研究発表要旨：10月29日(金)

3A01～3A11：口頭発表Ａ会場

3B01～3B11：口頭発表Ｂ会場

3A01

人工石英の成長領域からの放射線誘起ルミネッセンス特性と不純物の関係

(新潟大院自*[1]、新潟大学理学部*[2])
○田近靖博*[1]、米澤良治*[2]、橋本哲夫*[2]

1.はじめに

石英のような絶縁性白色鉱物は電離放射線との相互作用の結果、ごく一部の電子やホールは格子欠陥や不純物へ捕獲され、その後熱や光照射による刺激を与えることにより、放射線由来の熱ルミネッセンス(Thermoluminescence, TL)や光励起ルミネッセンス(Optically Stimulated Luminescence, OSL)として観測される。天然に存在する石英にはTL感度の異なるものが混在している。我々の研究室では、マダガスカル産天然石英の薄片を用いて、OH関連不純物が多く存在する部位ほど青色TL(BTL)感度が低いことを見出した[1, 2]。しかしながら、天然石英では周辺部位において必ずしもこの傾向が成り立たないことも確認しており、多様な不純物が複合的に作用するための結果であろうと考えている。

そこで本実験では、不純物含有量をある程度調節し、均一分布とみなすことのできる人工石英を用いてAl不純物含有量とルミネッセンス特性の相関について、IR吸収スペクトルとESRの結果から検討した。

2. 実験方法

人為的にAlを0, 20, 50, 100 ppm融液に添加し、Y軸種結晶を用いて成長させた人工石英(日本電波工業(株)製)を試料として用い、それぞれ厚さ1 mmの薄片を作成した。この薄片にガンマ線を照射し、カラーセンターイメージ(CCI)、TLカラーイメージ(TLCI)、EPMAを用いてAl不純物分布の観測を行った。顕微FT-IR分析器を用いたIR吸収スペクトル測定によりOH関連不純物の分布を観察し、その後人工石英の各領域(+X, -X, S, Z)ごとに切り分け、TL波長分光、TL測定およびESR測定を行った。

3. 結果および考察

すべての人工石英薄片において、天然石英と同様にカラーセンターのパターンが見られた。右図に示すようにBTL発光強度はAl不純物含有量が10 ppm程度をピークとし、それよりも不純物量が増加すると発光強度が減少する結果となった。一方、-X部位においてはAl不純物含有量に殆ど依存せずに発光強度が非常に弱かった。IRスペクトルの結果から、OH関連不純物はAl含有量が30 ppm程度から急激な増加が見られた。このことから、OH関連不純物から発生する水素ラジカルが発光センターであるAlO_4h^+を消してしまうため、-X部位では特にBTLの発光が弱くなったと考えた。このことはESRを用いてAlO_4h^+シグナルを測定した結果からも支持された。

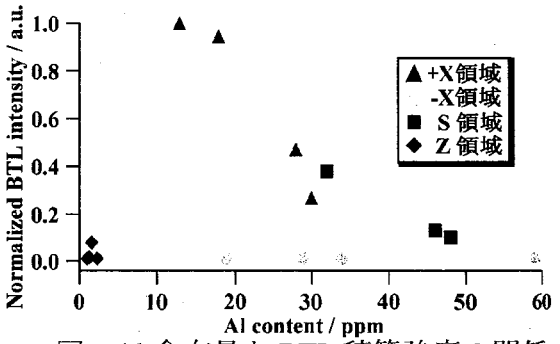


図　Al含有量とBTL積算強度の関係

1) 橋本・柳川・山口, 分析化学, **51**, 527-532 (2002).
2) Hashimoto, T., Yamaguchi, T., et al., Radiat. Meas., **37**, 479-485(2003).

Correlation between radiation-induced luminescence properties and impurities in growth-parts of synthetic quartz

TAJIKA, Y., YONEZAWA, Y., HASHIMOTO, T.

天然石英からのラジオルミネッセンス(RL)現象と熱ルミネッセンス(TL)現象について

(新潟大院自*[1], 新潟大学理学部*[2])
○清水伸浩*[1], 竹内友之*[2], 橋本哲夫*[2]

1. はじめに

石英や長石に代表される絶縁性白色鉱物は、電離放射線との相互作用の後に加熱を受けた時、熱ルミネッセンス(thermoluminescence, TL)現象を示す。現在 TL は蓄積線量評価や考古遺物の年代測定等、様々な分野へと応用されている。より信頼性高い結果を得るためには、ルミネッセンス現象の発光メカニズムを解明することが重要である。

本実験では、メカニズム解明の手段として電離放射線照射中の発光であるラジオルミネッセンス(radioluminescence, RL)の測定を行った。RL の照射時間に伴う発光強度を調べると共に、RL の発光強度の変化と TL との関連性について調査したので以下報告する。

2. 実験方法

今回測定試料として起源の異なるいくつかの石英試料を用いた。粒子試料を得た後、酸・アルカリ処理、フッ化水素酸によるエッチング処理を行った。続いて 450 °C, 5 分間の加熱により天然のルミネッセンスシグナルをゼロセットし、粒径を 75 ~ 150 μm に整え以下の測定に用いた。

最初に RL の測定を行った[1)]。この際検出波長域は、石英の TL に特徴的な発光である赤色領域(625 nm 付近)と青色領域(470 nm 付近)に設定した。各波長域での RL 測定を X 線照射下で 1000 秒間行い、各サンプルにおける発光強度の変化を観察した。

ついで TL 測定を低温領域(-196 °C ~ 50 °C)と高温領域(50 °C ~ 450 °C)に分けて行った。高温領域の測定には当研究室で開発した TL 自動測定システムを用いた[2)]。照射時間を変化させて各 TL グローカーブを測定し、RL との関係を考察した。

3. 結果及び考察

RL 測定の結果、各サンプルにおいて異なった発光の減衰曲線や飽和曲線を確認できた。青色領域(blue-RL, BRL)の結果を Fig. 1 に示す。この図から、TL において青色が支配的なサンプルは時間とともに減衰する発光を示し、赤色が支配的なサンプルは時間とともに成長する発光を示した。これを元に各温度領域での TL 測定を、照射時間を変化させて測定した。得られた結果から、RL の発光成長と TL の発光強度の変化、すなわち捕捉電子のトラップ数の時間変化との間の関係を考察した。さらに RL 発光強度と TL 発光強度との間の関係も考察したので合わせて報告する。

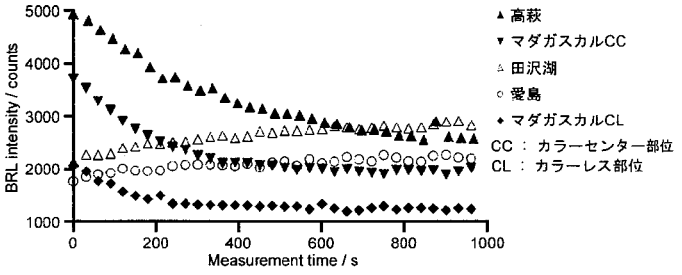


Fig. 1　BRL 発光強度の時間変化
黒印は BTL、白印は RTL 特性を示す。

1) Hashimoto et al, Radioisotopes, **48**, 673-682 (1999).
2) Hashimoto et al, J. Nucl. Sci. Tech, **39**, 108-109 (2002)

Dependence of radioluminescence behavior on thermoluminescence properties from natural quartz samples.

SHIMIZU, N., TAKEUCHI, T., HASHIMOTO, T.

3A03

天然石英からのルミネッセンス特性

（サイクル機構[1]、新潟大理[2]）藤田 博喜[1], 橋本 哲夫[2]

1．はじめに

JCO 臨界事故等のように予兆の殆どない放射線漏洩事故等の際には、十分な数の放射線線量計を設置する時間的余裕がないために、実測により環境線量分布を得ることが困難な場合が多い。このため、線量計を設置していない場所の線量評価は、計算に基づく推定に拠らざるを得ない。

このような状況を鑑みて、身近にある砂利や石材等に普遍的に含まれる石英や長石等の天然鉱物を用い、その天然鉱物からのルミネッセンス現象を利用する放射線線量測定手法の開発に取り組んでいる。今回は、放射線照射中に観測されるラジオルミネッセンス（RL）に注目し、測定装置を自作し、その発光波長及び波長ごとの強度比等の基礎研究を行ったので、その結果について発表する。

2．実験

本実験においては、天然石英粒子を化学処理等により抽出し、その粒径を揃えるために250 μm以下に篩い分けを行い、過去の放射線の影響を消すために、450℃で5分間の加熱を行って、試料とした。

小型X線発生装置（バリアン製 VF-50J 型）と微弱光オンライン分光器システム（浜松ホトニクス社製）[1)]を組み合わせて、RLの発光スペクトル（測定波長領域：350～750nm）を測定した。測定条件としては、測定温度は室温、X線の照射条件は50kV、0.3mAとした。

また、光子計数法によりRLの発光特性（時間変化、試料温度等）に関する実験を行った。

3．結果と考察

赤色熱ルミネッセンス（RTL）を示す天然石英粒子からのRL波長分光の結果を右図に示す。この結果、上記の石英粒子からのRLは、400nm及び630nm付近の発光を示すことが分かった。このRL発光強度比（400nm-RL/630nm-RL）を求めたところ、石英の産地ごとに異なることが分かった。本測定データを蓄積していくことで、RL波長分光により、石英の産地を推定することができることが推測された。

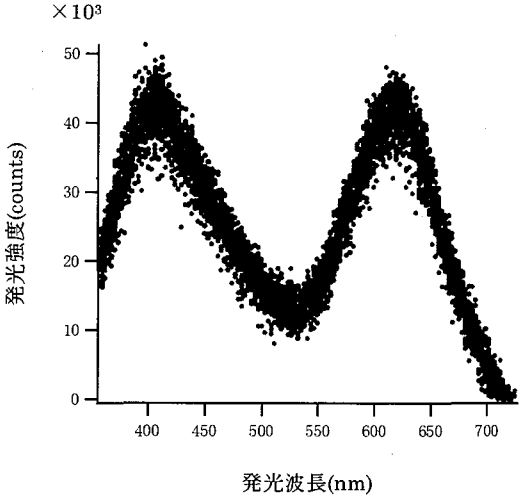


図　天然石英粒子からのRL測定結果

照射時間に対するRL発光強度の変化は、試料温度に依存していることが分かった。380℃におけるRL発光強度変化は、他の低い温度におけるRL発光強度変化と比較して、飽和強度まで達する時間が最も短いことが分かった。さらに、その発光強度には、熱クエンチング効果が見られ、試料温度が高いほど、その発光強度が低くなることが分かった。

上記の結果より、室温以上でRTLのみを示す石英から2種のRL発光波長（400nm及び630nm）が観測されたこと、及びRL発光強度が試料温度に依存することが分かったことから、RL測定は他のルミネッセンスの発光機構を解明するためのツールになり得ると考えられる。

1) Hashimoto *et al.*, Geochemical Journal, **31**, 189-201 (1997)

Luminescence properties from natural quartz samples

Fujita, H., Hashimoto, T.

