

# 講演発表表

第1日 10月2日(月)

---

(新潟大理・東北大サイクロ\*)

○安田健一郎 齊藤大輔 齊藤里栄 後藤真一 工藤久昭 橋本哲夫  
藤岡学\* 篠塚勉\* 藤田正広\* 渡部あい\*

## &lt;はじめに&gt;

原子核分裂において、核分裂の持つ角運動量は、分裂時における分裂核の情報を反映し原子核分裂の機構を解明する上で有用な量と考えられている。本研究室ではこれまでに、 $^{238}\text{U}+p(24\text{MeV})$ 及び $^{232}\text{Th}+p(24\text{MeV})$ の系における核分裂片の核異性体生成比を測定し<sup>1)2)3)4)</sup>分裂直後の分裂片の持つ角運動量を推定してきた。2つの系を比較した結果、それぞれの核種においてその差はほとんどないことがわかった。

今回は、今までの $^{232}\text{Th}+p$ の系における測定を引き続き行い、新たに測定された核種を含めた比較を行ったので報告する。

## &lt;実験&gt;

実験は、東北大学サイクロトロンRIセンターのIGISOL (イオンガイド型同位体分離装置) を用いて行い、核種の同定・定量には2台のHPGeを用いた $\gamma$ 線スペクトロメトリーによった。ターゲットには $^{232}\text{Th}$ を用い、陽子ビームのエネルギーを24MeVとした。

## &lt;結果と考察&gt;

核分裂片の角運動量は、分裂直後の核のスピン分布が統計分布

$$P(J)=P_0(2J+1)\exp\{-J(J+1)/\langle J^2\rangle\} \quad J_{\text{rms}}=\langle J^2\rangle^{1/2}$$

に従うものとし、核の脱励起によるこの分布の再分配をGROGI-2計算コードにより計算し、得られた核異性体生成比を再現するような一次分裂片の角運動量を求めることで、見積もった。ここで、角運動量の指標として、分布の幅 $J_{\text{rms}}$ を用いた。

これまで、 $^{232}\text{Th}+p(24\text{MeV})$ の系で23核種についての $J_{\text{rms}}$ が求められ、これを質量数に対してプロットしたものがFig. 1である。Fig. 1から、質量数の大きい核種の方が、大きい $J_{\text{rms}}$ を持つことがわかる。今回新たに2核種について得られたのでこれについても求められた。 $^{232}\text{Th}+p$ と $^{238}\text{U}+p$ の系の比較のために、横軸にUの系の $J_{\text{rms}}$ 、縦軸にThの系の $J_{\text{rms}}$ をとりプロットしたものをFig. 2に示す。Fig. 2から、ほとんどの核種について、正の相関があることがわかる。これにより、誤差を考慮すると、これらの系における角運動量の

差はほとんどなく、核種固有の性質を反映すると考えられる。

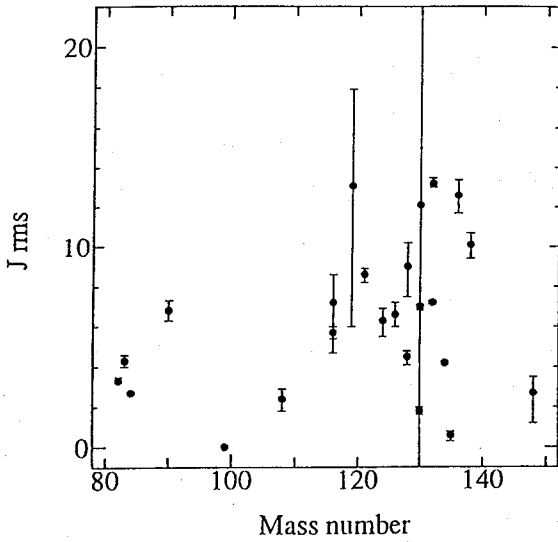


Fig.1 Deduced  $J_{rms}$  of fission products produced in 24 MeV protons on  $^{232}\text{Th}$

