^{237}Np メスバウアーパラメータとネプツニル錯体の 結晶構造との相関関係

日本原子力研究所物質科学研究部 佐伯正克

Masakatsu SAEKI: Correlation Between ^{237}Np Mössbauer Parameter and Crystal Structure of Neptunyl Compounds

On the neptunium science, ^{237}Np Mössbauer spectroscopy and general feature of neptunium compounds with various valences are outlined. Then, correlations between isomer shifts and crystal structures of neptunyl(V, VI) compounds were discussed.

1. はじめに

アクチニウム (Ac) からローレンシウム (Lr) までの 15 元素は総称してアクチニドと呼ばれる。これらは 5f 電子が順次満たされていく系列であるため、4f 電子が順次満たされていくランタニドと似た性質も示すが、アクチニドのほうがより複雑な性質を示す。例えば、ランタニドに属す全元素が最も安定な酸化状態として +3 価をとり、+3 価以外の価数をとることはまれであるが、アクチニドでは最も安定な酸化状態が +2 価から +6 価までさまざまであり、水溶液中で安定に存在できる酸化状態も多く、マイナーアクチニド (Ac からキュリウム (Cm) までの軽アクチニド) ではその傾向が強い。

日本におけるアクチニド元素の無機化学的基礎研究は、主にウラン (U)、トリウム (Th) に限られており、超ウラン元素についてはほとんど行われていない。それは超ウラン元素の核種がほとんど α 放射体であり、比較的短寿命であるため比放射能が高く、十分な量を用いた研究は特殊な研究施設以外では行いにくいからである。

アクチニド元素の中でメスバウアー効果が観測されるのは、90 番元素 Th から 96 番元素 Cm までの 7 元素あるが、この領域で一般の線源法で定常的にメスバウアー分光を適用可能な組み合わせは、 ^{241}Am を線源にし、 ^{237}Np を吸収体にする場合と、 ^{242}Pu を線源にし、 ^{238}U を吸収体にする場合に限られる。

メスバウアー分光法は 5f 電子の電子構造や超微細構造を調べるのに適しているだけでなく、分光法のもつ特徴そのものが、ネプツニウム (Np) 化合物を研究対象として扱ううえで非常に有利である。すなわち、① γ 線を用いる非破壊分析であり、試料を金属製の密封容器に入れ安全に取り扱うことができる、② 溶液からの化合物合成は、目的元素の精製反応でもあり、複雑な作業を行いにくいグローブ

ボックス中の実験で、より純度の高い試料を作成するのに適している (メスバウアー分光法は本来高純度物質でなくても、かなりの情報を得られる研究手段ではあるが、純度の高いものを対象にするほうがより良いことは当然である)、③ 多結晶試料により、多くの情報を得ることができる、④ 密封容器から試料を取り出し、酸に溶解後精製することで、高価な Np (Np は国内では入手不可能であり、すべて輸入に頼っている。高価であるうえ、現在では供給元を確保できない状態である) を再利用することが可能である、など多くの特徴がゆえである。

Np は安定同位体をもたないが、最も長寿命の同位体 ^{237}Np は長い半減期 (2.14×10^6 年) をもち、可秤量を用いた研究を行うことが可能である。また、 Np のメスバウアー分光はメスバウアー核 ^{237}Np の性質上メスバウアー γ 線の線幅が狭く、大きな異性体シフト (^{57}Fe では線幅の 50 倍、 ^{119}Sn では 12 倍であるが、 ^{237}Np では 1000 倍にも達する) を示すため、化学的環境の差が非常に鋭敏に反映される。それゆえ一時は世界的に、 ^{237}Np メスバウアー分光による化合物研究が精力的に行われていたが、現在ではごく限られた研究機関で継続されているにすぎない。しかし、近年でも Krot らにより新しい Np 化合物の合成と構造について報告がなされ続けており、 ^{237}Np メスバウアー分光学的研究の余地は広がりを見せている。

依頼された題名はネプツニル化合物についてであるが、あまり一般的でない元素なので、ここではより広く、 ^{237}Np メスバウアー分光法の概要および Np 化合物一般について概説した後、5 価と 6 価 Np (溶液中で $(\text{O} = \text{Np} = \text{O})^+$ または $(\text{O} = \text{Np} = \text{O})^{2+}$ の特異な形をとる、この原子団をネプツニル基と、ネプツニル基を含む化合物をネプツニル化合物と総称する。) の化合物について構造とメスバウアーパラメータ (特に異性体シフト) の相関に関しやや詳しく解説する。

2. ^{237}Np メスbauer分光

本誌の読者にはメスbauer分光に詳しい研究者が多いと推測されるが、 ^{237}Np メスbauer分光はあまり一般的でないで、ここではごく簡単に解説する。詳しくは、文献2) その他を参照されたい。 ^{237}Np メスbauer分光

図1 ^{241}Am の壊変図。(Decay scheme of ^{241}Am .)