3A04

降水中のトリチウム濃度とイオン濃度

熊大院自然　豊嶋孝浩
熊大理　百島則幸、高橋元文

【はじめに】

環境中のトリチウムには自然起源と人為起源がある。自然起源トリチウムの発生源は、主に高層大気中でのNやOと2次宇宙線の核反応であり、一方、人為起源トリチウムの発生源は、過去の大気圏内核実験、現在の原子力発電所や核関連の軍事施設、将来的には核融合炉が挙げられる。現在の一般環境における降水中トリチウム濃度は過去の核実験の影響がほぼ無くなっていると考えられている。

本研究は、既存の原子力施設や将来の核融合炉の環境安全研究に資することを目的として、降水中トリチウムを測定し、濃度の変動幅、その変動要因を明らかにすることを目指した。また、降水中トリチウムが、中国大陸からの酸性物質の長距離輸送の指標となるかについて検討を行った。

【実験】

降水試料は、熊本大学理学部研究施設屋上（35.8m）に設置した容器に、一降水ごとに採集した。試料は濾過後、pHを測定（HORIBA: pHメーター F-23）し、主要イオン濃度をイオンクロマトグラフ（SHIMADZU: PIA-1000）で定量した。降水中のトリチウム濃度は低いため、電解濃縮装置（ペルメレック:Tripure XZ001）を用いてトリチウムの濃縮を行った。濃縮試料の50mlをシンチレーションカクテル（Packard: ULTIMA GOLD LLT）50mlとポリエチレンバイアル中で混合して放射能測定試料を調製した。放射能は低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター（Aloka: LSC-LBⅢ）で測定した。

【結果と考察】

今回測定した熊本市における降水中トリチウム濃度の平均は、0.32 ± 0.17Bq/L（2001/6-2003/8, n=60）であった。5年ほど前に測定された福岡市の降水中トリチウム濃度の平均は、0.84 ± 0.40Bq/L（1996/5-1997/11, n=43）であり、熊本市の値は約0.5Bq/L低い値を示した。原因として考えられるのが太陽活動の変化である。太陽活動は11年周期で変化していることが知られているが、2001年付近は、太陽活動の活動期にあたり、地球大気への宇宙線到達量が減少し、トリチウムの生成も減少したと考えられる。また1997年付近は、太陽活動が静穏期にあたり、地球大気への宇宙線到達量が増加し、トリチウムの生成も増加したと考えられる。熊本市と福岡市のデータに見られるトリチウム濃度の差は太陽活動の変化による自然起源トリチウムの生成量の違いが反映されたと考えられる。

次に降水中トリチウム濃度と主要イオン濃度の相関について検討した。福岡市の測定では、冬季にトリチウム濃度とともに水素イオン濃度及び硫酸イオン濃度の増加が確認され、中国大陸からのトリチウムの長距離輸送を示唆する結果が得られている[1]。今回の熊本市のデータで、トリチウム濃度と非海塩起源Ca^{2+}、SO_4^{2-}及びNO_3^-濃度の間に正の相関が見られることは、トリチウムが長距離輸送されている可能性を支持している。熊本でも硫酸イオン濃度は明らかに冬季に増加しているが、トリチウム濃度と水素イオン濃度にははっきりとした増加は確認されなかった。

【参考文献】

(1) Y. Hayashi, N. Momoshima, Y. Maeda, H. Kakiuchi, Relation between tritium concentration and chemical composition in rain at Fukuoka. J. Radioanal. Nucl. Chem., 239 (1999) 517-522

Tritium and ion concentrations in rain

Toyoshima, T., Momoshima, N., Takahashi, M.

電解濃縮を用いた環境水中トリチウム濃度測定の時間効率化2

([1]核融合研,[2]名大院工,[3]名大医保健,[4]日本空調サービス(株),[5]学習院大理,[6]富大理,[7]富大水素研)
佐久間洋一[1], 山西弘城[1], 飯田孝夫[2], 緒方良至[3], 辻成人[4], 垣内正久[5], 佐竹洋[6], 鳥養祐二[7]

1. はじめに

環境水のトリチウム濃度は、大気圏内核実験の影響が薄れて非常に低くなっている。電解濃縮を行わないと液体シンチレーションカウンターでは測定できない。従来の電解濃縮手法は複雑で時間が掛かるがそれほど精度が高いものではなかった。手法や装置を改良することによって、効率化を測ると共に精度の高い方式を開発した。その方式で、数カ所の環境水を毎月1回1年に亘り測定した。

2. 測定方法

測定方法は以下の通りである。詳しくは前回発表の要旨および参考文献を見られたい[1]。

採水 → RO濾過 → 電解濃縮 → シンチレーショッカクテル混合 → 液シン測定

濃縮度を体積比で20倍、液シン測定は50分間15回を2サイクルで行った。トリチウム濃縮度は電解前後の試料の重水濃度を質量分析計によって測定して決定した[1][2]。使用機器類は下記の通り。

RO濾過装置：セーレン社製 S-300改

電解濃縮装置：ペルメレック電極社製 TRIPURE

液体シンチレーションカウンター：アロカ社製 LB 5

シンチレーションカクテル；パーキンエルマー社製 ウルチマゴールド LLT

シンチレーションバイアル：ジンサー・アナルテック社製 145 SLD

質量分析計：マイクロマス社製 PRISM Model

3. 測定結果および考察

上記のような簡素化かつ正確化された測定法を用いて測定を行った。1試料の処理に要した時間は、RO濾過約30分、電解濃縮約50時間、液シン測定約25時間であった。試料は、土岐・名古屋・敦賀・富山の水道水と土岐の湧水と水蒸気を毎月、土岐雨水を3ヶ月毎に2003年1月から1年間測定した。土岐水蒸気は研究棟廊下の除湿器に集まったものである。

結果をまとめて図1に示した。水蒸気以外のトリチウム濃度はいずれも0.1～0.6Bq/Lであるが、土岐の湧水が幾分低めで敦賀の水道水が幾分高めであった。土岐の湧水は雨水がかなり混入しているのでそれほど低くない。土岐の水蒸気のトリチウム濃度は他の試料に比べれば有意に高いが、最高でも1.04Bq/Lであり問題となるような濃度ではない。また、除湿器の捕集容器が満水になる度に18Lのポリタンクが一杯になるまで適当に集めたものであるので、その月を代表するものでもない。高い理由、採取法については検討が必要である。

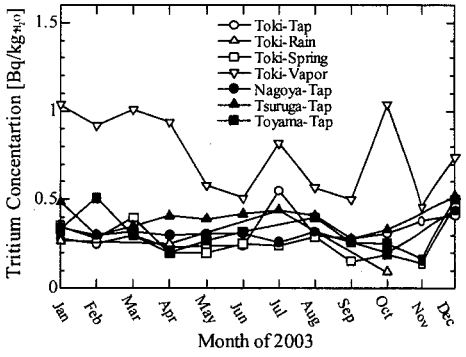


図1 トリチウム濃度測定結果

4. まとめ

新たに開発された電解濃縮を伴う低レベルトリチウム測定法によって、環境試料を簡単かつ高精度に測定できた。測定結果から、環境試料は殆どが低バックグラウンドカウンターの測定下限以下であることが分かった。水蒸気については、他の試料より濃度が高い理由と採取法の検討が必要である。

参考文献

[1] 小金澤孝之, 飯田孝夫, 佐久間洋一他, Radioisotopes, Vol.53, No.5 (2004) pp.277-285.
[2] 垣内正久, Radioisotopes, 48 (1999) pp79-86

Time efficiency of tritium measurement in the environmental water by electrolysis enrichment 2

SAKUMA, Y., IIDA, T., YAMANISHI, H., OGATA Y., TSUJI, N., KAKIUCHI, M., SATAKE, H., TORIKAI, Y.

3A06

C-14による十勝川河川水懸濁態有機物の移行動態研究

（北大地球環境）長尾誠也、碓井敏宏、入野智久、南川雅男
（国立環境研）　荒巻能史
（原研）　上野隆、松永武

1. はじめに

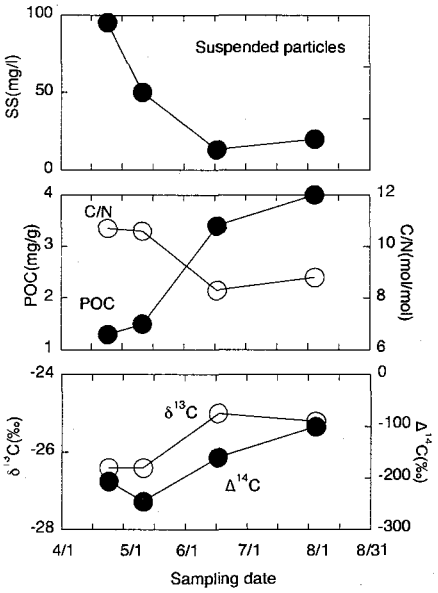
陸域から海洋へ供給される溶存態および懸濁態有機物は、地球表層での炭素循環において、重要な移行経路と移行成分と考えられている。特に懸濁態有機物は、溶存態有機物に比べて1桁供給量が多いため、その移行動態を把握する必要がある。そこで本研究では、陸域から海洋へどのような有機物が流域のどこから供給されるのかを検討するために、流域に黒ボク土が広範囲に分布している十勝川を対象に河川水中懸濁態有機物のC-14、C-13と有機物含量を測定し、C-14を用いて河川により海洋へ供給される懸濁態有機物の特徴を調べる試みを行った。

2. 試料と方法

河川水は北海道を流れる十勝川下流の1測点の茂岩橋で2003年の4月から8月までの約1ヶ月毎に1回採取した。河川水88～97Lを採取後に実験室に運び、連続遠心機により懸濁粒子を分離した。懸濁粒子は乾燥後、1M塩酸で炭酸カルシウムを除去した後、ミリQ水で洗浄し乾燥粉砕したものを炭素同位体分析用試料とした。C-14の測定は、日本原子力研究所むつ事業所の加速器質量分析計を使用した。測定した値は、$\Delta^{14}C=(((pMC/100)-1)x1000)$として表した。懸濁粒子の有機炭素および全窒素含量は元素分析計Fisons NA1500により測定した。

