

講演発表

第1日 10月13日(水)

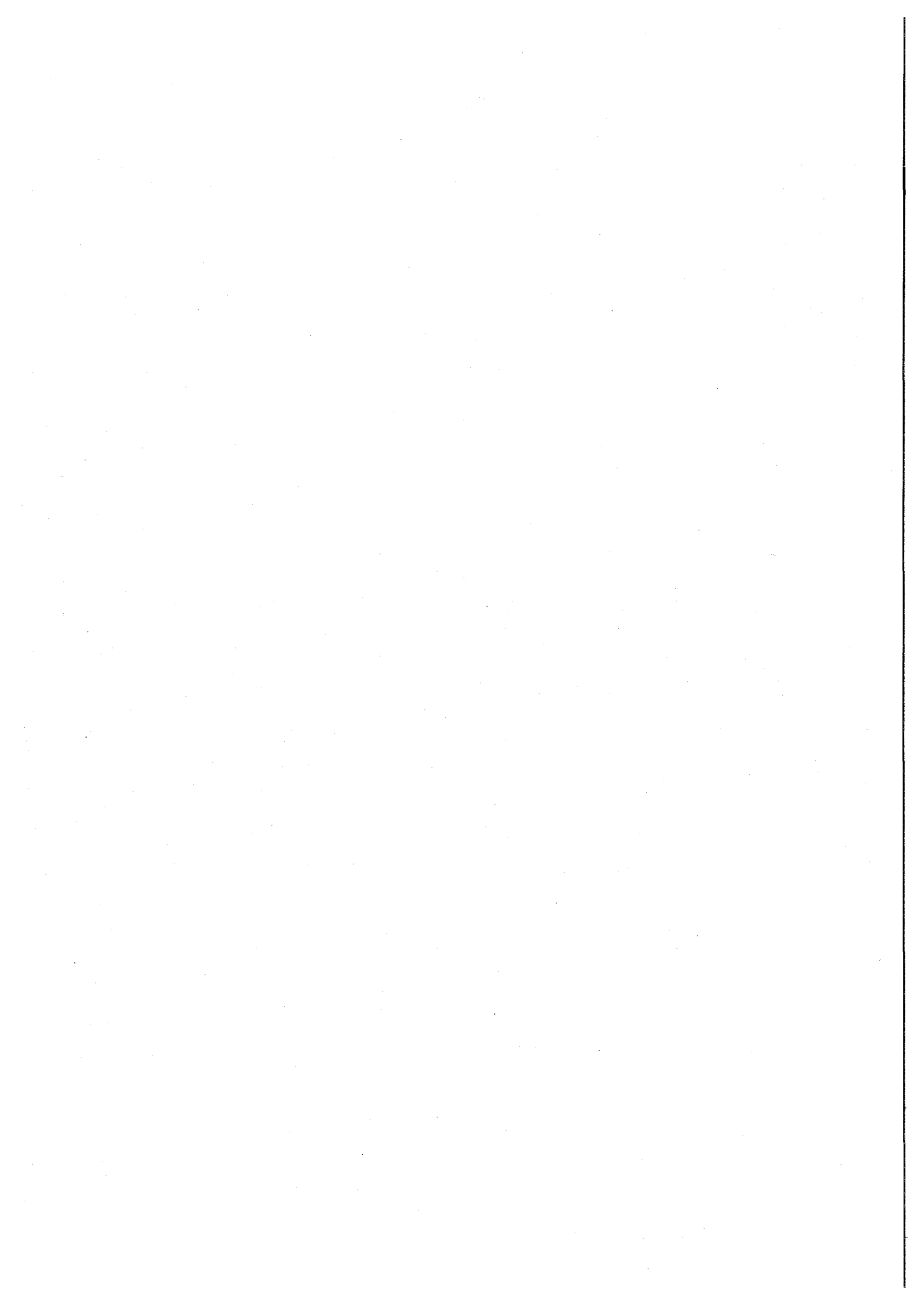
11:00 ~ 12:00

15:00 ~ 17:00

A会場(303室) 1A01 ~ 1A12

B会場(405室) 1B01 ~ 1B12

C会場(406室) 1C01 ~ 1C12



(原研先端研¹・都立大院理²・名大院工³・原研物質科学⁴・広島大院工⁵・新潟大院自然⁶)

○ 阪間 稔^{1,2}、塚田和明¹、浅井雅人¹、市川進一¹、大浦泰嗣²、西中一朗¹、羽場宏光¹、
後藤真一^{1,6}、永目諭一郎¹、柴田理尋³、河出清³、長明彦⁴、小島康明⁵、海老原充²、
中原弘道²

【序】質量数 230-240 領域の未知中性子不足アクチノイド核種 (${}_{95}\text{Am}$, ${}_{96}\text{Cm}$, ${}_{97}\text{Bk}$) は、半減期が数分で、生成断面積が 1-100 μb 、そして主要な壊変形式が電子捕獲 (EC) 壊変と予測されている。このため、その存在を明らかにするためには迅速かつ高効率で検出することが必要である。これまで我々のグループでは、この領域にある新核種の同定と壊変特性を調べるためにガスジェット搬送装置結合型オンライン同位体分離器 (JAERI-ISOL) [1] の開発を行ってきた。本講演では、この装置並びに新たに設置した α 線検出システムを用いた ${}^{233}\text{Am}$ 、 ${}^{235}\text{Am}$ 及び ${}^{236}\text{Am}$ の壊変特性について報告する。

【実験】 ${}^{233}\text{Am}$ の合成には ${}^{233}\text{U}({}^6\text{Li}, 6n)$ 反応を、 ${}^{235}\text{Am}$ 及び ${}^{236}\text{Am}$ の合成には ${}^{235}\text{U}({}^6\text{Li}, xn){}^{241-x}\text{Am}$ 反応 ($x = 6, 5$) を用いた。入射粒子 ${}^6\text{Li}$ のエネルギーは、 ${}^{233,235,236}\text{Am}$ において、それぞれ 63 MeV、60 MeV、51 MeV で行った。ターゲットは、Al バッキングフィルム上に電着し、合計約 20 枚をマルチターゲットチェンバー内に配置した。核反応生成物は、 PbI_2 エアロゾルクラスターを含むヘリウムガスに捕捉され、ISOL のイオン源内に導入されてイオン化後、質量毎に分離された。予想される EC 壊変と α 壊変の分岐比から、 ${}^{235}\text{Am}$ と ${}^{236}\text{Am}$ については EC 壊変に伴う Pu K α 線を、 ${}^{233}\text{Am}$ についてはその α 線を観測とした。x/ γ 線の測定には、低バックグラウンドの HPGe 検出器を、微弱 α 線の検出には、Si PIN Photodiode 検出器を用いた。なお、質量数の校正には、 ${}^{141}\text{Pr}({}^6\text{Li}, 4n)$ 反応で生成する ${}^{143\text{m}}\text{Sm}$ 、 PbI_2 エアロゾルクラスターからの ${}^{208}\text{Pb}$ を用いた。

【結果】 ${}^{235}\text{Am}$ と ${}^{236}\text{Am}$ の半減期は、これまでの報告値よりも精度良くそれぞれ 9.3 ± 0.7 及び 3.2 ± 0.2 min と決定した。 ${}^{236}\text{Am}$ の半減期から得られる Q_{EC} 値が、大局的理論 (Gross theory [2]) から得られるその値よりも比較的大きいことが確かめられた。さらに ${}^{235}\text{Am}$ からの α 線エネルギーを初めて検出した。 ${}^{233}\text{Am}$ については、右図に示すように ${}^{209}\text{Bi}$ までの壊変連鎖の各 α 線エネルギーを検出することで、その存在を初めて確認した。その半減期及び α 線のエネルギーについては、本講演で報告する。

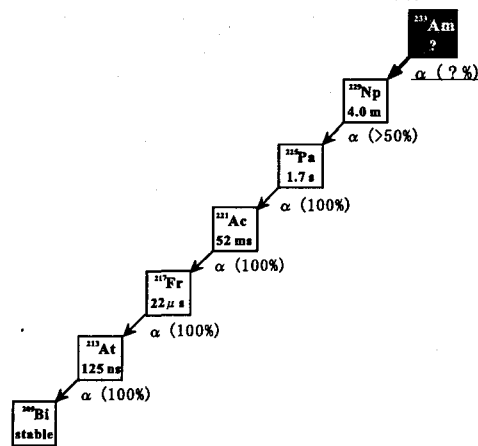


Fig. 1. Alpha-decay chain of new neutron-deficient americium isotope, ${}^{233}\text{Am}$.

References

[1] S. Ichikawa *et al.*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **126**, 205 (1997). [2] T. Tachibana *et al.*, Prog. Theor. Phys. **84**, 641 (1990).

Decay properties of neutron-deficient americium isotopes.

SAKAMA, M., TSUKADA, K., ASAI, M., ICHIKAWA, S., OURA, Y., NISHINAKA, I., HABA, H., GOTO, S., NAGAME, Y., OSA, A., KOJIMA, Y., SHIBATA, M., KAWADE, K., EBHARA, M., NAKAHARA, H.

(原研¹、名古屋大学²、東京都立大学³、広島大学⁴)○市川 進¹・浅井 雅人¹・塚田 和明¹・長 明彦¹・羽場宏光¹・西中一朗¹
永目 諭一郎¹・小島 康明⁴・柴田 理尋²・大浦 泰嗣³・阪間 稔³・河出 清²

原子核の崩壊に伴い放出される α 線、 β 線、 γ 線を詳細に測定することから、それらの原子核について様々な情報を得ることができる。これらデータは、原子核の性質を明らかにするのみならず、核種の存在限界を予測する理論や恒星中における元素合成過程を理解する観点からも重要視されている。この様な研究が対象とする領域は、近年、ますます安定領域から遠く離れた核種にまで広がっている。しかしながら、質量数 160 近傍の中性子過剰核領域では、合成に用いる核反応や実験装置の制約などにより、ここ 10 年間、新核種の発見とその核的性質に関する報告はない。

我々は、アクチノイドの陽子誘起核分裂を合成反応に用いると、その質量分布の特徴から質量数 160 近傍では、 ^{252}Cf の自発核分裂や ^{235}U の熱中性子核分裂に比べ、より多くの生成量が期待されることに着目した。そこで、核分裂生成物を迅速かつ効率よく捕集・搬送可能なガスジェット搬送法と結合したオンライン同位体分離 (ISOL) システムの開発を行い、ウランの陽子誘起核分裂で生成した、6つの新核種、 ^{159}Pm , ^{161}Sm , ^{165}Gd , ^{166}Tb , ^{167}Tb , ^{168}Tb 、を発見するとともに、崩壊半減期を決定した [1-3]。また、最近では、 ^{162}Sm , ^{166}Gd の崩壊に伴う x 線を検出し、新核種として同定した。これまで見いだした核種を、半減期並びに検出した x 線、 γ 線と共に表-1 に示す。

表 1: Measured half-lives and detected X and γ rays for the new lanthanide isotopes.

Isotope	Half-life	detected X and γ rays		
^{159}Pm	2 ± 1	Sm Kx ray		
^{161}Sm	4.8 ± 0.8	Eu Kx ray	263.7 keV	
^{162}Sm		Eu Kx ray		
^{165}Gd	10.3 ± 1.6	Tb Kx ray	50.4 keV	
^{166}Gd		Tb Kx ray		
^{166}Tb	21 ± 6	Dy Kx ray	76.58 keV	177.13 keV
^{167}Tb	19.4 ± 2.7	Dy Kx ray	57.2 keV	69.7 KeV
^{168}Tb	8.2 ± 1.3	Dy Kx ray	74.96 keV	173.37 keV

表中、 $^{166,168}\text{Tb}$ の崩壊で見いだした γ 線は、娘核種 $^{166,168}\text{Dy}$ の $2^+ \rightarrow 0^+$, $4^+ \rightarrow 2^+$ 準位間の遷移と同定した。また、 ^{167}Tb の崩壊で確認した γ 線は、娘核種 ^{167}Dy の $3/2^- \rightarrow 1/2^-$, $5/2^- \rightarrow 1/2^-$ 準位間の遷移を意味する。

講演では、偶質量の Dy 核については 2^+ , 4^+ 準位のレベルエネルギーの系統性から、奇質量の Dy 核については $1/2[521]$ をバンドヘッドとする $5/2^-$, $3/2^-$, $1/2^-$ 準位間のエネルギーから、これら核種の変形の度合いについて、近傍の核種と比較して議論する。

References

[1] M. Asai *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1135 (1996). [2] S. Ichikawa *et al.*, Phys. Rev. C **58**, 1329 (1998). [3] M. Asai *et al.*, Phys. Rev. C **59**, 3060 (1999).

Decay spectroscopy of neutron-rich lanthanide isotopes.

ICHIKAWA, S., ASAI, M., TSUKADA, K., OSA, A., HABA, H., NISHINAKA, I., NAGAME, Y., KOJIMA, Y., SHIBATA, M., OURA, Y., SAKAMA, M., KAWADE, K.

(原研基礎センター¹・GSI²・PSI³・Univ. Bern⁴・ITU⁵・Univ. Mainz⁶・TU Dresden⁷)
 ○塚田和明¹, 浅井雅人¹, W. Bröchle², R. Eichler³, H.W. Gäggeler^{3,4}, M. Gärtner⁴, J.P. Glatz⁵,
 A. Grund³, E. Jäger², D.T. Jost³, U. Kirbach⁷, J.V. Kratz⁶, A. Kronenberg⁶, Z. Li², 永目諭一
 郎¹, A. Nähler⁶, 西中一朗¹, 阪間稔¹, M. Schädel², B. Schausten², D. Schumann⁷, E. Shimpf²,
 E. Strub⁶, P. Thörle⁶, A. Türler³, S. Zauner⁶

超重元素と呼ばれる重い原子系では、電子軌道に対する相対論的効果により化学的性質が周期性からずれると理論的に予想されている [1]。超重元素の化学挙動研究は実現していないが、周期表の一番下に位置する超アクチノイド元素の $_{104}\text{Rf}$, $_{105}\text{Db}$, $_{106}\text{Sg}$ および $_{107}\text{Bh}$ を対象にして欧州・ロシアそしてアメリカなどを中心に国際的な協力研究が進んでいる。いくつかの報告が周期性からのずれを指摘しているが十分な議論が進んでいるとは言い難い [2]。

G S I 核化学研究グループではガスジェット搬送装置と組み合わせたオンライン迅速液体クロマトグラフ (ARCA) [3] を開発し、このような超アクチノイド元素の溶液化学的研究に応用している。この装置は 1 分程度で分離・測定が可能であり、 ^{261}Rf (半減期約 65 秒) や ^{266}Sg (同約 21 秒) などを対象とすることができる [4]。近年、我々原研グループはこの G S I およびマインツ大グループとの協力研究で Rf および Sg の溶液化学的実験を行ってきた。本講演では、主に Rf のイオン交換挙動に関する実験結果を報告する。

実験では $^{248}\text{Cm} (^{18}\text{O}, 5n)$ 反応で数分間に 1 個程度生成される ^{261}Rf を対象に、硝酸・フッ酸の混合溶液を溶離液にした陽・陰イオン交換挙動を同族の Zr, Hf および擬 4 族の Th と比較した。図に実験で得られた陰イオン交換分離におけるそれぞれの元素が示す分配係数のフッ素イオン濃度変化 (0.1M 硝酸溶液中) を示す。この図から Rf が同族の Zr および Hf よりむしろ Th に近い挙動を示すことがわかる。また、陽イオン交換分離においても Rf は Th に近い挙動を示した。Hf⁴⁺ と Zr⁴⁺ のイオン半径はランタノイド収縮の影響でほぼ等しく、Th⁴⁺ のイオン半径がそれらより大きいことは知られている。一般的にはイオン半径が錯イオン形成に大きな影響をもつので、以上の結果から Rf⁴⁺ のイオン半径は Th⁴⁺ に近く Hf⁴⁺ や Zr⁴⁺ より大きいと考えることができる。また、Rf⁴⁺ のイオン半径は単純なアクチノイド収縮の効果を考えると Th⁴⁺ より小さくなると予想できることから、Rf⁴⁺ のイオン半径には d 軌道電子に対する相対論的拡大効果の影響が期待できる。

[References]

- 1 B. Fricke and W. Greiner, Phys. Lett. B30, 317 (1969).
- 2 K.R. Czerwinski et al., Radiochim. Acta 64, 29 (1994).
- 3 M. Schädel et al., Radiochim. Acta 48, 171 (1997).
- 4 M. Schädel et al., Nature 388, 55 (1997).

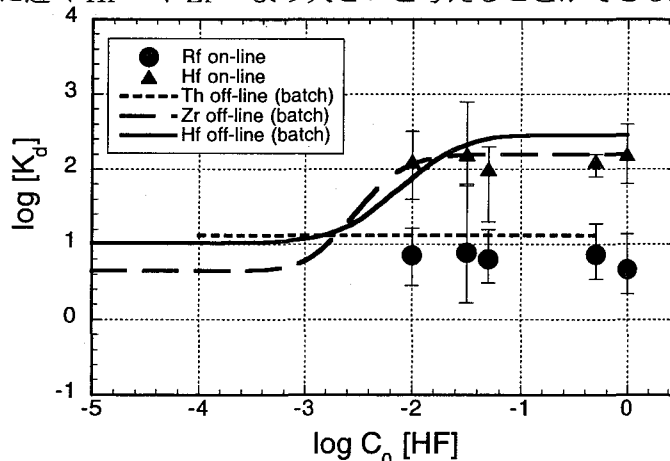


図 0.1M硝酸中のフッ酸濃度に対する陰イオン交換分離の分配係数(Kd)の変化。

Chemical Behaviour of Rutherfordium (Rf, Element 104) in Ion-Exchanger

Tsukada, K., Asai, M., Bröchle, W., Eichler, R., Gäggeler, H.W., Gärtner, M., Glatz, J.P., Grund, A., Jäger, E., Jost, D.T., Kirbach, U., Kratz, J.V., Kronenberg, A., Li, Z., Nagame, Y., Nähler, A., Nishinaka, I., Sakama, M., Schädel, M., Schausten, B., Schumann, D., Shimpf, E., Strub, E., Thörle, P., Türler, A., Zauner S.