図2 これまでに報告されているネプツニウム化合物の異性体シフト。(Isomer shifts of neptunium compounds reported up to now.) (NpAl_2 を基準とした目盛りで表してある、 Np(V) 化合物に付けた-1 および-2 はそれぞれサイト1 およびサイト2 を示している.)

の線源となる ^{241}Am の壊変図を図1に示す。 α 崩壊により ^{241}Am の85.2%が ^{237}Np の第2励起準位(半減期68 ns)へ壊変し、さらにその94%が基底状態へ遷移する。このときに放出される γ 線がメスbauer γ 線となる。この γ 線のエネルギーが59.5 keVと比較的高いため、メスbauer効果の無反跳分率は小さく、吸収体および線源とも液体窒素温度以下に冷却しなければスペクトルが測定できないことが多い。したがって、実験を行うには液体ヘリウム温度またはそれ以下まで冷却可能なクライオスタットを必要とする。

電場勾配のみ存在する場合には7本の遷移が許容であるが、 $Q_e/Q_g \approx 1$ であるために見かけ上は5重線として観測される。また、内部磁場のみ存在する場合には許容遷移が16本となり、 $\mu_e/\mu_g \approx 1$ であるため16重線として観測される。両方ともない場合にはシングレットであり、両方存在する場合には、非対称な16重線となる。図2にこれまで測定された、空気中で合成可能な4価から7価のNp化合物の酸化状態と異性体シフトの関係を示す。図中アンダーラインを付けて示した化合物は、著者らが合成・測定したものである。

3. ネプツニウム化合物の概要と異性体シフト

Npは周期表上で“名誉ある位置”を与えられた、興味ある特異な元素である。³⁾ すなわち、+3、+4、+5、+6および+7の5つの酸化状態がかなり安定に存在し、5価のNpは水溶液中では、 NpO_2^+ という安定な吸着性の少ない正電荷+1のジオキソイオンを形成する。また、 NpO_2^{2+} のイオン種として存在する6価のNpの化合物は、ほとんどすべてがUの6価化合物と同型であり、U化合物合成法がそのまま応用できる場合が多い。ただし、Npは5価のほうが安定なため、有機溶媒による還元が起こることがあるので注意が必要である。5つの酸化状態すべてが、窒素気流のインナーボックスを準備するなどの多少の工夫をすれば、通常のグローブボックス中の実験で取り扱うことができ、溶液系から化合物合成も可能である。

3.1 3価のネプツニウム化合物

3価はNpが取り得る5つの酸化状態のうち、唯一空気中で不安定な原子価状態である。したがって、雰囲気をコントロールしたグローブボックスを用いるか、空気を遮断する工夫をこらして扱う必要がある。ネプツニウム3価の化合物に関して、溶液系から合成された例は少ない。メスbauer分光法で研究された化合物も少なく、フッ化物あるいはフッ素を含んだ無機化合物が主な対象となっている。異性体シフトの値は+39.65 (NpF_3 の値) ~ +41.1 mm/s (いずれも NpAl_2 基準、以下異性体シフトの値はすべてこの基準である)の狭い範囲に集中している。⁴⁾

