

【緒言】核医学分野で、 α 核種 ^{211}At を用いた標的アイソトープ治療は、新しい癌治療法として注目されている。ところが At の化学的性質は良く理解されておらず、溶液中の化学種さえ良く分かっていなかった。我々の先行研究¹⁾で薄層クロマトグラフィー (TLC) による At の分析法を確立し、 At 溶存化学種が、 At^- 、 AtO_3^- 、 AtO_4^- であることを明らかにした。さらに還元剤の存在下では、揮発性化学種を生成することが示唆された。本研究では、これら At 溶存化学種の組成が、酸化還元剤の濃度によってどのように変化するかを詳細に調べ、揮発性化学種の生成機構を探究した。

【実験】原子力機構タンデム加速器において $60 \text{ MeV } ^7\text{Li} + ^{209}\text{Pb}$ 反応で放射性核種 $^{209,210,211}\text{At}$ を製造し、簡易乾式蒸留分離法によって無担体 At トレーサー水溶液を作成した²⁾。この At 水溶液から濃度の異なる酸化剤 ($6 \times 10^{-6} - 6 \times 10^{-3} \text{ mol/L KIO}_4$) と還元剤 ($1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1} \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_3$ 、9.1% - 28.6% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を含む水溶液を調製した。調製した水溶液 $5 \mu\text{L}$ を用いて、シリカゲルを固定相、50%エタノール水溶液を移動相として TLC 分析を行った。展開後 TLC プレート上の放射能分布をイメージングプレート (IP) によって画像化した。

【結果、考察】図に還元剤 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の一部結果を示した。TLC の IP 二次元画像から、移動率 R_f の関数としてクロマトグラムを求めた。還元剤を加えていない水溶液 (0%) では、 At^- 、 AtO_3^- 、 AtO_4^- 、すべての化学種が存在した。還元剤添加により、大きい酸化数の AtO_4^- (VII) が、より小さい酸化数の AtO_3^- (V)、 At^- (I) に還元された。ところが還元剤添加量が増加しても、 AtO_3^- (V) が At^- (I) に完全に還元されず、 At^- (I) とともにその放射能強度は小さくなった。

水の存在下でのシリカゲルの酸化作用により、溶存 At 化学種が酸化されることが確認されている¹⁾。この酸化作用と N_2H_4 の還元作用が競合することで、 AtO_3^- (V) と At^- (I) 間の化学平衡において揮発性化学種 At^0 (0) の生成確率が増加し、 At^0 が揮発することを示唆する。

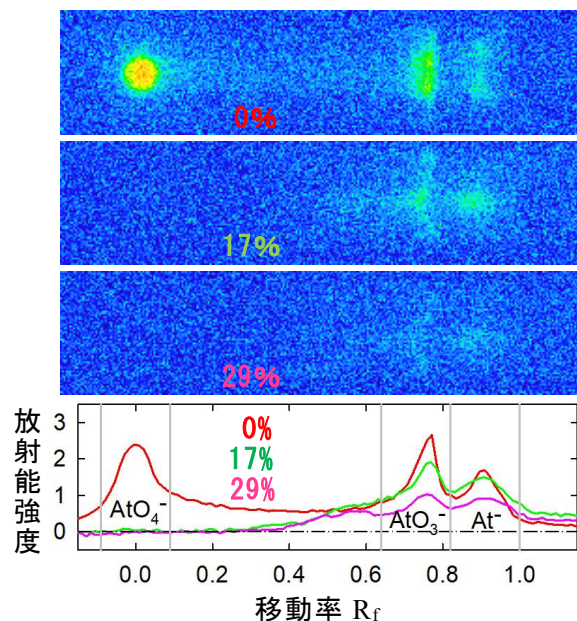


図 TLC 分析結果: TLC の IP 二次元画像とクロマトグラム $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 重量濃度依存性

参考文献

- 1) I. Nishinaka et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. 318 (2018) 897-905.
- 2) I. Nishinaka et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. 304 (2015) 1077-1083.

Dissolved and volatile astatine species: Dependence on concentrations of oxidizing and reducing reagents
NISHINAKA, I., HASHIMOTO, K., SUZUKI, H.

アスタチン-211 標識金ナノ粒子の安定性評価

(阪大放射線機構¹、阪大院理²、阪大院医³)○角永悠一郎¹、黄栩昊²、張子見²、兼田加珠子¹、大江一弘³、寺本高啓¹、下山敦史²、樺山一哉²、豊嶋厚史¹、篠原厚²、深瀬浩一²

アスタチン-211 (^{211}At) が放出する α 線は、高いがん殺傷効果を持ち、飛程がヒト細胞数個分と短い^{Ref. 1)}。そのため、 ^{211}At をがん細胞選択的に集積させることが出来れば、周囲の正常細胞を傷つけることなくがん細胞のみを効率的に殺傷できる。また ^{211}At は半減期が 7.2 時間と比較的短く、投薬後速やかに体内から放射線源が消失する。そのため、通院による治療が可能であり、がん患者の生活の質 (QOL) の向上が期待できる。我々は、金ナノ粒子をキャリアとして ^{211}At をがん細胞へ輸送することを計画した^{Ref. 2)}。金ナノ粒子は、がん細胞周囲の新生血管に集積する特徴を持つ (EPR 効果: Enhanced Permeability and Retention Effect)^{Ref. 3)}。そのため、全身転移がんの治療にも効果が期待できる。

我々はまず、金ナノ粒子の合成を行った (Figure 1)。出発原料 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に対し、加熱条件下、クエン酸ナトリウム、クエン酸、アスコルビン酸を加え、30 nm の金ナノ粒子を得た。その後に、金ナノ粒子の表面を PEG (polyethylene glycol) によって修飾した。次に、金ナノ粒子の ^{211}At 標識化を検討し、水溶媒中 5 分というわずかな時間で標識化が完了することを確認した。得られた ^{211}At -金ナノ粒子に対し、マウスの血漿中、37 °C で安定性評価を行った。その結果、24 時間後でもほとんどの ^{211}At が金ナノ粒子に担持していることを確認した。現在は、マウスを用いた動物実験を行うべく準備をすすめている。

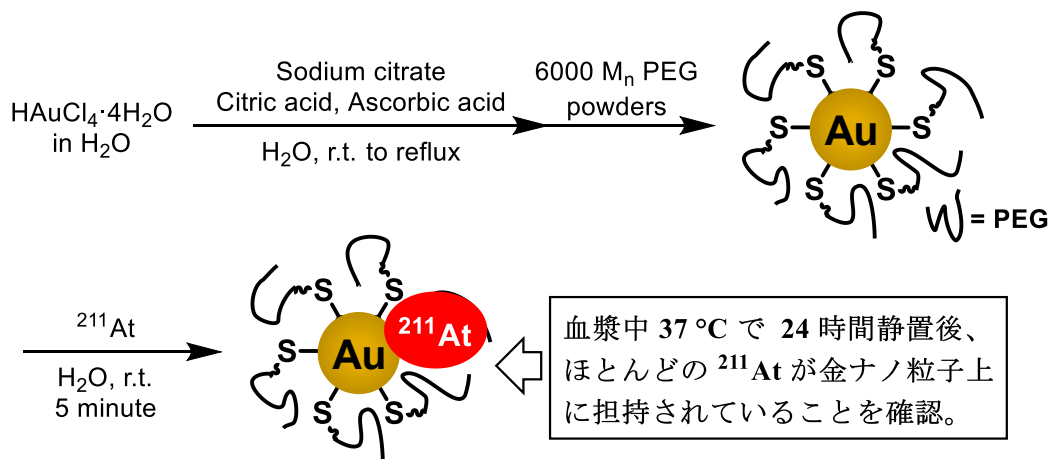


Figure 1. ^{211}At -金ナノ粒子の合成および、安定性評価。

References 1) (a) Wilbur, D. S. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 246. (b) Corson, D. R. *et al. Phys. Rev.* **1940**, *58*, 672–678. (c) Zalutsky, M. R. *et al. Curr. Radiopharm.* **2011**, *4*, 177-185. 2) Bilewicz, A. *et al. RSC Adv.* **2017**, *7*, 41024–41032. 3) Mijakovic, I. *et al. Int. J. Mol. Sci.* **2018**, *19*, 1979-1994.

Stability Evaluation of Astatine-211 Labeled Gold Nanoparticles

Kadonaga, Y., Huang, X., Zhang, Z., Kaneda, K., Ooe, K., Teramoto, T., Shimoyama, A., Kabayama, K., Toyoshima, A., Shinohara, A., Fukase, K.