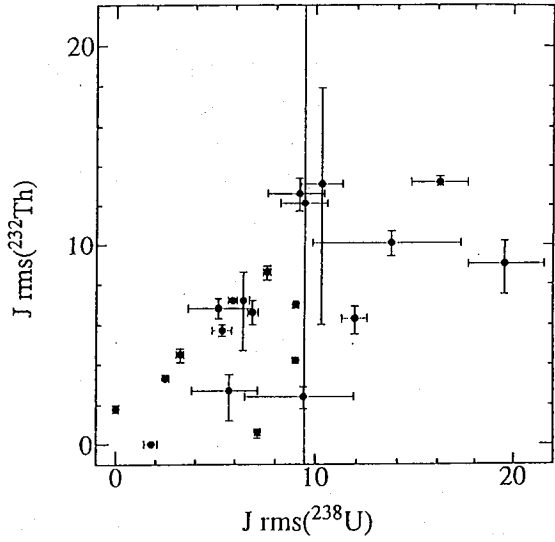


Fig.2 Correlation of  $J_{rms}$  between  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  systems

<参考文献>

- 1) M.Tanikawa et al. Z.Phys.A 347,53-62(1993)
- 2) 斉藤ら 第36回放射化学討論会 1A08(1992)
- 3) 斉藤ら 第37回放射化学討論会 1A02(1993)
- 4) 斉藤ら 第38回放射化学討論会 1A07(1994)

#### ANGULAR MOMENTUM OF FISSION PRODUCTES IN $^{232}\text{Th}+p$ SYSTEM II

Ken-ichirou YASUDA, Daisuke SAITO, Rie SAITO, Shin-ichi GOTO, Hisaaki KUDO, Tetsuo HASHIMOTO, Faculty of Science, Niigata University, Manabu FUJIOKA\*, Tsutomu SHINODUKA\*, Masahiro FUJITA\*, Ai Watanabe\*, Tohoku University Cyclotron Radioisotope Center\*,

We have been measured the isomeric yield ratio of fission products in  $^{232}\text{Th}+p(24\text{MeV})$  system. The obtained isomeric yield ratios were converted to the initial angular momenta of fission fragments by assuming a statistical spin distribution. The de-excitation process was calculated with a modified GROGI-2 code. The deduced angular momenta were compared with those obtained in  $^{238}\text{U}+p(24\text{MeV})$  system.

(東大理<sup>1</sup>、原研<sup>2</sup>、都立大理<sup>3</sup>、新潟大理<sup>4</sup>、金沢大理<sup>5</sup>、東北大理<sup>6</sup>、  
 阪大理<sup>7</sup>、Hallym Univ.<sup>8</sup>)

○ 谷川勝至<sup>1</sup>、西中一朗<sup>2</sup>、大浦泰嗣<sup>2</sup>、永目諭一郎<sup>2</sup>、塚田和明<sup>2</sup>、市川進一<sup>2</sup>、  
 池添博<sup>2</sup>、趙宇亮<sup>3</sup>、末木啓介<sup>3</sup>、中原弘道<sup>3</sup>、工藤久昭<sup>4</sup>、浜島靖典<sup>5</sup>、大槻勤<sup>6</sup>、  
 高宮幸一<sup>7</sup>、Y.H.Chung<sup>8</sup>

### 【はじめに】

Double-TOF 法を用いたこれまでの実験によって、軽アクチナイドの低エネルギー陽子誘起核分裂における分裂片の全運動エネルギー (TKE) 分布には2つの成分があることが実験的に見いだされた [1, 2]。2つの成分の内、低い TKE を示す部分の平均値は Viola の Systematics [3] に一致することから液滴的な変形を経る対称分裂と考えられ、高い TKE を持つ分布は殻構造に影響された非対称分裂に対応すると理解されている。

本研究ではこのような TKE 分布の構造が反応系の励起エネルギーとともにどのように変化するのか、また非対称および対称分裂のそれぞれの部分における励起関数を調べることを目的として実験を行ったので報告する。

### 【実験】

実験は日本原子力研究所のタンデムヴァンデグラフ加速器・R-1 コースに設置されている直径 120 cm の大型散乱槽で行った。ターゲットは  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  のカーボン箔に  $^{232}\text{Th}$  を  $70 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  真空蒸着したものを用いた。TOF 用の検出器にはカーボン箔 ( $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) と MCP を組み合わせたタイプを使用し、片方のストップ側には立体角の大きな 2次元位置感応型の平行平板アバランシュ・カウンター (PPAC) を配置した。またストップ側の TOF 信号検出器の後方には  $300 \text{mm}^2$  の SSD を置き、分裂片の運動エネルギーを TOF とは別に独立して測定出来るようにした。TOF の飛行距離は 55 cm と 50 cm であった。分裂片の速度および SSD のエネルギーの較正には  $^{127}\text{I}$  ビームと Ag などのターゲットを使った弾性散乱で行った。陽子の入射エネルギーは、これまでに 13.2・14.3・15.7 MeV の3点について実験した。