3.2 4価のネプツニウム化合物

4価のNp溶液は、濃い硝酸中でより高い酸化状態(5価

および6価)から、過酸化水素により還元する方法などで得ることができる。⁵⁾ 4価のNp化合物については、メスbauer分光法による錯塩に関する研究報告が散見される。Np(C₅H₅)₄の異性体シフトは、+7.2 mm/sであり、NpO₂の値、-6.1 mm/sと比べると、6s電子が強くシールドされていることがわかる。これはシクロペンタジエニル(C₅H₅⁻, Cpと略記)からNpへ電子が流れ込んでいること、すなわち共有結合性が非常に強いことを示している。⁶⁾ Np(MeCp)₃BH₄とNp(Cp)₃Clの異性体シフト値は約14 mm/sとほぼ同じであり、Np(Cp)₃(n-C₄H₉)とNp(Cp)₃(C₆H₄C₂H₅)の値は各2.7と4.2 mm/sであり、その差は非常に大きいことが報告された。⁷⁾ この差はn-C₄H₉とC₆H₄C₂H₅の非常に強い電子吸引力による。すなわちn-C₄H₉が示す電子吸引力による異性体シフトの変化量は、3価Npと4価Npの異性体シフトの差(NpF₃の異性体シフトとNpF₄のそれとの差は約46 mm/sである)の約1/4に相当する。このことは、同様の構造を有するU化合物の結合距離から説明可能である。すなわち、UCp₃⁻イオンのU-Cp距離は0.272～0.274 nmであるが、UCp₄のそれは0.281 nmである。後者の距離の伸びはCp環間の大きな反発に起因するものである。したがって、NpCp₄のNp-Cp距離も長く、その結果NpCp₃Rに比べ共有結合性が弱まり、6s電子の遮蔽効果が減少するためである。⁷⁾ 残念ながら、4価のNp錯体の構造解析は十分には行われておらず、4価化合物全体にわたっての構造と異性体シフトについてこれ以上の議論は進展できない。

3.3 5価のネプツニウム化合物

5価はNpが取り得る5つの酸化状態のうちで、最も安定である。前述したように、水溶液中では、NpO₂⁺という安定な吸着性の少ない正電荷+1のジオキソイオンを形成する。したがって、反応性に乏しく、そのためほかの原子価状態のイオンに比較すると化合物に対する研究例は少なかった。安定な吸着性の少ない1価のイオンであるという点が、放射性廃棄物の処理・処分上は大きな問題となる可能性があるため、その方面に関する研究は精力的に行われてきた。特に環境中のフミン酸などとの錯形成が懸念され、パイロメリテック酸(ベンゼン-1,2,4,5-テトラカルボキシ酸)やメリテック酸(ベンゼンヘキサカルボキシ酸)などの模擬物質を用いた研究から、固体の錯体、Na₄(NpO₂)₂C₁₂O₁₂・8H₂Oが合成され、化合物中のネプツニル基間に相互作用を有する特異な構造、NpO₂⁺の2量体、が見出された。^{8),9)} 2つのNpO₂⁺が相互に酸素を配位しており、両NpO₂⁺はお互いに単座配位子として作用し、同時に配位の中心となっている(図3参照)。隣のNpとの距離が比較的近いことに特徴があり、Np-Np間距離は約0.348 nmである。この「陽イオン-陽イオン結合」(NpO₂⁺の酸素がほかのNpO₂⁺のネプツニウムへ配位することを指す)と総称される現象は、溶液中では古くから見出され、¹⁰⁾ 広く

図3 陽イオン-陽イオン結合によるNpO₂⁺の2量体略図。(Dimer of neptunyl group with cation-cation interaction.)

研究されてきたが、固体の5価化合物についても、陽イオン-陽イオン結合に関する研究が加速された。

X線回折法で陽イオン-陽イオン結合の存在が確認された5価ネプツニル化合物は、すでに20種類に達している。また、特異な磁性をもつ化合物も報告されている。しかし、陽イオン-陽イオン結合に関しては、別の総説に詳述した¹¹⁾のでここでは省略し、陽イオン-陽イオン結合に関する一般的な特徴についてのみ以下にまとめて示すに留める。

- 1) 研究されたすべての化合物中で、陽イオン-陽イオン結合はネプツニル基の酸素原子を介して架橋することにより形作られている。1つの陽イオン-陽イオン結合中のNp-Oの原子間距離はその長さが顕著に異なる。原子間距離を、O=Np=O...Npの順に、L₁, L₂, L₃とすると、L₁<L₂<<L₃となる。(下記4)および5)参照)
- 2) 大多数の化合物は単座配位した陽イオン-陽イオン結合を含んでいる、すなわちNp原子は隣のNp原子と1つの陽イオン-陽イオン結合を形成している。現時点では、Na₄(NpO₂)₂C₁₂O₁₂・8H₂Oの構造中にのみ、お互いに架橋し合った陽イオン-陽イオン結合が存在する(図3参照)。
- 3) 陽イオン-陽イオン結合に関与しているNp原子は異なった配位多面体構造(4方, 5方, 6方両錐型および特殊な5方両錐型)を示すが、5方両錐型が最も一般的である。
- 4) 陽イオン-陽イオン結合を形成することにより、NpO₂⁺イオン中のNp-Oの原子間距離は明らかに長くなる。これまでに研究された化合物中のL₁とL₂の差の平均値は0.004 nmである。
- 5) L₃の平均値は約0.245 nmであり、NpO₂⁺イオンの赤道面で配位しているほかの配位子からの酸素との平均原子間距離(0.233～0.254 nmの間にある)とほぼ同じである。

