

原研施設利用共同 研究成果報告書

平成 11 年度

東京大学原子力研究総合センター

まえがき

平成 11 年度の原研施設共同利用研究の成果報告書をお送りいたします。

その内訳は、一般共同研究と一般協力研究を合わせて 42 件、大学・原研プロジェクト研究の「放射線高度利用」が 16 件であります。この成果報告は、原則としてその年度に研究が終了したものをまとめているものであります。

また、この成果報告が未提出の場合は、翌年の研究の申し込みができないこととなっており、そのようなケースが今回、生じたことは誠に残念なことであります。

また、この報告書の Exective Summary として、8 つの分野の先生方に総括レビューをお願いしているのです、是非その部分は読んで頂き、どのような研究が現在進行中であるのかについて、共通認識を持って頂き、今後のあるべき研究や運営についてコメントを頂くとか、御自身で積極的に研究に参加して頂ければと思う次第であります。

未だ、その影響は表われていませんが、文部省と科学技術庁が一体となって文部科学省になりましたから、本来、この原研と大学との共同研究というものはより強力に進められるべきものと考えられます。どのような方式が望ましいのかについては、原研も大学も知恵を絞っているところでありますので、来年度になれば具体的な変化として表われてくるものと考えています。

まずは、今回の報告書をまとめられたことにつきましては、日本原子力研究所の方々や、東大の原子力研究総合センターを始めとする関係者の方々の御尽力の賜と心より御礼申し上げる次第であります。この共同研究がどのような形になるにしろ、益々発展していくことを切に願っている次第でもあります。

平成 13 年 1 月

原研施設利用共同研究委員会
委員長 中沢 正治

平成 11 年度 利用状況

1) 全国共同研究

平成 11 年度研究課題数は表 1 のように、一般共同研究 441 件（前年度 368 件）、一般協力研究 29 件（前年度 50 件）大学・原研プロジェクト研究 34 件（前年度 37 件）である。

今年度から、従来一般協力研究の範疇であった即発ガンマ線分析、中性子ラジオグラフィ研究が一般共同研究に移行されたため一般協力研究が減少し一般共同研究が若干の増加となった。

表 2 に日本原子力研究所が大学共同利用研究に開放している施設を示す。JRR-3M 原子炉は 8 サイクル（但し 5 サイクルは運転時間 1/2）の運転計画が支障なく運転された。

また、平成 11 年 1 月から共同利用運転を再開した JRR-4 原子炉も共同利用運転 37 週間を無事運転終了した。この原子炉は新たに中性子ビーム施設（主に BNCT 等医療照射に利用）、即発 γ 線分析装置等が設置された。

その他の施設も支障なく運転された。

表 1 平成 11 年度 研究課題数

一般共同研究		
東海研究所	共同利用施設	72 件*
	中性子散乱	359 件
高崎研究所	共同利用施設	17 件*
	小計	448 件

プロジェクト共同研究		
	バックエンド化学	15 件
	放射線高度利用	19 件
	小計	34 件

協力研究	一般協力研究	29 件
総合計		504 件

表 2 主な共同利用研究施設

東海研究所	研究用原子炉	JRR-3M JRR-4
	C ⁶⁰ γ 線照射施設 ホットラボラトリー	
高崎研究所	C ⁶⁰ γ 線照射施設	
	電子線照射施設	1号加速器 2号加速器
	イオン照射研究施設	
	AVFサイクロトロン 3MVシングルエンド加速器 3MVタンデム加速器 400kVイオン注入装置	

*一般共同研究の 7 件は東海研・高崎研の重複利用です。

これまで本全国共同研究はいくつかの組織にまたがって運営されていたため、取り扱いの煩雑さがあつた。平成 10 年度から原研・企画室に研究協力推進室が設けられ、それらも解決の方向に進みつつあるが、一般協力研究の取り扱いがまだ原子力研究総合センターに残されていたり、中性子散乱研究では東京大学・物性研究所が公募・採択・成果の取りまとめを行う一方、予算運用などは原子力研究総合センターで行うという二重構造が続いている。

また、大学・原研プロジェクト研究（放射線高度利用）の公募は原子力研究総合センターと原研・高崎研究所がそれぞれの申請書様式で申請を受けている（双方とも原子力研究総合センターが受け付け）等不自然さが残されている。成果報告書も原子力研究総合センターは 3 年を一期間の単位として提出することを求めているが、原研研究炉部での年報発行、毎年の TIARA 研究成果発表会等異なった頻度で報告書を提出する煩雑さが存在している。幸い研究炉部からの年報については原子力研究総合センターの 3 年を一期間とする方式に同調していただいている。

2) 利用実績

図1に昭和36年以来的利用延べ人数を示す。平成3年度から急速に利用がのびている中性子散乱研究は10年度のJRR-3M原子炉の停止により一次的に減少したが、平成11年度は1)に記したように8サイクルフル稼働となり例年にもまして増加となった。また、JRR-4原子炉も同様フル稼働となり活発な利用状況となった。プロジェクト共同研究は件数が固定されておりほぼ前年度並の利用実績となった。

図1 来所者延べ人数（昭和36年～平成11年度）

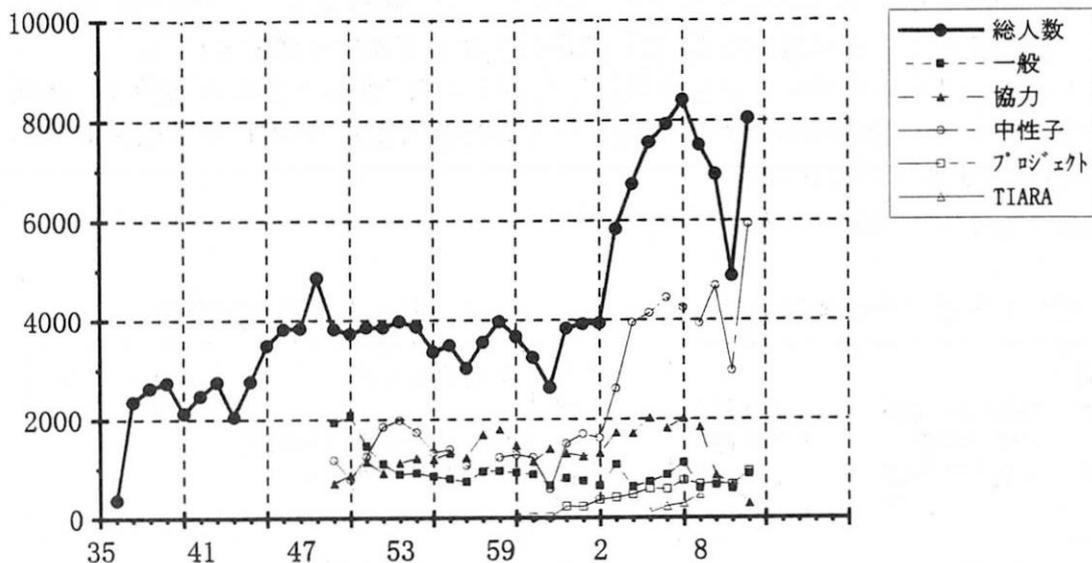


表3に平成11年度の月別利用延べ人数を示す。大学・原研プロジェクト共同研究や協力研究では来所の実体を大学開放研究室で把握出来ない場合があるので、ここに現れている数字は実数を下回っている。一般共同研究では試料の照射（原子炉照射、 γ 線照射、電子線加速器等）を受託して照射後返送するケースが多い。この様な利用は来所者延べ人数には現れてこない。

表4に平成11年度の照射の実績を示す。原子炉照射、 γ 線照射など合計1,641件の照射を行っている、この内受託照射は124件である。

表3 平成11年度 月別来所者数

種別 / 月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計	
一般研究	東海研	25	9	91	175	56	16	12	68	86	37	52	127	754
	高崎研	0	15	9	47	6	11	8	2	12	10	6	4	130
	中性子散乱	876	611	612	736	694	31	7	334	531	16	734	743	5925
協力研究 東海	46	38	49	14	76	19	15	1	7	0	3	3	271	
協力研究 高崎	0	3	0	5	0	6	5	0	0	0	0	0	19	
プロジェクト	バックエンド	4	3	13	9	27	18	10	32	19	23	6	31	195
	放射線高度利	78	83	90	34	64	104	119	60	41	24	39	11	747
合計	1029	762	864	1020	923	205	176	497	696	110	840	919	8041	

表4 照射実績 ()内は受託照射

施設別 / 月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	総合計
原子炉 (郵送・輸送)	3 (1)	2	13 (5)	49 (4)	125 (9)	236 (8)	28 (9)	17 (5)	192 (3)	14 (3)	313 (8)	235 (20)	1227 (75)
東海C o 60 (郵送・輸送)			8 (5)		11 (11)	1 (1)		14 (14)	1 (1)	2 (2)	12 (12)	3 (3)	52 (49)
高崎C o 60 (郵送・輸送)											5	20	25
高崎・TIARA・他 (郵送・輸送)		10	30	46	9	51	15	40	40	53	40	3	337
合計 (郵送・輸送)	3 (1)	12	51 (10)	95 (4)	145 (20)	288 (9)	43 (9)	71 (19)	233 (4)	69 (5)	370 (20)	261 (23)	1641 (124)

3) 大学開放研究室の現状

原研施設利用共同研究・大学開放研究室は原研東海研究所から27スパンの部屋を借用している。

東海研究所コバルト60 γ 線照射施設に接続する建屋—事務室と全国共同研究部門主任室、技術官室、コールド実験室、共同研究利用者のデータ処理室。

研究炉実験管理棟第2棟—ホット研究室。

研究炉実験管理棟—中性子散乱研究グループ専用の居室と実験準備室。

JRR-3M 建屋—中性子散乱や即発 γ 線分析・中性子ラジオグラフィ—などの準備室。

ホット実験室には Ge 半導体検出器+多重波高分析器+パーソナルコンピュータからなる γ 線スペクトルメーター群、オートサンプルチェンジャ、低温メスバウアー効果測定装置、陽電子消滅測定装置などが設置されている。コールド実験室にはガスクロマトグラフィ—、紫外可視分光高度計、電子スピン共鳴装置などが置かれている。これらの他にも一般的な理化学機器、工作機械・材料も整備されている。

全国共同研究を担当する大学の職員は、事務系4名(内1名は高崎研究所駐在)、技術系3名が居り、原子力研究総合センター本部の共同利用掛がこれを支援している。

このうち定員内職員は3名であり、定員外職員への依存度が極めて高い状態にある。

また、中性子散乱研究では物性研究所の附属中性子散乱研究施設の職員が駐在して研究と共同利用のお世話に当たっている。

4) 大学・原研プロジェクト共同研究

一般共同研究、協力研究と並ぶ第三の研究形態として生まれた大学・原研プロジェクト研究は、発足以来13年を経過した。

「核燃料サイクルバックエンド化学」は第3期を終了し、第4期に向かい新たな展開が期待される。「放射線高度利用研究」は第1グループが先年度終了し、第4期を立ち上げ、他の3グループも今年度で終了した、これらのグループも第4期の立ち上げを計画している。

なお、平成11年度秋には、これまでの大学・原研プロジェクト共同研究の成果を集大成し、今後の展望を試みた特集号が編集され、日本原子力学会誌の10月号に掲載された。

5) 委員会・研究会等

- 4/21 バックエンド化学プロジェクト世話人会
 6/14 立教大学原子炉利用共同研究委員会
 7/13 中性子散乱研究施設運営委員会
 7/29 NUCEFNUCEF利用研究専門委員会
 7/30 原研施設利用共同研究委員会
 8/04 医療照射部会 (原研・研究炉部)
 8/20~21 21世紀のアクチノイド研究—化学と工学の融合—
 8/21 バックエンド化学プロジェクト共同研究専門委員会 (原総セ)
 バックエンド化学プロジェクト専門部会 (原研)
 (いずれも原研の専門部会との合同会議)
 8/23~14 放射化分析夏の学校 於・立教大学原子力研究所
 8/27 放射線高度利用研究プロジェクト共同研究専門委員会 (原総セ)
 9/06 放射線高度利用プロジェクト専門部会 (原研)
 10/04 医療照射部会 (原研)
 10/06 中性子ビーム利用専門部会」(原研)
 10/18 立教炉・原研炉利用移行説明会 (於 原研・東海研)
 日本原子力学会誌特集記事
 「大学・原研プロジェクト共同研究 成果と展望」刊行
 12/1~2 原総センターシンポジウム
 12/2 中性子利用分析専門委員会
 12/2 放射線高度利用研究プロジェクト専門委員会
 12/3 バックエンド化学プロジェクト専門委員会
 12/14 原研施設利用共同研究委員会
 01/13 放射線高度利用研究プロジェクト専門部会 (原研)
 02/02 中性子散乱研究施設運営委員会 (物性研)
 02/17 NUCEF 利用検討委員会 (原研)
 03/09 研究炉照射利用専門部会 (原研)
 03/15 立教炉共同利用25年記念講演会 (東京大学・山上会館)

目 次

一般共同研究・一般協力研究

1. 原子核をプローブとする物理・化学研究

	(共同研究)	総括責任者	東邦大学	竹田 満洲雄	1
研究課題			所属	研究者代表	
メスバウアー分光法による無機化合物の研究 (Ⅲ)			東邦大学	高橋 正	2
EC壊変を用いたX線状態分析 (Ⅲ)			宮城教育大	玉木 洋一	11
長鎖β-ジケトンと中性二座配位アミンによるランタノイド (Ⅲ) の協同効果抽出			八戸工業高等専門学校	中村 重人	14
	(協力研究)	総括責任者	新潟大学	大矢 進	19
新規なテクネチウム及びレニウム化合物の合成とその構造、電子状態の解明			東北大学	工藤 博司	20
2. 放射線とイオンビームによる物質構造の研究と改質・合成					
	(共同研究)	総括責任者	東京大学	柴田 裕実	25
電子機能性材料の放射線照射効果 (Ⅱ)			東京大学	寺井 隆幸	26
量子ビームによる光学・記録材料の改質と創製			京都工芸繊維大学	川面 澄	30
陽電子消滅及び電子スピン共鳴測定法によるシリカガラス及びシリコン中照射欠陥の研究			東北大学	長谷川雅幸	35
$^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ジェネレータシステムのためのN-メチルグルカミン樹脂の開発とその放射線耐久性			熊本大学	中山 守雄	39
炭酸水溶液の放射線照射効果			東京大学	勝村 庸介	44
PEA 法による電子線照射高分子中の空間電荷分布の解析とその電気的特性			八戸工業大学	藤田 成隆	50
鉛ハライド単結晶中の点欠陥と色中心			高知大学	広田 豊春	55
炭素系複合材料の界面構造と特性に及ぼすイオン照射の影響			茨城大学	奥 達雄	59
(CH_3NH_3) $_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ 型強誘電体の対称不変相転移に対するγ線照射の効果			いわき明星大学	下司 和男	63

酸化物単結晶シンチレーターの放射線耐性	高エネルギー加速器研究機構	小林 正明	69
(協力研究) 総括責任者	東北大学	長谷川 雅幸	71
電界放射型電顕によるイオン照射損傷動的過程の高分解能観察	島根大学	小野興太郎	73
プレセラミック・ハイブリッドポリマーの放射線架橋の研究	大阪府立大学	岡村 清人	78
イオン伝導性ホウ酸塩系ガラス及びカルコゲン系半導体ガラスの γ 線照射効果	千葉大学	岩館 泰彦	84
Bi系酸化物超伝導体における磁束状態の照射効果	筑波大学	吉崎 亮造	92
放射線照射による合成ゴムの接着防止に関する研究(Ⅱ) 電子線照射に対する酸素濃度の影響	山形大学	皆川 雅朋	96
放射線化学における励起ラジカルの解離	大阪府立大学	早川 滋雄	109
3. 生物に対する放射線効果			
(共同研究) 総括責任者	東京大学	篠原 邦夫	113
熱外中性子を用いた中性子捕捉療法のための基礎的・臨床的研究	筑波大学	能勢 忠男	114
原子炉生産短半減期核種による放射性医薬品の製造法の確立	金沢大学	安東 醇	124
イオン注入法による放射活性ステントの開発と動脈再狭窄予防への応用	群馬大学	永井 良三	128
4. 中性子利用分析・放射化分析			
(共同研究) 総括責任者	東京都立大学	海老原 充	131
熱蛍光年代測定のための石英中のAl量の測定	北海道教育大学	鷹澤 好博	133
金属材料中の極微量元素の分析法の開発(Ⅱ)	武蔵工業大学	平井 昭司	140
カエル卵成熟における亜鉛イオンの作用	静岡大学	石川 勝利	143
放射化による金属フラーレンの研究	東京都立大学	末木 啓介	146
バイカル湖300mコア中のイリジウムの放射化分析	北海道大学	豊田 和弘	149
海底熱水沈殿物の微量元素分析	山形大学	中島 和夫	156
ヒト血清中有機態ハロゲン(Cl, Br, I)の性及び年齢による変動	横浜市立大学	鹿島 勇治	161
胎児期および成長期における亜鉛欠乏がその後の発育に与える影響	静岡大学	矢永 誠人	167
大気中エアロゾルの起源と滞留時間	九州大学	大崎 進	172

キアシシギ (*Heteroscelus brevipes*) の有機態ハロゲン (Cl, Br, I)

愛媛大学 脇本 忠明 176

岐阜県土岐市西方に分布する高マグネシア安山岩の地球化学的研究

東京経済大学 新正 裕尚 181

炭素材料による環境モニターの開発と応用

九州大学 前田 米藏 184

原子炉の高度化に関する研究

(協力研究) 総括責任者 山梨大学 一宮 浩一 186

低放射化材料を用いた核融合中性子遮蔽実験及び新しいリチウム化合物によるブランケット実験とその解析

大阪大学 高橋 亮人 187

5. 中性子利用分析・即発ガンマ線分析

(共同研究) 総括責任者 東京大学 伊藤 泰男 207

電気めっきスラッジの即発 γ 線分析

東京都立大学 森崎 重喜 209

即発 γ 線分析の大型試料への適用 (II)

東京都立大学 中原 弘道 212

中性子ビームガイドを用いた中性子吸収反応の核・放射化学への応用 (II)

熊本大学 岸川 俊明 221

植物試料中のBの分析

東京大学 中西 友子 227

プラズマ・核融合

(協力研究) 総括責任者 東京大学 中沢 正治 231

核融合反応放射線場のキャラクタリゼーションに関する研究

名古屋大学 井口 哲夫 232

JFT-2Mによるプラズマ乱流と輸送の研究 (II)

東京大学 江尻 晶 239

静電プローブによるイオンのエネルギー分布関数の検討

横浜国立大学 島津 晴 243

大学・原研プロジェクト研究 (放射線高度利用)

総括責任者 名古屋大学 河出 清 247

1. 中性子及び荷電粒子の核反応による二次粒子生成の研究

中性子入射による体系内粒子束分布の測定	東北大学	中村 尚司	249
中性子反応による二次粒子生成に関する研究	東北大学	馬場 護	253
陽子入射核反応による二次粒子生成の研究	京都大学	秦 和夫	260
中性子検出器の特性測定	高エネルギー加速器研究機構	柴田 徳思	263

2. 核融合炉材料照射損傷に対する核変換生成物の影響に関する研究

バナジウム合金の照射損傷における核変換生成物効果	東京大学	関村 直人	266
核融合炉用 SiC/SiC 複合材料の損傷の微細組織発達に及ぼす核変換ガス原子の影響	東北大学	阿部 勝憲	270
高速イオン照射した金属の損傷発達基礎過程と水素・ヘリウム原子と損傷欠陥の相互作用の研究	広島大学	下村 義治	277

3. オンライン同位体分離器を用いた核分光・核物性研究

希土類元素領域中性子欠損核種の崩壊核分光	名古屋大学	山本 洋	280
レーザーイオン源による希土類元素領域中性子欠損核種のレーザー核分光	東邦大学	桂川 英嗣	284
イオン注入原子のメスバウア分光による核物性的研究	信州大学	村松 久和	288
偏極核のイオン注入による核電磁モーメントの研究	新潟大学	大矢 進	294

4. ポジトロン放出核種を用いた植物の生体機能解明

鉄欠乏オオムギにおける ^{11}C -メチオニンの PETIS 法による動態解析	東京大学	森 敏	297
ポジトロン放出核種を用いた植物の生体機能解明	東京大学	林 浩昭	304
植物における水および微量元素の動態	東京大学	中西 友子	311
$^{13}\text{N}_2$ と $^{13}\text{NO}_3^-$ を用いたダイズの窒素固定と硝酸吸収の解析	新潟大学	大山 卓爾	315
^{13}N を用いた高等植物-微生物共生系における硝酸態及びアンモニア態窒素の吸収・移行の解明	東京農工大学	有間 泰紘	321

継続中の研究課題

一般共同研究

1. 原子核をプローブとする物理・化学研究

中性子寿命の精密測定 高エネルギー加速器研究機構 真木 晶弘

低温核偏極による極在モーメントと交換相互作用の研究 新潟大学 大矢 進

2. 放射線とイオンビームによる物質構造の研究と改質・合成

電子線ならびにガンマー線を用いたグラフト重合によるホスホン酸型キレート繊維の開発

熊本大学 城 昭典

高分子材料に対する放射線損傷の基礎過程の研究 高エネルギー加速器研究機構 沖 雄一

アルミナ皮膜へのイオン注入とそのEL特性 東京都立大学 森崎 重喜

高速及び熱中性子照射による石英及び長石中の点欠陥生成と物性研究 山口大学 福地 龍郎

陽電子削減測定法による核融合炉トリチウム増殖材中の照射欠陥の研究 静岡大学 奥野 健二

電子線を照射した高分子絶縁材料中の空間電荷測定 八戸工業大学 藤田 成隆

宇宙望遠鏡用光学素材の放射線耐性の研究 国立天文台 末松 芳法

InGaAs系デバイスの放射線損傷とその低減法に関する研究

熊本電波工業高等専門学校 大山 英典

低温水素イオン注入シリコンの欠陥構造分析 愛知工業大学 徳田 豊

シリコン中の水素・点欠陥複合体の研究 東北大学 末澤 正志

Ni及びFe中の照射欠陥と水素の相互作用に関する用陽電子削減寿命測定法による研究

九州大学 蔵元 英一

内部起源粒子線による石英中の常磁性格子欠陥の生成効率の研究 岡山理科大学 豊田 新

3. 生物に対する放射線効果

γ 線とイオンビーム照射が植物に与える育種効果 鹿児島大学 佐藤 宗治

悪性脳腫瘍に対する熱外中性子による中性子捕捉療法のための基礎的・臨床的研究

筑波大学 能勢 忠男

JRR 4 号炉の熱外中性子を用いた悪性黒色腫に対する熱中性子捕捉療法の臨床応用

筑波大学 大塚 藤男

ドラックデリバリーシステムの中性子捕捉療法への応用

東京大学 柳衛 宏宣

4 - 1. 中性子利用分析・放射化分析

放射化分析のための新規な予備濃縮技術の開発	山形大学	阿部 重喜
隕石試料の放射化分析 (Ⅲ)	日本大学	永井 尚生
中性子放射化分析による宇宙・火山起源物質の研究 (Ⅱ)	立正大学	福岡 孝昭
地圏環境における元素分布・循環の研究	名古屋大学	田中 剛
植物試料の元素分析	東京大学	中西 友子
植物の葉等への特定元素のとり込み	北海道大学	増子 捷二
微生物中無機元素の動態解析	宮崎医科大学	中島 暉
ホタテガイのカドミウム濃縮機序の研究	北海道大学	大西 俊之
生理活性物質中の微量元素に関する研究	立教薬科大学	本間 義夫
γ線トラックを利用した鋼中ボロンの状態分析システムの確立	東京大学	柴田 浩司
固相同位体分離・濃縮への超重力場の応用	熊本大学	岸川 俊明
宇宙物質の中性子放射化分析 (Ⅲ)	東京都立大学	海老原 充
合成標準試料によるKo放射化分析の品質保証	秋田大学	岩田 吉弘
Ko法による宇宙・地球科学的試料の定性分析	東京大学	伊藤 泰男
岩石の酸性変質と二次鉱物の生成に伴うランタノイド元素の移動	上智大学	大井 隆夫
九州南部四万十帯に関するFT年代測定と放射化分析	鹿児島大学	鈴木 達郎
中性子放射化分析による環境汚染指標生物ダンゴムシの検討	武蔵野短期大学	川西 幸子
地衣類を環境指標として用いるための基礎研究	筑波大学	関 季紀
アーバスキュラー菌根の形成が宿主植物の各種元素の吸収に及ぼす影響	千葉大学	鈴木 弘行
中性子放射化分析法による隕石中の ⁵³ Mnの定量	東京都立大学	大浦 泰嗣

4 - 2. 中性子利用分析・即発ガンマ線分析

固体環境試料および地球化学的試料の即発ガンマ線分析 (Ⅱ)	東京大学	松尾 基之
火山岩試料の即発γ線分析	立正大学	福岡 孝昭
隕石試料の即発γ線分析 (Ⅱ)	東京都立大学	海老原 充
考古遺物およびその原材料の即発γ線分析による産地推定と技法解明	武蔵大学	薬袋 佳孝

同位体分離・濃縮への凝縮系重力場の応用 熊本大学 岸川 俊明

4-3. 中性子利用分析・中性子ラジオグラフィーによる構造解析

植物試料の中性子ラジオグラフィー 東京大学 中西 友子
熱中性子ラジオグラフィーによる固気系流動層の可視化 関西大学 小澤 守
熱中性子ラジオグラフィーによる熱流動現象の可視化と計測 神戸大学 竹中 信幸
JRR-3M冷・熱中性子を用いたラジオグラフィー技術の高度化-Ⅲ 京都大学 三島嘉一郎
厚い水性試料の中性子ラジオグラフィー 藤田保健衛生 加藤 一夫
JRR-3M TNRF・CNRFにおけるIP・NR技術の開発と応用研究 名古屋大学 玉置 昌義

一般協力研究

1. 原子核をプローブとする物理・化学研究

アクチノイド及びランタノイドの選択的分離濃縮法の開発と環境分析への応用 茨城大学 井村 久則
有機化合物の標識化製造技術に関する研究 東京大学 巻出 義紘

2. 放射線とイオンビームによる物質構造の研究と改質・合成

LiAlの電気的性質の中性子照射効果の研究Ⅱ 青森大学 矢萩 正人
高磁気モーメント磁性材料の粒子線照射効果の研究 岡山大学 小野 文久
FE-TEMによるイオン照射損傷動的過程の分析と高分解能観察 島根大学 小野興太郎
黒鉛およびセラミックスの照射効果(Ⅲ) 茨城大学 仁平 猛
高エネルギー粒子照射した材料中の格子欠陥 愛媛大学 山川 浩二
添加物入りウラン酸化物の高温での局所構造解析(Ⅱ) 名古屋大学 松井 恒雄

3. 原子炉の高度化に関する研究

高熱流束場における除熱法の高度化に関する研究 山梨大学 一宮 浩一
ADS未臨界体系での動特性実験の基礎研究 名古屋大学 山根 義宏

プロジェクト共同研究（バックエンド化学）

1. アクチノイド元素の核化学的性質と物理化学的性質

中性子不足アクチノイド核種の探索と壊変特性	東京都立大学	海老原 充
重・超アクチノイド元素の化学的挙動	新潟大学	工藤 久昭
アクチノイドの陽子、Li誘起核反応による新核種の合成とその崩壊の研究	名古屋大学	柴田 理尋

2. アクチノイド元素の固体化学と燃料工学

メスバウアー分光法によるアクチノイド化合物の構造化学的研究	東邦大学	武田満洲雄
アクチノイド元素処理用セラミック固化体の結晶構造と熱物性測定	名古屋大学	松井 恒雄

3. アクチノイド元素の溶液化学と分離分析技術

アクチノイドイオンの電気化学データの正確な評価を基礎とする分離化学の展開	京都工芸繊維大学	木原 層
アクチノイド等の新分離系に関する研究	佐賀大学	井上 勝利
3価 f 軌道元素イオンの混合溶媒系の溶液化学	静岡大学	菅沼 英夫
光応答機能薄膜を用いたアクチノイド等の新規分離技術	大阪大学	泉 佳伸

4. 廃棄物処理と環境化学

固液界面におけるアクチノイド（Ⅲ）高分子電解質錯体の微視的構造の推定	武蔵大学	薬袋 孝
地下水におけるアクチノイド元素の溶存状態に関する研究	近畿大学	平木 敬三
アクチノイド元素含有鉱物の生成に関する基礎的研究	九州大学	古屋 廣高
鉄鉱物の結晶機構とウランの挙動	東京大学	村上 隆
緩衝材中のオーバーバック材の腐食と核種移行挙動に関する研究	北海道大学	大橋 弘士
地層中における放射性核種コロイドの移行挙動に関する研究	東京大学	田中 知
アクチノイド環境動態解析のための地表及び地下水の地球化学	和歌山大学	井伊 博行

プロジェクト共同研究（放射線高度利用）

1. 大気マイクロ PIXE 分析システムの開発

大気マイクロ PIXE 分析システムの開発	東北大学	石井 慶造
大気マイクロ PIXE 分析システムの細胞内代謝機能解析への応用	東北大学	福田 寛
マイクロ PIXE 分析技術のエアロゾル分析への応用	京都大学	笠原三紀夫

成果報告依頼中の研究課題

一般共同研究

2. 放射線とイオンビームによる物質構造の研究と改質・合成

放射性反応による共役キレート金属環におけるラジカル反応	上智大学	杉森 彰
-----------------------------	------	------

4. 中性子利用分析・放射化分析

環境試料中の微量元素の存在形態	武蔵大学	薬袋 佳孝
-----------------	------	-------

一般協力研究

5. 原子炉の高度化に関する研究

核燃料廃棄物の構造適応型計測手法の開発	東北大学	北村 正晴
---------------------	------	-------

一 般 共 同 研 究
一 般 協 力 研 究

原子核をプローブとする物理・化学研究

総括責任者 竹田満洲雄 (東邦大学理学部 教授)

本研究グループで平成10年度において7件の研究が行われ、3件が終結し成果報告書が提出された。

残りのうちの3件は平成12年度に、1件は平成13年度に継続されている。何れも本課題での重要な研究であり、成果は上がっていると評価する。

以下に、終結した研究のテーマを記す。

(1) メスバウアー分光法による無機化合物の研究 (Ⅲ) (課題番号 9103)

(2) EC壊変を用いたX線状態分析 (Ⅲ) (課題番号 9104)

(3) 長鎖β-ジケトンと中性二座配位アミンによるランタノイド (Ⅲ) の共同効果抽出

(課題番号 9106)

(1) では①新たに、Gd-155メスバウアー線源(Eu-155/SmPd3)が原子炉照射で作成され、酸化物および金属錯体の構造と電子状態の研究が行なわれた。②前の課題、「メスバウアー分光法による無機化合物の研究(Ⅱ)」において確立されたEr-166メスバウアー分光法を用いて、金属錯体の常磁性緩和の研究が発展させられた。③以前から行なわれてきたI-127およびAu-197メスバウアー分光により、有機金属化合物の電子状態が明らかにされた。

世界的に見て、メスバウアー分光が市販の線源を用いて観測可能なFe-57やSn-119に限られる

傾向が見られる中で、原子炉照射によりメスバウアー線源をつくって、上記4核種のメスバウアースペクトルを測定している本研究は極めて貴重である。

(2) では、炉照射で得られたGe-71の標識化合物についてEC壊変によるKX線が波長分散法およびエネルギー分散法で測定された。Ge-71標識化合物とGa化合物との差は明確ではなかったが、GaKX線はX線励起ではピークエネルギーと半値幅にケミカルシフトが見られた。またKβ/Kα強度比は、その変化が小さく、Ga化合物、Ge-71標識化合物とも、有意の差が見いだされなかった。

今後、有意の差が得られる事がわかっているdブロック元素に研究対象を絞る必要が考えられる。

(3) La-140、Ce-141、Tb-160、Tm-170およびLu-177が炉照射で製造され、トレーサー

溶液として液-液抽出に用いられた。中性二座配位アミンであるbpyおよびphenを用いると、軽いランタノイドから中程度のランタノイドまで、原子番号が大きくなるにつれ、付加錯体生成定数が増加することが見い出された。これは、協同効果により抽出が増大するだけでなく、分離係数も向上することを示す。

一方、分子量の小さいβ-ジケトンの場合よりも、長鎖β-ジケトンの方が、付加錯体生成定数の変化が小さく、酸性抽出試薬の長鎖化は協同効果における分離係数の変化に影響を与えることが明らかにされた。

ランタノイドの相互分離において、分離係数の向上は多段分離の回数を減らすので、省エネルギー、省コストの観点から、本研究のような基礎的研究は重要である。

メスバウアー分光法による無機化合物の研究 (III)

Mössbauer Spectroscopic Studies on Inorganic Compounds Part III

高橋 正, 竹田 満洲雄, 北澤 孝史, 王 軍虎, 石黒 淳, 前田 正樹, 岩崎 洋

(東邦大学理学部)

伊藤 泰男, 澤幡浩之

(東京大学原子力研究総合センター)

M. Takahashi, M. Takeda, T. Kitazawa, J. Wang, A. Ishiguro, M. Maeda and H. Iwasaki

Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University

Y. Ito and H. Sawahata

Research Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo

メスバウアー効果は45元素, 91核種について観測されるが, 鉄, スズおよびユウロピウム以外の元素については, 市販の線源がないことや低温での測定が必要なため, 化学的には有益な情報を与えると期待されても, 測定に用いられることが少ない. この研究は, そういった余りなじみがない元素のメスバウアー分光法を用いて, 結合や構造に関する情報を得ることを目的として, 進めてきた. この3年間にわたる研究では, 次の研究をおこなった. ①新たに ^{155}Gd メスバウアー線源($^{155}\text{Eu}/\text{SmPd}_3$)を作成し, 酸化物および金属錯体の構造と電子状態の研究を進めた, ②前の研究課題で確立した ^{166}Er メスバウアー分光法を用いて, 金属錯体の常磁性緩和についての研究を進展させた, ③以前からおこなってきた ^{127}I および ^{197}Au メスバウアー分光法により, 有機金属化合物の電子状態について検討を加えた. 以下にこの期間に得られた主な研究成果について報告する.

I ^{155}Gd メスバウアー分光法

中希土元素の一つGdにはハロゲン化物クラスターが多数知られており, それらの電子状態に興味をもったので, 測定ができるようにすることにした. Gdにはいくつかのメスバウアー核が知られているが, 化学的な応用に適している ^{155}Gd の86.54 keVの遷移を用いることにした.

[実験]

線源の作成: $^{154}\text{Sm}_2\text{O}_3$ を出発物質として, ギ酸サマリウム(III)を経て, $^{154}\text{SmPd}_3$ とした. $^{154}\text{SmPd}_3$ 312 mgをJRR-3M HR-1で67時間中性子照射して, $^{155}\text{Eu}/\text{SmPd}_3$ 線源(231 MBq, 半減期 1.81 y)を得た.

メスバウアースペクトルの測定: 線源および吸収体の両方を冷凍機を用いて12 Kに冷却して測定した. 測定には, Wissel社製MDU-1200, DFG-1200, MVT-1000およびMVC-450を用いた. メスバウアーパラメータは, $I_g = 3/2$ と $I_e = 5/2$ 間の遷移をsum-of-Lorentian近似で解析して得た.

[研究成果]

a. 線源の評価

Fig. 1に GdPd_3 と立方晶系 Gd_2O_3 (c- Gd_2O_3)の ^{155}Gd メスバウアースペクトルを示す. これらは, いずれも線源の評価のために測定したものである. GdPd_3 は線源化合物の SmPd_3 と同形の化合物で, シ

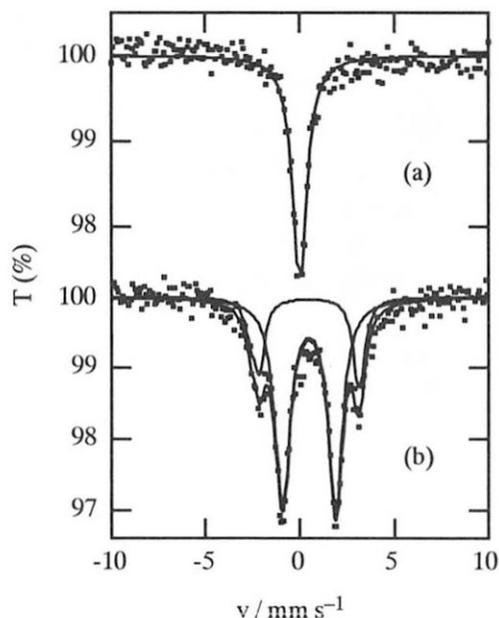


Fig. 1 ^{155}Gd Mössbauer spectra for GdPd_3 (a) and c- Gd_2O_3 (b)

研究施設・装置: JRR-3M (HR-1, BR-1, PN-2) JRR-4 (T-パイプ), モニタリングケーブル, 低温メスバウアー分光器

研究分野: メスバウアー分光法, 無機固体化学, 錯体化学, 有機金属化学, 構造化学

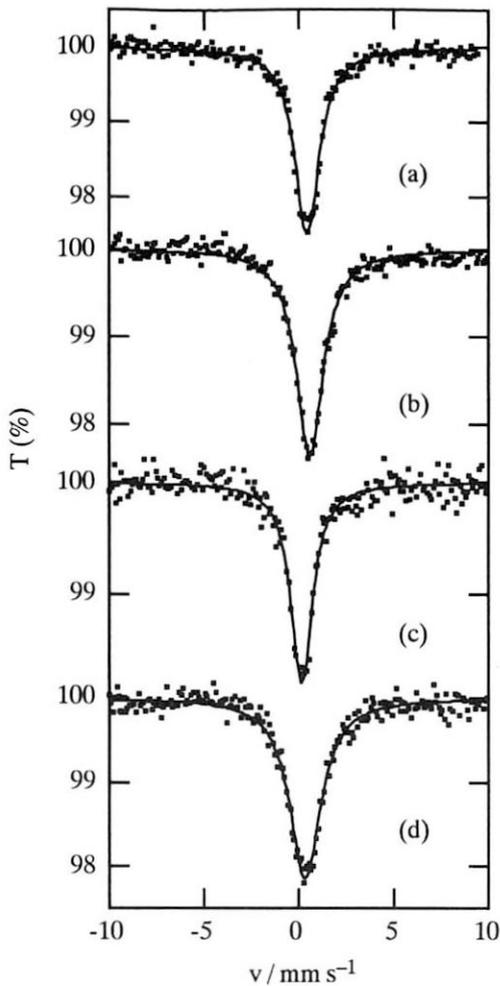


Fig. 2 ^{155}Gd Mössbauer spectra for GdAl_2 (a), GdAl_3 (b), GdAg (c) and $\text{Gd}_{14}\text{Ag}_{51}$ (d) at 12 K

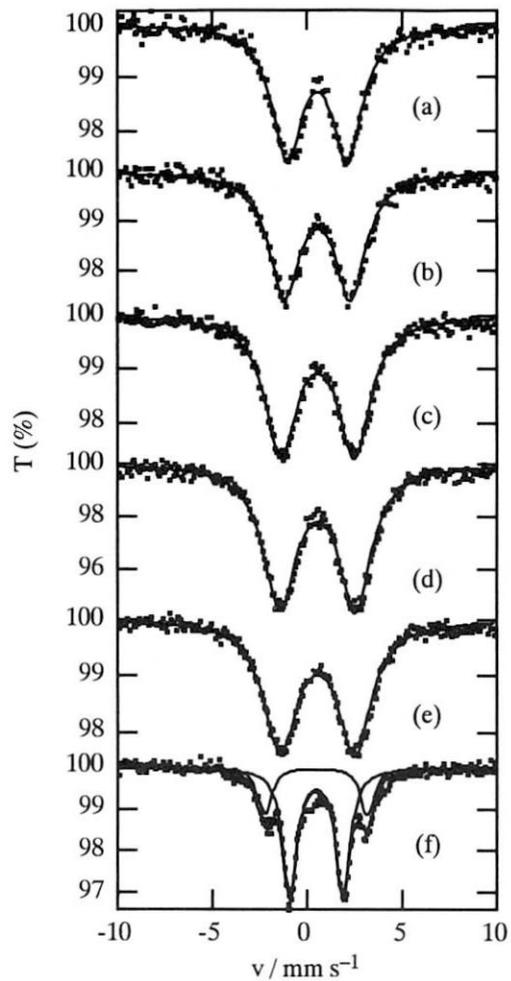


Fig. 3 ^{155}Gd Mössbauer spectra for $\text{Zr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ at 12 K. $x = 0.35$ (a), 0.40 (b), 0.45 (c), 0.50 (d), 0.55 (e), 1.00 (f)

ングルラインであることがわかっている。得られたスペクトルは確かに $e^2qQ = 0 \text{ mm s}^{-1}$ と解析でき、線幅 (Γ_{exp}) は 0.89 mm s^{-1} であり、自然幅の2倍が 0.47 mm s^{-1} であるから、満足できる線幅である。c- Gd_2O_3 は2組の四極ダブレットによる吸収を与えた。これはc- Gd_2O_3 のGdサイトに2種類あることに対応している。以上のことから、今回作成した線源が、良質な線源であることが確認できた。

b. Gd 金属間化合物

Gdの金属間化合物はこれまでも多くのメスバウアースペクトルが報告されている。我々は異性体シフト (δ) が金属によってどのように変化するかに興味をもっているが、 δ の値は線源基準で与えていることが多く、異なる研究者間のデータの比較には問題が生じることがある。そこで手始めとして、 GdAl_2 、 GdAl_3 、 GdAg および $\text{Gd}_{14}\text{Ag}_{51}$ について、測

定をおこなった。

東北大金研の宍戸助教授と福田教授の協力でアーク炉で作成した試料を粉碎して、メスバウアー測定に用いた。Fig. 2に得られた12 Kでのスペクトルを示す。磁氣的相互作用を無視して、解析をおこない、 GdAg 、 $\text{Gd}_{14}\text{Ag}_{51}$ 、 GdAl_2 および GdAl_3 について δ (線源基準) がそれぞれ、 0.16 (2), 0.35 (1), 0.45 (1), 0.60 (1) mm s^{-1} と求まった。先に測定した GdPd_3 の値が 0.03 (1) mm s^{-1} であったから、 δ は金属原子の種類と配位構造に敏感であることがわかる。測定に用いているメスバウアー遷移では、 $\Delta R/R$ は負であるから、Gd核位置でのs電子密度が $\text{GdPd}_3 > \text{GdAg} > \text{Gd}_{14}\text{Ag}_{51} > \text{GdAl}_2 > \text{GdAl}_3$ の順に減少することがわかる。この傾向の詳細な説明は、今後の課題である。クラスターモデルの分子軌道計算をこれから行う予定である。

GdRh_3B と $\text{GdRh}_3\text{B}_{0.706}$ のメスバウアースペクトル

もシングルラインの吸収を与えた。線幅は 1.0 mm s^{-1} 前後であるが、 δ はそれぞれ $0.11 (1)$ と $0.08 (1) \text{ mm s}^{-1}$ であった。若干ではあるが、ホウ素欠損があると δ が増加する傾向がある。これはホウ素が金属隙間に単に入るのでなく、ガドリニウムとの間に結合的な相互作用があることを示唆している。

c. $\text{Zr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ 固溶体

ジルコニアの Zr の一部を Gd で置換した $\text{Zr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ 固溶体は、置換量に応じてホタル石型構造、パイロクロア型構造、立方晶型構造をとる。x が小さいときホタル石型構造であるが、x が 0.5 近傍のときはパイロクロア型構造をとる。この構造では Gd^{3+} は 8 配位であるが、 Zr^{4+} は 6 配位となり、酸素空孔が Zr^{4+} の周りに集まっている。この系の相図については、 $0.18 \leq x < 0.45$ でホタル石型、 $0.45 \leq x \leq 0.55$ でパイロクロア型という報告と、 $x = 0.50$ のときのみパイロクロア型で $0.33 < x < 0.62$ でホタル石型とパイロクロア型が共存しているという報告がある。EXAFS などからは、ホタル石型とパイロクロア型では、 Gd^{3+} 周りの構造が類似していると報告もある。この研究はメスbauer分光法から、結晶構造や Gd^{3+} まわりの配位構造についての知見を得る目的で、おこなった。

$x = 0.21, 0.26, 0.30$ の試料は単結晶を粉砕して測定した。それ以外の x の試料は溶液から共沈させてのち、 1500°C で 16 時間焼成して作成した多結晶粉末である。

Fig. 3 に $x = 0.35$ から 0.55 までと $\text{c-Gd}_2\text{O}_3$ ($x = 1.00$ に相当) の 12 K でのスペクトルを示す。 $\text{c-Gd}_2\text{O}_3$ が 2 サイト明瞭に観測されるのに対して、これらの固溶体は 1 サイトしか観測されなかった。

異性体シフト (δ) は固溶量 x によらず、ほぼ 0.55 mm s^{-1} で変化しない。この値は 2 サイトとも 6 配位であることがわかっている $\text{c-Gd}_2\text{O}_3$ に比べると大きな値である。x = 0.50 のときはパイロクロア型の $\text{Zr}_2\text{Gd}_2\text{O}_7$ みであるが、このとき Gd^{3+} は 8 配位である。他の x のときも x = 0.50 のときと同じ δ の値を示すということは、固溶量によらず Gd 原子の配位環境には大きな違いはなく、 Gd^{3+} は 8 配位であることを示している。このことは、EXAFS などの結果とも一致している。

四極結合定数 (e^2qQ) は、x の増大とともに増加する傾向があり、x = 0.50 で最大の 7.35 mm s^{-1} となる。このことは x = 0.50 のとき、 Gd^{3+} 周りの電場勾配が最大であり、配位構造の歪みが大きいことを示

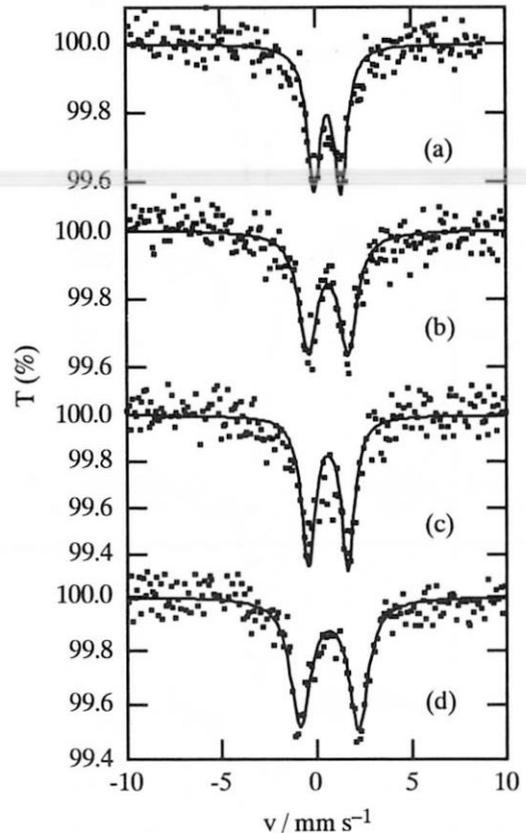


Fig. 4 ^{155}Gd Mössbauer spectra for tris-(β -diketonato) gadolinium(III) complexes. a: $\text{Gd}(\text{bfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, b: $\text{Gd}(\text{bza})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, c: $\text{Gd}(\text{taa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, d: $\text{Gd}_2(\text{dpm})_6$

している。完全なパイロクロア型の $\text{Zr}_2\text{Gd}_2\text{O}_7$ では、 Gd^{3+} 周りの 8 個の酸素原子の理想的なホタル石型的位置からのずれは最も大きくなるはずなので、x = 0.50 のときパイロクロア型になると報告と一致する。線幅 (Γ_{exp}) は x の増加とともに大きくなる傾向があり、 $\text{c-Gd}_2\text{O}_3$ に比べるとかなり大きい。固溶体の結晶性、酸素空孔位置の違いによる複数サイトの混在の可能性などがあげられる。また多結晶試料は、単結晶試料よりも広くなる傾向があり、結晶性の違いは明らかに線幅に影響を与えている。

d. 金属錯体

Gd 錯体の ^{155}Gd メスbauer分光法の報告は、見当たらないようである。我々は、 ^{155}Gd メスbauer分光法の錯体化学的応用の可能性—配位構造や配位原子、錯体間の相互作用などの知見を得ることができるかどうか—を検討するため、これまでに β -ジケトナト錯体、EDTA 錯体および CN 架橋の集積型錯体などのメスbauer分光法を測定した。この研究で測定した錯体のメスbauerパラメータを Table 3 にまとめた。

Table 1 ^{155}Gd Mössbauer parameters for Gd(III) complexes at 12 K

Complex	δ mm s^{-1}	e^2qQ mm s^{-1}	Γ_{exp} mm s^{-1}
$\text{Gd}_2(\text{dpm})_6$	0.65	6.49	1.15
$\text{Gd}(\text{bfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.63	3.09	1.28
$\text{Gd}(\text{taa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.58	4.47	1.27
$\text{Gd}(\text{bza})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.64	4.43	1.11
$\text{NaGd}(\text{edta}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0.62	4.72	1.25
$\text{NH}_4\text{Gd}(\text{edta}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.60	3.62	1.68
$\text{GdFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.61	4.24	0.80
$\text{GdCo}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.58	4.19	1.94
$\text{KGdFe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.54	4.49	0.98
$\text{KGdRu}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.61	4.71	1.10

*relative to $^{155}\text{Eu}/\text{SmPd}_3$ source

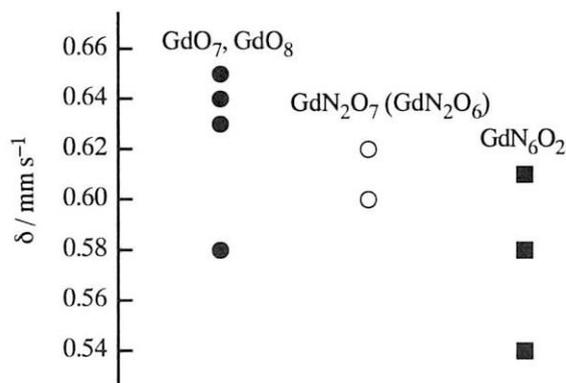


Fig. 5 Relationship between δ and coordinating atoms in Gd(III) complexes

β -ジケトナト錯体のスペクトルを Fig. 4 に示す (配位子の略号は右参照). bfa 錯体, bza 錯体, taa 錯体は $\text{GdL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($L = \beta$ -diketone) の 8 配位錯体である. これに対して dpm 錯体は $\text{Gd}_2(\text{dpm})_6$ の組成を持つ 2 量体錯体で 7 配位錯体である. δ の値は 7 配位錯体と 8 配位錯体とでは明瞭な違いはないが, e^2qQ は 7 配位錯体の $\text{Gd}_2(\text{dpm})_6$ の方が 8 配位錯体 $\text{GdL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ よりも明らかに大きい. これは Gd^{3+} まわりの電荷分布の歪み (球対称性からのずれ) は 7 配位錯体の方が 8 配位錯体よりも大きいことを示しているが, 明らかに配位構造の対称性の違いを反映している. EDTA 錯体については, Na 塩は水が配位しているため GdN_2O_7 型の 9 配位構造であり, NH_4 塩は結晶構造は明らかではないが GdN_2O_6 型の 8 配位もしくは 9 配位と考えられる. これらの錯体の e^2qQ の値は, 8 配位の β -ジケトナト

錯体と大きく変わらず, 9 配位錯体の Gd^{3+} まわりの電荷分布は 8 配位錯体とそれほど変わらないことがわかる.

$[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ ($M = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Ru}^{\text{II}}$) ユニットが Gd^{3+} を CN で架橋した集積型錯体 $\text{GdM}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}$) と $\text{KGdM}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{II}}$) はいずれも Gd^{3+} は 8 配位である. e^2qQ の値は, β -ジケトナト錯体で見られた値の範囲にある. δ の値は, M が Fe^{III} と Fe^{II} のときを比較すると明らかに異なっており, 架橋 CN を通して遷移金属状態の違いが Gd^{3+} の電子状態の違いとして現れていることがわかる.

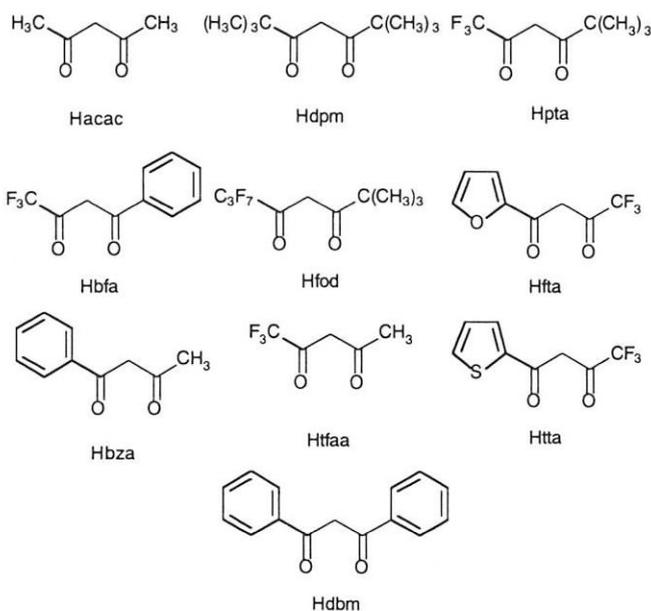
Fig. 5 は, δ の値を配位構造の類型別に分類して示したものである. δ の値は, $\text{GdO}_7, \text{GdO}_8 > \text{GdN}_2\text{O}_7$ (GdN_2O_6) $> \text{GdN}_6\text{O}_2$ の順に小さくなる傾向がある. 窒素原子配位の配位子が増えると δ が小さくなる傾向がみられ, 電子状態の違いが δ に反映されることを示唆している. 今後の研究で, このことを明らかにしたい.

II ^{166}Er メスバウアー分光法

これまでの研究で, ^{166}Er スペクトルでは測定温度の 12 K においてしばしば常磁性緩和が観測された. そこで常磁性緩和について系統的に研究する目的で, EDTA 錯体と種々の置換基を持つ β -ジケトナト錯体を取り上げた.

[実験]

β -ジケトナト錯体は文献の方法によって合成し, 減圧昇華もしくはメタノールから再結晶して測定に用いた. 無水錯体のスペクトルの測定においては, 測



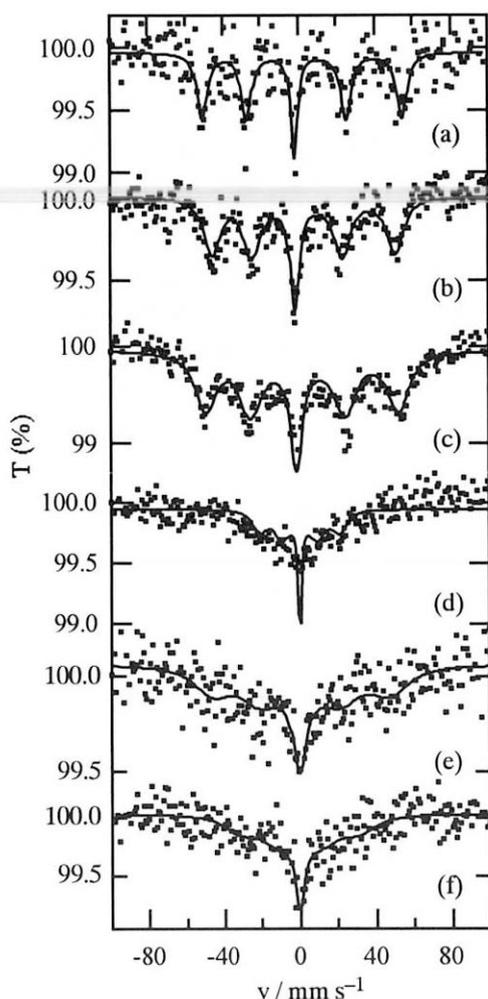


Fig. 6 ^{166}Er Mössbauer spectra for Er(III)- β -diketonato monohydrate complexes at 12 K. a: $\text{Er}(\text{fod})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, b: $\text{Er}(\text{pta})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, c: $\text{Er}(\text{dpm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, d: $\text{Er}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e: $\text{Er}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, f: $\text{Er}(\text{bfa})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

定直前に試料を乾燥させからおこなった。

^{166}Er メスbauer線源 $^{166}\text{Ho}/\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{H}_2$ (1.4 GBq, 半減期 26.8 h) は、高純度アルミニウム箔中に密封した約 50 mg の $\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{H}_2$ を JRR-3M PN-2 で 8~10 分中性子照射して作成した。メスbauer スペクトルの測定は、 ^{155}Gd と同じようにして、12 K でおこなった。 β -ジケトナト錯体の無反跳分率は低温でも小さいので、測定に際しては1日以上十分な時間の積算を行った。

[研究成果]

Fig. 6 に $\text{ErL}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の ^{166}Er メスbauer スペクトルを示す。この図に示すように、いずれの錯体も常磁性緩和による線幅が広がった分裂したスペクトルを与えた。スペクトルは Nowick-Wickman model を用いて解析し、緩和時間 τ を得た。Table 4 には得られたメスbauer パラメーターをまとめた。常磁性

Table 2 ^{166}Er Mössbauer parameters for the Er(III) - β -diketonato complexes at 12 K

complex	$\frac{e^2qQ}{\text{mm s}^{-1}}$	$\frac{\Gamma_{\text{exp}}}{\text{mm s}^{-1}}$	$\frac{\tau}{\text{ns}}$	$\frac{H_{\text{eff}}}{\text{T}}$
$\text{Er}(\text{dpm})_3$	0.1	8.0*	0.4	525
$\text{Er}(\text{fta})_3$	-2.4	8.3	0.2	640
$\text{Er}_2(\text{pta})_6$	3.6	8.4	0.1	621
$\text{Er}(\text{fod})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6.1	4.1	1.0	711
$\text{Er}(\text{pta})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7.0	5.6	0.5	654
$\text{Er}(\text{dpm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4.3	8.0*	0.4	690
$\text{Er}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-0.1	8.0*	0.3	294†
$\text{Er}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-2.7	7.5	0.2	598
$\text{Er}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.8	8.0*	0.2	316†
$\text{Er}(\text{bfa})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.0	7.0	0.1	651
$\text{Er}(\text{tfaa})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.0	6.8	0.1	582
$\text{Er}(\text{bza})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4.0	5.7	0.1	433†

* fixed value, † rather uncertain value

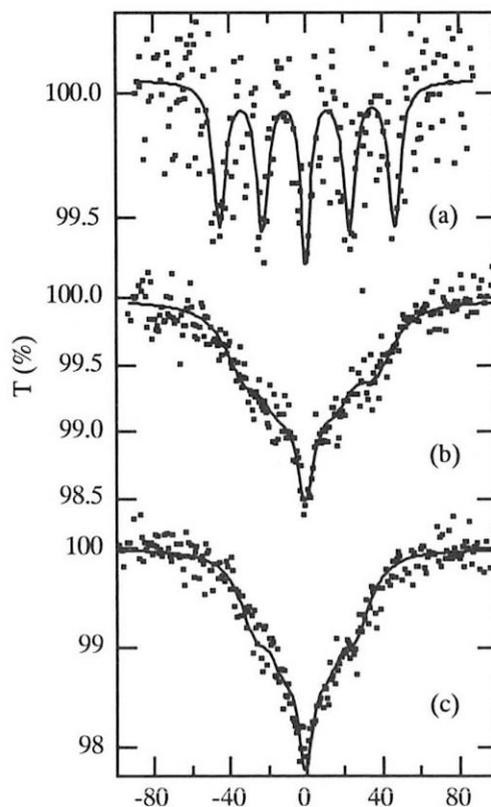


Fig. 7 ^{166}Er Mössbauer spectra for Er(III) - EDTA complexes at 12 K.

a: $\text{Na}[\text{Er}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, b: $\text{NH}_4[\text{Er}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, c: $\text{K}[\text{Er}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

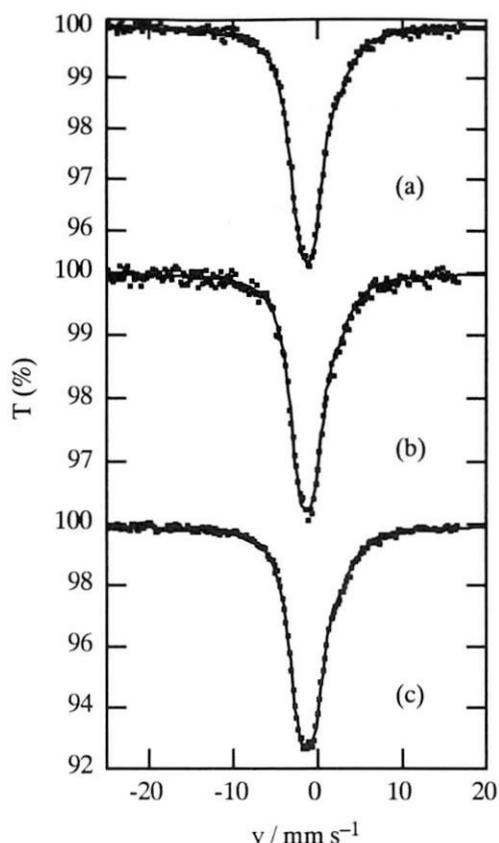


Fig. 8 ^{127}I Mössbauer spectra for seven-coordinate carbonyl complexes at 20 K. a: $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{SbPh}_3)(\text{PPh}_3)]$, b: $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{SbPh}_3)(\text{AsPh}_3)]$, c: $[\text{NBu}_4][\text{MoI}_3(\text{CO})_3(\text{SbPh}_3)]$

緩和によりスペクトルが分裂するため、四極結合定数が求めやすくなっている。配位構造と e^2qQ のはっきりとした関係は認められないが、fod錯体やpta錯体では大きな値となっている。Er(dpm)₃は三方プリズム錯体であることが結晶構造解析から明らかになっているが、小さな e^2qQ の値は分子構造の反映と見ることができる。

結晶構造解析をおこない結晶中のEr—Erの最短距離を求めたところ、Er(dpm)₃·H₂Oで5.58 Å, Er(pta)·H₂Oで5.87 Å, Er₂(pta)₆で3.82 Åであった。これらの7配位の錯体について得られた緩和時間を比べてみると、Er—Er距離が長くなると緩和時間が長くなることがわかる。しかしながら6配位のEr(dpm)₃はEr—Erは9.98 Åと長いにもかかわらず、 τ は0.4 nsである。これは、結晶場も緩和時間に影響を与えることを示唆している。同じことは、EDTA錯体についても見られた。

Er(dpm)₃·H₂OとEr(pta)₃·H₂Oの分子構造が類似しているので、同様の7配位構造をとると推定される

Table 3 ^{127}I Mössbauer parameters at 20 K, valence electron populations and charge number on the iodine atom

compound	δ^*	e^2qQ	N_s	N_z	Z_1
	mm s ⁻¹	MHz			
$[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{SbPh}_3)(\text{PPh}_3)]$	-0.10	-829	1.97	1.64	-0.61
$[\text{WI}_2(\text{CO})_3(\text{SbPh}_3)(\text{PPh}_3)]$	-0.10	-896	1.97	1.61	-0.58
$[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{SbPh}_3)(\text{AsPh}_3)]$	-0.10	-833	1.97	1.64	-0.61
$[\text{WI}_2(\text{CO})_3(\text{SbPh}_3)(\text{AsPh}_3)]$	-0.10	-881	1.97	1.62	-0.58
$[\text{NBu}_4][\text{MoI}_3(\text{CO})_3(\text{SbPh}_3)]$	-0.11	-879	1.97	1.62	-0.59
$[\text{NBu}_4][\text{WI}_3(\text{CO})_3(\text{SbPh}_3)]$	-0.08	-873	1.96	1.62	-0.58

* relative to KI at 20 K

一水和物について、メスバウアースペクトルの緩和時間を比較してみると、 β -ジケトンの置換基が大きいほど緩和時間が長くなる傾向が見られる。これは置換基が大きくなると、Er³⁺のスピン間の距離が長くなるためと考えられる。ところで、Fig. 6でEr(dbm)₃·H₂Oだけ著しく異なったスペクトルを与えている。この錯体はC₃対称性を持つ単面冠八面体で、他の7配位錯体とは構造が異なり、それにしたがって電子状態が他の錯体と異なるためと理解でき、再び結晶場の効果が常磁性緩和に影響を与えることが確認できる。

EDTA錯体のメスバウアースペクトルをFig. 7に示す。いずれの錯体も常磁性緩和により5本に分裂したスペクトルをとっている。Na塩は三つの水が配位した単面冠正方ねじれプリズム型9配位構造であるのに対して、NH₄塩は二つの水が配位した正方ねじれプリズム型8配位構造である。K塩も水と隣接錯体のカルボキシル基が配位した正方ねじれプリズム型8配位構造である。 τ はNa塩で1.7 ns, NH₄塩で0.1₇ ns, K塩で0.1₉ nsと見積もられる。結晶構造解析から明らかになった、Er—Er原子間の距離は、Na塩で6.081 Å, K塩で5.782 Å, NH₄塩で5.886 Åであり、いずれの塩でも余り差がない。 τ の違いはむしろ配位構造の違いに由来する結晶場の効果を反映していると考えられる。

III ^{127}I メスバウアー分光法

最近、重いpブロック元素と遷移金属との結合に興味が集まっている。我々は $[\text{M}(\text{CO})_n(\text{SbR}_3)]$ (M = Fe, Ru; n = 4, M = Cr, Mo, W; n = 5, R = Me, Ph)のM—Sb結合を ^{121}Sb スペクトルから研究した。この研究を発展させる目的で、7配位錯体 $[\text{MI}_2(\text{CO})_3(\text{SbPh}_3)\text{L}]$ お

よび $[M_3(CO)_3(SbPh_3)]$ ($M = Mo, W; L = PPh_3, AsPh_3$) について、遷移金属とヨウ素の結合を研究するために ^{127}I メスバウアースペクトルを測定した。

[実験]

錯体は、文献記載の方法で合成した。メスバウアール線源 $^{127m}Te/Mg_3TeO_6$ (1.4 GBq; 半減期 109 d) は、 ^{126}Te から調製した $Mg_3^{126}TeO_6$ (170 mg) をJRR-3M BR-1 で1サイクル照射、2ヶ月クーリング後Al箔を用いて密封して作成した。メスバウアースペクトルの測定は、大学開放研の低温メスバウアール測定装置を用いておこない、線源、吸収体とも20 Kに冷却して測定した。

[研究成果]

スペクトルをFig. 8に、得られたパラメータをTable 3に示す。得られたスペクトルはいずれも負の e^2qQ を示し、IがMと σ 結合していることを示している。Townes-Dailey と Perlow-Perlow の扱いをしてメスバウアールパラメータから見積もったヨウ素原子の価電子のポピュレーションとヨウ素原子上の電荷も、表に合せてまとめた。なお価電子のポピュレーションを見積もる際には、 σ 結合性なので $N_x = N_y = 2.0$ と仮定した。ヨウ素の5s軌道のポピュレーションは1.96から1.97であり、本質的に5s軌道は結合に関与していないことがわかる。これはこれまでに調べてきた多くのヨウ素化合物の場合と一致している。一方、5p_z軌道のポピュレーションは1.61 - 1.64であり、Iから遷移金属に0.36 - 0.39個の電子が移動したことを示している。この値は、同じ錯体について ^{121}Sb メスバウアールパラメータから見積もった $SbPh_3$ から遷移金属への移動量0.44 - 0.55電子よりも少なく、M-I結合はM- $SbPh_3$ に比べるとイオン結合性であることを示唆している。移動量を詳細に検討してみると、Mo錯体よりもW錯体の方が大きいことが、これは $SbPh_3$ からMへの移動量もWの方が大きいこととよく対応している。

e^2qQ の値を他のヨード錯体と比べてみると、 $[CuI(PPh_3)_3]$ ($e^2qQ = -470$ MHz)よりは大きく、 $cis-[PtI_2(EPh_3)_2]$ ($E = P, As; e^2qQ = -981 - -1040$ MHz) や $[PtI_2(L-L)]$ ($L-L =$ ジホスフィン, ジアルシン; $e^2qQ = -1100 - -1220$ MHz)よりは小さい。このことはM-Iの結合は金属によって異なり、我々の錯体はCu(I)-ホスフィン錯体よりも共有結合的であるが、Pt-ホスフィン錯体ほどではないことを示している。

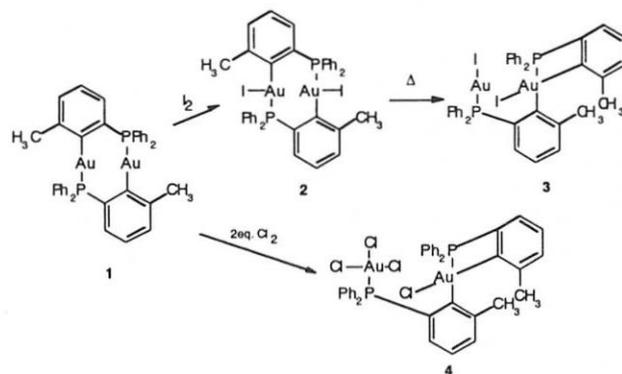
Table 4 ^{197}Au Mössbauer parameters for dinuclear gold complexes at 12 K

compound	δ^*	ΔE_q	Γ_1	Γ_2
	mm s ⁻¹	mm s ⁻¹	mm s ⁻¹	mm s ⁻¹
1	4.67	9.81	2.14	2.05
2	3.60	6.39	2.25	2.40
3 Au ^I	2.87	7.26	2.27	2.27
Au ^{III}	4.42	6.06	1.85	1.85
4 Au ^{III} in ring	4.26	5.87	2.24	2.24
Au ^{III} terminal	1.90	2.79	2.19	2.19

* relative to $^{197}Pt/Pt$ source

IV ^{197}Au メスバウアール分光法

通常の金化合物の酸化数は+1または+3であるが、少数ながら+2のものも知られている。 ^{197}Au メスバウアール分光法は、金化合物の酸化数の決定に非常に有用であり、既に我々も環状Au(II)化合物の ^{197}Au メスバウアールスペクトルを報告した。このことを応用して、次のスキームに示す環状金化合物の反応生成物1~4について、その原子価状態をメスバウアールスペクトルから明らかにした。



[実験]

^{196}Pt 板 (100 mg) をJRR-4 T_B パイプで1時間照射して、 $^{197}Pt/Pt$ メスバウアール線源 (360 MBq, 半減期 18.3 h) を得た。メスバウアールスペクトルの測定は、 ^{155}Gd スペクトルと同様にして、12 Kでおこなった。

[結果]

得られたスペクトルをFig.8に、またメスバウアールパラメータをTable 4にまとめた。出発物質の1のスペクトルは大きな四極分裂を持つ一組のダブルレット

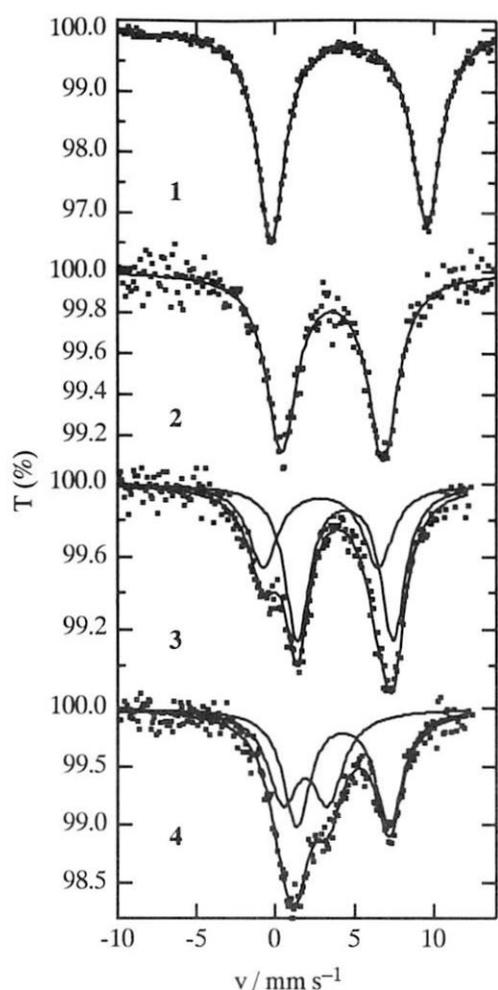


Fig. 8 ^{197}Au Mössbauer spectra for dinuclear gold complexes at 12 K

であり、パラメータからAu(I)錯体であることが確認できた。**1**を低温でヨウ素で穏やかに酸化して得られる**2**も一組のダブルットとして観測されるが、四極分裂(ΔE_q)が**1**よりも小さい。メスbauerパラメータからこれは、Au(II)錯体があることが確認できた。**1**および**2**のメスbauerパラメータの値は、先に報告した環状金化合物の値に非常に近い値である。

2は -20°C 以上で**3**に異性化する。そのスペクトルは二組のダブルットから成りたっており、二つの異なる金のサイトがあることがわかる。解析の結果、それらは、Au(I)のサイトとAu(III)のサイトであると帰属できた。メスbauerパラメータの δ と ΔE_q の関係から、Au(I)サイトには比較的ハードな配位原子が存在すること、Au(III)サイトにはソフトな配位子が存在することが推定でき、スキームに示した構造であることが確認できた。

1を塩素で酸化して得られる**4**のスペクトルも二つの異なる金のサイトが存在することを示している。

解析の結果、それらはいずれもAu(III)の酸化状態であることがわかった。再び δ と ΔE_q の関係を検討してみると、二つのAu(III)サイトはかなり化学的環境が異なっており、一つはソフトな配位子が結合し、他方はハードな配位子が結合していることが示唆された。その結果スキームに示す分子構造が確定でき、前者が環を構成するAu(III)で、後者が末端のAu(III)と帰属できた。**3**や**4**のような原子価や配位環境が異なる複核金錯体は珍しいが、このような複雑な系においてもその化学的環境を知るうえで ^{197}Au メスbauer分光法が非常に有用であることが、この研究で示すことができた。

成果の公表

学術雑誌

1. E. Bräu, A. Zickgraf, M. Dräger, E. Mocellin, M. Maeda, M. Takahashi, M. Takeda and C. Mealli, *Polyhedron*, **17**, 2655 – 2668 (1998): Heterocyclic systems containing antimony(III) VIII Hypervalency by intramolecular 1,5-chelation $\text{Sb}\cdots\text{N}$ in rings $\text{RSb}[(\text{CH}_2)_3]_2\text{NR}'$ ($\text{R}' = \text{NMe}, \text{NBz}, \text{NBu}^i$) and comparison to analogous compounds of As^{III} , Bi^{III} , Ge^{IV} and Sn^{IV} .
2. A. Ishiguro, M. Takahashi and M. Takeda, *J. Organomet. Chem.*, in press: ^{121}Sb , ^{57}Fe and ^{127}I Mössbauer spectroscopic study on antimony-transition metal bond in metal carbonyl derivatives of tertiary stibines.
3. S. K. Bhargava F. Mohr, M. Takahashi and M. Takeda, in preparation: Oxidative addition reactions of methyl substituted binuclear gold complexes studied by ^{197}Au Mössbauer spectroscopy.

学会講演

1. 竹田満洲雄, 第2回ヨウ素利用研究シンポジウム, 千葉 (1999.10): 超原子価ヨウ素化合物の ^{127}I メスbauerスペクトル (招待講演).
2. 高橋 正, 竹田満洲雄, 日本化学会第76春季年会, 横浜 (1999.3): メスbauerスペクトルから見たインターエレメント結合 (依頼講演).
3. M. Takeda, Symposium on Actinide Chemistry, Tokyo (Oct. 1997): ^{166}Er Mössbauer spectra of erbium compounds.
4. 王 軍虎, 高橋 正, 竹田満洲雄, 第41回放射化学討論会, 熊本 (1997.10): エルビウム- β -ジケトン錯体の ^{166}Er メスbauerスペクトル.
5. 竹田満洲雄, 王 軍虎, 高橋 正, 宍戸統悦,

- 吉川 彰, 福田承生, 第42回人工結晶討論会, 仙台 (1997.11) : Er - Rh - B系の¹⁶⁶Er メスバウアースペクトル.
6. 王 軍虎, 高橋 正, 竹田満洲雄, 日本化学会第74春季年会, 京田辺 (1998.3) : Er(pta)₃ [H(pta) = 1,1,1-trifluoro-5,5-dimethyl-2,4-hexane-dione] の結晶構造と¹⁶⁶Er メスバウアースペクトル.
 7. 高橋 正, 根本 裕, 野本裕子, 王 軍虎, 竹田満洲雄, 日本化学会第74春季年会, 京田辺 (1998.3) : Er(III)-EDTA 錯体の結晶構造とエルビウム-166 メスバウアースペクトル.
 8. 王 軍虎, 高橋 正, 竹田満洲雄, 第42回放射化学討論会, 仙台 (1998.9) : エルビウム(III) のアセチルアセトン誘導体錯体の結晶構造と¹⁶⁶Er メスバウアースペクトル.
 9. 王 軍虎, 高橋 正, 宍戸統悦, 吉川 彰, 福田承生, 竹田満洲雄, 第42回放射化学討論会, 仙台 (1998.9) : エルビウムの複酸化物とギ酸塩の¹⁶⁶Er メスバウアースペクトル.
 10. 高橋 正, 岩崎 洋, 竹田満洲雄, 澤幡浩之, 伊藤泰男, 第42回放射化学討論会, 仙台 (1998.9) : ヨウ素-炭素二重結合を持つ超原子価ヨウ素(III) 化合物の¹²⁷I メスバウアースペクトル.
 11. 王 軍虎, 高橋 正, 竹田満洲雄, 音部治幹, 正木信行, 中田正美, 中村彰夫, 日本原子力学会1999年度春の年会, 広島 (1999.3) : Zr_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} 固溶体の¹⁵⁵Gd メスバウアースペクトル.
 12. 王 軍虎, 斎藤貴史, 高橋 正, 宍戸統悦, 福田承生, 八木栄一, 竹田満洲雄, 日本化学会第76春季年会, 横浜 (1999.3) : ¹⁵⁵Gd メスバウアースペクトルの測定.
 13. 王 軍虎, 高橋 正, 竹田満洲雄, 第36回理工学における同位元素研究発表会, 東京 (1999.7) : ガドリニウムの¹⁵⁵Gd メスバウアースペクトル.
 14. 王 軍虎, 音部治幹, 中村彰夫, 竹田満洲雄, 第43回放射化学討論会, つくば (1999.10) : Zr_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} (0.35 ≤ x ≤ 0.55) 固溶体の¹⁵⁵Gd メスバウアー分光法による研究.
 15. 石黒 淳, 高橋 正, 竹田満洲雄, 第43回放射化学討論会, つくば (1999.10) : 7配位金属カルボニル[MI₂(CO)₃(SbPh₃)L]および[MI₃(CO)₃(SbPh₃)]- (M = Mo, W; L = PPh₃, AsPh₃) の¹²¹Sb および¹²⁷I メスバウアースペクトル.
 16. 王 軍虎, 野本裕子, 高橋 正, 竹田満洲雄, 第43回放射化学討論会, つくば (1999.10) : Gd - EDTA 錯体の¹⁵⁵Gd メスバウアースペクトルと結晶構造.
 17. 竹田満洲雄, 京都大学原子炉実験所専門委員会「放射線と原子核をプローブとした物性研究の新展開」, 熊取 (1999.12) : ¹⁵⁵Gd および¹⁶⁶Er メスバウアー分光法による無機化合物の研究.
 18. 王 軍虎, 北澤孝史, 高橋 正, 竹田満洲雄, 宍戸統悦, 福田承生, 日本化学会第78春季年会, 船橋 (2000.3) : Gd-Ag およびGd-Alの金属間化合物の¹⁵⁵Gd メスバウアースペクトル.

E C壊変を用いたX線状態分析 (III)

X-ray State Analysis by Means of Electron Capture Decay

玉木 洋一 (宮城教育大学)

Yoichi TAMAKI (Miyagi University of Education)

^{71}Ge 標識化合物についてEC壊変によるK X線を波長分散法及びエネルギー分散法で測定した。 ^{71}Ge 標識化合物とGa化合物との差は明確ではなかったが、Ga K線はX線励起ではピークエネルギー、半値幅にケミカルシフトが見られた。また、 $\text{K}\beta/\text{K}\alpha$ 強度比はその変化が小さく、Ga化合物、 ^{71}Ge 標識化合物とも有為の差を見いだせなかった。

1. はじめに

EC壊変による内殻電離はX線照射、電子線衝撃等と比べ多重イオン化や外殻軌道電子の励起の少ない方法である。内殻の空孔生成後、発生する特性X線は外殻電子の存在状態を反映し、そのスペクトルはわずかではあるが変化し、対象元素の酸化状態や内殻電離方法の違いを知ることができる。実験では、波長分散法を用いてX線を精度良く測定することにより、また、測定が比較的簡便なエネルギー分散法による $\text{K}\beta/\text{K}\alpha$ 強度比の測定によってもケミカルシフト等の知見が得られる。

これまでの波長分散法による ^{51}Cr 標識化合物の研究では $\text{VK}\alpha$ 、 $\text{K}\beta$ 線ともケミカルシフトが測定され、状態分析が可能であることが確かめられた。その結果、壊変後の娘核は親核種の化学状態を反映していることが明らかになってきた。¹⁾ また、EC壊変による内殻電離と、X線照射による内殻電離では、特性X線のピークエネルギーが異なり、EC壊変の方が低エネルギーであることも明らかになり、内殻電離の方法によって、その後の励起解消過程に違いが生じるという興味ある結果が得られている。 ^{55}Fe 、 ^{71}Ge からの $\text{MnK}\alpha$ 、 $\text{GaK}\alpha$

線についてはケミカルシフトは明確ではないものの、EC壊変とX線照射の違いが見られた。²⁾

一方、エネルギー分散法では分解能は不十分なものの、 $\text{K}\beta$ 線と $\text{K}\alpha$ の強度比を取ることで、対応する軌道からの遷移確率の変化を精度良く求めることができる。この方法は ^{51}Cr 標識化合物等に用いられており、状態分析がおこなわれてきている。しかし、 ^{71}Ge 標識化合物及びGa化合物についてはまだ測定結果は報告されていない。

本研究では、EC壊変核種として ^{71}Ge を用い、また、X線スペクトル測定には、波長走査を必要としない位置敏感型検出器を使用した波長分散法と半導体検出器によるエネルギー分散法の両方の測定を行い、これまでに得られた ^{51}Cr 、 ^{55}Fe との比較検討を行った。

2. 実験

2.1 ^{71}Ge 標識化合物の調製

測定に用いたEC壊変核種はGe金属、 GeO_2 をそれぞれ、JRR-3Mで50または100時間照射し、 (n,γ) 反応で ^{71}Ge 標識化合物を得た。生成放射能は37~74 MBqであった。

2.2 波長分散法による測定

波長分散型のX線スペクトル測定装置は、ゴニオメーターの中心にローランド半径300 mmのヨハンソン型LiF(200)湾曲結晶を、集光点に位置敏感型検出器を取り付けたものである。³⁾

測定は $K\alpha$ 線について1回約3日間の連続測定を行った。また、EC壊変による内殻電離と比較するため、測定装置を同じ光学系に保って、対応する元素であるGa化合物の蛍光X線を測定した。X線対陰極にはロジウムを用いた。

得られたX線スペクトルは、プロファイル関数にpseudo-Voigt関数を用いて、非線形最小自乗法により、 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 線に分離した。また、ピークエネルギーについて温度補正を行った。

2.3 エネルギー分散法による測定

⁷¹Ge標識化合物については約37 kBq用い、対応するGa化合物の測定は励起に加速エネルギー25 keVの電子線を用い、Si(Li)半導体検出器によってKX線領域のスペクトルを測定した。測定は統計誤差を少なくするため $K\alpha$ 線ピークで 2×10^4 カウント以上となるように、それぞれ6回以上繰り返し行った。スペクトルのピークはガウス関数を用いて解析し、自己吸収補正を行って $K\beta/K\alpha$ 強度比を求めた。測定試料を表1に示す。

表1 測定試料

試料番号	化合物	電離法
1	⁷¹ Ge metal	EC decay
2	⁷¹ Ge ₂ O ₃	〃
3	Ga metal	X-ray
4	(NH ₄) ₃ [GaF ₆]	〃
5	Ga ₂ (SO ₄) ₃	〃
6	GaF ₃	〃
7	Ga ₂ O ₃	〃
8	GaAs	〃
9	GaOOH	〃
10	(NH ₄) ₃ [Ga(C ₂ O ₄) ₃]	〃

3. 結果

3.1 波長分散法による測定結果

測定結果の例を図1に示す。

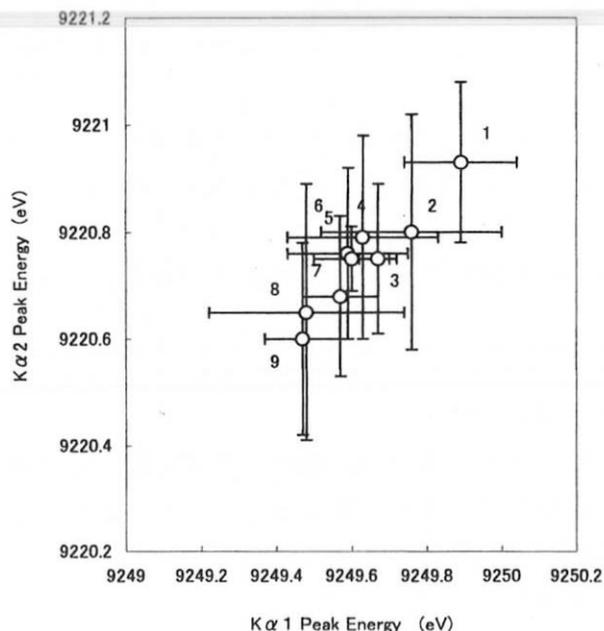


図1 Ga $K\alpha_1$ 線とGa $K\alpha_2$ 線のピークエネルギーの関係

図中の番号は表1の試料番号であり、誤差は標準偏差で示した。

白丸で示したX線励起では $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線のエネルギーは化合物により違いがあり、最大0.4 eVのケミカルシフトがみられた。しかし、金属以外の3種の化合物では $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線に相関はあるものの、そのシフトは小さく誤差範囲が重なり、ケミカルシフトは明確とは言えない。Gaは第4周期典型元素であり、最外殻は閉殻構造を取っているため、結合相手の元素の影響は少ないと考えられる。

EC壊変の結果は(図中黒丸で示した) $K\alpha_1$ 線、 $K\alpha_2$ 線ともピークエネルギーは誤差範囲内であり、有為の差は見いだせなかった。しかし、その値は対応するGa化合物(Ga metal, Ga₂O₃)のX線励起より、わずかに小さい値となった。この傾向はこれまでに得られた⁵¹Cr、⁵⁵Feの結果と対応しており、⁴⁾⁷¹Geにおいても内殻電離の方法による違いを測定できる可

能性を示している。

Ga化合物のX線励起では、 $K\alpha_1$ 線の半値幅はそのピークエネルギーの増加と共に減少する結果が得られ、半値幅にもケミカルシフトが観測された。しかし、EC壊変では誤差が大きく、有為の差はみられなかった。

3.2 エネルギー分散法による測定結果

$K\beta/K\alpha$ 強度比の測定結果を図2に示す。試料番号1, 2はEC壊変によるもの(^{71}Ge metal, $^{71}\text{Ge}_2\text{O}_3$)、他はGa化合物のX線励起による結果である。

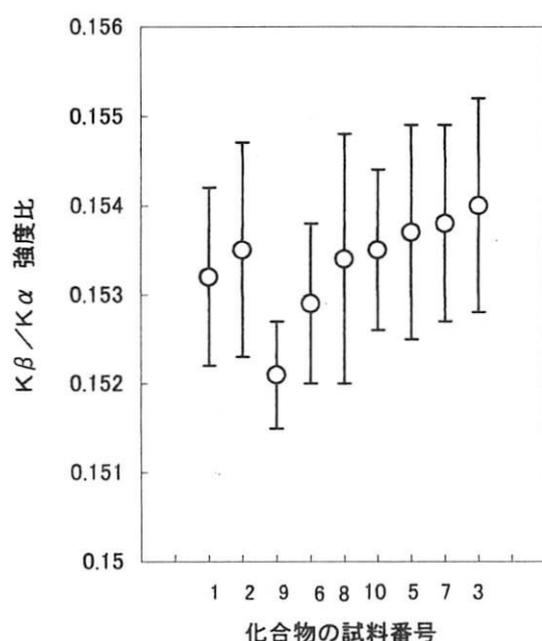


図2 ^{71}Ge 標識化合物とGa化合物の $K\beta/K\alpha$ 強度比

図にみられるように、Ga化合物については $K\beta/K\alpha$ 強度比の値に違いがみられるが、誤差範囲が重なり有為の差は得られなかった。3d遷移元素の化合物では、同じ酸化数であっても配位子によって $K\beta/K\alpha$ 強度比は異なり、同じ立体配置の錯体では配位子の分光化学系列と良く対応する結果を得ている。しかし、Gaではその影響は小さく、化合物の違いによる変化が小さいものと考えられる。また、波長分散法で得られた $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 線のエネルギーシフトとの相関も明確ではなかった。

4. まとめと今後の課題

今回の研究では、 ^{71}Ge 標識化合物とGa化合物について、そのK X線の変化による化学状態に関する知見を得ることを目的としたが、スペクトル変化は小さく、誤差範囲内に含まれてしまい明確な結果は得られなかった。しかし、波長分散法によるGa化合物のX線励起の $K\beta$ 線測定では $K\alpha$ 線より大きいケミカルシフトを得ており、今後の ^{71}Ge 標識化合物の $K\beta$ 線測定により、その変化を測定できる可能性がある。また、EC壊変核種として ^{65}Zn を対象にした実験では、壊変後のCu K X線を測定することにより、より高分解能のスペクトルを得ることができ、今後更に研究を進める予定である。

文献

- 1) 玉木洋一：EC壊変によるX線発光スペクトルを用いた化学状態の分析(ミニレビュー), RADIOISOTOPES, 45 (1996) 823-824.
- 2) 玉木洋一 “ ^{55}Fe 、 ^{71}Ge 標識化合物のEC壊変による $K\alpha$ 線スペクトル”、第31回X線分析討論会(1995年11月)
- 3) 玉木：原研施設共同利用研究成果報告書平成6年度、52-53頁
- 4) 玉木：原研施設共同利用研究成果報告書平成8年度、8-11頁

成果発表

X線分析の進歩, 32, (2000)に「 ^{71}Ge 標識化合物のEC壊変によるK X線スペクトル変化」の標題で投稿準備中である。

長鎖β-ジケトンと中性二座配位アミンによるランタノイド(Ⅲ)の協同効果抽出 Synergistic Extraction of Lanthanoids(Ⅲ) with β-Diketones having Long Chain and Neutral Bidentate Amines

東北大学素材工学研究所、八戸工業高等専門学校* 武井 周一、中村 重人*、秋葉 健一

Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University,

Hachinohe National College of Technology*

Shuichi TAKEI, Shigeto NAKMURA*, Kenichi AKIBA

1. 緒言

ランタノイドは、ランタン(La)からルテチウム(Lu)までの 15 元素からなり、科学技術の発達に伴い様々な分野で用いられている重要な元素群である。しかし、それらの化学的性質は類似しているため、個々の元素を分離精製するのが容易ではなく、長い時間とコストがかかる。各元素間のわずかな違いを利用して、それを何度も繰り返す多段分離が用いられているが、元々の分離係数を向上させれば、多段分離の回数を減らすことができ、省エネルギー、省コストにつながると考えられる。

溶媒(液-液)抽出法は、希薄溶液から高濃度の溶液にわたり金属イオンの分離に利用可能である。ランタノイドは水溶液中では通常 3 価の陽イオンとして存在し硬い(ハードな)酸に分類されるので、O,O 配位を有するβ-ジケトンのような酸性抽出試薬を用いることにより有機相に容易に抽出される。さらに、中性配位子を同時に用いると、金属はさらに親有機性の高い付加錯体を生成し、抽出が向上する。このような金属の抽出が増大する現象を協同効果(Synergism, Synergistic effect)という。しかし、協同効果は抽出の向上をもたらすが、逆に金属間の分離係数を低下させるといわれている。一方、中性二座配位子を用いると、大きな協同効果をもたらすだけではなく、さらに金属間の分離係数が向上する場合のあることが分かってきたが、その例は少なく抽出平衡の詳細な検討は未だ不十分である。

本研究では、工業的な使用において、より親有機性のため水相への溶解ロスがすくない長鎖β-ジケトンである LIX 54 および LIX 51 を用い、中性配位子として複素環式二座配位アミンである 2,2'-

bipyridine(bpy)、1,10-phenanthroline (phen) および 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (dmp) を用いて、ランタノイドの協同効果抽出を行い、抽出平衡を検討して抽出定数や付加錯体生成定数を求め、その変化について検討した。

2. 実験

2.1 試薬

酸性抽出試薬(HR)として長鎖β-ジケトンの LIX 54 (Henkel Corporation; 主成分 1-フェニル-3-イソヘプチル-1, 3-プロパンジオン) および LIX 51 (Henkel Corporation; 主成分 1,1,1-トリフルオロ-4-ドデシルフェニル-2,4-ブタンジオン) を用いた。Fig. 1 に構造式を示す。

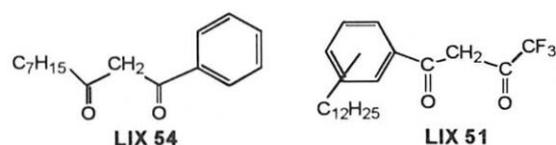


Fig. 1 Structures of β-diketones

中性二座配位子(S)として複素環式二座アミンである bpy、phen および dmp を用いた。Fig. 2 に構造式を示す。

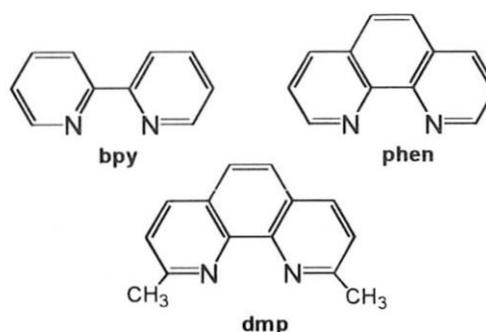


Fig. 2 Structures of bidentate heterocyclic amines

また溶媒はトルエンを用いた。ランタノイド溶液 (Ln^{3+}) は原子吸光用の標準試料溶液 (和光純薬) を硝酸溶液に希釈して用いた。

2. 2 RI の製造

La、Ce、Tb、Tm および Lu の各酸化物を、日本原子力研究所の JRR-4 あるいは JRR-3 において中性子を照射し、 ^{140}La ($t_{1/2} = 40.2 \text{ h}$)、 ^{141}Ce ($t_{1/2} = 32.5 \text{ d}$)、 ^{160}Tb ($t_{1/2} = 72.4 \text{ d}$)、 ^{170}Tm ($t_{1/2} = 128.6 \text{ d}$) および ^{177}Lu ($t_{1/2} = 6.7 \text{ d}$) を製造した。照射後、硝酸に溶解し、トレーサー溶液として液-液抽出に用いた。

2. 3 中性二座配位子の液-液分配

本研究で用いた中性二座配位子の水相-有機相間の分配挙動を検討した。中性二座配位子単独、または LIX 54 および LIX 51 を共存させたトルエン溶液 10 cm^3 と、 0.1 M 硝酸ナトリウムを含む等容の水相を 25°C で 1 時間振とうした。水相を取り出し、水酸化ナトリウム溶液を加えて十分アルカリ性とした後、新しいトルエン 10 cm^3 と振とうして中性二座配位子をトルエン相に抽出し、次に 0.1 M 塩酸溶液に逆抽出した。有機相中の中性二座配位子についても 0.1 M 塩酸溶液に逆抽出した。それぞれの水溶液中の中性二座配位子濃度を吸光光度法により求めて、有機相-水相間の分配比を算出した。

2. 4 ランタノイド(III)の液-液抽出

抽出試薬を含むトルエン溶液 4 cm^3 と、RI でラベルした 10^{-5} M のランタノイドを含む水相 4 cm^3 を共栓付遠沈管に入れ、 25°C の恒温室内で 1 時間振とうした。遠心分離後、各相から 2 cm^3 を分取し、 γ -放射能を井戸型 $\text{NaI}(\text{Tl})$ シンチレーションカウンターで測定してランタノイドの分配比を求めた。また、水相の平衡 pH をガラス電極により測定した。トレーサーを用いない場合は、 10^{-5} M のランタノイドを含む水相 10 cm^3 と試薬を含むトルエン溶液 10 cm^3 を共栓付遠沈管に入れ、 25°C の恒温室内で 1 時間振とうした後、水相を取り出し ICP 発光分光装置で金属濃度を測定した。有機相は 8 cm^3 を取り出し、 0.1 M 硝酸溶液 10 cm^3 に逆抽出し、ICP で金属濃

度を測定した。両相の金属濃度より分配比を算出した。いずれの場合も水相のイオン強度は硝酸ナトリウムにより 0.1 とし、pH 緩衝溶液として 10^{-3} M 酢酸、または $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ピペラジン-1,4-ビス(2-エタンスルホン酸) (PIPES) の水酸化ナトリウム溶液を用いた。

3. 結果と考察

3. 1 中性二座配位子の分配平衡

bpy、phen および dmp の分配比 D_s を求め、pH に対して $\log D_s$ をプロットし Fig. 3 に示す。いずれの系でも pH とともに勾配 1 の直線に沿って $\log D_s$ は増加し、やがて一定値となった。また、 β -ジケトンと共存させてもほぼ同じ曲線となることから、中性二座配位子と β -ジケトンとの相互作用はないと考えられる。中性二座配位子の有機相-水相間の分配比は、式(1)により表される。

$$D_s = \frac{[\text{S}]_{\text{org}}}{[\text{S}]_{\text{aq}} + [\text{HS}^+]_{\text{aq}}} = \frac{P_s}{1 + [\text{H}^+]_{\text{aq}}/K_{\text{HS}}} \quad (1)$$

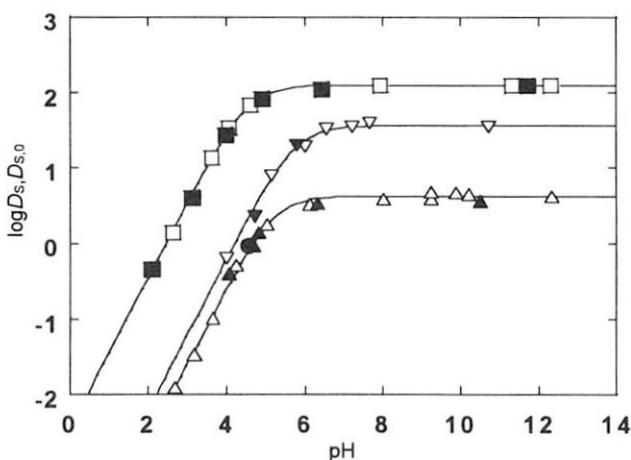


Fig. 3 Distribution of bidentate ligands in the absence and the presence of β -diketones

□ bpy alone, ■ bpy in the presence of 0.1 M LIX 54, ∇ phen alone, \blacktriangledown phen in the presence of 0.1 M LIX 54, \triangle dmp alone, \blacktriangle dmp in the presence of 0.1 M LIX 54, \bullet phen in the presence of 0.01 M LIX 51.

ここで P_s は中性二座配位子の分配係数、 K_{HS} はプロトン化した中性二座配位子の酸解離定数、下付の aq は水相、org は有機相中の化学種であることを示す。この式を用いて実験値から最小自乗法により P_s と

K_{HS} を求め、その値を Table 1 に示す。

Bidentate ligands	$\log K_{HS}$	$\log P_s$
bpy	-4.53	2.00
phen	-5.25	0.66
dmp	-5.76	1.56

3.2 ランタノイド(III)の抽出

0.01 M LIX 51 による抽出における、pH に対する La の分配比 D を Fig. 4 に示す。キレート試薬単独の場合と比べ、中性二座配位子が共存する場合に抽出が増大し、協同効果の起こっていることがわかる。また、いずれの場合もプロットの勾配は約 3 となった。LIX 51 濃度に対する分配比の変化を Fig. 5 に示す。中性二座配位子が共存する場合においてプロットの勾配は約 3 となることから抽出化学種中に 3 分子の β -ジケトンがあることを示している。

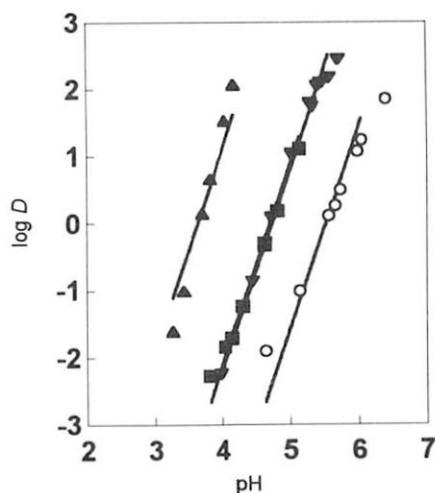


Fig. 4 Distribution ratios of La as a function of pH in the extraction with 0.01 M LIX 51.

○ LIX 51 alone ; ■ 0.01 M bpy ; ▼ 0.01 M dmp ; ▲ 0.01 M phen.

従って、 Ln^{3+} の抽出平衡は LIX 51 単独の場合、



となり、協同効果抽出の場合は、



となると考えられる。ここで、それぞれの抽出定数を K_{ex} 、 K_{exs} とする。協同効果の増大分は、HR のみによる抽出における Ln^{3+} の分配比 D_0 、および HR

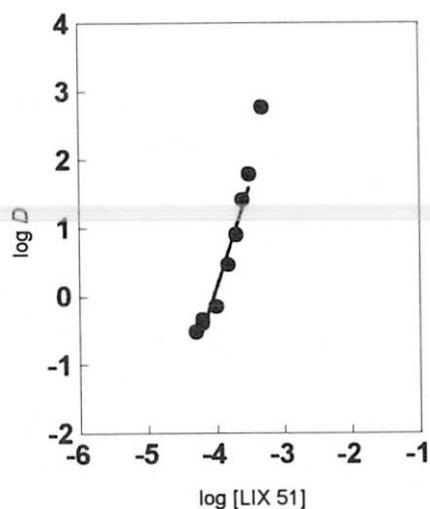


Fig. 5 Distribution ratios of Tb as a function of the LIX 51 concentration. ● 0.01 M phen at pH 4.36 .

と S の協同効果抽出における分配比 D を用いて以下の式で表される。

$$\frac{D}{D_0} = 1 + \sum \beta_{s,n} [\text{S}_{\text{org}}]^n \quad (4)$$

ここで、 $\beta_{s,n}$ は付加錯体生成定数であり、次の平衡式の平衡定数である。



この式から、有機相中に LnR_3S_n の付加錯体が主に存在するとき、 D/D_0 は中性配位子濃度の n 次に比例することが予想される。中性二座配位子濃度の対数に対して $\log D/D_0$ をプロットした図を Fig. 6 に示す。実線は $n=1$ と仮定して(4)式を用いて最小自乗法により求めた計算値を示す。bpy ではほぼ傾き 1 の直線となり、中性二座配位子が金属キレートに 1 分子

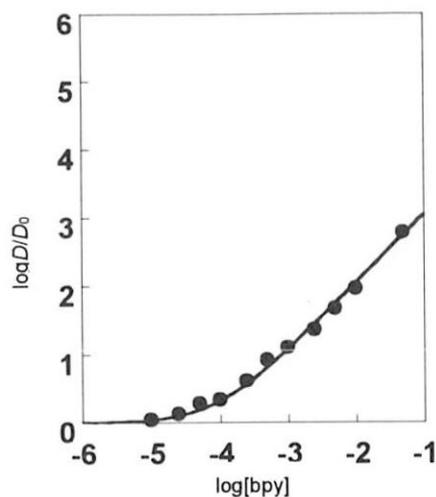


Fig. 6 Effect of the concentration of bpy on the synergistic extraction of La with 0.01 M LIX 51.

付加していると考えられる。以上から協同効果抽出における抽出化学種は LnR_3S であることがわかった。

3.3 協同効果における各平衡定数の比較

一連のランタノイド元素について関係する平衡定数を求め、Fig. 7 から 10 に示す。 K_{ex} および $K_{\text{ex},1}$

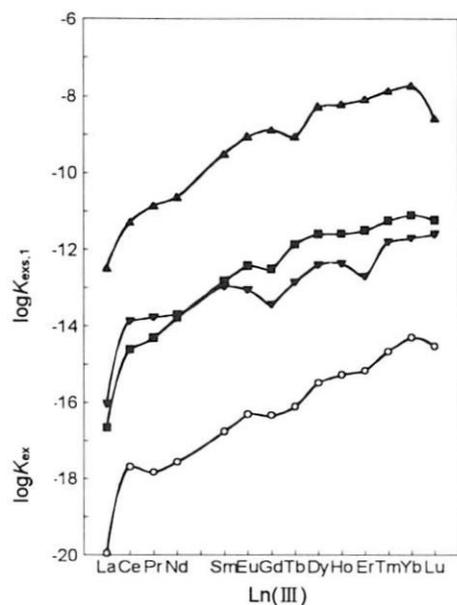


Fig. 7 Variation in extraction constants in the LIX 54 system.

○ LIX 54 alone; ■ bpy; ▼ dmp; ▲ phen.

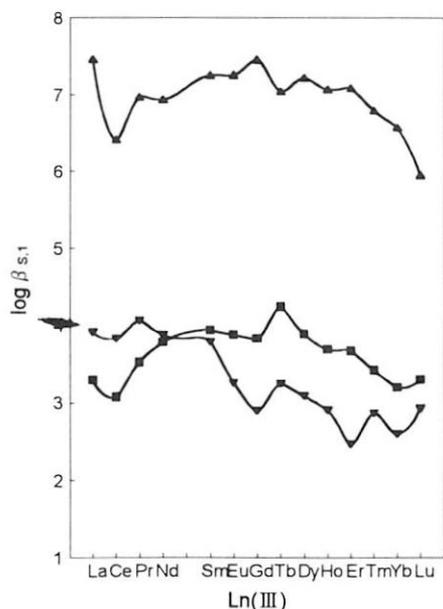


Fig. 8 Variation in adduct formation constants in the LIX 54 system. ■ bpy; ▼ dmp; ▲ phen.

は、原子番号の増加と共に増大していく。 β -ジケトン単独においては、LIX 51の方がLIX 54に比べ大きな抽出が得られた。これは電子吸引性のフルオロアルキル基を持つLIX 51の酸解離定数が大きいので、酸解離型陰イオンが多く生成するためと考えられる。 $\beta_{s,1}$ は、LIX 51の方がLIX 54より大きい値となった。これもLIX 51の方が中心金属への電子

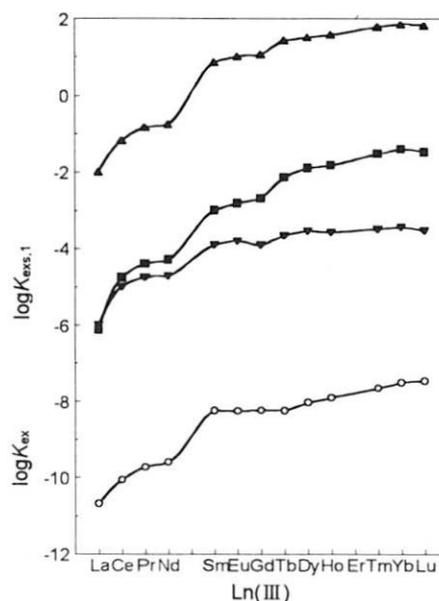


Fig. 9 Variation in extraction constants in the LIX 51 system. ○ LIX 51 alone; ■ bpy; ▼ dmp; ▲ phen.

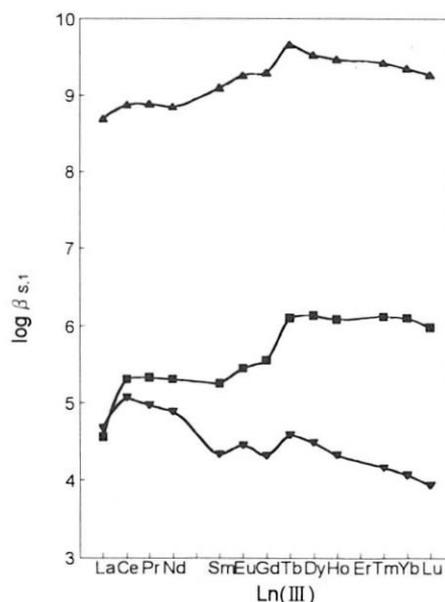


Fig. 10 Variation in adduct formation constants in the LIX 51 system. ■ bpy; ▼ dmp; ▲ phen.

供与が小さいため、次に結合する中性配位子が電子供与し易いため安定な付加錯体が生成するものと考えられる。 $\beta_{s,1}$ は、軽いランタノイド以外では、 $dmp < bpy < phen$ の順に大きくなり、特に **phen** で大きな値が得られている。これは、**phen** の酸解離定数が小さくてより塩基性であるためと考えられる。 dmp の $\beta_{s,1}$ が原子番号の大きいランタノイドで小さいのは、2,9位のメチル基による立体障害がイオン半径の小さなランタノイドほど影響が大きいと考えられる。ばらつきが大きい、全体的な傾向として **bpy** および **phen** では、原子番号が大きくなるにつれて $\beta_{s,1}$ は増加し、Tb以降は減少するよう見える。この傾向は LIX 51の方が、増加が明瞭であり、また Tb以降の減少は少ない。

一方、以前の研究から、**phen** や **bpy** による協同効果において、アセチルアセトン(Hacac)やベンゾイルアセトン(Hba)のような酸解離定数の大きい β -ジケトンでは、 $\beta_{s,1}$ は原子番号とともに減少傾向を示し、2-テノイルトリフルオロアセトン(Htta)のようなフルオロメチル基を持つ酸解離定数の小さいものでは、 $\beta_{s,1}$ は原子番号とともに増大する傾向を示した。LIX54はHacacやHbaに、LIX51はHttaに相当する長鎖の β -ジケトンと考えられたが、 $\beta_{s,1}$ は原子番号に対して一様に変化していない。特に、LIX 51においてTb以降に減少する傾向が見られるのは、やはり長鎖をもつ β -ジケトンのために立体的な障害が起りやすくなっているためとも考えられる。

4. 結論

中性二座配位アミンは、塩基性の大きさ、二座配位による配位能の強さから、キレート錯体と安定な付加錯体を生成している。**bpy** および **phen** においては、軽いランタノイドから中程のランタノイドまで原子番号が大きくなるにつれ $\beta_{s,1}$ が増加することから、協同効果により、抽出が増大するだけでなく、分離係数も向上することがわかった。一方、分子量の小さい β -ジケトンの場合よりも、長鎖 β -ジケトンの方が $\beta_{s,1}$ の変化が小さく、酸性抽出試薬の長鎖化は協同効果における分離係数の変化に影響を与えることがわかった。

[成果の公表]

- 1) LIX 54 と中性二座配位子によるランタノイド(III)の協同効果抽出, JAERI-Review 99-007
- 2) ランタノイド(III)-長鎖 β -ジケトン抽出系における中性二座配アミンの協同効果, 武井 周一, 中村 重人, 秋葉 健一, 日本分析化学会第 47 年会
- 3) 含フッ素長鎖 β -ジケトンと中性二座配位子によるランタノイド(III)の抽出における協同効果, 武井周一, 中村 重人, 秋葉 健一, 日本分析化学会第 48 年会

原子核をプローブとする物理・化学研究

統括責任者 大矢 進 (新潟大理学部 教授)

一般協力研究で行われた研究課題のうち、平成11年度に1件が終結して成果報告が提出された。

1. 新規なテクネチウム及びレニウム化合物の合成とその構造、電子状態の解明 (課題番号9203)

この研究は放射性医療薬として幅広く用いられているテクネチウム-99mの新しい錯体の研究開発とその同属元素のレニウムの錯体の研究を目的としている。研究は着実に進められ、ニトリドテクネチウム錯体の合成に成功している。またその構造、電子状態に着いて実験と理論の両面から明らかにした。また同属元素のレニウムを用いた実験ではニトリド配位子が失われ、ジオキソ錯体が生成されることを示した。これらの結果はニトリドテクネチウムを用いた新規放射性医療薬の開発に重要な知見を与えた。

この研究は原研施設利用共同研究(一般協力研究)として適しており、十分な成果を上げており、その結果の論文発表もなされている。

新規なテクネチウム及びレニウム化合物の合成とその構造，電子状態の解明

Synthesis of novel technetium and rhenium complexes and characterization of their geometric and electronic structures

工藤博司、関根勉、木野康志、高山努、可児祐子、小西正芳、
吉田和宏、田中宏昌、大森巍*、今橋強**、橋本和幸**
東北大学、*静岡大学、**原研アイソトープ部製造課

1. 研究目的と意義

テクネチウム-99mはその化学的および物理的性質が適しているため放射性医薬として幅広く用いられている核種である。テクネチウム-99m放射性医薬は脳、骨、心筋、腎臓、胆のう、甲状腺および肺のイメージングに利用されている。テクネチウム-99m放射性医薬の構造とその体内挙動には相関があることが知られており、組織選択的な放射性医薬開発のためにはテクネチウムの配位化学の知見が不可欠である。

オキソテクネチウムコア $[\text{TcO}]^{3+}$ をもつアミノオキシム錯体は脳血流および虚血組織のイメージングに重要な放射性医薬である。しかし、従来の $^{99\text{m}}\text{TcO}$ -アミノオキシム錯体は不安定なため臨床利用の範囲が限定されている。ニトリドテクネチウムコア $[\text{Tc}\equiv\text{N}]^{2+}$ はもうひとつの Tc(V) コアであり、オキソテクネチウムコアと類似構造の錯体を形成する。ニトリドテクネチウムコアはオキソテクネチウムコアと比較して加水分解や置換反応に対して非常に安定であることから、ニトリドテクネチウムコアをもつ放射性医薬の開発に興味を持たれる。しかし、ニトリドテクネチウム錯体の結晶構造、分子構造および電子状態は十分には解明されていない。

また、テクネチウムの同属元素であるレニウム

は近年新たな治療のための放射性医薬用核種としての利用が期待されているが、その錯体の構造・性質など未解明なことも多い。

そこで本研究では、アミノオキシム配位子をもつニトリドテクネチウム錯体について、性質や反応性及びその構造との関連について詳細に検討するとともに、レニウム錯体についてもその反応性、性質を検討した。

2. 研究方法

本研究では、四座アミノオキシム配位子をもつニトリドテクネチウム錯体について下記の項目を検討した。なお実験には秤量可能な長半減期同位体テクネチウム-99を用いた。

(1) アミノオキシムを配位子とするニトリドテクネチウム錯体の合成

$[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ を出発錯体として用い、アルキル鎖の長さが異なるアミノオキシム配位子(EnAO、PnAO、BnAO、PentAO：図1)との配位子交換反応により、新規化合物を合成した。

(2) 錯体の組成・結晶構造解析

合成した錯体の組成・構造に関する情報を元素分析、赤外吸収および核磁気共鳴スペクトル、X線結晶構造解析により得た。

(3) 分子軌道計算による錯体の構造と電子状態

の解析

ジアミン間のアルキル鎖の炭素数の異なるアミノキシム配位子をもつ錯体間の構造の違いについて、Gaussian94 プログラムを用い、密度汎関数法(DFT 法)により検討した。計算には日本原子力研究所の富士通 VPP500/42 システムを利用した。

(4) アミノキシム配位子とするニトリドテクネチウム錯体とオキソテクネチウム錯体との構造・安定性の比較

同じアミノキシム配位子をもつオキソテクネチウム錯体と構造および電子状態を比較するとともに、溶液中での安定性を比較した。

(5) アミノキシムとニトリドレニウム錯体の反応の検討

テクネチウムと同属元素でかつ放射性医薬として期待されているレニウムについて、 $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ とアミノキシムの反応を検討した。

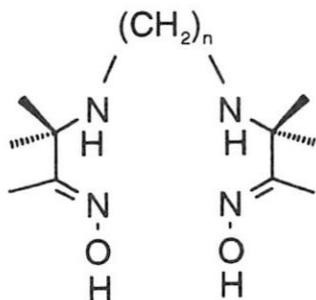


図 1 アミノキシム配位子 (n = 2: EnAO, 3: PnAO, 4: BnAO, 5: PentAO)

3. 研究結果

(1) アミノキシムを配位子とするニトリドテクネチウム錯体の合成

出発錯体 $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ とアミノキシム配位子Lを、ジクロロメタン-エタノール溶媒中、室温で攪拌した。生じた黄色の溶液の溶媒を溜去し、残渣に水を加え、遊離の PPh_3 を濾別した。

濾液に NaBPh_4 を加えると、黄色の沈殿が生じた。沈殿を濾別し、アセトン-エタノール溶液から再結晶することで単結晶を得た。

(2) 錯体の組成・結晶構造解析

(1)で合成した錯体について、元素分析、赤外吸収・核磁気共鳴スペクトル測定・X線結晶構造解析を行なった。その結果、各錯体は $[\text{TcNL}(\text{H}_2\text{O})][\text{BPh}_4]$ の組成をもつことが判明した。錯体の陽イオン部は、テクネチウム原子を中心とした八面体型構造である。代表してPentAO錯体錯体の構造を図2に示す。

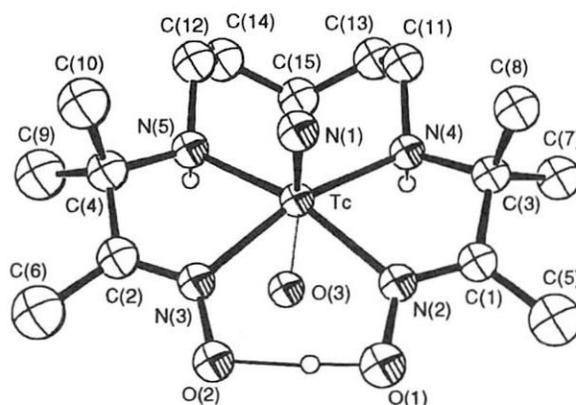


図 2 X線結晶構造解析で明らかにした $[\text{99TcN}(\text{pentao})(\text{H}_2\text{O})]^+$ の構造

アミノキシム配位子はニトリドテクネチウムコアのエカトリアル位に平面四座配位し、二つのオキシム間で分子内水素結合を形成している。また、分子内水素結合距離はPnAO錯体2.72 Å、BnAO錯体2.51 Å、PentAO錯体2.53 Åと、配位子によって異なる。この事実はアミノキシム配位子において、アルキル鎖の炭素数と分子内水素結合距離に関連があることを示唆している。特にPnAO錯体は、今まで報告されている遷移金属-アミノキシム錯体の中で、最も長い分子内水素結合である。また、各錯体のアクア配位子の酸素原子とテクネチウムの結合距離は2.39-2.48 Å

と非常に長く、ニトリド配位子の強いトランス影響が現れている。実際、ニトリド配位子のトランス位の配位子は容易に置換される。錯体の合成過程において水に溶解せずに単結晶を育成した場合にはニトリド配位子のトランス位にはカウンターイオンの塩化物イオンが存在する(図 3)。ただし、テクネチウムと塩素原子の距離は 3.11Å と非常に長く、結合は存在しない。

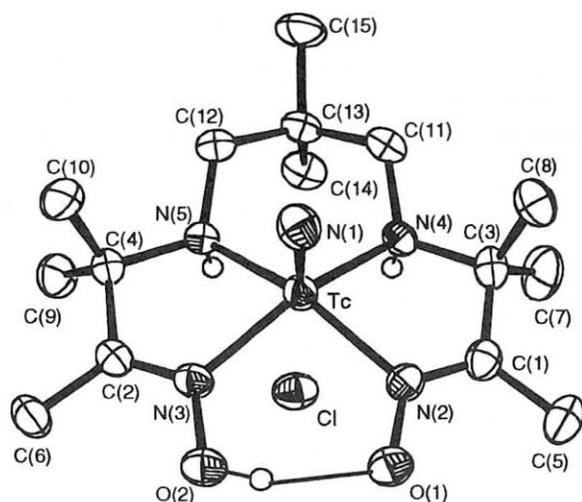


図 3 X 線結晶構造解析で明らかにした $[^{99}\text{TcN}(\text{dmpnao})]\text{Cl}$ の構造

(3) 分子軌道計算による錯体の構造と電子状態の解析

錯体の構造と電子状態をより詳細に調べるため DFT 法にもとづく分子軌道計算を行なった。特にアルキル鎖長と分子内水素結合距離の関係に注目した。

錯体の陽イオン部 $[\text{TcNL}(\text{H}_2\text{O})]^+$ について、アミノオキシム配位子のジアミン間のアルキル鎖の炭素数 $n = 2-6$ について、構造最適化した。その結果、 n の増加とともに、分子内水素結合を構成する酸素間距離が減少する傾向を示した(図 4)。特に n が 2-3 間での結合距離の差が大きく、 n が 3-6 の間では徐々に小さくなることが判明した。この結果は、アルキル鎖の違いによる構造の変化が、弱い水素結合部分に顕著に現れることを示唆

している。以上の結果より、分子内水素結合距離がジアミン間のアルキル鎖の長さと同様に密接に関連していることが、実験・理論の両面から支持された。

また、結晶構造解析から、水素原子が一方のオキシムの酸素原子側に偏って存在する非対称な分子結合であることが明らかとなった。理論計算により、対称な水素結合をもつ構造と非対称な水素結合をもつ構造の分子のエネルギーを計算したところ、非対称な水素結合をもつ構造の方が 2.9kcal/mol 安定であることが示され、実験結果を支持する。

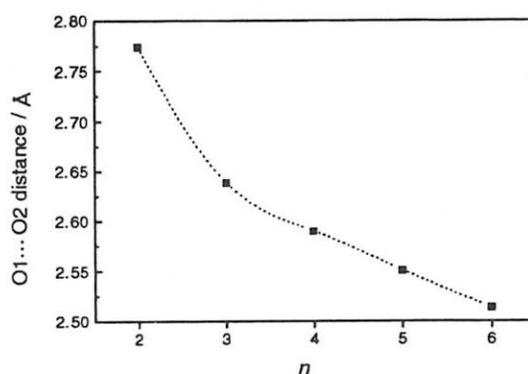


図 4 アルキル鎖長と分子内水素結合距離の関係

(4) アミノオキシム配位子とするニトリドテクネチウム錯体とオキソテクネチウム錯体との構造・安定性の比較

アミノオキシムを配位子とするオキソテクネチウム錯体との構造の違いについて検討した。オキソテクネチウム錯体およびニトリドテクネチウム錯体双方においてアミノオキシム配位子は、平面四座配位している。しかし、オキソ錯体ではアミンのプロトンが脱離しており、テクネチウムとアミンの窒素原子間の距離が短い。この違いはニトリド配位子とオキソ配位子の電子供与性の違いにより理解できる。オキソ配位子はニトリド配位子より電子供与性が弱く、オキソテクネチウ

ムコアのテクネチウムは電子不足な状態である。そのためアミノキシム配位子の配位の際に、アミンの窒素原子が多くの電子をテクネチウムに与えてプロトンが脱離すると解釈できる。

次に錯体の配位子置換反応に対する安定性について述べる。TcN-PnAO 錯体および TcO-PnAO 錯体の双方についてシステインによる置換反応に対する安定性を検討し、ニトリド錯体は、錯体の 100 倍の濃度のシステイン水溶液中でもほとんど置換されないことを確認した。オキソテクネチウム錯体は同様の条件下で速やかに置換される。

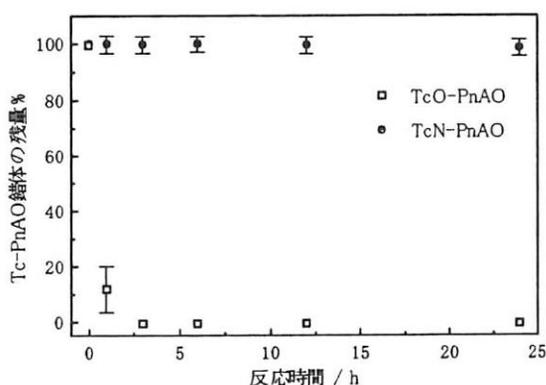


図 5 システインによる置換反応に対する錯体の安定性

(5) アミノキシムとニトリドレニウム錯体との反応の検討

TcN-アミノキシム錯体で用いた合成法がニトリドレニウムにも適用可能か調べるために、 $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ と PnAO の反応について検討した。生成物の質量スペクトルでは $[\text{}^{187}\text{ReO}_2(\text{pnao})_2]^+$ に帰属できる分子イオンピークを観測した。NMR スペクトルからは、2つの PnAO 配位子がジオキソレニウムコアのエカトリアル平面にアミンの窒素原子で 2 座配位している八面体型の配位構造を推定した。この結果より反応の過程で出発錯体のニトリド配位子が失われ、ジオキソ錯体が生成することが示された。

4. 評価

長半減期同位体 ^{99}Tc を用いてアミノキシム配位子をもつ新規なニトリドテクネチウム錯体の合成に成功し、実験と理論計算により、錯体の構造および電子状態について明らかとした。本研究で得た学術情報はテクネチウム錯体の配位化学の理解に役立つとともに、新規放射性医薬の開発に重要な知見を与える。

TcN-アミノキシム錯体の性質を従来の TcO-アミノキシム錯体と比較した結果、オキソ錯体よりも配位子置換反応に対して非常に安定であり、同じアミノキシム配位子を用する場合でもニトリドコアを導入することで錯体全体の安定性が増すことができる。これはニトリドテクネチウム錯体が放射性医薬として有望であることを示している。

一方、同属元素のレニウムでは、ニトリドレニウムコアは配位子置換反応に対して安定ではなく、テクネチウムで確立した合成法をそのまま適用することはできないことが判明した。

成果の公表

学術誌

- Y. Kani, T. Takayama, T. Sekine, and H. Kudo. Crystal structures of nitridotechnetium(V) complexes of amine oximes differing in carbon chain lengths. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 209.

国際学会

- Y. Kani, T. Takayama, T. Sekine, H. Kudo. Structures of nitridotechnetium(V) amine oxime complexes with different length of carbon chains. Asia-pacific symposium on radiochemistry 1997 Kumamoto(Kumamoto Univ.)
- Y. Kani, T. Takayama, T. Sekine, H. Kudo

Experimental and theoretical study on the structure of nitrido technetium(V) amine oxime complexes with intramolecular hydrogen bond.

5th International symposium on technetium

in chemistry and nuclear medicine

1998 Bressanone (Bolzano), Italy

3. The second Japanese-Russian seminar on technetium

Y. Kani, T. Takayama, T. Sekine, H. Kudo

Experimental and theoretical study on the structure of technetium(V) amine oxime complexes with nitrido ligand.

1999 Shizuoka (Shizuoka Univ.)

学会発表

1. 可児 祐子, 高山 努, 関根 勉, 工藤 博司
分子内水素結合を有するニトリドテクネチウム-アミノキシム錯体の構造と性質
第47回錯体化学討論会
1997年盛岡(岩手大学)
2. 高山努, 可児祐子, 勝山 貴子, 関根勉, 工藤博司
分子内水素結合をもつニトリドテクネチウム-アミノキシム錯体の構造-理論計算-
日本化学会第74回春季年会
1998 京都(同志社大学)
3. 高山努, 可児祐子, 関根勉, 工藤博司, 橋本 和幸
ニトリドテクネチウム-アミノキシム錯体の構造と分子内水素結合
日本化学会第75回春季年会
1999 横浜(神奈川大学)

放射線とイオンビームによる物質構造の研究と改質・合成

総括責任者 柴田 裕実（東京大学・原子力研究総合センター 助教授）

本研究グループでは 11 研究課題が 11 年度に終了した。そのうち 9 年度から 3 年間のテーマが 6 件、10 年度からのものが 3 件、11 年度限りのものが 2 件であった。大変遺憾なことに今回のテーマの中で一件だけ報告書の提出がなかったもので、それを除いた 10 件のテーマについて報告する。

利用された放射線の種類をしてみると ^{60}Co γ 線が 5 件、イオンビームが 3 件、電子線が 2 件であった。次に研究対象とされた試料の種類は高分子が 2 件、炭素・有機材料が 3 件、無機材料が 4 件、半導体が 1 件、水溶液が 1 件と、広範な材料や試料が研究されている（1 テーマで 2 種類以上の試料を用いている場合もある）。また、研究としてはイオン注入による改質研究が 2 件、 γ 線による耐放射線性の研究が 2 件、照射効果による化学反応などの研究が 4 件、照射による損傷や欠陥の研究が 2 件、報告された。

このグループの研究の中には高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全性評価に関わる地下水の放射線照射効果の研究、臨床用 PET の新しいジェネレータ構築のための吸着性ポリマーの研究等、他にはあまり見られない研究が進められている一方、ユニークではあるが長年の研究のためマンネリ化しているテーマもあり今後の展開を考える必要がある。

それぞれの研究の進捗状況及び推進努力は概ね良好であったと思われる。また、研究成果についてもほぼ良好であると考えられるが、幾つかの研究については成果が出ているものの発表が十分でないものがあつた。特に国際会議のアブストラクトを発表しただけで終わっている例が見受けられるが、成果をきちんとした形で公表していただきたい。

電子機能性材料の放射線照射効果 (II)

Radiation irradiation effect of electronic functional materials (II)

東京大学工学部 寺井隆幸、小林知洋、細矢雄司、鈴木晶大、柿内宏憲、荻窪光慈

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は sp^2 -C 及び sp^3 -C をともに含んだ非晶質の炭素材料であり、CVD や PVD などのプラズマプロセッシングやイオンビーム堆積法などで作製可能である。DLC は高硬度で電気抵抗が非常に高く、化学的に不活性であるとともに、摩擦係数が低く、鉄やプラスチックなどの各種材料に蒸着可能であるなどの非常に興味深い性質を持っており、現在はハードディスクや窓材などのコーティングとして用いられている。しかしその電気的な特性に関しては、半導体としての利用が期待されている気相合成ダイヤモンドに比べ、あまり研究が行われていない。

そこで本研究では、RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて作製した DLC 薄膜に対して、半導体の物性制御手法として一般的なイオン注入実験を行い、DLC 薄膜中のミクロ構造の変化を観察するとともに電気的特性の変化に関して調べ、ミクロ構造特性の変化が DLC 薄膜の電気的特性にどの様に寄与するかについて検討を行う。

2. 実験

ダイヤモンドライクカーボン薄膜は RF マグネトロンスパッタリング装置で作製を行った。基板には石英ガラス(10×10mm, 0.5mm)を用いた。DLC 薄膜を作製する場合、一般的には Si を基板として用いることが多いが、本実験では、シート抵抗測定を行う際、基板が絶縁体でないと正確な値が求められないと考え、石英ガラスを選択した。またターゲット

ットにはグラファイト(99.999%)を用いた。

雰囲気ガスには Ar+10%CH₄ を用いた。雰囲気ガス圧は 1Pa である。RF 入力電力は 100W、スパッタ時間は 6 時間、基板温度は制御を行わなかったが、スパッタ終了時の温度は約 50℃であった。

このように作製した DLC 薄膜に対し、各種イオン注入実験を日本原子力研究所高崎研究所の加速器 TIARA の 400keV イオン注入装置及び東大原子力研究総合センターの加速器 HIT にて行った。注入条件を Table 1 に示す。またイオン注入はすべて室温において行った。

Table 1 イオン注入実験条件

ion energy	ion	ion fluence (cm ⁻²)	facility
400keV	C ⁺	1.0×10 ¹⁴ - 4.0×10 ¹⁶	HIT (Univ.Tokyo)
	N ⁺	7.0×10 ¹³ - 4.0×10 ¹⁶	TIARA (JAERI)
	B ⁺	1.0×10 ¹⁴ - 5.0×10 ¹⁶	TIARA (JAERI)
	P ⁺	1.0×10 ¹⁵ - 4.0×10 ¹⁶	

イオン注入実験後に、表面形状の変化を AFM を用いて測定した。また XPS 及びラマン分光測定を行うことにより DLC 薄膜のミクロ組織変化を調べるとともに ERDA(Elastic Recoil Detection Analysis)を行い、DLC 薄膜の特性に大きく寄与すると考えられている薄膜中の水素原子密度を求めた。また、二端子法により薄膜のシート抵抗を求め、ミクロ構造特性変化との関連を調べた。

3. 結果と考察

Fig.1 に AFM により求めた DLC 薄膜の表面の算術平均粗さ(R_a)とイオン注入量の関係について示す。この図から、注入量が多くなるに従い表面の凹

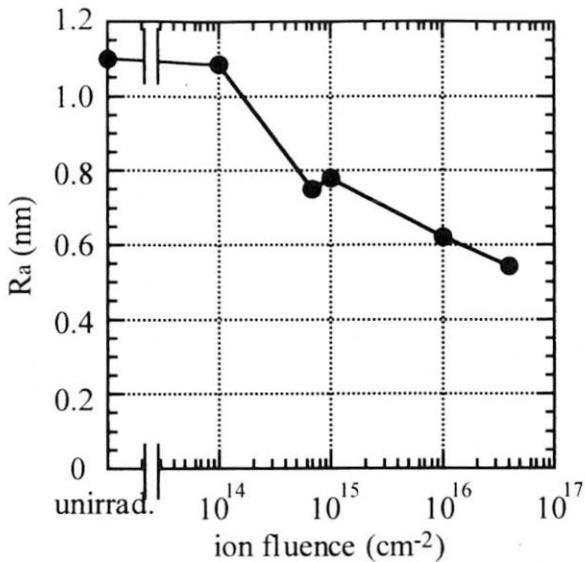


Fig.1 イオン注入による表面粗さの変化 (400keV-C⁺)

凸が減少していることがわかる。

Fig.2 にイオン注入した DLC 及び校正試料として測定した HOPG の XPS スペクトルを示す。この結果より DLC 薄膜のピーク位置 (285.0eV) が graphite のピーク位置 (284.3eV) からダイヤモンドのピーク位置 (287.5eV : 文献値[1]) の方へシフトしていることと、HOPG のスペクトルに比べ、半値幅が広がっていることがわかる。この結果から薄膜

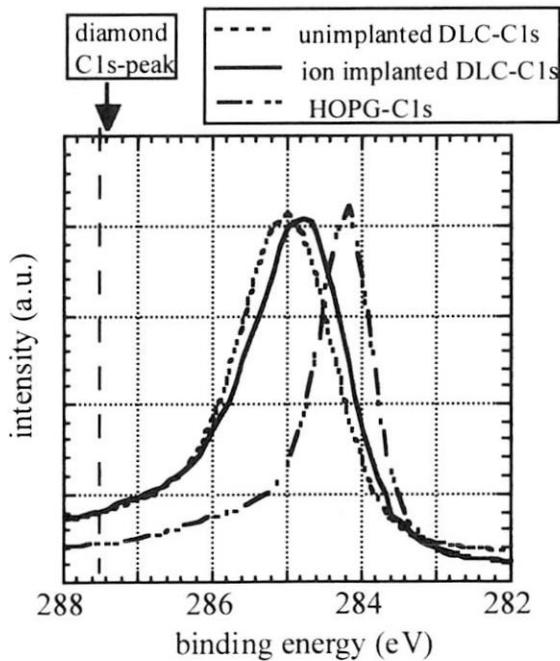


Fig.2 イオン注入したDLCのXPS スペクトル

中の炭素原子の結合様式は主に sp^2 と sp^3 であり、それらが混在していると考えられる。また、イオン注入により C1s ピーク位置がグラファイト側へシフトしていることもわかる。このことからイオン注入により薄膜中の sp^2 -C の割合が増加していると考えられる。

Fig.3 にイオン注入試料のラマンスペクトルを示す。この結果からイオン注入量が増加するに従い D-peak の割合が増加していることがわかる。これはイオン注入により DLC 構造中の乱れが増加していることによるためと考えられる。

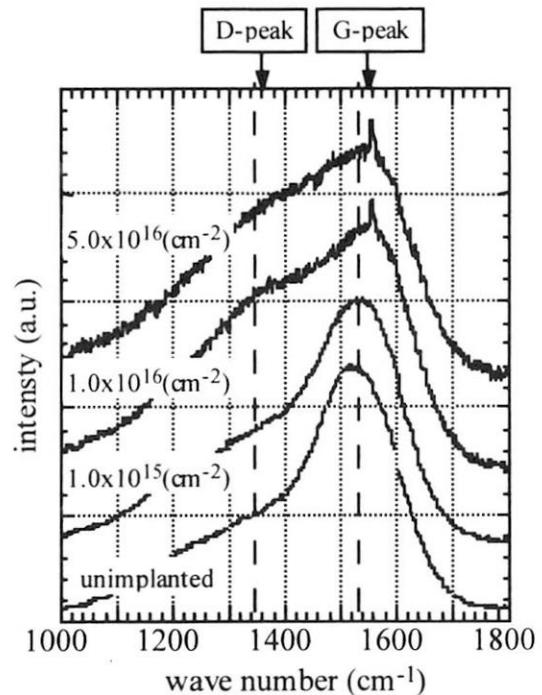


Fig.3 イオン注入したDLC薄膜のラマンスペクトル (400keV-B⁺)

ERDA スペクトルから Kapton(C₂₂H₁₀N₂O₇) を校正試料として求めたイオン注入試料の水素原子密度の試料深さ依存性を Fig.4 に示す。この結果からイオン注入による影響が 600-800nm 付近まで及んでいることがわかる。TRIM-code 計算により求めた 400keV-B⁺イオンの飛程は約 700nm と計算でき、かなりの一致が見られた。また、試料表面近

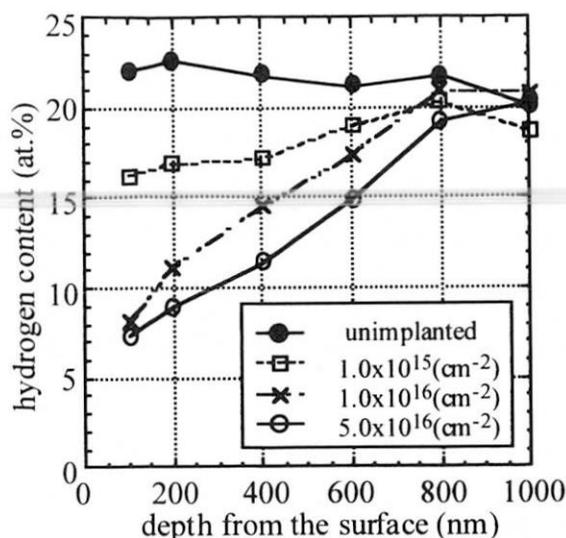


Fig.4 イオン注入したDLC薄膜の水素濃度深さ分布 (400keV-B⁺)

傍において水素原子密度が 10at.%以下まで非常に大きく減少していることがわかった。

Angus らは DLC の構造モデルとして、RCN(random covalent network)モデルを提案している[2]。このモデルを適用することにより、薄膜中の水素原子密度 X_H から炭素原子の sp^3/sp^2 比を(1)式を用いて計算することが可能になる。

$$\frac{sp^3-C}{sp^2-C} = \frac{6X_H - 1}{8 - 13X_H} \quad (1)$$

また(1)式から、DLC 薄膜中の水素原子密度の範囲は $0.167 < X_H < 0.615$ となり、DLC 薄膜はある程度の水素が導入されることにより、初めて安定に存在するという従来の実験結果とも一致する。

しかし Fig.4 から、イオン注入試料の表面近傍においては水素原子密度が著しく減少していることがわかっており、このことからイオン注入試料の表面近傍においては、DLC 構造が完全に維持できていないと考えられる。

Fig.5 にイオン注入によるシート抵抗の変化を示す。縦軸は未注入試料とのシート抵抗比である。この結果から、すべてのイオン注入試料において特定

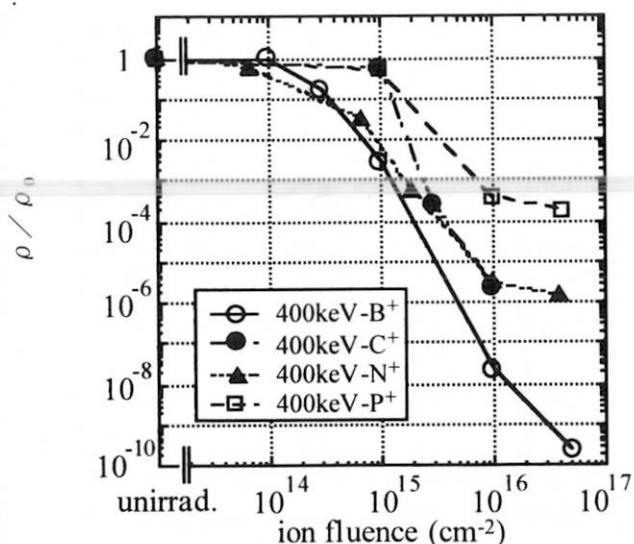


Fig.5 イオン注入したDLC薄膜のシート抵抗変化

の注入量以上で急激にシート抵抗が減少していることが分かる。この理由について、これまでの結果より次のように推測した。注入イオンによるエネルギー付与によって sp^3-C から sp^2-C への遷移が起こる(XPS)と共に、水素濃度減少による DLC 構造の乱れが促進される(ラマンスペクトル、ERDA)。その結果パーコレーション現象が発生し、シート抵抗の急激な減少が起こるものと考えられる。

4. 結論及び今後の方針

RF マグネトロンスパッタリング装置により作製した DLC 薄膜に対し、各種イオン注入実験を行い、そのシート抵抗変化とマイクロ構造変化の関連について考察を行った。その結果、一定の注入量以上になると急激にシート抵抗が減少する傾向が見られた。この変化に関してマイクロ構造特性の評価から考察したところ、注入イオンからのエネルギー付与による sp^2-C から sp^3-C への遷移が起こると共に、水素濃度減少による DLC 構造の乱れが促進し、その結果パーコレーション現象が発生しているものと考えられる。

今後の研究としては、シート抵抗以外の電氣的

特性に関して評価を行うことにより、電気伝導メカニズムに関する詳細について明らかにしていくと共に、DLC 以外の機能性炭素薄膜（Carbon Nitride など）に対する特性改質手法として、イオン注入実験を行っていきたい。

参考文献

- [1] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy : JEOL.
[2] J.C.Angus and F.Jansen, J.Vac.Sci.Technol. A6 (1988) 1778.

成果の公表

H.Kakiuchi, T.Kobayashi and T.Terai
Property change of diamond-like carbon thin films due to

ion implantation
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 166-167 (2000)
415.

H.Kakiuchi, T.Terai, K.Yamaguchi and M.Yamawaki
Property change of diamond-like carbon thin films due to
ion implantation
1st World Conference on Carbon (CARBON 2000)
July, 2000

柿内宏憲、寺井隆幸、山口憲司、山脇道夫
イオン注入による diamond-like carbon 薄膜の物
性変化
第 60 回応用物理学会学術講演会（1999）

量子ビームによる光学・記録材料の改質と創製

Quantum Beam Induced Modification and Production of Optical and Memory Materials

川面 澄

京都工芸繊維大学工学部物質工学科

Kiyoshi KAWATSURA

Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology

1. はじめに

イオンビームと物質との衝突過程は、原子分子衝突の素過程の研究に留まらず、イオン注入法による高機能性材料の創製や表面改質などのナノテクノロジーとして、またイオンビーム分析法による固体・薄膜材料の表面・界面の構造・組成の解析などのナノメトロジーとして利用される。とくに、イオンビームが示す高密度励起に注目し、低温および高温において、アルカリハライド単結晶、アルカリ土類金属ハライド単結晶、酸化物単結晶などにイオンビーム、電子ビーム、ガンマ線、レーザー光等を照射し、生成するカラーセンター、不安定な捕捉電子、格子欠陥やコロイドなどの光物性、光特性評価を光吸収分光法、熱ルミネッセンス法、ESR法、イオンビーム分析法などを用いた研究により本研究課題を展開した。すでに、われわれは以前にアルカリハライド単結晶に重イオンを照射すると、Fセンターが結晶中に高密度に生成されることや、複合センターやコロイドセンターが効率よく局所的に生成されることを光吸収測定から明らかにしている[1]。現在では、コロイドセンターは結晶中に分散されたクラスターあるいは、ナノ粒子として注目を浴びている。カラーセンターはまた格子欠陥として捉えることもできる。そこで、格子欠陥と周りの原子との化学結合を考慮することによりカラーセンターを基礎的かつ系統的に理解し、レーザー等への応用の可能性を検討する予定であった。

同時に、無機フォトクロミック材料や光二色性材料として有力な光記録材料へのイオン注入や放射線照射による光物性研究から材料の改質や新規材料の創製を図りたい。また、感光現象は格子間イオンと表面との光化学反応としても考えられ、ハロゲン化銀の格子間イオンの電子構造や電子捕獲、潜像形成過程の解明も可能であると考えられる。

その他、デバイス、光学材料、炉材料へのイオン注入法という共通の方法論を利用して、イオン注入による表面改質と材料の高機能化、および材料の非晶質化と結晶化の関係などに注目した研究も実施した。以下に、本研究課題の主要目的のために行った酸化マグネシウムを用いた研究結果を詳述する。

2. 実験方法

2.1. 実験試料

へき開した酸化マグネシウム単結晶、MgO(100)をタテホ化学(株)から入手した。試料の大きさは、 $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ である。単結晶 MgO(100)中の不純物は以下のとおりである。単位は全て ppm である。Al(60)、Ca(70)、Cr(13)、Co(3)、Fe(120)、Mn(9)、Ni(3)、その他の不純物は 30 ppm 以下。入手した MgO 単結晶はそのまま実験試料として用いた。

2.2. 実験方法

日本原子力研究所高崎研究所の TIARA に設置された、400 kV イオン注入器と 3 MV タンデム加速器を利用して 200 keV および 1.0 MeV Ni イオンをランダム方位から単結晶 MgO に室温で注入した。Ni イオン注入量は $9.2 \times 10^{14} \sim 9.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ である。イオン注入中の試料温度上昇を避けるために、照射ビーム電流は $1.0 \text{ } \mu\text{Acm}^{-2}$ 以下に抑えた。照射中の試料チャンバーの真空度は $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下である。Ni イオン注入された試料に対する熱処理は Ar ガス雰囲気中で、1 時間、100 °C から 1400 °C の温度範囲で行った。

2.3. 測定

イオン注入および熱処理を行った、各試料の照射損傷、はじき出し原子の位置、注入原子の分布などはチャネリング効果を利用したラザフォード後方散乱分光法(RBS-C)を用いた。RBS-C 実験はおもに、原研高崎研 TIARA の 3 MV シングルエンド静電加速器と大阪工業技術研究所の 2 MV ヴァンデグラフ加速器からの He イオンを利用した。RBS-C の実験方法やデータ解析方法は参考文献[2]を参照されたい。

200 keV Ni イオン注入した MgO(100)試料に対しては、カラーセンターの生成、コロイドセンターの生成に注目して、光吸収スペクトル測定を 200~800 nm の波長領域で、室温で行った。カラーセンターの生成濃度は Smakula の式[3]の Dexter 形式[4]を用いて見積もった。

研究施設、装置:原研高崎、400kV イオン注入器
3MV タンデム加速器、3MV 静電加速器

研究分野名:機能性材料

3. 結果と考察

3. 1. 1 MeV Ni イオン注入 MgO(100)試料

Fig. 1 は1 MeV Ni イオン注入した MgO(100)に対する RBS-C 測定から得られた、ランダムおよびアラインドスペクトルを示す。RBS-C 測定には3 MeV He イオンを用いた。測定に用いた MgO(100)試料への、Ni イオン注入量は $9.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ である。参考のため未照射試料のアラインドスペクトルも示した。ランダムスペクトルと比較することにより、この試料から得られる最小収量 χ_{\min} は 0.03 であることが判る。このことは、この試料の結晶性が非常に優れていることを示す。イオン注入後のスペクトルから、注入された Ni イオンは 70 %以上が格子位置からずれた位置に存在していることが示された。また、イオン注入と同時に、Mg 原子や O 原子が格子位置からはじき出され、大きな格子不整を生じていることが明らかになった。

Fig. 2 は注入 Ni イオンのプロファイルと生じた格子欠陥のプロファイルの実験結果と E-DEP-1 コード[5] の計算結果を示す。Fig. 2(a) から、注入 Ni イオンの分布はほぼ正規分布と考えられ、深さ 500 nm 付近で 4 %の最大濃度を示す。また、この分布の半値幅は 340 nm で、計算で得られた半値幅の 250 nm より少し広がっている。Fig. 2(b) は計算で得られた dpa(displacement per atom) と実験から得られた格子不整の量とくに Mg 原子に関する格子不整と比較したものである。二つの分布には明らかに違いが生じている。定性的には、Ni イオン照射それだけでは Mg 原子のはじき出しによる格子欠陥が生じにくい、注入 Ni イオンが存在する領域では Mg 原子のはじき出し等の格子不整が生じやすい。この試料を熱処理すると、1000 °C 付近から格子不整の回復が始まり、1400 °C では完全に回復した。一方、注入 Ni 原子も 1000 °C 付近から格子間位置から格子位置に置換し始める。1200 °C では 70 %が格子位置に入る。ただしそれ以上の温度で処理すると Ni 原子は結晶内で拡散を始めることが明らかになった。

3. 2. 200 keV Ni イオン注入 MgO(100)試料

熱処理前後の RBS-C 測定結果は 1 MeV Ni イオン注入の場合の結果とほとんど相違は見られなかった。ここでは、1 MeV Ni イオン注入の場合には行わなかった光吸収測定の結果を示す。Fig. 3 は 200 keV Ni イオンを $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \sim 8.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 注入した MgO 結晶の光吸収スペクトルである。Fig. 4 は光吸収スペクトルから求めた F および V タイプセンターの濃度を示す。イオン注入の初期には F タイプセンター(F、F⁺センター)が急速に生成するほか、F₂ センターも生成する。注入量が $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ あたりで、最大値をとり、その後減少を始める。V タイプセンターも同様な挙動を示す。これらのセンターの減少と同時に、コロイドセンターが生成し始めることがわか

る。このようなカラーセンターは 300~500 °C の熱処理により、消失し、F²⁺ センターや Fe³⁺ イオンの吸収が強くなる。MgO については中性子照射実験が岡田ら[6]によりなされている。今後、イオン照射と中性子照射との関係も検討したい。

4. 結論

MgO(100)単結晶に、1 MeV および 200 keV Ni イオンを室温で注入し、注入イオン、照射誘起欠陥およびカラーセンターの挙動を RBS-C 法と光吸収スペクトルにより調べた。その結果、照射誘起はじき出し欠陥生成と注入 Ni イオンの相関を見出した。また、RBS-C から得られるはじき出し欠陥生成と光吸収スペクトルから得られる空孔欠陥生成との相関関係も見出した。必ずしも、所期の研究目的を達成したとは言えないが、機能性薄膜材料創製の基板材料である MgO については、照射欠陥やカラーセンター、金属原子との反応性などに関して興味ある知見が得られたと考える。

謝辞

本研究は、東京大学原子力研究総合センターの共同利用研究として平成 9~11 年度まで、3 年間実施いたしました。本研究実施に多大のご支援、ご協力いただいた関係各位に心から感謝いたします。また、実験を遂行するに際して、お世話になった、日本原子力研究所の関係各位にも感謝いたします。

参考文献

- [1] K. Kubo, Y. Kazumata and K. Kawatsura, J. Phys. Soc. Japan, 37, 1715 (1974).
- [2] W.K. Chu, J.W. Mayer and M-A. Nicolet, Backscattering Spectroscopy (Academic Press, New York, 1978).
- [3] A. Smakula, Z. Phys., 59, 603 (1930).
- [4] D.L. Dexter, Phys. Rev., 101, 48 (1956).
- [5] I. Manning and G.P. Mueller, Comput. Phys. Comm., 7, 85 (1974).
- [6] M. Okada *et al.*, private communication.

学術論文

- (1) K. Kawatsura, N. Shimatani, T. Igarashi, T. Inoue, N. Terazawa, S. Arai, Y. Aoki, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto, Y. Horino, Y. Mokuno, and K. Fujii, Radiation-Induced Amorphization and Recrystallization of α -SiC Single Crystal, J. Nucl. Mater. 271/272, 11-14 (1999).

- (2) T. Mitamura, K. Kawatsura, R. Takahashi, T. Adachi, T. Igarashi, S. Arai, N. Masuda, Y. Aoki, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto, Y. Horino, Y. Mokuno, and K. Fujii, Radiation Effect of 200 keV and 1 MeV Ni Ion on MgO Single Crystal, *J. Nucl. Mater.* **271/272**, 15-20 (1999).
- (3) T. Mitamura, K. Kawatsura, T. Nakae, T. Igarashi, T. Inoue, S. Arai, Y. Aoki, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto, Y. Horino, Y. Mokuno, K. Fujii, M. Terasawa, H. Uchida, K. Koterazawa, K. Takahiro, S. Nagata, and S. Yamaguchi, Radiation Damage and Radiation-Induced Segregation in Single Crystal Stainless Steel by RBS and PIXE Channeling, *J. Nucl. Mater.* **271/272**, 21-25 (1999).

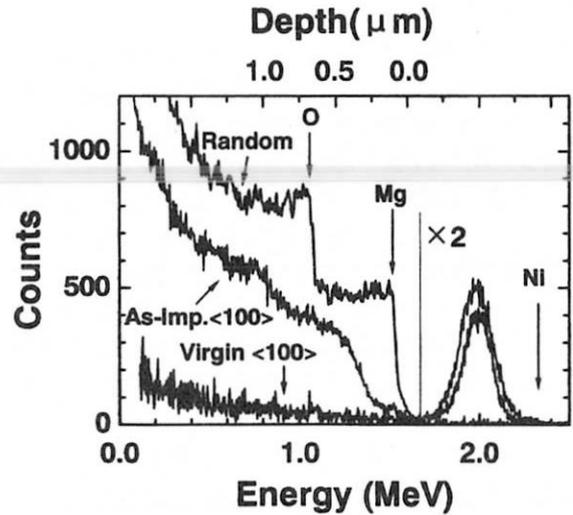


Fig. 1. RBS-C spectra for the as-implanted MgO with a dose of $9.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ of 1.0 MeV Ni^+ ions together with the aligned spectrum for unimplanted region. RBS-C spectra were measured by using 3.0 MeV He^+ ions.

学会発表

- (1) K. Kawatsura, T. Hasegawa, N. Terazawa, N. Masuda, S. Arai, Y. Aoki, S. Yamamoto, K. Narumi, and H. Naramoto, Anomalous Depth Profile of Ni Atoms and Disorder Distribution in Single Crystal MgO under Low Temperature ion Implantation, 8th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, October 26-31, 1997, Sendai Japan, p.258 (P3-B043).
- (2) K. Kawatsura, R. Takahashi, N. Masuda, S. Arai, Y. Aoki, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto, Y. Horino, Y. Mokuno, and K. Fujii, Optical and RBS Study on Radiation-induced Effect in MgO Single Crystal by 200 keV and 1 MeV Ni Ion Implantation, 8th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, October 26-31, 1997, Sendai Japan, p.259 (P3-B045).

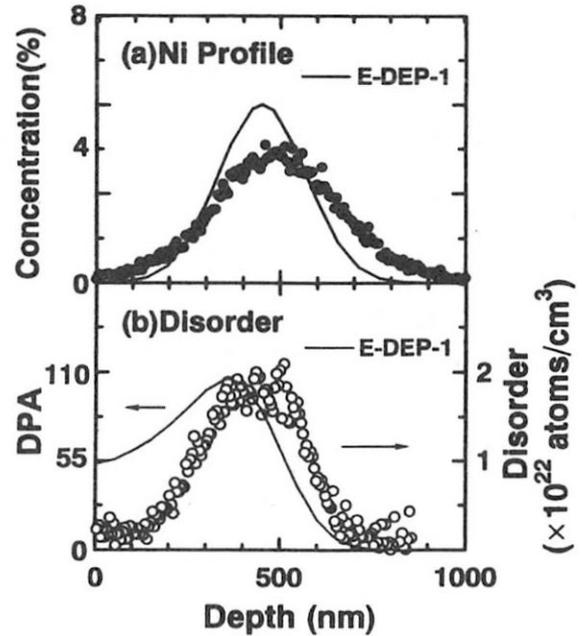


Fig. 2. Implantation profile (a) and radiation damage profile (b) for MgO(1 0 0) implanted with a dose of $9.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ of 1.0 MeV Ni^+ ions. Ni profile(●) and disorder profile(○) obtained for RBS-C measurement. The solid line represents calculated Ni and DPA profiles by using E-DEP-1 code.