分裂する原子核の変形度の分類

(都立大・理¹, 原研², 東大・理³, 新潟大・理⁴)○趙 宇亮¹, 西中一朗², 永目諭一郎², 谷川勝至³, 末木啓介¹, 塚田和明², 市川進一²,
後藤真一⁴, 大浦泰嗣¹, 中原弘道¹

【はじめに】

原子核が変わり次第に原子核の核分裂性質が、例えば、質量収率分布や全運動エネルギーなど、連続的に徐々に変わってくる。しかし、重いアクチノイド原子核になると、例えば、Fmの同位体では、核分裂の性質が突然に変化する現象が現れる。そしてFmより重い原子核いわゆる重核また超重核の核的な性質は従来の方法では予測できなくなっている。数百核子を含む多粒子体系の原子核が多次元に大きな形状変形を経てから分裂する。原子核の変形性は核分裂の性質を理解するうえで重要な関わりがあると考えられる。本研究では、ちぎれる寸前の原子核の変形度—この新たな視点—から、原子核のダイナミクス変形の結果を調べることを目的とした。

【実験】

原研(東海)のタンデム加速器からの15.0 MeV陽子を用いてアクチノイド原子核²⁴⁹Bk ($p+^{248}\text{Cm}$), ²⁴⁵Am($p+^{244}\text{Pu}$), ²³⁹Np($p+^{238}\text{U}$), ²³³Pa($p+^{232}\text{Th}$)の核分裂を誘起し、その生成した分裂片対の速度を二重飛行時間法(TOF)により精密に同時測定した。測定系の質量分解能は約2%で、運動エネルギー分解能は約1.5%であった。

【結果と考察】

分裂片対の質量数と全運動エネルギー(TKE)から、二つの分裂片の電荷中心間の距離 D を $Z_1 Z_2 e^2 / \text{TKE}$ より得た。原子核の大きさの違いを相殺するため、原子核の変形度を $\beta = D/D_0$ より定義し、分裂する寸前の原子核の変形度 β を求めた。 D_0 は球状の二つの分裂片の電荷中心間の距離である。この方法を用いてまず我々の実験データを解析し、さらに、この新たな視点から既存の文献データを解析し、広い質量(数)範囲で四十種以上の原子核の核分裂した結果—ちぎれる寸前の原子核の変形度—を分裂する核の質量 A_f の関数として調べた。また、低い励起エネルギー($E_x < 30$ MeV)を持つscissioning核いわゆるstructural shellsの影響が残存している原子核の変形度、高い励起エネルギー($E_x > 65$ MeV)を持つscissioning核いわゆるstructural shellsの影響が残っていない原子核の変形度と、ゼロ励起エネルギーの自発分裂核の変形度を系統的に調べた。対称質量変形過程におけるちぎれる寸前の原子核の変形度(β_{sym})は二種類があり、非対称質量変形過程を経たscissioning核の変形度(β_{asym})は一種類しかないことが初めて分かった。分裂する寸前、アクチノイド以外の原子核は主に一種類の変形度しかないが、アクチノイド原子核では三種類の変形度の存在を示した。また、各々の種類の変形度は分裂する原子核の質量数、電荷数、温度に依存せず、ほぼ一定であることを分かった。発表では、原子核の変形性質の新しい知見から核分裂の性質を系統に説明する予定である。

参考文献

- (1) Y. Nagame, *et al*, Phys. Lett. **B387**, 26 (1996).
- (2) Y. L. Zhao, *et al*, Phys. Rev. Lett. **82**, 3408 (1999).

Category of the Deformation Degree of the Fissioning Nucleus

ZHAO, Y.L., NISHINAKA, I., NAGAME, Y., TANIKAWA, M., SUEKI, K., OURA, Y.,
TSUKADA, K., ICHIKAWA, S., GOTO, S., NAKAHARA, H.

(原研・都立大院理¹・東北大核理研²) ○永目論一郎, 趙宇亮¹,
西中一朗, 大槻勤², 塚田和明, 市川進一, 中原弘道¹

1. はじめに

我々は、アクチノイドの核分裂における質量分割機構の解明に向けた実験的研究を行っており、これまでに次のような二つの変形モードの存在を実証した。すなわち、低い核分裂しきい値を通る変形過程では、分裂片の殻効果によって安定化の影響を受けあまり変形しない形で分裂するが、高い核分裂しきい値を経由する変形過程では、大きく変形してから分裂する。そして前者では非対称核分裂モードを引き起こし、後者では対称核分裂モードが優勢になる¹。

本研究では、広範なアクチノイド領域での核分裂特性—質量分布ならびに運動エネルギー分布—を二種類の核分裂モードの観点から検討するとともに、重アクチノイド核で観測されている bimodal fission² の解釈や超重核の核分裂特性に関して議論する。

2. 質量分布ならびに運動エネルギー分布特性

対称ならびに非対称核分裂成分の質量分布を求め、それらの分布幅(分散)の値を図1(a)に示す。非対称質量分布の幅は核分裂核の質量数 A_f とともに増加していくことがわかる。これに対して対称分裂成分の幅は $A_f = 240$ 近辺でピークを示し、その後 bimodal fission(例えば ^{260}Md の自発核分裂)で観測されている高い運動エネルギーをもったせまい対称質量分布の幅に近づいていく傾向がみられる。図1(b)は、分裂片の運動エネルギーから見積もった分裂時(scission point)の原子核の変形度を β の値で表したものである³。コンパクトな非対称核分裂モードでの β は、広い範囲でほとんど一定であり bimodal fission における低い運動エネルギー成分から見積もった β 値につながっている。一方、対称核分裂での β は、 $A_f \leq 240$ ではほぼ一定であるが、 $A_f = 240-260$ の領域で徐々に減少していき、bimodal fission での高い運動エネルギー成分から予測される β 値に収斂していくように見える。

以上の系統性から、対称核分裂モードは、軽アクチノイド領域では大きく変形した分裂時形状を示すが、重アクチノイド領域に近づくにつれ、分裂片殻効果の影響を受けはじめ、 $A_f \sim 260$ 領域ではこの効果をもっとも大きく作用し、非常にコンパクトな分裂時形状で鋭い対称質量分布を示すと考えられる。一方、非対称核分裂モードに関しては、通常のアクチノイドの低エネルギー核分裂特性が広範なアクチノイド領域で観測されていることがわかる。また非対称質量分布、とりわけ分裂片質量数 $A \sim 140$ にピークをもつ重い非対称質量分布の形状(両翼の形状)が分裂片の殻効果($Z=50, N=50$)と密接に関連していることを示唆する結果が得られた(詳細は講演にて報告)。

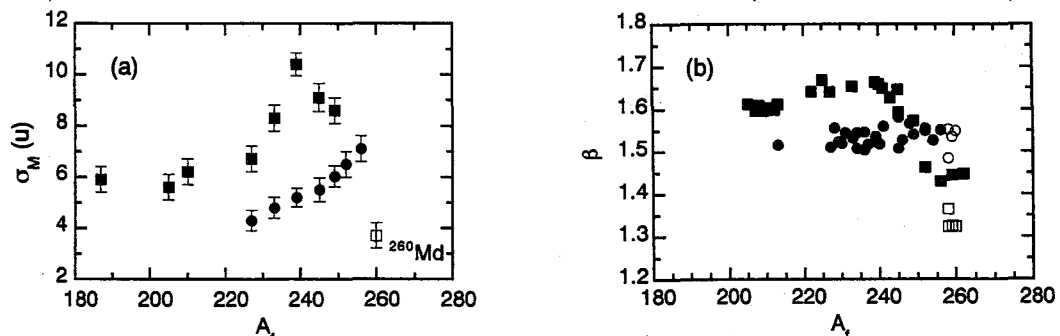


Fig. 1. (a) Variance of the fragment mass yield curves, and (b) degree of deformation of scission configurations as a function of A_f . Solid squares and circles show the features of each symmetric and asymmetric fission mode, respectively. Open symbols indicate the values evaluated from the data in the bimodal fission of the heavy actinides; the open squares correspond to the high-TKE(total kinetic energy) component, while the open circles to low-TKE.

3. 超重核の核分裂特性

上記系統性をもとに、超重核、例えば $^{290}118$ の自発核分裂特性を予測してみると、対称・非対称核分裂モードはみかけ上 $A = 140$ 付近にピークをもつ二山の質量分布を示し、分布の両翼は分裂片殻効果により急な勾配をもつことが期待される。そして全運動エネルギーとしては、 β の系統性から約 265 MeV と見積もることができる。

参考文献

[1] Nagame, Y. *et al.*, Phys. Lett. **B387**, 26 (1999). [2] Hulet, E.K. *et al.*, Phys. Rev. Lett. **56**, 313 (1986), Phys. Rev. C **40**, 770 (1989). [3] Zhao, Y.L. *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 3408 (1999).

Fission characteristics of heavy nuclei

Nagame, Y., Zhao, Y.L., Nishinaka, I., Ohtsuki, T., Tsukada, K., Ichikawa, S., Nakahara, H.

(阪大院理、京大炉¹、追手門大経²、阪大RIセ³) 真田潤、荒木宏一、
小林捷平¹、篠原厚¹、高橋成人、高宮幸一¹、馬場宏、藤原一郎²、
横山明彦、○齋藤直³

アクチニド核種の熱中性子誘起核分裂は、連鎖反応という実用上の意味に加えて、低励起エネルギーでの核分裂機構の研究の観点からもなお興味ぶかい。基底状態からの自発核分裂を加えても、低エネルギー核分裂についての実験は、偶偶核が量と質ともに他を圧倒している。奇偶核(^{237}Np)の熱中性子二重捕獲反応を利用した実験では、偶奇効果についての新たな知見が得られている。奇奇核 ^{242m}Am (半減期 141a)は、最大の熱中性子誘起核分裂断面積をもって奇偶核として核分裂するので、さらに特別な機構が見られるのではないかと予測して、その放射化学の実験をおこなうことにした。

実験は、京大炉重水設備(炉外熱中性子照射設備)においておこなった。 ^{242m}Am 電着試料を熱中性子で照射し、飛び出してきた核分裂片を Al 捕集箔で捉え、 γ 線スペクトロメトリによって核分裂片の同定定量を行った。非破壊測定に加えて、感度を向上させるために、数種類の元素(族)についての化学分離も併用した。3核種を測定できた4同重体組から電荷分散を決め、核分裂片の質量分布を得た。

得られた質量分布を図1に、 ^{235}U の熱中性子誘起核分裂における質量分布とともに示す。分布は、これまでの $^{242m}\text{Am}(n,f)$ 実験の結果[1-3]とよく一致した。その幅やピーク/谷比は、近傍の分裂核の系統性によく合った。特異な微細構造がみられ、それを変形核の殻効果で説明できるのではないかと考えている。その他の点については、低エネルギー核分裂の一般的な様相の枠内に収まるものであった。

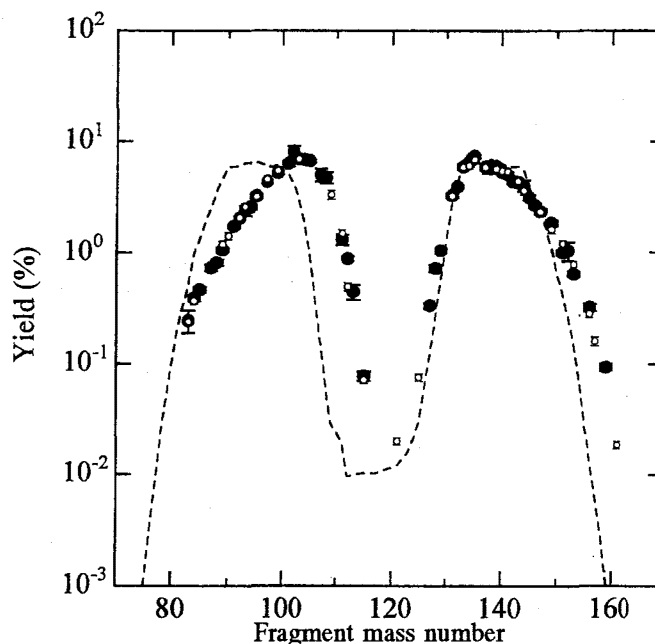


図1 ^{242m}Am の熱中性子誘起核分裂での質量分布。

●が本研究、○は[1]、破線は $^{235}\text{U}(n,f)$ 。

[1] K. Wolfsberg and G.P. Ford, Phys. Rev. C 35, 1333 (1971).

[2] A.N. Gudkov et al., Sov. J. Nucl. Phys. 41, 365 (1985).

[3] A.A. Aleksandrov et al., Phys. At. Nucl. 57, 2057 (1994).

Fragment Mass and Charge Distributions in the Thermal Neutron Induced Fission of ^{242m}Am

Sanada, J., Araki, H., Kobayashi, K., Shinohara, A., Takahashi, N., Takamiya, K., Baba, H., Fujiwara, I., Yokoyama, A., Saito, T.

核反跳法による中高エネルギー光核破碎反応の系統的研究

(原研, 金沢大院自然科学¹, 金沢大理², 金沢大医³, 都立大院理⁴, 京大原子炉⁵, 四日市大環境情報⁶, 追手門学院大経⁷) ○羽場宏光, 松村 宏¹, 山下万寿美¹, 坂本 浩^{1,2}, 鷲山幸信³, 大浦泰嗣⁴, 柴田誠一⁵, 古川路明⁶, 藤原一郎⁷

[序] 最近, 我々の研究グループでは, 中高エネルギー光核反応機構の解明に向けて核反跳法による動力学的アプローチの可能性を検証している^[1,2]. 今回は, 既報の ^{27}Al , $^{\text{nat}}\text{Cu}$ (nat:天然同位体存在比), $^{\text{nat}}\text{Ag}$, $^{\text{nat}}\text{Ta}$ 並びに ^{197}Au 標的についてデータ蓄積を続け, 新しく $^{\text{nat}}\text{V}$ と ^{93}Nb 標的の測定を行った. 核反応の2段階モデルに基づいて解析した様々な反跳パラメータを光子誘起反応の理論計算やハドロン反応の既存の結果と比較しながら, 核破碎反応機構を系統的に議論する.

[実験] 高純度の Al, V, Cu, Nb, Ag, Ta 並びに Au 標的箔の前後をマイラー箔で挟み, thick-target thick-catcher foil 法に基づいて光子照射を行った. 光子源には高エネルギー加速器研究機構田無分室の 1.3GeV 電子シンクロトロンから得られる最大エネルギー $E_0=250\sim 1100\text{MeV}$ (50~100MeV 間隔) の制動放射線を用いた. 実験法並びにデータの動力学的解析の詳細は既報の通りである^[1,2].

[結果と考察] 本研究では, ^{27}Al , $^{\text{nat}}\text{V}$, $^{\text{nat}}\text{Cu}$, ^{93}Nb , $^{\text{nat}}\text{Ag}$, $^{\text{nat}}\text{Ta}$ 並びに ^{197}Au の様々な標的核から, 総計 137 の核破碎生成核の飛程測定に成功した. まず, 生成核のビーム方向に対して前方 (F) 並びに後方 (B) への平均飛程, FW 及び BW , は, 何れの生成核においても $E_0 \geq 600\text{MeV}$ で一定値を示し, 既に当研究グループが収率測定の結果から見出した反応機構の limiting behavior を支持した. FW 及び BW を, それぞれ標的核質量数 (A_t) と生成核質量数 (A_p) の差 ($\Delta A = A_t - A_p$) の関数として見ると, 両者とも ΔA の増加とともにスムーズに増加する. この増加は主として巨大共鳴で起こる $(\gamma, xn)(x \geq 1)$ 反応の生成核の成分と, 主として準重陽子共鳴並びに (3,3) 共鳴で起こる $(\gamma, xnyp)(x, y \geq 1)$ 反応の生成核の2成分に分解できた. また, 前方対後方捕獲比 F/B は, ΔA 並びに A_t に依存せず一定で前方優勢の運動量移行を示唆した ($F/B=2\sim 3$). これらの実験データの動力学的解析は, Winsberg^[3] の 2-step vector model に基づいて行った. 1st step における前方向への運動量移行の指標となる速度 v は, 光子吸収機構を反映しながら E_0 とともに増加していき $E_0 \geq 600\text{MeV}$ で一定値を示す. また, v は原子核の励起エネルギーの増加を反映し, ΔA とともにスムーズに増加した. 陽子誘起反応の結果と比べて見たところ, 陽子エネルギー $E_p < 3\text{GeV}$ の範囲では, 光子誘起の v は陽子誘起よりも非常に小さく, 両反応の 1st step における反応機構の違いを明確に観測できた. ところが, この違いは $E_p \geq 3\text{GeV}$ で消え, 両反応とも limiting behavior の領域に達する. 一方, 2nd step における生成核の運動エネルギー (T) は, ΔA の増加とともにスムーズに増加し, $E_0 \geq 600\text{MeV}$ では陽子誘起の結果と E_p によらずほぼ一致した. また, 今回得られた T を PICA コード^[4] による理論計算と比較した. PICA コードは巨大共鳴による光吸収を組込んでいないため $(\gamma, xn)(x \geq 1)$ 反応生成核の T を過剰評価するが, $(\gamma, xnyp)(x, y \geq 1)$ 反応に関しては ΔA とともに増加する傾向を良く再現した. 一致の様子を標的を変えて見てみると, PICA コードは, $^{\text{nat}}\text{V}$ 並びに $^{\text{nat}}\text{Cu}$ に関しては誤差範囲内で T を再現できるが, それより質量数の小さい ^{27}Al に関しては実験値よりも大きく, また, 質量数の大きい ^{93}Nb , $^{\text{nat}}\text{Ag}$, $^{\text{nat}}\text{Ta}$ 並びに ^{197}Au 標的に関しては小さくなり, PICA コードが基づく核反応モデルの修正が必要であると分った. 放出粒子の平均運動エネルギーを表すパラメータ $\varepsilon_p = T/(\Delta A/A_t)$ を導入することにより 2nd step の系統化に成功した. ε_p は各標的ごとに見れば ΔA に依存せず一定値を示す. しかし, 各標的ごとの平均値は A_t の増加とともに $A_t=100$ あたりまで増加し, その後一定 (16MeV) となる. この A_t 依存性は, 既存の陽子誘起反応の場合にも見られたが, その絶対値は光子誘起の方が小さく, 2nd step に残される励起エネルギーが光子誘起反応の方が小さいことが示唆された. このことは, 核内カスケードの初期過程の違いの反映とみられ, 光子誘起反応を新しく特徴付ける.

[参考文献] [1] 羽場ほか, 国際放射化学シンポジウム APSORC'97, [2] 羽場ほか, 第 40, 42 回放射化学討論会, [3] L. Winsberg, Nucl. Instr. Meth., **150**, 465 (1978)., [4] T. A. Gabriel and R. G. Alsmiller, Jr., Phys. Rev. **182**, 1035 (1969).

Systematic recoil study of photospallation reactions at intermediate energies

Haba, H., Matsumura, H., Yamashita, M., Sakamoto, K., Washiyama, K., Oura, Y., Shibata, S., Furukawa, M., Fujiwara, I.

(阪大院理・阪大RIセ¹・放医研²・京大炉³) ○横山明彦、森本真哉、荒木宏一、真田 潤、斎藤 直¹、馬場 宏¹、柴田貞夫²、篠原 厚³、大久保嘉高³

著者らは、放射線医学総合研究所HIMAC加速器からの高エネルギー重イオンビームを利用し、target fragmentation の反応機構を研究する目的で、系統的にターゲット及び入射粒子の種類やエネルギーを変えた一連の実験を行ってきた。前回の討論会の発表 [1]に引き続き、実験結果に基づいて、fragmentation の反応過程の初期に生成し、その機構に重要な役割を担うと考えられてきた中間状態 (prefragment) を推定する試みを行った。今回の発表では、特にターゲット依存性について考察した。

一連の実験で行った thick-target-thick-catcher 法による、残留核の生成断面積や線形運動量移行量の測定の詳細は以前の討論会 [2] で発表した。今回は新たに得られた Pr、Nb 等の中核ターゲットの結果を併せて、prefragment の質量と励起エネルギーを推定する解析を同様に行った。この解析では two-step process を仮定する。今回の計算では初期過程に関してはモデルを用いず、脱励起に関しては fragmentation の系統性から求められた、線形運動量移行と脱励起過程の放出粒子数との経験式[3]を利用して、prefragment の推定を行った。

得られた prefragment の質量と励起エネルギーはそれぞれ図 1、図 2 に示した。図から、prefragment の質量はターゲットに依らず、ターゲットより重い成分が多く、励起エネルギーはターゲット質量に依存して分布の広さが変化していることがわかる。

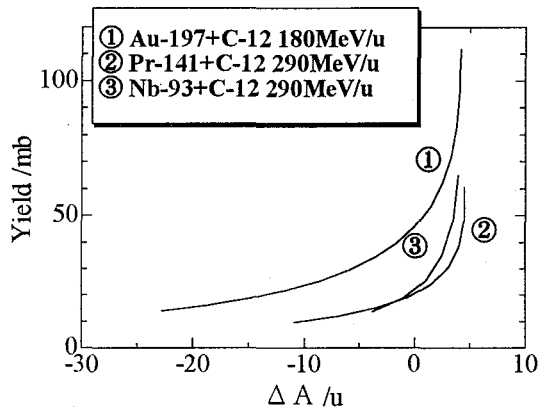


図 1. Prefragment の質量分布。質量はターゲット質量との差で示した。

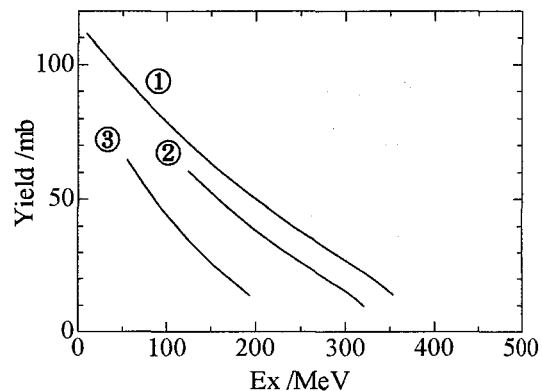


図 2. Prefragment の励起エネルギー分布。

[参考文献]

[1] 横山ら、第 42 回放射化学討論会、仙台、1A04 (1998). [2] 森本ら、第 41 回放射化学討論会 熊本、JB02 (1997). [3] D. J. Morrissey et al., Phys. Rev., C39, 460 (1989).