### 【結果と考察】

Fig. 1 に  $E_p = 15.7 \text{MeV}$  における、質量数が 131 と 132 にゲートをかけた分裂片の TKE 分布を示す。TKE が 165 MeV の付近に“肩”のあることがわかる。この分布を2つのガウス分布でフィッティングし、その最適結果を線で結んで表した。ガウスフィッティングにおいて、低い TKE 分布の幅だけは  $A = 115 \sim 120$  で1成分フィットした結果を用い、それ以外はフリーパラメーターとした。それぞれの質量数について TKE 分布をフィッティングして2つに分離し、その面積から分裂片の質量分布を2つの部分に分けて表したのが Fig. 2 である。非対称および対称分裂部分の収率が連続的に変化していることが分かる。こうした傾向はイベント数が少ないものの、 $E_p = 13.2 \text{MeV}$  でも認められた。

なお入射エネルギー 14.3 MeV については現在解析中である。講演では 14.3 MeV を含む3点の励起エネルギーについて、TKE 分布の構造の変化や非対称・対称分裂部分の励起関数などについて議論する予定である。

### 【参考文献】

[1] T.Ohtsuki et al., Phys. Rev. Lett., **66**, 17(1991).

- [2] 大概ら, 第 35 回放射化学討論会, 1A04(1991).  
 [3] V.E.Viola et al., Phys. Rev., C31, 1550(1985).

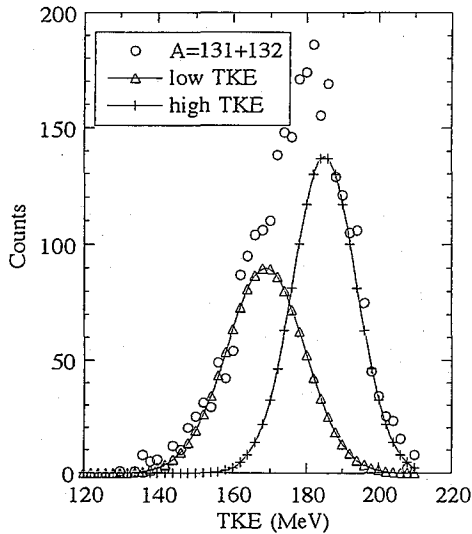


Fig. 1 TKE distribution in case of  $A = 131 + 132$  at  $E_p = 15.7$  MeV.

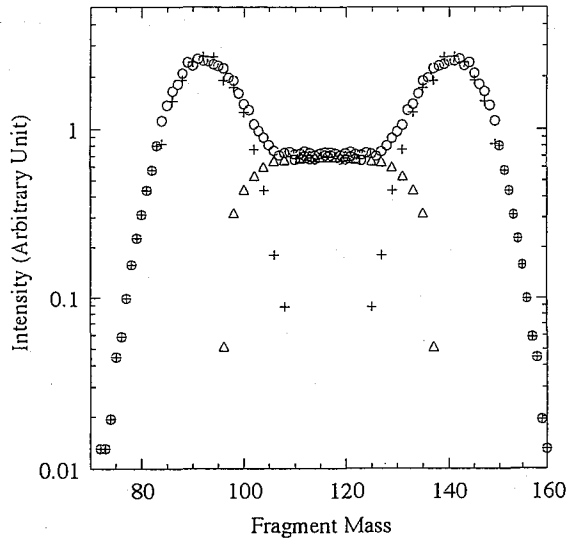


Fig. 2 Decomposition of mass yield curve according to the each TKE distribution at  $E_p = 15.7$  MeV. The cross and triangle points correspond to asymmetric and symmetric mass division, respectively.