Zn/Cu 熱分離法を用いた医療用放射性 Cu-64,67 の製造開発

(千代田テクノル¹、量研機構²、原子力機構³)○太田朗生^{1,2}、川端方子^{1,2}、
本村新^{1,2}、本石章司^{1,2}、佐伯秀也^{1,2}、橋本和幸²、塚田和明^{2,3}、初川雄一²、
永井泰樹¹

【緒言】新たな医療用 RI として、診断も可能ながん治療用 RI である ^{67}Cu 、PET 診断用 RI の一つとして ^{64}Cu が着目されている。¹⁾ 我々が提案・研究している加速器中性子利用 RI 製造法では、質量数が異なる Zn ターゲットを利用することで、同一の分離精製法により ^{64}Cu と ^{67}Cu を製造可能である。まず、3段階の湿式分離精製法による ^{67}Cu 製造法を確立した。²⁾ 前回の発表では、更に大量の ^{67}Cu 製造及び半減期の短い ^{64}Cu 製造へ適用可能な分離法として、Zn と Cu の蒸気圧差を利用した熱分離法についての報告を行った。本発表では前回の結果を基に、Zn の酸化を防ぎ、且つ昇華率を上げるため、密閉性と強力なポンプへの改良を行い、内部の真空度がより高くなる Zn/Cu 熱分離装置を製作した。その装置を用いた試験について報告を行う。

【実験】密閉度の高いステンレス製真空容器と吸引力の高いターボ分子ポンプに改良した熱分離装置を製作した。事前に熱分離精製により試料中に存在する不純物 Cu を除去した天然 Zn 金属ペレット試料約 10 g に中性子を照射し（東北大学 CYRIC サイクロトロン）、 $^{68}\text{Zn}(n,x)^{67}\text{Cu}$ 反応 ($x=n,p, d$) で ^{67}Cu を製造した。また、同時に生成する ^{65}Zn を Zn のトレーサーとして利用した。照射後試料は電気炉内に設置し、減圧下において加熱した。加熱された Zn 金属は気化し、電気炉内を低温領域へ移動、析出する。この間、CZT 半導体検出器を用いて試料から放出されるガンマ線のリアルタイム測定を行った。

【結果】加熱分離試験前後の Zn 試料を入れていた試験管での Zn 重量変化を下表に示す。旧型では装置内の真空度が不十分なことが原因で、昇華せずに残る Zn が見られたが、新型ではほぼ全ての Zn が昇華した。並びに、加熱前後の ^{65}Zn の放射能測定を実施したところ、加熱前 1.2 MBq あった ^{65}Zn が加熱後残渣には検出限界以下であった。また、放射能測定の結果、Zn 試料を入れていた試験管には ^{67}Cu が 95%程度残っていた。このことから新型分離装置による分離性能を確認する事ができた。なお、本研究の一部は、JSPS 科研費 JP16K10374 の助成を受けたものです。

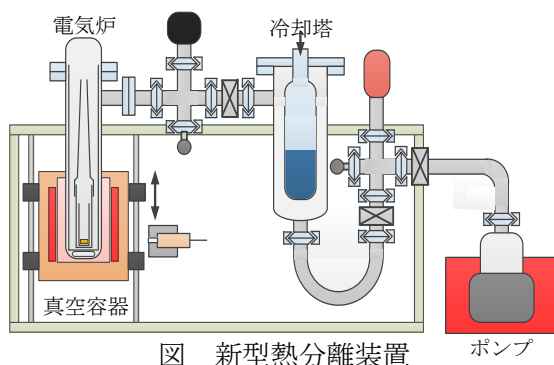


表 旧型・新型分離装置の Zn 昇華能力の比較

	試料重量		Zn 昇華率
	加熱前	加熱後	
旧型	5.036 g	0.205g	96 %
新型	10.843 g	<0.01 g	>99 %

参考文献

1) S. M. Qaim, Nucl Med Biol 44, 31 (2017)

2) Y. Sugo et. al., J. Phys. Soc. Jpn. 86, 023201 (2017)

Production method development of ^{67}Cu using thermoseparation for cancer therapy. OHTA, A., KAWABATA, M., MOTOMURA, A., MOTOISHI, S., SAEKI, H., HASHIMOTO, K., TSUKADA, K., HATSUKAWA, Y., NAGAI, Y.

3A04

大型二次イオン質量分析装置を用いた微小ウラン粒子の同位体比分析

○富田涼平¹、江坂文孝¹、安田健一郎¹、鈴木大輔¹、宮本ユタカ¹

(日本原子力研究開発機構 安全研究センター¹)

【緒言】 日本原子力研究開発機構の保障措置分析化学研究グループでは保障措置環境試料分析の能力向上のために、新型の二次イオン質量分析(SIMS)装置(1300-HR³, CAMECA)を導入した。従来の SIMS 装置を用いたウラン同位体比分析では測定対象粒子の近くに存在する不純物(Pb, Al, Fe 等)が分子イオン妨害を引き起こし、不正確な同位体比を示す問題があった。この問題を解決するために分析計を大型化した Large-Geometry(LG)-SIMS 装置を用いて、これらの分子イオン妨害の低減を図った。また、環境試料中のミクロンサイズのウラン粒子から十分な二次イオン強度を得つつ、分子イオン妨害を効果的に分離できる最適な分析条件を求める必要があった。本研究は実際の保障措置分析の要求に耐えうる最適な LG-SIMS 装置の分析条件の決定を目的とし、ウランに対する代表的な分子イオン妨害を分離できる質量分解能、二次イオン強度と二次イオンのピーク形状の関係を調べた。

【実験】 ウラン粒子の SIMS 分析における代表的な分子イオン妨害のひとつに PbAl⁺(質量数:234、235)が挙げられる。この分子イオンを U⁺から分離するには計算上で 2741 の質量分解能が必要となる。この質量分解能を目標とし、十分なウランの二次イオン強度が得られる条件を求めた。一次イオンビーム強度を一定にし、質量分解能を決定する入口、出口スリットの幅をそれぞれ変更して質量分解能、二次イオン強度とフラットトップ幅の変化を観察した。図1は入口、出口スリットの組み合わせとフラットトップ幅、最大二次イオン強度の関係を示しており、入口スリット 200 μm、出口スリット 500 μm の時に最も良好なピーク形状が得られることがわかる。また、各組合せにおける質量分解能を図2に示す。図1で最も良好であった組み合わせが示す質量分解能は 2560 であり、目標とした PbAl⁺を

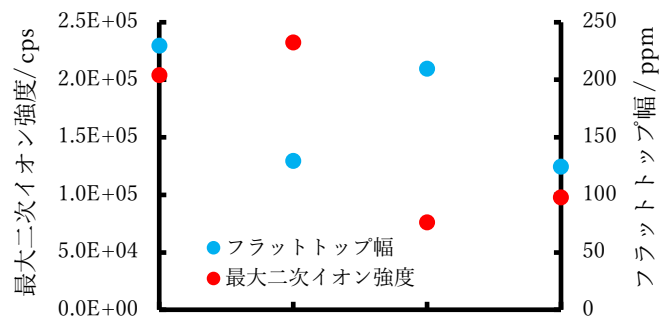


図1: 各スリット幅とフラットトップ、最大強度の関係

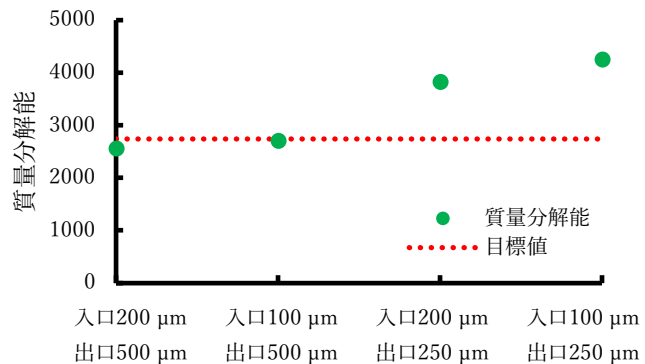


図2: 各スリット幅と質量分解能

ほぼ分離することができる。残りの三つの条件では質量分解能は要求を完全に満たしているが、二次イオン強度の損失が大きい、またはフラットトップ幅が確保できないといった問題が見られた。LG-SIMS 装置を用いることで、従来の装置では分離することができなかった分子イオン妨害を概ね分離しつつ、良好な測定が可能であることがわかった。本発表には、原子力規制庁から委託を受けて実施した「保障措置環境分析調査」の成果の一部が含まれる。

Isotope ratio analysis of micron sized uranium particle by Large Geometry Secondary Ion Mass Spectrometry instrument.

Tomita, R., Esaka, F., Yasuda, K., Suzuki, D., Miyamoto, Y.