Prefragment in Target Fragmentation of Heavy Nuclei with High-Energy Heavy Ions

Yokoyama, A., Morimoto, S., Araki, H., Sanada, J., Saito, T., Baba, H., Shibata, S., Shinohara, A., Ohkubo, Y.

核分裂生成物と dpm の気相反応

(新潟大理) ○木村進一、金子哲也、平井利幸、工藤久昭

【はじめに】

重アクチノイド元素及び超アクチノイド元素はほとんど全て短寿命核種であり、扱える量も極めて少ないため、その化学的性質は詳しく知られていない。当研究室ではこれまで、これらの元素の化学的性質を調べる方法として、迅速化学分離法としての熱クロマトグラフ法の適用について検討してきた。熱クロマトグラフ法は、目的元素を揮発性の化合物に変え、逆温度勾配カラムまたは等温カラムを通過させることで、その化合物の持つ吸着エンタルピーや吸着エントロピーに対応した温度域に分離を行うものである。当研究室では、熱クロマトグラフ法の基礎的な研究として、 β -ジケトン錯体の持つ選択性、熱的安定性及び揮発性に着目し、 β -ジケトン錯形成試薬として dipivaloylmethane (dpm) を用いて、マクロ量のランタノイド元素との気相反応を検討してきた。その結果、この反応が気相中で迅速に進行し、分離法として有用であることが予想された。

本研究では、この反応を熱クロマトグラフ法へ応用するため、dpm とトレーサー量のランタノイド元素の気相反応を検討した。トレーサー量のランタノイド元素は、 ^{252}Cf の自発核分裂生成物を用いた。

【実験】

本研究に用いた熱クロマトグラフ装置を Fig.1 に示す。キャリアガスとして N_2 ガスを用いた。 ^{252}Cf 線源の入ったチャンバーで生成した多価の電荷を持つ核分裂生成物は、 KCl エアロゾルを含む N_2 ガスにより電荷を失い、エアロゾル粒子に吸着して反応室へ連続的に輸送される。生成物の付着したエアロゾル粒子は、反応室内で石英ウールによって止められる。反応室内には、反応ガスとして dpm 蒸気が連続的に導入され、そこで錯形成して生成した揮発性の化合物は等温石英カラム部分へ運ばれる。カラムを通り抜けて運ばれてくる揮発種を冷却部で捕集し、そこで連続的に放射能を測定した。

放射能測定による核種の同定・定量は、Ge 半導体検出器による γ 線スペクトロメトリーで行った。

【結果と考察】

今回、dpm と核分裂生成物の気相反応を熱クロマトグラフ法へ応用することについて、1)核分裂生成物と dpm と錯体の形成、及び 2)揮発性錯体の沈着温度域分布がどうなっているかについて検討したので報告する。

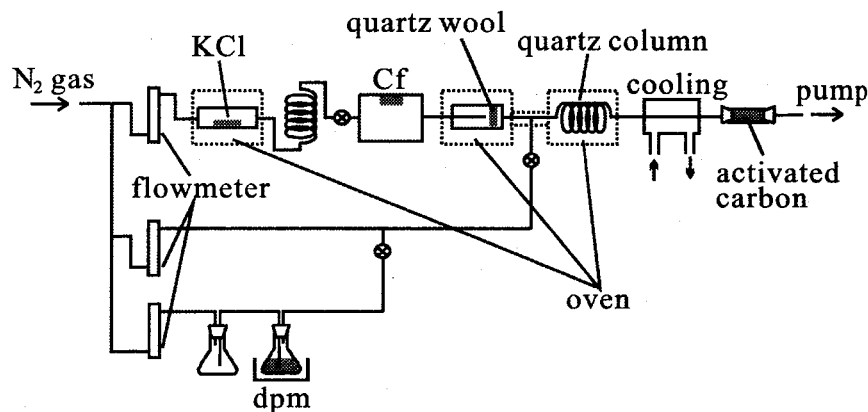


Fig.1. Thermochromatographic setup.

Gas phase reaction of fission products with dipivaloylmethane

KIMURA,S., KANEKO,T., HIRAI,T., KUDO,H.

$^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ の励起関数の測定

(京大原子炉・高エネ機構放射線科学センター¹・国立歴史民俗博物館²・理研³・東大 RI セ⁴・東北大院工⁵) ○高宮幸一・篠原 厚・柴田誠一・柴田徳思¹・伊藤 寛¹・今村峯雄²・上養義朋³・野川憲夫⁴・馬場 護⁵・岩崎 信⁵・松山成男⁵

【序】 広島原爆などにおける中性子スペクトルの評価には、放射化学的手法として被爆した銅のサンプル中に存在する ^{63}Ni を定量する方法がある。しかしこの方法を用いて中性子スペクトルを再現するためには、基礎データとして $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ の正確な励起関数が必要となる。これまでに我々のグループでは、この励起関数を求めるために 2 回の実験を行い、JENDL-3 を用いた計算によって求められた値と特に高エネルギー側で違いがあることを明らかにした^{1,2)}(図)。今回はこの $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ 反応の励起関数をさらに広いエネルギー領域で精度良く求めるために、東北大学の FNL において 6.60 MeV の中性子ビームを用いた照射実験を行った。

【照射】 中性子照射には重水素を吸蔵した Ti ターゲットに d ビームを照射することにより生じる中性子を用いた。0° 方向での中性子のエネルギーの測定は TOF 法によって行った。直径 80mm である中空の銅の中心に上記の Ti ターゲットを設置し、そこから放出される中性子を銅サンプルの照射に用いた。中性子のエネルギーがビーム軸からの角度で決まることを利用して、照射後中心から一定の角度で銅サンプルを分割することにより、様々なエネルギーの中性子で照射された銅の試料を得た。照射時間は 37 時間 24 分であり、中性子エネルギーは 1.7~6.5 MeV、中性子フラックスは $4.4 \times 10^{11} \sim 2.5 \times 10^{12}$ であった。

【化学分離】 これらのサンプルはそれぞれ混酸で溶解し Ni, Co のキャリアーを加えた後に、電気分解によってほとんどの銅を除去した。その後イオン交換カラムを用いて Ni, Co, Cu のフラクションに分離した。Ni フラクションについては溶媒抽出を行い不純物を除去した。現在 Ni フラクション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にて定量を進めており、Co フラクションについては Ge 半導体検出器を用いてその定量を行っている。

発表では今回の実験で得られた励起関数を JENDL-3 の結果と比較し考察を行う。

- 1) 柴田誠一ら, 第 39 回放射化学討論会講演予稿集, p.39, (1995)
- 2) S. Shibata et al, Czech. J. Phys. **49**, 843 (1999)

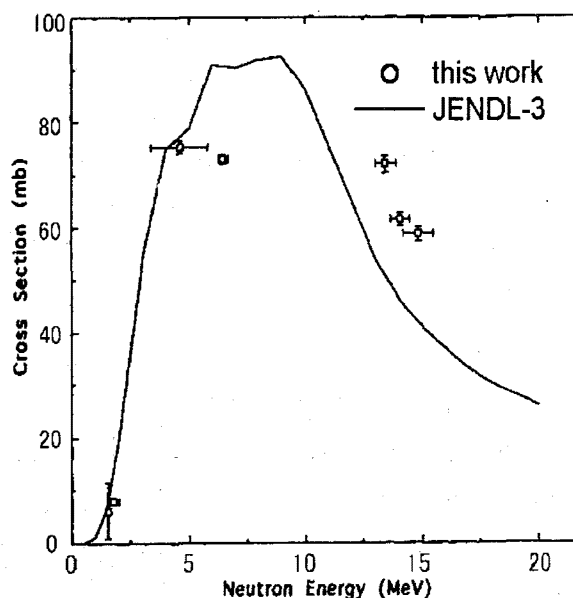


図 $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ における励起関数²⁾

Measurement of the Excitation Function for $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ at $E_n < 6.5\text{MeV}$

Takamiya, K., Shinohara, A., Shibata, S., Shibata, T., Itoh, Y., Imamura, M., Uwamino, Y., Nogawa, N., Baba, M., Iwasaki, S., Matsuyama, S.

【緒言】 核廃棄物の地層処分に伴い、長寿命核種の自然環境への移行に関する研究が重要性を増している。なかでも、コロイドや擬似コロイドの形成は移行過程を決定する最も重要な因子の一つであり、コロイドの生成や成長機構を明らかにする必要がある。その研究手法として、我々はレーザー誘起光音響法 (Laser-induced photoacoustic spectroscopy, LPAS) を導入した。これは主にコロイド粒子による光吸収に基づく音響シグナルを観測するものである。しかし、コロイドの粒子としての性質に着目すれば、光吸収のみならず、光散乱現象も同時に観測することが可能である。そこで、酸化鉄コロイドを対象に、粒径と波長依存性を考慮しながら、LPAS を用いてその光吸収断面積と光散乱断面積の同時測定を検討した。

【実験】 酸化鉄コロイド分散溶液は塩化鉄(Ⅲ)水溶液の加水分解により調製し、標準として用いた金コロイド分散溶液は塩化金酸水溶液のクエン酸還元により調製した。粒子の平均粒径は TEM 観察により決定した。窒素レーザー励起色素レーザーにより得られる波長 500 および 600 nm の単色パルスレーザー光 (パルス幅 10 ns、水平偏光) を、石英セル中のコロイド溶液に照射して LPAS 測定を行った。参照には塩化コバルト(Ⅱ)水溶液を用い、圧電素子 (PZT) により検出した音響シグナルを 100 パルス分積算平均した。

【結果と考察】 酸化鉄コロイド溶液および参照溶液の LPAS シグナル例を図 1 に示す。参照溶液ではレーザー光入射後 10 μ s 以降にシグナルが現れるのに対し、酸化鉄コロイド溶液ではレーザー光入射直後からシグナルが見られた。前者の遅延時間は、レーザー照射点において発生した音波がセル内の分散媒 (水) を伝播して検出部に到達するのに要する時間に相当する (光吸収による音響シグナル)。また、後者の早い時間内のシグナルは、コロイド粒子による散乱光を直接受光した検出部から発生した音響シグナルであると考えられる。それぞれのピークの振幅 I は、一粒子当たりの光吸収断面積 $Q_{\text{abs}}(w, d)$ [cm^2]、光散乱断面積 $Q_{\text{sca}}(w, d, \Omega)$ [cm^2] および粒子数密度 N [cm^{-3}] を用いて次式で表される。

$$\text{吸収: } I_{\text{abs}}(w, d) = \Gamma_{\text{abs}} \cdot Q_{\text{abs}}(w, d) \cdot N \cdot \ell \quad (1)$$

$$\text{散乱: } I_{\text{sca}}(w, d, \Omega) = \Gamma_{\text{sca}} \cdot Q_{\text{sca}}(w, d, \Omega) \cdot N \cdot \ell \quad (2)$$

ここで、 Γ は装置定数、 w は波長、 d は粒径、 Ω は検出器を見込む立体角、 ℓ はセル長 [cm] である。波長および粒径を変化させた場合に両式を実験結果と照合したところ、光吸収に関して(1)式は極めて良く実験値を再現した。また、光散乱((2)式)についても、立体角を考慮することにより実験結果を無理なく説明できることが分かった。以上の結果から、LPAS によってコロイド溶液の光吸収断面積と光散乱断面積の同時測定が可能であることを初めて明らかにした。本方法は、コロイドの基礎研究において極めて有効な手法である。

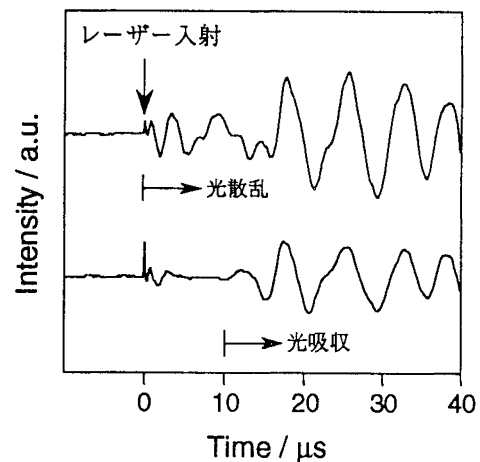


図 1 LPAS シグナル例

上：酸化鉄コロイド 下：参照溶液
(レーザー光波長 600 nm)

Simultaneous determination of the optical absorption and scattering cross sections of haematite colloids by laser-induced photoacoustic spectroscopy.

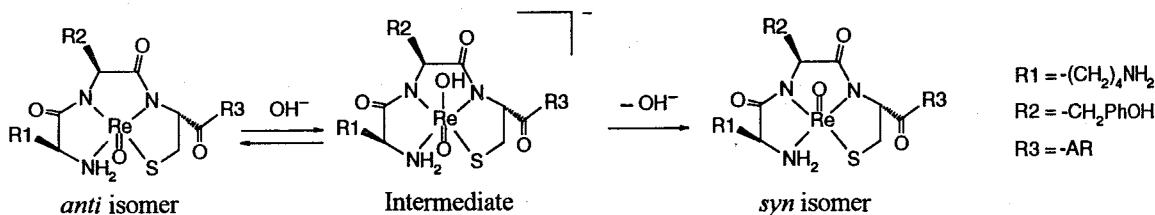
Saiki, Y., Degura, T., Sekine, T., Kino, Y., Kudo, H.

(東北大院理) ○高山 努・鈴木圭介・関根 勉・工藤博司

【序】 KYCAR のアミノ酸配列をもつペプチド(L⁵)を配位子とする錯体 [MO(L⁵)] (M = Tc, Re) を合成し, それらの配位構造を NMR スペクトルより明らかにした。[ReO(L⁵)]ではリシンの側鎖(R1)がオキソ配位子と同方向に位置する *syn* と逆方向の *anti* の2つの異性体が存在する。また, 水溶液中で両者間の異性化反応が起こる。本研究では *anti-syn* 構造間の異性化反応機構を解明するために速度論的解析を行なった。

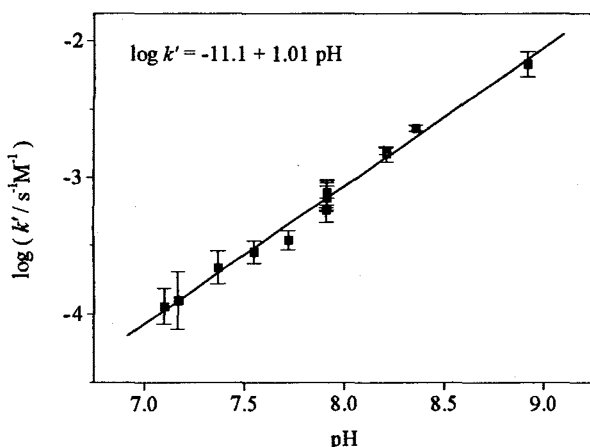
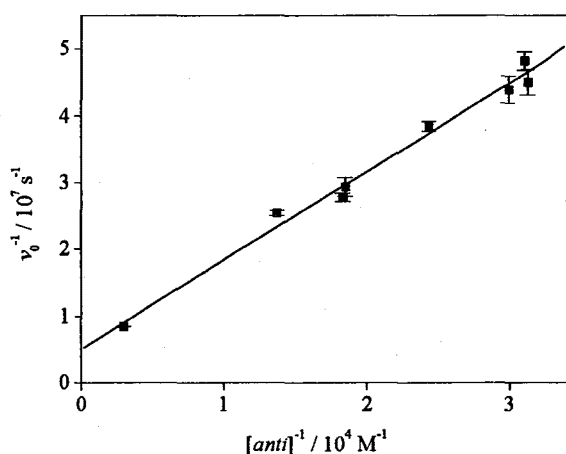
【実験】 *anti*-[ReO(L⁵)]から *syn*-[ReO(L⁵)]への異性化反応を 320nm における吸光度の変化により観測した。反応速度の pH 依存性を pH = 7.2 - 8.9 の範囲で調べた。

【結果および考察】 異性化の反応速度は, pH が高いほど増加する傾向がみられた。また, *anti*-[ReO(L⁵)]の濃度が水酸化物イオン濃度に対して大過剰のとき, 反応速度は錯体濃度に関係であった。これらの事実より, 以下の塩基触媒反応機構を推定した。



実験より求めた見かけの速度定数 k' について, $\log k'$ の値を pH に対してプロットした (Fig.1)。得られた直線の傾きは 1 であり, この反応が水酸化物イオンによって触媒されていることを支持する。

また, *anti*-[ReO(L⁵)]の濃度 ($[anti]$)を変えて, それぞれの場合の反応初速度 v_0 を測定した。その結果に基づく Lineweaver-Burk プロット (Fig.2) が直線を与えることは, *anti* 異性体が水酸化物イオンと結合した反応中間体の存在を支持する。

Fig. 1 Plot of $\log k'$ versus pH for *anti*-[ReO(L⁵)].Fig. 2 Lineweaver-Burk plot of *anti*-to-*syn* conversion at pH 8.0.

Conversion mechanism between *anti* and *syn* conformations of rhenium complex with KYCAR peptide.

TAKAYAMA, T., SUZUKI, K., SEKINE, T., KUDO, H.

【序】

2つの三重陽子と1つの負電荷ミュオン(μ^-)からなる3体系のミュオン分子 $(tt\mu)^+$ は、 D_2/T_2 混合系(特に実用上重要である高濃度の T_2)でのミュオン触媒核融合のミュオン原子分子過程において重要な役割を果たす。本研究では、この3体系のエネルギー、構造および分子内核融合を精密に計算した。

【理論計算】

ミュオン触媒核融合実験は低温($\sim meV$)で行われる。この時、ミュオン原子や分子($\sim keV$)と周囲の原子や分子($\sim eV$)との反応過程で、エネルギーの領域が大きく異なる。核融合率は核間距離がゼロ近辺の波動関数を反映するが、この部分の波動関数の振幅は非常に小さく固有エネルギーへの寄与が小さいため、この領域まで高い精度の波動関数が要求される。この際、 μ^- の質量が原子核と比べて無視できないため、非断熱的な取り扱いが必要である。 $(tt\mu)^+$ の束縛エネルギーや波動関数は3体系の束縛状態を厳密に取り扱う「非断熱組替えチャンネル結合法」を用いて計算した。

核融合率は、 $t-t$ 間の相互作用に光学ポテンシャルを導入し、ポテンシャルのパラメータは $t+t \rightarrow \alpha + n + n$ の低エネルギーでの反応断面積を再現するように決めた。光学ポテンシャルは複素数のためエネルギー固有値も複素数($-E-i\Gamma/2$)になる。このため、波動関数の時間に依存する項は

$$\psi(t) \propto e^{-i\left(-E-i\frac{\Gamma}{2}\right)\frac{t}{\hbar}}$$

と表すことができ、 $(tt\mu)^+$ の確率密度は

$$|\psi(t)|^2 \propto e^{-\frac{\Gamma t}{\hbar}}$$

となる。この項は分子内核融合による $(tt\mu)^+$ 分子の確率密度の減少を示し、核融合率 λ_f は

$$\lambda_f = \frac{\Gamma}{\hbar}$$

より求められる。

【結果と考察】

T_2^+ の束縛状態は数多くあるが、計算結果より $(tt\mu)^+$ については6つの束縛状態を確認した。このように $(tt\mu)^+$ の束縛状態に限られるのは、 μ^- の束縛が強く $t-t$ 間の距離が短くなり、零点振動が大きくなるため、高い励起状態の $(tt\mu)^+$ は $(tt\mu)_1$ と t に解離してしまうためである。 $(tt\mu)^+$ 分子の生成率が高いと予想される束縛の浅い $J=1, v=1$ 状態の核融合率 λ_f は $65 \mu s^{-1}$ となった。十分に収束した核融合率を求めるためには3体系のエネルギー固有値で8桁の精度が必要であった。

Structure and nuclear fusion rate of muonic molecular ion $(tt\mu)^+$

Shibata, H., Kino, Y., Kudo, H.

