勉、
J. Sáfár*, L. Lakosi*, Á. Veres*

1. 序

(γ , γ') 反応による核異性体励起の反応はかなりの核種において知られている。励起状態からの光子放出は基底状態および準安定状態への競合があり、さらに中性子分離エネルギーをこえる高エネルギー状態では中性子放出と競合する。光子吸収断面積は双極子等の巨大共鳴に対応していくつかのピークを示すことが知られている。

Bogdankevichら¹⁾は¹¹⁵In、¹⁰³Rh、¹⁰⁷Ag等の(γ , γ') 反応においても励起関数に2つのピークがあらわれることを示した。しかし¹¹⁵Inの場合には励起関数の2番目のピークはほとんどないか、あったとしても非常に小さいことがわれわれの研究²⁾でわかった。ここでは¹⁰³Rhについて検討して同様のことを認めた。

2. 実験

γ 線照射は東北大学原子核理学研究施設の300MeV電子直線加速器によっておこなった。照射試料は純度99.9%以上のロジウム箔(5mm×5mm; 50 μ m)を用い、金箔(5mm×5mm; 4 μ m)をロジウム箔の前後にはさんで、照射の際の制動放射線のfluxをモニターした。このモニターの核反応についてはVeyssiereらの¹⁹⁷Au(γ , n)¹⁹⁶Auの励起関数を用いた。励起に用いた制動放射線の最大エネルギーは14、15、17、19、20、30 MeVで、1mmまたは2mmの白金コンバーターを用いた。

^{103m}Rhは39.75 keVの γ 線を出すのでこれを直接Pure Ge検出器によって計数した。

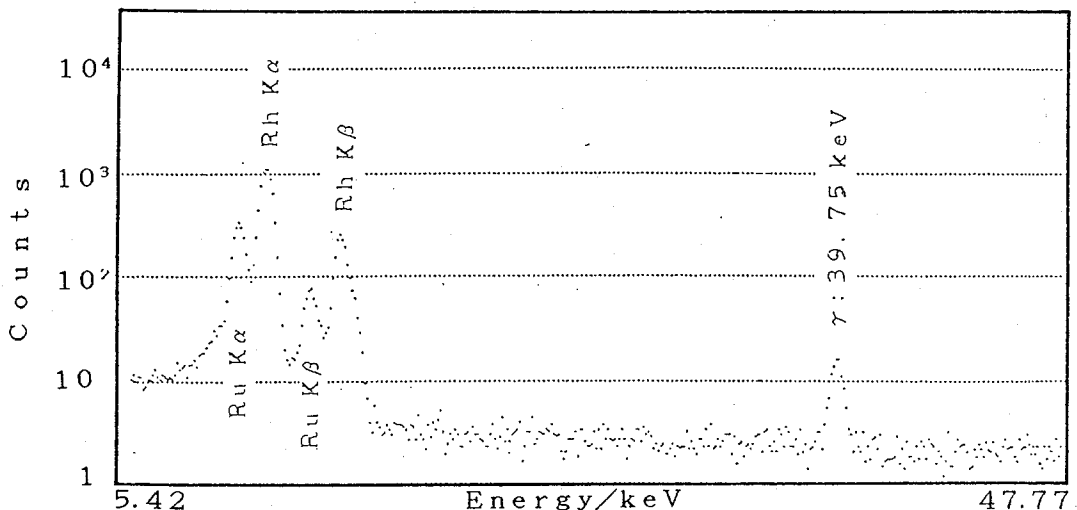


Fig. 1. The γ and X-ray spectra of the irradiated rhodium sample.

よしはらけんじ、かじはるみ、せきねつとむ、J. シャーファー、L. ラコシ、
A. ベレシュ

3. 結果

ロジウム箔を30MeVで1.5時間照射し、23分後から20分測定した γ とX線スペクトルをFig. 1に示す。39.75keVの ^{103m}Rh からの γ 線は内部転換係数が高いため存在比は小さいが、他の核種の妨害を受けないので、測定には便利であった。Fig. 2に $^{103}\text{Rh}(\gamma, \gamma')$ ^{103m}Rh 反応の積分断面積 σ_{int} をエネルギーに対して示す。

σ_{int} は14MeV以上の領域ではほとんど変化がなかった。この結果はBogdankevichら¹⁾の結果とは対照的であった。

また $^{103}\text{Rh}(\gamma, \gamma')$ ^{103m}Rh 反応の断面積を理論的に見積った。計算に当っては1 MeVまではdiscreteな準位によって記述され、それ以上は連続であるとした。エネルギー、スピン、パリティはTable of Isotopes (7 ed.)により、準位密度式はGilbertとCameronにより、またE1強度関数式はJohnsonによった。中性子放出因子は光学模型によって見積った。このようにして求めた σ_{int} の理論値は図中に示すように実測値よりやや高いが、まずまずの一致といえる。