3A05

下限数量以下の Ge-68/Ga-68 ジェネレーターによる放射化学実験プログラムの開発現況

(理研名誉研究員¹, 元北里大理², 量研機構放医研³, 武蔵大基礎教育セ⁴, 根津化研⁵)○野崎正¹, 新澤和裕², 永津弘太郎³, 薬袋佳孝^{4,5})

【緒言】 Ge-68/Ga-68 ジェネレーターには核医学分野で強いニーズがあるため、加速器を用いて計画的に製造されている。親核種 Ge-68 (半減期 271 日)は EC 壊変で娘核種 Ga-68 (半減期 67.7 分, β - γ , EC)となる。両者には放射平衡が成立し得るので、ミルキングにより無担体の Ga-68 を継続的に得ることが出来る。このような核的性質並びに放射化学的性質に着目し、Ge-68/Ga-68 ジェネレーターの科学教育の場での活用の可能性を開拓、探求することとした。本研究では、特に、下限数量(この場合、100kBq)以下のジェネレーター利用に着目した。野外も含めた様々な教育現場での利用を対象を広げて教育利用の可能性を検討することとした。

【実験ツール開発】 ガリウムターゲットをサイクロトロンで陽子照射して Ge-68 を製造した。過酸化水素を含む塩酸中に溶解することで Ge-68 を抽出した。この溶液を自家製の酸化スズカラムに通して Ge-68 を吸着単離した。カラムには 1 mL の使い捨てプラスチック注射筒を用いるなど、教育現場で作製可能なように配慮した。生成した Ga-68 を 1 M 塩酸で溶出させることで、ミルキングによる単離システムを構成することが出来た。特に、プラスチック部品などを多用することで可視性を確保し、教育現場での利用に配慮した。

【教育プログラム開発】 プログラムの実施機関や教育対象としては、(1)アクティブな放射化学研究が展開されている学科、(2)他分野の教員が放射化学教育に当たっている学科、(3)理系だが放射化学実験の必要性は認められていない学科、(4)文系学科、(5)高校・中学、(6)一般市民などが挙げられる。それぞれの現場ニーズに合わせての受講者用テキストや指導者用マニュアルを作成している。特に、化学の立場からの教育プログラムであることを特徴とするような構成となるように努めている。

特に開発中の各種教育プログラムのねらいや特徴とする所は以下の通りである。(1)放射能の発見に始まる原子(核)モデルの発展の道筋など、科学の史的展開を意識したプログラム構成、(2)短寿命人工放射性核種 Ga-68 の利用による放射能の成長や減衰の実験的把握、(3)放射性物質の環境挙動や除染挙動把握の模擬実験や野外利用、(4)科学リテラシーとしての大学一般教養教育や市民教育での利用、(5)指数関数、対数関数を含むデータ解析の体験やデータサイエンスへの発展。これらの特徴を全て網羅するのではなく、教育の対象や目的を考慮して、それぞれの教育プログラムの開発を進めている。このためには、実験を補う形での講義や説明、グループ学習、シミュレーションなどの様々な教育技法との組み合わせも重要であり、今後の教育プログラム開発で留意して行きたい。

【参考文献】

1. 広い教育分野における $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ジェネレーターを用いる諸実験の活用—ラジオアイソトープの新利用—, 野崎正, 永津弘太郎, 薬袋佳孝, 佐々木徹, 放射化学, (35), 64-81 (2017)

Current status on development of educational program for laboratory class in radiochemistry using Ge-68/Ga-68 generator under the lower limit for legal restriction
NOZAKI, T., NIIZAWA, K., NAGATSU, K., and MINAI, Y.

4 価金属酸化物および水酸化物コロイドのゼータ電位と粒径分布の測定と解釈

(京大院工¹、原子力機構²)○伏見朋和¹、小林大志¹、元川竜平²、佐々木隆之¹、

【緒言】 高レベル放射性廃棄物の地層処分環境下では、いくつかのアクチノイド核種は 4 価イオンとして振る舞い、加水分解反応により地下水中で水酸化物コロイドや酸化物沈殿を形成する。水酸化物コロイドや微細な酸化物沈殿は、凝集・分散によって様々な粒径をとり、その粒径が核種の移行挙動に影響する可能性がある。凝集・分散挙動の基礎的理解には、水酸化物コロイドや酸化物沈殿表面の状態評価が重要であり、すべり面での電位であるゼータ電位と粒径分布との関係に着目した。4 価 Zr 水酸化物コロイド($Zr(OH)_4(coll)$)および Zr 酸化物($ZrO_2(cr)$)、4 価 Th 酸化物($ThO_2(cr)$)のゼータ電位を pH やイオン強度(I)、電解質の溶液条件を変えて測定するとともに、X 線小角散乱法(SAXS)や動的光散乱法(DLS)により粒径分布を測定した。

【実験】 $ZrO_2(cr)$ および $ThO_2(cr)$ を含む試料溶液は、pH を 2.0~12.0、NaCl または $CaCl_2$ を用いて $I=0.01$ 、0.1 および 0.5 に調整した試料溶液に、 $ZrO_2(cr)$ および $ThO_2(cr)$ 懸濁液を加えることで得た。 $Zr(OH)_4(coll)$ を含む試料溶液は、酸性の Zr 溶液に NaOH または $Ca(OH)_2$ を加えて、pH を 3.0~12.0、 $I=0.01$ 、0.1 および 0.5 と調整することで得た。それぞれの試料溶液の上澄み液 1ml を分取し、ゼータサイザーナノ ZS (Malvern) を用いて、ゼータ電位および粒径分布を求めた。また、SAXS 測定はあいちシンクロトロン光センターの BL8S3 で行い、入射 X 線波長(λ)は 0.92\AA 、観測波数領域は $0.006 < q[\text{\AA}^{-1}] < 10$ とし、粒径分布を得た。ここで、 $q(=4\pi\sin\theta/\lambda)$ は散乱ベクトルの絶対値、 2θ は散乱角に相当する。

【結果と考察】 いずれの電解質溶液でも、 $ZrO_2(cr)$ のゼータ電位の値は、pH の増加に伴い減少したが、イオン強度の増加とともにその絶対値は低下した。また、NaCl 試料のアルカリ性 pH でのゼータ電位の絶対値は、酸性 pH でのそれに比べて大きくなったのに対し、 $CaCl_2$ 試料では、酸性 pH での絶対値のほうが大きくなった。 $ZrO_2(cr)$ 表面のプロトン解離反応および Ca^{2+} の収着反応を考慮することで表面の平均電荷を計算し、拡散電気二重層の効果を考慮し、ゼータ電位の実験値を再現することが出来た。一方、 $Zr(OH)_4(coll)$ のゼータ電位の値は、pH の増加に伴い減少したが、酸性 pH での値は $ZrO_2(cr)$ より大きな値が得られた。そこで、水酸化物コロイド表面でのプロトン解離反応に加え、加水分解によるコロイドの形式電荷を考慮して表面の平均電荷を計算、拡散電気二重層の効果を考慮し、ゼータ電位の実験値を再現した。また、 $ThO_2(cr)$ のゼータ電位の値は、ばらつきが大きいものの pH の増加に伴い、減少する傾向がみられた。イオン強度の増加とともに、ゼータ電位の絶対値は低下し、各イオン強度における値は $ZrO_2(cr)$ のそれと近い値を示した。

さらに発表では、DLS および SAXS 測定による粒径分布の結果を示し、溶液条件やゼータ電位の値との相関について考察する。

Measurement and interpretation of zeta potential and particle size distribution of tetravalent metal oxides and hydroxide colloids

FUSHIMI, T., KOBAYASHI, T., MOTOKAWA, R., SASAKI, T.

【Introduction】 Thermodynamic data for the prediction of the solubility of radionuclides under the repository condition play a leading role for the performance assessment calculations of radioactive waste disposal. Due to some experimental difficulties in handling actinides (An), non-radioactive lanthanides (Ln) have been used as chemical analogues for An. In the current study, solubility of trivalent lanthanide (La, Eu and Tm) after aging at 25 °C and 90 °C was investigated as a function of hydrogen ion concentration (pH_c) in neutral to alkaline pH_c condition. A batch solubility experiment followed by solid phase characterization was conducted to elucidate the dominant soluble species and solubility-limiting solid phase.

【Experimental】 The sample solutions at certain pH_c containing oxide solid phase (La₂O₃(cr), Eu₂O₃(cr), or Tm₂O₃(cr)) as an initial material were prepared in a CO₂ free argon glove box by undersaturation method. The ionic strength (*I*) was adjusted to 0.1 by NaClO₄. The sample solutions were then kept at 25 °C and 90 °C for given aging periods from 1 to 12 weeks. After a certain aging period, pH_c of the sample solutions were measured using a calibrated pH meter and 0.5 ml of supernatants were filtrated through 10 kDa NMWL membranes. La, Eu or Tm concentration in the filtrate was measured by using ICP-MS with a detection limit of approximately 10⁻⁹ M. The solid phases were separated after the solubility measurement and their XRD patterns were collected.

【Results and discussion】 Figure 1 shows the XRD patterns of La solid phases aged at 25 °C and 90 °C for 4 weeks. It was observed that the initial La₂O₃(cr) solid phase was transformed to La(OH)₃(cr) in the investigated pH_c range. Similar transformation was observed for Eu samples after aging at 90 °C, whereas no solid phase transformation was found for Eu samples aged at 25 °C and Tm samples aged at 25 °C and 90 °C. For La and Tm, no significant change in the solubility was observed for all aging periods and aging temperatures, suggesting that La and Tm solubility and solid phases reached the steady state after 1 week. On the other hand, Eu solubility aged at 90 °C was one order of magnitude lower than those for aged at 25 °C. Thermodynamic analysis was performed to determine the solubility product of each solid phase.

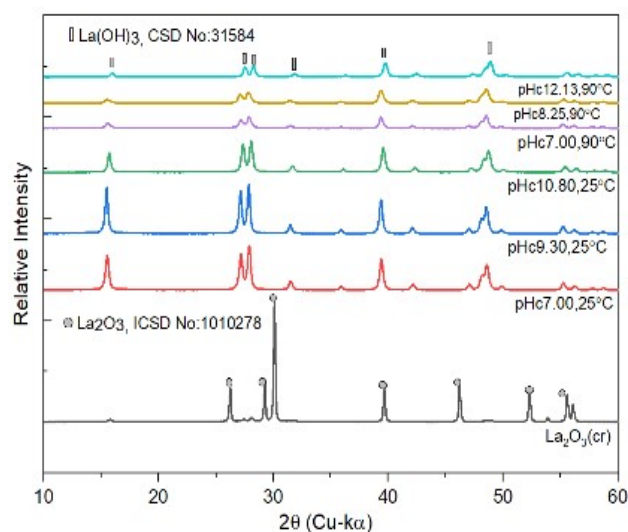


Figure1: XRD pattern of La(OH)₃(cr) after aging at 25 °C and 90 °C for 4 weeks.