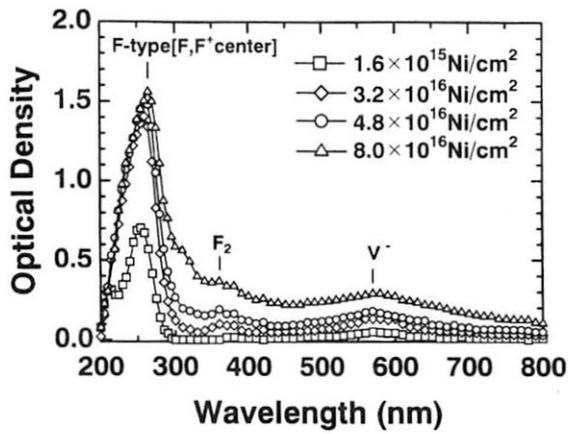


Fig. 3. The optical absorption spectra of MgO(1 0 0) implanted with 200 keV Ni⁺ ions and doses of: $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (\square), 3.2×10^{16} (\diamond), 4.8×10^{16} (\circ) and 8.0×10^{16} (Δ).

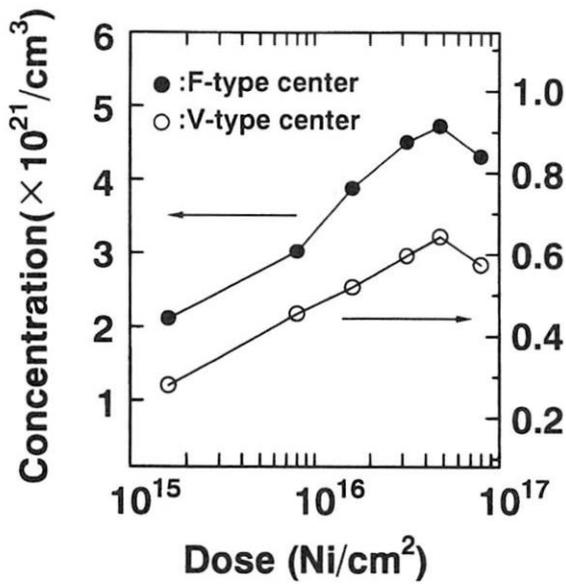


Fig. 4. The concentration of F-type (\bullet) and V⁻ center (\circ) of MgO(1 0 0) implanted with 200 keV Ni⁺ ions to a dose from 1.6×10^{15} to $8.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

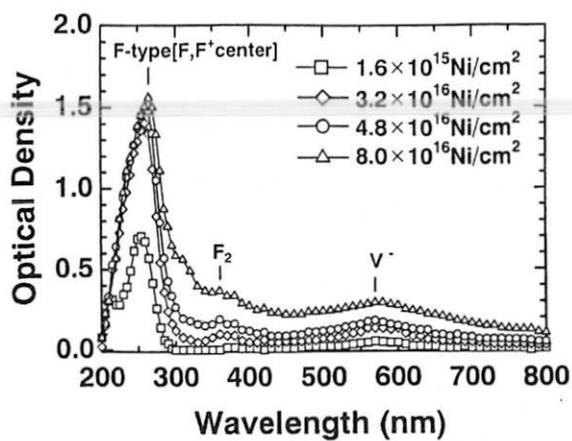


Fig. 3. The optical absorption spectra of MgO(1 0 0) implanted with 200 keV Ni⁺ ions and doses of: $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (\square), 3.2×10^{16} (\diamond), 4.8×10^{16} (\circ) and 8.0×10^{16} (\triangle).

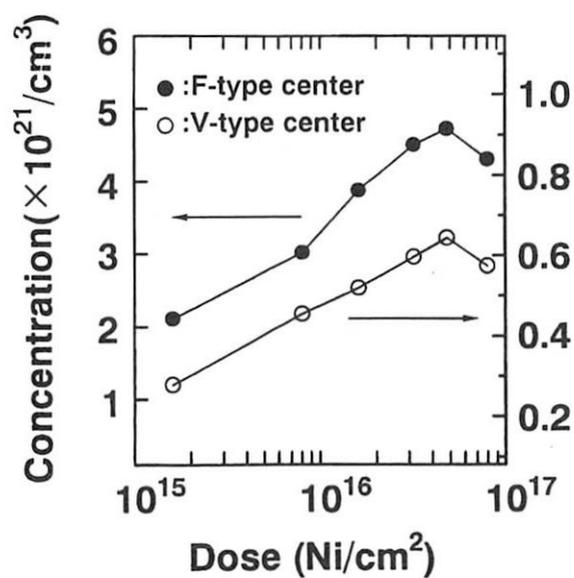


Fig. 4. The concentration of F-type (\bullet) and V⁻ center (\circ) of MgO(1 0 0) implanted with 200 keV Ni⁺ ions to a dose from 1.6×10^{15} to $8.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

陽電子消滅及び電子スピン共鳴測定法による
シリカガラス及びシリコン中照射欠陥の研究
**Positron Annihilation and Electron Spin Resonance Studies
of Irradiation-Induced Defects in Silica Glass and Crystalline Silicon**

東北大金研

長谷川雅幸、唐政、永井康介、島村健夫、野中剛、中水流和美、タネート・リュウジャールン
Masayuki Hasegawa, Zheng Tang, Yasuyoshi Nagai, Takeo Shimamura,
Takeshi Nonaka, Kazumi Nakazuru and Tanate Riewchroon
Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに.

シリコン(Si)は現代エレクトロニクス・デバイスの基本的材料であり、その結晶育成時やイオン注入などのデバイス・プロセス時に導入される原子空孔の挙動を調べることは非常に重要なことである。本研究では、デバイス材料として最もよく用いられているチョクラルスキー法育成 Si(Cz-Si: 育成時にシリカをつばから導入される数 10ppm の酸素不純物を含む)を原研高崎の電子線 2 号加速器で電子線照射することにより、原子空孔を導入し、空孔-酸素不純物複合体形成ならびに照射後焼鈍挙動を調べようとする。

この目的のために、空孔型欠陥を非常に敏感に検出できる陽電子消滅法(陽電子寿命、消滅ガンマ線の同時計数ドップラー・ブロードニング(CDB))を採用する。陽電子消滅法による研究は従来から多く行われてきたが、それらの大部分は陽電子寿命法によるものである。後に述べるように、空孔と酸素不純物複合体 V_mO_n (m 個の空孔と n 個の酸素不純物原子の複合体)の陽電子寿命は、 $(m \cdot n)$ 個の空孔クラスター $V_{(m \cdot n)}$ のそれとほぼ同じである。従って陽電子寿命法では、空孔集合体や空孔-酸素不純物複合体の詳細を調べることができない。一方最近使われ始めた CDB 法 [1] では、空孔-不純物複合体の不純物化学元素分析が可能である。本研究では、陽電子寿命法および CDB 法、さらにそれらに対応する第一原理計算を行い、空孔と酸素不純物複合体形成の詳細を明らかにする。

2. 実験方法

燐添加 ($6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$) した n 型単結晶ウェハー (厚さ: 0.5mm) Si 試料((100)面)を原研高崎 2 号電子線加速器で電子線照射した。照射条件は、
電子エネルギー: 3MeV、
フルエンス: $1 \times 10^{18} \text{e}/\text{cm}^2$ 、
照射温度: 50°C 以下
である。

照射後、陽電子寿命および CDB 測定を行った。寿命測定は、通常の fast-fast 時間スペクトロメータ (時間分解能: 約 180ps、全計数 400 万カウント以上) を用いて行った。標準的解析プログラムである PATFIT を用いて、陽電子寿命スペクトルを 1 または 2 成分に分解した。CDB 測定は、2 台の半導体検出器によって、ほぼ正反対方向に放出される 2 本の消滅ガンマ線のエネルギーを同時測定し、2 パラメータ波高分析器に記録することによって行われた。CDB 曲線のエネルギー分解能は約 1.1keV である。

照射後、等時焼鈍 (各温度 30 分) を行い、室温において、上記の陽電子消滅測定を行った。

3. 実験結果及び考察.

電子線照射した試料の陽電子寿命スペクトルは、よく 2 成分に分解された。短寿命 τ_1 および長寿命 τ_2 (その相対強度 I_2) を Fig.1 に示す。偽ポテンシャル法に基づく第一原理計算の結果求めた空孔クラスター V_m (m 個の空孔からなるクラスター) および空孔-酸素複合体 V_mO_n での

研究施設: 高崎研、装置: 電子線 2 号加速器、研究分野: 機能性材料 (照射効果)

陽電子寿命値[2]を右縦軸に示す。Si中の原子空孔は室温以下で移動できるので、本実験の電子線照射の場合、空孔の大部分は複空孔 V_2 （一部は空孔-不純物（酸素など）複合体）として残存していると予想される。実際、Fig.1に示した照射したままの状態の τ_2 は約300psであり、第一原理計算から予想される V_2 での陽電子寿命値によく一致することから、この予想のとおりであることが分かる。複空孔 V_2 は約250°Cで移動できるようになるので、その温度以上では高次の空孔クラスターや酸素との複合体が形成すると期待される。もし単純な高次空孔クラスターが生ずるなら陽電子寿命の伸びが観測されるはずである。しかしながらFig.1に示す τ_2 は約500°Cの焼鈍温度までほぼ一定の V_2 に相当する陽電子寿命値のままである。これは、Cz-Si中に含まれている数10ppmの酸素不純物と高次空孔クラスターとの複合体が生じたためと考えられる。空孔-酸素複合体において、酸素原子はほぼ空孔位置を占めるので、 V_3O や V_4O_2 など $V_mO_n(m \cdot n=2)$ は、陽電子寿命の値として V_2 にほぼ等しい約300psを与える。この様子はFig.1右縦軸に示す第一原理計算の結果からも分かる。以上から、長寿命成分 τ_2 の焼鈍挙動からは（複）空孔焼鈍の詳細を明らかにすることができないことが分かる。

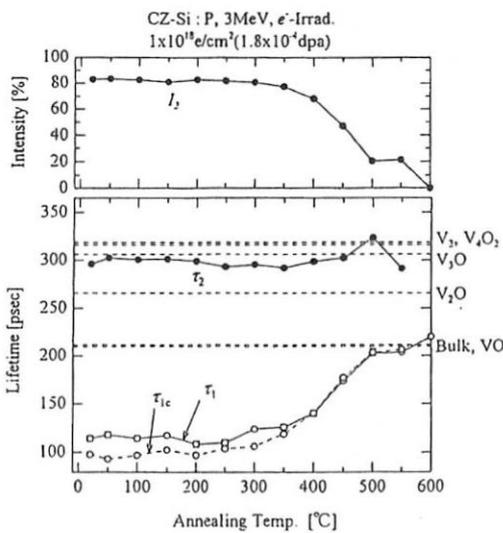


Fig.1. 電子線照射試料の陽電子寿命パラメータの等時焼鈍快復挙動。右縦軸に第一原理計算に基づく陽電子寿命値を示す。

陽電子が、空孔-不純物複合体に捕獲され、その電子の1個と対消滅するでしょう。その相手の電子が元素固有の性質を持つ内殻電子であれば、その結果得られる陽電子・電子運動量分布を利用して不純物元素の同定、即ち化学分析が可能になると期待される[1]。但し運動量分布において、低運動量領域では価電子との消滅が、高運動量領域では内殻電子との消滅が主となる。従って高運動量領域の運動量分布を調べることが必要になる。ところで陽電子は正の電荷を持つことから、消滅の相手となる電子としては、原子核から離れて空間的に分布する価電子が大部分であり、原子核の近くに主として分布する内殻電子との消滅は稀にしか起こらない現象である。さてこのような内殻電子との消滅が主となる高運動量領域を調べる方法として注目されているのが2台の半導体検出器によって、ほぼ正反対方向に同時に放出される消滅ガンマ線のエネルギーを同時検出記録するCDB測定法である。

Fig.2に未照射および照射試料のCDB曲線（片対数プロット）を示す。これらはいずれも全計数が同じになるように規格化されている。照射によって低運動量領域の分布が増大し、逆に高運動量領域の分布が減少していることが分かる。これは、空孔型欠陥に捕獲された陽電子は、原子の抜

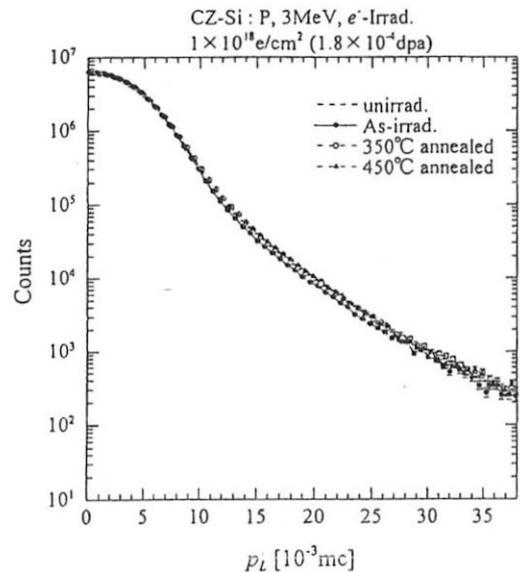


Fig.2. 未照射および電子線照射試料のCDB曲線。 p_L は、陽電子・電子運動量のガンマ線放出方向成分。

けた Open Volume での存在確率が高い。そこには原子が欠けていることから当然内殻電子はないので、陽電子はもっぱら周りの原子からの価電子と消滅することになる。即ち相対的に、内殻電子との消滅が減少し、価電子との消滅が増加するのである。さてこのような CDB 曲線直接ではそれらの間の差異を見るのが困難なので通常参照試料の CDB 曲線に対する比を表す曲線（比率曲線）を示すことが多い。未照射試料の CDB 曲線を基準とする比率曲線を Fig.3 に示す。照射したままの状態の比率曲線では、約 $3 \times 10^{-3} mc$ (m は電子の静止質量、 c は光速である) の低運動量領域の分布が増加し（1 より大）、それ以上の運動領域の分布が減少（1 より小）しているのは上に述べた内殻電子との消滅の減少による。ところで照射したままの比率曲線の $10 \times 10^{-3} mc$ 付近にピークが現れている。これは、Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 第一原理計算[2]によれば (Fig.4)、 V_2 に固有のものである。この結果は、上に述べた陽電子寿命実験結果とよく一致する。

次に、CDB 曲線（およびその比率曲線）の照射後焼鈍挙動を示す。 $10 \times 10^{-3} mc$ 付近のピークは焼鈍温度とともに成長し約 $350^\circ C$ で最高値をとったのち、徐々に消失する (Fig.3)。その様子を Fig.5 に示す。Fig.5 では低運動量領域の相対割合を示

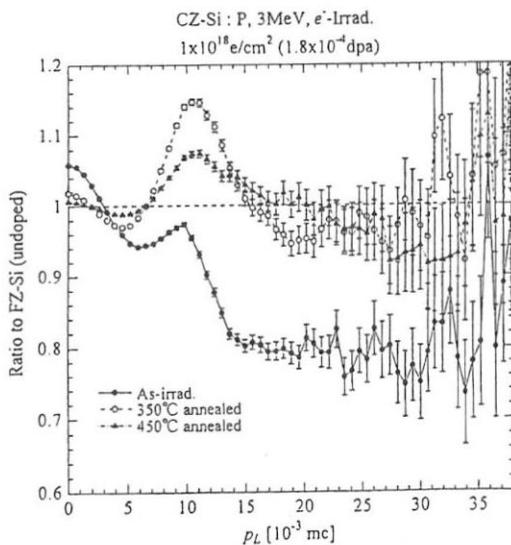


Fig.3. 未照射および電子線照射試料の CDB 比率曲線。未照射 FZ-Si (フローティング・ゾーン育成シリコン単結晶) の CDB 曲線を基準としたもの。

す S-parameter (CDB 曲線全体の面積に対する $(0 \sim 4) \times 10^{-3} mc$ の面積の割合) と $10 \times 10^{-3} mc$ 付近のピークを表す W-parameter (CDB 曲線全体の面積に対する $(8 \sim 11) \times 10^{-3} mc$ の面積の割合) の相関を示す。この相関図より、(1) 焼鈍温度約 $350^\circ C$ まで、W-parameter が急激に増加し、S-parameter が減少すること、(2) さらに単なる V_2 の回復あるいは純粋な空孔複合体であれば、焼鈍に伴って (S,W) は As-irrad. と Unirrad. の (S,W) 点を結ぶ線上を回復すると期待されるのに対し、W-parameter が大きく増加している。これは空孔と酸素複合体が形成している証拠である。

(3) $350 \sim 400^\circ C$ 以上になると焼鈍温度とともに、

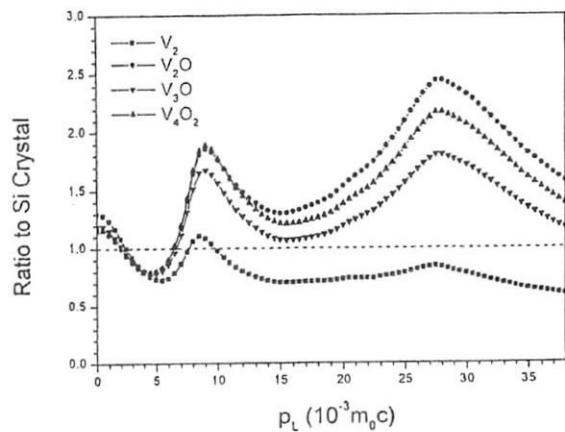


Fig.4. 複空孔および空孔-酸素複合体の CDB 比率曲線の FLAPW 第一原理計算結果。

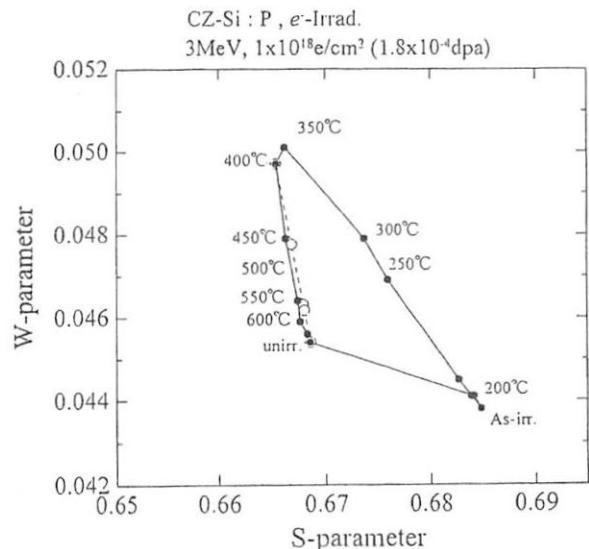


Fig.5. CDB 曲線の S-parameter, W-parameter の相関。

S-parameter はわずかに増加し、照射前の値へと向かうのに対し、W-parameter は急激に減少し約 600°C で完全回復する。これら(S,W)の相関および陽電子寿命の回復挙動(Fig.1)を FLAPW 第一原理計算の結果を比較検討することにより、CZ-Si 中の空孔-酸素複合体について以下の同定が可能となる。

- (i) 全焼鈍過程を通じて約 300ps とほぼ一定の陽電子長寿命 τ_2 成分は、第一原理計算の結果を参照すると V_2 または V_mO_n ($m-n=2, n=1, 2$) の空孔酸素複合体である。
- (ii) CDB 曲線とその比率曲線、(S,W) の相関を参照すると約 350°C までの回復は空孔と酸素不純物との複合体形成を示している。陽電子寿命との結果も考慮すると、複合体は V_3O および V_4O_2 である。この結論は第一原理計算の結果からも指示される。

- (iii) 約 400°C 以上の回復は、 V_3O および V_4O_2 の回復であるが、 V_3O は約 470°C で回復することが知られているので[3]、陽電子長寿命および(S,W) で、500~550°C まで明確に残存することが示される複合体は V_4O_2 である。この V_4O_2 に関する明確な結論は、本研究が始めてである。

参考文献

- [1] P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V.J. Ghosh, A.C. Kruceman, B. Nielsen, and K.G. Lynn: Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 2097.
- [2] Z. Tang, M. Hasegawa, T. Nonaka and Y. Nagai: Unpublished.
- [3] Y.H. Lee, J.C. Corelli and J.W. Corbett: Phys. Lett. 60A (1977) 55.

$^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ジェネレータシステムのための
N-メチルグルカミン樹脂の開発とその放射線耐久性

Development of N-methylgulucamine type resin for $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ generator system and the durability against the radiation.

Morio Nakayama¹, Kumiko Harada², Syouji Yahara²

¹Nagasaki University, ²Kumamoto University

[緒言]

Positron Emission Tomography (PET)は、ポジトロン(β^+)の特性をいかして開発された断層撮像法の1種で、定量性及び分解能に優れるという特徴がある。しかし、 ^{11}C 、 ^{13}N 、 ^{15}O のようなポジトロン放出核種は、その半減期が極めて短いことから、PETに利用するためには病院内に小型サイクロトロンが必要とされる。この院内サイクロトロンの必要性は、PETの核医学診断への広範な利用を制約している。一方、 ^{68}Ge - ^{68}Ga 、 ^{82}Sr - ^{82}Rb 、 ^{62}Zn - ^{62}Cu が、臨床用PETに使用可能なジェネレータシステムのための代表的親核種と娘各種の組み合わせで、そのため、 ^{68}Ga 、 ^{82}Rb 、 ^{62}Cu は、院内にサイクロトロンを必要とせず、ジェネレータによって製造できるポジトロン放出核種である。これらの親核種のうちで、 ^{68}Ge は半減期が271日と長寿命で、長期間、このジェネレータは ^{68}Ga を産生することができる。現在まで、無機吸着剤が ^{68}Ge - ^{68}Ga ジェネレータシステムにおける ^{68}Ge 吸着剤として用いられている。これらの無機吸着剤は ^{68}Ge を選択的に吸着しているのではなくて、溶離剤の選択によって ^{68}Ge と ^{68}Ga の分離が達成されており、いずれのジェネレータシステムにおいても ^{68}Ga の溶出効率は60~80%である。また、溶出液中に無機吸着剤からの微量の金属の混入するため溶出液の抽出操作が必要など臨床応用のためには多くの問題点を含んでいる。

しかし、GeとGaは周期表上では、隣接する元素ではあるが、その性質にはかなりの違いがある。もし、Geに対して高い親和性を有し、一方Gaに対しては低い親和性を有する吸着剤が選ばれたならば、比較的温和な条件での ^{68}Ga 溶離が可能となり、臨床応用にも適したジェネレータシステムになりうると考えられる。そこで本研究では、官能基による化学修飾、成型、造粒が容易な有機系高分子に着目し、新規ジェネレータシステムの構築に重

要なGeに対して高い選択吸着性を有する合成高分子として、N-メチルグルカミン基を導入した樹脂(N-メチルグルカミン樹脂)を用いて ^{68}Ge - ^{68}Ga ジェネレータシステムを構築し、さらに臨床応用するうえでは重要な、合成高分子の放射線耐久性について検討したので報告する。

[実験]

非放射性Geの吸着容量の測定

非放射性Ge溶液は、酸化ゲルマニウム(GeO_2)を少量の0.1 M 水酸化ナトリウムに溶解し、塩酸で中和した後、0.01 M 塩酸酸性あるいは0.01 M リン酸緩衝液を用いてpH 7に調製して、Ge(IV)溶液として使用した。N-メチルグルカミン樹脂は乾燥状態で50 mg採取し、50 mlの三角フラスコに入れ、調製した0.01 M Ge溶液20 mlを加え、室温で5時間振とうした。Geの吸着量は上澄み中に残存するGe濃度をフェニルフルオロンを用いる比色法により定量して算出した。

^{68}Ga の計数

^{68}Ga の計数率は低エネルギー側は0 keVから、高エネルギー側は2本の消滅放射線(511 keV)の同時計測によって得られる1022 KeVのピークの高エネルギー側の谷までを光電ピークのウィンドウとして設定し更に減衰補正を行った。

^{68}Ge 及び ^{68}Ga の吸・脱着特性

(^{68}Ge の吸着)

樹脂を5 mg採取し、10 mlのバイアル瓶に入れ、0.3 kBqの ^{68}Ge を含む0.01 M リン酸緩衝液(pH 7) 2 mlを加え1時間振とうした。振とう後、上澄み液1 mlをサンプリングし、約48時間放置して、残存する ^{68}Ge と生成する ^{68}Ga が放射平衡に到達後、 ^{68}Ga の計数率を測定することによって、 ^{68}Ge の吸着率を求めた。

(⁶⁸Gaの脱着)

上述の方法でキャリアーフリーの⁶⁸Geを吸着させた樹脂 5 mを0.01 Mリン酸緩衝液 (pH 7) で数回洗浄し、最後にアセトンを用いて乾燥させた。この樹脂を2日間放置し、樹脂上に吸着した⁶⁸Geの放射壊変により生成した⁶⁸Gaの放射能を測定した。この樹脂に錯化剤 2 mlを加え、1時間振とうした後、上澄み液 1 mlを採取し、直ちに脱着された⁶⁸Gaの放射能を測定し、脱着率を算出した。

N-メチルグルカミン型樹脂から成る⁶⁸Ge/⁶⁸Gaジェネレータシステムの調製

(⁶⁸Ge吸着カラムの調製)

内径5 mmのプラスチックカラムに樹脂300 mgを高さ5 cmに充填した。このカラムに370 kBqの⁶⁸Geを含む0.01 Mリン酸緩衝液(pH 7) 2 mlを流速0.5 ml/minで通液した。続いて0.01 Mリン酸緩衝液(pH 7)を2 mlずつ5回通液してカラムを洗浄した。各溶出液の⁶⁸Geの放射能を測定して⁶⁸Geの吸着率を算出した。

(⁶⁸Gaの溶離)

調製したカラムに溶離剤を流速0.5 ml/minで2 mlずつ5回通液し、直ちに溶出した⁶⁸Gaの放射能を測定した。溶離率は⁶⁸Ge吸着時の計数率よりカラム中の⁶⁸Gaの放射能を算出した。なお、⁶⁸Gaの放射能は溶離が終了した時点(10 ml溶出時)に減衰補正を行った。

蛋白質の⁶⁸Ga標識

デフェロキサミン(DF)と人血清アルブミン(HSA)あるいは人免疫グロブリン(IgG)との複合体(DF conjugated HSA、DF conjugated IgG)をグルタルアルデヒドを用いる二段階法により調製した。⁶⁸Ge吸着カラムから溶離剤を用いて⁶⁸Gaを溶出させ、最も活性の高い分画から⁶⁸Ga溶液100 mlを採取し、蛋白質溶液(0.2 mM DF conjugated HSA、0.2 mM DF conjugated IgG、2mM トランスフェリン) 100 mlを混合して室温で30分間インキュベートした。この反応液 2 mlをセルロースアセテート膜にスポットし、ペロナール緩衝液 (pH 8.6)を泳動液とする定電流電気泳動(0.8 mA/cm)を30分間行った。セルロースアセテート膜は風乾後、イメージングプレートを用いてオートラジオグラムを作成し泳動位置を確認した。又、セルロースアセテート膜をボンソー3Rで染色し、蛋白質の泳動位置を確認した。N-メチルグルカミン樹脂の放射線に対する耐久性

日本原子力研究所 東海研究所Co-60 γ線照射施設

設において、樹脂にγ線照射を行った。照射後の樹脂は、1 M水酸化ナトリウム及び1 M塩酸を用いて交互に洗浄し、最後に1 M水酸化ナトリウムに浸漬してOH型とし、精製水で洗浄した。樹脂を乾燥した後、官能基量及びGe吸着容量を求め、照射以前との差異を確認した。さらに、¹³C 固体NMRを測定した。

[結果]

(1) ⁶⁸Ge/⁶⁸Gaジェネレータシステムの構築

N-メチルグルカミン樹脂はGeに対して高い吸着性を示し、特に中性pH域において1.2 mmol/g-resinと高い吸着容量を有している。N-メチルグルカミン樹脂へのGeの吸着機構は、キレート生成反応とは異なり、ゲルマニウム酸(Ge(OH)₄)とN-メチルグルカミン基との脱水縮合反応によるものと考えられる。すでに、我々は、N-メチルグルカミン樹脂は、⁶⁸GeをpH 5以上で迅速にかつ効率良く吸着し、樹脂上で⁶⁸Geの放射壊変により生成した⁶⁸Gaは、種々の錯形成剤を用いることによって、脱着分離ができることを明らかにした。そこで、今回、N-メチルグルカミン型樹脂を⁶⁸Geの吸着樹脂として用いるジェネレータシステムを構築し、⁶⁸Gaを実際にPET用イメージング薬剤に用いることを想定して、N-メチルグルカミン型樹脂の⁶⁸Geと⁶⁸Gaとの分離特性およびその応用性に関する検討を行った。

ジェネレータを製造する際の⁶⁸Geの吸着操作は、できるだけ容易かつ短時間に行える方が望ましいことから、N-メチルグルカミン型樹脂に対する⁶⁸Geの吸着性をカラム法で検討した。樹脂300 mgを充填した内径5 mm x 高さ5 cmのカラムに、流速0.5 ml/minで⁶⁸Ge溶液(1.3 kBq)を通液し吸着率を求めた。その結果、⁶⁸Geはキャリアーを添加した場合においても、通液するだけでほぼ100%カラム中に吸着されることがわかった。

次に、溶離法であるが、N-メチルグルカミン型樹脂から、適当な錯形成剤を用いて溶離した⁶⁸Gaを、配位子交換により目的の⁶⁸Ga標識放射性医薬品に変換する必要があるため、比較的錯生成力の弱い配位子を選択することが望ましい。そこで、カラム中に1.3 kBqの⁶⁸Geを吸着させた⁶⁸Ge吸着カラムを用い、各種錯化剤で⁶⁸Gaを溶離した場合の

溶離率をTable 1に示す。0.1 Mクエン酸ナトリウム水溶液(pH 9)は73.5%という高い溶離率が得られ、0.05 Mでは57.4%であった。又、0.1 Mリン酸緩衝液(pH 9)を用いた場合でも47.3%の溶離が可能であった。一方、0.005 M EDTA(pH 7.2)では、75.2%の高収率で⁶⁸Gaを溶離できた。この結果よりカラム法による⁶⁸Gaの溶離も可能であることが明らかとなった。

Table 1. Elution of ⁶⁸Ga from N-Methylglucamine Type Resin

Eluant	Elution (%)	
	⁶⁸ Ga	⁶⁸ Ge
Distilled Water	0.0	<0.1*
0.1 M Trisodium citrate	73.5	<0.1
0.05 M Trisodium citrate	57.4	<0.1
0.1 M Phosphate buffer	47.3	<0.1
0.005 M EDTA	75.2	<0.1

⁶⁸Ga : 1.3 kBq

Column : 5 x 50 mm, Flow rate : 0.5 ml/min

*detection limit : 0.1%

た。そこで、さらに高放射能のジェネレータカラム(370 kBq)を調製し、⁶⁸Ga溶離剤としてクエン酸ナトリウム水溶液あるいはリン酸緩衝液を用いた場合の溶離曲線をFig.1に示した。カラムに担持させる⁶⁸Geの放射能を370 kBqに増加させても、溶離率の減少は認められなかった。0.1 Mクエン酸ナトリウム水溶液(pH 9)を用いて溶離した場合は、5分画(10 ml)で70%以上の高い回収率が得られた。一方、0.1 Mリン酸緩衝液(pH 9)での回収率は45%前後であった。なお、いずれのカラムを用いた場合でも溶出液中に⁶⁸Geの脱離に基づく放射能は検出されなかった。(0.0004%以下)

次に、0.1 Mクエン酸ナトリウム水溶液(pH 9)あるいは0.1 Mリン酸緩衝液(pH 9)を溶離剤に用いて得られた⁶⁸Ga溶出液を用いて、蛋白質の⁶⁸Ga標識を試みた。⁶⁸Gaに対する配位子としての蛋白質は、Ga³⁺に対して高い結合性を有するトランスフェリンならびに本来Ga³⁺に対して親和性の低いHSA、あるいはIgGにキレート生成部位として二官能性キレート試薬デフェロキサミン(DF)を導入したDF conjugated HSA、DF conjugated IgGを選択した。

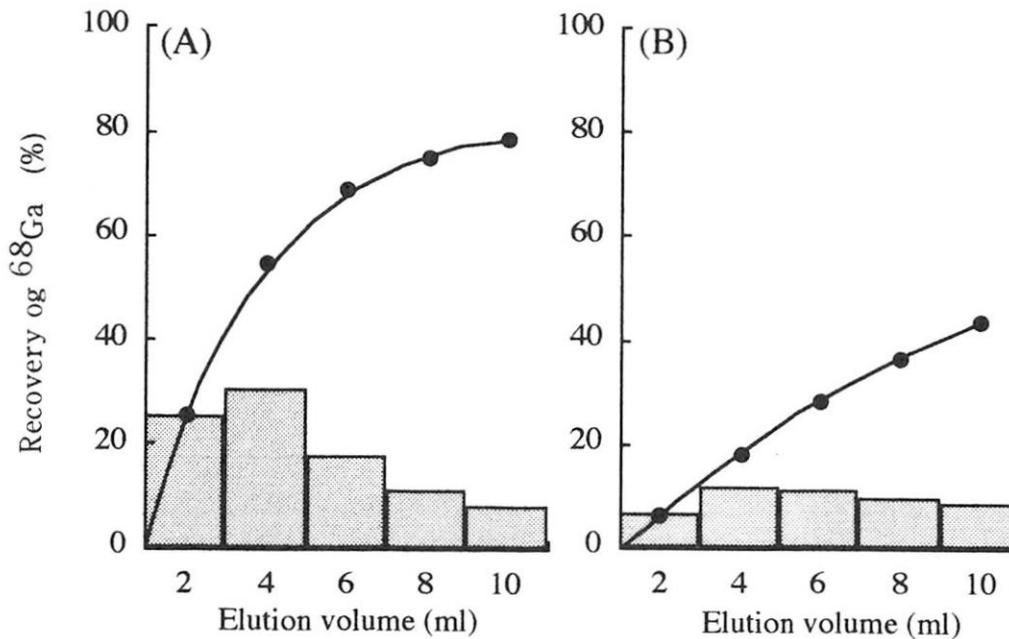


Fig.1. Elution Profile and Integrated Elution Curve for ⁶⁸Ga
 Column : 5 x 50 mm, ⁶⁸Ga : 370 kBq
 Flow rate : 0.5 ml/min
 Eluant (A) : 0.1 M Trisodium citrate (pH 9)
 (B) : 0.1 M Phosphate buffer (pH 9)

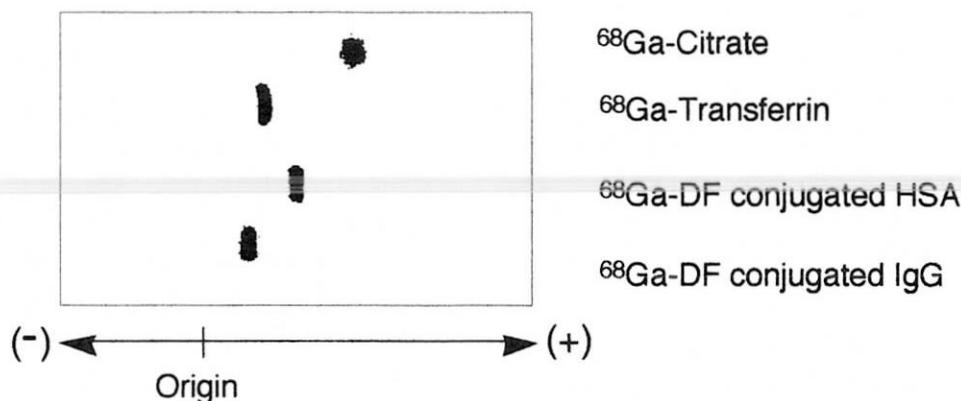


Fig. 2. Cellulose Acetate Electrophoresis of ^{68}Ga -Labeled Protein

それぞれの溶出液では ^{68}Ga -Citrate あるいは ^{68}Ga -Phosphate として溶出していると考えられ、これを用いて蛋白質の標識を行う際には蛋白質との配位子交換反応が達成されなければならない。そこで、各溶出液100 mlに2 mM トランスフェリン、0.2 mM DF conjugated HSA、0.2 mM DF conjugated IgGをそれぞれ100 ml添加し、配位子交換を行った。配位子交換反応後の反応溶液をSEPARAXを用いるセルロースアセテート膜電気泳動を行い、泳動後の放射能はイメージングプレートを用いて作成したオートラジオグラムで確認した。結果をFig.2に示す。この結果は、リン酸緩衝液やクエン酸ナトリウム水溶液中に溶離された ^{68}Ga が、さらに強い配位子との配位子交換によって、他の錯体に変換できることを示している。

(2) N-メチルグルカミン樹脂の放射線に対する耐久性の検討

$^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ジェネレータシステムは親核種である ^{68}Ge の半減期が271日と長いことから、臨床応用するには数年間の使用も可能である。つまり、ジェネレータカラムには ^{68}Ge が長期間に亘って担持されることになり、 ^{68}Ga による β^+ 線及び、それに伴う γ 線の照射に対するN-メチルグルカミン基の安定性が問題となる。今回、N-メチルグルカミン樹脂に使用された母体樹脂は、スチレン-ジビニルベンゼン球状共重合体で物理的にも化学的にも比較的安定な構造を有しており、放射線に対しても耐久性を有することが報告されている。また、実験室レベルの低放射能の ^{68}Ge を用いた場合は、このN-メチルグルカミン型樹脂を用いたジェネレータシステムは繰り返し使用が可能であった。

そこで、今回の研究では、N-メチルグルカミン樹脂を医療用ジェネレータのために使用する上での、放射線耐久性を評価するために、高線量、長期間、 ^{60}Co による γ 線照射を行った樹脂の窒素含量及び非放射性Geの吸着量をTable 2に示す。また、照射線量が最も大きい樹脂について測定した ^{13}C 固体NMRの結果をFig.2に示した。窒素含量の低下に対し、Geの吸着率の低下が大きく、NMRでは、グルカミン基部分のシグナルが低下している。これらの結果を総合して考えると、アミン部分よりも、Ge吸着に不可欠なポリオールが損傷をうけたと考えられる。高線量とはいえ、放射線分解が起きることが確認できたことから、さらに、詳細な検討は必要であるが、本樹脂を用いて $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ジェネレータシステムの構築が容易に行えることから、更に溶離条件等を工夫することでPET用 ^{68}Ga 標識放射性医薬品の開発研究への貢献も可能になると考えられる。

「成果の発表」

- (1) 中山守雄、原田久美子、中山 仁、「N-メチルグルカミン型樹脂の $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ 分離剤としての応用とその放射線耐久性の検討」日本分析化学会第47年会、平成10年9月、岐阜。
- (2) 中山守雄、原田久美子、中山 仁、杉井 篤「 $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ジェネレータ用分離剤としてのN-メチルグルカミン型樹脂の評価」第14回日本イオン交換学会研究発表会、平成10年10月、佐賀。
- (3) 中山守雄、矢原正治、原田久美子、中山 仁、「ポジトロン核医学のための新規 $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ジェネレータシステムの構築とその評価」第10回金属の関与する生体関連反応シンポジウム、平成11年5月、東京。

Table 2. N-content and Adsorption of Nonradioactive Ge(IV) on N-Methylglucamine Type Resin

Total exposure dose C/kg(MR)		N content		Ge(IV) adsorbed	
		mmol/g	%	(mmol/g)	%
0	(0)	3.09	100	1.08	100
10 ⁴	(39)	3.05	98.7	0.94	87.0
2.5 x 10 ⁴	(97)	2.89	93.5	0.77	71.3
5.0 x 10 ⁴	(194)	3.05	98.7	0.63	58.3
7.5 x 10 ⁴	(291)	2.90	93.9	0.50	46.3
10 ⁵	(388)	2.74	88.7	0.38	35.2

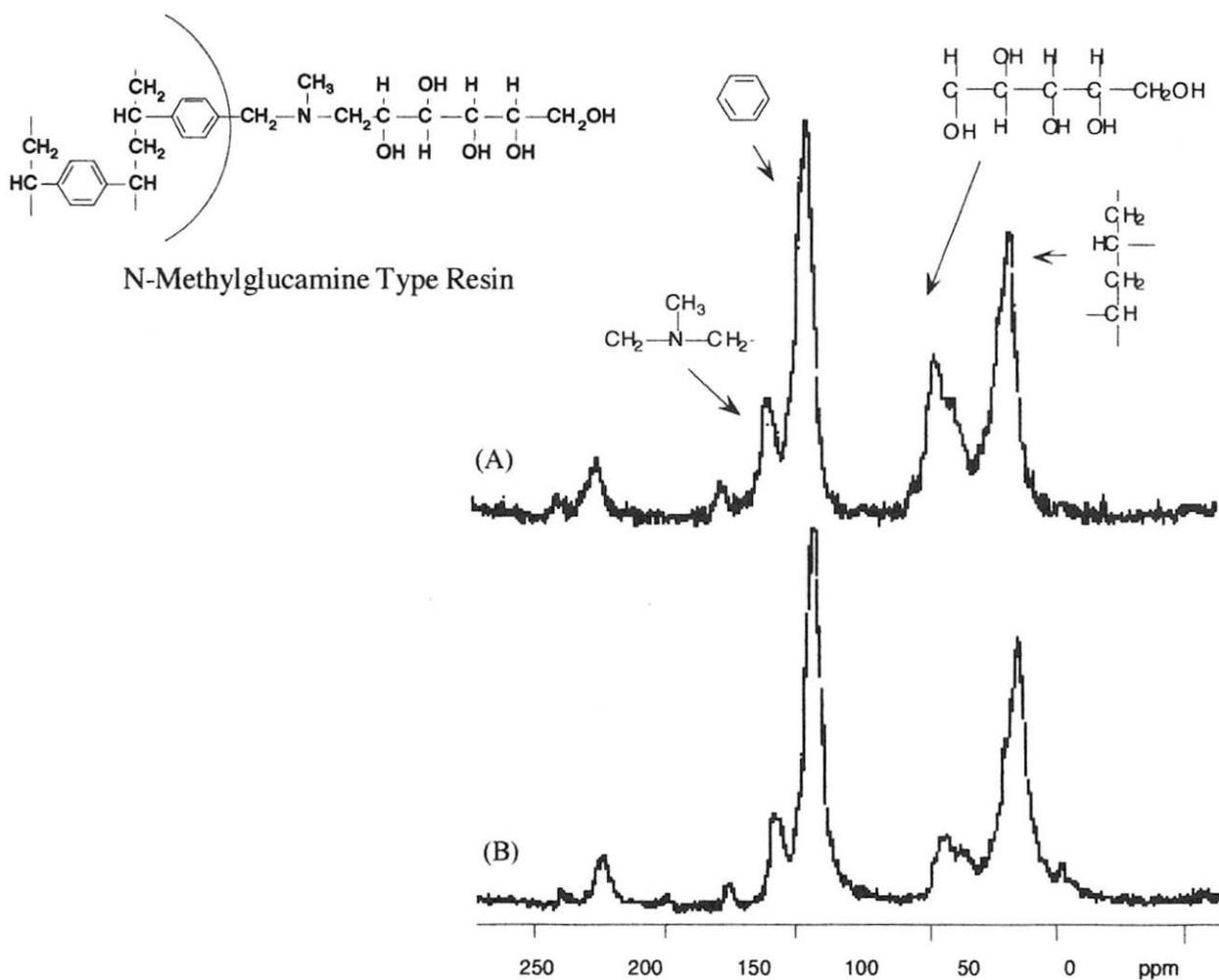


Fig. 3. ¹³C NMR Spectra of Solid State of N-Methylglucamine type resin before γ -Ray Irradiation

(A) Before irradiation

(B) After irradiation

炭酸水溶液の放射線照射効果

Radiation Effects on Carbonate Aqueous Solutions

(東大院工・原施) 勝村庸介、蔡中麗、李細峰、千歳範壽、室屋裕佐、浦辺守

Y. Katsumura, Z. Cai, X. Li, N. Chitose, Y. Muroya and O. Urabe

Abstract

In order to evaluate on the safety of the geological disposal of high-level radioactive waste, understanding of the radiation induced effects in groundwater is essential. Since (bi)carbonate ion is the predominant and common anion in the groundwater, radiation induced chemical reactions of (bi)carbonate aqueous solutions has been investigated by pulse radiolysis and steady state irradiation methods. Aqueous solutions of (bi)carbonate as high as 50 mmol dm⁻³ have been employed and formation yields of radiolytic products such as formate, oxalate and H₂O₂ have been measured under different conditions. A complete set of reaction scheme and reliable kinetic data for the radiolysis of (bi)carbonate aqueous solutions at ionic strength close to the groundwater have been proposed. The kinetic calculations based on the proposed reaction set and the kinetic data obtained in the present work were in good agreement with the experimental results. The proposed reaction set enables to simulate the radiation induced reactions and predict the product yields as a function of absorbed dose.

要旨

放射性の高レベル廃棄物の地層処分の安全性評価には地下水の放射線照射効果の理解は必須である。地下水に共通して溶解しているのは炭酸イオンであるため、炭酸水溶液の放射線照射反応をパルスラジオリシスと生成物分析で検討した。50mM 炭酸(水素)ナトリウム水溶液を選択し、生成するギ酸、シュウ酸と H₂O₂ の収量を評価した。線量による収量変化のデータを再現する完全な反応リストを提案する。この反応セットは実験結果をよく再現する。これにより炭酸水溶液中の放射線反応の予測と生成物

の終了の線量依存性を計算することができる。

序

原子力発電は公害のないクリーンのエネルギーであるものの、発生する使用済燃料及び高レベル廃棄物の安全な扱い、処理については強い関心が持たれている。長年の世界各国の研究所での研究成果から、使用済燃料あるいは高レベル廃棄物は人間の活動環境から離れた深い地層へ保管処分することが勧告されてきた。数百年経過し地下水が侵入し、高レベル廃棄物と接触し高レベル廃棄物からの放射線により地下水の放射線分解が起こり、生成物によっては処分地の酸化還元環境への影響をもたらすことも懸念される。酸化還元電位は高レベル廃棄物の安定性を決定づける大きな因子であり、放射線核種の放出、移行に影響すると考えられている[1-3]。従って、地下水へ放射線の影響を理解することが重要である[4-6]。炭酸(水素)イオンは地下水で 50mM もの高濃度にもなる主要アニオンであるから、地層処分の安全性を考える場合には、地下水条件下での炭酸(水素)水溶液の放射線反応機構と信頼性の高い速度定数の完全なリストが得られていることが不可欠である。炭酸ラジカルの反応性については様々な手法で研究されたにもかかわらず [8-16]、我々の調査では生成物分析と動力学計算による炭酸水溶液の放射線分解の研究は Draganic ら[8]と Eriksen ら[17]の報告のみである。Draganic らは炭酸アンモニウム水溶液を研究しているが、アンモニウムイオンは地下水中に一般には存在しない。さらに、高線量領域でのギ酸やシュウ酸の収量の説明もできていない。一方、Eriksen らは 2mM の照射炭酸水素水溶液中の H₂O₂ を測定し、測定値が計算値よりも小さいことを見出し出している。これらのくい違いは放射線分解反応が正しく理解されていないことを示している。

本研究では、 N_2O 、Ar あるいは空気飽和の 50mM 炭酸（水素）水溶液の γ 線照射を行い、完全な反応機構と動力学データの整備を主眼に実施した。

実験

パルスラジオリシス実験は東京大学の原子力工学研究施設のライナックを用いて行った。エネルギーは 28MeV、パルス巾は 10ns である。システムの詳細は既に報告済みである [18]。線量測定には N_2O 飽和 KSCN 水溶液を用いた。 $(SCN)_2^{\cdot-}$ の吸収ピーク 472nm で $G_{\epsilon} = 5.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} (100\text{eV})^{-1}$ [19] を使用している。炭酸ラジカルの吸収は 600nm で $\epsilon = 2000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [10] を使用した。一パルス当たりの線量は 73 Gy である。

γ 線照射は原研東海開放研の 0.22 あるいは 41PBq の $Co60$ 線源を用いた。線量率は各々、0.15 と 1.65 Gy/s である。

H_2O_2 測定は 0.5mM H_2SO_4 で中和してヨード法 [20] を用いた。ギ酸とシュウ酸の分析は日立 IC システム（ポンプ、カラムオープン、電導度検出器、種分器、アニオン交換カラム）で、0.5mM フマル酸 0.8mM トリスヒドロメチルアミノメタン溶離液をカラム温度 40℃、圧力 35kgf/cm²、流速 1.5ml/min で運転した。IC 分析前に炭酸（水素）水溶液試料は Varian Bond Elut® SCX カ-トリッジ（Varian Associates, Inc., Harbor City, California, USA）で前処理した [21]。

試料は Ar、あるいは N_2O で 20 分以上バブリングした後、密封した。Ar あるいは空気溶存系ではバーナーでガラスを溶封した。 N_2O 飽和試料ではバーナーによるガラス封入に際し、100 μ M 程度の $NO_2^{\cdot-}$ が生成することがイオンクロマト及びジアゾ化測定で確認されたので、ガラス栓を溶融パラフィンで封した。化学試料は高純度のものを利用し、ミリポア超純水を用いた。全ての実験は室温で実施している。

動力学モデル化

計算機によるシミュレーションは FACSIMILE V4.0 (AEA Technology, UK) で行った。計算に用いた G 値は、 $G_{e_{aq}} = 0.28$, $G_H = 0.052$, $G_{OH} = 0.28$, $G_{H_2} = 0.046$, $G_{HO_2} = 0.074$, $G_{H^+} = 0.28$, $G_{H_2O} = 0.42 \mu\text{mol J}^{-1}$ を空気溶存系と脱気系 [22] に、 N_2O 飽和系では $G_{e_{aq}} =$

0.33, $G_H = 0.052$, $G_{OH} = 0.30$, $G_{H_2} = 0.04$, $G_{HO_2} = 0.082$, $G_{H^+} = 0.33$, $G_{H_2O} = 0.46 \mu\text{mol J}^{-1}$ [23] を使用した。純水系の放射線分解の反応スキームは Sunder ら [4] と Mezyk ら [24] のものを基にして表 1 に示すような $NaHCO_3$ 、 Na_2CO_3 の関係する反応を加えている。 $HCO_3^{\cdot-}$ の pKa は 7 よりずっと小さいことが最近確認された [14-16]。本実験条件下では (pH 8.3 and 11.6) $CO_3^{\cdot-}$ のみが存在している。従って $HCO_3^{\cdot-}$ の反応は反応リストから除外している。

実験結果

1. γ 線分解

H_2O_2 の生成 50mM 炭酸及び炭酸水素水溶液試料の脱気、空気溶存、 N_2O 飽和条件下で 0.15Gy/s の線量率を用いて 90-1500 Gy の線量範囲で生成する H_2O_2 の収量を測定した。図 1 に空気溶存 50mM 炭酸水溶液と炭酸水素水溶液での H_2O_2 生成量の線量との関係を示す。 H_2O_2 は線量増加に従い、当初 $G(H_2O_2)$ は 0.08 $\mu\text{mol J}^{-1}$ (炭酸水素水溶液)、0.07 $\mu\text{mol J}^{-1}$ (炭酸水溶液) で生成する。図 2 は脱気下の 50mM $NaHCO_3$ 、 Na_2CO_3 水溶液の H_2O_2 生成を示す。 $NaHCO_3$ 系で $G(H_2O_2)$ は 0.03 $\mu\text{mol J}^{-1}$ 、 $NaHCO_3$ 系で 0.01 $\mu\text{mol J}^{-1}$ であった。 N_2O 飽和下で $NaHCO_3$ 、 Na_2CO_3 両水溶液中とも H_2O_2 の収量は検出感度 1 μ M 以下であった。

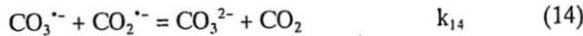
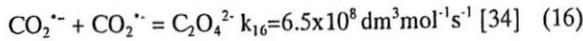
シュウ酸の生成 シュウ酸は検出感度 1 μ M であったが、いずれの試料も 1kGy までは検出限界以下であった。シュウ酸収量を増すため、 N_2O 飽和 50mM $NaHCO_3$ を 1.6 Gy/s で照射した。図 3 に示すように線量増加に従ってシュウ酸濃度は初期収量 $G(C_2O_4^{2-}) = 0.002 \mu\text{mol J}^{-1}$ で増加し、10kGy で定常に達した。

ギ酸の生成 1.6 μ mol の検出感度では全炭酸、炭酸水素水溶液において線量率 0.15Gy/s で線量の範囲でギ酸は生成しない。

2. パルスラジオリシス

$CO_3^{\cdot-}$ と $CO_2^{\cdot-}$ の反応速度定数は 1 つだけ報告されている。そこで、地下水のイオン強度の条件下でこの反応速度定数をパルスラジオリシス法で測定した。 $CO_3^{\cdot-}$ の減衰を N_2O 飽和 0.25-2.5mM $HCOONa$ + 50mM $NaHCO_3$ 水溶液中の pH 8.3 で、0.25-2.5mM $HCOONa$ + 50mM Na_2CO_3 水溶液中の pH 11.5 で測定した。次の反応 (14)、(16) と (25) によって減衰

は擬一次を示さない。



上の 3 つの反応を考慮して、(14)、(25) の反応速度定数を $\text{CO}_3^{\cdot-}$ の減衰にフィッティングすることにより各々 $(3 \pm 1) \times 10^8$ 、 $(1.5 \pm 0.5) \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定した。明確な pH 依存性は観測できない。こうして得られたシミュレーションカーブは図 4 に示すように実験結果とよい一致を示す。 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ と $\text{CO}_2^{\cdot-}$ との反応の唯一報告のデータは $5.7 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で、ここで導入した値の 1/10 にすぎない。以前の報告はイオン強度を大きく変化させて得たためであろう。 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ と $\text{HCOO}^{\cdot-}$ との反応速度定数は報告値 ($1.1 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at $I = 0.03 \text{ M}$) とよく一致する。

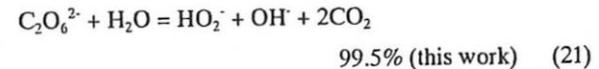
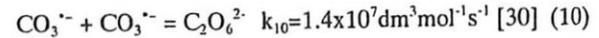
シミュレーションと議論

H_2O_2 の生成 図 1 は空気溶存の 50mM NaHCO_3 と Na_2CO_3 水溶液の収量のシミュレーション曲線を示したもので、実験値との一致はよい。図中にはさらに、純水中での H_2O_2 生成シミュレーションも記入してある。シミュレーションの結果は pH が H_2O_2 生成に影響を与えない。さらに純水中では炭酸水素水溶液中に近いが、炭酸水溶液中では 500Gy 以上では明らかに大きい。

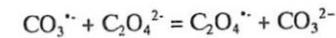
空気飽和系同様に、脱気下 50mM, NaHCO_3 , Na_2CO_3 水溶液中の計算曲線は実験値をよく再現する。これは図 2 に示す。pH によらず 45Gy で定常値 $0.2 \mu\text{M}$ に到達する。空気系とは異なり、純水中の H_2O_2 収量は 2 桁も小さい。pH 8-11 で $\text{CO}_3^{\cdot-}$ の再結合による H_2O_2 生成が H_2O_2 の $\text{CO}_3^{\cdot-}$ による破壊に優先する。 N_2O 飽和水溶液の 0.15Gy/s 下での照射の H_2O_2 計算値は 50mM NaHCO_3 と Na_2CO_3 水溶液中で各 0.8 と $0.3 \mu\text{M}$ であり、実験結果の検出限界以下と一致した。3 つのガス雰囲気では NaHCO_3 中の方が Na_2CO_3 中より 10 倍も大きい (反応 (11)) のが理由である。

シュウ酸の生成 もし、Draganic らが主張するようにシュウ酸が $\text{CO}_2^{\cdot-}$ の再結合のみで生成するとすれば N_2O 飽和の 50mM NaHCO_3 水溶液を 1.6Gy/s で照射する場合 10^{-15} M のシュウ酸しか形成されない

$\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ 分解でのシュウ酸生成を考慮してないからである。シュウ酸の収量は線量率の増加で増加し、この系では $\text{CO}_3^{\cdot-}$ が反応 (16) とともに反応 (10)、(20) でシュウ酸が形成すると考えられている。シュウ酸生成の線量依存性のシミュレーション計算から $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ の分解は 2 つの分岐、 $(0.5 \pm 0.1) \%$ のシュウ酸形成 (反応 (20)) と 99.5% の $\text{HO}_2^{\cdot-}$ と CO_2 (反応(21))、が起こっている。



シュウ酸は $\text{OH}^{\cdot-}$ と炭酸水素イオン、 N_2O と水和電子との反応に競合できないので、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ は反応式 (22) により $\text{CO}_3^{\cdot-}$ により消費され図 3 に示したように $2 \mu\text{M}$ の定常濃度に到達できないと思われる。そこで計算機シミュレーション反応 (22) を検討し、 $(3 \pm 1) \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が得られた。



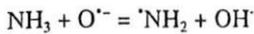
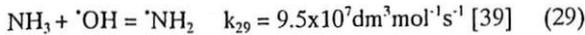
$$k_{22} = 3 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (this work)} \quad (22)$$

さらに、 N_2O 飽和 10mM シュウ酸 + 0.5M NaHCO_3 あるいは 0.167M Na_2CO_3 水溶液のパルス照射後の $\text{CO}_3^{\cdot-}$ の減衰の挙動測定からシュウ酸の添加は減衰挙動に影響を与えないことが判った。従って、これから $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ と $\text{CO}_3^{\cdot-}$ は $1 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以下であると推定され、これは γ 線照射の結果とも一致する。

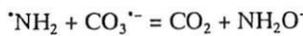
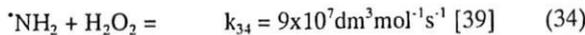
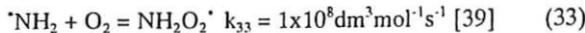
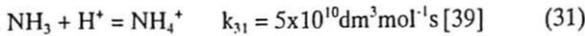
図 3 は反応(20)-(22)を含む反応スキームが実験結果をうまく再現することを示している。シュウ酸が空気溶存、脱気系の両系の 50mM Na_2CO_3 及び NaHCO_3 中で線量率 15Gy/s で 1kGy の照射では $1 \mu\text{M}$ の検出感度以下であった。脱気系ではシュウ酸は反応(29)により水和電子と $3.1 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で素早く反応し、これは他の HCO_3^- , CO_3^{2-} や $\text{CO}_3^{\cdot-}$ との反応よりも効率よく進行する。空気溶液系では $\text{CO}_3^{\cdot-}$ の再結合は $\text{CO}_3^{\cdot-}$ と H_2O_2 , $\text{HO}_2^{\cdot-}$ との反応と競争できず、これにより HCO_3^- と CO_3^{2-} を再生する。

この結果は Draganic ら[8]の報告と一致しない。この不一致は多分 NH_3 に由来していると思われる。Draganic らは $50 \mu\text{M}$ の $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 水溶液を使用した

のに対し、ナトリウム塩を対象としたためである。Draganic らの系では OH ラジカルの 25%は反応(29), (30)で $\cdot\text{NH}_2$ ラジカルを生成し、反応(31)-(35)が続く。



$$k_{30} = 2.8 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [39] \quad (30)$$



$$k_{35} = 1.5 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [39] \quad (35)$$

反応(34)と(35)は $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ラジカルの CO_3^{2-} への再生を抑制し、シュウ酸、ギ酸の生成を増大させ、表 1 の反応に反応(29)-(35)を加えることで再現できた。

ギ酸の生成 反応(19)の $\text{CO}_2^{\cdot-}$ と HCO_3^- の反応速度 $2 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ はギ酸濃度として $2.8 \mu\text{M}$ を与え実験結果とくい違った。そこで $1 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を値として採用している。本報告と Draganic らの報告の差は小さく、これは反応(19)ではなく、溶液中のカチオンの差によるものであろう。

結論

イオン強度 0.1M、室温で $\text{CO}_3^{\cdot-}$ と $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 、 HCOO^- 及び $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ との反応の速度定数と各々 $(3 \pm 1) \times 10^8$ 、 $(1.5 \pm 0.5) \times 10^5$ それに $(3 \pm 1) \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定した。 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ と HCO_3^- との反応は $(1 \pm 0.1) \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と推定した。 $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ の $(0.5 \pm 0.1) \%$ は $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ と O_2 に分解することを計算から結論した。

50mM 炭酸（水素）水溶液を N_2O 、Ar それに空気溶液下での γ 線照射による生成物を分析し、計算シミュレーションを行った。線量率 0.15Gy/s で 1.5kGy まではギ酸、シュウ酸とも上の 6 つの全ての系で検出限界以下 $1 \mu\text{M}$ であった。 H_2O_2 生成は N_2O 飽和化では $1 \mu\text{M}$ 以下であったが、Ar あるいは空気溶液下で線量とともに増加し、 $G(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.01, 0.03, 0.07$ 及び $0.08 \mu\text{MJ}^{-1}$ と脱気 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、空気溶 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 中で決定した。 N_2O 飽和し

た 50mM NaHCO_3 水溶液の線量率 1.6Gy/s で、極微量の $G(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.002 \mu\text{MJ}^{-1}$ を検出した。表 1 の反応リストを提示した。これは実験で得られた H_2O_2 、ギ酸、シュウ酸挙動を再現する。以上より地層処分地の酸化還元条件が O_2 free 状態の炭酸（水素）水溶液中で H_2O_2 蓄積による影響もあり注意を要する。

謝辞

この実験は動力炉燃料開発事業団（現、核燃料サイクル機構）No.090D0142, 100D0128 に基づく「地下水化学に対する放射線影響に関する研究」と科学研究費補助金（B-10480115）により実施された。 γ 線照射実験は大学共同利用により実施した。

文献

- [1] T. E. Eriksen, U. Eklund, L. Werme and J. Bruno, *J. Nucl. Mater.*, **227**, 76(1995).
- [2] J. Bruno, E. Cera, M. Grive, U. Eklund and T. Eriksen, "Experimental Determination and Chemical Modelling of Radiolytic Processes at the Spent/Fuel/Water Interface," TR-99-26, SKB(1999).
- [3] J. Bruno, E. Cera, L. Duro, T.E. Eriksen, L.O. Werme, *J. Nucl. Mater.*, **238**, 110(1996).
- [4] S. Sunder and H. Christensen, *Nucl. Technol.*, **104**, 403(1993).
- [5] M. Kelm and E. Bohnert, *Nucl. Technol.*, **129**, 119(2000).
- [6] M. Kelm and E. Bohnert, *Nucl. Technol.*, **129**, 123(2000).
- [7] N. Gros and B. Gorenc, *J. Chromatogr. A.*, **770**, 119(1997).
- [8] Z. D. Draganic, A. Negron-Mendoza, K. Sehested, S. I. Vujosevic, R. Navarro-Gonzales, M. G. Albarran-Sanchez and I. G. Draganic, *Radiat. Phys. Chem.*, **38**, 317(1991).
- [9] D. Behar, G. Czapski and I. Duchovny, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2206(1970).
- [10] Z. Zuo, Z. Cai, Y. Katsumura, N. Chitose and Y. Muroya, *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 15(1999).
- [11] S. Chen and M. Z. Hoffman, *Radiat. Res.*, **56**, 40(1973).
- [12] P. Neta, R. E. Huie and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 1065(1988).
- [13] P. Neta, J. Grodkowski and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25**, 869, (1996).

- [14] R. H. Bisby, S. A. Johnson, A. W. Parker and S. M. Tavender, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2069(1998).
- [15] G. Czapski, S. V. Lymar and H. A. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, **103**, 3447(1999).
- [16] M. G. Bonini, R. Radi, G. Ferrer-Sueta, A. D. Ferreira and O. Augusto, *J. Biol. Chem.*, **274**, 10802(1999).
- [17] T. E. Eriksen, P. Ndalamba, H. Christensen and E. Bjergbakke, *J. Radioana. Nucl. Chem.*, **132**, 19(1989).
- [18] H. Kobayashi and Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, 447(1989).
- [19] G. V. Buxton and C. R. Stuart, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 279(1995).
- [20] J. E. Frew, P. Jones and G. Scholes, *Analyt. Chim. Acta*, **155**, 139(1983).
- [21] Z. Cai and Y. Katsumura, *J. Chromatogr. A.*, **829**, 407(1998).
- [22] E. Bjergbakke, Z. D. Draganic, K. Sehested and I. G. Draganic, *Radiochimica Acta*, **48**, 65(1989).
- [23] Z. D. Draganic and I. G. Draganic, *J. Phys. Chem.*, **77**, 765(1973).
- [24] S. P. Mezyk and Z. D. Bartels, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 3127(1995).
- [25] D. R. Lide, ed. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, New York, 78 Ed., pp. 8-43(1997).
- [26] S. Gordon, E. J. Hart, M. S. Matheson, J. Rabani and J. K. Thomas, *Discuss. Faraday Soc.* **36**, 193(1963).
- [27] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513(1988).
- [28] S. Nehari and J. Rabani, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1609(1963).
- [29] K. Nash, W. Mulac, M. Noon, S. Fried and J. C. Sullivan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 897(1981).
- [30] R. D. Saini and P. K. Bhattacharyya, *Radiat. Phys. Chem.*, **27**, 189(1986).
- [31] T. E. Eriksen, J. Lind, G. Merenyi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1** **79**, 1493(1983).
- [32] B. G. Ershov, E. Janata, A. Henglein and A. Fojtik, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4589(1993).
- [33] O. G. Mulazzani, M. D'Angelantonio, M. Venturi, M. Z. Hoffman and M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5347(1986).
- [34] G. V. Buxton, R. M. Sellers and D. R. McCracken, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **72**, 1464(1976).
- [35] K. Kishore, P. N. Moorthy and K. N. Rao, *Radiat. Phys. Chem.*, **29**, 309(1987).
- [36] N. Getoff, F. Schwoerer, V. M. Markovic, K. Sehested and S. O. Nielsen, *J. Phys. Chem.*, **75**, 749(1971).
- [37] N. Motohashi and Y. Saito, *Chem. Pharm. Bull.*, **41**, 1842(1993).
- [38] H. A. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, **96**, 8937(1992).
- [39] Z. B. Alfassi, R. E. Huie and P. Neta, "The (NH₂)N[•] Radical in Aqueous Solutions," in *N-Centered Radicals*, ed. Z.B. Alfassi, John Wiley and Sons Ltd., London, p. 515. (1998)

Table 1 The list of reactions for γ -radiolysis in (bi)carbonate aqueous solutions / $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$

Reactions of CO_2 , HCO_3^- and CO_3^{2-}		Reactions of $\text{CO}_2^{\cdot-}$	
(1) $\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^-$	5E10 [25]	(15) $\text{CO}_2^{\cdot-} + e_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{OH}^-$	1E9 [32]
(2) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	2E4 [25]	(16) $\text{CO}_2^{\cdot-} + \text{CO}_2^{\cdot-} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	6.5E8 [33]
(3) $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	5E10 [25]	(17) $\text{CO}_2^{\cdot-} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}_2^{\cdot-}$	2E9 [34]
(4) $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	2 [25]	(18) $\text{CO}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}^- + \text{OH}^{\cdot}$	7.3E5 [35]
(5) $\text{CO}_2 + e_{\text{aq}}^- = \text{CO}_2^{\cdot-}$	7.7E9 [26]	(19) $\text{CO}_2^{\cdot-} + \text{HCO}_3^- = \text{HCOO}^- + \text{CO}_3^{\cdot-}$	1E3 (this work)
(6) $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	18.5E6 [27]	Reactions of $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	
(7) $\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{OH}^-$	3.9E8 [27]	(20) $\text{C}_2\text{O}_6^{2-} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{O}_2$	1 (this work) #
(8) $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2 + \text{CO}_3^{\cdot-}$	4.4E4 [28]	(21) $\text{C}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}_2^- + \text{OH}^- + 2\text{CO}_2$	200 (this work) #
(9) $\text{CO}_3^{2-} + e_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2^{\cdot-} + 2 \text{OH}^-$	3.9E5 [29]	(22) $\text{CO}_3^{\cdot-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-} + \text{CO}_3^{2-}$	3E3 (this work)
Reactions of $\text{CO}_3^{\cdot-}$		(23) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + e_{\text{aq}}^- = \text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$	3.1E7 [33]
(10) $\text{CO}_3^{\cdot-} + \text{CO}_3^{\cdot-} = \text{C}_2\text{O}_6^{2-}$	1.4E7 [30]	(24) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{OH}^- = \text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-} + \text{OH}^-$	7.7E6 [36]
(11) $\text{CO}_3^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CO}_3^{2-} + \text{O}_2^{\cdot-} + 2\text{H}^+$	9.8E5 [10]	Reactions of HCOO^-	
(12) $\text{CO}_3^{\cdot-} + \text{HO}_2^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+$	1E7 [31]	(25) $\text{CO}_3^{\cdot-} + \text{HCOO}^- = \text{HCO}_3^- + \text{CO}_2^{\cdot-}$	1.5E5 (this work)
(13) $\text{CO}_3^{\cdot-} + \text{O}_2^{\cdot-} = \text{CO}_3^{2-} + \text{O}_2$	4E8 [9]	(26) $\text{HCOO}^- + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2^{\cdot-}$	3.2E9 [37]
(14) $\text{CO}_3^{\cdot-} + \text{CO}_2^{\cdot-} = \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2$	3E8 (this work)	(27) $\text{HCOO}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2 + \text{CO}_2^{\cdot-}$	2.1E8 [28]
		(28) $\text{HCOO}^- + e_{\text{aq}}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2 + \text{CO}_2^{\cdot-}$	8E3 [38]

#: These are relative rate constants. They means 0.5% $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ decomposes via reaction 20 and 99.5% $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ via reaction.

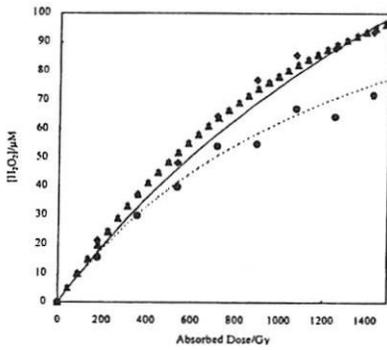


図 1 H_2O_2 の生成

50mM NaHCO_3 ▲実験値、—計算値
 50mM Na_2CO_3 ●実験値、…計算値
 H_2O 中計算値 ◆pH 8.3、★pH 11.6

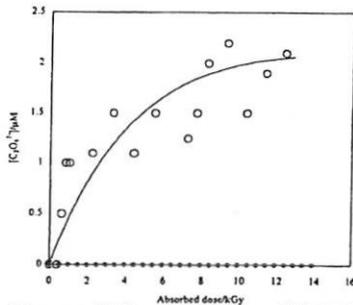


図 3 N_2O 飽和 50mM NaHCO_3 半酸生成、○実験値、
 計算値(—反応(20)含む、●反応(20)含まず)

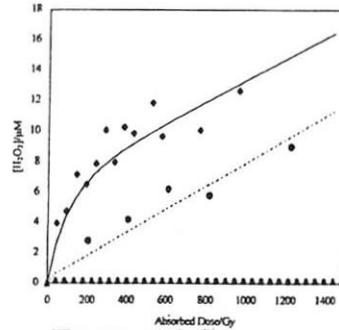


図 2 H_2O_2 の生成

50mM NaHCO_3 ▲実験値、—計算値
 50mM Na_2CO_3 ●実験値、…計算値
 H_2O 中計算値 ◆pH 8.3、★pH 11.6

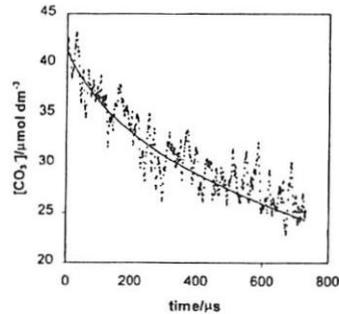


図 4 N_2O 飽和 50mM Na_2CO_3 + 0.75mM HCOONa 水溶液中の $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 減衰の時間挙動

PEA 法による電子線照射高分子中の空間電荷分布の解析とその電気的特性

Measurement of Space Charge in Polyimide Film Exposed to Electron Beam by PEA Method and Conduction Current Characteristics

八戸工業大学 藤田 成隆、信山 克義
Hachinohe Institute of Technology

1. はじめに

ポリイミドフィルムは 500℃まで軟化点を示さず、液体ヘリウム温度から 500℃まで極めて良好な機械的特性を有し、最も優れた耐熱性高分子の一つと考えられている⁽¹⁾。更に、β線、γ線などに対する耐放射線性をはじめ、耐薬品性にも富んでいることから、過酷な環境で使用される電気絶縁材料への適用が検討されている。今までにポリイミドの誘電特性、電気伝導特性および絶縁破壊特性についてはいくつか報告されているが^{(2)~(6)}、電気絶縁特性に悪影響をおよぼす空間電荷についてはほとんど検討されていない。

本研究では、未照射および高線量の電子線を照射したポリイミドフィルムにバイアス電圧を印加し、その後の空間電荷密度およびその分布の時間的変化について調べた。また、電子線を照射した試料の伝導電流の変化を 500℃まで測定した。

2. 試料および実験方法

<2.1> 試料

用いた試料は、東レ・デュポン株式会社のポリイミドフィルム (Kapton H、空間電荷測定用厚さ 125μm、伝導電流測定用厚さ 50μm) で、サイズは 50mm×50mm である。試料への電子線照射は、日本原子力研究所高崎研究所の電子加速器 (加速電圧 2 MV) を用いて空気中で行い、照射線量を 25MGy、50MGy および 100MGy の 3 種類とし、線量率は 10kGy/s とした。

<2.2> PEA 測定方法

PEA (Pulsed-Electroacoustic) 空間電荷測定装置を用いて空間電荷密度および分布を測定した。図 1 に測定装置の概略図を示す。空間電荷の測定原理は次のようになる。ポリイミドフィルム (PI) を上部電極と下部電極の間にセットし、50V 400Hz のパルス電圧を電極間に印加し、試料内の空間電荷を振動させ弾性波を発生させた。その弾性波を下部電極へ密着させた圧電素子により電気信号に変換し、増幅器を経てデジタルオシロスコープ (HP-54820A、サンプル・レート: 2Gsa/s) で測定し、コンピュータにより信号解析して空間電荷密度および分布を求めた。

上部電極から試料に直流バイアス電圧 -2.6kV を 360 分間印加し、その後すみやかに直流バイアス電圧を 0V に戻し空間電荷密度および分布の時間的変化を測定した。実験はすべて室温で行った。

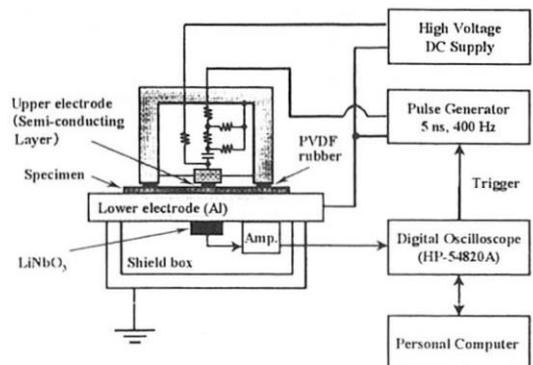


図 1 PEA 測定装置

<2・3> 伝導電流測定方法

照射した試料の両面に直径 14mm の主電極、その外側にガード電極をそれぞれアルミ蒸着した。図 2 に伝導電流の測定回路図を示す。測定には、エレクトロメータ (KEITHLEY 614) を使い、乾燥空气中で昇温速度を 1°C/min として 30°C から 500°C まで昇温しながら伝導電流を測定した。印加電圧 (V) は、50V、100V および 150V とした。

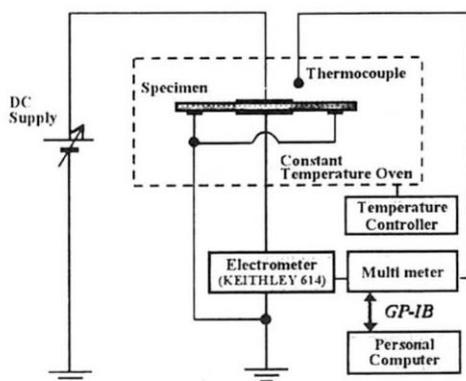


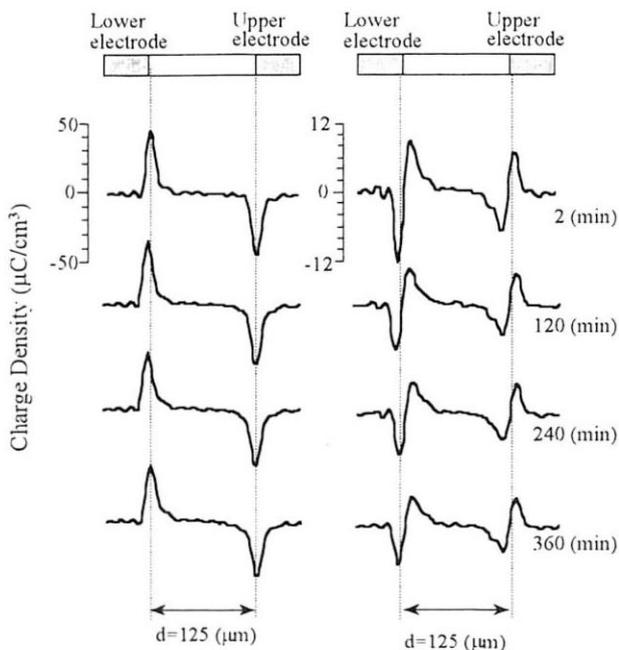
図 2 伝導電流測定回路図

3. 実験結果および検討

<3・1> 電子線照射試料の空間電荷密度

図 3(a) は、未照射試料に直流バイアス電圧 -2.6V を 2 分間、120 分間、240 分間、360 分間印加したときの空間電荷密度を示す。上部電極と試料の界面に負の電荷が現れ、また下部電極と試料界面には正の電荷が現れた。図 3(b) は、未照射試料に直流バイアス電圧 -2.6kV を 360 分間印加し、その後すみやかに 0V に戻し 2 分後、120 分後、240 分後、360 分後の空間電荷密度を示す。2 分後では、試料内部の上部側に負の空間電荷が現れ、それに誘導された正の電荷が上部電極上に現れた。試料内部の下部側に正の電荷が現れ、それに誘導された負の電荷が下部電極上に現れた。

図 4(a) は、電子線を 25MGy 照射した試料に、未照射試料と同じ条件で負の直流バイアス電圧 -2.6kV を 360 分間印加し、その後すみやかに



(a) バイアス電圧印加中 (b) バイアス電圧印加後

図 3 未照射試料中の空間電荷密度

0V に戻し 2 分後、30 分後、60 分後、90 分後、120 分後、150 分後、180 分後、210 分後の空間電荷密度を示す。2 分後の空間電荷密度は、未照射試料と同様な形であるが、全体的に小さい。試料内部の 210 分後の空間電荷密度は、上部側、下部側もほぼ同じ大きさであった。なお、照射試料、未照射試料ともにバイアス電圧を印加する前の測定では、それぞれピーク波形が現れることはなく、空間電荷は形成されていなかった。図 4(b) は、電子線を 50MGy 照射した試料に、負の直流バイアス電圧 -2.6kV を 360 分間印加し、その後すみやかに 0V に戻し 2 分後、30 分後、60 分後、90 分後、120 分後、150 分後、180 分後、210 分後の空間電荷密度を示す。2 分後の

50MGy 照射試料の結果と 25MGy 照射試料の結果から、空間電荷密度は試料内部の上部側、下部側で線量とともに小さくなる傾向にあった。210 分後では、試料内部の上部側と下部側の空間電荷密度はほぼ同じ大きさであった。

図 4(c) は、電子線を 100MGy 照射した試料に、負の直流バイアス電圧 -2.6kV を 360 分間印加し、その後すみやかに 0V に戻し 2 分後、30 分後、

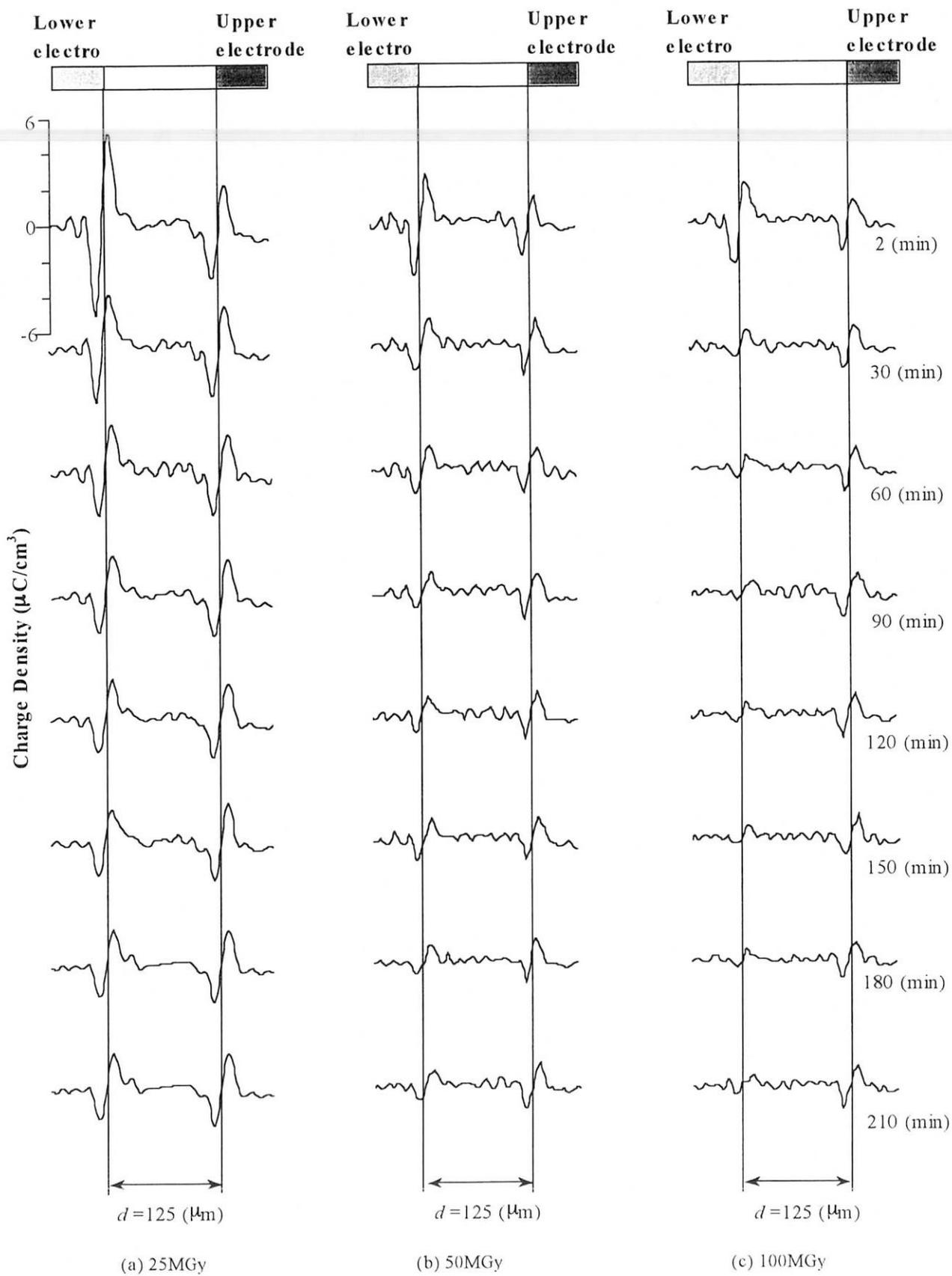


図4 電子線照射試料中の空間電荷密度
(直流バイアス電圧-2.6kV印加後)

60分後、90分後、120分後、150分後、180分後、210分後の空間電荷密度を示す。2分後の50MGy照射試料の結果と比較すると、100MGy照射試料の空間電荷密度は試料内部の上部側でほぼ同じ大きさで、下部側では小さくなった。また、210分後では、試料内部の上部側よりも下部側の空間電荷密度の方が小さくなった。

電子線量を25MGy、50MGy、100MGyと大きくしていくにしたがい、印加後の空間電荷が形成されにくくなることがわかった。

<3・2> 電子線照射試料の空間電荷密度

図5は、0MGy、50MGy、100MGyをそれぞれ照射した試料の伝導電流の温度依存性を示す。印加電圧Vを100V一定とした。260℃以下の場合、照射線量が多くなるにつれて電流値は増加した。しかし、260℃以上の高温領域における伝導電流の上昇率は、照射試料の方が小さくなった。

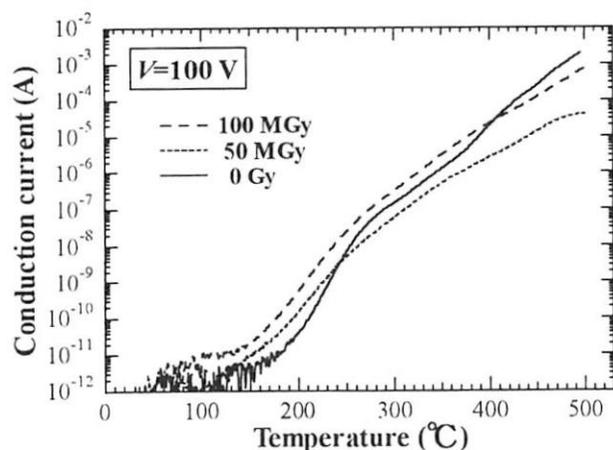


図5 照射線量をパラメータとした伝導電流の温度依存性

4. 結論

PEA法により、ポリイミドフィルム中の空間電荷密度を測定した。

25MGy、50MGy、100MGyをそれぞれ照射した試料に対して同じ条件で上部電極より負の直流バイアス電圧-2.6kV、360分間印加した。バイアス電圧印加中の電荷密度およびその形はそれぞれ同じであるが、印加電圧を0Vにし

た後の測定では電子線照射量の大きいものほど空間電荷が形成されにくいことがわかった。また、3種類の試料とも印加電圧を0Vにした後の空間電荷密度の減衰率は、下部電極側の方が大きいことがわかった。

次に、0MGy、50MGy、100MGyをそれぞれ照射した試料の伝導電流の温度依存性を測定した。260℃以下の場合、照射線量が多くなるにつれて電流値は増加した。これは、電子線照射によるイオンキャリアの増加が考えられる。260℃以上の高温領域における伝導電流の上昇率は、照射試料の方が小さくなった。これは、電子線照射によって架橋反応が起こり、イオンの移動が抑制されることが推測される。

文 献

- (1) L. E. Amborski, *Ind. Chem.*, **2**, 189, 1963
- (2) M. Nagao, G. Sawa & M. Ieda, *Trans. Inst. Elec. Japan*, **97-A**, 279, 1977
- (3) E. Sacher, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-13**, 94, 1978
- (4) E. Sacher, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-14**, 85, 1979
- (5) G. Sawa, K. Iida, S. Nakamura & M. Ieda, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-15**, 112, 1980
- (6) S. Fujita, K. Shinyama & M. Baba, *Abs. DRP*, 136, 1998

研究成果

- 1) K. Shinyama and S. Fujita, "Positron Lifetime and TSC of Electron Beam-Irradiated PEEK", *Journal of the Institute of Electrostatics Japan*, Vol. 24, No. 3 (2000.6)
- 2) Y. Kamei, M. Baba and S. Fujita, "Space Charge in Polyimide Film after Water Absorption", *Proceedings of 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials* (2000.6)
- 3) K. Shinyama, M. Baba and S. Fujita, "Influence of Heating on Dielectric

- Relaxation Phenomena of Electron Beam Irradiated PEEK”,
 Proceedings of 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (2000.6)
- 4) Y. Kamei, M. Baba and S. Fujita,
 “Relationship between Space Charge and Electron Beam Dose in Polyimide”,
 Proceedings of International Symposium on Prospects for Application of Radiation Towards the 21st Century, pp. 145-146 (2000.3)
- 5) K. Shinyama, M. Baba and S. Fujita,
 “Influence of Electron Beam Irradiation on Dielectric Relaxation Phenomena of Insulating Polymer”,
 Proceedings of International Symposium on Prospects for Application of Radiation Towards the 21st Century, pp. 147-148 (2000.3)
- 6) Y. Kamei, M. Baba and S. Fujita,
 “Measurement of Space Charge in Polymer Dielectric Films by PEA Method”,
 The Bulletin of Hachinohe Institute of Technology, Vol. 19, No. 19, pp. 69-76 (2000.2)
- 7) K. Shinyama, M. Baba and S. Fujita,
 “Dielectric Relaxation Phenomena of Electron Beam Irradiated Polyetheretherketone”,
 The Bulletin of Hachinohe Institute of Technology, Vol. 19, No. 19, pp. 77-83 (2000.2)
- 8) S. Fujita, K. Shinyama and M. Baba,
 “ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYIMIDE”,
 Proceedings of SPIE (The International Society for Optical Engineering), Vol. 4017, pp. 101-105 (1999.12)
- 9) S. Fujita, K. Shinyama and M. Baba,
 “ELECTRICAL PROPERTIES AND SPACE CHARGE DISTRIBUTION OF ELECTRON BEAM IRRADIATED PEEK”,
 Abstracts of International Seminar on Polarization and Space Charge Phenomena in Polymer Dielectrics, p. 11 (1999.7)
- 10) K. Shinyama, M. Baba and S. Fujita,
 “Surface Analysis of Electron Beam Irradiated Polyetheretherketone”,
 Preprints of 3rd International Conference on Materials Engineering for Resources, pp. 55-56 (1998.10)
- 11) K. Shinyama, M. Baba and S. Fujita,
 “DIELECTRIC PROPERTIES OF ELECTRON BEAM IRRADIATED POLYMER INSULATING MATERIAL”,
 Proceedings of 1998 International Symposium on Electrical Insulating Materials, pp. 387-391 (1998.9)

鉛ハライド単結晶中の点欠陥と色中心

広田豊春

Point Defects and Color Centers in Lead Halide Single Crystals

T.Hirota

1. はじめに

鉛ハライド単結晶に紫外線、X-線、ガンマ線等を照射することによって結晶中に点欠陥やカラーセンターを導入することができる。PbCl₂ に x-線またはγ-線を照射した場合、Pb²⁺ 2個に1個の電子が捕獲された Pb²⁺ センターが造られることが最近報告されている^{1,2)}。このセンターによる ESR スペクトルと同時に現れる他の ESR スペクトルの起因が、本共同研究により判明した。

2. 結果と考察

図1. が Ti をドーブした PbCl₂ 単結晶に液体窒素温度でγ-線照射後 190 °C でパルスアニーリングした結晶の ESR スペクトルである。Ti をドーブしない nominal pure PbCl₂ 単結晶にも同様のスペクトルが現れるが、強度はかなり弱い。静磁場が結晶の a-軸方向にかけられている。中央付近の強度の強い ESR ラインを中心に、左右にほぼ対称的なスペクトルとなっている。解析の対象となった主なラインにライン名を付してある。これらのライン強度比は、γ-線照射時間、パルスアニーリング温度、光ブリーチングの度合いによらず、実験誤差の範囲内で常に一定である。従ってこれらのライン

はすべて同一センターから生じたものであると断定できる。このスペクトルの起因は1個の Pb²⁺ の空孔にホールが1個捕らえられた点欠陥であるとすれば、このスペクトルをよく説明できる。

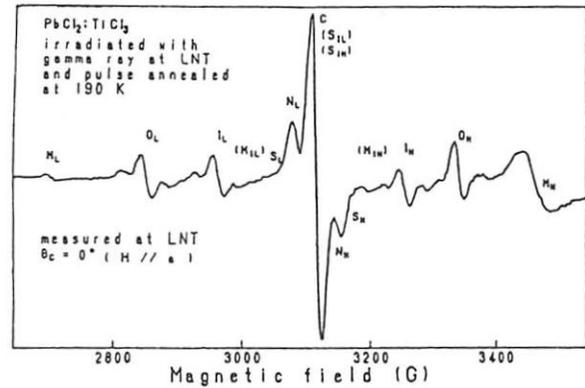


図1 ESR スペクトル (γ-線照射 PbCl₂)

中央の C-line 以外は2個ずつペアになっている様子うかがわれる。これらペアは核スピンの 1/2 の Pb による超微細構造 (ライン) であると仮定すれば、後述の解析結果からも分かるように、その仮定は妥当である。核スピン 1/2 を持つ ²⁰⁷Pb の存在比が 22.6%で、残り 77.4%が核スピンを持たな

研究施設・装置： コバルト60ガンマ線照射施設
(東海)

研究分野： イオン結晶格子欠陥

い。

中央の強いC-ラインは、ホールを捕獲した点欠陥（以後センターと呼ぶ）の周囲の Pb^{2+} イオンが核スピンを持たない場合の ESR ラインである。

I-ライン (I_L, I_H) と O-ライン (O_L, O_H) は各2本のラインからなり、それらの強度がほぼ等しいがライン間隔はO-ラインの方が広い。従って両ラインとも、ホールとセンター近傍の1個の ^{207}Pb 核スピンとの相互作用による超微細構造であるが、両ラインは、結晶中で位置の異なる別々の ^{207}Pb との相互作用によるものである。

N-ライン (N_L, N_H) も2個のラインからなり、その強度はI、O-ラインの強度の約2倍であり、ライン間隔は後者に比べてかなり小さい。このことは、N-ラインも1個の ^{207}Pb と相互作用をしているが、I-ラインの起因となる ^{207}Pb とO-ラインのそれとも違った ^{207}Pb との相互作用によるものである。強度がI、O-ラインの2倍であるということは、相互作用をする ^{207}Pb の濃度がI-ラインやO-ラインに対する ^{207}Pb の濃度の2倍であることを意味する。それは、結晶の単位胞に、そのセンターに関して、結晶学的に同等な Pb^{2+} 位置が2箇所あり、その ^{207}Pb が関与していることになる。ライン間隔が小さいことは、その相互作用が小さいことを示している。

M-ライン (M_L, M_H) の強度は他の上記のラインと比べて大変小さく、そのライン間隔は最も広い。C-ラインに対するこのラインの強度比は約2%である。これらのことから、このラインの起因は2個の異なったPbサイトに同時に核スピンを持つ ^{207}Pb が入った場合のその2個の核スピンとホールとの相

互作用による超微細構造であると推測される。

スペクトル中の各ラインの起因を上記のように考えると、核スピンを持つ ^{207}Pb の存在比から各ラインの強度比を算出することができる。その結果と実験値との比較が表1に示されている。各ラインにおいて計算値と実験値がかなりよく一致している。

これらの ESR ラインの位置（磁場）の角度変化（結晶軸と静磁場のなす角度の変化によるラインの位置の変化）から、このスペクトルの g-tensor 軸と g-値を決定した。また超微細構造の間隔の角度変化から、超微細構造テンソルの軸方向および超微細構造定数が決定された。それら定数等の決定のために、下記のスピンハミルトニアンを用いた。

$$\frac{\mathcal{H}}{g_e \beta} = \frac{1}{g_e} \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (1)$$

$$\frac{\mathcal{H}}{g_e \beta} = \frac{1}{g_e} \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{I}_1 + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{I}_2 \quad (2)$$

式中の各文字は通常の表記に従った。

(1)式は1個の ^{207}Pb との相互作用の場合に使用された。(2)式は2個の ^{207}Pb と相互作用している場合で、右辺第3項は第2項までの摂動として扱われた。従ってN、I、O-ラインのフィッティングには(1)式が、M-ラインのそれには(2)式が適用された。また、g-テンソルの主軸が結晶軸座標で表されたg-テンソルを対角化することによって得られた。その結果g-テンソルの主軸の一つ (g_z -軸) の方向は結晶のc-軸方向と一致していて、他の2軸 (g_x, g_y -軸) はc-軸に

表1 吸収ライン強度比

ライン名	M_L	O_L	I_L	M_{IL}	N_L	C	N_H	N_{IH}	I_H	O_H	M_H
核スピン M_z	-1/2, -1/2	-1/2	-1/2	-1/2, -1/2	1/2	0	1/2	1/2, -1/2	1/2	1/2	1/2, 1/2
相対強度・計算値	2.2	14.6	14.6	2.2	29.2	100	29.2	2.2	14.6	14.6	2.2
相対強度・実験値	1.8 ±0.5	13.1 ±3	13.3 ±3	-	28.8 ±5	100	27.2 ±5	-	12.9 ±3	13.4 ±3	1.9 ±0.5

垂直な面 (ab-面) 内にあって、それぞれ a,b-軸から ±18 度隔てた方向に 2 種存在することが分かった。対角化された g -テンソルの主値を最初の値として、最も正確な値が下記の σ_g を最小にすることによって得られた。

$$\sigma_g = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_1^n (H_i^e - H_i^c)^2}$$

ただし、 H_i^e は C-ラインの吸収磁場の実験値、 H_i^c は C ラインの吸収磁場の計算値

で、 n はこの計算に使用した角度の数である。

超微細構造テンソルとその主値も同様にして求められた。このようにして求めた g -値および超微細構造定数 (A_x, A_y, A_z) を表 2 に掲げてある。

g -値の 3 成分の値がそれぞれ異なっていることから、このセンターの周囲の結晶の対称性が斜方対称であることが分かる。A-テンソルの 3 つの主軸の方向は g -テンソルの主軸の方向と一致している。A-テンソルの 3 つの主値は互いにほぼ等しい。

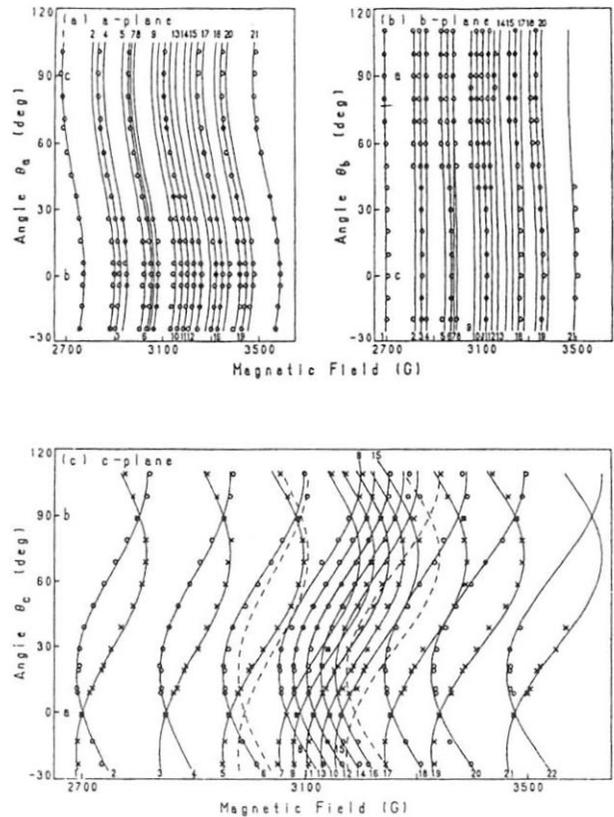
表 2 g -値 と A-テンソル主値

g -値	ライン名	N	I	O
g_x 2.117	A_x	53	306	511
g_y 2.021	A_y	53	294	531
g_z 2.098	A_z	53	300	535

これらの g -値と超微細構造定数を使用してスペクトルの角度変化の計算を行った。a-面 (bc-面)、b-面 (ca-面)、c-面 (ab-面) に対して算出した結果が図 2 に示されている。実線がその計算結果を、○印と×印が実験値を示している。計算値と実験値の大変良い一致が見られる。

超微細構造定数の角度変化の計算値と実験値の比較を行った。その結果が図 3 に表されている。この場合も実験値と計算値が各面において良く一致していることが分かる。

以上のように、表 2 に記されている g -値と超微細



(a) a-面

ライン番号とライン名の対応を下記に示す。

1: ML, 3:OL, 6:IL, 10:NL, 11:C, 12:NH, 16:IH, 19:OH, 21:MH

(b) b-面

ライン番号とライン名の対応関係は(a)と同じ。

(c) c-面

1,2:ML, 3,4:OL, 5,6:IL, 5,6 の右斜線 2 個:MIL
9,10:NL, 11,12:C, 13,14:NH, 13,14 の右斜線
2 個:MIH, 17,18:IH, 19,20:OH, 21,22:MH

図 2 吸収磁場の角度変化

構造定数を使用して算出した各吸収ラインの位置と超微細構造定数とが実験値と良く一致していることはこれらパラメーター (g -値と超微細構造定数) は

良い精度で求められていることを物語っている。またこれらパラメータはこのセンターの構造等の良き知見を与えるものである。

もしこのセンターはホールが Pb^{2+} イオンに捕獲され Pb^{3+} センターであるとするならば、その場合の超微細構造定数は 5000G 以上にもおよぶ大きな値になるはずである^{3,4,5)}。この実験結果では 50-5000G 程度であるので、 Pb^{3+} センターの可能性はないといってよい。 Pb^- センターの可能性も考えられるが⁶⁾、その場合は Cl^- に置換されている場合の可能性が最も高いと思われる。その場合、そのセンターを中心に結晶の c-軸方向に対称な位置に Pb 核が存在しなければ、N-ラインの強度が I、O-ラインの強度の 2 倍になることの説明が付かない。実際、一般的には、このような対称の位置に Pb 核が存在しない。また Pb^- センターの場合は、最外殻の対電子は 6p 状態にあるはずだから、g-因子の非等方性が非常に強くなるはずである。KCl 中の Pb^- センターにおいては、最大の g-component は最小のその 2 倍ないし 5 倍の大きさであるが⁶⁾、本実験でのそれ (g_x/g_y) は 1.05 倍である。このようなことから、 Pb^- センターの可能性は小さい。

以上のことを総合すると、本実験で得られた ESR スペクトルの起因は Pb^{2+} 空孔に 1 個のホールがトラップされた状態であるといえる。N-ラインの出現はこのセンターを中心に c-軸方向に (上下) 対称に 1 格子定数だけ離れた Pb 核によるものであるとすれば、このラインの強度が I、O-ラインの強度の 2 倍になることの説明もつく。超微細構造定数が N、I、O-ラインの順番に大きくなっているのは、センターから各 Pb 核までの距離がこの順番で小さくなっているとは言い難く、センターのホールの状態が s 状態にやや p 状態が混ざった状態であると推定される。

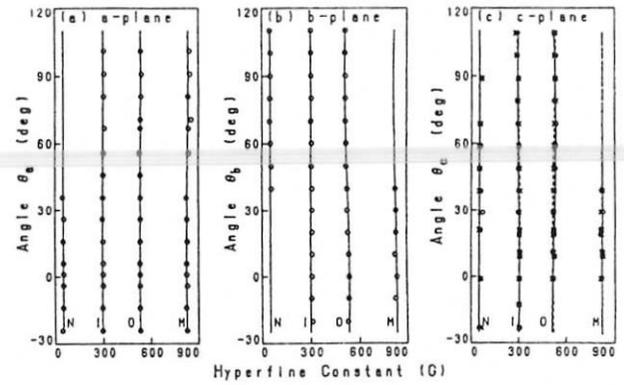


図3 超微細構造定数角度変化

参考文献

- 1) S.V.Nistor, E.Goovaerts and D.Schoemaker:
Phys. Rev.B 48(1993)48
- 2) T.Hirota: Jpn.J.Appl.Phys.32(1993)4674
- 3) K.Suto and M.Aoki: J.Phys.Soc.Japan 22
(1967)1307
- 4) R.Röhrig and J.Schneider: Phys.Letters 30A
(1969)371
- 5) M.Nishi, H.Hara, Y.Ueda and Y.Kazumata:
J.Phys.Soc.Japan 42(1977)1900
- 6) E.Goovaerts, S.Nistor and D.Schoemaker:
Pys.Rev.B 25(1982)83

炭素系複合材料の界面構造と特性に及ぼすイオン照射の影響

Effects of Ion Irradiation on the Microstructures and Properties of Carbon/Carbon Composites

奥 達雄*、車田 亮*、今村好男*、川又清弘*、稲垣道夫**
 (*茨城大学工学部、**北海道大学大学院工学研究科)

Tatsuo OKU*, Akira KURUMADA*, Yoshio IMAMURA*,
 Kiyohiro KAWAMATA*, Michio INAGAKI**
 (*Faculty of Engineering, Ibaraki University,
 **Graduate School, Hokkaido University)

1. 研究目的・意義

炭素系複合材料（C/Cコンポジット）は、核融合炉プラズマ対向材料として利用される可能性があり、次期核融合実験装置（ITER 等）でも使用が計画されている。しかし、照射損傷による熱伝導率の低下などの損傷効果による特性劣化については、あらかじめその程度を知っておくとともに損傷のできるだけ少ないC/Cコンポジットの開発を目指すことが重要である。C/Cコンポジットは、炭素繊維と炭素マトリックスからなり、黒鉛化度の低い炭素繊維の照射損傷が一般に大きいと考えられる。そこで、本研究では、微細構造の異なる各種炭素繊維に、高エネルギーのアルゴンイオンによって照射損傷を与え、未照射材に対する断面組織の変化、引張り特性の変化等を明らかにするとともに、計算機シミュレーションによる照射損傷の評価を TRIM

コードを用いて行った。それらの結果をまとめて報告する。

2. 実験方法

異なる微細構造をもつ9種類の炭素繊維に対して、日本原子力研究所高崎研究所のAVFサイクロトロンを用いて、アルゴンイオン照射試験を実施した。アルゴンイオンは $^{40}\text{Ar}^{8+}$ で、エネルギーは175MeV、電流は $1\mu\text{A}$ 、ビーム束は $0.26 \times 10^9\text{ ion/mm}^2\text{sec}$ であった。本研究に用いた炭素繊維の種類と特徴をTable 1に示す。I-1-28からI-4-26までの4種類は、メソフェーズピッチ系炭素繊維（九州工業技術研究所製）であり、それぞれ切り欠き付きラジアル構造、ラジアル構造、二重構造、同心円構造を有している。Dialeadはピッチ系炭素繊維（三菱化学製）であり、二重構造を有している。Shikishima Canvas

利用施設：日本原子力研究所 高崎研究所 AVFサイクロトロン

及び CC-312 コンポジット用炭素繊維は PAN 系炭素繊維（敷島カンバス製及び昭和電工製）であり、複合構造を有している。

断面組織の変化は、SEM によって照射前後観察し、繊維断面の平均直径及び面積は SEM 写真から算出した。また、力学特性の変化は、引張り試験を JIS R7 案 601 (1986) に準じて実施することにより評価した。

3. 結果と考察

TRIM コードによる計算結果から、炭素材料中のイオンの飛程は約 $50\mu\text{m}$ であり、直径約 $20\mu\text{m}$ 以下の炭素繊維の場合、イオンが透過し、欠陥は炭素繊維の断面内で均一に生じると判断できる。Fig.1 に深さ方向の生成欠陥の分布を示す。 $10\mu\text{m}$ の深さで、全体として約 $0.7 \times 10^{-3} \text{dpa}$ の欠陥を生じることが分かった。

イオン照射前後の炭素繊維断面の SEM 写真の 1 例 (I-1-28) を Fig.2 に示す。切り欠き付ラジアル構造の炭素繊維の場合、切り欠きの角度がイオン照射によって減少していることが分かる。これは、イオン照射により層面間に生じた格子間型の欠陥に基づく層面間隔の膨張によるものであると考えられる。炭素繊維の直径と断面積は減少するものが多かった。イオン照射前後の引張り強さの変化を Fig.3 に示す。一部を除いて引張り強さはイオン照射後減少している。

4. まとめと結果の評価

175MeV の Ar イオンの照射により、炭素繊維の断面直径は、二重構造のものを除いて減少する傾向にあった。引張り強さは、未熟処理材の炭素繊維を除いて、減少する傾向を示した。これは、断面内の欠陥のみ

でなく繊維軸方向の欠陥構造を考慮することが必要であることを示すものと思われる。また、計算機シミュレーションによる結果では、 175MeV の Ar イオンは、炭素繊維に均質な欠陥を生成することが分かった。実験に用いた炭素繊維の中では、ラジアル方向及び二重構造の炭素繊維が照射損傷に対して比較的良好な特性を示しているように思われるが、総合的な判断には、データの統計的な評価が必要である。今後は、本実験に供した炭素繊維に加えて、高熱伝導性の炭素繊維である気相成長炭素繊維 (VGCF) についても照射損傷効果の評価を行うことが必要と考える。

5. 研究成果の公表

国際会議発表：

(1) T. Oku, S. Suzuki, M. Inagaki, A. Kurumada, K. Kawamata, "Effects of Ion Irradiation on the Microstructures and Physical Properties of Carbon Fibers", Extended Abstracts and programme, Science and Technology of Carbon, Strasbourg, France, July 5-9, 1998, X.15.

(2) T. Oku, A. Kurumada, B. McEnaney, T.D. Burchell, M. Ishihara, K. Hayashi, S. Baba and J. "Ion Irradiation Effect on Different Carbon Fibers", Extended Abstracts and Programme, Eurocarbon 2000, 1st World Conference on Carbon, Berlin, Germany, 9-13 July, 2000, Vol.II-947-948.

学会発表：

(3) 奥 達雄, 鈴木伸一郎, 稲垣道夫, 車田亮, 川又清弘, "炭素繊維に及ぼすイオン照射の影響", 第 24 回炭素材料学会年会要旨集, (1997.12.4-6), 愛媛大学, p.160-161.

Table 1 Carbon fibers tested.

Specimen	Feature
I-1-28*	Mesophase pitch fiber, radial structure with notch
I-2-28*	Mesophase pitch fiber, radial structure
I-3-26*	Mesophase pitch fiber, dual structure
I-4-26*	Mesophase pitch fiber, concentric structure
Dialead (Mitsubishi)	Pitch fiber, dual structure
Dialead, Heat Treated (Mitsubishi)	Pitch fiber, dual structure
Shikishima Canvas	PAN fiber, complex
Shikishima Canvas, Heat Treated	PAN fiber, complex
Fiber for CC-312 Composite (Showa Denko)	PAN fiber, complex

*: Manufactured by Kyusyu National Industrial Institute.

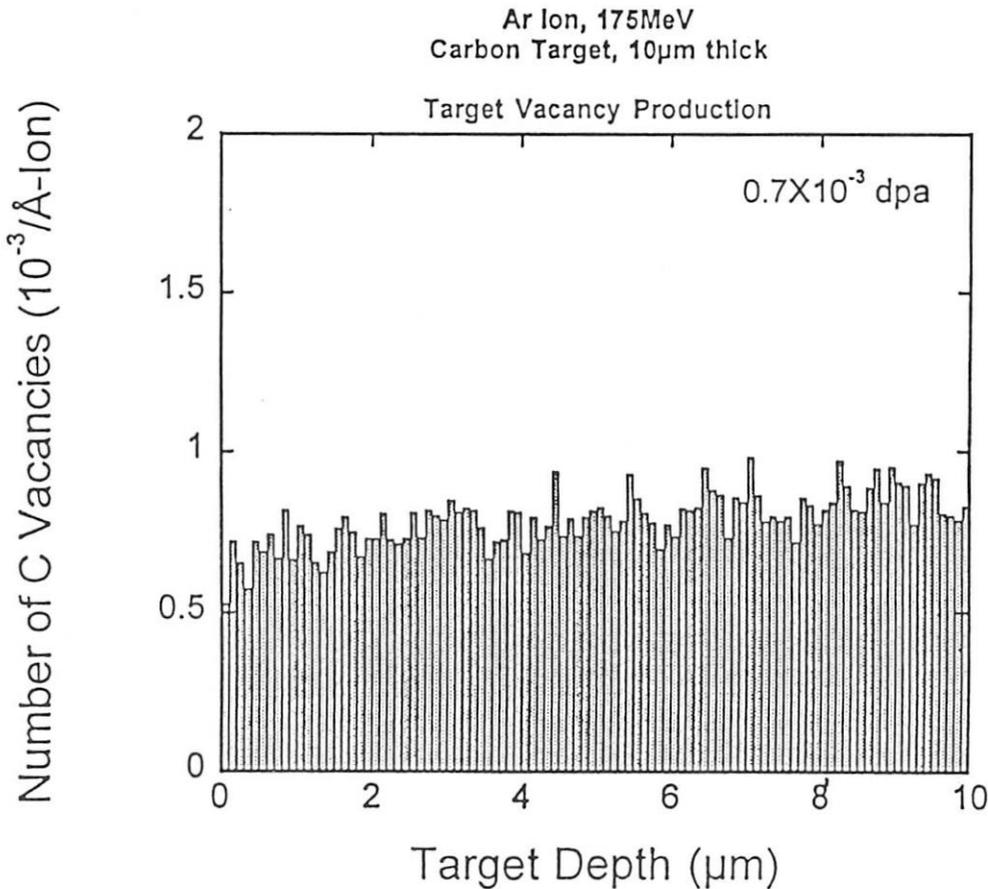
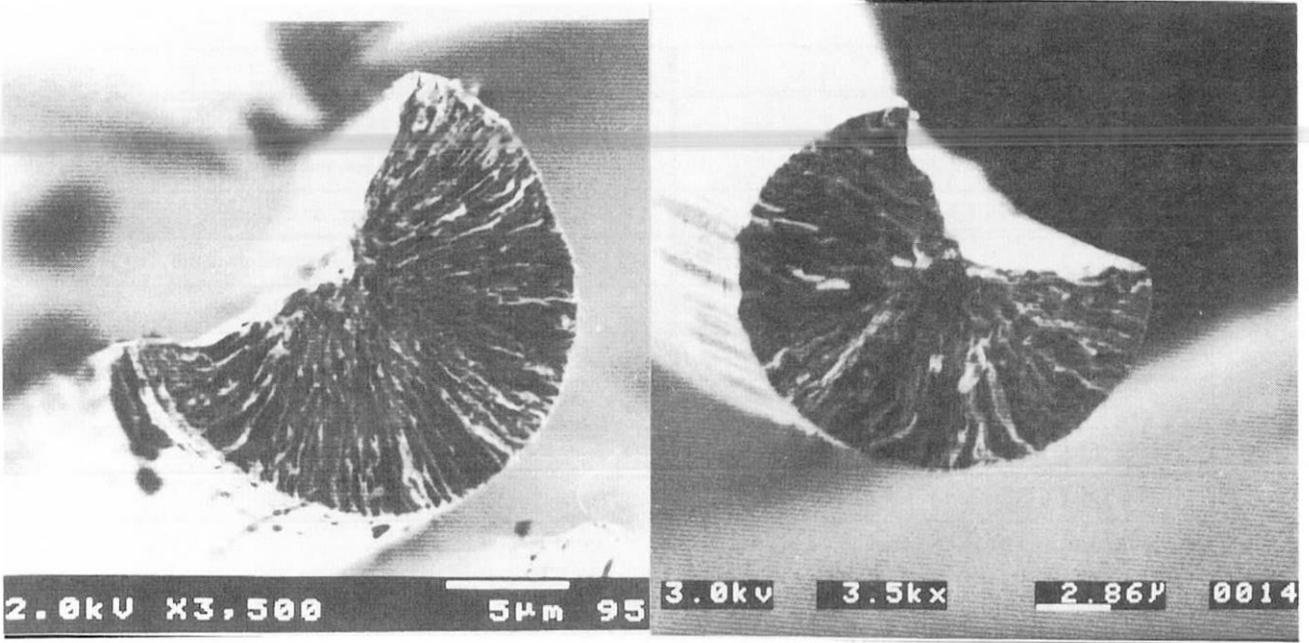


Fig.1 Distribution of defects in the depth direction.



(a)Unirradiated

(b)Ar ion irradiated

Fig.2 SEM micrographs of unirradiated and Ar ion irradiated carbon fibers (I-1-28).

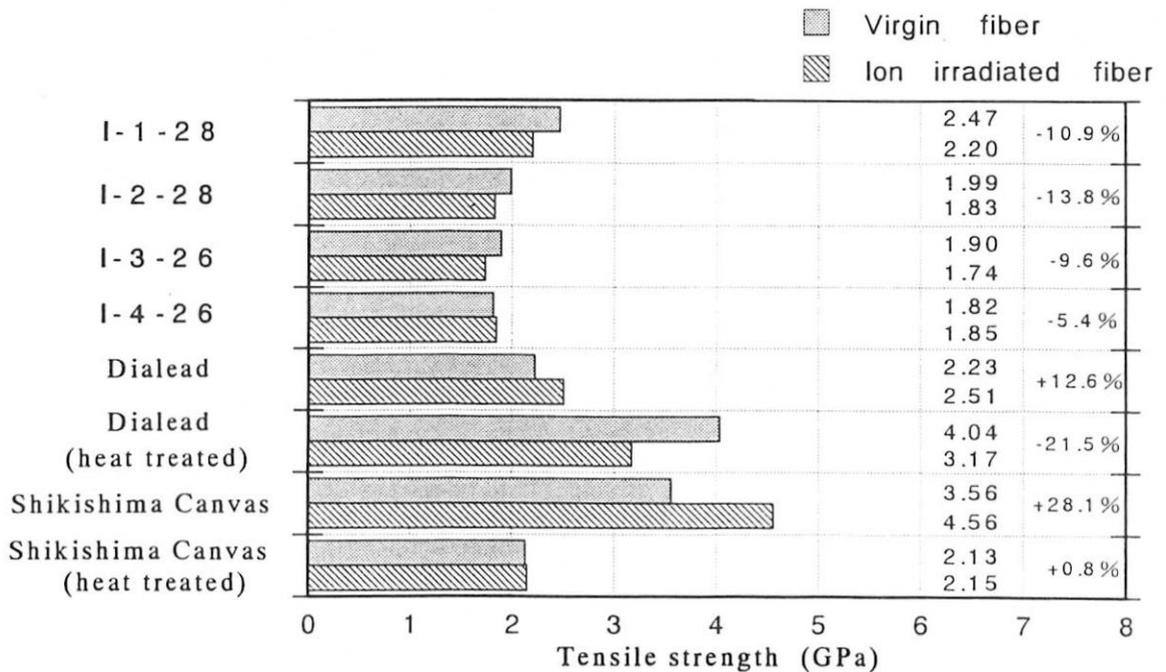


Fig.3 Tensile strengths of carbon fibers before and after Ar ion irradiation.

(CH₃NH₃)₅Bi₂Cl₁₁ 型強誘電体の対称不変相転移に対する γ 線照射の効果

いわき明星大学理工学部 下司和男

The Effect of γ -Ray Irradiation on the Isomorphous Phase Transition in (CH₃NH₃)₅Bi₂Cl₁₁-Type Ferroelectrics

Kazuo GESI

*College of Science and Engineering, Iwaki Meisei University
5-5-1 Iino, Chuodai, Iwaki, Fukushima 970-8551
E-mail: gesi@iwakimu.ac.jp*

1. 序論

(CH₃NH₃)₅Bi₂Cl₁₁ は、307 K を Curie 点とする強誘電体である。[1, 2] 常誘電相の構造は斜方晶系に属し、空間群は *Pcab* である。Curie 点において強誘電相へ転移するとともに結晶構造は斜方晶 *Pca2₁* に変わる。強誘電相への相転移は、CH₃NH₃⁺イオンの秩序-無秩序化が引き金になっていると考えられている。[3] さらに温度が低下すると、約 250 K で単斜晶 *P2₁* 構造へと相転移することが報告されている。[4] しかし、この相転移に伴う比熱、誘電率、自発分極などの異常は極めて小さい。[1, 6, 8]

単斜晶相も強誘電性であり、極性軸は斜方相の *c*-軸（この軸を単斜晶の unique-axis ととる）に平行である。強誘電相中の約 160 K において、*c*-軸方向の誘電率にブロードな階段状の異常が見られる。[1, 2, 5] この誘電異常は、相転移と考えるにはあまりにも散漫である。これにともなう比熱の異常も温度変化に対して対称的なブロードなピークであって、1次、2次の相転移にともなう比熱の異常とは全く異なった様相を呈している。[6, 7, 8]

この低温異常の上下において、強誘電性であることには変わりなく結晶構造の変化も検出されていない。この異常は、固体の対称不変相転移

(isostructural transition) の超臨界現象 (over-critical phenomena) として現象論的に説明されている。[5, 7] 固体の相転移においては、一般に相転移に伴って結晶の対称が変化し、対称性の変化をとまなわない固体相転移は珍しい現象である。この場合には、ちょうど気体-液体の相転移のように温度-圧力といった2つの熱力学パラメーターの作る空間の中で、相転移線は臨界点 (critical-end-point) で終端し、臨界点を越えたところでは、状態は相転移を伴うことなしに移行することができる。

(CH₃NH₃)₅Bi₂Cl₁₁ と同型の (CH₃NH₃)₅Bi₂Br₁₁ では、312 K を Curie 点とする強誘電体であるが、やはり、強誘電相の低温領域、約 77 K に *c*-軸方向の誘電率の鋭いピークを伴う1次相転移がみられる。[9, 10] Br-結晶の77 K 相転移は、同じ空間群をもつ強誘電相間の対称不変相転移と考えられている。

約 30 MPa の静水圧の印加または 2 % 以下の Cl の固溶によって臨界点を通過して、over-critical な状態へ移行し、誘電異常はブロードなピークへと変わっていく。[11, 12] これは、(CH₃NH₃)₅Bi₂Br₁₁ の 77 K の1次相転移は、臨界点に極めて近い状態にあり、結晶格子の小さい変化によって臨界点を越えると解釈される。

コバルト 60 ガンマ線照射施設 (東海)、照射損傷

これに対して、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ の 160 K の異常は、静水圧の印加および Br 原子の固溶によって、さらに散漫になっていき、臨界点から遠ざかる傾向がみられる。[11, 13] この異常が、対称不変相転移の超臨界現象であることを証明するためには、結晶格子に何らかの変化を与えることによって、臨界点を越えて1次の相転移に移行することを見い出す必要がある。

最近、Moscow 大学の Strukov らは、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ の 160 K 異常に対する、特異な照射効果を報告している。Fig. 1に示すように、彼等は $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ に 39 C/kg の ^{60}Co γ 線を照射したところ、未照射試料にみられるブロードな比熱の山が、照射によって鋭い δ -関数的なピークに変わることを見い出した。[14] これは、160 K 付近のブロードな異常が γ 線照射によって、潜熱を伴う1次の相転移に移行することを意味する。

この結果は種々の点から極めて興味あるものである。まず、この報告は $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ の 160 K にみられるブロードな異常を、結晶格子に対する何らかの perturbation を加えることによって、1次の相転移に移行させることのできる最初の例であることである。適当な照射線量の ^{60}Co γ 線を照射することにより、対称不変相転移の臨界点を実現させ、固体の対称不変相転移の臨界点における臨界現象の研究をすることが可能になるであろう。一般に照射を受けた結晶では、その内部に導入された照射欠陥のため場所による転移温度の分布が生じ、鋭い1次の相転移が散漫な異常に変わるのが普通である。その逆の事態が発生することは、照射損傷効果として珍しい現象であると言わなければならない。また、このような相転移の性質の変化が、39 C/kg という低い線量の ^{60}Co γ 線照射によって実現された子とも、注目される。

本研究の目的は、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ の単結晶試料に種々の条件で ^{60}Co γ 線を照射し、誘電測定によって Strukov らが報告した実験結果を追試し、もし照射によって異常が1次転移に移行することが

確認されれば、臨界点を実現する線量を特定して、臨界現象を詳しく調べることである。また、 2.6×10^4 C/kg までの ^{60}Co γ 線の照射を与えた試料について、307 K の Curie 点付近の誘電性に関する照射の効果を調べた。

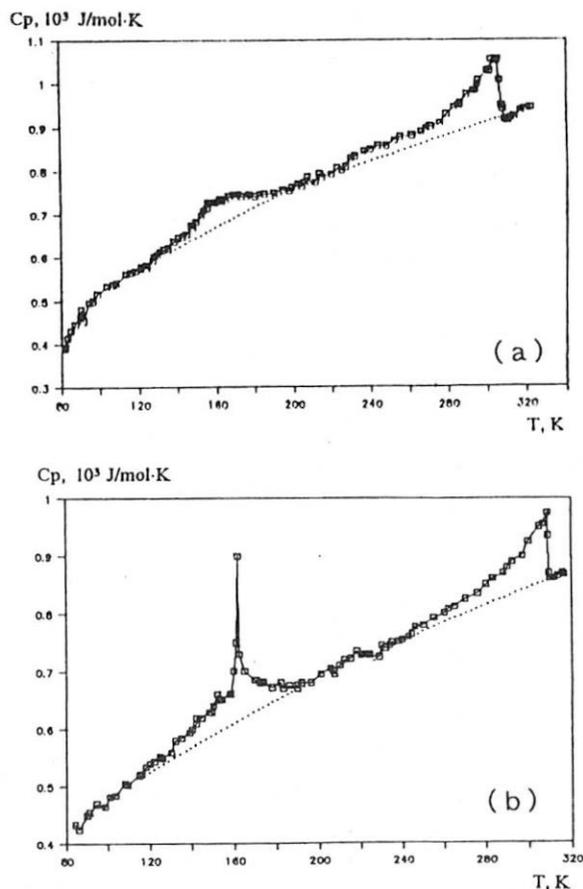
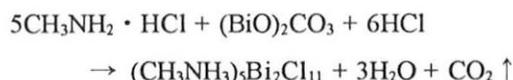


Fig. 1. Strukov らによる $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ の比熱の温度変化。[14] (a) 未照射試料、(b) ^{60}Co γ 線 39C/kg 照射後試料

2. 実験

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ は、



の反応によって合成し、単結晶は HCl によって強く酸性化された水溶液の蒸発によって育成した。結

晶は、無色透明で最大 30 mm×50 mm 程度のものが得られた。単結晶から a-, b-, c- 面に平行な板状試料を切り出し、ガラスアンプルに真空封入して、種々の条件で ^{60}Co γ 線を照射した。照射は、日本原子力研究所東海研究所のコバルト 60 照射施設によって行った。大部分の場合室温で照射を行った。この結晶の Curie 点は室温のすぐ上にあるので、照射による温度上昇のため、照射中は Curie 点を越えた状態にあると考えられる。Curie 点上では、熱運動によって CH_3NH_3^+ イオンが無秩序状態にあるため、発生した照射欠陥が熱的に回復してしまうことが考えられる。照射中の温度上昇の効果をチェックするため、照射線量率は 26 C/kg·h と 130 C/kg·h の 2 種類を用いて結果に差があるか否かをチェックした。また、液体窒素で冷却した状態で照射を与え、結果を室温照射の場合と比較してみた。液体窒素照射の場合の照射線量率は 100 C/kg である。この場合は、照射中の熱回復はほとんど生じないと考えられる。

照射線量は、160 K の異常に対する効果の測定のためには、Strukov らの用いた線量 39 C/kg を含む範囲 $2.6 \times 10^2 \sim 1.3 \times 10^3$ C/kg にわたって与え、Curie 点付近の誘電的振るまいに対する照射効果を調べるためには、室温で最大 2.6×10^4 C/kg までの線量を与えた。最大線量の照射を受けた試料でも、着色はみられなかった。

照射後の試料は、金箔を電極として張り、誘電率の温度変化を測定した。誘電率の測定は、自動 LCR-メーター、YHP-4284A によって周波数 100 kHz において行った。強誘電性履歴曲線の観察は、位相補償回路を付加した Sawyer-Tower 回路を用いた。印加電場は、50 Hz の三角波交流で、連続発振または 1 サイクルの単発パルスに対するカーブを描かせた。

3. 結果

3-1. 160 K の異常に対する照射効果

Fig. 2 に、室温で 25~230 C/kg の γ 線照射を

与えた試料の c-軸方向の誘電率 ϵ_c の温度変化を示す。混乱を避けるため、カーブは縦軸方向に平行移動させてプロットしてある。各カーブに付した水平線が $\epsilon_c = 10$ のレベルを示す。この図に見るように、Strukov の与えた 39 C/kg の照射線量を含む範囲の照射では、未照射試料の場合から本質的な変化はみられない。

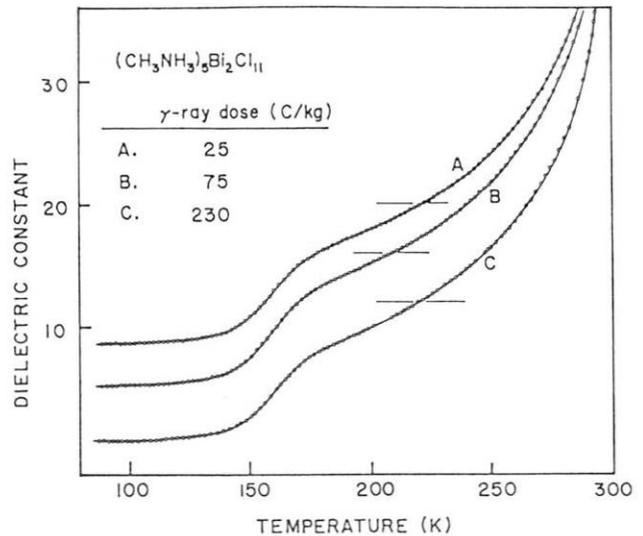


Fig. 2. 室温で種々の線量の ^{60}Co γ 線照射を与えた $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ の c-軸方向の誘電率の温度変化。測定周波数: 100 kHz。

未照射の $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ の 160 K 付近に見られる誘電異常には異方性がある。極性軸である c-軸方向の誘電率は、上記のようにブロードな階段状の異常を示すが、a-軸方向ではブロードなピーク、b-軸方向では温度勾配の不明瞭な変化がみられる。 γ 線照射によって、c-軸以外の方向の誘電率に 1 次の相転移の兆候がみられる可能性があるかどうかを確かめるため、230 C/kg の ^{60}Co γ 線照射を与えた試料の a-, b-, c-各軸方向の誘電率の温度変化の測定を行った。結果を Fig. 3 に示す。どの結晶軸方向の異常も、未照射試料の場合と変わらない。

室温での照射線量率を、26 C/kg·h から 130 C/kg·h まで変化させて測定してみたが、結果に変化はなかった。また、液体窒素温度での照射を、線

量率 $1 \times 10^2 \text{ C/kg} \cdot \text{h}$ で $1 \times 10^3 \text{ C/kg}$ までの照射を受けた試料について誘電率を測定してみたが、やはり未照射試料の場合と本質的に変わりのない結果が得られた。

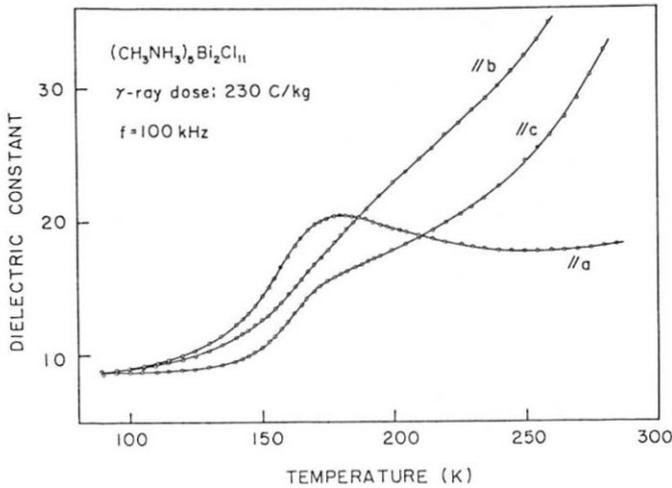


Fig. 3. 室温で 230 C/kg の ^{60}Co γ 線照射を与えた $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ の各結晶軸方向の誘電率の温度変化。測定周波数: 100 kHz

なお、室温でさらに $2.6 \times 10^4 \text{ C/kg}$ までの高照射線量を与えた試料についても、 160 K 付近の異常はやや散漫さが増加する程度で、著しい変化はみられなかった。 $2.6 \times 10^4 \text{ C/kg}$ の照射を与えた試料について、 160 K 付近の異常の静水圧に対する変化を、約 400 MPa までの圧力領域まで測定してみた。圧力とともに異常のみられる温度は増大し、異常の形はますますブロードになることが知られた。この圧力効果も未照射試料でみられるものと同様である。

[13]

3-2. 強誘電性相転移に対する照射効果

未照射試料の極性軸である c 軸方向の誘電率は、Curie 点において鋭い λ 型のピークを示す。Curie 点付近の誘電率の温度変化の形は、 $2 \times 10^2 \text{ C/kg}$ 程度までの γ 線照射によってはほとんど変化しない。Fig. 4 は、室温で $2.6 \times 10^2 \sim 2.6 \times 10^4 \text{ C/kg}$ の γ 線

照射を与えた $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ の Curie 点近傍での c 軸方向の誘電率の温度変化を示す。照射線量が増大するとともに、ピークの形は次第にブロードになっていき、ピーク値は低下する。また、ピーク温度は高温側にシフトする。この振るまいは、照射によって結晶中に構造の不均一が生じ、内部バイアス電場が発生したことを意味する。この結果は、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ の γ 線照射効果として既に報告されているものと一致する。[15] 内部バイアスの発生は、強誘電体の照射効果として通常みられるものである。

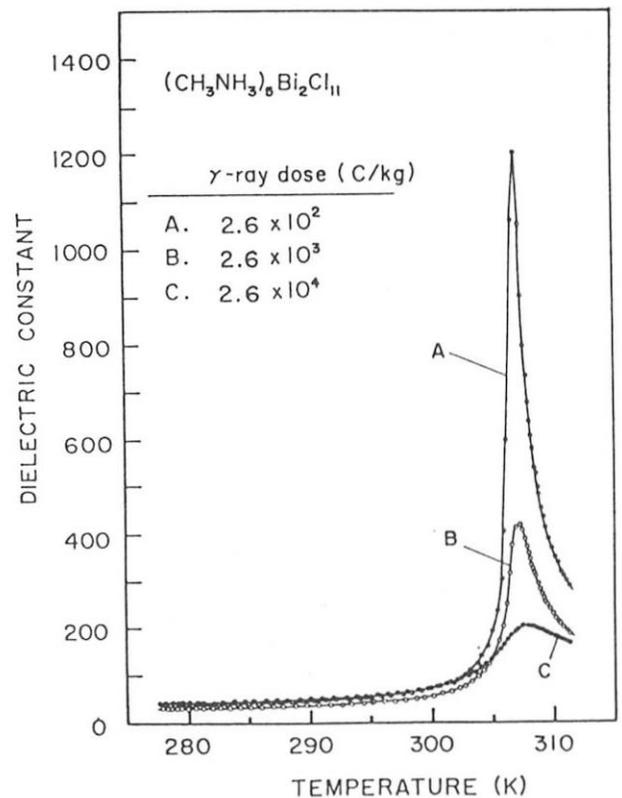


Fig. 4. 種々の ^{60}Co γ 線照射を与えた $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ の Curie 点付近の誘電率の温度変化。測定周波数: 100 kHz

バイアス電場の存在を見出すため、室温 (303 K) で $D-E$ 履歴曲線を測定した。Fig. 5 は、室温で $5.2 \times 10^2 \text{ C/kg}$ の ^{60}Co γ 線照射を与えた試料につい

ての結果を示す。(a) は最初に 50 Hz 3 角波電場の 1 サイクルについてのループを示す。ループは明らかな非対称形であって、内部バイアス電場の存在を示す。ところが、3 角波電場を連続的に 2~3 秒かけた後には、ループは (b) に示すような対称的な形に変わる。これは、交流電場の連続印加によって内部バイアス電場が平均化されて消失することを意味する。この変化は可逆的であって、交流電場印加を止めて 15 分ほどおいた後に、1 サイクルの電場によってループを描くと、(c) に示すような非対称のループが観察される。

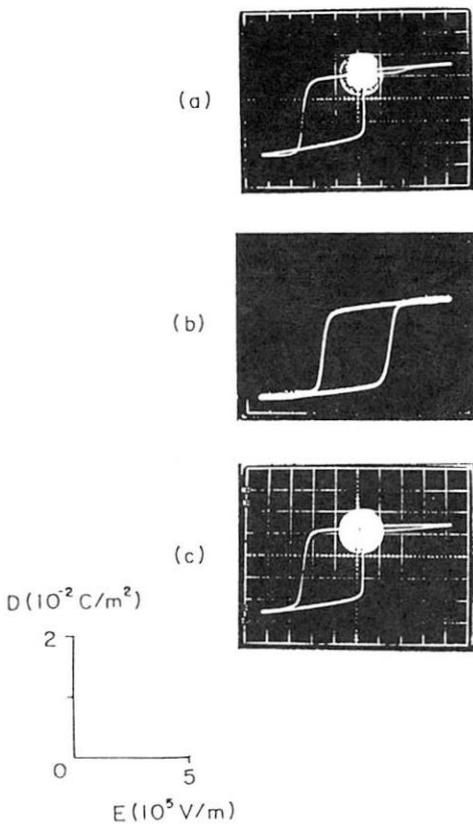


Fig. 5. $5.2 \times 10^2 \text{ C/kg}$ の ^{60}Co γ 線照射を与えた $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ の 303 K における D - E 履歴曲線。印加電場: 50 Hz 3 角波 (a) 1 サイクルに対する履歴曲線、(b) 連続波による履歴曲線。印加 2 秒後のカーブ、(c) 電場を切って 15 分後、1 サイクルで測定した履歴曲線。

4. 結論

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ の 160 K 付近にみられる誘電率のブロードな異常が、 ^{60}Co γ 線照射によって 1 次の相転移に転化するという報告の追試を誘電測定によって試みた。しかし、温度、線量率、線量などの照射条件を変化させて測定してみたが、1 次相転移への転化は観測されなかった。現在のところこの不一致の原因は明らかでない。本実験で Strukov らの照射条件が厳密に再現できなかったものか、試料の純度、完全性などに差があったのかなどの問題が考えられる。また、比熱の測定試料は粉末であるので、本実験で用いた試料が単結晶であるのに比して体積に対する表面積の割合が大きいことも不一致の原因であるかも知れない。時に照射によって結晶表面の一部が分解して Bi 金属が黒く析出することがある。このような照射による試料表面の変質が見かけ上 1 次の相転移のような現象をもたらす可能性も否定出来ない。

ただ、 ^{60}Co γ 線照射による 1 次転移への移行という Strukov らの興味ある結果も、ただ 1 回の測定データしかないので、何らかの測定ミスであった可能性も否定出来ない。Strukov のグループに再測定を依頼するとともに、彼等と同じ条件で単結晶試料を照射してもらって、誘電性の測定をして見ることも計画している。

強誘電性 Curie 点付近の誘電率の温度変化に対する ^{60}Co γ 線照射の効果は、一般的に強誘電体の照射効果として知られているものである。これは、照射損傷によって生じた構造の不均一のため内部バイアス電場が発生するとして説明される。実際照射試料の D - E 履歴曲線は、内部バイアスによる非対称な形を示す。この結晶の特異な点は、照射によって導入された内部バイアス電場は、交流電場の数秒の連続的な印加によって消失して、履歴曲線は対称になることである。交流電場を除けば、10 数分でもとの内部バイアス電場に戻り、履歴曲線は非対称ループとなる。これは可逆的だが、このような現象はあまり観測されていないと思われる。現象的

には、内部バイアス電場を発生する格子欠陥は、比較的低いポテンシャル障壁で隔てられた2つの平衡位置があり、それぞれの位置にあるとき逆向きの内部電場を発生させると仮定すれば理解される。初め、1方の位置に存在する欠陥の数が多いとすると、ネットの内部バイアスが発生することになるが、交流電場を連続的に印加することによって、2つの平衡位置間のジャンプが起こって平均された内部バイアス電場は0となる。交流電場を除けば、欠陥の状態はもとに戻って、再びネットの内部バイアス電場が発生することになる。このような内部バイアス電場を生ずる格子欠陥の微視的な構造については今後の研究課題であろう。

なお、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ と同形の Br 化合物 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Br}_{11}$ についても、予備的な照射を行った。Curie 点および 77 K 相転移にみられる誘電率のピークは、ともに ^{60}Co γ 線照射によってブロードになりピーク値は減少していく。しかし、77 K の誘電率ピークの散漫化は、照射により臨界点を越えて超臨界状態へ移行したというよりも、照射損傷による局所的な転移温度の分布に起因しているものと考えられる。

成果の公表

本研究の結果は、2000年12月にホンコンで開催される 3rd Asian Meeting on Ferroelectrics に、"Effect of Gamma-Ray Irradiation on the Dielectric Properties in Ferroelectric $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$ " と題して発表を申し込み、受理されている。会議の Proceedings は、国際学術雑誌 Ferroelectrics に掲載される予定である。

参考文献

- [1] R. Jakubas, L. Sobczyk and J. Lefebvre: *Ferroelectrics* **100** (1989) 143.
- [2] J. Mróz and R. Jakubas: *Ferroelectric Lett.* **11** (1990) 53.
- [3] J. Lefebvre, P. Carpentier and R. Jakubas: *Acta Crystallogr. B* **47** (1991) 228.
- [4] P. Carpentier, J. Lefebvre and J. Jakubas: *Acta Crystallogr. B* **51** (1995) 167.
- [5] M. Iwata and Y. Ishibashi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 4615.
- [6] S. Ramos, J. Del Cerro, A. Pawlowski and R. Jakubas: *Ferroelectrics* **159** (1994) 173.
- [7] B. A. Strukov, R. Poprawski, S. A. Taraskin and J. Mróz: *Phys. Status Solidi A* **143** (1994) K 9.
- [8] M. Iwata, T. Tojo, A. Atake and Y. Ishibashi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 3751.
- [9] R. Jakubas: *Solid State Commun.* **69** (1989) 267.
- [10] K. Gesi, M. Iwata and Y. Ishibashi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 14.
- [11] 下司和男: 日本物理学会第 53 回年会、津田沼 (1998).
- [12] 山内悟志: 修士論文、いわき明星大学 (1996).
- [13] K. Gesi, M. Iwata, Y. Ishibashi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 2650.
- [14] B. A. Strukov, S. A. Taraskin E. P. Ragula, R. Poprawski and J. Mróz: *J. Kor. Phys. Soc.* **32** (1998) S216.
- [15] J. Mróz, H. Pykacz and R. Jakubas: *Acta Phys. Pol. A* **88** (1995) 36.

酸化物単結晶シンチレーターの放射線耐性
Radiation hardness of oxide crystal scintillators

高エネルギー加速器研究機構、素核研 小林正明
湘南工科大学 材料工学 石井満

(研究の目的と意義、結果など)

原子核や高エネルギー実験および医療機器に広く用いられる酸化物シンチレーター、特に PbWO_4 (PWO), $\text{Gd}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ (GSO:Ce), $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (BSO)等について放射線耐性の改良を試みた。放射線耐性はこれらのシンチレーターの仕様目的にとって非常に重要である。

方法は材料に純化、及び種々のイオンの添加 (Doping) によって行った。結晶を作り、試料の ^{60}Co -ガンマ線照射 ($10^4 - 10^8$ ラド) に対する透過率の変化を測定して放射線耐性を評価した。

最大の成果は PWO が La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Th^{4+} 等の 3 +、4 + イオンの添加(100 at.ppm 程度)によって劇的に放射線耐性が向上する ($10^5 \text{ rad} \rightarrow 10^8 \text{ rad}$) 事を見いだしたことである。放射線耐性のみならず、透過率、機械的性質、応答の速さも改善される。この結果 PWO:Y³⁺がセルンの LHC 加速器実験である CMS 出大量に使われることになった。生産は残念ながら価格競争力からロシアでなされつつあるが、我が国(古河)の技術はロシアより優れており、技術を国内に定着させ世界に学問上の寄与をすることが出来た。

今後も研究は継続させたい。特に医療用の応用を可能にする目的も含めて研究を継続したい。しかし 1999 年度はこの研究申し込みが出来た事を知ったのは既に春に一連の照射を別予算で終わったあとであり、結局本研究のお金を使わせて頂く機会が無く残念だった。2000 年度の申し込み時期は既に終わったとのことでいつ公募があるか分からなかった。来年度(2001 年度)申し込みができるようにしたい。公募の知らせを知る機会に乏しく残念である。

研究成果

(1) 学会誌等

1. M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishii, N. Senguttuvan, K. Tanji, M. Chiba, K. Hara, H. Takano, M. Nikl, P. Bohacek, S. Baccaro, A. Cecilia, M. Diemoz, *Significant improvement of PbWO_4 scintillating crystals by doping with trivalent ions*, Nucl. Instr. Meth. A434(1999)412-423.
2. K. Tanji, M. Ishii, Y. Usuki, M. Kobayashi, K. Hara, H. Takano, N. Senguttuvan, *Crystal growth of PbWO_4 by vertical Bridgman method*, J. Cryst. Growth 204(1999) 505-511.

--(continued)--

研究施設：原研東海村 60Co 照射施設、

3. M. Ishii, K. Harada, N. Senguttuvan, M. Kobayashi, and I Yamaga, *Crystal growth of BSO(Bi₄Si₃O₁₂) by vertical Bridgman method*, J. Cryst. Growth 205(1999) 191-195.
4. M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokova, S. Baccaro, A. Vedda, M. Diemoz, E. Longo, M. Kobayashi, E. Auffray, P. Lecoq, *Radiation damage processes in wide-gap scintillating crystals; new scintillating materials*, Nucl. Phys. B78 (Proc. Suppl.) (1999)471-478.