したがってBogdankevichらの結果は測定上の何らかの誤りを含むものと結論できる。

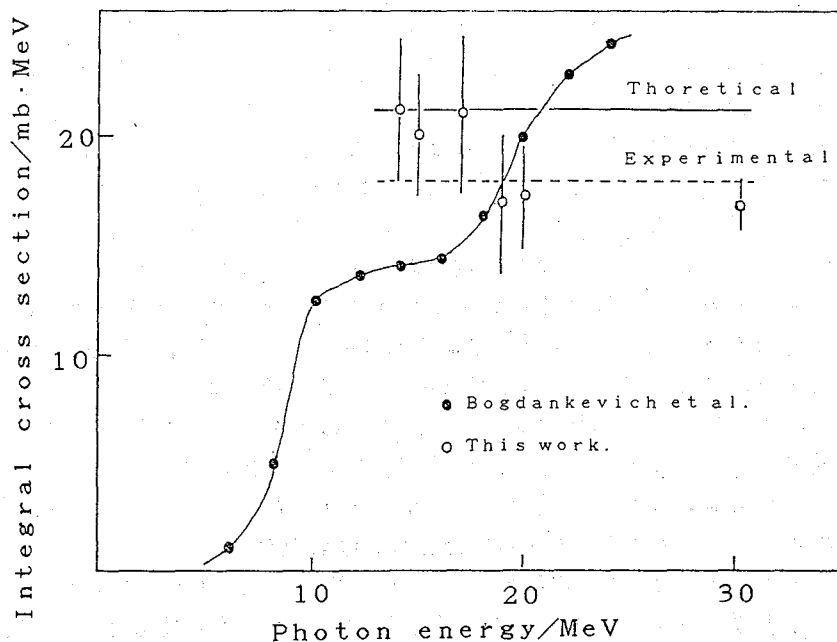


Fig. 2. The integral cross section for ^{103m}Rh production against the maximum energy of bremsstrahlung.

- 1) O. V. Bogdankevich, L. E. Lazareva, A. M. Moiseev, Sov. Phys. JETP 12, 853 (1961).
- 2) 吉原賢二他, 第33回放射化学討論会要旨集 1A11 (1989).

THE STUDY OF DOUBLE PEAKS IN THE (γ, γ') EXCITATION FUNCTION

Kenji YOSHIHARA, Harumi KAJI, Tsutomu SEKINE, Faculty of Science, Tohoku University ; J. Sáfár, L. Lakosi, Á. Veres, Institute of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences

(阪大理・阪市大理*) ○齋藤 直、土江秀和*、本郷 豊*、
玄場佐奈恵*、馬場 宏、北川豊吉*

昨春、Fleischmannら¹⁾は、重水の電気分解でPd陰極に高密度に吸蔵された重水素が核融合を起こすことを、放出される熱、トリチウムβ放射能、中性子、(中性子捕獲)γ線の測定から見出した。Jonesら²⁾は、高感度の中性子測定で低温核融合がパラジウムのみならずチタンを陰極とした重水の電気分解においても見られると報告した。また、D₂ガスを直接吸蔵させたチタンに熱的および圧力変化を加えたところ、中性子がバースト状に発生することが観測された³⁾。これらの重水素吸蔵金属中における重水素の低温核融合についての報告が出されて以来、極めて多数の追試が行われてきた。少なからぬ追試成功の発表⁴⁾があったが、追試の困難さからこの現象の非再現性が強調され、まだ未知の要因が残されているのではないかと考えられている。他方、追試で否定的結果を得て、先の実験報告を否定するだけでなく、低温核融合は観測不可能であるとの結論に達した実験グループも多い。これは、低温核融合の反応速度を極端に高める要素を従来の科学の枠内では見つけられない理論的研究と呼応している。

われわれも当初より低温核融合についての追試を行ってきた。パラジウムを陰極とした重水の電気分解と、パラジウム、チタンによるD₂ガスの吸蔵・脱蔵過程において放出される中性子を速中性子スペクトロメーターを中心にして探した。現在のところ、低温核融合の検出には至っていないが、これまでの種々の実験的試みを報告し討論に供したい。

【実験】 重水の電気分解は、Pd陰極を用いて定電流法で行なった。電解液は、Na₂CO₃またはNa₂SO₄を0.1MになるようにD₂O(Dの濃縮度99.9atom%)に溶解したものである。Pd陰極は、長さ20または10mm、直径5mmの金属棒を300°Cで乾燥処理をして、Pt線で吊して全体が液中に浸かるようにした。陰極の周りをPtかご電極で囲んだ。Pd陰極に吸蔵される重水素の量は重量増加から決定した。電解時の電流、時間、温度を変化させて重水素吸蔵量を調べたところ、電解開始から数時間後にはほぼ飽和量に達していることが分かった。また、図1に示すように、電解槽の温度が低いほど飽和吸蔵量が多いことが分かったので、電解槽の周囲に冷却水を流して4°Cで電解を行なった。超音波を印加する実験も行なったが、吸蔵量に大きな影響を与えることはなかった。別に、パルス電流電解も試みた。

D₂ガスの吸蔵・脱蔵実験には、文献⁵⁾に示された装置に倣って製作したステンレス製耐圧容器を用いた。300°Cで脱気処理したPd金属棒に50気圧・液体窒素温度でD₂ガスを接触させて吸蔵させた後、室温・液体窒素温度間の温度変化および300°Cまでの昇温を繰り返した。パラジウムの重水素吸蔵は重量増加で確認した。スポンジ状チタンでも同様の実験を行なった。金を表裏違う厚さにスパッタしたPd板に加圧D₂ガスを室温で吸収させた後、容器を排気する操作も行なった。使用後の試料に塑性変形と表面の変質が見られた。