【はじめに】村松白根遺跡は、日本原子力研究開発機構(JAEA)と高エネルギー加速器研究機構(KEK)による大強度陽子加速器計画(J-PARC: Japan Proton Accelerator Research Complex)における施設建設にともなって発見された遺跡である。茨城県那珂郡東海村原子力科学研究所の敷地内に位置するこの遺跡からは、中世後半以降の釜屋跡・鹹水槽などの大規模な揚浜式製塩跡と、それに伴う建物跡・畝状遺構・土墳墓などの集落跡が検出されている。本研究では、村松白根遺跡の使用時期を明らかにすることを目的とし、出土遺物について、加速器質量分析法による¹⁴C年代測定を行った。

【実験・結果】測定試料は、ワラ状炭化物1点・木炭1点・炭化材2点、内耳土器付着炭化物2点の計6点である。HClとNaOHによるAAA処理、CuOによる酸化、H₂による還元を経て、各試料からグラファイトを調製し、名古屋大学旧年代測定資料研究センタータンデントロン加速器質量分析計2号機によって¹⁴C年代を測定した。測定は各試料について三度行い、同位体分別効果補正には、加速器質量分析計によって測定された¹³C/¹²C比を用いた。また、較正曲線INTCAL09によって、¹⁴C年代を暦年代へ換算した。いずれの資料も15世紀末から17世紀初頭に至る範囲内の較正暦年代を示した。

【考察】東海村の村松・照沼、ひたちなか市の長砂・馬渡・阿字ヶ浦といった地域には、千々乱風伝説という大風にまつわる伝説が残っている。これによれば、かつてこの地域の海岸沿いに三つの村があったが、元和二(1616)年(もしくは元和三年)の秋、北東の大風が8月19日から75日間にわたって吹き続け、家屋は倒壊、村々は砂に埋められてしまった。そのため、人々は三つの村を離れて、前浜(現阿字ヶ浦)・馬渡・横道坪(現長砂)へ移り住んだと伝えられている。一方、東海村の村松虚空蔵堂に通の古文書が残されている。これは、元和9(1623)年に村松の東方に住む百姓17名が、毎年家屋が砂に吹き埋められるため、移住の許可を願い出るとともに、移住後の年貢等の諸役負担を約束した請負手形である。この文書に製塩に伴う運上も従来通り負担する旨の記述があることから、近世初頭まで同地域において組織的な製塩が行われていたことがわかる。考古学調査と¹⁴C年代測定とから、村松白根遺跡では戦国時代から近世初頭まで大規模な揚浜式製塩が営まれていたが、17世紀中頃には放棄されていたことが判明した。この結果は、同遺跡の集落が村松虚空蔵堂所蔵文書に見られる村の一つである可能性が極めて高いことを示している。さらに、千々乱風伝説が後世の創作物ではなく、こうした製塩・大風・移住という事実をもとにした伝承であることも示している。古文書に記録されている事象や場所が考古遺物や遺跡として現存することは稀である。また、伝承に登場する集落や事象となるとさらに稀少である。村松白根遺跡は、こうした考古学、文献史学、さらに民俗学、恠異学にまでわたる広い学問分野にとって、極めて貴重な遺跡であるということができるのである。

On the relationship between radiocarbon ages of archaeological samples excavated at the Muramatsushirane site in J-PARC, an ancient document stored in the Muramatsukokūzōdō temple and the Chijiranpū legend
ODA, H., MIURA, T.

(¹ 金沢大 LLRL、² 日水研、³ 金沢大臨海、⁴ 島根大臨海、⁵ 新潟大臨海、⁶ 島根県水産技術セ) ○花木祥太郎¹、井上睦夫¹、諸角季生¹、城谷勇陸¹、伊藤雅²、本多直人²、小藤久毅¹、藤田充司¹、鈴木信雄³、小木曾正造³、広橋教貴⁴、安東宏徳⁵、佐藤勇介⁶、森脇和也⁶、長尾誠也¹

【緒言】

ラジウム同位体 (^{226}Ra , 半減期 1600 年; ^{228}Ra , 半減期 5.75 年) は海洋環境において溶存放射性核種であり、海水と共に循環している。主な供給源は沿岸堆積物や浅層大陸棚で、 ^{228}Ra の短い半減期を反映して、沿岸域の海水では $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比が高くなる。我々のグループの先の研究で、 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は日本海における対馬暖流循環を調べるうえで、重要なトレーサーであることが明らかになった。日本海南西域表層の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の季節変動および水平分布を求めることにより、対馬暖流三分枝の循環を議論する。対馬沿岸分枝 (対馬第一分枝) および沖合分枝 (第三分枝) に比べ、その間を流れる第二分枝はその循環が複雑で他分枝ほど明らかにはされていない。本研究では、対馬暖流域における空間的高分解能の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の水平分布および季節変動を探ることにより、日本海表層における海水循環を議論する。

【試料・実験】

2014–2019 年に季節変動の観測点として、島根県浜田沿岸から沖合で 4 地点 (HM) で 2–3 ヶ月、島根県隠岐島 (OK)、能登半島九十九湾 (TK)、新潟県佐渡島近辺 (SD) で各 1 地点において 1 ヶ月に 1 度、調査船からバケツを海面に投げ入れ表層海水 (20 L) を採取した。採取地点を図.1 に示す。BaSO₄ 共沈法を適用し、未濾過海水より ^{226}Ra および ^{228}Ra を分離・回収した後、尾小屋地下測定室に設置したゲルマニウム半導体検出器を用いた低バックグラウンド γ 線測定法によりこれらの核種の放射能濃度を計測した。

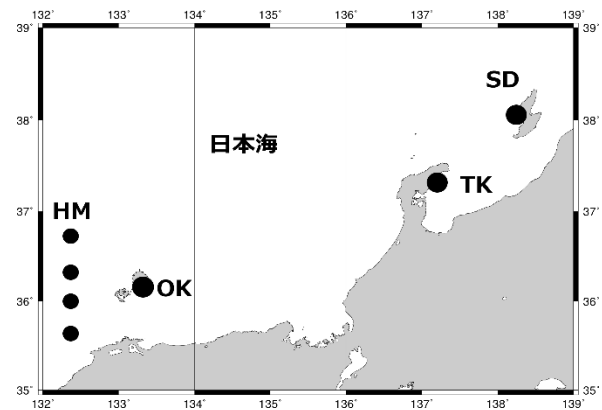


図.1 海水試料採取地点

【結果・考察】

日本海表層の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は初夏から秋に上昇する季節変動が確認された。対馬暖流第二分枝の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比は、第一分枝および第三分枝にみられる値の間で不規則に大きく変動した。本年会では $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比からみた対馬第二分枝の供給源および循環パターン、およびその季節変動を考察する。

Circulations of Tsushima Warm Current in the Sea of Japan: Implication from lateral profiles of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratio

HANAKI, S., INOUE, M., MOROKADO, T., SHIROTANI, Y., ITO, M., HONDA, N., KOFUJI, H., FUJITA, A., SUZUKI, N., OGISO, S., HIROHASHI, N., ANDO, H., SATO, Y., MORIWAKI, K., NAGAO, S.

(首都大東京¹、滋賀医科大²、明治大理工³)○野村貴美¹、中西章夫²、目良裕²、久富木志郎¹、小池裕也³

【緒言】 SnO₂、TiO₂、ZnO などの幅広いバンドギャップを持つ酸化物半導体は、磁性イオンを少量ドーピングすると室温 (RT) で興味深い磁気的挙動を示す。これまで錯体合成法で得た均一な試料の熱分解によって数%Fe ドープの SnO₂ 粉末試料を合成し、その希薄磁性と *ab initio* 計算によるルチル構造の欠陥との関連を明らかにしてきた [1, 2]。さらに、二元金属イオン (Co&Fe、Mn&Fe、Ni&Fe、V&Fe) を共ドーピングした SnO₂ 粉末は、単一金属イオンドーピングした SnO₂ と比較して磁気特性の向上を示した。今回は、スプレー熱分解法で作製した二元金属イオンドーピングの SnO₂ 薄膜の ⁵⁷Fe 転換電子メスバウアー分光 (CEMS) により解析した結果を報告する。

【実験】 400℃に加熱した SnO₂ (1%Sb) 膜/シリカガラス上に二種類の金属イオン (1:1) を含むスズ溶液をスプレーによって共ドーピングした SnO₂ 薄膜を作製した。室温では後方散乱型 He+CH₄ ガス検出器を、低温 (16K) では H₂ ガス検出器を用いて CEMS スペクトルを測定した。