(2) 国際会議等での報告

1. M. Kobayashi (invited talk), Y. Usuki, M. Ishii, N. Senguttuvan, K. Tanji, M. Chiba, K. Hara, H. Takano, M. Nikl, P. Bohacek, S. Baccaro, A. Cecilia, M. Diemoz, A. Vedda, M. Martini, *Radiation hardness of doped PbWO₄*, to appear in Proc. International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT99, Moscow, 16-20 August, 1999, (KEK-Preprint 99-73)
2. M. Ishii, N. Senguttuvan, K. Tanji, T. Kittaka, Y. Usuki, M. Kobayashi, and M. Nikl, *Effect of annealing on optical and scintillation characteristics of PWO crystals grown by Bridgman method*, *ibid.*

東大原総センター：原研施設共同研究成果報告書総括

2. 放射線とイオンビームによる物質構造の研究と改質・合成

総括責任者 東北大学 長谷川雅幸

一般協力研究の「放射線とイオンビームによる物質構造の研究と改質・合成」には7課題があり、そのうち6課題について報告書が提出された。以下にそれら報告書についての総括の概略を述べる。

課題番号 8210「電解放射型電顕によるイオン照射動的過程の高分解能観察」(代表者：島根大学 小野興太郎)は、高純度 Fe-16Cr-17Ni オーステナイトモデル合金に 10keV の He イオンを照射し、生じた He 気泡の動的挙動を追跡するとともに、試料表面、結晶粒界や He 気泡周囲の合金元素の偏析を調べたものである。He 気泡の移動距離の二乗平均値を時間の関数として直接求めることにより、He 気泡が確かにブラウン運動していること、その拡散係数は気泡半径のほぼ4乗に比例することを見いだした。さらに STEM-EELS 法によって、気泡周囲で Cr,Fe が枯渇し、Ni が偏析することを見いだした。このような気泡に関する研究は、地味であるが、着実に学問的成果を上げてきており、今後の一層の発展が期待される。

課題番号 9206「プレセラミック・ハイブリッドポリマーの放射線架橋の研究」(代表者：大阪府立大 岡村清人)は、セラミックス基複合材料の強化繊維としての SiC 繊維を利用するに当たって不可欠な細線化の問題を解決すべく、従来のポリカルボシランにポリビニルシランをブレンドし、無酸素条件下での電子線照射浮遊化処理を行おうとするものである。電子線照射の後、焼成処理によって、約 7 μ m の細繊維を高い収率で得ることに成功している。またこれら一連の研究は多くの論文として発表されている。一層の発展を期待したい。

課題番号 9209「イオン伝導性ホウ酸塩系ガラスおよびカルコゲン系半導体ガラスの γ 線照射効果」(代表者：千葉大 岩館泰彦)は、耐放射線性に優れている B₂O₃-PbO 系ガラスの γ 線照射の構造に与える効果ならびに PbO 組成依存性を調べることを目的としている。X線構造解析(動径分布関数測定等)実験を行い、PbO 組成依存性については興味深い結果を得ているが、照射効果については有意義な結果は得られていない。また色中心等についても言及しているが実験は未だである。 γ 線照射による構造変化をX線回折でとらえることはかなり難しい課題であり、検討が必要であろう。

課題番号 9210「Bi系酸化物超伝導体における磁束状態の照射効果」(代表者：吉崎亮造)は、酸化物超伝導体 Bi2223 線材に対する高エネルギーイオン照射効果、特にイオンの軌跡に沿って生ずる柱状欠陥の磁束に対する効果を調べようとするものである。照射前の線材およびバルク材に対して Hf や Ba 等の元素を置換することによって磁束ピンニング特性の改善に成功している。また 3.5GeV の Xe イオン照射によって、不

可逆曲線（不可逆温度—外部磁場）は高温側にシフトすることを見いだした。また磁場方向の効果も調べている。今後酸素分圧効果なども考慮した研究への発展を期待する。

課題番号 9214「放射線照射による合成ゴムの粘着防止に関する研究(II) 電子線照射に対する酸素濃度の影響」（代表者：山形大 皆川雅朋）は、各種放射線照射による合成ゴムの粘着性の変化を調べることを目的としている。今回は特に酸素濃度の効果に注目している。前回までの予備実験から予想された接着力に対する顕著な酸素濃度効果は認められなかった。良く評価された一定の試料を用いた実験が望まれる。また種々の放射線を用いた実験を行うなら、放射線と物質の相互作用に対する十分な理解が必要と思われる。

課題番号 9215「放射線化学における励起ラジカルの解離」（代表者：大阪府立大学 早川滋雄）は、電子衝撃イオン化による vinylidene ラジカルの形成と挙動を調べようとするものである。アルカリ金属(K)ターゲットを使った Charge Inversion Mass Spectrometry 法によって励起ラジカルの挙動の詳細が調べられている。それらの結果は J. Chem. Phys.に報告されるという際だった成果を上げている。

電界放射型電顕によるイオン照射損傷動的過程の高分解能観察

High Resolution FI-TEM Study of Dynamical Process of Ion Irradiation Damage

島根大学総合理工学部 小野興太郎、荒河一渡
日本原子力研究所材料研究部 北條 喜一、倉田 博基

Department of Material Science, Shimane University

Kotaro Ono and Kazuto Arakawa Japan

Atomic Energy Research Institute

Kiichi Hojou and Hiroki Kurata

1. 緒言

プラズマ対抗材料あるいは、炉構造材料においては、水素やヘリウムの同位体をともなった多量の損傷が蓄積され材料の劣化をもたらすことが懸念されている。従って、このような損傷の発生・発達の機構を研究することは、有効な炉材料開発を目指す上で重要な基礎研究課題である。また、同時に、金属材料中のこれら水素やヘリウムの拡散挙動、照射誘起点欠陥との相互作用の問題は、物理学的にも重要で興味ある問題でもある。

本研究では、原研に設置された電界放射型電子顕微鏡の特徴を生かし、イオン照射損傷の動的過程の高分解能観察と、EDS、EELS による分析を加えて、上記のような観点から、損傷の発生・発達の機構の解明を目指すものである。

本報告では、代表的な炉材料であるオーステナイトモデル合金について、ヘリウムイオン照射による照射欠陥の発達挙動をその場観察により調べた。特に、一連の研究で本研究者らが見出した、バブルの動的挙動の解析方法を、このモデル合金に適用し、他では得られない成果

を得たので、その結果を報告する。

2. 実験方法

試料は、Fe-16Cr-17Ni オーステナイトモデル合金で、いずれも高純度の母材を使用して、九州大学応用力学研究所の協力により铸造した。これらの試料は、予備焼鈍の後、電界研磨により検鏡用に薄片化した。

電子顕微鏡に直結したイオン加速器を用いて、試料を観察しながら、10 keV の He⁺イオンを照射した。照射速度は 5.0×10^{17} ions/m²s、照射温度は 400~800°C とした。この時、形成された転位ループやバブルの密度、イオン入射面からの深さ分布をステレオ観察法により測定した。また、照射後、1200°C までのステップ昇温時効を行い、熱平衡状態でのバブルの動的挙動を追跡し、ビデオに記録した。ビデオ画像の解析により、各バブルの軌跡を時間の関数として計測した。さらに、EDS、EELS により、試料表面や粒界、バブル周囲における合金元素の偏析の様子も測定した。

施設：原研東海、材料研究部

使用装置：加速器付 FE-TEM、EDS、STEM-EELS

3. 結果と考察

3. 1 バブルの形成

未照射試料を、600°C付近まで焼鈍し EDS 分析したところ、試料表面に微小な Cr 集合体あるいは、Cr 酸化物の偏析が見られた。これらは、1000°C付近では粗大化した。その他は、特に構造上の変化は見られなかった。

10keV の He⁺イオンを 400、600、800°Cで照射したときに形成されたバブルの密度とサイズの照射量依存関係を図 1. に示す。400°Cでは、バブルサイズは、照射量によらず一定で、密度は照射量に比例して増加した。一方、600~800°Cでは、照射とともにバブルの成長が見られ、密度は温度の上昇とともに減少した。図 2. はこれらのバブルの深さ分布を示す。400°Cでは、バブルの深さ分布は、TRIM による計算で求めた apa の分布に一致するが、600、800°Cと高温になるにつれて次第に深部にまで分布することが分かる。これらのことは、He-V 対、極微小なバブル

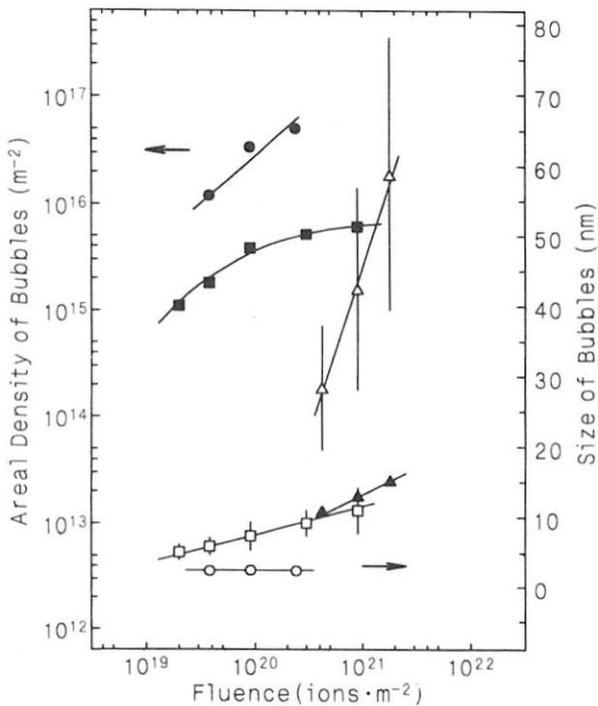


図 1. 各照射温度における、バブル密度とサイズ対 He⁺ 照射量。400°C(●,○), 600°C(■,□) 800°C(▲,△)

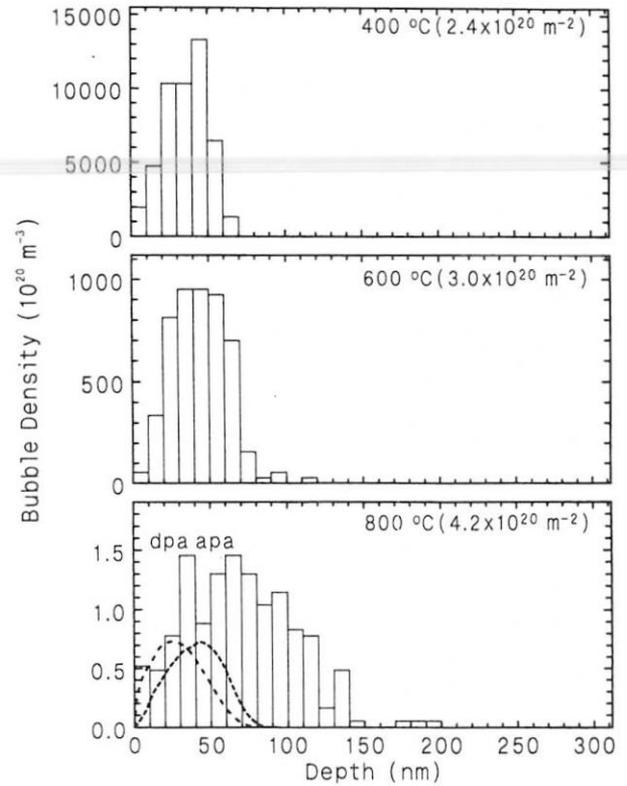


図 2. バブルの深さ分布。

も含めて、ヘリウム-原子空孔複合体の拡散がこれらの温度領域で起っていることを示唆していると考えられる。

3. 2 バブルの移動

600°Cで照射した試料を階段状に昇温時効したときのバブルのサイズ分布の変化を、図 3. に示す。これから、800 以上で、直径 1nm 程度のバブルの密度が減少し、直径 7~10nm の大きいバブルが出現していることが分かる。このことは、直径 1nm 程度のバブルが、これらの温度領域で移動しながら合体し、粗大化したものと考えられる。また、一部は移動中に試料表面で消滅したことによると考えられる。実際そのような、移動、合体、消滅の過程が観察された。

バブルの移動度をより詳しく調べるために、照射後、段階的に昇温時効したときのバブルの軌跡を測定した。1185°Cと 215°Cの両温度にお

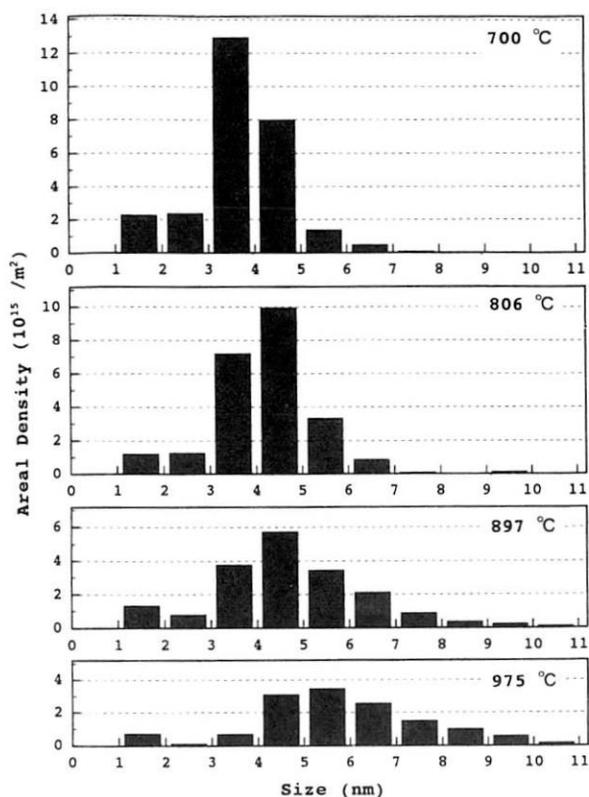


図3. 各焼鈍温度におけるバブルサイズ分布。

いて同一バブルの移動距離 R の二乗平均 $\langle R^2 \rangle$ と移動に要した時間 t との関係を示した例が図4である。これから両者に比例関係があることが分かる。このことは、バブルがブラウン運動をしていることを定量的に示している証拠であり、オーステナイト鋼で初めて見いだされた結果である。これからバブルの拡散係数 D は、 $D =$

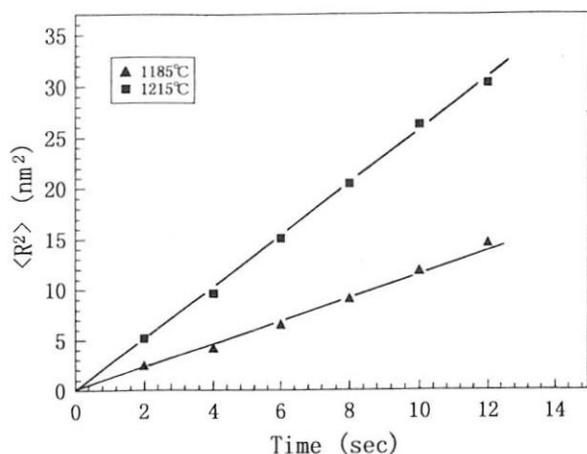


図4. $\langle R^2 \rangle$ 対 t 。

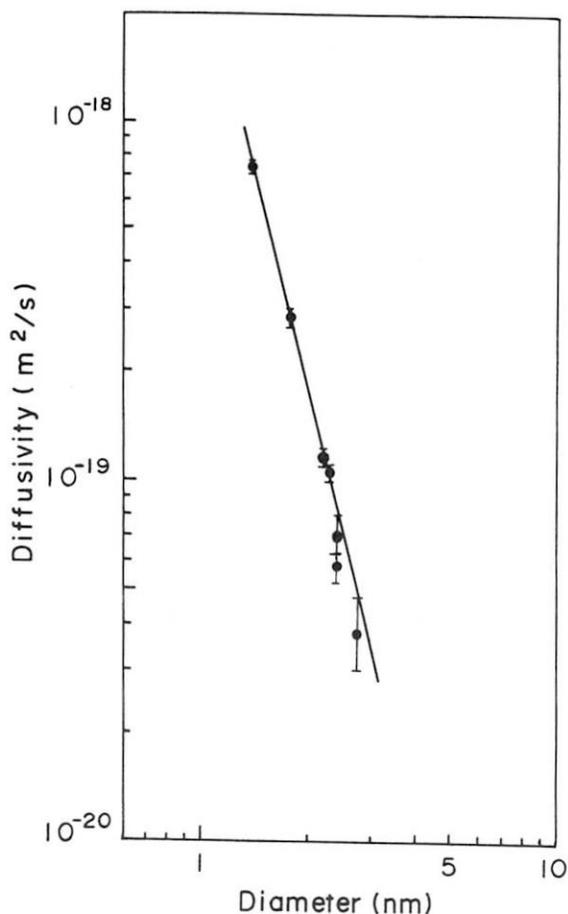
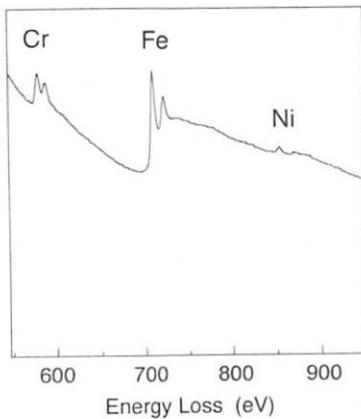
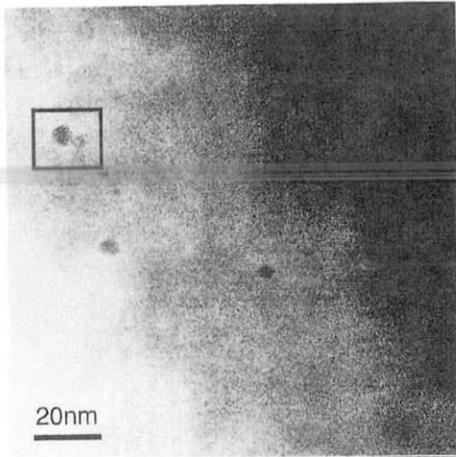


図5. バブルの拡散係数 D 対バブル直径。

$\langle R^2 \rangle / 4t$ の関係式で与えられる。

実際に得られた、1185 °Cでのバブルの拡散係数を、バブルの直径 r の関数として表したものが図5である。これから、 r が 1~3 nm のとき D の値は、 $10^{-18} \sim 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲にあることが分かる。直径が 5 nm 以上になると、しばしばバブル表面にファセットが見られ、このようなバブルの拡散は図の結果から予想される値よりかなり遅かった。また、 D には r^{-4} 付近のサイズ依存性があることが分かる。このことは、バブルの移動がバブル表面の拡散¹⁾を通して起こっていることを示唆しているが、さらに詳しい実験が必要である。

もし、図5のような関係が $r = 0.3 \text{ nm}$ まで保持されると仮定すると、外挿により D (0.3 nm、



Ratio maps

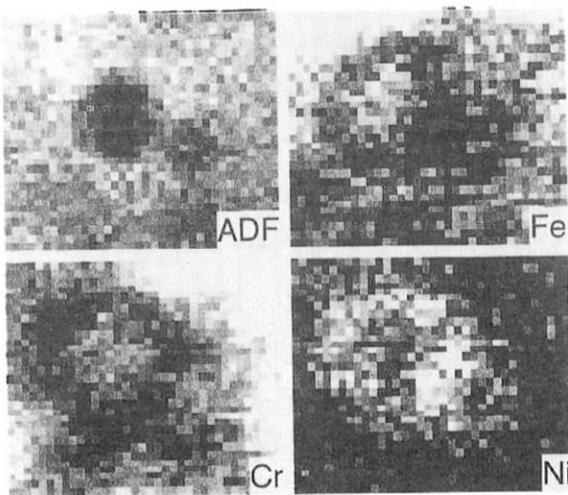


図6. STEM-EELS 分析結果。

1185°C) $\approx 1.5 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ の値が得られる。また、800°Cでの拡散係数が単純に、 $D(0.3\text{nm}, 800^\circ\text{C}) = 1.5 \times 10^{-15} \exp(-E/kT) / \exp(-E/kT_0) \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $E = 3\text{eV}$ 、 $T_0 = 1458\text{K}$ で与えられると仮定すると、 $D(0.3\text{nm}, 800^\circ\text{C}) \approx 2 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度の値となり、800°Cでバブルが移動できることを示唆している。実際には、 D の r 依存性が、 $r = 0.3\text{nm}$ ともなると急激に変化するとか、表面拡散の活性化エネルギー E の値ももっと小さくなる可能性が一般的には考えられるので、バブルの移動はもっと容易になるはずである。従って、図1.~図3. に示した結果は、バブルの拡散係数の点からも十分支持されるものと考えられる。

また、関口等³⁾は、He-V 対の移動の拡散係数として、 $D_{\text{He-V}} = 5 \times 10^{-4} \exp(-2.0 \text{ eV}/kT) \text{ m}^2/\text{s}$ という値を報告している。このことは、400°Cでは He-V の移動は容易ではないが、600°Cになると充分移動できることを示唆しており、図1.2.の結果とも一致する。

かなり広い温度範囲での、バブルの拡散係数の測定は現在進行中である。

以上のように、バブルの成長には、原子空孔やヘリウムの集積のみならず、温度に依存して、He-V 対や微小バブルの移動が直接的に関与していることが分かった。

3. 3 STEM-EELS による分析

オーステナイト鋼では、粒界などへの合金元素の照射誘起偏析が報告されているが、バブルへの偏析などは、ほとんど調べられていない。バブル周りに偏析があると、バブルの移動度にも影響を及ぼすはずである。そこで、原子力研究所の STEM-EELS を用いて、イオン照射によって形成された微小なバブル周囲の合金元素を分析した。

図6.は、700°Cで $1.8 \times 10^{20} \text{ ions}/\text{m}^2$ 照射した試

料について、室温で分析した、ADF 像、 L_{23} エッジからの EELS スペクトル、元素マップである。これから、バブル周りで Cr, Fe の枯渇と Ni の偏析が見てとれる。このことは、Fe-Cr-Ni 系で、バブル表面への照射誘起拡散を考えた場合、それぞれの拡散係数が $D_{Cr} > D_{Fe} > D_{Ni}$ ²⁾ であることと対応していると考えられる。一方、圧縮応力場になりがちなバブル表面では、アンダーサイズ原子である Ni 原子との間に相互作用が生じる可能性もある。

このようなバブル周囲の Ni 偏析とバブルの拡散係数の関係を調べるために、Ni 量の異なる試料について同様な実験を計画している。

4. 評価と今後の課題

Fe-16Cr-17Ni モデル合金中のヘリウムバブルの形成と移動について調べた。本研究者らが確立したバブルの移動度の解析方法は、このようなオーステナイト鋼についても有効であることが分かり、バブルの拡散係数を初めて測定することができた。また、温度範囲に依存して、He-V やバブルの移動もバブルの成長に重要な役割を果たしていることが明らかになった。STEM-EELS の注意深い高分解能測定により、バブル周りの Ni の偏析も明らかにした。

本研究の結果は、かなり高温のデータであるが、例えば、照射材の補修溶接時、あるいは、実験炉において、想定以上の熱負荷がかかった場合などのスエリング挙動を把握する必要がある場合には欠くことの出来ないデータである。

この系では、Ni 量を増すことにより、スエリングが抑制されることが知られている。本 STEM-EELS の研究は、スエリング抑制機構を明らかにできる可能性がある。

本文中にのべたように、研究の継続によりさらなるデータの蓄積と研究の広がりを目指し

ている。

参考文献

- 1) E. E. Gruber, J. Appl. Phys., 38(1967)243.
- 2) S. J. Rothman et al., J. Phys., F10(1980)383.
- 3) S. Sekiguchi et al., J. Nucl. Mater., 133-134 (1985)468.

5. 成果の公表

- 1) K. Ono, K. Arakawa, M. Oohasi, H. Kurata, K. Hojou and N. Yoshida, *Formation and migration of helium bubbles in Fe-16Cr-17Ni austenitic alloy at high temperature*, J. Nucl. Mater., 2000, in press.
- 2) 同上、ICFRM-9, Springfield, USA, 1999
- 3) 小野興太郎他：Fe-16Cr-17Ni 中のヘリウムバブルの動的挙動 I、日本金属学会、1998.
- 4) 小野興太郎他：Fe-16Cr-17Ni 中のヘリウムバブルの動的挙動 II、日本金属学会、1999.

プレセラミック・ハイブリッドポリマーの放射線架橋の研究 Radiation Crosslinking of Pre ceramic Blend Polymer

岡村清人¹、出崎亮¹、成澤雅紀¹、杉本雅樹²、森田洋右²、瀬口忠男²、
伊藤正義³

Kiyohito Okamura¹, Akira Idesaki¹, Masaki Narisawa¹,
Masaki Sugimoto², Yohsuke Morita², Tadao Seguchi²
Masayoshi Itoh³

¹ 大阪府立大学大学院 工学研究科、College of Engineering, Osaka Prefecture University,

² 日本原子力研究所 高崎研究所、Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute,

³ 三井化学(株)マテリアルサイエンス研究所、Material Science Laboratory, Mitsui Chemicals, Inc.,

1. はじめに

有機ケイ素ポリマーのポリカルボシラン (PCS) から得られる炭化ケイ素 (SiC) 繊維は、高強度・高耐熱性を有しており、セラミックス複合材料の強化繊維として最も有力な候補の一つである¹⁾。SiC 繊維は PCS を熔融紡糸・不融化・焼成の工程を経て合成される²⁾。不融化過程は、PCS を架橋させて高分子量化し、後の焼成過程において PCS 繊維の軟化を防止する工程である。従来、PCS 繊維の不融化は繊維を空气中で熱処理することにより繊維中の分子を酸化架橋させる方法が用いられていた。しかしながら、合成される SiC 繊維は 10mass% 以上の酸素を含んでおり、1500K 以上の温度で熱処理すると、SiC 繊維の分解が起こり、引張り強度が低下する問題があった。この問題を解決する方法として、PCS 分子の架橋を無酸素条件下での電子線照射により行う方法が開発された。この方法を用いて合成された SiC 繊維は酸素含有量が 0.5mass% まで低減され、高温でも SiC 繊維の分解が起こり難く、1800K の熱処理温度まで引張り強度を維持し、非常に優れた耐熱性を示す³⁾。

セラミックス複合材料の強化繊維としての応用に際して、SiC 繊維の高性能化は必要不可欠である。繊維が複合材料に利用される場合は、二次元や三次元の繊維織物を使用される。そのためには、高強度でしなやかな性質を有する高性能 SiC 繊維が求められている。しかしながら、これまでに合成されている SiC 繊維は、引張り強度が約 2.8GPa と高強度を示すが、平均直径が約 15 μ m、弾性率が約 270GPa と高く剛直であるため取り扱いが難しく、織物への加工性の面で劣る。加工性を改善するためには、より細かい SiC 繊維を合成する必要がある。弾性率が同じであっても、繊維直径が小さくなると繊維はしなやかになるからである。それを達成するためには繊維の細線化が非常に重要な課題である。

我々はこれまでに、従来の SiC 繊維よりも細くて高強度・高耐熱性を有する SiC 繊維を合成する目的で、PCS と、新規に合成されたケイ素系ポリマーの一つであるケイ素系ポリマーの 1 種であるポリビニルシラン (PVS)⁴⁾ を PCS とブレンドした、PCS-PVS ブレンドポリマーからの放射線架橋による

SiC 繊維の合成に関する研究を行っている⁵⁾。これまでに PCS から合成される SiC 繊維 (12 μm) と比較して、20mass% の PVS を PCS にブレンドした PCS-20%PVS から平均繊維径 8.5 μm の非常に細い SiC 繊維が合成できることを明らかにしてきた。

細い SiC 繊維作成に関して、出発物質のブレンドポリマー繊維の放射線架橋による不融化は繊維合成に大きな影響を与える。本稿ではブレンドポリマー繊維の放射線架橋と SiC 繊維との関係を中心に、PCS 繊維から得られる結果と比較しながら述べる。

2. 実験方法

PCS-PVS ブレンドポリマーは、PCS と所定の割合の PVS をベンゼンに溶解した後、凍結乾燥して作製した。このブレンドポリマーの N_2 ガス中における熔融粘度測定を行い、最適な熔融紡糸温度を決定した。次に、PCS-PVS ブレンドポリマーを熔融紡糸して、真空中、線量 5~35MGy で、電子線を照射して不融化处理を行い、Ar ガス中 1373K で焼成して SiC 繊維を合成した。真空中、電子線を照射した後の PCS-20%PVS、PCS 繊維に残存したラジカル濃度 (室温で測定) が、 CuSO_4 を標準試料として、試料質量あたりの ESR スペクトルの強度から求められた。電子線照射不融化ブレンドポリマー繊維から SiC 繊維合成過程における発生ガスはガスクロマトグラフィーにより分析された。

3. 実験結果と考察

PCS-20%PVS および PCS の熔融紡糸は 490K および 600K の温度で行った。図 1 に熔融紡糸後の両者の繊維径分布を示す。ポリマー繊維の平均繊維径は、PCS-20%PVS、PCS についてそれぞれ 9.5、16.2 μm であった。PCS-20%PVS の方が細く、繊維径の分布も狭い。これは、PCS-20%PVS は PCS よ

りも約 110K 軟化温度が低く、熔融紡糸過程において高速の巻き取りでも安定した紡糸が可能なためである。紡糸条件の改善により、これまでのものよりも細いポリマー繊維の紡糸が可能になった。

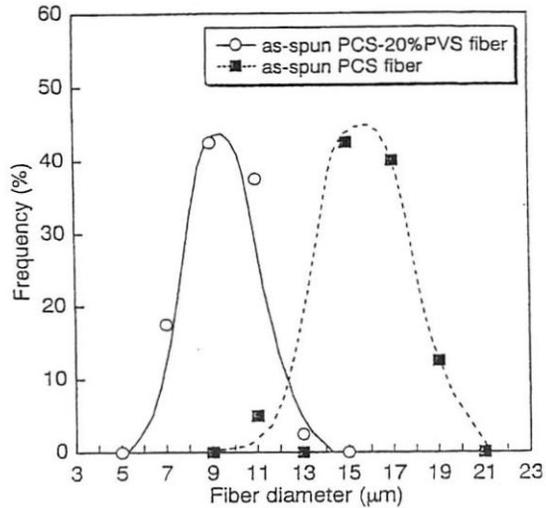


Figure 1. Diameter distribution of polymer fibers melt-spun from PCS-20%PVS and PCS

電子線照射不融化 PCS-20%PVS および PCS 繊維から合成された SiC 繊維の平均繊維径は、7、11 μm であった。SiC 繊維の平均繊維径は、PCS-20%PVS、PCS とともに、不融化線量によらずほぼ一定であった。これらの細い繊維は非常にしなやかで、二次元、三次元織物の作製が容易である。

ブレンドポリマー繊維の電子線照射不融化を行った際の線量と 1373K で焼成により得られた SiC 繊維の収率との関係を図 2 に示す。収率は元のポリマーに対する質量比から計算した。PCS からの SiC 収率は約 82% でほぼ一定であったが、PCS-20%PVS からの SiC 収率は、15MGy 照射で 73% から、35MGy 照射で 80% まで増加した。15MGy 照射において、PCS-20%PVS からの SiC 収率は PCS よりも約 10% 低かった。これは、PVS 中の低分子主成分が不融化・焼成過程で分解・

揮発するためである。しかしながら、35MGyの高線量の電子線を照射して不融化することにより、PCS-20%PVSからのSiC収率は80%まで増加した。これは15MGy照射の場合よりも35MGy照射の方がよりPCS-20%PVSが架橋されているためであり、このことは次に示すラジカル解析、ガス分析の結果からも明らかである。

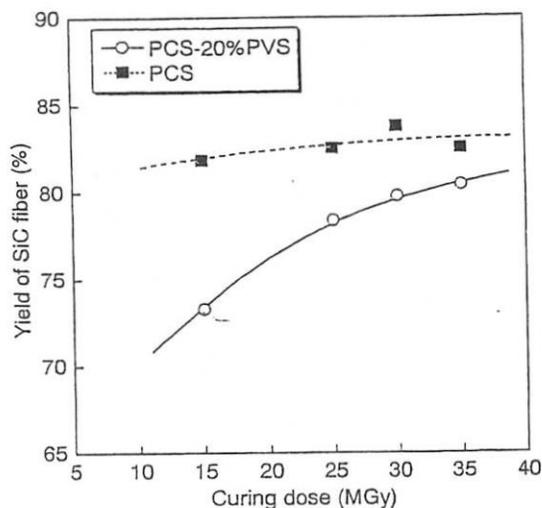


Figure 2. Relationship between curing dose and yield of SiC fiber

真空中、電子線を照射した後のPCS-20%PVS、PCS繊維に残存したラジカル濃度が、室温で測定されたESRスペクトルの強度から求められた。図3に示す。5~35MGy照射の間にPCSでは 1.5×10^{19} から 3.9×10^{19} spins/gまでわずかに増加したが、PCS-20%PVSは 4.2×10^{17} から 3.4×10^{19} spins/gまで2桁もラジカル濃度が増加した。PCS-20%PVSはPCSと比較して、照射後に残存するラジカル濃度が低い。これは、PCSに液体状のPVSをブレンドすることでポリマー系の運動性が高くなり、生成したラジカルが再結合しやすくなったためと考えられる。しかしながら、線量の増加とともに、分子の架橋によりポリマー系の運動性が低

くなるためにラジカルの再結合が妨げられ、残存するラジカル濃度は増加する。不融化処理は、焼成過程においてポリマー繊維の軟化を防ぐための処理である。不融化はポリマーを十分に架橋させることにより達成される。PCS繊維は10MGy以上の照射で完全に不融化されるのに対し、PCS-20%PVS繊維は、15MGy以上の電子線照射を必要とする。PCSよりも架橋しやすいにもかかわらず、不融化により高い線量を必要とする原因は、PVSが低分子量であるため、不融化に十分な分子量を得るのにより多くの架橋を必要とするためである。つまり、PCS-20%PVS繊維は、より高線量の電子線照射が必要となる。

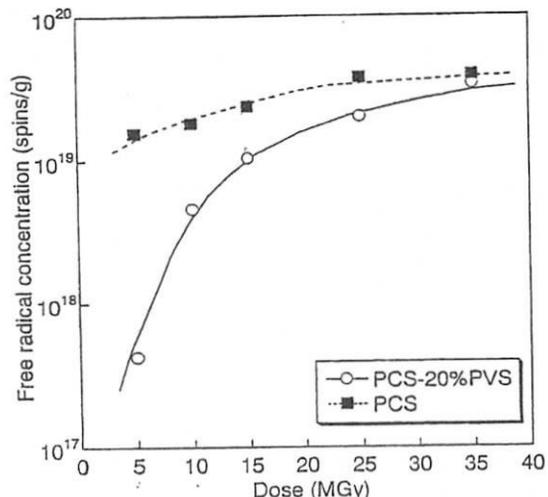


Figure 3. Free radical concentration in PCS-20%PVS and PCS fibers after electron beam irradiation under vacuum

15および35MGy照射したPCS-20%PVS繊維から焼成によりSiC繊維を合成する際に発生するガス発生量がas-spunの繊維1gに対するmol量で求められた。これらの結果を図4に示す。両者とも発生したガスの大部分は水素、メタンで(図4(a))、微量のエチレン、エタン(図4(b))が含まれており、それらの発生挙動は両者ともほ

ぼ同様であった。35MGy 照射した繊維からは、15MGy 照射のものと比較して水素の発生量が 1.1 倍、エチレン、エタンの発生量はそれぞれ 0.6, 0.5 倍と、逆に少なくなっていた。この結果は、35MGy 照射した繊維において、PVS の分解が抑制されたことを示している。また、全体のガス発生量が両者の繊維でほぼ同じであった (図 4 (c)) ことから、SiC 収率が増加した原因は、35MGy 照射した繊維においては、15MGy 照射の場合よりも、焼成過程においてガスクロで検出されない成分、つまり低分子量成分の分解や揮発が抑制されたためであると考えられる。つまり、PCS-20%PVS 繊維は、35MGy の電子線照射により、より高架橋されることが明らかになった。

PCS-20%PVS ならびに PCS 繊維から電子線照射不融化の後 Ar 中、1273K 焼成により得られた SiC 繊維の引張強度と照射線量との関係を図 5 に示す。両者ともほぼ同じ強度の繊維が得られるが、PCS-20%PVS の場合 5MGy では不融化が不可能で SiC 繊維が得られなかった。なお 15MGy 照射によりブレンドポリマーから得られた SiC 繊維を 1700K で焼成することにより引張強度が約 3GPa の繊維が得られた。

4. まとめ

ポリカルボシランにポリビニルシランをブレンドしたポリマーから、真空中での電子線不融化を用いて、平均繊維径 $7\mu\text{m}$ の、高性能 SiC 繊維を合成した。PCS-20%PVS 繊維を高線量の電子線照射で不融化することにより、分子はより架橋され、その結果、SiC 収率は 35MGy 照射で 80% まで増加した。ブレンドポリマーから高性能 SiC 繊維を合成する上で、高線量照射が非常に有効であることが明らかになった。

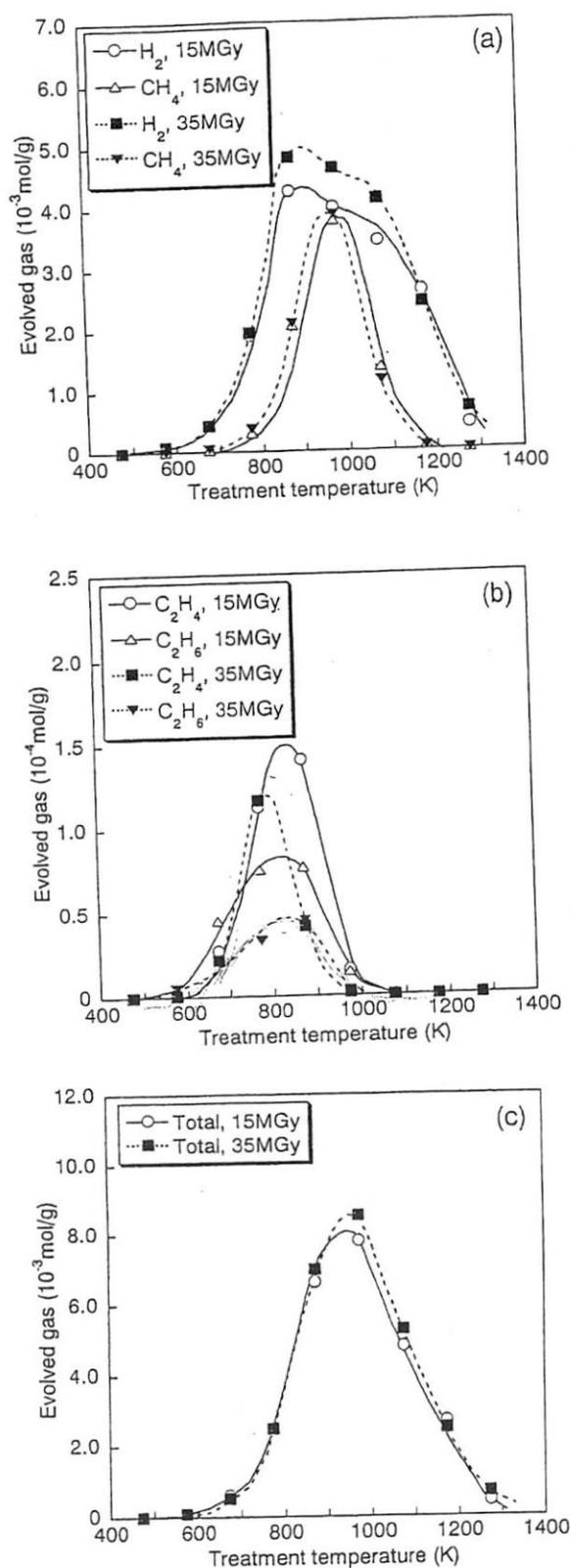


Figure 4. Evolved gases from PCS-20%PVS fibers irradiated with dose of 15 and 35 MGy during heat treatment: (a) H_2 and CH_4 gases, (b) C_2H_4 and C_2H_6 gases, and (c) total gas

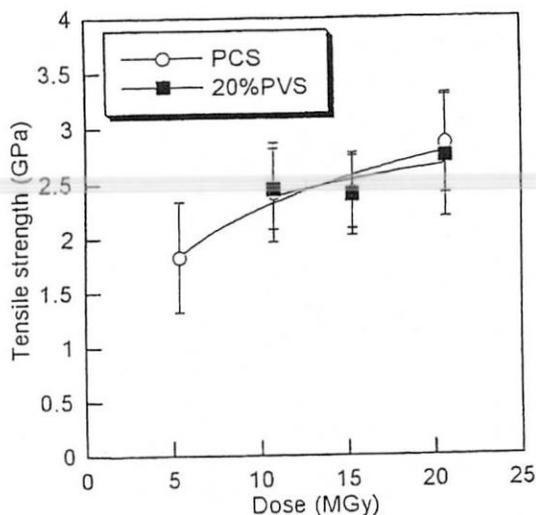


Figure 5. Tensile strength of the SiC fibers obtained by the heat treatment of electron irradiation-cured PCS-20%PVS and PCS fibers

謝辞

本研究の遂行にあたり、ご協力いただきました日本原子力研究所 高崎研究所 極限材料研究室の皆様にご感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Sugimoto, Y. Morita, T. Seguchi, and K. Okamura, Proc. of the 3rd Int. Conf. On High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC 3), Osaka, Japan, Sep. 1998, p.11.
- 2) S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, and K. Okamura, Nature(London), 261(1976)683.
- 3) K. Okamura and T. Seguchi, J. Inorganic and Organometallic Polymers, 2(1), 171-179(1992).
- 4) M. Itoh, K. Iwata, M. Kobayashi, R. Takeuchi, and T. Kabeya, Macromolecules, 31(1998)5609.
- 5) A. Idesaki, M. Narisawa, K. Okamura, M. Sugimoto, T. Seguchi, and M. Itoh, Proc. of Int. Symp. on Novel Synthesis and Processing of Ceramics, Kurume, Japan, Oct. 1997, p.107.

成果発表

1. A. Idesaki, M. Narisawa, K. Okamura, M. Sugimoto, T. Seguchi and M. Itoh, "Synthesis of SiC-Based Fibers Derived from Hybrid Polymer of Polycarbosilane and

Polyvinylsilane," International Symposium on Novel Synthesis and Processing of Ceramics (Kurume, Oct. 26-29, 1997).

2. 出崎 亮,成澤雅紀,岡村清人,杉本雅樹,瀬口忠男,伊藤正義,「ケイ素系ブレンドポリマーの無機化により得られた SiC 系繊維の特性」, 日本金属学会 1997 年春期 (第 120 回) 大会 (3 月 東京) 講演概要、341.
3. 出崎 亮,成澤雅紀,北野修平,岡村清人,杉本雅樹,瀬口忠男,伊藤正義,「ケイ素系ブレンドポリマーからの無酸素不融化による SiC 系繊維の合成」, 日本セラミックス協会 1997 年会 (3 月 大阪), 講演要旨集、123.
4. 出崎亮,成澤雅紀,岡村清人,杉本雅樹,瀬口忠男,伊藤正義,「ケイ素系ブレンドポリマーからの SiC 系繊維合成における反応機構」, 日本金属学会 1997 年秋期 (第 121 回) 大会 (9 月 仙台), 講演概要、154.
5. 出崎亮,成澤雅紀,岡村清人,杉本雅樹,瀬口忠男,伊藤正義,「SiC 系繊維合成におけるケイ素系ブレンドポリマーへの放射線照射効果」 日本セラミックス協会 1997 第 10 回秋季シンポジウム (10 月 長野) 講演要旨集、132.
6. 岡村 清人,瀬口 忠男,「有機ケイ素高分子を用いたシリコンカーバイド繊維の合成と物性」 第 2 1 回ケイ素系高分子材料技術研究交流会(1997 年 11 月 東京).
7. 岡村清人,成澤雅紀,北野修平,出崎亮,瀬口忠男,杉本雅樹,伊藤正義,「有機ケイ素ポリマーからセラミックス材料合成における放射線の利用」大阪府立大学ニュー・フロンティア材料研究会、第 123 回講演会 (1997 年 12 月 大阪府立大学) 講演要旨集、5-8.
8. M. Narisawa, K. Kitano, A. Idesaki, K. Okamura, M. Itoh, "Thermal Oxidation Crosslinking in the Blended Precursors of Organosilicon Polymers Containing polyvinylsilane with Polycarbosilane", J. Mater. Sci., 33[5](1998)2663-2666.
9. A. Idesaki, M. Narisawa, K. Okamura, M. Sugimoto, T. Seguchi and M. Itoh, "SiC-Based Fibers Synthesized from Hybrid Polymer of Polycarbosilane and Polyvinylsilane," Proceedings of the 3rd International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC3), 39-42 (1998).
10. 出崎亮,成澤雅紀,岡村清人,杉本雅樹,森田洋右,瀬口忠男,伊藤正義,「ケイ素系ポリマーブレンドから合成した SiC 系繊維の高温特性」 日本金属学会 1998 年春期 (第

- 122回) 大会 (3月, 東京) 講演概要, 238.
11. 出崎亮, 成澤雅紀, 岡村清人, 杉本雅樹, 森田洋右, 瀬口忠男, 伊藤正義, 岡村清人, 「ケイ素系ブレンドポリマーから合成したSiC系繊維の高温熱分解機構」日本金属学会1998年秋期(第123回)大会(9月, 愛媛)講演概要, 511.
12. M. Narisawa, A. Idesaki, S. Kitano, K. Okamura, M. Sugimoto and T. Seguchi and M. Itoh, "Use of Blended Precursors of Poly(vinylsilane) in Polycarbosilane for Silicon Carbide Fiber Synthesis with Radiation Curing" *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(4), 1045-51 (1999).
13. M. Narisawa, T. Shimoo, K. Okamura, M. Sugimoto and T. Seguchi, "Ceramic Fibers from Polymer Precursors", "Fine Ceramic Fibers" (分担執筆) (edited by A. R. Bunsell and M.-H. Berger) Marcell Dekker, Inc., New York, 209-230 (1999).
14. 岡村 清人, 「セラミックス系複合材料への応用における前駆体ポリマーの最近の話題」名古屋工業大学共同研究センター第26回講演会(名古屋工業大学, 1999年3月4日)
15. K. Okamura, "Status Quo and Future Trend on R & D for High Temperature and High Performance Ceramic Fibers Derived from Polymers," *Adv. Composite Mater.*, 8(1), 107-115(1999).
16. 出崎亮, 成澤雅紀, 岡村清人, 杉本雅樹, 森田洋右, 瀬口忠男, 伊藤 正義, 「高性能SiC繊維合成に及ぼすケイ素系ブレンドポリマーの物性の影響」日本金属学会1999年春期(第124回)大会(3月, 東京)講演概要, 190.
17. 出崎亮, 成澤雅紀, 岡村清人, 杉本雅樹, 森田洋右, 瀬口忠男, 伊藤正義, 「高強度SiC繊維合成に及ぼすケイ素系ブレンドポリマーの電子線照射の影響」日本金属学会1999年秋期(第125回)大会(11月, 愛媛)講演概要, 345.

イオン伝導性ホウ酸塩系ガラスおよびカルコゲン系 半導体ガラスの γ 線照射効果

γ -ray Irradiation Effect on Ion-conductive Borate Glasses and Semiconductive Chalcogenide glasses

岩館 泰彦、服部 豪夫、福島 和子、西山 伸 (千葉大学工学部物質工学科)

Y. Iwadate, T. Hattori, K. Fukushima, S. Nishiyama

(Department of materials engineering, Faculty of engineering, Chiba University)

白尾 和也 (東京工業大学原子炉工学研究所)

K. Shirao (Research of Reactor engineering, Tokyo Institute of Technology)

野田 健治、中沢 哲也 (日本原子力研究所東海)

K. Noda, T. Nakazawa (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai Establishment)

1. 研究の目的と意義

近年、原子力工学およびエネルギー科学の分野におけるガラスの有用性は、単なる高レベル放射性廃棄物のガラス固定化のみならず、放射線照射による障害から我々人間だけでなく材料のみならず素子や電子機器に至るまで守ってくれる点にある。例えば、 B_2O_3 - PbO 系ガラスにおいては、天然存在比の同位体組成をもつ B は熱中性子をよく吸収し、Pb は γ 線の遮蔽物質として知られている。また、これとは別にガラス-ガラスまたはガラス-金属等の組み合わせを換えることにより、光学ガラスの屈折率を増加させることができ、現在、光学ガラス繊維のコア物質として PbO が使用されている。この研究の目的は、このように耐放射線性に優れている B_2O_3 - PbO 系ガラスにおいて構造の果たす役割について γ 線照射効果の観点から検討を加える。さらに、PbO の添加量を変化させ、ガラス構造に及ぼす PbO の添加効果を詳細に調べ考察した。

2. 実験

2-1 試料調製

高純度の H_3BO_3 および $PbCO_3$ 粉末を所定の組成になるように秤量し、Pt 坩堝内で約 1173K で溶融させ、これをステンレス皿上で急冷させることにより板状のガラス試料片を得た。さらに試料を組成均一性を向上させるために、得られた試料片を粉碎し、溶融、急冷の操作を 3 回繰り返す、最終試料とした。

試料の密度は、アルキメデス法により測定した。結果を Table 1 に示す。なお、X 線回折実験においては、乳鉢で粉碎した試料を用いた。

Table 1 Density and number density of
(1-x) B_2O_3 -xPbO glass

x	0	0.2	0.4
密度 (g/cm^3)	1.887	3.587	5.113
原子数密度	0.08158	0.09469	0.08924

研究装置と装置名

Co60 ガンマ線照射施設(大学開放研)

研究分野

材料科学、無機化学

非晶質科学、構造解析学

2-2 実験方法

γ 線の照射実験は、日本原子力研究所東海の ^{60}Co 線源(4.1PBq=110kCi)を用いた。線源から10cm離れた位置(線量率： $5.4 \times 10^2 \text{C/Kg} \cdot \text{hr}$)に石英管に封入した試料を置き、照射線量が $2.5 \times 10^5 \text{C/kg}$ となるように500時間照射した。X線回折強度の測定には、SSDを配したリガク(株)製 TTRAX 試料水平型 ($\theta-\theta$ 型)ディフラクトメータシステムを用いた。測定角度範囲は、低角度範囲を $2.5^\circ \leq \theta \leq 15^\circ$ ($7.7 \leq Q / \text{nm}^{-1} \leq 45.8$)、高角度範囲を $12.5^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ ($38.3 \leq Q / \text{nm}^{-1} \leq 153.1$)に分けて常温で測定した。ここで Q は $Q=4\pi \sin \theta / \lambda$ で定義される波数ベクトルを示し、X線は $\text{MoK} \alpha$ 線でありその波長 λ は、 $7.1069 \times 10^{-2} \text{nm}$ である。

2-3 解析方法

上記の方法により得られた積算強度データにバックグラウンドの補正、偏極補正、吸収補正およびコンプトン散乱の補正を加えた後、Krogh-Moe-Norman 法[1,2]および高角度領域法[3]により規格化した。原子散乱因子およびコンプトン散乱因子は文献より引用した[4,5]。換算強度関数(干渉関数) $Q \cdot i(Q)$ 、動径分布関数 $D(r)$ および相関関数 $G(r)$ は以下のように定義する。

$$Q \cdot i(Q) = Q \cdot \left[I_{\text{cu}}^{\text{coh}}(Q) - \sum_i f_i(Q)^2 \right] / \left(\sum_i f_i(Q) \right)^2 \quad (1)$$

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + (2r/\pi) \int_0^{Q_{\text{max}}} Q \cdot i(Q) \sin(Qr) dQ \quad (2)$$

$$G(r) = 1 + (2\pi^2 r \rho_0)^{-1} \times \int_0^{Q_{\text{max}}} Q \cdot i(Q) \sin(Qr) dQ \quad (3)$$

ここで、 $f_i(Q)$ は理論的な独立原子散乱振幅、 ρ_0 は単位体積あたりの化学量論単位の数、 I^{coh} は全可干渉強度関数、 Q_{max} はこの実験における Q の最大値である。個々の原子対 $i-j$ の動径密度 $4\pi r^2 \rho_{ij}(r)$ に関連する関数 $i(Q)$ は、

次式で示される。

$$\begin{aligned} i(Q) &= \left[I_{\text{cu}}^{\text{coh}}(Q) - \sum_i f_i(Q)^2 \right] / \left(\sum_i f_i(Q) \right)^2 \\ &= \sum_i \sum_j f_i(Q) f_j(Q) / \left(\sum_i f_i(Q) \right)^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho_{ij}(r) - \rho_0] \sin(Qr) / (Qr) dr \quad (4) \end{aligned}$$

なお、この一連の解析手順は Narten の手法と同様である[6]。

3. 結果と考察

3-1 Color Center

ホウ酸塩ガラスに γ 線を照射すると、Color Center が生じると報告されている[7]。EZZ-ELDIN らは、 B_2O_3 に V_2O_5 などを添加したガラスに γ 線を照射し、それによって生じた Color Center について、光吸収スペクトルの測定を行っている。これによると γ 線照射により様々な欠陥が生じ、 V^{3+} 、 V^{4+} そして V^{5+} イオンが遊離していることを示唆している。また熱処理により Color Center はある程度緩和される。今回の実験でも γ 線照射後10分程で、透明だったガラスが茶褐色に変色した。これは Color Center が生じたことを示唆しており、 B_2O_3 - PbO 系ガラスに何らかの欠陥が生じたと考えられる。しかし、この退色速度は早く、構造解析を順次行うことが困難であった。ガラス系の照射後、約1ヶ月ほど室温で放置したところ、退色したのが観察された。

3-2 相関関数 $G(r)$

Fig.1 および 2 にそれぞれのガラスの相関関数 $G(r)$ を示す。相関関数 $G(r)$ は式(2)で定義される動径分布関数 $D(r)$ を平均数密度割ったものであり、ある原子からの距離を1次元的に表した関数である。平均密度分布を1としているので相関の位置と大きさが分かりやす

くなっている。グラフの形状から r が小さいところでは明確なピークが現れているが、 r が大きくなると平均密度 1 に収束している。これは短範囲の構造においてはある程度の規則性を有しているが、長範囲の構造では一般に規則性はないという非晶質(ガラス)の特徴を示している。

Fig.1 から PbO を添加しない場合はピークの強度に大きな違いが見られるが、添加量の増加に伴い大きな変化が見られなくなった。PbO を添加しない場合、 γ 線の照射により欠陥が生じ構造に大きな変化をもたらすと考えられるが、照射後時間を置いたためある程度照射による影響が緩和され、構造が元に戻る際に若干ピークの半値幅が小さくなり、結晶化の方向に構造が変化したのではないかと考えられる。またピークの位置はどの組成においてもほとんど変化しなかった。これは PbO の添加量増加に伴い、 γ 線照射の影響が減少していることを示している。グラフの短範囲における規則性は、これまでに報告されているラマン分光や X 線構造解析の結果 [8,9] および Shannon のイオン半径 [10] を参考にそれぞれのピークを帰属できる。Fig. 2 に $4B_2O_3$ -PbO ガラスの $G(r)$ の詳細を示す。 $r=0.14\text{nm}$ 付近のピークは B-O 相関、 $r=0.24\text{nm}$ 付近のピークは O-O および Pb-O 相関の重なり、 $r=0.45\text{nm}$ 付近のピークは Pb-Pb 相関の重なりであると考えられる。これは PbO の増加(B_2O_3 が減少)に伴い B-O 相関に相当する第一ピークが減少し、逆に Pb-Pb 相関に相当する $r=0.45\text{nm}$ 付近のピークの増加からも推測される。

3-3 動径分布関数 $D(r)$

Fig. 3 にそれぞれの組成のガラス(照射・未照射)の動径分布関数 $D(r)$ および関数 $D(r)/r$ を示す。動径分布関数から導かれる関数 $D(r)/r$ は、実空間でのピーク分離をする際に用いる関数であり、この関数ではピークの形状がガウス分布となるため、動径分布解析の前段階の解析によく用いられる。動径分布

関数の第一ピークの面積から最近接相関の配位数を求めることができる。よく用いられる方法としては、 $D(r)/r$ 曲線上で第一ピークが対称になるように作図して、それを $D(r)$ に移して積分する方法がある。しかし第一ピークの強度が小さいうえ、それぞれのピークの左右が非対称になっており、複数の相関が重なっていることが分かる。このためピーク面積から配位数を概算することは非常に難しい。よって、先程の相関関数におけるそれぞれのピークの帰属を参考にし、後述の強度比較法によってさらに詳しく検討する。

3-4 構造パラメータおよび干渉関数 $Q \cdot i(Q)$

構造パラメータとしての配位数、相関距離および温度因子を実空間上で決定するのはフーリエ誤差や r の増大にともない $D(r)$ はすぐに平均密度分布に収束してしまい、極めて困難である。よって逆空間(Q-空間)においてこれらのパラメータの評価を行った。この手法は強度比較法と呼ばれ、構造モデルに対する強度を次式に基づき逆算し、実測強度との一致度を向上させるように最小自乗法を適用させながら構造パラメータの最適化を図る方法である。

$$Q \cdot i(Q) = \left[\sum_i \sum_j n_{ij} f_i(Q) f_j(Q) \exp(-b_{ij} Q^2) \frac{\sin(Qr_{ij})/r_{ij}}{\left(\sum_i f_i(Q) \right)^2} \right]^2 \quad (5)$$

ここで、 n_{ij} 、 r_{ij} および b_{ij} は各々の原子対 $i-j$ に対する平均配位数、平均相関距離および温度因子である。また、一致度を示す R は次のように定義した。

$$R = \frac{\sum |Q \cdot i(Q)_{obs} - Q \cdot i(Q)_{cal}|}{\sum |Q \cdot i(Q)_{obs}|} \quad (6)$$

Fig. 4 に γ 線を照射したガラスの各組成ごとの干渉関数のグラフを、Table 2 に得られた最適化構造パラメータを示す。配位数および相関距離は考えられる構造モデルおよび結晶構造等を参考に、平均自乗変位の平方根は相関距離に基づき、経験的に考えられる概算値を初期値として最適化を行った。また Bray らの報告[11]によるとホウ酸塩ガラスは、PbO の添加量によりその基本構造である BO_3 の一部が BO_4 に変化するとされており、その割合は PbO の添加量 x に対して $x/(1-x)$ で表される。この結果は、ラマン分光法による報告[7]と一致しており、解析上においてこれらの条件も加味した。

しかし、B や O は Pb に比べ非常に軽い元素であるため、X 線回折実験においては非常に小さなピークとして現れる。Fig. 5 に、強度比較法により求めた各相関の二体換算強度関数 $Q \cdot i(Q)_{ij}$ を示す。このグラフからわかるように、B-O 相関(3,4 配位双方を含む)の影響は広い Q 範囲においてほとんど影響がないといえる。このことはこれらの相関の寄与を評価する上での任意性が大きくなり構造の決定を困難にさせている。よって B-O 相関に関しては、構造パラメータを多少変化させても一致度にはほとんど影響しない。このためどこが最適値になるかは微妙である。今回の実験に関しては、照射することによって若干距離が長くなる傾向が見られたが、構造にほとんど変化がないと言っていい。Fig. 5 から Pb-O および Pb-Pb 相関は高 Q 領域ではほとんど寄与していないが低 Q 領域 ($Q \leq 50 \text{nm}^{-1}$)での寄与は大きいことがわかる。また Fig. 4 の $Q=11 \text{nm}^{-1}$ 付近に見られるピークはプレピークと考えられ、 $Q_p \cdot r_p \cong 2.0\pi$ の経験式から $r_p \cong 0.572 \text{nm}$ が求められ、これは先程述べた Pb-Pb 相関またはクラスター-クラスター相関に帰属できると考えられる。得られた Pb-O および O-O の相関距離、配位数から Pb 周りに O が配位した 4 面体 PbO_4 の存在が確かめられた。

B-O 相関に関する詳細な評価を行うためには、中性子回折による実験がさらに必要となる。参考までに、Fig. 6 に X 線および中性子回折により求めた $3\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2\text{PbO}$ (未照射)ガラスの相関関数を、Fig. 7 に中性子回折により求めた $3\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2\text{PbO}$ ガラスの干渉関数および Table 3 に最適化構造パラメータを示す。B-O 相関のピークがはっきりと現れ、半値幅が広く対称性が悪いことから、 BO_3 および BO_4 が重なっていることが分かる。

以上の結果より、本実験により得られた構造は分光学的手法によって解析された構造と一致しており、実際のガラスの短範囲構造をほぼ再現しているものと思われる。今後は照射したガラスの構造解析を中性子回折により行い、さらに小角散乱等の実験を加え、中範囲構造まで明らかにすることが望まれる。

引用文献

- [1] J. KROGH-MOE, Acta Crystallogr., 9 (1956) 951.
- [2] N. NORMAN, Acta Crystallogr., 10 (1957) 370
- [3] H. OHNO and K. FURUKAWA, Met. Phys. Seminar, 3 (1978) 129.
- [4] J. A. IBERS and W. C. HAMILTON (Eds.), "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. 4 (Kynoch, Birmingham, 1974) p.99.
- [5] F. HAJDU, Acta Crystallogr. Sect. A, 27 (1971) 73.
- [6] A. H. NRTEN, J. Chem. Phys., 56 (1972) 1905.
- [7] F. M. EZZ-ELDIN, Radiat. Phys. Chem. Vol. 48, No. 5, (1996) 659.
- [8] Y. IWADATE, J. Chem. Phys. 99 (1993) 6890.
- [9] Y. IWADATE, J. Materials Sci., 15 (1996) 776.
- [10] R. D. Shannon, Acta. Cryst., A32 81976) 751.
- [11] P. J. BRAY, Phys. Chem. Glasses, 4 (1963) 47.

Table 2 Least-squares fitted short range structural parameters for (1-x)B₂O₃-xPbO glasses

x	Atomic pair i-j	Unirradiated			Irradiated		
		n _{ij}	r _{ij} /nm	$\langle \Delta r_{ij}^2 \rangle^{1/2}$ / nm	n _{ij}	r _{ij} /nm	$\langle \Delta r_{ij}^2 \rangle^{1/2}$ / nm
0	B-O	3	0.142	0.0139	3	0.143	0.0138
	O-O	4	0.237	0.0141	4	0.238	0.0139
	B-B	3	0.247	0.0166	3	0.250	0.0164
	B-O	1	0.279	0.0165	1	0.285	0.0165
	B-O	2	0.309	0.0168	2	0.305	0.0167
	O-O	1.333	0.370	0.0168	1.333	0.365	0.0168
	O-O	2.666	0.440	0.0230	2.666	0.420	0.0237
	O-O	1.333	0.484	0.0231	1.333	0.492	0.0238
0.2	B-O	3	0.138	0.0113	3	0.138	0.0087
	B-O	4	0.148	0.0113	4	0.150	0.0088
	O-O	4	0.234	0.0120	4	0.234	0.0118
	B-B	3	0.253	0.0157	3	0.253	0.0156
	B-O	1	0.271	0.0158	1	0.275	0.0158
	B-O	2	0.330	0.0199	2	0.336	0.0200
	O-O	1.333	0.385	0.0205	1.333	0.373	0.0205
	O-O	2.666	0.400	0.0264	2.666	0.412	0.0266
	O-O	1.333	0.441	0.0265	1.333	0.460	0.0267
	Pb-O	3.5	0.253	0.0154	3.2	0.254	0.0154
	O-O	9.05	0.300	0.0190	9.03	0.305	0.0190
	Pb-O	6.54	0.360	0.0200	6.5	0.362	0.0200
	Pb-Pb	2	0.412	0.0303	2	0.413	0.0305
Pb-Pb	2.2	0.462	0.0316	2.1	0.462	0.0320	
Pb-Pb	1.3	0.643	0.0346	1.47	0.648	0.0352	
0.4	B-O	3	0.137	0.0063	3	0.140	0.0063
	B-O	4	0.148	0.0064	4	0.149	0.0063
	O-O	4	0.240	0.0094	4	0.238	0.0148
	B-B	3	0.243	0.0096	3	0.241	0.0149
	B-O	1	0.273	0.0214	1	0.274	0.0214
	B-O	2	0.313	0.0219	2	0.310	0.0219
	O-O	1.333	0.383	0.0223	1.333	0.381	0.0223
	O-O	2.666	0.413	0.0245	2.666	0.415	0.0245
	O-O	1.333	0.437	0.0250	1.333	0.440	0.0250
	Pb-O	3.9	0.249	0.0189	3.7	0.254	0.0214
	O-O	11.5	0.297	0.0208	11.4	0.298	0.0220
	Pb-O	4.1	0.373	0.0236	3.8	0.380	0.0236
	Pb-Pb	1.3	0.408	0.0316	1.1	0.405	0.0314
	Pb-Pb	1.4	0.451	0.0322	1.4	0.453	0.0320
Pb-Pb	3.4	0.652	0.0346	4.2	0.649	0.0345	

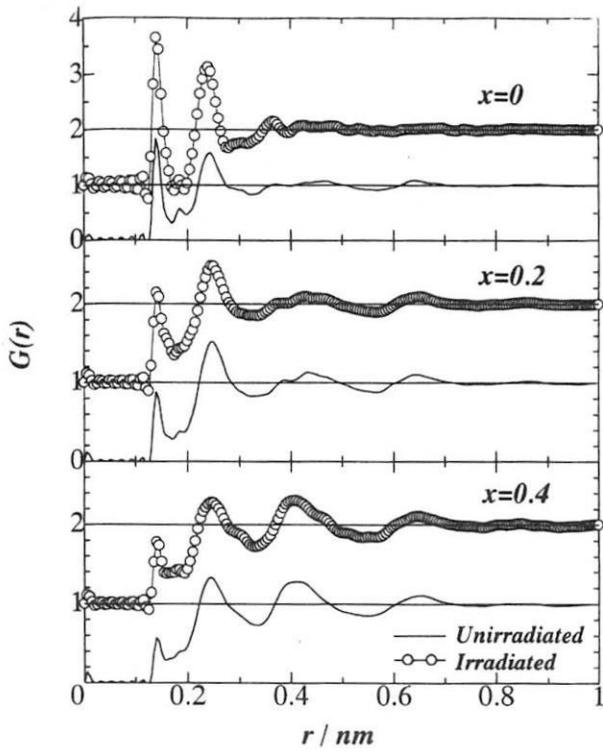


Fig. 1 Correlation function of $(1-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{PbO}$ glasses

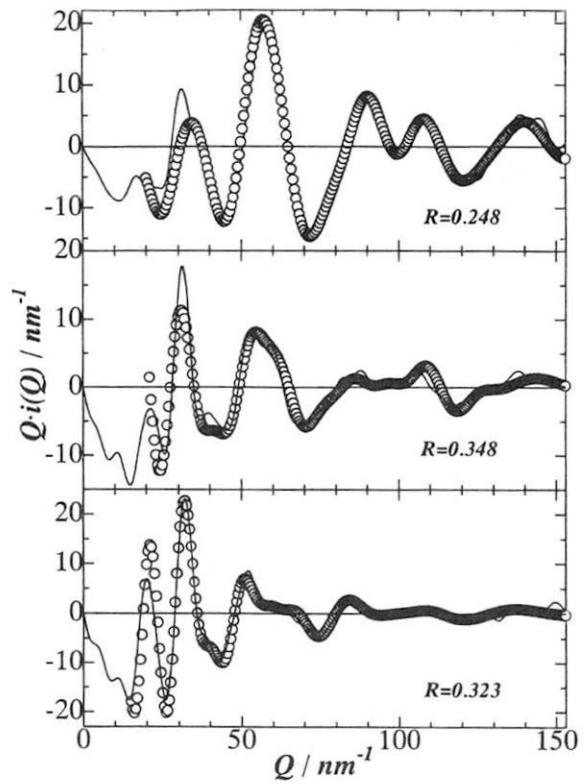


Fig. 4 Reduced intensity function $Q \cdot i(Q)$ of irradiated $(1-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{PbO}$ glasses (— observed ; ○ ○ calculated)

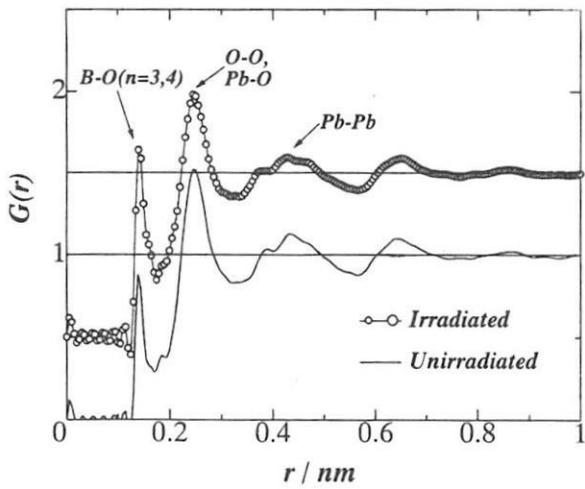


Fig. 2 Correlation function $G(r)$ of $4\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ glasses

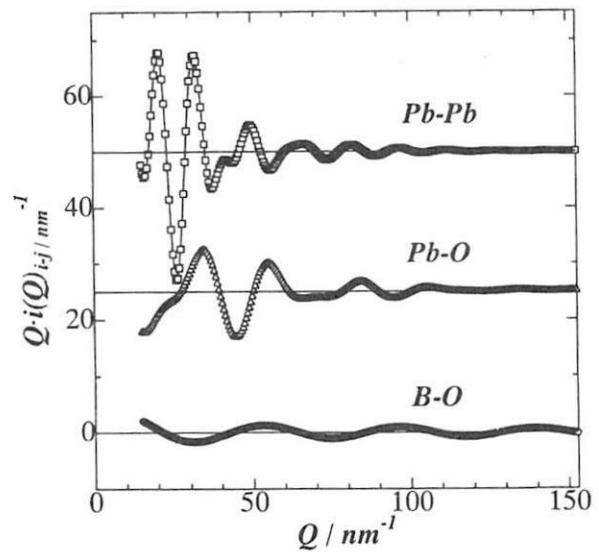


Fig. 5 Partial reduced intensity function $Q \cdot i(Q)_{ij}$ of irradiated $3\text{B}_2\text{O}_3\text{-2PbO}$ glass

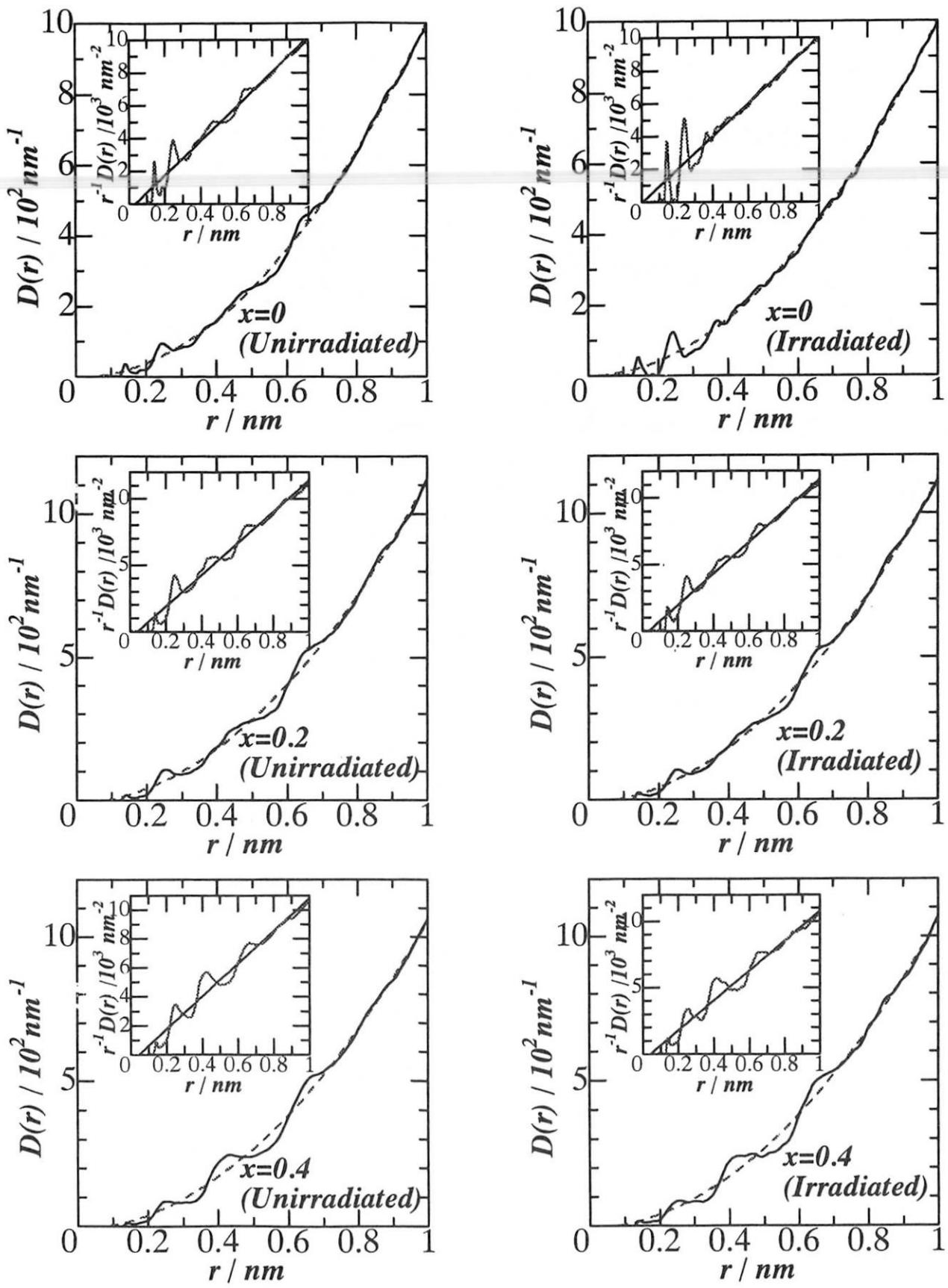


Fig. 3 Radial distribution function $D(r)$ and scaled function $D(r)/r$ of $(1-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{PbO}$ glasses

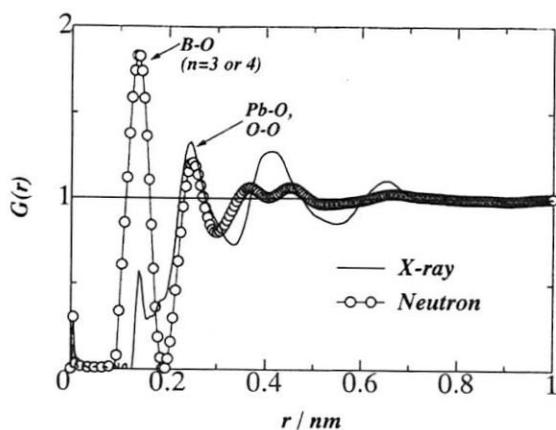


Fig. 6 Comparison of correlation function $G(r)$ in $3B_2O_3-2PbO$ glass by X-ray and Neutron diffraction

Table 3 Least-squares fitted short range structural parameters for $3B_2O_3-2PbO$ glass (ND)

Atomic pair i-j	n_{ij}	r_{ij} / nm	$\langle \Delta r_{ij}^2 \rangle^{1/2} / \text{nm}$
B-O	3	0.136	0.0235
B-O	4	0.146	0.0236
O-O	4	0.240	0.0244
B-B	3	0.244	0.0250
B-O	1	0.283	0.0254
B-O	4	0.360	0.0285
O-O	1.333	0.425	0.0316
O-O	2.666	0.435	0.0320
Pb-O	3.5	0.245	0.0247
O-O	4.1	0.305	0.0275
Pb-Pb	11.7	0.374	0.0320
O-O	7.5	0.435	0.0327
Pb-Pb	4	0.475	0.0331
Pb-Pb	3.8	0.516	0.0340
Pb-Pb	12	0.630	0.0345

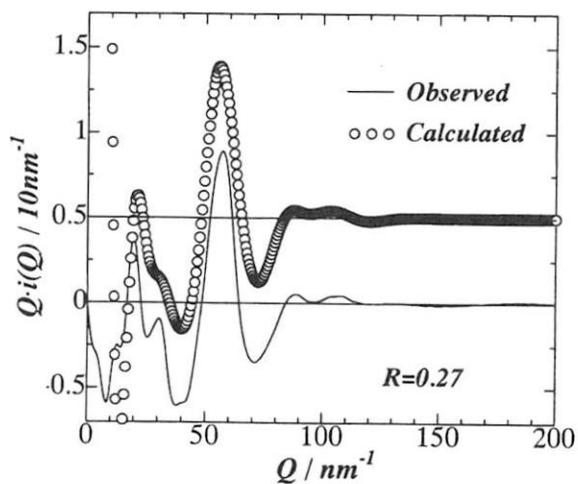


Fig. 7 Reduced intensity function $Q \cdot i(Q)$ of $3B_2O_3-2PbO$ glass (ND)

Bi 系酸化物超伝導体における磁束状態の照射効果 (Vortex State of Heavy Ion Irradiated Bi-2223 Tapes)

筑波大学物質工学系 池田 博, 吉崎亮造
日本原子力研究所 石川法人, 岩瀬彰宏
理化学研究所 神原 正

H. Ikeda¹⁾, N. Ishikawa²⁾, A. Iwase²⁾, T. Kambara³⁾ and R. Yoshizaki¹⁾

¹⁾Institute of Materials Science, Cryogenics Center, University of Tsukuba, Ibaraki 305-8577, Japan

²⁾Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki 319-1195, Japan

³⁾Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Wako-shi, Saitama, 351-0198, Japan

1. はじめに

酸化物高温超伝導体は高エネルギーイオン照射による電子励起に敏感で、電子励起がイオンの軌跡に沿って連続的に起きることを反映して柱状欠陥と呼ばれる連続的な欠陥集合体が生成される。高エネルギーイオン照射した酸化物高温超伝導体において生成される柱状欠陥は磁束ピンニングセンターとして高い有効性を持つことが知られており、柱状欠陥と磁束との相互作用の研究が盛んに行われている。

一方、実用化に最も近い酸化物高温超伝導体として Bi2223 線材が有力である。配向化された Bi2223 銀シース線材では、4.2K において高磁界中でも従来線材の性能を超える 10^5 A/cm^2 以上の臨界電流密度が得られている。しかしながら、高温超伝導体特有の大きな異方性や短いコヒーレンス長などにより熱ゆらぎが大きく、高温(77K)では臨界電流密度が制限され応用の観点からは重大な問題である。それゆえ Bi2223 におけるピンニング特性の改善が望まれている。

我々は Bi2223Ag-Cu 合金線材及びバルク材に Hf や Ba などの元素を置換することによりピンニング特性の改善が見出されたので以下に報告する。さらに、我々は Bi-2223 テープ線材に重イオン照射することにより柱状欠陥を作り、柱状欠陥と磁束との相互作用について調べたので以下に報告する。試料の Bi2223Ag-Cu 合金線材は組成比が $\text{Bi}_{2.0}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_y$ の原料粉を用意した。ここで Cu の量が少ないのはシース材の Cu からの拡散があ

るためである。シース材には置換元素として Ti, Zr, Hf などを 0.1at% 混ぜ合わせた。一方、Ba ドープ試料は $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_y$ の組成比でホットプレス炉を使用して高配向バルク試料を作製した。置換元素としては Ba, Gd を使用し、比較用にクエンチ試料とアンドープ試料を用意した。試料評価として粉末 X 線回折及び高分解能透過電子顕微鏡 (H-9000UHR) を使用して原子像を観測した。また、分析電子顕微鏡によって定量組成分析を行った。磁氣的性質についての測定は SQUID 磁束計 (MPMS) によって行い磁場は試料面に対して垂直に印加した。

図 1 に示したのは、高分解能透過電子顕微鏡写真で a-c 面の像である。(a) は Hf ドープした Ag-Cu 合金線材で (b) は Ba ドープしたホットプレス試料である。ここで注目すべきことは、どちらの試料とも Bi2223 相が規則正しく成長しており $c/2 = 19 \text{ \AA}$ が得られている。特に両方の試料において Sr 層においていくつかの原子の明るさが違っている点である。このことは Sr サイトがドープした Hf や Ba 元素によって置換されていることを示唆していると思われる。そこで我々は分析電子顕微鏡によって解析したところ Hf や Ba は Sr サイトに置換されている事を確認することが出来た。それゆえこれらの点欠陥がポイントピンとしてピンニング特性の改善に寄与することが期待できる。我々はこの他にも Ag-Cu 合金線材に他の欠陥を見出した。それは積層欠陥により c 軸の傾角が異なる場合にモワレパターンが数箇所生じて

いるのを観測することが出来た。そこでピンニング特性の改善を測定する為に磁化測定により求めたMH 曲線のヒステリシスループより臨界電流密度の磁場依存性をそれぞれの試料について測定した。

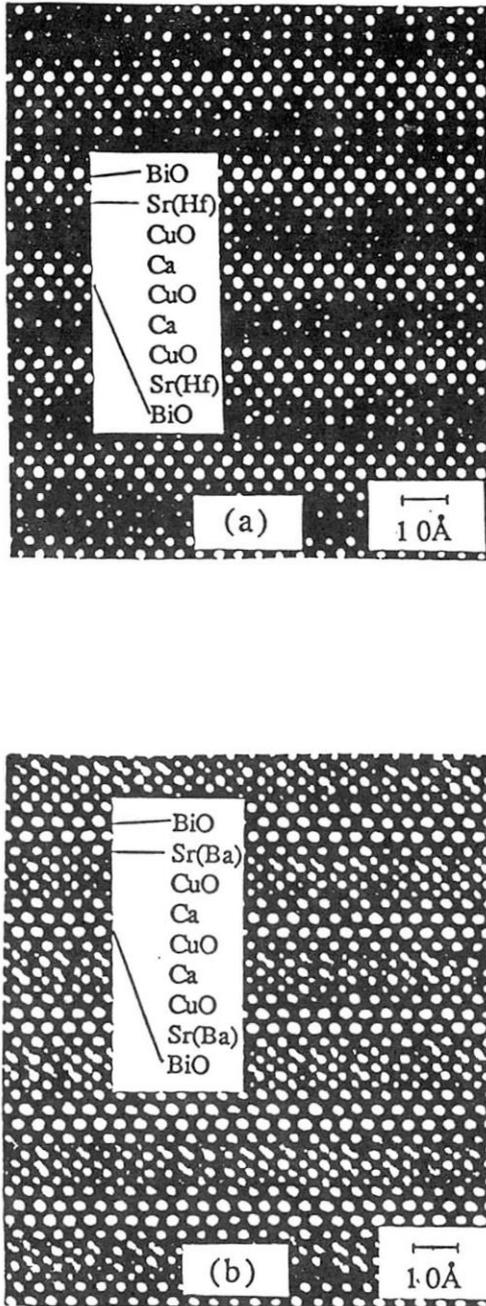


図 1 高分解能電子顕微鏡写真 (a) Hf ドープした Ag-Cu 合金線材 (b) Ba ドープしたホットプレス試料

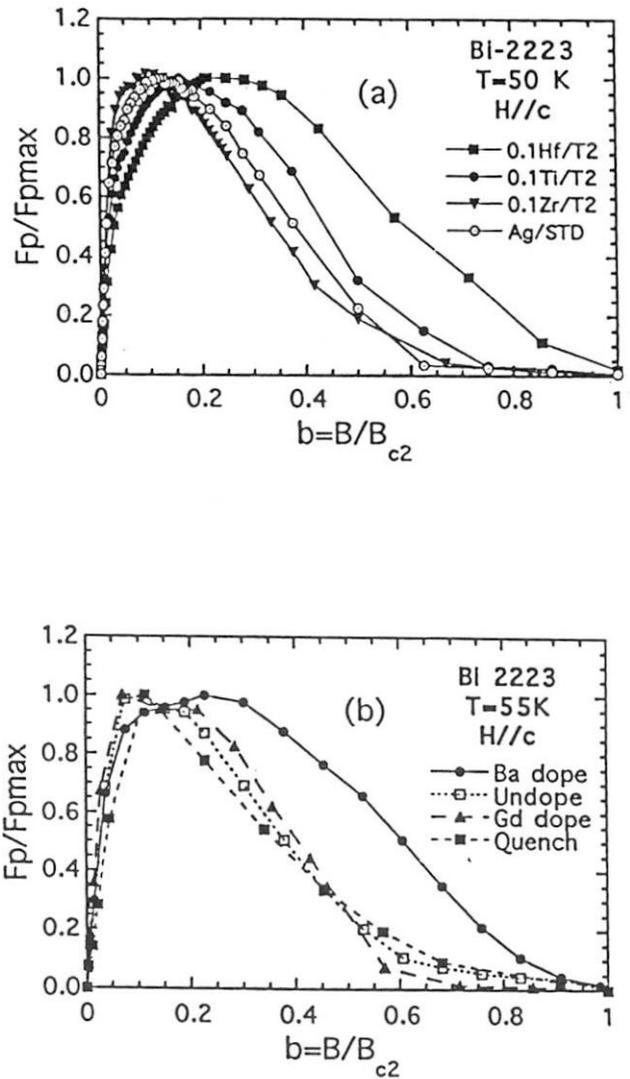


図 2 規格化されたピンニング力 F_p (a) 50K における Ag-Cu 合金線材 (b) 55K における Ba ドープのバルク試料

図 2 に示したのは従来の第 2 種超伝導体に適用されている Kramer's scaling law により求めたそれぞれの試料のピンニング力 F_p である。規格化された F_p/F_{pmax} と $b=B/B_{c2}$ で表現され温度依存性がないと言われている。(a) は 50K における Ag-Cu 合金線材で (b) は 55K における Ba ドープのバルク試料である。

図から明らかのように (a) では Hf ドープ試料 (b) では Ba ドープ試料の F_p が磁場依存性が改善されて

いるのがわかる。このことは高分解能透過電子顕微鏡による情報とも一致している。

次に重イオン照射は理化学研究所において 3.5 GeV $^{16}\text{Xe}^{31+}$ イオンを照射した。この時のピン密度は $7.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ で、マッチング磁場は $B_0=1.4 \text{ T}$ である。照射前と照射後の試料について磁化測定を行った。図 3 に示したのは、磁場を c 軸に平行に印加した場合の重イオン照射前と照射後の各試料の不可逆温度を外部磁場に対してプロットした図である。この図から、重イオン照射後の試料の不可逆曲線は照射前に比べて明らかに磁場、高温側にシフトしている。

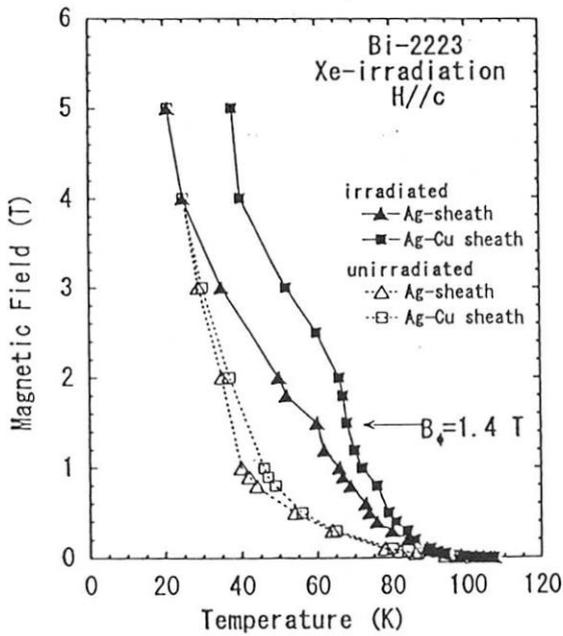


図 3 Bi-2223 線材の重イオン照射前と照射後の各試料の不可逆曲線

照射前試料では Ag sheath 線材と Ag-Cu 合金線材で不可逆曲線の変化は小さいが、重イオン照射後では大きく変化している。Ag シース線材は照射試料後でも外部磁場が 4T 以上では照射前と同じ不可逆曲線となっている。一方、Ag-Cu 合金線材では 5T でも照射前より高磁場、高温側にシフトしている。図 4 に示したのは、磁場を ab 軸に平行に印加した場合の重イオン照射前と照射後の不可逆温度を外部磁場に

対してプロットした図である。

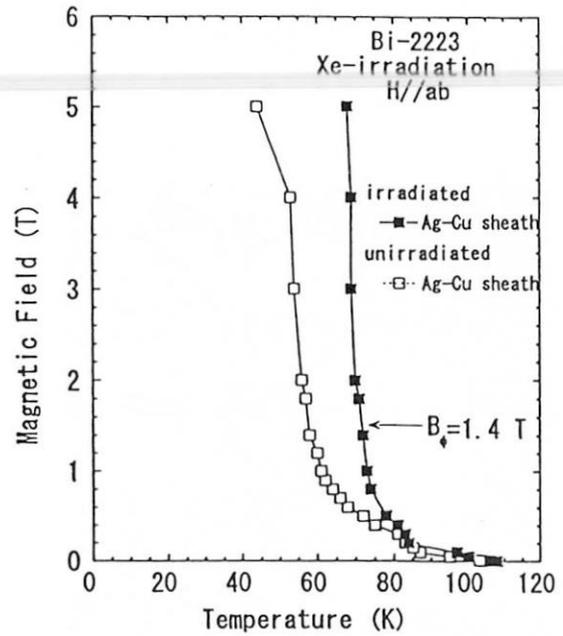


図 4 磁場を ab 軸に平行に印加した場合

図 3 の磁場を c 軸に平行に印加した場合よりもさらに不可逆曲線が高磁場、高温側にシフトしている。

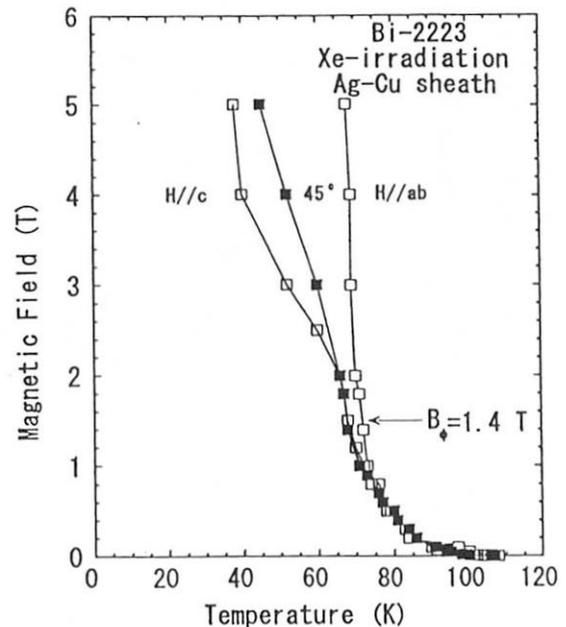


図 5 磁場方向による不可逆曲線

そこで、図5では磁場をc軸から45度傾斜した状態で印加した場合の不可逆温度を加えて外部磁場に対してプロットした。この図から外部磁場が1Tまでは磁場の方向によらず不可逆曲線は変化していない。しかし、1T以上では磁場の方向に依存して不可逆曲線は変化しCuO₂面に対しての印加磁場の方向が平行になるにつれて不可逆曲線は高磁場、高温側にシフトしている。

以上のことから、実用化に有望なBi-2223線材においても柱状欠陥は磁束ピンニングセンターとして有効であり、HfやBaなどの点欠陥を導入することにより、さらに磁束ピンニングセンターとして作用することを見い出された。今後は酸化物高温超伝導体においてキーポイントになっている酸素分圧による影響を調べる予定である。

放射線照射による合成ゴムの接着防止に関する研究 (II)

電子線照射に対する酸素濃度の影響：

(山形大学工学部) 皆川雅朋、平 俊樹、中村正三

(日本原子力研究所・高崎研究所) 吉井文男

1. はじめに

昨年に引き続き合成ゴムの接着防止の実験を行った。試料は、2種類の合成ゴムでエチレン-プロピレン (EP) ゴムおよびクロロブレン (CR) ゴムである。これらの調製は、前回と同様に東北ゴム (株) (本社：仙台市) に依頼した。各種配合剤を含んだ実用レベルの試料について、まず電子線照射の実験を行った。

2. 実験方法

試料：厚さ約0.5 mmのゴムシートを、幅10 mm、長さ50 mmの寸法に切り出して試料片とした。酸素濃度の効果を見るため、異なる雰囲気を設定して照射を行い、得られた試料について2、3の界面物性の測定を行った。即ち、ゴム試料をチャック付きの薄いポリエチレン (厚さ1000分の1 mm) の袋に入れ、雰囲気を (窒素中、空気中および酸素中) の3種類に変えたあと、それぞれの密閉系で電子線照射を行った。なお、照射面が汚れないように十分に注意して実験を行った。

接触角の測定：

酸化の度合いを鋭敏に検出できるとされている。浸漬液には蒸留水を用い、温度23°Cで測定した。

接着力の評価：2種類の接着力評価法を採用した。即ち、プローブタック試験とT型剥離試験である。後者は、一定の加圧状態で一晚放置してから測定に供するもので、粘弾性の因子の寄与が入ってくる可能性がある。

化学発光の測定：被照射試料の物性測定の一つとして今回新しく化学発光法 (chemi-luminescence) による測定を行った。即ち、筆者らは、前回の実験で「ゴム表面の酸化層」の厚さおよび官能基の構造を赤外線全反射スペクトルおよびESCA測定により検討してきている。ここでは、手元で長時間にわたってUV照射 (低圧水銀灯：英光社製) した試料につき、東北電子産業社製の装置を用いて化学発光スペクトルを測定した。(この手法は、試料中のカルボニル基 ($>C=O$) から発する極微弱な発光を効果的に捕えるもので、酸化体質 (脂質) の研究、血液や医薬品の検査、各種の老化現象の解析など広い分野で用いられる様になってきている。)

3. 実験結果

(接触角の測定)

・EPゴムの場合、接触角の値はいったん増加した後、減少した。増加の度合いは、窒素中および空気中で大きく、酸素中ではあまり大きくなかった(図1)。

・CRゴムの場合、接触角の値は、窒素中ではあまり変わらないと見なせる。ただ、空気中および酸素中では、何れも大きく低下し、低下の度合いは両雰囲気ともほぼ同じであった(図2)。

(接着力の評価)

プローブタック試験

・EPゴムの場合、接着力の低下はあまり顕著でなかった。測定値は、大きくばらついており全体としてはむしろ若干増加の傾向を示しているとも言える。特に、酸素中では大きな増加が見られた(図3)。

・CRゴムの場合、接着力は空気中および酸素中でほぼ等しく漸次低下の傾向を示した。しかし、窒素中では、大きく上昇した(図4)。

T型剥離試験

・EPゴムの場合、値は大きくばらついてはいるが、全体として低下の傾向を示した。特に、酸素中での値に初期低下の傾向が目立つが、後半ではむしろ他の2つに一致してくるようである(図5)。

・CRゴムの場合、やはり大きく値がばらつくようだ。しかし、平均をとるとほとんど一定と見なせる(図6)。

4. 考察

(1) 昨年の予備実験の際に予想されたような酸素濃度の目立った効果は、今回は観測されなかった。理由の一つに、前回と全く同じ組成の合成ゴム試料を調製できなかったことが挙げられよう。即ち、良く知られて事ではあるが、今回の試料についても、純ゴム以外にカーボンブラックやナフテン油などの配合剤が約50%以上も含まれている。この配合剤の微妙な違いが電子線照射効果に案外効いているのかも知れない。特に、ある種の配合剤は電子線の照射効果を弱める働きをしている可能性を指摘しておきたい。

(2) 今までの「電子線、ガンマ線、UV、イオンエッチング」4種類の照射効果を比較・検討した結果、表面処理効果の有効性を半定量的に評価できることがわかった。即ち、2種の合成ゴムに対する有効性は次の順序になった。イオンエッチング >> UV > ガンマ線 > 電子線。
単にビームとしての強度以外に、合成ゴム物質とどのようなタイプの化学的相互作用を引き起こすかが重要なポイントになっていることがわかる。

(3) 電子線照射における時間的因子 (time factor) の重要性を認識できる。即ち、別途行っている固体および液体状態での高分子化合物への高エネルギービームの照射実験では、電子線もガンマ線、UVと同様に「高分子鎖の切断」をもたらす(図7、8)。このことは、これら高エネルギービームが化学的には同じ働きをしている事を示している。一方、上記の順序づけは、表面改質の観点から見ると、エネルギービームの強度だけでなく、「照射によって誘起された化学反応が実質的に進行するためにある有限の時間が必要であること」を示唆している。従って、エネルギーの強さは弱くても、十分な反応時間が確保できる場合、あるいは大きい相互作用が存在する場合には、効率的な表面改質効果 (modification) が期待できることになる。

(4) 化学発光の実験では、充分長いUV照射を行ったゴム試料でも発光量は極めて小さかった(図9)。しかし、イオンエッチングした試料では、特に真空中で酸素を導入したところ急激な、強い発光現象が認められた(図10)。通常の酸化反応によるゴム表面には、この様な特異な発光は認められない。このことは、イオンエッチングによって形成されたゴム表面は、その表面が何らかの特色をもった機構 (specific surface modification mechanism: 特異な表面変質機構) を経由して形成されているらしいことを推測させる。いずれにせよ、面白そうな結果はイオンビームの照射で得られるらしいことがわかった。

(5) なお、以上のような実験以外にも、別途調製したニトリルゴムについて照射効果を調べているが、今のところ測定および解析は終了していない。高分子化合物の溶液状態での照射実験では、濃度によって切断反応が優先する場合と架橋反応が優先する場合のあることがわかりつつある。特に、ニトリル系ポリマーでは、濃厚溶液ではまず架橋反応が優先する。希薄溶液では変わって「切断」が顕著となる。このような高分子とエネルギービームとの作用特性は、ビームの種々の応用を考える場合の基礎的データとして極めて重要であると言えるだろう。

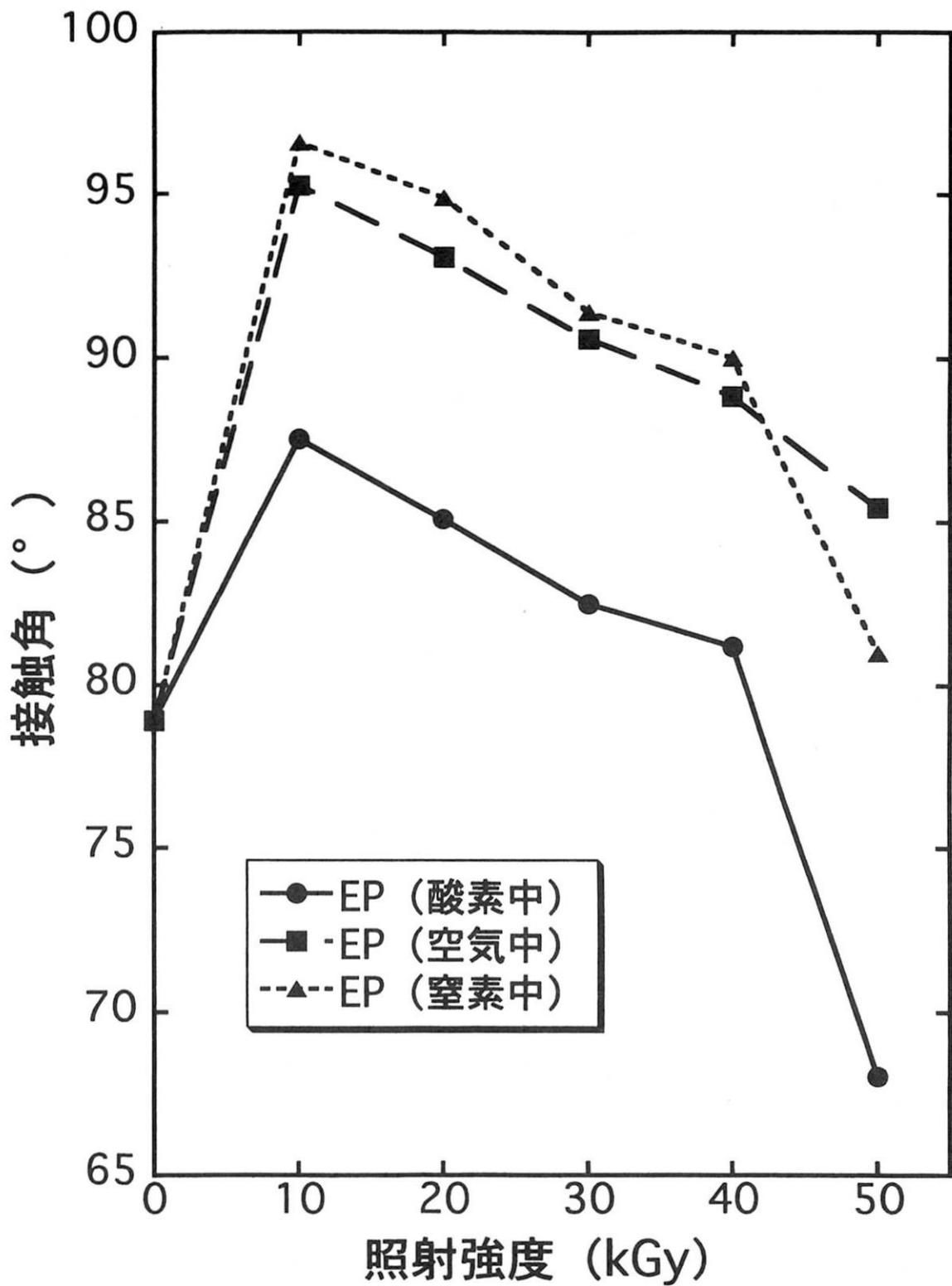


図 1 EPの接触角

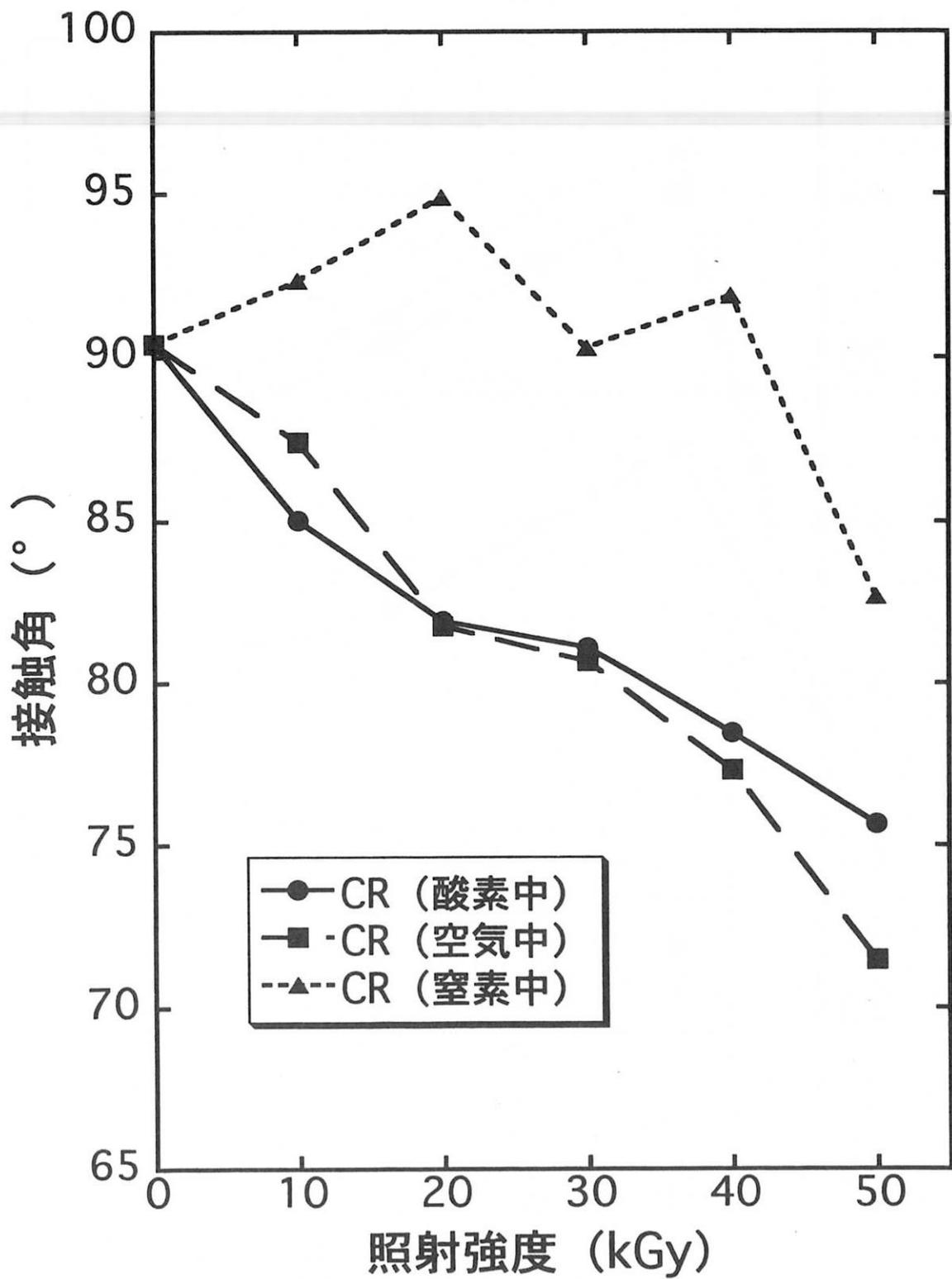


図 2 CRの接触角

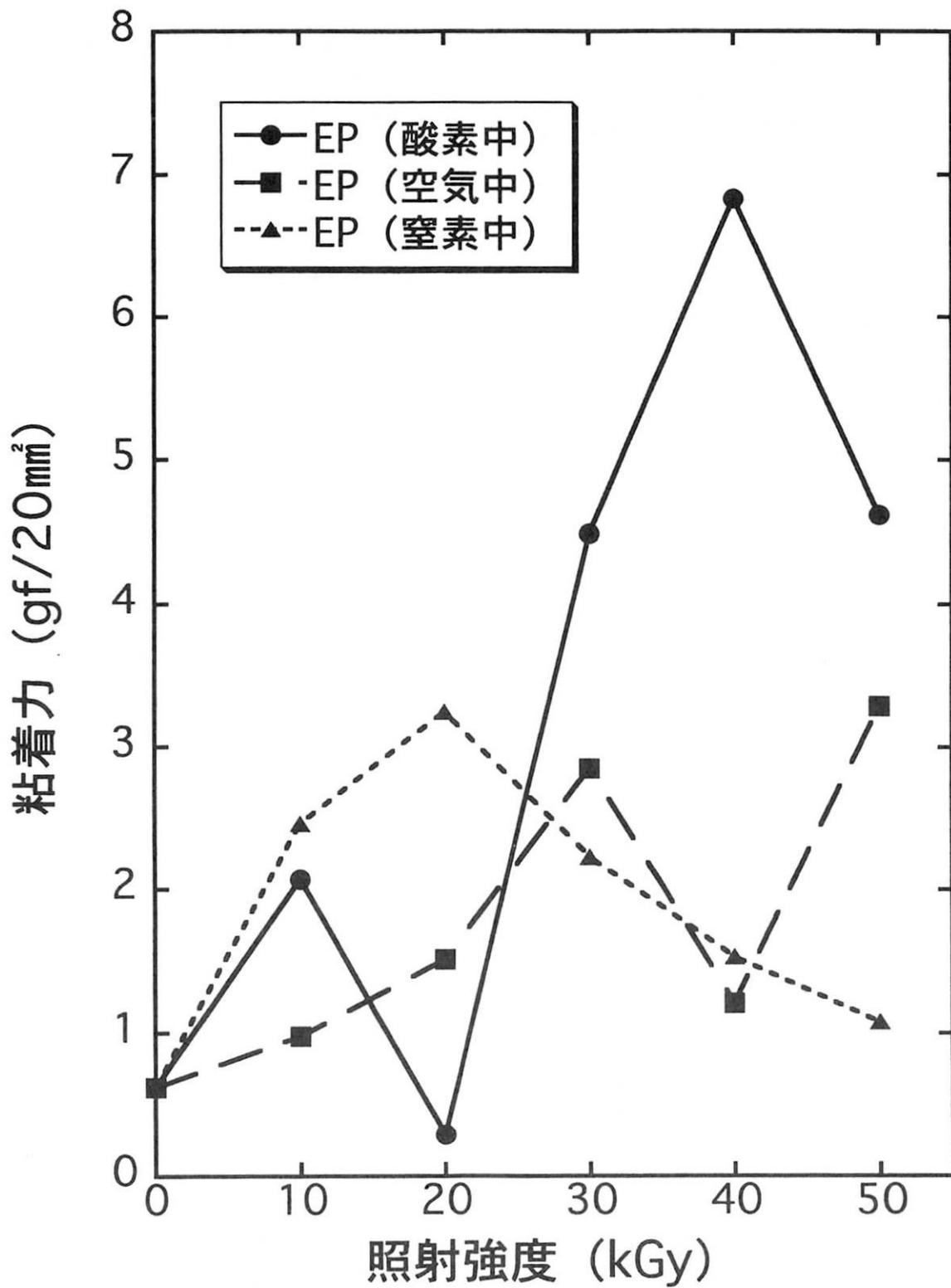


図 3 EPのプローブタック試験

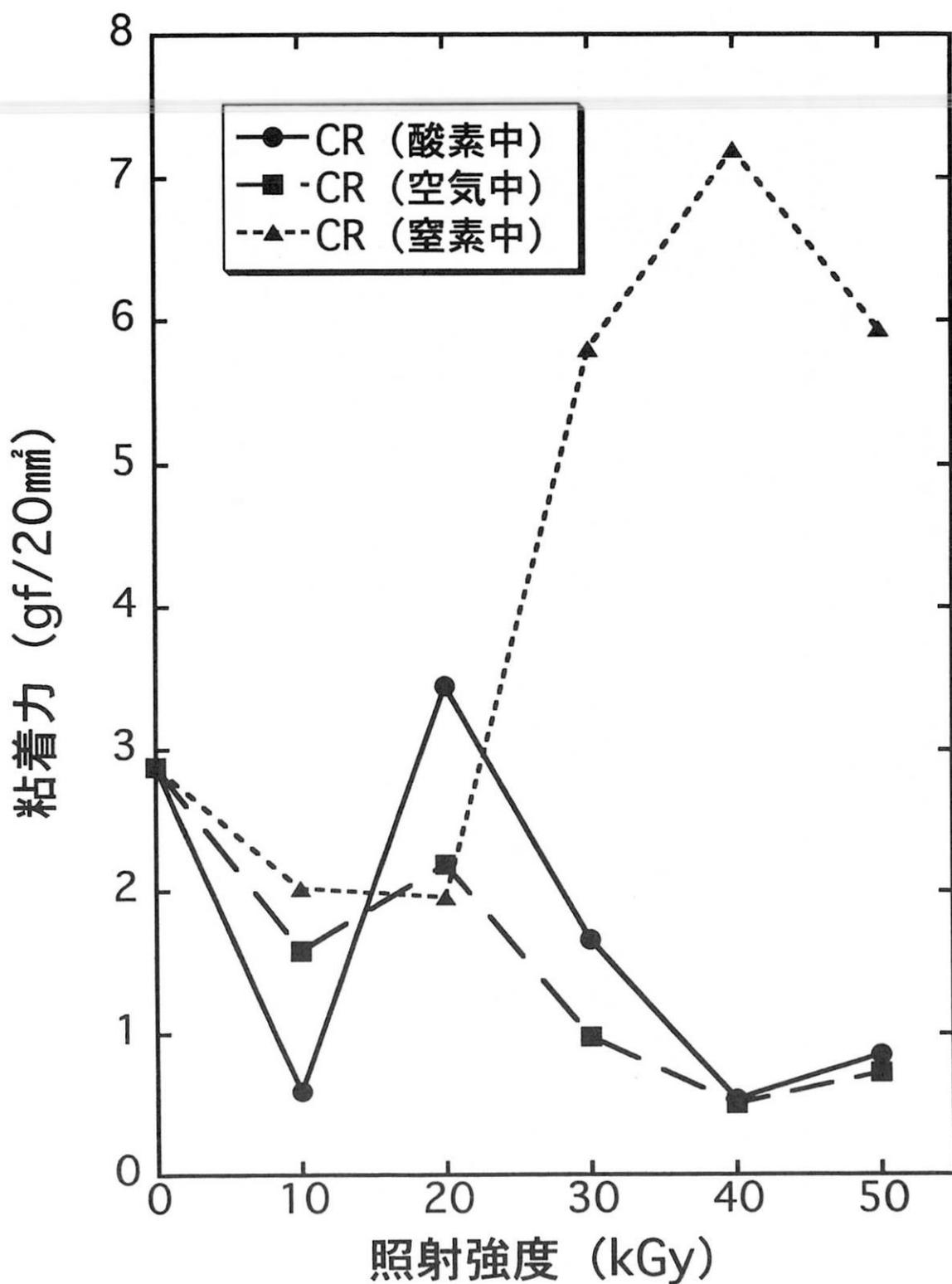


図4 CRのプローブタック試験

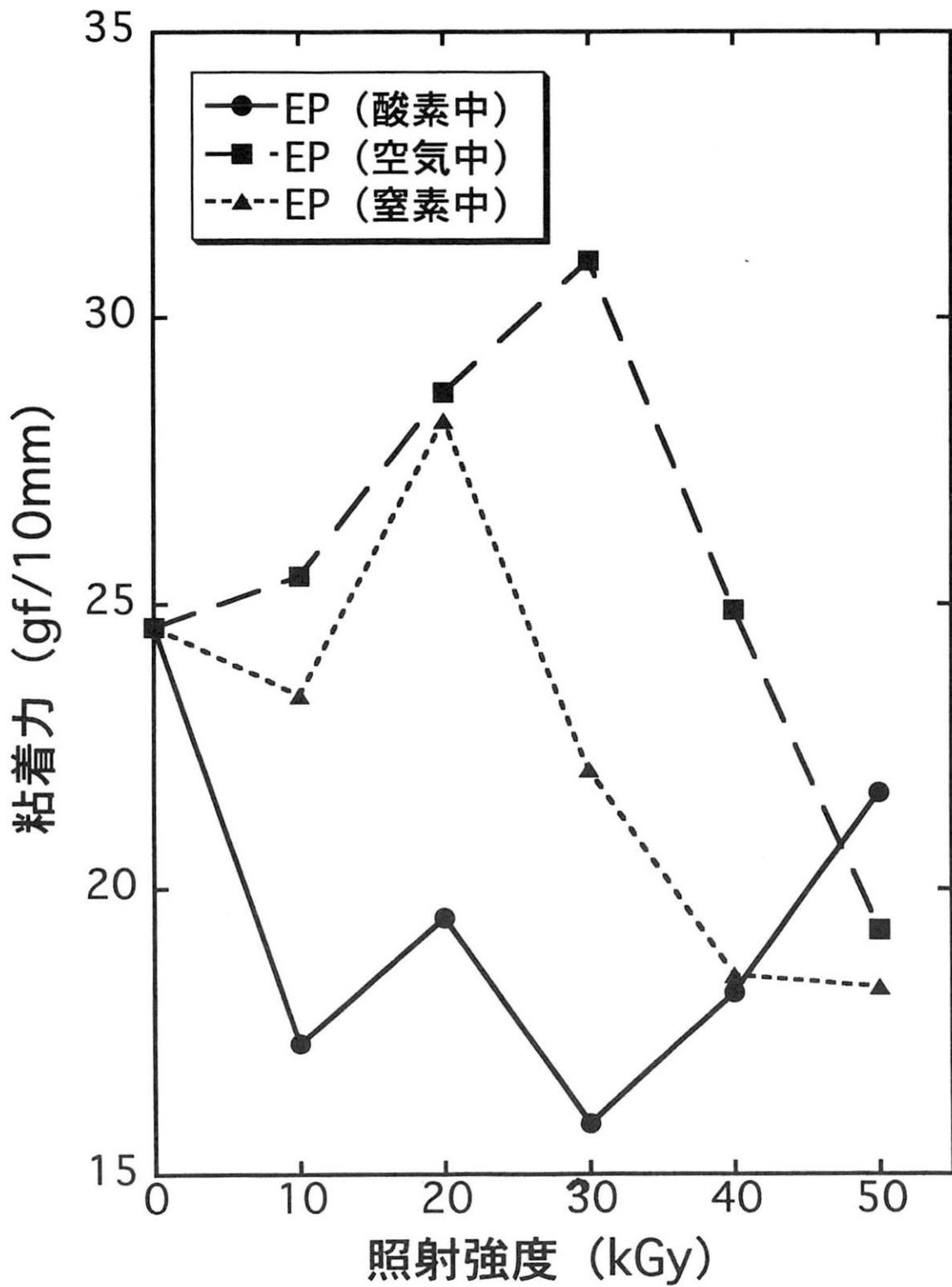


図 5 EPのT形剥離試験

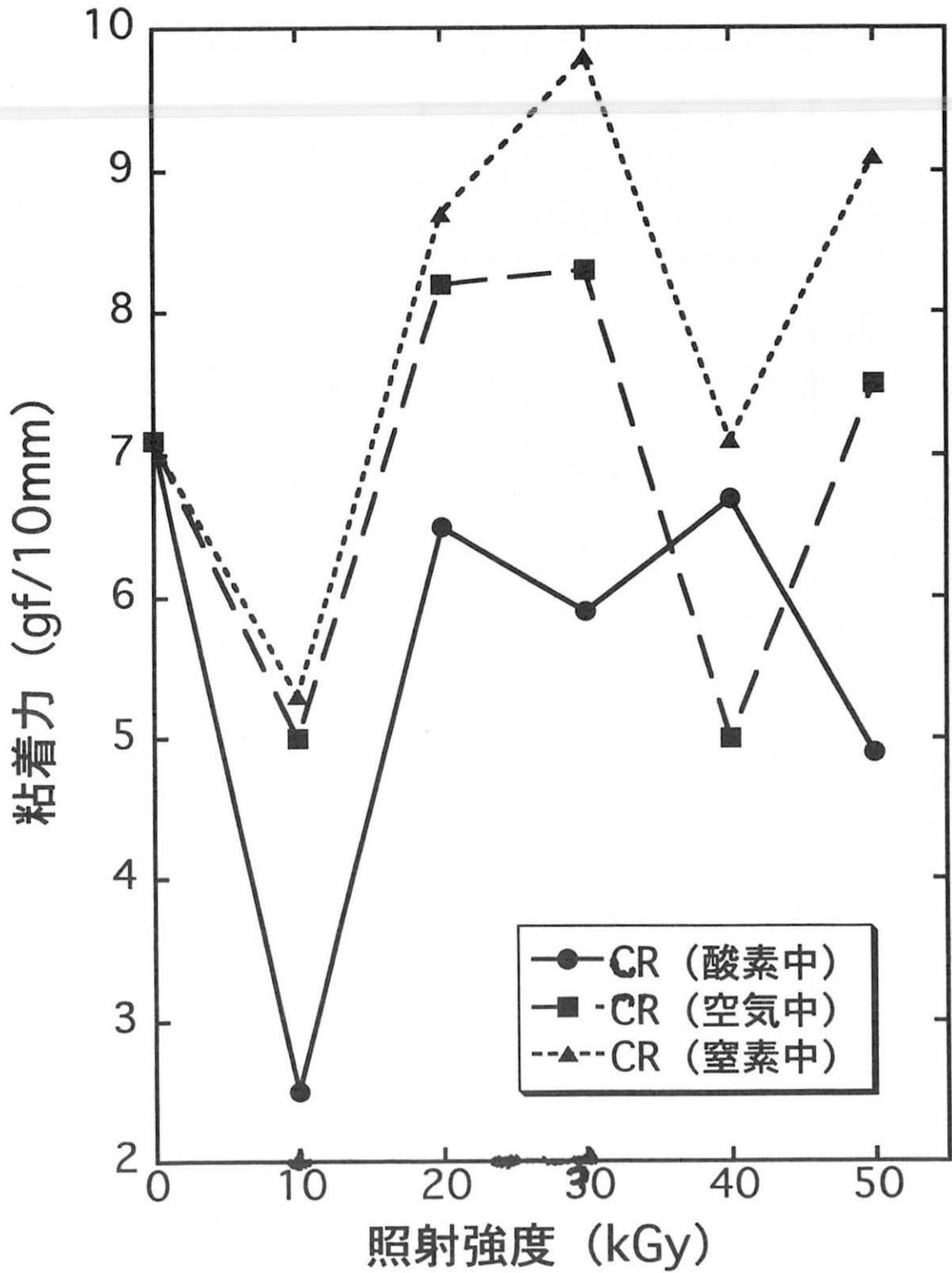


図 6 CRのT形剥離試験

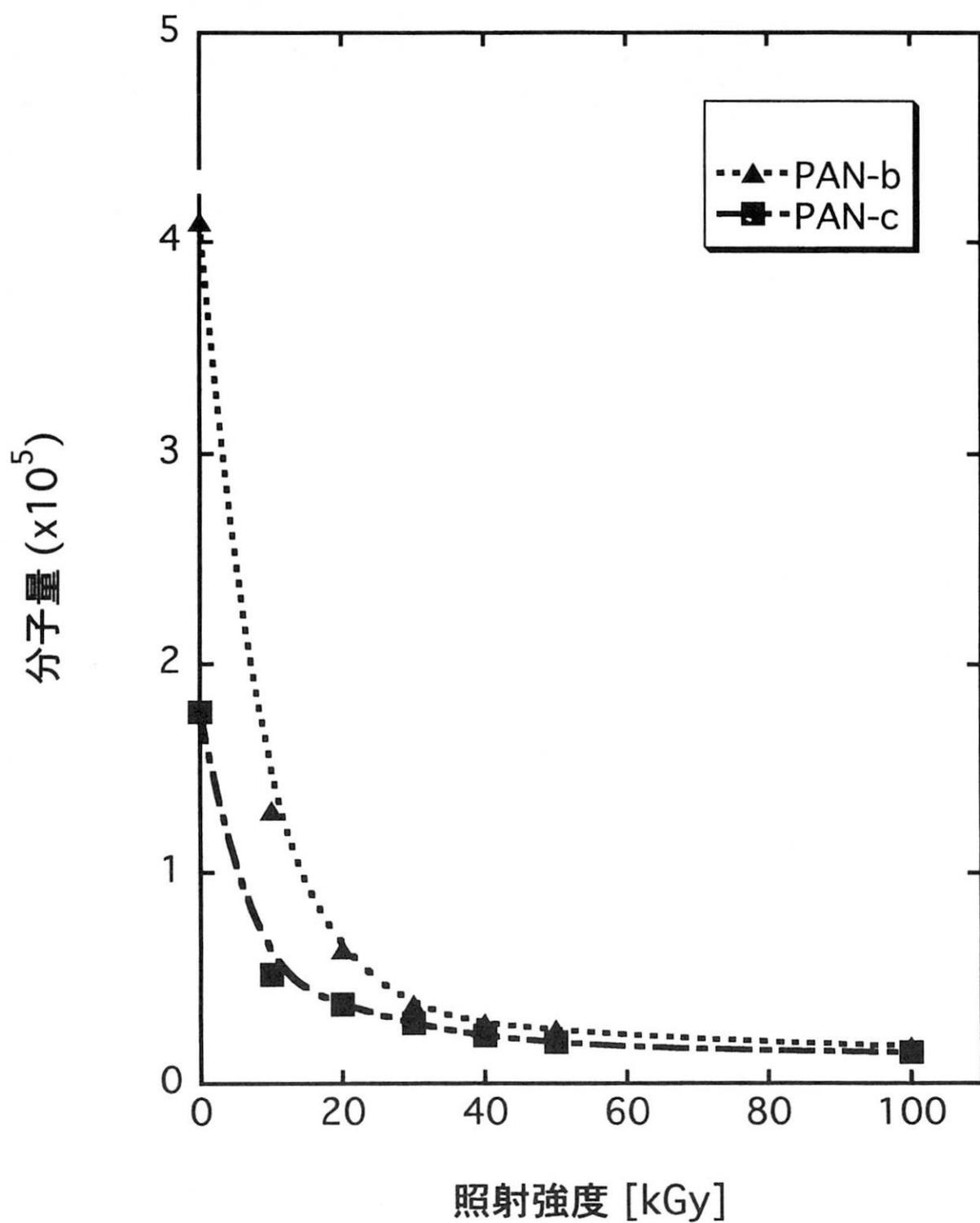


図 7 固相状態への γ 線照射による分子量変化

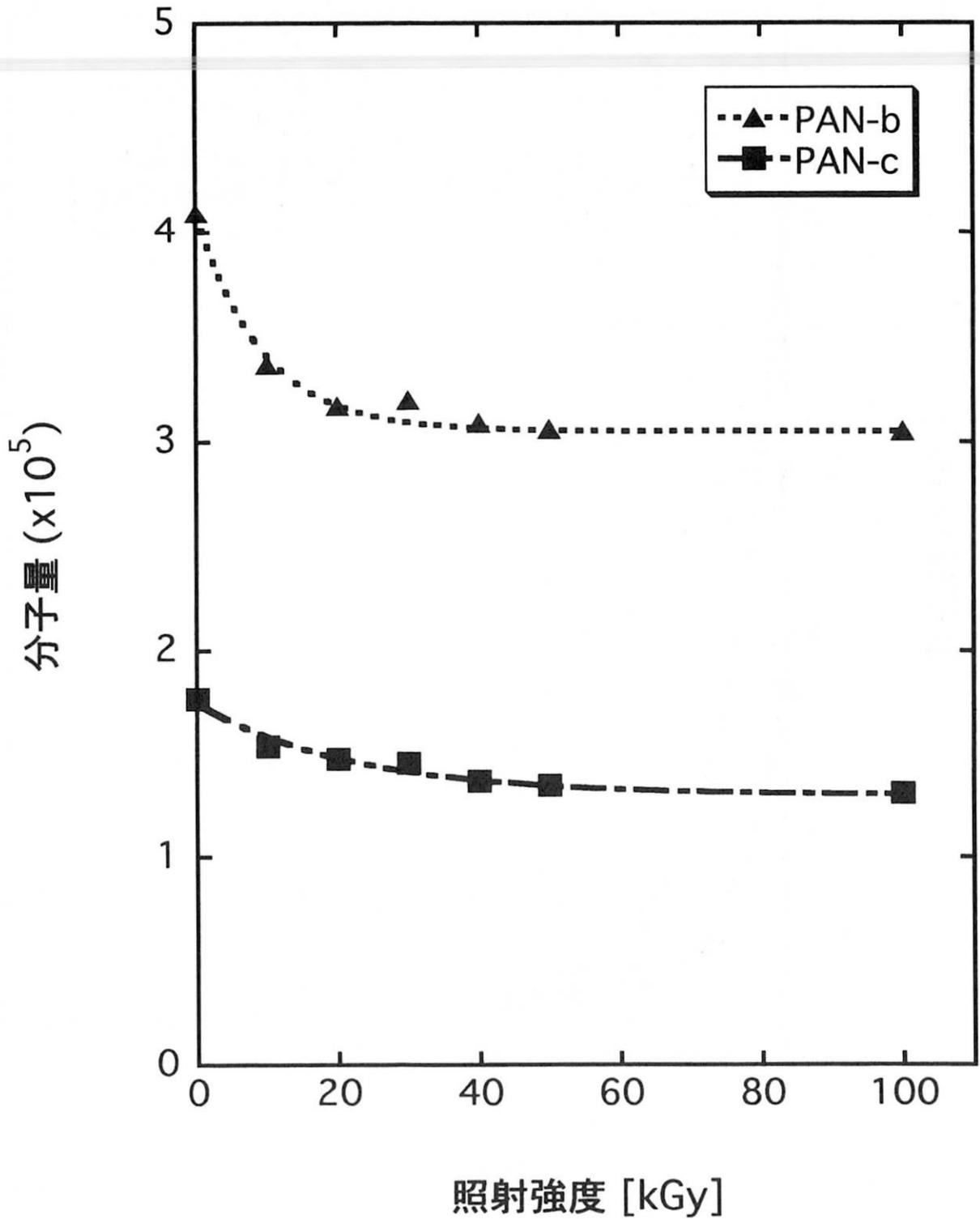


図 8 固相状態への電子線照射による分子量変化

No.	File	Sample Name	Gate	Total Counts
A	sample0140	SAMPLE0140	10 sec	298550
B	sample1014	SAMPLE1040	10 sec	244359
C	sample3714	SAMPLE3740	10 sec	209402
D	sample8614	SAMPLE8640	10 sec	256856
E				

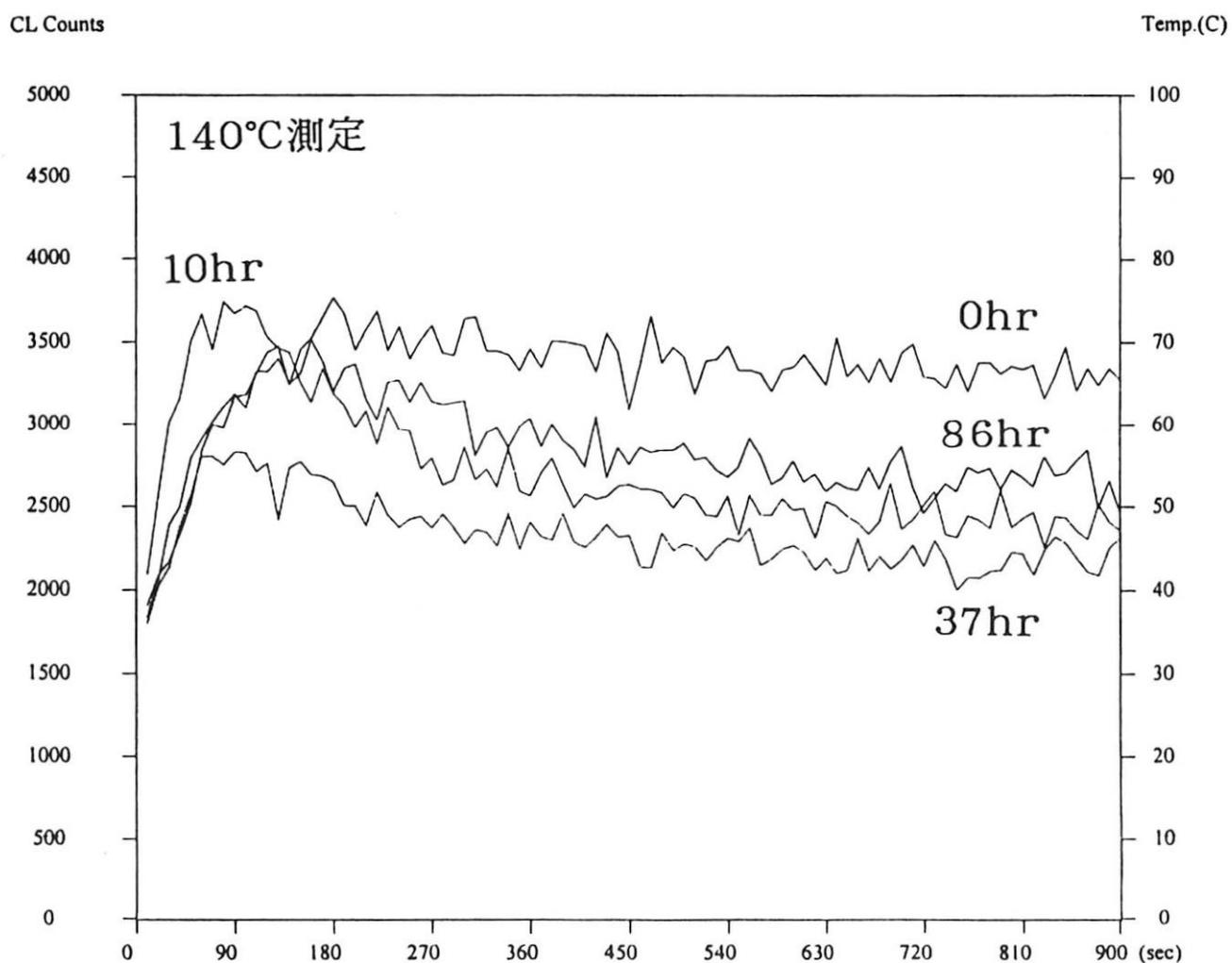


図9 UV照射時間を変えたゴム試料からの化学発光強度の比較

No.	File	Sample Name	Gate	Total Counts
A	sample 0 i	sample 0 inO2	10 sec	162515
B	sample 10	sample 10 inO2	10 sec	166604
C	sample 37	sample 37 inO2	10 sec	162061
D	sample 86	sample 86 inO2	10 sec	177951
E	sample S	sample S.I.E inO2	10 sec	885177

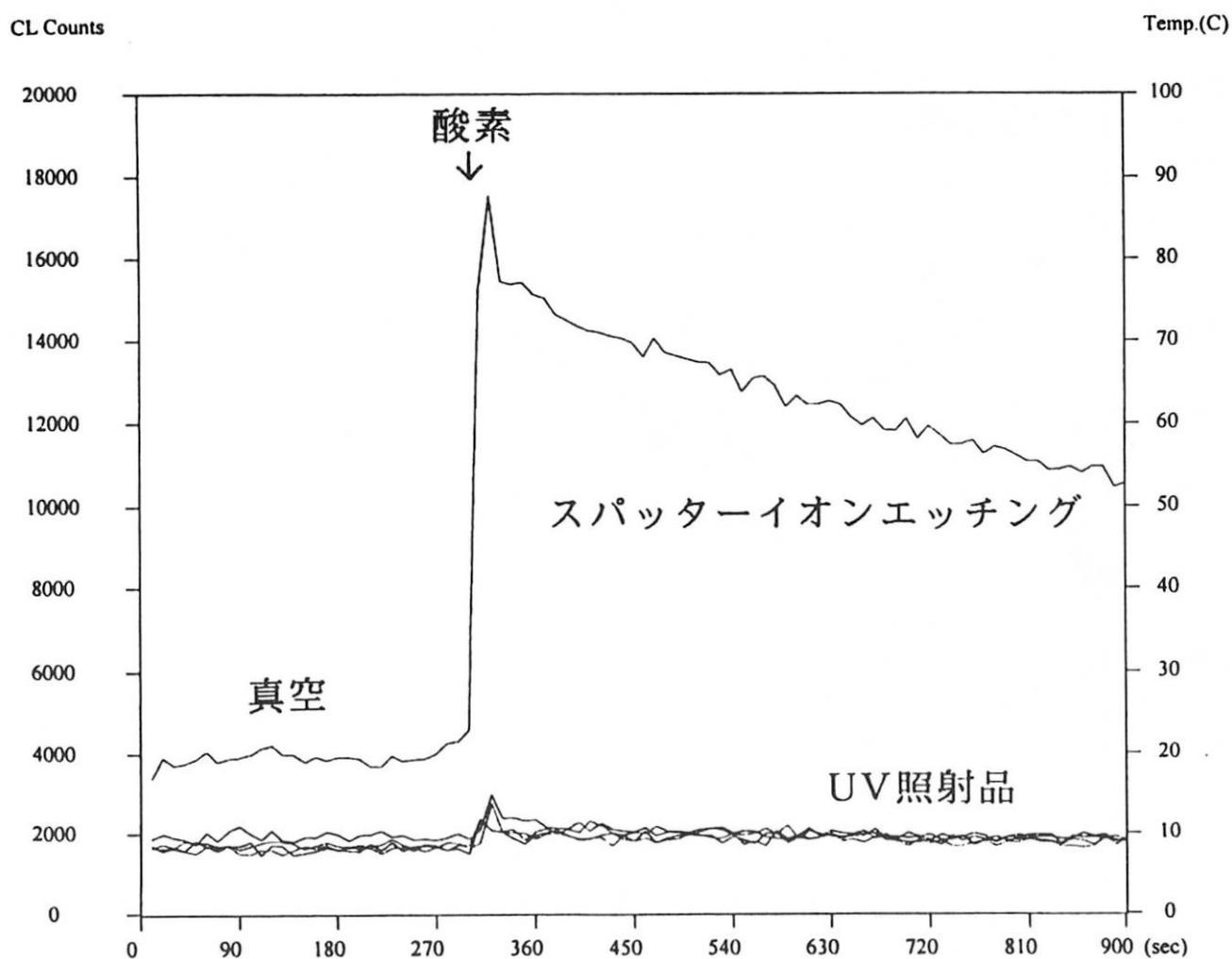


図10 UV照射およびイオンエッチング試料の酸素導入に伴う発光特性の比較

放射線化学における励起ラジカルの解離

大阪府立大学総合科学部 早川滋雄、高橋光人、原田謙吾、田口和成、渡邊信明

日本原子力研究所 高崎研究所 荒川和夫、森下憲雄

Dissociation of Excited Radicals in Radiation Chemistry

Shigeo Hayakawa, Mituhito Takahashi, Kengo Harada, Kazunari Taguchi, Nobuaki Watanabe.

College of Integrated Arts and Sciences, Osaka Prefecture University.

Kazuo Arakawa, Norio Morishita.

Takasaki radiation chemistry Research Establishment, JAERI.

1. Introduction

Vinylidene is the simplest unsaturated carbene, and it plays an important role as an intermediate in many chemical reactions. Vinylidene and acetylene are the simplest isomers among hydrocarbons. The isomerization between the vinylidene and the acetylene has been the subject of numerous experimental and theoretical investigations. Experimental and theoretical studies agree well for vinylidene anions and radicals, as reviewed by Ervin et al.[1] The singlet state of vinylidene radical easily isomerizes to acetylene; however, its triplet state has high activation barrier and does not isomerize to acetylene unless additional energy is provided. The electron affinity of acetylene is negative and stable acetylene anion does not exist. Vinylidene anion exists in the metastable state with a long lifetime, but it does not isomerize to acetylene anion.

In this work, we implemented the methodology of our charge inversion mass spectrometry, and proved definitively the existence of the long-lived vinylidene radical cation using acetylene cation and $C_2H_2^+$ ion obtained from vinylidene chloride (CH_2CCl_2) by electron impact ionization. Our observations are based on spectral differences

that account more than 10% abundance in the total peak intensity for both isomeric ions.

2. Experimental

Charge inversion mass spectrometry was performed using an MS/MS instrument.[2] The instrument utilizes a Hitachi M80B double-focusing mass spectrometer as MS-I to mass-separate precursor ions and a cylindrical electrostatic analyzer as MS-II to mass-analyze secondary ions. A 3 cm long thermally controlled target chamber was located between the two analyzers. The housing in which the target chamber was installed was evacuated by differential pumping. The detector was a 10 keV post-acceleration secondary electron multiplier which can detect both positive and negative ions upon application of a suitable

For CAD spectra, a rare gas target was introduced into the target chamber via a variable leak valve. After positive precursor ions were monitored by the detector, CAD spectra were measured by scanning MS-II. For charge inversion spectra, alkali metal vapor was introduced into the target chamber via a ball valve by heating a reservoir containing the alkali metal. Neutralization, dissociation and anionization took place in the target chamber filled

with alkali metal targets. After positive precursor ions were monitored by the detector, the polarities of MS-II and the detector were changed. Under these conditions, charge inversion spectra of negative ions were measured by scanning MS-II.

3. Results and Discussion

Figure 1a and 1b shows the charge inversion spectra measured using K target for $C_2H_2^+$ isomeric cations obtained from acetylene and vinylidene chloride (CH_2CCl_2) by electron impact, respectively. In both of the spectra, the peaks associated with $C_2H_n^-$ ($n=0,1$) ($m/z=24,25$) resulting from loss of hydrogen atoms are predominant, whereas the peaks associated with CH_n^- ($n=0-2$) ($m/z=12-14$) resulting from C-C bond cleavage are insignificant. Non-dissociative $C_2H_2^-$ ions were detected in neither spectra. The difference between the acetylene spectrum and the vinylidene chloride spectrum is clear in the relative intensity of the C_2^- peak to the C_2H^- peak, as seen

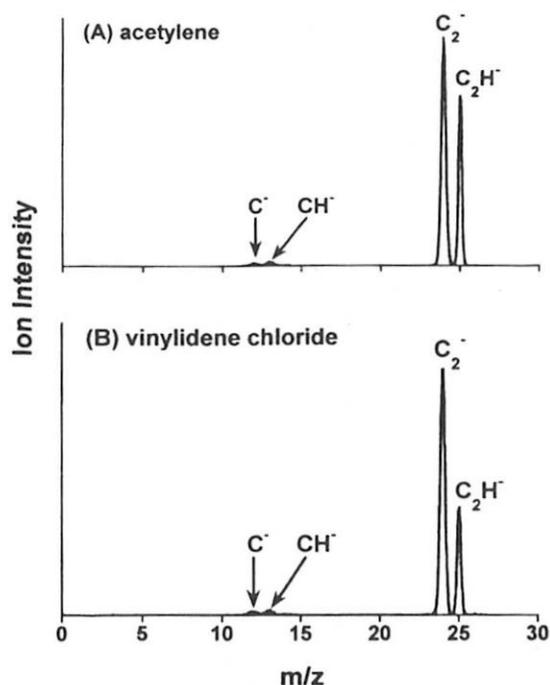


Fig.1. Charge inversion mass spectra of $C_2H_2^+$ ions obtained by electron impact on acetylene (a) and vinylidene chloride (b). Target was K and the collision energy was 3 keV.

in Fig.1. With an experimental error of less than 1%, the observed abundance of the C_2H^- peak is 36% and 25% of the total ion intensity in the acetylene spectrum and the vinylidene chloride spectrum, respectively.

Acetylene cation of the $X^1\Sigma_g^+$ ground state is the lowest energy $C_2H_2^+$ isomer, whose structure is closely coincident with the structure obtained from Franck-Condon transition. Most of the $C_2H_2^+$ cations obtained by electron impact from acetylene must be the acetylene cation of the $X^1\Sigma_g^+$ ground state which retains the structure of the parent molecule. The above mentioned clear difference in the charge inversion spectra between acetylene and vinylidene chloride indicated that $C_2H_2^+$ ion obtained from vinylidene chloride should not be the acetylene cation but the vinylidene cation.

Sülzle and Schwartz confirmed the findings that the charge reversed CID spectra of vinylidene anion are distinctly different from those of ionized acetylene.[3] They indicated that these differences were structure characteristic because peaks at $m/z = 12$ (C^-) and $m/z = 14$ (CH_2^-) were intense in vinylidene anion spectra while the peak at $m/z = 13$ (CH^-) was intense in acetylene cation spectra. They also found characteristic difference in neutralization-reionization mass spectra (NRMS). The difference in NRMS showed that the structure of neutral C_2H_2 isomer was different and vinylidene radical [$CH_2=C\cdot$] existed as a stable species. Moreover, they measured the different CID spectra of $C_2H_2^+$ ions obtained from neutral $CH_2=C\cdot$ radical and from neutral HCCH. These results indicated that $C_2H_2^+$ ions were able to have two isomeric structures and vinylidene radical cation existed as a stable species. They also mentioned that the $m/z = 24,25$ mass region in these CID spectra was not indicative of structure between vinylidene and acetylene. Although the difference in the $m/z = 12-14$ mass region was clear between isomers, the sum of intensities of all fragments in this mass region was much smaller than that in the $m/z = 24, 25$ mass region, while they did not show numerical data of relative intensity for these CID spectra. As Baker indicated, the observed

CID spectra for postulated vinylidene radical cation may actually be due to a mixture of HCCH^+ and $^{13}\text{CCH}^+$. [4]

The charge inversion spectra which were measured under the same conditions at mass number 25 (A) and 26 (B) for vinylidene radical cation for K target are shown in Fig.2. Sharp peak at $m/z=25$ on Fig.2 (A) is due to non-fragmented C_2H^+ ions formed by double electron transfer in one collision from C_2H_2^+ ions. 2% of precursor ions of mass number 25 influences the spectra of mass number 26 as $^{13}\text{CCH}^+$. The peak height of $^{13}\text{CC}^+$ generated from $^{13}\text{CCH}^+$ is 2.6% of that of CCH^+ peak from C_2H_2^+ . It was found that $^{13}\text{CCH}^+$ has hardly an influence on the spectrum from $\text{CH}_2=\text{C}^+$. The 0.9 % of the influence due to $^{13}\text{CCH}^+$ for acetylene cation is less than that for vinylidene radical cation. Difference of abundances in the result on charge inversion mass spectra between the acetylene ions and the vinylidene ions for K target is more than 10% of the total ions. This large difference indicates that vinylidene cation [$\text{CH}_2=\text{C}^+$] is different from acetylene cation [HCCH^+].

For discussing the influence of the internal energy, the

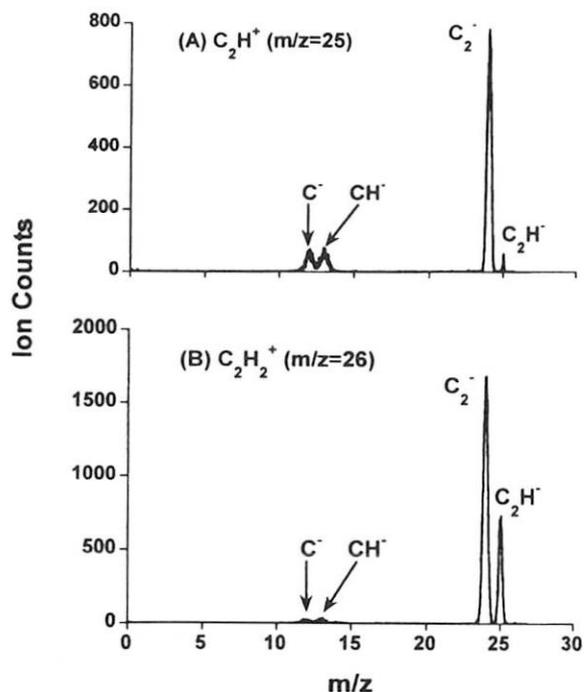


Fig.2. Charge inversion mass spectra of C_2H^+ (a) and C_2H_2^+ (b) obtained from vinylidene chloride.

charge inversion mass spectra using Cs target were measured. The relative intensity of C_2H^+ peak to C_2^- peak in the charge inversion spectra of C_2H_2^+ precursors ions with Cs target were 8.0% for acetylene and 4.3% for vinylidene chloride, respectively. These data were also corrected for influence due to $^{13}\text{CCH}^+$ ions. The ratios of the acetylene cations to the vinylidene cations in the relative intensities of C_2H^+ peak to C_2^- peak were 1.9 and 1.7 for Cs target and K target, respectively. As evident from these ratios, the clear difference between acetylene cation and vinylidene cation were found for both Cs and K targets. Since the temporary neutrals which dissociated spontaneously into neutral fragments were formed by near-resonant neutralization, the temporary neutrals were estimated to have different internal energies depending on ionization energies of the targets. This difference of the ratios independent of internal energies indicated that the difference of the charge inversion mass spectra were due to the structure of the precursor ions. From these differences for both targets, there is no doubt that vinylidene cation [$\text{CH}_2=\text{C}^+$] existed as a stable species.

Excited states of vinylidene radical cations were reported by ab-initio calculations. $^2\text{B}_1$ is a ground state of the vinylidene radical cation. $^2\text{A}_1$ and $^4\text{A}_2$ states are approximately 0.2 eV and 1.1-1.3 eV higher than the ground state, respectively. The formation of the $^2\text{B}_1$ state of vinylidene radical cation from the $^3\text{B}_2$ ground state of vinylidene radical is not a Koopman's transition. The barrier of the isomerization from $^2\text{A}_1$ state of vinylidene radical cation to the acetylene cation is as small as 0.2 eV. Though the energetically lowest-lying Koopman's transition yields the $^2\text{A}_1$ state of vinylidene radical cation, the $^2\text{A}_1$ state of vinylidene radical cation may easily isomerize to acetylene cation. Frenking concluded that the experimentally observed long-living vinylidene cation in NRMS is probably the $^4\text{A}_2$ state, which has a high isomerization barrier. [5] In our experiment, vinylidene radical cation is obtained through 2Cl elimination by electron impact of $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$.

Since this is not a one electron process, it does not have the restrictions of the Koopman's transition. It is presumed that the primary $C_2H_2^+$ cation obtained by electron impact of $CH_2=CCl_2$ is probably the 2B_1 ground state of the vinylidene radical cation.

4. Future Prospect

In our three years term project, differentiation and dissociation mechanism of acetylene and vinylidene have been investigated. Charge inversion mass spectrometry using alkali metal targets was found to provide a much clearer differentiation between the isomeric unsaturated hydrocarbons than CAD. Our future plans are as follows;

- 1) Because the charge inversion mass spectrometry can apply not only molecular ions but also radical ions, investigation for radical ions will give the new insight for dissociation mechanism of radicals.
- 2) Internal energy distribution of excited neutrals can be investigated using thermometer molecules.
- 3) Experiment using deuterium labeled ions will provide precise information of dissociation mechanism.
- 4) Differentiation of Isomeric precursors of environmental pollutants will be tried by the charge inversion mass spectrometry

References

- [1] K.M.Ervin, J.Ho, and W.C.Lineverger, *J.Chem.Phys.* **91** (1989) 5974.
- [2] S.Hayakawa, H.Endoh, K.Arakawa, N.Morishita, and T.Sugiura, *Int.J.Mass Spectrom.Ion Processes*, **151** (1995) 89.
- [3] D.Sülzle and H.Schwartz, *Chem.Phys.Lett.*, **156** (1989) 397.
- [4] J.Baker, *Chem.Phys.Lett.*, **159** (1989) 447.
- [5] G.Frenking, *Int.J.Mass Spectrom.Ion Processes*, **151** (1995) 89.

Publications

1. S.Hayakawa, M.Takahashi, K.Arakawa, and N. Morishita, "Definitive evidence for the existence of a long-lived vinylidene radicalcation, $H_2C=C^+$ ", *J.Chem. Phys.*, **110**, (1999) 2745-2748.
2. S.Hayakawa, K.Harada, K.Arakawa, and N. Morishita, "Study of the dissociation of neutral intermediates using charge inversion mass spectrometry", *J.Chem.Phys.*, **112**, (2000) 8432-8435.

Presentations

1. 早川滋雄、高橋光人、原田謙吾、荒川和夫、森下憲雄、「 C_2H_2 および C_2H_4 からの H_2 の脱離機構」第46回1998年質量分析総合討論会(1998、高崎)
2. 原田謙吾、早川滋雄、高橋光人、荒川和夫、森下憲雄、「中性化解離における内部エネルギー分布の研究」第46回質量分析総合討論会(1998、高崎)
3. 早川滋雄、原田謙吾、荒川和夫、森下憲雄、「イオンと中性種の解離の相違」第47回1999年質量分析総合討論会(1999、吹田)
4. Shigeo Hayakawa, Kengo Harada, Kazuo Arakawa, and Norio Morishita, "Importance of the existence of near-resonant state in electron transfer", 21th International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions (Sendai, Japan, 1999)
5. 早川滋雄、田口和成、荒川和夫、森下憲雄、「電荷逆転質量分析法によるo-,m-,p-位置異性体の明確な識別」第48回1999年質量分析総合討論会(2000、名古屋)
6. 渡邊信明、早川滋雄、荒川和夫、森下憲雄、「電荷逆転質量分析法による励起中性メタノールからの水素脱離における運動エネルギー放出」第48回1999年質量分析総合討論会(2000、名古屋)

生物に対する放射線効果

総括責任者 篠原邦夫（東京大学大学院医学系研究科）

本グループの本年度の研究成果は、いずれも医学応用に関連する研究で、3件の研究課題の成果報告書が提出された。この3件は中性子を利用している点以外には共通点が見られないが、いずれも今後の発展が期待される継続課題である。

中性子捕捉療法とは、癌にホウ素化合物を選択的に集積させ、中性子によるホウ素の放射化で、二次的に放出される局所的な α 線照射を癌治療に利用する方法である。これまで、熱中性子を利用してその開発研究が進められてきたが、ここでは、中性子の飛程の大きい熱外中性子の利用を目的とする「熱外中性子を用いた中性子捕捉療法のための基礎的・臨床的研究」が進められた。本研究では、JRR-4の中性子源の評価とその臨床研究として、5人の脳腫瘍患者に対するI/II相試験が実施された。試験は、手術により腫瘍を除去した後熱中性子と熱外中性子の混合ビーム（TNB-I）を術中照射して行われた。現在3から9か月の経過観察中であるが、再発も見られず、良好な結果を得ている。

「原子炉生産短半減期核種による放射性医薬品の製造法の確立」では、骨集積性が高い医薬品の開発を試みている。本研究では、医薬品として $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ を製造し、マウスへ投与して、骨集積性を検討した。骨集積性が良く知られている $^{99\text{m}}\text{Tc-MDP}$ による結果と比較したところ、大腿骨及び頭頂骨への取込率は、 $^{99\text{m}}\text{Tc-MDP}$ よりもやや低いが、各臓器と大腿骨との取込比率で見ると、 $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ の取込比率ははるかに高く、骨腫瘍への選択的照射の効率が期待される標識化合物の開発に成功した。なお、本標識化合物は合成も容易で、かつ放射化学的に非常に安定であった。

「イオン注入法による放射活性ステントの開発と動脈再狭窄予防への応用」では、 ^{133}Xe を注入したステント（網目状の金属の筒を病変部位で拡張して留置し、血管の内腔を確保するために用いる鑄型）の開発とその応用を検討している。動脈の狭窄性病変を拡張・治療する血管形成術においては、治療後高い頻度で血管平滑筋の反応性増殖による再狭窄が見られる。この再狭窄の予防を目的として放射活性を持ったステントを開発し、動物実験でその効果を検討している。すなわち、少量の ^{133}Xe をイオン注入して作成したステンレス製の放射活性ステントを、家兎の腹部動脈に留置したところ、血管平滑筋の増殖抑制効果が見られた。今後は、ステントの密封線源化、断端に高線量をもつステントの開発を計画しており、実用化への発展が期待される。

熱外中性子を用いた中性子捕捉療法のための基礎的・臨床的研究

Basic and Clinical Studies for Application of Epithermal Neutron Beam for Neutron Capture Therapy

筑波大学臨床医学系脳神経外科 能勢忠男、松村 明、山本哲哉、柴田 靖、吉田文代、阿久津博義、
安田 貢、松下 明、中井 啓、山田 隆、高野晋吾、
同麻酔科 水谷太郎、高橋 宏、豊岡秀訓
同放射線科 大原 潔
日本原子力研究所研究炉利用課 山本和喜、熊田博明、鳥居義也
国立香川小児病院 中川義信
京都大学原子炉実験所 小野公二

T. Nose¹, A. Matsumura¹, T. Yamamoto¹, Y. Shibata¹, H. Akutsu¹, S. Yasuda¹, A. Matsushita¹, K. Nakai¹, T. Yamada¹, S. Takano¹, T. Mizutani², H. Takahashi², H. Toyooka², K. Yamamoto⁴, H. Kumada⁴, Y. Torii⁴, K. Ohara³, Y. Nakagawa⁵, K. Ono⁶,

Department of Neurosurgery¹, Anesthesiology² and Radiation Oncology³, University of Tsukuba, Japan Atomic Energy Research Institute⁴, National Kagawa Children's Hospital⁵, Kyoto University Research Reactor Institute⁶, Japan

1. OBJECTIVE OF THE PROJECT

The purpose of this study was to develop a new system for boron neutron capture therapy at JRR-4.

JRR-4 is a newly developed research reactor which can provide thermal beam (Thermal beam mode II: TNB-II), mixed thermal and epithermal beam (Thermal beam mode I: TNB-I) and epithermal beam (Epithermal beam mode: ENB).

By using this facility, basic physical and biological character of each beam mode should be obtained. Based on these data, clinical trial was initiated.

Other related projects, such as boron concentration measurement, development of dose planning system and patient positioning system is under development.

2. BASIC RADIOBIOLOGICAL STUDY OF VARIOUS NEUTRON MODES AT JRR-4

2.1. INTRODUCTION

In 1998, a medical irradiation facility including exclusive hospital-type operating room for intraoperative BNCT (IOBNCT) was installed in Japan Research Reactor No.4 (JRR-4) which simultaneously became capable of epithermal (epithermal neutron beam mode: ENB) and mixed thermal-epithermal (thermal neutron beam mode I: TNB-I) beams in addition to pure thermal beam. In this study, in-phantom characteristics of ENB, TNB-I and epithermal beam of Kyoto University Research Reactor (KUR) were evaluated in combination with clonogenic cell survival assay and dosimetry.

2.2. MATERIAL AND METHODS

Irradiations of cells and dosimeters were carried out in a 186 mm-diameter cylinder polymethyl-methacrylate (PMMA) phantom filled with distilled water using ENB, TNB-I (Table1), and KUR epithermal beam. Activation of gold wires and foils were counted with a simultaneous β - γ coincidence counting device (γ detector: 3 x 3 in NaI (TI) scintillator, β detector: 2 x 0.118 in plastic scintillator) then thermal neutron fluence was calculated by foil activation method. Gamma ray dose was measured with thermoluminescent dosimeter (TLD) covered with quartz glass (Panasonic 170LS). V79 cells in exponential cell growth were preincubated for 1h in Modified Eagle's Medium (Sigma Chemical Co.), supplemented with 10% fetal bovine serum with ($5 \mu\text{g}^{10}\text{B/ml}$) or without boric acid. A 384-well plate was filled with conditioned medium and cells in suspension, and followed by irradiation with each neutron beam for the colony formation assay. Thermal neutron fluence for each beam was aimed to be $2.5\text{E}+12 \text{ cm}^{-2}$ in the maximum value. Both the cell survival assay and dosimetry were repeated at least three times.

The clonogenic cell survival data were analyzed to estimate effective dose of radiation components under the following assumptions:(a) Total response of the irradiated cells are derived from B-10 dose from $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$, gamma dose, nitrogen (N) dose from $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$, fast neutron dose from $^1\text{H}(n, n')\text{p}$ and expressed as multiplication of independent response from each

radiation component. (b) The responses of cells to gamma photons derived from neutron irradiation and from a ^{137}Cs unit are identical^{1,2}.

2.3. RESULTS AND DISCUSSION

Depth-response of irradiated cells to ENB showed U-shape regardless of with or without ^{10}B , while those to TNB-I was linear. With ^{10}B , ENB was less effective than TNB-I beneath the phantom surface, and was more effective at 10 mm or deeper. Without ^{10}B , there was no great difference in cell survival between ENB and TNB-I (Fig.1). The neutron fluence for ENB and TNB-I reached the maximum level at a depth of approximately 20 and 8 mm, respectively. The maximum thermal neutron flux for ENB and TNB-I were 1.13 and $1.61\text{E}+9\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}\text{MW}^{-1}$, respectively. The maximum gamma doses rate for ENB and TNB-I were 3.51 and $5.03\text{ Gy h}^{-1}\text{MW}^{-1}$, respectively (Fig.2).

Irradiation with and without ^{10}B for ENB was less effective than that of KUR epithermal beam. Difference between the cell survival in these beams tended to be prominent as close to the phantom surface. KUR epithermal beam showed linear depth-response when irradiation was performed without ^{10}B . (Fig.1). Contrary to the results of cell surviving data, only a minor difference was seen in thermal neutron fluence and gamma ray dose in both beams (Fig.2).

The effective dose estimation was shown in Fig.3. The maximum value of B-10 dose for ENB and TNB-I were near level of approximately 2.0 Gy-Eq , respectively. Difference in total dose at deep portion between ENB and TNB-I mainly comprised of B-10 dose and gamma dose. Both total and background doses of ENB were less than those of KUR epithermal beam based on the less N plus fast neutron dose compared to KUR epithermal beam. Difference in this dose was prominent especially at 0 to 10mm depth suggesting the relatively less contamination of exponentially decaying fast neutron in ENB. These data agree with rather thermalized feature of ENB in free beam data whereby fast neutron contamination per epithermal neutron is $3.1\text{E}-11\text{ cGy-n}^{-1}\text{cm}^{-2}$ compared to epithermal beams at HFR or BMRR³. For facilitating neutron penetration to deep-seated lesion, skin reflection and craniotomy are accompanied to the usage of "void" within the post-surgical cavity in the current procedure of IOBNCT with mixed thermal-epithermal beam.

In conclusion, ENB can compensate for relative insufficient delivery of thermal neutrons in deep-seated lesion minimizing excessive fast neutron dose at the phantom surface. Based on such characteristics of ENB, further investigation should focus on the clinical dose

simulation for the application of ENB to IOBNCT.

2.4. REFERENCES

1. Bond VP, Laster BH and Wielopolski L, *Radiat Res*, 141 (1995) 287-293.
2. Coderre JA, Makar MS, et al., *Int J Radiat Oncol Biol Phys*, 28 (1993) 1121-1129.
3. Liu HB, Brugger RM, et al., *Int J Radiat Oncol Biol Phys*, 28 (1994) 1149-1156.

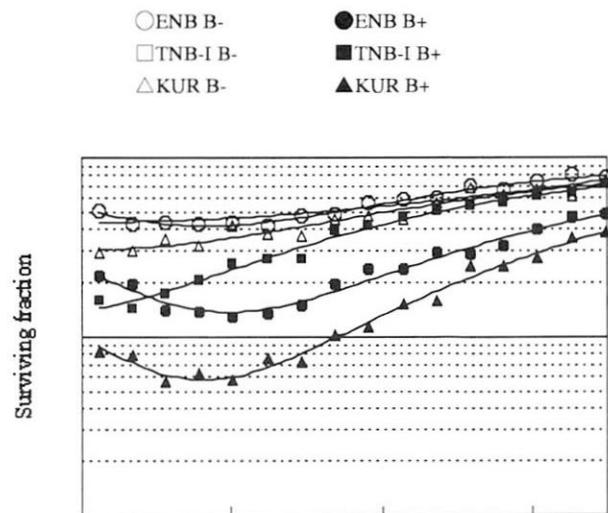


Fig.1 Depth-response curve of cells irradiated with ENB, TNB-I and KUR epithermal beam

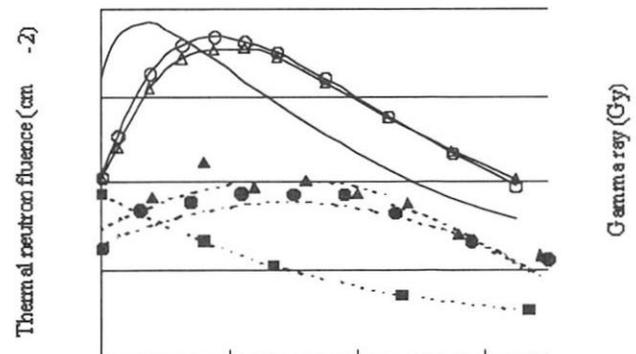


Fig.2 Thermal neutron fluence and gamma dose distribution for ENB(\circ , \bullet), TNB-I(\triangle , \blacktriangle) and KUR(\square , \blacksquare) epithermal beam

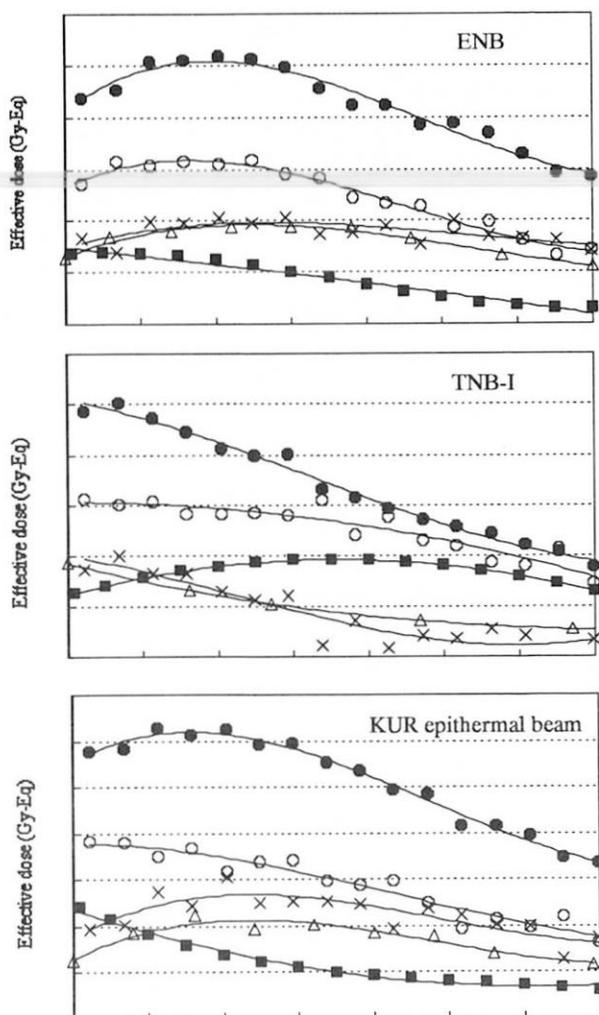


Fig.3 Estimated dose of each radiation component (●: Total dose, ○: Background dose, ×: B-10 dose, △: Gamma dose, ■: N plus fast neutron dose) for ENB (upper), TNB-I (middle) and KUR epithermal beam (lower).

3. PHASE I/II STUDY OF INTRAOPERATIVE BORON NEUTRON CAPTURE THERAPY USING MIXED THERMAL AND EPITHERMAL BEAM AT JRR-4

3.1. INTRODUCTION

Boron neutron capture therapy (BNCT) is a bimodal therapy, which induce an irradiation damage to the tumor cells incorporating boron compounds. In the past, BNCT using pure thermal neutron has been applied to over 130 patients in Japan (1). The clinical results were favorable in glioblastoma patients within 4 cm from the surface (2,3), but not better than conventional therapy (4) in patients with deeper region (3). Therefore, epithermal neutron has been developed in several institutions in the

world (5,6) as well as in Japan. At JAERI, the JRR-4 was rebuilt to a research reactor which can provide pure thermal neutron beam (thermal mode II: TNB-II), mixed thermal-epithermal neutron beam (thermal mode I: TNB-I) and epithermal neutron beam (ENB). The usage of epithermal neutron can improve the thermal neutron distribution in the deeper region, which may result in better therapeutic efficacy of BNCT. After having obtained the basic beam performance data, we have initiated a clinical trial using TNB-I as a neutron source of IOBNCT. Although, the follow up period is short and the patient number treated is small, the design of the clinical trial (7) and the current preliminary results including the survival and complications will be discussed.

3.2. MATERIAL AND METHODS

Since October 1999, a new BNCT trial has been started at JRR-4 medical irradiation facility using TNB-I with intraoperative neutron irradiation. For the intraoperative radiation therapy, a fully equipped operating room, cardiorespiratory monitor and anesthetic apparatus have been installed. For patient care during BNCT, a remote anesthetic system and cardiorespiratory monitoring have been developed and applied to the patients.