パラジウムからのより急激な重水素放出法として、吸蔵パラジウム中の重水素を燃焼さ

さいとうただし、どえひでかず、ほんごうゆたか、げんばさなえ、ばばひろし、
きたがわとよきち

せた。天然ガス炎で点火すると5gのPdD_{0.7}は約1分間自燃し、パイロメーターでの測定では、表面温度は約700°Cになった。燃焼後のPd試料はD吸蔵前と同じ重量に戻った。

Pd試料中でD₂ガスの内圧が高まるように、重水の電気分解を行なった後のPd陰極の表面に重水電解液中で銅または金メッキを施した。その操作で重水素が脱離することはなかった。この試料を200°Cに加温した油浴に投下して急速に昇温させる実験も行なった。

速中性子測定には、NE-213液体シンチレーション検出器1ないし2台を用いた。エネルギーは、¹³⁷Cs、⁸⁵Y、²²Naで、n検出効率は²⁵²Cfで較正した。リニアテイルパルス立ち上がり時間を利用してn-γ弁別を行ない、1台のMCAでスペクトル測定またはn事象のMCS測定を行なった。検出器は約10cm厚のパラフィンブロックで遮蔽した。

【結果】 電解実験においては、軽水を用いた参照実験を行なって、中性子計数を比較した。いずれの実験においても、有意の結果は得られなかった。これより低温核融合の反応速度の上限値として、約10⁻²³/s·d-d pairを得た。MCS測定では中性子バーストは検出されなかった。他のいずれの実験においても、バックグラウンド計数率の変動を上回る中性子計数率の変動は見られなかった。上に述べた全ての試みにおいて、重水素吸蔵金属であるパラジウムとチタン中での重水素の低温核融合は検出できていないことになる。

【文献】

- 1) M. Fleischmann et al., J. Electroanal. Chem., **261**, 301 (1989).
- 2) S.E. Jones et al., Nature, **338**, 737 (1989).
- 3) A. De Ninno et al., Europhys. Lett., **9**, 221(1989).
- 4) A. Bertin et al., Nouvo Cimento, **101A**, 997 (1989); P. Perfetti et al., *ibid.*, **11D**, 921 (1989); D. Gozzi et al., *ibid.*, **103A**, 143 (1990); A.G. Lipson et al., JETP Lett., **49**, 675 (1989); A.A. Kosyachkov et al., *ibid.*, **49**, 744 (1989); T. Mizuno et al., Denki Kagaku, **57**, 742 (1989); O. Matsumoto et al., *ibid.*, **58**, 147 (1990); N. Wada and K. Nishizawa, Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L2017 (1989); R. Taniguchi et al., *ibid.*, **28**, L2021 (1989); E. Yamaguchi and T. Nishioka, *ibid.*, **29**, L666 (1990); J. Chene and A.M. Brass, J. Electroanal. Chem., **280**, 199 (1990); M. Yagi et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett., **137**, 411 (1989); M. Yagi et al., *ibid.*, **137**, 421 (1989); J.R. Granada et al., J. Nucl. Sci. Tech., **27**, 222 (1990); Y. Arata and Y.C. Zhang, 核融合研究, **62**, 398 (1989).

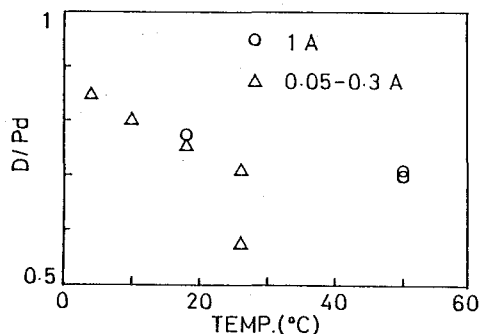


図1.槽温度とPdの重水素吸蔵量の関係。
図中の数字は電解電流を示す。

SEARCHES FOR COLD NUCLEAR FUSION IN DEUTERIUM-LOADED METALS

Tadashi SAITO, Hidekazu DOE*, Yutaka HONGO*, Sanae GENBA*, Hiroshi BABA, Toyokichi KITAGAWA*, Faculty of Science, Osaka University; * Faculty of Science, Osaka City University

(東邦大・理、広島大・理*) ○柳田保雄、高橋 正、
竹田満洲雄、小島聡志*、中田尚志*、秋葉欣哉*

〔緒言〕 アンチモンは酸化数が+3または+5(全く稀に+1)の化合物をつくり、それらにおいてSb原子の配位数と立体構造は極めて多様・多彩である。原子価電子数がオクテット則を形式的に超えたhypervalent(超原子価)化合物が知られているが、その結合や非結合電子対の立体化学的特性についての理解は充分ではない。後者の理解のため、我々は、すでに多数のSb(III)化合物の ^{121}Sb メスバウアーパラメーターと構造との関係を調べてきた¹⁾、前者に関しても我々は、三方両錐5配位の SbC_3X_2 型(10-Sb-5)の R_3SbX_2 ($\text{R}=\text{CH}_3$ 、 C_6H_5 、 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{X}=\text{F}$ 、 Cl 、 Br 、 I)の ^{121}Sb メスバウアースペクトルからSbのs電子もp電子もハロゲンに引かれていること、 ^1H -および ^{13}C -NMRからSbの電子はエクアトリアル面のRの方向にも引かれていることを明らかにした²⁾。