【結果】 2 つの金属イオンを共ドーピングした SnO₂ 膜の RT CEM スペクトルは、いずれも 3 つの常磁性 Fe³⁺ のダブルレットで解析した。図 1 に Co と Fe を共ドーピングした SnO₂ 膜の室温 CEMS スペクトルを示す。(Co, Fe)、(Cu, Fe) および (Ti, Fe) 共ドーピング SnO₂ のダブルレットの IS と QS 値の関係を図 2 に示す。IS が小さくなるにつれて QS が大きくなった。これは、Fe³⁺ 近傍の酸素欠陥濃度が増すにつれて共有結合性が強くなると考えられる。(Co, Fe) および (Cu, Fe) ドープの SnO₂ 膜を 16K の低温で測定するとダブルレットの強度が減少すると共に、ブロードな磁気分裂が観察された。(Ti, Fe) ドープの SnO₂ 膜では、16 K の低温でも磁気分裂は観察されなかった。鉄以外の元素の価数によって酸素欠陥の生成に影響し、それが鉄の状態に影響していると考えられる。

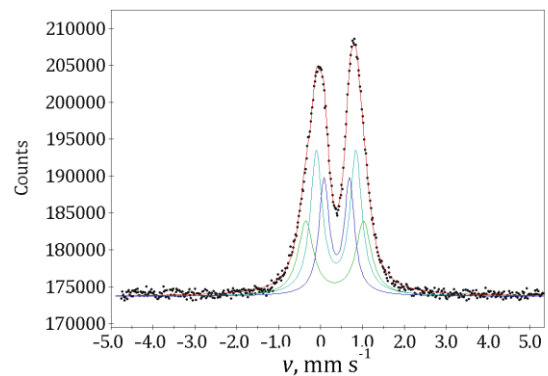


Fig. 1 CEMS spectrum of Co & Fe doped SnO₂ film by spray pyrolysis. Doping rate; Co:1%, ⁵⁷Fe:1%,

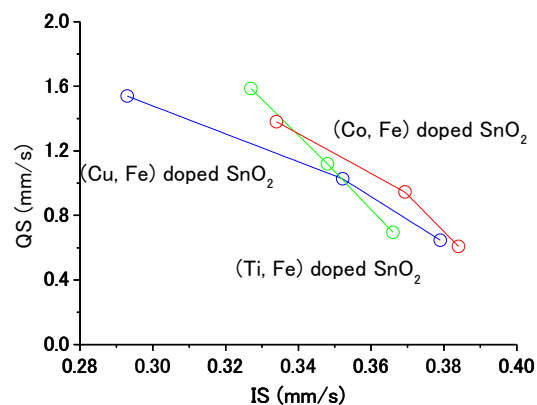


Fig. 2 Relationship of IS and QS of two metal ions doped SnO₂ films

1) K. Nomura, *Croat. Chem. Acta* 2015, 88(4), 579-590, 2) A. M. Mudarra Navarro, et al., *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 5596.

CEMS spectra analysis of tin oxide films co-doped with dilute two metal ions
NOMURA, K.¹, NAKANISHI, A.², MERA, Y.², KUBUKI, S.¹, KOIKE, Y.³

(東邦大理¹⁾○北清航輔¹、高橋正¹、北澤孝史¹

【緒言】当研究室では、スピントスオーバー(SCO)現象を持つ Hofmann 型錯体を合成している。Hofmann 型錯体とは、Fig. 1 のような構造を持つ錯体のことである。また、SCO 現象とは、温度や光・圧力などの要因により、中心金属のスピン状態が可逆的に変化する現象のことを指す。このような SCO 現象を示す錯体において、Mössbauer 分光法は非常に強力な手段であり、数多くの鉄系 SCO 錯体に関して ^{57}Fe Mössbauer 分光法による性質の確認が行われ、当研究室でも報告例がある。¹⁾これは、 ^{57}Fe Mössbauer スペクトルにおける鉄の超微細構造パラメーターである異性体シフト・四極子分裂が鉄の価数、スピン状態、周辺環境に依存するため、スペクトルより SCO 現象による中心鉄の状態の変化を分析することができるためである。今回は、SCO 現象を示す Hofmann 型錯体 $\text{Fe}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ を合成し、Mössbauer スペクトルを測定した。

【実験】錯体は直接法により合成した。まず、Mohr 塩を水に溶解し、そこに配位子、シアン化銀カリウム水溶液の順に滴下し、生じた沈澱を濾過した。

【結果】結晶構造については各層が独立した Hofmann 型構造をとっており、構造中のピリミジン環の窒素原子のうちメチル基の向かい側の N 原子は中心鉄原子に配位し、メチル基に隣接した N 原子は架橋配位子 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ 中の Ag 原子と接近していた。また、磁化率測定の結果、この錯体は 130 K から 140 K の間でヒステリシスを持つ 1 段階のスピン転移をすることが分かった。次に、この錯体の Mössbauer 測定の結果、降温時・昇温時ともに 140 K から 130 K の間で Fig.2 のような四極子分裂・異性体シフトの変化が見られた。ピーク形状から、室温・低温共に中心鉄は二価であり、それぞれ高スピン状態・低スピン状態であることが分かった。Fig.3 に示す通り、磁化率測定では比較的広いヒステリシスが観測されたのに対し、Mössbauer 測定では観測されなかった理由としては Mössbauer 測定では熱平衡に達してから測定したのに対し、磁化率測定では 1 K min^{-1} で走査測定したことにより完全に SCO 現象を起こすよりも早く温度が下がったためであると考えられる。

1) T. Kitazawa, T. Kishida, T. Kawasaki and M. Takahashi, *Hyperfine Interact.*, 238, 1 (2017).

Mössbauer spectroscopic research of Fe-Ag type Hofmann-type spin-crossover complex
KITASE, K., KITAZAWA, T, TAKAHASHI, M.,

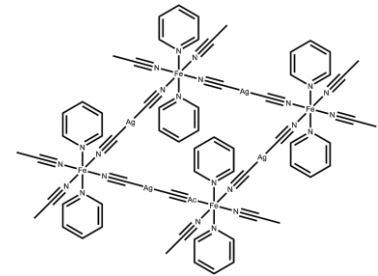


Fig. 1. Hofmann 型構造

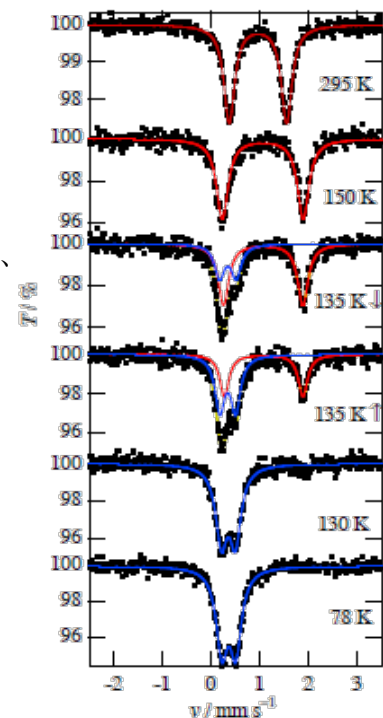


Fig. 2. Mössbauer スペクトル

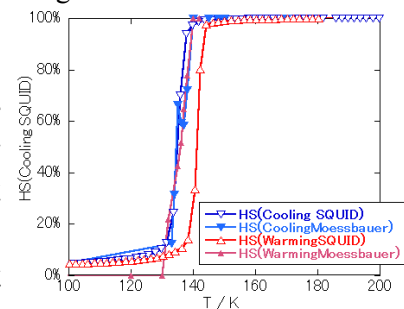


Fig. 3. 転移率の比較

(東邦大学理学部) ○北澤 孝史、駒木根 潤、川崎 武志

^{237}Np メスバウアー分光法は、5f 電子を有するアクチノイド化合物である固体 Np 化合物の電子状態に関する研究に非常に有効である。また、密閉容器に封入した少量のサンプルを用いて測定できるので、放射性物質取扱におけるリスクを減らせる事もあり、これまで多くの ^{237}Np メスバウアースペクトルが測定されてきた[1,2]。また、ウランとネプツニウムの 6 価の錯体の結晶構造は類似しているので、比較的取扱いが容易なウラン(VI)の結晶学データを用いて、特殊な施設や設備の下で取扱わなければならない Np (VI)への研究展開が行われている。今回は、ピリジン系配位子である 4-シアノピリジン (4-CNpy) の py の窒素が配位した AnNO_6 五方両錐型 7 配位の配位構造を持つ錯体 $[\text{AnO}_2(\text{acac})_2(4\text{-CNpy})]$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}$) に関して、 $\text{An} = \text{U}$ について結晶学的データを精査し、 $\text{An} = \text{Np}$ についての ^{237}Np メスバウアーパラメーターを検討した。

$[\text{NpO}_2(\text{acac})_2(4\text{-CNpy})]$ の ^{237}Np メスバウアースペクトルの異性体シフト (δ) は、既報のピリジンが 1 個配位した錯体 $[\text{NpO}_2(\text{acac})_2(\text{py})]$ [2]と同様に -40 mm/s 付近にあり、この値は Np(VI) の範囲内であった。多くの酸素系配位子のみを持つネプツニル(VI)錯体における ^{237}Np メスバウアースペクトルと結晶学的研究から、 δ とネプツニル(VI) NpO_2^{2+} の $\text{Np}=\text{O}$ 結合距離($\text{Np}=\text{O}$ 結合距離は $\text{U}=\text{O}$ から見積れる)との間に相関関係があることが報告されているが、 $[\text{NpO}_2(\text{acac})_2(4\text{-CNpy})]$ では、 δ が相関から僅かに正の方向に外れた(図 1)。これは $[\text{NpO}_2(\text{acac})_2(\text{py})]$ と同様の傾向であり、Np(VI) に窒素が配位した方が酸素が配位した時よりも、Np(VI) の 5f 軌道に多く電子供与した結果、 δ 値が上昇したためと考えられる。