3. 結果と議論

十勝川河川水懸濁粒子の測定結果を右図に示した。春先の4月と5月の雪解け時期における河川水懸濁粒子は、有機炭素含量1.3～1.5mg/g、有機炭素と全窒素含量のモル比(C/N)は10.6～10.7、$\delta^{13}C$値-26.3‰、$\Delta^{14}C$値は-245～-206‰であった。一方、雪解け後の流量が減少する6月と8月には、河川水懸濁粒子の有機炭素含量は4・5月に比べて2～3倍高く、C/N比は低く、$\delta^{13}C$値は1～2‰重かった。この試料の$\Delta^{14}C$値は-160～-101‰と春先の試料に比べて高く、より新しい有機物の寄与を示唆している。以上の結果は、春先の雪解けと春から初夏にかけての時期では、河川を移行する粒子態有機物の質が異なることを示唆している。



Study on transport behavior of particulate organic carbon-14 in river waters from the Tokachi River

Seiya Nagao, Takafumi Aramaki, Toshihiro Usui, Tomohisa Irino, Masao Minagawa, Takashi Ueno, Takeshi Matsunaga

3A07

Reをトレーサーとした海藻試料中Tc-99の定量

（放医研）田上恵子、内田滋夫、（Huelva大学）J.L. Mas

【はじめに】長半減期核種であるテクネチウム-99（^{99}Tc）の環境試料中濃度は極めて低いことから、放射能測定法やICP-MS法で定量するためには化学分離・濃縮が必要である。その際、回収率を求めるためのトレーサーが必要であるが、Tcには安定同位体が存在しないため、放射性同位体を使う事になる。我々はこれまでに^{95m}Tcをトレーサーとして用い土壌・植物試料中^{99}Tc濃度測定をICP-MSで行ってきた。しかしながら、必ずしも放射性核種を添加できない場合もある。そこでTcに化学的挙動が類似しているレニウム（Re）に着目し、トレーサーとして利用できるかどうか海藻試料を用いて検討した。海藻の中でも特に褐藻類はTcを濃縮することで知られており、環境モニタリングにおいても重要な試料である。

【材料及び方法】海藻試料はノルウェーのUtsira沿岸で2000年に採取されたものである。乾燥後粉砕し良く混合したものをスペインのHuelva大学から譲り受けた。0.5gを分取し、^{95m}Tcと^{185}Reを添加して混合後、450℃で灰化した。この試料に4M又は8M硝酸を添加し、TcとReを加熱抽出した。試料溶液からのTcとReの分離濃縮はTEVAレジン（米国Eichrom社）により行ったが、その分離条件については模擬試料溶液を作成して検討した結果を用いた。TcとReを含むレジンからの溶離液を加熱濃縮し、残さを2%硝酸に調整した。試料溶液中の^{95m}Tc濃度をNaIシンチレーションカウンター（Aloka, ARC-300）で測定してTcの回収率を求め、Reの回収率と^{99}Tcの測定はICP-MS（Yokogawa, Agilent 7500a）により行った。

【結果及び考察】①抽出条件の検討：TEVAレジンはTcの分離・濃縮に用いられるが、その分離操作でTcとReの抽出挙動が異なればReをトレーサーとして利用することができない。そこで、妨害元素の除去が可能であり、かつTcとReが同じ抽出挙動を示す分離濃縮条件の検討を行った。試料溶液は0.1M硝酸溶液250mLにTcとReを添加したものである。TEVAレジンカラムに試料溶液を通水してTcとReを吸着させ、1Mまたは2M硝酸溶液40mLでレジンを洗浄し、最終的には8M硝酸でTcとReを溶離した。TEVAレジンからの溶出結果を図1に示す。Tc分離には適当であった2M硝酸洗浄液ではReが先に溶出してしまうため、1M硝酸を海藻試料中の^{99}Tc分離濃縮では適用した。

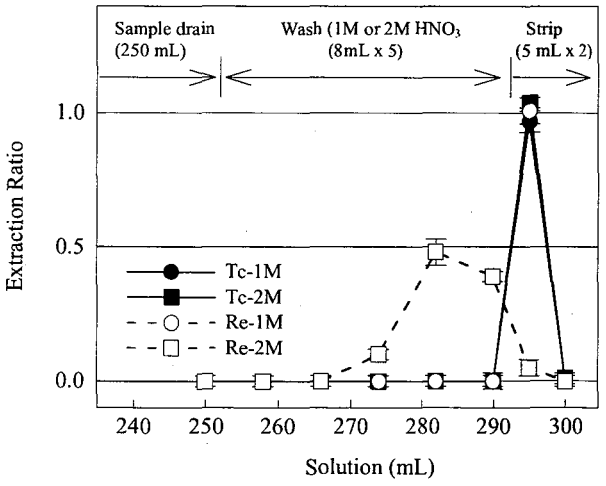


図1　TcとReのTEVAレジンカラムからの抽出挙動（各フラクション中の量／総添加量）

②海藻試料分析結果：各試料を5回分析した結果、^{95m}Tcの平均回収率は93±6%、Reは95±7%となり、統計的な差はなかった。したがって、本分析法により、Reをトレーサーとして^{99}Tcが定量できることが分かった。

Measurement of technetium-99 in seaweed samples using rhenium as a tracer

TAGAMI, K., UCHIDA, S., MAS, J.L.

3A08

環境試料中プルトニウムの迅速分析法

（財）環境研 大塚良仁、高久雄一、久松俊一、稲葉次郎
東北ニュークリア 木村盛児、西村幸一、

プルトニウム（Pu）は、1941年にグレン・シーボーグとその同僚が合成に成功した原子番号94番の元素であり、はじめて大量に生産された人工放射性核種である。現在、日本の土壌や水中等で検出されるPuのほとんどは、1945年以降に行われた核実験に由来したものである。Puはα線を放出する核種も多く、かつ物理学的半減期が長いものが多い。そのため新たなPu汚染が起こった場合、例えば、核関連施設の事故等による環境中にPuの放出が起こった場合、Pu汚染エリアを早急に設定し、施設職員や周辺住人の被ばく低減化に努める必要がある。このため、緊急時におけるPuの迅速分析法の確立は急務かつ重要である。

緊急時にはいくつかのPu同位体が環境中に放出されると考えられるが、^{239}Pu(半減期24110年）と^{240}Pu（半減期6564年）の同位体比（^{240}Pu/^{239}Pu原子数比）は、核実験由来のものとは異なるため、これを施設寄与の指標とすることができる。例えば、グローバルフォールアウトPuの値はおよそ0.18である（Hardy, 1973; Krey, 1976; Koide *et al.*, 1985）。日本の土壌も長崎県西山地区の0.04以外は、およそ0.16-0.19の範囲にある（Muramatsu *et al.*, 2001）。その他、核実験が行われた場所（セミパラチンスク、ムルロア環礁）などでは0.04－0.05と小さく（Yamamoto *et al.*, 1996; Cooper *et al.*, 2000）、チェルノブイリ周辺では高い値（0.4－0.6）が報告されている（Muramatsu *et al.*, 2000）。このように、Pu同位体比は汚染源の推定には非常に有効な指標である。そこで、我々は核関連施設の緊急時におけるPu汚染の範囲と規模の把握に適した土壌試料を対象として、^{239}Pu及び^{240}Pu濃度とその同位体比を迅速に分析できる方法を開発した。

土壌試料中Pu可溶化には種々の方法があるが、本研究では、迅速性と高い溶解力を考慮して溶融ビード作成用高周波炉を用いたアルカリ溶融を採用した。土壌試料（1 g）を溶融後、硝酸に溶解し、Puをキレート樹脂（Chelex-100R）によりマトリックス成分と分離した。更に、UTEVA-Spec. resin（Eichrom社製）を用いてUからの分離精製を行い、ICP-MSによってPuを定量した。このPu精製と測定を迅速に行うために、UTEVA樹脂カラムをICP-MSに直結したオンラインカラム・システム（Ohtsuka *et al.*, 2003）を用いた。

文部科学省が定める“緊急時におけるプルトニウム迅速分析法”では分析完了までに4～6時間を要するが、本分析法では最初の試料分取から測定結果が得られるまで1時間であり、次の試料からは約30分に1試料の割合で分析結果を得ることが可能である。Pu定量下限は、^{239}Puが0.02 Bq kg^{-1}, ^{240}Puが0.04 Bq kg^{-1}であり、文部科学省の定量限界目標値（^{239}Puが0.5 Bq kg^{-1}、^{240}Puが2 Bq kg^{-1}）を十分達成しており、本法が実用的な手法であることが確認できた。

Rapid analytical procedure of plutonium isotopes in soil samples
Ohtsuka, Y., Kimura, J., Nishimura, K., Takaku, Y., Hisamatsu, S., Inaba, J.

3A09

河川水中の $^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能強度比の連続観測

(明治大理工)　○太田(オオタ)　朋子(トモコ)、佐藤(サトウ)　純(ジュン)

1 緒言

天然水中の ^{228}Ra と ^{226}Ra の放射能強度比（$^{228}Ra/^{226}Ra$）は、ラジウム同位体を供給する岩石の Th/U 放射能強度比や地下水の滞留時間などに依存する。この観点に立つと $^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能強度比は、起源の異なる水の存在を示唆する可能性がある。また、岩石や土壌から水中へ供給されるラジウムの量は、飽和曲線に沿って増加していくが、短半減期の ^{228}Ra の方がよりはやく飽和に達するので、帯水層中の滞留時間が長くなるほど、$^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能強度比は減少することになる。このようなことから、ラジウム同位体の放射能強度比（$^{228}Ra/^{226}Ra$）は、Th/U 放射能強度比の異なる帯水層の水の存在あるいは滞留時間の異なる水の存在や混合など、天然水の水文学的知見上の有用な情報を与える可能性がある。地下水のように滞留時間が数十年オーダーの水であれば、トリチウムによる年代測定が可能であるが、$^{228}Ra/^{226}Ra$ を用いた年代測定法の可能性を模索する目的もあって、河川水中の $^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能強度比を調査対象とした。今回は、東京都西南部の浅川を対象とし、河川水中のラジウム同位体を連続的に捕捉し、$^{228}Ra/^{226}Ra$ の放射能強度比の連続観測を行ったところ、河川水中の $^{228}Ra/^{226}Ra$ の放射能強度比が降水により変化することが見られたので、結果を報告する。

2 操作

濃度を 0.3 M に調整した過マンガン酸カリウム溶液 1 *l* にアクリル繊維 100g を加えアクリル繊維にマンガン化合物を含浸させた。これを脱イオン水で洗浄後、乾燥させたものをラジウム同位体の捕集物質として用いた。この捕集物質を河川の流水中に投入し、3 日間放置して、ラジウムを捕捉させた。回収した捕集物質はブリキ製測定容器に密封し、約一ヶ月放置したあとラジウム同位体を HPGe 半導体検出器で測定して、$^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能強度比を求めた。

3 結果

2004 年 5 月 16 日から 5 月 28 日の期間に三日おきに河川水中のラジウム同位体の採取を行った。5 月 19 日から 5 月 21 日までの期間に 84mm の降雨が採取地点付近で観測された。Fig. 1 に示すように、降雨があった期間に観測された $^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能強度比は、降雨前の期間の値より低い値であり、その後降雨がない期間が続くと降雨前の値に向かって回復していく傾向が見られた。

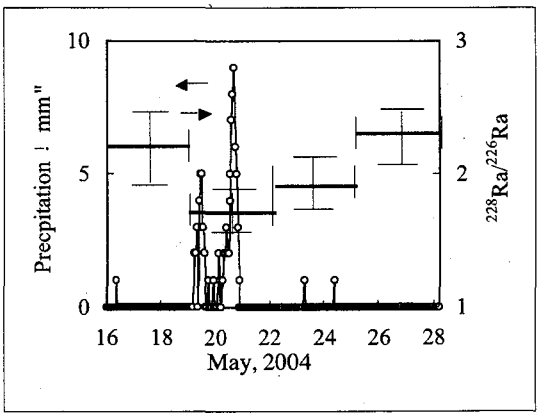


Fig. 1　$^{228}Ra/^{226}Ra$ in river water and precipitation.