最近、hypervalent化合物を安定化させる二座配位子として、ヘキサフルオロクロミルアルコール(HLと略記)が知られるようになった。これは5員キレート環をつくる配位子であるが、三方両錐錯体を形成するとき、アピカル位を非常に電気的に陰性な酸素原子が、エクアトリアル位を相対的に電気的に陽性な芳香族炭素が占める。本研究は、この配位子とアンチモン原子との結合を明らかにすることを目的として10-Sb-5の、 R_5Sb 、 R_3SbL 、 R_2SbLX 、 RSbL_2 および R_4SbX 、 R_3SbX_2 を合成し、その ^{121}Sb メスバウアースペクトルを測定した。

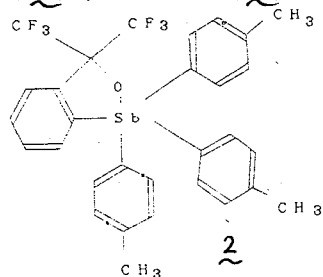
〔実験〕 既報により Ar_5Sb (1, $\text{Ar} = p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$)、 ToI_3SbL (2, $\text{ToI} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)、 ToI_2SbLCl (3)、 ToI_4SbBr (4)、 $\text{ToI}_3\text{SbBr}_2$ (5)、 Ar_3SbCl_2 (6)、 Ar_3SbBr_2 (7)および $\text{ToI}_3\text{SbBr}_2$ (8)を合成した³⁾。

メスバウアースペクトルは、 $\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$ 線源(16MBq)と吸収体を共に20Kに冷却して、Austin Science社製のS-600メスバウアースペクトロメーターを用いて測定した。測定には各試料につき2~4日を要した。線源速度はレーザー干渉計により求めた後、 ^{57}Fe 箔のスペクトルにより較正した。スペクトルの解析はtransmission-integral法によった。

〔結果と考察〕 図1にLが配位した三つの錯体と錯体6(一番下)のスペクトルを、図2にその他の錯体のスペクトルを示す。化合物は、上から下にいくにつれ異性体シフト(δ)が減少する(下の化合物ほどSb原子核位置のs電子密度が大きいことを示す)順に並べた。次のことが明らかになった。

(1) Lのメスバウアーパラメーターへの影響について

2(R_3SbL)の δ 、 -4.4mms^{-1} (線源基準)は1(R_5Sb)の $\delta = -4.4\text{mms}^{-1}$ と同程度であり、1から5(R_4SbX)の $\delta = -5.1\text{mms}^{-1}$ への δ の減少ほど極だっていない。 $\text{R}_5\text{Sb} \rightarrow$



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

$R_4SBX \rightarrow R_3SbX_2$ のようにRを、相対的に電子吸引力の強いXで置換していくと δ が顕著に減少していくことが、6 (Ar_3SbCl_2 , $\delta = -5.4\text{mms}^{-1}$, 四極子結合定数、 $e^2qQ = -18.4\text{mms}^{-1}$)、7 (Ar_3SbBr_2 , $\delta = -5.5\text{mms}^{-1}$, $e^2qQ = -17.1\text{mms}^{-1}$) および 8 (Tol_3SbBr_2 , $\delta = -5.7\text{mms}^{-1}$, $e^2qQ = -18.3\text{mms}^{-1}$) の δ の値を 1、5 の値と比較すると明かである。

このような δ の変化はLを含む錯体でも、さきの $R_5Sb \rightarrow R_3SbL$ では明かではないが、 $R_3SbL \rightarrow R_2SbLX \rightarrow RSbL_2$ のようにRがLで置換されるとき、明らかに δ の減少が認められる。

ちなみに 3 (Tol_2SbLCl) は $\delta = -4.9\text{mms}^{-1}$, $e^2qQ = -18.8\text{mms}^{-1}$, 4

($TolSbL_2$) は $\delta = -5.1\text{mms}^{-1}$, $e^2qQ = -13.3\text{mms}^{-1}$ である。以上よりLはXと同様に相対的にRより電気的に陰性である。Xと陰性の度合を比較すると、 R_3SbL (2) の $\delta = -4.4\text{mms}^{-1}$ は R_3SbX_2 (6, 7, 8) の $-5.7 \sim -5.4\text{mms}^{-1}$ より、はるかに大きい。即ちSb原子核位置のs電子密度をはるかに小さくしている。これは、LがXより電気的に陰性を示し、アピカル位に非常に電気的に陰性な酸素原子をもつため、Sbの電子が強く引かれているという予想と一致する。

(2) R_3SbX_2 のメスバウアーパラメーターについて

アピカル位の配位子がBr (7) からCl (6) にかわると、 δ が増大し、 e^2qQ の絶対値が増大している。ClにかわるとSbのs電子、p電子ともアピカル方向に引かれるため、Sbのs電子密度が減少し、電場勾配が増大するためである。フェニル基の置換基効果については、 CH_3 基 (8) から CF_3 基 (7) にかわると、 δ が増大し、 e^2qQ の絶対値が減少している。 CF_3 基にかわるとSbの電子がエクアトリアル方向に引かれるため、Sbのs電子密度は減少し、電場勾配は球対称の方向に変化して減少するためである。

[参考文献] 1) M. Takeda, M. Takahashi, R. Ohyama, I. Nakai, *Hyperfine Interactions*, **28**, 741 (1986) 他. 2) M. Yanaga, T. Miura, K. Endo, H. Nakahara, M. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3085 (1986). 3) Y. Yamamoto, H. Fujikawa, H. Fujishima, K-y. Akiba, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2276 (1989).