(東北大院理・原研¹) ○戸谷由起雄・木野康志・工藤博司・横山啓一¹

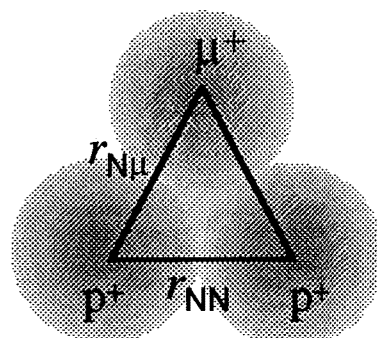
正電荷ミュオン μ^+ は電子の207倍の質量を持つため陽子(p)のように振舞い、電子と結合した μ^+ はミュオニウム(Mu)と呼ばれ水素のように振る舞う。水素分子(H₂)に正電荷ミュオンが結合したエキゾチック分子(H₂Mu)⁺(図1)はH₃⁺分子と同じような性質を持つと予想されるが、 μ^+ はその質量がpの9分の1しかないため、強い量子効果を示す。 μ^+ SRの実験によりこの(H₂Mu)⁺のミュオンスピン緩和率が得られているが、これまでの理論計算では(H₂Mu)⁺の構造をH₃⁺と同じ正三角形と仮定し、またミュオンの大きな量子効果が充分に取り込まれていないためミュオンスピン緩和率の理論値は実験値を大きく見積もりすぎている。本研究ではこの問題を解決するための精密計算を行った。

(H₂Mu)⁺は5つの粒子から成るが、電子の質量は μ^+ やpと比べて十分小さいので断熱近似を用いて電子の運動を分離した。電子のつくる断熱ポテンシャルは非経験的分子軌道法を用いて計算した。 μ^+ の量子効果を直接計算に取り入れるため、 μ^+ と2つのpの運動を分離せず断熱ポテンシャル上の3体問題として精密に計算し、(H₂Mu)⁺の基底状態と励起状態のエネルギー、平均粒子間距離等を計算した。

表1に示すように μ^+ は零点振動が大きいいため、(H₂Mu)⁺はp- μ^+ 間がp-p間よりも長い二等辺三角形の構造を持つことがわかった。この(H₂Mu)⁺の構造を用いて、基底状態でのpの核磁気モーメントによるミュオンのスピン緩和率を計算すると、(H₂Mu)⁺の構造を正三角形とした場合よりもミュオンスピン緩和率は減少したが実験値を説明できなかった。我々は準安定な励起状態が存在し、そこで軌道角運動量-スピン相互作用によりミュオンスピン緩和が起きると考え、各エネルギー準位間の遷移確率を計算した。

表1 基底状態の全エネルギーと粒子間距離

	E (a.u.)	$r_{N\mu}$ (a.u.)	r_{NN} (a.u.)
(H ₂ Mu) ⁺	-1.309	1.812	1.718
(D ₂ Mu) ⁺	-1.311	1.809	1.696
(T ₂ Mu) ⁺	-1.312	1.806	1.687
H ₃ ⁺	-1.323		1.726
D ₃ ⁺	-1.328		1.713
T ₃ ⁺	-1.330		1.709

 $r_{N\mu}$: 原子核 - μ^+ 間距離 r_{NN} : 原子核 - 原子核間距離図1 (H₂Mu)⁺の構造

Precise calculation of structures and transition rates of (H₂Mu)⁺ molecule
TOYA, Y., KINO, Y., KUDO, H., YOKOYAMA, K.

アンモニア中の正ミュオンの挙動

(東大理¹・高エネ研²) ○久保謙哉¹・西山樟生²

[緒言] 正ミュオン (μ^+) は、ビームとして物質中に入射し、短時間に熱化して停止し μ SR の測定対象となる。熱化したときの正ミュオンの化学形は停止媒体によって大きく異なり、裸の μ^+ や遊離のミュオニウム ($\text{Mu}=\mu^++e^-$) になる。化学形の分布は媒質の凝集状態にも依存し、特に水については融点前後で遊離のミュオニウムの収率が大きく変化することが知られており、水素結合と関連づけて議論されている。アンモニア (融点 195K、沸点 240K) は水に比して水素結合の弱い典型的な極性溶媒であるが、アンモニア中の正ミュオンの化学的挙動は明らかになっていない。またアンモニアは、アルカリ金属やアルカリ土類金属を溶解して溶媒和電子を形成する。正ミュオンがミュオニウムを形成するためには、媒質から電子を奪う必要がある。溶媒和電子のような浅く束縛された電子の存在がミュオニウムの収率に与える影響を検討するのにアンモニアは最適である。以前の報告以来、試料作成法や検出系を改良し、質の良いデータを得たので報告する。

[実験] 真空ラインを用いて液化アンモニア (99.999%) ボンベからのアンモニアを水酸化カリウムカラムと金属ナトリウムで水分と酸素を除去し、真空脱気を繰返して精製した。このアンモニアを直径 35mm のガラス球に導入して封じ切り試料とした。また適当量の金属ナトリウムをあらかじめガラス球に入れておいてからアンモニアを導入し、0.08(mol/mol)% および 1.5(mol/mol)% のナトリウムアンモニア溶液を調製した。ミュオン実験は高エネ研中間子施設の μ ポートの 60MeV/c の後方ミュオンビームを用いて行った。ミュオニウム回転を測定する際に特に問題となる残留磁場は、補正コイルを用いて $2\mu\text{T}$ 以下にした。試料のガラス球を発砲スチロール製の断熱容器にセットし、容器内に冷室素を流して温度制御し、液体状態および固体状態で μ SR スペクトルを測定した。

[結果と考察] どの試料についても液体状態 (230K) での横磁場回転スペクトルにはミュオニウムの信号は見られなかった。一方反磁性ミュオン (不対電子と接触相互作用していないミュオン) の収率は純粋なアンモニアで 0.66 であり、液体の水の 0.62 とほぼ同じであった。アンモニア中でミュオンラジカルの存在は考えにくいので、34%はいわゆる missing fraction である。反磁性ミュオンの収率は、Na0.08% では 0.83、Na1.5% では 1.0 つまり入射したミュオン全てが反磁性ミュオンとして観測された。以上の結果は溶媒和電子の存在が反磁性ミュオンの生成を促進することを示唆する。固体状態 (128K) の純粋なアンモニアでは明瞭なミュオニウムスピンの横磁場回転スペクトルが得られ (図 1)、ミュオニウムの収率は 0.18 となった。固化する時にナトリウムは排除され、どの試料でも同様の結果を得た。この値は氷でのミュオニウム収率 (0.52) より小さく、固体の飽和炭化水素などと類似の値である。またミュオニウムの信号は数 μs 以上続いており、固体アンモニア中のミュオニウムが比較的安定であることがわかる。本来的に液体アンモニア中でミュオニウムが生成しないのか、観測にかからない形となっているのかを含めて、今後スピン共鳴法等を併用して、温度依存性や、ナトリウム濃度依存性をより詳細に検討することを計画している。

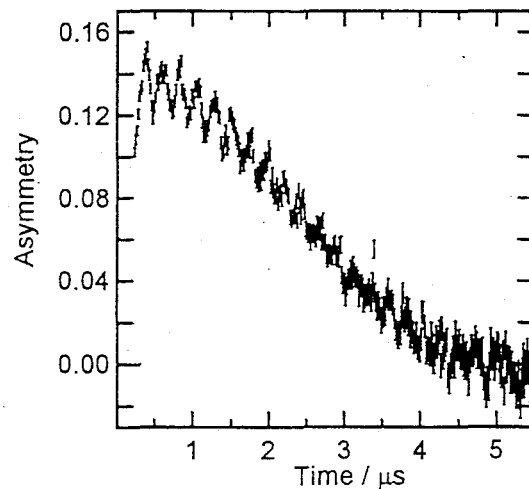


図 1. 固体アンモニアの μ SR スペクトル. 128K、横磁場 0.3mT.

H₂+D₂混合気体系における H から D へのパイ中間子転移過程

(京大原子炉・高エネ研¹・阪大院理²・新潟大理³・金沢大理⁴・阪大 RI セ⁵・
四日市大環境情報⁶) ○篠原 厚・三浦太一¹・横山明彦²・高宮幸一・金子哲也³・
荒木宏一²・真田 潤²・浜島靖典⁴・斎藤 直⁵・馬場 宏²・古川路明⁶

【はじめに】 負の粒子(π^- , μ^- , ...)が水素に捕獲されて生成する中間子水素原子 (π^-p) は、擬中性子として物質中を動き、より重い原子にその粒子(π^- , μ^-)を転移させる興味深い挙動をする。この転移過程は水素の同位体間でも起こり、基礎的実験系としてこれまで研究されてきている。TRIUMP の実験[1]では H₂+D₂系で D₂の高濃度領域において 32%の π^- 転移確率が観測されており、H₂O+D₂O系における H から D への転移確率より少し小さいことが報告されている。これらの比較は転移過程と巨大中間子分子仮説との関連からも興味深い。しかしながら、これまでの実験ではデータのばらつきが大きく、上記の定量的な考察には不十分である。そこで本研究では、より正確な転移確率を得ること、及び我々が以前同じ測定系で求めた H₂O+D₂O系[2]との比較を行うことを目的として、H₂+D₂系についてパイ中間子捕獲実験を行った。

【実験】 実験は高エネルギー加速器研究機構の 12GeV 陽子シンクロトロン・ $\pi\mu$ チャネルで行った。ガス試料はベリリウム製の高圧ガスチェンバーに詰めて、水素への核吸収(荷電交換反応)を示す $\pi^0(\rightarrow 2\gamma)$ イベントの測定を行った。測定方法はこれまでの π AX 実験[3]と同様である。測定試料は、H₂, D₂, 及び H₂+D₂(12-81%混合系で、45kgf/cm²(一部 15kgf/cm²)のガス圧で測定した。混合ガスの調製は分圧を指標に行い、混合比はガスクロマトグラフで H₂と D₂に対する感度の違いに基づいて決定した。

【結果と考察】 最終的な水素への捕獲率 W_H 、つまり生成されて転移過程を経なかった π^-p の生成確率は π^0 数から求められる。現象論的モデルに基づくと、 W_H は C (原子数の比 D/H) の関数として次の式で表される。

$$W_H = PQR = \frac{1}{1+C} \frac{1+\kappa C}{1+\kappa C + \Lambda C} \quad (1)$$

ここでは、HとDへの捕獲速度は等しいと仮定し、 $PQ=1/(1+C)$ とおいた。また、 κ と Λ は π^-p+d 衝突の際に起こる p による核吸収反応の速さ、及び d への転移速度に対応するパラメーターである。転移確率は $1-R$ に対応するので、実験的には $1-W_H(1+C)$ で表される。Fig. 1 に C に対する転移確率の変化をプロットした。式 (1) による解析の結果をこれまで報告されている値と併せて Table 1 にまとめた。我々の値は"World fit"に近いことが分かる。また、圧力による有意の差は見られなかった。今後、H₂O+D₂O系との比較も含め、転移機構に関する考察を試みる。なお、質量分析法による混合ガス試料分析の再評価も検討している。

Table 1. Transfer parameters in the present and previous works

	Present work	Weber et al. ^[1]	"World fit" ^[1]
Λ	0.50 ± 0.05	0.65 ± 0.07	0.45 ± 0.04
κ	0.92 ± 0.15	1.40 ± 0.22	0.93 ± 0.14
$\Lambda/(1+\kappa)$	0.35 ± 0.04	0.32 ± 0.03	0.33 ± 0.03

References

- [1] P. Weber, et al., Phys. Rev. A 41, 1 (1990).
[2] A. Shinohara, et al., Phys. Rev. A 49, 4221 (1994).
[3] A. Shinohara, et al., Phys. Rev. A 53, 1130 (1996).

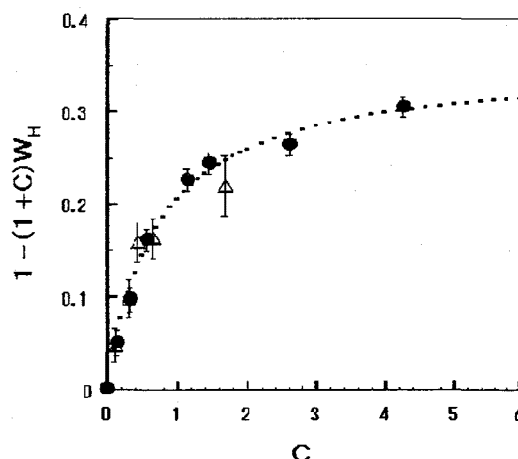


Fig. 1. Transfer probabilities $[1-(1+C)W_H]$ as a function of C. The close circles are the results for 45kgf/cm², and the open triangles for 15kgf/cm². The dotted curve presents the fit for eq.(1).

Negative pion transfer from hydrogen to deuterium in H₂+D₂ gas mixtures

Shinohara, A., Miura, T., Yokoyama, A., Takamiya, K., Kaneko, T., Araki, H., Sanada, J., Hamajima, Y., Saito, T., Baba, H., Furukawa, M.

陽電子消滅ドップラー幅相関測定法の有機金属錯体への適用
(東大原総セ・高エネ研) ○伊藤泰男・鈴木健訓

1. はじめに

陽電子消滅の主要な研究法、寿命測定（陽電子の位置の電子密度を測定）と運動量測定（消滅電子対の運動量を測定）の内、後者には二光子角相関測定法と消滅 γ 線ドップラー幅測定法がある。高い分解能を持つ角相関法は計数効率が低く測定も簡便ではないが、ドップラー幅測定法は逆に分解能が悪いが計数効率が極めて簡便であるために繁用される。S-パラメータが、格子欠陥に捕捉された陽電子状態やp-Psの形成確率などに関連させて理解することは実用の域に達している。

消滅 γ 線ドップラー幅測定は通常1台のGe SSDを用いて行われるが、陽電子源 ^{22}Na からの1.28MeV γ 線のコンプトン散乱や3光子消滅の成分が511.0keVの消滅 γ 線の裾野にノイズを与えるために、運動量の高い成分は観測しにくい。このノイズを除去する方法として、ドップラー幅相関測定法が生まれた。これは2つのGe SSDを直線上に相対して配置し、2光子消滅 γ 線の同時計数を二次元波高分析するものである。2つの消滅 γ 線のエネルギーは $E_{1,2}=m_e c^2 \pm cp_x/2$ (p_x は消滅対運動量のGe SSD間軸への射影で、測定すべき量)なので、二次元波高分布上の $E=E_1+E_2=2m_e c^2$ の断面($E_1(x)$ 軸、 $E_2(y)$ 軸と45°をなす直線上)を切り出すと、前記ノイズを避けてS/N比の高いドップラー幅スペクトル(2D-DBPA: 2D-Doppler Broadened Positron Annihilation Radiation スペクトルと呼ぶ)が得られる。

これによって消滅 γ 線の高運動量成分を観測することが出来るようになり、この高運動量成分から消滅電子の所属する元素を割り出すことが可能になる。これまで陽電子消滅法には不可能であると思われていた化学分析能力がここに期待されるに至る。陽電子消滅では陽電子やポジトロニウムがどこに居て消滅しているのかが分からない場合が多いのが大きな問題であるが、化学分析能力を利用してこれを解決することは重要である。ここではこのような化学分析能を期待した試みを報告する。

2. 結果

試料として2種類の金属錯体(金属フタロシアニン、金属アセチルアセトナート)を選んだ。金属フタロシアニンでは、2D-DBPAスペクトルは金属の種類に依存せず、(非金属)フタロシアニンのそれと同じであった。これによって、陽電子/ポジトロニウムは金属フタロシアニンの金属イオンの近くには居ないことが結論された。一方、陽電子/ポジトロニウムは窒素原子と消滅していることを示す知見が同時に得られた。金属アセチルアセトナートでは、2D-DBPAスペクトルは金属イオンに依存し、陽電子/ポジトロニウムは金属イオンと相互作用していることが結論された。金属フタロシアニンと金属アセチルアセトナートのこの明らかな差違は、陽電子の化学を理解する上で重要な材料である。我々の暫定的な解釈では、陽電子が引き起こす放射線化学的な挙動からこの2つの系での大きな違いが説明できると考えている。

Reference : P. Asoka-Kumar, *et al.*, Phys. Rev. Lett., 77(10), 2097-2100 (1996)

Coincidence Doppler Spectroscopy Applied to Organo-Metallic Complexes

Ito Y., Suzuki T.

Positronium trapped in free volume holes - study of the formation in extreme cases

○ Tomasz Goworek¹, Takenori Suzuki¹, Kenjiro Kondo¹, Eisaku Hamada² and Yasuo Ito³

¹ *High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba 305,*

² *Department of Accelerator Science, The Graduate University for Advanced Studies, Tsukuba*

³ *Research Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo, Tokai-mura, Ibaraki 319-11,*

In an early paper by one of us and coworkers [1] it was shown that in some organic crystals, like aromatic hydrocarbons, positronium is located in thermally activated centers and one can suppress totally the Ps formation by lowering the temperature. If the traps are thermally activated, their concentration should be proportional to $\exp(-H_v/kT)$, where H_v, T are: activation enthalpy and temperature, respectively. The enthalpy $H_v = E_v + pV_v$ contains the term dependent on pressure. Applying the pressure we can get, in principle, the same effect as lowering the temperature and thus, we can determine the trap volume. In this work we performed the measurements of positron lifetime spectra in biphenyl as a function of external pressure. We have observed that already at ≈ 0.1 kbar the intensity of long lived component and its lifetime drop to very low values. There are two possibilities to explain the effect:

- at ≈ 0.1 kbar a phase transition occurs, in new closely packed phase there is no sufficient space to accommodate the Ps atom, or
- at normal pressure we are very near the threshold of Ps formation; application of pressure reduces further the free spaces, which results in continuous lowering the o-Ps lifetime up to the moment when the trap volume is not sufficient to accommodate Ps atom.

In the case of biphenyl this second possibility seems to occur. The range of pressures at which intense positronium component exists proved too narrow to determine the trap volume. The intensity of long lived component does not tend to zero, but rather to the value of ≈ 7.5 %, with the lifetime of about 550 ps only. This component we tentatively ascribe to the impurities .

In the case of very large voids in the structure of solid it is necessary to account the location of Ps on the excited levels of particle in the potential well [2] which leads to diminishing the o-Ps lifetime with the increase of temperature. As an example of this dependence one can give the porous glass of Vycor type (in our case average pore diameter was ≈ 1.6 nm). However, it was found that the lifetime of long-lived component in Vycor glass follows well the extended Tao-Eldrup model for temperatures above 250 K only; at lower ones an unexpected rise of lifetime is observed.