Continuous observation of $^{228}Ra/^{226}Ra$ activity ratio in river water

OHTA, T., SATO, J.

3A10

希土類元素パターンに基づく東濃ウラン鉱床での地下水を介した物質移行解析

(広大院理[1]、名大博物館[2]、熊大理[3]、サイクル機構[4])
○高橋嘉夫[1]、吉田英一[2]、佐藤奈々[3]、濱克宏[4]、清水洋[1]

序：地層中でのウランや希土類元素（REE；アクチノイド(III)のアナログとして重要）の移行挙動の解明は、放射性廃棄物の地層処分とも関連があり、放射化学的に重要な研究課題である．本研究では、REE パターンに見られる特徴を用いることにより、岐阜県東濃ウラン鉱床周辺でのウランや REE の移行挙動の解析を試みた．天然における REE 相互の挙動の違いは，3 価が安定な場合に限るとイオン半径に依存するとみなせることが多い．しかし Masuda and Ikeuchi (1979) による報告以来，REE の化学種の安定度に与える 4f 電子の効果（テトラド効果）も，天然の REE の分配に影響を与え得ることが指摘されている．本研究では、水-岩石相互作用の下で REE パターンに表れるテトラド効果の変化，ウラン鉱床中のウラン系列核種と REE の挙動の相関、テトラド効果と随伴して表れる Y/Ho 比の変動などに基づき、東濃ウラン鉱床での水-岩石反応における REE の挙動の解析とウラン鉱床周辺での物質移行の考察などを行った．

試料・実験：東濃ウラン鉱床周辺の堆積岩 5 試料と風化程度の異なる花崗岩 14 試料とをボーリングコアあるいは地表の露頭から採取し，調査に用いた．また花崗岩部及び堆積岩部の地下水を採取した．花崗岩，堆積岩，及び地下水中の希土類元素（Y を含む）の存在度を ICP 質量分析計を用いて定量した．さらに、堆積岩中のウラン濃集部の希土類元素存在度および $^{234}U/^{238}U$ 比を二次イオン質量分析計により測定した．

結果・考察：花崗岩の REE パターンでは，物理的風化の指標となる岩石の間隙率の増大と共にM型のテトラド効果が大きくなる傾向がみられた．一方地下水の REE パターンではW型のテトラド効果がみられた．炭酸イオンの濃度・pH を考慮すると，この地下水中で REE は炭酸錯体として溶存すると考えられることから，海水の場合と同様に溶存 REE 炭酸錯体と固相中の REE との分配の結果，テトラド効果が生じたと推定される．堆積岩の REE パターンにはW型のテトラド効果がみられ，堆積岩中のウラン濃集部では更に程度の大きなW型のテトラド効果がみられた．このことから、堆積岩（特にウラン濃集部）には地下水由来の REE の寄与があると推定される．以上の結果では，花崗岩と地下水のそれぞれに、共役をなすM型及びW型のテトラド効果が対になって表れたと考えられる．この事実は，REE の 4f 電子の性質がもたらすテトラド効果が，天然での REE の挙動を考える上で重要な因子であることを示している．Y/Ho 比は，(花崗岩) < (堆積岩) < (地下水、ウラン濃集部) の順に大きくなる傾向がみられた．これは，地下水-花崗岩の水-岩石相互作用において Y と Ho の挙動が異なること，堆積岩が地下水の影響を受けていること，などを示す．ウラン濃集部の $^{234}U/^{238}U$ の放射能比は有意に 1 から変化しており、約 100 万年前から現在の間に地下水とウラン濃集部の間でウランのやりとりがあったことを示している．以上の結果をまとめて，$(Dy)_{CN}/(Dy^*)_{CN}$ (＝テトラド効果の程度を表す；$(Dy^*)_{CN}=(Gd)_{CN}^{1/3}(Ho)_{CN}^{2/3}$、CN はコンドライト規格化値の意) と Y/Ho 比の関係を図 1 に示した．これらのことから、東濃ウラン鉱床周辺での REE の挙動としては，花崗岩部から溶出した REE が地下水により運ばれて，堆積岩（特にウラン濃集部）に取り込まれたことが示唆された．同様のことは、ウラン自身の挙動としてこれまで考えられていることとよく一致しており，東濃ウラン鉱床周辺ではウランと REE が類似の移行挙動を示していることが分かる．

文献:Takahashi et al., Chem. Geol. 184 (2002) 311-335.

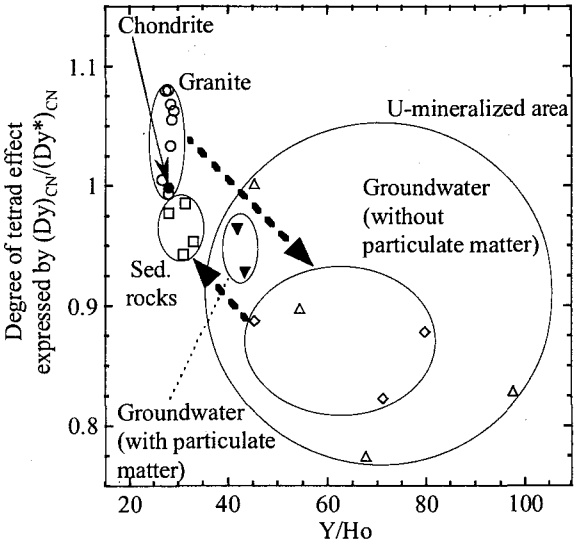


Fig. 1. The relationship between Y/Ho ratios and the magnitudes of the tetrad effects expressed by $(Dy)_{CN}/(Dy^*)_{CN}$ in the Tono area. These results suggest that REE leached from the granitic rocks are transported by groundwater to the sedimentary rocks.

A study on the migration of REE and U via groundwater in the Tono uranium deposit by REE patterns
TAKAHASHI, Y., YOSHIDA, H., SATO, N., HAMA, K., SHIMIZU, H.

3A11

U(VI)と微生物との相互作用

(原研先端研) 大貫敏彦、吉田崇宏、尾崎卓郎、(BNL) フランシスAJ

はじめに

我々は、アクチノイドの移行挙動への微生物の影響を明らかにするため、バチルス菌(*Bacilus subtilis*)及び酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)をモデル微生物として用いてウランとの相互作用を検討している。これまでの結果から、pH5以下の溶液中でウランはバチルス菌及び酵母に濃集すること、その機構として、バチルス菌では細胞表面への吸着が、酵母では細胞表面への吸着及び鉱物化が支配的であることを明らかにした。本報告では、酵母への濃集を対象として、溶液中のU及びP濃度の経時変化の測定、可視分光法、電子顕微鏡観察などによる生成鉱物の同定、及び熱力学的な計算を行い、生成機構を検討した。

実験方法

実験に用いた酵母はX-2180-1Bである。鉱物相の同定のため、pH3.2及び4.7においてウラン溶液と酵母を2、24、48及び96時間接触させ、溶液中のU及びP濃度を測定するとともに、溶液と分離した酵母を、イオン交換水で洗浄し、顕微可視分光装置により反射スペクトルを測定した。電子顕微鏡による観察では、メンブレンフィルター上に滴下し乾燥させた酵母試料（SEM用）、及び銅メッシュに滴下させた試料(TEM用)を用いた。さらに、地球化学コード、EQ3NR[1]を用いて熱力学的な検討を行った。

結果及び考察

ウラン溶液と24及び96時間接触した酵母の可視光反射スペクトルから、反応時間24時間では明確なピークは現れないこと、及び96時間ではウラニルリン酸塩鉱物特有の400から440nmの間に４本のピークが現れた。酵母表面をSEM-EDSにより分析した結果、96時間後には両pHではすべての試料でUを含む沈殿物が観察され（SEM）、EDS分析からU及びPの存在が確認された。TEMによる観察と電子線回折から生成した鉱物はH-autunite（$HUO_2PO_4{\cdot}4H_2O$）と同じ構造であるとことが分かった。したがって、生成した鉱物はH-autuniteである。溶液中のU、P、Ca及びMg濃度及びpHを入力データとして、EQ3NRによりウラニル鉱物の飽和度指数を計算した結果、H-autuniteについての飽和度指数は、pH3.2では全ての時間で負になり、pH4.7では48時時間以降飽和条件になった。

熱力学的な計算結果と電子顕微鏡による分析結果及び可視光反射スペクトルから、pH3.2の溶液中では不飽和条件にも関わらず、H-autuniteが酵母表面で生成していることが分かった。そこで、pH3.2においてU濃度及びP濃度を水溶液中に比べて１桁高く設定して計算を行った。その結果H-autuniteに関して飽和条件になった。この結果は、例えば、酵母細胞表面が局所的にバルク溶液と化学組成が異なる場合にはH-autuniteの生成が可能であることを示している。これらの結果は、微生物表面がバルク水溶液とは異なる反応場を提供する可能性があること示している。

[1] Wolery T.J. UCRL-MA-110662 PT III(1992).

Interaction of U(VI) with bacteria

OHNUKI T., YOSHIDA T., OZAKI T., FRANCIS A.J.