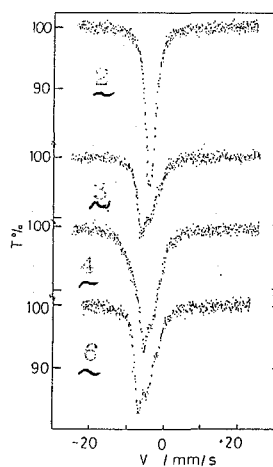


Fig. 1

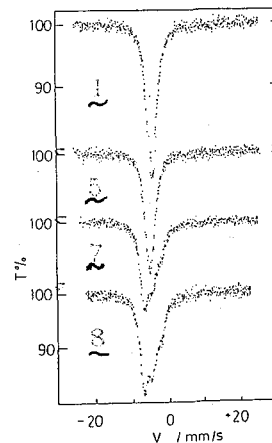


Fig. 2

^{121}Sb Moessbauer spectra at 20k.

^{121}Sb MÖSSBAUER SPECTRA OF HYPERVALENT ORGANOANTIMONY(V) COMPLEXES
Yasuo YANAGIDA, Masashi TAKAHASHI, and Masuo TAKEDA, Faculty of
Science, Toho University
Satoshi, KOJIMA, Hisashi NAKATA, and Kin-ya AKIBA, Faculty of
Science, Hiroshima University

【緒言】 モリブデンを含むアンチモンの酸化物, すなわちSb-Mo系複酸化物は, アルコールのエステル化¹⁾やオレフィンの部分酸化に対する良い触媒であり, 興味ある複酸化物の系である. Mo-Sb-O系の相図において, $\text{Sb}_4\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$, $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$, Sb_2MoO_6 の3種の複酸化物相が存在し²⁾(それぞれ, X相, Y相, Z相と呼ぶことにする), それぞれ六方晶のブロンズ類似構造, 斜方晶のブロンズ類似構造, 三斜晶蛍石型構造であることが知られている³⁾. また, それぞれにおいて, Moの酸化数は+5, +5.5, +(6-x)といわれている¹⁾が実験的裏づけが乏しい. 触媒作用を考える上でも金属原子の酸化数の知見は重要である. そこで ^{121}Sb メスバウアー法とESRにより, それぞれアンチモンとモリブデンの酸化数を推定することを試みた. その結果, アンチモンはいずれも+3で, 組成式をもとにX相, Y相, Z相のモリブデンの酸化数を見積るとそれぞれ+5, +5.6, +6となった. ESRから常磁性成分の存在を認めたと, それがMo(V)によるものとは断言できなかった.

【実験】 X相, Y相は Sb_2O_3 , MoO_3 および金属Moを, Z相は Sb_2O_3 と MoO_3 を原料とし, 混合粉体を真空中350°Cで1日仮焼成し, 再び粉碎混合して石英管中に真空封入後, これを500°Cで3日間焼成して得た. ICP発光分析法によるSbとMoの定量と粉末X線回折により目的物と同定した. メスバウアースペクトルの測定は既報⁴⁾により, ESRはJES-PE-3(日本電子)を用いて, 粉末試料のXバンドのスペクトルを室温および100 Kで測定した.

【結果と考察】 20Kで観測されたメスバウアースペクトルを Sb_2O_3 , $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ のスペクトルとともに図に示す(InSbのピーク位置を0 mm s^{-1} としてある). また得られたパラメーターを表に示す. X, Y, Z相のスペクトルに Sb^{5+} による吸収ピークは認められず, アンチモン原子はいずれにおいても Sb^{3+} として存在していることが明らかである. これは反応条件が酸化的でなかったためとモリブデン原子との電子授受が起らなかったためと考えられる. 組成式をもとに, X相, Y相およびZ相のモリブデンの酸化数を見積るとそれぞれ+5, +5.6および+6ということになる.

X相, Y相, Z相におけるSb(III)原子の異性体シフト(δ , InSb基準)は-4.22~-4.55 mm s^{-1} のせまい領域の値をとっていて, Sb(III)原子のs電子の状態は互に同じではないが大きな差異はない. また四極子結合定数 e^2qQ も16.65~17.07 mm s^{-1} と大きな値をとるものの, 同様の値なのでSb(III)原子のp電子の状態も互にあまり差異はない. XからY, Z相に変るにつれ, Sb原子核位置の電子密度は次第に大きくなり, p軌道の電子分布は次第に不均衡になるようである.

また, X, Y, Z相は Sb_2O_3 や Sb_2O_4 の δ と e^2qQ の間の値をとっているので, Sb原子の周囲の酸化物イオンと孤立電子対(E)の配置は擬四面体 SbO_3E か擬三方両錐 SbO_4E と推定される.