[1] T.Goworek, C.Rybka, J.Wawryszczuk and R.Wasiewicz, *Chem.Phys.Lett.* **106** (1984) 482

[2] T.Goworek, K.Ciesielski, B.Jasinska and J.Wawryszczuk, *Chem.Phys.Lett.* **272** (1997) 91

【序】 光照射によるスピン状態の制御が可能な錯体は光機能性材料としても興味深く、LIESSTをはじめとする多くの現象が報告されている。我々もプルシアンブルー類似化合物において光照射によるスピン転移を含む分子内電子移動を利用した光誘起磁気転移などを報告してきたが[1]、光照射によりスピン転移を起こすさらなる戦略として、アゾ化合物のcis-trans光異性化などの構造変化を利用することが考えられる。これまで我々は、光異性化するアゾベンゼンを含むベシクル中にプルシアンブルーを複合化し、光照射によりその磁気特性を可逆に制御することにも成功しているが[2]、本研究では配位子として光異性化するアゾピリジンを用いた鉄(III)錯体を合成し、その光誘起スピン転移挙動を追跡することを試みた。その結果、配位子の光異性化に伴って室温においてもスピン転移挙動を観測することに成功した。

【実験】 光異性化配位子として二座配位子 t-azo(azobis(4-pyridine))を用いた。これと、主配位子である五座配位子 salten を組み合わせて、二核錯体 $[\text{Fe}_2(\text{salten})_2(\text{azo})](\text{BPh}_4)_2$ を合成した。磁気特性は SQUID により測定し、光照射前後の UV-Vis 吸収スペクトル、メスバウアースペクトルを透過法により測定した。光照射前後のメスバウアースペクトル測定の際には ^{57}Fe による試料の濃縮合成を行った。

【結果と考察】 合成した錯体 $[\text{Fe}_2(\text{salten})_2(\text{azo})](\text{BPh}_4)_2$ は、低温で低スピン状態、室温付近で低スピン-高スピンの平衡状態をとるスピントスオーバー挙動を示すことがわかる[3](図1)。光照射前には四極分裂の小さな2本ピーク ($\text{IS}=0.24 \text{ mm/s}$, $\text{QS}=1.02 \text{ mm/s}$, RT)のみが観測される(図2a)が、この錯体に200Kまたは室温において光照射を行うと、四極分裂の大きな Fe(III)(高スピン)に帰属される新たなピーク ($\text{IS}=0.89 \text{ mm/s}$, $\text{QS}=2.78 \text{ mm/s}$, RT)が観測される(図2b)。このことは、光照射により引き起こされた配位子の trans-cis 光異性化に伴う低スピン-高スピン転移が誘起されたとともに、構造の変化により高スピン状態が安定化したものと考えられる。さらにこのピークは、室温で数日放置しておくことにより消滅して再びもとのスペクトルに戻ることから、可逆反応であることもわかる(図2c)。

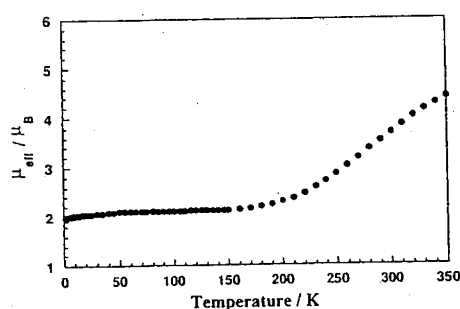


Figure 1. Temperature dependence of effective magnetic moments for binuclear iron(III) complex $[\text{Fe}_2(\text{salten})_2(\text{az})](\text{BPh}_4)_2$.

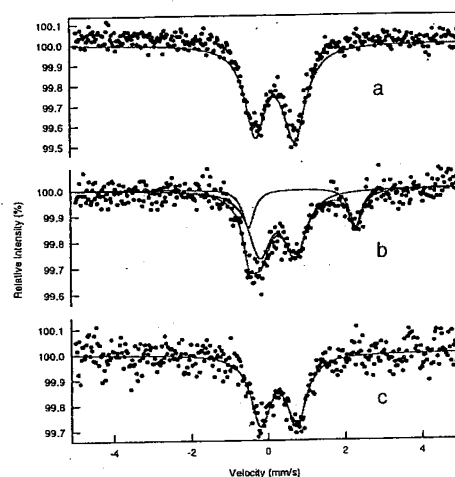


Figure 2. Mössbauer spectra for $[\text{Fe}_2(\text{salten})_2(\text{az})](\text{BPh}_4)_2$ at room temperature

(a) before illumination, (b) after illumination, and (c) after several days.

[1] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **272**, 704 (1996).

[2] Y. Einaga, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3745 (1999).

[3] S. Hayami, K. Inoue, S. Osaki, Y. Maeda, *Chem. Lett.*, 987 (1998).

スピנקロスオーバー鉄(III)錯体の LIESST 現象

(¹KAST・²東大院工) ○速水真也¹・栄長泰明²・藤嶋 昭²・
佐藤 治¹

<序論> 数多くのスピנקロスオーバー錯体が合成され、その磁氣的挙動も様々である。それらの多くは温度や圧力などの外的因子に依存してスピン転移挙動を示す。また熱的転移温度よりもさらに低い温度で安定な低スピン状態の d-d あるいは MLCT バンドに光照射することにより、定量的な光誘起 ¹A→⁵T 転移が起こる。この現象は“light-induced excited spin-state trapping”(LIESST)と呼ばれており、スピנקロスオーバー鉄(II)錯体において幾つか見出されている。最近、光分子スイッチング素子としてこのような LIESST 錯体が注目されているが、鉄(II)イオンにおいてのみ見出されており、その他の金属イオンを有するスピנקロスオーバー錯体においてはエネルギー障壁差あるいは結合距離の観点から不可能とされている。そこで今回その他の金属イオンにおいて LIESST 挙動を観測することを目的としている。

<実験> o-アミノフェノール(1.09 g, 10 mmol)の無水メタノール(30 ml)溶液にピリジン-2-アルデヒド(1.07 g, 10 mmol)の無水メタノール(30 ml)溶液を加えて 2 時間攪拌した。その混合溶液に過塩素酸第二鉄六水和物(2.2 g, 5 mmol)の無水メタノール溶液に 2,2'-ジメトキシプロパン(2 ml)を加えた溶液をゆっくりと加え、1 時間攪拌した後得られた結晶をろ過し乾燥させた。得られた鉄(III)錯体[Fe(pap)₂]ClO₄について X 線構造解析、磁化率、メスバウアースペクトルの測定を行った。

<結果と考察> 合成した鉄(III)錯体[Fe(pap)₂]ClO₄は温度に依存したスピנקロスオーバー挙動を示した。この錯体に対する有効磁気モーメントの値は 300 K で約 6.0 B.M.であり、低温で約 2.0 B.M.であった。この錯体は合成直後のサンプルは 268 K でスピン転移をするが、合成後 2 週間経ったサンプルは 150 K でスピン転移を示す。またこの 150 K でスピン転移を示すサンプルは緩やかに冷却すると低温で低スピン状態になるが、急冷すると高スピン状態のまま凍結し低温でも高スピン状態のままである。この凍結した高スピン状態は熱的に約 100 K で元のスピン状態へと戻る。したがって 100 K 以下の温度領域で高スピンあるいは低スピン状態をとることが可能であり、光照射によって低スピン状態から準安定高スピン状態へとスピン転移する可能性がある。実際に 100 K 以下の低スピン状態に光照射し磁化率測定を行った結果磁化の増加が観測された。そこで定量的な測定を行うためメスバウアースペクトルを測定した。低温におけるスペクトルはアイソマーシフト 0.11 mm/s、四極分裂 3.08 mm/s の低スピン状態に帰属することができ、そのサンプルを光照射することによりアイソマーシフト 0.44 mm/s、四極分裂 1.13 mm/s の高スピン種が観測された。また温度を 150 K に上昇するとアイソマーシフト 0.12 mm/s、四極分裂 3.09 mm/s の低スピン状態へと戻ることが確認できた。

現在までスピנקロスオーバー鉄(II)錯体以外は不可能とされてきた LIESST 現象であるが、鉄(III)錯体における LIESST 挙動が初めて観測された例となった。またこの LIESST 挙動が鉄(III)錯体において初めて観測された要因はその構造にあると考えられる。この構造は三座配位子が二つ配位した六配位八面体構造をとっており、この三座配位子が分子間でπ-π相互作用をしており、その距離は約 3.5Å である。この分子間相互作用により分子同士が強く影響を受け協同効果を生じた。このように分子のデザインをある程度コントロールすることができれば鉄(II)錯体だけでなく、その他の金属錯体でも LIESST 挙動を観測することが可能となることがわかった。

First Light Induced Excited Spin State Trapping for Iron(III) Complex

Hayami, S., Einaga, Y., Fujishima, A., Sato, O.

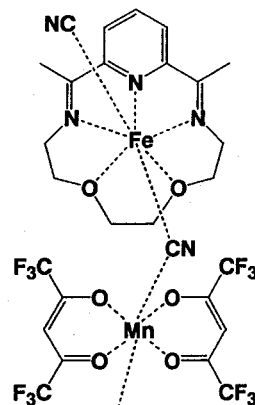
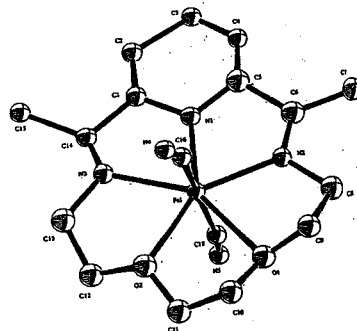
マクロ環配位子を有する LIESST 鉄(II)錯体の新展開

(KAST・²東大院工・³東理大・⁴工芸大) ○速水真也¹・栄長泰明²・石川由美子³・甲斐雅裕⁴・藤嶋 昭²・佐藤 治¹

〈序論〉 光応答性分子磁石の構築はプルシアンブルー類似体のみ現在までのところ成功を収めている。したがって新しい概念で新規光応答性分子磁性体を構築することは現在最も重要な課題の一つであり、光磁気メモリ素子としての開発が飛躍的に発展し、次世代の機能性物質として適用されることが期待できる。今回新しい概念で新規光応答性分子磁石を構築することを目的として実験を行った。用いた錯体は鉄(II)スピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ で LIESST 挙動を示すことを最近見出した。この錯体は低温で光照射することにより低スピン状態($S=0$)から高スピン状態($S=2$)へとスピン転移しスピンが生じる。この錯体と別の錯体を組み合わせ次元性を持たせることにより、LIESST 現象を利用した新規光応答性分子磁石を構築することが可能である。

〈実験〉 塩化第一鉄四水和物(4.0 g, 20 mmol)、2,6-ジアセチルピリジン(3.3 g, 20 mmol)、1,2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン(3.0 g, 20 mmol)を水(50 ml)、メタノール(200 ml)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (2.0 g, 10 mmol)の混合溶液に加え、17 時間還流した。その溶液を約半分まで濃縮した。この溶液を水(100 ml)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (1.0 g, 5 mmol)、 NaCN (20.0 g, 0.408 mol)の混合溶液に加え、約半分まで濃縮し析出した結晶を濾過した。この結晶を水とメタノールの混合溶媒から再結晶した。またそれぞれの一次元錯体については $[\text{Fe}(\text{L})]$ あるいは $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]$ などの錯体とメタノール溶媒中で反応させた。また得られた単核鉄(II)錯体 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、多核錯体 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})]$ あるいは $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2][\text{Mn}(\text{hfac})_2]$ について X 線構造解析、磁化率、メスバウアースペクトルなどの測定を行った。

〈結果と考察〉 合成した鉄(II)錯体 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ は温度に依存したスピנקロスオーバー挙動を示した。この錯体に対する有効磁気モーメントの値は 300 K で約 5.0 B.M.であり、低温で約 0.0 B.M.であった。この 150 K でスピン転移を示すサンプルは緩やかに冷却すると低温で低スピン状態になるが、急冷すると高スピン状態のまま凍結し低温でも高スピン状態のままである。この凍結した高スピン状態は熱的に約 130 K で元のスピン状態へと戻る。したがって 130 K 以下の温度領域で高スピンあるいは低スピン状態をとることが可能であり、光照射によって低スピン状態から準安定高スピン状態へとスピン転移する可能性がある。実際に 130 K 以下の低スピン状態に光照射し磁化率測定を行った結果磁化の増加が観測され、LIESST 挙動を示した。この LIESST 錯体の構造解析を行った結果、五座配位マクロ環内に鉄(II)イオンがあり軸位に上下からシアノ基が二つ配位した構造である。この構造的特徴を利用して一次元多核錯体を構築することを試みた。その結果 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})]$ や $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2][\text{Mn}(\text{hfac})_2]$ などの組成を有するものを合成することができた。また錯体 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2][\text{Mn}(\text{hfac})_2]$ は温度に依存するスピנקロスオーバー挙動を示し、転移温度は約 100 K であった。この錯体に低温で光照射することにより磁化の増加が確認された。このような多核錯体でスピン転移を示す化合物は珍しく、さらに LIESST 挙動を示すことを確認した。



Molecular Magnets with Photofunctional Molecular Building Blocks

Hayami, S., Einaga, Y., Ishikawa, Y., Kai, M., Fujishima, A., Sato, O.

ソーダ石灰ガラスを用いた有害重金属の固定

(九大理, 宇部高専物質工,¹ 九大特殊排水,² 福大工³)西田哲明, ○瀬戸基司, 久富木志郎,¹ 宮地 治,² 有賀俊文,² 松本泰國³

1. はじめに

研究施設などから排出される重金属のスラッジをソーダ石灰ガラスに熔融させ、「重金属廃棄物ガラス」を調製した。XRD および ^{57}Fe メスバウアースペクトルの測定から局所構造を明らかにし、浸出実験からガラス固化が廃棄物処理に有効であることを実証した。

2. 実験

試薬特級の Na_2CO_3 , CaCO_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 および Al_2O_3 を精秤し、混合後 1400°C で 1 時間熔融し氷水で急冷することにより $17\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{CaO} \cdot 65\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ガラス(wt%)を調製した。九州大学特殊排水処理施設で生成した重金属水酸化物スラッジ(乾燥させたものを使用)とこのガラス片を重量比 1:9 で混合し、電気炉中 1350°C で 1 時間熔融後、急冷により「重金属廃棄物ガラス」を調製した(これを試料 A とする)。同様の方法で清涼飲料水用のガラスビンからも「重金属廃棄物ガラス」を調製した(試料 B とする)。浸出実験はスラッジ、試料 A 及び試料 B を pH3.5 の模擬酸性雨($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3=1:1$)に浸し、 25°C で ~ 690 h 攪拌後、鉄と亜鉛を原子吸光法により定量した。メスバウアースペクトルの測定には 10 mCi の ^{57}Co (Pd) 線源と $\alpha\text{-Fe}$ (基準物質)を用いた。

3. 結果と考察

Fig. 1 には浸出実験の結果を示す。この図から Zn^{2+} の溶出量はスラッジ \gg 試料 A $>$ 試料 B の順となり、スラッジよりも「重金属廃棄物ガラス」の方が化学的耐久性が高く、有害重金属が溶出しにくいことがわかる。ガラスビンを用いて作成した試料 B (Δ) の化学的耐久性は更に高くなっている。これは清涼飲料水用ガラスビンの SiO_2 含有量が多いためと思われる。XRD およびメスバウアースペクトルの測定から、有害重金属スラッジ中には多くの非晶質物質の他に少量の水酸化鉄($\gamma\text{-FeOOH}$)結晶が存在していることがわかった。Fig. 2 にスラッジ、ソーダ石灰ガラス、試料 A および 11kGy の γ 線を照射したソーダ石灰ガラスのメスバウアースペクトルを示す。Fig. 2(d) では、ソーダ石灰ガラス中の Fe^{3+} の一部が γ 線照射により Fe^{2+} に還元されている。西田らはこれまで、ガラス骨格を構築する鉄は γ 線照射により還元され、骨格の隙間に存在する鉄は酸化されることを明らかにしている。¹ 本研究では鉄が還元されることから、鉄を初めとする多くの有害重金属が Si(IV) の位置に存在していると結論される。ガラス骨格中に存在する重金属は共有結合により酸素と強く結合しており、骨格の隙間に存在する重金属よりも溶出しにくいと考えられる。このように、有害重金属を長期間安全に保存するためにはガラス固化が有効であり、ガラスごみを再利用することが可能である。

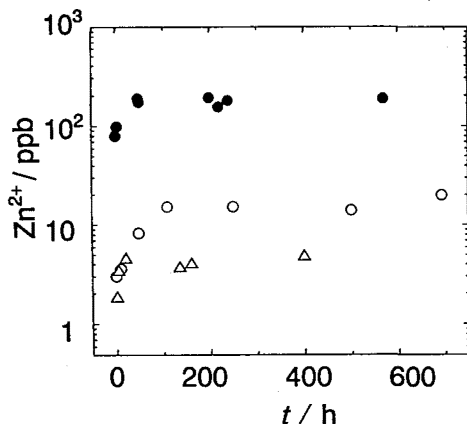


Fig. 1. Concentration of Zn(II) dissolved into the acid rain simulant (pH 3.5) at 25°C ; (●) sludge, (○) sample A, (Δ) sample B.

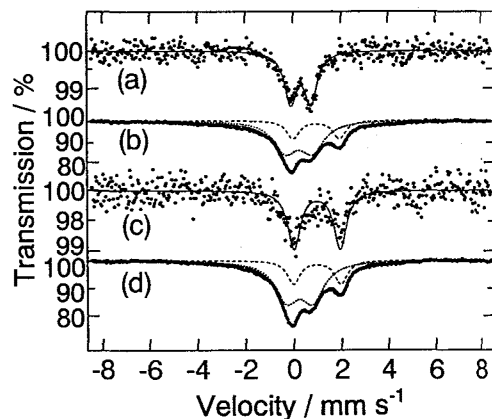


Fig. 2. Mössbauer spectra of (a) sludge, (b) soda-lime glass, (c) sample A and (d) soda-lime glass irradiated with the γ rays of 1.1×10^4 Gy.

参考文献

- (1) Homonnay, Z., Music, S., Nishida, T., Kopelev, N.S. and Vértes, A., "Mössbauer Spectroscopy of Sophisticated Oxides", Akadémiai Kiadó (Budapest), 1997, pp. 27-87.

Solidification of Hazardous Heavy Metals with Soda-Lime Glass

Nishida, T., Seto, M., Kubuki, S., Miyaji, O., Ariga, T. and Matsumoto, Y.