Until May 2000, five patients were entered to this clinical trial. The histological diagnosis was 3 glioblastomas (grade4) and 2 anaplastic astrocytomas (grade3). There were 1 male and 4 female and the age ranged from 20 to 66 years old (mean 45.4). The tumor was nearly totally removed in 2 cases and subtotal in 3 case.

Since, the safety margin is not yet determined by using the TNB-I, a phase I/II trial has been designed to determine the safety of IOBNCT using TNB-I. Because the dose planning system has not been completed at JAERI yet, the maximum dose at the brain surface was obtained from the measurement of gold wire, which was withdrawn from the operative field 15 min. after reaching the steady power of the nuclear reactor.

The dose was calculated based on the vascular dose, which multiplies 0.32 as a weighting factor to the dose calculated from the thermal neutron fluence and the blood boron concentration. The peak $B(n,\alpha)$ dose was planned to 10.4Gy in normal brain the first group and dose escalation of 10% up to 13Gy is planned (n=3, for each dose) when no serious side effect is seen.

At the first tumor debulking operation, the patients were given 1 g BSH dissolved in 100ml drip infusion bottle 13 hours before the tumor debulking procedure and the

blood samples were collected according to the planned time schedule. This data is used as a reference to calculate the blood boron concentration during the BNCT. The tumor sample is also obtained and maintained for boron concentration analysis.

For IOBNCT, the patients were given 100mg/kg Sodium Borocaptate (BSH) 13 hours prior to expected irradiation starting time. BSH was dissolved in 500 ml drip infusion bottle and was given intravenously for 1 hour. During the infusion, the occurrence of an allergic reaction and other adverse effects were observed.

On the day of BNCT, patients were transferred to JRR-4 and an open craniotomy under general anesthesia was performed. The irradiation angle relative to the beam port and patient's position were previously planned using simple simulation panel and phantom head based on the postoperative 3 dimensional MRI.

The irradiation time is calculated from the estimated blood boron concentration, which uses the decay curve of the 1g BSH study and the blood boron concentration directly prior to the start of neutron irradiation. The mean boron concentration during the irradiation time was used for dose calculation.

3.3. RESULTS AND DISCUSSION

All patients are alive within the observation period from 3 to 9 months after BNCT without obvious tumor recurrence (Fig.1).

The peak $B(n,\alpha)$ dose calculated from the withdrawn gold wire and prompt gamma analysis during the irradiation ranged from 9.8 to 11.4 (mean 10.5 ± 0.58 Gy) as vascular dose of the normal brain.

In all patients, post BNCT chemotherapy was given. The protocol for chemotherapy were either ACNU + interferon or combination of ACNU, Procarbazine, Vincristine+ interferon. Follow up MRI was taken every one to two months after BNCT.

There has been one case of radiation injury that received higher dose due to the shift of the peak fluence in the margin of the target area. In other two cases, mild transient neurological damages (cranial nerve palsy in 1 case and dysarthria in 1 case) were observed. All patients, except one case are ambulant performing full activity of daily life.

From our very limited and preliminary results of IOBNCT using TNB-I, we have observed radiation effect by means of BNCT in all patients. The protocol seems to be optimal if the planned dose is kept. However, due to some technical issues, we feel that careful dose escalation should be planned because of the stronger penetrance of neutron in TNB-I and occurrence of

secondary gamma in comparison to pure thermal beam mode, which has been used at JRR-2 (7). The development of the treatment planning system linked to IOBNCT is also essential in improving the clinical trial of TNB-I and ENB in the future.

In conclusions, IOBNCT using TNB-I is an effective treatment modality against malignant gliomas. Future clinical application of ENB with IOBNCT may be superior to TNB-I due to the homogeneous and better penetration of thermalized neutron around the tumor cavity (Yamamoto, in preparation). The advantage of IOBNCT is that it can provide higher treatment dose to the lesion due to the skin reflection and void effect as compared to external irradiation of ENB(5,6).

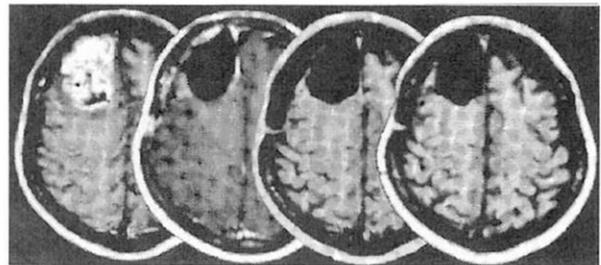


Fig.1: Pre and post BNCT MRI in a patient of glioblastoma of the right frontal lobe. Left: Preoperative MRI, second image from left: MRI just before BNCT and the remaining images are follow up MRI post-BNCT demonstrating no residual or recurrent tumor at the time of examination up to 7months.

3.4. REFERENCES

1. Hatanaka H, Nakagawa Y: Clinical Results of Long- surviving Brain Tumor Patients Who Underwent Boron Neutron Capture Therapy. *Int J Radiation Oncology Biol Phys* 28: 1061-1066, 1994
2. Laramore GE, Spence AM: Boron neutron capture therapy (BNCT) for high-grade gliomas of the brain: A cautionary note. *Int J Radiat Oncol Biol Phys* 36: 241-246, 1996
3. Ono K, Ueda S, Oda Y et al.: Boron neutron capture therapy for malignant glioma at Kyoto University reactor. *Advances in Neutron Capture Therapy*. Vol. I, Larsson B, Crawford J, Weinrich R eds, Elsevier, Amsterdam, pp39-45, 1997
4. The Committee of Brain Tumor Registry of Japan: Report of brain tumor registry of Japan (1969-1993)

10th edition. *Neurol Med Chir*, Suppl 40: 2000

5. Chanana AD, Capala J, Chadha M et al.: Boron Neutron Capture Therapy for Glioblastoma Multiforme: Interim results from the Phase I/II Dose-Escalation Studies. *Neurosurgery* 44: 1182-1193, 1999.
6. Sauerwein W: The clinical project at HFR Petten – a status report. *Advances in Neutron Capture Therapy*. Vol. I, Larsson B, Crawford J, Weinrich R eds, Elsevier, Amsterdam, pp77-82, 1997.
7. Matsumura A, Shibata Y, Yamamoto T et al.: The University of Tsukuba BNCT research group: first clinical experiences at JAERI. *Advances in Neutron Capture Therapy*. Vol. I, Larsson B, Crawford J, Weinrich R eds, Elsevier, Amsterdam, pp46-50, 1997

4. FUTURE PLAN

Based on the basic experiments, we have initiated a clinical trial of intraoperative boron neutron capture therapy at JRR-4 using mixed thermal and epithermal beam. The response to treatment are well and the patients

are being observed for long term.

In the future project, it is planned to use epithermal beam for intraoperative boron neutron capture therapy, which will require completion of the JAERI computer dosimetry system for the treatment planning. The patient setting system has to be also completed to obtain correct position and angle towards the beam port for optimum dose distribution. This project should be continued in collaboration of JAERI group as well as other group involved in this research.

5. ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to express their gratitude to Research Center for Nuclear Science and Technology, University of Tokyo, especially to Prof. Y.Itoh who always has supported this research project.

This project has been supported in part by The Inter-University Program for the Common Use of JAERI Facilities, by the Tsukuba University Research Project A and Grant-in-Aid for University and Society Collaboration from the Ministry of Education, Science, Sports and Culture (11794021).

LIST OF PUBLICATIONS

1. Matsumura A, Shibata Y, Yamamoto T, Yoshida F, Isobe T, Nakai K, Hayakawa Y, Kiriya M, Shimojo N, Ono K, Sakata I, Nakajima S, Okumura M, Nose T: A new boronated porphyrin (STA-BX909) for neutron capture therapy: An in vitro survival assay and in vivo tissue uptake study. *Cancer Letters* 141: 203-209, 1999.
2. Matsumura A, Shibata Y, Yamamoto T, Yoshida F, Nakai K, Nose T, Sakata I, Nakajima S, Miwa N: Development of new boronated porphyrins for neutron capture therapy. *Porphyrins* 7: 150-157, 1998
3. Shibata Y, Matsumura A, Yamamoto T, Nakagawa K, Yoshii Y, Nose T, Sakata I, Nakajima S, Hayakawa Y, Ono K: Neutron Capture Therapy with a new boron compound in the rat 9L glioma model. *J Exp Clin Cancer Res* 17: 285-289, 1998.
4. Shibata Y, Matsumura A, Yoshida F, Yamamoto T, Nakai K, Nose T, Sakata I, Nakajima S: Cell cycle dependency of Porphyrin uptake in glioma cell line: Flow cytometry analysis. *Cancer Letters* 129: 77-85, 1998.
5. Yamamoto T, Matsumura A, Shibata Y, Fujimori H, Nakai K, Yoshida F, Nose T, Sakata I, Nakajima S, Miwa N: Manganese-metalloporphyrin (ATN-10) as a Tumor-localizing Agent: Magnetic Resonance Imaging and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy Study with Experimental Brain Tumors. *Neurosurgery* 42: 1332-1338, 1998
6. 松村 明、能勢忠男：中性子捕捉現象を利用した癌細胞選択的治療法。注目される中性子反応化合物を利用した手法。 *化学と生物*：35: 336-338, 1997.
7. 松村 明、能勢忠男：中性子捕捉療法の実状と将来展望。 *ISOTOPE NEWS* 9月号, 7-11, 1997
8. Matsumura A, Shibata Y, Yamamoto T, Yamada T, Fujimori H, Nakai K, Nakagawa Y, Hayakawa Y, Isshiki M, Nose T: The University of Tsukuba BNCT research group: first clinical experiences at JAERI. *Advances in Neutron Capture Therapy*. Larsson B, Crawford J, Weinrich R eds.: Vol.1 Elsevier, Amsterdam, pp46-50, 1997
9. Matsumura A, Shibata Y, Yamamoto T, Fujimori H, Nakai K, Sakata I, Miwa N, Nakajima S, Nose T: Pharmacokinetic study of boronated metalloporphyrin (STA-BX900) and BSH in the 9L rat glioma model. *Advances in Neutron Capture Therapy*. Larsson B, Crawford J, Weinrich R eds.: Vol.II. Elsevier, Amsterdam, pp158-162, 1997
10. Shibata Y, Matsumura A, Yamamoto A, Nakagawa K, Yoshii Y, Nose T, Sakata I, Nakajima S, Hayakawa H, Ono K: Histologic changes in the rat 9L glioma after BNCT with a BSH-porphyrin compound. *Advances in Neutron Capture Therapy*. Larsson B, Crawford J, Weinrich R eds.: Vol.II, Elsevier, Amsterdam, pp. 501-506 , 1997
11. Yamamoto T, Matsumura A, Shibata Y, Yoshizawa T, Fujimori H, Nakagawa K, Nakai K, Yoshii Y, Nose T, Sakata I, Nakajima S: MR imaging using boronated Mn-metalloporphyrin (STA-BX900) for BNCT. *Advances in Neutron Capture Therapy*. Larsson B, Crawford J, Weinrich R eds.: Vol.II Elsevier, Amsterdam, pp267-270, 1997
12. Fujimori H, Matsumura A, Yamamoto T, Shibata Y, Yoshizawa T, Nakagawa K, Yoshii Y, Nose T, Sakata I, Nakajima S: Tumor Specific Contrast Enhancement Study of Mn-Metalloporphyrin (ATN-10). Comparison of Rat Brain Tumor Model, Cytotoxic and Vasogenic Models. *Acta Neurochir* (1997) [Suppl] 70: pp167-169, 1997.
13. Matsumura A, Shibata Y, Yamamoto T, Yoshida F, Nakai K, Kiriya M, Shimojo N, Hayakawa Y, Nose T, Nakajima S, Sakata I, Miwa N, Itoh Y: Radiobiological Effects of Boronated porphyrin (STA-BX909) as a

compound for neutron capture therapy. An In vitro study. Recent Progress of Photodynamic Therapy. Proceedings of the 7th Annual Conference of JCIPA. Ionics, Tokyo, pp125-130, 1997.

- 1 4. Yamamoto T, Matsumura A, Shibata Y, Yoshida F, Nakai K, Nose T, Hayakawa Y, Horiguchi Y, Aizawa M, Nakajima S, Sakata I, Miwa N: Incidence of Apoptosis in Neutron Capture Therapy Using Boron-Porphyrin Compound (STA-BX909). Recent Progress of Photodynamic Therapy. Proceedings of the 7th Annual Conference of JCIPA. Ionics, Tokyo, pp131-135, 1997.
- 1 5. Matsumura A, Shibata Y, Nakagawa K, Yamamoto T, Yoshizawa T, Yoshii Y, Nose T, Sakata I, Nakajima S, Miwa N: Gadolinium-, Boron-Porphyrin Derivatives for Neutron Capture Therapy. MRI and ICP Study Using 9L Rat Model. Cancer Neutron capture Therapy. Mishima Y ed. Plenum Press, New York, 1996, pp245-250
- 1 6. Shibata Y, Matsumura A, Nakagawa K, Yamamoto T, Yoshii Y, Nose T, Sakata I, Nakajima S: The Measurement of Gadolinium Concentration in Rat Brain Tumor with NMR Analyzer for Neutron Capture Therapy. Cancer Neutron capture Therapy. Mishima Y ed. Plenum Press, New York, 1996, pp251-255

PRESENTATION

1. 松村 明、山本哲哉、柴田 靖、中井 啓、高野晋吾、阿久津博義、能勢忠男、桜井文雄、早川吉則：新しい中性子源（熱外中性子）を用いた中性子捕捉療法の臨床応用に向けての展望。第 58 回日本脳神経外科学会総会、1999 年 10 月、東京。
2. 山本哲哉、松村 明、柴田 靖、中井 啓、能勢忠男、岸 敏明、熊田博明、鳥居義也、山本和喜：JRR-4 熱外中性子ビームの線量分布および in vitro 中性子捕捉療法(BNCT)での細胞殺傷効果。第 58 回日本脳神経外科学会総会、1999 年 10 月、東京。
3. 山本和喜、鳥居義也、熊田博明、岸 敏明、高田準太郎、大竹真一、山本哲哉、松村 明、能勢忠男：悪性脳腫瘍治療における JRR-4 中性子ビーム設備におけるファントム内熱中性子分布。第 58 回日本脳神経外科学会総会、1999 年 10 月、東京。
4. 柴田 靖、松村 明、山本哲哉、中井 啓、吉田文代、阿久津博義、能勢忠男、阪田 功、中島 進：脳腫瘍細胞への porphyrin と LDL の取り込みの解析。第 58 回日本脳神経外科学会総会、1999 年 10 月、東京。
5. 松村 明、柴田 靖、山本哲哉、中井 啓、高野晋吾、坪井康次、能勢忠男、山田 隆、阿久津博義：新しい医療用原子炉を用いた悪性神経腫瘍に対する中性子捕捉療法。第 21 回茨城医学会脳神経外科分科会（第 46 回茨城県脳神経外科集談会）、1999 年 10 月、水戸。
6. 松村 明、山本哲哉、柴田 靖、中井 啓、高野晋吾、阿久津博義、能勢忠男、水谷太郎、高橋宏、豊岡秀訓：悪性グリオーマに対する中性子捕捉療法。選択的腫瘍照射および 1 回照射による QOL 改善の試み。第 18 回ニューロオンコロジーの会、1999 年 12 月、東京。
7. Matsumura A, Sakurai F, Shibata Y, Yamamoto T, Nakai K, Torii Y, Yokoo K, Horiguchi Y, Nakagawa Y, Nose T: Planning of BNCT using a new medical irradiation facility at JRR4. XI Scandinavian Congress of Clinical Physiology, III Nordic Congress of Nuclear Medicine and Post-Congress Symposium on Clinical Physics, Helsinki, Finland. 1998
8. Matsumura A, Shibata Y, Yamamoto T, Hayakawa Y, Nakai K, Nakagawa Y, Sakurai F, Torii Y, Yokoo K, Akine Y, Nose T: Clinical protocol using new neutron irradiation facility (JRR4) at JAERI. Eighth International

- Symposium on Neutron Capture Therapy for Cancer. San Diego. 1998
9. Matsumura A, Shibata Y, Yamamoto T, Yoshida F, Hatyakawa Y, Isobe T, Nakai K, Sakata I, Nakajima S, Miwa N, Ono K, Nose T : Radiobiological effects of boronated porphyrin (STA-BX909) compared to BSH in cultured glioma cell line. Eighth International Symposium on Neutron Capture Therapy for Cancer. San Diego. 1998
 10. Matsumura A, Shibata Y, Yamamoto T, Yoshida F, Nakai K, Sakata I, Nakajima S, Miwa N, Nose T : In vivo and In vitro pharmacokinetics of boronated porphyrins for neutron capture therapy. Eighth International Symposium on Neutron Capture Therapy for Cancer. San Diego. 1998
 11. Shibata Y, Matsumura A, Yoshida F, Yamamoto T, Nakai K, Nose T, Sakata I, Nakajima S: Porphyrin uptake in glioma cell line: Cell cycle analysis using flowcytometry. Eighth International Symposium on Neutron Capture Therapy for Cancer. 13-18 Sep.1998, San Diego.
 12. Shibata Y, Matsumura A, Yoshida F, Yamamoto T, Nakai K, Nose T, Sakata I, Nakajima S: Cell cycle changes of 9L glioma cell after in vitro boron neutron capture therapy. Eighth International Symposium on Neutron Capture Therapy for Cancer. 13-18 Sep.1998, San Diego.
 13. Kumada H, Torii Y, Saito K, Yamaguchi Y, Matsumura A, Nakagawa Y, Sakurai F: A development of computation dosimetry system for BNCT at JRR-4. Eighth International Symposium on Neutron Capture Therapy for Cancer. 13-18 Sep.1998, San Diego.
 14. Yamamoto T, Matsumura A, Shibata Y, Yoshida F, Nakai K, Nose T, Horiguchi Y, Aizawa M, Nakajima S, Sakata I: Incidence of apoptosis in tumor neutron capture therapy. Eighth International Symposium on Neutron Capture Therapy for Cancer. 13-18 Sep.1998, San Diego.
 15. Matsumura A, Sakurai F, Shibata Y, Yamamoto T, Nakai K, Torii Y, Yokoo K, Horiguchi Y, Nakagawa Y, Nose T: Planning of BNCT using a new medical irradiation facility at JRR4. XI Scandinavian Congress of Clinical Physiology, III Nordic Congress of Nuclear Medicine and Post-Congress Symposium on Clinical Physics, 12.June, 1998, Helsinki, Finland.
 16. 松村 明、柴田 靖、山本哲哉、吉田文代、中井 啓、磯辺智範、小野公二、能勢忠男：熱外中性子による中性子捕捉療法のための基礎的検討。第 57 回日本脳神経外科学会総会、1998 年 10 月 16 日、札幌
 17. 柴田 靖、松村 明、山本哲哉、中井 啓、吉田文代、能勢忠男、阪田功、中島 進、小野公二：中性子捕捉療法(BNCT) による in vitro 脳腫瘍細胞の細胞周期変化(第 2 報)熱外中性子による効果。第 57 回日本脳神経外科学会総会、1998 年 10 月 15 日、札幌。
 18. 松村 明、柴田 靖、山本哲哉、吉田文代、中井 啓、高野晋吾、増永慎一郎、小野公二、能勢忠男：悪性脳腫瘍に対する中性子捕捉療法の放射線生物学的な基礎検討。第 7 回日本脳腫瘍カンファレンス、1998 年 11 月 9 日、金沢。
 19. 柴田 靖、松村 明、山本哲哉、中井 啓、吉田文代、能勢忠男、阪田 功、中島 進：脳腫瘍細胞に対する中性子捕捉療法の細胞周期変化の検討。第 7 回日本脳腫瘍カンファレンス、1998 年 11 月 9 日、金沢。
 20. 松村 明、柴田 靖、山本哲哉、吉田文代、中井 啓、磯辺智範、小野公二、能勢忠男：新しいボロン化合物を用いた中性子捕捉による放射線生物学的効果の検討。日本放射線腫瘍学会第 11 回学術大会、1998 年 11 月 22 日。
 21. 中井 啓、松村 明、柴田 靖、山本哲哉、高野晋吾、能勢忠男、稲留征典、野口雅之：脳腫瘍症例検討；ボロン中性子捕捉療法を施行した Glioblastoma 剖検例の検討。日本放射線腫瘍学会第 11

回学術大会、1998年11月22日。

- 2 2. 松村 明：9L グリオザルコーマ培養細胞系に対する熱および熱外中性子の放射線生物学的効果。京都大学原子炉実験所平成9年度専門研究会「加速器と原子炉を組み合わせた中性子捕捉療法用照射場の最適化」京都大学原子炉実験所、大阪、1998
- 2 3. 松村 明、柴田 靖、山本哲哉、中井 啓、能勢忠男、吉田文代、阪田 功、中島 進、三輪直人：ボロンポルフィリン化合物を用いた中性子捕捉療法の 9L gliosarcoma 細胞系に対する放射線生物学的の検討。加速器と原子炉を組み合わせた中性子捕捉療法用照射場の最適化専門研究会。大阪、1997
- 2 4. Matsumura A, Yasushi Shibata, Tetsuya Yamamoto, Takashi Yamada , Hiroyuki Fujimori, Kei Nakai, Yoshinobu Nakagawa , Yoshinori Hayakawa , Masahiko Isshiki, Tadao Nose: The University of Tsukuba BNCT Research Group. First Clinical Experiences at JAERI.7th Interenational Symposium on Neutron Capture Therapy for Cancer. Zurich, Switzerland, Sep, 1996
- 2 5. Matsumura A, Shibata Y, Yamamoto T , Fujimori H, Nakai K, Sakata I, Miwa N, Nakajima S, Nose T: Pharmacokinetic Study of STA-BX900 and BSH in the 9L Rat Glioma Model. 7th Interenational Symposium on Neutron Capture Therapy for Cancer. Zurich, Switzerland. Sep, 1996
- 2 6. Fujimori H, Matsumura A, Shibata Y, Yamamoto T, Nakagawa K, Hayakawa Y, Isshiki M, Yoshii Y, Nose T: The distribution of neutron fluxes of the rat brain tumor model :A basic study. 7th Interenational Symposium on Neutron Capture Therapy for Cancer. Sep.1996, Zurich, Switzerland.
- 2 7. T.Yamamoto, A. Matsumura, Y. Shibata, T. Yoshizawa, H. Fujimori, K. Nakagawa, K.Nakai, Y.Yoshii, T. Nose, I. Sakata, S. Nakajima: MR Imaging Using Mn-Metalloporphyrin (STA-BX900) as A Tumor Localizing Agent for Boron Neutron Capture Therapy. 7th Interenational Symposium on Neutron Capture Therapy for Cancer. Sep.1996, Zurich, Switzerland.
- 2 8. Y. Shibata, A. Matsumura, T. Yamamoto, K. Nakagawa, Y. Yoshii, T. Nose, I. Sakata , S. Nakajima, Y. Hayakawa, K. Ono : Histological changes of the rat 9L glioma model after neutron capture therapy with Boron-porphyrin compound. 7th Interenational Symposium on Neutron Capture Therapy for Cancer. Sep.1996, Zurich, Switzerland.
- 2 9. Fujimori H, Matsumura A, Yamamoto T, Shibata Y, Yoshizawa T, Nakagawa K, Yoshii Y, Nose T, Sakata I, Nakajima S: Tumor specific contrast enhancement study of metalloporphyrin (ATN-10). Comparison of rat brain tumor model, cytotoxic and vasogenic edema model. Brain Edema IX. 20.10.-22.10.1996, San Diego, USA.
- 3 0. 松村 明、柴田 靖、山本哲哉、中井 啓、木村 泰、吉井與志彦、能勢忠男、中島 進、阪田 功、三輪直人：中性子捕捉療法のためのボロンポルフィリン化合物の開発。STA-BX909, 910 の MRI 画像および組織内濃度の検討。第6回国際光化学治療学会日本支部例会、1996年11月9日、岡山。
- 3 1. 山本哲哉、松村 明、柴田 靖、藤森広幸、能勢忠男、中島 進、阪田 功：実験脳腫瘍での Mn-Metalloporphyrin (ATN-10)による増強 MRI。第6回国際光化学治療学会日本支部例会、1996年11月9日、岡山。
- 3 2. 班会議平成7年度重点研究(1)小野班第2回班会議：松村 明、柴田 靖、山本哲哉、中井 啓、能勢忠男、早川吉則、阪田 功、中島 進、三輪直人、小野公二：5ボロンポルフィリン化合物を用いた中性子捕捉療法の基礎的検討。1996年2月2日。KKR 京都くに荘、京都。

PRESENTATIONS (SYMPOSIUM&INVITED)

1. 松村 明：熱外中性子による新しい中性子捕捉療法の展開。第 23 回日本脳神経 CI 学会総会シンポジウム：21 世紀の Radiosurgery の行方。横浜、2000 年 1 月
2. Matsumura A: Basic study for application of epithermal neutron capture therapy. - In vitro cell study and physical dosimetry -. Joint Research Center of European Comission at Petten, Netherland, Dec 6, 1999
3. Matsumura A: Medical Set Up and Basic Dosimetry for Neutron Capture Therapy. VTT and Helsinki University, Dec 8, 1999.
4. 山本哲哉、松村 明、柴田 靖、中井 啓、能勢忠男、岸 敏明、熊田博明、鳥居義也、山本和喜：ホウ素中性子捕捉療法(BNCT)における熱外中性子ビーム導入と開頭術中照射のためのファントム内熱中性子 2 次元分布測定。日本放射線腫瘍学会第 12 回学術大会、1999 年 11 月、横浜。(要望演題)
5. 松村 明、柴田 靖、山本哲哉、吉田文代、高野晋吾、中井 啓、能勢忠男、大原 潔、桜井文雄、熊田博明、岸 敏明、鳥居義也、早川吉則：熱外中性子を用いた新しい粒子線治療の基礎的・臨床的研究。“ワークショップ 11：粒子線を用いた新しい癌治療”第 37 回日本癌治療学会総会、1999 年 10 月、岐阜。
6. 山本哲哉、松村 明、能勢忠男、柴田 靖、中井 啓、岸 敏明、熊田博明、山本和喜、高柳政二、鳥居義也、桜井文雄：JRR-4 各ビームを用いたファントム内 In vitro 照射での Depth-Response Curve. 第 2 回 BNCT セミナー。1999 年 8 月、仙台。
7. Yamamoto T, Matsumura A, Nose T, Shibata Y, Nakai K, Sakurai F, Kishi T, Kumada T, Yamamoto K, Torii Y: Medical Set up of BNCT for malignant glioma at JRR-4. Technical comittee meeting (TCM) on research Reactor Utilization for Neutron Capture Therapy. International Atomic Energy Agency (IAEA). June,1999, Vienna.
8. Matsumura A, Shibata Y, Yamamoto T, Nakai K, Nose T, Sakata I, Nakajima S, Miwa N: Symposium: Recent Progress in Basic Research in Photodynamic Therapy. Development of boronated porphyrin for neutron capture therapy. The 4th International Symposium-Heme Symposium Oct.2.1998, Yonago, Japan
9. 松村 明、能勢忠男、柴田 靖、山本哲哉、中井 啓、吉井與志彦、高野晋吾、早川吉則、秋根康之、一色正彦、桜井文雄、中川義信：医療用原子炉を用いた悪性脳腫瘍に対する粒子線治療の近未来展望。第 56 回日本脳神経外科学会総会、特別ワークショップ関連演題、1997
10. 松村 明、能勢忠男：パネルディスカッション。研究用原子炉を用いた研究の動向と新展開。ホウ素中性子捕捉療法。第 34 回理工学における同位素元素研究発表会講演要旨集、p229-230,1997
11. Matsumura A: Panel Discussant "Summary, Round Table Discussion amd General Debate" at 7th Interenational Symposium on Neutron Capture Therapy for Cancer. Zurich, Switzerland. Sep., 1996

原子炉生産短半減期核種による放射性医薬品の製造法の確立
The Production of Radiopharmaceuticals with short lived
Radionuclides produced by Reactor

金沢大学医学部

安東 醇, 大石茂雄, 安東逸子

School of Medicine, Kanazawa University

Atsushi Ando, Shigeo Oishi, Itsuko Ando

目的

核医学の領域においては放射性同位元素 (RI) またはその化合物を投与して, これを悪性腫瘍等の病巣に集積させ, この RI から放射される β^- 線等によってその病巣を照射し, 悪性腫瘍等を治療する方法が重要になってきた. この目的に適した核種として ^{105}Rh を “ Rh-105 の製造と放射性医薬品への利用 ”¹⁾ において製造することに成功した. ^{105}Rh は物理学的半減期 35.4 時間, 247 (30%) と 560 (70%) keV の β^- 線を放射すると同時に 306 (5%) と 319 (19%) keV の γ 線も放射する. 今, 多くの核医学者の関心を集めている転移性骨腫瘍に起因する疼痛の緩和剤を創る目的で, $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ を製造し, この化合物の疼痛緩和剤としての有効性を調べたので報告する.

実験材料及び方法

ロジウム-105 (^{105}Rh) の製造: 既に報告した方法¹⁾, 即ち天然ルテニウム金属粉を JRR-3M で熱中性子照射し, $^{104}\text{Ru} (n, \gamma) ^{105}\text{Ru} \xrightarrow[4.4\text{ h}]{\beta^-} ^{105}\text{Rh}$ の反応で, 核種純度 99.4% 以上の ^{105}Rh を 20.2MBq 得た. これを 0.1NHCl に溶かして $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ の製造に使用した. EDTMP (Ethylenediamine-tetra-methylene phosphonic acid) は (株) 同仁

化学研究所 (熊本県益城町) から購入した.

$^{105}\text{Rh-EDTMP}$: ^{105}Rh の 0.1NHCl 溶液 (0.45ml, 20MBq) に 0.1NNaOH 溶液に溶かした EDTMP (10mg/ml) 0.6ml を加え, pH8.4~8.6 に調整後, 沸騰水浴中で 30 分間加熱した. $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ の放射化学的純度はアセトン:メタノール:水 (2:2:1) を展開溶媒とするミニペーパークロマトグラフィ²⁾ で調べた. $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ の安定性に関しては製造 5 日後まで同じ方法で観察を続けた.

$^{105}\text{Rh-EDTMP}$ のマウス体内分布実験: マウス 1 匹あたり $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ 注射液 0.2ml (1ml は 0.1~0.8MBq の ^{105}Rh と 0.3mg の EDTMP を含む) を正常な ddY マウス (体重 31.2g \pm 2.2g) に静注し, 静注 1, 3, 24, 48, 96 時間後に屠殺し, 大腿骨, 頭頂骨, 血液, 筋肉等 (Table 1 に示す) の一部を摘出し, 直ちに重量と放射能を測定した. 測定値から $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ の投与量を 100% とした場合の臓器組織 1g あたりへの取込率 (% ID/g) を求めた. マウスの体重のバラツキなどを補正し, 同一基準で比較するために, “% ID/g \times マウスの体重 g / 100 g” の式でマウスの体重を 100g に基準化して Table 1 に示した.

骨集積がよく知られている $^{99\text{m}}\text{Tc-MDP}$ を $^{105}\text{Rh-}$

研究施設・装置

JRR-3M

研究分野名

生物に対する放射線効果

EDTMP と比較のために $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ の場合と同様にマウスに投与して実験を行った。 $^{99\text{m}}\text{Tc-MDP}$ 注射液はマウス 1 匹あたり 0.2ml (1ml あたり約 4MBq の $^{99\text{m}}\text{Tc}$ と 167 μg の MDP を含む) を静注し、24 時間後まで観察した。

結果及び考察

$^{105}\text{Rh-EDTMP}$ の合成 : Fig.1 にペーパークロマトグラフィのアクチグラムとオートラジオグラムを示した。この図のごとく、 $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ は原点に残り、 $^{105}\text{Rh-chloride}$ は Rf 値 0.42~0.48 であった。 ^{105}Rh と EDTMP との反応液には $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ 以外は存在せず、合成収率は 99% 以上であった。また、製造 5 日後においても分解物は認められなかった。このことから、 $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ は容易に合成でき、かつ非常に安定であることがわかった。

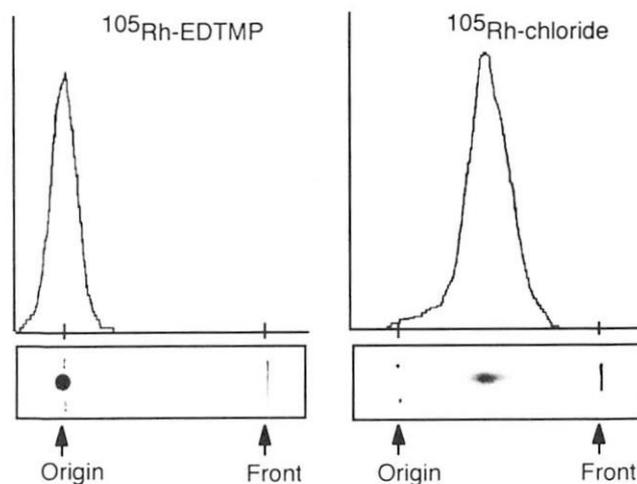


Fig.1 Actigram and autoradiogram for miniature paperchromatography with $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ and $^{105}\text{Rh-chloride}$
Solvent system; acetone : methanol : water (2 : 2 : 1)

$^{105}\text{Rh-EDTMP}$ の骨集積性 : $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ のマウスにおける骨集積性については Table 1 に示した。 $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ の大部分が骨に集積しており、その取込率は投与 1 時間後に大腿骨へは 4.59% ID/g、頭頂骨へは 3.13% ID/g であり、経時的にゆ

っくりと減少した。腎臓への取込率は投与 1 時間及び 3 時間後で各々 0.348% ID/g, 0.337% ID/g であり、以後経時的に減少した。骨取込率と比較した場合に、他の臓器組織への取込率は無視できるほど小さかった。投与 1 時間後までと 3 時間後までの尿中への排泄率は各々 $57.5 \pm 10.3\%$ と $61.0 \pm 5.9\%$ であった。

$^{105}\text{Rh-EDTMP}$ の骨取込率と他の臓器組織への取込率の比を求め、Fig. 2 に示した。転移性骨腫瘍に起因する疼痛緩和剤としてはこの値の大きいほど優れた化合物と言える。大腿骨/血液一比は 138~6327, 大腿骨/筋肉一比は 429~1311, 大腿骨/肝臓一比は 206~3517, 大腿骨/脾臓一比は 429~571, 大腿骨/腎臓一比は 14~64, 大腿骨/肺一比は 118~651 であった。比較のために行った $^{99\text{m}}\text{Tc-MDP}$ の骨及び臓器取込率を Table 2 に示した。 $^{99\text{m}}\text{Tc-MDP}$ の大腿骨及び頭頂骨への取込率は $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ のそれよりもやや大きかったが、他の軟組織への取込率も $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ のそれよりも大きかった。 $^{99\text{m}}\text{Tc-MDP}$ の場合の大腿骨/各臓器取込一比を Fig. 2 に示した。これから解るように、 $^{99\text{m}}\text{Tc-MDP}$ の場合は $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ の場合よりも大腿骨/各臓器取込一比がはるかに小さかった。

これらの結果は $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ は骨に特異的に集積し、血液及び軟組織への集積は極めて少ないことを示すものであった。

まとめ

$^{105}\text{Rh-EDTMP}$ は $^{105}\text{Rh-chloride}$ と EDTMP から容易に合成でき、かつ放射化学的に非常に安定であった。マウスによる動物実験の結果、 $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ は骨に特異的に集積し、血液及び軟組織への集積は極めて少ないことから、転移性骨腫瘍に起因する疼痛の緩和剤として非常に優れた生物学的性質を持つことが明らかとなった。さらに ^{105}Rh の核物理学的性質を考慮すると $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ は上記の疼痛緩和の

ための優れた放射性医薬品となると考えられた。

Table 1 Biodistribution of $^{105}\text{Rh-EDTMP}$

	1 hour	3 hours	24 hours	48 hours	96 hours
Blood	0.034 ± 0.006	0.009 ± 0.001	0.001 ± 0.0001	0.0008 ± 0.0002	0.0005 ± 0.0001
Muscle	0.011 ± 0.003	0.007 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.003 ± 0.0005	0.003 ± 0.0006
Liver	0.023 ± 0.003	0.020 ± 0.003	0.015 ± 0.001	0.011 ± 0.001	0.011 ± 0.002
Spleen	0.011 ± 0.003	0.008 ± 0.003	0.009 ± 0.002	0.008 ± 0.001	0.008 ± 0.002
Kidney	0.348 ± 0.089	0.337 ± 0.156	0.132 ± 0.025	0.093 ± 0.010	0.053 ± 0.012
Lung	0.040 ± 0.006	0.021 ± 0.005	0.008 ± 0.003	0.006 ± 0.001	0.005 ± 0.002
Stomach	0.020 ± 0.004	0.013 ± 0.004	0.005 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.003 ± 0.001
Pancreas	0.009 ± 0.002	0.006 ± 0.003	0.003 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.003 ± 0.001
Heart	0.012 ± 0.002	0.011 ± 0.002	0.003 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.003 ± 0.001
Small intestine	0.019 ± 0.008	0.008 ± 0.001	0.006 ± 0.003	0.005 ± 0.001	0.005 ± 0.001
Brain	0.003 ± 0.001	0.002 ± 0.001	0.0003 ± 0.0001	0.0006 ± 0.0002	0.0004 ± 0.0002
Testis	0.013 ± 0.004	0.010 ± 0.001	0.007 ± 0.002	0.005 ± 0.001	0.005 ± 0.001
Parietal bone	3.13 ± 0.35	3.10 ± 0.24	2.82 ± 0.66	2.28 ± 0.20	2.03 ± 0.57
Femur	4.59 ± 0.24	4.20 ± 0.24	3.75 ± 0.64	3.75 ± 0.32	3.23 ± 0.58

Uptake rates in various tissues are expressed as % of administered dose per gram tissue weight. Tissues are normalized to a body weight (BW) of 100 g by multiplying by BW/100. Values represent the mean \pm S.D. of five animals.

Table 2 Biodistribution of $^{99m}\text{Tc-MDP}$

	1 hour	3 hours	24 hours
Blood	0.117 ± 0.016	0.078 ± 0.017	0.021 ± 0.003
Muscle	0.032 ± 0.006	0.022 ± 0.005	0.008 ± 0.001
Liver	0.716 ± 0.177	0.373 ± 0.117	0.131 ± 0.015
Spleen	0.245 ± 0.113	0.698 ± 0.225	0.702 ± 0.228
Kidney	2.87 ± 1.56	1.36 ± 0.76	0.201 ± 0.035
Lung	0.122 ± 0.025	0.245 ± 0.096	0.062 ± 0.019
Parietal bone	3.89 ± 0.29	4.68 ± 1.08	3.30 ± 0.33
Femur	4.91 ± 0.32	6.24 ± 1.24	5.37 ± 0.48

Uptake rates in various tissues are expressed as % of administered dose per gram tissue weight. Tissues are normalized to a body weight (BW) of 100 g by multiplying by BW/100. Values represent the mean \pm S.D. of five animals.

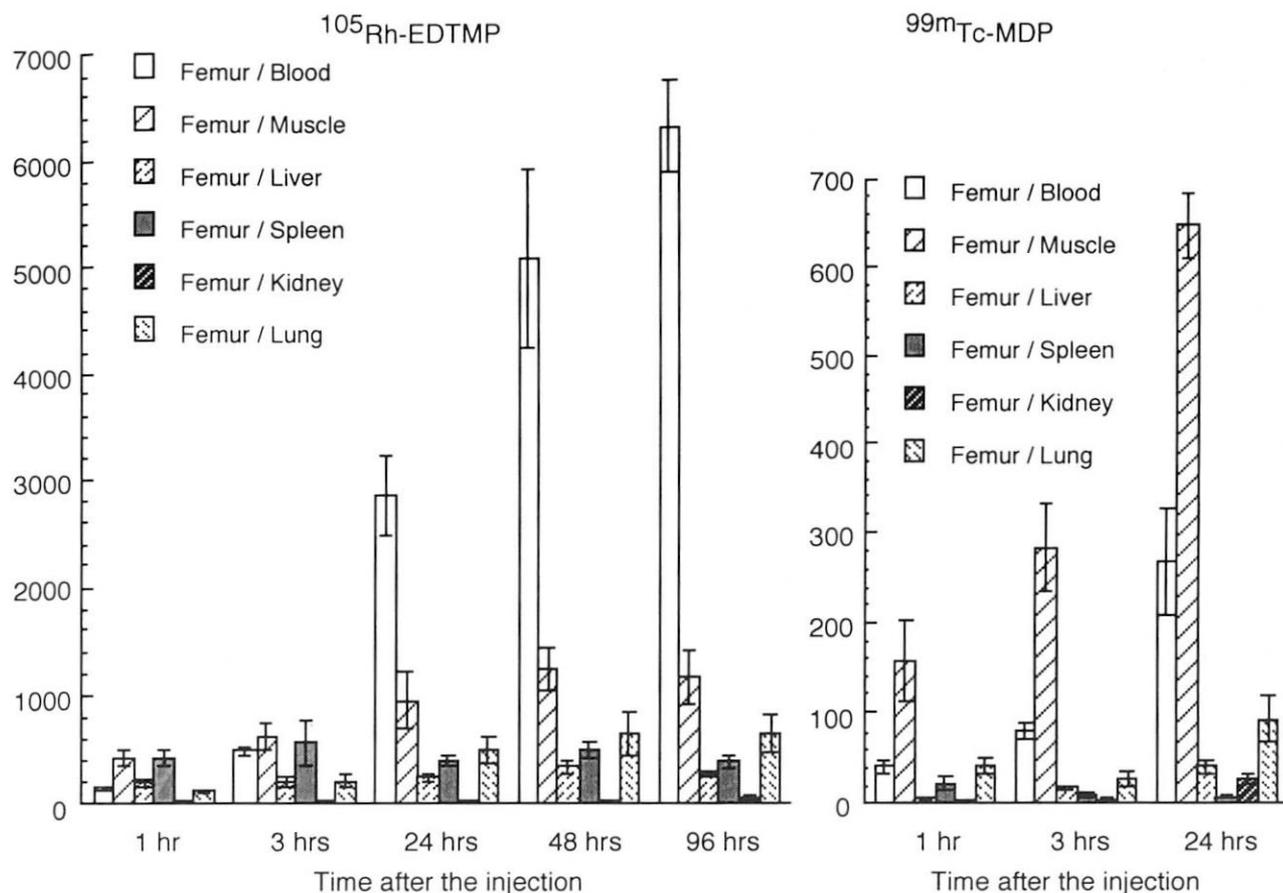


Fig. 2 Femur-to-organ uptake ratios of $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ and $^{99\text{m}}\text{Tc-MDP}$

成果の公表

Atsushi Ando, Itsuko Ando, Norihisa Tonami, Seigo Kinuya, Natsuko Okamoto, Masami Sugimoto, Naoko Fukuda, Satomi Matsumoto: Production of $^{105}\text{Rh-EDTMP}$ and its bone accumulation. *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 211-215, 2000

文献

- 1) 安東醇, 真田 茂, 安東逸子: Rh-105の製造と放射性医薬品への利用, 原研施設利用共同

研究成果報告書平成6年度 (UTRCN-G-23), p.288-29, 1994.

- 2) Sanada, S., Ando, A., Ando, I., Hiraki, T., Hisada, K.: A single-strip mini-paperchromatographic method for rapid purity-control of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -labeled radiopharmaceuticals. *Eur. J. Nucl. Med.*, 12,390-393, 1986.

平成11年度原研大学原子炉利用共同研究成果報告書

イオン注入法による放射活性ステントの開発と動脈再狭窄予防への応用

Production of radioactive endovascular stents by implantation of ^{133}Xe ions and its application to the prevention of restenosis in coronary artery

永井良三*, 長谷川昭*, 渡辺智, 石岡典子, 関根俊明, 長明彦, 小泉光生, 黒沢清行
Nagai R, Hasegawa A, Watanabe S, Ishioka-NS, Sekine-T, Osa A, Koizumi-M Kurosawa

Department of Radioisotopes, Japan Atomic Energy Research Institute,

* : Gunma university School of Medicine

目的：動脈の狭窄性病変をバルーンにより拡張・治療する血管形成術は、狭窄性病変の治療の中心的な治療法であるが、30～40%に血管平滑筋の反応性増殖による再狭窄が生じる。この再狭窄の予防法として血管内照射療法が注目されている。高線量の線源を短時間血管内に留置する方法では再狭窄予防効果があることが報告されている。本研究は、扱いが比較的容易な低線量の線源を用いて再狭窄を予防する方法を開発し臨床応用にまで進めることを目的としている。低線量の線源として放射活性を持ったステント（網目状の金属の筒を病変部位で拡張して留置することで血管の内腔を確保する治療法）は扱いが比較的容易であり臨床使用に適していると考えられる。今回、報告されている ^{32}P より半減期が短く β 線最大エネルギーの低い ^{133}Xe を用いた放射活性ステントを作成し、動物実験により再狭窄予防効果について検討した。

方法：1； ^{133}Xe を用いた放射活性ステントの作成
Amersham製 ^{133}Xe ガス40MBqを真空ラインにより3.8リットル試料ポンベに移送した。質量分離における質量の指標として約 1cm^3 の ^{129}Xe 濃縮同位体も同じポンベに充填した。このポンベを同位体分離器のNielsen型イオン源に接続し、40keVまたは60keVでステンレス製の複数のステントに ^{133}Xe をイオン注入した。回転しながら上下に動く回転固定台を作成してステントに均一に照射した。イオン注入後Ge半導体検出器を用いて ^{133}Xe の放射能を測定した。又、イメージングスキャナーを用いて注入された ^{133}Xe の分布を調べた。更に、Gafフィルムを用いて吸収有線量を測定した。

方法2；放射活性ステントの血管平滑筋の反応性増殖抑制効果の検討

家兎（白色、雄200-250g）を静脈麻酔し、大腿

研究施設：日本原子力研究所高崎研究所・群馬大学医学部 装置：オンライン同位体分離器

研究分野：一般協力研究 生物に対する放射線効果

動脈を穿刺して挿入したカテーテル内をとおして腎動脈分岐部以下の腹部大動脈に2FのFogarty Catheterを挿入しバルーンによる擦過と拡張を行った後に、¹³³Xe放射活性ステント133Xe12個(放射活性平均±標準偏差6.14±3.13kBq)あるいは非放射活性ステント6個を留置した。カテーテルを抜去後、止血を確認し、麻酔からの覚醒を待って飼育ケージに戻した。チクロピジンを経口投与し、4週間飼育の後、ステントを植え込んだ腹部大動脈を摘出した。腹部大動脈は生理食塩水で灌流洗浄後、ホルマリン固定を行い、形態的観察を行った。すなわち、切片をヘマトキシリンエオジン(HE)染色を行い、血管内腔と新生内膜と中膜の面積を求めた。中膜に対する新生内膜の比を求め、新生内膜・中膜比として再狭窄の指標とした。放射活性ステント植え込み群(12羽)と非放射活性ステント植え込み群(6羽)で比較検討を行った。また、別にステントの一端に放射活性を持つ放射活性ステントを作製し、血管内超音波によステント植え込み血管の内腔側からの観察を行った。平均的な断面像より新生内膜と中膜の面積を求め、放射活性部位と非放射活性部位での新生内膜の増殖の程度の比較を行った。

結果

1 ; ¹³³Xeを用いた放射活性ステントの作成

80~100kBq程度の放射活性ステントの作成が可能であった。イメージスキャナーによる¹³³Xe分布の測定によりステントを回転台にのせ、回転しながら

の照射により均等にイオン注入できることが明らかとなり、上下の駆動を加えることによりより均一度が改善された。Gafフィルムによる吸収線量の測定では、160,210Gyの吸収線量が認められた。

方法2 ; 放射活性ステントの血管平滑筋の反応性増殖抑制

¹³³Xeイオン注入ステント12個(放射活性平均±標準偏差6.14±3.13 kBq)を植え込んだウサギ大動脈の血管平滑筋の増殖率は39±18%であったのに比較して非放射活性ステントでは58±20%であり、イオン注入ステントで明らかに血管平滑筋の増殖が抑制された。1端に放射活性を持たせたステントは219から44kBq(平均155kBq)の放射活性得られた。このステントを植え込んだ腹部大動脈の新生内膜増殖は放射活性を持つ一端に比較し放射活性のない他端で明らかに増加していた(放射活性のない端45.7±3.4% vs 放射活性を持つ端30.6±1.8%)

考案

放射活性ステントの作成は、回転照射台を使用することで、任意の部位に250kBq程度の放射活性を持つ放射活性ステントの作成が可能となった。さらに、簡便に扱えるように密封線源化の試みを行っている。又ウサギを用いた実験では、少量の放射活性(7-9kBq)をもつ場合でもやや高線量(250kBq)の場合でも、新生内膜の増殖を抑制した。今後は、断端に高線量を持つステントを作成し、放射線療法で問題

になっている断端に生じる過剰な内膜増殖 (edge effect) を防ぐことが可能か検討を行う。又、断端に強い放射活性を持ち、ステント中央部にも適切な線量を持つ放射活性ステントの作成を試みる。このステントが安定して供給できるような作成工程を確立する。更に、今後一般臨床に使用可能なように、密封線源化への工夫と、ウサギより大きい動物を用いた実験を行う必要がある。

本年度の報告集に掲載されている中性子放射化分析（以下 NAA と略記する）に関する報告書は全部で12編で、うち10編が継続研究課題によるものであり、2件が新規研究課題によるものである。総じて力作であるが、残念ながら中にはいかにも義務を果たしているだけとしか思えないものも散見される。必ずしもページ数が多ければ良い報告書とはならないが、成果の公表の記述すらない報告書は問題であろう。数年の研究期間の間、継続して研究費の補助を受けているからには、何らかの成果を公表するのが義務であり、成果の公表が行われなかった場合にはこの報告書がそれに代わるものとされるべきである。

今回の報告書で報告されている研究対象を分類すると、固体地球化学的試料に関するものが4編、生体試料関係が同じく4編、環境関係が2件、材料関係が2件となり、NAA が広い分野で利用されていること、その中で、地球化学的試料、生体試料の分析に利用勝手が良く、環境試料や材料関係の分析にも適していることをよく表している。固体岩石試料としては、各種岩石中に含まれる石英（北海道教育大、雁沢（敬称略、以下同様）、高マグネシア安山岩（東京経済大、新正）、海底熱水沈殿物（山形大、中島ら）、各種堆積物（北海道大、豊田ら）と多種多彩であるが、いずれも非破壊分析の機器中性子放射化分析（以下 INAA）で分析されている。中島らの海底熱水沈殿物の分析では Ko 法が利用されており、予め組成の予測が付きにくい試料に対して威力を発揮しているのが注目される。豊田らの場合、INAA と共に破壊分析も行っており、注目する元素（彼らの場合イリジウム）の濃度に応じて方法を使い分けている。また、新正は元素含有量に応じて分析法を使い分け、主成分元素の定量には蛍光エックス線分析、微量元素に対しては INAA を用いた。このように、目的に応じて分析法の選択が行われる必要があるのは当然であるが、その中に NAA が多くの研究者によってバリアーなく取り入れられる様なシステムが是非必要である。Ko 法はそういった要求に応える有望な手法であり、早急な整備が望まれる。

生体関係試料としては、カエルの卵、肝臓、血清（静岡大、渡辺ら）、マウスの各臓器（静岡大、矢永ら）、ヒトの血清（横浜市立大、鹿島ら）、キアシシギの脂肪組織（愛媛大、河野ら）が分析対象とされている。前2課題は生体中の微量元素の役割を明らかにする研究であり、後2課題は環境汚染物質の代表としてのハロゲン化合物の量と種類を調べる研究である。いずれも重要な研究課題であり、NAA がこのような分野に大きく貢献できる良い例を示している。この分野でも Ko 法が利用されている（渡辺ら）が、今後の進展が期待される。環境に関連するこれ以外の研究としては、大気エアロゾルの組成とその由来の研究（九州大、大崎ら）と、河川水汚染モニター用材料の評価に関する研究（九州大、前田ら）がある。環境試料の分析に NAA は最適な分析法の1つであるが、水試料の分析には余り適さない。その点、前田らの研究は注目されるが、まだ端についたところであり、今後の展開が期待される。材料関係の課題としては、鉄鋼中のモ

リブデンの定量（武蔵工大、平井ら）とフラーレンの物理化学的特性の解明（都立大、末木ら）がある。前者は照射後に目的元素の放射化学的分離操作を行い、極微量のモリブデンを定量するもので、鉄鋼の材質を評価するための重要な知見を与えるものである。一方末木らのフラーレンの研究は、フラーレンケージに閉じこめる元素を中性子で放射化することによってラベルし、元素検出の感度を格段に向上することにより、今まで知られていなかった金属フラーレンの物理化学的特性を明らかにしようとするものである。他の研究課題とは多少趣を異にするが、中性子による放射化の特徴を生かした研究の1つであるといえる。

以上概観したとおり、本年度寄せられた報告書は NAA の広い分野への応用の実状をよく伝えている。本共同研究の制度が多くの研究の支えとなり、またその支えに概ね答え得るような成果を上げているものと結論付けられる。

熱蛍光年代測定のための石英中の Al 量の測定

Measurement of Al impurity content on quartzes for TL age determination

鷹澤 好博

Yoshihiro Ganzawa

北海道教育大学函館校

Hokkaido University of Education, Hakodate College

はじめに

石英は微弱なルミネセンス（熱蛍光）を発することが知られ、岩石に含まれる石英には地質年代とともに蓄積したルミネセンスが蓄積されている。石英花崗岩や火山岩などの地球大陸地殻中にごく普通に見出される鉱物であるだけに、このルミネセンスを利用した年代測定が試みられている。最近になって、石英の熱蛍光の波長解析から、従来から知られてきた青熱蛍光（450nm 前後）に加え、赤熱蛍光（600nm 前後）が存在することが明らかになってきた（Hashimoto, 1987）。また、Hashimoto (1994) の研究から、青熱蛍光は石英の晶出温度が低かった深成岩マグマ起源の α 石英に、青熱蛍光はマグマ温度が高い火山岩起源の β 石英に由来することが明らかにされている。

石英が熱蛍光を発する原因の一要素として不純物としての Al の存在が指摘されている。Hashimoto (1994) によれば青色熱蛍光には Al 不純物が関与しているとされている。また、加熱に伴う赤熱蛍光センターの生成にも Al 不純物が関わっていることが指摘された。これは Al 量が 0 から 200ppm の範囲における指摘である。

しかし、これまで様々な産出状況を示す天然石英がどの程度の Al 含有量を持つものかほとんど検討された事がない。本論ではこのような視点に立ち、各種の岩石から分離された石英を用いて、Al 含有量を定量しその赤および青熱蛍光の強度を検討することを目的とした。

実験方法

約 20mg の石英試料を JRR-3M の PN-3 において約 10 秒間の照射を行った。試料に応じて 1 分から 5 分の冷却後、 γ 線測定を 200 秒行った。カリミヨウバンを用い、検量線を作成し、標準試料 (JG1a) による測定精度のチェックを行った。実験は都合 3 回行い、約 60 試料の測定を行った。

実験結果

A. 石英中の Al 濃度について

石英中の Al 含有量を表-1 にまとめた。全体では 10^2 ppm から 10^5 ppm オーダーまで、予想をはるかに上回る大きなばらつきを示した。最小含有量は試料番号 ; 90102510 で 163ppm, 最大含有量は試料番号 OK-per で 62376ppm であった。前者は日高山脈に分布する変成岩類、後者は奥尻島に分布す

るパーライトから産する石英である。これらの石英を岩石種に区分して Al 含有量を比較した (図-1)。Al 含有量は赤熱蛍光を示す火山灰(tephra)や火山岩(volcanic)で高い傾向があり、 $10^2\text{ppm} \sim 10^5\text{ppm}$ の範囲にある。青熱蛍光を示す深成岩類(plutonic)はそれらより低く、最大でも 10^4ppm 程度である。堆積岩類起源(sedimentary)の石英は $10^3 \sim 10^4\text{ppm}$ の範囲にあり、変成岩類(metamorphic)は最も分布が広い $10\text{ppm} \sim 10^5\text{ppm}$ の範囲にある。この結果を岩石の生成条件から見れば、次のような解釈が可能である。つまり、高温マグマから晶出した火山灰や火山岩起源の石英は結晶晶出の際、不純物としての Al を排除する時間がないままに結晶化したの

に対し、深成岩起源の石英は結晶晶出の過程で余分な Al を排除しながら結晶化したと推定される。一方、変成岩類の石英は源岩が多様性に富むため、幅広い Al 量を示すのであろう。

B. 熱蛍光強度測定

前項で Al の測定を行った石英粒子について、熱蛍光測定装置により自然に赤熱蛍光と青熱蛍光の測定を行った。測定には光電子増倍管 (赤測定には R-649, 青測定には R-585, いずれも浜松フォトニクス社製) とフォトカウンター (C5410, 同) を用い、加熱温度は 50°C から 400°C まで $1^\circ\text{C}/\text{秒}$ の上昇率で試料を加熱した。また用いたフィルターはケンコー製の O-56 (赤熱蛍光)

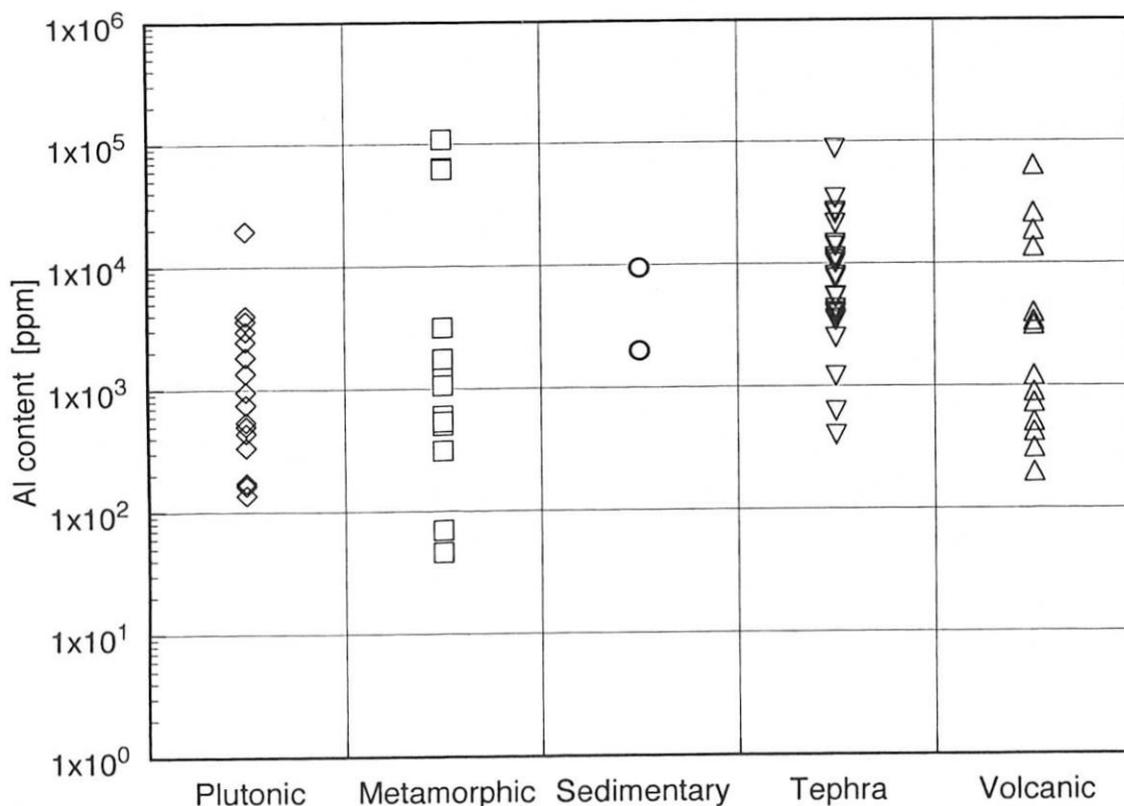


図-1 岩石種の分類による Al 含有量の比較

表-1 石英の源岩リスト, Al 含有量および赤および青の熱蛍光強度

sample code	material	Al cont. [ppm]	TL intensity
<i>BTL intensity</i>			
AKE04	tonalite (650° C)	600	10999
OKE18	tonalite mylonitic	3578	2172958
90102510	tonalite	163	2742890
Hanawa	granodiorite	172	6167
Australia	granite	539	14779
Cab2	chamockite (800° C)	334	10809
AKE08	mylonitic gneiss (600° C)	600	56150
OKE01	mylonitic granulite (650° C)	61451	3662492
SKV	granulite (810° C)	3122	27112
SKV19	granulite (810° C)	500	5156
SKV25	granulite (810° C)	310	8507
Cab5	schist (350-400° C)	1056	2409
Cab6	hydrothermal vein (200-250° C)	9382	4694
Shz-lim	limestone	1980	7464
<i>RTL intensity</i>			
Z-M	pyroclastic flow	395	466233
Kt-1	pyroclastic flow	7504	182300
Dr-T	pyroclastic flow	7449	304100
Nf-T	pyroclastic flow	5360	273994
Esan lava	lava flow	725	123468
Ok-per	perlite	62376	19019
FR	pyroclastic flow	18337	562499
Tate-ptf	pumice tuff	25695	570957
YZ-5	quartz diorite - 'hypabyssal'	420	137532
Es2-da	dacite	1200	259694
Kts-gd	granodiorite - 'hypabyssal'	197	119828
NS-and	dacitic andesite	3363	150877
moonstone	moonstone rhyolite	3913	23956
HA-wtf	welded tuff	508	348553
SA-wtf	welded tuff	310	155718

material の温度は岩石の推定形成温度

BTL integrated range: 250-300° C

RTL integrated range: 325-375° C

と B-390 (青熱蛍光) である。これら測定系全体はパソコンで制御されている。測定試料は 400°C, 5 分間加熱することによって、地質時代に蓄積された天然ルミネセンスを

予め消去した。その後, γ 線 500Gy を照射し 2 週間以上冷暗所で放置した。熱蛍光測定は堆積岩, 変成岩および深成岩石英については青, 火山灰および火山岩については

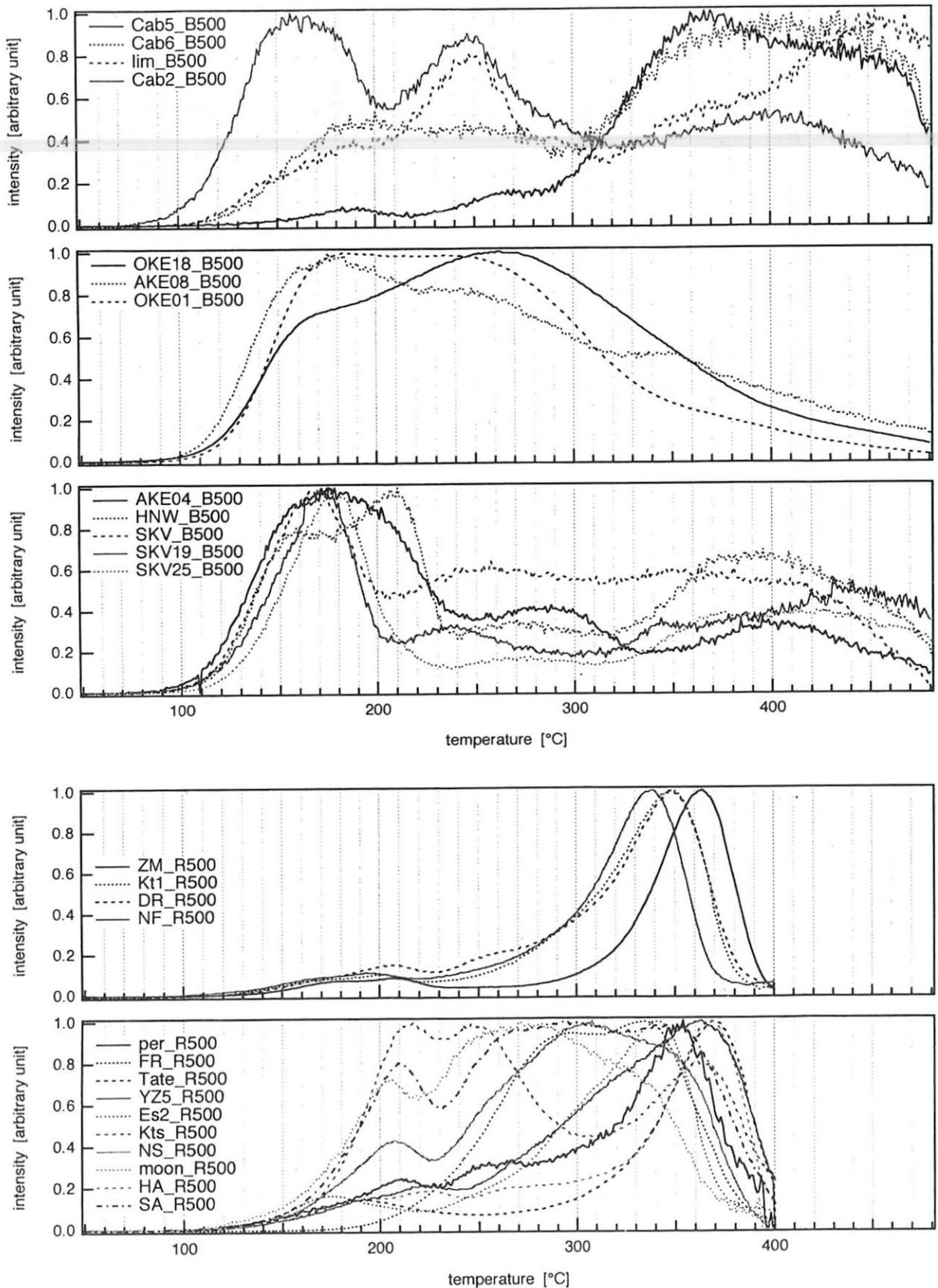


図-2 石英の青熱蛍光と赤熱蛍光の温度に対する発光パターン

上 3 図：堆積岩，変成岩，深成岩類の青熱蛍光パターン，下 2 図：火山灰および火山岩の赤熱蛍光パターン

BTL side Total Data(500Gy:Anneal cond.400°C 5min)

sample code	Al cont.[ppm]	peak intensity	peak temp.	material	location
① 90102510	163	55864	262	tonalite	Hidaka metamorphic belt,Hokkaido
① SKV-25	310	1078	177	granulite	Skarvsnes,Antarctica
① Hanawa	343	379	210	granodiorite	Hanawa,Fukushima pref.
① SKV-19	500	468	174	granulite	Skarvsnes,Antarctica
① Australia	539	1234	350	granite	Australia
① AKE04	600	558	175	tonalite	Hidaka metamorphic belt,Hokkaido
① Cab2	669	345	157	charnockite	Kazachiyi par,Ukraine
① Cab5	1056	310	370	schist	Nishi-sonogi,Nagasaki pref.
① AKE08	1201	1552	175	mylonitic gneiss	Hidaka metamorphic belt,Hokkaido
① SKV	3122	915	170	granulite	Skarvsnes,Antarctica
① Shz-lim	3959	283	453	limestone	Shiyazaki cape,Aomori pref.
① OKE18	7155	44317	262	tonalite mylonitic	Hidaka metamorphic belt,Hokkaido
① Cab6	9382	229	435	hydrothermal vein	Hishikari-mine,Kagoshima pref.
① OKE01	122903	84586	187	mylonitic granulite	Hidaka metamorphic belt,Hokkaido
① OK-gd	2688				

RTL side Total Data(500Gy:Anneal cond.400°C 5min)

sample code	Al cont.[ppm]	peak intensity	peak temp.	material	location
① FR	36674	6927	335	pyroclastic flow	Furano,Hokkaido
① Kts-gd	394	2803	217	granodiorite-'hypabyssal'	Otsuki,Kochi pref.
① Esan lava	725	3275	305	lava flow	Esan, Hokkaido
① Moonstone	3913	1010	270	moonstone rhyolite	Usunaka,Toyama pref.
① Kt-1	790	4602	348	Kuttara flow 1	Noboribetu
① HA-wtf	1017	9925	367	welded tuff	Hamada,Shimane pref.
① Es2-da	2400	7213	340	dacite	Toi,Hokkaido
① Dr-t	14897	7756	347	Toya	Date along root230
① YZ-5	840	2992	363	quartz diorite-'hypabyssal'	Yuzawa Niigata pref.
① Tate -prt	51390	16278	369	pumice tuff	Otobe Sunasaka,hokkaido
① NF-t	5360	8498	339	Toya	Nifushinai
① SA-wtf	619	3392	292	welded tuff	the Maritime,Russia
① OK-per	124752	490	354	perlite	Okushiri I.,Hokkaido
① NS-and	6727	3916	266	dacitic andesite	Ninohe,Aomori pref.
① ZM	7504	12880	364	Z-M	Esan along root

OK-gd

Cab 1

Cab 4

C2103

C2305

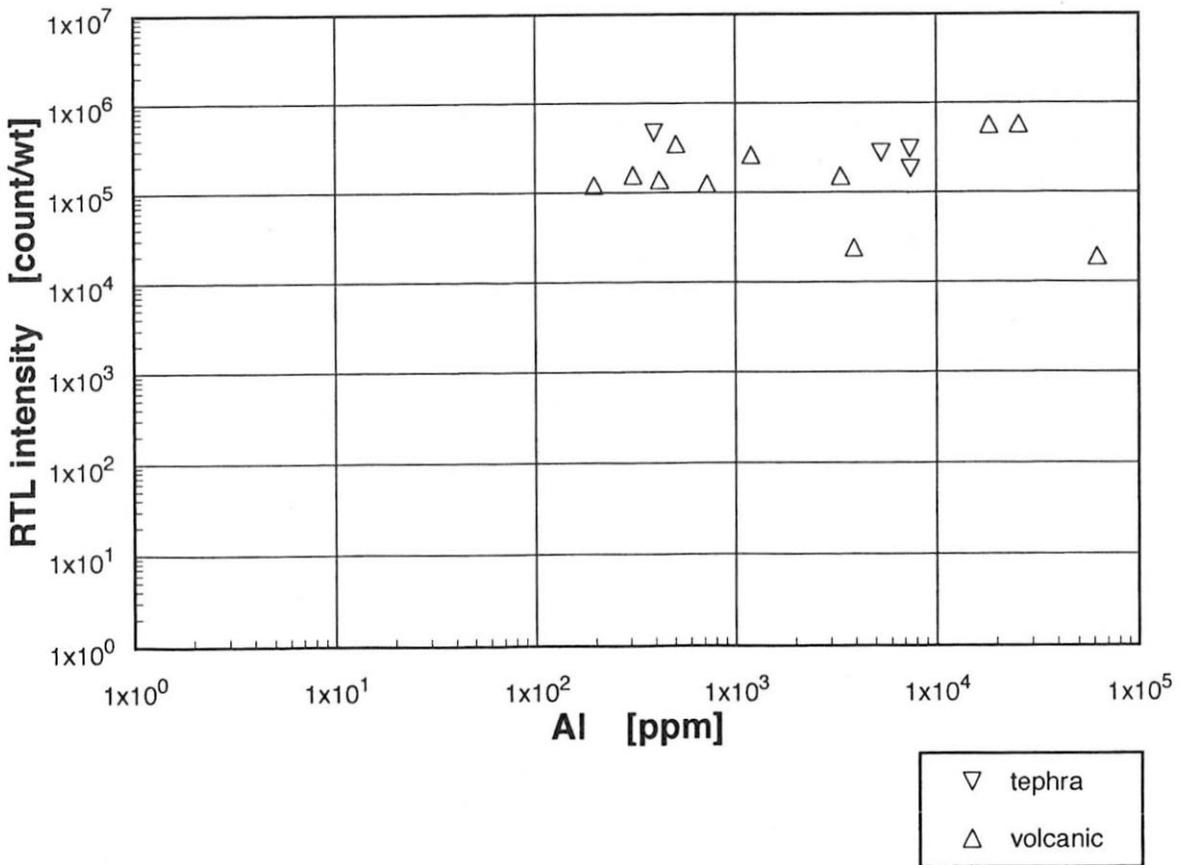
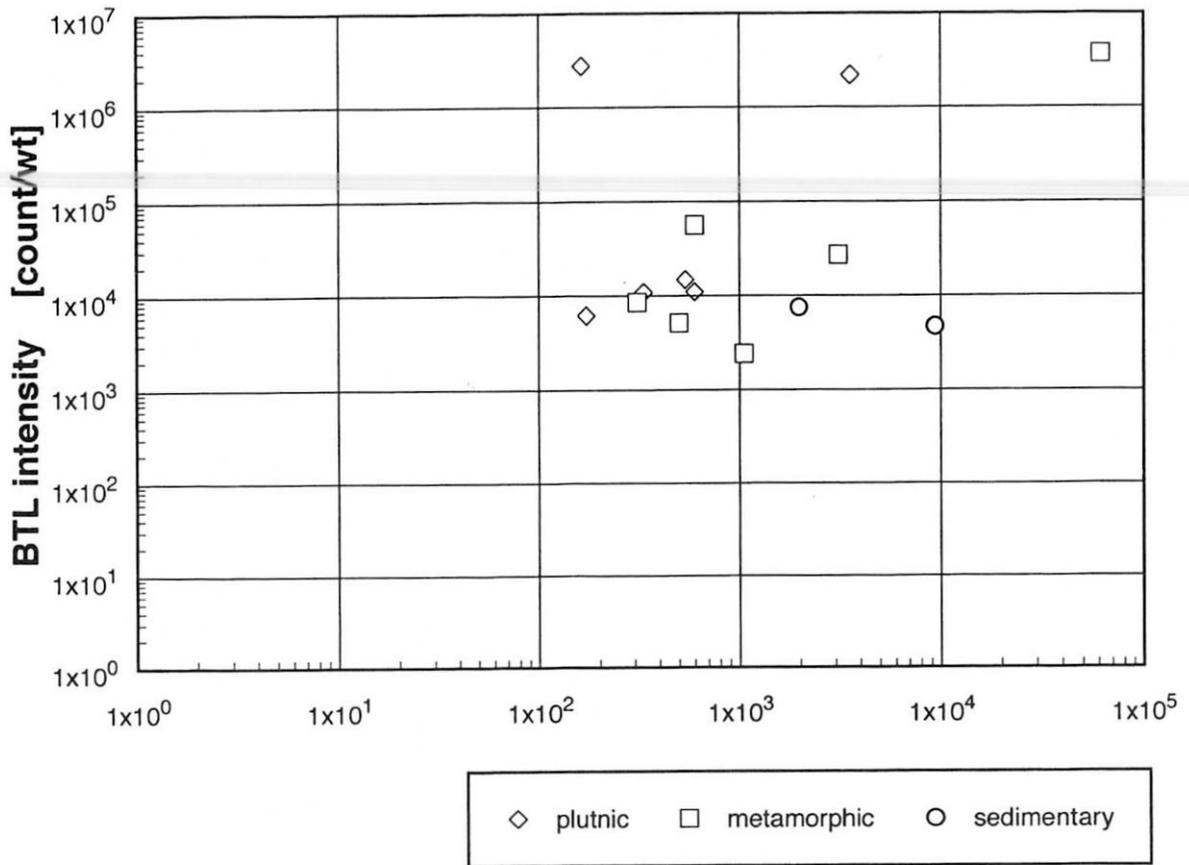


図-3 Al含有量に対する青熱蛍光と赤熱蛍光の発光強度

赤の測定を行った。

測定結果の代表例を図-2 に示した。図の上3図(堆積岩, 変成岩起源および深成岩)が青石英の青熱蛍光パターンである。また, 下2図(火山灰および火山岩)は赤石英の赤熱蛍光パターンである。カウント数の総計は赤熱蛍光カウント(RTL)の場合ピークにあたる325°C~375°Cの範囲で, 青熱蛍光カウント(BTL)の場合250°C~300°Cの範囲で積算した。最終実験で測定されたカウント数を表-1 に示した。その値はRTLで 10^2 から 10^4 オーダーである。また, 深成岩類では 10^2 から 10^4 オーダーであるが, 10^3 オーダーを示すものが多い。

C. Al含有量と熱蛍光強度

上記の Al 含有量と熱蛍光との測定の基づいて, 両者の相関について検討を加えた。図-3 に今回の測定結果を示した。BTL で見た場合, Al 量 10^2 ppm から 10^4 ppm まで変化するが, BTL 強度が Al 量に相関がある傾向は見出されない。一方, 赤熱蛍光では Al 量は 10^2 ppm から 10^5 ppm までの間にあるが, RTL 強度は BTL 強度と同様 Al 量に対する相関は見られない。

Hashimoto(1994)は天然においては比較的小さな Al 量 (200ppm 以下) を持つ大きな単結晶を利用して, 結晶内の Al 量変化に対応して, BTL 強度は減衰し, これを 1000°C 100 時間でアニールした場合, RTL 強度は増加することを示した。今回実験に用いた試料はこれよりはるかに大きい Al 量を示す石英粒子である。したがって, 1000ppm 以上の高い Al 量の変化が熱蛍光

にどのような影響を与えるかさらに追求が必要と思われる。また, 今回の実験は晶出条件が異なる石英を用いているので, 単純な Al 量と熱蛍光強度との比較に限界があると言える。

参考文献

- T. Hashimoto, S.Sakaue, H. Aoki and M.Ichino (1994) Dependence of TL-property changes of natural quartzes on aluminum contents accompanied by thermal annealing treatment. Rad. Meas., 23, 293-299
- T. Hashimoto, A.Koyanagi, k.yokosaka, Y. Hyashi and T. Sotobayashi (1986) Thermoluminescence color images from quartzes of beach sands. Geochem.J.20, 111-118

成果の公表

- 窪北 耕治, 鷹澤 好博, TL 特性から見たレス起源石英の特徴, 第 14 回 ESR 応用計測研究会 (1999 年 11 月)
- 窪北 耕治, 鷹澤 好博, 伊藤記子, 火山灰石英の TL 特性-洞爺火山灰を例として-第 14 回 ESR 応用計測研究会 (1998 年 11 月)
- 鷹澤 好博, Naomi Porat, Luminescence dating of loess deposits from Kamikita Plane, Northern Japan, 第 14 回 ESR 応用計測研究会 (1998 年 11 月)

Development of neutron activation analysis for ultra-trace elements in high purity materials (Ⅱ)

岡田 往子、鈴木 章悟、平井 昭司 : Yukiko Okada, Shogo Suzuki, Shoji Hirai

武蔵工業大学 エネルギー基礎工学科 :Department of Energy Science and Engineering
Musashi Institute of Technology

1 緒言

鉄鋼の材質には不純物元素の含有量が大きな影響を与えることから、不純物元素の低減する高純度化が進められている。鉄鋼の物性研究や新機能性材料開発においては、超高純度鉄を得るための精錬技術が必要になるとともに、高純度鉄中の微量な不純物元素を定量できる分析技術が要求される。鉄鋼中に含まれる Mo は鉄の精製過程で除去することが難しいため、含有量が高純度鉄の純度の指標にもなる。微量 Mo の定量法としては、誘導結合プラズマ発行分析法 (ICP-AES)、ICP 質量分析法 (ICP-MS) 及び機器中性子放射化分析法 (INAA) 等があるが、高純度鉄中の Mo の定量下限値は数百 ppb 程度である。本研究では定量下限値を更に低減させるために、中性子照射した後の試料に化学操作を加える放射化学中性子放射化分析法 (RNAA) を検討した。試料は、新日本製鉄製標準高純度鉄 (SIN 試料) 及び高純度鉄標準物質である JSS003-4、JSS001-3 及び JSS001-4 を用いて検討を行った。

2 実験

2.1 熱中性子照射

熱中性子照射は、日本原子力研究所東海研究所の改造 3 号炉 (JRR-3M) の水カラ

ビット 1 号 (HR-1, 熱中性子束密度: $1.0 \times 10^{14} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) を利用した。SIN 試料又は JSS 試料約 0.1g を合成石英管に封入して、比較標準試料と同時に 6 時間照射した。比較標準試料は、1000ppm の Mo の原子吸光用標準溶液を用いた。JRR-3M 照射では $5 \mu\text{l}$ を合成石英管に分取後蒸発乾固して作製した。

2.2 化学分離操作

Mo 定量のための化学分離操作は水酸化鉄分離法、陽イオン交換クロマトグラフィー及びリンモリブデン酸アンモニウム沈殿法を行った。Fig.1 に操作手順を示す。

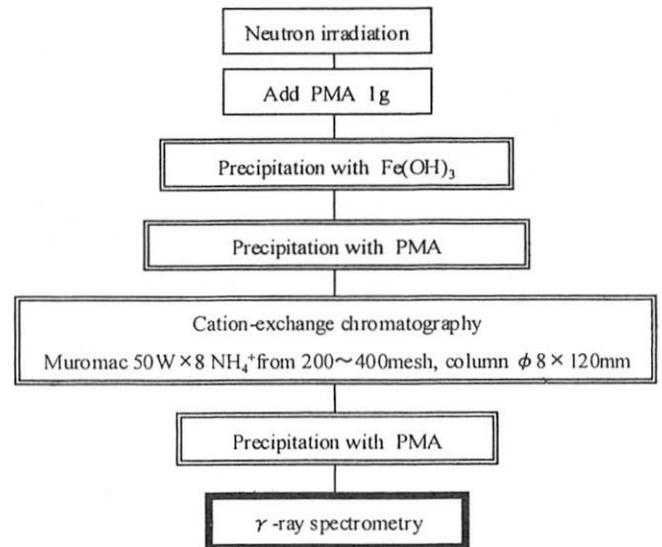


Fig.1 Scheme of radiochemical neutron activation analysis for Mo in high purity iron

Facilities and Instruments

JRR-3M(HR-1,2)

Research field

Neutron activation analysis

中性子照射後、高純度鉄試料は表面の不純物を除去するために希 HCl でエッチングを行った。その後、反応を促進のために NiCl₂ の HCl 溶液 (Ni: 10%) を HCl 10ml に対して 1ml 添加した 6MHCl 10ml で温水加熱して溶解した。その際、価数調整のため 30% H₂O₂ 1ml を添加及び保持担体としてリンモリブデン酸アンモニウム {(NH₄)₃PO₄·12MoO₃·3H₂O : PMA} 1g を添加した。次に水酸化鉄沈殿を生成するために、7.5MNH₄OH 15ml を添加しかくはんした。沈殿を熟成させるため、1 時間温水加熱を行い、自然冷却した。次に遠心分離を行い、上澄みを回収した。残った沈殿は再度 3MHCl 10ml にて温水加熱により溶解した。7.5MNH₄OH 10ml を添加しかくはんし、沈殿熟成の後、遠心分離を行い上澄みを回収した。その上澄みに含まれるわずかな水酸化鉄沈殿を吸引ろ過でフィルターに捕集し、ろ液を回収した。そのろ液に PMA 0.5g を添加し、その後かくはんしながら 6MHNO₃ 10ml を添加し、PMA の沈殿を生成させた。1 時間ほど沈殿を熟成させ、吸引ろ過でメンブランフィルター (孔径 0.45 μm) に捕集した。捕集した沈殿は 7.5MNH₄OH 5ml で溶解し、陽イオン交換樹脂 (ムロマック樹脂 50W×8, NH₄⁺型, 200~400 メッシュ, 10ml) に流し、7.5MNH₄OH 5ml により溶出液を回収した。その溶出液に再度 PMA 0.5g を添加し、かくはんしながら 6MHNO₃ 10ml を添加し、PMA の沈殿を生成させた。1 時間ほど沈殿を熟成させ、吸引ろ過にてメンブランフィルター (孔径 0.45 μm) に捕集した。捕集

した沈殿をポリエチレン袋に封入し γ 線測定サンプルとした。

2.3 γ 線測定

γ 線測定は高純度 Ge 半導体検出器 (分解能 1332keV で 1.87keV, 相対計数効率 48%) 及び 4096 マルチチャンネル波高分析器 (GAMA システム) を用いて行った。解析は解析プログラム (GAMA98) を用いてパーソナルコンピュータにより行った。

Mo の定量には天然存在比 24.13% の ⁹⁸Mo (n, γ) 反応で生成する ⁹⁹Mo (半減期 2.8 日) とその娘核種の半減期 6 時間の ^{99m}Tc とが放射平衡にある場合に最大の放出率を持つ 140.5keV の γ 線を用い、試料と比較標準試料との計数率の比較から行った。

3 結果及び考察

3.1 ⁹⁹Mo-^{99m}Tc の放射平衡の検証

140.5keV γ 線によって ⁹⁹Mo を測定するには、半減期 6 時間の娘核種 ^{99m}Tc との放射平衡が成立していなくてはならない。⁹⁹Mo の β 壊変では、そのほとんど (約 99.65%) が ^{99m}Tc を経由して 140.5keV の γ 線を放出するが、約 1.35% の割合で ^{99m}Tc を経由しないで ⁹⁹Mo の β 壊変の直後に 140.5keV の γ 線を放出するモードが存在する。また、^{99m}Tc の半減期が短いため中性子照射中にかなりの ^{99m}Tc が蓄積されるので、照射直後でも強く 140.5keV の γ 線が観測できる。しかしながら、放射平衡が成立しているわけではない。従って、INAA においては照射終了後、RNAA においては化学分離終了後、^{99m}Tc の半減期の 10 倍程度経過してから測定することが望ましいが、その冷却時間は ⁹⁹Mo の半減期に相当するため、検出

感度を1/2以下に低下してしまう。本研究の化学分離はマトリックスの鉄（及びその放射化生成物）からMoを分離し、回収するためのものであるため、Tcの挙動については明確ではない。そこで、放射平衡が成立するために必要な化学分離後の冷却時間について、140.5keV γ 線の強度変化を追跡して検討した。その結果、化学分離によってすべての ^{99m}Tc が除去されたとしても、40時間の冷却時間後では、計算上97%の放射平衡に達していることになった。そこで本研究では、化学分離操作を終了してから40時間後に140.5keV γ 線を測定することとした。

3.2 トレーサー実験結果

SIN試料に照射したMo標準溶液を添加したトレーサー実験から、各々の化学分離操作前後の γ 線強度から求める ^{99}Mo の回収率をTable 1に示す。水酸化鉄分離法、陽イオン交換クロマトグラフィー及びリンモリブデン酸アンモニウム共沈法のそれぞれの操作の回収率は92~100%であり、全体の操作の回収率は $84 \pm 2\%$ ($n=5$)であることが分かった。このことより、実試料では測定値をこの84%の回収率で補正した値を定量値とすることとした。

Table 1 Recovery of ^{99}Mo n=5

Separation method (99Mo fraction)	recovery, %
Precipitation with $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Supernatant liquid)	100 \pm 1
Cation-exchange chromatography (Eluate)	100 \pm 1
Precipitation with PMA (Precipitation with PM)	92 \pm 2
Overall recovery	84 \pm 2

PMA: $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

3.3 JRR-3Mを用いたRNAAによるMoの定量値と定量下限値

Table 2に3種類の試料(JSS003-4, JSS001-3, JSS001-4)を日本原子力研究所JRR-3MのHR-1照射孔で6時間照射し、Fig. 1に従ってRNAAで定量したときのMoの定量値と定量下限値を示す。3種類の高純度鉄ともMoは微量(JSS001-3及びJSS001-4のMo含有量は0.3ppm以下のため認証値は求められていない。JRR-3Mでは3種類の試料すべてでMoが定量でき、JSS003-4では $670 \pm 12\text{ppb}$ (参考値0.7ppm)、JSS001-3では $8.4 \pm 0.3\text{ppb}$ 、JSS001-4では $11.0 \pm 0.5\text{ppb}$ を得た。定量下限値は同様に測定時間を50000秒間に換算して算出した。JSS001-4のMo定量下限値は、立教炉と比べ約1/10になった。これらの試料の中で最も低い定量下限値は、JSS003-4の0.4ppbであった。このことによりpptレベルのMoの分析の可能性を示した。又、定量は3回の繰り返し分析の結果、5%以内の精度で求められた。

Table 2 Analytical results of Mo in JSS003-4, JSS001-3 and JSS001-4 by RNAA

Sample name	Concentration, ppb	Lower limit of determination, ppb
JSS003-4 ①	660	0.4
JSS003-4 ②	660	0.9
JSS003-4 ③	680	1.2
Average 670 ± 12		
JSS001-3 ①	8.2	1.9
JSS001-3 ②	8.2	1.1
JSS001-3 ③	8.7	1.7
Average 8.4 ± 0.3		
JSS001-4 ①	10.6	2.1
JSS001-4 ②	11.3	2.3
Average 11.0 ± 0.5		

Lower limit of determination is reduced on assume the counting for 50000s. Irradiated for 6h in JRR-3M

カエル卵成熟における亜鉛イオンの作用

Action of zinc ion in the control of oocyte maturation of amphibian

渡辺健一、石川勝利 (静岡大学理学部生物地球環境科学科)

Ken-ichi WATANABE and Katsutoshi ISHIKAWA

Faculty of Science, Shizuoka University

1. 研究の目的と意義

カエル卵を含めた多細胞動物における新しい個体の誕生は、卵と精子が合体することに始まる。卵が精子との反応に備えるステップのことを、ホルモン(プロゲステロン)によって誘起される卵成熟過程という。当研究室では最近、カエル卵を Zn イオンのキレート剤オルトフェナンスロリンで予め処理すると、ホルモンによる卵成熟が阻害されることを見出した。他方、ホルモンの代わりに Zn イオンそのものが卵成熟を引き起こすことも分かった。この際、Zn イオンを必須とするプロテアーゼ(タンパク分解酵素)が卵成熟活性を制御していることが示唆された。これらの知見から、カエル卵成熟における Zn イオンの役割を明

らかにすることは重要なことと考え、本研究の目的とした。しかし、研究を進める過程で、k_o標準化法による多元素同時定量が可能な放射化分析法の有用なことを知った。カエル卵内の Zn のみではなく、それ以外の生体微量元素にも注目して研究を進めることは、この分野が欠落しているだけに非常に意義あることと考えた。具体的には、カエル卵のほか、肝臓および血清を試料として放射化分析法の導入の可能性について検討した。

2. 材料と方法

アフリカツメガエル卵、肝臓および血清: アフリカツメガエル雌成体を低温麻酔下に屠殺し血清を分取したほか、卵巣および肝臓を摘出した。

研究施設と装置名

J R R - 3 M, γ 線分析装置

研究分野

分子細胞生物学

卵については、卵巣を 0.05% コラゲナーゼで 2-3 時間 (20°C 下) 処理したあと遊離した卵を回収し、そのうち十分に成長した卵 (直径 1.0-1.2mm) のみを実体顕微鏡下で選別した。

乾燥および秤量：一定数 (10、20、40、80) の卵、肝臓断片の一部および血清の一定量を、風袋として予め精秤した石英管 (信越石英：φ8mm、肉厚 1mm) 内に入れ、それぞれを凍結乾燥後再び精秤した。そのあと石英管の口をガスバーナーで封じ、照射用試料とした。必要な場合には、照射後に粉碎された試料を石英管から掻き出し、再度精秤して試料重量とした。

k_0 標準化放射化分析：試料を封入した石英管を東海研究所 JRR-3M 原子炉 (照射設備：HR-2) で中性子照射した。照射時間は S 管で 6 時間行い、2 週間冷却後ガンマ線で 60,000 秒間測定した。

データは k_0 標準化法により解析した。

3. 分析結果

卵のほかに肝臓および血清を試料として元素分析し、Zn、Se、Co、Fe、Ag および Cs の 6 種の結果を表にまとめた。卵では、6 種のうち求めた 3 種の元素存在量比 Zn : Se : Co は 2222 : 44 : 1 で、Zn 量が最大であった。Se および Co が見出されたことは非常に興味を与えた。肝臓の場合には 6 種全てを求めたが、存在量比 Fe : Zn : Se : Ag : Co : Cs は 6.5×10^4 : 3.1×10^2 : 2.8×10^2 : 2.2×10^2 : 1.2×10 : 1 であった。ここで見られた Zn の存在量はマウスなどほ乳類の肝臓で報告されている値に近いことが分かった。また、血清においては 2 種だけを求めたが、存在量比 Zn : Co は 239 : 1 で Zn 量は有意であった。

表 主なる元素分析値 (ng/g 乾燥重量：平均値±SE)

	Zn	Se	Co	Fe	Ag	Cs
卵 (6)	1.0×10^5 ± 4.4×10^3	2.1×10^3 ± 1.4×10^2	4.5×10 ±2.2	NE	NE	NE
肝臓 (1)	3.1×10^4	2.8×10^3	1.2×10^2	6.5×10^5	2.2×10^3	1.0×10
血清 (1)	1.7×10^5	NE	7.1×10^2	NE	NE	NE

()内の数値：用いた個体数、NE：not estimated

4. 考察

本研究は当初、カエル卵成熟における Zn イオンの作用に限定して計画したが、実験を進めていくうえで k_0 標準化放射化分析法が多元素の分析法として、我々にとって非常に有用なことを知り、Zn 以外の微量元素にも注目して分析した。

カエル卵内に微量元素として Zn のほかに Fe や Cu の存在が報告されていたものの、Se や Co が無視できない量存在していることが初めて分かった。なかでも、卵に存在する Zn に加えて Se に興味を持ったが、それは Se の存在形がフリーの状態で遊離しているもののほかに、セレン含有アミノ酸としてセレノシステインやセレン含有タンパク質などを考えたとき、この研究分野の領域に新たな突破口となり得る鍵を握るからである。

導入を検討した k_0 標準化放射化分析法は多元素を同時に分析することが可能なだけに、カエル卵成熟の制御機構を明らかにするうえで、新しい観点から非常に意義を与え得る解析法であろう。つまり、カエル卵成熟は、核酸、タンパク質そして脂質分子に焦点をあてた分子生物学的な解析が主流で、微量元素に注目した研究はほとんどないからである。

なお、中性子照射用試料作製時に石英管を用いる場合、試料の重量の正確な測定法を見出すことが定量的な実験を実施するうえで急務であり、本研究で採用した方法とは違う改善法を検討する必要がある。

5. 本研究課題に関連した研究成果

- 1) 渡辺健一、徳元俊伸、石川勝利 (1999. 7) :
カエル卵成熟調節因子としての亜鉛イオンの役割 : 第 24 回日本比較内分泌学会大会、P-44.
- 2) Ken-ichi Watanabe, Toshinobu Tokumoto and Katsutoshi Ishikawa :
The role of zinc in the control of oocyte maturation of *Xenopus* : Biomedical Research (accepted).

6. 謝辞

本研究を実施するにあたって、東京大学原子力研究総合センター全国共同部門 伊藤泰男教授並びに澤幡浩之技官にご指導を賜りました。ここに、深く御礼申し上げます。

放射化による金属フラーレンの研究

Study of metallofullerenes with neutron activation

末木啓介、佐藤渉、秋山和彦、趙宇亮、菊地耕一、片田元己、中原弘道

Keisuke Sueki, Wataru Sato, Kazuhiko Akiyama, Yulang Zhao, Koichi Kikuchi, Motomi Katada,

Hiromichi Nakahara

東京都立大学理学研究科

Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University

研究の目的

金属フラーレンを中性子放射化することによって高感度で定量性が高い実験が行われることを立教大学原子力研究所の TRIGA Mark II 実験炉で証明してきた。原研の研究炉を用いて比放射能の高い放射性金属フラーレンを得ることにより核分光を用いた応用研究や極少量しか生成しない新規金属フラーレンの探索に有効であると考えてこの研究課題は進められた。

1. TDPACによるCe内包フラーレンの動的及び電気的性質

^{140}La が β 壊変して ^{140}Ce になる過程でカスケード γ 線の放出により γ - γ 角相関が測定できる。中間準位は $4+$ で半減期が 3.45 ns と短い A_{22} が -0.14 と大きく摂動角相関の情報が得られるものと期待された。Laを内包する金属フラーレンはフラーレン研究の当初から注目されて多くの報告がなされており、その主に生成する分子種 $\text{La}@C_{82}$ 、 $\text{La}_2@C_{80}$ はその単離方法などが既に確立していた。アーク放電法を用いて得られたススから1,2,4トリクロロベンゼンなどを用いて溶媒にフラーレンと金属内包フラーレンを抽出した。それを2段階のHPLCによって単離した。この精製試料約 1 mg を石英管中に減圧封入した後、JRR3MのHRで8時間から30時間照射した。この試料を都立大学のRI研究施設において CS_2 溶媒に溶かして、放射線効果等によって生成する不純物をHPLC展開で除いた。精製した放射性LaフラーレンはTDPAC用の試料管に入れて測定を行った。 $\text{La}@C_{82}$ については 10 K から 298 K ま

で固体状態とオルトジクロロベンゼン中に溶解した試料について4本の BaF_2 検出器で測定した。 $\text{La}_2@C_{80}$ については 10 K から 423 K まで固体状態で測定した。室温までは今回の共同利用を利用して行われ、室温以上については京都大学原子炉実験所において成し遂げられた。

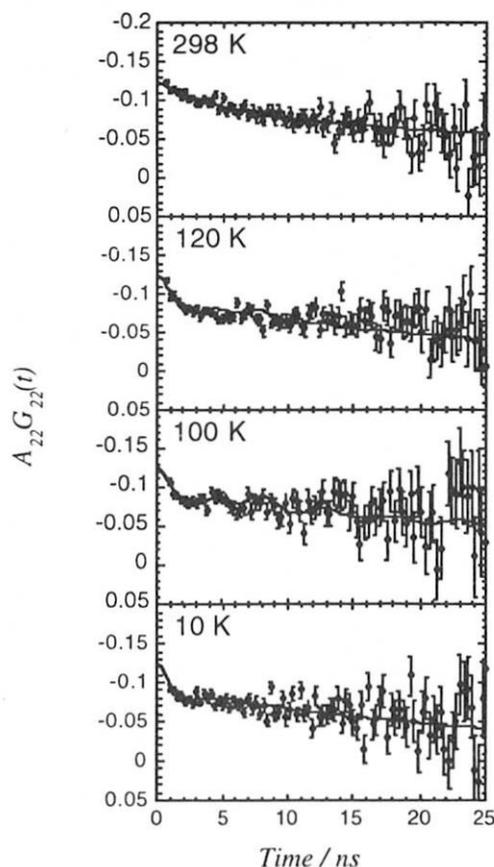


Fig. 1 TDPAC spectra of ^{140}Ce in $\text{Ce}@C_{82}$. The temperature-variant data for solid $\text{Ce}@C_{82}$.

原研装置

JRR3M, JRR4

研究分野

放射化学

La@C₈₂について得られた特徴的なTDPACスペクトルを図1に示す。測定温度によってスペクトルが大きく変わっていることが分かる。室温では動的摂動を受けた特徴的なスペクトルが得られた。これに対して10Kでは動的な摂動だけではなく静的摂動も含むスペクトルに変化しており、この変化は100-150K辺りで起こっていることが温度依存性から確認された。また、スペクトルの解析を進めていく中で2種類の状態が存在していることが分かった。図2に2成分それぞれの緩和定数の温度依存性を示した。この2種類の状態はβ壊変による原子核の反跳現象が大きく関わっていることが推定された。なぜならば10Kから100Kの温度範囲で片方の状態は動的摂動を観測されるが、それには温度依存性がなかった。このことから反跳現象によって金属原子がフラーレンケージとの間の結合を切る為に起こると結論された。

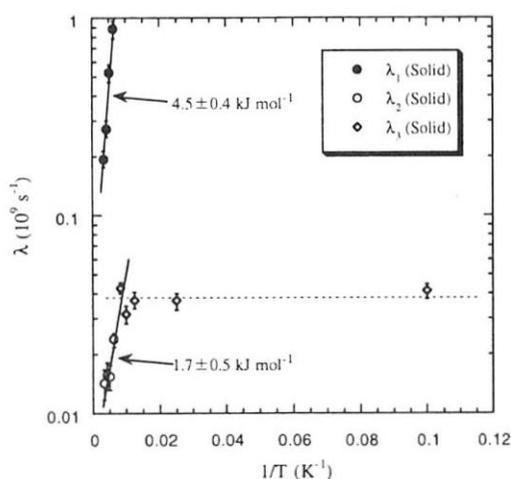


Fig. 2 Temperature dependence of the attenuation coefficient

La₂@C₈₀はNMR等の研究でその内包される2つの金属が全くの等価な状態で存在していることが既に分かっている分子である。TDPACスペクトルはLa@C₈₂と類似したものが得られたが、今回は2成分の内の低温で静的摂動を示す成分が減少していることが明らかになった。この事などから、Laの2つの原子はフラーレンケージ内で常に動いている可能性を示した。この事は、Laが等価な状態にいるNMRの結果を支持するものと考えている。

2. 新規金属フラーレンの探索 (Hf, Ta)

今までに多くの研究グループによって様々な金属フラーレンの研究がなされSc, Y, Laとランタニドおよびアルカリ土類について多くの報告がなされている。また、貴ガス内包フラーレンの報告も多く存在する。ところが4族以上の金属に関しては多くの試みがなされているが既存の方法では思うように見いだせていない。この原因はこれらの金属原子が内包されるフラーレンの生成量が希土類に比べればかなり小さいためであると考えられる。これらはマルチトレーサーを用いた研究で明らかにしたが、4族のZr, Hfと5族のNb, Taにおいて生成される可能性が示された。そこで、我々はHfとTaについて金属フラーレンの合成とその生成物の確認と単離を試みた。

Hfについては酸化物と炭素粉末を混合して作られた炭素棒を陽極にしてアーク放電法によって合成をした。この時に、生成条件などの確認のためにLaを含む炭素棒を用いる場合もある。生成されたススから1,2,4トリクロロベンゼンを用いて抽出物を得た。この抽出物を放射化してHfの挙動をγ線でトレースして実験を進めたところ、HfはLa等の希土類に比べて抽出物に含まれる金属量が1/10以下である結果が得られた。このために、今までのように抽出物をそのままHPLCの溶離挙動を調べることが困難であった。そこで、放射化の前に5PBB/CS₂系でHPLC展開を行い、大半のC₆₀と半分ぐらいのC₇₀を除いた試料を作った。この試料をJRR4で8時間照射した後にCS₂に可溶性成分を基にして、5PBB/TolueneとBuckyprep/Tolueneでの¹⁸¹Hfの溶離挙動を検討した。図3にHPLC溶離挙動を示した。この方法で確認されたHfを含む金属フラーレンは2種類有り、主に生成したHf₂@C₈₀とその1/10程度生成したHf@C₈₄をTOF-MSを用いて確認することが出来た。さらに、Hf₂@C₈₀についてはUV/vis/NIRの吸収スペクトルなどを得ることが出来た。

Taについても同様な検討を行った。TaはHfよりもさらに生成量が少ないとの結果が出た。この場合に最も重要な現象としてはTaが蒸発せずに陽極表面に金属層として析出している。これはTaの沸点が非常に高いことに起因していると考えられる。放射化したク

ルード及び C_{60} 、 C_{70} を除いた試料にしても、 CS_2 に可溶性成分中に ^{182}Ta の放射能が非常に少なくHPLCでの溶離挙動を追うことが出来ていない。従って、Taに関して金属内包フラーレンの生成についてはまだ確認されていない。

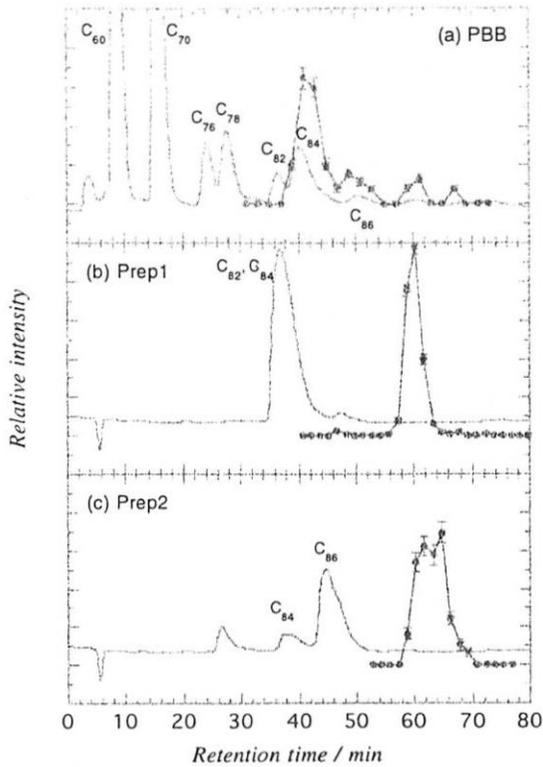


Fig. 3 The elution curves of the radioactive Hf fullerenes sample. The elution curve of empty fullerenes monitored by UV absorption is shown by the solid line. a) The elution from a 5PBB column. Two kinds of fraction samples collected within the retention time of 35-45 min and within 45-55 min were each injected into a Buckyprep column for a second column separation. The results are shown (b) and (c).

今後は新規金属内包フラーレンの研究を更に進めていくとともに、 ^{181}Ta はTDPAC核として有望であり、現在までにHfフラーレンについての研究が進んでいることを含めて中性子放射化した $Hf_2@C_{80}$ を用いてTDPAC分光法などの研究に発展させていく予定である。

研究の公表

1. W. Sato, K. Sueki, K. Kikuchi, K. Kobayashi, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Nakahara, Y. Ohkubo, F. Ambe, K. Asai, "Novel Dynamic Behavior of $Ce@C_{82}$ at Low Temperature" *Phys. Rev. Lett* 80 (1998) 133-136.
2. W. Sato, K. Sueki, K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Nakahara, Y. Ohkubo, K. Asai, F. Ambe, "Molecular and intramolecular dynamics of a C_{80} dimetallofullerene" *Phys. Rev. B* 58 (1998) 10850-10856.
3. W. Sato, K. Sueki, K. Kikuchi, K. Kobayashi, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Nakahara, Y. Ohkubo, F. Ambe, K. Asai, "Electronic state of $Ce@C_{82}$ " *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 239 (1999) 187-190.
4. K. Akiyama, K. Sueki, T. Kodama, K. Kikuchi, Y. Takigawa, H. Nakahara, I. Ikemoto, M. Katada, "New fullerenes of a group IV element: Hf metallofullerenes" *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 490-496.

バイカル湖300mコア中のイリジウムの放射化分析

Radiochemical Neutron Activation Analysis of Iridium in 300 m core samples from Lake Baikal

豊田和弘・嶋田光雄・篠塚良嗣・今井志保・馬場直歩

(北海道大学・大学院地球環境科学研究科)

Kazuhiro Toyoda, Mistuo Shimada, Yoshitugu Shinozuka, Shiho Imai, Naoho Baba
(Graduate school of Environmental Earth Science, Hokkaido Univ.)

1. 巨大隕石衝突によるキューバ津波堆積物中のイリジウムの定量

人類は新しいミレニアムを迎えたが、次の千年間に直径1 km以上の小天体が地球に衝突する確率は0.5%と見積もられているようだ。直径1 kmの巨大隕石が地球に衝突した場合、人類が保有している核爆弾を全部一度に爆発させたのに等しいエネルギーが放出されるものと考えられており、その場合に予想される全地球規模での環境破壊についても、現在まじめに検討されている。

特に6千5百万年前にメキシコのユカタン半島に落下して、恐竜などを絶滅させた巨大隕石は直径約10 kmと推定されている。深海底のような静かな場所においてその時にゆっくりと堆積した1 cmほどの薄い粘土層中には、地球上の通常の堆積物には数ppt (1ppt=0.000001ppm)しか存在しないイリジウムという元素が、最高で十数ppb (1ppb=0.001ppm)も濃縮していることが、世界各地から報告されている。その巨大隕石は衝突の衝撃により、隕石の大部分は蒸発して数 μm (1 μm =0.001mm)以下の微粒子として世界中に飛び散ったと考えられている。なお、このような新生代と中生代との境の地層を両者のスベルの頭文字を取って、KT境界と呼ばれている。さらに中央北太平洋の深海底堆積コアからは、その巨大隕石の一部と推定される2.5mmほどの大きさの隕石片が1粒発見されており、その試料中のイリジウムの含有量は690ppbと報告されている。

約300メートルの高さの津波がニューヨークを襲う場面が印象的な映画「ディープ・インパクト」では、巨大隕石衝突により絶

滅の危機に直面した人類の一部がミズーリ州の地下の鍾乳洞に2年間ほど潜んで生活して、人類が生存できる状態に地球環境が戻るのを待つという設定になっていた。しかし、そのような巨大隕石衝突後に地球の生態系や環境がどのように破壊されて、どれくらいの速度で回復するのだろうかという事についてはまだ不明な点が多く、それを明らかにする一つの手段として、6千5百万年前のような過去の巨大隕石衝突直後に、比較的早い速度で連続的に堆積した地層から、高い時間分解能で多数の試料について採取して、環境指標となる各項目の経時変化について解析する方法がある。

松井孝典教授(東大院・新領域創成科学)を代表とするグループは、ユカタン半島に近いキューバで大規模な野外調査をおこない、巨大隕石衝突による生じたと推測される何百mという厚い津波堆積物層の存在を数カ所で確認した。この層の下の方は大きな石がごろごろしているが、上に行くほど粒径が細くなって最上部は粘土層になる。ちなみにこのプロジェクトには、クレーターの地球物理探査以外に、テクトニクス、堆積学、古生物の専門家が参加しており、本代表者は堆積物中のイリジウム含有量の分析を担当している。化学分離を伴う中性子放射化分析法でイリジウムは約10pptの含有量まで検出できる。

まず、初年度はベニャルベル層という160mほどの津波堆積物の全層の内から分取した14箇所について分析した。いずれも濃度は数十pptで、一試料だけ約100ppt示したが、これは塩基性岩由来のものが混じっているからで、KT境界の証拠は得られなかった。次年度にはそのベニャルベル層の

さらに上部にあたる2 m厚の粘土層が採取され、分析したところ、その粘土層（モンカダ層）上部の約6 cm厚の層中にイリジウムが0.2~0.9ppbと濃縮しており、確かにこの津波堆積物は巨大隕石衝突により引き起こされたものであることが証明できた。

巨大な津波により海中に巻き上げられた礫・土壌粒子は何十日かで海底に粗い粒度から沈殿して静かになった後に、隕石衝突で高度約10 km以上の上空の成層圏まで巻き上げられた、イリジウムに富んだ隕石微粒子が恐らく2~3年ほどかかってゆっくりと降下して、海中の沈降粒子と混じって堆積したために、このようなイリジウム濃度の高い層が生じたのだと解釈できる。この2~3年という数値は、1980年の米国西岸のセントヘレンズ火山の噴火など、火山の大爆発により成層圏に舞上げられた塵が対流圏に沈降するのに要すると観測された時間である。するとこの場所での堆積速度は、まだ私見ではあるが、1年間に2~3 cmと推定できて、事件後の環境変動を数カ月単位で記憶している貴重な試料と考えられる。

モンカダ粘土層

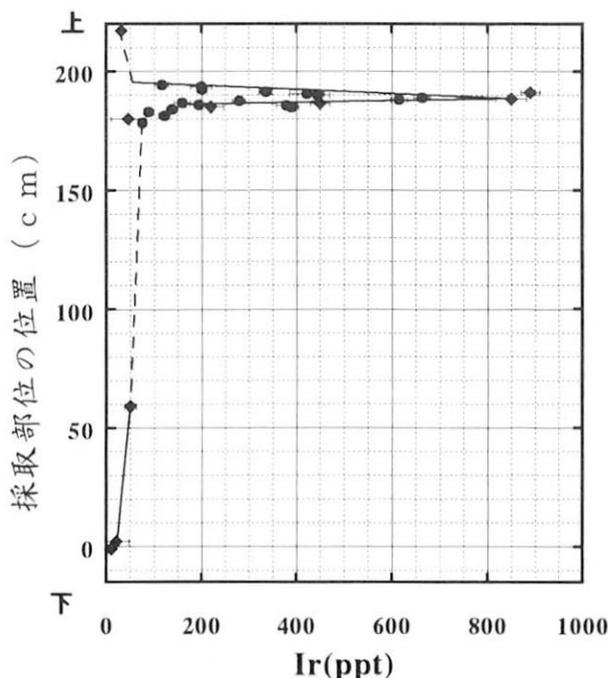


図1. キューバのモンカダ粘土層中のイリジウムの濃度垂直分布

ただし、本プロジェクトは現在進行中であり、各分析項目の解析作業やそれに基づいた精密な考察はこれからという段階である。もう一カ所の同様な地層についても、その最上部の粘土層試料中のイリジウムの定量を平成12年度中に予定している。

2. 過去1万年~1万数千年前における琵琶湖と水月湖のコアによる近畿日本の堆積環境の変化

1990年代前半にグリーンランド各地の氷床コアの分析から地球の年平均気温がわずか50年で7度も上昇した記録が報告されるに従い、気候の変動メカニズムやその因果関係や地域的なずれが大変興味を持たれている。特に晩氷期から後氷期へと移行する時期には、地球の気候が何度も激変した。

本研究では、湖底堆積物及び周辺河口域から採取した堆積物中の主要元素と微量元素、計18元素をICP発光分析と機器中性子放射化分析を併用して測定し、1万数千年前から1万年前までの近畿地方での堆積環境の変動について化学組成から考察した。

まず、水月湖で1993年に採取された年縞堆積物コアのうち、湖底から深さ約17mの部分（約1.6万年前；以後年代はすべて暦年代）から深さ約12mの鬱陵沖火山灰層の部分（約1万年前）までの110試料（約4cm間隔）と、水月湖周辺河口域から採取した堆積物（17試料）を対象として分析した。その結果、 TiO_2/Al_2O_3 比と Th/Sc 比のコア中の垂直分布の変動と、グリーンランド氷床コア中の酸素同位体比の変動とは、よい対応関係を示していることが明らかとなった（図2）。

但し、300~1000年程度の時間差があり、およそ14.2~12.6千年前までがペーリングからアレートに、およそ12.6~10.6千年前までがヤングドライアスに対応していると仮定した。水月湖周辺には花崗岩と古生層が主に分布しており、その仮定では気候が寒冷化すると花崗岩の寄与の割合が増加し、また逆に温暖化すると古生層の寄与の割合の増加があったと解釈される（図3・4）。

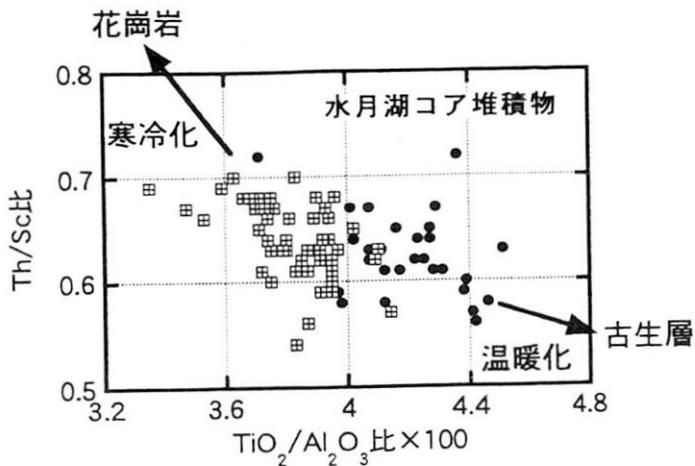
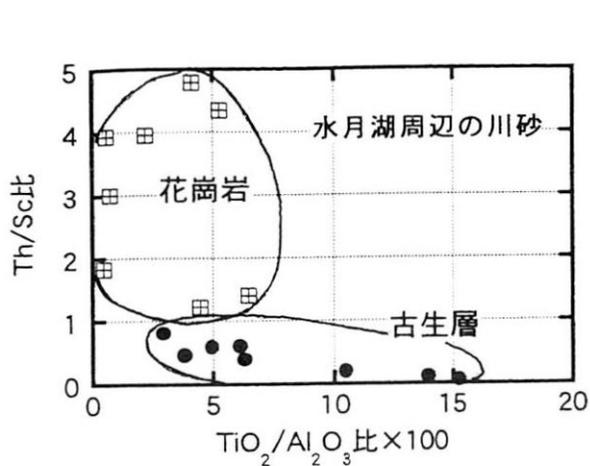


図2. 水月湖周辺に分布する花崗岩と古生層の化学組成
 図3. 水月湖コア堆積物の化学組成

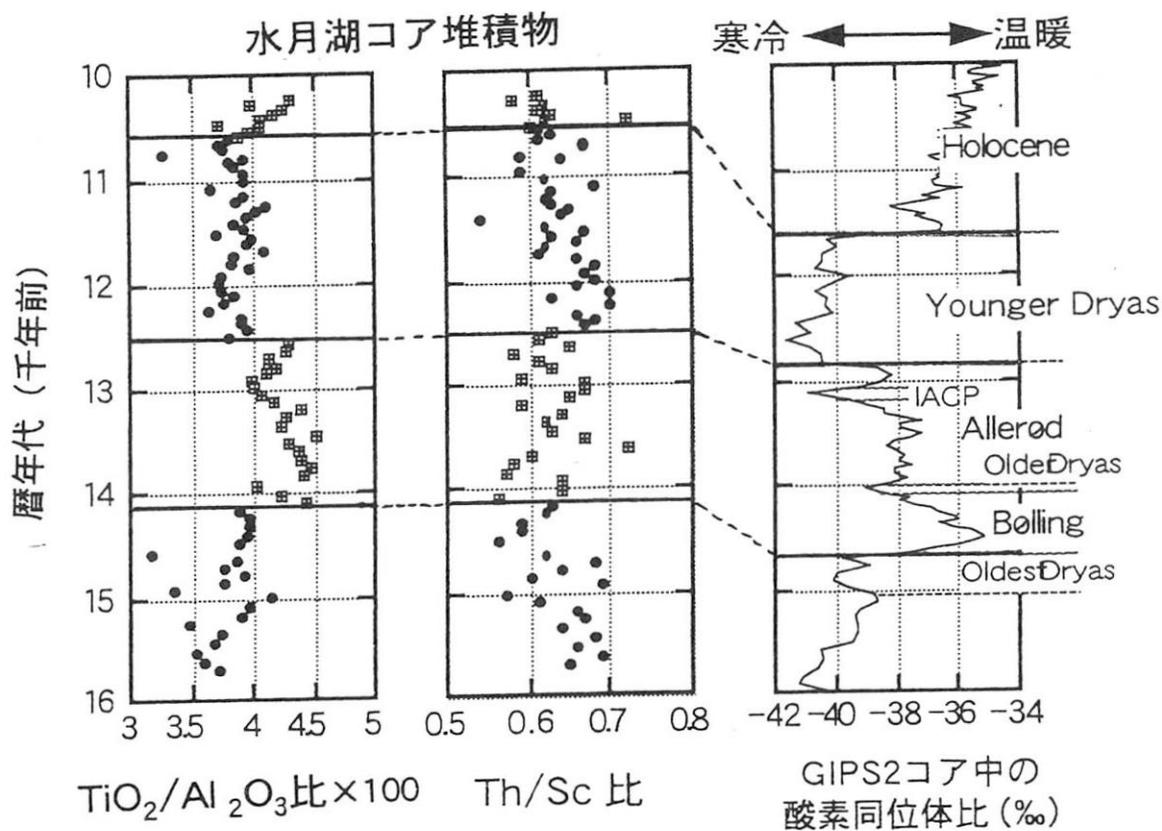


図4. 水月湖コアの堆積年代による化学組成の変動とクリーンランド氷床コアでの酸素同位体比の変動との比較。

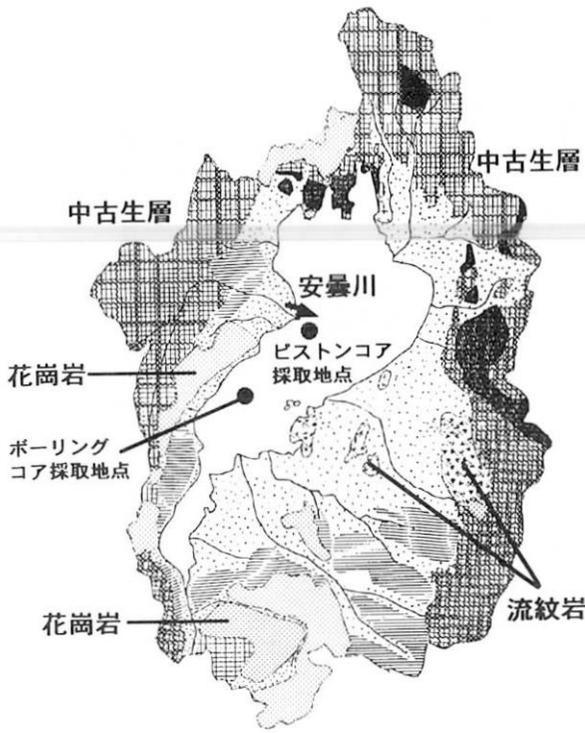


図5. 琵琶湖の地質図と高島沖ピストンコアと1400mボーリングコアの採掘位置

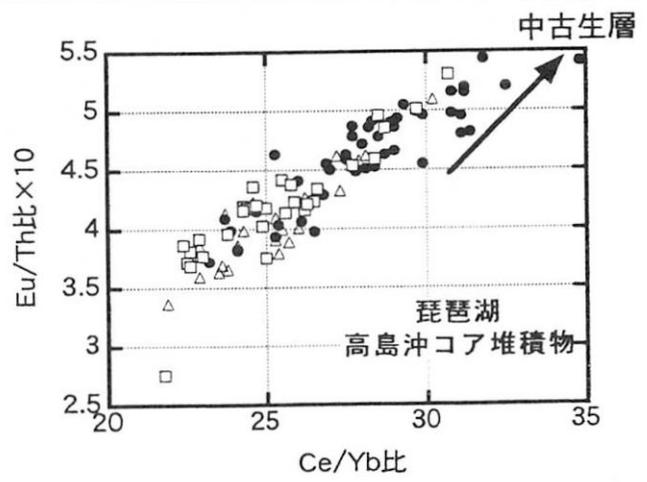


図6. 琵琶湖高島沖の琵琶湖堆積物コア試料のEu/Th比とCe/Yb比との相関図

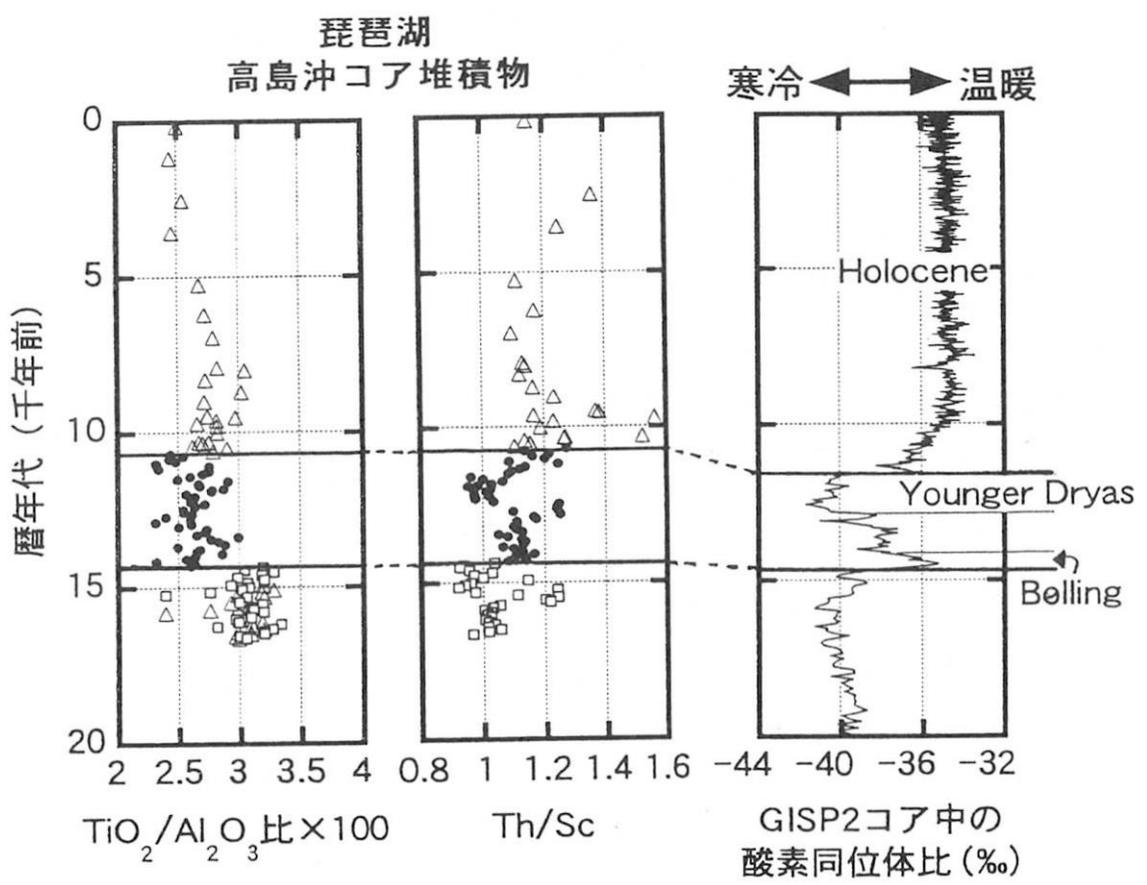


図7. 琵琶湖高島沖の堆積物コア試料の化学組成変動と氷床コアの酸素同位体比の変動との比較。

なお、この水月湖コアの研究は国際日本文化研究センターの安田研究室との共同研究として行っている。

次に、中古生層を分水嶺域としてもつ安曇川河口付近の琵琶湖湖底（図5）で1995年に採取された高島沖コア（約10m長さで約1.7万年間分）から、約8cm間隔で採取した約100試料を、今回分析した。その結果、試料中のCe/Yb比とEu/Th比の間に相関係数が0.95と非常によい正の相関が見られ、これらの比が相対的に高い値を示す部分（およそ14.2～10.6千年前）と低い値を示す部分（およそ17～14.2千年前、およそ10.3千年前～現在）に分けるとができた（図6）。

この変動と気候変動曲線とを対応させると、1000年程度の時間差はあるが、比が高い値を示す時期は、バーリングからヤング・ドレイフスに対応しているように見える（図7）。また、琵琶湖周辺河口域から採取した堆積物（25試料）の分析から、Ce/Yb比とEu/Th比がコア試料より大きな値を持つ供給源は中古生層であることが明らかとなっており、この時期には安曇川からの流出物の影響の割合が増加したと推定される（図8）。また、同時期に TiO_2/Al_2O_3 比とTh/Sc比からも同様な結果が得られた（図9・10）。

以上のことから、日本の近畿地方でもおよそ14.2～10.6千年前に大きな堆積環境の変動があったことが検出され、また300～1000年程度の時間差は、グリーンランドと日本との間の気候変動の起こった時間のズレと、気候変動の影響が湖底堆積物の化学組成にまで及ぶために必要な時間によるものと考えている。

以上の研究から水月湖コア試料中の化学組成の変動とグリーンランドでの気候変動曲線との間にはよい対応関係が見られたが、まだ断定するには不十分な精度である。そこで現在は、コアから約1cm間隔で採取した約400試料のうち、今回分析した試料を除いた約300試料の分析を、現在機器中性子放射化分析とICP発光分析を併用して行っており、約10年単位の高精度で対応関係について明確に議論できるようにする予定である。

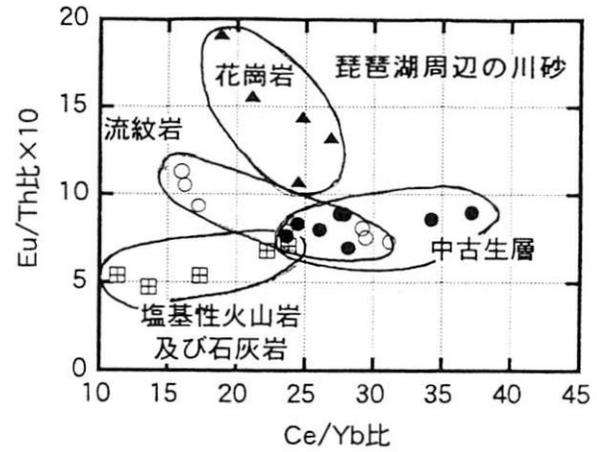


図8. 琵琶湖周辺の川砂のEu/Th比とCe/Yb比との相関図

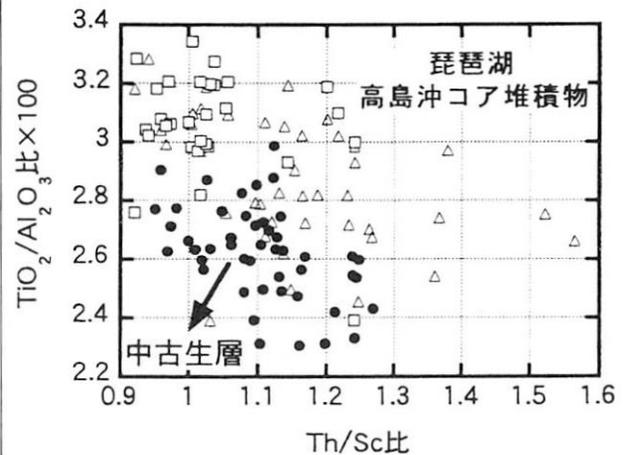


図9. 琵琶湖高島沖の琵琶湖堆積物コア試料Th/Sc比とTi/Al比との相関図

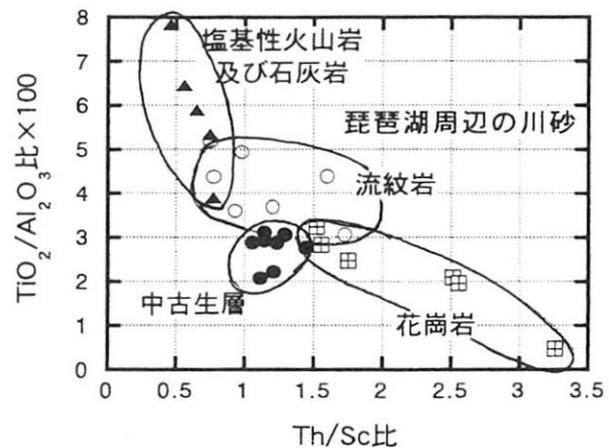


図10. 琵琶湖周辺の川砂のTh/Sc比とTi/Al比との相関図

3. 琵琶湖ボーリングコアによる過去43万年間の堆積環境の変化

琵琶湖の中央部には均質な粘土層が湖底から深度250mまで連続的に続いており、過去43万年間の堆積環境を保存している(竹村1990)。第四紀の高精度な古環境変動を考察することを目的として、そこでの無機化学組成の垂直分布を測定しており、その一部は既に前回の報告書で報告した。今回、1982-83年掘削コア(図5)(水深68m)上部250mの粘土層コアから1~2m間隔に採取した試料について、機器中性子放射化分析をさらに行った。

まず、Hf/Th比及びHf/Sc比の垂直分布から、Hfの含有量が43万年から現在まで徐々に増加している事がわかった。コアの採取地点の東岸には湖東流紋岩、南西岸には花崗岩、北西岸には中古生層、北東岸には塩基性岩が分布している。特に掘削地点に近接して西側に存在する比良花崗岩はHfの含有量が高いことから、過去43万年間の比良花崗岩体の琵琶湖湖底に対しての相対的な上昇運動が、掘削コア中のHfの含有量の増加として現れていると推測した(図11)。

また、約17万年前(深度約105m)に、Hfの含有量が多い物質の相対的な寄与が急に増加している事も検出された。一方、Na/Sm比とNa/La比の垂直分布から、約15万年前(深度約95m)にNa含有量が相対的に急に減ったことが観測されており、これは琵琶湖の北堆積盆の沈降速度が急が増えたため、北西岸に存在するNa含有量の比較的低い中古生層からの供給量が減ったためと考えた(図12)。2万年ほどの時間のずれがあるが、このようなテクトニックな変動がHfの含有量に反映しているかもしれない。

さらに、Th/Sc比の垂直分布は特異的な増減を繰り返しており、氷河期-間氷期サイクルの気候変動と連動しているようにも見えるが、その是非については検討中である。

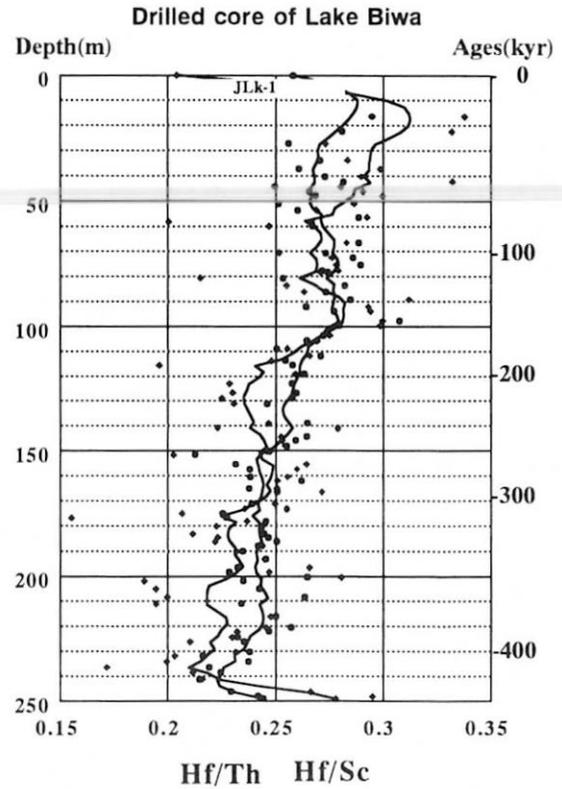


図11. 琵琶湖掘削コアのHf/Th比及びHf/Sc比の垂直分布

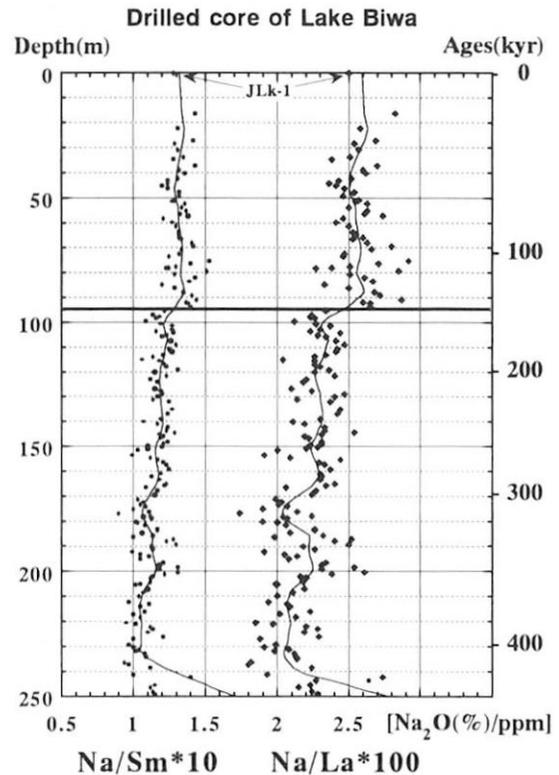


図12. 琵琶湖掘削コアのNa/Sm比とNa/La比の垂直分布

成果の報告

○学会発表

琵琶湖コア試料中の無機化学組成の高分解能垂直分布 (課題講演 地球環境変動史の解明に向けて)、

豊田和弘、
日本地球化学会年会、
1997年9月17日、東京都立大学

現世環境の深海底堆積物・生物源燐酸塩の希土類元素、

豊田和弘、
シンポジウム炭酸塩の希土類元素地球化学
1998年3月5日、東京大学海洋研究所

琵琶湖堆積物コア中の元素の高分解能垂直分布と過去三万年間の堆積環境の変遷

篠塚良嗣・豊田和弘
地球惑星科学関連学会1998年合同学会
1998年5月

BW95コア中の無機元素の高分解能垂直分布、
篠塚良嗣・豊田和弘、日産科学振興財団研究助成 一般研究「最終氷期以降の堆積物に記録された環境変動と人間活動の歴史」
研究集会1998年11月1日、京都大学

水月湖年縞堆積物の化学分析から検出された晩氷期の高分解能な環境変動の復元

篠塚良嗣・豊田和弘・安田喜憲
地球惑星科学関連合同学会1999年度年会
1999年6月

水月湖年縞堆積物の化学分析から検出された晩氷期の高分解能な環境変動の復元

篠塚良嗣・豊田和弘・安田喜憲
放射化分析研究会、1999年8月23日

高分解能な環境変動と関連した堆積物の機器放射化分析

豊田和弘
放射化分析研究会、1999年8月24日

中国蘭州の黄土及びカシュガル、ホタンのレス堆積物のAl-Fe-Mg-Scの化学組成

嶋田光雄・小野有五・豊田和弘
日本地球化学会1999年度年会、1999年9月

Sedimentary Palaeo-environments and chemical compositions from Lake Biwa in Japan

Kazuhiro Toyoda

The first joint meeting of the ADLP (Asian Lake Drilling Programme) and ELDP (European Lake Drilling Programme)国際シンポジウム

2000年3月23日

キューバK/T境界試料におけるイリジウムの分析結果

豊田和弘
キューバK/Tプロジェクト・ワークショップ
2000年6月3日

中国・遼寧省大連市のレス堆積物の化学組成

村田拓自・豊田和弘・安田喜憲
地球惑星科学関連合同学会2000年度年会
2000年6月26日

A Giant tsunami deposit at Cretaceous-Tertiary boundary in Cuba

R.Tada, H.Takayama, T.matsui, M.Iturade Venent, E.Tajika, T.Oji, S.Kiyokawa, D.Garcia, H.Okada, K.Toyoda, T.Hasegawa,

Impact 2000国際シンポジウム

2000年7月ウイーン

○学術雑誌

「天然の石英・長石粒の光励起ルミネッセンス現象を利用した埋没年代測定法の発展」
豊田和弘、ぶんせき、1997、No.5、401-403、1997

「堆積物コア試料の機器中性子放射化分析」
豊田和弘、放射化分析、9号、6-13、1999

「堆積物中のヒ素の定量について」
豊田和弘・篠塚良嗣、放射化分析、9号、32-35、1999

Origin of the Penylver Formation of northwestern Cuba and its relation to K/T boundary impact event.

R.Tada, H.Takayama, T.matsui, M.Iturade Venent, E.Tajika, T.Oji, S.Kiyokawa, D.Garcia, H.Okada, T.Hasegawa, K.Toyoda,

Sedimentary Geology (in press)

2000

海底熱水沈殿物の微量元素分析

Trace Element Analyses of Submarine Hydrothermal Deposits

山形大学理学部

中島和夫・小笠原篤子

Faculty of Science, Yamagata University

Kazuo Nakashima and Atsuko Ogasawara

1. 研究の目的と意義

東太平洋中央海嶺 (EPR) の様な拡大の速い海嶺や大西洋中央海嶺 (MAR) の様な拡大の遅い海嶺、沖縄トラフのような背弧海盆など様々な環境で熱水循環が起こっている。これまで海底熱水系に関するいくつかの研究がなされ、母岩の性質、地下構造、堆積物の有無、水/岩石比、熱水の温度と組成、pH などに違いがあり、沈殿物にもそれぞれの海嶺に特徴があることがわかっている¹⁾。中央海嶺の中で最も拡大速度の遅い拡大軸として知られている TAG (Trans Atlantic Geotraverse) 熱水マウンドは、1985 年に発見された硫化金属鉱床を伴う活動的の海底熱水系である²⁾。ブラックスモーカーから約 365°C の高温の熱水を噴出し³⁾、熱水活動は現在知られている地球上の海底熱水系では最大規模のものである⁴⁾。

1994 年 7 月 29 日から 8 月 27 日にかけて、海洋技術センターと米国ウッズホール海洋研究所の共同研究として、「しんかい 6500」による TAG マウンド地域の 15 回の潜航調査 (MODE'94 Leg2) が行われ、チムニーなどの硫化物や玄武岩など多数の試料が得られた。本研究ではこの時に得られた熱水性沈殿物について、主要および微量元素組成を放射化分析により分析することを試みた。TAG 熱水マウンドの熱水性沈殿物の化学的特徴を明らかにすることは、TAG のみならず各地の海底熱水

系の成因を考える上でも非常に重要である。

2. 研究の方法

(1) 分析試料

本研究で用いた試料は、MODE'94 Leg2 で得られたブラックスモーカーチムニー 6 個と硫化物ブロック 2 個である。試料は蒸留水で数回洗浄し、海水をできるだけ取り除いて保存した。

試料の肉眼的および鉱物学的特徴から次の 4 つに分類した：

A グループ (225R004, 219R001, 219R013) : チムニーの壁が 2cm 以下と薄く、筒状で熱水の通った跡があり、非常にもろい。外側から順に硬石膏、黄鉄鉱、黄銅鉱のゾーンが確認される。

B グループ (219R004, 225R002, 225R003) : チムニーの壁が厚く、熱水の通った跡は硫化物でふさがれていて、硬い。外側から順に黄鉄鉱、黄銅鉱のゾーンが確認される。

C グループ (23000202) : 鉱物の分帯が識別できず、白っぽくて非常に硬い。全体が黄鉄鉱で鉱物の分帯がなく、黄銅鉱が非常に少ない。閃亜鉛鉱と非晶質シリカが少量存在する。

D グループ (2280301) : 鉱物分帯があいまいで、硬いところと軟らかいところがある。外側から順に黄鉄鉱、黄銅鉱のゾーンが確認され、閃亜鉛鉱が多く非晶質シリカがない。

(2)中性子放射化分析

中性子放射化分析法 (NAA: Neutron Activation Analysis)は、高感度、非破壊、多元素同時分析という 3 つの利点があるため、希少価値が高く様々な元素が含まれている熱水性硫化物の分析に適している。本研究の分析は茨城県東海村の日本原子力研究所東海研究所内にある東京大学原子力研究総合センター全国共同利用部門大学開放研究室で行った。試料は蒸留水でよく洗い粉末にして、60°Cで 24 時間乾燥した bulk 試料を用い、マイクロ天秤で短寿命照射用は 5 mg、長寿命照射用は 10 mg 秤量した。試料重量による誤差を軽減するため、ライトの光をあてて水分をとばしながら秤量し、薬包紙は粒子が付着してしまうので代わりに小さく切ったアルミホイルを使用した。短寿命照射用は高純度ポリエチレンに試料を入れ、内側のポリエチレンに手を触れないようにポリシーラーで二重封入する。長寿命照射用は石英管に試料を入れてガスバーナーで両端を閉じたものをアルミ箔でつつみ、まとめてさらにアルミ箔で包む。照射の条件を以下に記す。

短寿命照射

原子炉 : JRR-4
照射孔 : Pn(気相管)
熱中性子束 : $4.0 \times 10^{13} \square \cdot \text{sec}$
照射容器 : ポリエチレンカップセル(S)1 個
照射時間 : 5 分
クーリング時間 : 24 時間
測定時間 : 10000 秒

長寿命照射

原子炉 : JRR-4
照射孔 : Tパイプ

熱中性子束 : $6.0 \times 10^{13} \square \cdot \text{sec}$

照射容器 : PEN(L)1 個

照射時間 : 90 分

クーリング時間 : 72 時間

測定時間 : 20000 秒

測定の条件を以下に記す。

Detector : ORTEC(Hp-Ge)

Model1112-16180- s

FWHM 2.3KeV at 1.33MeV

MCA : CAMMBERA Series 35plus

H. V Supply : Model459

Bias 3500volts

Linear Amp : Model 572

Time constant 3 μ sec

Geometry : 短時間照射=0cm,

長時間照射=10cm

解析はヨーロッパを中心に行われている k_0 (ケイゼロ) 標準化法で行った。 k_0 標準化法は、不正確なデータを k_0 因子という包括的な確定数で置き換えて濃度計算を行う。次の 3 つのソフトウェア構成からなる。

SAMPO90 : 核種同定、データ取り込み

SOLCOI : 同時係数補正、立体角計算

KAYZERO : 濃度計算、半減期補正

3. 結果とその評価

全ての試料の全岩化学組成を表 1 に示す。

放射化分析は多くの元素のガンマ線ピークを同時に測定することができるが、半減期の違いやバックグラウンドの影響でピークが重なり、計算ができない場合がある。今回の分析では Fe のピークが大きすぎるためバックグラウンドが持ち上げら

表1 TAG 熱水マウンド、沈殿物の分析結果

元素	irradiate time	225R004	219R001	219R013	219R004	225R002	225R003	23000202	2280301
Ca	Long	20.21%	13.31%						
Fe	Long	18.3%	22.44%	35.31%	43.44%	42.47%	38.78%	47.94%	43.54%
Co	Long	191.9	262.5	559.7	285.2	278.2	31.24	60.39	3.696
Cu	Middle	17.84%	23.31%	23.38%	16.89%	18.68%	14.97%		3.137%
Zn	Middle	0.119%	0.161%	0.424%	592.6	578.4	865.6	0.107%	0.252%
Ga	Middle	2.416	1.87	4.084	5.582	7.314	8.138	9.225	17.17
As	Middle,Long	7.339	11.72	38.64	64.22	80.65	87.67	150.7	208.4
Se	Long	367.4	706.9	605.2					
Br	Middle,Long	14.65	18.6	9.623	6.738	7.471	15.82	5.428	20.79
Sr	Long							1.427%	
Mo	Long	138.1			311.5	341.7	375.8	0.362%	0.185%
Ag	Long	29.35	39.14				40.93	64.01	243.8
Sb	Middle,Long	1.37	1.358	2.097	3.583	3.441	7.709	11	41.64
La	Long	357.1ng/g						282.3ng/g	
Ce	Long							0.444%	0.220%
Re	Long	174	251	263.3					
Au	Middle,Long	242.6ng/g	241.9ng/g	390.1ng/g	2.75	3.346	2.12	2.091	5.442
U	Middle,Long				151.1	169.1		110.7	

れ、読みとれないピークが多数あった。表中で濃度の記入がないものは、実際に試料中には存在するがピークが正確に読めず、計算不可能だったのである。例えば顕微鏡観察で A グループの 219013 と B グループの 219R004 に硬石膏が観察されたが、中性子放射化分析でカルシウムが検出されなかった。これは実際には試料中にカルシウムが存在するが、正確なピークが読みとれないため誤差が大きくなり計算ができなかったことを表している。

図 1 は 23000202(C グループ)の γ 線スペクトルである。Fe のピークのバックグラウンドで全体が持ち上げられている。Co, Mo, As, Ga, Sb, Zn のピークの大きさの違いがわかる。

この 23000202 は、全体が黄鉄鉱からなり、少量の黄銅鉱、閃亜鉛鉱、非晶質シリカが少量存在する。黄鉄鉱(FeS_2)の Fe 量は 46.55 wt.%であるから、Fe 含有量としては 45%前後が予想されるが分析結果の 47.94%はそれを少し越えている(表 1)。誤差の原因の主なものとしては、試料重量の不正確さとピークの読取り誤差が考えられる。試料には

硫黄分が多く、準安定な鉱物相が多量に含まれるため、秤量中に誤差を生じる可能性がある。また、照射用のポリエチレンや石英管に封入するときの試料漏れの可能性も否定できない。これらの誤差を防ぐためには試料を十分に乾燥させることと重量を数倍にする必要がある。今回は正確な評価ができるような標準試料を加えていなかったため明確ではないが、Fe のように結果として得られた絶対値の数%以内の誤差ではないかと思われる。

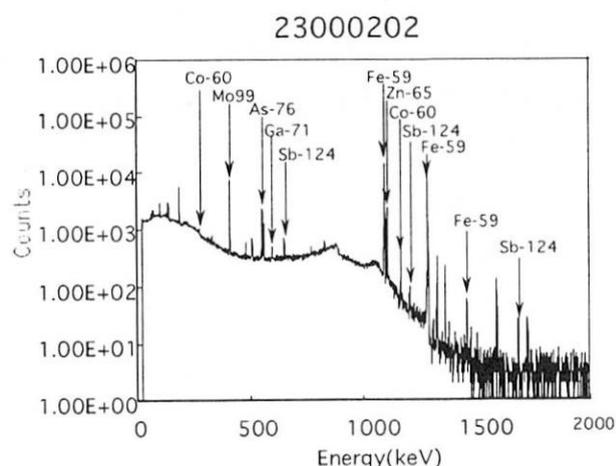


図1 23000202 試料の γ 線スペクトル

4. 他の海域との比較

全岩中の Fe と Cu の含有量を他の熱水域と比較すると、TAG 熱水マウンドは Fe の濃度が高く Cu の濃度も高い(図 2A)。これは同海域の Rona ほかの分析でも同様の結果が得られており、TAG あるいは大西洋中央海嶺(MAR)全体としても Fe と Cu 量が多いことが分かる。また、Rona ほかの分析値と類似していることから今回の分析結果が妥当なものと判断される。

全岩中の Au と Ag の含有量を他の熱水域と比較すると(図 2B)、TAG 熱水マウンドを含め中央海嶺に少なく、BARC と NEPR に多いことが判明した。これらの原因については、海底下の岩石の種類、特に堆積物の有無と、地下構造の違いなどが考えられるが、詳細は別稿に議論する予定である。

5. 今後の方針

まず実験手順として、試料重量を増やして照射した場合の照射および測定条件を探りたい。それから今回はできなかったが類似のサンプルで組成

の分かっている標準試料を作成し、正確な評価を行う必要がある。これらの基礎実験に加えて、沖縄トラフの熱水性沈殿物について、Sb や As などに注目しながら分析を行いたい。

謝辞

本研究の実施にあたり、中性子線の照射、測定、解析の全ての面でご協力をいただいた澤幡浩之博士、川手稔氏、小野寺司史氏をはじめ大学共同利用解放研究室のスタッフの皆様にご感謝いたします。

参考文献

- 1) Hannington, M.D., Jonasson, I.R., Herzig, P.M. and Peterson, S., 1995: Physical and chemical processes of seafloor mineralization at Mid-Ocean Ridges. In Seafloor Hydrothermal Systems (S.E. Humphris et al., eds.), Geophysical Monograph 91, 115-157
- 2) Rona, P.A., 1985: Black smoker and massive sulfides at the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge 26° N. EOS, 26, 431-465.

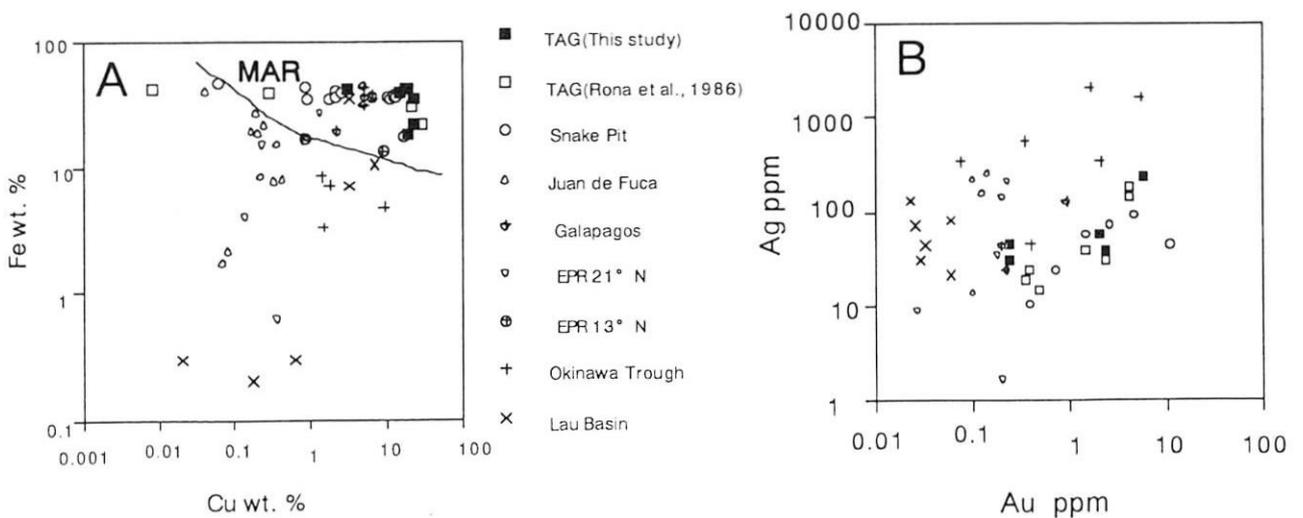


図2 各地の海底熱水沈殿物の Fe/Cu 量 (A)と Ag/Au 量 (B) の比較

3) Humphris, S. ・ Herzig, P. ・千葉仁・中村光一・

宮崎英剛, 1997 : Leg 158: 大西洋中央海嶺 TAG マウンド—堆積物のない拡大速度の遅い海嶺の活動的熱水系の掘削—. 月刊地球, 号外(19), 89-93.

4) 益田晴恵・千葉仁・蒲生俊敬・藤岡換太郎・

中村正和, 1995 : TAG マウンドにおける熱水変質鉱物の分布と化学組成. JAMSTEC 深海研究, 第11号, 111-124.

6. 成果の発表

(1)小笠原篤子・中島和夫・加藤和浩・藤岡換太郎

(1997) 「TAG 熱水マウンド(MAR)における熱水性沈殿物の鉱物学的特徴」資源地質学会第46年会講演会.