XとY相ではMo(V)が存在すると考えられるので, 各相のESRを測定した. X, Y, Z

かじたによしき, たかはしまさし, たけだますお

相の各相で、非常に微弱ながら信号が観測された。Mo(VI)と思われるZ相でも信号が観測されたことは意外であり、その強度の順はZ相>Y相>X相であった。100Kで測定をするとスピン密度の増大による信号強度の増加が見られるにしても依然弱く、信号の形状に本質的变化は観測されなかった。100KでのX相の信号は非対称な信号であり $g = 1.90$ 、Y相の信号はやや複雑であり g 値の異方性と複数のサイトが存在するようであるが微分強度が0となるところを g 値とすると1.93、Z相では $g = 1.91$ と4.21であった。 $g = 1.9$ 付近の信号を d^1 のMo(V)によるものと考えられることも可能であるが、信号強度が非常に弱いことや、その大きさの順がMo(V)原子の数の順と一致しないことを考えると、観測されたESR信号がMo(V)によるものかどうか疑わしいように思われる。Mo(V)原子が存在しても、スピンの緩和速度が速かったり、スピン間に結合があったりして観測できずに、Mo(V)以外に起因するスピンを観察している可能性がある。

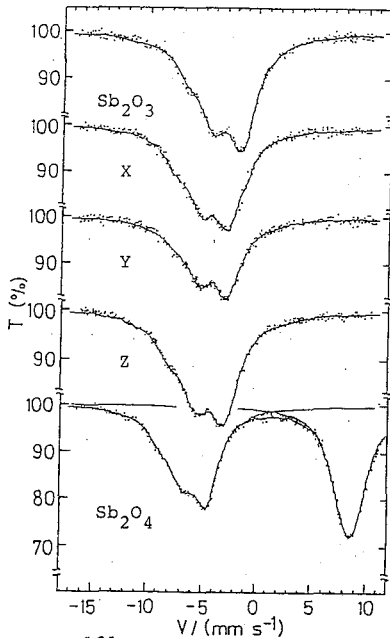


Fig. ^{121}Sb Mössbauer spectra

Table ^{121}Sb Mössbauer parameters at 20 K for Sb-Mo mixed oxides

compound	δ^*	e^2qQ	2Γ	η
	mm s^{-1}	mm s^{-1}	mm s^{-1}	
$\text{Sb}_4\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ (X-phase)	-4.22	16.65	2.80	0.37
$\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ (Y-phase)	-4.35	17.07	2.72	0.41
Sb_2MoO_6 (Z-phase)	-4.55	17.02	2.70	0.40
Sb_2O_3	-3.23	17.96	2.62	0.36
$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ Sb(III)	-5.86	15.24	2.41	0.21

* Relative to InSb at 20 K.

【参考文献】 1)江口, 王, 津田, 荒井, 清山, 日化, 660 (1989). 2)M. Parmentier, C. Gleitzer, and R.J.D. Tilley, *J. Solid. State Chem.*, **31**, 305 (1980). 3)A. Laarif, F.R. Theobald, H. Vivier, and A.W. Hewat, *Z. Kristallogr.*, **167**, 117 (1984). 4)竹田, *Radioisotopes*, **34**, 628 (1985).

^{121}Sb MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY ON OXIDATION STATES OF ANTIMONY IN Sb-Mo MIXED OXIDES

Yoshiki KAJITANI, Masashi TAKAHASHI, and Masuo TAKEDA, Faculty of Science, Toho University

(東大 原総センター) 伊藤泰男

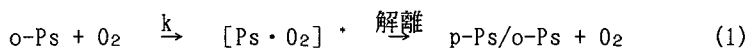
§ はじめに

陽電子消滅の大きな特徴は空孔に敏感なことである。金属ではポジトロン (e^+) が空孔に捕獲されることによって、絶縁材料中ではオルトポジトロニウム (o-Ps) が空孔に捕獲されることによって、その大きさ・量に関する情報を与える。しかし、絶縁材料中の空孔の大きさと o-Ps の寿命との定量的な関係は最近明らかになってきたばかりであり、空孔の量と o-Ps 成分強度との関係については“空孔の量が多いほど o-Ps 成分強度が大きい”という程度の定性的な理解しかない。ゼオライトは典型的な多孔性物質であり、その空孔特性がある程度分かっているのでポジトロニウムによる空孔研究の対象としてよく用いられている。これまでの我々の研究で分かっていること^{1,2)}は、

- 1) o-Ps 成分が2つ (τ_3, τ_4) あること、
- 2) τ_3 の値はゼオライトの α ケージの大きさを反映している、
- 3) τ_4 の値は粒子外の空間の o-Ps の寿命である、
- 4) Γ_N (角相関曲線の幅狭い成分の幅) は α ケージの中の p-Ps の運動量である、

ゼオライトの中に o-Ps の成分が2つあり、それぞれ異なる大きさの空孔と関連していることから、o-Ps の反応性に関する空孔の効果を調べる格好の材料となる。

空孔の中の o-Ps と O_2 の相互作用については実は既に報告があり³⁾、それによればまず活性複合体が生成し、その解離/脱活性に空孔径依存性があるためその為のみかけの反応速度に影響するというものである。



即ち大きい空孔中では解離が主でその結果スピン交換反応となり、みかけの反応速度定数は $k/4$ となる。小さい空孔中では壁へのエネルギー移動があるために脱活性されて化合物形成となる。脱活性の効率が 100% の場合みかけの反応速度定数は k となるというものである。このモデルでは反応速度定数は最高でも k でなければならぬが、この範囲を越える数値が本実験で得られたので報告する。

§ 結果と考察

酸素は o-Ps の強度を減らす (Ps 形成抑制) と同時に o-Ps と反応する。その事を示すデータを MS-5A を例として図 1 に示す。気相の酸素が Ps 形成を抑制すること、液相の酸素は Ps 形成を抑制しないことは既に事実として知られているが、まだ十分な説明が与えられていない。

いとう やすお

表 o-Ps と O₂ の反応速度定数 (x 10⁻¹² cm³s⁻¹)