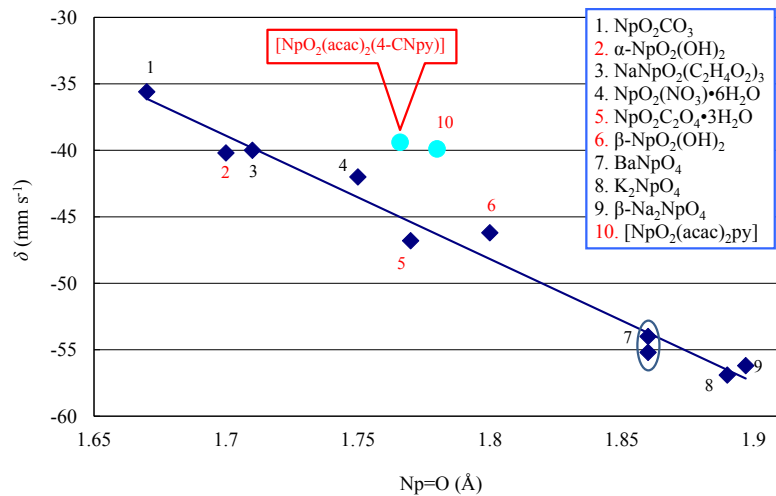


図 1 ネプツニル(VI)錯体における異性体シフト (δ) と $\text{Np}=\text{O}$ 結合距離との関係

参考文献

1. A. Nakamura, M. Nakada, T. Nakamoto, T. Kitazawa, M. Takeda, *J. Alloy Comp.* 2007, **444-445**, 621-633. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.062>
2. T. Kawasaki, T. Kitazawa, T. Nishimura, M. Nakada, M. Saeki, *Hyperfine Interact.* 2006, **166**(1-4), 417-423. <https://doi.org/10.1007/s10751-006-9302-9>

Crystallographic Parameters of Uranyl(VI) Complexes containing Pyridine-type Ligands and ^{237}Np Mössbauer Hyperfine Parameters of Analogue Neptunyl(VI) complexes
KITAZAWA, T., KOMAGINE, J., KAWASAKI, T.

【緒言】

コバルトフェライト $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ は $0 \leq x \leq 1$ の範囲においてキュリー温度 $T_c = 793 \sim 858$ K をもつフェリ磁性酸化物であり、コバルトに由来する高い磁気異方性を有することが知られている。近年では、その半導体的特性からスピントロニクス分野での応用が期待されており、磁性や電気伝導性の向上に関する研究が盛んに行われている。しかし、Co の占有位置やそれらの磁性への寄与に関する詳細は未だ解明されていない。本研究では、⁵⁷Co 発光型メスバウアー分光法を用いて、 CoFe_2O_4 中の ⁵⁷Fe(\leftarrow ⁵⁷Co)プローブ核位置での局所場の情報を基に、Co カチオン分布を推定した。

【実験】

Fe_3O_4 粉末と Co_3O_4 粉末を目的とする原子数比となる分量で1時間混合し、錠剤成型した後、1273 Kで48時間焼成した。その後、試料に⁵⁷Co塩酸溶液を滴下し、1373 Kで2時間熱拡散させて⁵⁷Co発光型メスバウアー分光測定を行った。各焼成過程は試料を石英管中に真空封入した状態で行った。

【結果と考察】

Fig. 1 に CoFe_2O_4 の ⁵⁷Co 発光型メスバウアー分光測定により得られたスペクトルを示す。解析の結果、Bサイトに帰属される成分が3成分観測された。今回の発光型測定の結果は一部のCoがAサイトを占有していることを示唆しており、これは⁵⁷Fe透過型メスバウアー分光測定の結果と整合する[1]。スピネル型構造においてBサイトカチオンは酸素原子を介して6個のAサイトカチオンと隣接しており、このサイトを第二近接Aサイトとよぶ。CoがAサイトに存在する場合、6ヶ所の第二近接Aサイトを占有するFeとCoの組み合わせから、Bサイトには7種類の環境が考えられる。Aサイトを占有するCoが僅かである場合、6ヶ所の第二近接Aサイト全てがFeに占有されたBサイトが最も多く、逆により多くのCoが近接するBサイトほど割合が少ない。第二近接Aサイトを占有するCoの確率分布に基づいて、6ヶ所全てをFeが占有しているものを B_0 ($f_0 = 45.2\%$)、1ヶ所をCoが置換しているものを B_1 ($f_1 = 32.4\%$)、2ヶ所以上をCoが占有しているものを B_2 ($f_2 = 11.6\%$) としてスペクトルの解析を行いBサイト成分を帰属した(f は面積強度)。

本発表では得られたパラメータからこの解析の妥当性について議論する。

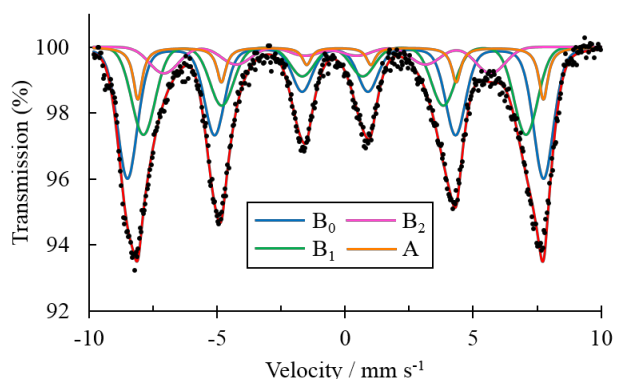


Fig. 1 室温における CoFe_2O_4 の ⁵⁷Co 発光型メスバウアー分光スペクトル

[1] 竹中聡汰, 金沢大学自然科学研究科修士論文 (2018)

Estimation of cation distribution in cobalt ferrite by means of ⁵⁷Co emission Mössbauer spectroscopy
SAKAGUCHI, M., TAKENAKA, S., SATO, W.

(阪大院理¹、国際基督教大²、KEK³、JAEA⁴、歴史民俗博物館⁵) ○工藤拓人¹、千徳 佐和子²、二宮 和彦¹、竹下 聡史³、髭本 亘⁴、篠原 厚¹、下村 浩一郎³、河村 成肇³、パトリック ストラッサー³、三宅 康博³、齋藤 努⁵、久保 謙哉²

【緒言】 ミュオンは負の電荷と電子の約 200 倍の質量を持つ粒子であり、原子核の周りに原子軌道をつくりミュオン原子を形成する。近年、ミュオン原子から放出されるミュオン特性 X 線を用いた非破壊元素分析法の開発が進められている。ミュオン特性 X 線は高エネルギーで透過力が高いため、この方法は軽元素を含めたあらゆる元素の分析が可能であり、隕石や考古学試料の分析が行われてきた^[1]。本研究では、ミュオンを用いた新たな非破壊元素分析法として、ミュオン寿命測定による方法の検討を行った。

ミュオンは真空中で 2.2 μs の寿命で電子と 2 つのニュートリノを放出し崩壊する。ミュオン原子を形成した場合ミュオンは原子核に吸収され、この過程はミュオンの崩壊と競合する^[2]。よって、物質中のミュオンの寿命は 2.2 μs より短くなり、原子番号の増加とともに短くなる原子固有の値をとる。崩壊電子のエネルギーは約 50 MeV であり物質を透過することができるため、崩壊電子の寿命測定によっても非破壊の元素分析が期待される。特に軽元素では寿命が長いため感度が高くなり、ミュオン特性 X 線分析では難しい重元素を主成分とする物質中の軽元素の微量元素分析に適用することができる可能性がある。

【実験】 実験は J-PARC の MLF 棟のミュオン実験施設 MUSE にある D1 ビームラインで行った。試料として炭素を数%含んだ鉄標準試料と、JIS 規格 S55C(C:0.52-0.58%)の鉄で作られた刀剣の模造品を用いた。試料にミュオンを照射し、崩壊電子を μSR 測定用に開発されたプラスチックシンチレータを用いた大立体角の測定システムにより検出した。標準試料は 3h 程度、刀剣は 10h 程度照射を行った。

【結果】 刀剣へのミュオン照射により、図 1 に示すようなミュオン崩壊電子スペクトルが得られた。刀剣や標準試料を構成する鉄や炭素といった元素の成分について、それぞれの寿命と強度をフィッティングすることで、各試料を構成する元素のミュオン捕獲比を求めた。鉄標準試料のミュオン捕獲比より検量線を作成することで、刀剣試料中の炭素含有比を C: 0.520 \pm 0.015%と決定した。これは JIS 規格に基づく試料の炭素含有比と一致しており、本研究によりミュオン崩壊電子の寿命測定によって、鉄に含まれる 1%以下の成分比の炭素を非破壊で定量可能であることを示した。

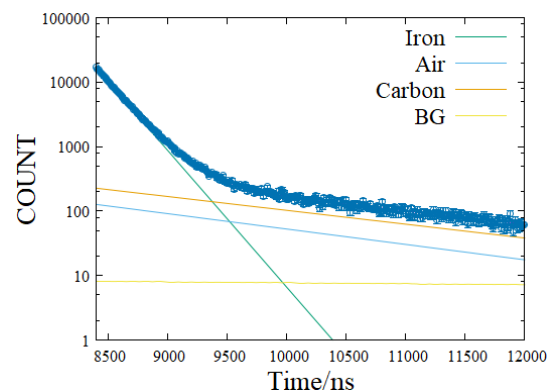


図 1. 刀剣試料のミュオン崩壊電子スペクトル

[1] K. Terada *et al.*, *Sci.Rep.*,4 (2014) 5072

[2] D.F.Measday *et al.*,*Phys.Rep.*, 354(2001) 243

Non-destructive analysis of light elements by negative muon lifetime measurement

KUDO, T., SENTOKU, S., NINOMIYA, K., TAKESHITA, S., HIGEMOTO, W., SHINOHARA, A., SHIMOMURA, K., KAWAMURA, N., STRASSER, P., MIYAKE, Y., SAITO, T., KUBO, M. K.