PAC 法による生体分子中の超微細場測定の試み

（金沢大院自然[1]，京大炉[2]）○橋本知典[1]，横山明彦[1]，片岡邦重[1]，
高田真由子[1]，菊永英寿[1]，木下哲一[1]，村上幸弘[2]，高宮幸一[2]，
大久保嘉高[2]

【はじめに】原子核プローブを利用した超微細場測定の手段として，γ-γ摂動角相関法（PAC）があげられるが，これは液体状態でも測定ができる利点がある。タンパク質においては，その構造と機能が主な研究対象であるが，多くの場合こういった機能を発現しているタンパク質は液体状態である。現在，構造を解析するために使われる手法として X 線構造解析が主流であるが，この場合タンパク質を結晶化しているために，溶液中での構造は測定されていない。そこで本研究は，ズッキーニに含まれる銅タンパクのマビシアニンを測定試料とし，マビシアニンの銅のサイトに PAC 核種である ^{117}Cd を入れ，水溶液中の pH 変化に伴うマビシアニンの銅活性部位における超微細場測定を PAC 法で試みた。

【実験】京都大学原子炉実験所において，放射性同位体 ^{117}Cd を製造するために同位体濃縮試料 ^{116}CdO を中性子照射後，濃塩酸で溶かし活性部位の銅を予め抜いておいたマビシアニンの水溶液と混合し，マビシアニンに放射性 Cd を取り込ませた。PAC 測定試料は，目的の pH に調整した MES，HEPES 緩衝溶液とし，粘性を高めてタンパク質の拡散運動を抑えるためにスクロースを加えてある。試料を冷やしながら測定するためにペルチエ素子の上におき，4 台の BaF_2 シンチレーション検出器を使って時間微分型 PAC 測定（^{117}Cd の壊変による 90 keV と 344 keV のγ-γ角相関）を行った。

【結果と考察】Fig. 1 に pH 7.5 のときの PAC スペクトルとそのフーリエ変換スペクトルを示す。このフーリエ変換の結果から Cd の入っているサイトは主に 1 種類であると考えられる。この結果をふまえて，1 成分の電気四重極周波数 ω_Q のフィッティングをした結果が実線部分である。このときの電場勾配 V_{zz} は 2.1×10^{22} V·m^{-2} となり，前回の放射化学討論会[1]で与えられたデータに比べて 17 %ほど大きいが，測定を繰り返してより精度はあがったと思われる。

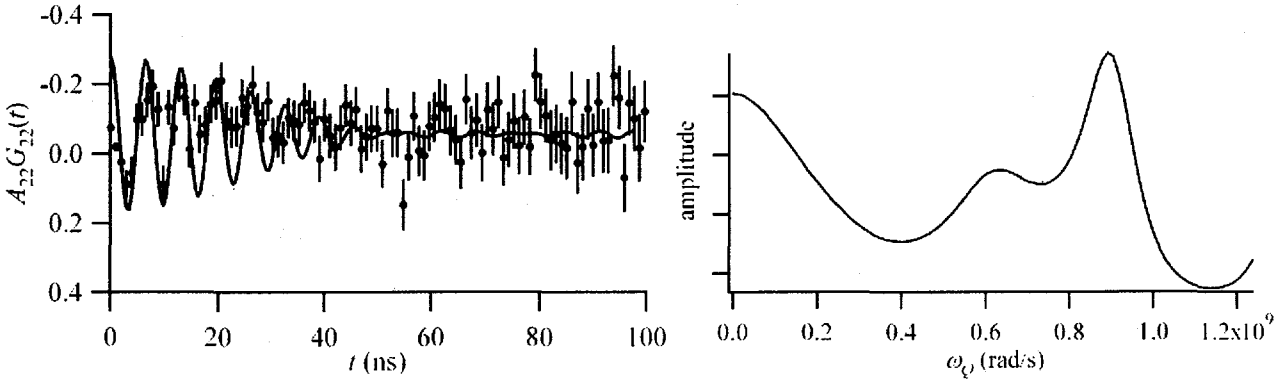


Fig. 1 TDPAC spectrum for Mavicyanin (pH 7.5) (left) and its Fourier transform spectrum (right)

【参考文献】[1] 橋本ら，第 47 回放射化学討論会 1P18

Measurement of Hyperfine Field in biomolecule by Perturbed Angular Correlation of γ–rays

Hashimoto, T., Yokoyama, A., Kataoka, K., Takada, M., Kikunaga, H., Kinoshita, N., Murakami, Y., Takamiya, K., Ohkubo, Y.

3B02

多結晶ダイヤモンドの化学的構造に与えるγ線照射の影響

(静岡大理(放射研)[1]・原研(那珂)[2]・京大原子炉[3])
○中畑俊彦[1]、木村宏美[1]、小柳津誠[1]、坂本慶司[2]高橋幸司[2]、岡田守民[3]、奥野健二[1]

＜緒言＞

将来のエネルギーとして核融合発電が考えられている。核融合を発生させるためには、燃料となる重水素とトリチウムを加熱して、プラズマ状態を安定に維持しなければならない。プラズマの加熱や安定維持に用いられる高周波(RF)加熱電流駆動装置の構成要素のひとつである真空窓(トーラス窓)材には人工ダイヤモンドが使用される。人工ダイヤモンドは低誘電損失、高熱伝導率といった優れた特性を有し、大電力高周波が透過するトーラス窓材として適している。トーラス窓はプラズマからの熱や粒子を直接曝されないように設計されているが、構造材と中性子との(n,γ)反応により発生するγ線の照射の影響は避けられない。そのため、γ線照射が、人工ダイヤモンドの特性に及ぼす影響を明らかにすることは重要な研究課題の一つである。本研究では、γ線が照射された人工ダイヤモンドの化学状態変化について、X線光電子分光法(XPS)を用いて調べた。

＜実験＞

試料として、プラズマ化学気相蒸着法により作成された多結晶ダイヤモンド(エレメントシックス社製)を用いた。試料の大きさは直径 10 mm、厚さは 0.2 mm である。

試料は 550 ℃にて 10 分間加熱処理し、XPSを用いてその表面構造を調べた後、静岡大・放射研の^{60}Co照射施設でγ線(吸収線量率：17.1 Gy h^{-1},吸収線量：0~13.4 kGy)照射を行なった。各照射後、試料の化学状態変化をXPSにより調べた。

また、京大原子炉にある^{60}Co(吸収線量率：14.5 kGy h^{-1})を用いることで、γ線照射時におけるダイヤモンド表面の化学状態変化における吸収線量率依存性についても検討した。

＜結果・考察＞

静岡大で照射した試料についてXPSで得られたC-1sのピークを解析することによりC-C、C-O-C、C=Oの3つの結合状態が存在していることが示唆された。この内、ダイヤモンドの主な構造であるC-C結合に起因するピークについてγ線の吸収線量依存性を調べた。図には未照射試料におけるC-C結合のピークのエネルギーを基準とした、吸収線量の変化に伴うピークシフトと半値幅の変化を示す。吸収線量の増加に伴い、ピークのエネルギー値は低エネルギー側にシフトし、その半値幅は広くなった。また、化学シフトは吸収線量7 kGy 付近で一定値をとっている。このことから、C-C 結合は損傷を受けるが、ある線量からは結合の損傷と回復とが平衡に達していることが示唆された。発表ではこれらのピークの変化から見たダイヤモンド構造の変化を中心に議論する。

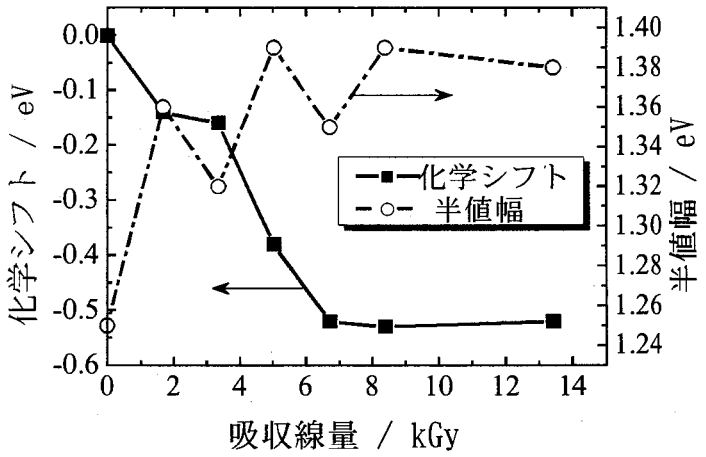


図 C-C結合ピークのピークシフトと半値幅の吸収線量に対する依存性

Influence of gamma-ray irradiate on chemical structure of polycrystalline diamond
NAKAHATA.T.,KIMURA.H.,OYAIDZU.M.,SAKAMOTO.K.,TAKAHASHI.K.,OKADA.M.,and OKUNO.K.

3B03

anti-gauche 異性を有する配位子を用いた多彩な集積構造の構築とメスバウアー分光法による電子状態の研究

(広島大院理[1]、広島大 N-BARD[2])
森田高樹[1]、○中島　覚[2]、山田康治[1]

【はじめに】1,2-ビス（4-ピリジル）エタンは anti-gauche 異性を有するが、溶媒を変えることにより、異性を反映した一次元構造、二次元シート構造、相互貫入構造の単離に成功した。それぞれの構造間で、またはアニオンを NCS^- から $NCSe^-$ に変えるとメスバウアースペクトルの QS 値が大変大きく変化し、電場勾配の逆転で解釈した。そこで本研究では、この集積型錯体に有機物を包接することにより、或いはアニオンを NCO^- に変えて新たな集積構造を構築し、集積構造と鉄原子の電子状態の関係をさらに検討することとした。

【実験】有機物の包接はビフェニル、2-ニトロビフェニル、ジフェニルメタンを共存させることにより行った。さらに、NCS^- を NCO^- に変えても合成を行った。これらの構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにした。明らかにされた構造の試料を用いてメスバウアー測定した。

【結果と考察】有機物を包接した錯体では室温でも安定であった。2-ニトロビフェニルを包接した集積型錯体では構造は相互貫入構造であった。単結晶を集めて測定したメスバウアースペクトルを図に示す。室温で二組のダブレットが観測された。異性体シフト値よりどちらも二価高スピン状態であることが分った。粉末試料も得られたが、これは粉末 X 線回折より、構造解析されたものと同じ構造であった。78K の両者を比較することにより、内側の高スピン種は違った構造のものと推測された。78K では室温と比べて新たなピークが観測された。メスバウアーパラメータより二価低スピン状態であると考えられた。色も黄色から冷却することにより茶色に変化した。他の場合も考え合わせるとスピンクロスオーバー現象は有機物を包接した相互貫入構造において見られる傾向があった。

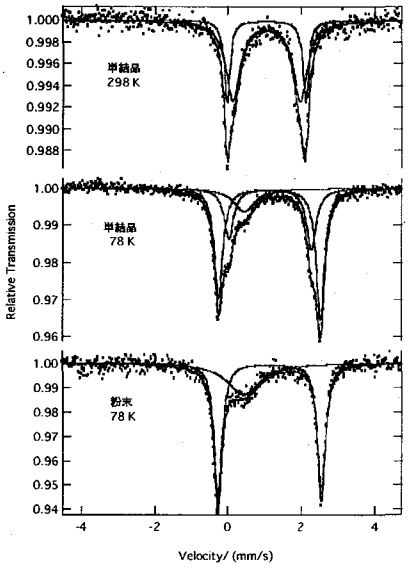


図　2-ニトロビフェニルを包接した bpa 錯体のメスバウアースペクトル

アニオンが NCO^- の場合、NCO^- は末端配位子としてだけでなく、架橋配位子としても働き、更に新規な構造が得られた。それらのメスバウアースペクトルは、構造が異なるため、NCS^- 錯体, $NCSs^-$ 錯体と比較できないが、大きな QS 値を持つ傾向が見られた。