3.4 6価のネプツニウム化合物

6価Npの化合物はほとんど例外なく6価U化合物と同じ構造をしている。合成法も6価Uに適用された方法で合成できることが多い。したがって、6価U化合物と同一論文で報告されているものも多い。しかし、前述したように、Uと異なりNpには、より安定な5価の状態が存在するため、同じ条件で実験しても5価に還元されてしまい、化合物合成に失敗することがあるので注意を要する。6価ネプツニル化合物の構造と異性体シフトの相関に関しては次章で述べる。

3.5 7価のネプツニウム化合物

Np7価はN. N. Krotにより1967年に発見された。図4に示すように、第7周期の溶液中および固相中の最も安定な原子価状態は、フランシウム(Fr)の1からUの6まで、順次増加している。この規則性を延長すれば、Npに7価が、たとえ不安定であったにしても、存在する可能性は高い。この考えに基づく実験的試みにより、Np酸塩とプルトニウム(Pu)酸塩を懸濁させたアルカリ性溶液にオゾン吹き込むことにより、Np(VII)とPu(VII)が発見された。この発見以後、Krot教授をはじめ多くの研究室で、Np(VII)、Pu(VII)およびAm(VII)に関する研究が系統的に進められた。これらの結果は、アクチニドの7価化合物および溶液中での挙動に関する総説として報告^{12),13)}されているので、興味のある方は参照されたい。

多くの7価Npの化合物が、アルカリ溶液および固相反応で合成されている。溶液系から合成されたもので、構造が明らかになっている化合物は次の11種類である。 $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$, $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KNpO_4 , CsNpO_4 , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{LiNp}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NaNp}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

図2に示した7価Np化合物についてメスバウアー分光学的研究が行われている。その結果、7価化合物の3つの形、 $[\text{NpO}_6]^{5-}$ (Li_3NpO_6 : 構造未決定), $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ (上記 $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$ など), $[\text{NpO}_4]^-$ (上記 KNpO_4 など)に

						7?	7?	7?
					6	6	6	6
				5	5	5	5	5
		4	4	4	4	4	4	4
	3	3	3	3	3	3	3	3
2								2
1								
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am

図4 フランシウム以上の元素の原子価状態。(Valence states of elements above Fr.)

より異性体シフトと四極子分裂が顕著に異なることが明らかになっている¹⁴⁾が、ここではこれ以上言及しないことにする。

4. 異性体シフトとネプツニル(5価および6価ネプツニウム)化合物の構造

著者らは図2で明らかなように、メスバウアー分光学的研究が最も遅れていたNp5価の化合物を中心に研究を進めてきた。5価Np化合物のメスバウアースペクトルは大別すると4種類になる。すなわち、①高温領域まで大きな磁気分裂を示すもの、②液体ヘリウム温度近くでも磁気緩和が認められるもの、③前2者の混合状態を示すもの、④明らかに2種類のNpサイトが存在することを示すもの、である。¹⁵⁾

このように、5価Np化合物のメスバウアースペクトルを測定することにより、その異性体シフトの値には、化合物中のNpの周りの酸素配位数に起因する系統性があることを見出した。図2のNp(V)化合物群において、上から4つの化合物は8配位化合物であり、その異性体シフトは $-15.8 \sim -10.8$ mm/sの狭い範囲に、少し離れた4つの化合物群は7配位化合物であり、その異性体シフト領域は約 $-18 \sim -20$ mm/s付近に集中している。この相関を応用することにより、古くから知られていながら構造がいまだにわかっていない化合物に対しても、新たな情報を得ることができた。例えば、酢酸ネプツニル(V)中のNp周りの酸素数は、7配位の部分と、8配位の部分の2サイトが存在すること¹⁵⁾や、無定型に近い水酸化ネプツニル(V)中のNp周りは明らかに酸素7配位であることなどである。¹⁶⁾

構造が明らかになっている化合物については、Np-Oの平均結合距離に対して異性体シフトをプロットすると、

図5 ネプツニル化合物中の全配位子とネプツニウムとの平均結合距離と異性体シフトの相関。(Correlation between isomer shifts and mean bond length of all Np-O bonds.)