(阪大院理¹、京大複合研²、阪大 RCNP³、大同大教養部³)○梶野芽都¹、
二宮和彦¹、工藤拓人¹、寺田健太郎¹、稲垣誠²、佐藤朗¹、友野大³、
川島祥孝³、酒井陽一⁴、高山努⁴、篠原厚¹

【緒言】 負ミュオン(以下、単にミュオンと書く)は電子と同じように原子核に束縛された系を形成することができ、このような原子をミュオン原子と呼ぶ。ミュオンは電子の 207 倍大きな質量を持っているために、ミュオン原子軌道の結合エネルギーは電子のもの 207 倍となる。ミュオン原子が形成したとき、ミュオンは主量子数の大きい外殻の軌道に捕獲されており、そこから 1s 状態へと遷移する。遷移に伴い、放出されるミュオン特性 X 線は非常に高エネルギーで透過力が高いため、これを用いた物質内部の非破壊元素分析法の開発が進められている[1]。

ミュオン原子形成過程には化学的な影響があることが知られており、放出されるミュオン特性 X 線それぞれの強度比が原子の化学状態によってわずかに変化する。つまり元素分析だけでなく、ミュオン特性 X 線の強度比を詳細に調べることで、同時に元素の化学状態の情報を得ることが可能であると期待される。本研究では天然試料である砂鉄 (γ -Fe₂O₃ と Fe₃O₄ の混合物) のミュオン特性 X 線測定を行い、ミュオン特性 X 線強度比の化学効果を利用して、非破壊でその化学状態の決定を行った。

【実験】 ミュオン照射実験は大阪大学核物理研究センター(RCNP)内のミュオンビーム施設 MuSIC にて実施した。金属鉄、 γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄ 及び砂鉄にミュオンを 3 時間程度照射しながら、発生したミュオン特性 X 線を Ge 検出器で測定した。砂鉄試料についてはメスbauer測定も行い、 γ -Fe₂O₃ の含有率が 20.7(6)%であることがわかった。

【結果・考察】 砂鉄にミュオンを照射したときに得られたミュオン特性 X 線スペクトルを図 1 に示す。砂鉄を構成する元素である、Fe と O にミュオンが捕獲されたときに放出されるミュオン特性 X 線が同定された。本研究では Fe の KX 線に注目し、それぞれの試料で強度を求め、その K α 線に対する強度比を決定した。金属鉄、 γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄ の 3 つの試料では、ミュオン捕獲における化学効果により、それぞれのミュオン特性 X 線強度比に明確な違いが見られた。さらに砂鉄の X 線強度比に注目すると、これは γ -Fe₂O₃ と Fe₃O₄ の示した各 KX 線の強度比の中間の値を示しており、これら 2 成分から砂鉄の X 線強度比が再現できることがわかった。ミュオン特性 X 線の強度比から砂鉄中の γ -Fe₂O₃ の割合を算出すると 35(15)%が得られた。本研究の結果はメスbauer分析の結果と一致し、ミュオンを用いた化学状態分析が可能であることを示した。

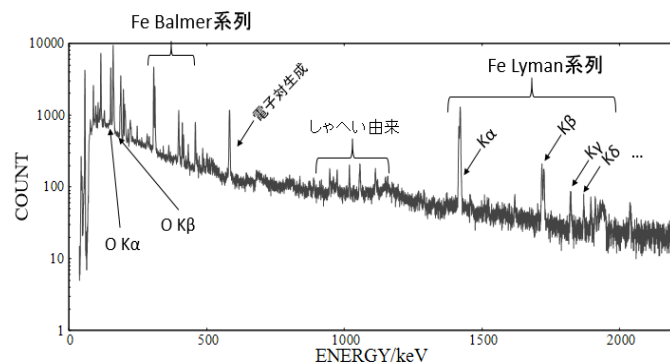


図 1 砂鉄試料のミュオン特性 X 線スペクトル

【参考文献】

[1] K. Ninomiya et. al., Bull. Chem. Soc. Jpn., **85**, 228 (2012)

Non-destructive identification of chemical species by muonic X-ray measurement

KAJINO, M., NINOMIYA, K., KUDO, T., TERADA, K., INAGAKI, M., SATO, A., TOMONO, D., KAWASHIMA, Y., SAKAI, Y., TAKAYAMA, T., SHINOHARA, A.

【緒言】 酸化亜鉛 (ZnO) は 3.4 eV の広いバンドギャップを持つ半導体物質であり、機能性デバイスへの応用が期待されている。デバイスとして利用する際、適した不純物元素をドーピングさせることにより n 型または p 型電気伝導性を付与できるが、ZnO は未ドーピングの状態でも n 型電気伝導性を示す。これは結晶成長や加工などの処理において意図せず導入または形成される格子欠陥から電荷キャリアが発生しているためであると考えられている。理論計算により n 型電気伝導性を惹起する格子欠陥として不純物水素が挙げられているが、水素 (特に軽水素 (^1H)) の濃度を定量する手法が限られているため、不純物水素の濃度と電気伝導性との相関関係に関する知見は少ない。本研究ではこの相関関係を明らかにすることを目的とし、様々な温度で熱処理された ZnO 単結晶について、不純物水素濃度と電気伝導率の熱処理温度依存性を調べるため、 ^1H を定量できる $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ 核反応分析 (NRA) [1] と電気伝導度測定を行った。また、熱処理による亜鉛空孔に束縛された不純物水素の状態の変化を観察するために陽電子消滅寿命分光 (PALS) 測定を行った[2]。

【実験】 水熱合成法によって生成された ZnO 単結晶に 393 K から 973 K の温度範囲で、1 時間の等時熱処理を行った。各熱処理後、未処理試料を含む計 8 試料について室温で NRA、電気伝導度測定および PALS 測定を行った。NRA は東京大学タンデム加速器研究施設にて行った。

【結果・考察】 図 1 に NRA の結果の一部として、熱処理を施していない水熱合成 ZnO 単結晶中の不純物水素濃度の $^{15}\text{N}^{2+}$ 線量依存性を示す。 $^{15}\text{N}^{2+}$ の線量の増加に伴い、不純物水素濃度が指数関数的に一定値まで減少していることが分かる。これは試料に入射した $^{15}\text{N}^{2+}$ が ^1H と核反応を起こす前に結晶格子にエネルギーを与えることにより、結晶中に弱く束縛されている不純物水素が照射位置から熱拡散したためであると考えられる。一方、漸近値の濃度で存在する不純物水素は 973 K で熱処理された試料中でも一定数の割合で存在することが示唆され、結晶格子に強く束縛されていると考えられる。本発表では、これらの結合強度の異なる不純物水素の特性について、電気伝導度測定と PALS 測定の結果とともに議論する。

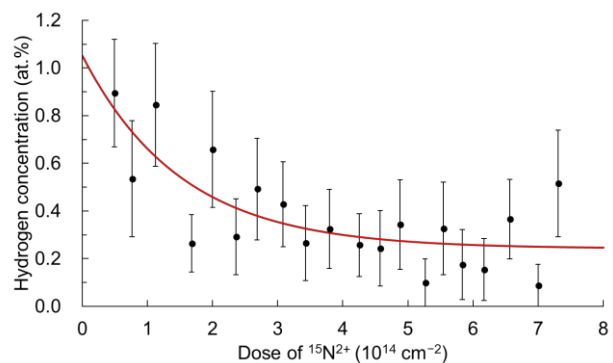


図1 未処理水熱合成ZnO単結晶中の不純物水素濃度の $^{15}\text{N}^{2+}$ 線量依存性

[1] M. Wilde, S. Ohno, S. Ogura, K. Fukutani, H. Matsuzaki, J. Vis. Exp. **109**, e53452 (2016).

[2] H. Shimizu, W. Sato, M. Mihara, T. Fujisawa, M. Fukuda, K. Matsuta, Appl. Rad. Isot. **140**, 224 (2018).
 Concentration of impurity hydrogen atoms in hydrothermally grown ZnO and their contribution to n -type conduction
 SHIMIZU, H., WILDE, M., SATO, W.

