

ガンマ線照射した貝殻の熱発光スペクトルと結晶構造の関係

¹農工大院BASE, ²上島製作所, ³コーガアイソトープ
庄中萌¹, 石井浩², 廣庭隆行³, 赤井伸行¹, ○中田宗隆¹

Relationship between Crystal Structures and Thermoluminescence Spectra of Gamma-Irradiated Shells

Moe Shonaka¹, Hiroshi Ishii², Takayuki Hironiwa³, Nobuyuki Akai¹, ○Munetaka Nakata¹

¹ Graduate School of BASE, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan

² Ueshima Seisakusho Co., Ltd., Japan

³ Koga Isotope Ltd., Japan

【Abstract】 Thermoluminescence spectra of gamma-irradiated shells of oysters, scallops, mussels, littleneck clams, and freshwater clams are measured with a multichannel Fourier-transform luminescence spectrometer. Oysters, scallops, and mussels isothermally heated at 200 °C show strong luminescence due to the electronic transition of Mn²⁺, which is included as an impurity in shells and excited to a metastable state by gamma-ray irradiation. Littleneck clams and freshwater clams show very weak thermoluminescence under the same experimental condition and show strong thermoluminescence owing to phase transition when they are heated at 450 °C before gamma-ray irradiation. The phase transition of the crystal structures from aragonite to calcite is monitored by infrared spectroscopy. The relationship between crystal structures and thermoluminescence spectra is discussed at the molecular level.

【序】 物質中に含まれる痕跡の発光種からの極微弱発光をスペクトルとして観測するために、我々はマルチチャンネルフーリエ変換型微弱発光分光分析装置を開発した[1,2]. この装置はサバル板偏光子干渉計を利用して空間インターフェログラムを観測し、フーリエ変換によって発光スペクトルを得る装置である. スリットも回折格子もないので、極微弱発光をロスすることなくスペクトルとして観測できる. 本研究では5種類の貝類（カキ、ホタテ、ムール貝、アサリ、シジミ）の貝殻にガンマ線を照射し、貝殻の主成分である炭酸カルシウムの結晶中に極微量な不純物として含まれるMn²⁺の準安定状態をつくり、熱発光スペクトルを測定する. 貝類の種類による発光スペクトルの違いや、加熱による相転移前後の発光スペクトルの違いなどから、炭酸カルシウムの結晶形と熱発光スペクトルの関係について議論する[3,4].

【実験】 市販の5種類の貝類から身を取り除き、蒸留水で洗浄した後に1晩デシケーター中で乾燥させ、粉碎した後に均一化した粉末を試料として用いた. ガンマ線は、コーガアイソトープ社の照射装置（Nordion）を用い、空气中、室温で約1 kGyのガンマ線を照射した. 熱発光スペクトルは上島製作所のFT-CL 8310で測定した. ガンマ線照射した約20 mgの粉末試料をアルミ製の試料皿に入れ、タングステンヒーターで約200°Cに加熱した. 空間インターフェログラムはCCD検出器で連続的に測定し、10秒毎にフーリエ変換を行ってスペクトルを得た. 1種類の貝類について3回の実験を行い、スペクトルを平均化した. 炭酸カルシウムの結晶形を調べるために、KBrディスク法を用いて赤外吸収スペクトルを測定した（FT/IR-4100, JASCO）. 約0.1 mgの試料を約5 mgのKBr粉末に混合してディスクを作成した. 赤外吸収スペクトルの分解能は4 cm⁻¹である. 相転移の実験では試料を約450°Cで1.5時間の加熱を行った.

【結果・考察】 カキの貝殻の熱発光スペクトルを Fig. 1 に示す. ガンマ線を照射しないと発光を示さないが (●), ガンマ線を照射すると約 640 nm をピークとする発光スペクトルが得られた (○). 横軸を波数に変換した後に最小二乗法を行うと, 一つのガウス関数で再現できることがわかった (破線). このことはガンマ線照射によって 1 種類の発光種のみが生成したことを意味している. 同様の実験を他の 4 種類の貝類について行ったところ, ホタテ (+) とムール貝 (△) は強い発光を示したが, アサリ (□) とシジミ (×) は発光しなかった (Fig. 2).