^{57}Fe メスバウアー、XRD および DTA を用いた アルミン酸塩ガラスの結晶化挙動

(九大理, 宇部高専物質工¹, お茶大理²)

○西田 哲明, 五島 健太, 久富木 志郎,¹ 玉置 豊美²

1. はじめに

アルミン酸塩ガラスは可視から赤外までの広い範囲で光透過性を有する光機能性材料である。アルミン酸塩ガラスでは、ガラス骨格を構築する四面体の Al(III) が四面体の Fe(III) と置換するため、¹ メスバウアースペクトルから材料評価が可能となる。このガラスを熱処理するとガラスマトリックス中にマイエナイト (mayenite: $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) とダイカルシウムフェライト (dicalcium ferrite: $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) の結晶微粒子が析出し、ガラスセラミックスとなる。^{1,2} ダイカルシウムフェライト結晶中では四面体の Fe(III) と八面体の Fe(III) が 1:1 の割合で存在し、スピンの向きが交互に配向するため反強磁性体となる。ガラスの熱処理温度が異なれば、ガラス相中に析出する結晶相の構造や物性に变化が見られると予想される。本研究では、アルミン酸塩ガラスを結晶化温度以上で熱処理するとブラウミラライト (brownmillerite: $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}$) が析出することを見出し、XRD と ^{57}Fe メスバウアースペクトルを用いて材料評価を行った。

2. 実験

試薬特級の CaCO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 及び Eu_2O_3 を精秤し、電気炉中 1650°C で 2 時間熔融後、氷水で急冷することにより $60\text{CaO} \cdot 32\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Eu}_2\text{O}_3$ で示されるアルミン酸カルシウムガラス(黒色)を調製した。 ^{57}Fe メスバウアースペクトルの測定は 10 mCi の $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$ 線源と $\alpha\text{-Fe}$ (基準物質) を用いて室温で行った。

3. 結果と考察

Fig. 1(a) にアルミン酸塩ガラスの ^{57}Fe メスバウアースペクトルを示す。異性体シフト (0.19 mm s^{-1}) と四極分裂 (1.29 mm s^{-1}) の値は、Fe(III) が歪んだ四面体を構築し、ガラス骨格を構築していることを示している。このガラスを 800°C と 860°C で 2000 min 熱処理したときのスペクトルを Fig. 1(b) と Fig. 1(c) に示す。外側の新たなダブルレットはマイエナイト中の Al(III) と置換した Fe(III) に帰属される。 890°C で熱処理した試料のスペクトルを Fig. 1(d) に示す。最も外側のダブルレットはブラウミラライトに帰属される。ブラウミラライトは $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{-xAl}_x\text{O}_5$ で示される固溶体 ($0 \leq x \leq 1.36$) のメンバー ($x=1$) で、Fe(III) と Al(III) が 1:1 の割合で存在する。Fig. 1(e) には CaCO_3 , Al_2O_3 および Fe_2O_3 を 1650°C で熔融後、徐冷することにより調製したブラウミラライト (セラミック) のスペクトルを示す。Fig. 1 から、熱処理温度が高くなると Fe(III) と Al(III) の置換がより効率的よく進行することが分かる。

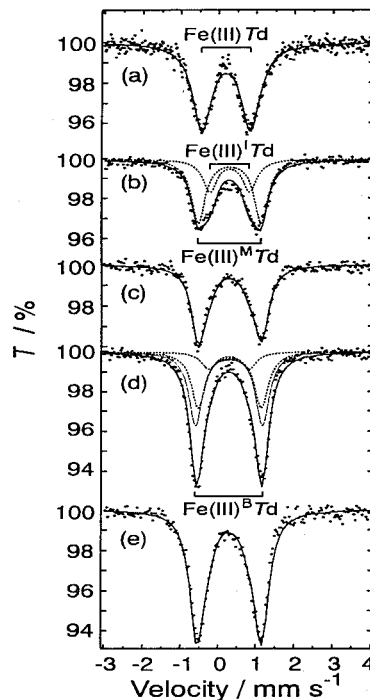


Fig. 1. ^{57}Fe Mössbauer spectra of (a) aluminate glass, glass-ceramics prepared by heat treatment for 2000 min at (b) 800°C , (c) 860°C and (d) 890°C . (e) Spectrum of brownmillerite.

参考文献

- (1) 藤田英一, 那須三郎, 西田哲明, 吉田 豊「メスバウアー分光入門 =その原理と応用=」アグネ技術センター (1999), 第4章 (pp. 169-266).
- (2) Nishida, T., Kubuki, S., Shibata, M., Maeda, Y. and Tamaki, T., *J. Mater. Chem.*, 7, 1801-1806 (1997).

Crystallization Behavior of Aluminate Glass Investigated by ^{57}Fe Mössbauer, XRD and DTA

Nishida, T., Goto, K., Kubuki, S. and Tamaki, T.

アルミン酸塩ガラスおよびガラスセラミックスの
 ^{151}Eu メスバウアースペクトル

(九大理, ハンガリー・エトボシュ大核化学¹⁾)

○西田 哲明, Klencsár, Z.,¹ Kuzmann, E.,¹ Vértés, A.¹

1. はじめに

希土類元素を含む酸化物の多くは蛍光材料や磁性材料として知られており, 材料科学や固体化学などの分野で盛んに物性研究が行なわれている. すでに実用材料として利用されている希土類酸化物も少なくない. これに対して, 酸化物ガラス中の希土類元素の化学結合や存在状態については研究例が少なく, 不明な点が多い. アルミン酸塩ガラスは可視から赤外までの広い範囲で優れた光透過性を有する光機能性材料であり, 耐熱性にも優れている.¹⁻³ 本研究では, 少量の Eu_2O_3 をドープしたアルミン酸塩ガラスとガラスセラミックスの ^{151}Eu メスバウアースペクトルの測定を行い, Eu(III) の存在状態を明らかにすることに成功した.

2. 実験

試薬特級の CaCO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 及び Eu_2O_3 を精秤し, 電気炉中 1650°C で2時間熔融後, 氷水で急冷することにより $60\text{CaO} \cdot 32\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Eu}_2\text{O}_3$ で示されるアルミン酸カルシウムガラス(黒色)を調製した. ^{151}Eu メスバウアースペクトルの測定には $^{151}\text{SmF}_3$ 線源を用い, 異性体シフトの基準物質としては EuF_3 を用いた.

3. 結果と考察

Fig. 1(a)にアルミン酸塩ガラスの ^{151}Eu メスバウアースペクトルを示す. ブロードなスペクトルの異性体シフト(δ)と四極分裂(Δ)の値はそれぞれ 0.91 mm s^{-1} と -1.83 mm s^{-1} で, 線幅(Γ)は 2.29 mm s^{-1} であった. δ の値が大きいことから, Eu(III)-O 結合の共有結合性がかなり強いことが分かる. 室温以下で測定したメスバウアースペクトルの面積強度と δ の温度依存性から得られたデバイ温度の値はそれぞれ 360 K と 320 K であった. デバイ温度の値は, 先に西田らが求めたガラス構造に関する基準値 (280 K)^{1,2)} よりも大きいことから, Eu(III) は四面体の Al(III) と置換し, 網目形成イオン(NWF)としてガラス骨格を構築していると結論される.

860°C で 2000 min 熱処理したアルミン酸塩ガラスの ^{151}Eu メスバウアースペクトルを Fig. 1(b)に示す. スペクトル全体の幅が狭くなり, ピーク位置も左側にシフトしている($\delta = 0.62$, $\Delta = -1.16$, $\Gamma = 2.12$). δ の値が減少することから, Eu(III)-O 結合の共有結合性が弱くなることが分かる. 860°C での熱処理ではマイエナイト結晶のみ析出するので,¹ マイエナイト結晶中では Eu(III)-O 結合の共有結合性がガラス相中よりも弱くなることが分かる. Δ の減少からは, EuO_4 四面体の対称性がかなり高くなることが分かる. これはマイエナイト結晶中に存在する Fe(III) とは逆の傾向を示す.

このように ^{151}Eu メスバウアー分光法は, ガラスおよびガラスセラミックスの状態解析に有効であり, 他の手法では得難い情報を得ることができる.

参考文献

- (1) 藤田英一, 那須三郎, 西田哲明, 吉田 豊「メスバウアー分光入門 =その原理と応用=」アグネ技術センター (1999), 第4章 (pp. 169-266).
- (2) Homonnay, Z., Music, S., Nishida, T., Kopelev, N.S. and Vértés, A., "Mössbauer Spectroscopy of Sophisticated Oxides", Akadémiai Kiadó (Budapest), 1997, pp. 27-87.
- (3) Kubuki, S. and Nishida, T., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 239, 303-307 (1999).

^{151}Eu Mössbauer Spectra of Aluminate Glass and Glass Ceramics
 Nishida, T., Klencsár, Z., Kuzmann, E. and Vértés, A.

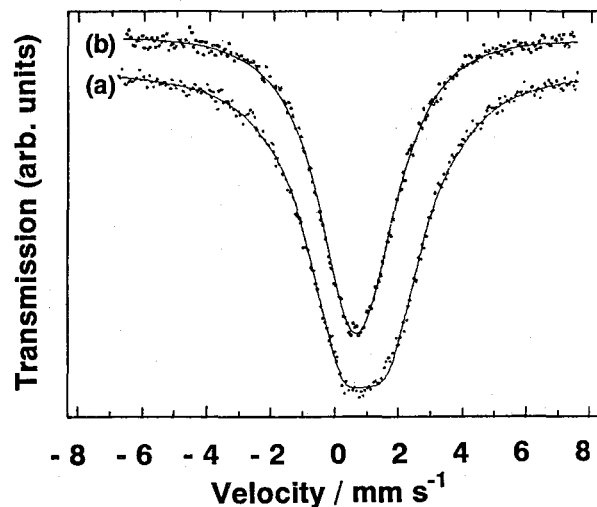


Fig. 1. ^{151}Eu Mössbauer spectra of (a) aluminate glass and (b) glass-ceramics prepared by heat treatment at 860°C for 2000 min .

成長期における亜鉛の欠乏が他の微量元素の挙動に
与える影響 (2)

(静岡大理)○吉田 努・釜谷恵実・若狭 仁・大山拓也・
岩間基訓・矢永誠人・野口基子・大森 巍

〔緒言〕

生体において亜鉛の存在量は微量元素の中では鉄に次いで多く、その必須性の高さから日々の亜鉛の摂取は不可欠である。亜鉛欠乏症としては性腺機能の低下、皮膚障害などがよく知られているが、最近では免疫不全や胎児への影響も注目されている。成長期は生体機能の維持と個体の成長が同時におこなわれる時期であり、この時期に亜鉛が欠乏すると成人(成獣)に比べ生体に大きな影響を与える可能性が高い。本研究では、成長期の様々な時期に亜鉛を欠乏させたマウスの各臓器・組織について、機器中性子放射化分析法を用いて元素の定量を行うことにより、亜鉛の欠乏が他の元素の体内挙動に与える影響を調べた。

〔実験〕

ICR 系の新生仔マウスを、①生後 3 日目から亜鉛欠乏群と対照群の 2 群に分けて 3 週間の飼育、②同 6 週間の飼育、③生後 4 週後から 3 週間の飼育、の 3 種類の比較実験をおこなった。いずれも亜鉛欠乏群には亜鉛欠乏餌およびミリポア水、対照群には対照餌およびミリポア水を与えた。①および②の授乳期において仔マウスは亜鉛欠乏餌を摂取した母マウスの母乳によって育ち、離乳後(生後 3 週間後)は仔マウス自身が亜鉛欠乏餌を摂取している。それぞれ飼育期間終了後、マウスの主な臓器・組織を摘出、凍結乾燥し、照射試料を作成した。熱中性子照射は立教大学 TRIGA-II 型原子炉または日本原子力研究所 JRR-3 でおこない、HP Ge 半導体検出器を用いて γ 線スペクトロメトリーをおこなった。

〔結果および考察〕

いずれの実験マウスにおいても亜鉛欠乏群では脱毛や成長障害などの亜鉛欠乏症状が認められ、授乳期から亜鉛を欠乏させたマウスでは死亡例が多数見られた。表 1 および表 2 は 3 種類の実験マウスの肝臓における亜鉛およびコバルトの濃度を表したものである。肝臓に関しては、いずれの実験マウスでも亜鉛欠乏群で、わずかに亜鉛の濃度の低下が見られた。一方、コバルトは、亜鉛欠乏群でその濃度が上昇する傾向が見られたが、生後 3 日目から 3 週間の実験をおこなったマウスと他の実験マウスとでは亜鉛欠乏群における濃度の増加率に差が認められた。この差は母乳中のコバルトと飼料中のコバルトの化学成分の違いによる可能性が考えられる。さらに、マンガン、鉄の濃度も有意な上昇が見られた。また亜鉛欠乏群では、骨と脾臓で亜鉛の濃度が有意に低下する一方、コバルト、マンガン、鉄の濃度に有意な上昇が認められた臓器・組織もあった。

Table 1 Concentrations (wet weight basis)
of Zn in liver of Zn-def. mice and control mice.

	Concentration of Zn / $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Zn-def. mice	Control mice
0 to 3 ¹⁾	26.4 ± 8.1	32.2 ± 4.9
0 to 6 ²⁾	26.1 ± 8.3	29.4 ± 3.1
4 to 7 ³⁾	25.6 ± 4.4	30.1 ± 2.1

Table 2 Concentrations (wet weight basis)
of Co in liver of Zn-def. mice and control mice.

	Concentration of Co / $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Zn-def. mice	Control mice
0 to 3 ¹⁾	0.113 ± 0.041	0.083 ± 0.018
0 to 6 ²⁾	0.300 ± 0.095	0.085 ± 0.009
4 to 7 ³⁾	0.253 ± 0.052	0.108 ± 0.033

¹⁾ 3-day old to 3-week old ²⁾ 3-day old to 6-week old

³⁾ 4-week old to 7-week old

Influence on the behavior of trace elements caused by Zn deficiency in growing period (2)

Yoshida, T., Kamaya, M., Wakasa, H., Ohyama, T., Iwama, M., Yanaga, M., Noguchi, M., Omori, T.

環境指標としての地衣類

(筑波大理工・国立科学博物館¹・筑波大化²)

○齋藤陽子・柏谷博之¹・池田龍一²・関 李紀²

1. はじめに

地衣類は生育環境の影響を受けやすく、地衣体中の元素濃度は直接環境レベルを反映し、また寿命が長いこと長期間の影響を観察することができる。本研究では、大気汚染や放射能汚染など環境汚染への地衣類の指標としての可能性を検討するため地衣類中の元素濃度の特徴を調べるとともに、放射性核種セシウム-137を測定し指標としての利用を試みた。

2. 実験方法

日本全国に広い生育分布を持つウメノキゴケ属(広義)、ハナゴケ属を(広義)を日本各地から採取した。採取した地衣類を標本にし、その一部を脱イオン水で洗浄し、凍結乾燥させ、粉末にし分析試料とした。粉末にした試料は約0.2gずつをポリエチレン袋に二重に封入し中性子放射化分析の試料とした。また、放射能分析の試料として約2gをプラスチック容器に封入した。

(1) 中性子放射化分析

照射は立教大学原子力研究所の原子炉 TRIGA IIで行った。測定は立教大学及び筑波大学の Ge(Li)半導体検出器とマルチチャンネル波高分析器からなるγ線スペクトロメトリーを用いた。元素の定量は比較標準試料を分析試料と同一条件で照射・測定する比較法により行った。

(2) 放射能分析

¹³⁷Csの測定は高純度 Ge(Li)半導体検出器を用いた。なお測定値は採取時の濃度に補正した。

3. 結果及び考察

地衣体中の元素濃度の特徴を調べるため中性子放射化分析により14の元素について定量した。その結果、多くの元素においてウメノキゴケ属はハナゴケ属より多い元素濃度を示すことがわかった。また同属内の比較では、ウメノキゴケ属、ハナゴケ属ともに同一地域で採取されたものはほとんど元素濃度が変わらなかったが、ウメノキゴケ属のカルシウムは種によって元素濃度に差が見られた。(図1)

また核実験などにより環境中に放出された放射性核種の地衣類の指標としての利用を検討するために地衣体中の¹³⁷Cs濃度を測定した。ウメノキゴケ属、ハナゴケ属で比較したところ、ハナゴケ属の方が高い含有量を示す傾向があった。またハナゴケ属を試料として日本各地の¹³⁷Cs濃度を測定したところ地域によって差が見られ、青森、山梨が高く、京都、広島、大分が低かった。(図2)

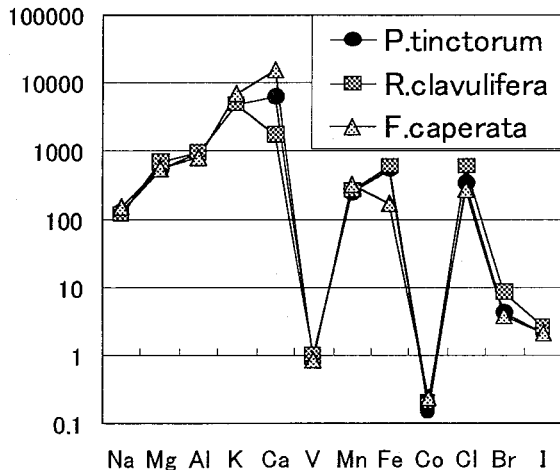


図1 兵庫県篠山町で採取したウメノキゴケ属の元素濃度

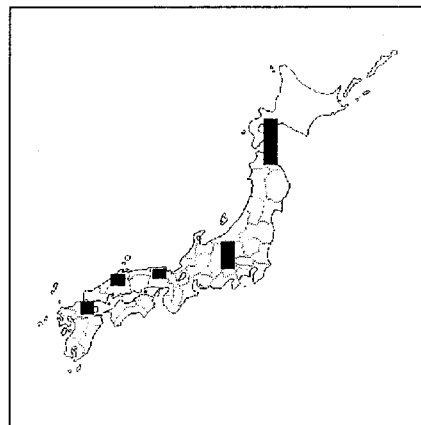


図2 ハナゴケ属を指標とした日本全国の¹³⁷Cs分布

Lichens as environmental indicators
Saito, Y., Kashiwadani, H., Ikeda, R., Seki, R.

大気浮遊粒子の熱中性子放射化分析- Cl/Na および Br/Na の季節変動 -
 (立教大・理, 立教大・原研*) ○ 泉水義大, 戸村健児*, 佐々木研一

1. 筆者らは都市部大気中浮遊粒子の人為的発生源として交通関連などと廃棄物焼却の比較の観点から東京都区部および埼玉県南部の大気中浮遊粒子の放射化分析を試みている¹⁾。今回幾つかの元素濃度の長期変動に関して新たな知見を得たので報告する。
2. 試料は前報同様に柴田科学 SP-15L sampler, Advantec A500A filter で粒径 10 μm 未満の粒子を採集し、立教大炉 RSR で核種寿命に対応して熱中性子放射化/冷却時間を選択し ORTEQ Ge-detector (計数効率 35% - 3×3 inch NaI(Tl)) を用いて非破壊分析した。標準試料には Br, Cl, K, Na, Sb, JB3, JG3 および Urban Particulate Matter (NIST) を用いた。
3. 図 1-a および b はそれぞれ Cl および Na の大気中濃度 (ng/m³) の長期変動である。横軸は'97 年 1 月を第 1 月とする相対月である。

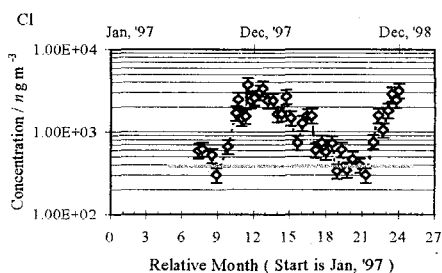


図 1-a. Cl 濃度の長期変動

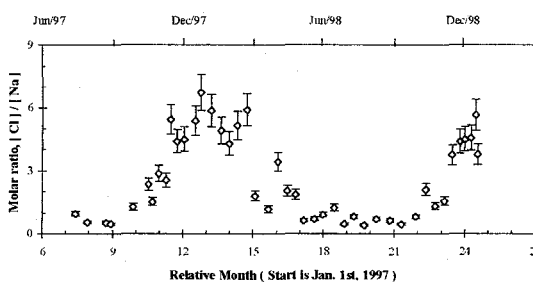


図 2. [Cl]/[Na] 比の長期変動

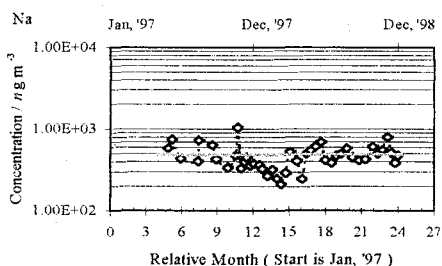


図 1-b. Na 濃度の長期変動

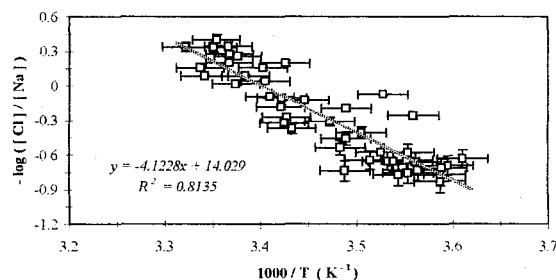


図 3-a. [Cl]/[Na] 比の Arrhenius プロット

モル比 [Cl]/[Na] をとると、夏季に谷 (モル比 ≒ 1) と冬季にピークをもつ明瞭な季節変動曲線を示す (図 2)。[Br]/[Na] の場合も同様である。[Cl]/[Na] および [Br]/[Na] を午前中の気温に関して Arrhenius プロットすると、比較的よい直線関係を得る (図 3)。晴雨あるいは風向風速の影響を必ずしも強く受けないことから、上記の季節変動は気温に大きく依存する現象と考える。¹⁾ 伊藤他, 72 回日本化学会春年会, 38 回大気環境学会; 泉水他, 42 回放射化学討論会。

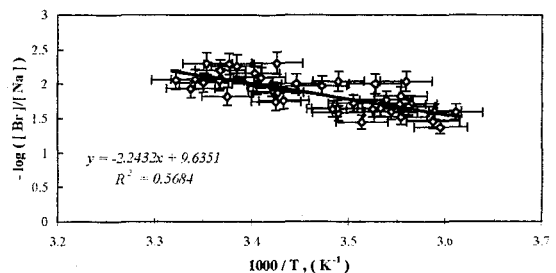


図 3-b. [Br]/[Na] 比の Arrhenius プロット

INAA of urban particulate matter in the south of Saitama – temperature effects on [Cl]/[Na] and [Br]/[Na] -
 ○ Sensui, Y., Tomura, K., Sasaki, K.