Construction and Mössbauer Spectroscopic Study of a Variety of Assembled Complexes Bridged by Ligand Having anti-gauche Isomer

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

3B04

機能性錯体の構築と磁気的性質

(九大院理[1], 熊大院理[2], 山口大院理[3], 北陸先端大[4])
速水真也[1], 宮崎総司[1], 重吉勇二[1], 小川芳弘[2], 川俣純[3], 川尻陵[4], 三谷忠興[4], 前田米蔵[1]

＜序論＞ 光誘起相転移材料は様々な物質群が存在する。そのような材料の一つにスピン転移化合物が知られている。スピン転移現象は、スピン転移に伴い、鉄(II)化合物では $S=2$ (無色) ↔ $S=0$ (赤色)、鉄(III)化合物では $S=5/2$ (紫色) ↔ $S=1/2$ (緑色)、コバルト(II)化合物では $S=3/2$ (黄色) ↔ $S=1/2$ (橙色)のサーモクロミズムが観測される。さらに、低温で光照射による低スピン状態↔高スピン状態間のスピン転移挙動“LIESST(Light Induced Excited Spin State Trapping)”は、光スイッチング分子デバイスの応用面から注目を集めている。そこで、磁石の特性、電気の特性、色などを光で自由自在にスイッチさせることができる新しい材料、新しい技術を開発することを目指すことは重要である。また近年、超分子化学あるいはナノサイエンスという概念が広まった。物質における非共有結合の果たす役割の重要性を考えると、分子膜・液晶などに代表される秩序性を有する多様な分子集合系も視野に入れ材料化することを目的としている。

＜結果と考察＞ キラリティーがスピンクロスオーバー挙動にどう影響されるかを明らかにするために、配位子として *S* 体、*R* 体およびラセミ体を用いて鉄(II)錯体の単結晶を作製し、X 線結晶構造解析によりその結晶構造を明らかにした。次にこれらの錯体の磁化率およびメスバウアースペクトルの測定を行った。*R* 体、*S* 体は同様の磁気挙動を示し、300K ではほとんどが高スピン種であり、80K では高スピン種と低スピン種がほぼ半分であった。一方ラセミ体を用いて合成した錯体では80K でおよそ80％が低スピン種であるという異なる磁気挙動を示した。また *R* 体、*S* 体、ラセミ体のいずれの錯体においても 5K における光照射により低スピン種が準安定高スピン種にトラップされる LIESST 現象が観測された。

また LB 膜は作製の際に気液界面を利用することから一般に両親媒性物質が用いられる。そのため疎水基である長鎖アルキル基を導入した錯体 $Na[Fe(C16\text{-}salen)(CN)_2]$を合成した。この錯体を用いて LB 膜の作製を行った。この LB 膜を用いて 2 次非線形光学応答の測定を行ったところメーカーフリンジパターンが得られ、第二高調波の発生が観測された。この粉末サンプルを用いて磁化率の測定を行ったところ、300K 以下の温度範囲では低スピン状態であることが明らかとなった。しかし、この錯体は 370K 以上で分解するため各スピン状態での第二高調波の観測には適さなかった。そこで、軸配位子としてイミダゾールを用いた錯体を合成した。300K 以上で磁化の増大が観測され SC 挙動が観測された。現在、この錯体を用いた LB 膜の作製を試みている。

その他、光誘起スピン転移挙動を示す金属錯体液晶や、現在まで例のない新しい相転移を示す金属錯体液晶などについても議論する予定である。

“Constructions and Magnetic Properties of Functional Compounds”

HAYAMI, S., MIYAZAKI, S., SHIGEYOSHI, Y., OGAWA, KAWAMATA, J., KAAWAJIRI, R., MITANI, T., MAEDA, Y.

The dynamics of the [FeN_6] core in [$Fe(2\text{-pic})_3$]Cl_2·EtOH studied by NRIS

([1] 九大院理, [2] 京大原子炉、[3]JASRI) ○ Juhász Gergely[1],
瀬戸真[2]、依田義孝[3]、速水真也[1], 前田米藏[1]

[$Fe(2\text{-pic})_3$]Cl_2·EtOH (**1**; 2-pic: 2-picolylamine or 2-aminomethyl pyridine) is one of the most extensively studied LIESST compounds. Recently, Tayagaki and Tanaka reported significant line shifts in the IR - Raman spectra of the light-induced high-spin (LHS) state if compared to thermally induced HS (THS) state. These measurements provided information only on the ligand vibrations, while the iron-ligand vibrations, i.e. the vibrational modes of [FeN_6] have not been investigated. However, the iron-ligand modes have a major role in both the spin-crossover effect and the HS-LS relaxation of the metastable LHS state.

In order to study the [FeN_6] center of **1**, ^{57}Fe Nuclear Resonant Inelastic Scattering (NRIS) measurements were carried out at Spring-8, BL09XU beamline, with a resolution of 20 cm^{-1}. The spectra for the thermally induced HS phase were recorded at 150 K, for the LS phase and the light-induced phase at 35 K (see Fig. 1.). The vibrational modes for the LS and HS isomers of an isolated $[Fe(2\text{-pic})_3]^{2+}$ were calculated by DFT methods, and the NRIS spectrum for the LS and HS phases was simulated using the calculated modes.

Indicating a distorted geometry, a considerable splitting of T_{1u} bond-streching modes can be observed in LS as well as the HS states. Both the distorted geometry and the splitting of the lines have been confirmed by the DFT calculations. However, no considerable shift or change in the intensity of the intensive lines can be observed comparing the light-induced and the thermally induced HS state. As a conclusion, we found that the distortion in the light-induced HS phase of **1**, reported by Tayagaki et al., possibly has only a minor effect on the dynamics of the [FeN_6] core.

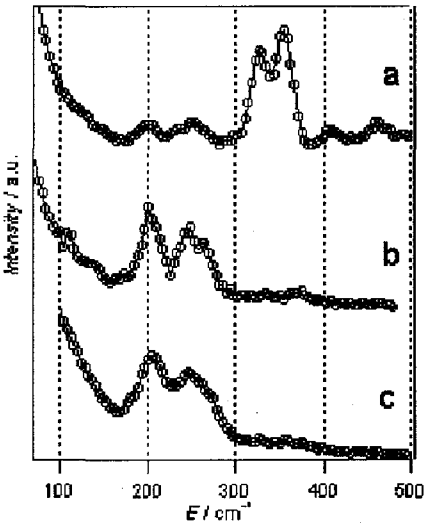


Fig. 1 The NRIS spectra of **1** at LS state (a), LHS state (b), THD (c).

The dynamics of the [FeN_6] core in [$Fe(2\text{-pic})_3$]Cl_2·EtOH studied by NRIS
○ JUHASZ, G., SETO, M., YODA, Y., HAYAMI, S., MAEDA, Y.

3B06

クロラニル酸などを架橋配位子とする二核鉄錯体における メスバウアースペクトル

(甲南大·理工[1]、阪大·基礎工[2])
○松岡伸行[1]・藤井敏司[1]・酒井　宏[1]・那須三郎[2]

【緒言】

クロラニル酸やシュウ酸は金属イオンと高分子錯体を形成することが知られているが、高分子化のblocking配位子として4座配位のtrenを用いることでFig.1の2核金属錯体を形成することが可能である。本研究は架橋配位子としてクロラニル酸およびシュウ酸を用いた錯体について、金属イオン間の相互作用、電子伝達および架橋配位子が及ぼす磁気的挙動の相違について明らかにすることを目的としている。今回、我々は$[Fe_2(tren)_2(CA)](BPh_4)_2$、$[Fe_2(tren)_2(OX)](BPh_4)_2$を合成し、Fe-57 メスバウアースペクトル、磁化率のデータを比較検討した。

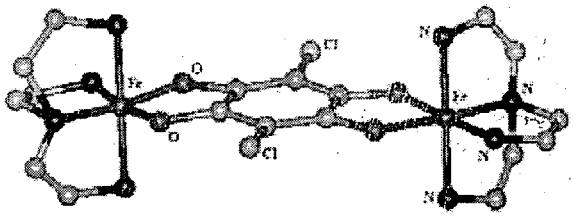


Fig. 1　H原子を省略した$[Fe_2(tren)_2(CA)]^{2+}$の構造

【実験】

硫酸鉄(Ⅱ)水溶液にtris(2-aminoethyl) amine (tren)、クロラニル酸(CA)またはシュウ酸(OX)、$NaBPh_4$を化学量論比で加え、錯体を結晶として得た。得られた結晶をDMF-EtOH混合溶媒で再結晶した。実験は嫌気性条件下で行った。

【結果と考察】

$[Fe_2(tren)_2(CA)](BPh_4)_2$は、すでに単結晶X線構造解析されているNi置換体のXRDパターンと一致することから確認した。 $[Fe_2(tren)_2(CA)](BPh_4)_2$のメスバウアースペクトルは、室温と液体窒素温度で異性体シフト(I.S.)、四極子分裂(Q.S.)の値共にFe(Ⅱ)高スピンの合理的な値を示した(Fig.2)。磁化率測定の結果、相転移とヒステリシスは観測されず、μ_{exp}/μ_Bは7.59(300K)から4.02 (5K)の幅で推移した。μ_{exp}/μ_B値はほとんど相互作用のないFe(Ⅱ)高スピン2核錯体において妥当な値である。また、磁化率の温度依存性はCurie則に従い、典型的な反強磁性的挙動を示した。

$[Fe_2(tren)_2(OX)](BPh_4)_2$についてもNi置換体のXRDパターンと比較したが、Ni錯体と一致するピーク以外に、d値の異なるピークが存在する。また、メスバウアースペクトルは異性体シフトが等しく、四極子分裂が若干異なる2種類のFe(Ⅱ)高スピンのスペクトルが得られた。再結晶を繰り返してもXRDパターン、メスバウアースペクトルの結果は変わらない。このことから$[Fe_2(tren)_2(OX)](BPh_4)_2$錯体は2種類の異性体が存在していると予想される。この予想の妥当性について目下検討中である。