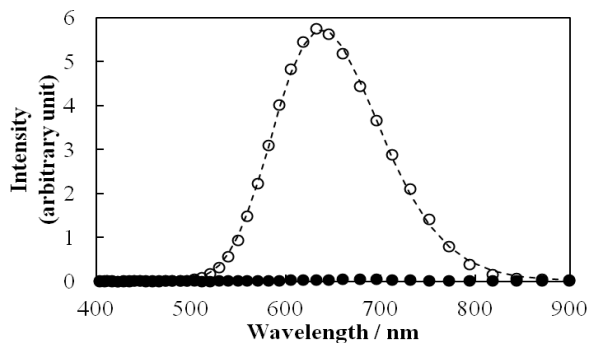


Fig. 1. Thermoluminescence spectra of oyster non-irradiated (●) and irradiated with 1 kGy (○).

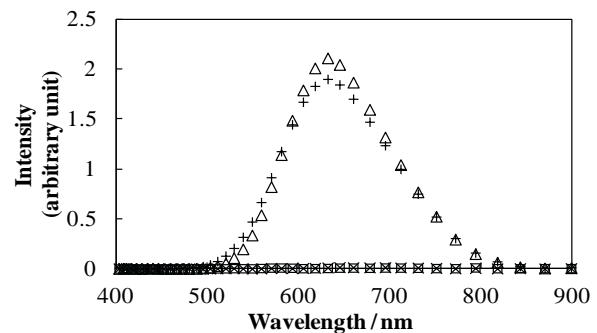


Fig. 2. Thermoluminescence spectra of scallops (+), mussels (△), littleneck clams (□), freshwater clams (×).

それぞれの貝殻について赤外吸収スペクトルを測定したところ, カキ, ホタテ, ムール貝の結晶形はカルサイト構造を示した. 一方, アサリとシジミの結晶形はアラゴナイトだった (Fig. 3). そこで, アサリとシジミについてガンマ線の照射前に 450°C に加熱した. 赤外吸収スペクトルを測定すると, アラゴナイトからカルサイトに相転移することがわかった (Fig. 4). これらの試料にガンマ線を照射した後に熱発光スペクトルを測定すると, アサリとシジミでも強く発光することがわかった.

以上の結果から, 発光機構としては次のように考えている. アラゴナイト中の Mn^{2+} の電子基底状態はカルサイト中の Mn^{2+} に比べて不安定であり, ガンマ線照射によって生成する準安定状態 (${}^4T_1(4G)$) とのエネルギー差が大きくないので加熱で可視光を発光しない. 一方, カルサイト中の Mn^{2+} の電子基底状態はアラゴナイト中の Mn^{2+} よりもかなり安定であり, 準安定状態とのエネルギー差が可視光に相当する. なお, 発光スペクトルのピーク波長である約 640 nm はりん光材にドーピングされた Mn^{2+} からのりん光の波長と一致している[5].

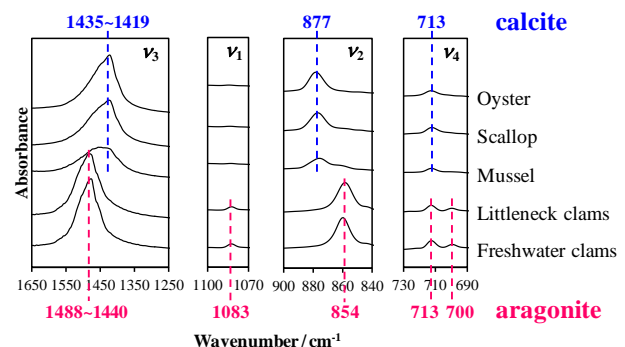


Fig. 3. Observed infrared bands and reported wavenumbers of calcite (blue) and aragonite (red).

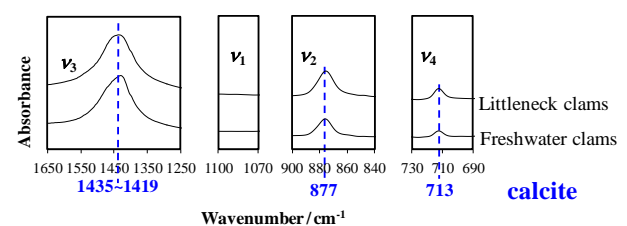


Fig. 4. Infrared bands of littleneck clams and freshwater clams after heating at 450 °C for 1.5 h.

【参考文献】

- [1] K. Tsukino *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **457**, 444 (2008).
- [2] T. Yamada *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **523**, 113 (2012).
- [3] M. Shonaka *et al.* *RADIOISOTOPES* **1**, 66 (2017).
- [4] M. Shonaka *et al.* *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **90**, 905 (2017).
- [5] J. Nara and S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **113**, 033519 (2013).