(金沢大院・医¹・理²)○広瀬由紀子・天野良平¹・鷺山幸信¹・羽場宏光・坂本浩²
(KEK) 榎本和義

<はじめに> 生体組織における無機元素の働きとその恒常性に関心がある。対象とする実試料は臓器の形状・重量は多様であるため、元素分析法として汚染や損失が最小限に押さえられ、かつ多元素の広い範囲に対応できる非破壊放射化分析法(IAA)が考えられる。本研究では標準試料及び実試料として週齢の異なるマウスの臓器試料に光量子放射化法(IPAA)及び中性子放射化法(INAA)を適用することで、両法での定量可能な元素とその定量値及び信頼性を検討した。

<実験> ①照射試料：標準試料は Bowen's Kale, NIST SRM-1577A Bovine Liver を使用した。実試料は週齢の異なる(1, 6, 53週齢)マウス(C57BL/6N)から個体毎に血液と6臓器(脳, 肝臓, 腎臓, 脾臓, 骨, 眼球)を摘出秤量し、減圧凍結乾燥して照射用とした。IPAAではMg定量の際に用いる²⁵Mg(γ, p)²⁴Na反応への妨害反応[²³Na(n, γ)²⁴Na]の寄与を見積もるために、高純度試薬NaCl, MgOを同時照射試料とした。②光量子放射化法：京都大学原子炉実験所(KURRI)の電子線加速器からの最大エネルギー22及び29MeVの制動放射線を用いた。試料は個別にAl箔で包んでスタックにして詰めた石英管を水冷却式照射台に置き、未転換電子の除去なしに2-4時間照射した。ただし、Ptコンバーターの後方に10mm厚のグラファイト板を置いた。③中性子放射化法：KURの圧気輸送管(Pn-3)にて5分、および黒鉛設備圧気輸送管(TC-pn)にて48時間照射した。④測定：照射直後あるいは適宜冷却させた後、KURRI及び金沢大RI施設の高純度Ge検出器を用いて γ 線スペクトロメトリーを行った。核種の同定は光電ピークエネルギーと半減期に基づき行った。

<結果と考察> 実際の試料につきIPAAでは臓器あたり最大で10元素(Ca, Na, Cl, Mg, Mn, Zn, Rb, Br, Mo, Sr), INAAでは11元素(短時間照射：K, Na, Cl, Mg, Zn, Br, 長時間照射：Fe, Zn, Rb, Se, Co), 一つの臓器につき最大13元素が定量できた。比較標準試料Bovine Liver及び実試料のIPAAとINAAの両法による結果のクロスチェックをすることで結果の確度と信頼性を考察した。

Fig. 1に各週齢のマウス一匹毎の腎臓中に含まれるMn濃度の変化をIPAAとINAAの結果で示した。結果がINAAとIPAAでは一致していないものがあり、この例ではIPAAの誤差が大きくさらなる検討を要するが、週齢間の比較では明らかな有意差があると云える。INAAの値による5匹の平均値および標準偏差で表現すると、1週齢マウスのMn濃度は 0.36 ± 0.04 ppmであり、6週齢になると 1.82 ± 0.60 ppmと急増し、53週齢では 1.25 ± 0.20 ppmに減少している。これは、Mnが成長期に大きな役割を果たすということを示しており、動物への金属投与実験の報告と併せて考えると興味深い。

講演では他の元素及び他の臓器の結果についても言及するが、本研究で示した放射化分析の確度および精度でも生物学的に新たな知見を与えうることが分かった。

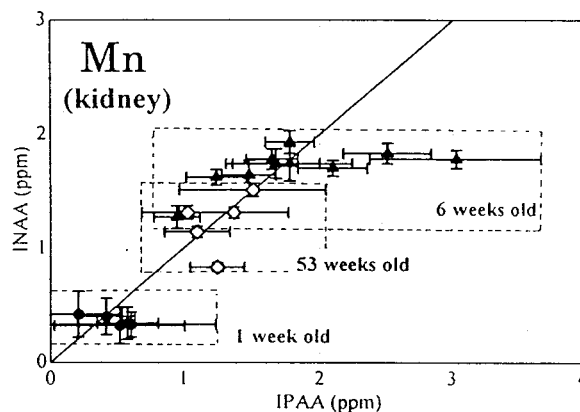


Fig.1 Mn concentration in kidney of mice of different ages as determined by IPAA and INAA

Photon and neutron activation analyses of inorganic elements in various mouse organs
Hirose, Y., Amano, R., Washiyama, K., Haba, H., Sakamoto, K., Masumoto, K.

ゲルマニウム検出器系の優れた検出感度は加速器を用いたインビーム実験での原子核構造研究において顕著に発揮されている。インビーム実験では大きな分岐を有するガンマ線の中から極微少なガンマ線に分岐を検出することにより極限状態の原子核に関する情報を得ることが可能となり超変形や高励起状態の研究に活用されている。この検出感度の高さに着目して中性子放射化分析により岩石試料中の微量元素の検出を試みた。一般に地質学的試料の中性子放射化分析では主要成分からの放射線が強く微量成分の検出には化学分離などが必要であるが、ゲルマニウム検出器系によって得られた2次元スペクトルにより非破壊で微量成分の検出に成功した。実験は地質調査所から配布され微量成分の定量がなされている標準岩石試料JB-1a(玄武岩)とJP-1(かんらん石)を用いて行った。原研原子炉JRR-4気送管で標準岩石試料約100mgを10分間照射した後にゲルマニウム検出器系GEMINIを用いてガンマ線測定を行った。GEMINIは12組のBGO結晶によるアンチコンプトンサプレサーを装備したゲルマニウム検出器から成っており、得られたガンマ線の同時事象は磁気テープ上に記録される。地質学的試料の中性子放射化分析では主要成分であるナトリウムやマンガンから生成される ^{24}Na や ^{56}Mn からのガンマ線が支配的であり微量成分からのガンマ線を測定するためには、これら核種からの影響を減ずるために化学分離を行ったり妨害核種の崩壊を待ってから長半減期の核種の測定を行っているが、本研究では照射試料を非破壊で測定して微量成分の検出を試みた。得られた2次元マトリクスから $\gamma-\gamma$ のコインシデンスを取り出し解析を行った結果2種類の標準岩石資料JB-1aおよびJP-1試料中に合計27元素を検出することができた。検出された元素はK, Sc, Ca, Fe, Ni, Co, Ga, As, Br, Ba, Cs, La, Ce, Eu, Sm, Gd, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Bi, Th(Pa), U(Np), Na, Mnである。この内UとThは娘核種のNpとPaを経由してそれぞれ観察された事を示す。臭素については ^{82}Br (図-1)を測定することができたが、JB-1aおよびJP-1では今までに臭素の含有量について報告されていなかった。また検出された元素の中ではJP-1中のEuがもっとも微量な成分でありその含有量は4ppbであった。

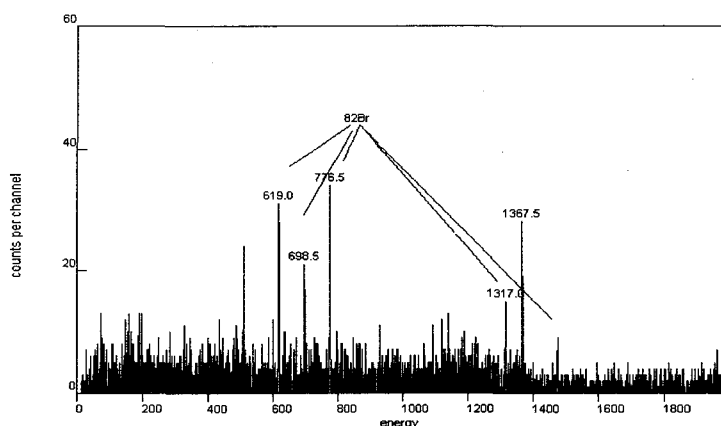


図-1

JB-1a試料の554keVのゲートスペクトル。 ^{82}Br から発せられた1317, 619, 698, 776keVのガンマ線がコインシデンスしている。

Application of array of germanium detectors for Analytical Chemistry

Hatsukawa, Y., Hayakawa, T., Toh, Y., Shinohara, N., Oshima, M.

高エネ研,1、東北大核理研,2、NTT ホトニクス研,3

○榎本和義,1 大槻 勤,2 伊藤 寛,1 鹿野弘二,3

【はじめに】

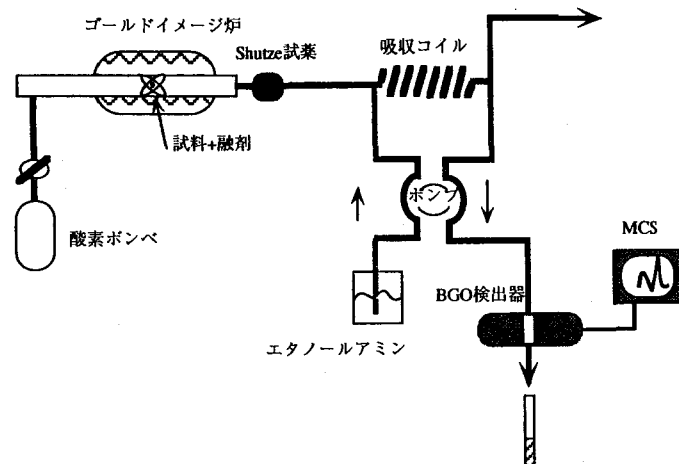
微量の軽元素の存在が半導体をはじめとする高純度材料の性質に大きな影響を与えることは知られており、最近では品質管理、品質保証の側面からも軽元素の正確な濃度が求められている。とくに材料中の軽元素の定量は加速器による放射化分析の特徴であり、化学状態に関係なくしかも高感度に行えることから放射化分析の利用が不可欠となっている。このため、より一層の簡便迅速な定量法の開発が必要とされている。

軽元素の分析では短寿命核種の迅速な分離、検出が必要とされる。化学分析の自動化にフローインジェクション法の果たす役割は大きくなってきていることから、放射化学分離の迅速化、簡便化のためにフロー法を組み込むことを検討してきている。今回は ^{11}C の分離法の検討および実際に鉄鋼中の炭素の光量子放射化分析に適用した結果について報告することにする。

【実験】

分離、捕集条件の検討： ^{11}C の分離を行うための助燃剤、燃焼温度、昇温速度、酸素流量、エタノールアミンの濃度、流量などについて最適条件を求めた。

炭素の定量：東北大原子核理学研究施設の電子ライナックにおいて、加速エネルギー 30MeV、平均電流 100 μA で 20 分間照射した。照射試料は図 1 に示す装置を用いて ^{11}C を分離・測定した。酸素流量は 0.2l/min とした。炭素から生成する ^{11}C はゴールドイメージ炉による燃焼法で CO_2 とし、エタノールアミン溶液 (75%) を 0.2ml/min の流速で流したガラス製コイル中を通すことで連続的に抽出した。抽出液は 2 台の BGO 検出器の間を通し、マルチチャンネルスケータで連続的に放射能測定した。

図 1. フロー法による ^{11}C の迅速分離検出

【結果】

炭素を燃焼分離する場合、これまで燃焼・沈殿分離・ろ過・放射能測定といった操作が必要であったのに対し、フロー法では 1) 燃焼から測定までが連続的に行える、2) 分離に要する液量も少量で済む、3) 毎回の器具洗浄の必要がない、というように迅速性、簡便性が向上することが確かめられた。また、MCS モードで捕集溶液中の放射能の経時変化を測定できるため、試料毎の燃焼の状況が観察できるという付加的利点もみられた。これは、核反応で生成した放射性炭素の試料内での状態を探るうえでも興味深い。

炭素の定量：日本鉄鋼協会製のチップ状およびディスク状の鉄鋼標準試料の炭素の分析を行った。BGO 検出器で得られた ^{11}C 放射能の連続測定して得られた結果と捕集した溶液を Ge 検出器で測定して求めた検量線はいずれも炭素量 0.5-10 μg まで良好な直線関係を示すことが確かめられた。また、照射後 1 半減期で、分離測定が完了できた。このことから、フロー法により迅速、簡便かつ高感度に炭素が定量できることが確かめられた。今後、窒素、酸素、フッ素等の分離、定量にも発展させていきたい。

Rapid separation and detection of ^{11}C and its application to activation analysis
MASUMOTO, K., OHTSUKI, T., ITO, Y., SHIKANO, K.

k_0 -中性子即発 γ 線分析法による Typical Japanese Diet 標準物質の多元素定量

(原研東海) ○松江秀明、米沢仲四郎

【はじめに】 近年、日本人の代表的な食事の標準試料(Typical Japanese Diet)が国立環境研究所(NIES)等で調製され、現在その共同研究が国内で実施されている。この標準物質では放射線被曝上重要な U、Th、Sr、Cs 等の微量元素のみならず、栄養学上重要な主成分軽元素の定量も必要とされる。中性子即発 γ 線分析法(PGA)は他の方法では分析が困難な H、B、N、S、P 等の軽元素の分析が可能である。また、演者らはこれまで比較標準試料を用いることなく、多元素定量ができる k_0 法による PGA (k_0 -PGA)の検討を行ってきた。 k_0 -PGA は内標準法に基づき、試料形状やマトリックスからの影響を受け難く正確な分析が期待でき、ビーム範囲を超える大型試料の定量も可能となる。一方、本法で求められるのは各元素の相対濃度のみであり、絶対濃度定量のためには他の方法で少なくとも 1 元素の定量が必要である。本研究では Diet 試料の主成分の1つである Cl を予め標準添加法で定量し、その値を基準とし k_0 -PGA により多元素定量を行うことで、NIES の Typical Japanese Diet 試料の分析に応用した。更に、分析値の評価は、比較法による分析値との比較、NIST の Typical Diet (SRM 1548a) 標準物質の分析により行った。

【実験】 **試料:** NIES の Typical Japanese Diet 及び NIST の Typical Diet を定められた方法で乾燥し、水分含量を測定後、以下の方法で各定量法の測定試料を調製した。1) 比較法: 標準物質約 0.1g をはかりとり、錠剤成型器により 1.3mmφ のディスク試料とした。2) 標準添加法: 標準物質 約 0.1g と塩化アンモニウム(5 ~ 30 mg)の任意の分量を乳鉢で混合し、錠剤成型器により 1.3mmφ のディスク試料とした。3) k_0 -PGA 法: 標準物質 約 1g をはかりとり試料とした。以上の試料を FEP フィルムに熔封し、測定試料とした。**即発 γ 線測定:** 中性子照射及び即発 γ 線測定は、日本原子力研究所の JRR-3M 熱中性子ガイドビームに設置された即発 γ 線分析装置を用い、ヘリウム雰囲気中で行った。**データ解析:** k_0 -PGA によるデータ解析は、既報に準じた [松江秀明、米沢仲四郎 第 42 回放射化学討論会予稿集、p.37(1998)]。

【結果と考察】 NIES の Typical Japanese Diet 及び NIST の Typical Diet の標準添加法による塩素の定量結果は、それぞれ 1.66 % 及び 1.28 % であった。この定量値に基づき、 k_0 -PGA により多元素定量を行った。 k_0 -PGA による予備分析結果と比較法による分析結果、NIST の認証値を Table に示す。NIES の Typical Japanese Diet では k_0 法と比較法による定量値は誤差の範囲内で一致した。また、NIST の Typical Diet では、 k_0 法の定量値は、認証値及び参考値に対して N、S を除き 6% 以内で一致した。一方、比較法の B、Cl の分析結果は k_0 法の値及び認証値よりも高い値となった。今後、更に測定データの詳細な解析を行い、N、S の認証値等とのずれ等の原因を検討する。

Table NIES の Typical Japanese Diet 及び NIST の Typical Diet (SRM 1548a) 標準物質の予備分析結果

	NIES Typical Japanese Diet (n = 5)		NIST Typical Diet (n = 3)		
	k_0 法	比較法	k_0 法	比較法	認証値
B ppm	3.42 ± 0.08	3.7 ± 0.4	4.19 ± 0.07	5.1 ± 0.4	(4.16 ± 0.04)
N %	10.2 ± 0.5		10.8 ± 0.6		(3.03 ± 0.31)
Na %	1.06 ± 0.02	1.04 ± 0.11	0.85 ± 0.01	0.86 ± 0.05	0.8132 ± 0.0942
S %	0.31 ± 0.04		0.29 ± 0.01		0.1928 ± 0.0150
Cl %	<<1.66>>	1.71 ± 0.07	<<1.28>>	1.49 ± 0.07	1.2078 ± 0.0356
K %	0.59 ± 0.01	0.56 ± 0.04	0.731 ± 0.006	0.77 ± 0.04	0.6970 ± 0.125

○ 参考値

Determination of multielements in reference material of Typical Japanese Diet by k_0 -PGA

MATSUE, H., YONEZAWA, C.