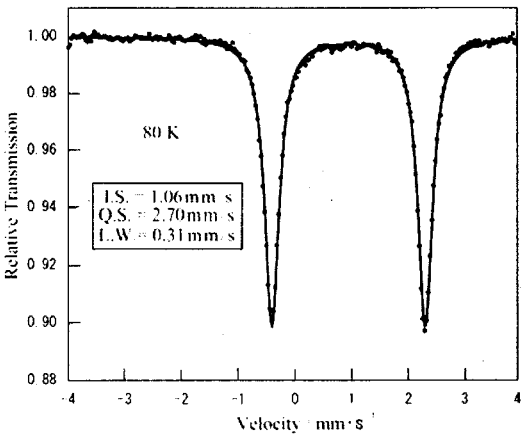


Fig. 2　80Kにおける$[Fe_2(tren)_2(CA)](BPh_4)_2$錯体のメスバウアースペクトル

Mössbauer spectra of the dinuclear iron complexes with the bridging chloranilic acid ligand.
MATSUOKA,N.,FUJII,S.,SAKAI,H.,NASU,S

3B07

ジハイドロオキシベンゾキノン誘導体の混合配位子-鉄錯体のメスバウアースペクトル

(甲南大・理工) ○土居内隆喜・藤井敏司・酒井　宏

【緒言】

ジハイドロオキシベンゾキノン誘導体は、Fig.1 のように配位位置が 2 ヶ所あり、水溶液中で 2 価の陰イオンになることから、2 価の遷移金属イオンと架橋した高分子錯体を生成する。この時、2 つの水分子がシス位に配位するジグザグ構造、およびトランス位に配位する直線構造が可能である。すなわち、CA 鉄錯体ではジグザグ構造を、DHBQ 鉄錯体では直線構造をとることが報告されている。本研究は、CA と DHBQ の混合配位子-鉄 (II) 錯体を合成し、赤外吸収スペクトル、XRD、およびメスバウアースペクトルより、その構造と電子状態の関係について検討した。

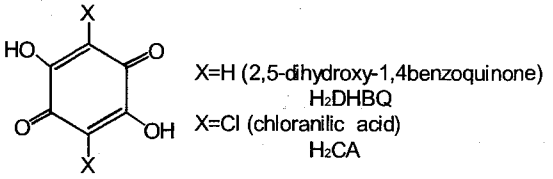


Fig.1　ジハイドロオキシベンゾキノン誘導体

【実験方法】

錯体調整において CA や DHBQ または混合配位子の pH を 7～8 に調整をした。これは配位子の酸化還元電位が pH 依存であるからである。混合配位子は CA:DHBQ=1.6:0.4,1.4:0.6,1.0:1.0, 0.8:1.2, 0.6:1.4, 0.4:1.6, 0.2:1.8 のモル比に調整をした。これらすべての調整した配位子をそれぞれ窒素雰囲気下で、硫酸鉄 (II) 水溶液と 1:1 で混合することにより錯体を沈殿として得た。得られた錯体についてメスバウアー、XRD、FT-IR の測定を行った。

【結果と考察】

IR スペクトルの結果、いずれの錯体も 1500cm^{-1},1378cm^{-1} 付近に CA,DHBQ の C-O 伸縮振動の値が重なって観測された。855 cm^{-1} 付近に CA の吸収が、820 cm^{-1} 付近に DHBQ による特徴的な吸収が観測され、DHBQ のモル比を増加(CA のモル比を減少)させていくことに比例して、820 cm^{-1} 付近の吸収強度が大きくなり 855 cm^{-1} 付近の吸収強度が小さくなっていた。CA:DHBQ=0.6:1.4 混合配位子錯体のメスバウアースペクトルを Fig.2 に示す。Fig.2 のように CA:DHBQ=0.8:1.2, 0.6:1.4, 0.4:1.6, 0.2:1.8 混合配位子錯体では Q.S.の大きな《ジグザグ構造》鉄イオンと Q.S.の小さな《直線構造》鉄イオンの二種類のスペクトルが観測された。CA:DHBQ=1.6:0.4,1.4:0.6,1.0:1.0 混合配位子錯体は Q.S.の大きな《ジグザグ構造》一種のみの鉄イオンを示すスペクトルが得られた。この結果は XRD の結果と一致した。以上の結果、CA:DHBQ の比が 1.0:1.0 まではジグザグ構造をとり、それより DHBQ の割合が増えると、その増加分は直線構造の DHBQ-Fe(II)錯体が生成することが明らかになった。

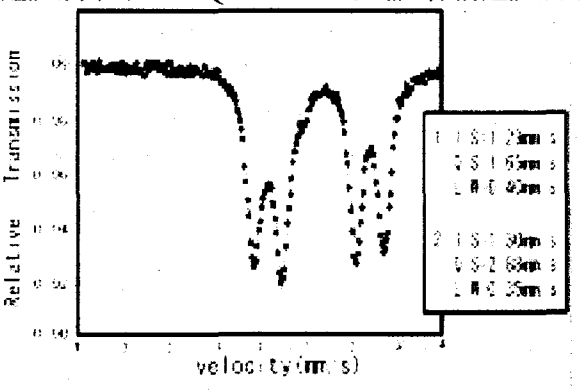


Fig.2　CA:DHBQ=0.6:1.4 混合配位子-鉄 (II) 錯体のメスバウアースペクトル(80K)

Mössbauer spectra of mixed ligands-iron complexs with dihydroxybenzoquinone derivatives

DOIUCHI, T., FUJII, S., SAKAI, H

3B08

[M(L)]－[Fe(CN)$_6$]系錯体(M=Cu, Zn)のメスバウアー分光学的研究

都立大院理　鈴木直子、○片田元己

1　はじめに

シアン化物イオンは、架橋配位子としてよく知られており、種々のタイプの錯体の合成が期待できる。本研究では、昨年に引き続き、遷移金属イオンとヘキサシアノ鉄（Ⅲ）酸イオンからなる錯体を合成し、主としてメスバウアー分光法によりその構造や電子状態について検討した。

2　実験

錯体の合成は、$CuCl_2$や$ZnCl_2$などの水溶液に配位子を加え錯体溶液とし、そこに$K_3[Fe(CN)_6]$水溶液を加えることによって行った。粉末X線回折の測定から、結晶質であると確認されたものについて、TG-DTA測定、ＩＲ測定、メスバウアー測定、元素分析を行った。

3　結果と考察

上記の方法により、$[Cu(phen)_2]_3[Fe(CN)_6]_2(phen)_{1.5}\cdot 10H_2O$(**6**)、$[Cu(imd)_2]_3[Fe(CN)_6]_2\cdot H_2O$(**7**)、$[Cu(imd)_2]_3[Fe(CN)_6]_2\cdot 3H_2O$(**8**)、$[Cu(pz)_2]_3[Fe(CN)_6]_2\cdot 4H_2O$(**9**)、$[Cu(4,4'\text{-bpy})_{1.5}]_3[Fe(CN)_6]_2\cdot 3.5H_2O$(**10**)、$[Cu(4,4'\text{-bpy})]_3[Fe(CN)_6]_2\cdot 3H_2O$(**11**)、$[Cu(bpym)_{1.5}]_3[Fe(CN)_6]_2\cdot 4.5H_2O$(**12**)、$[Zn(dien)_2]_3[Fe(CN)_6]_2\cdot 3H_2O$(**13**)、$[Zn(dien)]_2[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$(**14**)、$[Cu(dien)]_2[Fe(CN)_6]\cdot 4.5H_2O$(**15**)、$[Cu(dien)_2]_2[Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O$(**16**)を合成した。これらの錯体のメスバウアーパラメータを表１に、昨年の本討論会において報告した$[Cu(dien)]_3[Fe(CN)_6]_2\cdot 5H_2O$(**1**)、$K[Cu(en)_2][Fe(CN)_6]_2$(**2**)、$[Cu(en)]_3[Fe(CN)_6]_2\cdot 4H_2O$(**3**)、$[Cu(2,2'\text{-bpy})_3]_2[Fe(CN)_6]_3\cdot 7H_2O$(**4**)、$[Cu(terpy)]_3[Fe(CN)_6]_2\cdot 2.5H_2O$(**5**)と合わせて示す。

表１　メスバウアースペクトルの異性体シフト(IS)と四極分裂(QS)の値

錯体番号	I.S. ($mm\ s^{-1}$)	Q.S. ($mm\ s^{-1}$)	錯体番号	I.S. ($mm\ s^{-1}$)	Q.S. ($mm\ s^{-1}$)
1	-0.12	0.73	**9**	-0.14	0.82
2	-0.11	0.74	**10**	-0.14	1.3
3	-0.14	0.62	**11**	-0.12	1.2
4	-0.11	0.48		-0.13	0.68
5	-0.11	1.61	**12**	-0.15	0.69
	-0.12	1.15	**13**	-0.1	0.54
6	0.22	1.15	**14**	-0.09	-
7	-0.14	0.95	**15**	-0.07	-
8	-0.13	0.9	**16**	-0.05	-

メスバウアーパラメータから、(1) から (13) の錯体では鉄は３価低スピン状態であり、(14) から (16) の錯体では鉄２価低スピン状態であることがわかった。$[Fe(CN)_6]^{3-}$イオンが架橋し、１次元あるいは２次元のポリマー錯体が形成されると、鉄原子周りの対称性は低下し、四極分裂の値が大きくなることが予測されるが、ＩＲスペクトルから架橋構造が予測された錯体では四極分裂の値が大きくなる傾向がみられた。両者の結果から、これらの錯体ではポリマー型構造を有していると推定されるが、厳密にはX線構造解析が必要とされる。(5) 及び (11) のメスバウアースペクトルでは、２種類のダブレットが観測され、錯体中に環境の異なる鉄のサイトが存在することが示唆された。

Mössbauer spectroscopic studies of [M(L)]-[Fe(CN)$_6$] type complexes (M = Cu, Zn)

SUZUKI, N., KATADA, M.