四酸化三鉄中に不純物として導入されたインジウムおよびガリウムの原子ジャンプ過程

(金沢大理工¹、金沢大院自然²、金沢大人社³、京大複合研⁴)

○佐藤 渉^{1,2}、藤沢照功²、竹中聡汰²、杉本友亮²、高田真宏²、
小松田沙也加³、大久保嘉高⁴

【緒言】 立方逆スピネル構造をもつ四酸化三鉄 (Fe_3O_4) は、二つの副格子中に多数の空格子点を有することから、この空間を利用したユニークな物理現象の創出が期待されている。我々の先行研究において、 Fe_3O_4 中にトレーサー量の放射性インジウム (^{111}In) を不純物として導入すると、マトリックスの Fe 原子との安定性の違いによって、 ^{111}In が高温でサイト移動するダイナミックな物理現象が観測された[1]。この動的な現象をさらに追求するため、本研究では巨視量の In ならびに In と同じ 13 族元素でより小さなイオン半径を有するガリウム (Ga) を Fe_3O_4 中に導入し、 $^{111m}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ をプローブとする摂動角相関 (PAC) 法によって、不純物原子の動的挙動を観察した。

【実験】 Fe に対して In ならびに Ga の原子数比がそれぞれ 0.5% となるように粉末の酸化インジウム (In_2O_3) と酸化ガリウム (Ga_2O_3) をそれぞれ Fe_3O_4 と混合した。混合試料を錠剤成型し、石英管に真空封入して 1073 K で 3 時間焼成を行った。焼成後、粉末 X 線回折測定によって、目的とする 0.5 at.% In-doped Fe_3O_4 (IFO) および 0.5 at.% Ga-doped Fe_3O_4 (GFO) が合成されていることを確認した。 $^{111m}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブは、京大複合研の研究炉において ^{110}Cd で濃縮した CdO に中性子を照射することによって生成した。この放射性の粉末 $\text{Cd}(^{111m}\text{Cd})\text{O}$ を IFO および GFO とそれぞれ混合し、粉末のまま石英管に真空封入して、1173 K での熱処理によって試料中にプローブを拡散させた。各試料において PAC 測定を行い、不純物原子の動的挙動の有無を調べた。

【結果】 Fig. 1 に IFO 中に導入された $^{111m}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ プローブの PAC スペクトルを示す。室温ではフェリ磁性による内部磁場とプローブ核との相互作用を反映した周期的パターンを示している。振幅が時間の経過とともに徐々に減衰しているのは、不純物として導入された In^{3+} イオンがプローブ核周辺に不規則に存在していることに起因して、超微細場に分布が生じているためと考えられる。900 K で得られた PAC スペクトルでは、角相関が指数関数的に減衰する傾向が観測された。この現象は、In の動的挙動による核スピンの緩和現象を反映したものであると考えられ、 In^{3+} イオンのダイナミクスを捉えることに成功したものであると思われる。本発表では、GFO 中の Ga^{3+} イオンの動的挙動についても議論する。

【参考文献】

[1] W. Sato *et al.*, J. Appl. Phys. **129**, 145104 (2016).

Dynamic motion of impurity indium and gallium ions in iron(II, III) oxide

SATO, W., FUJISAWA, T., TAKENAKA, S., SUGIMOTO, T., TAKATA, M., KOMATSUDA, S., OHKUBO, Y.

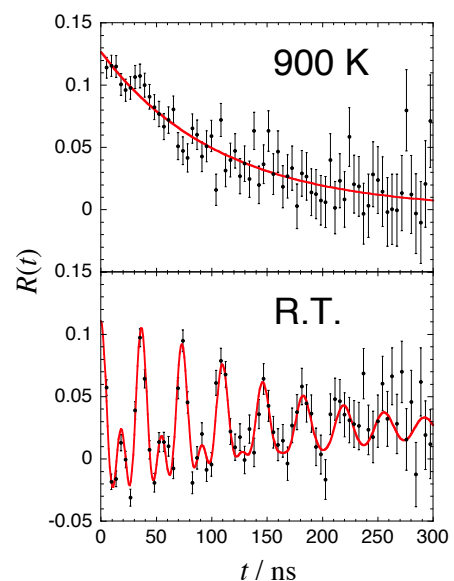


Fig. 1. PAC spectra of $^{111m}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$ in 0.5 at.% In-doped Fe_3O_4 measured at temperatures indicated.

3B09

ランタノイド内包フラーレン ($\text{Ln}^{3+}@\text{C}_{82}^{3-}$) における内包金属原子が炭素ケージに及ぼす摂動的影響

(首都大院理¹、理研仁科セ²) ○雨倉 啓¹、秋山 和彦^{1,2}、羽場 宏光²、久富木 志郎¹

【緒言】 金属内包フラーレン(EMF)はフラーレンに金属原子を内包した構造を持つ包接化合物である。ランタノイド元素(Ln)を内包したフラーレン($\text{Ln}@\text{C}_{82}$)は Ln から C_{82} ケージへ2ないし3つの電子が移動しており、電子状態は電荷移動数を大きく反映する。一方、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) などにおける多段吸脱着平衡反応では固定相と直接相互作用する C_{82} ケージ上の電荷移動数が等しくても、内包 Ln が変わると保持時間に微小な差が現れる。このような化学平衡に現れる EMF の摂動的な電子状態の差が、内包 Ln のどのような性質に由来するか興味を持たれる。我々はこれまでに多元素同時分析が可能な放射化学的手法を用いて、La から Gd までの $\text{Ln}^{3+}@\text{C}_{82}^{3-}$ について原子番号の増大に伴い、HPLC 展開時の保持時間が増大することを見出した^[1]。しかし Tb 以降の Ln においては EMF 合成時に $\text{Ln}_2@\text{C}_{82}$ が、目的としている $\text{Ln}@\text{C}_{82}$ と競争的に生成するとともに、HPLC 展開時にほぼ同時に溶出するため、研究が進んでこなかった。本研究では $^{139}\text{Ce}@\text{C}_{82}$ を基準として、Tb 以降の $\text{Ln}^{3+}@\text{C}_{82}^{3-}$ について保持時間の精密測定を行い、内包金属による電子状態の摂動的影響を考察した。

【実験】 溶媒抽出法にて精製^[2]した ^{139}Ce を多孔質炭素棒に含浸させ、アーク放電を行うことで $^{139}\text{Ce}@\text{C}_{82}$ を合成した。同様に安定核種の Ln(Tb, Dy, Ho, Er)含有炭素棒をアーク放電することで得たフラーレン粗抽出物から TiCl_4 を用いて EMF を分離した後に、HPLC 展開 (カラム: Buckyprep-M、溶離液: トルエン、流速: $2.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) を行い、 $\text{Ln}^{3+}@\text{C}_{82}^{3-}$ を他の EMF から単離した。これらを混合して HPLC 展開 (カラム: Buckyprep、溶離液: トルエン、流速: $2.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) を行った。溶出成分を 20 秒毎に分画し、放出される γ 線を Ge 半導体検出器で測定して得たラジオクロマトグラムから $^{139}\text{Ce}@\text{C}_{82}$ の保持時間を決定した。また UV クロマトグラムから $\text{Ln}^{3+}@\text{C}_{82}^{3-}$ の保持時間を決定した。

【結果・考察】 $^{139}\text{Ce}@\text{C}_{82}$ と $\text{Tb}@\text{C}_{82}$ の保持時間は図のようになった。 $\text{Ln}^{3+}@\text{C}_{82}^{3-}$ (Ln: La~Gd) の保持時間と比較するために分離係数(α)を決定し、 α が本研究と等しくなるような、先行研究における $\text{Tb}@\text{C}_{82}$ の保持時間を求めた。得られた結果が表であり、

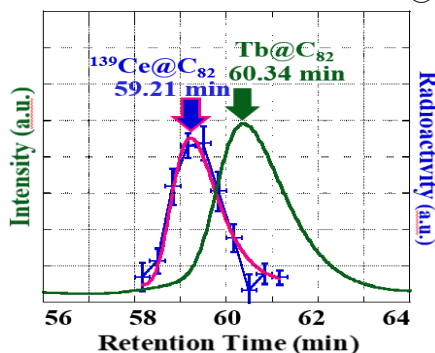


図: $^{139}\text{Ce}@\text{C}_{82}$ と $\text{Tb}@\text{C}_{82}$ のクロマトグラム

$\text{Tb}@\text{C}_{82}$ の保持時間は $\text{Gd}@\text{C}_{82}$ よりも小さくなった。ここから、Ln の 4f 軌道の不對電子数と $\text{Ln}^{3+}@\text{C}_{82}^{3-}$ の保持時間に相関があり、この不對電子が C_{82} ケージに影響を及ぼすと示唆される。Dy 以降の $\text{Ln}^{3+}@\text{C}_{82}^{3-}$ の保持時間については当日報告する。

表: $\text{Ln}^{3+}@\text{C}_{82}^{3-}$ の 4f 軌道の不對電子数と保持時間

4f軌道の不對電子数	0	1	2	3	4	5	6	7
保持時間(min) (Error ± 0.17)	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
	60.13	60.88	60.98	60.99	61.27	-	-	62.24
保持時間(min) (Error ± 0.17)	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	
	?	-	-	?	?	?	62.05	

[1] 秋山和彦他、2009 日本放射化学会年会・第 53 回放射化学討論会 1P28(2009).

[2] 雨倉啓他、2018 日本放射化学会年会・第 62 回放射化学討論会 P53(2018)

Perturbative effects of inclusion metal atom on carbon cage in lanthanide endohedral fullerene ($\text{Ln}^{3+}@\text{C}_{82}^{3-}$)

AMEKURA, K., AKIYAMA, K., HABA, H., KUBUKI, S.