単結晶ケイ素中に熱拡散したホウ素の即発 γ 線線形(東大理¹・大同工大²・原研東海³)○久保謙哉¹・酒井陽一²・神保睦子²・米沢伸四郎³・松江秀明³

[緒言] 中性子捕獲即発 γ 線分析(PGA)の一環として $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ 反応によって生成する高速 ^7Li の放出する478keV γ 線のドップラー広がりスペクトルから、物質中のサブMeVオーダーの運動エネルギーを持つ荷電粒子の減速過程について我々は研究してきた。単結晶ケイ素表面に蒸着したホウ素薄膜をターゲットとすると、等方的な初期速度分布をもつ ^7Li が膜から飛び出し、ケイ素と空気という阻止能が大きく異なる媒質中を ^7Li が飛行するため、ドップラー広がりスペクトルは減速媒質の異方性を反映して非対称となる。これを利用して物質中のホウ素の深さ分布の情報を得ることを試み、初期的なデータを得たので報告する。

[実験] フッ酸処理により酸化膜を除去し、窒素中で乾燥させた単結晶ケイ素ウェハー(100)面にホウ素を50nm厚にスパッター蒸着した。ホウ素を熱拡散させるためにいくつかの条件で加熱処理したものを作成し試料とした。スペクトル測定は、日本原子力研究所東海研究所のJRR-3M炉中性子ビームホールにあるPGA測定装置を使用し、典型的には 1cm^2 の試料を大気雰囲気下で熱中性子束 $2 \times 10^7\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ で1時間測定した。

[結果と考察] 熱処理をしていない試料についての測定から、ホウ素が薄膜として蒸着されていることを確認した(図1(a))。空气中で300℃2時間加熱処理した試料については、 ^7Li のピークは全く認められず、ホウ素は試料から揮散したものと考えられた。一方、真空中で同様に加熱処理したものについては、ホウ素の揮散は認められなかった。ホウ素あるいはホウ素の酸化物に対して、300℃での蒸気圧は、高温からの外挿値では非常に小さく、通常の条件下で揮散するとは考えにくい。しかしさらに、常温で半年から一年以上空气中保存した試料についてもホウ素の存在が認められず、スパッター蒸着したホウ素は、空气中では何らかの化学形をとってケイ素表面から揮散することが確認された。

真空中で480℃2時間加熱処理した試料(図1(b))については、さらに1000℃8時間加熱処理してもホウ素は揮散しなかった(図1(c))。図のスペクトルは、中性子ビームと検出器それぞれに対して試料面を45度の配置にしたもので、図の高エネルギー側が空气中を飛行する ^7Li からの γ 線に、低エネルギー側がケイ素中からのものに対応する。図から480℃加熱ではピーク形状は変化せず(図1(a)と(b))、それに対して、図1(c)では、ピークの非対称性が小さくなっており、 ^7Li の空气中での減速過程の寄与が少なくなっている。これはホウ素がケイ素中に侵入・熱拡散したことを示唆している。今回のデータは、ホウ素の深さ分布の議論には耐え得ないが、今後はシミュレーションとの比較によって、この方法の物質中のホウ素の非破壊的な深さ分布分析への応用を試みる。

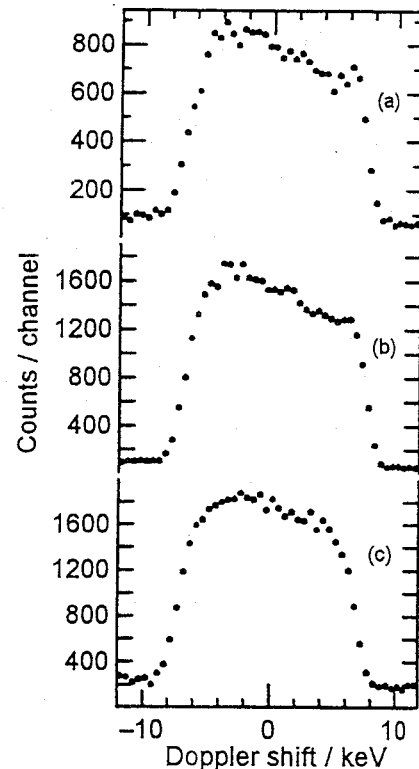


図1. ホウ素を蒸着したケイ素からの ^7Li の478keV γ 線のドップラー広がりスペクトル。(a)未処理、(b)真空中480℃で2時間加熱、(c)(b)をさらに空气中1000℃で8時間加熱したもの。

Neutron capture prompt γ -ray spectra of boron thermally diffused in silicon single crystals.

Kubo, M. K., Sakai, Y., Jimbo, M., Yonezawa, C., Matsue, H.

放射化学的中性子放射化分析法による高純度ケイ素の元素分析
(都立大院理・金沢大 LLRL*)

○永峯隆行・大浦泰嗣・海老原充・中原弘道・小村和久*

<はじめに>

これまで太陽系の元素存在度は、隕石の中性子放射化分析や太陽光球スペクトルの分光学的データなどの間接的なデータにより求められてきた。これまでのデータをまとめた経験則に基づく Suess Plot(質量数が奇数の核種の存在度変化)によると、セレン及び希土類元素領域で不連続性が見られる。そこで、より精確な存在度を得るために、2001年に衛星を打ち上げ、太陽系の元素存在度に近いと言われる太陽風を収集し、太陽の元素組成を直接測定するという探査計画が NASA を中心に進められている。そして、この太陽風の収集に用いられるのが、高純度ケイ素でできた捕集板である。本研究では捕集板として用いられる高純度ケイ素の評価を行った。放射化学的中性子放射化分析法により不純物、特にセレン及び希土類元素の濃度測定と太陽風の定量に必要な高純度ケイ素の面積の算出を行った。

<実験>

本研究に用いた試料は、MEMC 社製と Unisil 社製の 2 つの高純度ケイ素(直径 19mm、高さ 21 mm)で、まずこれらの試料を日本原子力研究所 JRR-3M において 25 日間中性子照射した。次に、酸によるエッチングを行い、試料の表面に付着した不純物を取り除いた。エッチング後、さらに、ヤスリにより表面を研磨した。その後、試料にセレンと希土類元素の担体を加え、酸により加熱しながら溶解・乾固した。そして、この残さからセレンと希土類元素を放射化学分離し、 γ 線スペクトロメトリーを行った。

<結果・考察>

ヤスリによる研磨後の γ 線測定から、試料内部の不純物は主に Zn, Co, Sb, Ag であることがわかった。化学分離したセレン及び希土類元素の放射能は東京都立大学 RI 研究施設における Ge 半導体検出器での 1 週間の測定では検出できなかったため、金沢大学低レベル放射能実験施設 (LLRL) において γ 線測定を行った。しかし、金沢大学 LLRL においても放射能を検出できなかったため、放射能の検出限界を算出し、その値から不純物含有量の上限值を求めた(表 1)。上限値と各元素の 2 年間の捕集量の推定値との比較から、Se, Eu, Tb の定量においては、どちらの高純度ケイ素を用いた場合も不純物が定量値に及ぼす影響は非常に小さいと言える。

次に、各測定施設の検出器の検出限界と推定誘導放射能(1cm²当りの各元素の 2 年間での推定捕集量の推定値を中性子照射した際に生成される誘導放射能の値)から分析に必要なとされる高純度ケイ素の最小面積を算出した。この最小面積の値と衛星に取り付けられる捕集板の面積(約 5000cm²)との比較から、本研究で対象にした元素 (Se, Gd, Eu, Tb) では Gd(7.6×10³cm²)を除く Se(18cm²), Eu(82cm²), Tb(6.3×10²cm²)が定量可能であることがわかった。

表 1: 不純物含有量の上限值及び捕集量推定値

元素 [定量に用いた核種]	MEMC 社製ケイ素 不純物含有量 [g/1cm ² ·100nm]	Unisil 社製ケイ素 不純物含有量 [g/1cm ² ·100nm]	推定捕集量 [g/cm ²]
Se[Se-75]	<1.4×10 ⁻¹⁸	<1.5×10 ⁻¹⁸	6×10 ⁻¹⁵
Gd[Gd-153]	<1.3×10 ⁻¹⁸	<1.2×10 ⁻¹⁸	6×10 ⁻¹⁷
Eu[Eu-152]	<4.8×10 ⁻²¹	<3.8×10 ⁻²¹	2×10 ⁻¹⁷
Tb[Tb-160]	<1.5×10 ⁻¹⁹	<1.3×10 ⁻¹⁹	1×10 ⁻¹⁷

* 理論計算から高純度ケイ素に打ち込まれる太陽風の深さは 100nm 以下

Elemental analysis in high purity Si metal by RNAA

Nagamine, T., Oura, Y., Ebihara, M., Nakahara, H., Komura, K.

光量子放射化分析法と中性子放射化分析法を併用した隕石の分析

(都立大院理・東北大核理研*)

○瀬戸口美奈・大浦泰嗣・海老原充・中原弘道・大槻勤*

【はじめに】

これまで隕石の分析には中性子放射化分析法(NAA)が重要な役割を果たしてきた。NAA と光量子放射化分析法(PAA)では、同じ元素でも違う核種が生成するために同一試料を用いて両分析法を適用できる。分析に供する事が出来る量が限られる隕石試料の場合、同一試料で異なる分析法が適用できると非常に都合がよい。本研究では、光子照射の後再び中性子を照射し、PAA と NAA を併用した場合の有効性や問題点を検討した。

【実験】

粉末試料約 50mg と妨害反応補正用の高純度試薬をアルミ箔で包んでペレット状にした。それをビーム強度補正用の金箔と共に石英管に封入し、東北大学原子核理学研究施設(核理研)の電子線型加速器を用いて最大エネルギー 30MeV の制動放射線で照射した。誘導放射能の測定を行い、光子照射 47 日後に同じ試料をポリエチレン管に詰め替えて立教大学原子力研究所 TRIGA II 原子炉を用いて中性子照射した。核理研での照射時間は 30 分、4 時間、立教原研での照射時間は 100 秒、30 分、6 時間である。光子照射 30 分、中性子照射 100 秒照射した試料は直ちに、その他は約 1 日後から γ 線測定を行った。

【結果と考察】

PAA では 17、NAA では 23、合わせて 31 の元素を定量する事が出来た。Allende 隕石の定量結果と定量限界の一部をそれぞれ表 1 と表 2 に示す。表 1 の元素濃度は文献値とほぼよく一致しているが、PAA による Mn が 2 倍ほど大きいのは、Fe からの妨害反応の補正がうまく出来ていないためと思われる。表 2 より NAA の定量限界は PAA と同等かそれより低いことがわかる。しかし、Mn では PAA の方が

良い。NAA で定量に用いる ^{46}Sc , ^{51}Cr , ^{58}Co , ^{65}Zn は光子照射でも生成し、試料内に残っていたため、これらの寄与 (Allende 隕石の場合それぞれ 1.0%, 5.6%, 16%, 18%) の補正が必要であった。また、光子照射によって生成した ^{54}Mn と中性子照射により生成した ^{72}Ga の光電ピークのエネルギーがほぼ等しく、Ga 定量の際に補正が必要だが、 ^{54}Mn の放射能が強すぎて補正を行う事が出来なかった。補正が出来ないものもあるが、2 つの分析法を組み合わせる事によってより多くの元素を定量する事が可能であることがわかった。

表 1 Allende 隕石の元素濃度

元素	PAA	NAA	文献値
Ca(%)	1.77±0.08	1.73±0.12	1.86±0.05
Cr(%)	0.320±0.016	0.326±0.002	0.364±0.003
Mn(%)	0.214±0.002	0.142±0.003	0.145±0.003
Fe(%)	26.6±6.3	24.8±1.3	23.7±0.1
Co(ppm)	682±46	678±4	662±6
Ni(%)	1.33±0.06	1.50±0.01	1.35±0.02

表 2 Allende 隕石の定量限界

元素	PAA		NAA	
	核種	定量限界 (ppm)	核種	定量限界 (ppm)
Ca	^{47}Ca	930	^{49}Ca	508
Cr	^{51}Cr	32.3	^{51}Cr	1.85
Mn	^{54}Mn	2.79	^{56}Mn	15.5
Fe	^{56}Mn	964	^{59}Fe	293
Co	^{58}Co	1.35	^{60}Co	0.36
Ni	^{57}Ni	21.0	^{58}Co	21.3

Elemental Analysis of Meteorites by the Combination of Photon Activation Analysis and Neutron Activation Analysis

SETOGUCHI, M., OURA, Y., EBHARA, M., NAKAHARA, H., OHTSUKI, T.

DETERMINATION OF HALOGENS IN METEORITE AND GEOLOGICAL SAMPLES BY RADIOCHEMICAL PHOTON ACTIVATION ANALYSIS

(Graduate School of Sci., Tokyo Metropolitan Univ.,¹ Laboratory of Nuclear Science,
Tohoku Univ.²) o Sk. A. Latif,¹ Y. Oura,¹ M. Ebihara,¹ H. Nakahara,¹ and T. Ohtsuki²

In order to precisely determine halogens in meteorite and geological samples, we have developed a radiochemical photon activation analysis (RPAA) procedure which allows us to simultaneously determine four halogens in a single sample. About 100 mg of each sample was doubly wrapped with a pure aluminium foil of 0.0125 mm thick and shaped into a pellet of 10 mm in diameter. These samples were sealed into a quartz tubes with Au foils on both sides of the samples as a flux monitor. Powdered samples and reference standards were simultaneously irradiated for 2-6 h by bremsstrahlung of $E_{\max} = 20$ MeV or 30 MeV at the 300 MeV electron linear accelerator of Tohoku University. The samples were subjected to radiochemical procedures for halogens immediately following irradiation. The irradiated samples were transferred into Ni crucibles, in which known amount of halogen carrier solutions had been taken and heated to dryness on a hot plate. The samples were fused with NaOH, the fused cake was dissolved in water and the hydroxied precipitate was separated from the supernatant solution. About 3 ml of 6% Na₂SO₃ solution was added to the supernatant solution and the solution was neutralized by adding HNO₃. The Al(OH)₃ precipitate was discarded and the supernatant was saved for further procedures of halogens. About 2 ml of CaCO₃ was added to the supernatant solution. The precipitate was treated for F and the supernatant was saved for Cl, Br and I separation. Fluorine was precipitated as CaF₂ and it was dissolved by adding 6M HNO₃ and H₂O and then NH₃ was added to precipitate Ca²⁺ as Ca(OH)₂. The supernatant was discarded and the precipitate was repeated in this step several times and finally CaF₂ was collected on a filter paper and fixed with a book tape for gamma-ray measurement. After F separation I, Cl and Br were separated sequentially. Iodine was finally precipitated as PdI₂. Chlorine and Br were finally precipitated as AgCl and AgBr, respectively, and collected together on a filter paper for gamma-ray measurement.

The time required for the chemical separation of four halogens is about 50 min. The average chemical yields were ~60%, ~75%, ~70% and 60% for F, Cl, Br and I, respectively. The detection limits obtained by this method under present experimental condition for F, Cl, Br and I are ~91 ng/g, ~8.8 µg/g, ~0.3 µg/g and ~15 ng/g, respectively. The analytical results for the Allende meteorite standard powder are shown in Fig. 1. The halogen data for the meteorites and terrestrial rocks studied here are in agreement with 'good' literature values.

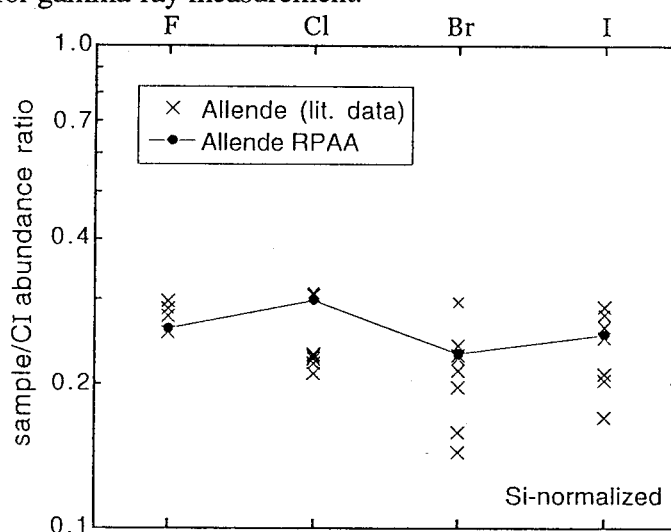


Fig. 1. Comparison of analytical results for Allende meteorite sample with lit. values.

DETERMINATION OF HALOGENS IN METEORITE AND GEOLOGICAL SAMPLES BY RADIOCHEMICAL PHOTON ACTIVATION ANALYSIS

Sk. A. Latif, Oura, Y., Ebihara, M., Nakahara, H., and Ohtsuki, T.

中性子及び光量子放射化分析による異種産地の食用スパイス及び豆の微量元素定量

(原研・金沢大理¹・パキスタン原研²)○宮本ユタカ, 坂本 浩¹, Jamshed H. Zaidi², 中西 孝¹

1. はじめに 必須・毒性微量元素が生体に果たす役割について研究する上で、微量元素の年間摂取量の評価、特に主となる摂取源の食物について元素分析を行うことは重要である。そこで食品中の微量元素の濃度を定量するために、日常的に食される豆類や食用部位が多様にわたるスパイスについて、異なる産地及び種類のものを集め中性子および光量子放射化分析(NAA, PAA)を行った。得られた結果から、植物の種類および産地で元素濃度や濃度分布にどのような違いや特徴があるのかを検討した。

2. 実験方法 食用豆 8 種類 16 試料, スパイス 18 種類 32 試料, 合計 48 試料は粉末ならびに冷凍乾燥したものを除き, Milli-Q 水で汚れを除去して減圧乾燥を行った後, 外からの汚染が入らないようにして粉碎した。中性子及び光量子照射は京都大学原子炉実験所の原子炉と電子線 LINAC で行い, 比較標準試料には植物標準試料と試薬から調製した標準試料を用いた。また, 一部の試料については中性子, 光量子照射後にそれぞれ希土類元素および Ni の化学分離を行い, 定量した。

3. 結果と考察 いくつかの種類について 2, 3 の異なる産地による元素濃度を比較すると, その違いは 2 倍以内であった。ginger, garlic, onion, red pepper では例外的に 10 倍以上の濃度差を示す元素がいくつか存在したが, 定量した産地数が十分ではないので, 土地や水など産地による違いは明確にならなかった。また, 同じ種類について比較した文献値¹は産地によるばらつきの範囲内に収まったが, Sb などいくつかの元素においては目立って系統的な不一致があった。これについては, 本研究の結果も文献値も微量元素濃度で種類の特徴を一般的に述べるだけ十分な数の分析を行っていないので, 両者の分析結果の差を説明することは難しい。

定量したスパイスと豆のそれぞれについて元素の濃度レベルや濃度範囲を検討するため, 図 1 に代表例を示すように濃度を対数で表現したヒストグラムを作成した。図は濃度の対数で 0.2 毎に区切り, 文献値を破線で示した。また, 部位や種類による違いについても検討するためにこれらを区別して示した。定量した元素の中で K, Mg, Zn はスパイス, 豆の種類, 産地を問わず濃度の分布幅が狭く, 10 倍の範囲内に収まった。Rb, Cs はそれよりも若干広く分布し, 40 倍の範囲内であった。植物にとって必須元素である Ca, Mn, Fe 等ではスパイスの場合, 分布幅は 70-100 倍であるが, Br, Na, Ba, La では 3 桁にわたって広く分布している。図には示していないが, 豆の元素濃度分布範囲はスパイスのものよりも低い位置にあり, Ca, Mn, Sb, Fe でもスパイスの分布の下半分に位置する。全体的に言って豆の方がスパイスよりも元素濃度が低い。これは豆とスパイスの組成の違いが影響しているものと思われる。元素間の濃度相関性については, 部位によって相関性に強弱はあるが Na-Cl, Ca-Sr, Al-Sc-Fe-La では相関性が高い。

本研究で分析したスパイスと豆の種類や産地はその違いによる微量元素濃度の変動を議論するには十分な数ではないが, 元素濃度には桁で変動幅があり, 成分表に記載されているような代表値で年間摂取量を議論するのではなく濃度範囲で示す必要があると言える。

[参考文献] 1: 鈴木泰夫編; 食品微量元素含有表, 第一出版(1993), 香川芳子; 四訂食品成分表, 女子栄養短大出版部(1998) など

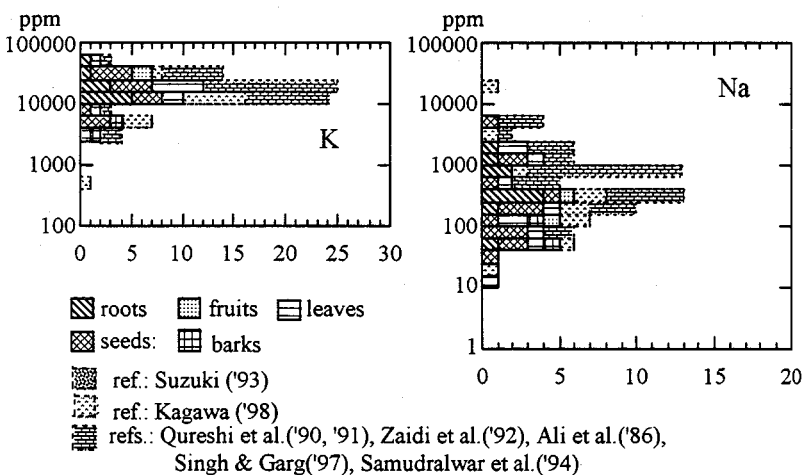


図 1 部位で分類したスパイス中の元素濃度分布

Minor and Trace Elements Determination of Food Spices and Pulses of Different Origins by NAA and PAA.

Miyamoto, Y., Sakamoto, K., Zaidi, J. H., Nakanishi, T.