(2)中島和夫・小笠原篤子・加藤和浩・藤岡換太郎・

澤幡浩之(1999)「大西洋中央海嶺 TAG 熱水マウンドの化学的特徴」資源地質学会第48年会講演会

ヒト血清中有機態ハロゲン (Cl, Br, I) の性および年齢による変動

Variations in sex and age of organic halogen concentration in human serum

鹿島勇治, 松井三明, 堺 温哉 (横浜市立大学医学部衛生学講座)

KASHIMA Yuji, MATSUI Mitsuaki and SAKAI Haruya

(Department of Hygiene, Yokohama City University School of Medicine)

【はじめに】近年、塩化ビニルやプラスチック製材を含むゴミの焼却過程でダイオキシンやPCBsを含む様々な有機ハロゲン化合物が生成されることが明らかにされ¹⁾, これらの有機ハロゲン化合物による複合的な環境汚染および生体影響が懸念されている。特に、これらの有機ハロゲン化合物はホルモン様の作用からヒトや野生動物の内分泌系を攪乱する危険性が指摘されてきている²⁾。

ダイオキシンやPCBsには多くの同族体、異性体が存在し、また、これらの化合物の塩素の一部が臭素に置換した化合物も焼却過程で生成されることが確認されている。このような臭素置換化合物は、塩素置換化合物と類似した物理化学性、毒性を有するため⁴⁾, これらの汚染状況も、既知の塩素系化合物と同様に監視が必要と思われる。しかし、これらの種々の有機ハロゲン化合物全てを個別に定量、監視することは、現時点では技術的にかなり難しく、また多くの時間とコストを必要とする。

水道水や排水などの汚染指標として用いられているTOX (全有機ハロゲン量) や AOX (吸着可能な有機態ハロゲン量) は、有機ハロゲン化合物を各ハロゲンの総量として評価する指標であり、パルプ・製紙業界では、AOX が工場排水中のダイオキシン量と正の相関関係があることに着目して、測定しやすい AOX 量を指標にダイオキシン類の生成低減を図り成功している⁵⁾。これらのことから、TOX など有機態ハロゲンは、都市ゴミ焼却炉で生成するダイオキシン類の発生量を知る一次スクリーニングとして、また、ヒトへの都市ゴミ焼却炉から発生する種々の有機ハロゲン化合物や農薬などの暴露指標としても有効であるかもしれない。しかし、焼却灰、焼却炉排ガス、人体試料などの有機態ハロゲンの計測例は非常に限られており⁶⁻⁸⁾, その暴露指標としての有効性については未だ明らかにされて

いない。

そこで、我々は、比較的入手可能なヒト血液を対象試料として、ダイオキシン類などの有機ハロゲン化合物の総曝露量指標とし有機態ハロゲン(extractable organic halogen, EOX) が有効であるかどうかを検討するために、中性子放射化分析法 (INAA)による EOX の測定条件の検討を行う一方、ヒトへの汚染源として重要と考えられる焼却灰の有機態ハロゲン濃度およびその化学特性について検討した。

1. ヒト血清中有機態ハロゲンの測定方法の検討

【目的】PCBsなどは生体内で代謝され、一部フェノール体となり、ヒトではその代謝物が未代謝物と同程度蓄積されることが報告されている⁹⁾。またこれらの代謝物の中には親化合物と同じようにホルモン様の活性を示す物質も知られている¹⁰⁾。これまで INAA を用いた人体試料及び生物試料による EOX の分析例は^{7, 8)}, 脂肪や肝臓組織などをヘキサンにより抽出しているが、ヘキサン抽出法ではこれらの極性代謝物は十分に回収できない。これらの代謝物も含めて抽出する方法として、ヘキサン:ジエチルエーテル (1:1) 溶液やヘキサン: *tert*-ブチルメチルエーテル (1:1) 溶液による抽出法が広く使用されている^{9, 11)}。しかし、これらの極性溶媒を使用すると、抽出過程で含水し易く、ヘキサンなどの無極性溶媒抽出よりも無機態ハロゲンの汚染が問題となる。ヘキサン抽出法では有効な無機態ハロゲンの除去法として水洗法が確立されているが、これらの極性溶媒による抽出液の水洗法の有効性については十分に検討されていない。また、中性子照射試料は、ポリエチレン管に有機溶媒抽出液として封入し、ドライアイス存在下で照射するが、試料をポリエチレン管に溶封してから照射当日までは室温で保存されることが多く、これらの溶媒で抽出されるクロロフェノール

研究施設・装置: 原子炉 JRR-3 および JRR-4 (東海研究所)

研究分野: 環境化学, 環境衛生学

類のような中揮発性物質がポリエチレン管から揮発消失する可能性がある。

本研究では、これらの点を明らかにするために以下の検討を行った。

- 1) ポリエチレン管からの中揮発性有機塩素化合物の消失試験
- 2) 無機態ハロゲン除去方法の検討
- 3) 中揮発性有機塩素化合物の添加回収試験
- 4) ヒト血清中有機態ハロゲンの測定

【試料と方法】

1) ポリエチレン管からの中揮発性有機塩素化合物の消失試験： 4,5-dichlorophenol (2ClPhOH), *o*-dichlorobenzene (2ClBz), 2,4,5-trichlorophenol (3ClPhOH) の3種の化合物をエタノール (100%), オクタノール：エタノール (9:1), ヘキサン：エタノール (9:1) の各種の有機溶媒で $1.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度に調製した。各々の溶液 0.5ml をポリエチレン管に添加・溶封し、ポリエチレン袋で2重にシームした後に、室温で約3週間放置し、INAA に供した。

2) 無機態ハロゲン除去方法の検討： 50ml ねじ栓付遠沈管に、ハロゲン化アンモニウム水溶液 (NH_4Cl : 1.0%, NH_4Br : 150ppm, NH_4I : 50 ppm) 7ml, 中性 (あるいは 0.5M硫酸酸性) のヘキサン洗浄水 7ml, メタノール 7ml を順次加え、この混合溶液に、ヘキサン：ジエチルエーテル [1:1] (あるいはヘキサン：*tert*-ブチルメチルエーテル [1:1]) 20ml を加え、振とう抽出後、遠心分離し、上層を 200ml 分液ロートに移した。抽出操作を全部で3回繰り返した後に、中性 (あるいは 0.5M硫酸酸性) ヘキサン洗浄水 60ml で3回洗浄、或いは無水硫酸ナトリウムで脱水後に、KD濃縮器により 5ml 程度に濃縮し、さらに窒素吹き飛ばし法により少量濃縮し、全量をポリエチレン管に添加・溶封し、INAA によりハロゲン量を測定した。

3) 添加回収試験：2ClPhOH, 2ClBz, 3ClPhOH 各々 $100 \mu\text{g}$ を血清 7ml に添加し、無機態ハロゲン除去方法の検討と同じ前処理を行い HPLC で定量した。また 2,3,4,6-tetrachlorophenol (4ClPhOH) $2 \mu\text{g}$ を血清 7ml に添加し、同様に処理し、INAA で塩素量を測定した。

4) 血清あるいは血漿中有機態ハロゲンの測定：数名の成人男性および女性から 20~100ml の血液を提供頂き、血清あるいは血漿を分離後、それらの 7~50ml を無機態ハロゲン除去方法の検討と同じ前処理を行い、

INAA でハロゲン量を測定した。

5) 照射および測定条件：試料あるいは標準溶液を添加・溶封したポリエチレン管を、蒸留水、アセトン、ヘキサンで順次洗浄後、ドライヤーで乾燥した後、ポリエチレン袋で2重にシームし、照射当日まで室温で保存した。INAA による照射は、試料を入れたポリエチレン容器2個と標準溶液を封入したポリエチレン容器1個を照射用の標準キャプセル (ポリエチレン製) にドライアイスと共に装填し、原子炉内で熱中性子を照射した。INAA の中性子源として、日本原子力研究所・研究用原子炉 JRR-3 あるいは JRR-4 を用い、単寿命核種照射装置に敷設されている気送管により熱中性子束下 (JRR-3: 5.0×10^{13} , JRR-4: $3.2 \times 10^{13} \text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$) で2分間の照射を行った。照射後、直ちに外側のポリエチレン袋を取り替えて、 γ 線スペクトロメーターを用いて、 ^{38}Cl (1634 keV, 2168 keV), ^{80}Br (617 keV), ^{128}I (443 keV) の γ 線を測定した。

【結果と考察】

1) ポリエチレン管からの中揮発性有機塩素化合物の消失試験 (表1)：3種の化合物いずれもエタノール溶液で保存した場合に回収率がよく、2ClPhOH: 128%, 2ClBz: 66%, 3ClPhOH: 119%の回収率を得た。これに対して、オクタノールおよびヘキサン溶液で保存した試料は、全ての化合物で約 80~95%がポリエチレン管から消失した。これらの結果より、血液粗抽出液をエタノール溶液へ置換するか、あるいはエタノールを保持溶液として添加することにより、ポリエチレン管封入後の汚染物質の消失を低減できることがわかった。

2) 無機態ハロゲン除去方法の検討 (表2)：血清試料のヘキサン：ジエチルエーテル (1:1) あるいはヘキサン：*tert*-ブチルメチルエーテル (1:1) 抽出液中に混入した無機態ハロゲンの除去方法として、水洗あ

表1 中揮発性有機塩素化合物のポリエチレン管からの消失試験

Chemical	Solvent	Recovery (%)
2ClPhOH	ethanol	128
	octanol:ethanol (9:1)	7.5
	hexane:ethanol (9:1)	10.1
2ClBz	ethanol	66.1
	octanol:ethanol (9:1)	17.1
	hexane:ethanol (9:1)	5.0
3ClPhOH	ethanol	119

るいは無水硫酸ナトリウム脱水法の2つの方法について検討を行った結果、血液1mlに換算した無機態塩素の汚染量は、約0.03~0.05 μ g/ml程度であった。予想される血清中の有機態塩素量が0.01~0.05 μ g/ml程度で無機態塩素の汚染量と同程度であることから、血清の測定に対しては、既存の無機態ハロゲン除去方法では不十分であることがわかった。今後、ゲル浸透カラムを用いるなど別の方法で、無機態ハロゲンの汚染量をさらに低減できるか検討する予定である。

3) 添加回収試験(表3): 血清あるいは血漿中に揮発性有機塩素化合物を添加し、回収試験を行った結果、2CIPhOH(66%)を除き、85%以上の回収率を得た。2CIPhOHは添加回収試験を行った4種の物質中最も水溶解度が高いため、他の物質よりも水洗過程での消失が大きかったものと考えられた。

4) ヒトの血清あるいは血漿中有機態ハロゲン量の測定(表4): ヒト血清或いは血漿7~8ml中のEOX量は、分析行程のブランク試験値(表2)と同レベルであり、信頼できる分析値を得られなかった。これらの結果より、血清10ml程度の有機態ハロゲン量を正確に測定するためには、無機態ハロゲンの有効な除去方法を新たに導入する必要があると考えられた。血清あるいは血漿30~50ml程度を用いた場合には、ヨウ素を除き、ブランク試験値の5~10倍程度のハロゲン量を検

表2 種々の抽出法による無機態ハロゲンの残存量(血清1mlあたりに換算)

Solvent used to extract / procedure for eliminating inorganic halogen	Halogen	n	Mean (μ g/ml)
hexane	Cl	2	0.005
/dehydrated with anhydrous Na ₂ SO ₄	Br	2	ND
	I	2	ND
hexane	Cl	2	0.013
/rinsed with distilled water	Br	2	ND
	I	2	ND
hexane-diethyl ether (1:1)	Cl	2	0.026
/dehydrated with anhydrous Na ₂ SO ₄	Br	2	0.003
	I	2	0.044
hexane-diethyl ether (1:1)	Cl	2	0.024
/rinsed with 0.5 M H ₂ SO ₄ aq.	Br	2	ND
	I	2	0.004
hexane : t-butyl methyl ether (1:1)	Cl	6	0.046
/rinsed with distilled water	Br	6	0.004
or 0.5 M H ₂ SO ₄ aq.	I	6	0.010

表3 添加回収試験成績

Solvent used to extract / procedure for eliminating inorganic halogen	Added Chemical	n	Recovery (%) Mean \pm SD
hexane: diethyl ether (1:1)	2CIBz	3	85.0 \pm 28.5
/rinsed with 0.5 M H ₂ SO ₄ aq.	2CIPhOH	3	66.0 \pm 8.3
	3CIPhOH	3	89.6 \pm 5.1
	4CIPhOH	3	85.8 \pm 4.5
hexane: t-butyl methyl ether (1:1)	4CIPhOH	6	92.3 \pm 21.1*
/rinsed with distilled water / 0.5 M H ₂ SO ₄ aq.			

*: determined by INAA

出できたが、分析試料量の増加に伴い、無機態ハロゲンの汚染量も増加する可能性があり、今後、ゲル浸透カラムで分子量分画し、これらのハロゲン全てが有機態であるのか確認が必要と思われる。

表4 有機態ハロゲン抽出法によるヒト血清あるいは血漿中ハロゲン量

Sample	Halogen	n	concentration (μ g/ml)			
			Mean \pm SD	(Min - Max)		
hexane-diethyl ether (1:1)	plasma (50ml)	Cl	3	0.306 \pm 0.259	(0.137 - 0.604)	
		Br	3	0.023 \pm 0.010	(0.012 - 0.029)	
		I	3	0.016 \pm 0.023	(0.002 - 0.043)	
	plasma (7ml)	Cl	3	0.201 \pm 0.110	(0.069 - 0.345)	
		Br	3	0.036 \pm 0.019	(0.022 - 0.058)	
		I	3	0.009 \pm 0.007	(0.005 - 0.017)	
hexane : t-butyl methyl ether (1:1)	serum (33 - 48 ml)	Cl	4	0.214 \pm 0.134	(0.017 - 0.309)	
		Br	4	0.064 \pm 0.047	(0.004 - 0.113)	
		I	4	0.006 \pm 0.005	(0.001 - 0.012)	
	serum (7 ml)	Cl	6	0.060 \pm 0.017	(0.042 - 0.106)	
		Br	6	0.046 \pm 0.034	(0.010 - 0.105)	
		I	6	0.022 \pm 0.009	(0.010 - 0.039)	

2. 廃棄物焼却灰中有機態ハロゲンの化学特性

【目的】廃棄物焼却灰中のダイオキシン類分析行程で使用されるカラムクロマトグラフィーの分画画分中の有機態ハロゲン (EOX, 有機態塩素:EOCl, 有機態臭素:EOBr, 有機態ヨウ素:EOI) および PCDDs, PCDFs, 塩素化ナフタレン (PCNs), *none-ortho* PCBs の個別定量を行い, EOXの化学特性について比較検討した.

【試料と方法】

1) 灰試料: 試料としてバッチ燃焼式焼却炉から採取した医療廃棄物あるいは一般廃棄物の残灰あるいは飛灰を用いた.

2) PCDDs, PCDFs, PCNs, *none-ortho* PCBs の定量: 灰試料をトルエンで Soxhlet 抽出し, その抽出液 (粗抽出液) を濃縮後, 一部を EOX の測定に供した. 残液は, 濃硫酸処理, シリカゲルカラム, アルミナカラム, 活性炭カラムクリーンナップに順次供した. GC-MS 分析は, HRGC-HRMS (JEOL SX102A-HP589011) で行い, 4~6 塩素の PCDD/DFs に対しては, CHROMPACK CP-Sil88 キャピラリーカラムを, 7, 8 塩素の PCDD/DFs および *non-ortho* PCBs, PCNs に対しては J&W DB-5 キャピラリーカラムを用い分析した.

3) EOX の定量: EOX を測定した画分は, 粗抽出液 (CE), 硫酸処理抽出液 (SE), 10%ジクロロメタン-ヘキサン溶液で溶出したシリカゲルカラム第2画分 (Sil-2 Fr.), 100%ヘキサン溶液で溶出したアルミナカラム第1画分 (Al-1 Fr.), 50%ジクロロメタン-ヘキサン溶液で溶出したアルミナカラム第2画分 (Al-2 Fr.) である. 全ての画分は INAA 前に, KD 濃縮し, ヘキサンに転溶後, MILL-Q SP reagent water system によって精製した蒸留水5倍容で3回水洗し, 無機態ハロゲンを除去した.

INAA 条件は前述した血清の条件に従った.

【結果】CE 中の EOCl, EOBr, EOI 濃度は, 各々 150-1200, 0.8-25, 0.3-38 nmol/g ash で EOBr は残灰 (-BA) に比較して, 飛灰 (-FA) で高値を示した. また EOI は一般廃棄物焼却灰 (MSW, DSW) に比較して, 医療廃棄物焼却灰 (MedSW) で高値を示した (図1).

ハロゲン別に, CE 及び各画分中の EOX 濃度の関係を見ると, EOCl および EOBr 濃度については, 全ての画分間で有意な相関関係はなかった. EOI 濃度に

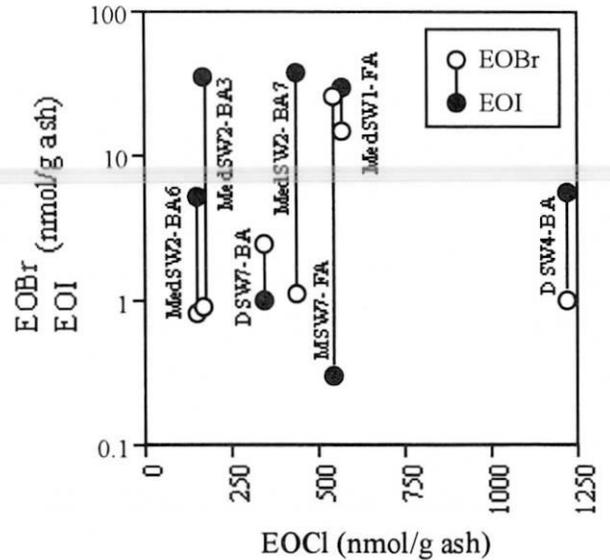


図1 粗抽出液中EOCl濃度とEOI 或いはEOBr濃度との関係

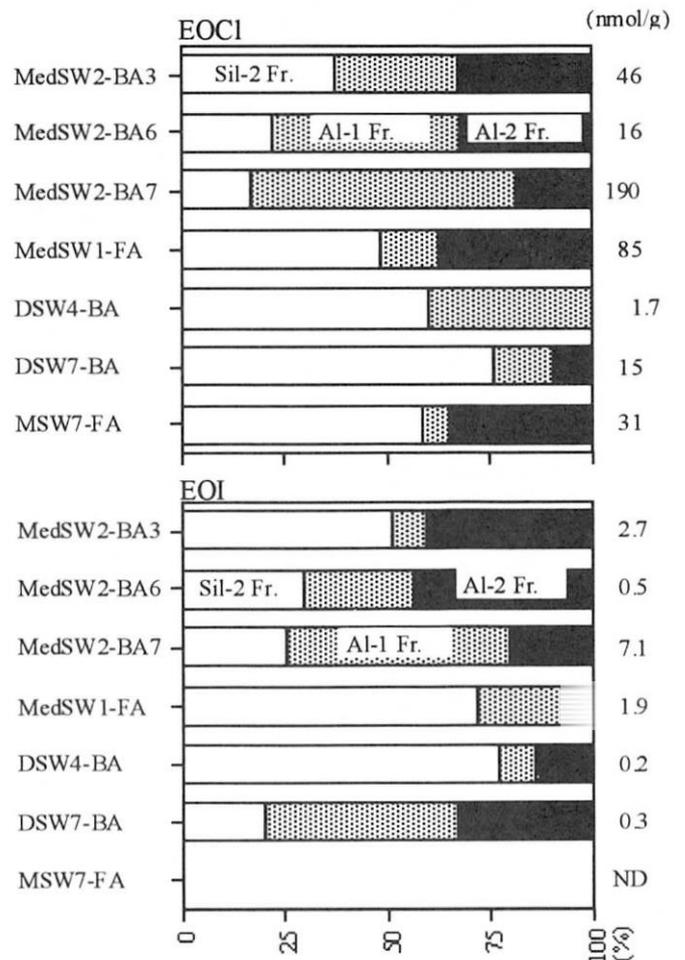


図2 カラムクロマトグラフィー分画画分におけるEOClとEOIの存在割合(%)

については、CE と Sil-2 Fr との間に有意な相関関係が認められた（図示していない、 $p < 0.0001$ ）。

Sil-2 Fr, Al-1, Al-2 Fr の合計を 100% としたとき、ハロゲン別の各画分存在割合は、EOCl では Sil-2 : 17-60%, Al-1 : 7-65%, Al-2 : ND-37% であった。EOI では Sil-2 : 20-77%, Al-1 : 8-54%, Al-2 : ND-43% であった（図 2）。EOBr では、Sil-2 : 85-100%, Al-1 : ND, Al-2 : 14-19% であった（図示していない）。EOCl と EOI のこれらの画分中存在割合は、医療廃棄物焼却炉から得た同一試料中で類似していた。しかし、画分別に各 EOX 濃度間の関係を見ると、Sil-2 Fr および Al-1 Fr. 中の EOCl および EOI 濃度に各々相関関係が認められたが（Sil-2 Fr.: $p < 0.05$, Al-1: $p < 0.0001$ ），Al-2 Fr. では有意な関係は認められなかった（図示していない）。

Al-2 Fr. 中の EOCl 濃度は PCDFs, PCNs, non-ortho PCBs 濃度との間に各々有意な相関関係が認められ（PCDFs: $p < 0.0001$, PCNs and non-ortho PCBs: $p < 0.005$ ），同様に EOI と PCDDs との間に有意な相関関係が認められた（ $p < 0.05$, 図 3）。

【考察】EOI は一般廃棄物の焼却灰に比較して、医療廃棄物焼却灰で高値を示した（図 1）。これは、医療廃棄物には殺菌剤などに使用されたヨウ素が含まれることから、焼却前の廃棄物中ヨウ素含有量が一般廃棄物よりも多いと考えられ、その差が EOI 濃度に影響を及ぼしたものと推察される。また、ダイオキシン類分析行程のカラムクロマトグラフィーで溶出される各画分中の EOI 存在割合が同一試料中の EOCl 存在割合と類似し（図 2），さらにダイオキシン類溶出画分である Al-2 Fr. 中の EOI 濃度と PCDDs 濃度との間に相関関係が認められたことから（図 3），ダイオキシン類と同様な物理化学的性質を有する EOI が PCDDs と類似した生成メカニズムで廃棄物焼却過程に生成されている可能性が示唆された。また Sil-2 Fr. および Al-1 Fr. 中の EOCl および EOI 濃度にも各々相関関係が認められたことから、ダイオキシン類以外にも種々の有機ヨウ素化合物が、有機塩素化合物と同様に生成されると推察される。臭素化ダイオキシンや臭素化ビフェニールは、塩素化ダイオキシン類と同様に、焼却過程で生成し、またその毒性も類似していることが報告されている⁴⁾。しかし、これまで、焼却灰や排ガス中のヨウ素化ダイオキシンやヨウ素化ビフェニールについて分析例はなく、今後、これらの化合物について、そ

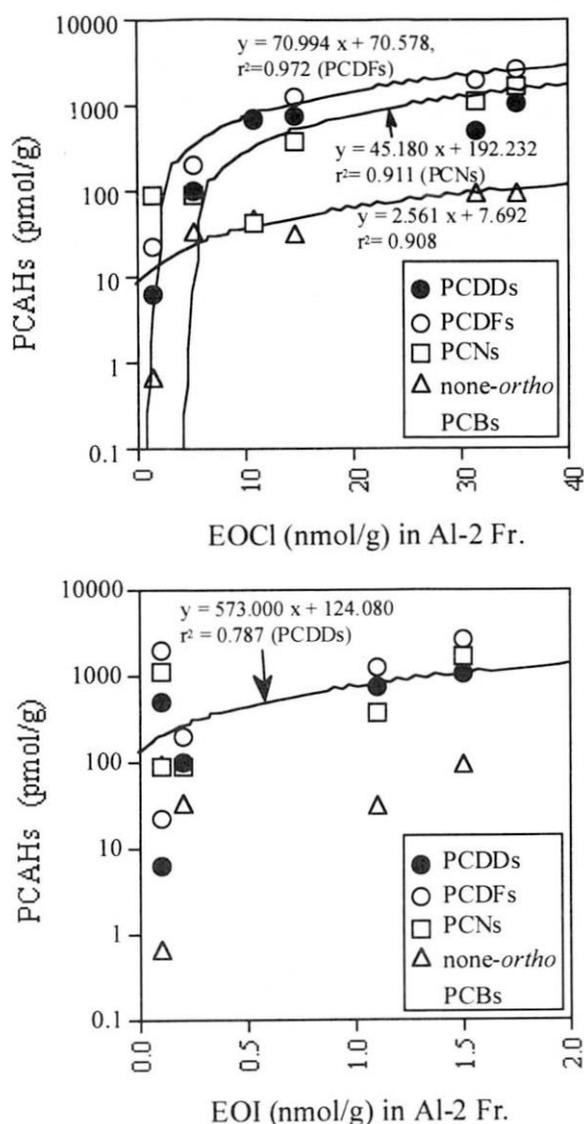


図 3 アルミナカラム第 2 画分における種々の塩素化芳香族炭化水素 (PCAHs) 濃度と EOCl 或いは EOI 濃度との関係

の汚染レベルを把握する必要がある。

【おわりに】ヒト血清中有機態ハロゲンの測定方法を 3 年間で確立することはできなかったが、今後、ゲル浸透カラム等、新たな無機態ハロゲンの除去方法を導入・検討し、測定方法の確立を目指す。

焼却灰中の有機態ハロゲンについては、粗抽出液の有機態塩素量とダイオキシン類の間には、有意な相関関係は認められず、ダイオキシン類の発生量を知る一次スクリーニングとして有機態ハロゲンは適当ではないと考えられた。しかし、未同定の汚染物質を探索する手段として、有機態ハロゲンの測定が有用であること

を本研究で示すことができた。今後は、同様な手法を用い、未同定物質の探索および同定を行い、それらの汚染物質の毒性評価へと発展させたい。

【謝辞】本研究の実施にあたり、中性子線の照射にご協力を頂いた澤幡浩之及び川手稔技官に感謝致します。

【参考文献】

- 1) Takasuga, T., Inoue, T., Ohi, E., Ireland, P., Suzuki, T. and Takeda, N. (1994) *Organohalogen Compounds*, 19: 41-44
- 2) EPA (1997) *Special report on environmental endocrine disruption: An effects assessment and analysis*, risk assessment forum, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC., pp.111
- 3) Ahlborg, U.G., Lipworth, L., Titus-Ernstoff, L., Hsieh, C.-C., Hanberg, A., Baron, J., Trichopoulos, D., and Adami, H.-O. (1995) Organochlorine compounds in relation to breast cancer, endometrial cancer, and endometriosis: An Assessment of the biological and epidemiological evidence, *Crit. Rev. Toxicol.*, 25: 463-531
- 4) 立川 涼, 渡部 功 (1990) 有機臭素系難燃剤の環境問題, *公害と対策*, 26: 44-48
- 5) 尾崎史彦 (1992) 第3節 製紙産業界におけるダイオキシン問題とその対策, *ダイオキシン汚染問題解決への展望*, 工業技術会, 東京, p. 188-202
- 6) Kawano, M., Ueda, M., Matsui, M., Kashima, Y., Matsuda, M., and Wakimoto, T. (1998) *Organohalogen Compounds*, 36: 221-224
- 7) Watanabe, I., Kashimoto, T., Kawano, M. and Tatsukawa, R. (1987) A study of organic bound halogens in human adipose, marine organisms and sediment by neutron activation and gas chromatographic analysis, *Chemosphere*, 16: 849-857
- 8) Bjorseth, A., Lunde, G. and Dybing, E. (1977) Residues of Persistent Chlorinated Hydrocarbons in human tissues as studied by neutron activation analysis and gas chromatography, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 18: 581-587
- 9) Bergman A., Klasson-Wehler, E., Kuroki, H. (1994) Selective retention of hydroxylated PCB metabolites in blood, *Environ. Health Perspect.*, 102: 464-469

- 10) Brouwer, A., Morse, D.C., Lans, M.C., Schuur, A.G., Murk, A.J., Klasson-Wehler, E., Bergman, A. and Visser, T.J. (1998) Interactions of persistent environmental organohalogenes with the thyroid hormones system: Mechanisms and possible consequences for animal and human health, *Toxicol. Indust. Health*, 14: 59-84
- 11) Burse, V.W., Head, S.L., Korver, M.P., McClure, P.C., Donahue, J.F., and Needham, L.L. (1990) Determination of selected organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human serum, *J. Anal. Toxicol.*, 14: 137-142

【成果の公表】

1. 学会発表
 - 1) 河野公栄, 鹿島勇治, 松井三明, 上田守男, 松田宗明, 脇本忠明: 焼却灰中の有機態ハロゲン, 環境科学会, 筑波, 1998年9月
 - 2) 鹿島勇治, 松井三明, 河野公栄, 上田守男, 松田宗明, 安倍和則, 脇本忠明: ゴミ焼却灰中の有機態ハロゲン (EOX) とその化学特性. 日本内分泌攪乱化学物質学会第1回研究発表会, 京都, 1998年12月
2. 学術雑誌
 - 1) Kawano M, Ueda M, Matsui M, Kashima Y, Matsuda M, Wakimoto T (1998) Extractable organic halogens, polychlorinated naphthalenes and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans in ashes from incinerators located in Japan. *Organohalogen Compounds*, 36: 221-224
 - 2) Kashima Y., Matsui M., Kawano M., Ueda M., Tojo T., Takahashi G., Matsuda M., Anbe K., Doi R., and Wakimoto T. (1999) Characteristics of extractable organic halogens in ash samples from medical solid waste incinerator, *Organohalogen Compounds* 41: 191-194
3. その他
 - 1) 鹿島勇治, 松井三明, 岡部とし子, 土井陸雄, 河野公栄, 松田宗明, 脇本忠明 (1999) 廃棄物焼却灰の有機態ハロゲン, ダイオキシン様およびエストロゲン様作用. *環境と測定技術*, 26: 122-1

胎児期および成長期における亜鉛欠乏がその後の発育に与える影響

Effects of Zn deficiency during the pregnant and lactating period on growth of mice

矢永誠人、大森 巍、野口基子、岩間基訓、吉田 努、大山拓也、犬飼桂子、釜谷恵実
(静岡大学理学部)

Makoto YANAGA, Takashi OMORI, Motoko NOGUCHI, Motonori IWAMA,
Tsutomu YOSHIDA, Takuya OHYAMA, Keiko INUKAI and Megumi KAMAYA
(Faculty of Science, Shizuoka University)

1. はじめに

近年、我々は、生体微量元素の一つである亜鉛に注目し、その欠乏が他の微量元素の挙動に与える影響、すなわち、微量元素間の相互作用について検討している。その手段として、亜鉛欠乏餌および対照餌(亜鉛添加餌)で飼育したマウスの各臓器・組織について、機器中性子放射化分析法による種々の微量元素の定量・比較検討を行っている。

亜鉛欠乏症としては、成長障害、性腺機能低下、味覚・嗅覚障害、皮膚障害、脱毛、免疫不全、胎児への催奇性などが知られている。亜鉛欠乏状態に陥る原因として、遺伝的要因と食生活が考えられるが、本研究では、食餌中の亜鉛不足に伴う亜鉛欠乏を対象としている。

食餌中の亜鉛欠乏の影響および亜鉛投与による欠乏状態からの回復の様子は、亜鉛欠乏餌を摂取した期間やマウスの週齢(成長期にある場合と成獣の場合)によっても異なることが考えられるため、様々な飼育条件下のマウスを分析対象としている。本報告では、生後3日目から6週間にわたって、すなわち、授乳期から離乳後の成長期にかけて、亜鉛を欠乏させたマウスについての結果を中心に述べることとする。

2. 実験

2-1 供試動物および分析試料

妊娠 13 ~ 14 日目の ICR 系マウス(14 週齢)16 頭を(株)日本クレアより購入した。これ

らマウスを、動物飼育施設内において、同社より購入した実験動物用一般飼料(CE-2)を用いて飼育した。各マウスより、12 ~ 20 頭の仔マウスが出生した。出生3日後に、これら仔マウスの頭数を各母マウスにつき 10 頭に調整するとともに、亜鉛欠乏群 12 家族および対照群 4 家族の 2 群に分け、亜鉛欠乏群には亜鉛欠乏餌およびミリポア水を、また、対照群には対照餌(亜鉛欠乏餌に塩基性炭酸亜鉛を添加した飼料)およびミリポア水を与えた。各飼料は、(株)日本クレアに調製を依頼したものを使用した。3 週間後、各仔マウス(オス)を母マウスから離し、同条件にてさらに3週間の飼育を行った。したがって、各仔マウスは、生後3日目から3週間は、亜鉛欠乏餌あるいは対照餌を摂取した母マウスの母乳によって育ち、その後は仔マウス自身が各飼料を摂取したことになる。この延べ6週間の亜鉛欠乏餌あるいは対照餌による飼育の後、エーテル麻酔下において、各仔マウスより主な臓器および組織を摘出した。なお、妊娠中(購入時)から臓器の摘出までの期間、各ケージの中にステンレス製ネットを二重に敷き、いずれの場合も飼料および水以外の敷き藁あるいは排泄物等を摂取できない条件とした。

摘出した各臓器・組織を直ちに秤量し、凍結乾燥後、再度、乾燥状態において精秤した。本研究では、摘出した臓器・組織のうち、肝臓、腎臓、すい臓、精巣および骨について分析を行った。

研究施設・装置

JRR-3 気送照射設備(PN-1, PN-3)

研究分野

生体試料の放射化分析

2-2 照射および測定

凍結乾燥した試料のうち、各マウスのすい臓および精巣については全量を、また、肝臓、腎臓および骨についてはその一部を分析試料とした。各試料(20~100 mg)をポリエチレンで二重封入し、照射試料とした。標準試料には、NIST SRM 1577b Bovine Liver および CaCO_3 の一定量を、また、原子吸光分析用 Mg 標準溶液および同 Co 標準溶液の一定量をろ紙上に滴下し乾燥させたもののそれぞれを、ポリエチレンで二重封入したものをを用いた。

熱中性子照射は、JRR-3M において、目的元素に応じて2種類の照射を行った。短寿命核種により定量する元素については、放射化分析用照射設備(PN-3)にて10秒間の照射を行った。まず、Mg、Cl、Caの定量を目的として、照射2~8分後に高純度 Ge 半導体検出器にて100~150秒間の γ 線スペクトロメトリーを行い、次に、Na、K および Mn の定量のため、1回目の測定から40~90分後に、再度、200~250秒間の測定を行った。

また、長寿命核種により定量する元素(Fe、Co、Zn、Se および Rb)の放射化のために、気送照射設備(PN-1)にて20分間の照射を行い、8~60日後に1~24時間の γ 線測定を行った。

なお、一部の試料についての分析は、立教大学原子力研究所 TRIGA-MarkII 原子炉を利用して行った。

3. 結果および考察

Table 1 に、オスについての離乳時および臓器の摘出時における個体数および平均体重をまとめた。授乳期から亜鉛を欠乏させたマウスでは、著しい成長障害や脱毛症状が認められたほ

か、離乳後からは多数の死亡例が見られた。

各臓器・組織について、前述した11元素についての分析結果をTable 2~6にまとめた。なお、Caについては、骨においてのみ定量することができた。

Fig. 1 に、本研究において分析対象とした各臓器・組織への Zn の濃度分布を表した。これに見られるように、亜鉛欠乏マウスのすい臓(PC)および骨(BN)において、その濃度が著しく低下していた。この傾向は、成獣マウス(オス、8週齢)に対して行った3週間の亜鉛欠乏実験でも認められた傾向ではあった¹²⁾。しかしながら、対照マウスに対する亜鉛欠乏マウスの骨中亜鉛濃度の低下の割合は、成獣の場合と大きく異なっていた。8週齢のICRマウス(オス)を1、3、6、13週間亜鉛欠乏餌で飼育した場合の骨中亜鉛濃度の対照マウスのそれに対する低下率は、それぞれ、17、20、24、37%であったのに対し、本研究での授乳期から6週間にわたって亜鉛を欠乏させたマウスでは78%であった。成獣についての骨中亜鉛濃度の低下は、食餌中の亜鉛の欠乏により体内の各臓器中の亜鉛含有量が低下し、それを補うために骨から亜鉛が供給されているものと考えられる。しかし、授乳期から亜鉛を欠乏させたマウスでは、もともと骨中には骨以外の臓器および組織へ供給できる十分な亜鉛の備蓄がなく、さらに母乳中および食餌中の亜鉛が欠乏したため、対照マウスの骨中濃度との間に著しい差が生じたものと思われる。また、多数の死亡例があったことから、この $20.8 \pm 2.6 \mu\text{g/g}$ という骨中亜鉛濃度は、マウスがその生命を維持することができる限界の濃度なのではないかと考えている。現在、授乳期のみ亜鉛欠乏、離乳直後からの亜鉛欠乏など、いくつかの飼育条件

Table 1. Number of survival and mean weight of male mice

	Zinc-def. mouse		Control mouse	
	Number	Mean weight, g	Number	Mean weight, g
At weaning*	44		22	
At sacrificing**	20	7.9 ± 1.9	22	30.1 ± 6.4

* 3 weeks after birth.

** 6 weeks after birth.

Table 2. Elemental concentrations in livers of Zn-def. mice and control mice (means \pm SD in $\mu\text{g/g}$ wet weight*)

Element	Zinc-def. mouse	Control mouse
Na*	0.879 \pm 0.116 (19)**	0.756 \pm 0.060 (10)
Mg*	0.241 \pm 0.053 (19)	0.240 \pm 0.051 (10)
Cl*	1.26 \pm 0.13 (19)	1.03 \pm 0.06 (10)
K*	4.03 \pm 0.34 (19)	3.39 \pm 0.23 (10)
Ca	–	–
Mn	2.00 \pm 0.55 (19)	0.57 \pm 0.30 (10)
Fe	690 \pm 173 (19)	260 \pm 60 (10)
Co	0.316 \pm 0.092 (19)	0.085 \pm 0.009 (10)
Zn	26.9 \pm 8.1 (19)	29.4 \pm 3.1 (10)
Se	0.958 \pm 0.163 (19)	1.07 \pm 0.12 (9)
Rb	7.38 \pm 0.69 (19)	6.77 \pm 0.38 (10)

* Concentrations of Na, Mg, Cl and K are expressed in mg/g.
 ** Values in parentheses indicate the numbers of determination.

Table 3. Elemental concentrations in kidneys of Zn-def. mice and control mice (means \pm SD in $\mu\text{g/g}$ wet weight*)

Element	Zinc-def. mouse	Control mouse
Na*	1.81 \pm 0.16 (11)**	1.39 \pm 0.16 (10)
Mg*	0.269 \pm 0.081 (8)	0.214 \pm 0.047 (9)
Cl*	2.80 \pm 0.33 (11)	1.67 \pm 0.06 (10)
K*	3.31 \pm 0.34 (11)	3.00 \pm 0.34 (10)
Ca	–	–
Mn	1.49 \pm 0.22 (11)	1.37 \pm 0.30 (10)
Fe	91.9 \pm 33.2 (11)	78.8 \pm 10.2 (10)
Co	0.304 \pm 0.035 (11)	0.065 \pm 0.007 (10)
Zn	18.5 \pm 1.0 (11)	21.2 \pm 1.1 (10)
Se	1.23 \pm 0.14 (11)	0.93 \pm 0.07 (10)
Rb	5.62 \pm 1.09 (11)	4.54 \pm 0.42 (10)

* Concentrations of Na, Mg, Cl and K are expressed in mg/g.
 ** Values in parentheses indicate the numbers of determination.

Table 4. Elemental concentrations in pancreases of Zn-def. mice and control mice (means \pm SD in $\mu\text{g/g}$ wet weight*)

Element	Zinc-def. mouse	Control mouse
Na*	1.01 \pm 0.22 (11)**	0.85 \pm 0.06 (9)
Mg*	0.435 \pm 0.115 (8)	0.336 \pm 0.058 (9)
Cl*	2.09 \pm 0.33 (11)	1.71 \pm 0.17 (9)
K*	4.84 \pm 0.44 (11)	4.93 \pm 0.80 (9)
Ca	–	–
Mn	1.99 \pm 0.23 (11)	1.42 \pm 0.27 (9)
Fe	42.7 \pm 9.3 (8)	24.9 \pm 8.1 (9)
Co	0.159 \pm 0.026 (11)	0.037 \pm 0.010 (9)
Zn	20.8 \pm 3.0 (11)	38.5 \pm 9.3 (9)
Se	0.440 \pm 0.142 (10)	0.432 \pm 0.107 (8)
Rb	7.07 \pm 0.74 (11)	6.27 \pm 1.43 (9)

* Concentrations of Na, Mg, Cl and K are expressed in mg/g.
 ** Values in parentheses indicate the numbers of determination.

Table 5. Elemental concentrations in bones of Zn-def. mice and control mice (means \pm SD in $\mu\text{g/g}$ wet weight*)

Element	Zinc-def. mouse	Control mouse
Na*	2.98 \pm 0.21 (11)**	3.29 \pm 0.20 (10)
Mg*	1.08 \pm 0.19 (11)	1.40 \pm 0.22 (10)
Cl*	1.86 \pm 0.24 (11)	1.25 \pm 0.15 (10)
K*	3.23 \pm 0.39 (11)	2.28 \pm 0.29 (10)
Ca*	73.3 \pm 7.9 (11)	96.5 \pm 7.6 (10)
Mn	0.717 \pm 0.134 (11)	0.456 \pm 0.118 (10)
Fe	54.0 \pm 15.7 (11)	42.2 \pm 8.2 (10)
Co	0.137 \pm 0.051 (11)	0.044 \pm 0.009 (10)
Zn	20.8 \pm 2.6 (11)	94.6 \pm 11.5 (10)
Se	0.275 \pm 0.079 (9)	0.242 \pm 0.055 (8)
Rb	3.80 \pm 0.53 (11)	2.53 \pm 0.42 (9)

* Concentrations of Na, Mg, Cl, K and Ca are expressed in mg/g.
 ** Values in parentheses indicate the numbers of determination.

Table 6. Elemental concentrations in testes of Zn-def. mice and control mice (means \pm SD in $\mu\text{g/g}$ wet weight*)

Element	Zinc-def. mouse	Control mouse
Na*	1.30 \pm 0.47 (11)**	1.10 \pm 0.07 (10)
Mg*	–	0.158 \pm 0.055 (8)
Cl*	2.79 \pm 0.52 (11)	2.45 \pm 0.11 (10)
K*	5.52 \pm 1.39 (10)	4.17 \pm 0.26 (10)
Ca	–	–
Mn	0.886 \pm 0.149 (10)	0.396 \pm 0.073 (10)
Fe	46.0 \pm 11.8 (7)	19.7 \pm 2.3 (9)
Co	0.108 \pm 0.022 (10)	0.021 \pm 0.004 (10)
Zn	25.4 \pm 2.1 (10)	23.7 \pm 1.1 (10)
Se	0.605 \pm 0.195 (9)	0.716 \pm 0.056 (10)
Rb	7.84 \pm 1.17 (10)	5.28 \pm 0.49 (10)

* Concentrations of Na, Mg, Cl and K are expressed in mg/g.
 ** Values in parentheses indicate the numbers of determination.

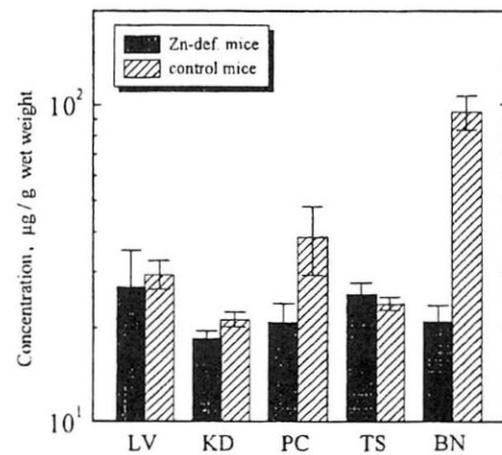


Fig. 1. Concentration of Zn in several organs of Zn-def. mice and control mice; LV – liver, KD – kidney, PC – pancreas, TS – testis, BN – bone

のマウスについての分析に着手しているが、死亡例が見られるほどの条件下で飼育したマウスの骨中の亜鉛濃度については、この値と一致する定量値が得られつつある。

Table 2～6に見られるように、分析した全ての臓器および組織で、亜鉛欠乏マウスでは、コバルト濃度が上昇していた。この亜鉛欠乏マウスの全臓器でコバルト濃度が上昇する傾向は以前に行った成獣マウスの場合でも認められていた^{1,2)}。しかしながら、成獣での亜鉛欠乏実験では見ることでできなかった傾向を、授乳期から6週間亜鉛欠乏餌を与えたマウス肝臓において認めることができた。Fig. 2に、本研究で定量した亜鉛欠乏マウスおよび対照マウスの肝臓中の亜鉛濃度とコバルト濃度との関係をプロットした。これに見られるように、亜鉛欠乏マウスの肝臓中の亜鉛濃度とコバルト濃度は、ともに広範囲に分布し、さらに両者の間には正の相関が認められるようである。図中の"A"は、ある1頭の母マウスから生まれた仔マウスについての定量値であり、この相関には母マウスに対する依存性はなく、また、体重あるいは肝臓重量とも無関係のようであった。このことは、亜鉛が積極的に肝臓に取り込まれると、コバルトも同時に肝臓に取り込まれることを示しているものと思われる。肝臓のみではなく、全ての臓器および組織でコバルト濃度が高まる傾向に

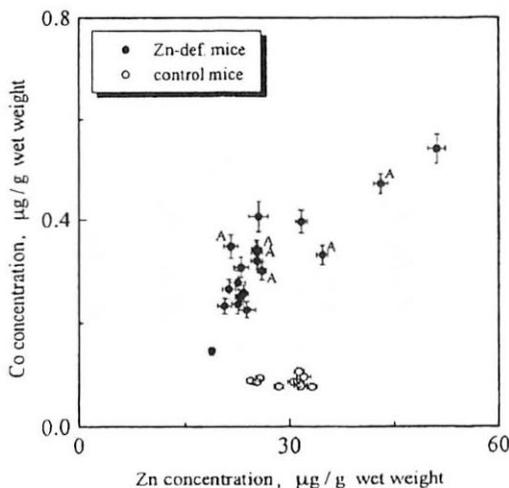


Fig. 2. Relationship between Zn concentration and Co concentration in livers of Zn-def. mice and control mice

ついては、亜鉛タンパク質中の亜鉛とコバルトが置換可能で、活性を保つことを考えれば、一つの可能性として、亜鉛欠乏時においては、生体中で亜鉛とコバルトが置換することが考えられる。しかしながら、体内の亜鉛濃度とコバルトの濃度の差は大きく、単純な金属置換ということで説明することは難しい。また、肝臓で見られたような、亜鉛濃度とコバルト濃度の正の相関を考慮すると、亜鉛の移動に伴ってコバルトが移動することも考えられるが、骨やすい臓においては亜鉛濃度が著しく低下しているにもかかわらずコバルト濃度は増加しており、これは相反することである。この問題については、今後検討していく予定である。

亜鉛欠乏マウスの腎臓以外の臓器・組織では、マンガンのおよび鉄の濃度も有意に上昇していた(Table 2～6)。これまでに行ってきた実験結果より、骨中およびすい臓中の亜鉛濃度の低下、また、全臓器・組織におけるコバルト濃度の上昇という現象が、亜鉛欠乏餌を与えるとき速やかに起こるのに対し、マンガンおよび鉄の濃度の上昇は過酷な亜鉛欠乏状態において検知されている。したがって、これら元素の濃度上昇は、亜鉛欠乏にともなう代謝異常なのであろうが、コバルトとは異なり亜鉛欠乏による二次的な現象なのではないかと考えている。

4. まとめ

多元素同時定量法である原子炉熱中性子照射による放射化分析法を利用して、成長期あるいは成獣になってから、亜鉛欠乏餌を一定期間与えて飼育したマウスの主な臓器および組織中の亜鉛および他の微量元素の定量を行った。その結果、生命維持に関わる骨中の亜鉛濃度、亜鉛欠乏マウスにおけるコバルト濃度の上昇、肝臓中亜鉛濃度とコバルト濃度との正の相関、マンガンおよび鉄濃度の上昇といった興味あるデータを得ることができた。

今後は、亜鉛および亜鉛欠乏時にその濃度が変化した微量元素がどのような化学状態で存在しているかに注目して本研究を進めていく予定である。その第一段階として、まず、各臓器、

特に肝臓について、組織細胞内の金属元素の濃度分布および濃度変化をこの多元素同時定量法である中性子放射化分析法を利用して調べることとする。

in mouse", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 245, 255 (2000).

参考文献

- 1 M. Yanaga, M. Iwama, K. Takiguchi, M. Noguchi and T. Omori, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 231, 187 (1998).
- 2 M. Yanaga, M. Iwama, K. Shinotsuka, K. Takiguchi, M. Noguchi and T. Omori, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 243, 661 (2000).

成果の公表

学会発表

- 1 岩間基訓、若狭 仁、大山拓也、吉田 努、矢永誠人、野口基子、大森 巍、「機器中性子放射化分析法による亜鉛欠乏マウス体内における微量元素の定量」、第42回放射化学討論会 (1998年9月)。
- 2 吉田 努、若狭 仁、大山拓也、岩間基訓、矢永誠人、野口基子、大森 巍、「成長期に亜鉛を欠乏させたマウスにおける各臓器中の微量元素の定量」、理研シンポジウム "生体微量元素 '99" (1999年3月)。
- 3 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、「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)」、第43回放射化学討論会 (1999年10月)。
- 4 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、「成長期に亜鉛を欠乏させたマウスにおける各臓器中の微量元素の定量(2)」、理研シンポジウム "生体微量元素 '99.12" (1999年12月)。

Publications

- 1 M. Yanaga, H. Wakasa, T. Yoshida, M. Iwama, K. Shinotsuka, M. Noguchi and T. Omori, "Effects of zinc deficiency during the growing period on behavior of trace elements

大気中エアロゾルの起源と滞留時間

Source and Residence Time of Atmospheric Aerosols

九州大学アイソトープ総合センター 大崎 進

九州大学理学部 百島則幸、杉原真司

1. はじめに

環境における元素の挙動を把握するために、大気中エアロゾルの測定を開始した。大気中に放出された汚染物質や放射性物質は、その拡散過程において、エアロゾルに捕捉され、沈降・移動を行い、エアロゾルは大気中での物質の移動媒体として大きな役割を持っている。近年は、酸性雨や地球温暖化などの環境変動の影響研究と関連して、エアロゾルの研究は行われているが、地域、気候により分布や移動の条件が異なり、各条件下におけるデータの蓄積が必要である。

エアロゾルは太陽放射を散乱・吸収することにより、地球の放射収支に大きな影響を及ぼすことが知られている。また、エアロゾルは雲の凝結核として働くために、雲の消長にも大きな影響を与え、その事が結果として、地球の放射収支に大きな影響を与えている。

アジア地域は、アジア大陸に発生源を持つ土壌粒子及びこの地域の工業化に伴って増加している人為起源のエアロゾル粒子のために、相対的に高いアルベドを持つ地域になっていると考えられる。福岡においてエアロゾルを測定することにより、大陸起源のエアロゾルの寄与を見積もることが可能であり、また滞留時間を知ることができる。エアロゾルは、種々の発生源を持ち、季節や気象条件によってその寄与の割合も異なると考えられ長期間に渡る観測が必要である。

本課題では、エアロゾルの発生源と滞留時間を見積もる事を目的としているが、降下した放射性核種である Be-7, Pb-210 についても同時に測定し、その季節変動や年変動を観測した。これらの放射性核種

の変動は、対流圏大気の移動・混合を表すものであり、放射化分析で求めた元素の分布パターンと併せて考察することにする。

2. 実験

(試料採取)

福岡市東区の九州大学アイソトープ総合センター及び篠栗町の九州大学農学部附属演習林に、採取面積約 0.5 平方メートルの水盤を設置し、月間の降下物（降水と大気浮遊塵）を採取した。採取地点の福岡市は海岸沿いの市街地で九州大学は国道沿いにあり、一方篠栗町は約 8 km 内陸に入った地点であり、標高約 70 m の丘陵地で採取した。試料の採取期間は、1995 年から 1999 年までである。降下物は、蒸発乾固させた。

(照射・測定)

照射は 3 時間照射と気送管による 10 秒照射の 2 種類行った。それぞれ、約 30~40 mg を石英管とポリエチレン袋に封入して照射した。3 時間照射分は、10 日程度冷却し、10 秒照射分は直後に原研の Ge 半導体検出器でガンマ線を測定した。測定時間は、各 1000 秒及び 100 秒である。標準としては、JB-1 を利用した。

(天然放射性核種の測定)

蒸発乾固した試料は、そのままプラスチック容器にいれ、Ge 半導体検出器で測定した。対象核種は宇宙線生成核種である Be-7 と地殻起源の Pb-210 である。測定時間は約 1 日である。測定値は、採取時期に半減期補正した。

3. 結果と考察

図 1 に、降下物中の Be-7, Pb-210 の単位面積当たりの一日降下量と降水量を示す。両核種の降下量の

季節変動は、冬から春にかけて高く、特に Be-7 は春までその降下量の増加が見られ、スプリングピークと呼ばれる。

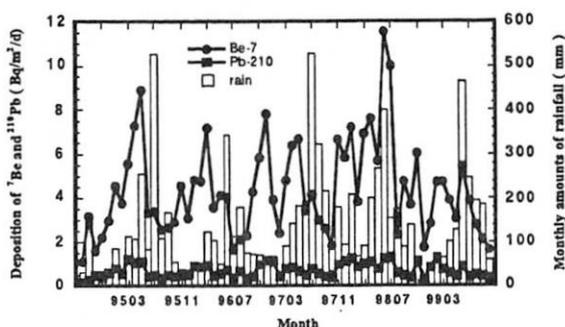


Fig. 1. Depositions of ⁷Be and ²¹⁰Pb and monthly amounts of rainfall at Fukuoka.

発生源を考慮に入れて、土壌起源の Al、海塩粒子起源の Na、人為的起源の Cr、化石燃料起源の V を代表とする。図 2 に福岡市における Al の 1 平方 m 当たりの月別降下量を平均降水量と併に示した。

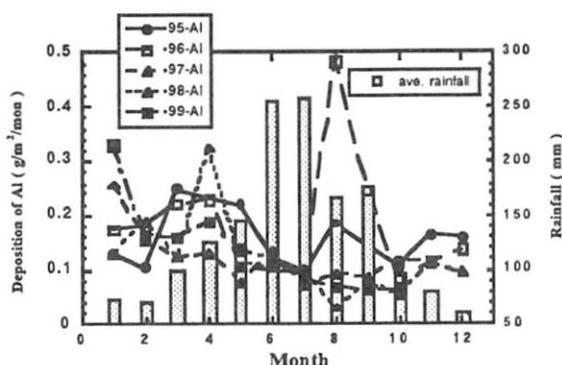


図2 福岡市におけるAl降下量、平均降水量

1996 年 8 月に異常に高い値が見られるがこの原因ははっきりしない、この点を除けばほぼ平均して、夏場に低い傾向がある。Na についても同様な傾向が見られた。5 年分の平均を取って、元素間の変動の違いを見ると、福岡においては、8 月に Al, Na の高い値が見られ、1 1 月～3 月の冬場では、Na, Cr が上昇しているのに対して、Al, V ではその傾向が少ない。Cr は、冬場 Na と同様に降下量が増加しているが、8 月は増加していない。このことは、明らかにエアロゾルの組成が季節によって異なる事を示している。また、V は季節によって大きな変動は見ら

れないが、4 月、8 月に小さいピークがみられ、Al と相関していることから、黄砂等の大陸起源の影響ではないかと考えられる。一方、篠栗町のデータでは、7 月と 9 月にピークが Na で見られる。1 1 月～2 月の冬場は、福岡市と同様に Na, Cr が増加しているのに対して、Al, V はその傾向がない。Cr については、福岡より変動が大きく、4、7、9 月にピークが見られ、各元素の変化に同一性が少ないため、地点間の違いがあることが判る。

放射化分析によって定量できた元素の内、含有量が多い元素から順に 1 2 元素を選び、相関を取ると共に、季節変動を見た。表 1、2 に福岡市と篠栗町での濃度相関を示す。まず、福岡市において Na が他のどの元素とも相関が低い。土壌起源の Al は、Cr, Cs, Na を除いてほぼ相関が高く、これらの多くの元素が土壌起源であるか、土壌起源のエアロゾルと挙動を伴にしていると考えられる。また、Cr は Na と相関が高く、海塩粒子と大きく関係していると考えられる。一方、篠栗町は、福岡市と同じ相関の傾向を示すが、Cr, Na の相関値が大きく低下していることから、発生源が明らかに異なることを示し、福岡市と比較して顕著に地点差が現れている。

今回は、月間の降下物試料であるため、種々の発生源を持つエアロゾルを混合した季節変動を観測しているため、発生源別のエアロゾルの寄与を見積もることは困難であったが、代表的な元素で、4 つの発生源をみたところ、主に土壌起源のエアロゾルであり、その中には春先の大陸起源の部分も含まれている。また、海塩粒子起源のエアロゾルは、土壌起源とは異なった動きをしているが、発生地までは予測できなかった。

これらの元素について、主成分分析を適用し、季節変動のパターンと各成分への元素分布の違いから発生源の寄与の推定を試みた。図 3 は、福岡市における、各成分の季節変動を示す。季節変動を 3 成分に分け、この 3 成分の組み合わせによって約 9 4 %

表1 福岡市における元素間濃度相関

	Al	Ca	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	La	Mn	Na	Sc
Ca	0.62										
Co	0.78	0.91									
Cr	0.54	0.78	0.79								
Cs	0.32	0.75	0.74	0.52							
Eu	0.81	0.82	0.91	0.57	0.67						
Fe	0.73	0.85	0.92	0.78	0.59	0.82					
La	0.83	0.90	0.96	0.71	0.75	0.96	0.86				
Mn	0.79	0.83	0.87	0.69	0.67	0.88	0.86	0.95			
Na	0.38	0.38	0.46	0.83	0.15	0.25	0.53	0.36	0.37		
Sc	0.90	0.88	0.93	0.68	0.62	0.92	0.85	0.97	0.92	0.32	
V	0.95	0.67	0.79	0.65	0.39	0.79	0.70	0.86	0.85	0.44	0.91

表2 篠栗町における元素間濃度相関

	Al	Ca	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	La	Mn	Na	Sc
Ca	0.56										
Co	0.48	0.70									
Cr	-0.14	0.54	0.45								
Cs	0.80	0.51	0.26	0.13							
Eu	0.67	0.75	0.63	0.06	0.37						
Fe	0.82	0.41	0.52	-0.01	0.72	0.41					
La	0.78	0.82	0.46	0.19	0.69	0.80	0.50				
Mn	0.59	0.87	0.80	0.60	0.50	0.70	0.59	0.73			
Na	0.13	0.62	0.23	0.78	0.45	0.03	0.27	0.39	0.61		
Sc	0.92	0.60	0.38	-0.16	0.67	0.79	0.58	0.89	0.55	0.05	
V	0.94	0.72	0.52	0.12	0.85	0.73	0.75	0.90	0.74	0.36	0.92

の変動が表現できる。Z1 が第 1 主成分、Z2 が第 2 主成分、Z3 が第 3 主成分を示す。また、標準化した Al, Na 濃度を併せてプロットしている。縦軸は、変動の様子を見るため、平均値を 0 として、偏差で規格化している。第 1 主成分がほぼ全体の季節変動を示しているが、第 2 主成分では、夏と冬にピークがみられ、特に夏場の上昇が顕著に Na の増加に寄与している。

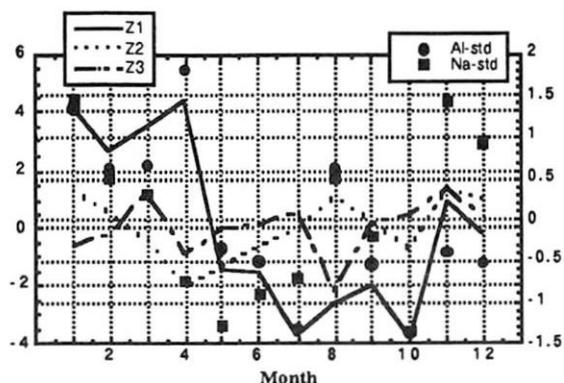


図 3 福岡市における Al, Na 濃度と各成分の季節変動

各成分への元素の寄与をみると、第 1 成分は、Cr, Cs, Na を除いて全元素がほぼ均一に含まれているのに対して、第 2 成分は Cr, Na の寄与が大きい海塩粒子起源の成分と考えられ、第 3 成分は、Al, V が少なく、Cs が比較的多く含まれる成分であることが判った。これを考慮にいれて月別変化をみると、Al を土壌起源と考えた場合、春の Al 降下量の増加は第 1 成分の寄与が大きいですが、冬の増加は Na 降下量の増加も見られることから海塩粒子の寄与が大きくなり、大陸方向からの風に海塩粒子が取り込まれてきていると考えられる。

一方、篠栗町の季節変動は、各成分への元素の寄与が大きく異なり、第 1 成分が夏の Al の増加を表していて、第 3 成分までで約 89% を表現できる。元素の寄与は、第 1 成分は福岡と同様に Cr, Na の寄与が少なくなる傾向にあるが、第 2 成分は Cr, Na の寄与が顕著に多く、明らかに海塩起源と考えられる。また第 3 成分は、各元素間で変動が大きい。月別変

化では、Al の変化は、第 1 成分でほぼ表す事ができるが、Na の変化の内、7 月のピークには第 2 成分が、9 月のピークには第 1 成分が寄与している事がわかる。海塩粒子の中で第 2 成分で表される部分は、第 1 成分中の海塩起源粒子とことなり、移動中にエアロゾルの組成が変化したことが、地点間の差異によって予測される。

4. 今後の展開

主成分分析によって、降下物の成分を大きく 3 成分に分割して、季節変動を再現したが、成分にしめる発生源の寄与の割合については、まだはっきりと判っていない。ある程度の、発生源が特定できる試料を採取して、比較検討する事が必要である。

また、滞留時間については、大陸からの影響を考慮することと、2 地点においても成分組成に変化が生じていたためこの原因を求める事が必要であろう。

5. 成果の公表

学会発表

- 1) 杉原真司、百島則幸、大崎 進、前田米蔵：
「福岡におけるエアロゾル降下量の季節変動」
第 37 回理工学における同位元素研究発表会
(2000)

キアシシギ (*Heteroscelus brevipes*)の有機態ハロゲン (Cl, Br, I) Extractable Organohalogen (EOX) in Grey-tailed Tattler (*Heteroscelus brevipes*)

河野公栄、松田宗明、脇本忠明
M. Kawano, M. Matsuda and T. Wakimoto
愛媛大学農学部
Faculty of Agriculture, Ehime University

1. はじめに

今日、多種類の化学物質が大量に生産・使用され、それらによる環境汚染が懸念される。環境汚染物質の中でもPCBsやダイオキシン類など有機ハロゲン化合物は環境残留性を有し、生物に毒性影響を及ぼすことから特に注目されている。特に近年これらの化合物の新たな毒性影響として内分泌系の攪乱を導くことが明らかにされているが、毒性の強い未知有機ハロゲン化合物による環境汚染が懸念される。

そこで本研究では、機器中性子放射化分析法を用い環境中に残留する未だ検討されていない未知有機ハロゲン化合物の存在を明らかにすると共にそれらの蓄積性など環境挙動について検討を行った。なお有機態ハロゲン Extractable organic halogens (EOX)を放射化分析法で測定し、別途GC-MSで定量した個別ハロゲン化合物(PCBs, DDTs, HCHs, CHLs, HCB等、200種以上)の濃度との比較により未知有機ハロゲン化合物濃度を求めた。

本研究ではキアシシギ(*Heteroscelus brevipes*)を用いた。本種は、シベリアから日本を経てオーストラリア等の南方へ長距離移動する渡り鳥であるが、本種は河口等の干潟を摂餌域とする生態系の高次生物であり、餌生物を通じて未知有機ハロゲン化合物を高濃縮することが考えられる。また、干潟は陸域由来の汚染物質が集積する場でもある。

2. 試料と方法

分析対象のキアシシギは、千葉県・小櫃川河口で渡り途中の個体を許可の下に1989年から1992年の間、捕獲した。分析は、脂肪組織中の有機態ハロゲンを有機溶媒により抽出し、無機ハロゲンを水洗、ゲル浸透クロマトグラフィーにより除去した後、放射化分析によりハロゲン濃度を測定した。放射化分析には日本原子力研究所の研究用原子炉JRR-3,4を用い、放射化の条件は中性子束 $3.7 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、2分間照射後、生成した核種 ^{38}Cl (1643keV、2168keV)、 ^{80}Br (617keV、666keV)、 ^{128}I (443keV)をγ-スペクトロメトリーにより定量した。γ-スペクトロメトリーには、高純度Ge同軸型検出器(EG&G ORTEC MODEL GEN-15180)及び多重波高分析器(CANBERA SERIES 35 PLUS)を用いた。また人工有機塩素化合物としてDDTs, HCHs, クロルデン化合物(CHLs), PCBs及びHCBの分析を行った。これらの化合物の分析は、有機溶媒による抽出後、フロリジルカラムクロマトグラフィーによる分画の後、GC-ECDまたはGC-MSを用い定量した。

3. 結果と考察

有機態塩素(EOCl)、有機態臭素(EOBr)及び有機態ヨウ素(EOI)が、全ての試料から検出された。試料中のEOCl濃度は1.3-62mg/g(湿重)、またEOBrはND-2.2mg/g、EOIではND-1.9mg/g、濃度順位はEOCl>EOBr>EOIであった。一方、既知の有機塩素化合物ではPCBsについて150-2,100 ng/g、DDTs

研究施設と装置名

JRR-3, 4 気送管

研究分野

放射化分析

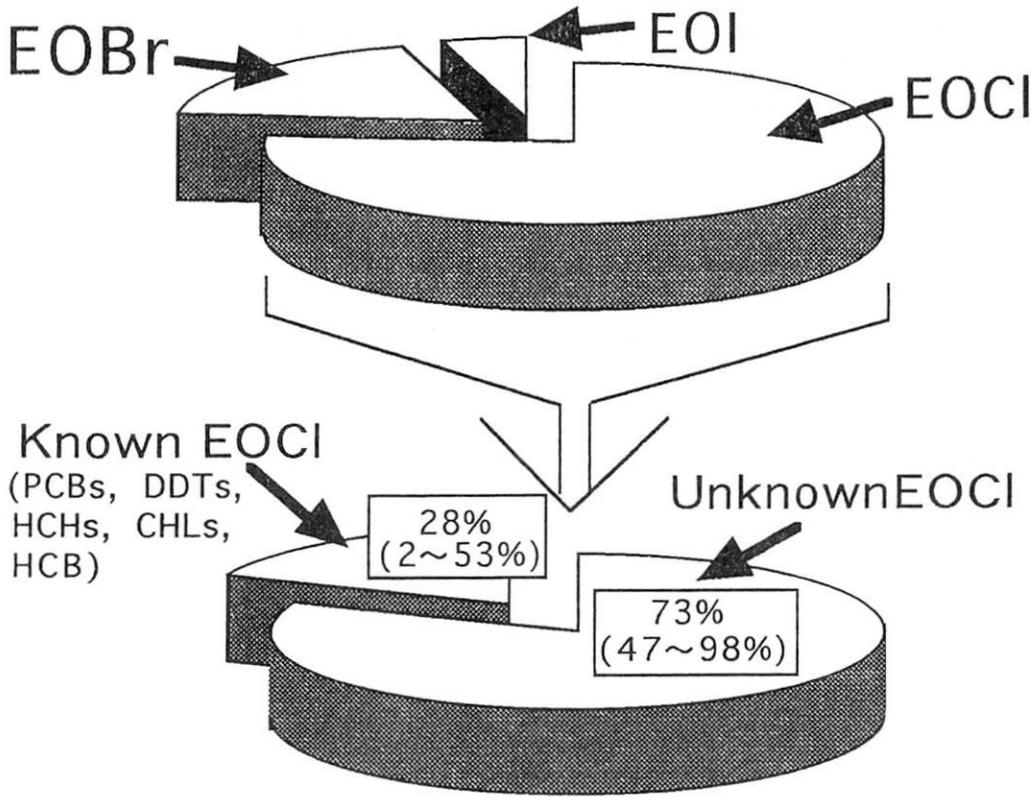


Fig.1 Compositions of EOX in Adipose Tissues of Grey-tailed Tattler.

は38-760ng/g, HCHsについては1.7-74ng/g, さらにCHLsは6.7-200ng/g, またHCBは1.6-28ng/gが検出された。EOXの中でEOClが最も高濃度で、EOClに占める上記の既知の総有機塩素化合物の割合は、2-53%であり、キアシシギ体内に存在する有機態塩素の47ないし98%が未検討の有機塩素化合物に由来する有機態塩素であることが示唆された(図1)。

既知有機塩素化合物は脂溶性であることから、EOXも脂溶性で体内の脂肪組織に蓄積していることが考えられる。従って、渡りの期間中の体脂肪の消長(消耗と蓄積)に伴いキアシシギ体内のEOXも変動することが推定される。そこで、EOXの体内総負荷量と体脂肪率(体重に占める脂肪組織の割合)の関係を検討した。その結果、EOClおよびEOBrについて、体内総負荷量と体脂肪率の間に相関関係が見られ、体脂肪の増加にともなって体内総負荷量も上昇する傾向が見られた。さらにEOClから既知人工有機塩素化合物(PCBs, DDTs, HCHs, CHLs およびHCB)の有機態塩素濃度を差し引いた未知の有機塩

素化合物に由来する有機態塩素濃度について既知有機塩素化合物ほど顕著でないが、図2に示すように体脂肪率の上昇に伴い体内総負荷量が増加する傾向を示した。以上の結果は、キアシシギはシベリアからオーストラリアへ渡る途中で日本の干潟において休息し摂餌するが、その際、塩素及び臭素を含む未検討の有機ハロゲン化合物を餌生物を介して取り込んでいることを示唆している。

さらに未知有機塩素化合物と既知有機塩素化合物間の相関関係について検討したところ、未知有機塩素化合物とHCHs及びPCBsとの間に比較的良好な相関関係が見られた(表1)。このことは、キアシシギ体内に取り込まれている未知の有機塩素化合物はPCBsやDDTsなどと同様に極めて安定で蓄積性が強いことが考えられる。

以上、キアシシギは汚染物質が集積する河口域の干潟において、摂餌によって比較的残留性の強い未知の有機ハロゲン化合物を取り込んでいることが懸念される。

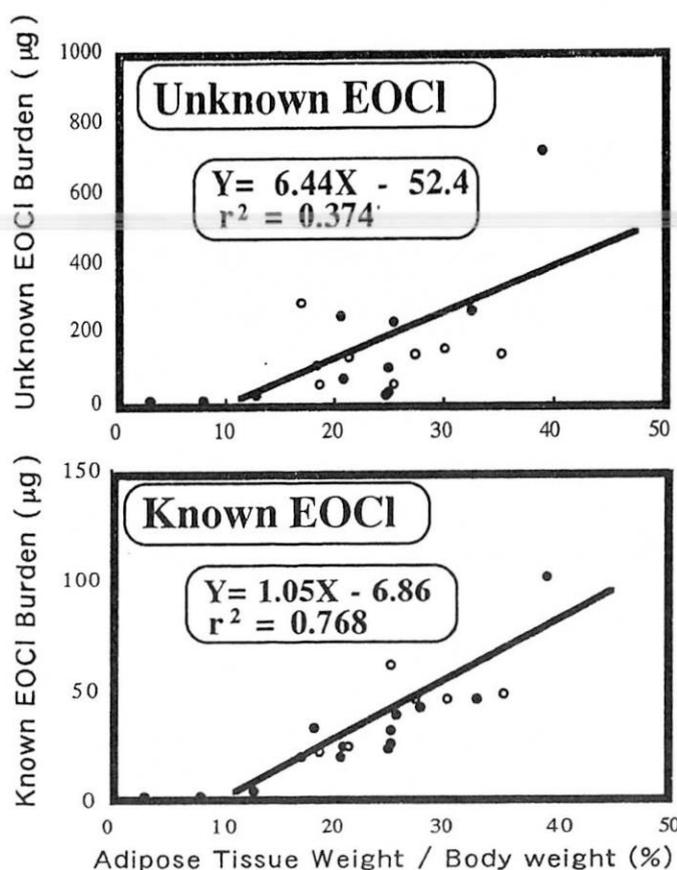


Fig.2 Relationship between Fat Content and EOCI Burden of Grey-tailed Tattler.

Table1 Correlation Coefficients among Burden of Unknown EOCI and Organochlorine Compounds Residued in Grey-tailed Tattler.

Compound	Unknown EOCI	PCBs	DDTs	HCHs	CHLs	HCB
Unknown EOCI						
PCBs	* 0.563					
DDTs	0.297	0.330				
HCHs	** 0.653	*** 0.777	0.378			
CHLs	0.019	0.146	0.305	0.216		
HCB	0.390	** 0.638	0.245	0.714	0.171	

* Significant at 1% level
 ** Significant at 0.5% level
 *** Significant at 0.1% level

4. 成果の公表

学会誌等

1) M. Kawano, M. Ueda, M. Matsui, Y. Kashima, M. Matsuda and T. Wakimoto: Extractable organic halogens, polychlorinated naphthalenes and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ashes from incinerators located in Japan, *Organohalogen Compounds*, 36, 221-224 (1998).

2) M. Kawano, K. Yamamoto, Y. Shigeta, R. Tatsukawa and T. Wakimoto: Accumulation of Extractable Organic Halogens (EOX) and Persistent Man-Made Organochlorine Compounds by Grey-Tailed Tattler (*Heteroscelus brevipes*), *Organohalogen Compounds*, 43, 67-71 (1999).

3) Y. Kashima, M. Matsui, M. Kawano, M. Ueda, T. Tojo, Ge. Takahashi, M. Matsuda, K. Anbe, R. Doi, and T. Wakimoto: Characteristics of Extractable Organic Halogens in Ash Samples from Medical Solid Waste Incinerator, *Organohalogen Compounds*, 41, 191-194 (1999).

4) M. Matsui, Y. Kashima, M. Kawano, M. Ueda, T. Tojo, G. Takahashi, M. Mastuda, R. Doi, T. Wakimoto: Assessment of Dioxin-Like Effects of Ash Extracts -Comparison of Chemical Analysis and In Vitro Bioassay-. *Organohalogen Compounds*, 44: 475-478 (1999).

5) K. Kannan, M. Kawano, Y. Kashima, M. Matsui and J. P. Giesy: Extractable Organohalogen (EOX) in Sediment and Biota Collected at an Estuarine Marsh near a Former Chloralkali Facility, *Environmental Science and Technology*, 33, 1004-1008 (1999).

学会講演等

6)河野公栄、山本恭資、茂田良光、脇本忠明、立川 涼、キアシシギ(*Heteroscelus brevipes*)に蓄積する残留性の人工有機塩素化合物と有機態ハロゲン(EOX)、第42回放射化学討論会講演予稿集、p149、仙台、1998年9月16~18日。

7)河野公栄、脇本忠明、環境化学分野における放射化学分析の利用 -生物、土壌中の有機ハロゲン化合物-、Jerzy Falandysz、第7回東京大学原子力研究総合センターシンポジウム、東京大学、p261-262、東京、1998年11月16,17日。

8)河野公栄、鹿島勇治、松井三明、上田守男、松田宗明、脇本忠明、焼却灰中の有機態ハロゲン、環境科学会1998年会講演要旨集、p186-187、つくば、1998年9月30~10月2日。

9)松井三明、鹿島勇治、河野公栄、上田守男、松田宗明、脇本忠明、医療廃棄物焼却灰のエストロジェン様活性、日本内分泌攪乱化学物質学会第一回研究発表会要旨集、p41、京都、平成10年12月11-12日。

10)鹿島勇治、松井三明、河野公栄、上田守男、松田宗明、安部和則、脇本忠明、ゴミ焼却灰中の有機態ハロゲン(EOX)とその化学的特性、日本内分泌攪乱化学物質学会第一回研究発表会要旨集、p42、京都、平成10年12月11,12日。

11)松井三明・鹿島勇治・小林智恵・河野公栄・上田守男・東條秀樹・高橋玄太・松田宗明・脇本忠明: ダイオキシン類分析行程諸画分の生物検定法によるダイオキシン様活性. 第8回環境化学討論会、北九州、7月、講演要旨集、p220-221 (1999).

12)河野公栄・Kannan, K.・鹿島勇治・松井三明・Giesy, J. P.・脇本忠明: クロロアルカリ工場跡地付近の環境に残留する有機態ハロゲン(EOX). 日本放射化学会誌別冊(第43回放射化学討論会講演要旨集)、Vol. 1、p 145、つくば市、平成11年10月13-15日。

13)河野公栄: 未知環境汚染物質への挑戦 - 環境中に残留する有機態ハロゲンについて、我々はどれだけ把握しているか?. 第一回放射化学分析研究会・夏の学校、横須賀市、平成11年8月23-24日。

14)河野公栄: クロージングレクチャー(特別講演)・環境中に存在する有機態ハロゲンと人工有機塩素化合物. 第一回放射化学分析・夏の学校、横須賀市、平成11年8月23-24日。

招待講演

15)河野公栄: 環境中の有機態ハロゲンと人工有機塩素化合物. 第一回生物資源開発学公開講演会、広

島県立大学「21世紀の生物資源開発 - 現状と未来」要旨集、p 14-15, 広島、平成11年6月15日。

16)河野公栄: 化学物質による環境汚染. 平成11年度高等学校総合理科教育講座、愛媛県総合教育センター、愛媛、平成11年8月19日。

17)Masahide Kawano, Distribution of extractable organic halogen (EOX) in soils and sediments, Lecture at Maejo University, Chiang Mai, Thailand, December 11, 1998.

18)Kawano, M.: Special lecture -Global distribution of extractable organic halogens (EOX) in marine mammals-. China Institute of Atomic Energy, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, December 7, 1999.

19)Kawano, M.: Special lecture -Global distribution of extractable organic halogens (EOX) in soils and sediments-. China Institute of Atomic Energy, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, December 9, 1999.

その他

20)鹿島勇治・松井三明・土井陸雄・河野公栄・松田宗明・脇本忠明・安倍和則: 廃棄物焼却灰中有機態ヨウ素の化学特性. 横浜市立大学環境ホルモン共同研究プロジェクト平成11年度報告書、横浜、p.61-64, 1999.

21)松井三明・鹿島勇治・土井陸雄・河野公栄・松田宗明・脇本忠明: 廃棄物焼却灰のダイオキシン類分析とバイオアッセイによる毒性およびホルモン様作用評価. 横浜市立大学環境ホルモン共同研究プロジェクト平成11年度報告書、横浜、p.65-68, 1999.

岐阜県土岐市西方に分布する高マグネシア安山岩の地球化学的研究

新正裕尚 (東京経済大学経営学部)

Geochemical study of the high magnesian andesites in western Toki city, Gifu prefecture

Hironao SHINJOE (Department of Business Administration, Tokyo Keizai University)

1. はじめに

西南日本弧には中新世に活動した多様な火成岩類が分布する。その中でとりわけ特徴的なものとして1300-1500万年前を中心として海溝に近い場所で起こった、集中的な火成活動が挙げられる。その主な構成要素は、(1) 西南日本弧の伸長方向に平行に走る中央構造線付近からその北側にかけて分布する瀬戸内火山帯、(2) 中央構造線より海溝寄りに分布し珪長質の貫入岩体からなる外帯酸性岩、(3) 海溝に最も近い部分に分布する、ソレイト質玄武岩/はんれい岩、あるいはアルカリはんれい岩～花こう岩・閃緑岩からなる火成岩体である。さらに上記3者の活動に若干先立つ火成活動がいくつかの場所で知られている。このような火成活動は、日本海の拡大による西南日本弧の時計まわり回転、さらにそれに関連しておこった若く、熱いフィリピン海プレート(四国海盆)の沈み込みといった、大きなテクトニックな出来事に関連して起こったものである。従って西南日本の地史を議論する上でも、この火成活動は大きな鍵の一つとなるものである。これら西南日本中新世火成活動の中で、従来より多くの興味を惹きつけて来たのは主に瀬戸内火山帯のメンバーとして出現する高マグネシア安山岩である。この岩石に興味が集まった理由としては、その低い鉄/マグネシ

ウム比、高いNi、Cr量などから、マントルに由来する「初生的」安山岩であると考えられたことが大きい。この考えは1980年代前半にTatumi(1982)などによる高温・高圧実験により、瀬戸内火山帯の高マグネシア安山岩マグマがマントルかんらん岩と平衡に存在し得ることが確認されたことで概ね確立した。しかし高マグネシア安山岩マグマがどのようなメカニズムで発生したかについては、その後も様々な議論がなされた。そして1990年代終わり頃にもっとも支持されている成因論としては、西南日本弧に沈み込んだ若く、熱いフィリピン海プレート(四国海盆)の表面が部分融解し、それによって発生した珪長質メルトがマントルウェッジを構成するかんらん岩と反応し化学組成を変じた、と言うものである(Shimonda et al, 1998)。

このように成因論についての変遷にもかかわらず、高マグネシア安山岩質マグマがマントルに由来するということから、その存在はその地域の地史の組み立てについて重要な拘束条件を与えることに変わりはない。

西南日本弧の高マグネシア安山岩は1300-1500万年前を中心とする、瀬戸内火山帯のみならずそれに若干先行する火成岩の中にも知られるようになってきた。例えば岐阜県の中濃～東濃地

域に分布する瑞浪層群の最下部を占め、美濃加茂市周辺に分布する蜂屋累層の火成岩（およそ1800-2000万年前）の中からも高マグネシア安山岩が見いだされている（白木・野村、1989）。今回報告するものは、蜂屋累層の分布域よりもおよそ15km南東方に位置する土岐市西方の土岐川沿いに主に岩脈として産する高マグネシア安山岩についての分析結果である。この岩脈群については未だ放射年代測定が行われていないため、これまで述べてきた中新世の火成活動の一員として捉えて良いか否かは明らかではない。ただし、先に述べたように極めて近接して、中新世の高マグネシア安山岩が見いだされていることから、関連する活動である可能性が大きいと考えている。

先に述べたような高マグネシア安山岩の成因論に対して、その微量元素全岩組成やSr-Nd-Pb系の同位体組成などの地球化学的データが果たした役割は極めて大きい。そこで今回土岐市西方地域の高マグネシア安山岩について研究する上で、希土類元素を含む多くの微量元素について非破壊で感度よく測定できる中性子放射化分析を試みた。

2. 試料の概要と研究方法

分析試料は土岐市西方の土岐川沿いの露出から得られたものである。この地域は美濃帯のシェー

ルや砂岩を主体としチャートをともなう堆積岩類に7200万年前の放射年代が報告されている土岐花こう岩が貫入している。高マグネシア安山岩はこの花こう岩、堆積岩の両者をほぼ東西性に貫く岩脈として多数存在する（図1）。また岩脈が多数集中して分布する場所の数百メートル下流に、角閃石閃緑岩の厚さ数メートルのシート状岩体があるが主成分元素組成の分析によると、他の岩脈とほぼ同様の化学組成を持つ事が判明した。

現地で9試料を採取し、薄片観察を行った。そして、新鮮な部分およそ数十グラムを微粉に粉碎し全岩化学組成分析用の試料とした。その全てについて、蛍光X線分析により主成分元素組成を測定した。また一部試料は蛍光X線分析により微量元素組成の分析も行った。薄片を鏡下で観察して、岩石組織のバリエーションと試料の新鮮さを勘案して3試料を選び中性子放射化分析に供することにした。およそ100mgの粉末試料を石英管に封入後、JRR4原子炉Tパイプで40分間照射した。そして大学開放研究室の γ 線検出器を用いて γ 線測定を行った。 γ 線の測定は照射後およそ1週間冷却した後4000秒、1カ月冷却した後約6時間と2回に分けて行った。分析は地質調査所のJB-1、JR-2を同時に照射しこれらを標準試料として相対法により行った。

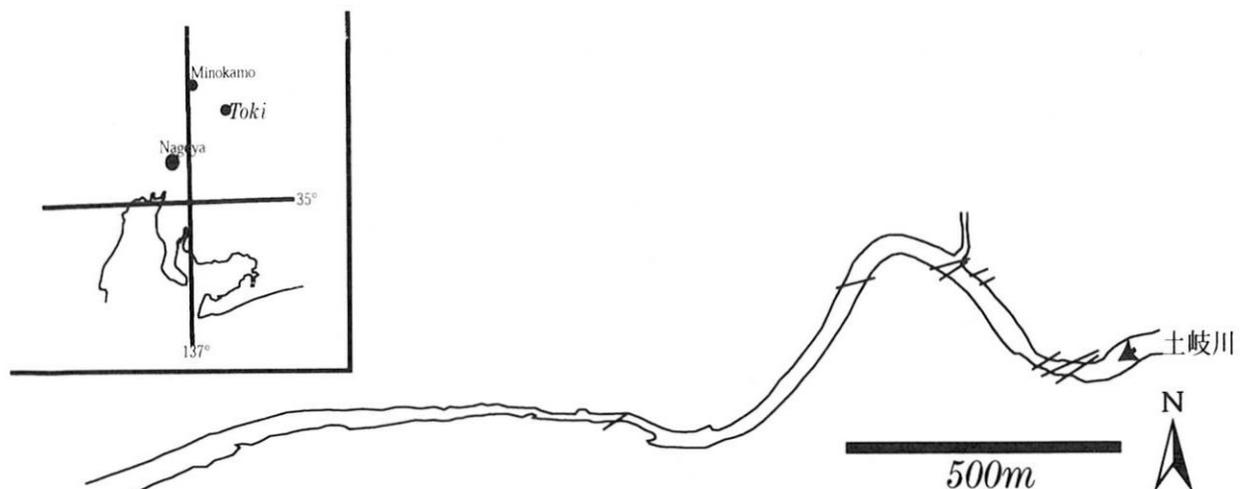


図1：ダイクとシート状岩体の分布

3. 結果

以下に蛍光X線分析による主成分元素組成の分析結果とともに、中性子放射化分析による微量元素組成の分析結果を掲げる。主成分元素組成についてはTotal=100%に再計算して表示した。

	Toki1	Toki4	Toki9
SiO ₂	55.57	56.10	54.69
TiO ₂	0.89	0.82	0.92
Al ₂ O ₃	15.63	15.14	15.61
Fe ₂ O ₃	8.03	8.30	8.11
MnO	0.18	0.20	0.18
MgO	8.24	8.59	8.62
CaO	8.56	7.29	8.89
Na ₂ O	1.44	2.18	1.72
K ₂ O	1.27	1.20	1.05
P ₂ O ₅	0.21	0.19	0.21
total	100.00	100.00	100.00
FeO*/MgO	0.97	0.97	0.94
Cr	304	361	317
As	2.9	3.2	2.1
La	13.3	15.2	11.9
Ce	30.5	32.0	25.9
Sm	3.13	3.41	3.02
Eu	1.16	1.27	1.36
Tb	0.39	0.43	0.40
Yb	1.37	1.29	1.28
Lu	0.21	0.18	0.20
Th	4.3	5.0	3.4
Zn	86.7	95.9	105.4
Sc	25.7	26.5	28.3
Cs	4.3	3.8	2.5
Hf	2.5	2.7	2.3

主成分元素を見るとSiO₂=55-56 wt%で安山岩組成でありFeO*/MgO<1であり高マグネシア安山岩である。またこの3試料は斑晶の粒度など岩石組織からはなるべくバリエーションの広いものを選択したが、それでも主成分元素組成の相互の違いは小さい。中性子放射化分析による微量元素測定結果から見られる特徴としては、高いCr量が挙げられる。これはマントルと共存し得る高マグネシア安山岩マグマに特徴的なものである。図2にコンドライトで規格化した希土類元素パターンを示す。やや軽希土に富み重希土に枯渇する希土類パターンは、従来瀬戸内火山帯の高マグネシア安山岩について報告されているもの（例えば石坂・巽、

1985など）と極めて類似する。これらについても3つの試料相互にパターンはよく一致する。ここで特徴的なのは3試料に共通して、Euの正異常が見られることである。これは分析した3試料に斜長石斑晶の集積があったことを示唆するものと解釈される。

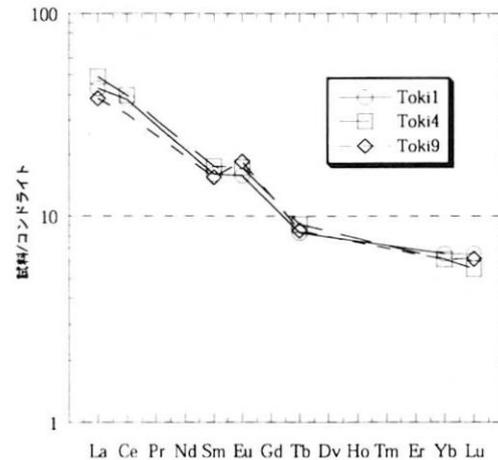


図2：高マグネシア安山岩試料の希土類パターン

4. さいごに

今回分析した試料については希土類元素組成なども含めて瀬戸内火山帯に産するものと類似した高マグネシア安山岩であることがわかった。今後放射年代測定を行い、これらの岩石群のテクトニックな位置づけを明解にする必要がある。

今回報告したもの以外に中期中新世のものと思われる玄武岩質岩脈などについても同様に中性子放射化分析で微量元素組成を求め良好な結果を得ている。今回これらの岩石の成因を検討する上で中性子放射化分析の有効性がはっきりしたので、測定対象をより広げて、中性子放射化分析による微量元素組成分析を継続して行くべく、研究課題を改めて共同研究を新規申請し採択されている。

5. 成果の公表

今回報告した分析結果を含めて、土岐市西方の高マグネシア安山岩岩脈群についてその岩石記載・地質記載を現在投稿準備中である（新正裕尚・尾崎淳・角井朝昭「岐阜県土岐川沿いの高Mg安山岩岩脈」）。

炭素材料による環境モニターの開発と応用

Application of Carbon Fiber for Environmental Monitor

九州大学理学部

前田米蔵、杉原真司

愛媛大学工学部

中山祐輔

1. はじめに

環境中に存在する有害元素、有害物質の分析定量を正確、迅速に行うことは現在重要な問題の一つである。環境中におけるこれらの有害元素はその多くが微量であるため、測定は困難な場合が多く、試料の採取時点或いは分析時点での測定値を得るためには多量の試料を利用するか、濃縮等の前処理が必要である。そこで、元素の濃縮法の一つとして、炭素材料の吸着、収着性を利用して、新しい環境指針として利用できる環境モニターの開発を目的としている。この環境モニターは、環境濃度の積算値又は平均値を求めることになり、瞬間の濃度は測定できないが、環境への影響を考える場合は、微量元素の定常時の変動を観測する必要がある、採取操作等が簡便であることも考慮しなければならない。

炭素繊維は、様々な用途に使用されている。材料としての利用が主な用途であるが、樹脂や金属などと混ぜ合わせて使用される複合材料である。これは炭素繊維が軽くて強度が大きいという点を活用したものである。一方、炭素繊維には微生物が大量に集まる現象があることがわかり、水質浄化、下水処理や、魚の藻場や漁礁、砂漠の緑化材等に利用されつつある。これは、炭素繊維の高い生物親和性を活用したものである。

炭素繊維のこの2番目の特性を利用して、環境モニターとしての応用のための基礎的実験を行った。本年度は、炭素材料への環境中の微量元素の吸着の様子や生物親和性による微生物の生育状況を探るために、数種類の元素を溶かした実験水と実際の河川水につけた炭素繊維を試料として、放射化分析で定量できる元素の探査を行った。

2. 実験

混合溶液（イオン交換水に V,Zn,Fe,Cd,Sr,As,Cr の各標準溶液を 20 ml 混合）に 20 日間、河川水に 30 日間、炭素繊維を浸けた。炭素繊維を取り出しそのまま風乾させ、放射化分析用の試料とした。未処理の炭素繊維をブランク試料とした。

（照射・測定）

照射は 6 時間照射と気送管による 10 秒照射の 2 種類行った。それぞれ、約 30~40 mg を石英管とポリエチレン袋に封入して照射した。6 時間照射分は、6 日程度冷却し、10 秒照射分は直後に原研の Ge 半導体検出器でガンマ線を測定した。測定時間は、各 1000 秒及び 100 秒である。標準としては、JB-1 を利用した。

3. 結果と考察

河川水に浸けた炭素繊維には、多量の藻が生成したが、混合溶液には発生しなかった。炭素の微生物増殖促進効果の作用により河川水中に存在していた微生物が増殖したが、混合溶液には微生物が存在していなかったためである。

放射化分析の結果、約 33 種類の核種が検出できた。混合溶液に添加した 7 元素は検出でき、微生物等が存在しなくても、炭素繊維自体がこれらの元素を吸着する事が判った。標準の関係で、すべて定量できなかったが、定量できた元素では、吸着量は添加量の最大 50% であり、元素により吸着量は異なる。今後、炭素繊維自体の吸着量の定量や液浸時間との関係も調べる必要がある。

ブランク試料に検出された核種と比較して、15 元素が新たに検出できた。これらの内、河川水試料でのみ検出された元素は、Ca,Mn,Mg,Rb,Ti のみで

あり、その他の元素は混合溶液においても、程度は異なるが検出できたので、実験系で存在している元素の可能性があり、指標元素としては使用できない。さらに、照射・測定の方法を決め、測定元素数を増やすことも必要である。

4. 今後の展望

今回は、炭素繊維の利用法として、環境モニターの1種として利用の可能性を探る年度であったため、定量的な実験ができなかった。今度、炭素繊維の吸着能等の基礎データと藻状物質の生成条件等の考察を行い、定量的に実験を開始し、実際の河川水への応用をはかる予定である。また、他の炭素材料である活性炭や活性炭素繊維等との比較検討を行う。

実験の結果、炭素繊維への高い生物親和性による河川水試料には多量の藻状物質の生成が見られたため、有機物と金属元素の関係を明らかにする予定である。また、実際の河川水（上流、中流、下流）での違いや、河川間の違いについて測定し、環境モニターとしての利用法開発を行う予定である。

5. 成果の公表

なし

原子炉の高度化に関する研究

総括責任者 一宮 浩一 (山梨大学機械システム工学科・教授)

21世紀には人口増加のためエネルギー不足が予測されている現在、原子力の役割も増大するものと思われる。そのため原子炉に関する研究を積極的に行い、安全面を含め多岐にわたって検討されるべきである。平成11年度は本テーマに関する1件の報告があった。その研究の課題、成果の概要は下記の通りである。重要な研究であり意味がある。

(1) 低放射化材料を用いた核融合中性子遮蔽実験及び新しいリチウム化合物によるブランケット実験とその解析(課題番号・9225、大阪大学・高橋亮人):核融合炉の第一壁周辺の構造材料として考えられているバナジウムおよびバナジウム合金を用いたDT中性子透過実験を実施し漏洩中性子およびガンマ線スペクトルを測定している。測定中性子スペクトルでは100keVで全ての核データで概ね実験を再現している。100keV以下では計算結果より小さいがこれは統計精度に問題がある。さらにブランケット材として高温に対する安定性、トリチウムの回収性などから挙げられるリチウム合金(LiAlO_2 , Li_2TiO_3 , Li_2ZrO_3)の中性子実験を試みている。対象材料のリチウム合金では放出角度の影響は現れてはいない。ただ他の実験値との不一致、ピークの絶対強度の逆転などが見られ核データの見直しが必要とされている。しかし、このような核データの検証に関する研究は少なく貴重である。この報告は暫定的で最終的段階ではないが、学会などに積極的に報告しており、今後の実験解析に期待が持てる。

以上のような原子炉施設を利用した研究は広範囲に行われる分野であるが、絶対数が少ないのは残念な限りである。

低放射化材料を用いた核融合中性子遮蔽実験及び
新しいリチウム化合物によるブランケット実験とその解析
Fusion Shielding Experiments on Low Activation Materials and Fusion Blanket Experiments
using New Lithium Compounds with DT Neutrons and their Analyses

大阪大学： 高橋亮人、村田勲、吉田茂生、ココウ、中野大介、
高木寛之、近藤哲男、西尾隆志
日本原子力研究所： 前川藤夫、竹内浩、池田裕二郎

1. はじめに

核融合炉の実現を目指した系統的で組織的な研究が現在も続けられている。そのような研究テーマの一つとして核融合中性子を用いた様々な工学的研究がある。中でも、核データの検証に関する実験的研究はその重要性とも相まって世界的に精力的に進められているものの一つである。

日本では、核融合中性子工学研究のための核融合中性子源として使用できる施設は2つだけであり、1つは大阪大学が所有するオクタビアン施設、そして、もう1つが日本原子力研究所にあるFNS施設である。本研究では、このFNS施設を利用し、核融合炉構造材として注目され始めている低放射化材料及び先進ブランケットとして知られているいくつかのセラミック増殖材等の中性子工学実験を実施し、既存の核データの妥当性を議論する。

2. 研究目的

核融合炉では、炉心プラズマ周辺の材料は極めて厳しい中性子照射環境に曝される。それによる損傷の度合は極めて大きく、第1壁周辺の構造材開発そのものが核融合炉開発の速度を律する研究テーマとなっているほどである。このような中、低放射化材料として知られているバナジウムが構造材の有力候補として大きな期待を集めるようになってきた。バナジウムの低放射化性はステンレスなどの通常の構造材に比べ格段に優れているが、バナジウム及びバナジウム合金はこれまで工学的にそれほど用いられてこなかったことから、中性子工学実験の数も少なく⁽¹⁾、核融合炉に用いるためには詳細な実験が不可欠であることが指摘されてきた⁽²⁾。本研究の1つ目の目的は、バナジウム及び

バナジウム合金を用いたDT中性子透過実験を実施し、漏洩中性子及びガンマ線スペクトルを測定することである。そして、測定されたスペクトルは解析結果と比較検討することで、既存の核データの妥当性確認することを目指した。

核融合炉では、リチウムを含む増殖ブランケットを第一壁の周辺に配置し、トリチウムの自己生産を行う必要がある。このためのブランケット材料としては、様々な種類が考えられているが、現状では高温における安定性やトリチウムの回収などを考慮し、セラミックの増殖材を用いることが検討されている⁽³⁾。本研究では、中でも特に重要と考えられる LiAlO_2 、 Li_2TiO_3 及び Li_2ZrO_3 に着目した。これらのセラミック増殖材は、大変有望視されているにもかかわらず、中性子工学実験は全く実施されてこなかった。本研究では、これらの材料を用いて適当な大きさのサンプルを製作し、DT中性子による漏洩中性子及びガンマ線スペクトル測定実験を行い、さらにはブランケットとしてのトリチウム増倍能力の測定を実施した。これらの結果は、解析結果と比較されそれぞれのサンプルを構成する核種の核データの妥当性検討に使用された。

また、本報告では触れないが、本研究期間にはその他の重要な構造材(Cu, W, Fe等)についても中性子工学実験を実施した。それらについても解析を実施し、核データの妥当性検討に役立てていく予定である。

本研究では妥当性を検討する核データとして日本、アメリカそしてヨーロッパを代表するものとして、以下の5つを選択した。すなわち、JENDL-3.2、JENDL-Fusion File (以下JENDL-FF)、ENDF/B-VI、FENDL/E-1.0(以下FENDL-1)及びFENDL/E-2.0(以

下 FENDL-2) である。

なお、本研究は IEA と原研 FNS の協力研究の一部として実施されているが、特に、TOF 法による漏洩中性子及びガンマ線スペクトル測定並びにトリチウム実験については大阪大学グループが原研・大学共同研究テーマのひとつとして実施しているものである。因みに、原研 FNS グループが相補的な測定として体系内中性子及びガンマ線スペクトル測定を実施している。

3. 実験方法

実験は、日本原子力研究所東海研究所の核融合中性子源 FNS のパルス中性子を用いて実施した。中性子スペクトル測定用実験体系を Fig.1(a) に示す。サンプルは中性子源の 20cm 前方に設置し、体系から漏洩してくる中性子の飛行時間スペクトルを TOF 法により測定した。中性子検出器は 2" 直径、2" 長の NE213 を用い、測定中性子スペクトルのエネルギー分解能を向上させるため、中性子源から約 8m 離して設置した。サンプルは、Table 1 に示すとおりスラブ形状であり、体系から漏れ出てくる中性子の D ビームに対する角度が 0° 及び 25° に対する中性子を測定した。散乱角 25° の測定では中性子源から検出器への中性子の直接の入射を防ぐためシャドーバーを使用した。また、バックグラウンドを極力減らすため、プリコリメータを使用し、同時に検出器は十分に遮蔽した。

ガンマ線の測定についてもほぼ同一の体系 (Fig.1(b) 参照) を用いて実施した。ただし、ガンマ線のバックグラウンド遮蔽という観点から、多少遮蔽体の材質などを変更している。検出器は 2" 直径、2" 長の NaI シンチレーション検出器を用い、放出角度は 0° と 25° に加え 50° についても測定を実施した。ガンマ線の測定もパルス中性子を用いて実施し、TOF 法によりバックグラウンドとなる中性子の寄与を取り除いている。中性子及びガンマ線の測定に用いた回路系を Fig.2(a) 及び Fig.2(b) に示す。特に中性子スペクトルの測定については、波形弁別回路を 3 系統使用し、0.05 ~ 15MeV までの広いエネルギー範囲の測定を可能にしている。

データ処理に必要となる検出器の応答関数と効率率は以下のようにして決定した。NaI 検出器については、標準線源を用いたスペクトル測定結果とモンテカルロコード MCNP による計算結果を相互比較しながら応答関数を作成した。中性子につい

ては、幅広いエネルギー範囲の効率を決定するため、以下に示す 4 つの測定結果と SCINFUL による計算結果を用いて作成した。すなわち、14MeV についてはソース中性子スペクトルの 14MeV ピーク計数値を、10MeV 前後については、ポリエチレンサンプルを用いた水素の弾性散乱スペクトル測定結果を、MeV 領域については、²⁵²Cf スペクトル測定結果をそれぞれ用いた。そして MeV 以下の低エネルギー領域については、Be スラブ体系からの漏洩中性子スペクトルを MCNP による計算結果と比較することにより決定した。本研究で使用した NE213 の効率を Fig.3 に示す。

なお、3 種類の先進ブランケット材を用いた実験では、⁶Li と ⁷Li の濃縮度の異なる炭酸リチウムペレットを装荷することでトリチウム増殖率測定も併せて実施しているが、現在データ処理中であり、本報告では触れていない。

4. 解析方法

実験結果の解析は、3 次元の汎用モンテカルロコード MCNP-4B を用いて実施した。計算条件として重要となる中性子線源は、同一の実験体系を用いたサンプル無し実験により得られたソース中性子スペクトルを用いた。また、放出角度分布については、計算により評価したものを使用した。測定結果の解析では、プリコリメータはモデル化せず、領域のみを作成しインポートランスをゼロとし、実際を模擬した。中性子及びガンマ線検出器 (タリー) は point detector を用いた。

5. 結果と考察

以下に測定スペクトル及び MCNP による解析との比較結果を示す。ここでは、バナジウム体系及び 3 種類の先進ブランケット材を用いた実験解析結果のみを示した。その他のサンプル及びトリチウム増殖率測定結果については、紙面の関係上省略した。Table 2 には、それぞれの核種について核データファイルに使用されているオリジナル核データの所在を一覧にして示した。オリジナル核データが同じ場合には、結果もほぼ同じになることから、解析結果としては、どちらか片側のみの表示になっている場合がある。また、ガンマ線スペクトル測定結果及び解析結果は最終版ではないことをお断りしておく。

5.1 中性子スペクトル測定

中性子測定における放出角度 0° のスペクトルはソース中性子スペクトルの上に散乱中性子が少し上乗せされたという外観を示す。このことから、散乱中性子の振る舞いの考察には適さないと判断し、ここでは、より有用と考えられる放出角度 25° のデータを主に用いて進められた解析の結果を紹介する。

5.1.1 バナジウム

バナジウムからの漏洩中性子スペクトル測定実験としては、本測定の他に Mollendorff の結果⁽¹⁾があるだけである。体系内測定としては前川等の報告がある⁽⁴⁾。3つの測定結果からは、概ね全ての核データが妥当であるということは結論できる。以下に我々の結果から分かることを述べる。

測定中性子スペクトルの一例を Fig.4 に示した。これは、厚さが 15cm で放出角度 25° の結果である。厚さによる効果は多少存在するがそれほど大きくないため、ここでは代表的なスペクトルを示している。100keV 以上で全ての核データが概ね良く実験を再現していることが分かる。特に、MeV 領域で若干のばらつきがあるが、JENDL-FF(-3.2)がよりよく合っていることが分かる。他の核データは概ね過小である。これは、Fig.5 に示す高橋等⁽⁶⁾による D T 中性子に対する放出 2 次中性子スペクトル (DDX) の測定結果と核データの比較から概ね理解できる。また、100keV 以下では計算結果が数 10% 小さくなることが分かる。しかし、これは、検出効率と統計精度の問題を考慮すると、過小評価になるとは言い切れない。このことは、Mollendorff 及び前川等の結果が逆傾向を示すことから推定できる。

5.1.2 先進ブランケット材

(1) LiAlO₂

Fig.6 には厚さ 25cm 放出角度 25° に対する LiAlO₂ サンプルからの漏洩中性子スペクトルを計算結果と比較して示した。また、C/E も同時に示した。10cm 厚さのサンプルの結果はほぼ同様の傾向を示すことが分かっている。全ての核データを用いた計算結果は、ほぼ同様の結果を示し実験結果とも概ね良く一致していることが分かった。しかし、500keV 以下では、 0° では若干計算が過小評価を示す反面、弾性散乱ピークでは逆で、 0°

では過大評価となる。さらに、 25° では過小評価であることがわかった。そこで高橋等^(5,6)の中性子 DDX データから作成した弾性散乱の角度分布を評価値と比較してみた。この結果、一致が極めて良いことが分かり、弾性散乱の角度分布の問題ではないことが明らかとなった。真の原因は現在のところ不明である。 25° のスペクトルでは計算でのみ 10MeV 付近でくぼみが見られる。薄いほどハッキリとくぼみが見られることから、14MeV 中性子による核反応が原因の 1 つであると考えられた。また、Li₂TiO₃ ではかなり、そして Li₂ZrO₃ では少しだけ確認された。これは、酸素カリチウムの核反応が原因ではないかとの予想をサポートする。Fig.7 は高橋等⁽⁶⁾による酸素の中性子 DDX を核データと比較したものである。評価スペクトルには 8 ~ 14MeV に大きな谷間が見られる。これは ¹⁶O の第 1 励起レベルが 6.13MeV だからであるが、¹⁷O と ¹⁸O の影響もあるはずで、実際に測定結果には連続スペクトルが現れている。同様の結果は、大きくはないがリチウムについても見られる。これらのことが原因の 1 つである可能性はある。また、Fig.8 のアルミニウムの DDX からは、LiAlO₂ の場合に最もくぼみが大きくなる理由が理解できる。なお、 0° の場合にはくぼみが見られないが、これは、強力なソース中性子のためである。以上の結果から、酸素、リチウム及びアルミニウムの非弾性散乱スペクトルのチェックをする必要があるといえる。

(2) Li₂TiO₃

Fig.9 には厚さ 25cm 放出角度 25° に対する Li₂TiO₃ サンプルからの漏洩中性子スペクトルを計算結果と比較して示した。また、C/E も同時に示した。このサンプルについても 10cm 厚さのサンプルとほぼ同様の結果が得られることを確認している。また、全ての核データに対して全てのエネルギー範囲でほぼ良い一致が見られる。しかし、5MeV 以下のエネルギー領域で ENDF/B-VI が若干過小評価となる。これは、ENDF/B-VI の (n,2n) 断面積が他の核データよりも数 10% 小さいことに起因している可能性が高い。また、10MeV 付近のくぼみは LiAlO₂ 同様 25° でのみ見られる。

(3) Li₂ZrO₃

Fig.10 ~ 12 には厚さ 10,25 及び 40cm、放出角度

25° に対する Li_2ZrO_3 サンプルからの漏洩中性子スペクトルを、計算結果と比較して示した。また、C/E も同時に示した。実験結果と計算との差はかなり大きい。特に低エネルギー領域で薄いサンプルの場合、計算結果間の差も極めて大きい。これらの傾向は0°の結果でも見られる。Fig.13にはZrに対する、高橋等⁶⁾の中性子DDXの測定結果と核データを比較した結果を示す。特にFig.10及び11の1MeV以下の低エネルギー側における計算間の相違を理解することができる。また、ENDF/B-VIはMeV領域においても、他の核データより大きな結果を示している。これもFig.13から理解できる。いずれにせよ全ての計算結果はかなり過大評価になっている。最終結果ではないが、前川等⁷⁾による体系内測定でも同様の結果になることが指摘されている。また、大阪大学オクタビアンで実施されたZr球からの漏洩中性子スペクトル測定実験でも同様の結果となっている⁸⁾。高橋等の結果とは不整合にはなるが、我々はこの原因を以下のように考えている。Zrの(n,2n)断面積の測定は⁹⁰Zrに対してはたくさんあるが、それ以外の同位体については放射化しないために存在しない。⁹⁰Zrの測定された断面積は小さく(~600mb)、核データなどの評価値ではその他の同位体を理論計算により1b程度としていることから、過大評価している可能性はある。実際、唯一の測定結果であるFrehaut⁹⁾の結果は若干小さい値を示しており、今後の研究が待たれている。

5.2 ガンマ線スペクトル測定

ガンマ線測定における放出角度0°のスペクトルはターゲットアセンブリーで中性子との相互作用の結果発生したいわゆるターゲットガンマ線がその多くを占めていると考えられる。このため、中性子の場合同様、散乱ガンマ線の振る舞いの考察には適さないと判断し、ここでは、より有用と考えられる放出角度25°及び50°のデータを主に用いて進められた解析の結果を紹介する。なお、本解析結果は、暫定的なものであり、最終的なものではないことを付け加えておく。

5.2.1 バナジウム

Fig.14及び15には、10cm厚さのバナジウムに対する放出角度0°及び25°の漏洩ガンマ線スペクトルを解析結果と比較して示した。Fig.14のスペ

クトルは25°と異なっているが、ターゲットガンマ線が支配的であると判断できる。核データ間の相違もほとんど無く、ターゲットが主にFeとCuという、核データが良く分かっている元素で構成されているためと推定できる。構造はサンプル透過により若干ならされていて細かい構造を確認することは出来ないが、6,7MeV付近に構造が見られる。しかし、これは、おそらくUnfoldingにより現れた振動成分であり、実際のスペクトルにはない構造と思われる。

Fig.15には、中性子の非弾性散乱の結果放出された1609keVのガンマ線ピークがハッキリ見える。また、3MeV付近にも構造が見られる。大阪大学オクタビアンにおける村田等¹⁰⁾のNaIを用いた実験では同様のピークが確認されているが、Simakov等¹¹⁾の離散ガンマ線編集データには存在していない。全体としては、解析結果が若干の過小評価であり、1,609keVの再現性もかなり悪い。解析結果との比較から3MeV付近の構造については全く核データに考慮されていないことが分かる。核データの若干の手直しが必要かもしれない。

5.2.2 先進ブランケット材

(1) LiAlO_2

Fig.16及び17には、10cm厚さの LiAlO_2 サンプルに対する放出角度0°及び25°の漏洩ガンマ線スペクトルを解析結果と比較して示した。Fig.16の0°のスペクトルは、他のブランケット材でも殆ど同じ構造であり、バナジウム同様ターゲットガンマ線が支配的であるといえる。6MeV付近の構造は¹⁶Oからのガンマ線であり、ENDF/B-VI(FENDL-1)はよく再現しているが、JENDL系はあまり再現が良くない。

放出角度を振ったものではいくつかの離散ガンマ線が測定されているが、角度による傾向の違いは少ない。同様に厚さの違いによる効果もそれほど大きくはない。3MeVまでのいくつかの細かい構造はAlからの離散ガンマ線である。すべての核データはおおむね良く再現していることがわかる。3MeV以上では、¹⁶Oからの離散ガンマ線が見えているが、再現性はENDF/B-VIがかなり良い。Fig.18には14MeV中性子に対する¹⁶Oの2次ガンマ線生成スペクトルを示した。4.4MeVあたりに見られる計算上のピークは¹⁶O(n,n'a)反応による¹²Cからのガンマ線と考えられるが、実験ではその強度は小

さい。6 及び 7MeV の ^{16}O のガンマ線はやはり ENDF/B-VI の再現性がかなり良い。JENDL 系は絶対値があっていない上、6MeV と 7MeV のピークの絶対強度が逆転してしまっている。核データの見直しが必要である。なお、FNEDL-2 の Al には EFF-3 が採用されているがスペクトルとしては、おおむね JENDL 系と同じ結果である。

(2) Li_2TiO_3

Fig.19 には、10cm 厚さの Li_2TiO_3 サンプルに対する放出角度 25° の漏洩ガンマ線スペクトルを解析結果と比較して示した。 0° のスペクトルについては LiAlO_2 サンプルの結果とほぼ同じである。 25° の結果については、やはり LiAlO_2 サンプル同様角度や厚さの違いによる相違はそれほど大きくはない。スペクトルの形状からは、JENDL 系が比較的良くあっているように見えるが、離散ガンマ線の再現性は ENDF/B-VI がより良い。なお、984keV の Ti からの離散ガンマ線の再現性はすべての核データでよくない。また、村田等⁽¹⁰⁾の NaI による実験結果から見られる 4.5MeV 付近の離散成分については、ENDF/B-VI でよく再現しているように見えるが、 LiAlO_2 の解析結果で見られた $^{16}\text{O}(n,n'\alpha)^{12}\text{C}$ による 4.4MeV の離散ガンマ線の可能性もある。連続スペクトル成分については、ENDF/B-VI の実験との一致は極めてよくない。核データの見直しが必要であると言える。

(3) Li_2ZrO_3

Fig.20 には、10cm 厚さの Li_2TiO_3 サンプルに対する放出角度 25° の漏洩ガンマ線スペクトルを解析結果と比較して示した。 0° のスペクトルについては LiAlO_2 サンプルと同様の結果と結論できる。 25° の結果については、やはり LiAlO_2 サンプル同様角度や厚さの違いによる相違はそれほど大きくはない。 0° のスペクトルについては、予想通り LiAlO_2 と同様の結果が得られている。角度を振った場合には、離散ピークが多数確認される。Zr としては、1MeV 付近及び 2.2MeV に大きな離散ピークが見られるという近藤等⁽¹²⁾による報告があるが、すべての核データはこれらのピークを再現していない。特に 2.2MeV の差は大きい。その他の離散ピークは主に ^{16}O からのものであり、その傾向は前者の二つのサンプルと同じである。連続スペクトルとしては、 Li_2ZrO_3 サンプル同様、JENDL

系の再現性がよい。ENDF/B-VI は離散成分の一致は良いが、連続成分は大きく過小評価である。特筆すべきことは FENDL-1 の一致が極めてよいことで、BROND-2 のデータの Zr の信頼性は高いと言える。

6. まとめ

3 年間にわたって、主に低放射化材料であるバナジウムと先進ブランケット材を用いた核融合中性子工学実験を実施してきた。すべての核データはおおむね良い一致を示すが、中性子では Zr の不一致が指摘された。この他には、小さな不一致はあるものの、妥当な結果と言うことができ、やはり、むしろガンマ線スペクトルの不一致の方が大きいという以前と同様の傾向が結果として得られた。特に、O のスペクトルの不一致が大きく、Al 以外の核種については、離散成分の一致が極めて悪いことが明らかとなった。

これらの結果は、核融合炉設計に必要となる核データの整備に役立てられることが期待できる。

本研究では、3年間で予定していた一連の実験をすべて終了することができ、現在詳細な実験解析を進めているところである。したがって、本研究テーマとしては当初の目的を果たすことができたと言える。なお、解析はいまだ途中段階であり、本報告の結果も暫定的なものであることをお断りしておきたい。

7. 参考文献

- (1)U. Mollendorff et al., "A 14-MeV Neutron Transmission Experiment on Vanadium," Proc. 19th Symposium on Fusion Technology, Lisbon, September 16-21, 1996, pp. 1575-1678(1997).
- (2)例えば、池上英雄他編、核融合研究II 核融合炉工学、名古屋大学出版会(1995).
- (3)C. E. Johnson et al., J. Nucl. Mater., 103 and 104, 547(1981).
- (4)F. Maekawa et al., Fusion Technol., 34, 1018(1998). and F. Maekawa et al., J. Nucl. Sci. Technol., 36, 242(1999).

(5)A. Takahashi et al., "Double and Single Differential Neutron Emission Cross Sections at 14.1 MeV -Volume- I-," OKTAVIAN Report, A-87-03(1987).

(6)A. Takahashi et al., "Double and Single Differential Neutron Emission Cross Sections at 14.1 MeV: Vol. 2," OKTAVIAN Report, A-92-01(1992).

(7)F. Maekawa, Private communication, Japan Atomic Energy Research Institute(1999).

(8)F. Maekawa et al., JAERI-Data/Code 98-024(1998).

(9)W. Frehaut, EXFOR-20416(1980).

(10)I. Murata, Private communication, Osaka University(2000).

(11)S. P. Simakov et al., "Status of Experimental and Evaluated Discrete γ -Ray Production at $E_n=14.5$ MeV," INDC(CCP)-413(1998).

(12)T. Kondo, "Measurement of Secondary Gamma-ray Production Cross Sections of Structural Materials for Fusion Reactor -Extraction of Discrete and Continuum Components-," MS Thesis, Osaka University(1999).

成果の公表

学術誌

F. Maekawa, Y. Kasugai, C. Konno, I. Murata, Kokoo, M. Wada, Y. Oyama, Y. Ikeda and A. Takahashi, "Benchmark Experiment on Vanadium with D-T Neutrons and Validation of Evaluated Nuclear Data Libraries by Analysis of the Experiment," J. Nucl. Sci. Technol., 36, 242 (1998).

Kokoo, I. Murata, F. Maekawa, D. Nakano, A. Takahashi and Y. Ikeda, "Benchmark Experiment on Vanadium Assembly with D-T Neutrons -Leakage Neutron Spectrum Measurement-," Fusion Technol., 34, 980 (1999).

F. Maekawa, Y. Kasugai, C. Konno, M. Wada, Y. Oyama, Y. Ikeda, R. Johnson, E. T. Cheng, M. Pillon, I. Murata, Kokoo, D. Nakano and A. Takahashi, "Benchmark Experiment on Vanadium-Alloy Assembly with D-T Neutrons -In-situ Measurement-," Fusion Technol., 34, 1018(1999).

I. Murata, T. Nishio, Kokoo, T. Kondo, H. Takagi, D. Nakano, A. Takahashi, F. Maekawa, Y. Ikeda and H. Takeuchi, "Benchmark Experiment on LiAlO_2 , Li_2TiO_3 and Li_2ZrO_3 Assemblies with D-T Neutrons -Leakage Neutron Spectrum Measurement-," to be appeared in Fusion Eng. Des.(2000).

研究所内報告書

F. Maekawa, Y. Kasugai, C. Konno, I. Murata, Kokoo, M. Wada, Y. Oyama, Y. Ikeda and A. Takahashi, "Benchmark Experiment on Vanadium with D-T Neutrons," JAERI-Review 97-011, 132(1997).

Kokoo, I. Murata, F. Maekawa, Y. Ikeda and A. Takahashi, "Time-of-Flight Neutron Spectrum Measurement for Vanadium, Vanadium-alloy, Li_2TiO_3 and Li_2ZrO_3 Assemblies Bombarded by D-T Neutrons," JAERI-Review 98-022, 125(1998).

F. Maekawa, Y. Kasugai, C. Konno, M. Wada, Y. Oyama, Y. Ikeda, R. Johnson, E. T. Cheng, M. Pillon, I. Murata, Kokoo, D. Nakano and A. Takahashi, "Benchmark Experiment on Vanadium-Alloy with D-T Neutrons," JAERI-Review 98-022, 122(1998).

国内学会（原子力学会）発表

ココウ、中野大介、村田勲、高橋亮人、前川藤夫、池田裕二郎、"D-T中性子によるバナジウム体系ベンチマーク実験—漏洩中性子スペクトル測定—", 日本原子力学会 1998年春の年会（近畿大学）、E 6 (1998).

西尾隆志、近藤哲男、高木寛之、村田勲、高橋亮人、Kokoo、中野大介、前川藤夫、池田裕二郎、竹内浩、"D-T中性子を用いた先進ブランケット材 (LiAlO_2 , Li_2TiO_3 , Li_2ZrO_3)からの漏洩中性子スペクトル測定"、日本原子力学会 1999年秋の大会（新潟工科大学）、C 1 9 (1999).

西尾隆志、近藤哲男、高木寛之、村田勲、高橋亮人、kokooo、前川藤夫、池田裕二郎、竹内浩、”D-T中性子を用いた核融合炉構造材(Cu, W)からの漏洩中性子スペクトル測定”、日本原子力学会 2000年春の年会(愛媛大学)、C38(2000).

西尾隆志、村田勲、高橋亮人、前川藤夫、竹内浩、”D-T核融合中性子を用いた構造材、ブランケット材からの2次ガンマ線スペクトル測定”、日本原子力学会 2000年秋の大会(青森大学)、D11(2000). 発表予定

国際会議発表

I. Murata, T. Nishio, T. Kondo, Kokooo, A. Takahashi, F. Maekawa, Y. Ikeda and H. Takeuchi, "Neutron-Nuclear Data Benchmark for Copper and Tungsten by Slab Assembly Transmission Experiments with DT Neutrons," to be appeared in Proc. 21th Symp. on Fusion Technol., September 11-15, Madrid (2000).

国際研究会発表

I. Murata, "Benchmark Experiment on Vanadium Assembly with D-T Neutrons -Leakage Neutron Spectrum Measurement," 2nd Technical Meeting on the US-Japan Cooperation on Experimental Verification of Activation Characteristics of Vanadium Alloys, June 10, Nashville(1998).

F. Maekawa, "Benchmark Experiment on Vanadium Assembly with D-T Neutrons -In-situ Measurement," 2nd Technical Meeting on the US-Japan Cooperation on Experimental Verification of Activation Characteristics of Vanadium Alloys, June 10, Nashville(1998).

A. Takahashi and I. Murata, "Current Activities at Osaka University OKTAVIAN," IEA Int. Work Shop on Fusion Neutronics, September 21, Rome(1999).

I. Murata, T. Nishio, Kokooo, T. Kondo, H. Takagi, D. Nakano, A. Takahashi, F. Maekawa, Y. Ikeda and H. Takeuchi, "Benchmark Experiment on LiAlO_2 , Li_2TiO_3 and Li_2ZrO_3 Assemblies with D-T Neutrons -Leakage Neutron Spectrum Measurement-," IEA Int. Work Shop

on Fusion Neutronics, September 21, Rome(1999).

国内研究会発表

F. Maekawa, Y. Kasugai, C. Konno, M. Wada, Y. Oyama, Y. Ikeda, I. Murata, Kokooo and A. Takahashi, "Benchmark Experiment on Vanadium Assembly with D-T Neutrons -In-situ Measurement-," Proc. '97 Symposium on Nucl. Data, Tokai, JAERI-Conf 98-003, 168 (1998).

Kokooo, I. Murata, D. Nakano, A. Takahashi, F. Maekawa and Y. Ikeda, "Benchmark Experiment on Vanadium Assembly with D-T Neutrons -Leakage Neutron Spectrum Measurement-," Proc. '97 Symposium on Nucl. Data, Tokai, JAERI-Conf 98-003, 204 (1998).

T. Nishio, T. Kondo, H. Takagi, Kokooo, I. Murata, A. Takahashi, F. Maekawa, Y. Ikeda and H. Takeuchi, "Measurement of Leakage Neutron Spectra from Advanced Blanket Materials and Structural Materials Induced by D-T Neutrons," Proc. '99 Symposium on Nucl. Data, Tokai, JAERI-Conf 2000-005, 172 (2000).

T. Nishio, I. Murata, A. Takahashi, F. Maekawa and H. Takeuchi, "Measurement of secondary gamma-ray spectra from structural and blanket materials bombarded by D-T fusion Neutrons," to be appeared in Proc. 2000 Symposium on Nucl. Data, Tokai(2000).

学位論文

Kokooo, "Studies on Neutron-Nuclear Data of Fusion Reactor Material Elements by TOF Experiments," Doctor Thesis, Osaka University(1999).

Table 1 Assembly description.

Sample	Shape ^{*1}	Dimensions (cm)
V	Slab	25.4 x 25.4 x '5.1, '15.2, '25.4
V-alloy	Pseudo-cylinder	20.2 ϕ ^{*2} x '10.2
LiAlO ₂	Slab	25.4 x 25.4 x '10.2, '25.4
Li ₂ TiO ₃	Slab	25.4 x 25.4 x '10.2, '25.4
Li ₂ ZrO ₃	Pseudo-cylinder	47.6 ϕ ^{*2} x '10.2, '25.4, '40.6

*1 Samples are made by piling up unit bricks,
the size of which is 5.08 x 5.08 x 5.08 cm³.

*2 Equivalent diameter to conserve the front surface area.

Table 2 Nuclear data files used in the calculation.

Library name used in the present paper	Nuclear data quoted ^{*1}					
	V	Li	O	Al	Ti	Zr
JENDL-3.2	J32	J32	J32	J32	J32	J32
JENDL-FF	JFF	J32	J32	JFF	JFF	JFF
ENDF/B-VI	B-VI	B-VI	B-VI	B-VI	B-VI	B-VI
FENDL/E-1.0	B-VI	B-VI	B-VI	J31	J31	BROND2
FENDL/E-2.0	JFF	B-VI	JFF	EFF-3	J31	JFF

*1 J32, JFF, B-VI and J31 are abbreviations of JENDL-3.2,
JENDL-FF, ENDF/B-VI and JENDL-3.1, respectively.

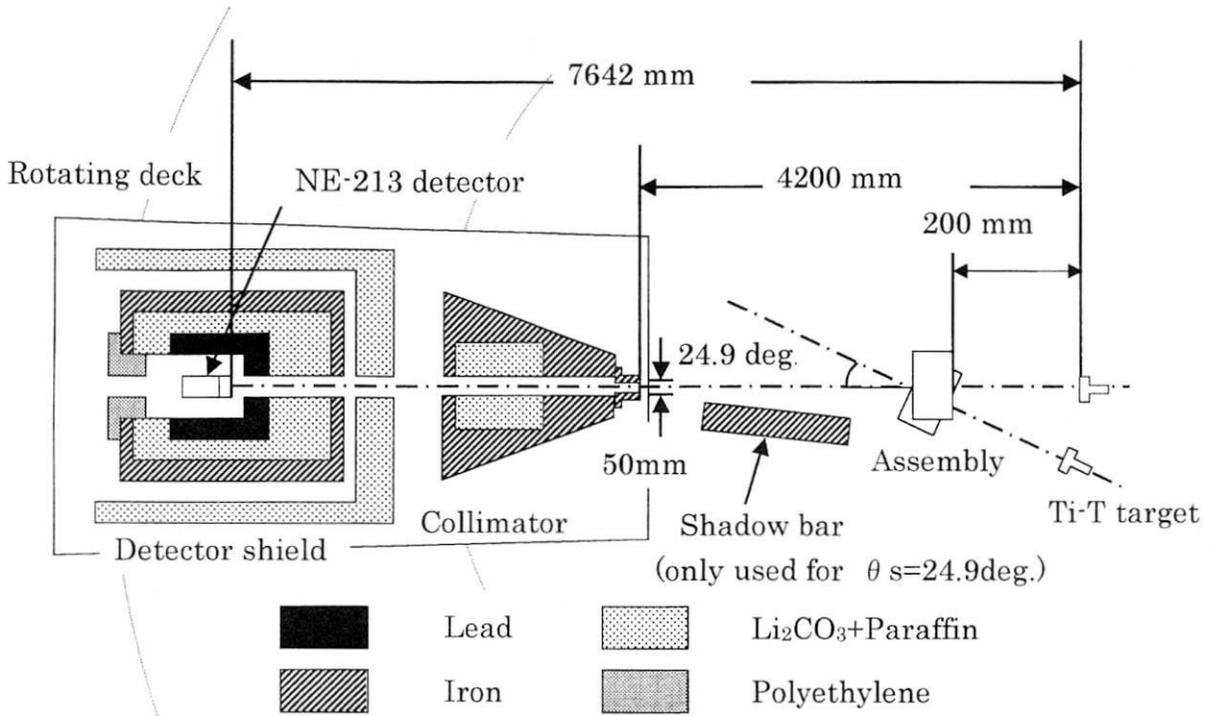


Fig. 1(a) Experimental arrangement of gamma-ray spectrum measurement.

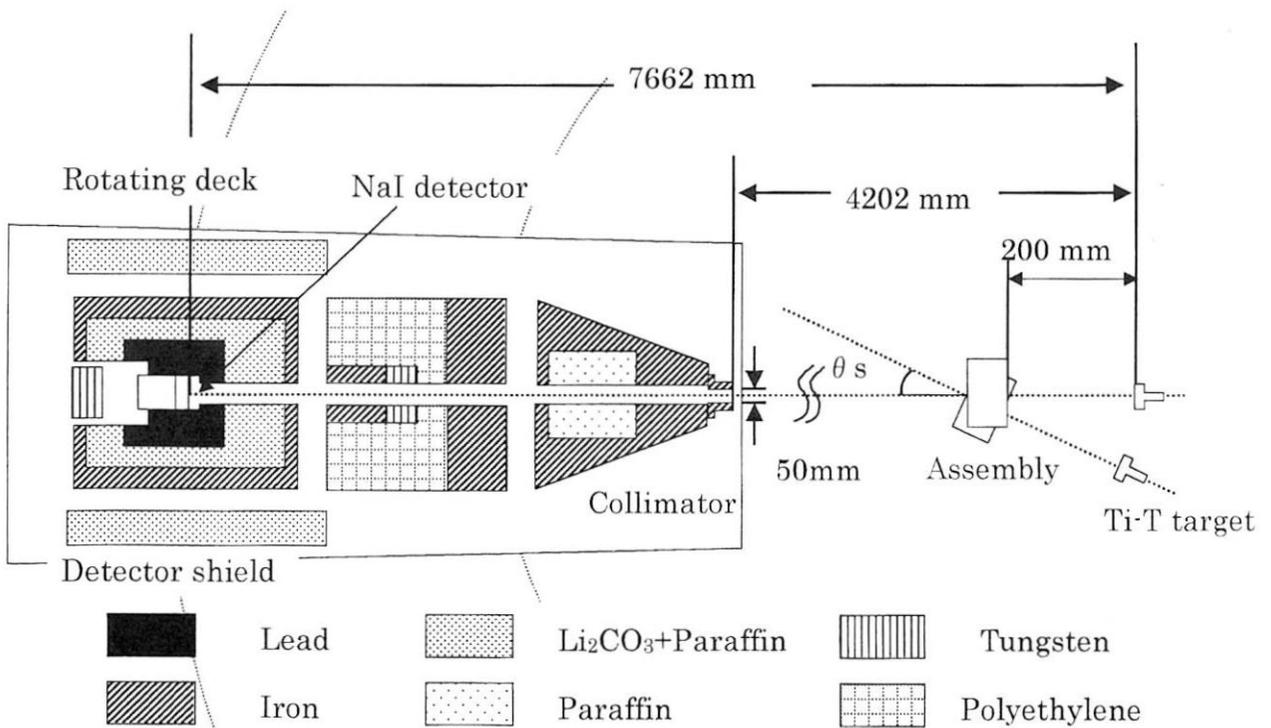


Fig. 1(b) Experimental arrangement of gamma-ray spectrum measurement.

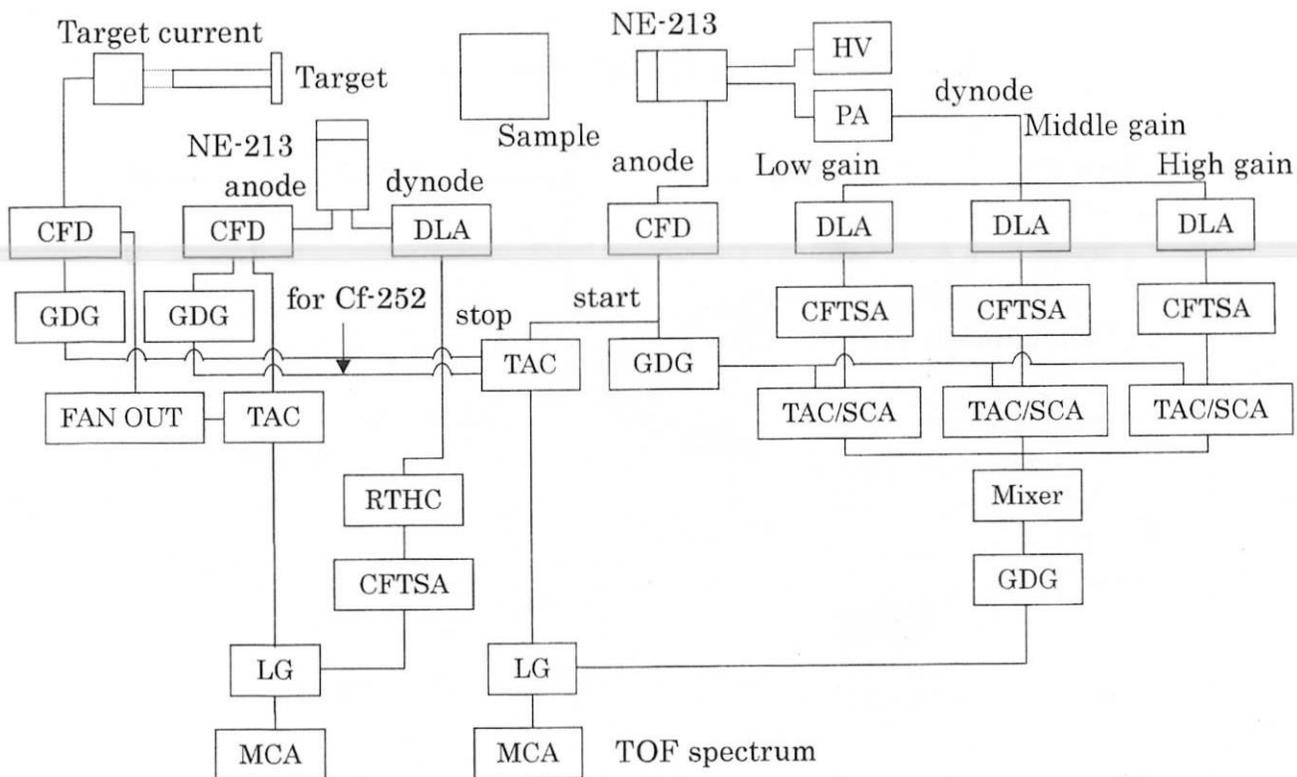


Fig. 2(a) Block diagram of the neutron spectrum measuring system.

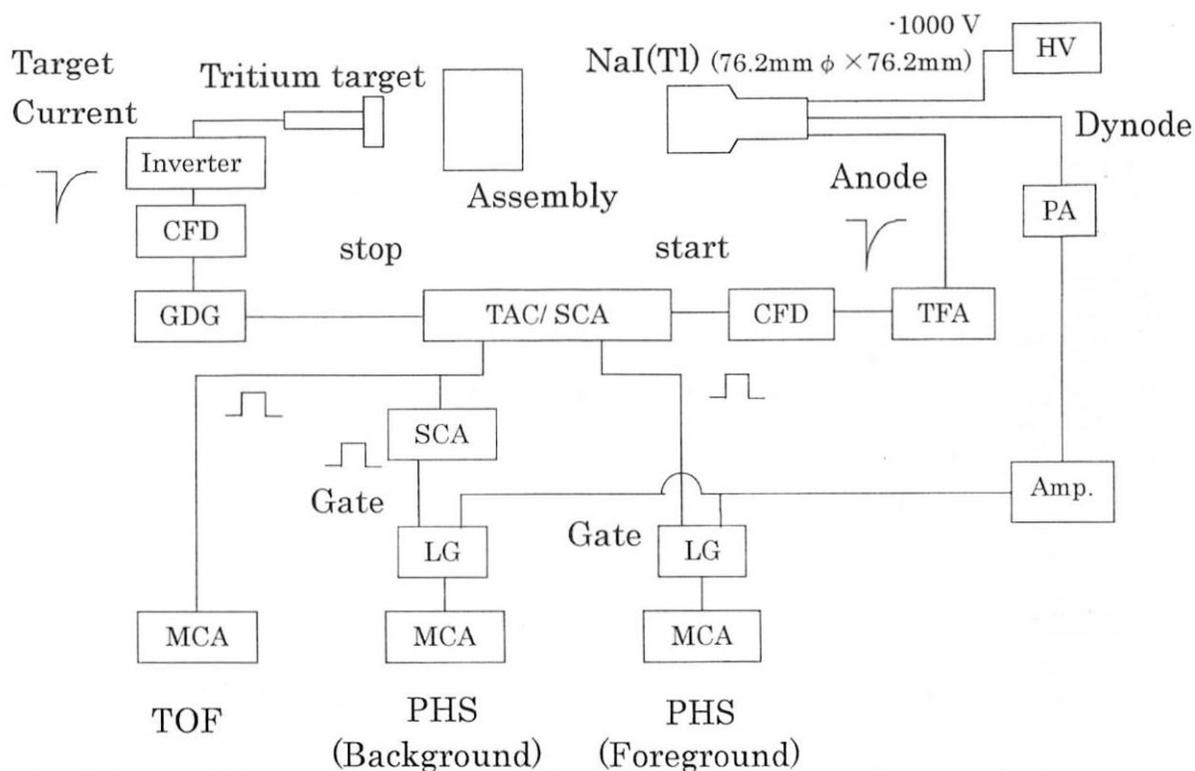


Fig. 2(b) Block diagram of the gamma-ray spectrum measuring system.

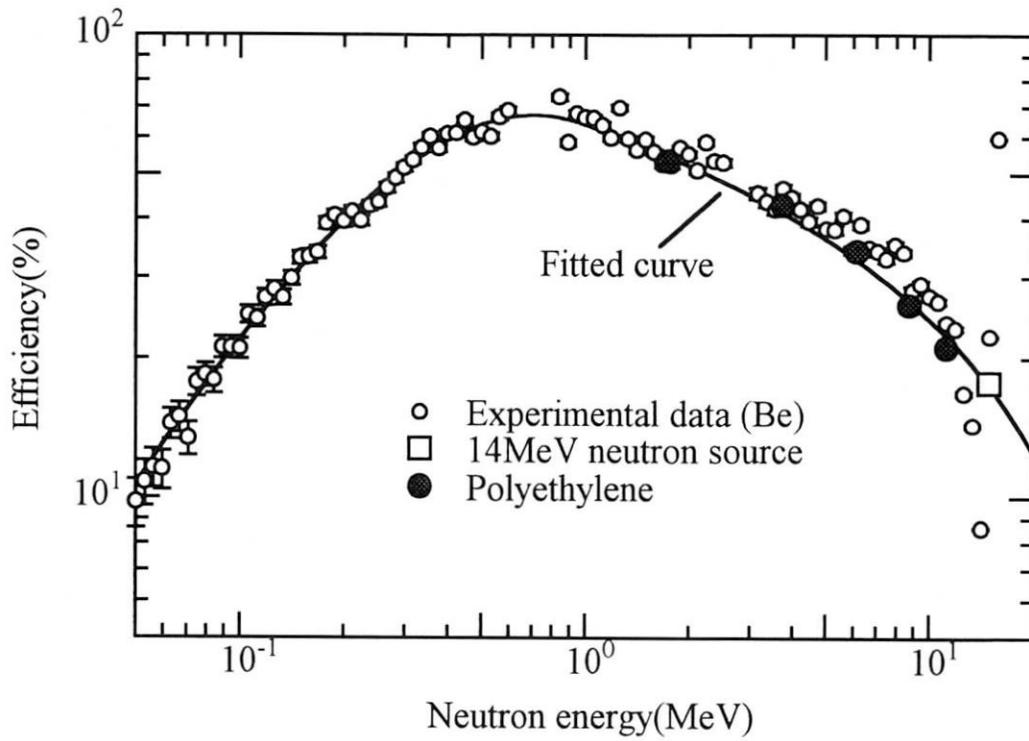


Fig. 3 Efficiency of the NE-213 detector.
Fitted curve was used for the data reduction.

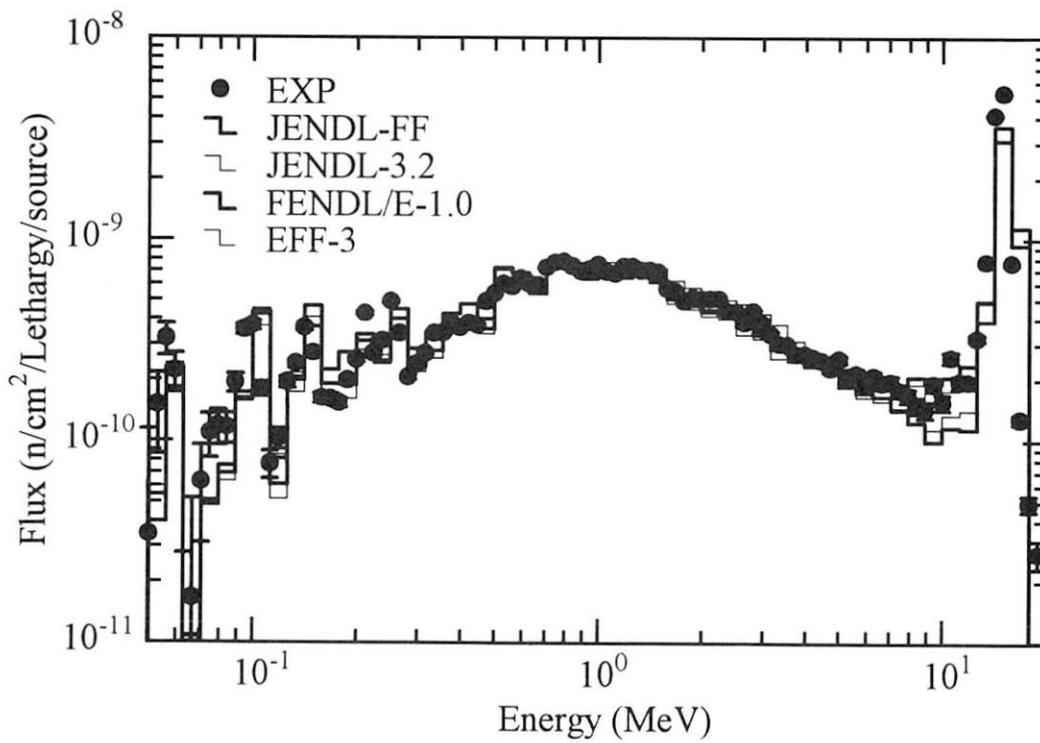


Fig. 4 Neutron spectrum of 15.2 cm thick vanadium assembly at 24.9 deg.

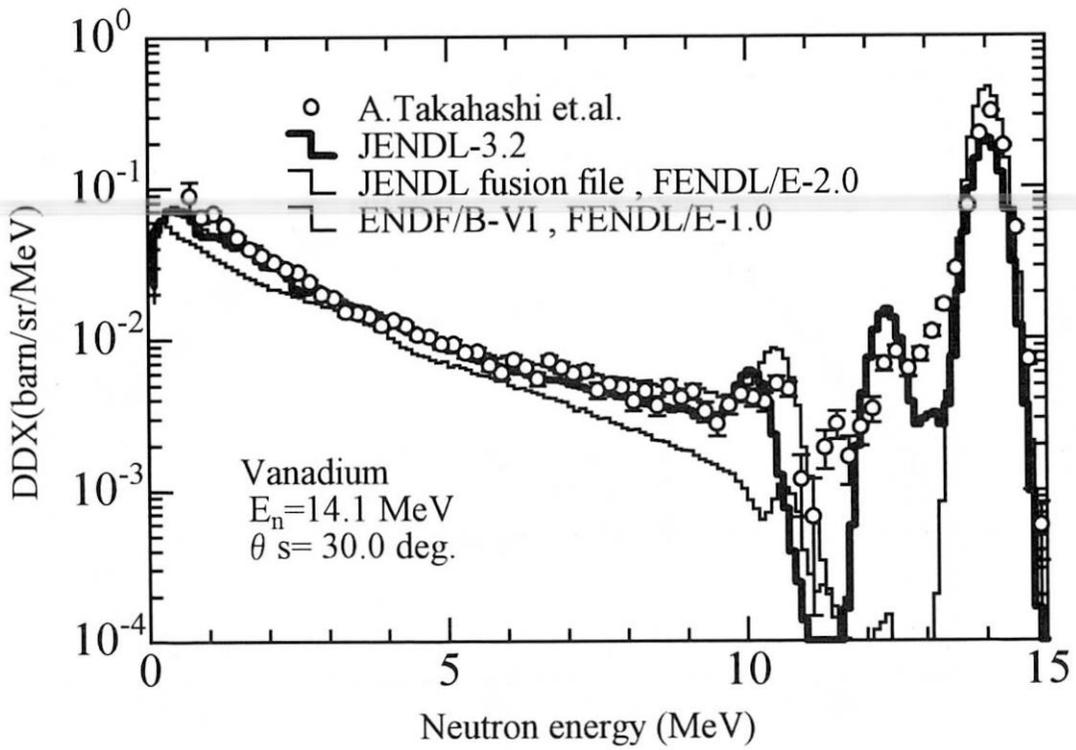


Fig. 5 Evaluated neutron emission DDX of V at 30 deg. compared with the experimental data.

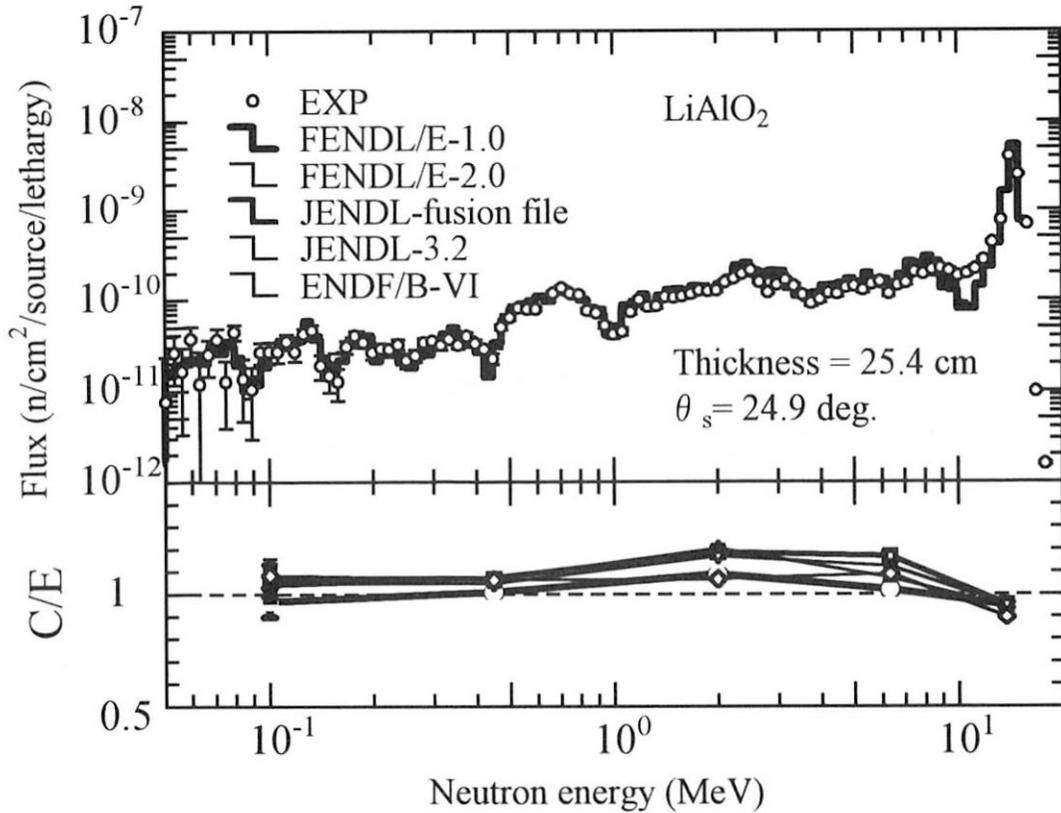


Fig.6 Comparison of measured and calculated leakage neutron spectra at 24.9 deg. for 25.4 cm thick LiAlO_2 assembly.

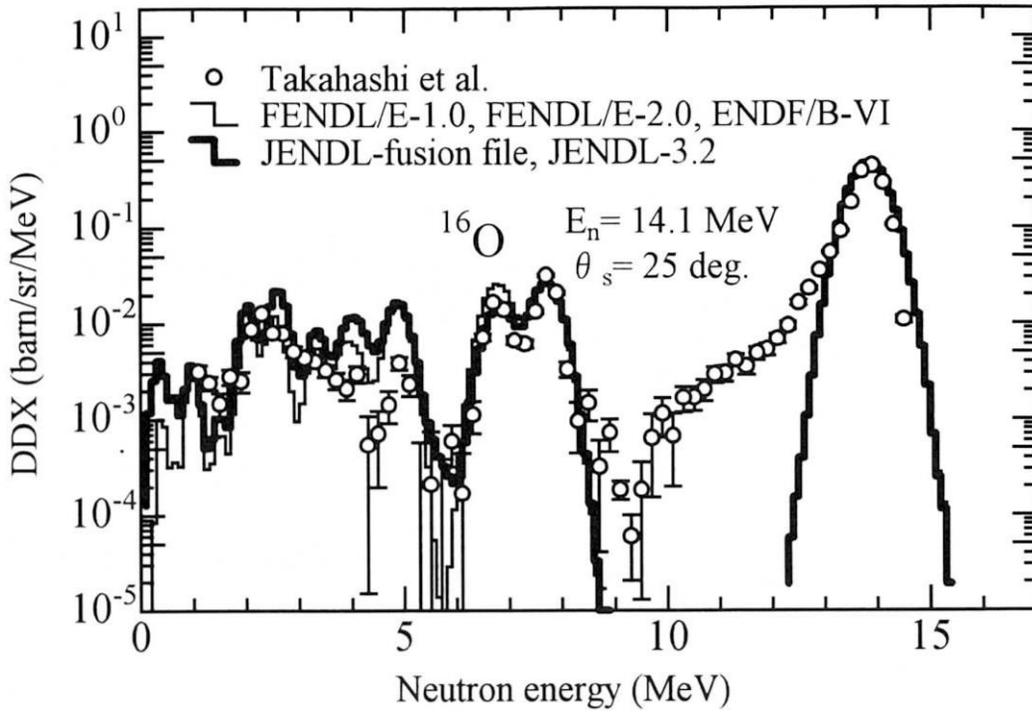


Fig.7 Evaluated neutron emission DDX of ^{16}O at 25 deg. compared with the experimental data.

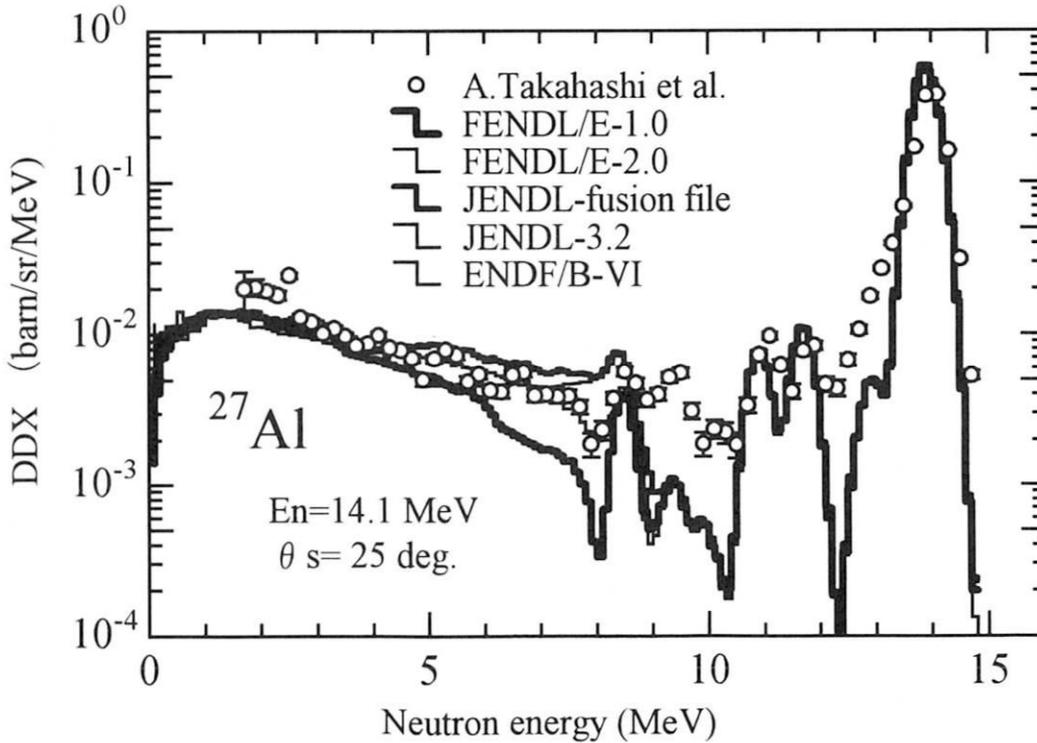


Fig.8 Evaluated neutron emission DDX of ^{27}Al at 25 deg. compared with the experimental data.

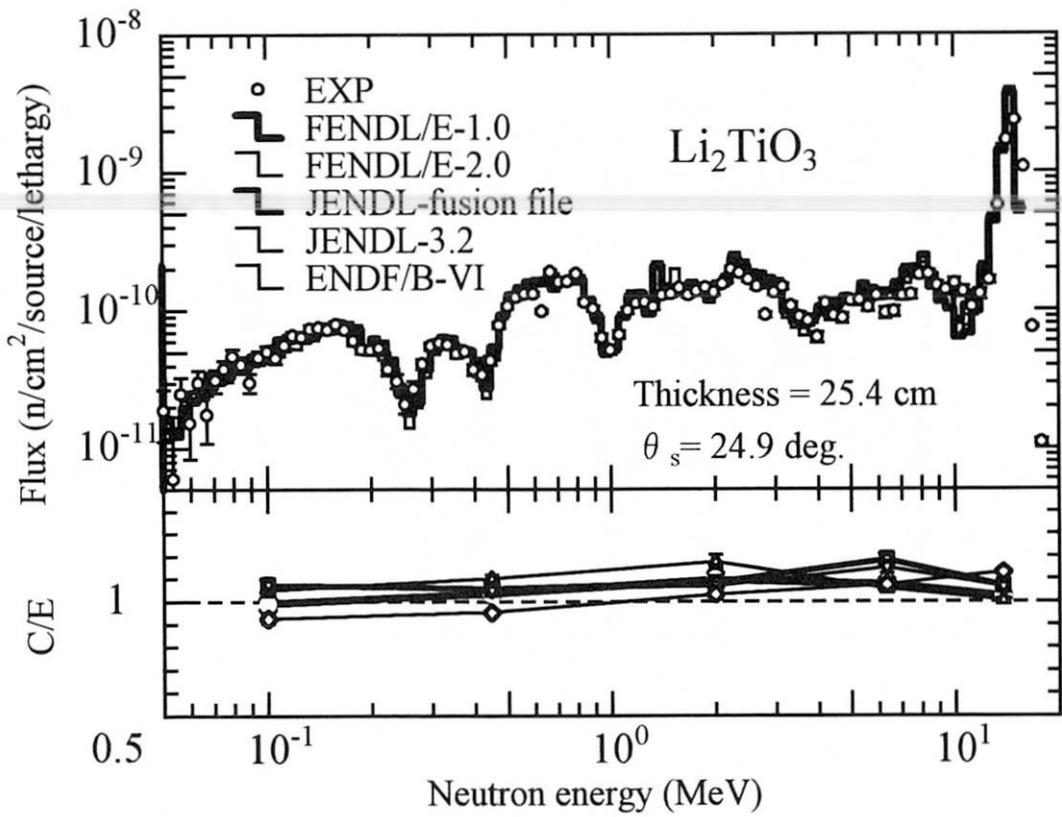


Fig.9 Comparison of measured and calculated leakage neutron spectra at 24.9 deg. for 25.4 cm thick Li_2TiO_3 assembly.

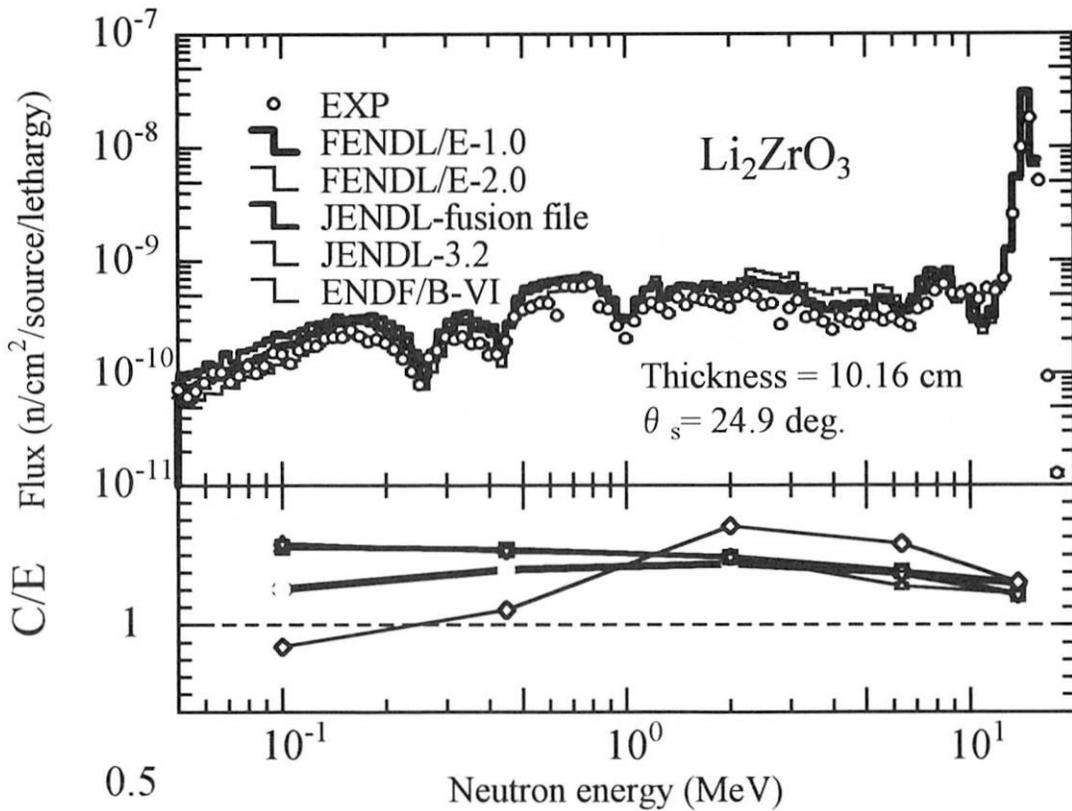


Fig.10 Comparison of measured and calculated leakage neutron spectra at 24.9 deg. for 10.2 cm thick Li_2ZrO_3 assembly.