図5に示したようになる。6価化合物のデータについてはフランスの研究者が広い範囲にわたって、相関関係を明らかにしていた⁴⁾(新たなデータを加えて図5下部に示した)が、5価についても領域は狭いものの、明らかな相関があることが新たに筆者らのデータにより見出された。¹⁶⁾

しかし、6価Np化合物について新たにいくつかの化合物を合成し、メスバウアースペクトルの測定を行った結果、図5下部に示したように相関関係を見直すべきではないかと思われるデータが得られた。

新たに得られた結果の1つ $\beta\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ は、異性体シフト $-50 \sim -60$ mm/sの間にある化合物群と同様に、Np周りの酸素数は6であり、明らかに特異点と言わざるを得ない。 $\alpha\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ は、その近傍の値を示す化合物と同じで、酸素8配位構造をしていることが明らかになっており、ほぼ報告されていた相関を満足している。

さらに、これらの検討の過程で、彼らの示した相関において重要な実験点である NpO_2CO_3 の構造データはUの天然鉱物に対するものであり、¹⁷⁾ 合成化合物ではその値が大きく異なること¹⁸⁾ が明らかになった。(Np化合物の構造データに、同型のU化合物の構造データを転用することはしばしば行われる。) その結果、この化合物のNp-O平均結合距離は、図中AからBへ大きく移動させざるを得なくなった。したがって、6価Np化合物群については、Np-Oの平均結合距離以外の6価Np化合物全体を議論する新たな指標を探索すべきであり、これはわれわれの得た新たな測定点の正しさを立証することにもなる。

Np化合物は、5価も6価もいわゆるネプツニル基(以下yl構造と省略する)を基本骨格として含んでおり、ほぼ180度で配置している $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$ の2つの酸素(以下yl酸素と省略する)は赤道面の配位子に比べて非常に近い。特に6価の化合物において、4方両錐型と6方両錐型では、6方両錐型のほうがyl酸素は10%近くもNpに近いことがわかっている。

異性体シフトとNpとyl酸素との距離の関係を直接比較したらどうなるであろう。これは当然思い当たるべき関係であり、Dunlapが1976年にわずか4つの測定点(フッ素配位化合物を含めると5個であるが、フッ素配位化合物は大きく外れている：後述参照)を用い報告している¹⁹⁾ 例があるが、その後別の総説に引用²⁾ されているのみで発展していない。異性体シフトとNpとyl酸素との距離の関係を、これまで報告されているyl構造をもつ5価および6価ネプツニル化合物について適用した結果を図6に示す。

6価のyl構造をしている化合物は、著者らが新たに測定した点を含め、ほぼ直線に乗っている。しかし、5価化合物については、図5に示したNp周りの酸素との平均結合距離のほうが相関は強い。Npの5価および6価は、そのyl構造にこそ特徴があり、ほかに比べて非常にNp核に近いため、この結合に関与している5f電子の遮蔽効果

図6 ネプツニル基中の酸素とネプツニウムの結合距離と異性体シフトとの相関。(Correlation between isomer shifts and Np-O bond length in neptunyl group.)

が、異性体シフトを決定付ける6s電子に最も強く影響していることを示している。(Npの場合、核位置での電子密度が減少すると異性体シフトが大きくなる方向に移動する。5f軌道の電子密度が増すと6s軌道に対する遮蔽効果が大きくなり、核位置での電子密度は減る。その結果異性体シフト値は増加する。)

5価Np化合物の相関が良くないのは、5f電子が2個存在し、6価Np化合物のように1つだけの場合より、 NpO_2^+ 基の酸素以外の結合(赤道面に配位した結合)にも寄与しているためではないかと予想されるが、理論的裏付けは今のところない。

Dunlapは前述のように、フッ素配位化合物の値が大きく下側に外れている原因として、フッ素の電気陰性度が非常に大きいためであると説明している。^{20,19)} 今回、窒素が配位した化合物、ジオキソビス(ペンタン-2,4-ジオナト)ピリジンネプツニウム(VI)(図2中では $\text{NpO}_2(\text{acac})_2\text{py}$ と略記)、についても測定を行った。この化合物の異性体シフト値は、新たに得られた相関からやや上側に外れる。窒素の電気陰性度は酸素に比べるとかなり小さいので、定性的にはDunlapの説明に沿っている。しかし、これまで報告されているフッ素配位化合物の異性体シフト値をまとめて検討した結果は、異性体シフト値の報告値や化合物の構造データの精度が悪く、電気陰性度による説明は完結していない。

今後さらに窒素配位化合物を合成し、正確な異性体シフト値を測定し、今回酸素配位化合物について広い範囲にわたり成立することを明らかにした相関が、窒素化合物でも成り立ち、電気陰性度による説明が可能か否かを確認する予定である。