	MS-5A	MS-13X	MS-3A	Sodalite	MS-4A
k ₃	15	18	~3	0.61	340
k ₄	3.0	2.3			21.4
k _{silicagel} (10 nm pore)			0.85	(ref. 3)	
k _{gas}			0.8	(ref. 4)	

o-Ps と酸素の反応速度を酸素圧の関数として測定した結果を図2に示す。反応速度は酸素圧と共に増加するが、速度定数 k は λ₃成分の方が λ₄成分よりも大きい。これは小さい空孔の方が酸素との反応速度が大きいという既述の知見と一致するが、速度定数を表のようにまとめてみると、数値の幅が大きく気相での値の数十倍にもなる。k₃ の値が k₄ より大きいことは制約条件下の拡散の効果、MS-4A で k₃ が異常に大きいことは吸着の効果と思われる。詳細を検討中である。

図1 MS-5A 中のo-Ps と酸素の反応
酸素圧とともに I₃ が減少し、
λ₃ が大きくなる。

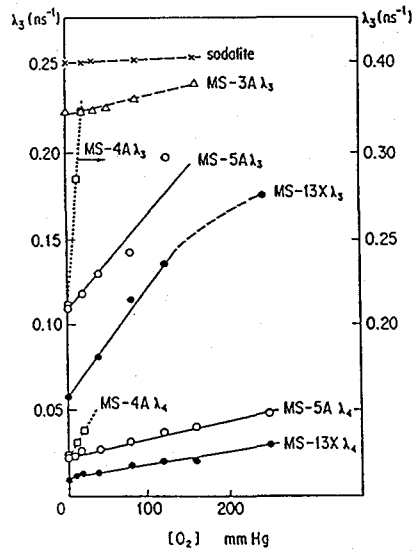
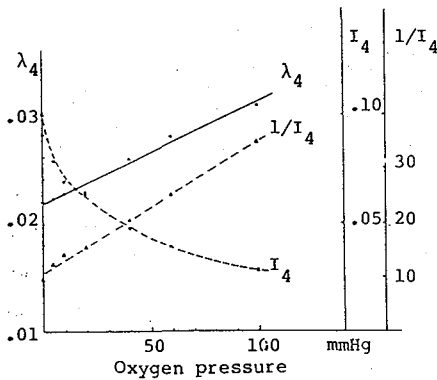


図2 種々のゼオライト中での o-Ps と酸素との反応。各直線の勾配から反応速度定数 k を求める。

文献

- 1) Y. Ito and M. Hasegawa; Appl. Phys., **A45**, 193 (1988)
- 2) Y. Ito, M. Hirose and Y. Tabata; *ibid.*, **A50**, 39 (1990)
- 3) A.D. Mokrushin, A.O. Tatur, V.P. Shantarovich; Izv. Akad. Nauk CCCP, Ser. Khim., **6**, 1216 (1973)
- 4) R.L. Klobuchar and P.J. Karol; J. Phys. Chem., **84**, 483 (1980)

(北里大・衛) ○斎藤充平, 野崎 正

〔目的〕 半減期がかなり異なる同一元素の複数の RI をトレーサーとして同時に用いられれば、この元素に対する吸収放出過程や化学変化の速度に関する情報が大変好都合に得られる筈である。その例を示すため我々は先ず ¹²⁵I と ¹³¹I を用いて海藻によるヨウ素の代謝に関する測定を行った。数種の放射性ヨウ素の性質を表 1 に示す。今、海水中の ¹²⁵I と ¹³¹I の濃度を常に一定 (R_{10} と R_{20}) に保っておき、その中で生育させた海藻中の両者の濃度を R_1 と R_2 とすると、両者が海藻中に取込まれてからの平均経過時間 t は次の関係で求められる。

$$(R_1/R_{10}) \exp [t \ln 2/T_1] = (R_2/R_{20}) \exp [t \ln 2/T_2]$$

$$\therefore t = \ln [(R_1/R_2) (R_{20}/R_{10})] / (\ln 2/T_1 - \ln 2/T_2)$$

ここで、 T_1 と T_2 は ¹²⁵I と ¹³¹I の半減期である。もし吸収と放出が平衡に達しているならば t は Turnover Time となる。

〔実験〕 - ¹²⁵I と ¹³¹I の海水への付加 - 海藻の場合、種類により差はあるものの、 I^- の方が IO_3^- より取込み濃縮率が高いと云われているので¹⁾、今回の実験ではアルカリ溶液中の NaI として購入した ¹²⁵I, ¹³¹I を海水に加え、 I_2 を含む四塩化炭素を用いた分別抽出法により化学形 (I^-) を確認した²⁾。海水中の ¹²⁵I と ¹³¹I の濃度 (約 100 KBq / l) を一定に保つため毎日培養海水 1 ml を取り測定を行って不足分を補給した。

- 海藻の培養 - 用いた海藻は神奈川県逗子海岸で採取した緑藻類の "あなあおさ" (*Ulva pertusa*) である。図 1 に示すように ¹²⁵I, ¹³¹I を含む海水 800 ml (温度 20 °C) 中でエアレーションを行いながら培養した。光の照射は約 4000 Lux になるよう 20 W 蛍光灯 2 台を用いた。