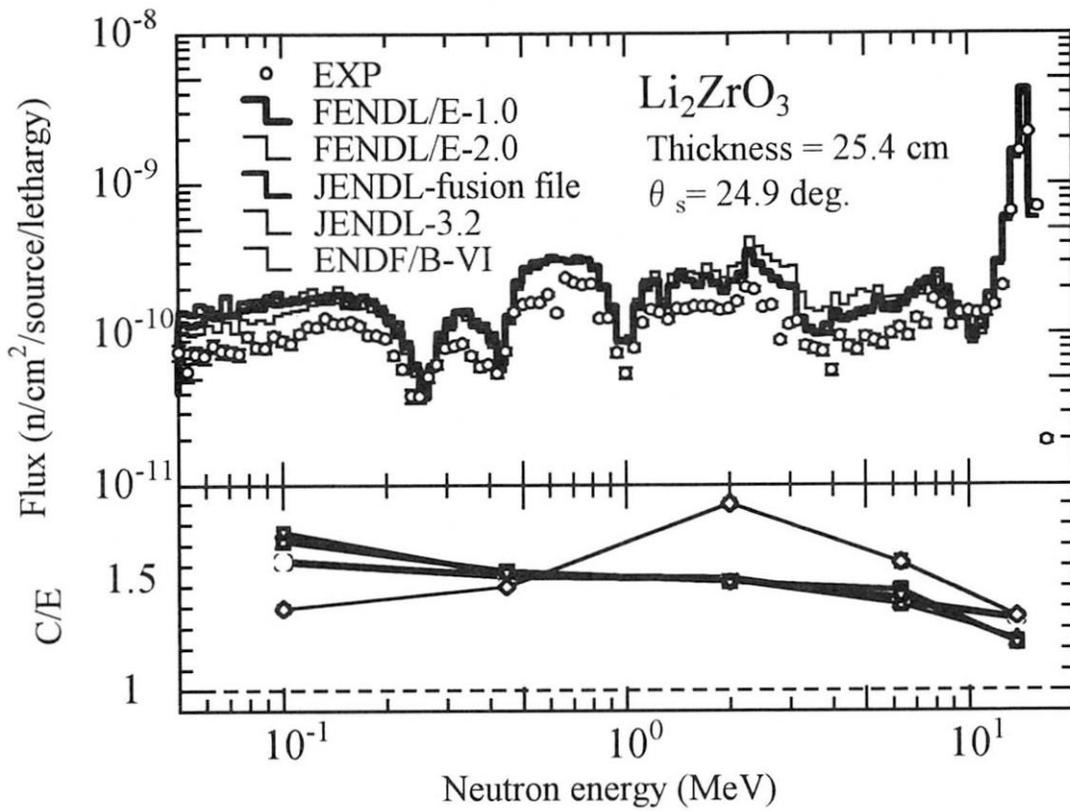


Fig.11 Comparison of measured and calculated leakage neutron spectra at 24.9 deg. for 25.4 cm thick Li_2ZrO_3 assembly.

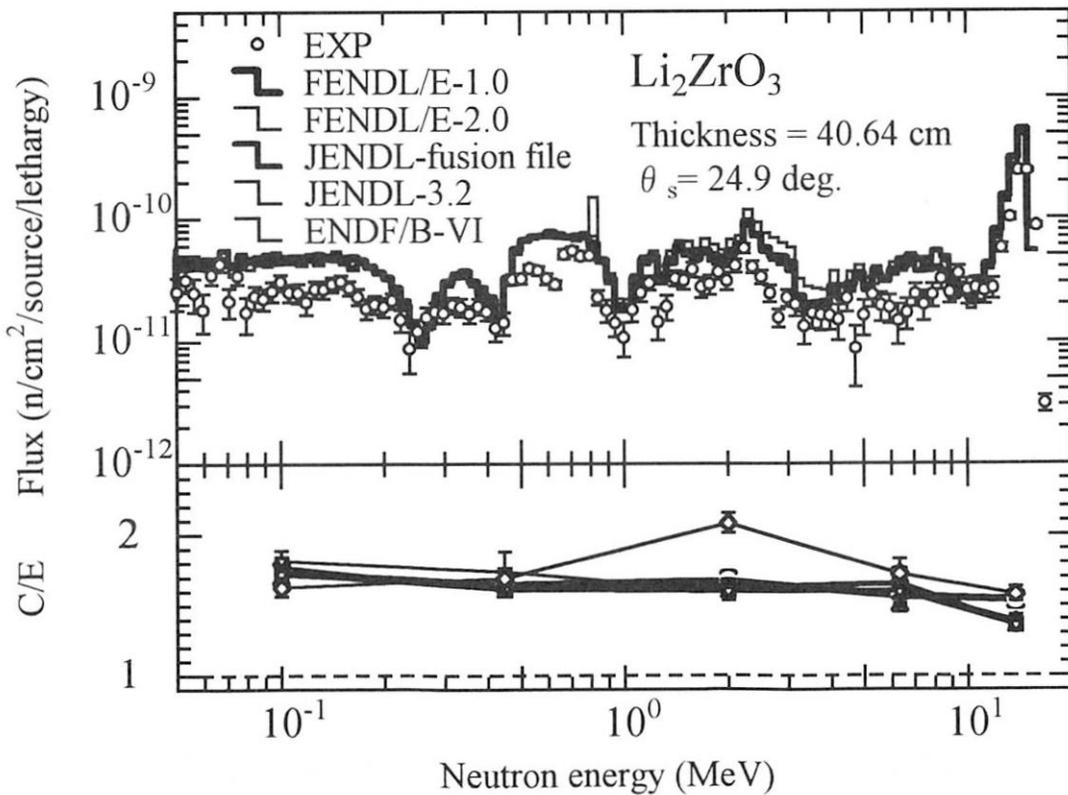


Fig.12 Comparison of measured and calculated leakage neutron spectra at 24.9 deg. for 40.6 cm thick Li_2ZrO_3 assembly.

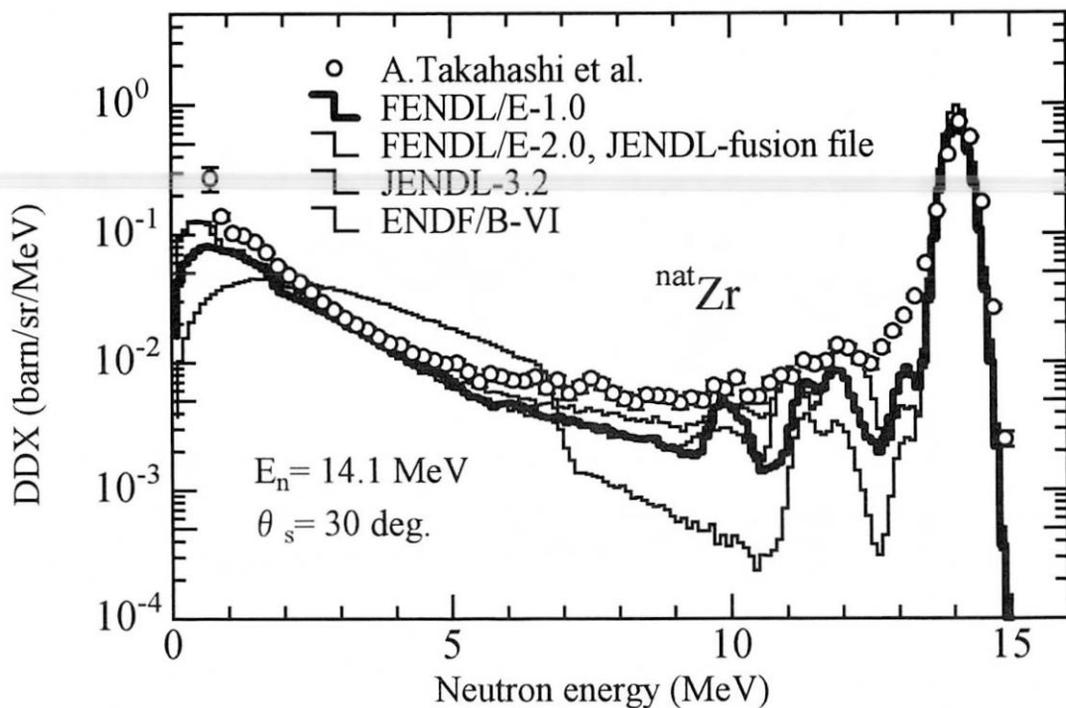


Fig.13 Evaluated neutron emission DDX of ^{nat}Zr at 30 deg. compared with the experimental data.

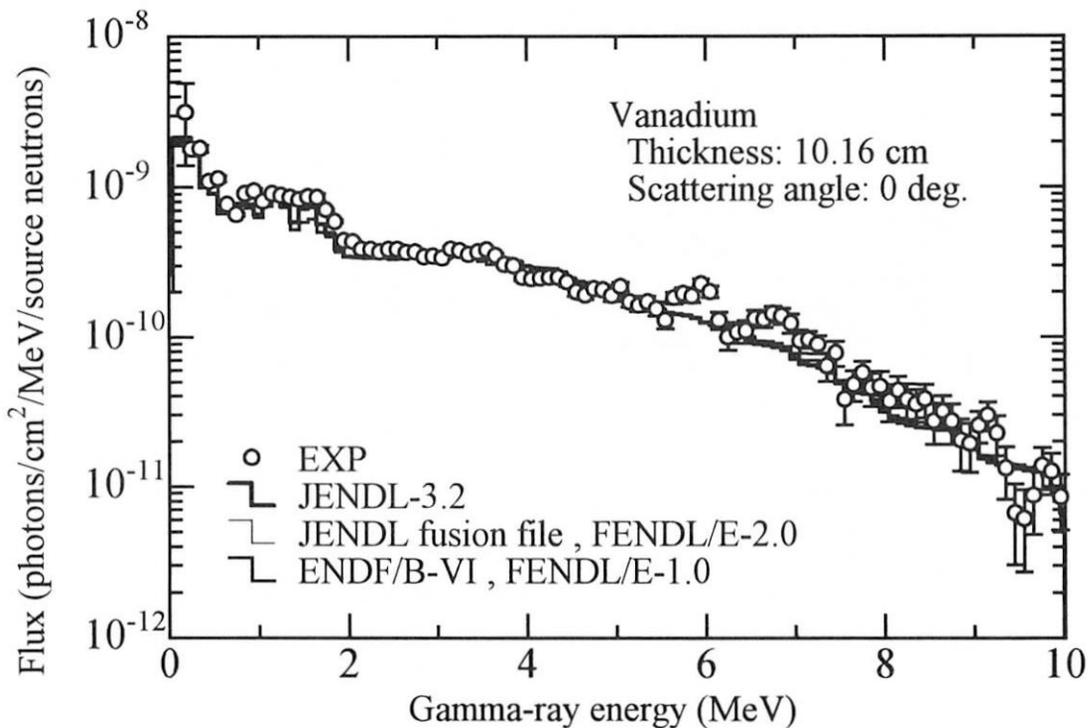


Fig. 14 Gamma-ray spectrum of 10 cm thick vanadium assembly at 0 deg.

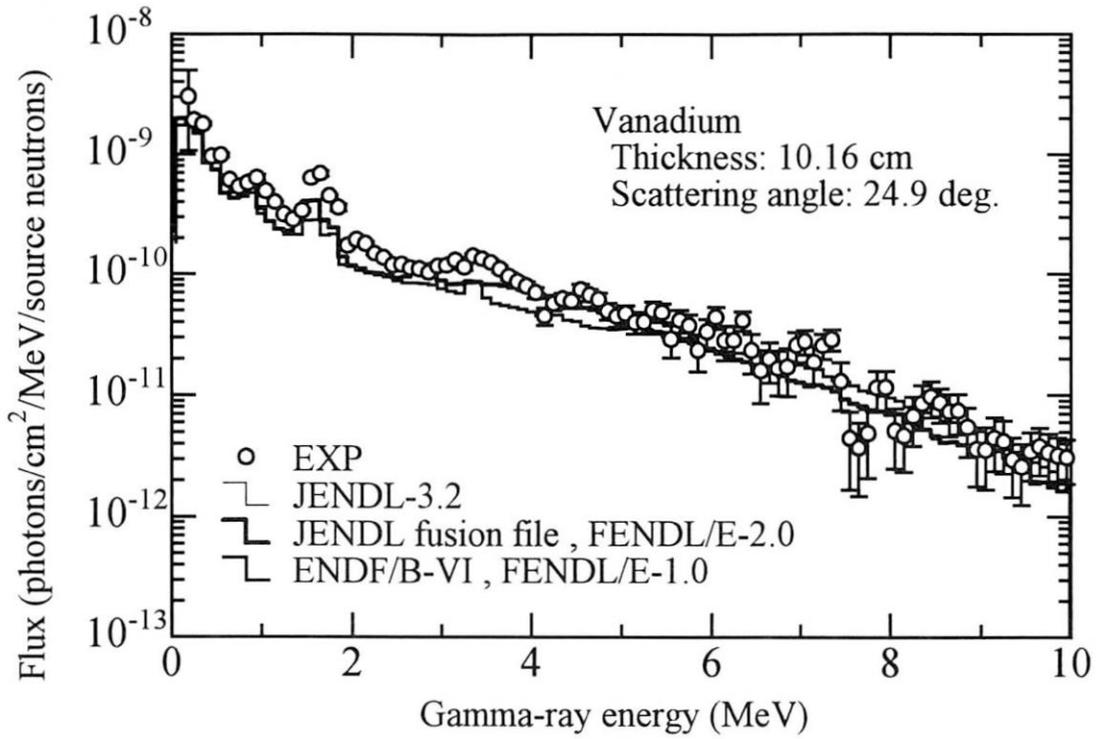


Fig. 15 Gamma-ray spectrum of 10.16 cm vanadium assembly at 25 deg.

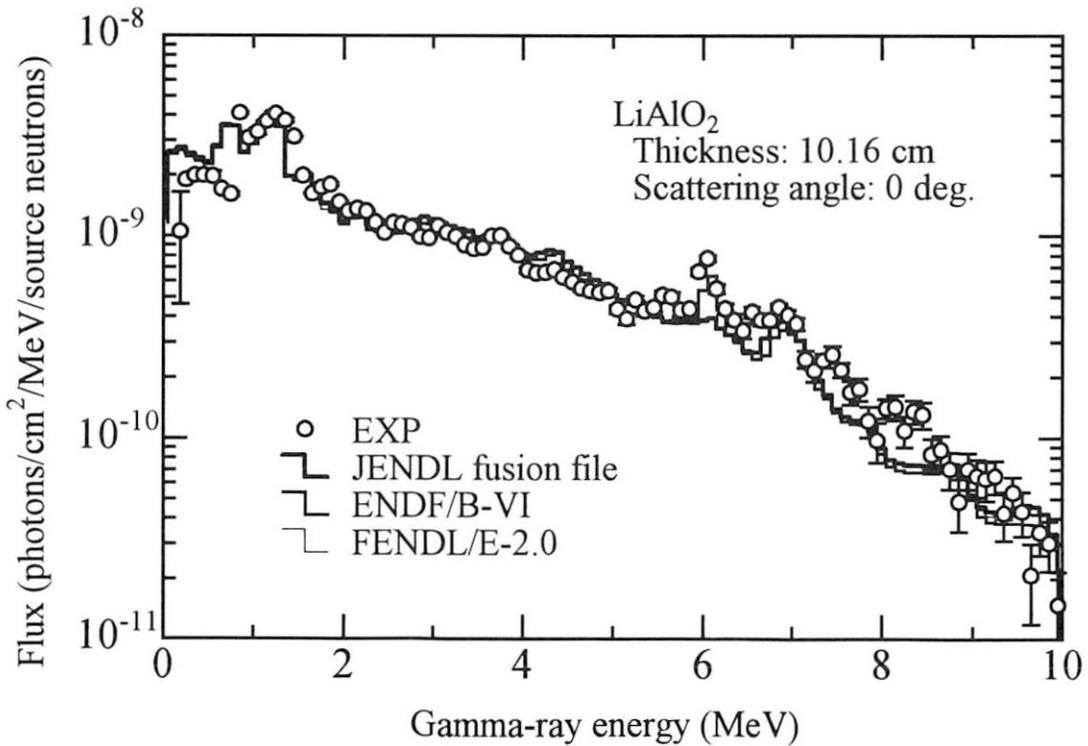


Fig. 16 Gamma-ray spectrum of 10 cm thick LiAlO₂ assembly at 0 deg.

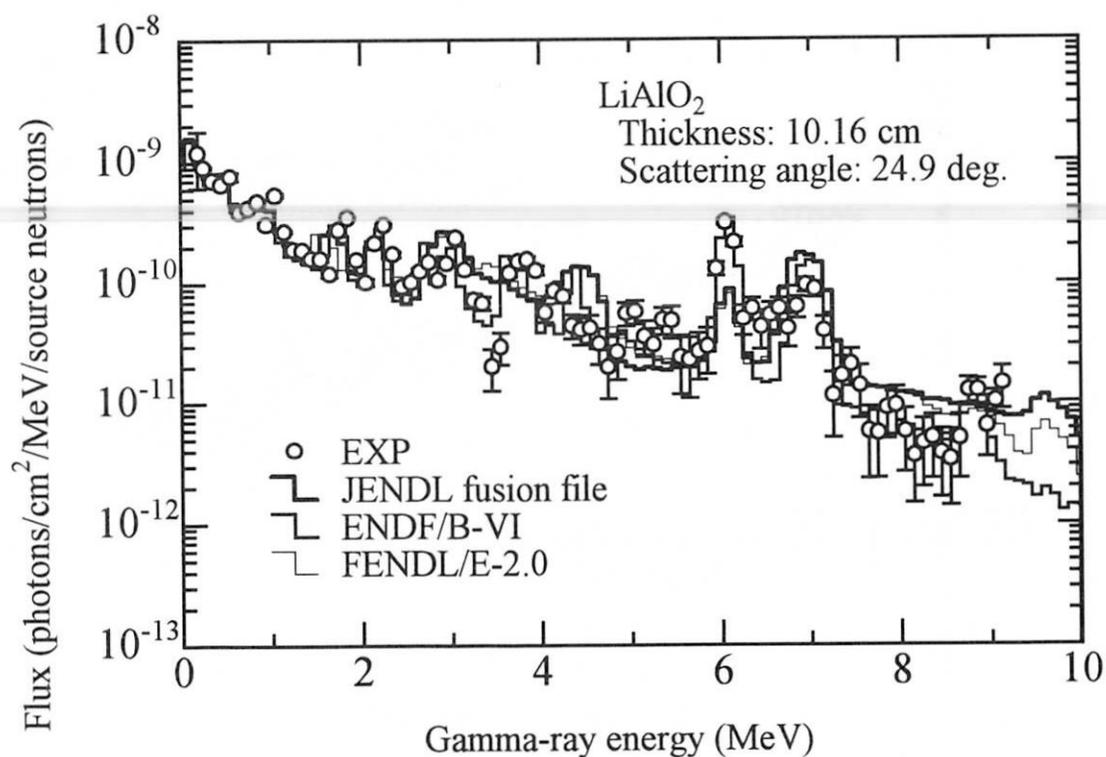


Fig. 17 Gamma-ray spectrum of 10 cm thick LiAlO₂ assembly at 25 deg.

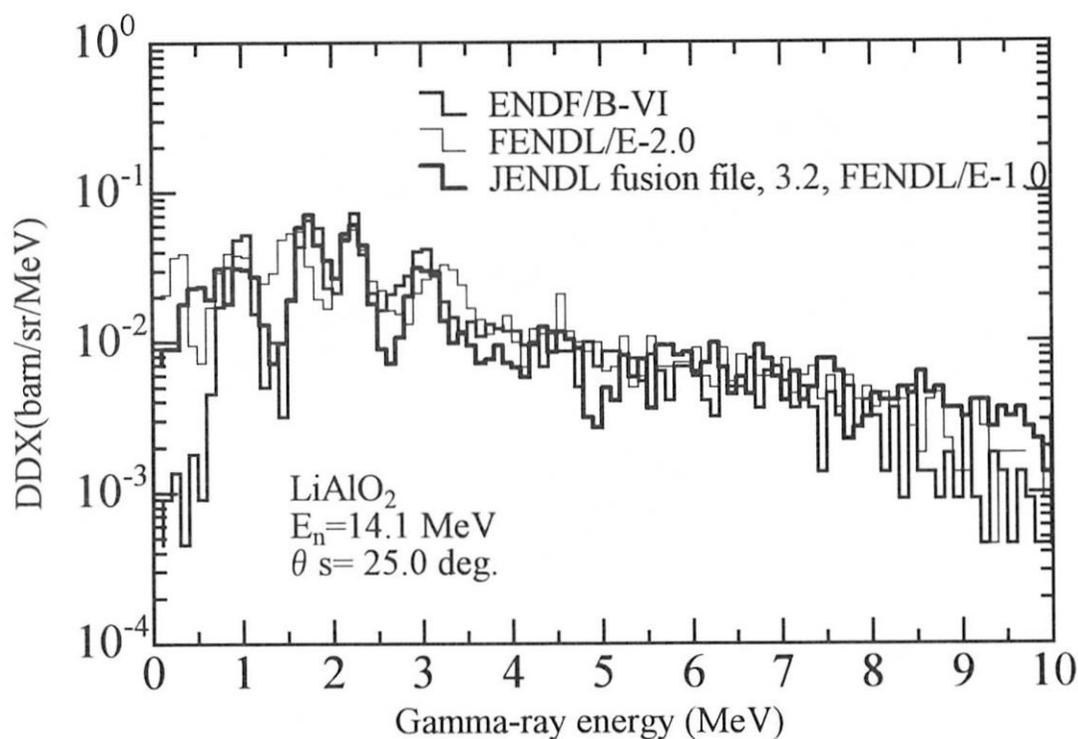


Fig. 18 Evaluated gamma-ray emission DDX of Al at 25 deg. compared with the experimental data.

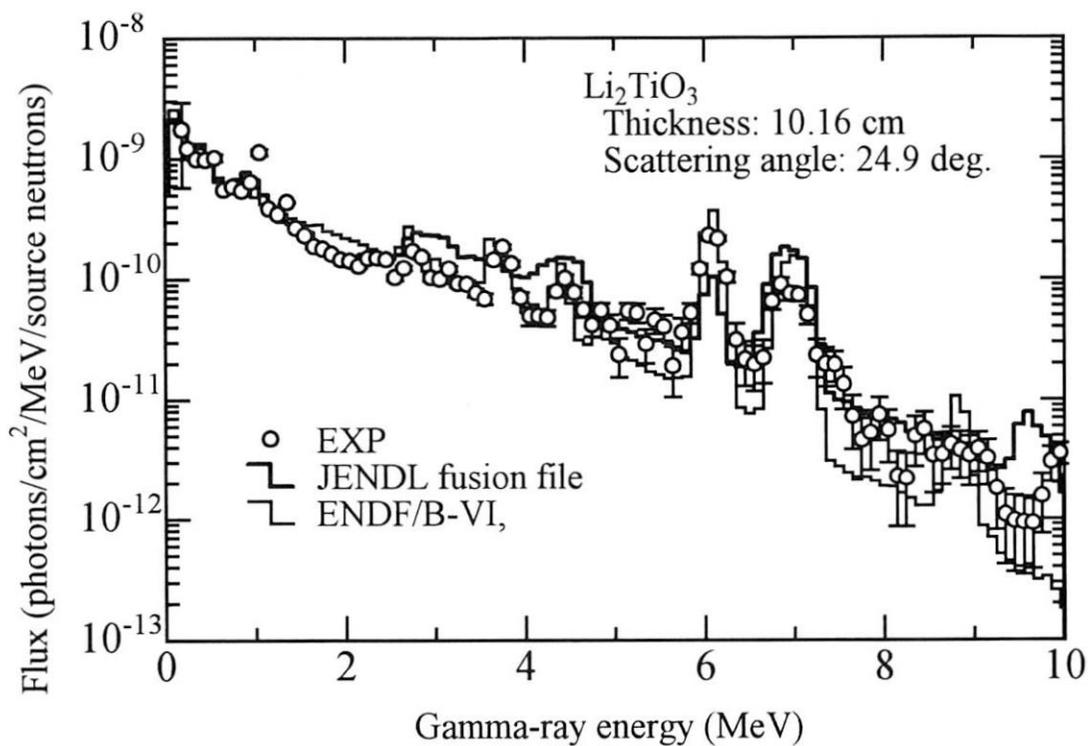


Fig. 19 Gamma-ray spectrum of 10 cm Li_2TiO_3 assembly at 25 deg.

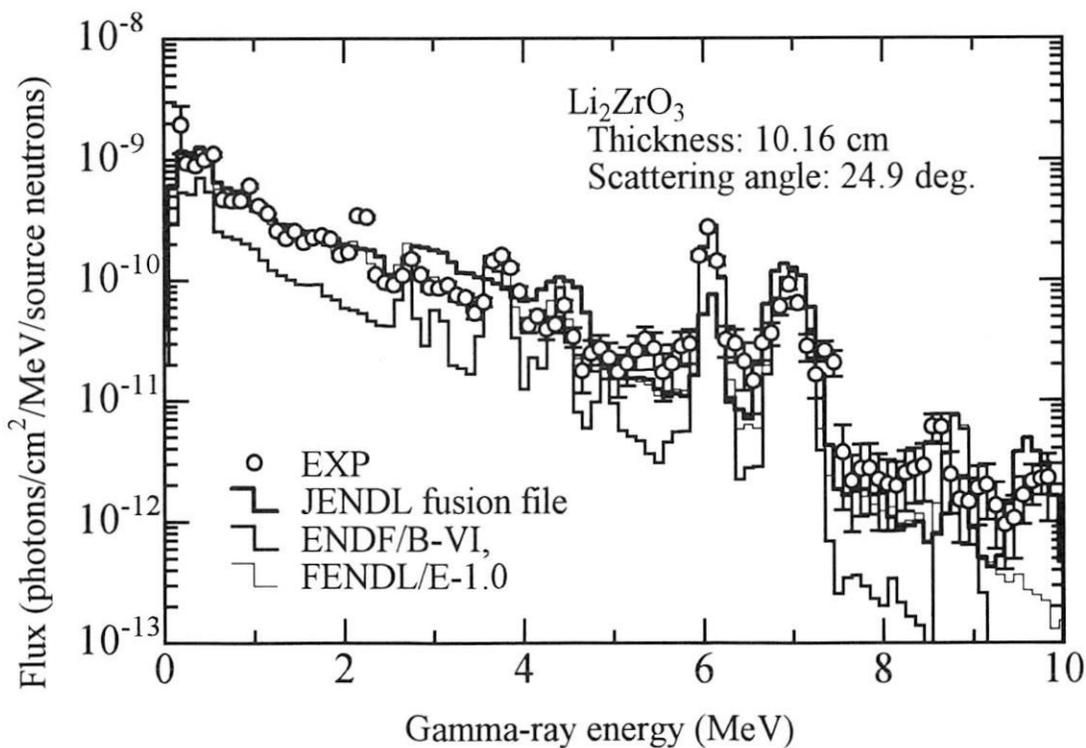


Fig. 20 Gamma-ray spectrum of 10 cm Li_2ZrO_3 assembly at 25 deg.

中性子利用分析・即発ガンマ線分析

総括責任者 伊藤泰男

8件あった即発ガンマ線分析の研究課題の内、平成11年度に研究成果報告書を提出する対象とされたのは4件である。

「即発ガンマ線の大型試料への適用(Ⅱ)」は、熱、冷中性子をビームとして取り出している特徴を活かして、考古学や生物など大型試料の元素分析を試みるもので、狙いは炉内に挿入することの出来ない大型試料を非破壊測定する点だけにあるのではなくて、元素の二次元分布を測定し、かつ元素分布の時間変化をも追うことにある。さらに、PGA測定の後で誘導放射能を測定してINAAも試みている。ビーム強度が十分大きくないので、このようにPGAAとINAAを同時に行うことは一般的には無理があるが、それでもラットについてMnをINAA定量しているなど、限定的ながら意味のある結果を得ている。

中性子が大型試料のどの深さまで届いているかを先ず実験的に検討している。セラミックス・タイル、銅板、ロースハムなどのスタックを照射して深さ方向の放射化を測定し、セラミックスでは2cmまで透過し、銅板では2cm深さで約30%が吸収または散乱され、生体試料模擬としてのハムでは1.5cmで50%減衰するなどの知見を得、この程度の深さまでの元素の平均量を測定出来ることを確認している。この実験ではイメージングプレートを用いているので、散乱による中性子ビームの広がりについても知見が得られる筈であるが、それについての言及はない。散乱が問題になり得ることが以後の実験で明らかになってくるので、是非欲しい知見である。

土器と銅鏡では、それぞれおよそ80片の実試料の測定を行い、従来蛍光X線分析で行われてきた分析結果を補完するとともに、中性子を用いる方法では表面のサビによる汚染を免れる点で信頼性が高いことを明らかにしている。

ラットにB, Cd, Hgを投与しその臓器分布を測定する野心的な試みでは、臓器ごとに摘出して、或いは解剖せずに生体丸ごとについて測定し、比較している。結果の細部を評価すべき段階では無いと見られるが、中性子が散乱されるために標的臓器の周囲をも測定しているらしいことをどのように解決するかが、今後の鍵と見られる。継続的な研究が行われることを期待したい。

「植物試料中のBの分析」では、タバコ細胞を培養し、増殖周期の各段階ごとにBの定量を行っており、世界でも最初の試みのようである。B含量は静止期に最も多いが、増殖過程に入ると徐々に減少してM期(分裂期)に最小になり、細胞分裂が終わるとB含量が再び増えるという興味ある結果になっている。著者達は、Bが含まれる細胞膜の厚さに関連しているのではないかと推定している。Bは植物の必須元素であるが、その具体的な役割は良く分かっていない

という。この問題が、このような研究から分かっていく可能性を期待したい。

「電気メッキスラッジの即発 γ 線分析」は、電気メッキ工場から排出されるスラッジに含まれる金属元素・非金属元素の量を知って、スラッジの減容と再資源化に資する目的を持っている。

PGA測定によって混合スラッジ中の非金属元素(S, H, B, Cl)と金属元素(Cu, Ni, Cr, Fe, Zn)が同時に定量されている。これらの同定された元素について、未処理または低温処理したスラッジについては水酸化物、高温処理したスラッジについては酸化物であるとの推定を立てて化合物の割合を見積もっているのは、試みとしておもしろい。特にPGAで水素が定量されていることから、水酸化物の重量バランスを計算することが可能になっている。これから、結果的にPGAで観測にかからなかった元素があるとしても、その割合は少ないとすることが出来そうである。

「即発 γ 線エネルギー精密測定法の開発 -光電ピーク形状-」では、 γ 線エネルギーの精密な測定法に関する著者の手法を、特にエネルギーの大きい即発 γ 線について拡張したものである。このようなエネルギーの高い γ 線では、電子対生成によるシングル・エスケープ、ダブル・エスケープのピークが無視できない。本研究ではこの問題を厳密に取り扱い、光電ピークの裾野の形状を精度良く再現している。このような解析を通して、実用に行われているピーク面積の計算にどのような示唆がある得るのか、応用上関心がある。

全般的に、即発 γ 線分析のマシントイムは極めて少ないので、3年間といえども十分満足のいく測定が出来ないかもしれない。しかし、即発 γ 線の有効性、必要性が主張できなければ、マシントイムの増強や新設備の設置を今後の要求事項としていくことが困難である。持たざる者は益々持たなくなる“逆マタイ効果”を断ち切るために、即発 γ 線利用者は格別の努力を求められている。祖に意味で、上記4件いずれについても、もう一踏ん張りしていただきたいという欲を持たざるを得ない。

電気めっきスラッジの即発 γ 線分析

Prompt γ -Ray Analysis of Sludge from Electroplating

森崎 重喜 (東京都立大学 理学研究科 R I 研究施設)

S. Morisaki (RI Center, Tokyo Metropolitan University)

米沢 伸四郎 (日本原子力研究所 東海研究所)

T. Yonezawa (Tokai Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute)

1. はじめに

電気めっき業ほど多くの有害物質を扱う都市型の業種はあまり例を見ない。電気めっきの加工に付随する排水処理は多量のスラッジを発生させ、その処理、処分は大きな課題として関係業界において取り上げられてきた。廃棄物である約 8 万トン (東京都) の金属混合スラッジは有価金属を多量に含んでいるにもかかわらず、有効利用されることなく、海洋投棄、埋立処分されている。しかしながら、処理コストの高騰、埋立処分場の不足等に加えて、新たな環境規制などが生じ、また地球規模での環境保全意識の高まりとともに限られた資源・エネルギーの有効利用が強く要請されてきている。これらの再資源化 (たとえば、山元還元による金属回収、コンクリート、タイル等の原材料) において常に問題になるのは金属成分以外の非金属成分 (S, Cl, P, B) や添加剤に由来する種々の不純物元素である。これらの成分は再資源化を目的とする各種実験では毎回指摘されるが、系統的な定量分析は行われていない。ここでは東京都地場産業対策の一環として、電気めっき混合スラッジの減容化と再資源化を実施するにあたり、

非金属成分 (H, S, Cl, B 等) と金属成分 (Cu, Ni, Cr, Zn, Fe その他微量成分) の同時分析の方策を検討する。

2. 研究目的

電気めっき用電解液には、電気めっきの種類に応じてそれぞれ数種類の化学薬品が含まれている上に、前処理、後処理、排水処理でも多くの化学薬品が使用される。従って、電気めっき混合スラッジ中には多くの元素が含まれることになる。これらの成分元素のうち金属元素は必要に応じて定量されてきたが非金属元素の定量はほとんど行われていなかった。本研究では水素とホウ素の定量分析に優れている PGA 法を用いて混合スラッジ中の金属成分 (S, H, B, Cl) と金属成分 (Cu, Ni, Cr, Fe, Zn) の同時分析の可能性を検討する。

3. 実験

分析用試料は電気めっき事業所 5 箇所から採取した。それぞれの試料を (1) 未処理、(2) 110°C、3 日間熱処理、(3) 900°C、1 時間熱処理したものについてビーム型中性子即発ガ

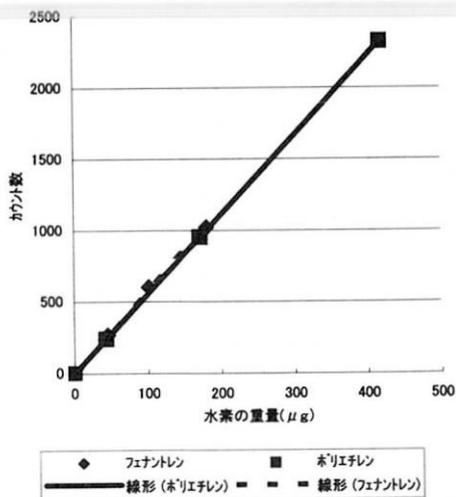
研究施設、装置

JRR-3M, 即発 γ 線分析

研究分野

環境、電気めっきスラッジの成分分析

ンマ線分析を行った。測定対象元素の定量値はいずれも標準試料による検量線の直線性を確認後求めた。



冷中性子照射時間：2000 秒

図1 水素の検量線

4. 結果

測定対象元素 Cu, Ni, Fe, Cr, Zn, S, B, H, Cl の検量線の一例として、撥水性のアントラセンとポリエチレン（分子量十万以上の微粉末）を標準物質とした場合の水素の検量線を図1に示す。両者は原点を通る同一の直線上にある。照射時間は文献1の検出感度を参照した。試料の重さ0.1~1.0gの範囲でいずれの元素も測定可能であった。電気めっき混合スラッジの定量結果の一例を表1に示す。未処理スラッジと110℃熱処理スラッジでは多量の水素が検出されたので金属の水酸化物に割り振り、残りを水とした。900℃熱処理スラッジでは水素が検出されなかったので金属化合物を酸化物とした。これらの元素は銅めっき（主成分：CuSO₄+H₂SO₄, KCu(CN)₂+KCN）、ニッケルめっき（NiSO₄+NiCl₂+H₃BO₃）、クロムめっき（CrO₃+H₂SO₄）、亜鉛めっき（ZnO+NaOH）

の各めっき液の汲み出し、前処理工程での被めっき素材の溶解（Fe, Zn, Cu）に由来する。この外電気めっきの各工程と排水処理工程で使用される薬品に由来する Na, K, Ca, Cl, N (NO₃⁻), S (SO₄²⁻), C (有機化合物) は固形物として混合スラッジ中には移行しないで、事業所外へ排出されると考えられる。

表1 混合スラッジのPGA分析結果

(1) 未処理

元素名	元素の割合 (%)	化合物	化合物の割合 (%)
Cu	0.080	Cu(OH) ₂	0.124
Fe	1.03	Fe(OH) ₃	1.97
Ni	21.2	Ni(OH) ₂	2.00
B	0.024	BO ₃ ³⁻	0.128
Cl	0.221	Cl ⁻	0.221
Cr	1.19	Cr(OH) ₃	2.36
Zn	5.20	Zn(OH) ₂	7.91
H	7.21	H ₂ O	61.9
S	0.465	SO ₄ ²⁻	1.39
その他	63.3	その他	13.9

(2) 110℃、3日間熱処理

元素名	元素の割合 (%)	化合物	化合物の割合 (%)
Cu	0.800	Cu(OH) ₂	1.23
Fe	3.85	Fe(OH) ₃	7.38
Ni	5.53	Ni(OH) ₂	8.74
B	0.120	BO ₃ ³⁻	0.648
Cl	0.938	Cl ⁻	0.938
Cr	7.67	Cr(OH) ₃	15.2
Zn	23.1	Zn(OH) ₂	35.1
H	3.77	H ₂ O	19.8
S	2.75	SO ₄ ²⁻	8.23
その他	51.5	その他	2.38

(3)900℃、1時間熱処理

元素名	元素の割合 (%)	化合物	化合物の割合 (%)
C u	2.32	CuO	2.90
F e	9.07	Fe ₂ O ₃	12.9
N i	20.0	NiO	25.5
B	0.130	B ₂ O ₃	0.420
C l	0	Cl ⁻	0
C r	7.55	Cr ₂ O ₃	11.1
Z n	36.05	ZnO	44.9
H	0.030	H ₂ O	0.268
S	0.880	SO ₄ ²⁻	0.640
その他	23.9	その他	0

5. まとめ

電気めっき専業5社の混合スラッジのPGA分析を試みた結果、Cu, Ni, Cr, Zn, Fe, S, H, B, Clの同時分析が可能であることが判明した。特に非金属成分(S, H, B)の同時分析ができることにより、スラッジ組成比の信頼性を高め、山元還元等の再資源化に有用な情報を提供することになる。本実験の成果は、引き続いて実施予定の再資源化(建材等の原材料)に関する試験研究の基礎データとして重要である。

謝辞

研究の一部は東京都鍍金工業組合の助成を受けて実施したものであり、ここに記して感謝する。

引用文献

1.C.Yonezawa:Analytical Sciences,Vol.9,
185(1993).

即発 γ 線分析の大型試料への適用 (II)
Prompt Gamma-Ray Analysis of Large and Voluminous Samples. II

東京都立大学大学院理学研究科

Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University

大浦 泰嗣・末木 啓介・中原 弘道

Yasuji Oura, Keisuke Sueki, Hiromichi Nakahara

理化学研究所

The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

榎本秀一

Shuichi Enomoto

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

松江秀明・米澤伸四郎

Hideaki Matsue, Chushiro Yonezawa

1. はじめに

ガイドビーム型PGA装置は、原子炉外へ中性子を導き照射・測定を行うという構造から二次的特徴を持つ。すなわち、中性子束が小さいため、照射試料中の誘導放射能がごくわずかであること、また、原子炉内へ挿入する必要がないため、試料の大きさの制限が緩いことである。我々はこの特徴に特に注目し、PGAを大型試料(ここでの「大型」とは、ビームサイズより大きく、厚みのある不定形ということ)に適用するための内標準法を考案した[Sueki96]。そして、都内で出土した江戸時代に製作された肥前系ならびに瀬戸・美濃系陶磁器の元素分析に応用し、PGA法によりこれらの判別が可能であること示した[Sueki98]。

本研究では、さらに銅鏡と須恵器の分析を行い、考古学的試料に対するPGA法の有効性を探った。さらに、生物学分野への大型試料PGA法の有効性を調べた。近年、動物や植物中の微量元素濃度が生体内分布や特定器官での役割解明のため、様々な方法で定量されている。一般的に、動物の臓器中の元素濃度を定量するためには屠殺し、摘出された臓器を粉末化あるいは溶液化する必要がある。したがって、例えば、同じ個体を使って臓器中の投与した元素濃度の時間変化を追うことはむずかしい。もし、同じ生きている個体を使ってこの元

素分布の時間変化や代謝研究が行うことができれば、個体差による変動のない何かおもしろい情報が得られるに違いない。そこで、大型試料PGA法を生体試料に応用した。PGA法は試料の物理的状態の制限が緩いので、摘出した臓器をそのまま分析に供せられる。また、ラット1個体をそのまま照射することも可能である。最終目標は、動物を生かしたまま中性子照射し、各臓器中の元素濃度の時間変化を得ることであるが、残念ながらまだこの目標までは到達しなかった。

2. 実験方法

中性子照射は日本原子力研究所JRR-3M実験ホールに設置されている即発 γ 線分析装置で行った。四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合樹脂フィルムで包んだ試料をビームに対して45°傾けて設置し、He雰囲気下でビームサイズ20mm×20mmの熱中性子または冷中性子を照射した。即発 γ 線は、BGO検出器で取り囲まれたGe半導体検出器を用いて、コンプトンサプレッションモードで測定を行った。

誘導放射能がわずかであることがPGA法特徴の一つであるが、これは比放射能が小さいということであり、大型試料のようにある程度量があると全体の放射能、特に短半減期核種による放射能は

無視できない。我々はこれを積極的に利用することにし、即発 γ 線測定後、(n, γ)反応により生成した試料中の放射性核種の γ 線スペクトロメトリーをオフラインでGe半導体検出器をもちいて行った(ここではこれを便宜上INAAと呼ぶ)。

PGA, INAAともに定量は内標準法により元素濃度比として求めた。

3. 中性子透過度

大型試料を照射した場合、どの程度中性子が試料内を透過しているのかを調べた。試料として、須恵器・陶磁器の模擬試料としてセラミック板(いわゆるタイル, 97mm×97mm×5mm)4枚のスタック, 銅鏡の模擬として銅板(48mm×48mm×1mm)30枚のスタック, 生体試料の模擬としてロースハム(48mm×48mm×1.8mm×15枚[熱中性子], 48mm×48mm×2.5mm×18枚[冷中性子])のスタックを用意した。これらを熱中性子および冷中性子で照射した後、各板中に生成した中性子捕獲放射性核種をイメージングプレートにて測定した。

図1に20mm×20mm領域での平均感光強度の相対値を深さに対してプロットした。セラミックと銅では熱中性子と冷中性子の透過度にはほとんど差は見られない。セラミック板では厚さ2cmまでは中性子はほとんど減衰することなく透過するが、銅板では2cmの深さまでで、約30%が吸収または散乱される。一方、H原子を多く含むハムでは1.5cmの厚さで中性子束はほぼ50%まで減少する。この厚さ付近までは、冷中性子と熱中性子の透過度に大きな違いは見られないが、これよりも深いところでは冷中性子の方が熱中性子よりもより透過度が大きく、より深くまで中性子が進行する。水素を多く含むハムでは冷中性子が熱中性子になりやすいことがこの一因ではないかと考えている。我々が分析してきた考古学的試料の厚さは最大で2~3cm程度であるので、中性子はほとんど透過しており、試料全体の、または、中性子照射部の平均組成が得られていることが確かめられた。ただし、生体試料においては、元素分布に不均一性があると誤った元素濃度比が得られ可能性があることに注意する必要がある。

4. 須恵器の分析

須恵器は、5世紀ごろ朝鮮半島から伝えられた高度な技術を使って製作された硬い土器で、古代全期間にわたって日本各地で生産された。日本各地に数千基の須恵器窯跡が残っており、発見されていないのは、北海道、山梨県、神奈川県、長崎県だけである。須恵器は、鑄型にはめられて作られておらず、全く同じ形式の須恵器はないと言っても過言ではない。また、工人集団の移動に伴い幾つかの場所で類似した形式の須恵器が製作されていた。そのため、形式による須恵器の産地推定は非常に困難であり、自然科学的手法による産地推定が必要である。

本研究では、宮城県六郎館窯群・大吉山窯・須江関の入窯群、新潟県日向窯群、愛知県皿山窯・山茶器、兵庫県久留美藪谷窯、島根県池の奥4号窯、香川県赤瀬山2号窯で出土した須恵器片、計79片を分析した。試料は小さいもので約1g, 大きいものでは約40gであった。冷中性子または熱中性子で1~2時間測定を行い、一部の試料について照射終了約5分後よりオフラインにて試料中の中性子捕獲生成放射性核種の壊変 γ 線を約2時間測定した。Siを内標準元素として元素濃度比を定量した。

INAAでは、 ^{24}Na , ^{28}Al , ^{42}K , ^{52}V , ^{56}Mn , ならびに $^{152\text{m}}\text{Eu}$ を検出することができた。このうち、VとEuはINAAのみで検出でき、その他はPGAとINAAの両方で検出できた。MnとNaの検出感度はINAAの方がPGAよりもそれぞれ約200倍と約50倍高かった。

奈良教育大学の三辻先生は、約20年かけて約6万点の須恵器片の分析を粉末試料による蛍光X線分析法で行い、K, Ca, Rb, Srが産地推定の指標となることを見いだした[三辻96]。そこで、PGA法で得られたCa/SiとK/Siの二次元分布図を作成してみた(図2(a))。測定値は各窯ごとにまとまっていることがわかる。六郎館と日向は、Ca/Si比には差が見られないがK/Si比で区別でき、一方、大吉山と久留美柳谷はその反対でCa/Si比が異なっている。試料数の少ない赤瀬山、池の奥、皿山、須江関の入は柳谷の領域とほぼ重なっている。RbとSrの定量が

できなかったので、PGA法が得意とするBが指標にならないか調べた。図2(b)にB/Si-K/Si分布図を示す。皿山と池の奥、須江関の入がCa/SiのかわりにB/Siを用いることにより久留美柳谷と区別することができた。また、K/Si, Ca/Si, B/Siの3因子によるマハラノビスの汎距離による2群間判別を行ってみた。日向一久留美柳谷と大吉山一久留美柳谷の判別はK/SiとCa/Siの2因子の場合よりもはっきりと行えたが、それ以外は重複領域に分布する試料が多くこれら3因子による判別は思わしくなかった。

5. 銅鏡の分析

銅鏡の化学分析は1930年代より行われ、主としてCu, Sn, ならびにPbからできており、微量成分としてAs, Sb, Ni, Fe, Znなどが含まれていることが報告されている。高感度な分析法の発達により銅鏡から一部(数mg程度)を採取して分析を行うこともあり、この微量な試料が銅鏡全体の組成を反映するか問題が生ずる。腐食が進んだ銅鏡の分析結果は酸化物の影響で全成分の合計が100%に満たないことが多く、100%になるように換算されている。また、蛍光X線分析では表面のさびが定量値に影響をあたえるという報告もある。一方、中性子ビームをプローブとするPGAは、20mm×30mmの範囲を銅鏡内部まで分析できるため、これらの問題が生じにくい。

中国産の銅鏡87面を分析に供した。これらのほとんどは丸形で、一部は八角形をしており、直径5~21cm、重さ18~1700gで、裏面(鏡面が表)の文様により以下の製作時代が鑑定された：前漢(B.C.206 - A.D.8)、後漢(A.D.25 - A.D.220)、三国六朝(A.D.220 - A.D.589)、唐(A.D.618 - A.D.907)、宋(A.D.1127 - A.D.1279)、現代(つまり偽物)。これらのほぼ中心部を表面側より熱中性子で照射し、約1

時間即発 γ 線測定した。一部の試料については照射終了5~7時間後から中性子捕獲放射性核種の壊変 γ 線の測定を2~3時間行った。

観測された即発 γ 線のほとんどはCuからのもので、Snの即発 γ 線がわずかに検出された。残念ながら、主成分の一つであるPbはPGAでは低感度のため検出できなかった。壊変 γ 線の測定により、(n, γ)生成物として ^{64}Cu , ^{76}As , ^{122}Sb , $^{198\text{g}}\text{Au}$ を確認した。Cuを内標準元素に選び、Sn/Cu, Au/Cu, As/Cu, ならびにSb/Cu比を定量した。

中性子照射は銅鏡の一部にのみ行うが、これにより得られた値が銅鏡全体の組成を代表するのか、以下の方法でまず調べた：1) AとBの2面の銅鏡で、表面側から照射したときと裏面側から照射したときの定量値を比較した。この際、Bには裏面のみさびている銅鏡を用いた。2) 同じ1面の銅鏡で異なるa, b, cの3箇所を照射し定量値を比較した。表1に結果を示す。1), 2)とも各定量値は誤差範囲内でよく一致している。1)の検討より中性子ビームは銅鏡を透過しており、表面のさびの影響は無視できることがわかる。また、2)の検討よりPGAの分析精度では銅鏡の組成に偏りは見られず、任意の1ヶ所を照射すればよいことが確認できた。

図3に各定量値を上から製作時代の古い順に示した。Sn/Cu比は5%から40%の範囲で変動している。図から明らかなように、前漢から唐までの約1100年間にわたりSn/Cu比はほぼ一定で、平均値は30%である。ところが、宋になるとSn/Cu比は小さくなり、平均13%であった。前漢から唐にかけてSn/Cu比がほぼ一定であることは、1937年と1940年の小松らの報告[小松37, 小松40]ですでに明らかであったが、彼らの平均値は30%であった。また、宋になるとSn/Cu比が小さくなることは系統的な分析が行われておらずはっきりしていなかったが、本実

表1 銅鏡のSn/Cu分析値の検討

	1		2	
	A	B	a (上部)	
表面	30.7±1.5%	31.9±4.6%	b (中央)	25.8±2.4%
裏面	30.6±1.4%	29.2±2.5%	c (下部)	28.0±2.7%
				26.9±1.8%

験により明かとなった。微量成分であるSb, As, AuのCuに対する濃度比は製作年代による明らかな特徴は見られなかった。

偽物は後漢式, 唐式, 戦国式の文様をしており, Sn/Cu比は30%よりも小さかった。試料によるばらつきをわずかに越えている程度であり, 元素濃度比による真贋の判別は難しそうである。

6. ラットの分析

PGA法で感度の高いB(0.3mg), Cd(1.5mg), またはHg(3mg)を含んだ生理食塩水をWistar系7週令のオスのラットに腹腔内投与した。投与3時間後, 22時間後, ならびに65時間後に脳, 肝臓, 腎臓, 筋肉の一部, 骨の一部を摘出した。摘出した臓器は何の処理も施すことなくそのままただちに冷凍し, 中性子照射直前に解凍した。臓器は, 冷中性子または熱中性子でそれぞれ約60分または約100分照射し, 即発 γ 線を測定した。

投与したCdのピークとともに生体での主要元素であるNa, Cl, K, S, Hの即発 γ 線が観測された。しかしながら, 自然に含まれている微量金属元素の即発 γ 線は検出されず, これらの定量は困難であることがわかった。主要元素であるCl/H, K/H, Na/H, S/Hは1%程度, B/H, Cd/H, Hg/Hは50ppm程度まで検出可能である。INAAでの γ 線測定では ^{56}Mn , ^{24}Na , ^{42}K , ^{38}Cl が観測された。即発 γ 線スペクトルでは観測されなかったMnを検出することができ, 照射後に壊変 γ 線を測定することによりさらにMnの定量が可能であることがわかった。これら放射性核種の半減期は15時間以下であり, 1週間後には照射試料中の放射能は無視し得る程度にまで減衰する。

図4に各臓器中のCd/H比とB/H比の経時変化を示した。Cdは脳では検出されなかった。また, 骨や筋肉には腎臓と肝臓に比べてCdが蓄積しにくいようである。脳には有害な元素の侵入を防ぐ関門があることが知られているが, この結果はこの関門の作用を示している。Cd/H比は本研究の経過時間内では常に腎臓より肝臓の方が大きかった。腎

臓のCd/H比は経過時間とともに徐々に増加しているが, 肝臓ではほぼ一定値となった。投与されたCdの大部分はまず肝臓に蓄積し, 肝臓から腎臓へゆっくり移っていき, 約40日後に肝臓内と腎臓内のCd濃度が等しくなることが報告されている[桜井94]。本研究の結果はこの報告と矛盾しない。Bは投与3時間後に摘出した臓器と22時間後と65時間後の腎臓で検出された。BはCdと異なり, 脳でも検出された。生理食塩水のみ投与したラットの腎臓でもBが検出され, そのB/H比の範囲を斜線でグラフ上に示した。22時間後, 65時間後の腎臓のB/H比はこの範囲内であるから, Bは3時間後の臓器にのみ残留していたと考えられる。Bは吸収後すぐに尿へ排泄されるという報告[桜井94]と矛盾しない経時変化が得られた。Hgは投与3時間後の臓器のみ分析を行った(図5)。Hg/H比は腎臓が一番大きく, 脳と骨では検出できなかった。無機イオン型Hgを投与すると主に腎臓に蓄積されることが知られており[桜井94], Hg/H比でも同じ傾向が得られた。

内標準法では元素濃度比しか定量できないため, 絶対濃度を得るには異なる方法でどれか一つの元素の絶対濃度を測定する必要がある。ここでは, H濃度を10%(人体での平均濃度)と仮定して, 臓器中でのCd, B, Hg濃度を見積もった。Cdは投与した0.3mgのうち肝臓と腎臓に投与65時間後にはそれぞれ70%と6%蓄積していた。ラットに腹腔内投与されたCdは24時間後にはその40~50%が肝臓に蓄積されるという報告[桜井94]とほぼ一致する。Bは投与した1.5mgのうち, 投与3時間後には肝臓, 腎臓, 脳にそれぞれ59%, 34%, 17%蓄積していた。また, Hgは腎臓と肝臓にそれぞれ13%と3%蓄積していた。

本方法で試料に特別な処理を施さずに, 非常に簡単にB/H, Cd/H, Hg/H比を定量することができ, さらに濃度の経時変化を得ることもできた。揮発性の高いHgは試料処理, とくに灰化中の揮発に注意する必要があるが, 本法は前処理が不要のため揮発することがなく, 非常に有効な方法である。

生きたラットのPGA

摘出した臓器の分析にPGA法は有効であること

が確認された。しかし、摘出法を用いると元素濃度の経時変化を測定するには異なる固体を用いる必要があり、同一個体での経時変化を得ることができない。そこで、臓器を摘出することなく経時変化を測定するために、麻酔状態のラットをそのまま中性子照射し、即発 γ 線を測定することを試みた。

既存の中性子ビームサイズは20mm×20mmであり、ラット体内の臓器を直接照射するには大きすぎる(ねらった臓器以外も照射されてしまう)ので、厚さ20mmの ^{6}LiF ブロックでコリメータを製作し、10mm×10mmのビームサイズにした。ビームサイズはイメージングプレートを用いて確認した。Cdを投与したラットに麻酔をかけた後、開腹し、一端を開封してあるFEPフィルム製袋に入れた(即発 γ 線分析装置内の汚染を防ぐため)。これを新たに製作したテフロン製架台上にテフロン製糸にて固定し、 $\text{He}+\text{O}_2$ 雰囲気(分圧比 7:3)中で肝臓に熱中性子を約1時間照射した。1時間の照射でラットが死亡することはなかった。照射後、肝臓を摘出し、もう一度即発 γ 線測定を行い、同じCd/H比が得られるかどうか確認した。その結果は、体内照射の場合が $(2.08 \pm 0.13) \times 10^4$ で、摘出照射のときが $(3.46 \pm 0.06) \times 10^4$ であり、同じ定量値がえられず、体内照射の方が相対的にHが多いという結果となった。

この原因の一つとして、肝臓で散乱された中性子の寄与が考えられる。中性子はとくにH原子により散乱されやすいことがわかっている。散乱中性子が肝臓周辺の臓器に入射し、その部分の即発 γ 線も検出されたと考えられる。投与されたCdの70%は肝臓に蓄積されており、その周辺の臓器にはわずかしこ含まれていないはずである。しかし、H濃度は体内ではほぼ一定であるから、肝臓以外からのHの即発 γ 線を同時に測定したため、Cd/H比が小さくなってしまったのであろう。また、肝臓を透過した中性子が肝臓の後の組織を照射する影響も考えられる。そこで、摘出した肝臓を用いて中性子の透過度を測定した。Co試薬をのみを照射したとき、摘出した肝臓の後ろに同じCo試薬を置いて照射した時でのCoからの556keVの即発 γ 線の

計数率を比較したところ、後者の計数率は前者の約3%であった。この差がすべて中性子束に由来すると考えると、肝臓を透過する中性子の割合は約3%である。体内法と摘出法で定量値が異なる原因は、散乱中性子の影響が透過中性子より大きいと推測される。当初、散乱中性子の影響は小さいと考えていたが、実際はその影響は大きく、その影響を最小限にする工夫およびその補正法を開発する必要があることがわかった。

7. まとめ

内標準法により考古学的試料である須恵器と銅鏡、ならびに生物学的試料であるラットの臓器を分析した。定量可能な元素の種類は多くはないが、どの試料もPGAの特徴をよくいかなすことができ、PGA法は非常に有効であることがわかった。麻酔をかけたラットを開腹し、そのまま照射して即発 γ 線測定を試みたが、正確な定量値を得ることができなかった。散乱中性子による影響が大きいと考えられ、これを補正する方法を開発する必要がある。また、希望する部位に正確に照射できる様にする工夫も必要である。今後も、PGAの特徴を充分活かした分析法の開発や応用を続けていく予定である。

試料の選定や入手に関して、富沢威博士、西川寿勝氏、三辻利一博士の協力を得た。また、その専門分野についていろいろ教授していただいた。生きたラットの照射に対し、東京大学原子力研究総合センター大学開放研究室、ならびに日本原子力研究所研究炉利用課の方々に便宜をはかっていただいた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 小松37: 小松茂他, 東方学報(京都) **8**, 11 (1937).
- 小松40: 小松茂他, 東方学報(京都) **11**, 161 (1937).
- 三辻96: 三辻利一, 放射化分析 No.3, 18 (1996).
- 桜井94: 桜井弘, 田中英彦編, 「生体微量元素」(廣川書店, 1994).

Sueki96 : K.Sueki et al., *Anal. Chem.* **68**, 2203 (1996).

Sueki98 : K.Sueki et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **234**, 27 (1998).

成果の公表

・ “Prompt Gamma Ray Analysis of Archaeological Bronze” Y.Oura, K.Sueki, H.Nakahara, T.Tomizawa, and T.Nishikawa. Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry '97 (1997)

・ “中性子ビーム放射化分析法による須恵器の元素分析” 大浦泰嗣, 齋藤綾子, 末木啓介, 中原弘道, 三辻利一, 松江秀明, 米澤仲四郎. 第42回放射化学討論会(1998)

・ “Prompt Gamma Ray Analysis of Rat” Y.Oura, S.Enomoto, H.Nakahara, H.Matsue, and C.Yonezawa. Tenth International Conference on Modern Trends in Activation Analysis (1999)

・ “Some Basic Studies on Non-Destructive Elemental Analysis of Bulky Samples by PGA” H.Nakahara, Y.Oura, K.Sueki, M.Ebihara, W.Sato, Sk.A.Latif, T.Tomizawa, S.Enomoto, C.Yonezawa, Y.Ito. Tenth International Conference on Modern Trends in Activation Analysis (1999)

・ “ラットの即発ガンマ線分析” 大浦泰嗣, 榎本秀一, 中原弘道. 第43回放射化学討論会(1999)

・ “即発 γ 線分析法による大型試料の元素分布測定” 大浦泰嗣, Sk.A.Latif, 海老原充, 中原弘道. 日本化学会第78春季年会 (2000)

・ “Prompt Gamma Ray Analysis of Archaeological Bronze” Y.Oura, A.Saito, K.Sueki, H.Nakahara, T.Tomizawa, T.Nishikawa, C.Yonezawa, H.Matsue, and H.Sawahata. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **239**, 581-585 (1999)

・ “Completely Non-destructive Elemental Analysis of Bulky Samples by PGAA” Y.Oura, H.Nakahara, K.Sueki, W.Sato, A.Saito, T.Tomizawa, and T.Nishikawa. *Czechoslovak J. Phys.* **49/S1**, 311-321 (1999)

・ “Prompt Gamma Ray Analysis of Rat” Y.Oura, S.Enomoto, H.Nakahara, H.Matsue, C.Yonezawa. *J.*

Radioanal. Nucl. Chem. **244**, 311-315 (2000)

・ “Some Basic Studies on Non-Destructive Elemental Analysis of Bulky Samples by PGA” H.Nakahara, Y.Oura, K.Sueki, M.Ebihara, W.Sato, Sk.A.Latif, T.Tomizawa, S.Enomoto, C.Yonezawa, Y.Ito. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **244**, 405-412 (2000)

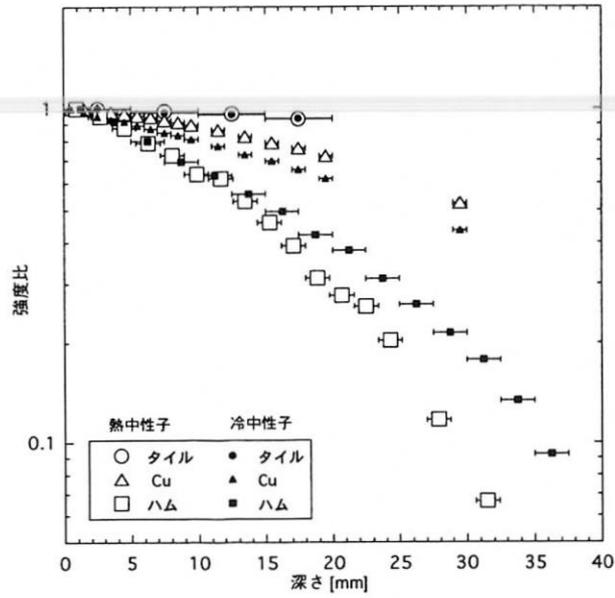


図1 中性子透過度

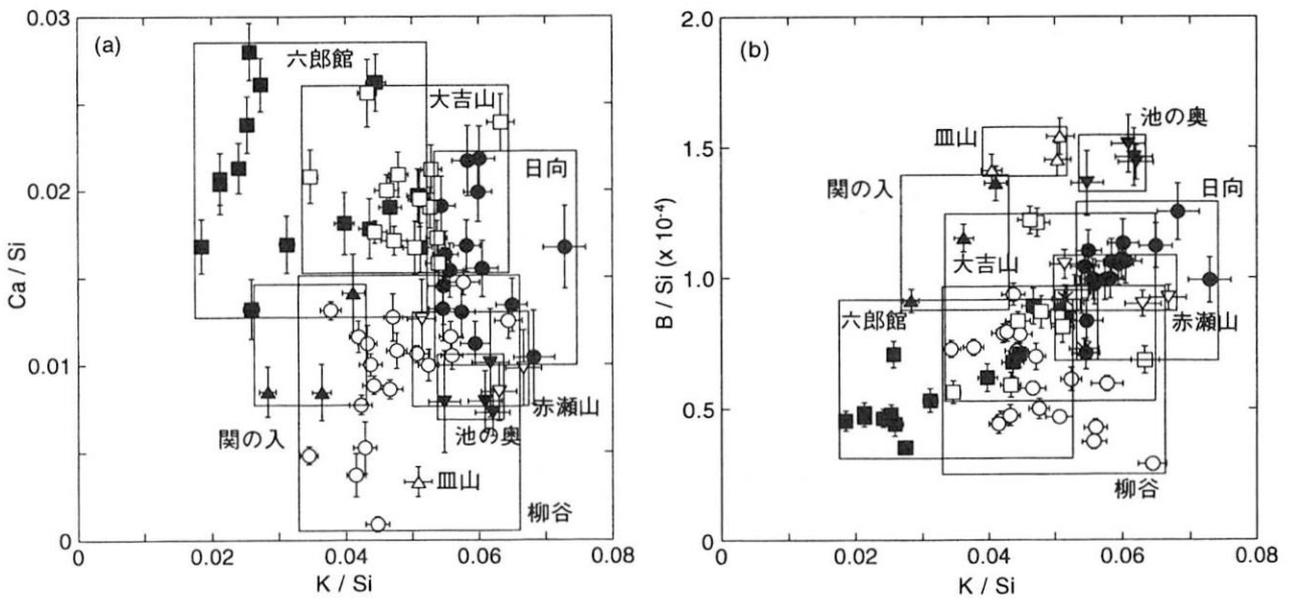


図2 須恵器の元素濃度比の二次元分布. (a)Ca/Si vs K/Si (b) B/Si vs K/Si
 日向:●, 久留美柳谷:○, 六郎館:■, 大吉山:□, 須江関の入:▲, 皿山:△, 山茶器:×,
 池の奥:▼, 赤瀬山:▽.

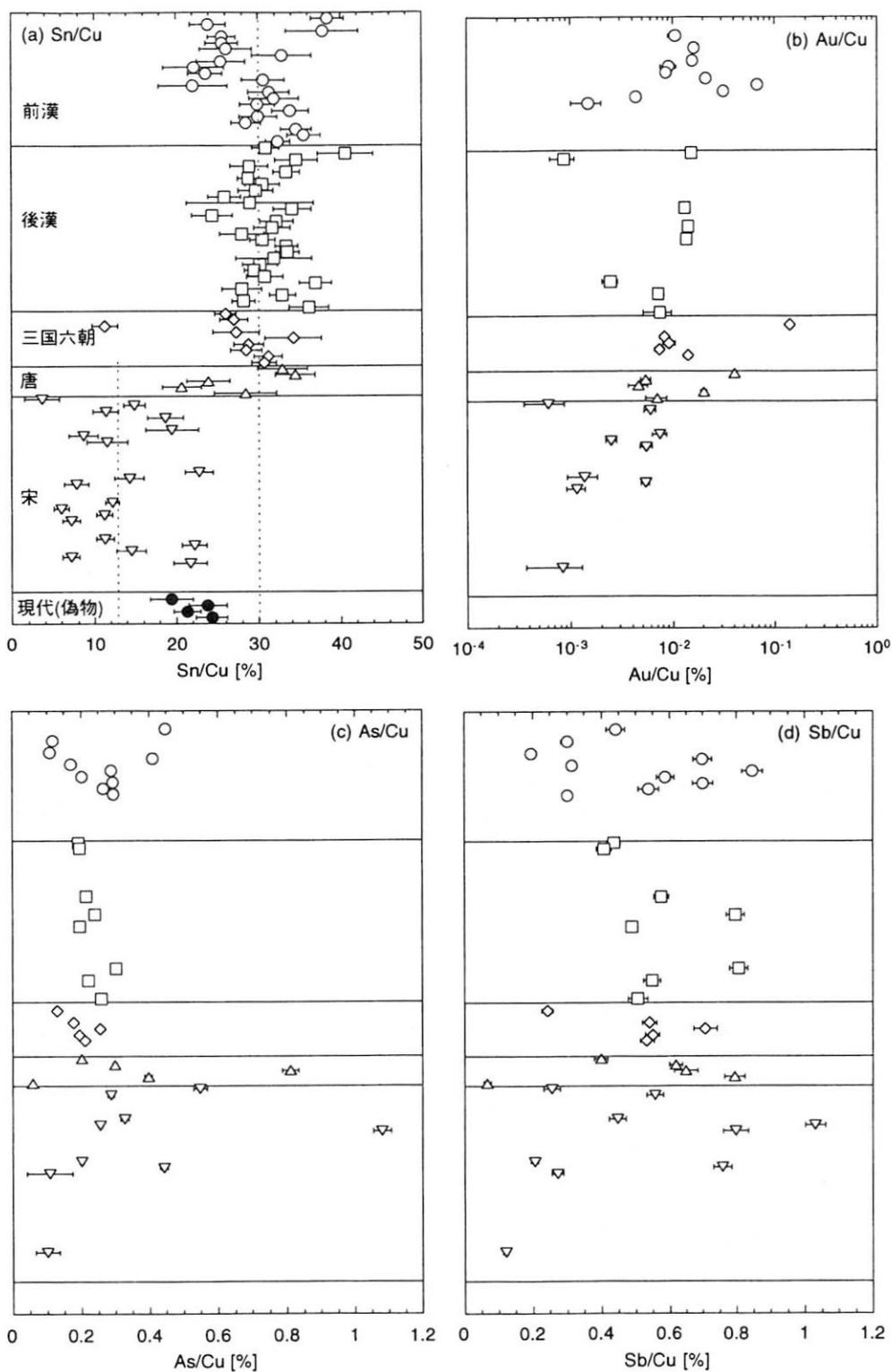


図3 銅鏡の元素濃度比. (a)Sn/Cu, (b)Au/Cu, (c)As/Cu, (d)Sb/Cu.
上から製作年代の古い物から順に並べた.

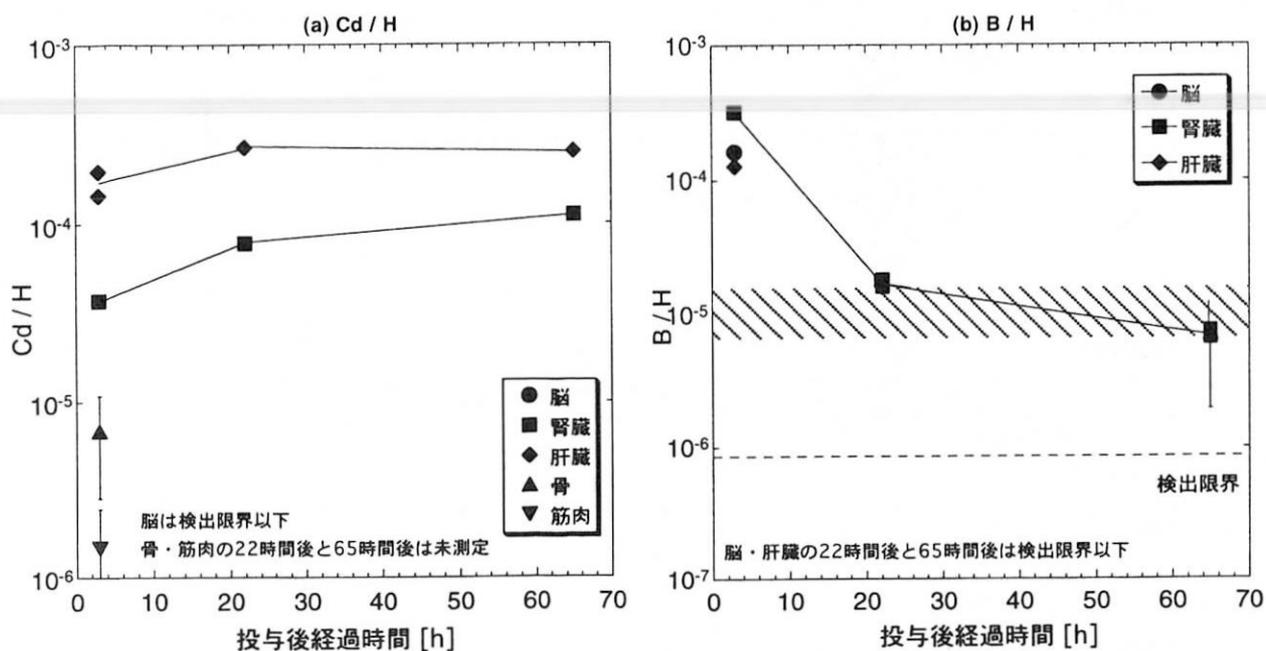


図4 (a)Cd/H と(b)B/H の経時変化

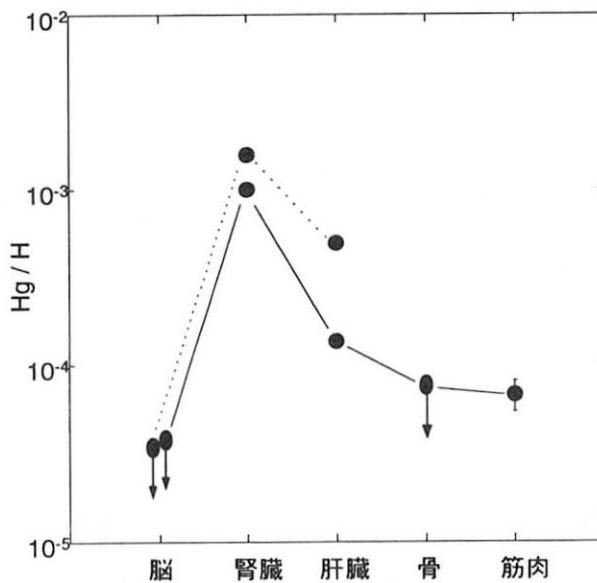


図5 投与3時間後のHgの体内分布. 脳, 腎臓, 肝臓は2個体分析した.

Nuclear and Radiochemical Applications of Neutron Absorption
Reactions at the Neutron Beam Guides of JRR-3M (II):
Development of the Precise Measurement Method for Energy
of Neutron Capture Prompt Gamma-Ray - Photpeak profile
中性子ビームガイドを用いた中性子吸収反応の核・放射化学への応用 (II) :
即発ガンマ線エネルギー精密測定法の開発－光電ピーク形状

KISHIKAWA, Toshiaki and UEMURA, Jitsuya,
Kumamoto University Faculty of Engineering
YONEZAWA, Chushiro
JAERI

熊本大学工学部 岸川俊明, 上村実也
原研物質科学研究部 米沢伸四郎

Abstract

This paper describes effect of base profile for precise measurement of photon energy in prompt gamma-ray analysis (PGA). The base profile has been examined in the vicinity of full energy (FE), single escape and double escape peaks. Major origins of step-wise base profiles are single and double escape events for triple photon annihilation and single and double Compton escape events for double photon annihilation in the detector in addition to general events for the FE peak. A formula has been proposed for the quantitative characterization of the base profile.

1. Introduction

Deviation of photon energy values between data obtained by photon spectrometry, i.e., the prompt-gamma ray analysis (PGA) and the decay gamma-ray analysis with Ge or Ge(Li) detectors, and those obtained by crystal diffraction spectrometry, has led that the "conventional" method of energy calibration for the photon spectrometry is not adequate to the precise energy assignment. A "new" method has solved this problem by introducing the concept of an instrument function, which is the transfer function between an input signal-shape function, as summarized in ref. 1.

General relationship of the input signal-shape function $E(E,x)$, the instrument function $I(x)$ and the output (measured) signal-shape function $M(E,x)$ can be described as follows based on convolution nature of these functions:

$$M(E,x) = \int I(x) H(E,x-u) du = I(x) * H(E,x) \quad (1)$$

where x is the channel number appeared in the spectrometer and the symbol $*$ indicates the convolution integral. Equation (1) implies that if the input signal-shape function is the delta function, then the output (measured) signal-shape indicates the same shape as the instrument functional shape. If the input signal-shape function is, on the other hand, the step function, then the output (measured) signal-shape shows the sigmoid shape. Detailed description of the instrument function can be seen elsewhere [1].

The instrument function is different from the normal distribution (ND) due to distortion caused by the random losses of charge carriers in a Ge detector. The instrument function is a probability density distribution function in which the ND function is convoluted by the random escape probability density distribution (REPDED). The ND folded in the instrument function never appears in the spectrum, though it is the key function in the peak shape analysis. General

prospects of the instrument function are as follows: (1) precise measurement of incident photon energy, because of the centroid of ND being the energy reflecting parameter, and (2) precise measurement of photopeak intensity, because of an integration of the instrument function multiplied by the frequency (i.e., the count rate) giving the intensity of photopeak.

For these prospects, however, it is indispensable to examine the feasibility of base profile subtraction from overall photopeak profile. Commonly used, pre-base profile subtraction methods for spectral analysis are insufficient for the precise measurement of both the photon energy and intensity. The general profile of a measured, full energy (FE) photopeak is an overall function of the individual input-signal shape functions convoluted with the instrument function:

$$\begin{aligned} (\text{FE peak profile}) &= (\text{Fe peak shape}) \\ &+ (\text{base profile}) \\ &= (\text{FE peak shape}) \\ &+ (\text{SAS} + \text{LE} + \text{RS} + \text{CO shapes}) \end{aligned}$$

where SAS is the small angle scattering, LE is the edge loss, RS is the random summing and CO is the continuum (which is the shape due to photons coming from sources and Compton events produced by the more energetic photons). Schematic diagram of the FE peak profile is shown in Reference 3. By the method of pre-base subtraction, definite quantity of the base components is remained in the subtracted photopeak shape which cause one of origins of the deviation of the precise energy, as well as the uncertainty of precise photopeak counts. Therefore, non-base subtraction method [3] for the spectral analysis is the promising way of parameter estimation to obtain the centroid of ND. The key signal shapes are those of the single escape (SE) peak and the double escape (DE) peak, besides the FE peak shape, for the precise energy measurement by the PGA with photon energy higher than 1.02 MeV, because the energy difference of both the FE and SE and the SE and DE are 0.511 MeV and that of the FE and DE is 1.02 MeV.

However, the profiles of the SE and the DE are both completely different from that of the FE, as shown in Fig. 1. While the base profile of the Fe indicates a step-down profile, that of the SE seems to show no step-wise profile and that of the DE, a step-up profile. The goal of the peak shape analysis (with prompt as well as decay and transition photons) [1] is, essentially, to estimate the parameters of the instrument function. This paper aims at describing interaction events in the Ge detector, formulating the relative energy spectrum functions of the base components in the vicinity of both the SE and the DE for either- analytical shape parameter estimation or Monte Carlo simulation of the spectral response.

2. Theoretical

2.1. Gamma-ray interactions in the detector

Here, we consider higher energy photon with energy $E > 1.022$ MeV. Major processes in the detector are the photoelectric absorption process, the Compton scattering process and the pair production process.

The input signal function for the full energy photopeak has the delta functional distribution function which is resulted from the following three processes: (1) the direct photoelectric absorption, (2) the photoelectric absorption of Compton scattered photon with diffused Compton electron in the detector, and (3) the photoelectric absorption of annihilation photons generated from pair creation partner of a positron with diffused, counter pair of an electron.

The input signal function for the Compton electron can be given by the probability density distribution function with E_c being the Compton electron energy. The differential cross section of Compton scattering is given by the Klein-Nishina equation.

The pair production occurs in the detector, if E is higher than twice of the electron rest mass energy ($= 1.022$ MeV).

2.2 Interaction of positron in a medium

When an energetic positron (create by the pair production) transmits in an appropriate medium, then it loses its kinetic energy by successive collisions with orbital electrons. Finally the positron forms a positron-electron pair. Then it undergoes either the double-photon annihilation (DPA) or the triple-photon annihilation (TPA). If the positron-electron pair forms a positronium, the DPA or the TPA is allowed according to the state being singlet or triplet. Ore and Powell [2] derived the energy spectrum function of the TPA based on the QED (quantum electrodynamic) theory with E_{3A} being the TPA photon energy.

The TPA relative energy spectrum is a continuously rising distribution in the energy range from zero to E_e ($= 0.511$ MeV), because of the multiple character of the three-photon process.

2.3. Escape events of annihilation photon(s) from the detector

In the case of DPA the single escape peak (SE/2A) and the double escape peak (DE/2A) appears at energy of respectively, $E_{SE/2A} = E - E_{2A}$ and $E_{DE/2A} = E - 2E_{2A}$. Both the relative energy spectrum functions of SE/2A and DE/2A processes, i.e., $P_{SE/2A}(E_{SE/2A})$ and $P_{DE/2A}(E_{DE/2A})$, respectively, are in the form of delta function, because both the incident photon and annihilation photon are monoenergetic.

In the escape event with the TPA process, on the other hand, there are three types of escape processes: the single escape with energy $E_{1/3A}$, the double escape with energy $E_{3A,1} + E_{3A,2}$ and the triple escape with energy $E_{3A,1} + E_{3A,2} + E_{3A,3} \cong E_{TE/3A} = 2E_e$ where suffixes 3A,1, 3A,2 and 3A,3 are the first, the second and the third TPA photons, respectively. Figure 2 shows schematic diagrams of relevant photon interactions with the TPA in the detector. The relative energy spectra for the TPA escape processes are rather complicated as follows:

(1) Relative energy spectrum function of single escape for the TPA process (SE/3A):

In the case of single photon escape as a result of event coming after positron-electron pair creation, the two TPA photons undergo the photoelectric absorption. The photoelectrons marked 3A,2 and 3A,3 in Fig. 2(A) generates charge carriers in the detector to give the input signal function. As three body nature of TPA process, the absorbed photon energy has continuous energy spectrum with the detected energy:

$$\begin{aligned} E_{detec} &= E - 2E_e + E_{D/3A} \\ &= E - 2E_e + E_{3A,2} + E_{3A,3} \end{aligned} \quad (3)$$

where $E_{D/3A}$ is the sum energy of the second (3A,2) and third (3A,3) TPA photons.

According to the well known probability theory, on the other hand, if two probability variables have linear combination and two probability density distribution functions with those of the variables independent each other, then the overall function of these two functions can be obtained by the convolution integration of these functions. Therefore we obtain the relative energy spectrum function of single escape for the TPA, $P_{SE/3A}(E_{detec})$:

$$P_{SE/3A}(E_{detec}) = P_{3A,2}(E_{3A,2}) * P_{3A,3}(E_{3A,3}) \quad (4)$$

(2) Relative energy spectrum function of double escape for the TPA process (DE/3A):

Contrary to the case (1) in the previous paragraph, the double escape for the TPA process undergoes photoelectric absorption with the single TPA photon. Therefore, the shape of relative energy spectrum function is identical with that TPA probability density function:

$$\begin{aligned} P_{DE/3A}(E_{detec}) &\cong P_{S/3A}(E_{S/3A}) \\ &\cong P_{3A}(E_{3A}) \end{aligned} \quad (5)$$

with $E_{detec} = E - 2E_e + E_{3A}$, where $E_{S/3A}$ is the energy of absorbed TPA photon in the detector.

(3) Relative energy spectrum function of triple escape

for the TPA process (DE/3A):

Since the sum energy of the triple escape photons for the TPA is the same quantity as that of the double escape photons for the DPA, the observed energy is:

$$E_{\text{detec}} = E \sim E_{TE/3A} = E - 2E_e \quad (6)$$

and, therefore, the shape of relative energy spectrum function, $P_{TE/3A}(E_{\text{detec}})$ is identical with that of double escape signal of the DPA.

Figure 3 shows the relative energy spectrum functions of single, double and triple escape for the TPA process.

2.4. Compton escape events with double photon annihilation in the detector

Since the Compton scattering happen for the annihilation radiation as a result of interaction of annihilation photon with the detector material, escape events of the scattered annihilation photon takes place in the detector. In the DPA process there are three types of escape events concerning the Compton scattering.

(1) Relative energy spectrum function of single Compton escape and single annihilation absorption with the DPA (SCE/SA/2A):

In this process a Compton scattered DPA photon escapes from the detector while the counter part of DPA photon undergoes the photoelectric absorption. So we obtain the relative energy spectrum function: $P_{SCE/SA/2A}(E_{\text{detec}})$ with $E_{\text{detec}} = E + E_e + E_c$.

(2) Relative energy spectrum function (if single Compton escape and single annihilation escape with the DPA (SCE/SE/2A):

In this process a Compton scattered DPA photon escapes from the detector while the counter part of DPA photon also escapes from the detector. So we obtain the relative energy spectrum function $P_{SCE/SE/2A}(E_{\text{detec}})$ with $E_{\text{detec}} = E + 2E_e + E_c$.

(3) Relative energy spectrum function of double

Compton escape with the DPA (DCE/2A):

In this process, a similar probability relation to the former section (1) can be established, since these two Compton processes are independent each other. Therefore we obtain the folded relative energy spectrum function as:

$$P_{DCE/2A}(E_{\text{detec}}) = P_{C,1}(E_{C2A,1}) * P_{C,2}(E_{C2A,2}) \quad (7)$$

with $E_{\text{detec}} = E - 2E_e + E_{C2A,1} + E_{C2A,2}$.

(4) Compton escape with the TPA photons:

Similarly the Compton escape with the TPA photons happen with the TPA photon. The relative energy spectrum of both single and double Compton escape with the TPA are complicated, because the relative energy spectrum of single and double escape for the TPA processes, respectively, $P_{SE/3A}(E_{\text{detec}})$ and $P_{DE/3A}(E_{\text{detec}})$, have continuous spectrum. We omit to consider these events, here. Figures 4 and 5 shows, respectively, the interactions events of \sim rays and the relative energy spectrum function with these processes SCE/SA/2A, SCE/SE/2A and DCE/2A in the detector.

3. Experimental

PGA measurements were performed at the JRR-3M thermal (port T1-4-1) and cold (port C2-3-2) neutron beam guides in Tokai Establishment, JAERI. The PGA system

consist of a closed-end high purity (HP) germanium detector (HPGe) surrounded by bismuth-germanium oxide (BGO) scintillation crystals and a multi mode-operation spectrometer. A precision pulser, BNC PB-4 was used for non-proportionality correction.

4. Results and discussion

General input signal function, $H(E_{\text{detec}})$, of the corresponding relative energy spectrum function, $P(\text{detec})$, described in the previous subsections can be given by introducing frequency term n to the relative energy spectrum function:

$$H(E_{\text{detec}}) = n P(E_{\text{detec}}) \quad (8)$$

Overall input signal function for the detection events described in the former sections (3) and (4) are the summation of all the individual input signal functions:

$$\begin{aligned}
 H_{\text{sum}}(E_{\text{detec}}) &= n_{\text{FE}} P_{\text{FE}}(E_{\text{detec}}) + n_{\text{DE}} P_{\text{SE}}(E_{\text{detec}}) \\
 &+ n_{\text{DE}} P_{\text{DE}}(E_{\text{detec}}) + n_{\text{SCE/SA/ZA}} P_{\text{SCE/SA/ZA}}(E_{\text{detec}}) \\
 &+ n_{\text{SCE/SE/ZA}} P_{\text{SCE/SE/ZA}}(E_{\text{detec}}) \\
 &+ n_{\text{SE/3A}} P_{\text{SE/3A}}(E_{\text{detec}}) + n_{\text{DE/3A}} P_{\text{DE/3A}}(E_{\text{detec}}) \\
 &+ n_{\text{TE/3A}} P_{\text{TE/3A}}(E_{\text{detec}}) \quad (9)
 \end{aligned}$$

where n's are the frequency term (i.e., the count rate) or individual processes. Ore and Powell [2] derived the cross section ratio of the DPA to TPA being $s\text{DPA}/s\text{TPA}=1/370$ for free positron-electrons annihilation. However, if the annihilation undergoes via positronium formation, then the fraction of TPA depends on physicochemical nature of the material (i.e., Ge of the HPGe detector in operation). Therefore the n's should be treated as estimation variables when the output peaks for FE, SE and DE are subjected for the parameter estimation. Typical example of a heaping up pattern of the overall input signal function with appropriate n's values ($n = 1$ for every n) for the single mode operation of the Ge/BGO detectors is shown in Fig. 6. All of the FE, SE and DE peaks accompany the SAS, the LE, the RS and the CO shapes in their vicinity as quoted in the introducing section. Therefore we have to add up these terms for the practical cases. Even if we take these shapes into account, the partial spectrum of input signal functions remarkably demonstrates the step-wise base profiles around the FE and DE peak regions, and the non-step wise base profile around the SE peak region. According to the instrument function, the distortion of ND is caused by the trapping event of charge carriers forming the REPDED. That is, the position reflecting energy is not the position of peak maximum, namely, the peak position x [channel, but the centroid x_c Of the ND. If the peak position of energy E (keV), the $x_p(E)$ is proportional ~ 0 energy then the quantity $x_p(E) c_w/E$ must be unity [i.e. = 1, with c_w being the channel width in units of (keV/channel)]. If the peak position, on the

other hand, is not the energy reflecting position, then the quantity would be $x_p(E) c_w/E = 1 + \delta_{\text{peak}}(E)$ where $\delta_{\text{peak}}(E) (\neq 0)$ is the deviation indicating term (which is [to be the peak index). The variation of the peak position with energy has been remarkably demonstrated by the $^{56}\text{Fe}(n,\gamma)$ prompt photons. Therefore, the energy differences of $E_{\text{SE}} - E_{\text{FE}}$, $E_{\text{DE}} - E_{\text{SE}}$ or $E_{\text{DE}} - E_{\text{FE}}$ should be adjusted for the centroid of ND convoluted in the instrument function. The energy differences of annihilation photons are, essentially, the self containing, intrinsic measure of energy in every samples. For this reason, the formulation of base profile provides strong tool for the de-convolution of Eq. (1) in the measurement of photon energy.

5. Conclusion

This work clearly demonstrates the importance of formulating input base-shape signal functions in the vicinity of full-energy, single-escape and double-escape peaks, particularly when they are subjected for the precise energy analysis. The result of this study demonstrate that major origins of the base profiles are (1) the escape of photons for the triple photon annihilation, (2) the escape of Compton scattered photons for the double photon annihilation and (3) the escape of Compton scattered photons for the triple photon annihilation.

References

- [1] T. Kishikawa, K. Nishimura, S. Noguchi, Nucl. Instrum. Meth. A353 (1994) 285.
- [2] A. Ore, J.L. Powell, Phys. Rev., 75 (1949) 1696.

Publications

- [1] T. Kishikawa, S. Noguchi, C. Yonezawa, H. Matsue, A. Nakamura, H. Sawahata "Photopeak profile of full energy and escape peaks in neutron capture prompt-gamma ray spectra", J. Radioanal. Nucl. Chemistry,

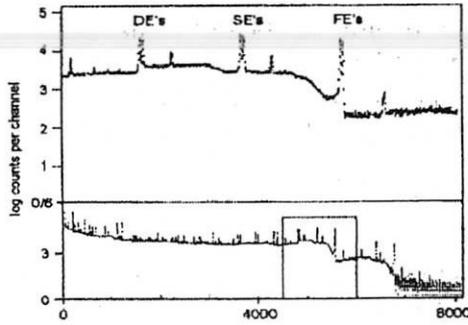


Fig. 1. Typical example of neutron capture gamma-ray spectra obtained by activation of natural iron plate at the single mode operation of BGO/Ge spectrometer installed at the JRR-3M neutron beam guide hall. Doublet peaks of 7631- and 7645-keV Fe capture gamma-rays are shown; FE: full energy peak, SE: single escape peak, DE: double escape peak

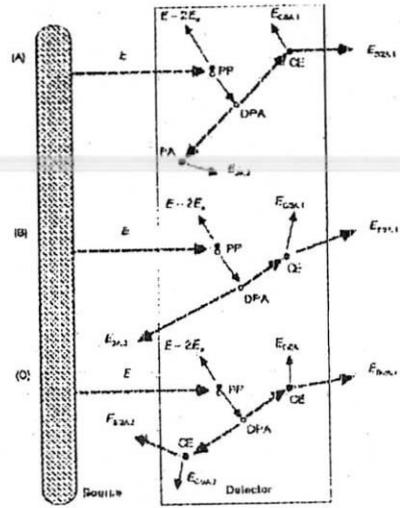


Fig. 4. Escape of photons after the double photon annihilation (DPA) in the Ge detector, (A) single Compton escape - single photoelectric absorption of DPA, (B) single Compton effect - single escape of DPA, (C) double Compton escape of DPA, PP: pair production, PA: photoelectric absorption

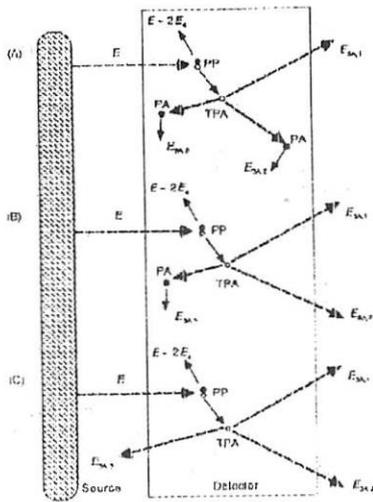


Fig. 2. Escape of photons after the triple photon annihilation (TPA) in the Ge detector. (A) single photon escape of TPA, (B) double photon escape of TPA, (c) triple photon escape of TPA, PP: pair production, PA: photoelectric absorption

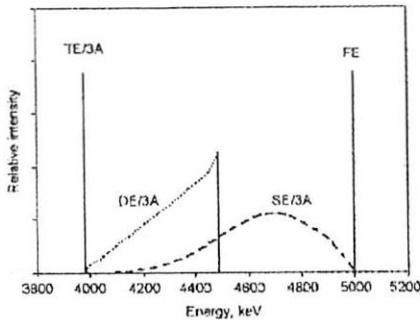


Fig. 3. Energy spectra of triple photon annihilation (TPA) in a Ge detector. TE/3A: triple escape of TPA. FE: full energy peak of photon energy 5000 keV, DE/3A: double escape of TPA, SE/3A: single escape of TPA

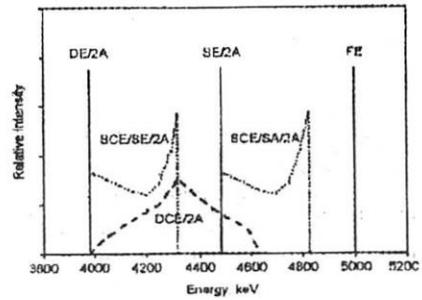


Fig. 5. Energy spectra of double photon annihilation (DPA) in a Ge detector, DE/2A: double escape of DPA, SE/2A: single escape of DPA, FE: full energy peak of photon energy 5000 keV, SCE/SE/2A: single Compton escape with single escape of DPA, SCE/SA/2A: single Compton escape with single absorption of DPA, DCE/2A: double Compton escape of DPA

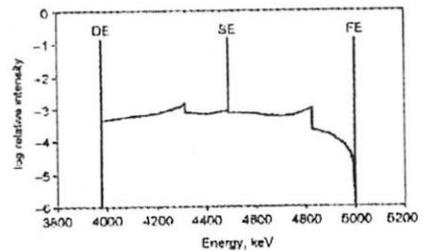


Fig. 6. Calculated overall input signal function with appropriate k's-values (= 1 for every k) of the BGO/Ge spectrometer at the single mode operation. Accompanying SAS, LE, RS and CO for the FE, SE and DE peaks, together with the Compton spectrum of FE are not considered (see text). The photon energy is 5000 keV

B Analysis in a Plant Sample

植物試料中のBの分析

T.M.Nakanishi, J.Furukawa, T.Kataoka, H.Iikura

中西友子、古川純、片岡達彦、飯倉寛

Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo

東京大学大学院農学生命科学研究科.

1. Introduction

Generally, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), ICP Mass spectrometry (ICP-MS) and spectrophotometric measurement have been used for boron (B) determination in plant tissues. However, sample preparation to digest sample materials into solution involves time and contributes to errors. Since a suitable radioisotope for B does not exist, the radio-tracer work cannot be carried out. The prompt-gamma analysis (PGA) using thermal neutrons has been used for B determination in biological materials by several workers. However, thermal neutrons induce a high background in gamma-ray measurement, especially in the presence of H. Since the conventional PGA system has suffered from poor beam quality and low counter sensitivity, the method has lower sensitivity than ICP-AES or ICP-MS. Recently, PGA system at an atomic reactor, JRR-3M with cold neutron has been developed, therefore, we tried to use this system to determine B amount in a cultured cells. The sensitivity to detect B with this method was as high as those by ICP-AES or ICP-MS or spectrophotometric measurement.

In this study, we present B content in tobacco cultured cells collected from different stages of the cell cycle by PGA.

2. Materials and Methods

Cells and Culture Condition

Suspension cell line of tobacco (*Nicotiana tabacum*) cv. Bright Yellow 2 (BY-2) was cultured in a modified LS (Linsmaier and Skoog) medium at pH 5.6. The concentration of B in the medium was 1 mg B L⁻¹ as boric acid. Cells were grown at 26 °C in 100mL of liquid medium in 300-mL Erlenmeyer flasks and shaken at 135 rpm on a rotary shaker in the dark. Subcultures were performed every 7 days with a 5-mL inoculum.

Synchronization of the Cells

To synchronize the cells, 20mL of 7-day-old suspension culture was transferred to 80 mL of modified LS medium containing 5 mg aphidicolin L⁻¹. After 24 hr of the treatment, cells were collected and washed 3 times with 0.4M mannitol. Then the cells were resuspended in a fresh medium and cultured. During the cell growth, cells were collected every hour and washed with 0.4M mannitol to get the cells at different cell cycle stages. On the other hand, treatment with propyzamide was also performed to synchronize the cells again at G₂/M phase. After 4 hr, when the cells began to grow, cells were treated with 3mM propyzamide and resuspended in a fresh medium. Then the cells were collected and divided into two samples, one for flow cytometry (FCM) and another for B analysis. Stock solutions of aphidicolin and propyzamide were 15mM and 6mM in DMSO, respectively, and stored at 0-4 °C

研究施設・装置

日本原子力研究所東海研究所、JRR-3M

研究分野

生物化学

Prompt Gamma-Ray Analysis

Cells were washed 3 times with 0.4 M mannitol and dried at 60 °C. The dried samples were milled in a mortar and 300 mg of the powder was pressed to form a small disk (1cm in diameter) by a tablet maker and hydraulic pump. Each tablet was prepared and then analysed for B by PGA.

Flow Cytometry

When the cells started to grow after the synchronizing treatment, cells were collected every hour and protoplasts were prepared. One hundred mg fresh weight samples of cells were washed twice with 0.4 M mannitol and treated with 1% (w/v) Cellulase Onozuka RS, 0.2% Macerozyme R10 (Yakult Co.) and 0.01% Pectolizse Y23 (Seishin Co.) in 0.7 M mannitol at 30 °C for 6 hr, with gentle shaking. The protoplasts were filtrated through the nylon mesh (50 µm), and washed twice with 0.4 M mannitol. The same quantity of 0.4 M mannitol was added to the protoplast suspension. Then PI (propidium iodide)-staining solution was added to the 1mL of the cell suspension. The FCM was carried out right after DNA staining by an Epics Elite ver. 4.02 equipped with argon ion laser (488 nm). Data were analysed using the software, Multicycle. Twenty thousand protoplasts were analysed in each fraction.

3. Results and Discussion

When the cells are treated with aphidicolin, DNA synthesis is inhibited and the cells are synchronized at G₁/S phase. With the treatment of propyzamide, cells are synchronized at G₂/M phase because of the inhibition of microtubule formation. By synchronizing the cells with the treatments by aphidicolin and propyzamide, the cells at each cell cycle stage (Stage 1-6) were able to be collected (Fig. 1 B-G, J-O). When the cells started to grow again after removal of aphidicolin, the cells were at G₁/S phase for 1

hr (Stage 1), and proceeded to S/G₂ phase in 3 hr (Stage 2). After 4 hr, more than 60% of the cells was found to be a G₂+M phase (Stage 3). Five hr after the treatment with aphidicolin, the stage of the cells was the same as those when propyzamide was removed, i.e. 50% and 20% of the cells were at G₂+M and G₁ phase, respectively (Stage 4). In 2 hr after removal of propyzamide, about 30% of the cells went through the cell cycle again to G₁ phase (Stage 5), and more than 50% of the cells proceeded to G₁ phase after 3 hr (Stage 6). Two-day-old and 8-day-old cells in suspension culture without any treatments were used as control (Fig.1 H, P) and G₀/G₁ phase (Stage 0; Fig. 1 A, I) samples, respectively. Figure 2 shows the proportion of cell cycle phase at each stage of cell harvest.

As is shown in Fig. 3, B content decreased gradually as the cells proceeded through the stages of the cell cycle. However, when cell division was finished, B content increased dramatically. It might be correlated with a change in density of the cell wall where most tissue B is localized. Indeed B content at Stage 0 (almost G₀/G₁ phase) was more than twice that in the proliferating phase (Stage 1-6). At present we cannot explain why the cells at G₀/G₁ phase contained higher amount of B.

The improvement of PGA with cold neutrons made it possible to measure trace amounts of B in cells. Therefore this is the first report to determine B content in cells with respect to the cell cycle. We hope that the kinetics of B in cells during the cell cycle will be clarified and study of B in plant will become more active in future.

(List of Papers in this Study)

- 1.T.M.Nakanishi et al. Analysis by prompt gamma-ray method with cold neutrons of boron and other elements in soybean. Boron in Soils and Plants (R.W.Bell and B.Rerkasem eds.) pp69-72, 1997
2. H.Iikura et al. Boron analysis at different stages of the cell cycle in cultured tobacco cells. *ibid*, pp 63-67, 1997

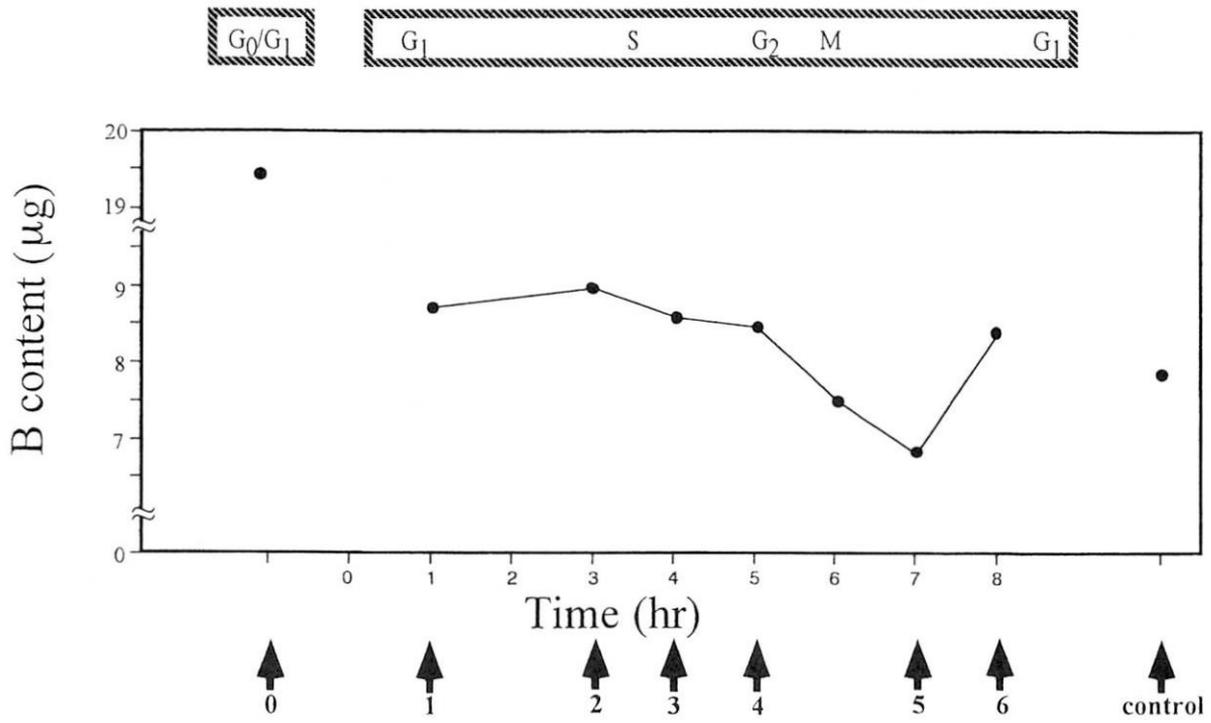


Fig.3. Boron content in 1 g cells (dry wt.) during the cell cycle.
The number under the arrow shows each growth stage number.

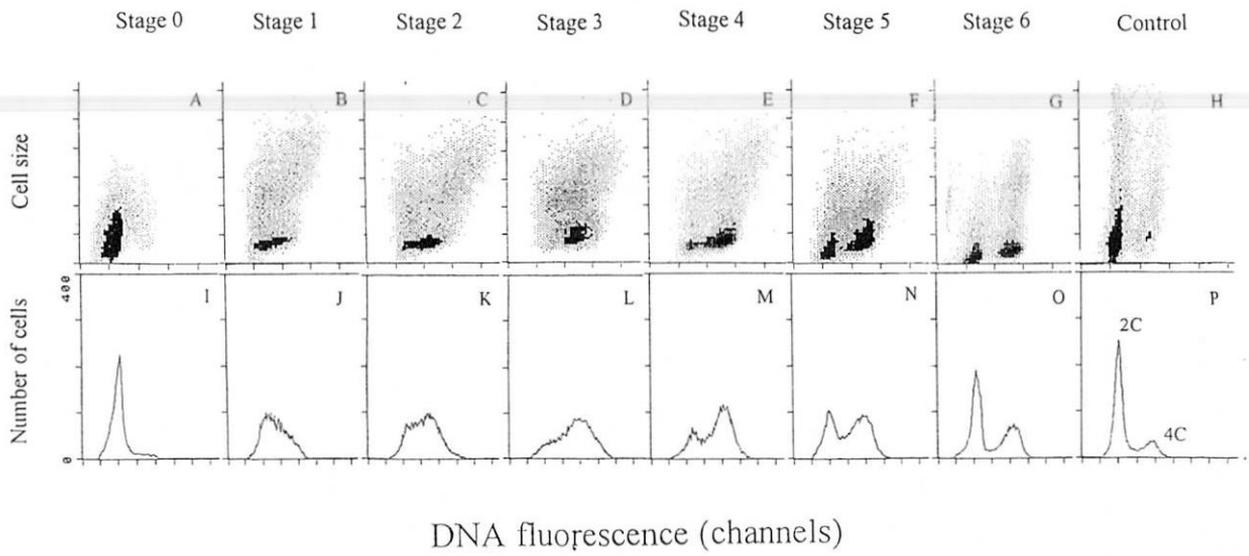


Fig.1. Flow cytometric analysis of the cells stained with PI.

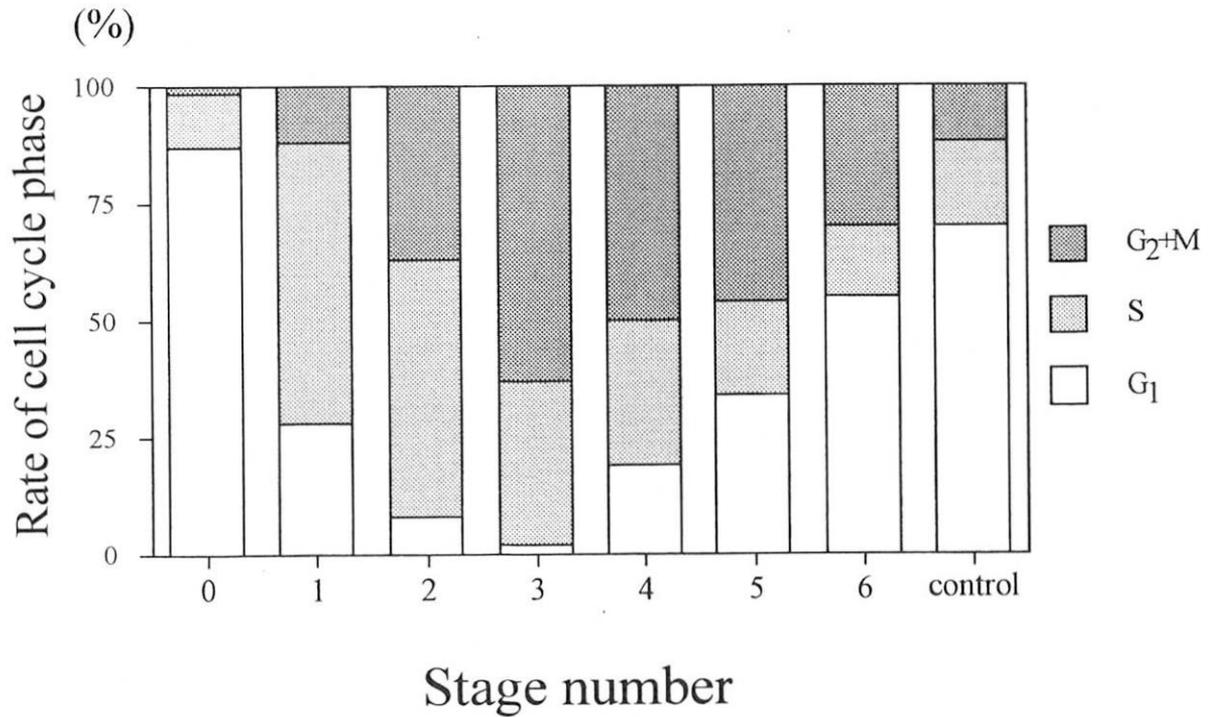


Fig. 2. Percentage of cell cycle phase at each synchronized stage.

プラズマ・核融合

総括責任者 中 沢 正 治 （東京大学大学院工学系研究科・工学部）

プラズマ核融合の分野は広汎で、原子力工学とプラズマ科学を足し算しなければならない程の広い分野であるが、今回の一般協力研究では、プラズマパラメータの計測あるいはプラズマ核融合反応の結果生ずる中性子計測が主題となっている。

プラズマパラメータ計測は、いずれもプローブ法と呼ばれるもので、課題番号 9228 では、静電プローブがプラズマ中で破損する前に高速で駆動してプラズマ中に挿入している時間を減らして破損を防止し、電子温度、電子密度、空間電位の空間分布及びその揺動を測定しようとするもので、この目的に沿ったレシプロカルプローブを作って実測を試みている。ところが、今回トライした方法では、浮遊電位のため電子温度、密度、空間電位の測定ができなかったので、今後、3つ程の修正案を継続して試みたいという報告である。

また、課題番号 8250 は、トカマクの周辺プラズマのエネルギー分布測定を静電プローブの一種であるイオン感度プローブで測定したいとするもので、予備計算結果を示し、可能そうであるので、是非実行してみたいと、今後の継続を希望しているものである。

一方、課題番号 9227 の中性子計測では、Li-6 や Li-7 のシンチレータを 19×2 個も、直径 30cm のポリエチレン減速材中に埋め込む方式を試みており、多機能中性子モニターと称している。また反跳陽子カウンターテレスコープを改造して中性子プロファイルモニターを開発して、現在の大容量のコリメータ方式を小容量化したいとするものであり、いずれも今後、核融合炉用の核計装系に適用されるものと考えられる。

今後は、国際熱核融合炉 ITER の展開に応じて、プラズマ測定器、あるいは中性子測定器は、ますます重要になると考えられるので、この分野自身が伸びていくように是非期待したい。

核融合反応放射線場のキャラクタリゼーションに関する研究

A Study on Radiation Field Characterization in Nuclear Fusion Environment

名古屋大学工学研究科 井口哲夫、瓜谷 章、河原林 順、飯塚慎一、山口 忍、柴田康成

Graduate School of Engineering, Nagoya Univ., T. Iguchi, A. Uritani, J. Kawarabayashi,

S. Iizuka, S. Yamaguchi, Y. Shibata

原研 核融合中性子工学研究室 金子純一、池田裕二郎

JAERI Fusion Neutron Source, J. Kaneko, Y. Ikeda (JAERI)

1. はじめに

現在の磁場閉じ込め核融合の実験的研究は、DD や DT 等の核反応プラズマ実験に確実に移行しつつあるが、これらの研究において、炉心プラズマから大量に発生する核融合反応中性子の精密測定技術の開発は、核的性能や安全性評価の観点から重要であるだけでなく、核燃焼プラズマ診断・制御への応用の観点からも大きな期待が寄せられている。

そこで、本研究では、DT 核反応プラズマ環境の模擬放射線場を、加速器中性子源と核融合炉材等からなる大型供試体により構成し、実機核融合実験装置における放射線場のキャラクタリゼーション（特徴付け）に適した中性子の測定技術の開発と高精度化を図るとともに、中性子プラズマ診断手法や将来的な核融合炉核計装系の設計検討に資することを目的としている。具体的には、核融合実験装置周辺の多機能中性子束モニターとして、球形減速材と位置敏感型熱中性子検出器を組み合わせた方式、およびコンパクトな核融合中性子発生プロファイル測定（中性子カメラ）システムの実現を目指した指向性中性子検出器要素を開発（設計・試作）し、核融合中性子工学研究室（FNS）で整備された回転ターゲット強力 DT 中性子源から遮蔽壁貫通孔を通過して漏洩してくる 14MeV 中性子ビーム場を用いて、これらプロトタイプ検出器の基本特性の実験的評価を行った。

2. 研究方法

2.1 試作検出器システム

まず、核融合中性子場のキャラクタリゼーションに適した多機能中性子束モニターとして、図1に示されるような直径 30cm の球形ポリエチレン減速材中に位置敏感型熱中性子検出器（ここでは、小型 Li-6/ Li-7 ガラスシンチレータ対）を3次元的に設置し、球内の熱中性子束分布測定パターンにより、中性子スペクトル、又は入射方向の推定を行う方式を検討している。現在のところ、Li-6/ Li-7 ガラスシンチレータ対は、球内に 19 組配置されており、各シンチレータからの光出力は、ライトガイドを通して球外部に取り付けられた（19×2）個の光電子増倍管で電気信号に変換される。ただし、複数（ここでは、7 個ごと）の光電子増倍管を抵抗を介して直列に繋ぎ、抵抗分割型の位置決め方式を導入することにより、信号処理系の簡素化を図っている。本検出器は、これまで宇宙船搭載用の中性子線量測定を目的として開発されてきたものである[1]が、核反応プラズマから漏洩してくる中性子束や線量測定にも向いており、特に、核融合出力の決定に必要な中性子総発生量の絶対測定に対し、中性子入射方向やスペクトル情報を同時にモニターできるので、その場較正精度の維持・確認に有効な特性を備えている。

一方、中性子発生プロファイルモニター、いわゆる中性子カメラは、現在のところ、大型重量物である多チャンネル中性子遮蔽コリメータ内に中性子検出器を並べる方式が唯一採用されており、空間的制約の大きい核融合実験装置周辺へ設置する必要性から、大体積中性子源のプラズマを見込む視野や空間分解能の確保に大きな難点がある。この難点を解決する有力な手段として、数年前より、コンパクトかつ検出効率に指向性を有する小型検出器を多数配置する方式（大規模な中性子遮蔽コリメータ不要の中性子カメラシステム）が提案[2]されており、その検出器要素として、図2に示されるような中性子と水素弾性散乱の非等方性及びその反跳陽子エネルギーの角度依存性を利用した反跳陽子カウンターテレスコープ型検出器（反跳陽子放出ラジエータ（ポリエチレン薄膜）／荷電粒子マイクロコリメータ／高分解能荷電粒子検出器の構成）の設計・試作、性能試験がなされてきたが、本研究では、この方式の問題点であった荷電粒子検出器部の S/N 比改善のため、ラジエータ部を検出器化し、荷電粒子検出器との同時計数をとる方式の有効性を検討した。この方式は、核融合科学研究所 長下部、笹尾等によって開発された高速中性子スペクトロメータ 'COTETRA'[3]（エネルギー補償型反跳陽子カウンターテレスコープ）の検出原理に反跳陽子コリメータを付加することで容易に実現できるので、図3に示すような'COTETRA'をベースにしたプロトタイプ検出器を試作した。ここで、 ΔE 検出器の機能を兼ねるラジエータ部及び反跳陽子 (E) 検出器は、ともにプラスチックシンチレータ (NE102A) を使用しており、これら各シンチレータに取り付けられた光電子増倍管出力の同時計数を取り、足し合わせることによって、反跳陽子エネルギースペクトルを得ることができる。検出効率の指向性は、 ΔE -E 検出器間に挿入された反跳陽子コリメータの幾何学的パラメータ d/r 比 (d : コリメータ長、 r : コリメータ直径) と反跳陽子のエネルギー選別により調整される。

2.2 基礎実験

中性子カメラ用の指向性中性子検出器の特性測定を例に、実験体系を図4に示す。原研 FNS の 0° ビームライン（回転ターゲット室）で発生した 14 MeV 中性子は、 0° ラインに対し 80° 方向の遮蔽壁を貫通する実験孔から、ほぼ 20ϕ の一様・平行ビーム状で引き出される。検出器系は、中性子ビーム軸と高さをできるだけ一致させ、検出器への中性子入射点を中心に回転できるように、遠隔操作可能な回転架台（位置決め誤差 $\pm 0.2^\circ$ ）上に設置した。また、測定中の中性子発生率は、核分裂電離箱の計数により $\sim 10\%$ の精度でモニターされる。

このような実験体系において、各々の試作検出器の中性子入射角度依存応答の測定を行った。ただし、多機能中性子束モニターでは、14 MeV 中性子が、直接、熱中性子検出器部に入射することを避けるため、中性子ビーム軸と検出器中心軸を 2cm ずらしてある。一方、中性子カメラ用指向性検出器では、反跳陽子コリメータの幾何学的パラメータである d/r 比が異なる 2 種類 ($d/r=5.8, 44$) の検出器仕様について、フォアグラウンド測定と、 ΔE -E 検出器間に 0.5mm Ta 板を挿入したバックグラウンド測定（両検出器を通過する反跳陽子を遮蔽し、偶然同時計数に基づくバックグラウンドノイズを評価）をセットで行った。検出器応答としての反跳陽子スペクトルは、フォアグラウンド成分からバックグラウンド成分を除くことにより求めた。

3. 結果と考察

3.1 核融合用多機能中性子束モニター

図5に、14 MeV 中性子ビームに対する検出器応答の測定結果を示す。（ここでは、検出器の球中心を原点に、中性子ビーム方向を x 軸、 x 軸の水平方向に直交する軸を y 軸、垂直方向に直交する軸を

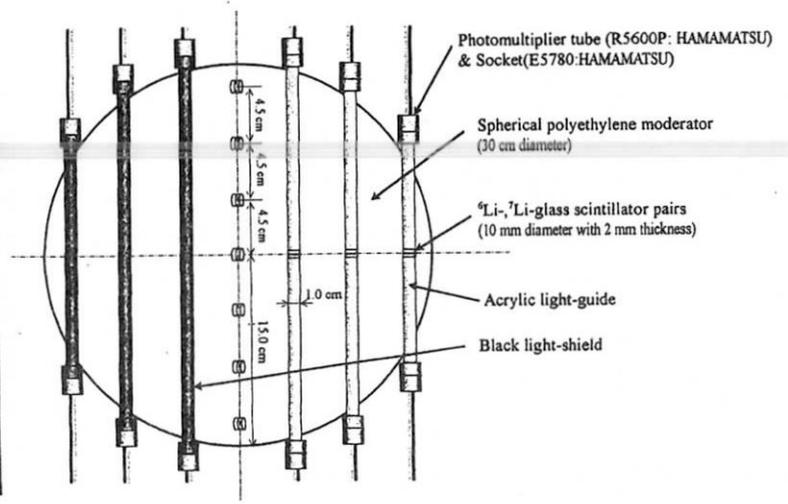
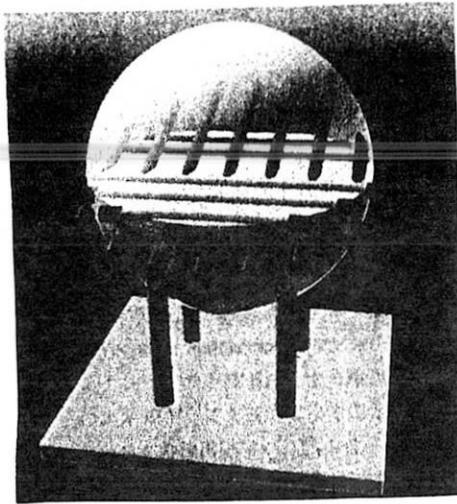


図1 多機能中性子束モニターの構成

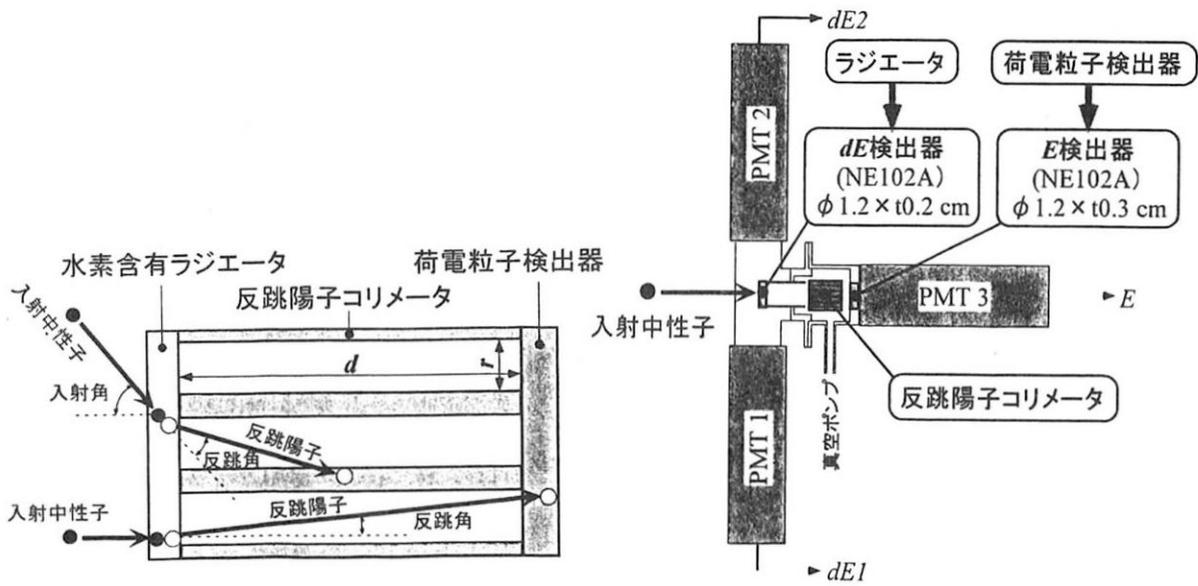


図2 反跳陽子カウンターテレスコープ型
指向性中性子検出器の原理

図3 'COTETRA'ベースの試作検出器

z軸としている。) x 軸方向の熱中性子束の空間分布プロファイルは、中性子ビームの入射位置によって、鋭敏に変化していることが分かる。なお、z 軸方向プロファイルが、y 軸方向のように左右対称とならないのは、中性子ビームが、検出器軸に対し、ちょうど 2cm 上方に入射しているためである。図 6 に、参考までに、本検出器の単色中性子(平行一様入射)に対する検出器応答(x 軸方向プロファイル)の実験結果(電子技術総合研究所の標準中性子場を利用)と中性子輸送モンテカルロ計算コード MCNP-4A による計算結果との比較を示すが、良い一致が得られた。従って、モンテカルロ計算をベースに本検出器の応答関数を整備すれば、測定データから低エネルギー散乱中性子を含む中性子スペクトルや 14MeV 中性子の入射方向の推定が可能と考えられる。ただし、減速材内での熱中性子検出に使われている Li-6/ Li-7 ガラスシンチレータ対自体に対する 14MeV 中性子応答を測定した結果、高エネルギー中性子に対しては、予想通り、Li-6/ Li-7 ガラスシンチレータ間の信号差し引き(中性子と γ 線の弁別)において、補正量(Li-7 の中性子核反応成分の寄与やシンチレータ対に対する中性子入射方向等)が必ずしも無視できないことも分かった。

3.2 中性子カメラ用指向性中性子検出器

試作検出器の 14MeV 中性子ビームに対する角度依存効率を測定した結果、当初の目論み通り、同時計数をとることによって S/N 比(反跳陽子計数とバックグラウンド計数の比)に改善がみられ、図 7 に示されるように、モンテカルロ計算とも比較的良い一致が得られた。しかしながら、計算をもとに、指向性に関する検出器形状の最適化を検討したところ、角度依存効率の半値幅(角度分解能) R_a について、中性子の検出器軸に対する平行入射(正面入射方式)では、検出器長さ/半径比 (d/r) = 3.0 で、 $R_a=24.5^\circ$ の限界に達することが分かった。そこで、角度分解能 R_a を向上させる手法として、検出効率の角度依存性が鋭敏となる中性子斜め入射を利

用する方式を検討したところ、図 8 に示されるように、 35° 入射の場合、検出効率は減少するものの、指向性が鋭くなることが実験的に確認された。計算による中性子入射角と検出器形状の最適化を図った結果、入射角 45° 近傍の中性子(反応力学から $\sim 7\text{MeV}$ の反跳陽子検出に相当)測定を行う場合、反跳陽子コリメータ形状比 $d/r=15$ で、到達角度分解能 $R_a=3.6^\circ$ まで向上する可能性のあることが示された。表 1 に、正面入射及び斜め入射両方式の設計検討結果をまとめる。

4. まとめ

本研究では、核融合中性子測定の高度化に繋がる多機能中性子束モニター及びコンパクト中性子カメラ用指向性中性子検出器の開発に関連して、DT 核反応プラズマ実験の計測ポート環境に酷似した原研 FNS14MeV 中性子ビーム場を活用することにより、試作検出器の基本性能の実験的検証を行うことができた。

多機能中性子束モニターについては、DT 中性子場において、中性子束(中性子発生率)の測定のみならず、中性子入射方向やエネルギースペクトル情報を同時に得られる可能性が示され、核融合実験装置周辺における中性子線量やその場較正精度の維持・確認に適した中性子発生量モニターとしての利用が期待できる。現在、本実験結果をもとに、ダイナミックレンジの確保とより高エネルギー側に拡張するために、本検出器仕様の見直し(熱中性子検出器や減速材材料の再検討)を進めているところである。

一方、中性子カメラ用の指向性中性子検出器については、反跳陽子コリメータ付きカウンターテレスコプの斜め入射方式によって指向性(角度分解能)を向上できることを実証し、検出器形状の最適設計案を提示した。従来のマルチチャンネルコリメータ方式の一般的な角度分解能($\sim 2.0^\circ$ 相当)には及ばないものの、占有空間を余り増やさずに中性子発生プロファイル情報を得ることのできる相補的

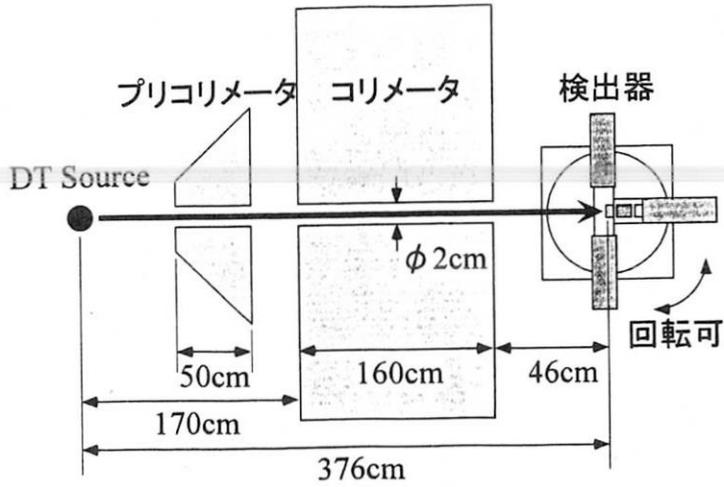


図4 原研 FNS 14MeV 中性子ビーム場における実験体系

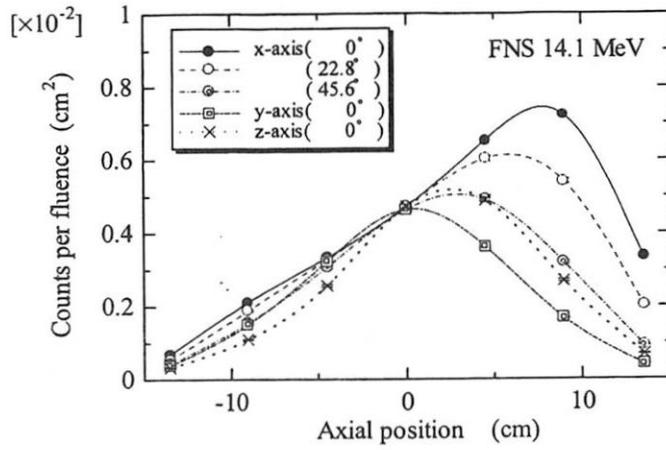


図5 多機能中性子束モニターの 14MeV 中性子ビームに対する検出器応答の角度依存性

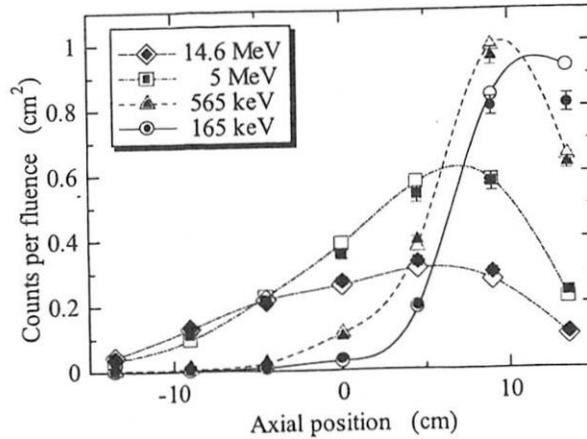


図6 多機能中性子束モニターの単色中性子に対する検出器応答の実験（黒塗り印）と計算（白抜き印）の比較

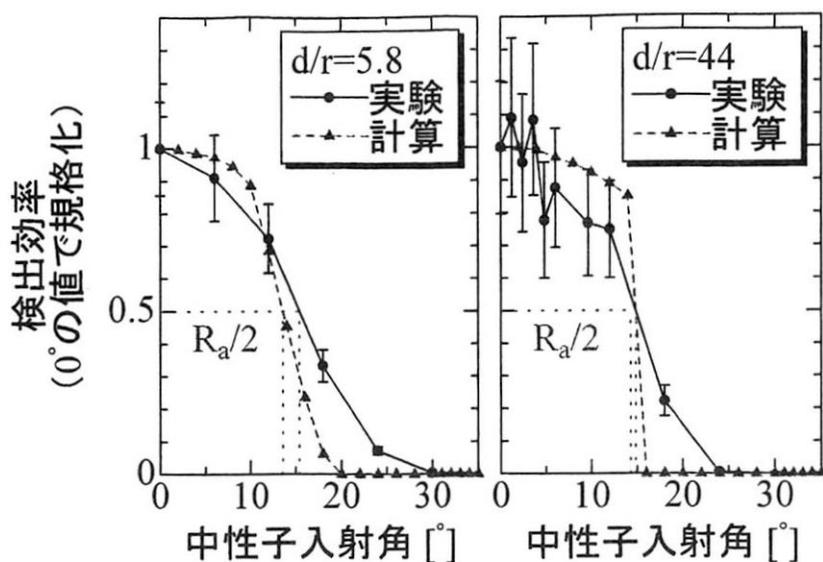


図7 反跳陽子カウンターテレスコープ型指向性中性子検出器の中性子入射角度依存効率の実験と計算の比較（正面入射、）

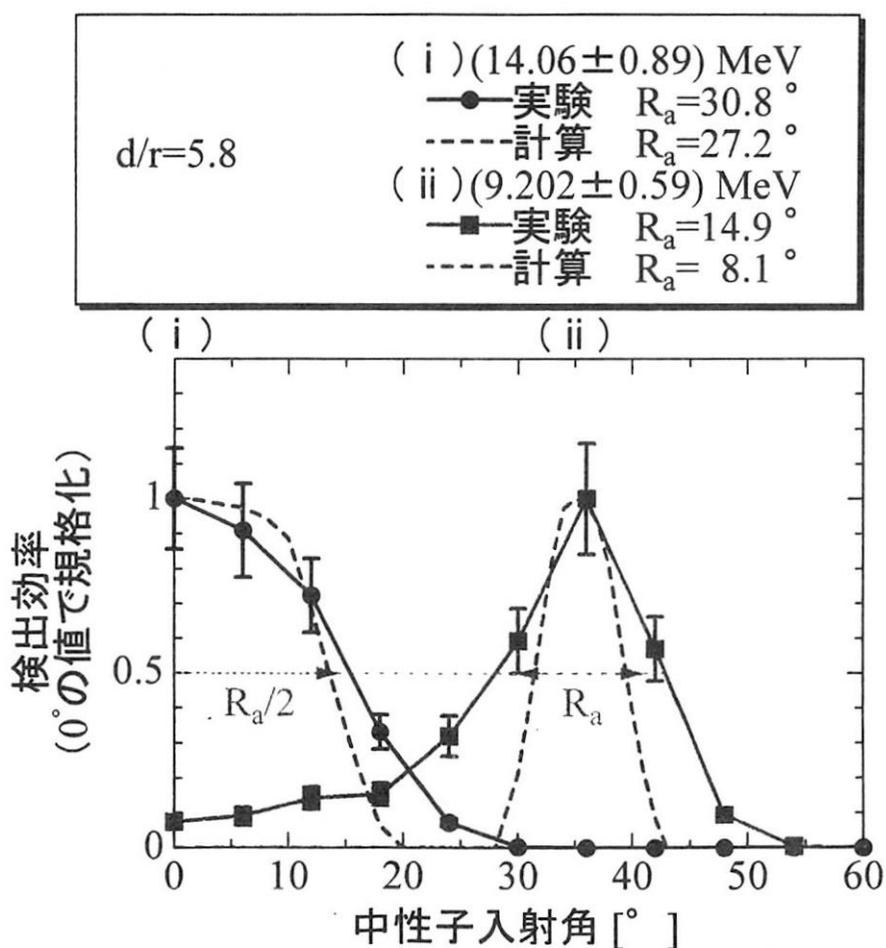


図8 反跳陽子カウンターテレスコープ型指向性中性子検出器の中性子入射角度依存効率の実験と計算の比較（斜め入射）

表1 反跳陽子カウンターテレスコープ型指向性中性子検出器の設計結果と予測性能

検出方式	反跳陽子検出	
反跳核の最大エネルギー [MeV]	14.06	
中性子入射方式	正面入射	斜め入射
検出効率最大の中性子入射角 [°]	0	45
反跳核積分エネルギー領域 [MeV]	14.06±0.89	7.03±0.45
<i>d/r</i> 比	3.0	15
検出器全長 [cm]	3.4	75.4
検出器直径 [cm]	1.0	5.0
角度分解能 R_a [°]	24.5	3.6
検出効率 [counts/(neutrons/cm ²)]	1.1×10^{-4}	1.9×10^{-5}

な中性子カメラ用検出器要素として有効と考えられる。現在、核融合実験炉 ITER 等のさらなる高中性子束場用に、反跳ヘリウム検出で同様の測定原理に基づく ⁴He-Xe ガスシンチレータ系指向性検出器の開発も進めており、今後、多チャンネル化に向けた具体的な中性子カメラの設計検討とシステム試作による性能検証を目指したい。

謝辞

本研究を遂行するにあたって、高速中性子スペクトロメータ 'COTETRA' システム一式の借用および使用法のご教示に多大なご尽力をいただきました核融合科学研究所 笹尾真実子 博士および長壁正樹博士に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] S. Yamaguchi, et al., Nucl. Instrum. Meth., A422 (1998) 600-603.
- [2] J. Kaneko, et al., Nucl. Instrum. Meth., A385 (1997) 157-160.
- [3] M. Osakabe, et al., Rev. Sci. Instrum., 65 (1994) 1636-1640.

成果の公表

1. 飯塚慎一、河原林順、瓜谷章、井口哲夫：「高速中性子発生プロファイル計測用指向性検出器の開発」日本原子力学会中部支部 第 30 回研究発表会

R28 (1998)

2. 山口 忍、牧原康裕、瓜谷 章、河原林 順、井口哲夫、森千鶴夫、豊川弘之、武田直人、工藤勝久、佐藤 理、岩井 敏：「宇宙船環境に適した高機能中性子モニタの開発」、第 46 回応用物理学関係連合講演会、30a-G-11 (1999)
3. 牧原康裕、瓜谷 章、井口哲夫、河原林 順、森千鶴夫、豊川弘之、武田直人、工藤勝久、佐藤 理、高木俊治、岩井 敏：「宇宙船搭載用インテリジェント中性子モニターの開発」、日本原子力学会 1999 年秋の大会、A40 (1999).
4. 飯塚慎一、河原林順、瓜谷章、井口哲夫：「指向性検出器を用いた核融合中性子発生プロファイル計測系の設計検討」プラズマ・核融合学会第 16 回年会、26pC2p (1999)
5. T. Iguchi, S. Iizuka, J. Kawarabayashi and A. Uritani, 'Development of Directional Neutron Detector for Compact Fast Neutron Camera', submitted to 2000 IEEE Nucl. Sci. Symp. Lyon, France, October 15-20, 2000, IEEE716.
6. T. Iguchi, S. Iizuka, J. Kawarabayashi and A. Uritani, 'Conceptual Design of Compact Neutron Camera with Directional Neutron Detector for Nuclear Fusion Experiments', submitted to 14th Topical Meeting on the Technology of Fusion Energy, Park City, USA, October 15-19, 2000, PT3.P.2.

① 研究の目的と意義

磁場閉じ込め核融合炉の実現のためには、異常輸送の解明は最も重要な研究課題の1つである。異常輸送は、プラズマの密度、電場の揺らぎの間に位相差があることで生じ(静電揺動による輸送)、実験的に密度減衰長から導かれる小半径方向の粒子束とおおむね一致する。揺らぎが生ずる原因は、プラズマが微視的スケールで非線形的な相互作用に基づく乱流状態を引き起こしているためと考えられている。近年の成果ではおよそ10~100kHzの周波数帯で、密度及び電場揺動のパワースペクトルが周波数の-1乗に比例するという冪乗則に従う領域が異常輸送に関与している可能性が指摘されている¹。どのような周波数の揺動が輸送に寄与するか、高閉じ込めモードではどの周波数帯で揺動の抑制がおこっているかを調べることは、輸送の解明に繋がり核融合炉の実現に貢献する。この研究で静電プローブを用いて密度と電場揺動を計測するのは、そのような目的に基づくものである。

② その研究をどのように行ったか

局所的な揺動、特に密度揺動と電場揺動を同時に測定するには静電プローブが有用である。しかし、静電プローブは高温高密度のプラズマ中では

破損し、プラズマにも悪影響を与えるという欠点がある。プローブを高速で駆動してプローブをプラズマに挿入している時間を減らせばその欠点を軽減でき、かつプローブ挿入中にプラズマが変化しないとすれば電子温度、密度、空間電位の空間分布及びその揺動を測定できる。そのようにしてスクレイプオフ、セパトリックス、プラズマ内部の各領域でLモードとHモードそれぞれの電子温度、密度、空間電位分布とその揺動の計測が同一ショットにおいて可能になる。

その目的のため、圧縮空気ですべてのプローブを高速駆動するシステム(以下レシプロカルプローブ)を設計・製作し、高性能トカマク試験装置JFT-2Mに新たに設置した。このプローブは4つの電極を搭載し、トリプルプローブ法²によって揺動計測ができる。図1に高速駆動の原理を示す。圧縮空気を電磁弁によって制御し、トリガーにはTTL信号を用いる。トリプルプローブ法による電子温度、密度、空間電位計測回路図を図2に示す。この回路を用いて、プローブが正しく機能するかを試験するための初期実験を行った。現段階では、揺動計測はまだ行っていない(結果参照)。

③ どのような結果を得たか

実験は、トリプルプローブ法においてダブルブ

ローブの役割を担う2つの電極間の電位を掃引した場合としなかった場合について行った。

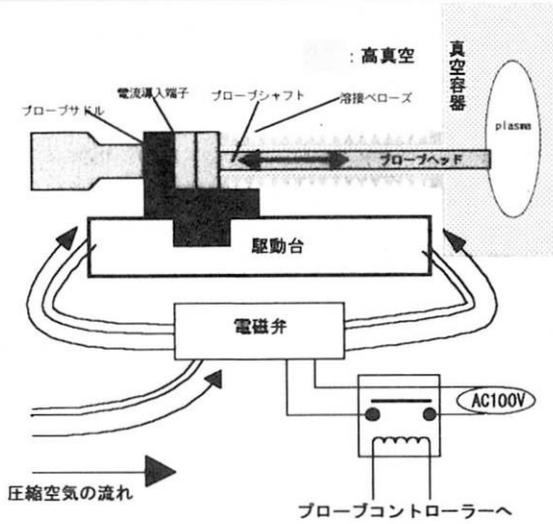


図1 レシプロカルプローブの駆動機構

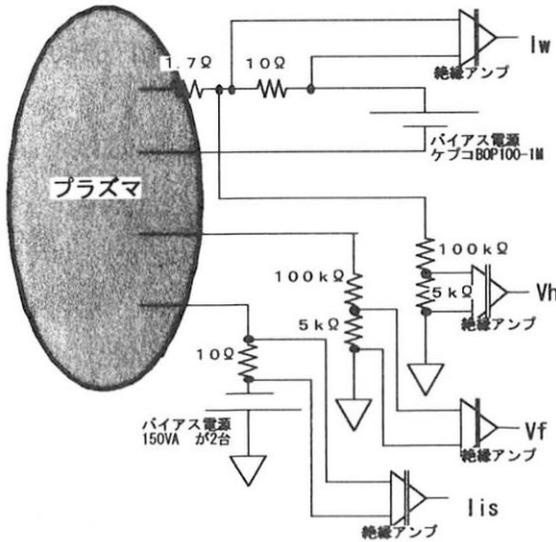


図2 測定回路図

まず、掃引した場合の結果を説明する。掃引電圧が0[V]になる時において、同一磁気面で電位が一定であるとする2つの電極間には電流が流れない。ところが実際には電流が流れたことから、磁気面上でかつ磁力線に垂直方向（主としてポロイダル方向）に電場が存在していることが示唆された。そして、その電場が一様（内挿法で求めた）

であると仮定して電子温度、電子密度、空間電位のプラズマ小半径方向の分布を求めた。また、電圧を掃引することによって得られたダブルプローブの電流電圧特性曲線から電子温度、密度、空間電位を求めた。両者の電子温度は2倍程度異なる結果が得られた。図3に得られた電子温度、密度、空間電位の分布を示す。プローブが最もプラズマに近づいた位置（図の位置では13cm）では、プローブはセパトリックスより59mm外側にある。この空間分布から密度スクレイプオフ長 λ_n を算出し、そこから粒子束 $\Gamma_{\perp} = D_{\perp} n_0 / \lambda_n$ を求め、 $\lambda_n \sim 3.3$ cm、 $\Gamma_{\perp} \sim 3 \times 10^{20} \text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ の値を得た。一方、ポロイダル電場によって生じる粒子束 $\Gamma_{ExB} = n_0 |\vec{E}_{poloidal} \times \vec{B}| / B^2$ を評価したところ、約 $3 \sim 5 \times 10^{20} \text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ となった。この2つの粒子束の値はほぼ同程度であり、電場による粒子束が大きな寄与をもっていることを示した。

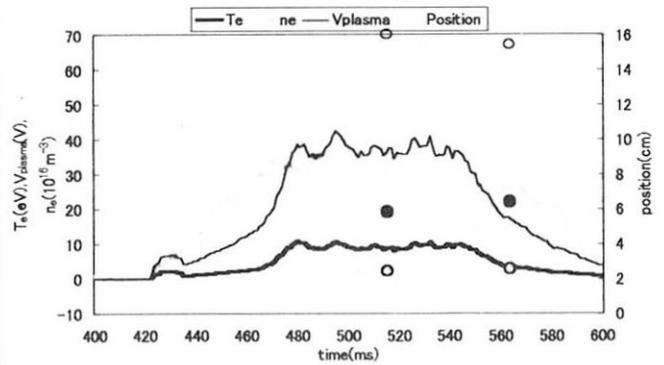


図3 求められた電子温度、密度、空間電位

実線が電場の一様性を仮定して求められたパラメーター、点は掃引電圧から求められたパラメーター（黒の塗りつぶしは電子温度、灰色の塗りつぶしは電子密度、白抜きは空間電位）、灰色の細線はプローブのはじめの位置からの移動距離

次に掃引しなかった場合の結果について述べる。このときは前述したポロイダル電場の存在によってトリプルプローブ法による電子温度計測ができなかった。この場合の実験データからは、セパトリックス近傍（3mm程度外側）においてもポロイダル電場が前述した場合と同じ方向に且つ同じ程度の大きさ（1kV/m程度）で存在していることが示された（但し、掃引した場合はリミター放電、

掃引しない場合は上シングルヌル配位の放電と、異なるプラズマであった。トロイダル磁場とプラズマ電流方向は両放電とも同じである。

④ その結果に対する評価

今回の実験では、浮遊電位が電極の位置によって異なる為にトリプルプローブ法によって電子温度を求めることができなかった。ダブルプローブ間のバイアス電位を掃引した場合でもポロイダル電場の一様性を仮定することで算出した電子温度と、掃引電圧と電流の特性曲線の傾きから求められた電子温度は異なる値を示した。今回の実験で求められた電子温度は、以前 JFT-2M で計測した値と同程度であるⁱⁱⁱ。

以上の結果から、トリプルプローブ法に基づいて正しく電子温度、密度、空間電位を計測するためには、各電極間におけるイオン飽和電流や浮遊電位の差を求めて補正を行わなければならない事がわかった。

⑤ 今後の方針（継続希望）

電極間に浮遊電位の差があるために、そのままではトリプルプローブ計測が出来ない。それを打開するために、3つの方法が考えられる。

I 前述のように各電極間の浮遊電位を求めてトリプルプローブ法によるデータに補正を行う。

欠点：ショットごとの再現性を考慮しなければならない。また異なるショットのデータを用いる事は、レシプロカルプローブの利点が損なわれる。

II 2つの電極は浮遊電位のポロイダル方向の差を測るために用い、1つはイオン飽和電流計測用に、最後の1つは電圧を掃引させて電子温度を求める。掃引周波数は 400kHz 程度にして揺動をはかれるようにする。

欠点：ディジタイザーではデータを取得できず、よりサンプルレートが高いディジタイザーかデジタルオシロスコープが必要。測定可能な揺動の周波数には限度がある。空間的一様性を2つの電極によって補正するので必ずしも完全ではない。

III 4つの電極全てでシングルプローブ計測を行う。掃引速度を 400kHz 程度にして揺動を計測可能にする。

欠点：現在所持しているディジタイザーではデータを取得できず、よりサンプルレートが高いディジタイザーかデジタルオシロスコープが必要。また、掃引電圧の大きさと周波数に限界があるので、測定できる揺動の周波数には限度があり、イオン飽和電流の計測は困難。

揺動には空間的な構造と時間的な構造があり、空間的な揺動を知るためには異なる電極の揺動に位相差があるかを調べなければならない。そのためには各電極をバラバラに用いるIIIの方法が優れている。しかし負にバイアスできる電圧に制限があるので、イオン飽和電流の計測が困難である(およそ150V程度バイアスする必要がある)。そこで3の方法で1つの電極をイオン飽和電流用に用いる方法が良いと思われる。この時は、イオン飽和電流には電極の違いによる相違がないことが前提となっている。また、プラズマが回転している場合には観測される揺動の周波数にドップラー効果によるずれが生じる。よってプラズマの回転速度を荷電交換再結合分光法やマッハプローブ法などによって計測して初めて正しい周波数が得られる。

以上のような方法によってプラズマの揺動を計測することが出来る。プローブ自体の設置及び初期実験は完了したので、これから前述の方針に従って研究を行っていく予定である。

ⁱ B. A. Carreras, et al., Phys. Plasmas, **6**, 4615-4621 (1999)

ⁱⁱ S-L. Chen and T. Sekiguchi, J. Appl. Phys., **36** 2363 (1965)

ⁱⁱⁱ S. Ohdachi, et al., Plasma Phys. Control. Fusion, **36** A201-A206 (1994)

静電プローブによるイオンのエネルギー分布関数の検討

Study of an Electrostatic Probe for Ion Energy Distribution Function

津島 晴 (横浜国立大学工学部)

Akira Tsushima (Faculty of Engineering, Yokohama National University)

上原和也 (日本原子力研究所)

Kazuya Uehara (Japan Atomic Energy Research Institute)

1. 研究の目的と意義

今までになされている多くの実験によって得られたトカマク・プラズマの相似則から、熱核融合の炉心プラズマを実現するために閉じ込め時間の長いプラズマ・モードの実現が重要であると考えられている。したがって、閉じ込め時間が従来のLモードよりも約2倍長いHモードの発見は非常に注目を集め、このモードを実現するために固体壁と接する周辺プラズマの制御が重要であることが分かった。これがトカマクの周辺プラズマ研究の契機になり、その結果、多くのプラズマ・モードの発見につながった[T. Wagner and U. Stroth, Plasma Phys. Contr. Fusion 35(1993) 1321]が、トカマクの周辺プラズマとコア・プラズマの関係に十分な理解が得られていない。したがって、周辺プラズマの測定は重要である。

この周辺プラズマの測定にプローブ測定が有力な方法であると考えられるが、今までイオンについての測定は困難が多く、あまり試みられていない[C. F. Matthews, Plasma Phys. Contr. Fusion 36 (1994) 1595]。本研究では、イオンの情報が重要であるとの認識に立ち、静電プローブの一種であるイオン感度プローブ[I. Katsumata and M. Okazaki: J

pn. J. Appl. Phys. 6(1967)123]によってエネルギー分布を得る方法について数値計算を中心に検討を行った。

2. イオン感度プローブ

イオン感度プローブの概略図を図1に示す。イオンを捕集する電極(イオンコレクター)の面は磁場に沿っていて、そこに電子が流入することを妨げる電極(電子ガード)に覆われている。このために磁場の存在による旋回運動の直径が h よりも大きいイオンのみがイオンコレクターに到達することができる。通常、イオンコレクターと電子ガードは同電位にし、この電位とイオンコレクターに流れる電流からイオン温度を評価する。しかし、ここではこの電位を変化させずに、イオンコレクターの深さ h を変えイオンコレクターに流れる電流との関係を調べる。これは、トカマク周辺プラズマではイオン温度が電子温度よりも高くイオンの軌道があまり影響を受けないように二つの電極の電位を保つことが出来ることと電位の基準となる空間電位を静電プローブで得ることが出来ないことによる処置である。また、以下で検討するイオン感度プローブの大きさは、 $r_1 = 2 \text{ mm}$ 、 $r_2 = 3.5 \text{ mm}$ 、 $r_3 = 5 \text{ mm}$ 、

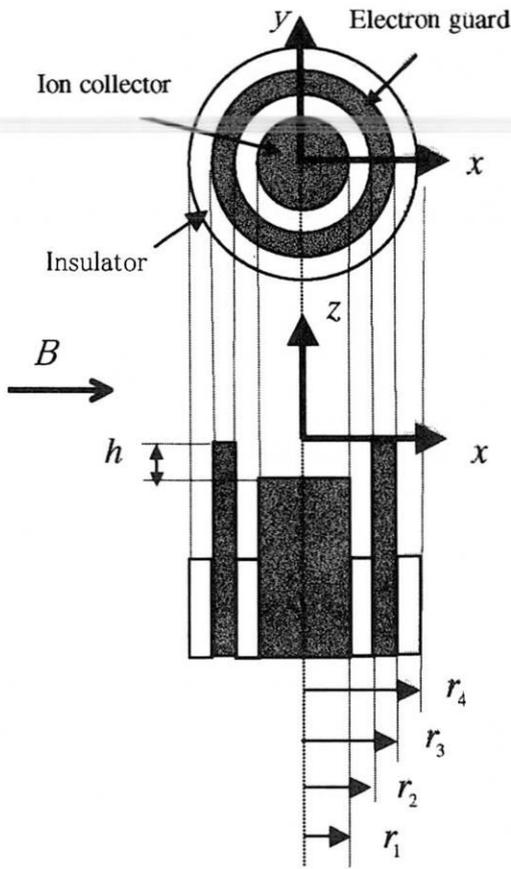


図1 イオン感度プローブ概略図

$r_4 = 7.5 \text{ mm}$ である。

3. 計算モデル

イオンコレクターに流れる電流 $I_{collector}$ を計算するために、点 (x_0, y_0, z_0) から出発したイオンがイオンコレクターに到達するかどうかを判定する必要がある。これは回旋運動の位相 θ にも依存するので、例えば、イオンコレクターに到達する確率は、

$$p(y_0, z_0, u_{\parallel}, u_{\perp}, h, B) = (\theta_2 - \theta_1) / 2\pi \quad (1)$$

と表すことができる。ここで、 u_{\parallel} および u_{\perp} は磁場に対して平行な成分の速度および垂直な成分の速度、 B は磁場強度であり、旋

回運動の位相が $\theta_1 < \theta < \theta_2$ であるイオンがイオンコレクターに当たるものと仮定している。また、プラズマ電位に対する二つの電極の間にある空間の電位 $\Delta\phi$ にもこの確率は依存するが、ここでは、 $\Delta\phi = 0$ の場合についてのみ考える。これより、イオンのイオンコレクターに到達する断面積が、

$$S(u_{\parallel}, u_{\perp}, h, B) = \iint p(y_0, z_0, u_{\parallel}, u_{\perp}, h, B) dy_0 dz_0 \quad (2)$$

と表すことができるので、イオンコレクターに流れる電流は、

$$I_{collector}(h, B) = 2\pi ne \iint u_{\parallel} u_{\perp} f(u_{\parallel}, u_{\perp}) S(u_{\parallel}, u_{\perp}, h, B) du_{\parallel} du_{\perp} \quad (3)$$

と表すことができる。ここで、 $f(u_{\parallel}, u_{\perp})$ は速度分布関数であり、積分の前の因子2は磁力線に沿って両側から入射するイオンがあることによっている。

4. 計算結果

最初に、イオンコレクターの捕集効率を表す断面積 $S(E_{\parallel}, E_{\perp}, h, B = 1.17T)$ を図2に等高線として表す。ここでは、速度 u_{\parallel} と u_{\perp} の代わりにエネルギー E_{\parallel} と E_{\perp} が用いられているが、 $E_{\parallel} = mu_{\parallel}^2/2$ と $E_{\perp} = mu_{\perp}^2/2$ の関係があることを仮定している。ただし、イオンは水素イオンで $m \approx 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ である。また、図2では、 $h = 1, 2, 3, 4 \text{ mm}$ の場合についての断面積 (単位は、 mm^2) を、それぞれ (a) (b) (c) (d) に示している。イオンがイ

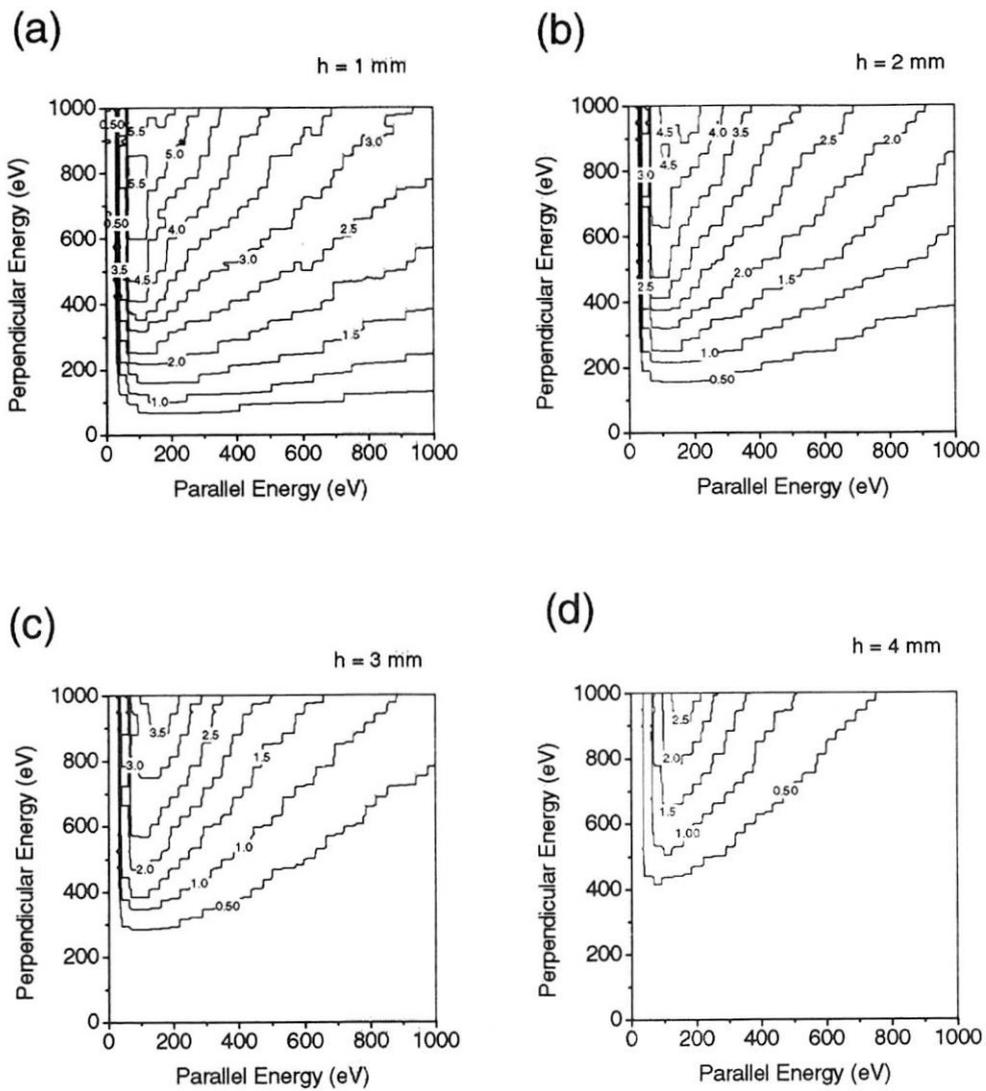


図2 断面積 $S(E_{\parallel}, E_{\perp}, h, B = 1.17T)$ の等高線図

オンコレクターに到達する ($S \neq 0$) ためには、イオンが電子ガードを超える必要があり、

$$E_{\perp} > \frac{1}{2} m \left(\frac{h}{2} \omega_c \right)^2 \quad (4)$$

であることが必要である。ここで、 ω_c はイオンのサイクロトロン周波数 (eB/m) である。 $h=1, 2, 3, 4$ mm について、それぞれ $E_{\perp} > 16, 62, 140, 250$ eV となる。また、イオンが $d = r_3 - r_1$ の間にある外側の絶縁物や電子ガードを越えてオンコレクターに到達するためには、

$$E_{\parallel} > \frac{1}{2} m \left(d \frac{\omega_c}{2\pi} \right)^2 \quad (5)$$

である必要がある。したがって、 $d = 3$ mm であるので、 $E_{\parallel} > 15$ eV となる。したがって、図2ではいずれの場合も $E_{\parallel} < 15$ eV では $S = 0$ となっている。そして、 $15 < E_{\parallel} < 50$ eV の領域で S の等高線が混んでいる。

このように得られた断面積 S をもとに、(3)式からオンコレクターの電流 $I_{collector}$ と h の関係を求めたことができる。イオンの速度分布関数として等方的なマックスウェル分布を仮定して計算した結果を図3に示す。ここで、 $\rho^2 = mk_B T_i / (eB)^2$ であるので、規格化した深さの2乗になっている、実線は

$$I_{collector} \propto T_i^{1.5} \exp\left(-0.22 \frac{h^2}{\rho^2}\right) \quad (6)$$

なる関係を表している。したがって、 $I_{collector}$ とオンコレクターの深さの2乗と関係調べることによってイオン温度 T_i を求めることが出来る。また、この関係からのずれから高エネルギーイオンの存在の有無が分かる。

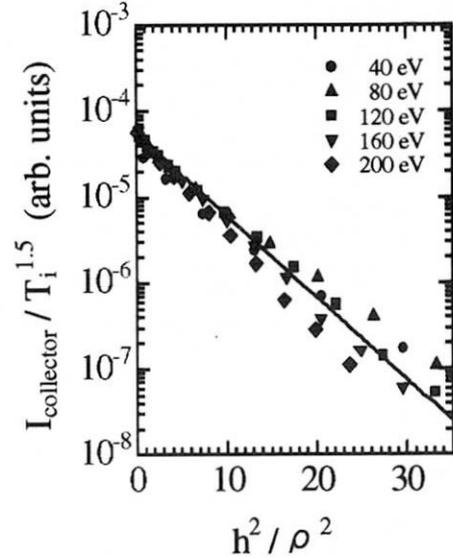


図3 $I_{collector}$ と h 関係

5. まとめ

以上の計算からトカマク装置 JFT-2M の周辺プラズマの測定にイオン感度プローブが有効であることが確認できた。すでに、計算をもとにイオン感度プローブを製作し測定を開始している。まだ、予備的な結果を得ている段階であるが、今後、多くの測定を行うことによって、周辺プラズマの測定からトカマクプラズマの閉じ込め改善に貢献することが期待できる。

プロジェクト共同研究
(放射線高度利用)

プロジェクト共同研究(放射線高度利用)

総括責任者 河出 清(名古屋大学大学院工学研究科)

放射線高度利用研究は、材料・バイオ研究を主目的とした原研高崎研究所のイオン照射施設(TIARA)を用いて、大学と原研の研究者が相互啓発しながら対等の立場で共同で行うものである。平成 11 年度は平成 9 年度から始まった第 3 期の最終年である。

第 3 期は 4 つの分類テーマ、「中性子及び荷電粒子の核反応による二次粒子生成の研究」、「核融合炉材料照射損傷に対する核変換生成物の影響に関する研究」、「オンライン同位体分離器を用いた核分光・核物性研究」および「ポジトロン放出核種を用いた植物の生体機能解明」のもとに、合計 16 件の分担研究が行われた。

第 3 期の主な研究成果の幾つかについて述べる。「ポジトロン放出核種を用いた植物の生体機能解明」は、これまで不明であった植物が吸収した無機元素や有機化合物の、分単位の移行速度や分布が可視的にわかるポジトロンイメージング装置 (PETIS) を駆使して、世界に先駆けて成果を出し世界の注目を集めた。そのインパクトの大きさは Journal of Experimental Botany (1999) の表紙を飾ったことからもうかがえる。これらの成果はポジトロン標識化合物の製造技術と植物体内における移行や代謝に関する計測法の確立に支えられているところが多い。今回の成果により、最終的には農業技術の発展に貢献することを目指した、次期プロジェクト共同研究への展望が出てきた。今後日本で芽を出したこの優位に立つ研究を更に発展させるには、十分なマシンタイムの割当て、視野の広いカメラの製作、PETIS の増設、 ^{11}C , ^{13}N , ^{15}O の供給のための専用小型サイクロトロン設置など実験環境の整備が強く求められる。

3 台の静電加速器によるトリプルビームを用いた「核融合炉材料照射損傷に対する核変換生成物の影響に関する研究」では、中性子重照射環境下に共通な高い弾き出し損傷量と核変換生成物の多量生成 (特にヘリウムと水素) の同時効果を初めて明らかにした。世界に大きな反響を呼ぶと同時にトリプルビーム照射試験の有効性を明らかにした。SiC 複合材料についてははっきりとした方向を出せる段階までには至らなかったが、バナジウム合金については中性子照射試験の次段階の研究課題を明確に示すことができた。ただ、実験遂行上の課題としては限られたマシンタイムを有効に使うための試料ホルダーとチャンバの改良を実施し、研究の効率化を計ることが急務である。

陽子ビームと世界でもここでしか実験の出来ない 40~90MeV エネルギー領域の準単色中性子源を用いた「中性子及び荷電粒子の核反応による二次粒子生成

の研究」では、エネルギー・角度の2重微分断面積データを取得し、十分なマシンタイムさえあれば、世界に貢献できるデータベースの構築が出来ることを実証した。1期前のプロジェクト共同研究で得た遮蔽実験データは貴重なデータとして広く知られ、計算モデルの検証に世界中で用いられている。原子力学会論文賞も受賞した。独自アイデアに基き準単色中性子源を開発し、成果をこれから出そうと一層の展開を目指した今期にかける参加メンバーの期待は大きかった。しかし、配分されたマシンタイムが半分以下という状況下では、どのグループにも悔いの残る結果となった。成果を要求するのであれば、その成果を上げるにはどれくらいのマシンタイムが必要かを的確に判断し割当てだけの見識が欲しい。

「オンライン同位体分離器を用いた核分光・核物性研究」では、質量数120～130の中性子欠損核質量のデータを初めて取得できた。メスバウア分光ではアイソマーシフトの元素依存性を明示できた。現在のTIARA-ISOLは標準的な整備が行われてきたので、マシンタイムがあれば着実な成果を得られる段階に来ている。今後の飛躍的な展開には、加速ビームの開発、画期的な検出器の開発あるいは新応用分野への展開により可能であり、既に今後に向けた幾つかの試みもなされている。

第4期のプロジェクト研究は、マイクロPIXE装置を用いた新規テーマ「大気マイクロPIXE分析システムの開発」と、第3期の成果を更に発展させたテーマの「劣化環境下における植物の養分吸収機構の研究」、「材料照射損傷に対する核変換生成物の影響に関する研究」および「陽子加速器施設における放射線安全性に関する研究」という4つの分類テーマのもとに進行中である。省庁統合や大学の独立法人化を間近に控え、大学と原研を中核とした新たな共同研究構築のために現在検討が進められている。これに伴って、研究や人材育成の面で成果をあげてきたプロジェクト共同研究は、第4期でもってひとまず完了の予定である。

バックエンド化学研究を含めた第1期から第3期までのこれまでのプロジェクト共同研究の詳細については、1999年10月号の原子力学会誌の特集「大学・原研プロジェクト共同研究—成果と展望—」にまとめられている。

中性子入射による体系内粒子束分布の測定

Measurement of Neutron Distribution in Various Systems Irradiated by Several Tenth MeV Quasi-Monoenergetic Neutrons

多田徳広¹, 中根佳弘², 岩崎智彦¹, 田部井高志¹, 名内泰志¹, 原田康典², 中村尚司¹, 坂本幸夫³

¹東北大学工学部量子エネルギー工学科, ²日本原子力研究所 中性子科学研究センター,

³日本原子力研究所 保健物理部

N. Tada¹, Y. Nakane², T. Iwasaki¹, T. Tabei¹, Y. Nauchi¹, Y. Harada², T. Nakamura¹ and Y. Sakamoto³

¹ Department of Quantum Science and Energy Engineering, Tohoku University

² Center for Neutron Science, Japan Atomic Energy Research Institute

³ Department of Health Physics, Japan Atomic Energy Research Institute

1. 研究の目的

GeV 級高エネルギー領域の陽子加速器を利用した様々な研究では入射陽子とターゲット核との間に生じる核破砕反応過程から数十 MeV の中性子が多く発生するため、これらの研究及び放射線安全設計においては数十 MeV のエネルギー領域での粒子挙動を解析するコードが必要となる。しかしながら、計算手法の検証に適した中高エネルギー中性子入射による測定実験は少なく、実験値を用いた計算コードの検証はあまり行われていない。

そこで、消滅処理の設計等に用いられている高エネルギー輸送計算モンテカルロコード NMTC/JAERI の数十 MeV 領域における精度を検討するために、Li から Pb までの広い質量数範囲の物質を用いて実験値を取得し、計算との比較を行った。過去の実験を含めて Polyethylene, Li, C, Al, Fe,

Cu, Pb の体系に TIARA の 65MeV 準単色中性子を入射させ、体系内に設置した ²³⁸U 核分裂計数管より体系内核分裂反応率分布の測定を行ってきた¹⁾²⁾ (核分裂反応率分布測定)。それに対して NMTC/JAERI を用いた実験解析を実施し、実験値と計算値を比較から、質量数の異なる核種に対するコードの精度の検討を行った。

また、中高エネルギー中性子に対する線量評価手法を確立するため、TIARA の数 10MeV 準単色中性子発生装置を用い、40 及び 65MeV 準単色中性子がプラスチック平板ファントムに入射した際のファントム内における吸収線量分布の2種類の人体組織等価型検出器による測定 (ファントム実験) とともに、粒子輸送計算コードによる解析計算との比較を行って、線量評価手法における吸収線量計算の精度を評価した。

表 1. サンプルブロックの寸法

サンプル名	高さ×幅×厚さ (cm)	使用個 (個)	測定点(体系深さ) (cm)	備考
Li	20 × 20 × 10	8	0, 20, 40, 60	ステンレスの被覆材(厚さ1mm)
Polyethylene	120 × 120 × 10	7	0, 30, 40, 70	大型体系
C	20 × 30 × 10	5	0, 10, 20, 30, 40	黒鉛
Al	15 × 15 × 7.5	3	0, 15, 30, 45	
Fe	15 × 15 × 8.0	8	0, 8, 16, 32	
Cu	15 × 15 × 7.5	6	0, 7.5, 15, 22.5	
Pb	15 × 15 × 7.5	8	0, 7.5, 15, 22.5, 30, 45	

TIARA 単色中性子発生装置, 加速器遮蔽

2. 実験

2つの実験は日本原子力研究所高崎研究所イオン照射施設(TIARA)第3軽イオン室において行った。

核分裂反応率分布測定为例として中性子源を含む小型鉄実験体系を図1に示す。実験では67MeVの陽子をリチウムターゲットに入射入射させ、 ${}^7\text{Li}(p,n)$ 反応より発生する65MeV準単色中性子を中性子源として用いる。各体系についてのサンプルブロックの寸法を表1に示す。各ブロックはブロック中心がビーム軸と一致するように設置し、また検出器を挿入するためにブロック間には約2cmの隙間を設けた。なお実験で使用した検出器は ${}^{238}\text{U}$ 核分裂計数管(直径6.4mm、長さ24.8mm)である。

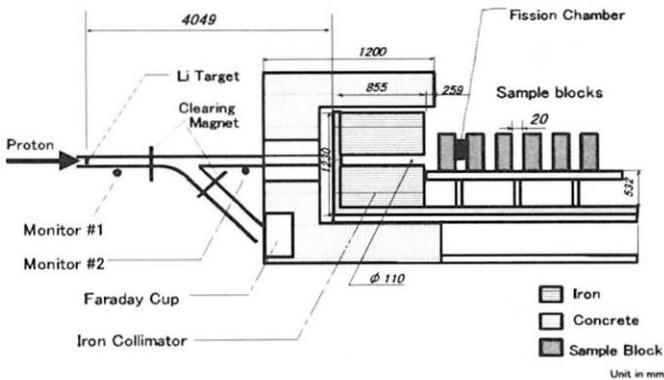


図1 TIARAにおける実験体系図

ファントム実験では、Liターゲットから後方558cmに設置した一辺30cmの立方体アクリル樹脂製ファントムに40及び65MeV準単色中性子を入射させ、ファントムの表面及びファントム内のビーム軸上における吸収線量及び線量のlineal energy分布(y分布)を人体組織等価型比例計数管(TEPC)[Far West Technology社製LET-1/2、外径約2cm]を用いて測定した。また65MeV準単色中性子線源においては、中性子とガンマ線の両方の寄与を含む吸収線量を測定できる人体組織等価型電離箱(TEIC)[Far West Technology社製IC-17、外径約2.3cm]を用いた線量分布測定も行った。

3. 解析

核分裂反応率分布測定のNMTC/JAERIとMCNP-4Aによる解析では、核分裂計数管挿入位置での中性子スペクトルを求め、これに ${}^{238}\text{U}$ 核分裂断面積を掛け合わせるにより、体系内の ${}^{238}\text{U}$ 核分裂反応率分布の解析値を求めた。その結果を図2に示す。なお核分裂断面積は20MeV以上に関してはLisowskiのデータを、20MeV以下に関してはJENDL3.2のデータを使用した。

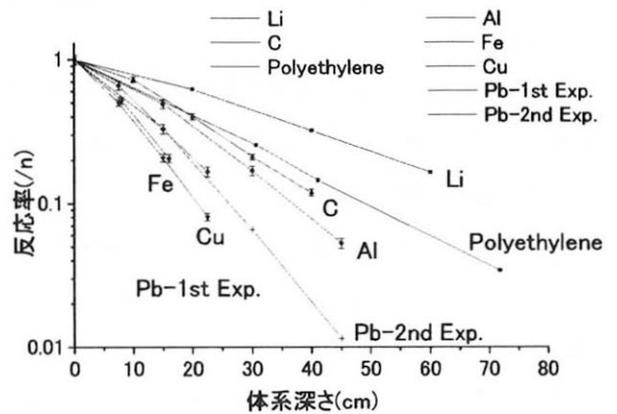


図2 核分裂率分布

また、ファントム実験の解析では、15MeV以上の中性子に対しては、HETC-3STEPコード³⁾を用いて2次粒子の輸送計算から検出器に付与されるエネルギーを計算し、吸収線量を得た。一方、15MeV以下の中性子に対しては、MORSE-CGコード⁴⁾にJENDL-3.1⁵⁾を群化处理した100群の断面積を用いてファントム中での中性子フルエンスを計算し、これに中性子Kerma係数乗じて吸収線量を得た。この計算手法を基準とし、更にこれと比較するために、15MeV以上の中性子を含む全てのエネルギーの中性子に対して、MORSE-CGコード及びDLC-119/HILO86断面積ライブラリ⁶⁾による中性子フルエンス計算結果と中性子Kerma係数から吸収線量を求める手法による吸収線量計算も行い、実験値との比較を行った。

4. 結果及び考察

体系内 ^{238}U 核分裂反応率分布の実験値を図2, 解析値と実験値の比を図3に示す. また, 高エネルギー領域において入射粒子と標的核の反応は核子・核子反応が主であることを考慮し, 質量数の異なる核種の比較を行うために横軸を遮蔽体厚さから単位面積あたりに含まれる核子数(核子数深さ)に変換したC/Eを図4に示す. 図3を見る限り, 物質よってのC/Eのばらつきに規則性は見られない. 図4を見ると Polyethylene のC/Eが最も悪く, CからCuまではほぼ同じC/Eを示し, 最も重い鉛のC/Eは体系が浅いところでは1に近い値を示し, 体系が深くなるとC/Eが悪化していることがわかる. また, Liは Polyethylene と同程度にC/Eが悪い事がわかる. 以上のことから現在の NMTC/JAERI の解析精度は重い核種では体系浅部において精度が良く, 体系深部において精度が悪化し, また, 軽核種になるほど精度が悪化することがわかる.