3B09

Jarositeとその関連鉱物の^{57}Feメスバウアースペクトル

（東邦大理[1]、岡山大名誉教授[2]、東大院工[3]）○竹田満洲雄[1]、飯山健史[1]、酒井　均[2]、野村貴美[3]、高橋　正[1]

2004年3月、NASAは火星探索機Oppotunityが Meridiani Planumにおいて火星表面の岩石・土壌の^{57}Feメスバウアー分光を行ったところ、鉄の硫酸塩 Jarosite, $MFe_3(OH)_6(SO_4)_2$（M = K, Na, H_3O）がかなり広い領域に渡って分布していることが明らかになったと報告した。これは火星に水がかつて存在したことを証拠立てるものであり、大きな関心を集めた。しかし、まだその“Jarosite”のメスバウアーパラメーターは未発表である。Jarositeと考えられているメスバウアースペクトルがJarositeのものではなく、その他の鉱物である可能性も考えられる。

そこで、我々は産地の異なる種々の地球産の Jarosite、$KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$、無水硫酸鉄である Mikasaite、$(Fe, Al)_2(SO_4)_3$とカリウム、鉄を含む Yavapaiite、$KFe(SO_4)_2$の^{57}Feメスバウアースペクトルを測定し、これらのメスバウアーパラメーターを比較した。

その結果、後者の二つの鉱物のメスバウアーパラメーターは Jarositeと全く異なり、火星の Jarositeと考えられている鉄硫酸塩のメスバウアースペクトルは Mikasaiteや Yavapaiiteでは説明できないことが明らかになった。

興味あることに Mikasaiteと Yavapaiiteの室温の異性体シフトの値は 0.47 mm s^{-1}であり、Jarositeの 0.38 mm s^{-1}と比べてかなり大きい。

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of Jarosites and related minerals

TAKEDA, Masuo; IIYAMA, Takeshi; SAKAI, Hitoshi; NOMURA, Kiyoshi; TAKAHASHI, Masashi

3B10

^{57}Fe メスバウアー分光法による南極海底質中の Fe の状態分析

(1東大院総合文化・2国立極地研)
小豆川勝見[1]・松尾基之[1]・久野章仁[1]・三浦英樹[2]

[緒言]

海洋堆積物は過去の海洋の環境履歴を記録していると考えられる。我々はその観点から海洋堆積物をプローブとした古海洋の環境復元、特に南極海の環境復元を試みている。南極海はその地理的要因から人為的影響が極めて少なく、また、長期にわたって安定した堆積が期待できる海域である。本研究では、過去数万年に渡って堆積した南極近海の堆積物を入手し、その堆積物コアに含まれる Fe の化学状態を層序方向に測定した。堆積物中の Fe の化学状態は、過去の海水の酸化還元的環境や堆積物の起源の変動の履歴を示すと考えられる。これにより本報告では Fe の化学状態が古海洋の環境変動を知る一指標となる可能性を提唱する。

[実験]

南極海堆積物試料は、石油公団による「南極地域石油天然ガス基礎地質調査」によって南極半島沖（60°11'08"S, 55°30'27"W）の深海 3531m、比較的平坦な海底面から採取されたコアである。平均堆積速度はおよそ 0.15mm/yr.である。堆積物コアについては予め炭素同位体法による堆積年代が決定されているため、等間隔に細分化した堆積物コアのそれぞれを計算によって堆積年代に振り当てた。これにより ^{57}Fe メスバウアー分光法による堆積物中の Fe のスペシエーションを堆積年代別に行った。同時に堆積物中に含まれる種々の元素の含有量を日本原子力研究所 4 号炉による INAA（機器中性子放射化分析法）および 3 号炉による PGA（即発ガンマ線分析法）により測定した。

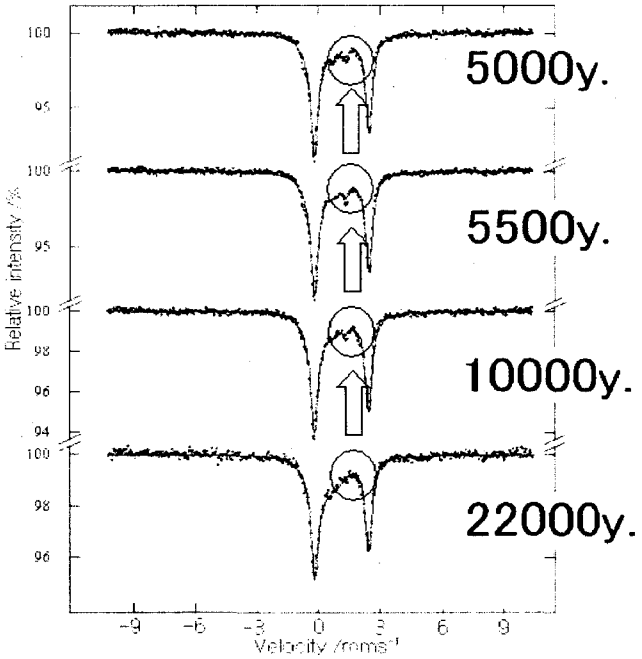


図 1　堆積年代によるメスバウアースペクトルの変化

[結果と考察]

堆積物の元素分析による Fe 含有量はコア全体にわたって大きな変動が見られず 1.5-2.0%の値をとった。一方、液体窒素温度による ^{57}Fe メスバウアー分光法による測定の結果から、堆積物中の Fe 化学種は 3 種類存在し、Fe^{3+}が 2 種と Fe^{2+}が 1 種であると同定した。これらの化学種の存在比の堆積年代による変化を図 1 に示す。このうち Fe^{2+}と Fe^{3+}の 1 種はケイ酸塩鉱物や粘土鉱物に由来する Fe と判断された。もう 1 種の Fe^{3+}は粘土鉱物中に含まれるものとは異なるものであることが分かった。この成分の存在比は最終氷期最盛期（21000yr.）付近で検出限界以下であるが、堆積年代が現代に近づくにつれてその割合が増加し、およそ完新世以降（～11000yr.）ではほぼ一定の値をとる。この成分の増加の原因としては他海域からの流入あるいは生物由来が考えられるが、メスバウアーパラメータが特異的であるため後者である可能性が高いと推定した。さらに堆積物コア最深部（32000yr.）のスペクトルの結果でもこの Fe^{3+}成分の存在（12.5%）が確認されたことから、堆積後の化学変化により生成されたものではないことが示された。以上の考察より、このスペクトルが古海洋の生物存在量を示す指標となる可能性があり、今後さらに詳細な検討を行う予定である。

^{57}Fe Moessbauer spectroscopic study on chemical states of iron in the Antarctic Ocean sediment.
SHOZUGAWA, K., MATSUO, M., KUNO, A., and MIURA, H.

3B11

リチウムイオン電池正極材料の電気特性とメスバウアースペクトル

（近大産業理工）○西田哲明，徳永将大
（九大先導物質研）山元貴文，岡田重人，山木準一

リチウムイオン電池の次世代正極材料として注目されるリン酸鉄（$FePO_4$）の、充放電に伴う酸化・還元を、メスバウアースペクトルで追跡することができた。

＜実験＞

鉄粉、P_2O_5および純水の混合物をボールミル（200 rpm）で 24 時間粉砕し、これを溶液のまま大気中 100～650 ℃で 12 時間焼成し、$FePO_4$ を合成した。これを種々の温度で加熱・焼成した後、アセチレンブラック（AB）とポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を 70：25：5 の重量比で混合したものを正極とし、負極には金属 Li、電解液には 1M $LiPF_6$ / EC + DMC（1：1）を用いてコインセルとした。定電流充放電測定は電流密度 0.1 mA/cm^2 で行った。メスバウアースペクトルは室温で、^{57}Co(Pd) 線源（370 MBq）を用いて定加速度法により行った。

＜結果と考察＞

100 ℃、200 ℃、および 350 ℃で本焼成した試料は、X 線回折でアモルファスであることを確認した。500 ℃で焼成した試料では、僅かながら *P*321 三方晶 $FePO_4$ のメインピークが観測され、650 ℃試料では、*P*321 三方晶 $FePO_4$（ICDD NO.29-0715）の単相が確認された。

これらの試料について充放電測定を行った結果、文献値[1]を大きく上回る値（125～153 mAh/g）が観測された。とりわけ、乾式メカニカルミリングにより試料表面に炭素コーティング処理すれば、充放電容量が大きくなった。

右上の、100 ℃で焼成した試料（α-$FePO_4$）のスペクトルでは、四面体型の Fe(III)（δ=0.36mms^{-1}, Δ=0.89 mm s^{-1}）による吸収を示す。2 番目は放電直後のスペクトルで、放電により正極材料は完全に還元され、八面体型 Fe(II) による吸収（δ=1.15 mms^{-1}, Δ=2.27 mms^{-1}）が観測される。右下の再充電直後のスペクトルでは、鉄は再び Fe(III)に酸化される。このように、正極材料の定量的、かつ可逆的な酸化・還元の検証に、メスバウアー効果が極めて有効であることが実証された。

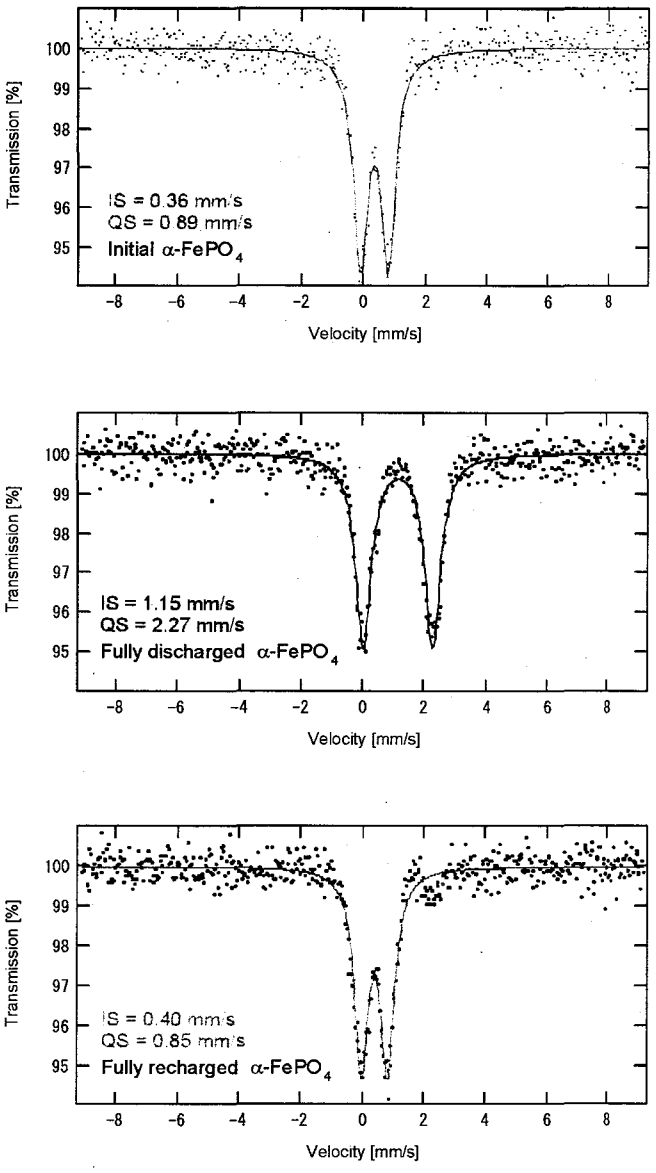


Fig. 1. リチウムイオン電池正極材料のメスバウアースペクトル；調製後（上），放電後（中），充電後（下）

＜引用文献＞
1. P. P. Prosini *et al*, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (2002) A297.

Mössbauer spectra of cathode material for lithium ion battery
Nishida, T., Tokunaga, M., Yamamoto, T., Okada, S., and Yamaki, J.