- 測定 - ウェル型 NaI 検出器をマルチチャンネルアナライザーに接続し ¹²⁵I と ¹³¹I の計数を含む 0~170 チャンネルと ¹³¹I の計数のみを含む 171~1000 チャンネルの 2 領域に分けて測定し、計算により ¹²⁵I と ¹³¹I の計数を求め、¹²⁵I / ¹³¹I を求めた。

Table 1 Radioiodines

Isotopes	Half-life	Decay	γ-ray (MeV)
¹²² I	3.6m	β^+ , EC	0.564, 0.693
¹²³ I	13.2h	EC	0.159
¹²⁴ I	4.18d	EC, β^+	0.603, 0.723, 1.691
¹²⁵ I	60.1d	EC	0.0355, 0.0275 Te-X
¹²⁸ I	24.99m	β^- , EC	0.443
¹³¹ I	8.04d	β^-	0.0290, Xe-X, 0.0802 0.284, 0.364, 0.637

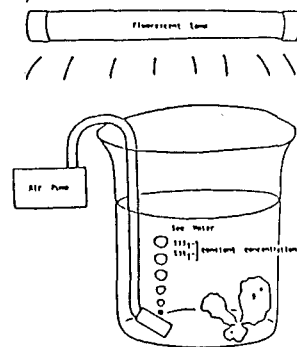


Fig. 1 Cultivation of seaweed

さいとうじゅうへい, のぎきただし

【結果と考察】 海藻が海水中のヨウ素（ $60 \mu\text{g} / \text{l}$ ）を数百倍から数万倍も濃縮することは良く知られている。取込まれた無機ヨウ素の一部がヨードチロシンやヨードチロニンになるとの報告³⁾はあるものの他のヨウ素がどのような化学形で藻体中に存在するかは必ずしも明らかではない。図2は培養中の海藻（いろいろな部位を含む）の $^{125}\text{I} / ^{131}\text{I}$ の値 $\{ (R_1/R_2) (R_{20}/R_{10}) \}$ を経時日数に対してプロットしたものである。ばらつきはあるが10日位ではほぼ一定値（ ≈ 1.23 ）に達する。前出の式から Turnover Time は2.8日となる。図3、表2は海藻の部位の違いによる Turnover Time の違いを示したものである。根の方から葉端に行くに従って Turnover Time が短くなっていることがわかる。図4は藻体からの ^{125}I の放出の経時変化を示す。明らかに二つの放出形式があり、その半減期は ^{125}I の物理的半減期補正を行って、短い方が0.5日、長い方が12.7日である。短半減期のは藻体の表面近くどちらかと云えば物理的吸着に近いもので、長半減期のは藻体の内部に入り込んでいるとも解釈できる。又、両方のRIを吸収させた海藻を擦りつぶして抽出液と残さとに分けると、各分画に対する Turnover Time がかなり異なる結果となっている。しかし、それらの化学形についての研究は今後の課題である。尚、特定の化合物を単離してその R_1/R_2 を求めればその化合物に対する Turnover Time が定まる。又、3種以上のRIを用いれば更に細かく信頼できる情報が得られることになる。

- 1) S. Hirano, et al.: Radioisotopes, 32, 319(1983)
 2) N. Ikeda, et al.: ibid., 20, 336(1971) 3) R. Scott, : Nature, 173, 1098(1954)

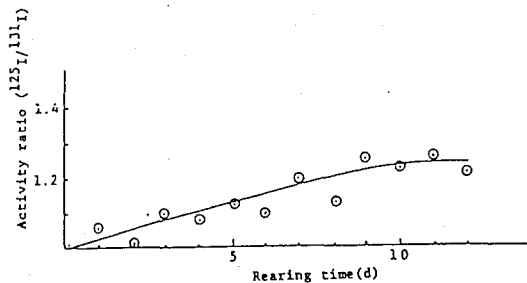


Fig. 2 Change of activity ratio for $^{125}\text{I} / ^{131}\text{I}$ in the seaweed

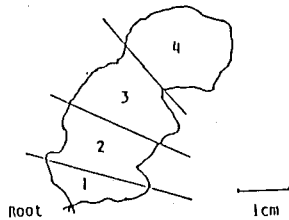


Fig. 3 Portions of seaweed sample

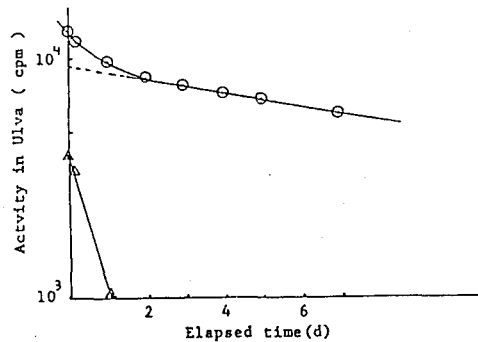


Fig. 4 Loss of ^{125}I by Ulva in the seawater

Table 2 Turnover of iodine in the seaweed

Portion No.	$^{125}\text{I} / ^{131}\text{I}$	Turnover (day)
1	0.872	2.67
2	0.853	2.37
3	0.840	2.17
4	0.773	1.06

Activity ratio for $[^{131}\text{I} / ^{125}\text{I}]$ in water = 1.4

SIMULTANEOUS USE OF ^{125}I AND ^{131}I FOR MEASUREMENT OF IODINE
 TURNOVER TIME IN SEAWEED

Juhei SAITO, Tadashi NOZAKI

School of Hygienic Sciences, Kitasato University