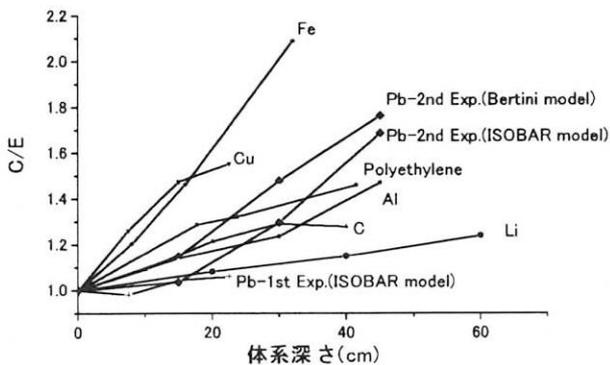


図3 C/E (体系深さ)

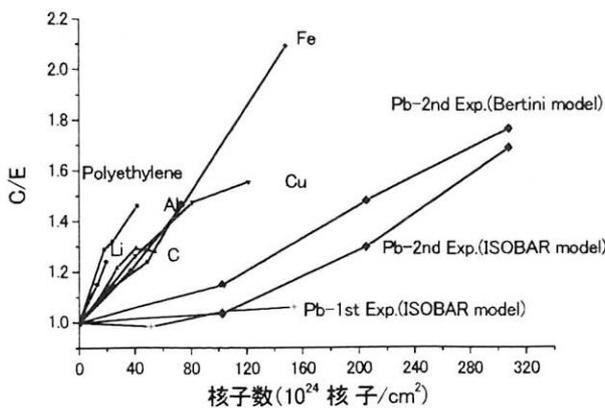


図4 C/E(核子数深さ)

40及び65MeV準単色中性子入射によるファントム内での吸収線量分布の実験値及び計算値を図5及び図6に示す. 65MeV線源における2種類の検出器による実験値は測定誤差内で一致した. TEICによる測定値にはガンマ線による寄与も含まれているが, TEPCによる線量の lineal energy 分布(y分布)から推定されるガンマ線の寄与は中性子による線量の0.3%程度である.

2次荷電粒子の付与エネルギーから吸収線量を求めた HETC-3STEP/MORSE-CG による計算値は40及び65MeV準単色中性子入射における実験値を概ね10%以内で再現した. 40MeV線源の深さ25cm位置では, 計算値は18%程度過大となったが, 中性子束分布における比較において過大であったことから, 中性子束の計算精度に依存した結果と考えられる. 一方で, 15MeV以上の中性子を含む全ての中性子について Kerma 係数を用いた MORSE-CG コード単体による吸収線量の計算値はファントム内分布においては概ね7%以内で再現したが, ファントム表面における結果は40及び65MeV線源においてそれぞれ約40及び60%過大となった. ファントム表面における測定では, 検出器壁だけが2次荷電粒子の生成に寄与するため, 入射中性子による2次粒子生成に対して十分な厚さがなく, Kerma 係数から求めた線量が過大となったものと推察される. HETC-3STEP コードを用いた2次荷電粒子の付与エネルギーの計算手法ではこの問題はなく, ファントム表面においても実験値をよく再現した.

参考文献

- 1) 作屋義昌: 東北大学院工学研究科原子核工学専攻, 平成6年度修士学位論文.
- 2) 田部井高志: 東北大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻, 平成10年度修士学位論文.
- 3) N.Yoshizawa et al., J. Nucl. Sci. Technol., 32, 601 (1995).

- 4) P. Cloth et al., KFA-IRE-EAN 12/88 (1988).
- 5) K. Shibata et al., JAERI 1319 (1990).
- 6) R.G. Alsmiller Jr. et al., ORNL/TM-9801 (1986).
- 7) Y. Nakane et al., Radiat. Meas. 28, 479 (1997).

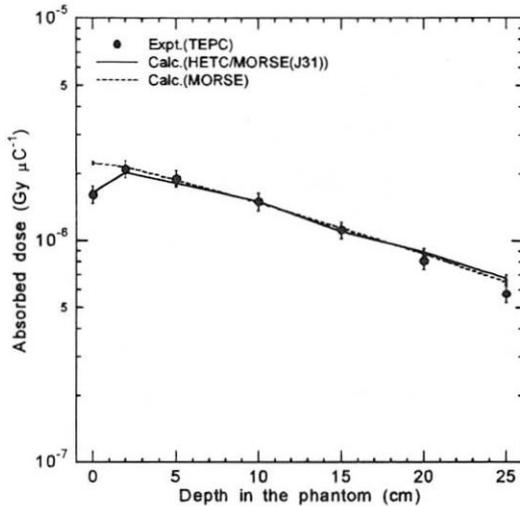


図5 40MeV中性子入射によるファントム内吸収線量分布の実験及び計算結果

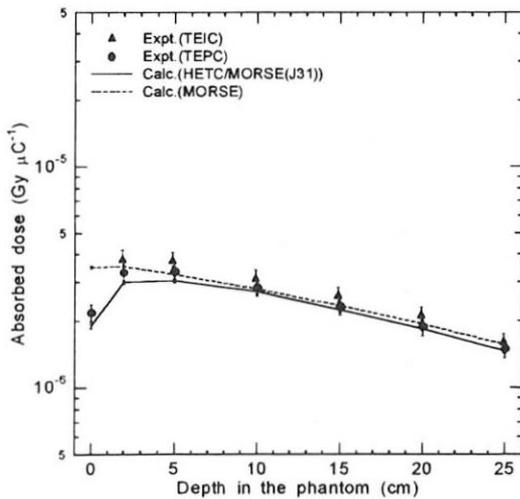


図6 65MeV中性子入射によるファントム内吸収線量分布の実験及び計算結果

成果の公表

- 作屋義昌、岩崎智彦、平川直弘、坂本幸夫、中島宏、田中進：“90MeV 中性子によるポリエチレン内 Np237 反応率分布”、原子核研究、41 (3)、(1996)
- T. Iwasaki, Y. Sakuya, N. Hirakawa, Y. Sakamoto, H. Nakashima and S. Tanaka：“Fission Reaction Rate Distribution of Np-237 in Polyethylene System for 65MeV Neutron” Int. Conf. On Future Nuclear Systems, Yokohama Japan, October5-10(1997)
- T. Iwasaki, Y. Sakuya, N. Hirakawa, Y. Sakamoto, H. Nakashima and S. Tanaka：“Measurement and Analysis of Fission Rate Distribution of Np237 and U235 in a Polyethylene System for 65MeV Neutron Source “ J. Nucl. Sci. Technol., 35, 169 (1997).
- T. Iwasaki, T. Tabei, H. Iwase, N. Hirakawa, Y. Sakamoto and S. Tanaka：“Fission Rate Distribution of Np237 and U238 for 65MeV Quasi-Monoenergetic Neutrons in Polyethylene, Aluminum, Iron and Lead “ Proc Int. Conf. on ICENES '98 Emerging Nuclear Energy Systems, Tel-Aviv, Israel, June 28-July 2(1998)
- 中根佳弘、坂本幸夫、原田康典：“65MeV 準単色中性子によるプラスチックファントム中での線量分布測定”、日本原子力学会 1999 年春の年会 (1999).
- Y. Nakane and Y. Sakamoto：“Dose Distributions in a Plastic Phantom Irradiated by 40- and 65-MeV Quasi-Monoenergetic Neutrons”, 10th International Congress of the International Radiation Protection Association (IRPA-10), Hiroshima, Japan, May 14-19 (2000).

中性子反応による二次粒子生成に関する研究
 Studies on Secondary Particle Production by Neutron Reactions

馬場 護, 名内泰志, 茨木正信, 三浦孝子, 佐波俊哉, 平沢義孝 (東北大院工)

中島 宏, 明午伸一郎 (原研東海), 田中 進 (原研高崎)

M. Baba, Y. Nauchi, M. Ibaraki, T. Miuta, T. Sanami, Y. Hirasawa (Tohoku Univ.,)

H. Nakashima, S. Meigo, (JAERI Tokai), Su. Tanaka (JAERI Takasaki)

1. はじめに

高エネルギー中性子の散乱反応や荷電粒子生成反応は中性子輸送や照射効果, 生体影響などの源となるものであり, これらに関する核データは現在世界各国で進められている大強度の大型加速器の遮蔽設計や有効利用に不可欠である。これらのデータは宇宙開発の分野にとっても重要である。

しかし, 実験データは質量ともに乏しく, 理論モデルもまだ十分な予測精度を持っていないのが現状である。

一方, 大型加速器やそれを用いた消滅処理システムの計画などの進展とともに, 各国で高エネルギーデータライブラリの整備と計算コードの開発が進められており, これらの実験データは理論モデルとパラメータの整備にとっても非常に重要である。

本研究では, TIARA の ${}^7\text{Li}(p,n)$ 単色中性子源^{1,2)}を利用して, 広帯域二次荷電粒子スペクトロメー

タ³⁻⁶⁾と弾性散乱角度分布測定システム⁷⁻¹⁰⁾を開発・整備し, 55-75 MeV 中性子に対して 1) 軽荷電粒子生成二重微分断面積, と 2) 弾性散乱微分断面積, に関して系統的な実験データを行い, 新たなデータを得た。

2. 実験装置と測定手法

Fig.1 に実験セットアップを示す。 ${}^7\text{Li}(p,n)$ 反応で生成された中性子は約 3m 厚のコンクリートと鉄からなるコリメータを通して第 3 軽イオン室に導かれる。実験室で荷電粒子測定用チェンバーを通過後, 弾性散乱測定用サンプルに入射する。荷電粒子生成実験用チェンバーの入射, 出射窓及びサンプルは 1 mm 程度と薄いので殆ど中性子は散乱サンプルに入射する。このような配置で 2 つの実験を平行して進め, マシンの有効利用を図った。

中性子源強度はビームダンプ電流とターゲット近傍においた ${}^{238}\text{U}$ と ${}^{232}\text{Th}$ の核分裂計数管を用

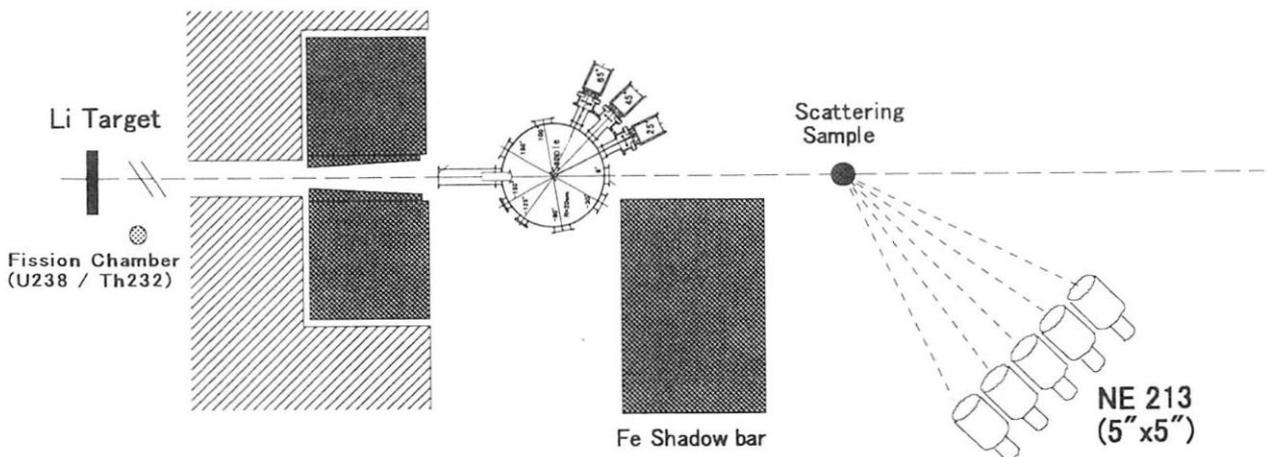


Fig.1 Experimental Setup in the present experiment

施設: TIARA AVF サイクロトロン

分野: 核科学

いてモニターし、実験値の規格化に用いた^{1,2)}。
 ${}^7\text{Li}(p,n)$ 中性子源のスペクトル¹⁾をFig.2に示す。
 目的とするピーク成分の他にブレイクアップによる連続中性子成分が存在している。

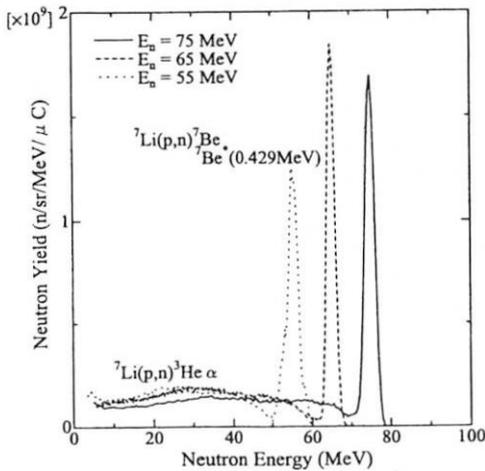


Fig.2 ${}^7\text{Li}(p,n)$ neutron spectra

3. 荷電粒子生成断面積の測定

3-1 実験方法³⁻⁶⁾

二次荷電粒子スペクトロメータは、40cm 直径の真空チェンバーと3台のカウンターテレスコープからなり、3 角度におけるデータを同時に収集することができる。カウンターのテレスコープはガス比例計数管 (39φ mm, Ar-CO₂, ~100 mTorr), 透過型 Si 検出器(PIPS:900cm², 150 μ m 厚)及び BaF₂ シンチレータ(40 φ, 22 mm 厚) からなる。これらは Si-BaF₂ 及び Si-ガスの組合せの E-ΔE モードで使用し、前者によって長飛程粒子を、後者によって Si で停止してしまう短飛程粒子を測定する。ガス検出器の窓はタングステン線グリッド(0.1 mm 直径)で支持された 5.2 μ m 厚(39 mm φ)のルミラー膜で、検出器を低圧力で動作させることで粒子のエネルギー損失を低減している。これによってテレスコープは 5 MeV 程度の α 粒子まで測定可能である。ガス供給側にマスフローコントローラを圧力フィードバックモードで用いることによって圧力の安定化を図っている。ガスカウンター, Si 検出器, BaF₂ からの波高出力, Si, BaF₂

の TOF 信号を CAMAC システムを用いて収集した。

チェンバー中央には、サンプルチェンジャーがあり、3 ヶのサンプルとブランクを遠隔操作で交換することができる。実験では 50mm φ の平板サンプル, Fe(0.62 mm 厚), Ni(0.57 mm 厚), ポリエチレン(0.5mm 厚), C(0.5mm)などを用いた。断面積の絶対値は反跳陽子型テレスコープで中性子束の絶対値を測定することによって決定した。

3.2 データ処理手法

得られたデータに、1)粒子弁別、2) ${}^7\text{Li}(p,n)$ 中性子源ピーク事象の選別、3)バックグラウンド除去、4)サンプル中でのエネルギー損失補正、を行い、各粒子に対する角度各のエネルギースペクトルすなわちエネルギー・角度二重微分断面積 (Double-differential Cross Section ; DDX) を導出した。今回整備したスペクトロメータでは真空チェンバーを用いているため、バックグラウンドは従来の大気中型²⁾に比べ大幅に減少した。

エネルギー校正は、BaF₂ の光出力をエネルギーに対して線形で近似し、H(n,p), C(n,d) などピークを有する反応と α スペクトルお持ちいて行った。

エネルギー損失補正はサンプルが比較的厚いために非常に重要である。エネルギー損失補正は阻止能データを用いてサンプルに対する各テレスコープの応答関数を計算で求め、それを用いて実験データを Unfolding することによって可能である。本研究では初期設定値を要しないなどの特徴をもつ Bayse 推定法に基づく Unfolding¹⁰⁾を試みた。陽子、重陽子など比較的統計の良いデータの場合は合理的な結果を得ることができたが、統計誤差が大きい場合には unfolding 結果に人工的と思われる構造が発生しやすく適用が困難であった。現在、フィルターを適用して改善することを検討している。従って、今回 α に対しては従来と同じ”平均化”法²⁾を用いた。この方法では、全ての粒子が採り得るパスについての平均エネルギー損失を持つと仮定するので、低エネルギー粒

子の場合特に誤差が大きくなるので、改善が必要である。

3.3 結果と議論

本実験により、Fe, Ni の 75, 65, 55 MeV 中性子に対する p,d,t, α 生成 DDX データを得た。これらは世界で初めてのデータである。

結果について、1)LA-150¹¹⁾, 2)カスケードモデルコード ISOBAR, 3)陽子入射反応データ¹²⁾, との比較, 及び 4)実験データ及び LA-150 から核発熱因子 KERMA の導出を行い, KERMA と粒子の DDX の関係, を検討した^{8,9)}。

Fig.3 に 65MeV 中性子による Fe からの p,d,t のエネルギースペクトルを, LA-150 とともに示す。いずれのスペクトルも目立った構造を持たず連続成分が支配的である。低エネルギー領域は殆ど等方的であるがエネルギーの高い部分は強い角度依存性を示し, 直接過程や前平衡過程によると考えられる。LA-150 はスペクトル形状, 角度依存性ともに実験値の傾向を概ね再現しているが, 前方

を示している。この傾向は 55, 75 MeV 中性子の場合及び Al の場合²⁾ にも同様に見られる。t に関しては実験値の誤差がまだ大きい, LA-150 は全体的に小さめの値となっている。

Fig.4 に本実験値を Bertrand & Peele による 61.5 MeV 陽子入射データ¹²⁾ と比較する。陽子放出の場合は高エネルギー領域で(p,xp')の方が大幅に大きい, この差は散乱成分を示すと考えられる。図には示していないが d, t については中性子入射データと良く一致することは興味深い。 α の場合はかなり差が見られるが, 中性子データにもう少し見直しの必要があろう。いずれにしても, 陽子入射反応のデータは中性子データにたいする相補的なものとして中性子データの評価に積極的に利用できることを示している。

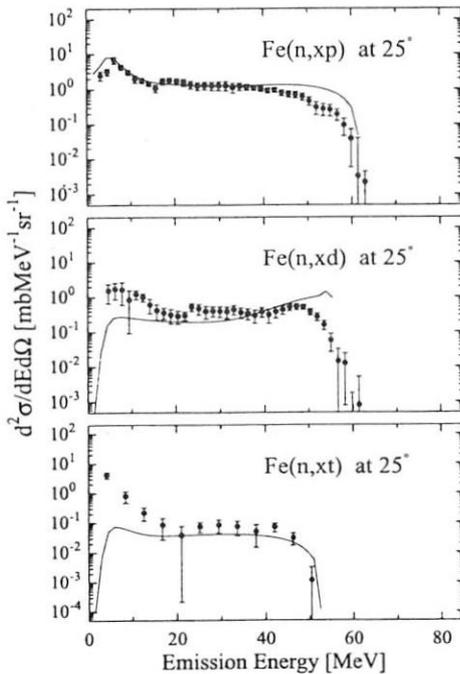


Fig.3(a) Particle emission spectra for Fe + n reaction at $\theta = 25^\circ$

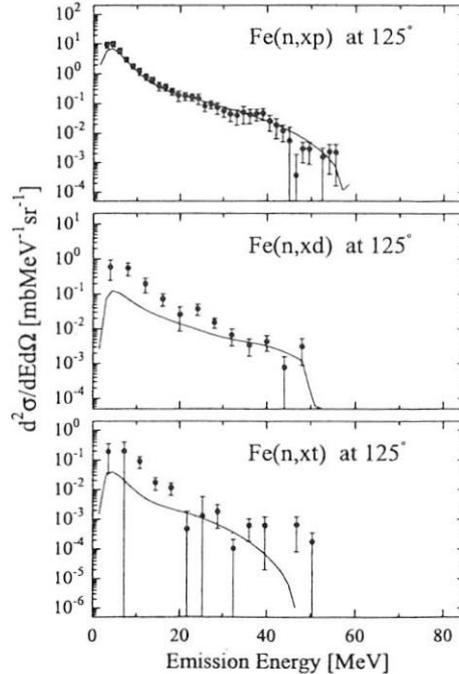


Fig.3(b) Particle emission spectra for Fe + n reaction at $\theta = 125^\circ$

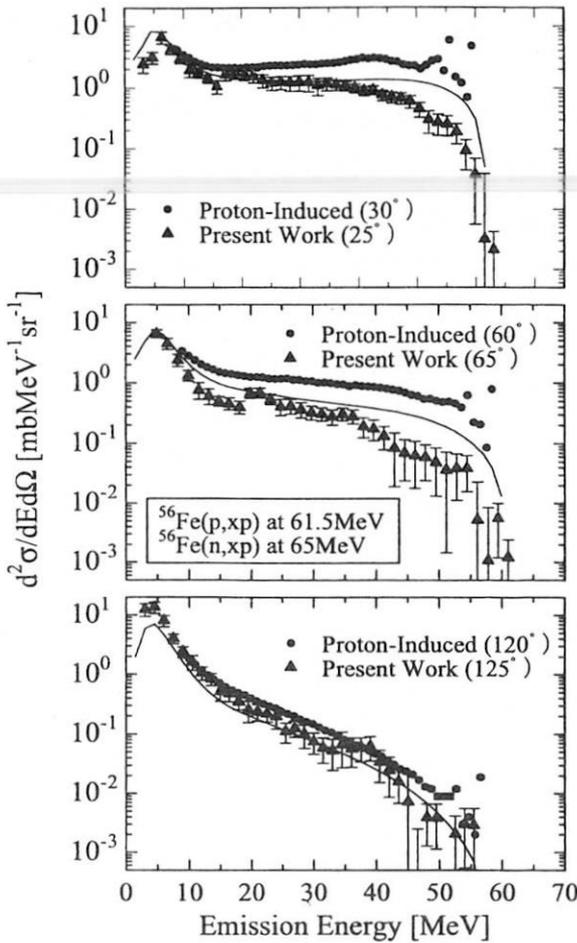


Fig.4(a); Comparison of (n,xp) and (p,xp') DDXs.

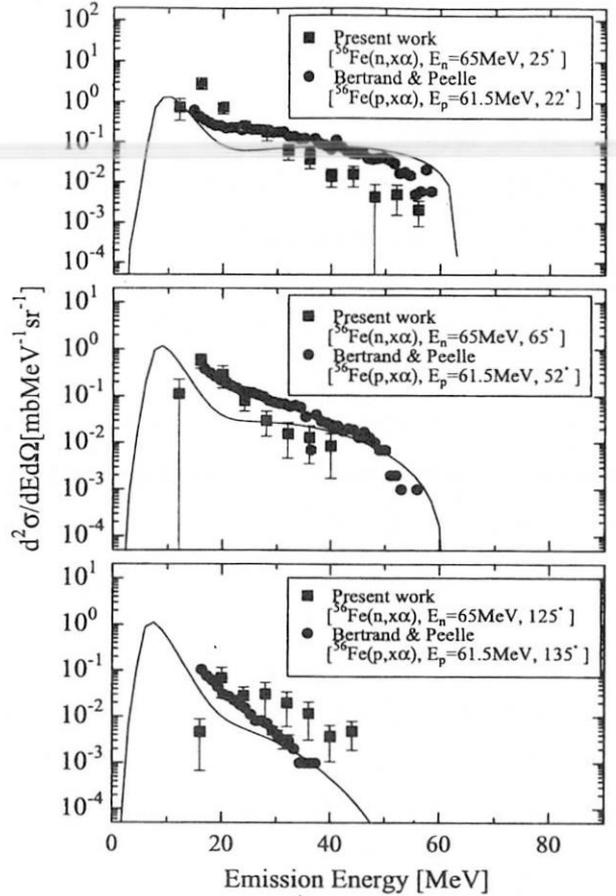


Fig.4(a); Comparison of (n,xα) and (p,xα) DDXs

4. 弾性散乱微分断面積測定

4-1. 実験手法⁷⁻⁹⁾

Fig.5 に散乱実験用の配置を示す。サンプルで散乱された中性子の TOF スペクトルを 5 角度に対応する 5 台の NE213 (5"φ x 5"厚) 検出器で測定する。飛行距離は前方角で 5 m 前後、30° 以後で 2 m 前後である。この配置は TIARA の特長である実験室の広さを生かしたもので、これによって世界最高の角度分解能を実現できた。この効果は後に示す結果において明白である。

NE213 検出器には n-γ 弁別回路を併用し、ガンマ線バックグラウンドを低減した。TOF トリガーにはサイクロトロン RF を用い、中性子ビーム中に薄いプラスチックシンチレータをおいて中性子源 TOF スペクトルの安定性を確認した。

散乱サンプルは、C(5 cm φ × 8 cm), Si(4 cm φ × 4 cm), Fe(4 cm φ × 6 cm), Zr(3.2 cm φ × 5.3 cm), Pb

(3.0 cm φ × 6 cm) の金属 (天然組成) である。これらは、遠隔操作可能なサンプルチェンジャーに釣り糸を用いてつり下げた。断面積の絶対値は検出器をビーム軸上において入射中性子束を直接測定し、それに対する値として求めた。この方法では、入射中性子と散乱中性子の間で殆どエネルギーに差がないため、検出効率に由来する誤差を非常に小さくできる。検出効率は改良された SYNFUL コードで求めたがそれによる誤差は 1% 以下である。

4.2 データ処理手法

得られた TOF スペクトルデータに、1)バックグラウンド、2)検出効率、3)非弾性散乱中性子の寄与、4)サンプルサイズ効果、に関する補正を行い、弾性散乱角度微分断面積を導出した。3)は TOF によるエネルギー分解能 (5mFP で約 10MeV) が弾

性散乱中性子を非弾性散乱中性子から分離するのに十分でないために必要となるもので、本研究では LA-150 ライブラリーを利用し、実験の分解能関数を考慮して補正を行った。この補正は前方角では小さいが、 60° 近傍では 50% 近く達し結果の不確かさが大きくなるので、測定を打ち切った。このように本結果は LA-150 のデータに依存するので、本実験値と LA-150 の整合性を詳細に検討した⁹⁾。1) 後の結果の比較で分かるように実験値と LA-150 は良く一致する、2) LA-150 に実験の分解能を考慮して作成した二次中性子スペクトルは実験データと良く一致する、ことが確認され、LA-150 を用いた補正は十分妥当であるといえる。4) はサンプルが有限な大きさを持つために起こる中性子束減衰と多重散乱効果に対するものであるが、モンテカルロコード SYNTHIA に LA-150 を適用して評価した⁹⁾。この方法も 3) と同様な理由で妥当と考える。

4.3. 結果と議論

本実験から、C, Si, Fe, Zr, Pb の 5 核種について 75, 65, 55 MeV 中性子に対する弾性散乱データを、

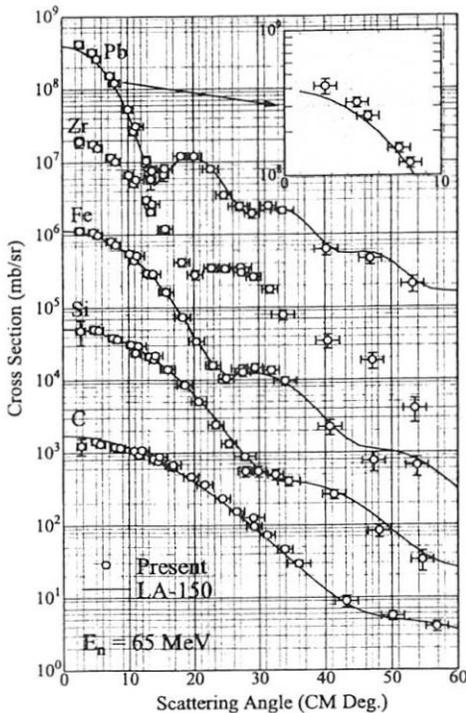


Fig.5 Differential elastic scattering cross sections

2.6° から 53° までの 25 角度において得た。また、このほかに、全反応断面積の測定も行いデータを得た^{8,9)}。これらの結果を 1) 65 MeV における UC Davis データ¹³⁾、2) LA-150、3) DLC119/HILO86 ライブラリー¹⁴⁾、4) カスケードコード内蔵系統式¹⁵⁾、現象論的¹⁶⁾・微視的¹⁷⁾ 光学ポテンシャル、と比較検討するとともに、6) 本実験値に基づいて光学ポテンシャルのより良いパラメータのサーチ⁹⁾、を行った。

UC Davis グループのデータは 40 MeV 以上における実質的に唯一の中性子弾性散乱データとである。本測定値は Davis データよりも角度範囲、角度能ともに遙かに優れており本測定値によって角度分布が初めて明らかになったと言ってもよい⁹⁾。断面積値は全体的に良く一致しているが、鉄については Davis データは系統的に大きく問題のあることが分かった。

Fig.5 に、65 MeV 中性子に対する弾性散乱断面積の測定結果を、LA-150 ライブラリーとともに示す。LA-150 は全角種に対して実験値と良好な一致を示しているが、Pb, Zr, については前方角で過小評価であり、角度積分値で 10-15% の過小評価となる。

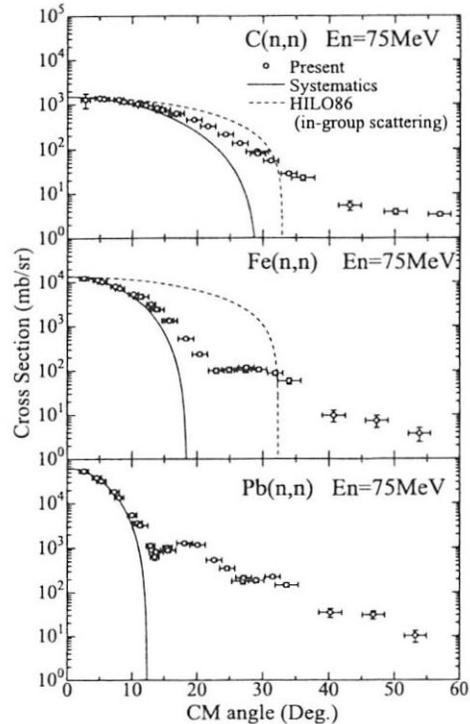


Fig.6 Comparison of experimental elastic scattering cross sections with those by HILO86 and systematics.

これは、反応断面積を過大評価することになり、中性子遮蔽性能の過大評価につながるので早急に改善されるべきであろう。

実験値を DLC119/HILO86 及びカスケードコード内蔵系統性と比較した結果を図に示す。両者は実験値から大きくはずれており、このずれは TIARA で行われた遮蔽実験でカスケードコードが off axis での透過率を大幅に過小評価した理由を説明している。両者とも、遮蔽設計などに多用されているものであり、データの改訂が進められている。

また、Fig.7 に代表的な現象論的及び微視的光学ポテンシャルである Madland ポテンシャル、JLM ポテンシャルとの比較を示す。両者とも質量数が大きくなるにつれて実験値からのずれが大きくなり、改善の必要なことが分かる。しかし、55, 65, 75 MeV での本測定値を使ってパラメータサーチした結果でもそれほど大きな改善は得られなかった。基本的な枠組み自体を検討する必要性を示している可能性も考えられる。

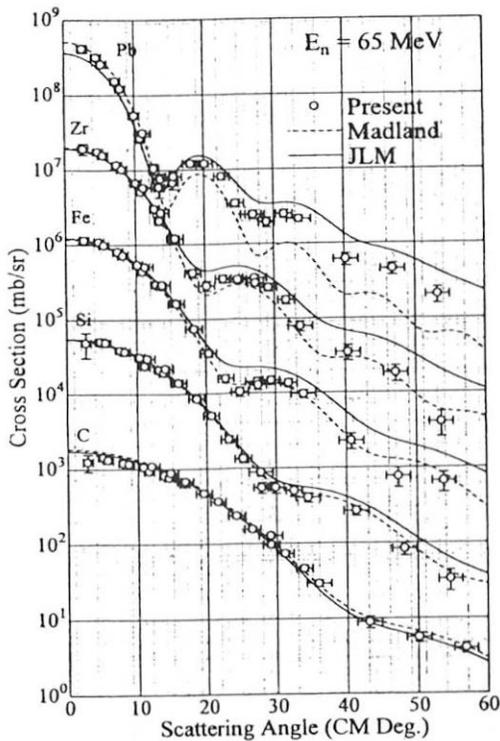


Fig.7 Comparison of experimental elastic scattering cross sections with optical model calculations.

References.

- 1) M. Baba et al., Nucl. Instrum. Methods., A428, 454 (1999)
- 2) Y. Nauchi et al., J. Nucl. Sci. Technol., 36, 143 (1999)
- 3) Y. Nauchi, et al.; JAERI-Conf. 99-002 (1999) p.274
- 4) 名内泰志; 東北大学博士論文(平成 10 年度, 工学研究科)
- 5) Y. Hirasawa et al., JAERI-Conf. 2000-005 (2000) p.232
- 6) 平沢善孝; 東北大学修士論文(平成 11 年度, 工学研究科)
- 7) M. Ibaraki et al., Nucl. Instrum. Methods., A446/3, 536 (2000)
- 8) M. Ibaraki et al., J. Nucl. Sci. Technol., suppl.1 (May 2000), 683 (1999)
- 9) 茨木正信; 東北大学博士論文(平成 11 年度, 工学研究科)
- 10) 岩崎信; KEK Proceedings 95-1, (1995) p.319
- 11) B. Chadwick et al., Nucl. Sci. Eng., 131, 293 (1999)
- 12) E. Bertrand and R. W. Peele, ORNL-4456 (1969), Phys. Rev., C8, 1045 (1973)
- 13) Hjort et al., Phys. Rev. C53 (1996) 237
- 14) G. Alsmiller and J. B. Barish, ORNL/TM-7818 (1981)
- 15) P. Cloth et al., Jul-2203 (Kern-forschungsanlage, Juelich (1988)
- 16) D. G. Madland, NEANDC-245 (1988)
- 17) J.-P. Jeukenne et al.: Phys. Rev., C16 (1977) 80

成果の公表

- 1) M. Baba, Y. Nauchi, T. Iwasaki, T. Kiyosumi, M. Yoshioka, S. Matsuyama, N. Hirakawa, T. Nakamura, Su. Tanaka, S. Meigo, H. Nakashima, Sh. Tanaka, N. Nakao, "Characterization of 40-90 MeV $^7\text{Li}(p,n)$ Neutron Source at TIARA using a Proton Recoil Telescope and a TOF Method.", Nucl. Instrum. Methods, A428, (1999) 454-465
- 2) M. Ibaraki, M. Baba, T. Miura, Y. Nauchi, Y. Hirasawa, N. Hirakawa, H. Nakashima, S. Meigo, O. Iwamoto, and S. Tanaka, "Experimental Method for Neutron Elastic

Scattering Cross Section Measurement in 40-90 MeV Region at TIARA”, *Nucl. Instrum. Methods*, A446/3 (2000) 536-544

- 3) Ibaraki, M. Baba, T. Miura, Y. Nauchi, Y. Hirasawa, N. Hirakawa, H. Nakashima, S. Meigo, O. Iwamoto, and S. Tanaka, “Measurement of Elastic Scattering Cross Sections for Carbon, Silicon, Iron, Zirconium and Lead for 75 MeV Neutrons” *Proc. 9-th Int. Conf. On Radiation Shielding* (Oct. 1999, Tsukuba), (*J. Nucl. Sci. Technol.*, suppl.1 (2000)) p.68
- 4) M. Baba, T. Sanami, Y. Nauchi, Y. Hirasawa, H. Nakashima, S. Meigo, S. Tanaka and N. Hirakawa, “Measurement of Differential Neutron-Induced Charged-Particle Emission Cross Sections for 5-75 MeV Neutrons,” *Proc. 10-th Int. Conf on Reactor Dosimetry* (Sept. 1999, Osaka), in print
- 5) M. Baba, “Nuclear Data Measurement for 40-90 MeV Neutrons at TIARA”, *JAERI-Conf 2000-005 (Proc. 1999 Nuclear Data Symposium, JAERI)* p.32
- 6) Y. Hirasawa, M. Baba, Y. Nauchi, M. Ibaraki, T. Miura, T. Hiroishi, T. Aoki, H. Nakashima, S. Meigo, S. Tanaka, “Measurements of Double-differential Charged-particle Production Cross Sections for 55, 65, 75 MeV Neutrons,” *JAERI-Conf 2000-005 (Proc. 1999 Nuclear Data Symposium, JAERI)* p.232
- 7) M. Ibaraki, H. Nakashima, S. Meigo, M. Baba, T. Miura, Y. Nauchi, Y. Hirasawa, T. Hiroishi, T. Aoki, S. Tanaka, “Measurement of Elastic Scattering and Total Non-Elastic Cross Sections for 40-80 MeV Neutrons at TIARA,” *JAERI-Conf 2000-005 (Proc. 1999 Nuclear Data Symposium, JAERI)* p.243

陽子入射核反応による二次粒子生成の研究 Study of secondary particle production in proton-induced reactions

渡辺幸信¹、原田正英^{1,3}、山本晃央¹、田中康弘¹、松岡靖明¹、秦 和夫²、明午伸一郎³、岩本 修⁴、
Y. Watanabe¹, M. Harada^{1,3}, A. Yamamoto¹, Y. Tanaka¹, Y. Matsuoka¹, K. Shin², S. Meigo³, O. Iwamoto⁴,
高田 弘³、中島 宏³、深堀智生⁴、千葉 敏⁵、田中 進⁶
H. Takada³, H. Nakashima³, T. Fukahori⁴, S. Chiba⁵, S. Tanaka⁶

¹九大・総理工 (Department of Advanced Energy Engineering Science, Kyushu University)

²京大・工 (Department of Nuclear Engineering, Kyoto University)

³原研・中性子科学研究センター (Center for Neutron Science, JAERI)

⁴原研・核データセンター (Nuclear Data Center, JAERI)

⁵原研・先端基礎研究センター (Advanced Science Research Center, JAERI)

⁶原研・放射線高度利用センター (Advanced Radiation Technology Center, JAERI)

【1】緒言

近年、加速器技術の進歩に伴い、放射性廃棄物の核変換処理、宇宙環境における半導体メモリー損傷評価、陽子線を用いた癌治療など、高エネルギー陽子ビームを利用した応用分野が注目され、様々な施設の計画立案や建設が始まっている。施設の遮蔽設計や被曝線量評価においては、高エネルギー領域における陽子および発生二次粒子の輸送計算が必要である。その精度向上にむけて、特に原子核反応により生成される二次粒子のエネルギー・角度分布を示す物理量である二重微分断面積データ(DDX : Double Differential Cross Section)が重要となる。しかしながら、20MeV 以上のエネルギー領域においては、陽子入射による系統的な実験データは不足しているのが現状である。

そこで、本研究では、中高エネルギー陽子核データの整備に向け、数十 MeV 陽子入射核反応で放出される二次軽荷電粒子（陽子、重陽子、三重陽子、³He、 α 粒子）の DDX データ（表 1）を系統的に測定した。広い質量数領域に渡るデータに基づいて、DDX や水素・ヘリウム同位体生成断面積の標的核質量数依存性を調査した。さらに、本測定データを使って、最新の評価済核データファイル LA150¹⁾ の妥当性の検証を行った。

【2】実験及びデータ処理

実験方法の詳細については、すでに文献²⁾に述べており、ここでは、その概要をまとめる。

AVF サイクロトロン加速器で加速された陽子ビームを、HB-1 ビームラインの 60cm ϕ 散乱槽（図 1）に導き、同散乱槽中央に設置された金属薄膜ターゲットに照射した。ターゲットから放出される軽荷電粒子の DDX 測定用に、 ΔE_1 (30 μ m Si-SSD)、 ΔE_2 (500 μ m Si-SSD)、E 検出器(18mm ϕ \times 3cm CsI(Tl)シンチレータ+フォトダイオード)からなる 3 連の ΔE -E カウンターテレスコープを新規に開発した。

各検出器からの信号は PC-CAMAC 多次元データ収集システムを用いて AD 変換を行い、イベント毎に光磁気ディスクに保存された。測定角度は実験室系で 25,30,35, 45,60,75,90,120,150° の 9 角度であった。測定データはオフライン処理で粒子弁別し、最終的に実験室系での DDX に変換した。さらに、弾性散乱や離散の準位への非弾性散乱微分断面積を導出した。

表1 測定された DDX データ

入射エネルギー	ターゲット核種	放出粒子	測定角度
42 MeV	¹² C, ²⁷ Al, ⁵⁸ Ni, ⁹⁰ Zr, ²⁰⁹ Bi	p,d,t, ³ He, α	25, 30, 35, 45, 60, 90, 120, 150°
68 MeV	¹² C, ²⁷ Al, ⁵⁸ Ni, ⁹⁰ Zr, ¹⁹⁷ Au	p,d,t, ³ He, α	25, 30, 35, 45, 60, 90, 120, 150°

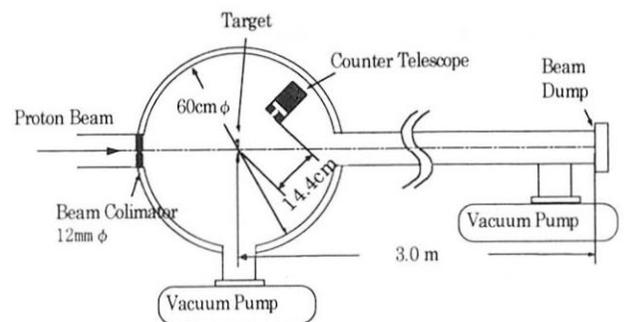


図1 実験配置図

【3】実験結果および解析

3. 1 陽子弾性および非弾性散乱断面積

42MeV 陽子の ¹²C による弾性および非弾性散乱の微分断面積を図 2 に示す。軟回転模型で記述した

原子核波動関数を使ったチャンネル結合法 (CC-SRM) による計算結果³⁾は、 2^+ 状態への後方角非弾性散乱を除いて実験値を良く再現できている。また、LA150の評価値¹⁾は、後方角で不一致が見られることがわかった。

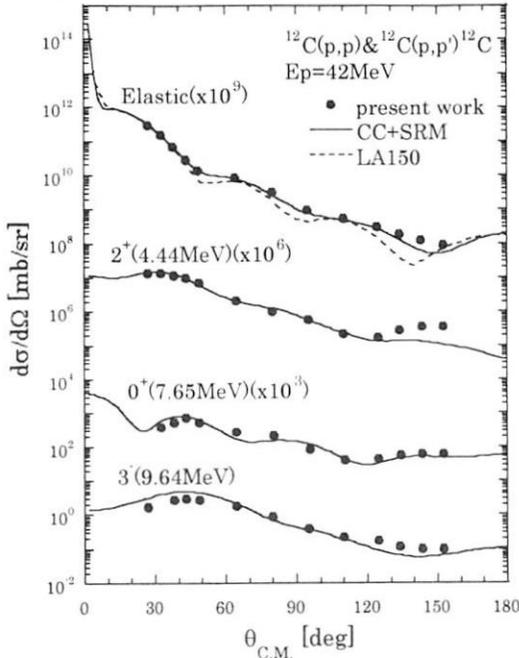


図2 42MeV陽子の ^{12}C による弾性及び非弾性散乱微分断面積の測定値と計算値及びLA150評価値との比較

3. 2 DDX

図3に68MeV陽子入射における $^{58}\text{Ni}(p, xp)$ 反応の全測定角度に対するDDXを示す。20MeV以上の高エネルギー連続スペクトル領域は強い前方性を持ち、前平衡過程の寄与が大きいことが分かった。また、低エネルギー粒子の放出は等方的であることが分かった。

次に、図4に、68MeV入射、 $p+^{58}\text{Ni}$ 反応における 30° へ放出された $p, d, t, ^3\text{He}, \alpha$ のエネルギースペクトルの実験値とLA150評価値(p, d, t, α)との比較を示す。放出陽子に対する実験値はLA150評価値と概ね良い一致を示している。他の放出荷電粒子(d, t, α)については、LA150との不一致が見られる。特に、LA150の重陽子スペクトルは高エネルギー部で実験値を過大評価している。この傾向は $^{12}\text{C}, ^{27}\text{Al}$ の場合にも見られ、特に軽い核ほど顕著であった。高エネルギー部への粒子放出は主に前平衡過程を経由して起こるので、今後、前平衡複合粒子放出モデル⁴⁾の改良が望まれる。

3. 3 水素・ヘリウム生成断面積

測定されたDDXスペクトルからエネルギー積分を行い、各粒子の角度分布および生成断面積を導出

した。図5に68MeVにおける各粒子の生成断面積を図示する。陽子の生成断面積は ^{58}Ni で最大になり、その後、質量数とともに減少する傾向を示している。また、水素及びヘリウムガス生成断面積は、 ^{58}Ni 領域で最も大きくなることも分かった。

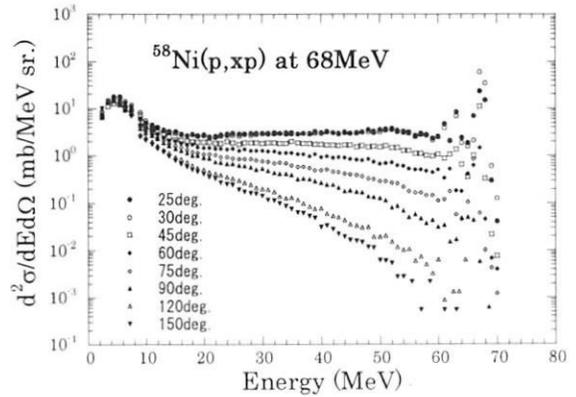


図3 ^{58}Ni に対する68MeV陽子入射反応から放出された陽子のDDX

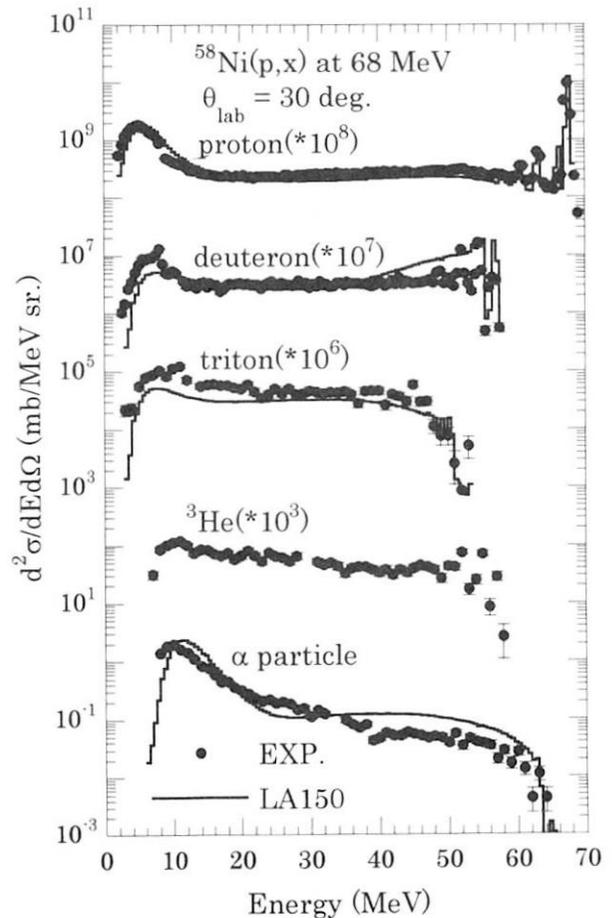


図4 ^{58}Ni に対する68MeV陽子入射反応から放出された軽荷電粒子のDDXとLA150評価値との比較

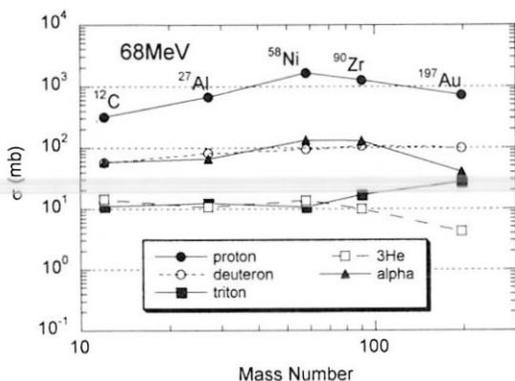


図5 水素・ヘリウム生成断面積に対する標的核の質量数依存性

【結論】

^{12}C , ^{27}Al , ^{58}Ni , ^{90}Zr , ^{197}Au , ^{209}Bi に対する二次軽荷電粒子の DDX スペクトルを広い放出角度・エネルギー領域にわたり測定した。LA150 評価値と比較した結果、陽子については概ね良い一致を示した。一方、他の荷電粒子では不一致が見られた。特に重陽子スペクトルは高い放出エネルギー部で過大評価の傾向が見られた。水素・ヘリウムガス生成断面積は ^{58}Ni 領域で最大となることが分かった。今後、本研究で測定された DDX データは、国内で推進されている中高エネルギー核データ評価 (20MeV~3GeV) に利用されることが期待される。

謝辞

実験に際して協力頂いた AVF サイクロトロン施設のスタッフの方々に深く感謝致します。なお、本研究の1部は、文部省科学研究費補助金 (No.09558059) の援助を受けて遂行された。

参考文献

- 1) M.B.Chadwick et al., LA-UR-98-1825 (1998); Nucl. Sci. Eng. **131**, 293 (1999).
- 2) M. Harada et al., Proc. Ninth Int. Conf. on Radiation Shielding, Oct. 17-22, 1999, Tsukuba, Japan, J. Nucl. Sci. Technol. Suppl. **1**, 687 (2000).
- 3) S. Chiba et al., J. Nucl. Sci. Technol. **37**, 495 (2000).
- 4) C. Kalbach, Z. Phys. A **283**, 381 (1974).

成果の公表

A. 学術誌・国際会議プロシーディングス

- 1) M. Harada, Y. Watanabe, A. Yamamoto, Y. Tanaka, Sun Weili, K. Shin, S. Meigo, O. Iwamoto, H. Nakashima, H. Takada, S. Chiba, T. Fukahori, T. Sasa, and Su. Tanaka: "Measurements of Double Differential Cross Sections of Secondary Charged-Particles Produced by Proton-Induced Reactions at Several Tens of MeV", Ninth Int. Conf. on Radiation Shielding,

Tsukuba, Japan, Oct. 17-22, 1999.; J. Nucl. Sci. Technol. Suppl. **1**, 687 (2000).

- 2) Satoshi Chiba, Osamu Iwamoto, Efrem Sh. Sukhovitskii, Yukinobu Watanabe and Tokio Fukahori: "Coupled-channels optical potential for interaction of nucleons with ^{12}C up to 150 MeV in the soft-rotator nuclear model", J. Nucl. Sci. Technol. **37**, 498 (2000).

B. 学会および国内研究会発表

- 1) 原田正英、山本晃央、渡辺幸信、秦 和夫、明午伸一郎、中島 宏、高田 弘、千葉 敏、深堀智生、岩本 修、佐々敏信、田中 進: "荷電粒子核反応による二次粒子生成に関する研究", 第7回 TIARA 研究発表会, 高崎シティギャラリー, 1998年6月16日~17日。

- 2) 山本晃央、原田正英、田中康弘、渡辺幸信、明午伸一郎、岩本 修、中島 宏、高田 弘、千葉 敏、深堀智生、佐々敏信、田中 進、秦 和夫: "数 10 MeV 陽子核反応による2次荷電粒子生成(I)" 日本原子力学会 1998年秋の大会、福井工業大学、1998年9月28日~30日。

- 3) M. Harada, A. Yamamoto, Y. Tanaka, Y. Watanabe, K. Shin, S. Meigo, O. Iwamoto, H. Nakashima, H. Takada, S. Chiba, T. Fukahori, T. Sasa, and Su. Tanaka: "Study of secondary charged-particle production by proton-induced reactions at several tens of MeV", Proc. of the 1998 Symposium on Nuclear Data, Nov. 19-20, 1998, JAERI, Tokai, Japan, JAERI-Conf 99-002, pp.268-273 (1999).

- 4) 原田正英、山本晃央、田中康弘、渡辺幸信、明午伸一郎、岩本 修、中島 宏、高田 弘、千葉 敏、深堀智生、佐々敏信、田中 進、秦 和夫: "数十 MeV 陽子核反応による二次荷電粒子生成(II)", 日本原子力学会春の年会、広島大、1999年3月22日~24日。

- 5) 渡辺幸信、原田正英、山本晃央、田中康弘、明午伸一郎、岩本 修、高田 弘、中島 宏、深堀智生、千葉 敏、田中 進、秦 和夫: "陽子入射核反応による二次粒子生成に関する研究", 第8回 TIARA 研究発表会、高崎シティギャラリー、1999年6月17日~18日。

- 6) 田中康弘、渡辺幸信、松岡靖明、原田正英、明午伸一郎、岩本 修、中島 宏、高田 弘、千葉 敏、深堀智生、佐々敏信、田中 進、秦 和夫: "数十 MeV 陽子核反応による二次荷電粒子生成に関する研究(III)", 日本原子力学会春の年会、愛媛大、2000年3月28日~3月30日。

自己 TOF 型高エネルギー中性子検出器を用いた中性子誘発粒子生成断面積の測定法の開発
Study of cross section measurement methods using the Self-TOF high energy neutron detector

佐々木道也^a、中尾徳晶^b、布宮智也^a、柴田徳思^b、中村尚司^a、中根佳弘^c、坂本幸夫^c、田中進^d
M. Sasaki^a, N. Nakao^b, T. Nunomiya^a, T. Shibata^b, T. Nakamura^a, Y. Nakane^c, Y. Sakamoto^c, Su.Tanaka^d

a. Department Quantum Science and Energy Engineering, Tohoku University

b. Radiation Science Center, KEK

c. Center for Neutron Science, Tokai Establishment, JAERI

d. Advanced Radiation Technology Center, Takasaki Establishment, JAERI

1 Introduction

The Self-TOF detector which measures the neutron-induced proton time-of-flight (TOF) has been developed [1] [2] [3] for high energy neutron spectrometry by our group. This detector is composed of START and STOP detectors for measurement of proton energy by the TOF method. The START detector is a 80 mm diam. by 0.5 mm-thick and the STOP detector is a 130 mm diam. by 20 mm-thick NE102A plastic scintillator.

The performance of this detector was tested under the 40, 65, 132 and 207 MeV quasi-monoenergetic neutron fields at TIARA and RIKEN facilities. The detector was also applied for double differential cross section(DDX) measurements of charged particle production by neutrons.

2 Experiment

The schematic view of the experimental setup in the p-Li quasi-monoenergetic neutron field at TIARA is shown in Fig.1. The proton beams accelerated by a cyclotron are focused onto a natural Li target. Neutrons emerging from the Li target are transported down to the light ion room 3, and the detectors are located on the beam axis. The accelerated energies of protons, peak neutron

energies and thicknesses of Li targets used in the experiments are indicated in Table 1.

Table 1: Proton energies, thicknesses of Li targets and peak neutron energies at each neutron field.

	E_p [MeV]	Li thickness [mm]	E_{npeak} [MeV]
TIARA	43	3.6	40
TIARA	68	5.2	65
RIKEN	135	10.0	132
RIKEN	210	10.0	207

The radiator is attached in front of the START detector. In neutron measurements, the recoiled proton energy from the radiator due to the H(n,p) elastic scattering reaction is measured between the START and the STOP detectors by the TOF method. The proton energy E_p is obtained from the proton flight time and the neutron energy E_n is then determined by $E_n = E_p / \cos^2 \theta$ where θ is the scattering angle. The contribution of incident protons, protons produced from carbon in the polyethylene radiator and from the START must be subtracted from the relevant events. By using three types of radiators, polyethylene, graphite and nothing, this contribution can be estimated[3].

In the charged particle measurements, Al and Cu radiators were also used and the charged particles generated from the radiators were measured by the same method. The contribution of incident protons, protons produced from other detectors can be subtracted by the similar analyses.

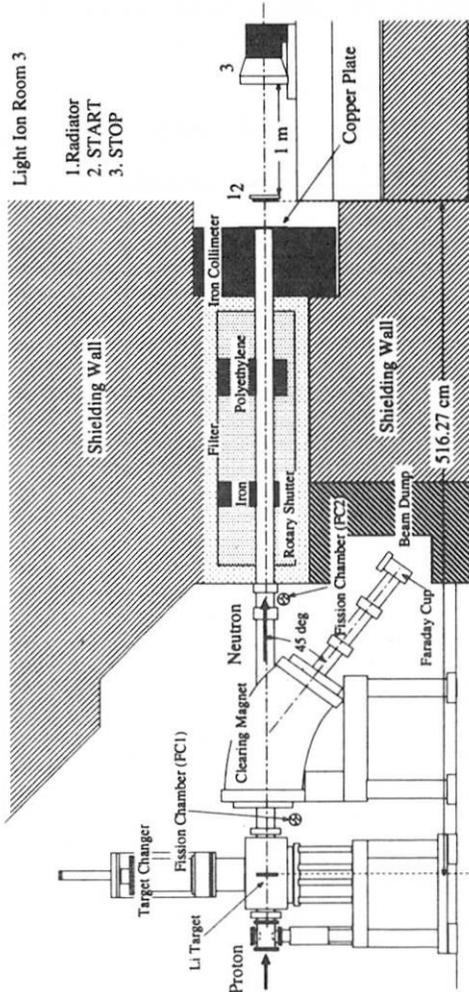


Figure 1: Experimental setup at TIARA.

3 Data analysis

The pulse height distributions of scintillation light outputs from the START and

STOP detectors are stored with integrating-type ADC (LeCroy 2249W) which is gated by coincidence signals of the START and STOP detectors. The proton TOF is stored with TDC together with the neutron TOF spectra using the RF (Radio Frequency) signal from a cyclotron as a start signal. The events to be analyzed for estimation of neutron energy spectra are the proton events produced from a radiator. They can be selected by the two dimensional distribution of light outputs of the STOP detector and the recoiled proton TOF spectrum.

The proton energy spectra given for five radiators, polyethylene, graphite, copper, aluminum and nothing are determined from relativistic kinematics using the recoiled proton TOF spectra after correction of energy loss in the START scintillator. The proton events induced only by H(n,p) elastic scattering from polyethylene radiator, and that induced only by C(n,p), Cu(n,p) and Al(n,p) from each radiator can be obtained by the combination of the proton energy spectra as mentioned before.

4 Results and discussions

Table 2 shows the experimental data at TIARA and RIKEN together with the peak neutron fluences obtained by the PRT (Proton Recoil Telescope) and by Li activation methods[4]. The agreements of peak neutron fluences are satisfactory.

Figs. 2, 3 and 4 show the proton production DDXs of Cu, Al and C at 0 degree of 40 MeV neutrons, respectively. The high threshold energy (about 25 MeV) caused by the contamination of protons generated from the Li target.

5 Conclusions

The performance tests of the Self-TOF detector for measurements of neutrons were done at TIARA and RIKEN facilities. The contributions of carbon reaction in polyethylene radiator and background were able to be subtracted and successfully measured charged particle DDXs at 0 degree by this simple measuring system.

Table 2: Comparison of the peak neutron fluences obtained by the Self-TOF detector and by the PRT and Li activation method.

E_n [MeV]	ϕ_1^* [(MeV.sr) $^{-1}$]	ϕ_2^{**} [(MeV.sr) $^{-1}$]	ϕ_2/ϕ_1
40	4.075e+9	3.940e+9	0.967
65	4.425e+9	4.180e+9	0.945
132	1.018e+9	1.020e+9	1.002
208	1.057e+9	1.063e+9	1.006

*Obtained by PRT and Li activation.

**Obtained by the Self-TOF.

References

- [1] M. Nakao et al., KEK Proc. of 11th Workshop on Radiat. Detec. and Their Uses, p102, (1997)
- [2] N. Nakao et al., RIKEN Accel. Prog. Rep. 31 (1998)
- [3] M. Sasaki et al., JAERI-Review 99-025, p237(1999)
- [4] M. Takada et al., Nucl. Instrum. Methods, A 372, p253 (1996)

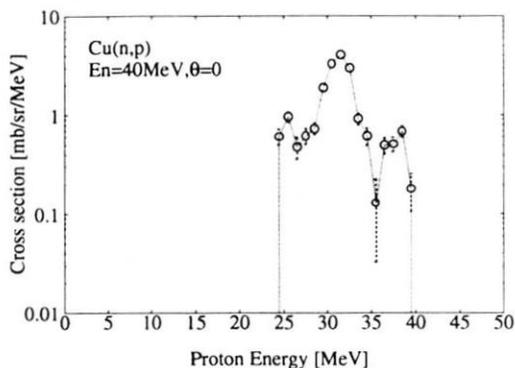


Figure 2: Cu(n,p) spectrum at 0 degree for 40 MeV neutron.

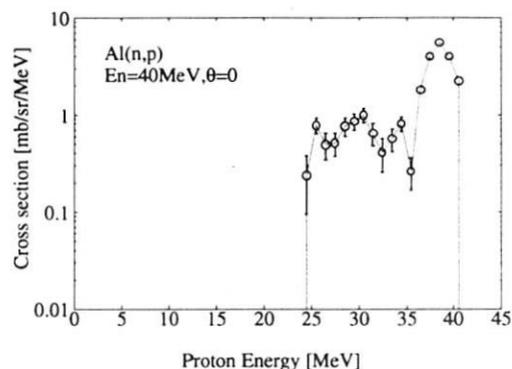


Figure 3: Al(n,p) spectrum at 0 degree for 40 MeV neutron.

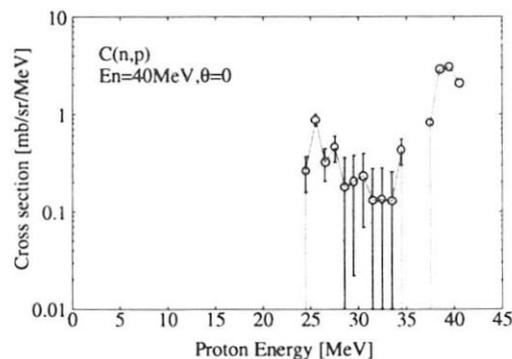


Figure 4: C(n,p) spectrum at 0 degree for 40 MeV neutron.

バナジウム合金の照射損傷における核変換生成物効果

Effects of Nuclear Transmutants on Radiation Damage in Vanadium Alloys

東京大学大学院工学系研究科 関村 直人、与那嶺 真一、沖田 泰良、荒井 良夫

東京大学原子力研究総合センター 岩井 岳夫

日本原子力研究所東海研究所 内藤 明、浜田 省三、三輪 幸夫

School of Engineering, The University of Tokyo

Naoto Sekimura, Shin-ichi Yonamine, Taira Okita, Yoshio Arai

Research Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo

Takeo Iwai

Tokai Establishment, Japan Atomic Energy Institute,

Akira Naito, Shozo Hamada, Yukio Miwa

1. はじめに

TIARAのトリプルビーム照射装置を活用した核融合炉材料研究は、平成9年度より大学・原研プロジェクト共同研究として本格的に開始され、平成11年度までの3年間にわたり、原型炉以降の核融合炉開発に本質的に重要な低放射化構造材料・機能性材料開発のため、大学と原研の役割分担をふまえて、バナジウム合金、SiC/SiC複合材料、銅合金等、アルミナ・トリチウム増殖材料に関する共同研究が進められ、多くの成果が得られた。

トリプルビーム照射試験は、(1)核融合炉照射環境における材料損傷の特徴としての重照射損傷と核変換生成物多量生成を達成し、(2)材料挙動評価モデリングにより核融合炉材料開発へ寄与する、という体系的基礎研究を担うばかりでなく、(3)ミクロ短時間現象に関する固体物理・材料科学から、長期信頼性を有する機器設計、寿命予測に至るサイエンスと工学をつなぐ新しい研究領域の開拓としても意義が大きい。

2. 核融合炉構造材料としてのバナジウム合金

バナジウム合金は、低放射化特性に優れた金属材料であり、高温強度が高い、液体金属との両立性が良いなどの利点があることから、原型炉以降の核融合炉ブランケット構造材料として、国内では主として大学連合において、材料開発と基礎的データの充実が図られつつある。しかし、中性子照射下ではヘ

リウム多量生成効果についてDHCE法(動的ヘリウム注入法)による限られた範囲での研究例があるが、水素の影響を含む系統的な核変換生成物効果に関する研究は行われていない。

3. イオン照射実験の概要

イオン照射用試料は、純バナジウム(99.8%)の他に、V-5Crモデル合金及び主候補材料としてのV-5Cr-5Ti合金であり、高真空中で1000℃・1時間のアニールを行っている。これらを原研高崎研TIARAの3台の加速器を用いて、トリプルビーム照射($12\text{MeVNi}^{3+} + 1\text{MeV He}^+ + 360\text{keV H}^+$)、2種のデュアルビーム照射($12\text{MeVNi}^{3+} + 1\text{MeV He}^+$ 、 $12\text{MeVNi}^{3+} + 360\text{keV H}^+$)及びシングルビーム照射(12MeVNi^{3+})を行った。照射温度は600及び700℃、照射量は30dpaまでを中心としている。トリプルビーム照射及びデュアルビーム照射におけるヘリウムと水素の注入率はHe, H (appm)/dpa比を各々10及び20と変化させた。照射後試料は、透過電子顕微鏡でミクロ組織観察等を行った他、極微小硬度計による表面硬化測定も実施している。

4. 研究成果

(1)純バナジウムの照射下ミクロ組織に対するヘリウム・水素の非線形的効果
600℃で30dpaまでのHe(appm)/dpa比及びH

高崎研究所 TIARA 施設 トリプルビーム照射装置

(appm)/dpa 比を変化させたトリプル、デュアル、シングルビーム照射によって、純バナジウム中に形成されたキャビティの総体積を Fig. 1 に示す。

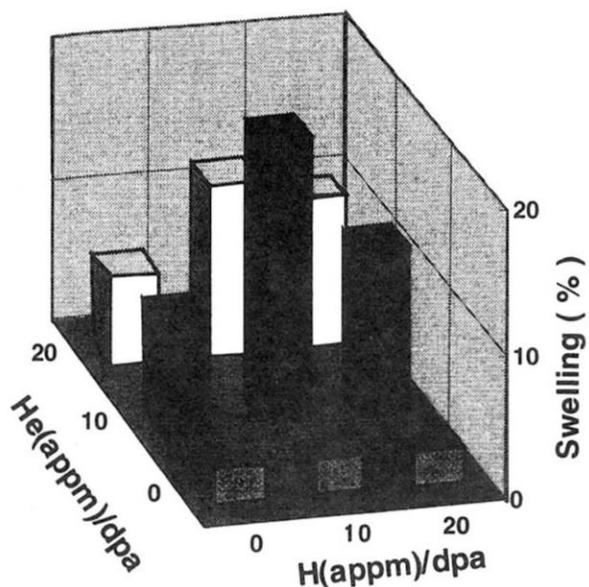


Fig. 1 Cavity volume fraction in pure V irradiated at 600°C to 30 dpa at various He and H injection rates by single, dual and triple ion beam irradiations.

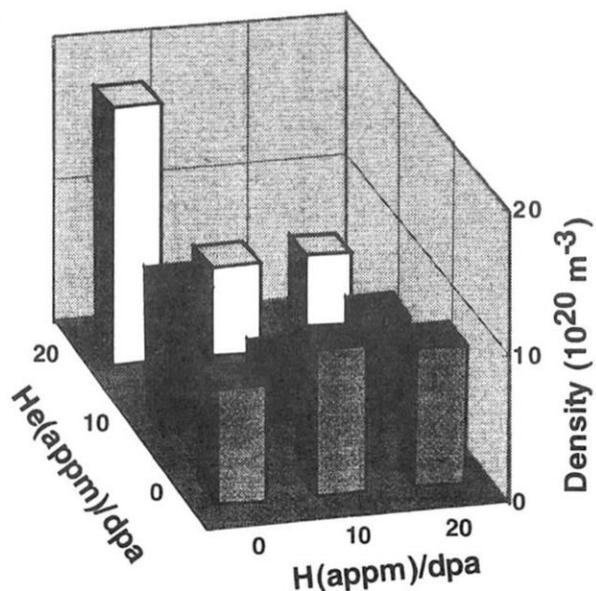


Fig. 2 Cavity density observed in pure V irradiated at 600°C to 30 dpa at various He and H injection rates by single, dual and triple ion beam irradiations.

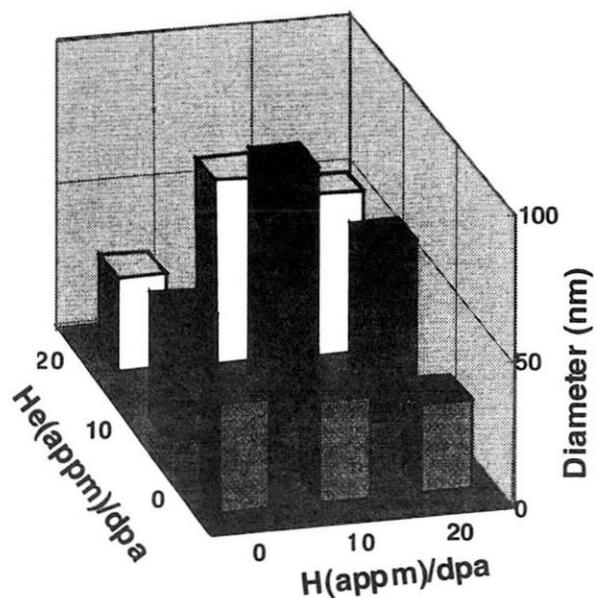


Fig. 3 Cavity size observed in pure V irradiated at 600°C to 30 dpa at various He and H injection rates by single, dual and triple ion beam irradiations.

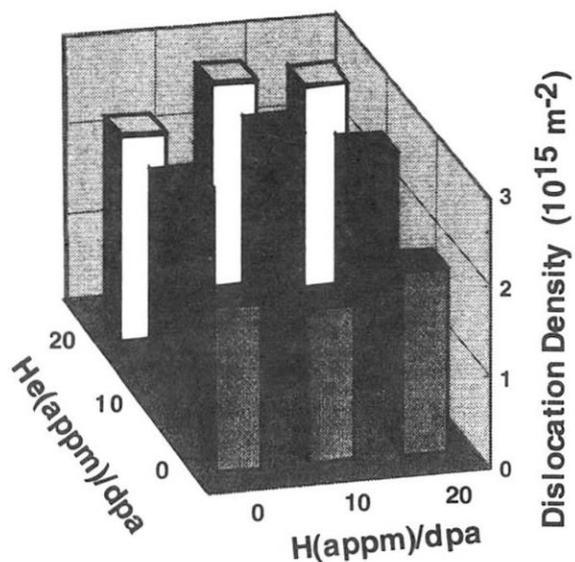


Fig. 4 Dislocation density observed in pure V irradiated at 600°C to 30 dpa at various He and H injection rates by single, dual and triple ion beam irradiations.

キャビティの形成は、はじき出し損傷による空孔の集合によるものであり、対をなす格子間原子が新たな格子点を形成することによって、キャビティ総

体積にほぼ相当する材料のふくれ（スエリング）をもたらす。水素はバナジウム合金に大きな溶解度を持っており、単独ではスエリングに影響しないが、ヘリウム注入はスエリングを増加させる。

しかしトリプルビーム照射ではスエリングはこれより大きく増加しており、ヘリウムあるいは水素の効果を各々調べたデュアルビーム照射試験結果の単純な重ね合わせでは予測しえない、注目すべき実験結果が得られた。Fig. 2 及び Fig. 3 は各々、詳細な組織観察から得られたキャビティの密度とサイズを示したものである。

これは、Fig. 4 に示すように水素とヘリウムの共存によって微小な転位ループと考えられる欠陥クラスターの形成し、これに伴う転位密度上昇が寄与していることが明らかになった。

(2) バナジウム合金におけるヘリウム・水素共存下マイクロ組織発達機構

主候補材料と2元系合金では、ヘリウムの同時照射条件でのみ、キャビティが核生成しうることがわかった。Fig. 5 は、600℃・30dpaでの、He/dpa比を10と固定したときの各種水素注入条件において、V-5CrとV-5Cr-5Ti合金中に生成したキャビティ総体積を純バナジウムと比較して示したものである。

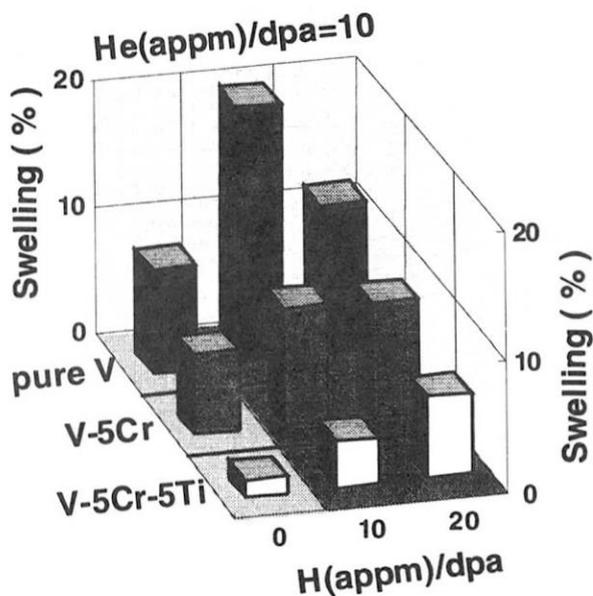


Fig. 5 Cavity volume fraction in V-5Cr-5Ti, V-5Cr and pure V irradiated at 600℃ to 30 dpa with and without H injection at He/dpa ratio of 10.

バナジウム合金においても、純バナジウムと同様に、従来は影響が少ないと考えられていた水素が、キャビティの形成とスエリング挙動に大きな影響を持つことが明らかとなった。

(3) V-5Cr-5Ti合金のマイクロ組織発達と水素・ヘリウム効果

Fig. 6 は、600℃でトリプルビーム照射したV-5Cr-5Ti合金に生成したキャビティの体積比を水素とヘリウムの注入率で整理したものである。V-5Cr-5Ti合金は、ヘリウムの注入がない場合はキャビティが形成されず、単独での同時注入水素もキャビティ形成には影響を及ぼさない。同時注入ヘリウムは、Fig.7に示すように主として、キャビティの密度を増加させる。トリプルビーム照射の場合には、純バナジウムと同様にスエリングが増大しているが、これは、Fig. 7 及び 8 から明らかなように、同時注入水素とヘリウムがキャビティ密度を増加させることに起因している。純バナジウムではキャビティ密度はむしろ減少し、主としてキャビティ径がトリプルビーム照射では増大することによって、スエリングが増大していた。

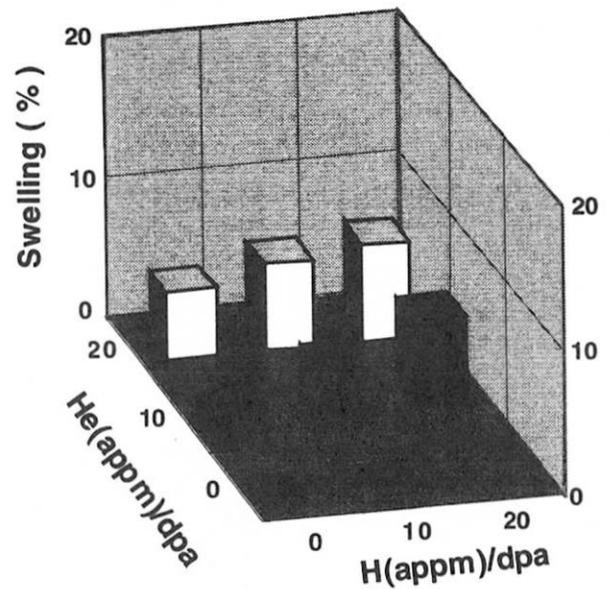


Fig. 6 Cavity volume fraction in V-5Cr-5Ti alloy irradiated at 600℃ to 30 dpa at various He and H injection rates by single, dual and triple ion beam irradiations.

純バナジウムにおいては、転位組織発達が特に水素クラスターにより促進され、これに伴うバイアス

をもつシンクとしての転位密度上昇がキャビティの成長を促したと考えられる。これに対して、有効に酸素不純物がトラップされ、ヘリウムがキャビティ核生成に本質的な V-5Cr-5Ti 合金では、水素はむしろガス原子としての核安定化に寄与するものと考えられる。

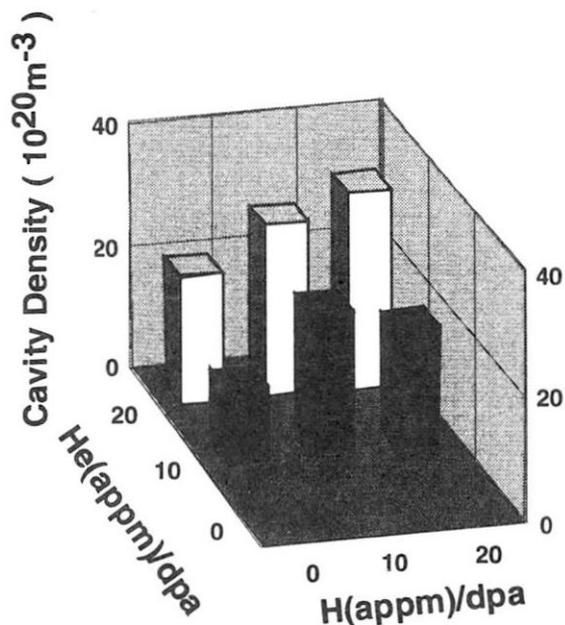


Fig. 7 Cavity density observed in V-5Cr-5Ti alloy irradiated at 600°C to 30 dpa at various He and H injection rates by single, dual and triple ion beam irradiations.

5. まとめと今後の課題

本研究で用いたバナジウム及びバナジウム合金は、侵入型不純物量の比較的多い、旧来からの試料をベースに作成された。現在、最新の溶解技術によって侵入型不純物元素量を低減させた核融合炉用候補合金が、核融合科学研究所を中心に進められている。高い純度の合金では水素・ヘリウム効果がより顕在化する可能性があり、さらに研究を進める予定である。

6. 成果の公表

- 1) 日本原子力研究所高崎研究所第8回 TIARA 研究発表会「トリプルビームによる核融合炉材料の損傷評価-バナジウム合金の照射損傷における核変換生成物の寄与-」要旨集(1999.6.17) p.15
- 2) 日本原子力研究所高崎研究所第8回 TIARA 研究発表会「バナジウム合金の照射損傷における核変換生成物効果」第9回 TIARA 研究発表会要旨集(2000.6.22) p.49

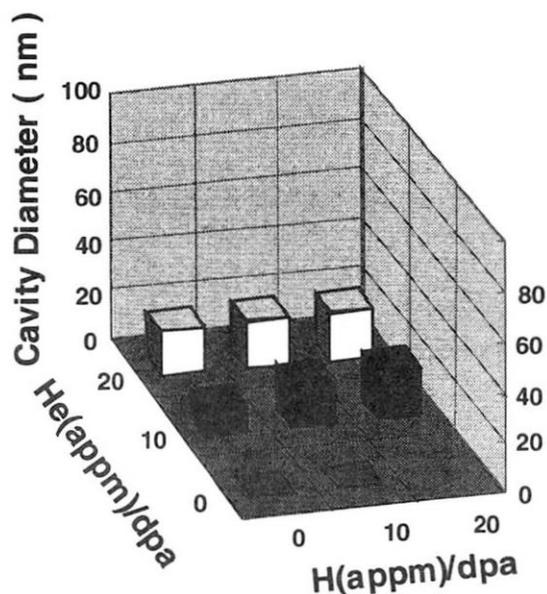


Fig. 8 Cavity size observed in V-5Cr-5Ti alloy irradiated at 600°C to 30 dpa at various He and H injection rates by single, dual and triple ion beam irradiations.

3) N. Sekimura, S. Yonamine, T. Iwai, Y. Arai, A. Naito, Y. Miwa and S. Hamada, "Synergistic Effects of Hydrogen and Helium on Microstructural Evolution in Vanadium Alloys by Triple Ion Beam Irradiation", 9th International Conference on Fusion Reactor Materials

4) N. Sekimura, S. Yonamine, T. Iwai, Y. Arai, A. Naito, Y. Miwa and S. Hamada, "Synergistic Effects of Hydrogen and Helium on Microstructural Evolution in Vanadium Alloys by Triple Ion Beam Irradiation", to be published in Journal of Nuclear Materials (2000)

5) 関村 直人、与那嶺真一、沖田 泰良、荒井 良夫、内藤 明、浜田 省三、三輪 幸夫「トリプルビーム照射によるバナジウム合金の損傷組織発達に対するヘリウム・水素の同時効果」日本原子力学会2000年春の年会

6) Naoto Sekimura, "Utilization of Unique Ion Accelerator Systems- Triple Beam Irradiation to Fusion Materials and STM Observation of Ion Irradiation Damage -", Institute of Advanced Energy International Symposium on Energy Materials and Applied Accelerator Science, Kyoto University (1999. 12)

核融合炉用 SiC/SiC 複合材料の損傷の微細組織発達に及ぼす核変換ガス原子の影響
Effect of Transmutant Gas Atoms on Microstructural Evolution of SiC/SiC Composites
for Fusion Applications

長谷川晃¹⁾、阿部勝憲¹⁾、野上修平²⁾、田口富嗣³⁾、山田禮司³⁾

¹⁾ 東北大学 工学研究科、²⁾ 東北大学 大学院、³⁾ 日本原子力研究所 東海研究所

A.Hasegawa¹⁾, K.Abe¹⁾, S.Nogami¹⁾, T.Taguchi²⁾, R.Yamada²⁾

¹⁾Tohoku University, ²⁾JAERI/Tokai

1. はじめに

核融合環境では、構造材料は高温下において高速中性子照射に曝されることから、低放射化特性を有し、耐照射特性に優れた材料の使用が必要とされる。炭化珪素 (SiC) は 14 MeV 中性子照射による誘導放射能が低く、高温における力学特性や照射下での寸法安定性が非常に優れていることなどから、核融合炉用構造材料の候補の一つとして注目され、セラミックス特有の脆性的破壊挙動を克服するために、SiC 繊維強化 SiC マトリックス (SiC/SiC) 複合材料として開発が進められている。核融合炉環境下では中性子照射により材料内にははじき出し損傷とともに、核変換によるヘリウム (He) や水素 (H) などのガス原子が生成される。特に He は材料に固溶しないため、はじき出しにより導入された空孔型欠陥を安定化し、その結果キャビティーなどが材料内に生成するのを促進するなど、微細組織発達に及ぼす影響が大きいと考えられている。SiC 中では、はじき出し損傷量に対する He の生成量が、他の候補材料であるフェライト鋼やバナジウム合金と比較して非常に多く、核融合炉第一壁における He(at.ppm)/dpa 値は最大で約 130 に達すると予測されている¹⁾。

2. 目的と意義

核融合炉環境を想定した He と H およびはじき出し損傷との共存条件における SiC/SiC 複合材料の微細組織発達に関しては、これまでのところほとんど明らかにはされていない。本研究では、核融合炉環境を想定した条件において、SiC/SiC 複合材料に He および H と自己イオン (C または Si) を用いたトリプリーオンビーム照射を行い、SiC 繊維・中間相・SiC マトリックスの各相と相間の界面を含む SiC/SiC 複合材料におけるはじき出し損傷による微細組織発達に及ぼす He および H の影響を解明することを目的とした。

3. 実験

本研究において用いた SiC/SiC 複合材料は、米国 DuPont 社製で、SiC 繊維として Hi-Nicalon²⁾ (C/Si = 1.39 (atomic fraction), O = 0.5 wt.%) の 2 次元織布を積層した予備成形体に、CVD 法により 1.2 μm または 0.15 μm の厚さの炭素被覆を施し、その後 CVI 法で β-SiC マトリックスを充填して作製したものである。この試料から、織物の積層方向に垂直に切り出した試験片を、機械研磨によって厚さ 300 μm に加工し、その後直径 3 mm のディスク状試験片に切り出した。なお、照射する面はダイヤモンドペースト研磨により平滑かつ鏡面状態とした。

TIARA 施設におけるデュアルイオンビーム照射 (98 年度) およびトリプリーオンビーム照射 (99 年度) は、以下のようなエネルギーのイオンの組み合わせで行った。

- ① 6.50 MeV C²⁺ + 1.70 MeV He⁺
- ② 4.30 MeV C²⁺ + 1.20 MeV He⁺ + 380 keV H⁺
- ③ 7.84 MeV Si²⁺ + 1.20 MeV He⁺ + 380 keV H⁺

照射温度は、照射中に赤外線放射温度計により測定し、600℃、700℃、800℃および 950℃であった。図 1 に TRIM コード³⁾を用いて計算したはじき出し損傷、He および H の原子濃度の深さ方向分布を示す。はじき出し損傷量はピークで約 10 dpa、He 照射量は 0、100 および 1000 at.ppm、H 照射量は 0 または 385 at.ppm とし、それぞれのピークを重ね合わせるように照射した。なお、照射温度および He/dpa 値、H/dpa 値は核融合炉環境 (第一壁) を想定した値である。

照射試料は、照射表面の形状観察および形状変化量測定をそれぞれ走査型電子顕微鏡 (SEM) および走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いて行った。その後、30 keV Ga⁺イオンを用いた集束イオンビーム (FIB) 装置を用いて薄膜化し、200keV

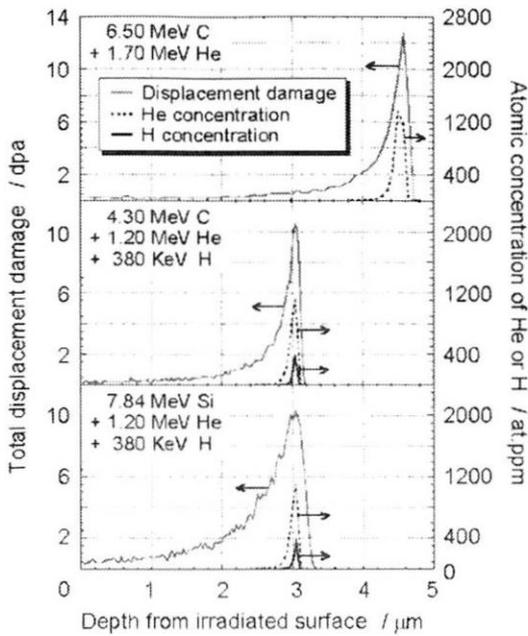


図1 TRIMコード計算により求めたはじき出し損傷量、He照射量およびH照射量の深さ方向分布

の透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて照射深さ方向の断面微細組織観察を行った。

4. 結果と考察

図2に照射後のSiC/SiC複合材料の微細組織の観察結果の一例を示す。この試料は、照射温度600°CにおいてSi、HeおよびHを同時に照射したものである。SiC繊維であるHi-Nicalonにおいては、照射による顕著な体積収縮が見られ、炭素被覆層においては、飛程近傍において多数の黒点の集合体が観察され、さらに剥離や亀裂も見られた。これらの照射による変化は、デュアル照射およびトリプル照射のいずれの照射条件においても観察された。各層の微細組織発達の詳細については後述する。

図3に、照射後の試料表面のSEM観察結果の一例を示す。点線は照射領域と非照射領域の境界線であるが、照射領域において表面の陥没という顕著な形状変化が見られた。なお、このような形状変化も、すべての照射条件において観察された。照射領域の形状変化量測定をSPMを用いて行ったところ、SiC繊維および炭素被覆層が照射により陥没していることが確認された。これらの照射表面における形状変化は、照射によるSiC繊維および炭素被覆層の収縮を反映したものであると考えられる。

4.1 SiCマトリックスの微細組織変化

SiCマトリックスにおいては、照射温度950°C

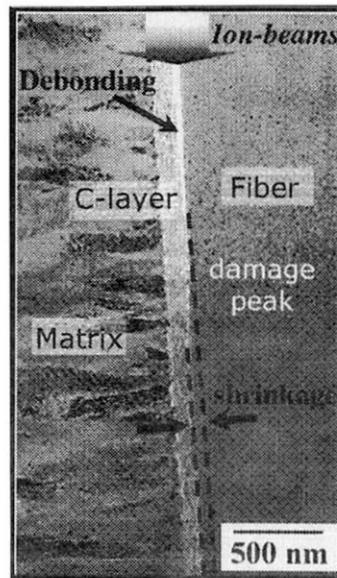


図2 トリプルイオンビーム照射したSiC/SiC複合材料の飛程近傍の微細組織観察結果。はじき出し損傷量: 10 dpa (Siイオン)、He照射量: 1000 at.ppm、H照射量: 385 at.ppm

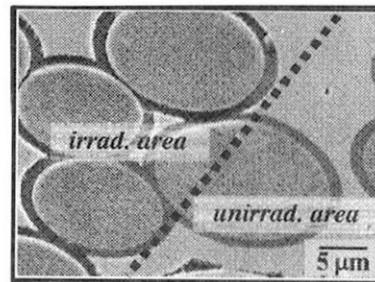


図3 トリプルイオンビーム照射したSiC/SiC複合材料の典型的な照射表面のSEM観察結果

においてHeとCの同時照射を行った試料においてのみHeバブルの生成が観察された(図4)が、それ以外の照射条件においては顕著な微細組織発達は見られなかった。このHeバブルは、TRIMコード計算から求めたHe分布の半値幅に比べて広い領域において確認された。また、比較として、Heのみを室温で1000 at.ppm注入し(はじき出し損傷量0.05 dpa)950°Cにおいて照射後焼鈍を行った、CVD法で作製したモノリシックのβ-SiCの微細組織観察を行ったところ、Heバブルは生成していなかった。これらのことから、同時照射において多量



図4 SiCマトリックス中に生成したHeバブル(950°C、He+Cデュアル照射材)

に導入されたはじき出し損傷 (10 dpa) が、バブルの生成を促進させたことが考えられる。

4.2 SiC 繊維 (Hi-Nicalon) の微細組織変化

図 5 は、TEM 観察像から求めた、飛程領域における SiC 繊維の半径変化率 ($\Delta r/r$) の照射条件依存性である。ただし、 r は照射前の繊維の半径、 Δr は照射による繊維半径の変化量である。Hi-Nicalon の微細構造は β -SiC 等の微結晶の集合体であることから、その体積収縮は等方的なものであると考えられ、TEM 観察により確認されたこの半径の変化は、SiC 繊維の照射による体積収縮を反映したものであると考えられる。よってこの結果から、体積収縮の主要因ははじき出し損傷であると考えられる。中性子照射した SiC 繊維においても、照射後の体積収縮について報告されているが²⁾、その原因は微細な β -SiC 結晶粒のはじき出しによる成長と、それに伴う CO ガスの脱離であると考えられている。本研究における収縮も、このような機構に基づくものである可能性が高いと考えられるが、Hi-Nicalon 中の β -SiC 結晶粒径が数 nm と非常に微細であり、かつ成長率も数パーセントと比較的小さいと考えられるため、TEM 観察によって結晶粒の成長は確認できなかった。

一方、He は SiC 繊維の体積収縮にほとんど影響を及ぼしていないと考えられる。Hasegawa らの He 注入した SiC 繊維の昇温・ガス放出試験の報告⁴⁾によると、1000℃以下で He は Hi-Nicalon 中をほとんど移動しない。よって、今回の照射条件下においても He は SiC 繊維中に留まり、微細組織発達に及ぼす影響は小さいものであったと考えられる。

H は 800℃においては SiC 繊維の体積収縮を促進させる可能性があることが考えられる。これは、Hi-Nicalon が 17 at.%の余剰炭素を含む非化学量論組成であり、そのため、注入された H と反応し CH_n などの形で放出され、収縮を促進した可能性が考えられるが、詳細は今後さらに検討する必要がある。

図 6 は、SPM を用いて測定した、SiC 繊維の照射表面における寸法変化 (窪み) 率の照射条件依存性である。ただし、 ΔL は SPM により測定した寸法 (窪み) 変化量、 R_p は照射イオンの飛程である。照射表面における寸法変化についても、飛程領域の照射による体積収縮がその原因の一つとなっている可能性がある。それを裏付けるように、表面形状変化量についても、He の有無に依存せず、800℃において H が寸法変化を促進させるという、飛程

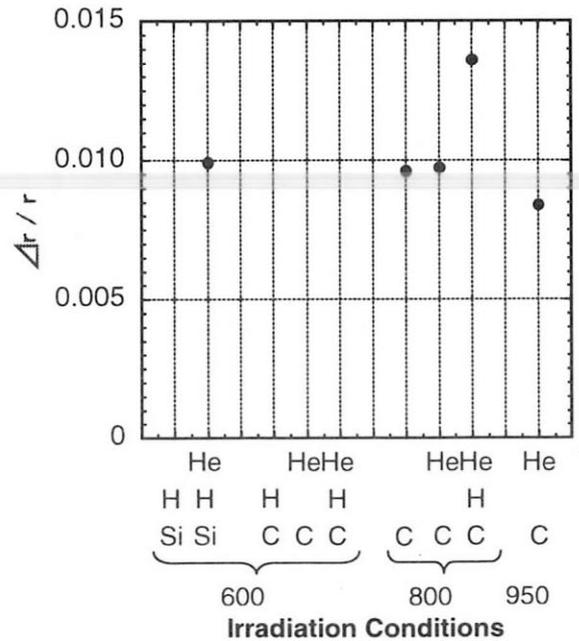


図 5 SiC 繊維の半径変化率の照射条件依存性

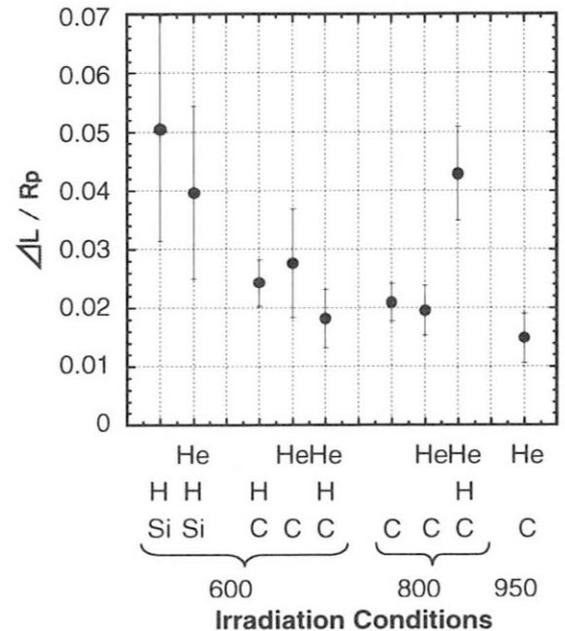


図 6 SiC 繊維の表面形状変化率の照射条件依存性
領域での半径の変化と同様の傾向が見られた。しかし、照射表面における寸法変化には、飛程領域以外の領域における寸法変化および照射表面特有の照射による効果も影響を及ぼしていると考えられるため、この結果についてはさらに検討する必要がある。なお、自己イオンとして Si を用いた場合の方が、照射表面の寸法変化率が大きいですが、これは図 1 に示すように、Si イオンを用いた場合の方が C イオンを用いた場合に比べて飛程領域までの総はじき出し損傷量が大きいためであると考えられる。

4.3 炭素被覆層の微細組織変化

炭素被覆層については、損傷ピーク領域において、はじき出し損傷の結果形成されたと考えられる多数の黒点集合体が照射したすべての試料において観察された。黒鉛材料の照射損傷に関する報告⁵⁾などから、炭素被覆層（黒鉛構造）では、このようなはじき出しによる欠陥の導入の結果、黒鉛結晶の c 軸方向への膨張および a 軸方向への収縮が生じていると考えられる。なお、照射表面の SEM 観察では、後者を反映するような窪んだ形状変化が照射したすべての試料において見られた。さらに SPM 測定の結果、この寸法変化量は自己イオン種に大きく依存しており、Si イオンを用いた照射材のほうが大きな形状変化が見られた。しかし、中性子照射した黒鉛材料における同様の寸法変化量測定の結果⁶⁾を考慮する限り、本研究において見られた照射表面における形状変化には、飛程領域における a 軸方向への収縮だけが寄与しているのではなく、その他の因子も影響していると考えられる。また、炭素被覆層においては剥離や亀裂といった大きな欠陥が見られたが、これは以上のような黒鉛結晶の寸法変化および SiC 繊維の収縮がその原因であると考えられる。

5. まとめと今後の計画

97 年度から 99 年度にかけて TIARA 施設を用いた自己イオンとガスイオンの同時照射実験を行った。図 7 に、これまでの照射マトリックス（照射温度、He 照射量および H 照射量）を示す。その結果、キャビティ形成の促進といった SiC/SiC 複合材料の微細組織発達に及ぼす He および H の顕著な効果（特に照射温度依存性）は、950℃照射においてのみ観察された。He の挙動⁴⁾や SiC のスエリングの温度依存性⁹⁾を考慮すると、800℃以下の照射温度では、その効果が顕著に表れなかったものと考えられる。よって、今後より高温での実験が必要である。

照射領域における繊維の収縮による界面の剥離が 600~950℃の温度領域で観察された。これは表面形状変化に反映した複合材料を構成する各相の寸法安定性を反映したものであり、各相におけるわずかな寸法安定性の違いが、複合材の強度に大きく影響する界面の剥離を引き起こすことを示している。従来、単独の材料での中性子照射などの結果から予測された体積変化が、イオン照射した複合材料でも顕著に現れた。このことは、複合材料の繊維・中間

相・マトリックスの組み合わせによる強度変化の原因となる組織変化を予測することがイオン照射でもある程度可能であることを示している。この体積変化に及ぼす He と H の効果については H の影響が示唆されたが、今後は H の単独照射も含めて確認して行く予定である。

本研究で用いた複合材料は、比較的照射に対して強いと予測された Hi-Nicalon 繊維を使っているが、前述のようにわずかの体積変化によって界面の剥離が起こっていた。現在開発されている Nicalon-S を始めとする SiC の化学量論組成に近く結晶性の高い繊維の場合には、SiC マトリックス同様良好な寸法安定性が期待される。今後は Nicalon-S 系繊維を使った材料の評価も進めていく計画である。

SiC/SiC 複合材料を使った核融合炉の運転温度は最高 1100℃程度になると想定されている⁷⁾。現有装置の照射ステージの最高使用温度が 800℃であり、核融合炉環境と同様の高温照射のためには、1200℃までの高温照射を目指した照射ステージの改造をはかる必要がある。これについては、現在原研・東海研の研究グループが中心となって検討を進めている。このような改造によって今後はより高温領域での微細組織発達における He や H の効果を明確化することができると期待される。

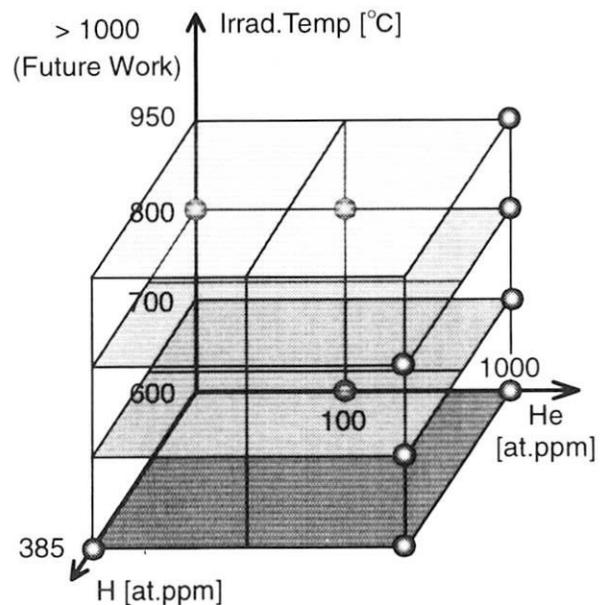


図 7 TIARA 施設における SiC/SiC 複合材料の照射マトリックス（はじき出し損傷量 10 dpa は一定）

謝辞

本研究は、原研・大学プロジェクト共同研究によるものであり、照射実験の実施にあたり御協力を頂いた TIARA 施設の静電加速器運転グループの皆様に感謝致します。また、SiC/SiC 複合材料を提供して下さったパシフィックノースウェスト国立研究所 R. H. Jones 博士、電子顕微鏡観察用薄膜作製において御協力頂いた東北大学 工学研究科 田路和幸博士および本宮憲一文部技官に感謝致します。

参考文献

- 1) L. L. Snead et al., J. Nucl. Mater. 233-237 (1996) 26-36.
- 2) G. E. Youngblood et al., J. Nucl. Mater., 258-263 (1998) 1551-1556.
- 3) J. F. Ziegler et al., The Stopping and Ranges of Ions in Matter, vol. 1, Pergamon Press, New York, 1985.
- 4) A. Hasegawa et al., J. Nucl. Mater. in press
- 5) G. B. Engle and B. T. Kelly, J. Nucl. Mater. 122 & 123 (1984) 122-129.
- 6) L. L. Snead et al., J. Nucl. Mater., 253 (1998) 20-30.
- 7) S. Ueda et al., J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 1589-1593.

研究成果の公表

【学術誌】

[1] 東北大・院 野上修平、東北大・工 長谷川晃、阿部勝憲、原研・東海研 田口富嗣、山田禮司

「Effect of dual-beam-irradiation by helium and carbon ions on microstructure development of SiC/SiC composites」

Journal of Nuclear Materials 掲載決定

[2] 東北大・院 野上修平、東北大・工 長谷川晃、阿部勝憲、原研・東海研 田口富嗣、山田禮司

「Surface Morphological Change in SiC/SiC Composite by Simultaneous Triple-Ion-Beam Irradiation」

Materials Transactions, JIM 投稿中

【研究報告書】

[1] 東北大・院 野上修平、東北大・工 長谷川晃、原研・東海研 田口富嗣、東北大・工 阿部勝憲、原研・東海研 山田禮司

「Effect of Transmutation Gas Atom on Microstructure Development by Displacement Damage of SiCf/SiC Composites for Fusion Systems」

JAERI-Review 99-025 TIARA Annual Report 1998 pp135-137

[2] 東北大・院 野上修平、東北大・工 長谷川晃、東北大・院 斎藤学、東北大・工 阿部勝憲、原研・東海研 浜田省三、原研・東海研 三輪幸夫

「Effect of Transmutation Gas Atom on Microstructure Development by Displacement Damage of SiCf/SiC Composites for Fusion Systems」

JAERI-Review 98-016 TIARA Annual Report 1997 pp144-146

【国際学会でのポスター発表】

[1] 東北大・院 野上修平、東北大・工 長谷川晃、東北大・工 阿部勝憲、原研・東海研 田口富嗣、山田禮司

「Effect of dual-beam-irradiation by helium and carbon ions on microstructure development of SiC/SiC composites」

9th International Conference on Fusion Reactor Materials

米国コロラドスプリングス 1999年9月

【国内学会での口頭発表】

[1] 東北大・工 長谷川晃、東北大・院 野上修平、東北大・工 阿部勝憲、原研・東海研 田口富嗣、山田禮司、實川資朗

「トリプルビームを用いた核融合炉材料の評価ーSiC/SiC 複合材料の損傷の機構ー」

日本原子力研究所 高崎研究所 イオン照射研究施設 TIARA 第8回研究報告会

高崎シティギャラリー 2000年6月

[2] 東北大・院 野上修平、東北大・工 長谷川晃、原研・東海研 田口富嗣、東北大・工 阿部勝憲、原研・東海研 山田禮司

「SiC/SiC 複合材料のトリプルビーム照射による微細組織発達」

日本金属学会 2000年春期(第126回)大会 シンポジウム「動的・変動・複合照射効果」

横浜国立大学 2000年3月

[3] 東北大・院 野上修平、東北大・工 長谷川晃、東北大・工 阿部勝憲、原研・東海研 田口富嗣、山田禮司

「核融合炉用 SiCf/SiC 複合材料のヘリウムイオン・炭素イオン同時照射による微細組織変化」

日本原子力学会 1999年秋の大会

新潟工科大学 1999年9月

[4] 東北大・院 野上修平、東北大・工 長谷川晃、阿部勝憲、原研・東海研 田口富嗣、山田禮司

「SiCf/SiC 複合材料の微細組織発達に及ぼす He イオン・炭素イオン同時照射効果の影響」

日本金属学会 1999年春期(第124回)大会

東京工業大学 1999年3月

[5] 東北大・学生 野上修平、東北大・工 長谷川晃、東北大・院 斎藤学、東北大・工 阿部勝憲、原研・東海研 三輪幸夫、浜田省三

「炭素イオン照射した SiC/SiC 複合材料の微細組織発達に及ぼすヘリウム予注入の影響」

日本金属学会 1998年春期(第122回)大会

工学院大学 1998年3月

【国内学会・研究報告会でのポスター発表】

[1] 東北大・院 野上修平、東北大・工 長谷川晃、阿

部勝憲、原研・東海研 田口富嗣、山田禮司
「マルチビーム照射による SiC/SiC 複合材料の微細組織発達に及ぼす He および H の影響の研究」
第 3 回核融合エネルギー連合講演会
中部大学 2000 年 6 月

[2] 東北大・工 長谷川晃、東北大・院 野上修平、原研・東海研 田口富嗣、東北大・工 阿部勝憲、原研・東海研 山田禮司
「核融合炉用 SiCf/SiC 複合材料の損傷の微細組織発達に及ぼす核変換ガス原子の影響」
日本原子力研究所 高崎研究所 イオン照射研究施設 TIARA 第 8 回研究報告会
高崎シティギャラリー 1999 年 6 月

[3] 東北大・工 長谷川晃、東北大・院 野上修平、東

北大・院 斎藤学、東北大・工 阿部勝憲、原研・東海研 浜田省三、三輪幸夫

「核融合炉用 SiCf/SiC 複合材料の損傷の微細組織発達に及ぼす核変換ガス原子の影響」
日本原子力研究所 高崎研究所 イオン照射研究施設 TIARA 第 7 回研究報告会

高崎シティギャラリー 1998 年 6 月

[4] 東北大・工 長谷川晃、東北大・院 野上修平、東北大・院 斎藤学、東北大・工 阿部勝憲、原研・東海研 浜田省三

「イオン照射した SiCf/SiC 複合材料の微細組織に関する研究」

第 2 回核融合エネルギー連合講演会
科学技術館 1998 年 6 月

高速イオン照射した金属の損傷発達基礎過程と水素・ヘリウム原子と 損傷欠陥の相互作用の研究

Damage evolution in high energy ion-irradiated metals and the interaction between gas atoms (H and He) and damage defects

広島大・工 下村義治、向田一郎

原研東海 片野吉男、八巻大樹、中沢哲也、有賀武夫、實川資朗、野田健治

Y. Shimomura, I. Mukouda, Faculty of Eng., Hiroshima University

Y. Katano*, D. Yamaki*, T. Nakazawa*, T. Aruga*, S. Jitsukawa* and K. Noda

*Department of Material Science, JAERI

1. 研究目的

核融合炉運転環境では第一壁材料は D-T 核融合反応により発生する 14MeV 中性子照射を受ける。核融合中性子と材料原子の衝突により形成する第一ノックオン原子停止付近に形成する変位カスケード損傷を基本単位として、それらの重なり合いにより損傷組織は発達する。核融合中性子照射の場合には (n, p) 及び (n, α) 反応の原子核反応により水素及びヘリウム原子を高濃度生ずる。純ニッケルでの損傷に対する濃度比は水素の場合 90 appm/dpa ヘリウムの場合には 30 appm/dpa に達する。原子空孔集合体であるボイドの形成はヘリウム原子の存在により大きく増加する事が実験的に明らかにされている。本研究では金属への高速自己イオン照射により損傷の基礎過程を明らかにして、さらに損傷組織発達に対する水素、ヘリウム原子の影響を調べる事を目的とする。

2. 実験方法

高速イオン照射の場合には、イオンは表面から数ミクロンの深さまで進入して停止する。イオン照射損傷欠陥は表面から数ミクロンの深さ部分の試料中に形成する。この部分の損傷欠陥の分布は試料深さに対して一様ではない。そのために実験では深さの関数として損傷欠陥を観察する事が必要である。本研究者はこのような観察を可能にするためにクライオ・トランスファー装置を開発して集束イオンビーム装置 (FIB = Focused Ion Beam microscopy) を用いての試料作製を可能にした。この方法で高崎研 TIARA にて自己イオン照射したオーステナイト合金および純銅に対してのボイド形成に対する水素とヘリウムの役割について報告する。FIB を使用してイオン照射した電子顕微鏡薄膜を製作する場合には試料表面にすれすれに打ち込む 30keVGa⁺イオンにより試料表面の原子が吹き飛ばされる事により薄くなる。ところが同時に試料内に一部の原子は打ち込まれて格子間原子となり多数の格子間原子集合体を形成してイオン照射により発生した微小点欠陥集合体の観察を困難にするがわかった。そこで格子間原子の移動を抑制するために FIB 研磨時に試料を冷却

する方法を開発した。イオン照射後試料は表面を保護するために試料全体にニッケルまたは銅メッキを施した後 [1,2]、FIB により深さ方向に研磨してさらに電解研磨にて表面の FIB ダメージ層を除去して電子顕微鏡観察を行った [3-5]。クライオトランスファー FIB 研磨と電解研磨を組み合わせることによってイオン照射した銅の損傷欠陥深さ分布の TEM 観察が可能になった。

3. 実験結果および考察

イオン照射は原研高崎研 TIARA において試料温度は 500・600℃で a)Ni シングルイオン, b) Ni+He(デュアル 200appm/dpa), c) Ni+H(デュアル 300appm/dpa), d) Ni+H+He(トリプル)の照射を行った。オーステナイト合金では、500℃での Ni イオンシングル照射において明視野観察よりボイドの深さ分布が観察された(Fig. 1a)。Ni+He イオン同時照射では Ni イオンシングル照射に比べてダメージピーク付近でボイドの数が多く、サイズが小さいことが観察された(Fig.1b)。ヘリウム原子はボイドの核形成を促進すると考えられる。Ni+H イオン同時照射ではダメージピーク付近においてボイドは観察されなかった(Fig.1c)。この領域では非常に小さいボイドが多数存在していると考えられ、このことより、500℃のようなより低い温度では、水素は非常に小さい原子空孔集合体にトラップされ、これらの空孔集合体のボイドへの成長を抑制していると考えられる。また Ni+He+H イオン同時照射では Ni+He イオン照射に比べさらに数が多いことが観察された。一方 600℃の照射では、ヘリウム原子については 500℃照射の場合と同様にボイドの核形成を促進すると考えられるが、Ni+H 同時照射では 500℃照射と違い、多くのボイドが観察された。600℃においては、小さな原子空孔集合体にトラップされた水素が再び空孔集合体と水素に分かれるため、原子空孔が動き集合体が成長できると考えられる。このことより 600℃では、水素原子のボイド形成への影響はほぼなくなると考えられる。

純銅を 500℃においてシングルイオン照射したときは非常に大きなボイドが形成していた。しかし 200 から 400℃の範囲ではシングルイオン照射ではボイドは観察されず、積層欠陥四面体のみが観察された。Cu+He デュアル照射したときには、いずれの温度 (300 から 500℃) においても多数のボイドが観察された。特にヘリウムイオンのピーク近傍に多数のボイドが観察された (Fig. 2a,2b)。ボイド数密度は照射温度の増加に伴って減少し、ボイドサイズは増加する。Cu+H デュアル照射した場合、300 から 400℃においてはボイドは全く観察されず SFTのみが観察された (Fig. 2c,2d) [5]。しかし 500℃照射では水素のレンジに比べて広い範囲にボイドの形成が観察された [3]。これは照射中に水素が拡散して影響を及ぼす範囲が広がったためだと考えられる。500℃においてトリプルイオン照射したときにはNi+He デュアル照射のときと同程度の数多くのボイドが観察された。水素は低温では微小原子空孔集合体と結合してボイド形成を抑制する効果があると考えられる。高温ではシングル照射よりは多くのボイドが形成していることよりわずかにボイドの形成に寄与する。こ

れらの結果より今回の実験条件では水素・ヘリウム原子はボイドの核形成を促進する効果があり、またその効果はヘリウム原子の方が大きいことがわかる。コンピューターシミュレーションの結果、原子空孔集合体の中心においてヘリウム原子はクラスターを形成するが、水素原子はばらばらに存在する (Fig. 3a,3b)。この結果よりヘリウム原子はボイドを安定化する効果大きいことを示している。

参考文献

- [1] S. J. Zinkle and R.L. Sindelar, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B16 (1986) 154.
- [2] S. J. Zinkle, G. L. Kulcinski and R. W. Knoll, J. Nucl. Mater. 138 (1986) 46.
- [3] I. Mukouda, Y. Shimomura, T. Iiyama, Y. Katano, D. Yamaki, T. Nakazawa and K. Noda, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 540 (1999) 549-554.
- [4] Y. Shimomura and I. Mukouda, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 540 (1999) 527-532.
- [5] I. Mukouda, Y. Shimomura, T. Iiyama, Y. Harada, Y. Katano, T. Nakazawa, D. Yamaki and K. Noda, J. Nucl. Mater. (2000) in press.

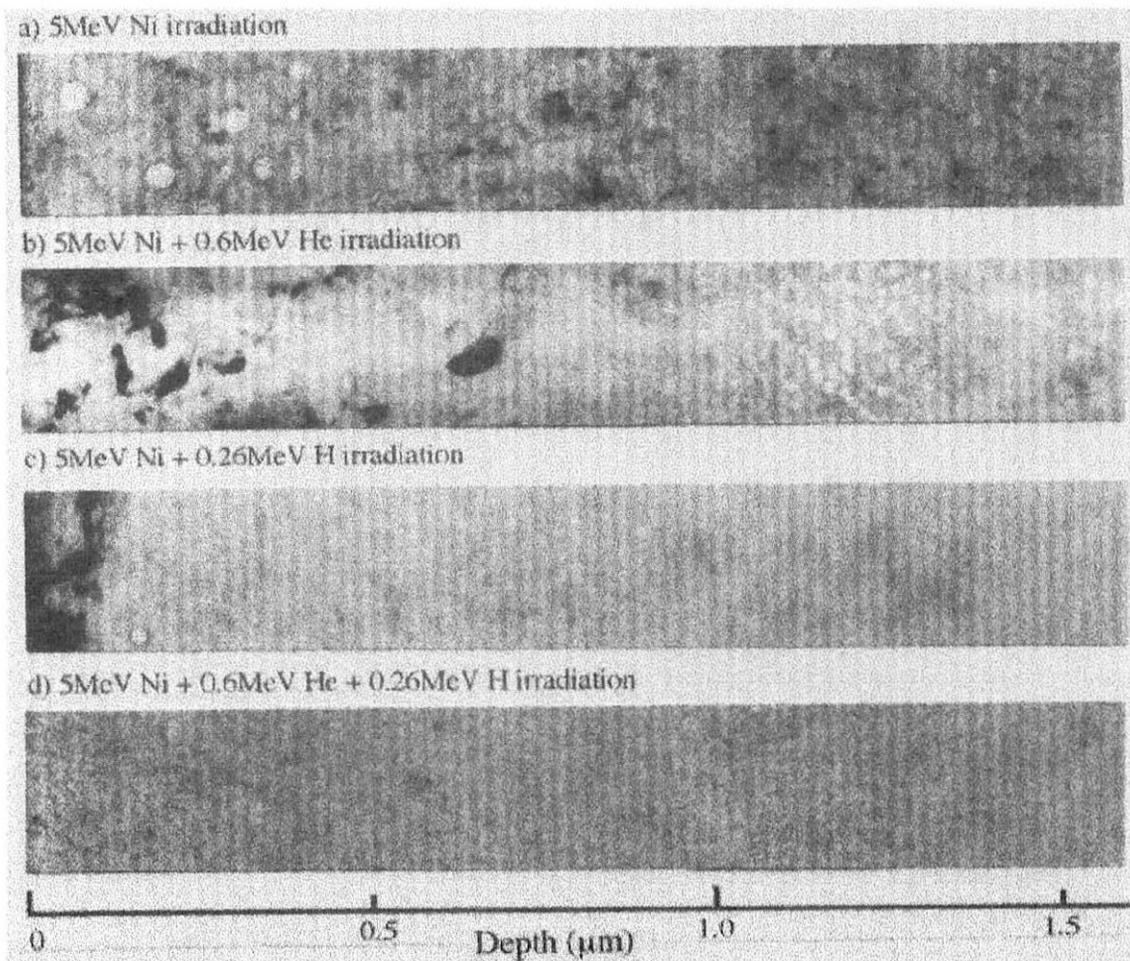


Fig. 1 Void contrast Bright field images of Fe-15Cr-20Ni irradiated at 500°C.

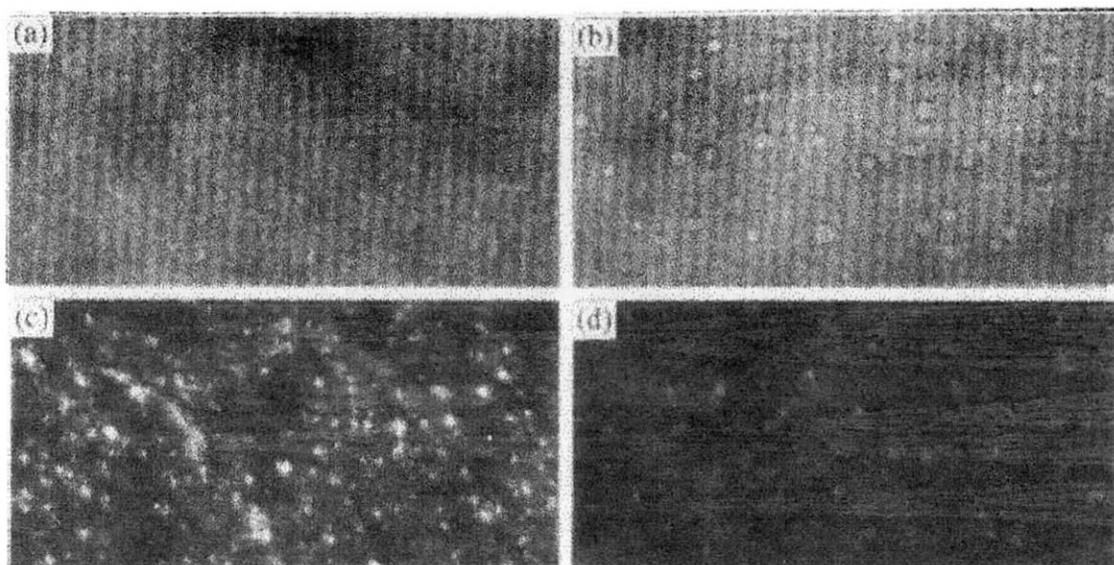


Fig. 2 Void contrast images of damage peak in pure copper irradiated with Cu and He ion at (a) 300°C and (b) 400°C, respectively. Weak beam dark field images of damage peak in pure copper irradiated with Cu and H ion at (c) 300°C and (d) 400°C, respectively.

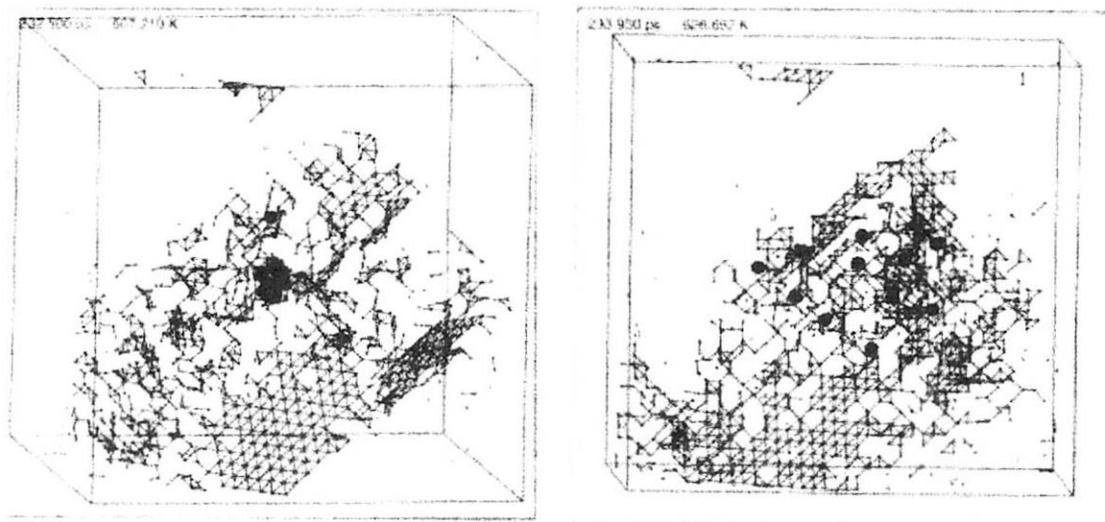


Fig. 3 Small circle shows vacancies and solid circle means He or H atom. (a) Helium atoms form a cluster in the vacancy cluster. (b) Hydrogen atoms scattered in the crystal.

Publications

- 1) Void formation in neutron- and ion-irradiated copper and nickel, Y. Shimomura and I. Mukouda, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 540 (1999) 527-532.
- 2) Formation of voids in pure copper and Fe-Cr-Ni alloys irradiated by simultaneous multi-ion beam of hydrogen, helium and Ni ions, I. Mukouda, Y. Shimomura, T. Iiyama, Y. Katano, D. Yamaki, T. Nakazawa and K. Noda, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 540 (1999) 549-554.
- 3) Microstructure in pure copper irradiated by simultaneous multi-ion beam of hydrogen, helium and self ions, I. Mukouda, Y. Shimomura, T. Iiyama, Y. Harada, Y. Katano, T. Nakazawa, D. Yamaki and K. Noda, *J. Nucl. Mater.* (2000) in press.

希土類元素領域中性子欠損核種の崩壊核分光
Decay Spectroscopy of Neutron Deficient Isotopes in Rare Earth Region

名大・工
School of Engineering,
Nagoya Univ.
広大・工
School of Engineering,
Hiroshima Univ.
原研物質科学研究部
Department of Radioisotopes,
JAERI

山本 洋、 柴田理尋、 河出 清
H. Yamamoto, M. Shibata, K. Kawade

小島康明
Y. Kojima

長 明彦、 関根俊明、 小泉光生、
A. Osa, T. Sekine, M. Koizumi
渡辺智
S. Watanabe

1、はじめに

原研高崎研のAVFサイクロトロンに設置されたTIARA-ISOLでは、 $A=130$ 近傍のBa,La,Ceの希土類元素領域中性子欠損核の核構造について研究している。¹⁾ 中性子数 $N < 82$ 領域に属する希土類元素Ba,Ceの偶-偶核の原子核は、 γ 不安定核あるいは3軸非対称変形を示す原子核として知られる。これらの核は γ 不安定核から変形核へ移行する遷移領域に位置し、集団運動の準位構造を系統的に調べることはこの遷移過程を明らかにし、核構造を统一的に理解する上で重要である。今までに β 崩壊から準位のスピンを決定するため、5台のHPGe検出器を用いた効率的な γ - γ 角度相関測定システムを製作した。²⁾ 質量分離されたLaの β 崩壊を用いて系統的に γ - γ 角度相関測定を行い、 $^{124-130}\text{Ba}$ の低エネルギー準位のスピンの及び γ 遷移の多重極度の混合比を決定し、Baの偶-偶核の低エネルギー 0^+ 準位を含むバンド構造や系統性を明らかにしてきた。³⁾

原子質量は原子核の安定性に関する基本的物理量であり、崩壊熱評価や宇宙での元素合成の解明に必要である。しかし実験データの無い領域では質量公式の予測値のずれが大きい。そこで希土類元素領域の中性子欠損核について、 β - γ 核分光の手法を用いて励起準位の性質を調べると共に、実験値がない β 線の崩壊エネルギーをHPGe検出器を用いて測定する。実験的に得られた値を基に原子質量を決定し、質量公式の検定を行い、原子核の性質を系統的に調べることを目的に研究を行った。

原研高崎研TIARA-ISOL、核分光装置、核分光

質量公式の検定、改良は不安定核の原子質量の実験値が不可欠であるが、中性子欠損希土類核 $^{126-128}\text{La}$ については実験値はほとんどない。今回はこれらの核の β 崩壊エネルギーを精度よく測定し、原子質量を間接的に決定した。そして得られた結果を質量公式の計算値と比較し、質量公式を検定し質量の系統性を調べた。

2、実験

実験は高崎研究所のAVFサイクロトロンに接続されているオンライン同位体分離装置TIARA-ISOL¹⁾を用いて行った。 195MeV に加速した $^{36}\text{Ar}^{8+}$ ビームを利用し $^{92,94}\text{Mo}$ または ^{nat}Mo 箔をターゲットにして $^{124-130}\text{La}$ を生成した。分離した原子核はテープ上に一定時間捕集された後、測定位置に運ばれ、繰り返し測定することによりデータを蓄積した。 γ - γ 角度相関測定には検出効率約30%のn型HPGe検出器5台を使用し、検出効率を上げるため線源を60mmの距離まで検出器に近づけた。

β 線の測定には高純度ゲルマニウム検出器を用いるため、検出器の特性として必要な陽電子線に対する応答関数を9 MeVまで測定した。実験的に求めた応答関数を用いた β 線スペクトルの解析方法を調べるため、精度良く決定されている核種の β 線を測定して信頼性を評価した。その結果、系統誤差50keV以下で β 線の最大エネルギーを決定出来ることを確認した。

β 崩壊エネルギーを測定する場合、 β 遷移後の励起準位を特定するために、シングル測定と同時に β - γ 同時計数測定もHPGe検出器を用いて行

った。 β 線検出器の結晶サイズは $25\text{mm}\phi \times 13\text{mm}^t$ で、陽電子線に対する応答関数における計数率が3 kcpsを越えないように検出器位置を調整した。 β 線検出器のエネルギー校正は、 ^{56}Co 線源及び塩素の熱中性子捕獲反応に伴う即発 γ 線を利用して8.6 MeVまで行った。同時計数測定データはリスト形式で光ディスクに保存した。 β 線スペクトルの解析に必要な崩壊図式を作成するために、 γ 線のシングル測定、 γ - γ 同時計数測定、半減期測定のための γ 線スペクトルマルチスケール測定も行った。

3. 結果

原研高崎研のTIARA-ISOLを用いて、基本的な物理量である質量を決定するため β 線の測定を行い、 β 崩壊エネルギーを決定し、質量公式の検定を行った。崩壊図式及び応答関数を用いて、得られた β - γ 同時計数測定 β 線スペクトルを解析し、Laの β 崩壊エネルギー(Q_{EC})を決定した。^{4, 5, 6)}

Fig.1に ^{124}La の測定した β 線のスペクトル、Fig.2に ^{124}La のFermi-Kurieプロットを示す。 β 線の解析は β - γ 同時計数のデータについて行った。今回の実験では ^{126}La の2つの異性体の Q_{EC} を決めることができた。 ^{126}La の Q_{EC} の測定結果は、高スピン異性体が基底状態であることを示唆している。得られた Q_{EC} をまとめてTable 1に示す。 $^{124,127,130}\text{La}$ の Q_{EC} は初めて得られた実験値である。得られた値のうち $^{128,129}\text{La}$ の Q_{EC} は誤差の範囲内で文献値と一致しており、しかも精度が向上した。

この実験で得られた Q_{EC} から、Laの原子質量を決定した。その結果、Laは系統性から推定されていた原子質量の評価値に比べ、100-300keV程度重いことがわかった。Fig.3に示すようにLaの原子質量を10種類の質量公式と比較し、その予測能力を調べた。その結果、Tachibana et al., Janecke et al., 及びMasson et al. の質量公式⁷⁾と良く一致していることがわかった。系統性に基づいているこれらの公式は、BaやCs同位体に対しても実験値を良く再現しており、中性子欠損希土類核の未知質量を推定する際には、これらの予測値の使用が推奨できる。原子質量の評価値の信頼性を向上するために、この研究で得られた値を用いた質量の再評価が期待される。

β 崩壊の半減期の理論計算は β 崩壊エネルギーを入力値として使う。 β 崩壊の理論を検証するため、入力値に実験で決定した Q_{EC} を用いた、 β 崩壊

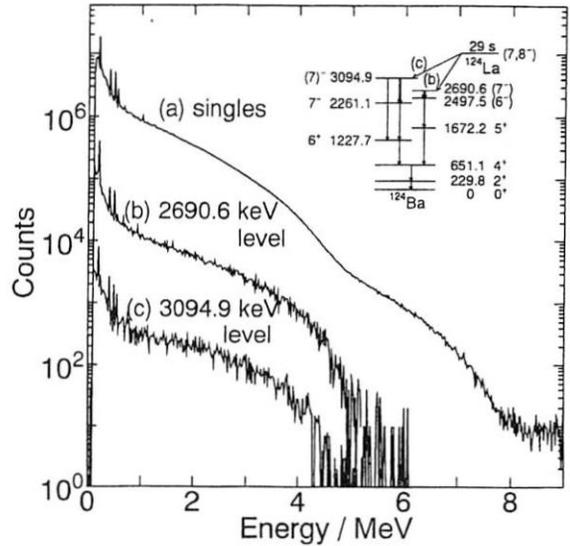


Fig. 1. (a) A β -ray singles spectrum observed with an HPGe detector. Beta-ray spectra feeding the levels of 2690.6 and 3094.9 keV of ^{124}Ba are also shown (b) and (c), respectively.

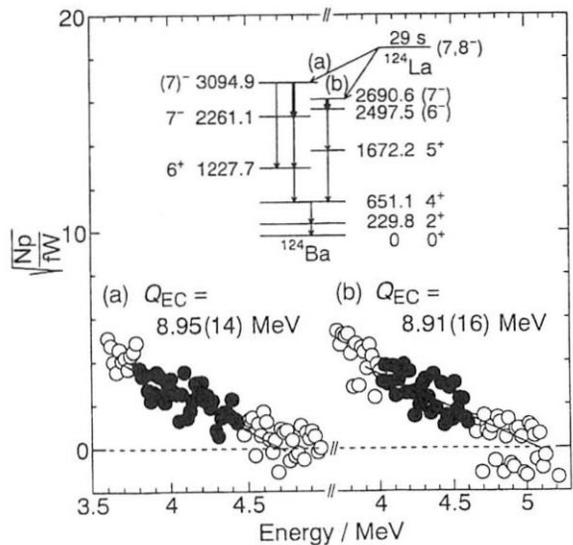


Fig. 2. Fermi-Kurie plots of the unfolded β^+ -ray spectra of ^{124}La . Fitting regions are represented by closed circles. A partial decay of ^{124}La scheme is shown in the inset. The gated γ -rays are arciindicated by thick lines.

の大局的理論の計算値と半減期の実測値を比較した。その結果をFig.4に示す。理論で計算した半減期は、3倍以内で実験値と一致したものの、全ての計算値が短めになった。これは核構造の何らかの効果が、理論に反映していないと思われ、理論の改良が必要である。

$^{124-130}\text{La}$ の原子質量を基に2中性子分離エネルギーを計算し、その系統性を調べた。その結果をFig.5に示す。図から明らかなように、滑らかな傾向が ^{128}La でずれていることがわかった。これは $^{124-128}\text{La}$ の質量が評価値から系統的にずれていることと関係しており、 ^{128}La の周辺で核構造に変化が起きていることを強く示唆している。

β 線エネルギー決定用検出器の検出効率向上を目指して、2台のHPGe検出器を向かい合わせに配置した、エネルギー加算型検出器でその基礎特性を調べた。また検出効率を向上させるためHPGe検出器に変えて、BGO結晶を用いた全吸収型の検出器を作製して、その特性も測定している。

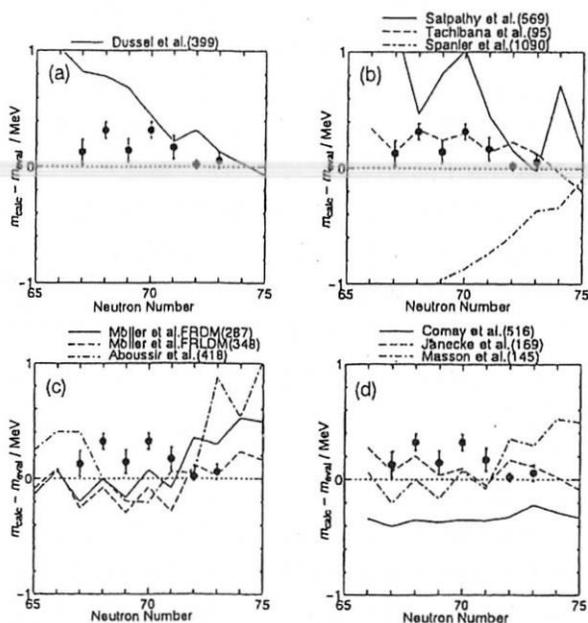


Fig. 3. Deviation of the experimental atomic masses, m_{exp} , and the calculated values by mass formulas, m_{calc} , from the evaluated values, m_{eval} , of La isotopes by Audi and Wapstra. The present values are represented by closed circles. Mass formulas are classified in four major groups: (a) semiempirical formulas, (b) liquid drop type formulas, (c) mass formulas based on microscopic models, (d) mass formulas based on mass relations. The root-mean square of the mass differences is given in parentheses in keV.

Table 1、Experimental Q_{EC} -values of $^{124-130}\text{La}$ deduced from the present study compared with the previous and the evaluated values.

Nuclide ^{a)}	Half-life	Level (keV)	Endpoint energy ^{b)} (MeV)	Q_{EC} -value				Evaluated ^{c)} (MeV)
				Present (MeV)	Averaged (MeV)	Other (MeV)	Ref.	
^{124}La (HI)	29 s	2690.6	5.20(16)	8.91(16)	8.93(11)	—	—	8.80(30)#
		3094.9	4.83(14)	8.95(14)				
^{125}La	1.3 m	1284.1	3.65(9)	5.96(9)	5.95(7)	—	—	5.64(39)#
		1311.0	3.61(10)	5.94(10)				
^{126}La (HI)	54 s	710.9	5.90(15)	7.63(15)	7.70(10)	—	—	7.57(30)#
		1938.7	4.78(12)	7.74(12)				
^{126}La (LI)	$\ll 50$ s	2029.7	4.86(40)	7.91(40)	7.91(40)	—	—	
^{127}La	5.1 m	293.8	3.70(10)	5.02(10)	5.01(7)	—	—	4.69(25)#
		1674.0	2.31(9)	5.01(9)				
^{128}La (HI)	5.0 m	2427.7	3.37(10)	6.82(10)	6.82(10)	6.65(40)	[81]	6.65(40)
^{129}La	11.6 m	110.6	2.60(7)	3.73(7)	3.74(4)	3.72(5)	[83]	3.72(5)
		278.6	2.44(5)	3.74(5)				
^{130}La	8.7 m	357.2	4.26(12)	5.64(12)	5.66(7)	—	—	5.60(21)#
		907.7	3.74(9)	5.67(9)				

^{a)} HI and LI represent high- and low-spin isomers, respectively.

^{b)} The experimental error of the β^+ -ray endpoint energy is obtained by quadratic addition of the statistical and the systematic uncertainty.

^{c)} Audi and Wapstra. The label of # represents a value estimated from the systematic trends.

4、まとめ

HPGe検出器の応答関数を9 MeVまで実験的に求め、系統誤差50keV以下で β 線最大エネルギーを決定する手法を確立した。この方法を用いて β 線の測定をHPGe検出器で行い、 $^{126-128}\text{La}$ の Q_{EC} を決定し、得られた Q_{EC} とBaの原子質量の評価値を基に $^{126-128}\text{La}$ の原子質量を計算した。これを質量公式の予測する値と比較した結果、Tachibana et al.の値が最もよく実験値を再現していることがわかった。また近傍まで質量の実験値が報告されている原子核領域では、系統性に基づく質量公式が比較的良い予測値を与えることがわかった。

実験で決定した Q_{EC} を基にした β 崩壊の大局的理論で計算した半減期は、3倍以内で実験値と一致したものの、全ての計算値が短めになっていることが明らかになった。さらに2中性子分離エネルギーを計算し、その系統性を調べた結果、 ^{128}La 周辺で核構造に変化が起きていることが解った。

今後は陽子過剰核の励起状態のスピンのパリティを決定するため、整備したSi検出器による内部転換電子測定装置を用いた測定を行う。特に角相関で見つけたBaの 0^+ レベルのE0遷移を測定し、 0^+ レベルの系統性を調べ、原子核の形状変化を解明する。また新たに整備しているBGO検出器の全吸収型 β 線測定装置を用いて β 崩壊エネルギーを決定する。この研究で崩壊に関する核データを総合的に取得し、レベル構造を明らかにする。

参考文献

- (1) T.Sekine, S.Ichikawa, A.Osa, M.Koizumi, H.Iimura, K.Tsukada, I.Nishinaka, Y.Hatsukawa, Y.Nagame, M.Asai, Y.Kojima, T.Hirose, M.Shibata, H.Yamamoto and K.Kawade: J. Radioanal. Nucl. Chem. 239, 127-131 (1999).
- (2) M. Asai, K. Kawade, H. Yamamoto, A. Osa, M. Koizumi and T. Sekine: Nucl. Instr. and Methods, A398(1997)265-275
- (1) M.Asai, T.Sekine, A.Osa, M.Koizumi, Y.Kojima, M.Shibata, H.Yamamoto and K.Kawade: Phys. Rev. C56(1997)3045-3053
- (4) Y. Kojima, T. Ikuta, M. Asai, A. Taniguchi, M. Shibata, H. Yamamoto and K. Kawade: Nucl. Instrum. Methods, B126 (1997) 419-422
- (5) Y.Kojima, M.Asai, A.Osa, M.Koizumi, T.Sekine, M.Shibata, H.Yamamoto and K.Kawade: Appl. Radiat. Isot. 49(1998)829-834
- (6) Y.Kojima, M.Asai, A.Osa, M.Koizumi, T.Sekine, M. Shibata, H. Yamamoto, K. Kawade and T. Tachibana: J. Phys. Soc. Jpn. 67, 3405-3413(1998).
- (7) G. Audi and A. H. Wapstra, Nucl. Phys. A595 (1995) 409

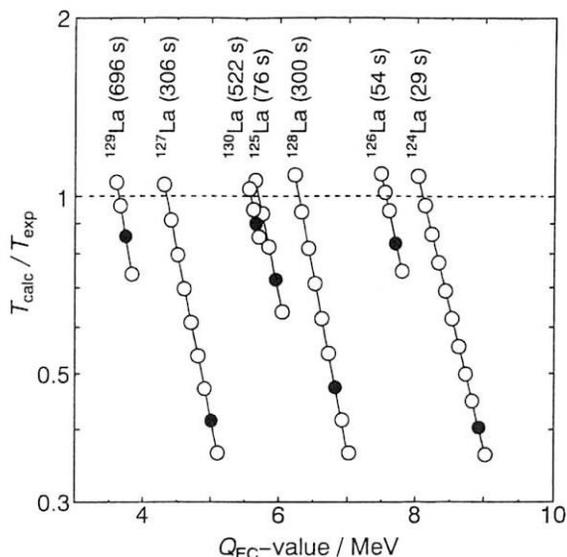


Fig. 4. Ratio between the calculated half-lives by the revised gross theory and the experimental values for $^{124-130}\text{La}$ as a function of Q_{EC} -value. Closed marks represent the half-lives calculated for the experimental Q_{EC} -values. The experimental half-lives of each of the nuclides are shown in the parentheses.