謝 辞

本稿で紹介した研究は多くの共同実験者により支えられ進展してきた。特に日本原子力研究所(原研)の中田正美, 正木信行両研究員および遠藤和豊昭和薬科大学教授, 東邦大学の竹田満洲雄教授および北沢孝史助教授の諸氏をはじめとする多くの方々のご協力を得た。また, ロシア科学アカデミー・物理化学研究所・超ウラン化学研究室長N. N. Krot教授には化合物合成法を直接指導いただいた。ネプツニウム化合物同定はX線回折法で行ったが, 原研・先端基礎研究センター山下利之次長のたいなる協力を得た。

ここに記して, ご指導・ご協力いただいた方々に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. S. Grigor'ev, I. A. Charushnikov, N. N. Krot, A. I. Yanovskii and Yu. T. Struchkov: *Russ. J. Inorg. Chem.* **39**, 1267 (1994)など。
- 2) B. D. Dunlap and G. M. Kalvius: "Mössbauer spectroscopy on actinides and their compounds" in Vol.2 of "Handbook on the physics and chemistry of the actinides" ed. by A. J. Freeman, G. H. Lander, Elsevier Sci. Pub., North Holland, Amsterdam, p.329 (1985).
- 3) J. J. Katz and G. T. Seagorg: "The Chemistry of the Actinide Elements", Methuen & Co. Ltd., London, (1957).
- 4) J. Jové, A. Cousson, H. Abazli, A. Tabuteau, T. Thévenin and M. Pagès: *Hyperfine Interact.* **39**, 1 (1988).
- 5) N. N. Krot and L. G. Shuiskaya: *Soviet Radiochem.* **13** (1), 73 (1971).
- 6) D. G. Karraker and J. A. Stone: *Inorg. Chem.* **11** (8), 1742 (1972).
- 7) D. G. Karraker and J. A. Stone: *Inorg. Chem.* **18** (8), 2205 (1979).
- 8) F. Nectoux, H. Abazli, J. Jové, A. Cousson, M. Pagès, M. Gasperin and G. Choppin: *J. Less-Comm. Met.* **97**, 1 (1984).
- 9) A. Cousson, S. Dabos, H. Abazli, F. Nectoux, M. Pagès and G.

Choppin: *J. Less-Comm. Met.* **99**, 233 (1984).

- 10) 例えば, J. C. Sullivan, J. C. Hindman and A. J. Zielen: *J. Amer. Chem. Soc.* **83** (16), 3373 (1961).
- 11) N. N. Krot, 佐伯正克: 5価ネプツニウム化合物中の陽イオン-陽イオン相互作用, JAERI-Review 2003-005 (2003).
- 12) N. N. Krot, A. D. Gel'man, M. P. Mefod'yeva, V. P. Shilov, V. F. Peretrukhin and V. I. Spitsyn: UCRL-TRANS-11798 (1982), (オリジナルは1977年刊行)。
- 13) C. Keller, in "Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Applications" ed. by J. G. Stevens, G. K. Shenoy, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., p.347 (1981).
- 14) K. Froehlich, P. Guetlich and C. Keller: *J. Chem. Soc., Dalton*, 971 (1972).
- 15) M. Saeki, M. Nakada, T. Nakamoto, N. M. Masaki and T. Yamashita: *J. Alloys Comp.* **271-273**, 176 (1998).
- 16) M. Saeki, M. Nakada, T. Nakamoto, T. Yamashita, N. M. Masaki and N. N. Krot: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **239**, 221 (1998).
- 17) C. L. Christ, J. R. Clark and H. T. Evans Jr.: *Science* **121**, 472 (1955).
- 18) D. T. Cromer and P. E. Happer: *Acta Cryst.* **8**, 847 (1955).
- 19) B. D. Dunlap: *J. de Phys. Coll.*, C6 Suppl. **12**, 307 (1976).

プロフィール

佐伯正克 Masakatsu SAEKI

日本原子力研究所・物質科学研究部

Department of Materials Science, Japan Atomic Energy Research Institute

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

2-4 Shirane, Shirakata, Tokai-mura, Ibaraki 319-1195, Japan

TEL. 029-282-6376, FAX. 029-282-5922

e-mail: saeki@analchem.tokai.jaeri.go.jp

最終学歴: 金沢大学理学部化学科昭和41年卒, 理学博士(東北大学・論文, 昭和51年)

専門分野: 放射化学

趣味: テニス, 写真