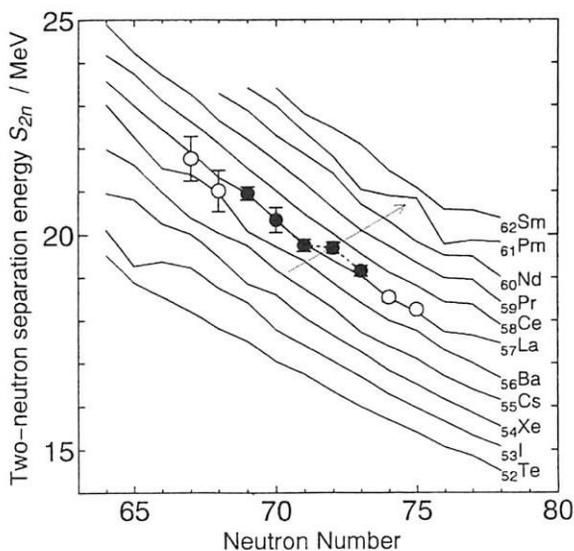


Fig. 5. Two-neutron separation energy versus neutron number. Closed circles represent experimental values of ^{57}La isotopes derived from the present results. Open circles show values taken from the experimental and the evaluated masses of La isotopes. Solid lines are taken from the evaluated values by Audi and Wapstra.

レーザーイオン源による希土類元素領域中性子欠損核種のレーザー核分光

¹桂川秀嗣、¹箕輪達哉、¹金 衛国、¹久保田正志、¹涌井崇志、²関根俊明、²小泉光生、²長 明彦
¹東邦大学理学部物理学科

²日本原子力研究所物質科学研究部

Nuclear Laser Spectroscopy of Neutron Deficient Nuclides in Rare-Earth Region by Laser Ion Source

¹Hidetsugu Katsuragawa, ¹Tatsuya Minowa, ¹Wei-Guo Jin, ¹Masashi Kubota, ¹Takashi Wakui, ²Toshiaki Sekine, ²Mitsuo Koizumi, ²Akihiko Osa

¹Department of Physics, Faculty of Science, Toho University

²Department of Material Science, Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI)

1. 研究目的

La, Ce 等の希土類元素の核種は核変形の遷移領域にある。この領域の核種、特に中性子欠損不安定同位体の研究は原子核構造の解明や核モデルの検証に非常に役に立ち、興味深い。しかし、実験が困難のために、これらの不安定核に対して、基本的な物理量である核電荷分布や電磁モーメントはまたわかっていない。

本研究はレーザーイオン源と TIARA-ISOL を用いて、レーザー核分光により、La, Ce 等の希土類領域中性子欠損核種の未知の性質を調べることを目的としている。まず、高感度かつ元素選択性のあるパルス型のレーザーイオン源を開発し、それを同位体選択性のある ISOL と組み合わせて、同位体シフトを測定することによって、これらの核種の核電荷分布の情報を求める。

2. 研究経過

重イオンビーム核反応に応用できるレーザーイオン源はまだ成功していない。我々は、このようなレーザーイオン源の開発は本研究の前提条件と認識し、原研の研究グループと共同で、主にレーザーイオン

源開発の実験を行っていた。この3年間、約 50 時間のビームタイムをもらって、Ba についてレーザーイオン源開発の実験を行った。予想外、この種のレーザーイオン源の開発は困難であることが認識された。実験から、重イオンビーム利用の弱点、入射イオンビームの影響、パルスレーザーの繰り返し周波数の低いこと等がわかった。これまでに、レーザー共鳴イオン化による生成された不安定同位体 ^{127}Ba (半減期 $T_{1/2} = 12.7 \text{ min.}$) が検出されたが、その共鳴イオン化の効率が低く、不安定同位体シフトの測定には至らなかった。以下には、開発されたレーザーイオン源および不安定核 ^{127}Ba のレーザーイオン化について報告する。

3. レーザーイオン源

図1に我々が開発したレーザーイオン源を示す。このイオン源はターゲットと、反跳核を受け止めるキャッチャーと、細長い筒状のイオン化室で構成される。1次ビームとターゲットの核融合・蒸発反応によって生成された不安定核は、1次ビームの反跳を受けてターゲットを飛び出し、Ta 金属箔を突き抜けてキャッチャーで止められる。イオン源は電子衝

研究施設・装置： AVF サイクロトロン (高崎), TIARA-ISOL, レーザーイオン源

研究分野： 核科学, レーザー核分光

撃加熱で 2000 °C まで加熱されているので、不安定核はキャッチャーから蒸発・拡散して、イオン化室

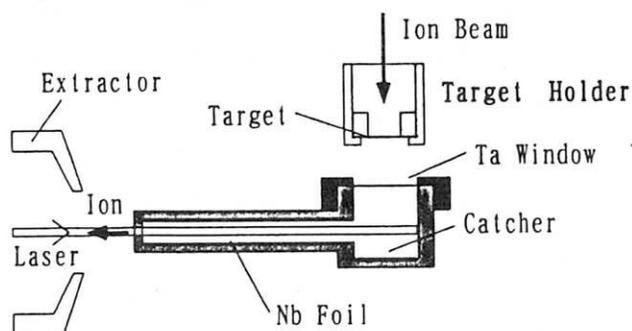


図 1. レーザーイオン源の模式図。ターゲットと反跳核を受け止めるキャッチャーと細長い筒状のイオン化室で構成される。イオン化室は内径 4 mm、外径 5 mm、長さ 26 mm である。Ta 窓には直径 8 mm、厚さ 1.5 μm の金属箔を用いている。イオンの引き出し口は直径 1.5 mm である。

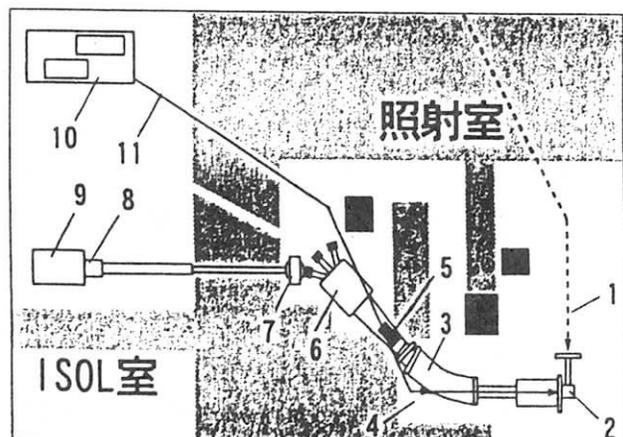


図 2. オンライン同位体分離器 (ISOL) 配置図。ISOL はスペック値で、加速エネルギーが 100 kV 以下、質量分解能が 1000 以上である。1 : サイクロトロンからの 1 次ビームライン；2 : レーザーイオン源；3 : 質量分析マグネット；4 : レーザー入射窓；5 : 高速パルス偏向電極；6 : コレクションチェンバー；7 : 偏向磁石；8 : パルス形状測定装置；9 : テープ輸送核分光装置；10 : 色素レーザー装置；11 : レーザーの光路。

でパルスレーザーにより共鳴イオン化される。壁面からは熱電子が放出されるので、イオン化室の中には壁面に対しマイナスのポテンシャルを生じる。そのため、イオンはその中に捕らえられた後、引出し電極で形成される電場でイオン源より引き出される。イオン化室には、表面電離を抑制するために、仕事関数が低い Nb 金属箔 (仕事関数 4.3 eV) を挿入している。

図 2 に高崎研に設置されている ISOL の配置を示す。照射室と ISOL 室はコンクリート壁で隔てられている。照射室にはイオン源や質量分析マグネットなどが置かれており、重イオン核反応で生成された不安定核をイオン化・質量分離して ISOL 室に輸送する。ISOL 室には ISOL 制御パネル、レーザー装置、テープ輸送核分光装置などが置かれている。

レーザー装置に、エキシマレーザー励起の 2 台の色素レーザーを用いた。エキシマレーザーは Lambda Physik 社製 LPX204i 型を使用し、そのパルスエネルギーは最大 150 mJ、繰り返し周波数は最大 400 Hz、出力波長は 308 nm、パルス幅は約 20 ns である。色素レーザーは、Lambda Physik 社製 Scanmate 2E 型と FL3001 型を用いた。レーザー光はアルミミラーで輸送され、レーザー入射窓の直前に置いた焦点距離 3 m のレンズで、イオン源のイオン引出し口に集束される。

4. 不安定核のレーザーイオン化

本研究では、195 MeV の $^{36}\text{Ar}^{8+}$ (1.75 μA) イオンビームを用いた。イオンビームを金属箔ターゲット (直径 5 mm、厚さ 3 mg/cm²) に照射し、重イオン核反応で生成した ^{127}Ba をレーザーでイオン化した。Ba (IP=5.21 eV) のイオン化は 2 台の色素レーザーを用いて、2 ステップで行った。第 1 ステップには $6s^2\ ^1S_0$ 準位から $6s6p\ ^1P_1$ 準位への 553.5 nm の遷移を用いた。第 2 ステップには、 1P_1 準位から $5d_{5/2}2d\ J=1$ 自動イオン化準位への 389.6 nm の遷移を用いた。自動イオン化準位への励起の断面積は掲載されているスペクトルより 400 Mb 程度と推測できる。色素レーザーから得られるレーザーパワーは、

553.5 nm, 389.6 nm とも約 1mJ であった。レーザーの輸送効率 は 535.5 nm で約 30%、389.6 nm で約 15% であったので、レーザービームに照射された原子の 90% 以上がイオン化されることが期待できる。

テープ輸送核分光装置では、不安定核イオンビームをテープ上に蓄積しながら、テープ上で不安定核が崩壊して放出する γ 線を HpGe 検出器で 600 秒間測定した。高速パルス偏向電極はレーザーに同期して 120 μ s の間イオンビーム通過させた。レーザー（繰り返し周波数 350Hz）をイオン源に入射した場合と、入射しない場合の 2 つの条件で、上記の測定を繰り返した。図 3 にレーザーを入射したときに得られた γ 線スペクトルを示す。観測された γ 線のうち比較的強度が強い ^{127}Ba の 114 keV と 180 keV の γ 線で、条件の違いによるピーク面積の変化を調べた結果、レーザーを入射した場合はレーザー入射しない場合に比べ約 20% ピーク面積が増加していることが確認された。

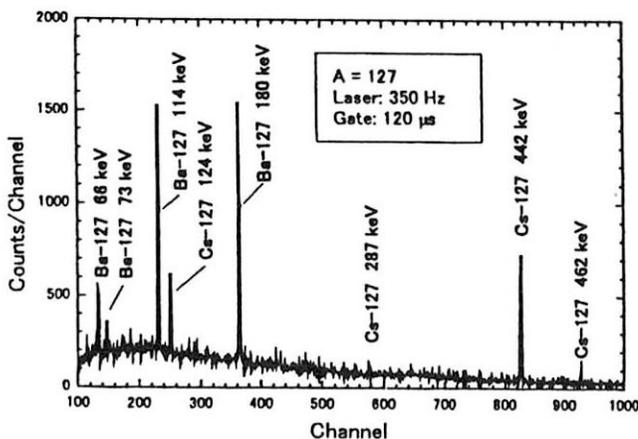


図 3. オンイオン実験で得られた ^{127}Ba と ^{127}Ce の崩壊 γ 線スペクトル。 ^{127}Ba の崩壊 γ 線では、レーザーをイオン源に入射した場合に、ピーク面積がそうでない場合の 20% 増加した。一方、 ^{127}Ce の崩壊 γ 線では、レーザーの入射によるピーク面積の変化は観測されなかった。

実験で得られた γ 線のピーク面積から ISOL で分離された ^{127}Ba のイオンビーム量を算出し、これと ^{127}Ba の生成量の予測値と比較し、レーザーイオン源の効率が得られる。ターゲットの厚さや生成断面積などの条件を用いて、レーザーイオン化によるイオン源の効率は 0.043% と求めた。これは理論の期待値の 6% より 2 桁低い。また、レーザーイオン源における表面電離によるイオン源の効率は 4.3% と算出された。

得られたレーザーイオン源の効率が期待値より低い理由として、次の 2 つのことが可能性として考えられる。第 1 は、イオンがイオン源より効率よく引き出されていないこと、第 2 は、計算で使った自動イオン化準位への励起の断面積が予想より低いことが考えられる。

5. まとめ

本研究は、TIARA-ISOL オンライン核分光用のレーザーイオン源の開発を行ってきた。不安定核 ^{127}Ba がレーザーイオン化され、引出しに成功し、観測された。しかし、レーザーイオン源の効率は低く、実用には至らなかった。現在、CERN には高効率のレーザーイオン源が開発されている。その場合、入射イオンが陽子ビームで、さらに、レーザーの繰り返し周波数は数 kHz で、本研究で使用したレーザーより 1 桁以上高い。また、本研究で使用したイオン源は表面電離型をベースにしたもので、表面電離効果が強く、レーザーイオン化は抑制されてしまう。このようなことを考えて、高い繰り返し周波数のレーザーを導入し、イオン源を改良すれば、重イオンビーム核反応に応用できるレーザーイオン源の開発は可能である。

成果の公表

1. M. Koizumi, A. Osa, T. Sekine, T. Wakui, M. Kubota, W. G. Jin, T. Minowa, and H. Katsuragawa: "Development of a Laser Ion Source for the TIARA-ISOL", JAERI-Review

- 98-016, 198.
2. A. Osa, M. Koizumi, T. Sekine, T. Wakui, W. G. Jin, T. Minowa, and H. Katsuragawa: "Study of Unstable Nuclides Using the TIARA-ISOL: Development of a Laser Ion Source and Separation of Unstable Na Isotopes with a Thermal Ion Source", JAERI -Review 99-025, 203.
 3. 小泉光生、長 明彦、関根俊明、涌井崇志、金衛国、箕輪達哉、桂川秀嗣: "ISOL用のレーザーイオン源の開発"、第1回光量子化学シンポジウム、1999年10月(日本原子力研究所関西研究所)。
 4. M. Koizumi, A. Osa, T. Sekine, T. Wakui, W. G. Jin, T. Minowa, H. Katsuragawa, Y. Ishii, Sun-Chan Jeong, H. Ishiyama, and H. Miyatake: "Development of a Laser Ion Source for the TIARA-ISOL", γ 線核分光と短寿命核のフロンティア、1999年12月(日本原子力研究所東海研究所)。

Mössbauer spectroscopic studies on ^{133}Cs -impurity atoms implanted into metallic matrices

イオン注入原子のメスバウア分光による核物性的研究

H. Muramatsu¹, K. Yoshikawa¹, H. Shimomura¹, H. Ishii¹, E. Tanaka¹, T. Miura²,
S. Watanabe³, M. Koizumi⁴, A. Osa⁴, and T. Sekine^{3,4}

¹Faculty of Education, Shinshu University, ²High Energy Accelerator Research Organization,

³Department of Radioisotopes, JAERI, ⁴Department of Materials Science, JAERI

村松久和¹・吉川広輔¹・下村晴彦¹・石井寛子¹・田中栄司¹・三浦太一²・渡辺 智³・
小泉光生⁴・長 明彦⁴・関根俊明^{3,4}

¹信州大学教育学部, ²高エネルギー加速器研究機構, ³原研アイソトープ部,

⁴原研物質科学研究部

1. Introduction

The Mössbauer isomer shift, which directly measures the *s*-electron density at the nuclear origin in the first order approximation, is a unique parameter specific to Mössbauer spectroscopy; it is influenced by the character of chemical bonding, ionicity, charge transfer, and so forth. The isomer shift arises due to the Coulomb interaction between the nuclear and electronic charge distributions. If it is assumed that a nucleus is a sphere of charge with a radius of R in the ground state, and the electron density over the nuclear volume is constant($\rho(0)$), the isomer shift(δ) can be written as

$$\delta = (4/5)\pi Ze^2 R^2 (\Delta R / R) \Delta\rho(0), \quad (1)$$

where Z is the nuclear charge, e the electronic charge, $\Delta R/R$ the relative difference of the nuclear charge radius between the excited and ground states, $\Delta\rho(0)$ the difference in the total electron density at the nucleus between the ab-

sorber and the source materials, respectively.

Thus an exact knowledge of $\Delta R/R$ is essential for a quantitative interpretation of the isomer-shift data in terms of a change in the electron density. Recently, we have already performed the determination of $\Delta R/R$ in the 81 keV ($M1+2.8\%E2$) transition of ^{133}Cs using the conversion method [1]. Now it is possible not only to quantitatively discuss the isomer-shift data for each element, but also to directly compare isoelectronic compounds of different Mössbauer elements.

The Cesium atom generally forms highly ionic compounds by losing a valence electron, which leaves behind a spherically symmetric and relatively inert core. This makes us expect that the Mössbauer spectra of ^{133}Cs lack variety. However, some measurable differences between the isomer shifts of different chemical compounds have so far been found [2-4]. On the

other hand, in the case of an impurity in metallic hosts or in alloys of cesium the widespread values of the isomer shift have been observed.

Recent works [2] as well as early works [3] for the isomer shift of ^{133}Cs in some metallic lattices show that some of the observed values are unusually large; these values are much larger than those observed in any cesium compounds. The large isomer-shift values cannot be explained by the previous isomer-shift calibration constants of ^{133}Cs in terms of $6s$ -electron density, which have been derived from various schemes [4,5]. When these large isomer shifts are interpreted in terms of $6s$ -electron densities at the nucleus, an extremely high local pressure at the impurity sites should be considered.

The theory of isomer shift in metals is less developed than that in chemical compounds; the theoretical understanding to predict which parameters determine the isomer shifts in metals has not been established yet. In this work, Mössbauer emission spectra of ^{133}Xe -implanted metal sources prepared by means of an electromagnetic isotope separator (EMIS) have been measured for the 81 keV transition of ^{133}Cs in order to understand the behavior of the isomer shift of ^{133}Cs atoms in various metals.

2. Experimental

The source samples in this work were prepared by the implantation of ^{133}Xe ($T_{1/2}=5.25$

d), which decays to the Mössbauer level of ^{133}Cs . A radioactive ^{133}Xe gas was purchased from Amersham International (U.K.) with a small amount of fission xenon. Ion-implantation of ^{133}Xe was carried out at a terminal voltage of 20 kV at room temperature by means of an EMIS of JAERI-TIARA. The integrated dose of ^{133}Xe atoms was estimated to be 10^{13} atoms/cm² based on the radioactivity of the implanted samples. Host materials, into which ^{133}Xe was implanted, were polycrystalline foils of Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, Rh, W and Pt with a purity of 99.0-99.99% and a thickness of 3-25 μm (purchased from Goodfellow Metals). These metallic foils were polished mechanically and washed with acetone before implantation.

Mössbauer spectra were measured using a single-line absorber of CsCl with 360 mg/cm² Cs thickness while keeping both the source and absorber at 4.2K. The 81 keV γ -rays of ^{133}Cs from an implanted source were detected with a thin NaI(Tl) scintillation detector. A constant acceleration drive with a triangular velocity shape was used at ± 6 mm/s.

3. Results and discussion

Most of the spectra obtained in the present work show complex ones; the radioactive atoms are introduced by implantation into more than one site. Then, the spectra were analyzed by

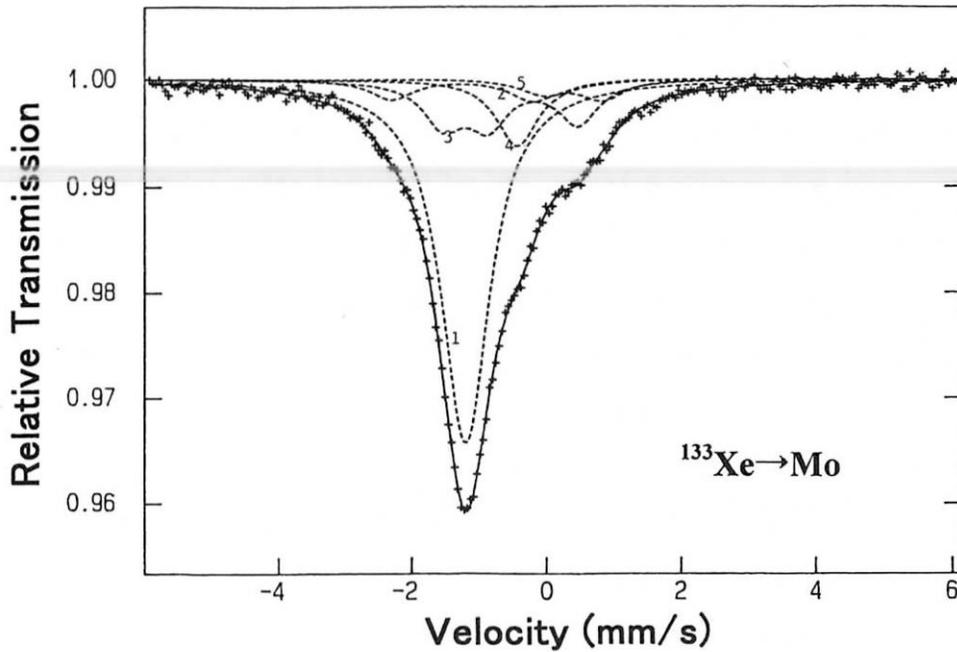


Fig.1. Typical spectrum obtained from the source of ^{133}Xe implanted into Mo with a CsCl absorber. The spectrum has been measured at liquid helium temperature. Component 1=substitutional Xe; 2=Xe associated with 1 vacancy; 3=Xe associated with 2 vacancies; 4=Xe associated with 3 vacancies; 5=Xe associated with 4 or more vacancies.

decomposition into several components. In the least-squares fits of such spectra with single lines only, one single line is found in a large positive isomer-shift region with respect to a CsCl absorber. From the systematic isomer-shift studies on ^{133}Cs , however, it is unlikely to find isomer shifts larger than $+0.1$ mm/s with respect to a CsCl absorber [4,6]. Moreover, Campbell *et al.* [7] have shown that the quadrupole splitting e^2qQ_{ex} ($Q_{\text{ex}}=-0.22$ barn) of the 81 keV($5/2^+$) state in ^{133}Cs is not negligible; it can be measured by Mössbauer spectroscopy for sufficiently large field gradients. Thus, a line at positive velocity in a spectrum belongs to a quadrupole triplet

which has a reasonable isomer shift. Referring to the systematic isomer-shift studies on ^{133}Cs by Pattyn and his coworkers [2] and considering the quadrupole splitting of the 81 keV($5/2^+$) state, we analyzed the spectra obtained were analyzed under the assumption that three single lines and two quadrupole triplets exist in a spectrum in accordance with the following site assignment.

Because our spectrum for ^{133}Xe implanted into Mo was similar to those into Mo, W and Pt obtained by Reintsema *et al.* [8], we tried their site assignment according to their results for isochronal annealing experiments: site 1 corresponds to a substitutional site, where the Xe

atom substitutionally places the lattice point of the host, or to XeV₁; site 2 to XeV₂; site 3 to XeV₃; site 4 to XeV₄; and site 5 to XeV₅. The XeV_n denotes a xenon atom which has trapped (n-1) vacancies which means that the xenon atom is placed in a cluster of n vacancies. Site 1, 4 and 5 are single lines, while site 2 and 3 are quadrupole triplets. The experimental data are fitted very well with five spectral components mentioned above, as is shown in Fig.1.

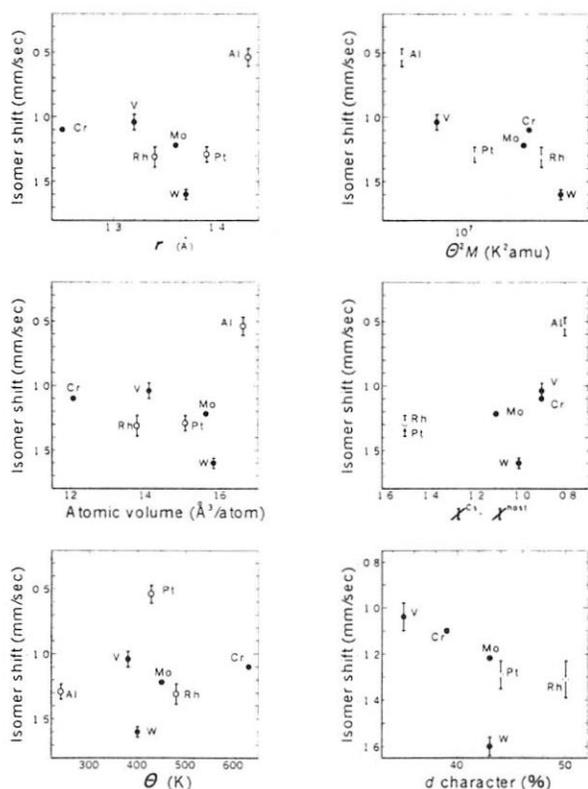


Fig.2

Isomer shifts of ¹³³Cs impurities in metallic matrices (relative to CsCl) against the physical and chemical properties of the host materials. ○ : fcc ● : bcc

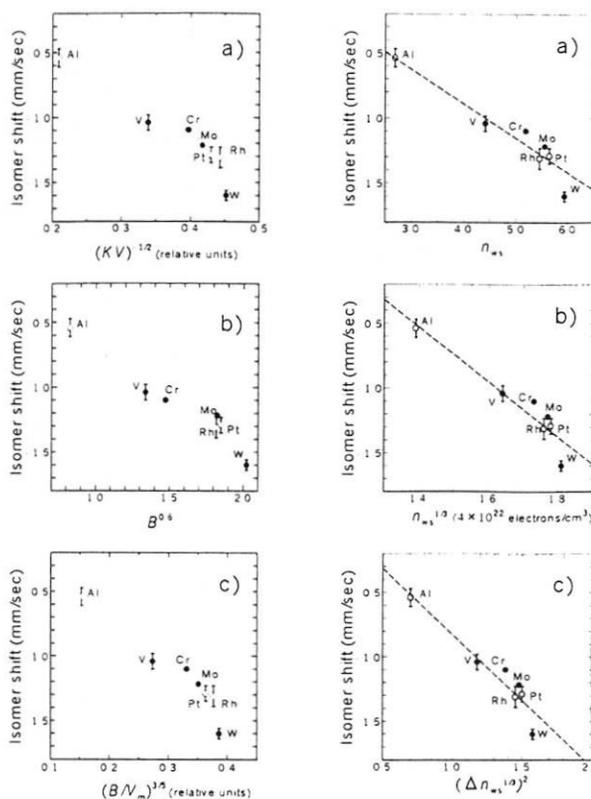


Fig.3

(left) Correlation between the isomer shift of ¹³³Cs impurities in metallic matrices (relative to CsCl) and a) $(KV)^{-1/2}$; b) the bulk modulus; c) $(B/V_m)^{3/5}$ (K : matrix compressibility; V : atomic volume of the host; B : bulk modulus; V_m : molar volume of the host).

(right) Correlation between the isomer shift of ¹³³Cs impurities in metallic matrices (relative to CsCl) and the Miedema's electron-density parameters; a) n_{WS} , b) $n_{WS}^{1/3}$ and c) $(\Delta n_{WS}^{1/3})^2$.

○ : fcc ● : bcc

For the systematic understanding of the isomer shift of ¹³³Cs atoms introduced as an impurity in various metallic hosts, several attempts have been made to find a correlation between the isomer shifts corresponding to the substitutional site and some physical and chemical properties of host materials: the atomic volume; the metal-

lic bond radius; the Debye temperature; the Debye force-constant; the bulk modulus; the d -character in chemical bonds; and the electronegativity difference between host and impurity atoms (see Figs.3 and 4). Among these macroscopic properties, we found close correlations of ^{133}Cs isomer shift with the Debye force constant, the bulk modulus, and the electron density at the boundary of the Wigner-Seitz cell in the host-impurity system, n_{ws} [9].

These correlations thus obtained mean that an increase in the force constant between host

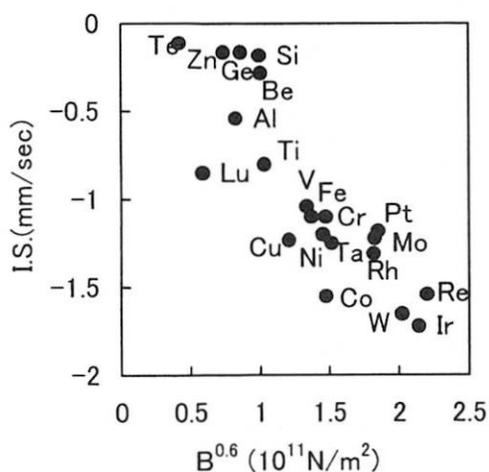


Fig.4. Isomer shift of the ^{133}Cs -impurity atom in metal at site 1(see text) (relative to CsCl) against the bulk modulus of the metal.

atoms corresponds to an increase in the s -electron density localized at the Cs nucleus, that the rigidity of the host lattice strongly correlates to the isomer-shift value (see Fig.4), and that a substantial part of the isomer shift must be related to the host conduction elec-

trons, respectively.

References

- [1] H. Muramatsu, E. Tanaka, H. Ishii, H. Ito, M. Misawa, T. Miura, Y. Fujita, K. Omata, S. Muto, M. Koizumi, A. Osa, T. Sekine, M. Yanaga, K. Endo, H. Nakahara, and M. Fujioka, *Phys. Rev.*, **B58** (1998) 11313.
- [2] I. Dézsi, H. Pattyn, E. Verbiest and M. Van Rossum, *Phys. Rev.* **B39** (1989) 6321.
- [3] H. de Waard and S. A. Drentje, *Proc. Roy. Soc.* **A311** (1969) 139.
- [4] A. J. F. Boyle and G. L. Perlow, *Phys. Rev.* **149** (1966) 165.
- [5] L. E. Campbell, in *Mössbauer Isomer Shifts*, edited by G. K. Shenoy and F. E. Wagner (North-Holland, Amsterdam, 1978), p.777.
- [6] I. Dézsi, R. Coussement, G. Langouche, H. Pattyn, S. R. Reintsema, M. Van Rossum and J. de Bruyn, *J. Phys.* **40** C2 (1979) 573.
- [7] L. E. Campbell, G. L. Montet and G. J. Perlow, *Phys. Rev.* **B15** (1977) 3318.
- [8] S. R. Reintsema, E. Verbiest, J. Odeurs and H. Pattyn, *J. Phys.* **F9** (1979) 1511.
- [9] H. Muramatsu, H. Ishii, E. Tanaka, M. Misawa, H. Ito, T. Miura, S. Muto, M. Koizumi, A. Osa, T. Sekine and M. Yanaga, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **239** (1999) 251.

Publications

[1] Hisakazu Muramatsu, Hiroko Ishii, Eishi Tanaka, Akihiko Osa, Mitsuo Koizumi, Toshiaki Sekine, Taichi Miura, and Manabu Fujioka, "A simple retardation system for low-energy implantation of mass-separated radioactive ions" Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, **134** (1998) 126-135.

[2] H. Muramatsu, E. Tanaka, H. Ishii, H. Ito, M. Misawa, T. Miura, Y. Fujita, K. Omata, S. Muto, M. Koizumi, A. Osa, T. Sekine, M. Yanaga, K. Endo, H. Nakahara and M. Fujioka, "Calibration and interpretation of Mössbauer isomer shift of the 81-keV transition of ^{133}Cs " Phys. Rev. B **58**, No.17 (1998) 11313-11321.

[3] H. Muramatsu, H. Ishii, E. Tanaka, M. Misawa, H. Ito, T. Miura, S. Muto, M. Koizumi, A. Osa, T. Sekine, and M. Yanaga, "Mössbauer spectroscopy of ^{133}Cs following the decay of ^{133}Xe atoms implanted in metals" J. Radioanal. Nucl. Chem., **239**, No.2 (1999) 251-255.

Presentations

[1] 村松久和・石井寛子・田中栄司・三浦太一・藤田雄三・小俣和夫・小泉光生・長明彦・関根俊明・矢永誠人・遠藤和豊・中原弘道・藤岡学, 「RIイオンによるメスバウア分光及び内部転換電子測定」第6回TIARA研究発表会, 日本原子力研究所高崎研究所(高崎), 5-2, 1997年6月

[2] H. Muramatsu, H. Ishii, E. Tanaka, M. Misawa, H. Ito, T. Miura, S. Muto, M. Koizumi, A. Osa, T. Sekine, and M. Yanaga, "Mössbauer spectroscopy of ^{133}Cs following the decay of ^{133}Xe atoms implanted in metals" Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (APSORC'97, 国際放射化学シンポジウム 97 および第41回放射化学討論会, Kumamoto, Japan, P117, 6-9 October 1997.

[3] 村松久和・田中栄司・石井寛子・伊東 誉・三澤雅志・三浦太一・藤田雄三・小俣和夫・武藤 豪・小泉光生・長明彦・関根俊明・矢永誠人・遠藤和豊・中原弘道・藤岡学, 「イオン注入原子のメスバウア分光」理研シンポジウム「RIビームファクトリーを利用した物質科学」, 理化学研究所(和光市), 1997年12月

[4] 吉川広輔・石井寛子・田中栄司・村松久和・三浦太一・小泉光生・長明彦・関根俊明 「金属マトリックス中におけるメスバウア異性体シフトの挙動」第42回放射化学討論会, 仙台, 3P19, 1998年9月

[5] 村松久和・吉川広輔・石井寛子・小泉光生・長明彦・関根俊明・三浦太一 「金属中にイオン注入された ^{133}Cs メスバウア異性体シフト」, KUR専門研究会「原子核および放射線を用いた物性研究」京都大学原子炉実験所(大阪府) 1998年12月

[6] 村松久和・吉川広輔・渡辺 智・小泉光生・長明彦・関根俊明 「金属中にイオン注入された ^{133}Xe 」第8回TIARA研究発表会(日本原子力研究所高崎研究所), 高崎シティギャラリー(高崎市), 1999年6月

[7] 吉川広輔・下村晴彦・石井寛子・田中栄司・村松久和・渡辺 智・長明彦・小泉光生・関根俊明・三浦太一 「金属マトリックス中における ^{133}Cs のメスバウア異性体シフト」第43回放射化学討論会, 3B01, つくば国際会議場(つくば市), 1999年10月

[8] 村松久和・吉川広輔・下村晴彦・石井寛子・渡辺 智・小泉光生・長明彦・関根俊明・三浦太一 「遷移金属中にイオン注入された ^{133}Cs の異性体シフト」, KUR専門研究会「放射線と原子核をプローブとした物性研究の新展開」専門研究会, 京都大学原子炉実験所(大阪府), 1999年12月

偏極核のイオン注入による核電磁モーメントの研究

Study of Nuclear moments using Nuclear Orientation with Ion Implantation

大矢進、大坪隆（新潟大理）、後藤淳、出淵善智、佐藤洋恵（新潟大学自然科学研究科）、泉川卓司（新潟大RIセンター）、武藤豪（KEK中性子施設）、長明彦、小泉光生、関根俊明（原研高崎物質科学）

S. Ohya, T. Ohtsubo(Niigata Univ.), J. Goto, Y. Izubuchi, H.Sato(Graduate School, Niigata Univ.), T. Izumikawa(RI center, Niigata Univ.), S. Muto(KEK), A. Osa, M. Koizumi, T. Sekine(JAERI,Takasaki)

1. 研究の目的と意義

放射性原子核の核スピンを偏極させることは、原子核物理のみならず、固体物性の研究に大変役立つ。偏極核から放出される放射線 β 、 γ 核スピンの向きに対して角度依存性の異方性を持つ。その大きさは原子核の電磁モーメントと物質中の磁場或いは電場勾配との積の大きさによる。この相互作用は偏極核に対する核磁気共鳴(NMR)を起こさせることにより、より精度良く決定できる。この方法は従来の安定核のNMRに比べて非常に感度が良いので色々な研究に応用出来る。そのため色々な方法で核スピンを偏極させる試みが為されてきている。ここで我々が試みたのは同位体分離器 (ISOL)からの放射性原子核を非常に小さな角度で平面 (Siの結晶板を用いた) に入射させバウンドさせることによる核偏極の新しい方法 (微小角散乱による核偏極) を試みて核物理、核物性の研究に応用する目的にある。

その偏極のメカニズムは次のようなシナリオである。まず入射粒子が微小角での散乱で非対称に電子のやり取りを行ない原子偏極をもたらす。偏極した原子の偏極は超微細相互作用を通して、原子核の核スピンの偏極に移行する。これにより原子核のスピンは偏極することになる。この微小角散乱核偏極の方法はこれまでAndra 1) 等によって安定核の ^{14}N を用いて行なわれてきた。その結果約2%の偏極度を得ている。不安定核を用いた実験の詳しい報告はないがVaderpootren et al. 2) が ^{13}N で11%の偏極度を得たと報告されている。

2. 実験の方法

実験は最初Csのアイソトープを用いて行なわれた。その理由のひとつは強いビームが必要であったからである。

偏極した不安定核から放射される β 線の角度分布は

$$W(q) = 1 + v/c AP \cos q$$

で表される。ここで v は β 線の速さ、 c は光速、 A は崩壊によって決まる非対称パラメータ、 P は偏極(polarization)、 q は偏極方向に対する β 線の放出角度である。偏極 P は磁気量子数 m の状態の占有率(population)を a_m とするとスピンの核について $P = \sum m a_m / I$ で表される。これより偏極した原子核からの β 線の角度分布は非対称になる。従って β 線の計数の非対称度を測定することで偏極量を観測できる。偏極方向に対し 0° 及び 180° 方向に検出器を置いたとき、これらの β 線の計数の比は

$$R = N(0^\circ) / N(180^\circ) = h(1 + AP) / (1 - AP) \sim h(1 + 2AP)$$

と表される。ここで h は検出系の非対称度を表すパラメータで、 β 線のエネルギーは十分高いものとして $v/c \sim 1$ とした。最後の式は $AP \ll 1$ の場合を示している。検出器の非対称度パラメータを除くため、本研究では偏極の確認に核磁気共鳴を利用している。磁気共鳴では各エネルギー準位間のエネルギーと等しい高周波を磁場を加え、共鳴吸収を起こさせる。特に速い断熱通過法(adiabatic fast passage)を用いると共鳴条件を満たすことで、偏極の向きを反転させることが出来る。偏極の反転前後について計数の比のそれぞれの比を取ると

$$R1/R2 = h(1 + 2AP) / h(1 - 2AP) \sim 1 + 4AP$$

となり、非対称度パラメータを打ち消すことが出来る。

偏極の確認の際に用いたタイムシーケンスを図1に示す。ビームはパルスとして用い、二つのパルスで一つのサイクルになる。パルス後の時間に β 線の非対称度を測定する。 β 線の測定時間は二つに分けられ、パルス前後及びこの間

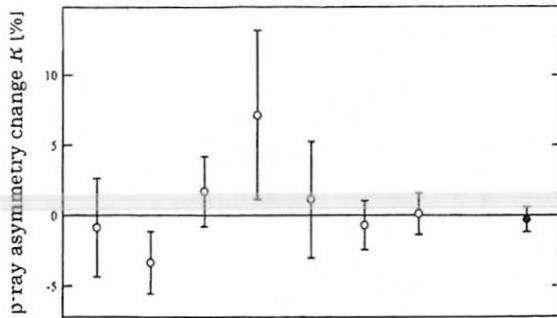


図5 ^{21}Na の β 線非対称度変化の測定結果

果である。得られた偏極量は $P = 0.05(16)\%$ であった。この値は予想値よりはるかに小さいものである。

偏極度を確認するために、これまで知られている、薄い傾斜膜を通過させる方法で確認することにした。炭素膜 4マイクロg/cm^2 を入射ビームに対して 45° と 135° 傾斜させ、ビームを通過させその違いから偏極度を求めることにした。然しビームのエネルギーが低いため透過度が悪くデータが散らばった。単純に平均を取ると $P = 1.8(12)\%$ であった。

検討

これまでの実験結果は微小角散乱による偏極度は大変小さいものであった。この理由は次のように考えられる。まず実験で偏極度を小さくする要因のひとつは真空度である。今回の実験中の真空度は $3 \times 10^{-6}\text{torr}$ 程度であった。単純には比較できないが ^{14}N の実験結果では真空度では偏極度が 14% 、 \sim では 22% と報告されているのあまり大きな偏極原があるとは思えない。次に磁場の漏れによる原子偏極から原子核の偏極に移行偏極度の減衰減衰がある。パーマロイで遮へいして 5ガウス 程度まで下げたが、これがどれくらい偏極度を弱めるか不明である。これの対策としては散乱体とストッパーの間の距離を離すことであるが、それだけ散乱ビームが弱くなる。今回ビームの強度を上げるためアルカリ金属をビームとしたが原子の基底状態は s 状態でこの電子とのやり取りでは原子偏極は起きない。当然内部にの p 、 d 電子が関与すると思われるが、この大きさは不明である。

今回の実験では大きな偏極度を得られなかったが、これらの検討を踏まえ、装置改良、他の強度の強い粒子の利用が出来る条件で、国内の他施の利用も含めて再実験を検討している。

謝辞

薄膜炭素膜に関してはKEKの菅井勲氏に提供していただき、感謝致します。

参考文献

- 1) H. Winter and R. Zimmy, *Hyp. Interact.* 22(1985)237.
- 2) H. J. Andra, *Phys. Lett.* 54A(1975). R. Freier and H. Winter, *Hyp. Interact.* 73(1992)323, also 42(1989)189.
- 4) H.G. Berry, G. Gabrielse and A.E. Livingston, *Phys. Rev. A* 16 (1977)1915.

成果の公表 学術誌

T. Ohtsubo, S. Ohya, K. Hori, H. Kimura, S. Yachida, J. Goto, Y. Izubuchi, S. Muto, A. Osa, M. Koizumi and T. Sekine,
Hyp. Interact. 120/121 (1999)695.

Polarized beam of unstable nuclei via ion beam surface interaction at grazing incidence.

鉄欠乏オオムギにおける ^{11}C -メチオニンの PETIS 法による動態解析 Visualizing ^{11}C -methionine translocation in Fe-deficient barley by PETIS

中西啓仁, Bugio Naimatullah, 清宮正一郎, 森 敏(東大院・農学生命科学)

内田 博, 辻 淳憲(浜松ホトニクス)

石岡典子, 渡辺 智, 松橋信平, 久米民和, 橋本昭司, 関根俊明(原研高崎)

H. Nakanishi, N. Buhio, S. Kiyomiya, S. Mori (Dept. Appl. Biol. Chem., The Univ. of Tokyo)

H. Uchida, A. Tsuji (Hamamatsu Photonics K. K.)

N. S. Ishioka, S. Watanabe, S. Matsushashi, T. Kume, S. Hashimoto, T. Sekine (JAERI)

1. はじめに

石灰質アルカリ土壌においては高 pH のため植物は鉄欠乏になりクロロシスを呈する。オオムギなどのイネ科植物は鉄欠乏時には三価鉄のキレーターであるムギネ酸類を根より放出する[1]。ムギネ酸類はメチオニンを出発材料として根で生合成される(図1)[2][3]。これまでムギネ酸生合成に必要なメチオニンが植物体のどの部位から供給されるのかは謎であった。PETIS (positron emitting tracer imaging system)法では ^{11}C のような短半減期(半減期 20.39 分)の放射性同位元素を用い、BAS-1500 によるトレーサーの移行の静的結果だけでなく、植物体内でのダイナミックな物質の輸送について、経時的に観察することができる。ここでわれわれはオオムギ体内でのメチオニンの移行を ^{11}C -メチオニンを用いた PETIS 法により明らかにした。これにより、根で行われているムギネ酸生合成へのメチオニンの供給源は葉ではなく根であることが示された。なお、PETIS 法の詳細については「放射線と産業」誌 80 号(1998 年)特集「植物のポジトロンイメージング」を参考にいただきたい。

また、ここで示した結果以外に、 ^{52}Fe , ^{52}Mn , ^{62}Zn , $^{13}\text{NH}_4^+$, $^{15}\text{OH}_2$ を用いた実験も行った。

2. 実験方法

播種後 3~4 週の水耕栽培したオオムギ(*Hordeum vulgare* L. cv. Ehimehadaka no. 1)を用いた。鉄欠乏処理は播種後 3 週間目より開始した。イオウ欠乏処理は実験の 1 週間前、メチオニン前処理は鉄欠乏処理したものに実験の 3 日前よりコールドのメチオニンを水耕液に入れて行った。 $^{11}\text{CO}_2 \rightarrow ^{11}\text{CH}_3\text{I} \rightarrow ^{11}\text{C}$ -メチオニンにより有機合成した ^{11}C -メチオニンを鉄欠乏オオムギおよび鉄を与え続けたコントロールオオムギの根あるいは切断した葉より吸収させた。 ^{11}C の移行はポジトロンイメージング装置(PETIS)により経時的に計測した。吸収実験の後、BAS-1500 により移行の結果も解析した。吸収の時間は 1~1.5 時間、BAS-1500 での露光は PETIS 観測後に 10~30 分間行った。

3. 実験結果

3-1. 切断葉からの吸収・移行実験

図2に鉄欠乏オオムギを用いた場合の結果を示す。a が植物体、b が BAS の像を示している。a, b の数字は対応する葉令を示している。切断葉から ^{11}C -メチオニンを投与すると、2~3 分で図に矢印で示した葉基部の'discrimination center'(以下 d.c.と

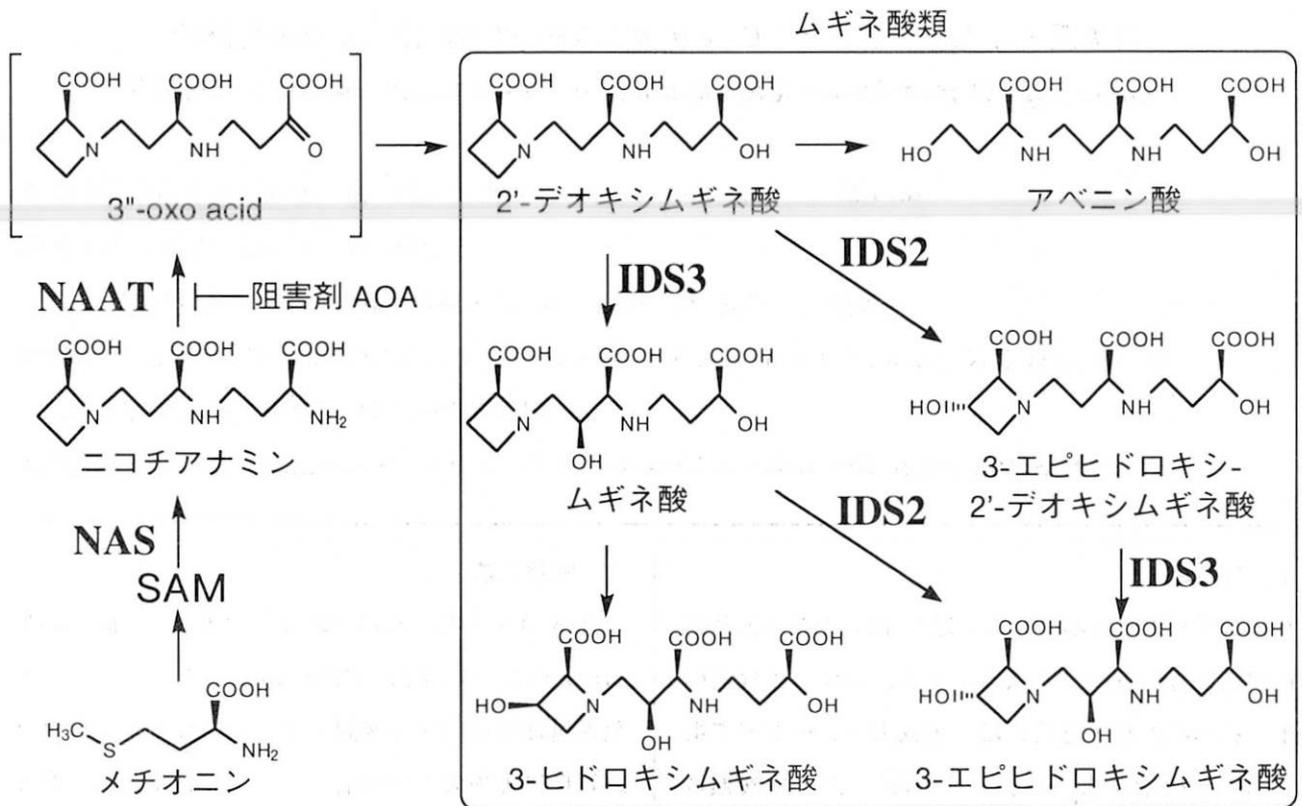


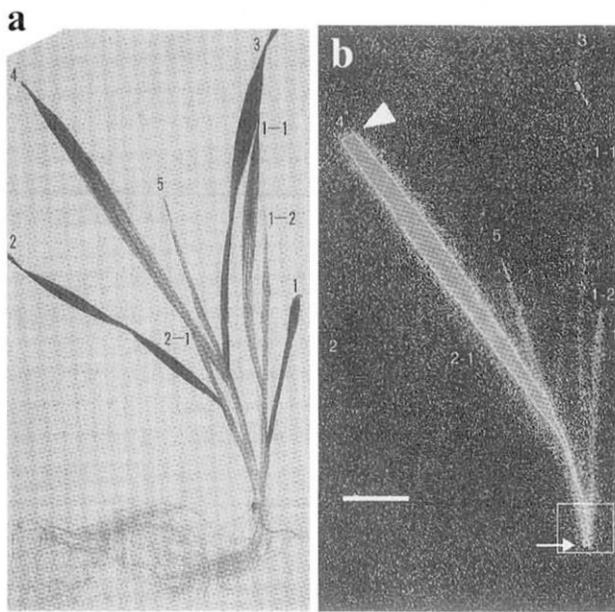
図1. ムギネ酸類の生合成経路. メチオニンがムギネ酸類の出発物質である. SAM; S-アデノシルメチオニン, NAS; ニコチアナミン合成酵素, NAAT; ニコチアナミンアミノ基転移酵素, AOA; アミノオキシ酢酸, IDS2; 鉄欠乏オオムギ根特異的発現遺伝子 no. 2, IDS3; 鉄欠乏オオムギ根特異的発現遺伝子 no. 3 [4].

略す)に到達した[5][6]. ^{14}C は5番の主茎の最新葉, 1-2で示した第1分けつ最新葉などに多く移行した. これらの部位はもっとも強く鉄欠乏クロロシスを呈している部分である. 一方, 1, 2, 3で示した主茎の古い葉には全く移行しなかった. 根には投与後150分経っても ^{14}C は移行しなかった. このd.c. 周辺の四角で囲った部分のPETIS法での画像を図3に示す. 図3bは実験を始めてから3分ごとの画像で, 約19分目あたりから像が検出された. 図3aは60分間の画像の集積像である. 図3cは図3aで示した1, 2, 3, 4各部位の放射能の経時的な値をグラフにしたものである. カーブ3, 2, 1は主茎であり, カーブ1がd.c.で, カーブ4が第1分けつの強くクロロシスを示している最新葉である. ^{14}C -メチオニン投与後19分目から放射能がd.c.を経由した後, カーブ4に約25分頃頃から徐々に移

行していた. コントロールオオムギの場合には, 葉の先端から10分以内にd.c.へ移行したが, 全体の葉への移行性が悪く, 主茎の最新葉にのみ移行した. 根への移行も観察されなかった[7].

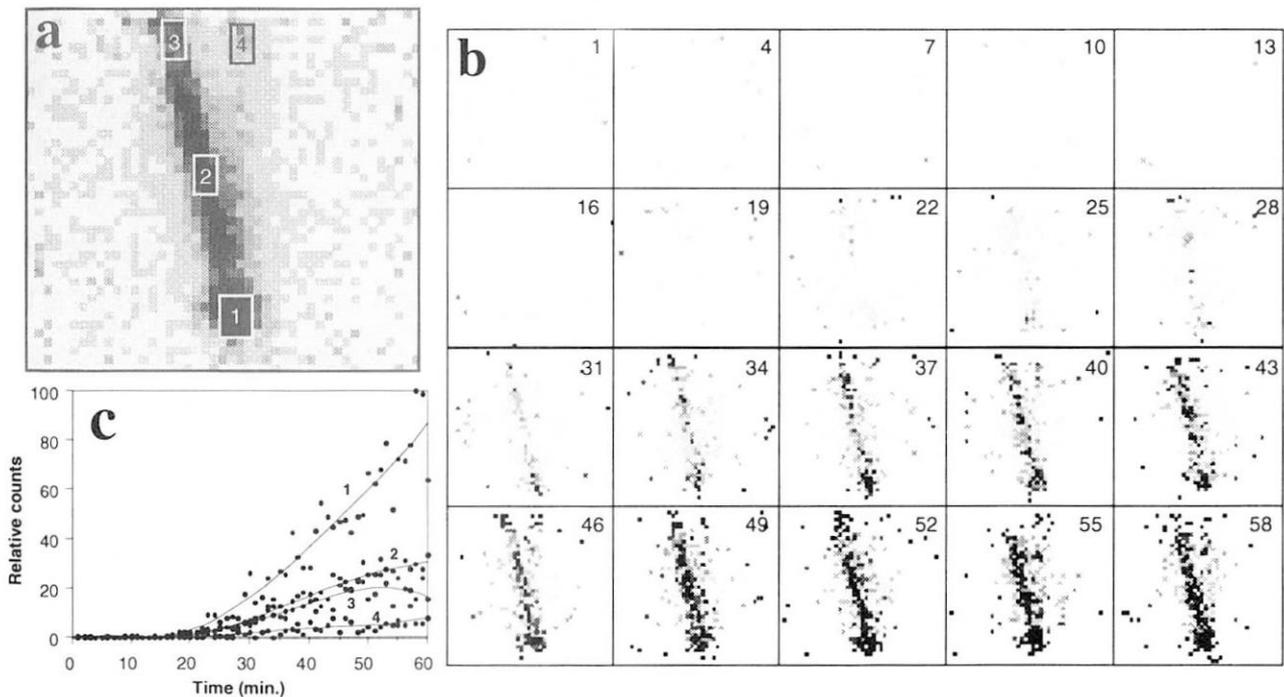
3-2. 経根吸収実験

4つの実験の結果を以下に示す. 1) 鉄欠乏オオムギとコントロールオオムギとの比較, 2) 鉄欠乏オオムギと ^{14}C -メチオニン吸収実験の3日前からコントロールのメチオニン処理をした鉄欠乏オオムギとの比較, 3) 鉄欠乏オオムギとムギネ酸生合成阻害剤であるアミノオキシ酢酸(AOA)で処理をした鉄欠乏オオムギとの比較, 4) 根のメチオニン濃度を下げするために実験前1週間イオウ欠乏処理を行ったオオムギとコントロールオオムギとの比較の4つである. 合成した ^{14}C -メチオニンを等量に分け, 2台のPETIS装置にそれぞれセットした2つの区の植物



(左) 図2. 鉄欠乏オオムギにおける ^{11}C -メチオニンの経葉吸収. a) 植物体, b) BAS によるイメージ. 1, 2, 3 葉には全く転流していない. 5, 1-1, 2-1 などの新葉に転流している. 根には全く転流していない. 矢印で示した部位が discrimination center.

(下) 図3. 鉄欠乏オオムギによる ^{11}C -メチオニンの経葉吸収の PETIS による解析. a) 図2 b の囲い部分の 60 分間の集積画像, b) 3 分ごとの ^{11}C -メチオニンの集積画像, c) a の各点の経時変化. No. 1 は discrimination center, no. 4 は 1-1, 1-2 などの分けつの基部である.



に同時に投与し, 実験・測定を行った. ここでは d.c. への ^{11}C の移行に関して注目し, この部位での経時変化のグラフを示した.

(1) コントロールオオムギ(control)と鉄欠乏処理オオムギ(-Fe)との比較 (図4a)

90 分間 PETIS 法で測定を行った. コントロールオオムギでは, 最新葉を最大としてほぼすべての葉

に ^{11}C が移行したのに対して, 鉄欠乏処理では大部分が根にとどまり, 地上部への移行はわずかであった. 図4a に示した PETIS による d.c. への集積の様子を見ると, コントロール, 鉄欠乏ともに吸収直後の d.c. への移行は迅速であるが, その後の移行の量に大きな違いがあることがわかる. 鉄欠乏処理ではコントロールの約 16% にまで低下している.

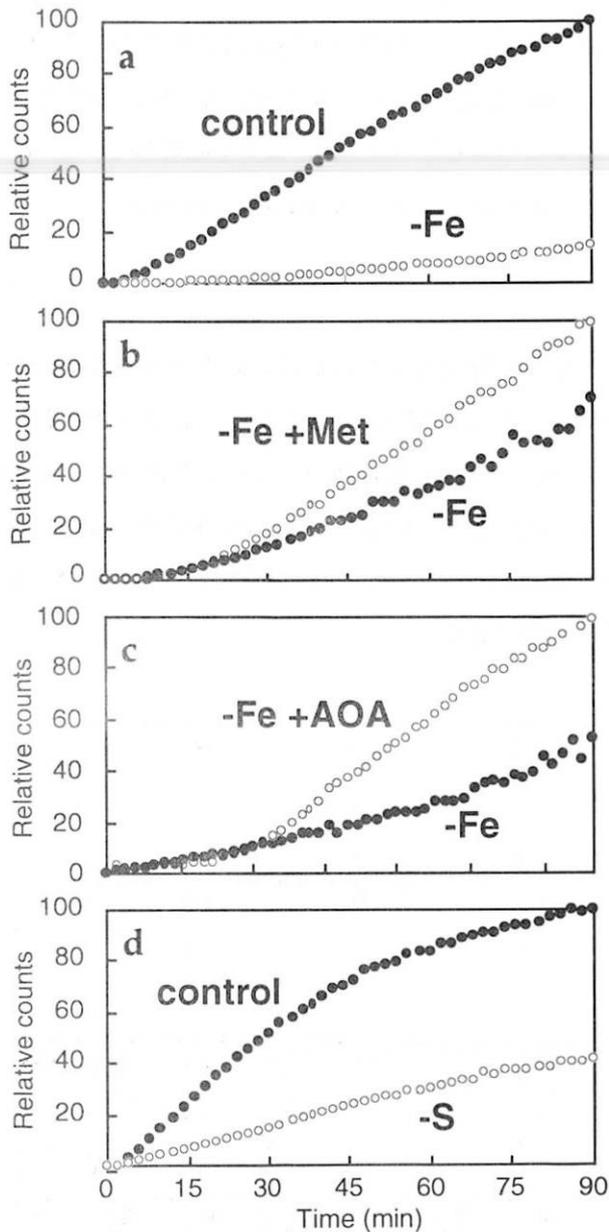


図4. ^{11}C -メチオニンのオオムギでの経根吸収実験。各処理区における discrimination center での放射能の経時変化。

- a) 鉄欠乏処理 (-Fe),
- b) 鉄欠乏処理+メチオニン前処理 (-Fe +Met),
- c) 鉄欠乏処理+アミノオキシ酢酸処理 (-Fe +AOA),
- d) イオウ欠乏処理 (-S).

コントロールオオムギでは根でのメチオニンは十分に足りているのに対して、鉄欠乏オオムギでは根中のメチオニンがおそらくはムギネ酸合成に使われ

ているために、地上部への移行はみられなかったものと考えられる。

(2) 鉄欠乏オオムギ(-Fe)とメチオニン前処理した鉄欠乏オオムギ(-Fe +Met)との比較 (図4b)

鉄欠乏処理では ^{11}C -メチオニンの地上部への移行はほとんどみられなかったのに対し、鉄欠乏処理を行ったものに ^{11}C -メチオニン吸収実験3日前からコールドのメチオニンを与えておいたものでは、 ^{11}C -メチオニンの地上部への移行がみられた。すなわち、あらかじめ吸収させておいたコールドのメチオニンが根でのムギネ酸合成へ使われてしまったメチオニン不足をある程度補い、余った分を地上部へと転流させているようである。d.c.への量も1.5倍増加した(図4b)。

(3) 鉄欠乏オオムギ(-Fe)とムギネ酸合成阻害剤アミノオキシ酢酸処理をした鉄欠乏オオムギ(-Fe +AOA)との比較 (図4c)

ムギネ酸の生合成経路の鍵酵素であるニコチアミンアミノ基転移酵素(NAAT, 図1)の阻害剤であるアミノオキシ酢酸(AOA)で鉄欠乏オオムギを処理し、 ^{11}C -メチオニンの吸収実験を行った。AOA処理によりd.c.への蓄積が約2倍に回復した(図4c)。これは阻害剤で処理することによって根でのムギネ酸合成がストップし、その結果、メチオニンのムギネ酸合成への流れがなくなったため、使われなくなったメチオニンを地上部へと移行させるようになったものと考えられる。

(4) イオウ欠乏オオムギ(-S)とコントロールオオムギ(control)との比較 (図4d)

根内のメチオニン濃度を下げるためにコントロール栽培の水耕液からイオウを除いたもので1週間培養を行い、実験を行った。 ^{11}C -メチオニンを与えると、吸収した根でまずメチオニンが利用され、地上部への移行は減少した。この場合のd.c.への蓄積は約40%にまで減少した(図4d)。

以上の4つの実験の結果から、根内のメチオニン濃度に応じて、地上部へのメチオニンの供給量が決定されていることがわかった。また、鉄欠乏処理が根内のメチオニン濃度を劇的に減少させていることから、鉄欠乏条件下ではムギネ酸合成のためのメチオニンの要求量が非常に大きいことがわかった。

4. 結論

以上の結果をまとめると、以下ようになる。

- ① ^{14}C を使うことにより、これまで ^3H , ^{14}C , ^{35}S を用いた実験では植物組織の遮蔽により観察されなかった discrimination center への迅速な蓄積が観察された。また、PETIS 法により吸収開始時からの ^{14}C の移行の様子を経時的に観察することができた。ここで得られた画像は植物におけるアミノ酸転流の動態に関して、世界で最初のデータである。
- ②オオムギの d.c.には経根吸収、経葉吸収いずれの場合にも、もっとも急速に ^{14}C -メチオニンが取り込まれた。ここはイネ科植物体内でもっとも活発に代謝および転流が行われている部位と考えられる。
- ③経葉吸収の場合、鉄欠乏条件下ではクロロシスの葉に優先的に ^{14}C -メチオニンが取り込まれた。クロロシス新葉では鉄欠乏ストレスの結果、エチレンが多量に発生しているのかもしれない。なぜなら、メチオニンはエチレンの前駆体でもあるからである[8][9]。鉄欠乏処理の有無に関わらず、 ^{14}C -メチオニンは地上部から根部へはほとんど移行しなかった。
- ④根部から地上部への ^{14}C -メチオニン移行は根部内のメチオニンの要求量に応じて変化していた。鉄欠乏処理オオムギでは根部からのメチオニンは地上部へはほとんど移行せず、根でのメチオニンの要求量が非常に大きいことがわかった。したがって、根部のムギネ酸合成の前駆体としてのメチオニンは地上部からではなく、根内で Yang Cycle (メチオニンサイクル)[10]を介して供給されている。

⑤結果は示さなかったが、イネ、オオムギにおける ^{52}Fe , ^{52}Mn , ^{62}Zn , $^{13}\text{NH}_4^+$, $^{15}\text{OH}_2$ の吸収実験においても ^{14}C -メチオニン同様に根から地上部、あるいは地上部から地下部への物質の分配や移行に discrimination center が非常に重要な役割を果たしていることが分かった。

5. 今後の計画

ここではメチオニンの植物体内での移行をイネ科植物の鉄欠乏時に放出されるムギネ酸の出発物質として検討を行い、ムギネ酸の材料としてのメチオニンは根で供給されているということが分かった。今後はメチオニンを含めたいろいろなアミノ酸について ^{14}C あるいは ^{13}N によるラベル法を確立し、アミノ酸の植物体内での移行がどのような生理条件でどのように変化するのかいろいろなホルモン処理、あるいは温度、光条件などを変化させて実験を行う予定である。また、ここでは結果については示さなかったが、あらたなポジトロン放出核種として ^{52}Fe , ^{52}Mn , ^{62}Zn , $^{13}\text{NH}_4^+$, $^{15}\text{OH}_2$ を植物での吸収実験に使用できるようにした。これらはいずれも植物には必須元素であるが、リアルタイムでの移行を測定した例はない。今後はこれらの核種を用いて、植物体内での移行について詳細に観測を行う予定である。さらにわれわれはムギネ酸生合成系の酵素の遺伝子を単離し、これらを導入した形質転換イネを作成した。また、世界中では現在、アンモニア、硝酸、金属、アミノ酸などのトランスポーター遺伝子が単離され、これらを過剰に発現する、あるいは発現の抑えられた形質転換植物も多数作成されている。導入遺伝子の植物体内での機能を、あるいは遺伝子導入によりどのような物質移行の変化がもたらされたのかを直接観察するにはこの PETIS 法が非常に有効である。今後はこれら形質転換植物での実験も積極的に行っていきたいと考えている。

参考文献

1. Takagi S (1976) *Soil Sci Plant Nutr* 22: 423.
2. Mori S, Nishizawa NK (1987) *Plant Cell Physiol* 28: 1081.
3. Shojima S, Nishizawa NK, Fushiya S, Irifune, T, Mori S (1990) *Plant Physiol* 93: 1497.
4. Nakanishi H, Yamaguchi H, Sasakuma T, Nishizawa NK, Mori S (2000) *Plant Mol Biol* (in press).
5. Mori S (1998) Iron transport and storage in microorganisms, plants and animals. Sigel A, Sigel H (eds), vol. 35 of *Metal Ions in Biological Systems*. 216.
6. 稲学大成 1 卷(形態編) p.99 農文協.
7. Nakanishi H, Bughio N, Matsushashi S, Ishioka SN, Uchida H, Tsuji A, Osa A, Sekine T, Kume T, Mori S (1999) *J Exp Bot* 50: 637.
8. Yang SF, Hoffman NE (1984) *Plant Physiol* 35: 155.
9. Morgan PW, Hall WC (1962) *Physiologia Plantarum* 15: 420.
10. Ma JF, Nomoto K (1993) *Plant Physiol* 102: 373.

成果の公表

1. Nakanishi H, Bughio N, Matsushashi S, Ishioka SN, Uchida H, Tsuji A, Osa A, Sekine T, Kume T, Mori S (1999) Visualizing real time [^{11}C]methionine translocation in Fe-sufficient and Fe-deficient barley using a Positron Emitting Tracer Imaging System (PETIS). *Journal of Experimental Botany* 50: 637-643.
2. 中西啓仁, N. Bughio, 森敏 (1998) ^{11}C : 鉄欠乏オオムギにおけるメチオニンの動態. 放射線

と産業 80: 26-31.

学会発表等

3. B. Naimatullah, 中西啓仁, 松橋信平, 重田典子, 内田博, 辻淳憲, 長明彦, 関根俊彦, 森敏, 久米民和, PET 法を用いたオオムギにおける ^{11}C -メチオニンの転流, 日本土壤肥料学会, 静岡, 1997 年 4 月.
4. H. Nakanishi, N. Bughio, S. Matsushashi, N. Shigeta, H. Uchida, A. Tsuji, A. Osa, T. Sekine, T. Kume, S. Mori, Visualization of translocation of ^{11}C -methionine by positron emission tomography (PET) in Fe-deficient barley. 9th International Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants, Stuttgart (Germany), July, 1997.
5. 中西啓仁, Bughio Naimatullah, 松橋信平, 石岡典子, 内田博, 辻淳憲, 長明彦, 関根俊明, 久米民和, 森敏, オオムギにおける ^{11}C -メチオニンの転流の PETIS 法における検出, 日本植物生理学会, 北海道, 1998 年 5 月.
6. 森敏, 中西啓仁, Bughio Naimatullah, 石岡典子, 渡辺智, 松岡弘充, 長明彦, 関根俊明, 内田博, 辻淳憲, 松橋信平, 久米民和, PETIS 法による ^{11}C -メチオニンの植物体内移行の動態解析, TIARA 研究発表会, 高崎, 1998 年 6 月.
7. 中西啓仁, Bughio Naimatullah, 松橋信平, 石岡典子, 内田博, 久米民和, 森敏, オオムギの鉄欠乏栄養条件下における ^{11}C -メチオニンの動態解析, 理工学における同位元素研究発表会, 東京, 1998 年 6 月.
8. 森敏, 農学・ライフサイエンス分野における RI・放射線利用の最近の動向 -PETIS 法を中心に-, 第 34 回 RI・放射線利用促進セミナー(中部原子力懇談会), 名古屋, 1999 年 2 月.
9. 中西啓仁, Bughio Naimatullah, 森敏, 松橋

- 信平, 久米民和, 石岡典子, 渡辺智, 関根俊明, 内田博, 辻淳憲, 鉄欠乏ストレスオオムギにおける経根吸収 ^{11}C -メチオニンの動態, TIARA 研究発表会, 高崎, 1999年6月.
10. 中西啓仁, Bughio Naimatullah, 清宮正一郎, 石岡典子, 渡辺智, 松橋信平, 内田博, 辻淳憲, 長明彦, 関根俊明, 橋本昭司, 久米民和, 森敏, ポジトロン放出核種(^{52}Mn , ^{11}C -メチオニン)を用いた植物での動態解析, 理工学における同位元素研究発表会, 東京, 1999年7月.
 11. 中西啓仁, Bughio Naimatullah, 松橋信平, 渡辺智, 内田博, 辻淳憲, 長明彦, 関根俊明, 橋本昭司, 久米民和, 森敏, PETIS法による ^{52}Mn のオオムギにおけるリアルタイム計測, 日本土壤肥料学会, 札幌, 1999年7月.
 12. 中西啓仁, 清宮正一郎, Bughio Naimatullah, 渡辺智, 石岡典子, 長明彦, 内田博, 辻淳憲, 松橋信平, 関根俊明, 橋本昭司, 森敏, PETIS法を用いたオオムギ, トマトにおける ^{52}Mn の吸収・移行・転流解析, 日本植物生理学会, 名古屋, 2000年3月.
 13. 清宮正一郎, 中西啓仁, 内田博, 辻淳憲, 原田典弘, 塚田秀夫, 松橋信平, 橋本昭司, 関根俊明, 森敏, PETIS (Positron Emitting Tracer Imaging System)法を用いた $^{13}\text{NH}_4^+$ のイネにおける吸収・移行・転流解析, 日本植物生理学会, 名古屋, 2000年3月.
 14. 辻淳憲, 内田博, 西山信吾, 塚田秀夫, 松橋信平, 橋本昭司, 石岡典子, 関根俊明, 清宮正一郎, 中西啓仁, 森敏, PETIS法によるトマトおよびイネにおける水(H_2^{15}O)の動態, 日本土壤肥料学会, 東京, 2000年4月.
 15. 清宮正一郎, 中西啓仁, Bughio Naimatullah, 内田博, 辻淳憲, 原田典弘, 西山新吾, 塚田秀夫, 松橋信平, 石岡典子, 渡辺智, 長明彦, 関根俊明, 橋本昭司, 森敏, ポジトロン核種化合物(^{11}C -Met, $^{13}\text{NH}_4^+$, ^{62}Zn , ^{52}Mn)を用いた明暗条件での物質移行の解析 -水との比較-, 日本土壤肥料学会, 東京, 2000年4月.
 16. 中西啓仁, 清宮正一郎, Bughio Naimatullah, 石岡典子, 渡辺智, 長明彦, 松橋信平, 内田博, 辻淳憲, 西山新吾, 塚田秀夫, 関根俊明, 橋本昭司, 森敏, オオムギ, イネ, トマトにおける ^{11}C -メチオニンの経根吸収・移行, 日本土壤肥料学会, 東京, 2000年4月.
 17. 森敏, 種々の環境ストレス下における ^{11}C -メチオニン, ^{52}Mn , ^{62}Zn , $^{13}\text{NH}_4^+$, $^{15}\text{OH}_2$ の体内動態, 日本土壤肥料学会, 東京, 2000年4月.
 18. H. Nakanishi, S. Kiyomiya, N. Bughio, N. S. Ishioka, S. Watanabe, H. Uchida, A. Tsuji, S. Matsubashi, A. Osa, T. Sekine, S. Hashimoto, S. Mori, Real time ^{11}C -Methionine and ^{52}Fe translocation in Fe-deficient barley visualized by PETIS (Positron Emitting Tracer Imaging System). 10th International Symposium on Iron Nutrition and Interactions in Plants, Houston (USA), May, 2000.
 19. 清宮正一郎, 中西啓仁, 内田博, 辻淳憲, 原田典弘, 塚田秀夫, 松橋信平, 橋本昭司, 関根俊明, 森敏, PETIS法によるアンモニア($^{13}\text{NH}_4^+$)の吸収移行に及ぼす環境要因の解析, TIARA 研究発表会, 高崎, 2000年6月.
 20. 清宮正一郎, 中西啓仁, 内田博, 辻淳憲, 原田典弘, 塚田秀夫, 松橋信平, 石岡典子, 渡辺智, 橋本昭司, 森敏, イネ根のアンモニウムトランスポーター活性に及ぼす環境因子について - $^{13}\text{NH}_4^+$ を用いた PETIS法による検索-, 理工学における同位元素研究発表会, 東京, 2000年7月.

ポジトロン放出核種を用いた植物の生体機能解明

Studies on the nitrogen movement through vascular system of rice plants by using positron emitting tracer

林 浩昭¹、真野弘範¹、鈴木伸朗¹、松橋信平²、水庭千鶴子²、伊藤岳人²、橋本昭司²、石岡典子²、
渡辺智²、長明彦²、久米民和²、関根俊明²、内田 博³、辻淳憲³、茅野充男⁴

(東大院農学生命科学¹、原研高崎²、浜松ホトニクス³、秋田県立大学⁴)

HAYASHI, Hiroaki¹; MANO, Hironori¹; SUZUI, Nobuo¹; MATSUHASHI, Shinpei²; MIZUNIWA, Tiduko²;
ITO, Takehito²; HASHIMOTO, Syoji²; ISHIOKA, Noriko²; WATANABE, Satoshi²; OSA, Akihiko²; KUME, Tamikazu²;
SEKINE, Toshiaki²; UCHIDA, Hiroshi³; TSUJI, Atsunori³; CHINO, Mitsuo⁴ (¹Department of Applied Biological
Chemistry, Univ. Tokyo, ²Department of Radiation Research for Environment and Resources, JAERI, ³Central
Research Laboratory, Hamamatsu Photonics Co., ⁴Akita Prefectural University)

1. 研究の意義と目的

根により吸収された窒素化合物（特に硝酸イオン）は、高等植物の通導組織である維管束内の導管により、地上部の必要部位へ分配される。導管から積み降ろされた窒素化合物は、葉の細胞内へ取り込まれ代謝され、光合成を行うための様々なタンパク質や生体成分に代謝されていく。一方、導管により送られてきた窒素化合物の一部や葉の細胞で代謝された窒素化合物は、維管束内の篩管により再び成長途上にある葉や根、貯蔵組織へと運ばれていく。つまり、根により吸収された窒素化合物は、植物体内で何度も再利用されながら、最終的には貯蔵組織へと運ばれていく。このような窒素化合物の動的な動きをより詳細に知るには短時間での窒素の動きを明らかにする必要がある。

ポジトロン放出核種である ¹³N を用いた解析は、その中でも特にリアルタイムでの窒素の植物体内での移動の可視化に向いており、本報告では、植物用 PETIS をもちいた短時間の窒素化合物の移行の可視化を行い、その生理的意義について検討したものである。

2. 研究の方法

本研究では、日本で最も重要な作物であるイネを植物材料として選び、吸収された窒素のイネ体内での移行の様子をリアルタイムで追跡することを目的としている。なお、イネは水田に成育する植物であり、アンモニア態窒素を好んで吸収する。

窒素源としてアンモニウムイオン (0.71mM) のみを与えて水耕栽培し、地上部が約 40 センチメートルほどに成育したイネ (9 葉期)、及びこのイネを吸収実験の開始 8 時間前より窒素源として硝酸イオン (0.71mM) のみを与えたイネを実験に用いた。なお、他の必須元素は最適濃度で与えられている。また、硝酸イオンを与えることで根での硝酸イオン吸収のためのトランスポーターが誘導される。図 1 に示すような ¹³N 吸収容器にイネを入れ、ポジトロンイメージング装置 (PETIS) とポジトロン多点検出装置 (PMPS) を用いて ¹³N でラベルした硝酸イオンの移行を測定した。PETIS では ¹³N を根に与えてから 30 秒ごと、30 分間イメージを、PMPS では 15 秒ごと 30 分間データを取得した。吸収液には窒素源として硝酸 (0.71mM) のみを含むものと、硝酸 (0.71mM) 及びアンモニア (0.71mM) を含むものを用いた。吸収開始 10 分後に吸収

液を ^{13}N でラベルした硝酸を含まない吸収液に入れ替えた。また、吸収の際に植物ホルモン(1 μM , サイトカイニンおよびアブシジン酸)の影響もあわせて検討した。

PETIS による計測は、第7葉、第8葉、第9葉の分蘗部が測定できるように、また、PMPSは第8葉と第9葉の先端近くが測定できるようにセットした(図1)。

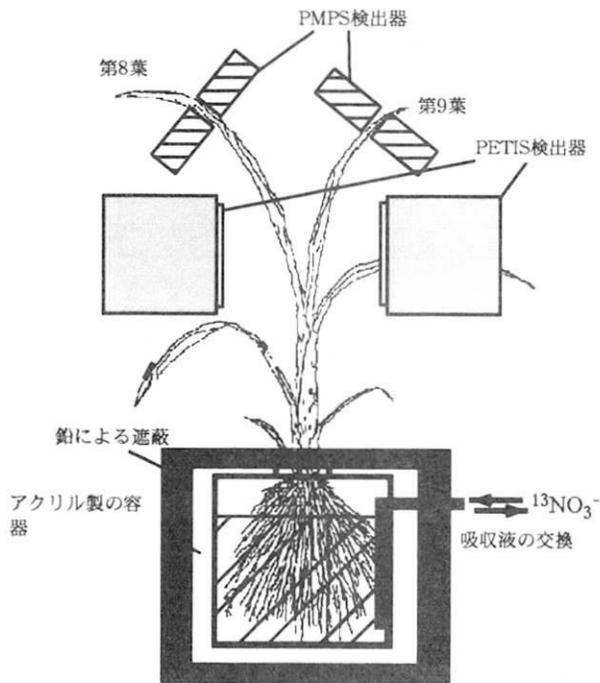


図1 イネへの $^{13}\text{NO}_3^-$ 吸収と測定装置

3. 研究の結果および考察

まず、PMPSによる計測結果を示す。第8葉と第9葉における硝酸イオンの吸収を比べると、どの場合も第9葉より第8葉の方が吸収速度が早いのがわかる(図2 A-D)。これは、より成熟し、光合成が活発に行われていると思われる第8葉の方に選択的に窒素を供給するシステムの存在を示唆しているように思われる。また、吸収開始10分後に吸収液から ^{13}N を除くと第9葉ではほとんどカウントが増えなくなるのに対し、第8葉では増え続けており、このことは、第8葉が根以外の器官から再転流による窒素の供給を受けていることを示唆している。植物体内において根より吸収された窒素は、成熟葉に

最も良く取り込まれ、そこでの代謝維持に使われる。また、根よりの窒素供給を絶っても、窒素は供給され続ける。成熟葉での篩管の流れは、主として成熟葉より出ていく方向であるため、この増加は根や葉の基部に蓄積されていた窒素が導管を通じて供給された結果かもしれない。しかしながら、未成熟の葉にはあまり供給されていないことから、導管による窒素の供給にも選択性があると考えられることができる。

窒素源としてアンモニウムイオンのみを与えて育てたイネと8時間前より窒素源として硝酸イオンのみを与えたイネの硝酸吸収能の違い(図2 A, D vs B, C)は本実験では見受けられなかったが、吸収液の組成による違い(図2: A, B vs C, D)ははっきりと現れている。すなわち、吸収液に窒素源として硝酸イオン(0.71mM)のみを含む場合(図2: A, B)は、吸収開始後約3分半から4分で ^{13}N の吸収が検出され、増加するのに対し、吸収液に窒素源として硝酸イオン(0.71mM)及びアンモニウムイオン(0.71mM)を含む場合(図2: C, D)は、吸収開始後約5分半から6分で ^{13}N の吸収が検出され、その後急激に増加する。吸収液から ^{13}N を除くと ^{13}N の地上部への移行はすぐに減少している。この場合、10分までは第8葉と第9葉における硝酸の吸収に違いが見られないが、吸収液から ^{13}N を除いた直後から違いが顕著になっている。

ポジトロンイメージング装置(PETIS)による計測結果をイメージとして現れたイネの葉全体の平均、下部の平均、上部の平均について、グラフに示した(図2: E, F, G, H)。吸収液の組成による違い(図2: E, F vs G, H)は、多点検出装置で得られた結果と比べるとわかりにくい似たような傾向は現れている。取得したイメージの下部と上部における ^{13}N の吸収を比べると、どの場合も上部の吸収は下部よりもかなり少なくなっている。図3では下部と上部における ^{13}N の吸収に差が見られないことから、

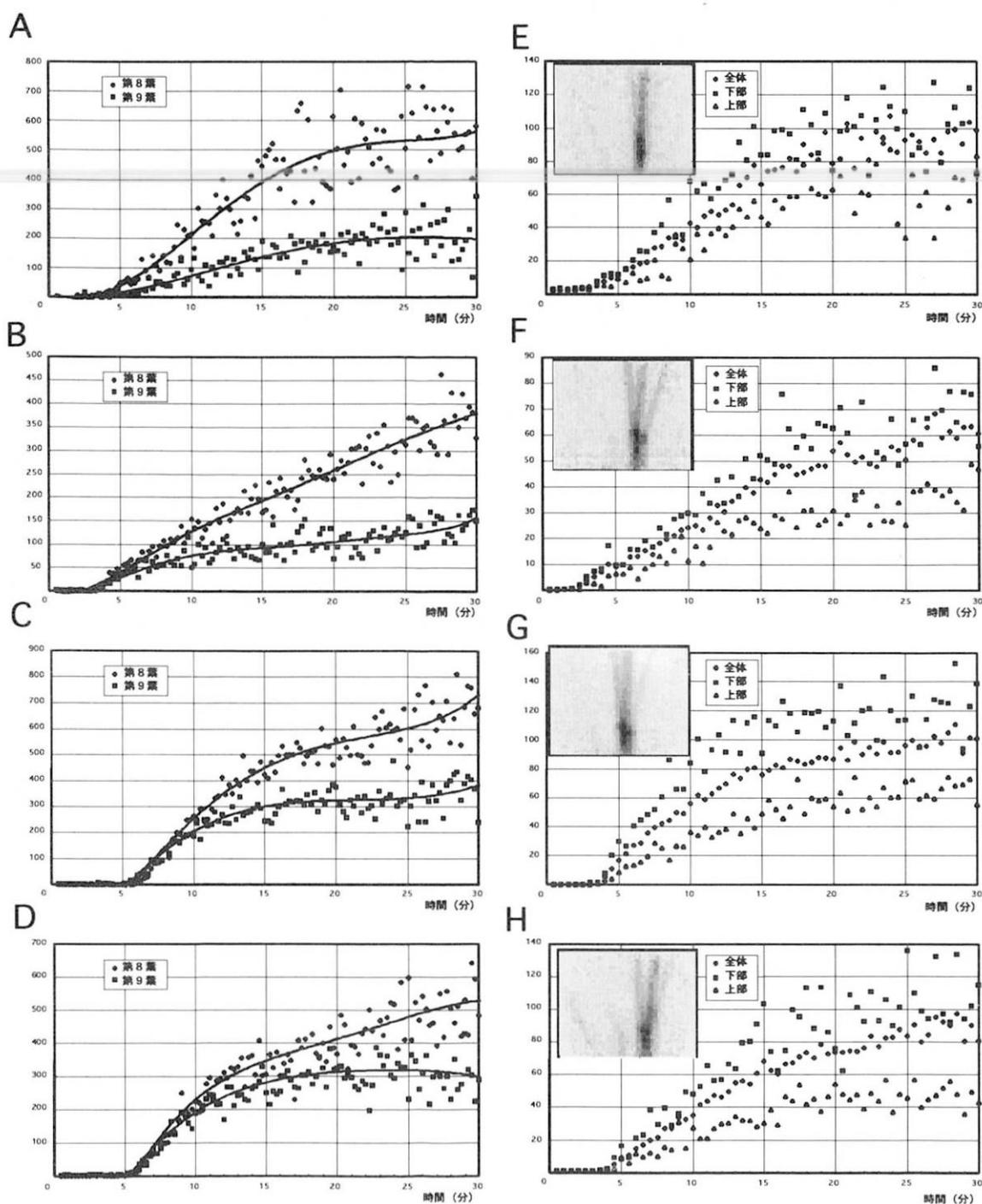


図2 イネ体内の ^{13}N の移行の経時変化

A, B, C, Dはポジトロン多点検出装置 (PMPS) による計測結果を、E, F, G, Hはポジトロンイメージング装置 (PETIS) による計測結果を示す。AとE, BとF, CとG, DとHはそれぞれ同一個体を同時に測定した。縦軸は減衰補正、及び投与した ^{13}N でラベルした硝酸イオンの量によって補正した相対的な放射線強度を示す。A, E:窒素源としてアンモニウムイオン(0.71mM)のみを与えて育てたイネに、窒素源として硝酸イオン(0.71mM)のみを含む ^{13}N 吸収液を与えた。B, F:吸収実験の開始8時間前より窒素源として硝酸イオン(0.71mM)のみを与えたイネに、窒素源として硝酸イオン(0.71mM)のみを含む ^{13}N 吸収液を与えた。C, G:吸収実験の開始8時間前より窒素源として硝酸イオン(0.71mM)のみを与えたイネに、窒素源として硝酸イオン(0.71mM)及びアンモニウムイオン(0.71mM)を含む ^{13}N 吸収液を与えた。D, H:窒素源としてアンモニウムイオン(0.71mM)のみを与えて育てたイネに、窒素源として硝酸イオン(0.71mM)及びアンモニウムイオン(0.71mM)を含む ^{13}N 吸収液を与えた。E, F, G, H内の写真は、 ^{13}N の30分間の集積量を表す。

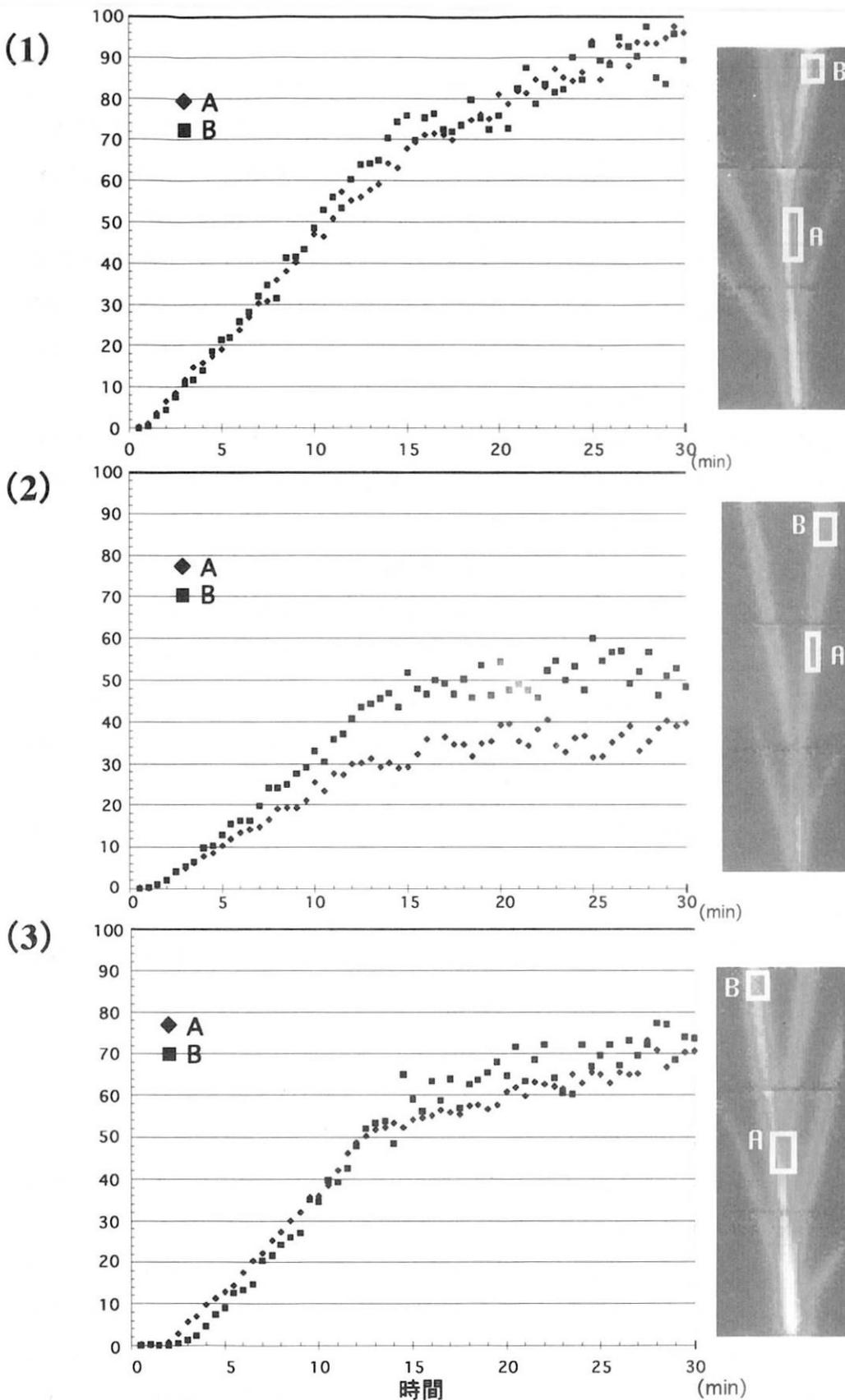


図3 $^{13}\text{NO}_3^-$ の吸収と地上部への移行に及ぼす植物ホルモンの影響

(1) コントロール区; $^{13}\text{NO}_3^-$ (0.71 mM の硝酸イオンとして) を0分より10分間吸収させた。測定は0分より30分まで、30秒間ずつ行った。(2) サイトカイニン (カイネチン) 処理区: $^{13}\text{NO}_3^-$ を吸収させる前1時間根を1 μM ゼアチンで処理した。(3) アブシジン酸処理区; $^{13}\text{NO}_3^-$ を吸収させる前1時間根を1 μM アブシジン酸で処理した。A(◆)とB(■)は、カウントした場所を示す。両地点とも最大展開葉である。y軸は相対的な放射活性であり比較可能である。グラフ左の写真は、30分間の ^{13}N の集積量を表す。

これは分蔵部において硝酸が蓄積し、その先には選択的な輸送が行われていることを示唆している。

サイトカイニンおよびアブシジン酸の硝酸イオンの吸収移行に及ぼす影響を示したのが図 3 である。根により吸収された ^{13}N は、最も早いときで 30 秒で地上部先端まで移行が確認された。最大展開葉への取込みが最も著しく、下位葉への取込みは抑えられていた。また、窒素の吸収のシグナルに関わっていると考えられているサイトカイニン ($1\ \mu\text{M}$ Zeatin) を、 $^{13}\text{NO}_3^-$ 吸収 1 時間前に水耕液に加えると、 ^{13}N の移行量が約半分に抑えられた。さらに、気功の開閉に関わっていると考えられているアブシジン酸 ($1\ \mu\text{M}$ ABA) で同様の処理をすると、イネの基部への移行量は変化がないものの、葉の上部への移行は約半分に抑えられていた。

窒素の地上部の移行は、非常にダイナミックに起こっていることが改めて確認されると共に、蒸散の制御や窒素代謝の制御によっても大きく変動する可能性が考えられた。

4. 今後の方針

ポジトロンイメージング装置 (PETIS) ではイメージを取得した後に、興味を引く部位についての様々な解析が可能であるという点が有利であるが、本実験のように植物に微妙な生理状態の差を検出するにはやや感度が足りないように思われた。その点ポジトロン多点検出装置 (PMPS) は、測定する点を始めに決定しなくてはならないものの、植物の微妙な生理状態の差が検出できるだけの感度があることが示された。PETIS による ^{13}N 移行の大まかな把握と可視化を行った後に、必要部分の精密な分析が、PMPS によって行われるようになって行くであろう。いずれの装置でも生の植物を用いて、非常に短時間の物質の移行状況を調べることができるのは

画期的なことであると思う。

窒素は植物にとっては極めて重要な元素であり、移動することができない植物は、利用できる限られた窒素を有効に植物体内で何度も利用しながら、最大限に成長し次世代を残していく。今回の測定により得られた結果は、植物体内の窒素の移動が、選択性をもって、必要な箇所優先的に移行していることを示している。

今後は、様々なストレス条件特に、低温や重金属存在条件下での炭素や窒素の移行について詳細な解析を行っていく予定である。

5. 成果の公表

1. Hiroaki HAYASHI, Yoshihisa OKADA, Hironori MANO, Tamikazu KUME, Shinpei MATSUHASHI, Noriko S-ISHIOKA, Hiroshi UCHIDA, and Mitsuo CHINO (1997) Detection and characterization of nitrogen circulation through the sieve tubes and xylem vessels of rice plants. *Plant and Soil* 196:233-237.
2. 林 浩昭, 真野弘範, 藤原 徹, 松橋信平, 石岡典子, 内田 博, 久米民和, 茅野充男 植物体中の窒素の移動様式 理工学における同位元素学会 1998
3. 真野弘範, 林 浩昭 植物体内の窒素の移動様式の解析 放射線と産業 p16-20 1998
4. 林浩昭 鈴井伸郎 真野弘範 松橋信平 水庭千鶴子 伊藤岳人 橋本昭司 関根俊明 渡辺智 長 明彦 石岡典子 内田 博 辻淳憲 茅野充男 硝酸態窒素のイネ体内における短時間移行分配過程の可視化 理工学における同位元素学会 2000
5. Hiroaki Hayashi, Akari Fukuda, Nobuo Suzui, Hironori Mano, Yutaka Ishiwatari, Takaaki Sasaki, Hideki Hanaoka, Mitsuo Chino and Toru Fujiwara. Analysis and modulation of sieve tube proteins and mRNAs in rice plants. International Conference on Assimilate Transport and Partitioning. 1999
6. 林 浩昭 植物体内における窒素の長距離移行のリアルタイム解析 原研・大学プロジェクト共同研究シンポジウム報告書 JAERI-Conf 2000-008 pp94-101 (2000)

植物における水および微量元素の動態 Water and Trace Element Behavior in a Plant

中西友子、横田はる美、古川純、田野井慶太郎、上岡志ほり、松橋信平^{*}、石岡典子^{*}、
渡辺智^{*}、伊藤岳人^{*}、水庭千鶴子^{*}、長明彦^{*}、関根俊明^{*}、橋本昭司^{*}、内田博^{**}、辻淳憲^{**}
T.M.Nakanishi, H.Yokota, J.Furukawa, K.Tanoi, S.Ueoka, S.Matsuhashi^{*}, N.S.Ishioka^{*},
S.Watanabe^{*}, T.Ito^{*}, T.Mizuniwa^{*}, A.Osa^{*}, T.Sekine^{*}, S.Hashimoto^{*}, H.Uchida^{**} and A.Tsuji^{**}

東京大学大学院農学生命科学研究科

Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo

^{*}日本原子力研究所高崎研究所

^{*}Japan Atomic Energy Research Institute, Takasaki Establishment

^{**}浜松ホトニクス〔株〕

^{**}Hamamatsu Photonics, Co., Ltd.

To know the effect of drought stress on two cultivars of cowpea, drought tolerant (DT) and drought sensitive (DS), and to estimate vanadium treatment on plant activity, we performed real time ¹⁸F labeled water uptake measurement by PETIS. Fluoride-18 was produced by bombarding a cubic ice target with 50 MeV protons using TIARA AVF cyclotron. Then ¹⁸F labeled water was applied to investigate water movement in a cowpea plant. Real time water uptake manner could be monitored by PETIS. After the analysis by PETIS, we also measured the distribution of ¹⁸F in a whole plant by BAS. When a cowpea plant was treated with drought stress, there was a difference in water uptake manner between DT and DS cultivar. When a cowpea plant was treated with V for 20 hours before the water uptake experiment, the total amount of ¹⁸F labeled water absorption was found to be drastically decreased.

1. はじめに

植物生体内の水の挙動は、研究手法が未発達であることからこれまでのところ不明な点が多く残っている。我々は、¹⁸F 標識水を用いて耐乾性植物ササゲにおける水の挙動を調べてきた。ササゲは耐乾性であることからアジア・アフリカの半乾燥地において広く栽培されている重要な穀物である。ササゲは初葉節と第一本葉節間の肥大組織が水分貯蔵の役割を果たしているといわれているものの、まだ実験的には確かめられていない。我々は中性子ラジオグラフィ法を用い、乾燥処理によりこの貯水組織から優先的に水分が他組織へ移行することを確かめた。中性子線による水の可視化では静的な水の分布は

判るものの、リアルタイムの動的な水分動態を調べることができない。そこで植物を生きたままの状態測定・観察することが可能である、原子力研究所高崎研究所の PETIS (Positron Emission Tracer Imaging System) 法を用い、ササゲにおける水分吸収動態を調べた。ササゲ (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) には、乾燥耐性種の cv.11979 と乾燥感受性種の cv.9357 がある。乾燥耐性種のササゲは肥大組織がみられるものの、乾燥感受性種のササゲは茎が細く、貯蔵組織らしい肥大した茎が確認できない。そこで、ササゲの乾燥耐性種と感受性種を対象に乾燥処理後の水分吸収活性を比較検討したので報告する。また、バナジウム(V)による水分吸収の阻害についても検討した。

研究施設・装置

日本原子力研究所高崎研究所 AVF サイクロトロン

研究分野

生物化学

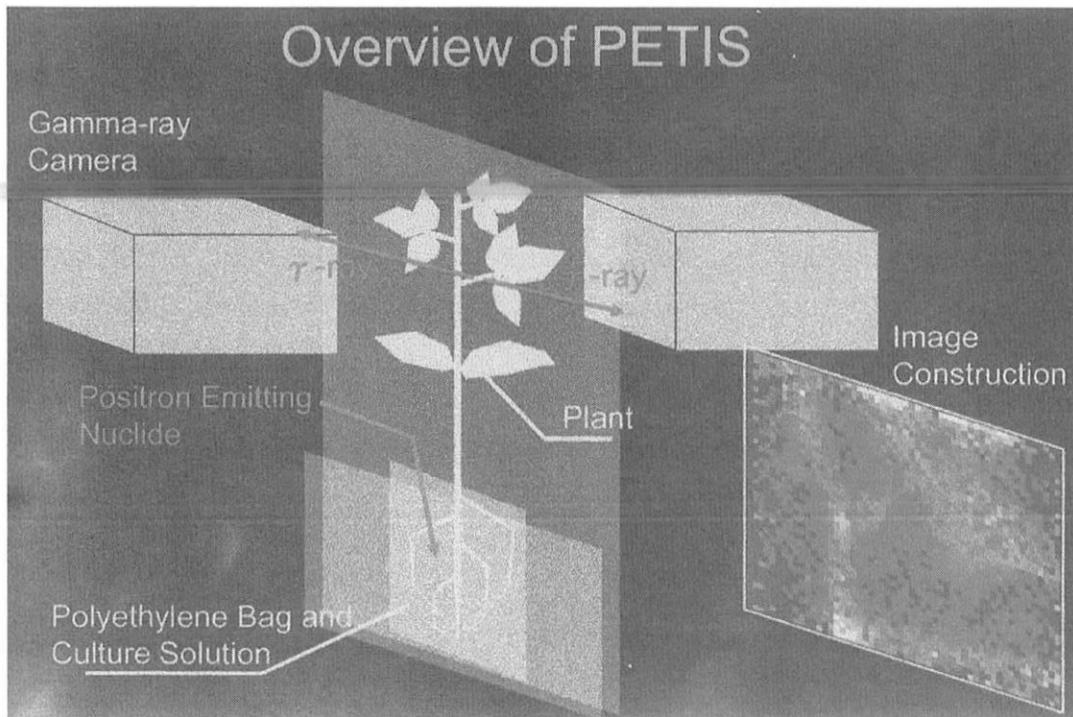


Fig.1

2. 材料および方法

Fig.1 に示すようなポジトロンイメージング計測は、トレーサーとして投与した核種から放出されるポジトロンが近傍の電子と結合して消滅し、反対方向に一对の γ 線 (511keV) を放出することを利用した計測手法である。対向配置した γ 線二次元入射位置検出器（以後、植物用ポジトロンカメラと呼ぶ）で同時計測することにより、同一の消滅事象のみによる γ 線を選択的に検出しており、ポジトロンの消滅位置は、それぞれの検出器での γ 線検出位置を結ぶ線上と試料の設置面の交点となる。現時点ではカメラの撮影可能な範囲は大視野型が 150×48mmで、小視野型が 50mm×48mmであり、空間分解能は約 2.4mmである。また、カメラの視野は植物体全体をカバーすることができないため、多点式検出器を併用して視野の不足を補っている。撮影は地上部の茎および葉を中心にカメラを、根と初葉の間の茎に多点式検出器を設置して行なった。画像は Fig.1 の右下のようなものとして得られる。測定されたデータはコンピュータに蓄積され、計測後に任意の点における時系列グラフを用いた解析を行うことができる。

^{18}F 標識水は原子力研究所高崎研究所の AVF サイクロトロンで製造された。超純水をターゲットにした $^{16}\text{O}(\alpha, \text{pn})^{18}\text{F}$ 反応を用いて調製し、不純物は陽イオン交換樹脂を用いて取り除いた。製造は高崎原子力研究所アイソトープ部

のスタッフによって行われた。

供試植物として用いた二種類のササゲは、湿らせたパーミキュライト中で発芽させ、発芽後 2～3日 で水耕に移し、3週間ファイトトロン内で育成した植物から同程度に成長しているものを選んでサンプルとした。育成条件は温度 25℃、湿度 70%、照度 20000 lux であり、育成用の水耕液には MGRL 完全水耕液を用い、毎週交換した。選択されたサンプルは 2枚の亚克力板に挟まれたガラス管付きのビニール袋に根が水耕液に浸された状態で設置され、対向して配置された一对の植物用ポジトロンカメラの中央に撮影部位を固定された。乾燥処理区は乾燥耐性種・感受性種共に測定開始の 1時間前に根が浸してあった水耕液を抜き取り、ドラフトフード内に放置した後に撮影位置に固定した。ガラス管と ^{18}F 標識水の入ったバイアルを連結用チューブでつないだ後、シリンジを用いて密閉バイアル中の溶液に圧力をかけることにより水耕液の除去と ^{18}F 標識水の輸送を行った。 ^{18}F 標識水が根の入っている袋に到達した時点で測定を開始し、3分間標識水を吸収させた後、先と同様の方法で標識水とイオン交換水を入れ替えた。V 処理は乾燥感受性種に、測定開始の 6、20 時間前に 500 μM のバナジン酸を処理し、上記のように ^{18}F 標識水の輸送を行った。V 処理では標準水とイオン交換水の入れ替えは行なわなかった。それぞれ 30分間測定を行ない、終了後はラジオ

ルミノグラフィ(FUJIFILM, MacBAS-1500)による地上部の ^{18}F 分布の撮影を行った。

3. 結果および考察

Fig.2 は PETIS で得られた乾燥耐性種の画像である。コントロール区と乾燥処理区で吸収に大きな差は見られなかった。また、 ^{18}F をパルス的に投与したので、時間と共に茎の下部の ^{18}F は抜けていくことが期待されたが、完全になくなることはなく、30分経過した段階でもまだ

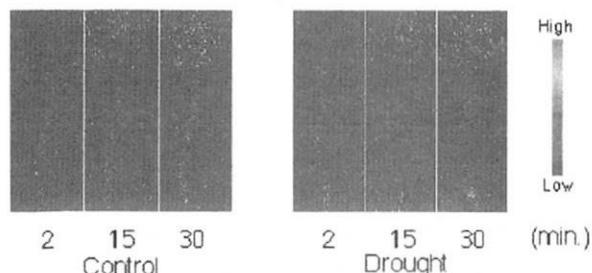


Fig.2

残っていた。これは F^- イオンが導管の壁に吸着するもしくは導管から周囲の組織に浸出していることを示している。この連続画像から定点の γ 線放出量をトレースしたグラフでは、画像では見えにくかった茎の部分でのパルスがピークで示されており、茎を通過した ^{18}F が葉に蓄積されていることもわかった。

Fig.3 は多点式検出器を用いて計測した結果である。多点式検出器は検出感度が高く、それを根と初葉の間の茎に設置したデータであり、根からの移動をよりはっきりと示すと考えられる。上図が乾燥耐性種のグラフであり、下図が乾燥感受性種のものである。乾燥耐性種ではコントロール区、乾燥処理区共にピークが見られ、乾燥処理区の方がコントロール区に比べピークが高く、 ^{18}F の吸収量が多いことが示されている。ピークの高さに差が現れたことについては後に考察する。感受性種では乾燥処理を施した後はピークが明らかでなくなっており、処理が吸水にダメージを与えていることが示された。ま

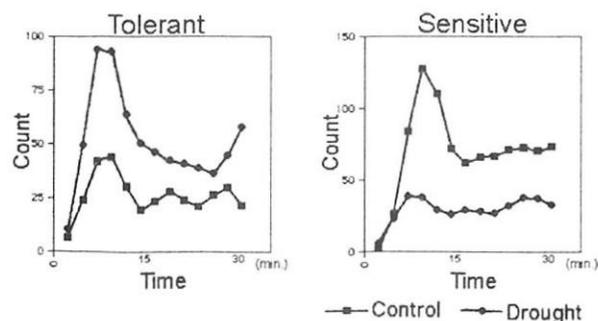


Fig.3

た、乾燥耐性種よりもコントロール区でピークが高く現れており、低負荷の状態においては感受性種のほうがコントロール区に比べ吸収能力が強い可能性も示唆された。

Fig.4 は乾燥耐性種・感受性種それぞれのコントロール区と乾燥処理区を PETIS による計測が終了した後に BAS で撮影したものである。ここでも耐性種は乾燥処理後にコントロール区とほぼ同様な吸収を見せ、また主に葉に吸い上げていることが示されている。それに対し、感受性種はコントロール区で特徴的な像が得られ、茎に多く吸収されていることが示されたが、乾燥処理を施した後は茎への吸着も見られなくなり葉への蓄積も減少していた。この感受性区で見られた茎への吸着が乾燥耐性能と関わっているかどうかは不明であるが、吸収した水を蒸散流によって葉まで吸い上げるだけでなく、茎の組織にも分配していることが示されている。

6、20時間バナジン酸を前処理した乾燥感受性種のササゲについても同様に計測を行なった。20時間処理をすると、水分吸収量が大きく減少していた。

このように、植物中での分布などでは ^{18}F 標識水は植物の水分吸収動態をリアルタイムに計測するのに有効な手段であると考えられる。今回得られた乾燥耐性種・感受性種の乾燥ストレスに対する異なった反応が初葉節と第一本葉節間にある貯水組織によるものかどうかはわからなかったが、BAS 像から主に葉に ^{18}F が吸い上げられていたこと、乾燥処理により両種ともかなりしおれて見えること、また耐性種で導管内の水不足に由来すると考えられる吸い上げ速度の上昇が見られたことから、肥大組織の見られない乾燥感受性種で導管内の水が耐性種以上に不足し、通導組織における水の連続性が途切れて蒸散流に乗せて水分を吸収することが困難になったためではないかと考えられる。

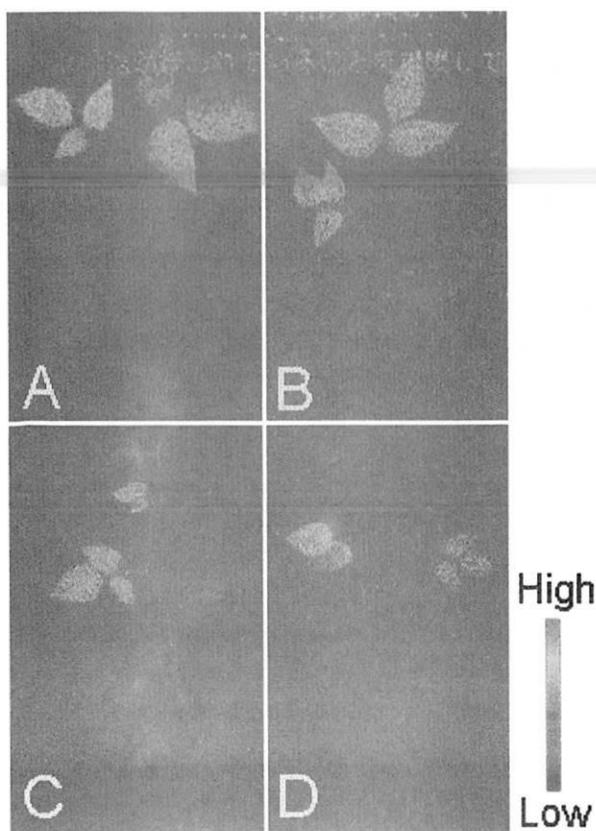


Fig.4

A : Tolerant-Control B : Tolerant-Drought
 C : Sensitive-Control C : Sensitive-Drought

以上のようにPETISを用いることにより植物中での水の移動を時間的な側面から検討することが可能であった。今後、このようにして明らかにされた水の移動が植物中における情報伝達を解明する一端となることを期待する。

成果の公表

- 1) 中西友子、植物のポジトロンイメージング、¹⁸F：耐乾植物ササゲにおける水の挙動放射線と産業，21-25 (1998)
- 2) T.M.Nakanishi, K.Don-Jin, T.Kitamura, R.Ishii, M.Matsubayashi : Identification of Water Storage Tissue in the Stem of Cowpea Plant(*Vigna unguiculata* Walp.) by Neutron Radiography, J. of Radioanal. Nucl. Chemi. Vol.242, No.2 (1999) pp.353-359
- 3) 川純、横田はる美、田野井慶太郎、上岡志ほり、松橋信平、石岡典子、渡辺智、内田博、辻淳憲、伊藤岳人、水庭千鶴子、長明彦、関根俊明、橋本正司、中西友子、植物中におけるバナジウム分布及びバナジウムの水分吸収への影響-植物用ポジトロンカメラ(PETIS)を用いて- 土壤肥料学会

[東京] 4月2日2000年

- 4) 古川純、横田はる美、田野井慶太郎、上岡志ほり、松橋信平、石岡典子、渡辺智、内田博、辻淳憲、伊藤岳人、水庭千鶴子、長明彦、関根俊明、橋本正司、中西友子、PETISを用いたササゲにおけるバナジウム分布およびバナジウムの水分吸収への影響解析、理工学における同位元素研究発表会[東京]7月3日2000年
- 5) 横田はる美、古川純、田野井慶太郎、上岡志ほり、松橋信平、石岡典子、渡辺智、内田博、辻淳憲、伊藤岳人、水庭千鶴子、長明彦、関根俊明、橋本正司、中西友子、PETIS法による植物試料中の水分動態のリアルタイム計測、可視化情報シンポジウム[東京]7月18日2000年
- 6) T.M.Nakanishi, T.Kataoka, J.Furukawa, K.Tanoi, H.Yokota, S.Ueoka, N.Ishioka, S.Watanabe, A.Osa, T.Sekine, T.Ito, T.Mizuniwa,S.Matsuhashi, S.Hashimoto, H.Uchida, A.Tsuji, Water Uptake and Transport Imaging of Soybean Plant by PETIS (Positron Tracer Imaging System), J. Radioanal. Nucl.Chem., in press

$^{13}\text{N}_2$ と $^{13}\text{NO}_3^-$ を用いたダイズの窒素固定と硝酸吸収の解析
Analysis of Nitrogen Fixation and Nitrate Absorption
in Soybean Plants with $^{13}\text{N}_2$ and $^{13}\text{NO}_3^-$

新潟大学農学部：大山卓爾・大竹憲邦・佐藤孝・末吉邦・八島裕幸・藤掛浩行・川地太兵
原研高崎：久米民和・橋本昭司・関根俊明・松橋信平・石岡典子・渡辺智・伊藤岳人・松岡弘充・
水庭千鶴子

原研東海：長明彦・小泉光男

浜松ホトニクス：内田博・辻淳憲

Faculty of Agriculture, Niigata University: Takuji Ohyama, Norikuni Ohtake, Takashi Sato,
Kuni Sueyoshi, Hiroyuki Yashima, Hiroyuki Fujikake, Tahei Kawachi

Department of Material Science, JAERI: Akihiko Osa, Mitsuo Koizumi

Department of Radiation Research for Environment and Resources, JAERI: Tamikazu Kume,

Syoji Hashimoto, Toshiaki Sekine, Shinpei Matsushashi, Noriko S. Ishioka, Satoshi Watanabe,
Takehito Ito, Hiromitsu Matsuoka, Chizuko Mizuniwa

Hamamatsu Photonics Co.: Hiroshi Uchida, Atsunori Tuji

研究の目的と意義

ダイズは種子にタンパク質と油脂を多量に含み、食料・飼料として重要な穀物である。近年ダイズの生産は急増しており、年間世界生産高は16,000万トンに達している。ダイズの生育や収量は窒素の総同化量に大きく支配され、根粒による空中窒素固定と根から吸収する窒素を利用するという特性を持つ。本研究では、原研イオン照射研究施設(TIARA)のAVFサイクロトロンにより製造可能なポジロン放出核種 ^{13}N で標識した分子状窒素($^{13}\text{N}_2$)または硝酸($^{13}\text{NO}_3^-$)をトレーサーとして用いて、ダイズ植物体内における窒素の移動と分布について調べることが目的とした。さらに、植物用ポジロンイメージング装置(PETIS)を用いることにより、生きたままの植物における窒素の挙動を非破壊的に二次元画像として観察できる。

ダイズにおける窒素の移動や分布について、基礎的知見を得ることにより、高品質で多収穫なダイズ生産のための栽培技術等に応用し、21世紀における食糧増産への寄与が期待される。

窒素の放射性同位体である ^{13}N は、半減期が約10分と短く使用できる場所や施設が限定されるため、これまで窒素の栄養生理の研究では主に安定同位体の ^{15}N が用いられてきた。筆者らはダイズ根粒の共生的窒素固定や根における硝酸の吸収移動に関して ^{15}N を用いた研究を行っており、窒素の初期同化過程や移動形態などについて明らかにしてきた。しかしながら、 ^{15}N を用いた実験では短時間に移動した窒素の検出は困難であり、さらに二次元画像として経時的にトレーサーの分布を観察することはできなかった。本研究では、短半減期の放射性同位体の ^{13}N を利用し、安定同位体の ^{15}N を併用することにより、それぞれの利点を生かして窒素の体内移動についてダイナミックな解析が可能となった。

本研究で行った主な実験は以下のとおりである。

- (1) $^{13}\text{NO}_3^-$ を用いた根粒着生、非着生ダイズの硝酸の吸収と移動の解析(平成9年度)
- (2) 種子登熟期間におけるダイズ植物体中の硝酸の移行(平成10年)
- (3) アンモニア共存下におけるダイズの $^{13}\text{NO}_3^-$ 吸収と移行の解析(平成11年度)

日本原子力研究所高崎研究所、AVFサイクロトロン、放射線高度利用研究(大学・原研プロジェクト研究)

研究方法

(1) 植物栽培法

ダイズは、根粒着生系統(T202)と遺伝的に根粒を形成しない根粒非着生系統(T201)の組み合わせ、または、米国の栽培品種Williamsを用いた。根粒菌の接種は、種子を70% エタノールと次亜塩素酸ナトリウム水溶液で滅菌後、スラントで培養したダイズ根粒菌(*Bradyrhizobium japonicum* USDA110株)を接種した。種子はバーミキュライトで発芽させ、初生葉展開後、ガラス瓶を用いる水耕栽培に移植した。培養液は、実験により、無窒素培養液または硝酸ナトリウムを窒素源として添加した培地を用いた。

(2) ^{13}N 標識硝酸の製造と植物への投与

^{13}N 標識硝酸は、日本原子力研究所高崎研究所のAVF サイクロトロンにより $^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}$ 反応により製造した。約 6g の氷をターゲットに、p ビームを加速電圧1p μA で20分間照射した。照射後の溶液は、カチオン交換樹脂と塩基性アルミナカラムを通して不純物を除去した。

図 1にダイズへの $^{13}\text{NO}_3^-$ の投与ならびにPETIS によるポジトロンから放出される γ 線の測定方法を示す。植物根部を約50mlの培養液を含む容器に入れ、その周囲を鉛ブロックで遮蔽する。根への酸素供

給と培養液攪拌のため連続的に通気を行う。精製した $^{13}\text{NO}_3^-$ 溶液を、放射能測定後、根部培養液に添加してPETIS による葉の中心部約 5cm \times 5cm 部分の放射能の二次元分布の 1分ごとの観察を開始する。PETIS は、原研と浜松ホトニクス共同開発された植物用のポジトロンイメージング装置 (Hamamatsu photonics Co., Japan) でポジトロン消滅により同時に生じる二対の γ 線を対照的に配置された2つの検出器で検出し、位置を確定することができる。 $^{13}\text{NO}_3^-$ 投与30分、ないし40分経過後、測定を終了し、バイオイメージングアナライザー (BAS1500, Fujifilm Co, Japan) で全身の放射能分布を観察した。

(3) ^{15}N 投与実験ならびに分析方法

$^{13}\text{NO}_3^-$ 実験にあわせて、同様な実験設計で安定同位体の ^{15}N 標識の硝酸を与える実験を平行して行った。無窒素培養液に $\text{Na}^{15}\text{NO}_3^-$ を添加し、一定時間後に植物を採取し、液体窒素で凍結したのち、凍結乾燥した。各器官の乾物重を測定後、粉碎し、一部をケルダール分解後窒素含有量を測定した。 ^{15}N 濃度は、試料のケルダール分解溶液の一部をピアレックスガラス管に封入後、燃焼酸化して発光分光法 (N150, JASCO Co., Japan)で測定した。

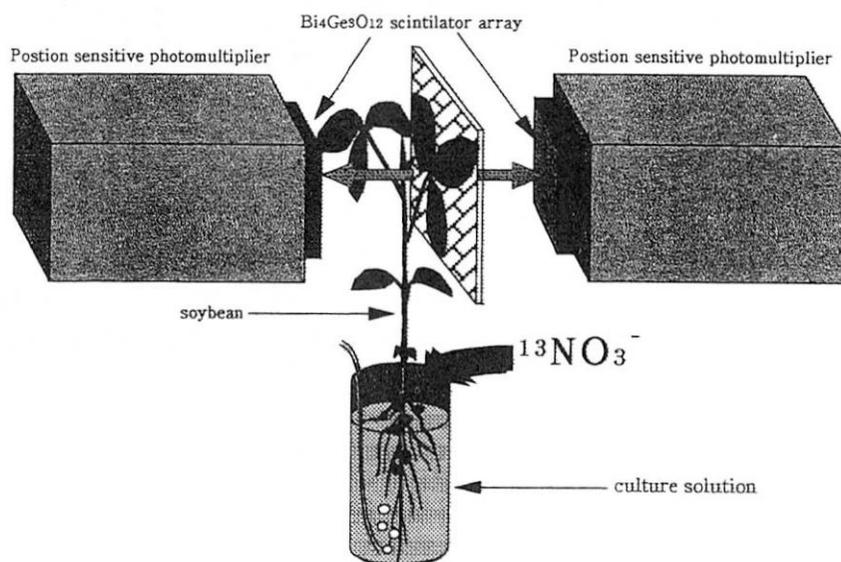


図 1 $^{13}\text{NO}_3^-$ のダイズへの投与とPETIS での放射能測定方法

主な実験結果

本研究で得られた主な結果を年度別に示す。

(1) 平成 9年度: $^{13}\text{NO}_3^-$ を用いた根粒着生、非着生ダイズの硝酸の吸収と移動の解析

根粒を着生させた品種Williamsの水耕培養液に、 $^{13}\text{NO}_3^-$ を添加し、投与後の ^{13}N の葉への分布を観察した。添加する $^{13}\text{NO}_3^-$ の濃度を0.1mM と1mMの2段階を設け、また、 $^{13}\text{NO}_3^-$ 添加前に硝酸前処理区と無処理区を設けた。 $^{13}\text{NO}_3^-$ 投与約10分後から葉柄に放射能が観察され、徐々に葉身部へも放射能の分布が観察された。カウント数は、処理の違いよりも個体によるばらつきが大きかった(図2 A)。投与終了時の40分後のカウントを100とする相対カウントで比べると、どの処理区でも $^{13}\text{NO}_3^-$ 投与約10分後から直線的に立ち上がり、硝酸前処理の有無や投与硝酸濃度により、タイムラグや標識パターンに違いは認められなかった(図2 B)。

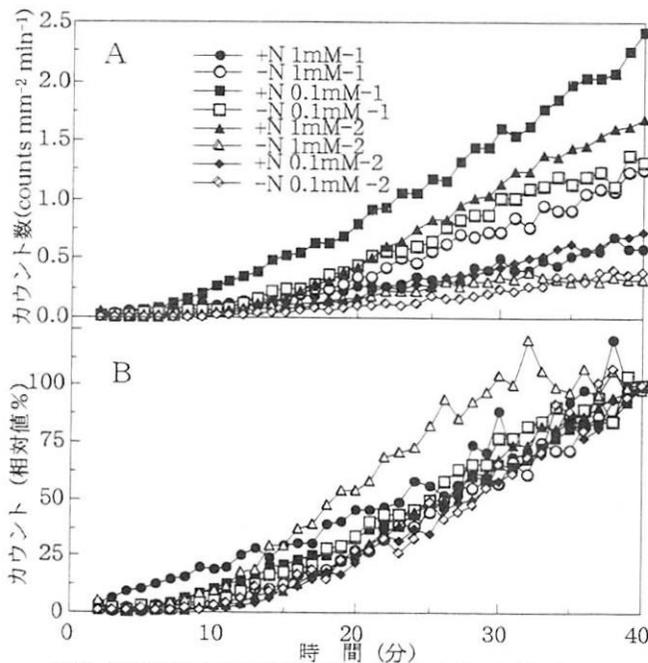


図2 測定範囲全体の単位面積当たりのカウント数 (A) と相対値(B)

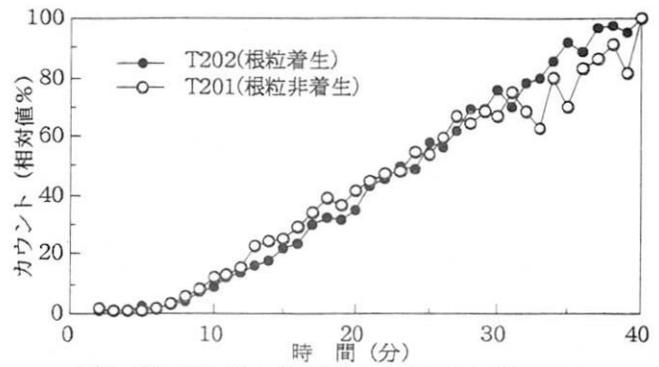


図3 根粒着生ダイズ(T202)と非着生ダイズ(T201)の相対値

根粒着生ダイズ(T202)と根粒非着生ダイズ(T201)の根元に $^{13}\text{NO}_3^-$ を投与した後の葉における相対カウントパターンも同様であったことから、根粒の有無は必ずしも硝酸の吸収機構に影響を与えていないと考えられた(図3)。ただし、 $^{15}\text{NO}_3^-$ を投与した実験から、硝酸の吸収速度は、根粒着生系統より、非着生系統で高いことが明らかとなった。また、どちらの系統でも処理直前に硝酸を含む培養液で栽培した植物の方が、無窒素培地で栽培した植物よりも約3倍程度活発な硝酸吸収が見られた。 ^{13}N の実験から硝酸の吸収移動の経時的パターンを観察することができ、また、より定量的な解析には ^{15}N が適していた。どちらの実験からも硝酸投与1時間以内には根粒への硝酸の取り込みは根や地上部に比べて非常に少ないことが示された。

T201植物の第一本葉の三枚の葉身のうちの一枚をアルミホイルまたは透明ビニルで包み、 $^{13}\text{NO}_3^-$ の移動に対する光・蒸散条件の影響を調べた。アルミホイルで包んだ葉身では、包まなかった葉身に比べて ^{13}N の移行が著しく抑制された(図3)。透明ビニルで包んだ葉でも同様の結果が得られたことから、光の影響というよりは、葉が包まれたことにより、気孔が閉じ、蒸散が抑制されたことが原因と考えられる。この結果は、硝酸または硝酸に由来する窒素の葉身への初期移動は、蒸散に依存する部分が大いことを示す。

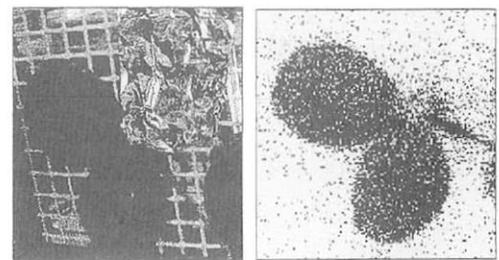


写真
図4 BASイメージ画像

(2) 平成10年度：種子登熟期間におけるダイズ植物体中の硝酸の移行

根粒非着生ダイズT201を5mM硝酸培地（通常窒素区）、または0.5mM硝酸培地（低窒素区）で水耕栽培し、播種後83日目の植物を実験に供した。茎切断部基部より $^{13}\text{NO}_3^-$ 溶液を連続的に与えてPETISで観察した結果、図5に示されるように、低窒素栽培した植物では、 $^{13}\text{NO}_3^-$ 投与15分後位から莢への放射能の分布が観察され、投与40分後には、通常窒素区植物の莢よりも高い放射能の取り込みが認められた。

図6に示すように、低窒素栽培ダイズと通常窒素栽培ダイズで、茎や分岐部のカウントは大差なかったため、莢で認められた放射能の取り込みの違いは莢に特有の現象と考えられる。また、この結果は、 $^{13}\text{NO}_3^-$ 投与12分後に非標識条件に戻すパルスチェ

イス実験と ^{15}N 標識硝酸投与実験から確認された。低窒素栽培ダイズで非常に短い時間に莢へ ^{13}N が分布したことは、葉で還元された硝酸がアミノ酸などに代謝されて直ちに莢へ移行していることを示唆している。通常、ダイズでは、硝酸は葉のタンパク質などに取り込まれたのちに徐々に莢へ移行するが、窒素が不足した場合には、葉よりも莢や子実と同化窒素を優先的にかつ速やかに分配することが、本実験により ^{13}N を用いて初めて明らかにされた。

葉柄の分岐部（節）では、他の部分に比べて放射能が高く、かつパルスチェイス実験で、非標識条件に変えたのちも放射能の低下があまりおこらなかった。この結果は、導管を移動する硝酸が節の部分に一時的に蓄積する結果ともとれるが、さらに検討が必要である。

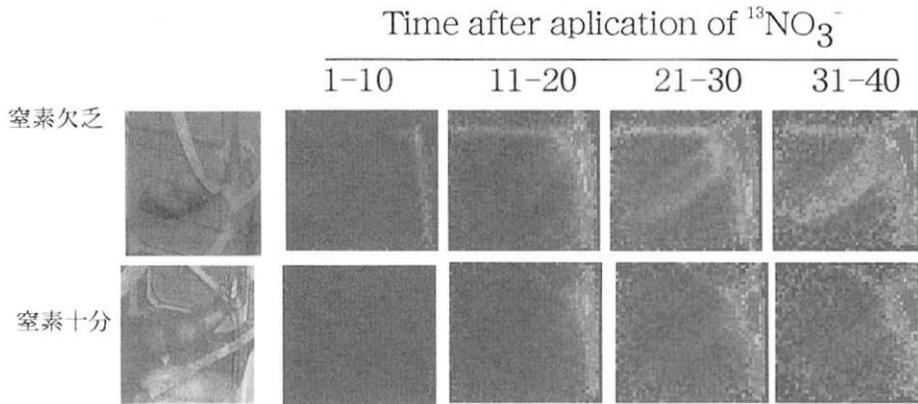


図5 窒素欠乏（上部）と窒素十分条件で栽培したダイズ莢周辺における $^{13}\text{N-NO}_3^-$ 集積の計時的変化。 $^{13}\text{N-NO}_3^-$ は茎切断部から吸収させた

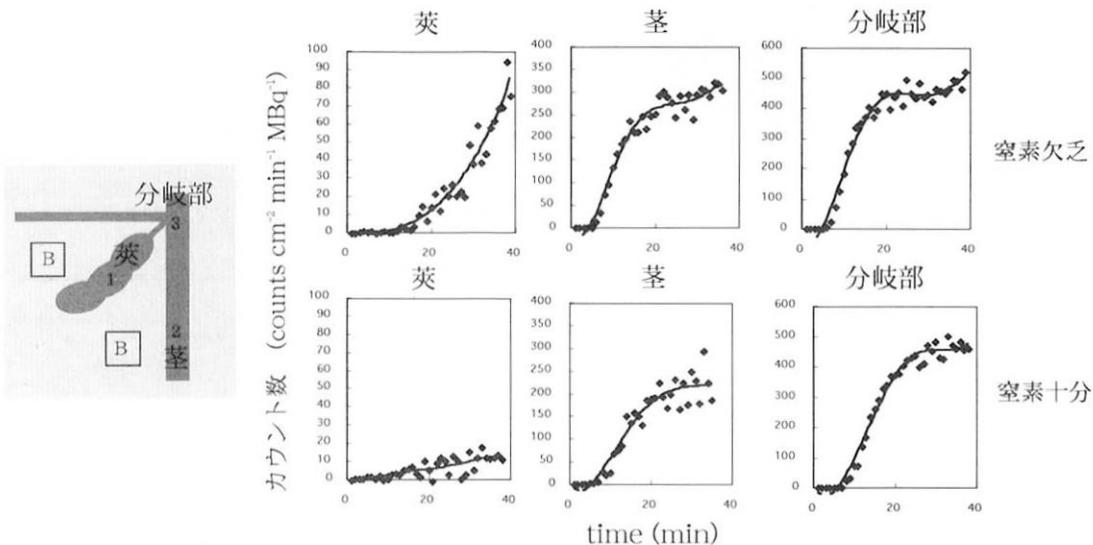


図6 窒素欠乏（上部）と窒素十分条件で栽培したダイズ莢周辺における放射能活性の計時的変化。放射活性はBの部分の平均値をブランクとして差し引いた値を用いた。

(3) 平成11年度: アンモニア共存下におけるダイズの $^{13}\text{NO}_3^-$ 吸収と移行の解析

植物は、硝酸もアンモニアも窒素源として利用できるが、培養液におけるアンモニアの共存が硝酸吸収を阻害する場合と促進する場合が知られている。アンモニウムイオン(NH_4^+)の共存が、短時間におけるダイズ根の硝酸の吸収と移行に与える影響を調べるために $^{13}\text{NO}_3^-$ を用いて解析した。

根粒の着生したダイズWilliamsの水耕培地に、予め10mM NH_4^+ を添加した区と無添加の対照区をもうけ、 $^{13}\text{NO}_3^-$ の葉への移動を比較した(図7A)。次に $^{13}\text{NO}_3^-$ を与えた後に濃度10mMになるように途中で NH_4^+ を添加して、 ^{13}N の移動への影響を調べた(図7B)。

どちらの実験でも対照区の葉身の分岐点では、約10分程度のタイムラグの後に直線的な放射能の上昇が見られたが、 NH_4^+ 処理区では ^{13}N の移行が強く抑制された。 $^{13}\text{NO}_3^-$ 処理10分後に NH_4^+ を投与した図7Bでも ^{13}N の移動が抑制されたことは、 NH_4^+ ないし同化産物の根への集積により、蒸散抑制などを通して根に集積した硝酸の移動を抑えた可能性もある。

得られた結果に対する評価

当初予定した $^{13}\text{N}_2$ の投与実験は、標識化合物の製造方法が見つからなかったことや気体であるため密閉系で投与しなければならないという制約のため、期間内に実現することはできなかった。

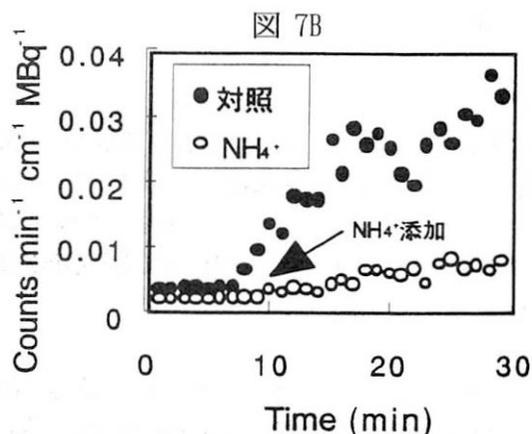
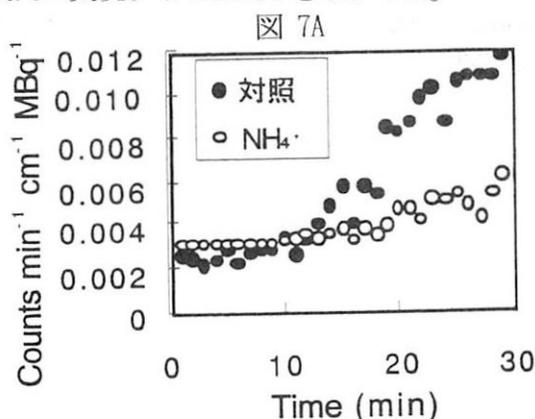


図7 NH₄⁺(終濃度10mM)共存下におけるダイズ葉柄部の¹³Nの集積。葉の分岐部(PETIS画像の枠部分)における30分間の放射能活性を1分毎に計測した。

本研究を通して、ダイズ体内における硝酸由来の窒素の挙動について、 $^{13}\text{NO}_3^-$ をトレーサーとして用いてPETISによる二次元画像を得る実験に成功したことは、ダイズの窒素の栄養生理研究や根粒との関係について多くの新しい知見を得ることができた。また、 ^{15}N 実験を平行して行うことにより、 ^{13}N 実験では困難である定量的な考察が可能となった。

本研究の一部は、RADIOISOTOPES誌に掲載されるとともに、内容は高く評価され実験を主に担当した佐藤孝と大竹憲邦は論文奨励賞を授与された。

今後の方針

平成12年度より、すでにはじまっている原研・大学プロジェクト、「劣化環境下における植物の栄養吸収機構の研究(大学代表 森 敏教授)」に参加させていただいている。ここでの新潟大学グループの研究テーマは、「劣化環境下における高等植物の窒素・炭素の移動の解析」であり、これまで、ダイズの硝酸移動解析で培った技術を、ダイズだけでなく、オオムギやトウモロコシなど単子葉(C_3, C_4 植物)でも調べる。また、窒素のみならず、光合成で同化した炭素の動きについても $^{14}\text{CO}_2$ 同化実験により調べる。地球規模での二酸化炭素の増加、土壤の塩類集積やアルカリ化などの劣悪環境が窒素や炭素の移動にどのように影響するかポジトロン放出核種をトレーサーとし、PETISで解析することにより大きな成果が得られると期待できる。

成果の公表

学術論文

(1) Takashi Sato, Norikuni Ohtake, Takuji Ohya ma, Noriko S. Ishioka, Satoshi Watanabe, Akihiko Osa, Toshiaki Sekine, Hiroshi Uchida, Atsunori Tsuji, Shinpei Matsuhashi, Tkehito Ito and Tamikazu Kume: Analysis of Nitrate Absorption and Transport in Non-nodulated and Nodulated Soybean plants with $^{13}\text{NO}_3^-$ and $^{15}\text{NO}_3^-$. *RADIOISOTOPES*, 48, 12-20 (1999)

学会発表

(1) 佐藤孝・大竹憲邦・大山卓爾・松橋信平・石岡典子・久米民和・内田博: 植物栄養生理研究における ^{13}N と ^{15}N の利用の特徴、第35回理工学における同位元素研究発表会要旨集 5 (1998)

(2) 大山卓爾: ^{13}N を利用した植物体内の窒素の吸収・移行の解析、日本土壤肥料学会シンポジウム、日本土壤肥料学会講演要旨集、46、225 (2000)

(3) 大竹憲邦・佐藤孝・藤掛浩行・川地太兵・末吉邦・大山卓爾・石岡典子・渡辺智・長明彦・関根俊明・松橋信平・伊藤岳人・水庭千鶴子・久米民和・内田博・辻淳憲: ^{13}N , ^{15}N 標識硝酸を用いた種子登熟期間におけるダイズ植物体中の硝酸の移行、第37回理工学における同位元素研究発表会要旨集 (2000)

原研関係

(1) 佐藤孝・大竹憲邦・大山卓爾・石岡典子・渡辺智・長明彦・関根俊明・松橋信平・伊藤岳人・久米民和・内田博・辻淳憲: $^{13}\text{NO}_3^-$ を用いたダイズの硝酸吸収と移動の解析、第7回TIARA 研究発表会要旨集 126-127 (1998)

(2) Takashi Sato, Norikuni Ohtake, Takuji Ohya ma, Noriko S. Ishioka, Satoshi Watanabe, Akihiko Osa, Toshiaki Sekine, Shinpei Matsuhashi, Tkehito Ito, Tamikazu Kume, Hiroshi Uchida and Atsunori Tsuji: Analysis of Nitrate Absorption and Transport in Soybean plants with $^{13}\text{NO}_3^-$, *TIARA Annual Report 1997*, 53-55 (1998)

(3) 大竹憲邦・佐藤孝・大山卓爾・石岡典子・渡辺智・長明彦・関根俊明・松橋信平・伊藤岳人・水庭千鶴子・久米民和・内田博・辻淳憲: 種子登熟期間におけるダイズ植物体中の硝酸の移行、第8回TIARA 研究発表会要旨集 138-139 (1999)

(4) Norikuni Ohtake, Takashi Sato, Takuji Ohya ma, Noriko S. Ishioka, Satoshi Watanabe, Akihiko Osa, Toshiaki Sekine, Shinpei Matsuhashi, Tkehito Ito, Tamikazu Kume, Hiroshi Uchida and Atsunori Tsuji: Nitrate translocation in soybean shoot at the seed developing stage, *TIARA Annual Report 1998*, 53-55 (1999)

(5) 大竹憲邦・大山卓爾・末吉邦・川地太兵・藤掛浩行・長明彦・小泉光男・橋本昭司・石岡典子・渡辺智・関根俊明・松橋信平・伊藤岳人・水庭千鶴子・内田博・辻淳憲: アンモニア共存下におけるダイズの $^{13}\text{NO}_3^-$ 吸収と移行の解析、第9回TIARA 研究発表会要旨集 126-127 (2000)

(6) Norikuni Ohtake, Takuji Ohyama, Kuni Sueyoshi, Tahei Kawachi, Hiroyuki Fujikake, Akihiko Osa, Mitsuo Koizumi, Shoji Hashimoto, Noriko S. Ishioka, Satoshi Watanabe, Toshiaki Sekine, Shinpei Matsuhashi, Tkehito Ito, Tamikazu Kume, Hiroshi Uchida and Atsunori Tsuji: Effect of NH_4^+ on $^{13}\text{NO}_3^-$ Absorption and Transport in Soybean Plant, *TIARA Annual Report 1999*, 掲載予定 (2000)

¹³N を用いた高等植物-微生物共生系における硝酸態及びアンモニア態窒素の
吸収・移行の解明

**The Study on absorption and dynamics of nitrate and ammonium
in higher plant-microbe symbiosis using ¹³N tracer**

—マメ科作物の ¹³NO₃⁻-N 及び ¹³NH₄⁺-N 吸収サイトと根粒形成に対する
化合態窒素ストレス：根粒形成サイトとの関連で—

—¹³NO₃⁻ and ¹³NH₄⁺ uptake and assimilation-sites on a single root of leguminous crops
visualized by a positron emitting tracer imaging system :

A study relating to the locality of *Rhizobium* infection site—

有馬泰紘*¹・松波寿弥*¹・渡邊浩一郎*¹・松橋信平*²・石岡典子*²・渡辺 智*²・伊藤岳人*²・
水庭千鶴子*²・関根俊明*²・橋本昭司*²・久米民和*²・長 明彦*³・内田 博*⁴・辻 淳憲*⁴

Yasuhiro Arima*¹, Hisaya Matsunami*¹, Koichiro Watanabe*¹, Shinpei Matsubashi*²,
Noriko S. Ishioka*², Satoshi Watanabe*², Takehito Ito*², Chizuko Mizuniwa*²,
Toshiaki Sekine*², Shoji Hashimoto*², Tamikazu Kume*², Akihiko Osa*³, Hiroshi Uchida*⁴,
Atsunori Tsuji*⁴

*1:東京農工大学農学部, *2:日本原子力研究所高崎研究所, *3:日本原子力研究所東海研究所,

*4:浜松ホトニクス (株)

*1:Faculty of Agriculture, Tokyo University Agriculture and Technology, *2:Takasaki Radiation
Chemistry Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, *3:Tokai
Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, *4: Hamamatsu Photonics Co.

1. はじめに

インゲン及びダイズは世界的に重要なマメ科作物であり、それらの栽培における共生窒素固定の利用は農業上重要である。しかし、インゲンの根粒窒素固定能はダイズと比べて不安定であり、高い収量水準を求める場合、窒素給源を根粒窒素固定に依存することは困難であるとされている (Larue and Patterson 1981, Nishimune *et al.* 1993)。

培地硝酸態窒素が低濃度の場合、インゲン植物体の初期生育は不良であるが根粒形成及び根粒窒素固定能はダイズと比べて低くないことが報告されている (Piha and Munns 1983, Arima 1993)。有馬ら (1996) はさらに、黒ボク土を用いた栽培において、施用肥料窒素に対するインゲンの根粒形成及び根粒窒素固定能の感受性がダイズよりも高いことも報告している。

我々は ¹⁵N トレーサー法による検討の結果、インゲン根粒形成の化合態窒素高感受性は根における培地硝酸態窒素の吸収・還元・同化活性が高いことと相関があると結論した (未発表)。根粒形成の全段階が化合態窒素、特に硝酸態窒素により阻害を受けることはよく知られている (Streeter 1988) が、インゲン栽培において、旺盛な初期成育を保証するための窒素施肥と根粒の形態的機能的発達とを両立させる技術の開発には、根粒の形成・発達に対する化合態窒素 (特に硝酸態窒素) ストレスの機構をさらに詳しく明らかにする必要がある。

根粒形成に対する硝酸態窒素による阻害機構を明らかにするためには、根における硝酸吸収サイトと根粒菌感染サイトの位置特異性に関する情報が必須である。しかし、これまでその様な情報に関する報告は見あたらない。近年、¹¹C、¹³N、¹⁸F などのポジトロン放出核種をトレーサーとして用

研究施設名と装置名

TIARA AVF サイクロトロン

研究分野名

ポジトロン放出核種を用いた植物の生体機能解明

(大学・原研プロジェクト共同研究)

い、ポジトロンイメージング装置 (PETIS) により植物体内における核種の 2 次元分布を生きたまま、非破壊的に観測することが可能になった (Kume *et al.* 1997)。

本研究では、 ^{15}N トレーサー法と PETIS 法を用い、ポジトロン放出核種を用いた植物の生体機能解明インゲンおよびダイズ根における硝酸態窒素吸収・同化サイトが根粒菌感染可能部位である根毛伸長領域とどの様な位置関係にあるかについて調査し、さらにアンモニア態窒素の吸収・同化サイトとの位置関係についても調べた。

2. 実験方法

0.36mmolL⁻¹ または 4.3mmolL⁻¹ の硝酸態窒素を単一窒素源として含む植物培養液と約 230g のパーミキュライトを併用してインゲン (*Phaseolus vulgaris* L. 品種ヒメテボウ) 及びダイズ (*Glycine Max* (L.) Merr 品種エンレイ) を播種後約 10 日間人工光栽培 (温度 25℃、相対湿度 70%、明期 14 時間暗期 10 時間、光量子束密度 350JEs⁻¹m⁻²) して実験材料とした。

実験に先立ち植物体をパーミキュライト培地から植物培養液のみを入れた 200mL 容プラスチック容器に移し、根基部から派生した側根 1 本だけを容器から引き出して植物培養液の入った別の PP 製チューブ (約 7mL 容) に差し込んで根分けした。チューブは無底とし、一端にはピンチコックをつけたゴム管を接続して、コックの開閉によりチューブ内の溶液を自由に置換できるようにした。

$^{15}\text{NO}_3\text{-N}$ 溶液は、TIARA AVF サイクロトロンで ^{16}O (p, α) ^{15}N 反応により製造し、陽イオン交換樹脂を通して精製することにより調製した。 $^{15}\text{NO}_3\text{-N}$ 吸収は、根を入れたチューブに $^{15}\text{NO}_3\text{-N}$ 溶液 ($\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度 14mmolL⁻¹、1.4 μmolL^{-1} あるいは栽培に用いた植物培養液と同濃度 (0.36mmolL⁻¹ 及び 4.2mmolL⁻¹)、約 11–16 MBq/tube) を供給することで行なった。吸収時間は 2 分間とした。その後、チューブ内を $^{14}\text{NO}_3\text{-N}$ を含む培養液で 7 回繰り返し置換 (所要時間 2 分間) して遊離 $^{15}\text{NO}_3\text{-N}$ を除去し、直ちにポジトロンイメージング装置で 1 分毎の画像を連続的に 30 分間撮影した (Figure 1)。

また、0.36mM アンモニア態窒素を単一窒素源として含む植物培養液を用いてインゲン (*Phaseolus vulgaris* L. 品種ヒメテボウ) を播種後約 10 日間

人工光下で水耕栽培した植物体を供試し、上述した方法に準じて $^{15}\text{NH}_4\text{-N}$ 吸収を調べた。根を入れたチューブに供給した $^{15}\text{NH}_4\text{-N}$ 溶液は $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度 1.4 μM 、約 11MBq/tube であった。

3. 結果及び考察

(1) インゲンおよびダイズ根における硝酸態窒素吸収・同化サイトと根毛伸長領域との関係については、以下のことが明らかになった (Matsunami *et al.* 1999)。

Figure 2 に示したように、いずれの $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度でも吸収された ^{15}N の画像を PETIS で得ることが出来た。 ^{15}N 濃度の高い部位が、根の先端から約 10mm までの範囲 (サイト A)、根端より約 10mm から 23mm までの範囲 (サイト B) の 2 カ所に認められた。これらの ^{15}N 濃度の高い部位は、栽培時に用いた硝酸態窒素濃度に関わらず、撮影開始直後から認められ経時的に大きな位置変化は見られなかった (Figure 3)。このことからそれらの部位が主要な硝酸態窒素の吸収・同化サイトと推定された。

さらに、インゲン及びダイズの根について、サイト A、サイト B の位置を調べた結果を Table 1 に示した。栽培時に用いた硝酸態窒素濃度に関わらずインゲンとダイズの間で、サイト A とサイト B の分布パターンにほとんど差はみられなかった。また、両植物種において、サイト A は調査した全ての根で認められたが、サイト B については栽培時の硝酸態窒素濃度が低い場合には認められなかった。

一方、実体顕微鏡下で根の形態学的調査を行った結果を Table 2 に示した。根粒菌感染可能領域とされる根毛伸長領域及び比較的若い根毛の領域は、インゲンでは根の先端から約 2.7–5.8mm までの範囲にあることがわかった。この領域は、ダイズではインゲンよりも僅かに短く根端に近かった。

以上のことから、インゲン、ダイズのいずれも、主要な硝酸態窒素の吸収・同化サイトと推定された根端から約 10mm までの範囲には、根毛伸長領域及び比較的若い根毛の領域が含まれることがわかった。

(2) アンモニア態窒素で水耕栽培したインゲンの根に $^{15}\text{NH}_4\text{-N}$ を供給したとき、 ^{15}N 濃度の高い部位は根端より約 10mm から 25mm までの範囲、約 30mm か

ら 45mm の範囲の 2カ所に認められ (Figure 4)、経時的に大きな位置変化は見られなかった (Figure 5)。このことからこれらの 2つの部位が主要なアンモニア態窒素の吸収・同化サイトと推定された。

本実験は、 $^{13}\text{NO}_3\text{-N}$ 供給実験と同時に遂行する予定であったが、 $^{13}\text{NO}_3\text{-N}$ の精製に失敗したため、 $^{13}\text{NH}_4\text{-N}$ 供給単独実験となり、両者の比較はできなかった。

4. 結論

^{13}N をトレーサーとして用いた PETIS 法は、根における硝酸態窒素及びアンモニア態窒素の吸収・同化サイトを植物が生きたまま可視化して直接明らかにすることが出来る方法である。本法を用いることにより、インゲン及びダイズの硝酸態窒素吸収・同化サイトの 1つと推定された根の先端から約 10mm までの範囲は、根粒菌感染可能領域とされる根毛伸長領域及び比較的若い根毛領域と位置的に重複することが明らかになった。

5. 参考文献

- Arima, Y., 1993, *Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr.*, **64**, 118-125
 有馬泰紘他, 1996, *日本土壌肥料学雑誌*, **67**, 605-612
 Kume, T. *et al.*, 1997, *Appl. Radiat. Isot.*, **48**, 1035-1043
 LaRue, T. A. *et al.*, 1981, *Adv. Agron.*, **34**, 15-38
 Nishimune, A. *et al.*, 1983, *Res. Bull. Ho-kkaido Natl. Agric. Exp. Stn.*, **137**, 81-106
 Matsunami, H. *et al.*, 1999, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **45**, 955-962
 Piha, M. I. *et al.*, 1987, *Plant Soil.*, **98**, 169-182

6. 成果の公表

学術誌への発表

- (1) Matsunami, H., Arima, Y., Watanabe, K., Ishiooka, N. S., Watanabe, S., Osa, A., Sekine, T., Uchida, H., Tsuji, A., Matsuhashi, S., Itoh, T. and Kume, T. 1999, " ^{13}N -Nitrate Uptake Sites and Rhizobium-Infectible Region in a Single Root of Common Bean and Soybean", *Soil*

Sci. Plant Nutr., **45**, 955-962.

学会発表

- (1) 松波寿弥・有馬泰紘・渡邊浩一郎・松橋信平・石岡典子・内田博・久米民和, 1998 「インゲンの $^{13}\text{NO}_3\text{-N}$ 吸収サイトと根粒形成に対する化合態窒素ストレス」第 35 回理工学における同位元素研究発表会要旨集.P.6.



Figure 1. A single root set at PETIS.

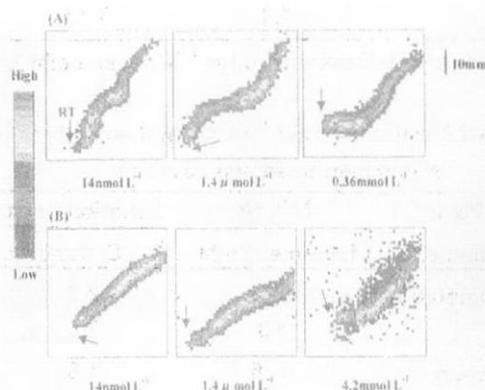


Figure 2. ^{13}N distribution images in a single root of common bean cultured with a nutrient solution containing (A) 0.36 and (B) 4.3mM NO_3^- , respectively. Concentrations of radio-inactive nitrate is indicated below the respective image. ^{13}N medium was fed for 2 min and γ ray emission was integrated for 30 min after ^{13}N pulse-feeding. The arrows denote the root tip (RT).

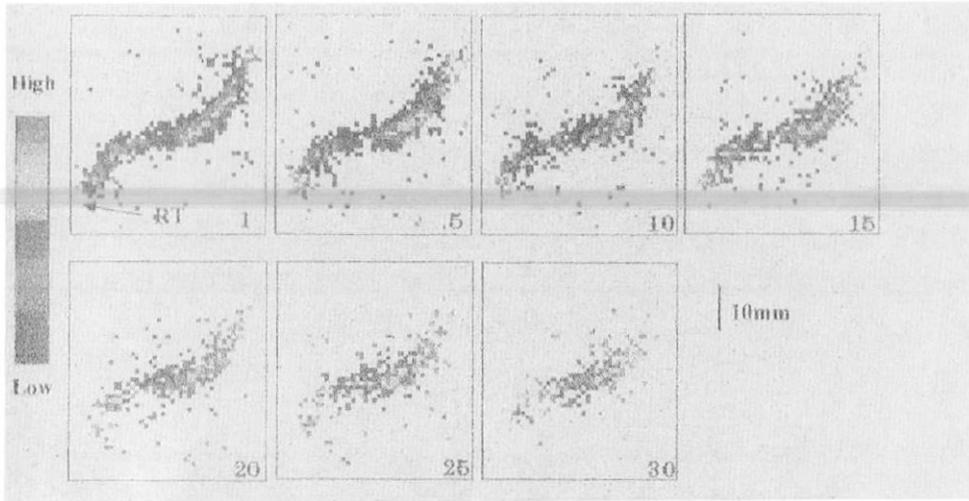


Figure 3. Changes in the ^{13}N distribution after medium pulse-feeding of ^{13}N -nitrate in common bean single root. Figures on the respective image represent the time (min) after pulse-feeding. γ ray emission was respectively integrated for 1 min. The arrow denotes the root tip(RT).

Table 1 Position of Site A and Site B on a single root of common bean and soybean

Plant species	$\text{NO}_3\text{-N}$ treatment	Site A	Site B
		$\text{FE}^{\text{a}}/\text{BE}^{\text{b}}$	$\text{FE}^{\text{a}}/\text{BE}^{\text{b}}$
		Distance from the root apex (mm)	
Common bean	0.36	2 / 14	N.D. ^c
	4.3	1 / 7	8 / 23
Soybean	0.36	2 / 9	N.D. ^c
	4.3	3 / 7	10 / 16

a:Front end, b:Back end, c:No ^{13}N dense point corresponding to site B.

Table 2 Position of root hair elongation zone on a single root of common bean and soybean

Plant species	$\text{NO}_3\text{-N}$ treatment(mM)	Initiation point (S.D)*		End point (S.D)*	
		Distance from the root apex (mm)			
Common bean	0.36	2.7	(1.1)	5.8	(2.3)
	4.3	2.5	(1.0)	5.6	(1.7)
Soybean	0.36	1.8	(1.1)	3.8	(1.1)
	4.3	1.9	(1.2)	3.9	(1.0)

*S.D: Standard deviation

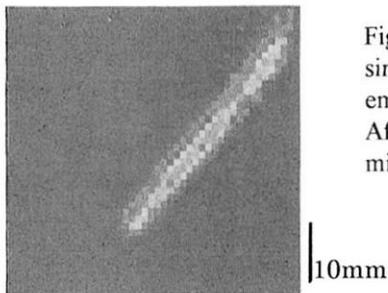


Figure 4. ^{13}N distribution image in a single root of common bean. γ ray emission was integrated for 30min After $^{13}\text{NH}_4\text{-N}$ pulse-feeding for 2 min.

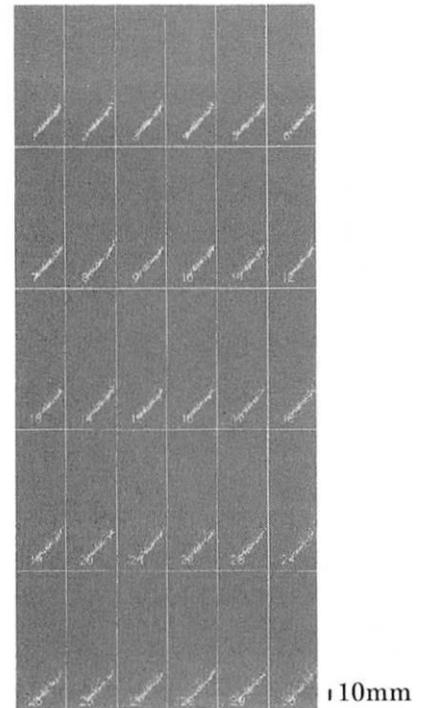


Figure 5. Changes in the distribution after medium pulse-feeding of $^{13}\text{NH}_4\text{-N}$ in common bean single root.

原研施設利用共同研究成果報告書一通巻 39 号



東京大学原子力研究総合センター

〒113-0032 東京都文京区弥生 2 丁目 11 番 16 号