FISSION OF  $p + {}^{232}\text{Th}$  SYSTEM 1 – Fragment Mass and Kinetic Energy Distributions –  
 Masashi TANIKAWA *School of Science, University of Tokyo*

Ichirou NISHINAKA, Yasuji OURA, Yuichirou NAGAME, Kazuaki TSUKADA, Shinichi ICHIKAWA, Hiroshi IKEZOE *Japan Atomic Energy Research Institute*

Yu Liang ZHAO, Keisuke SUEKI, Hiromichi NAKAHARA *Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University*

Hisaaki KUDO *Faculty of Science, Niigata University*

Yasunori HAMAJIMA *Faculty of Science, Kanazawa University*

Tsutomu OHTSUKI *Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University*

Kouichi TAKAMIYA *Faculty of Science, Osaka University*

Yong H. Chung *Hallym University*

In the fission of  $p + {}^{232}\text{Th}$ , we studied on the fragment mass and kinetic energy distributions at  $E_p = 13.2, 14.3, 15.7$  MeV by using double-TOF method. The binary structure of TKE distribution was found in  $E_p = 13.2$  and  $15.7$  MeV. The analysis of  $E_p = 14.3$  MeV is now in progress. We are going to discuss the excitation function of asymmetric and symmetric mass division in this symposium.

## 1A03

p +  $^{232}\text{Th}$  反応系における核分裂 II  
 — 分裂片からの中性子放出 —

(原研<sup>1</sup>, 都立大<sup>2</sup>, 新潟大<sup>3</sup>, 金沢大<sup>4</sup>, 東北大核理研<sup>5</sup>, 東大<sup>6</sup>, 阪大<sup>7</sup>, Hallym Univ.<sup>8</sup>)

○西中一朗<sup>1</sup>, 永目諭一郎<sup>1</sup>, 大浦泰嗣<sup>1</sup>, 塚田和明<sup>1</sup>, 市川進一<sup>1</sup>, 池添博<sup>1</sup>, 中原弘道<sup>2</sup>,  
 末木啓介<sup>2</sup>, 趙宇亮<sup>2</sup>, 工藤久昭<sup>3</sup>, 浜島靖典<sup>4</sup>, 大槻勤<sup>5</sup>, 谷川勝至<sup>6</sup>, 高宮幸一<sup>7</sup>,  
 Y.H.Chung<sup>8</sup>

核分裂において生成するエネルギーは、全運動エネルギー (TKE) と分裂片の励起エネルギーの和であり、分裂片の励起エネルギーは主として中性子と  $\gamma$  線によって分裂核から放出される。そこで、TKE と放出中性子数の相関を調べることは核分裂機構の研究において重要である。

一般に、アクチノイド領域の核分裂では分裂片の質量数の関数としての平均の放出中性子数に "Saw-tooth" と呼ばれる構造が存在し、分裂片の核構造あるいは核分裂過程を反映していると推察されている。

また近年、アクチノイド領域で Bimodal fission の研究が様々な反応系や実験方法によってなされている。本研究グループにおいても、p +  $^{232}\text{Th}$  系において、飛行時間法 (TOF) を用いて分裂片の全運動エネルギー (TKE) を測定し、Bimodal fission の検証を行ってきた。<sup>[1,2]</sup>

本発表では、放出中性子数と分裂片の質量数の相関と、分裂片の TKE 分布に観測された Bimodal fission の構造との関係や、入射エネルギー (13.2, 14.3, 15.7 MeV) 依存性について検討する。

実験方法の詳細は前講演に報告した。<sup>[2]</sup>

図 1 には  $E_p = 15.7$  MeV の実験データ ( $7.2 \times 10^4$  events) を分裂片対の速度間の等高図として示した。等高線は高さを 10 等分している。

放出中性子数 ( $\bar{\nu}$ ) は中性子放出前の 1 次分裂片の質量数 ( $m_i^*$ ) と放出後の 2 次分裂片の質量数 ( $m_i$ ) の差からもとめた。

$$\bar{\nu} = m_i^* - m_i. \quad (1)$$

1 次分裂片の質量数 ( $m_i^*$ ) は同時計測飛行時間法 (double-TOF) で測定した分裂片対の速度 ( $v_i, v_j$ ) から次式よりもとめた。

$$m_i^* = \frac{v_j}{v_i + v_j} A_{cn}, (i = 1, 2, j = 3 - i). \quad (2)$$

ここで  $A_{cn}$  は複合核の質量数で、1) 複合核からの核分裂であること、2) 分裂片の平均速度は分裂片の中性子放出によって変化しないという 2 つの仮定に基づいている。

また、2 次分裂片の質量数は ( $m_i$ ) は測定した速度 ( $v_i$ ) と運動エネルギー ( $E_i$ ) からもとめた。

$$m_i = \frac{2E_i}{v_i^2}, (i = 1, 2). \quad (3)$$

結果の詳細及び TKE や入射エネルギーとの相関などについては講演で議論する予定である。

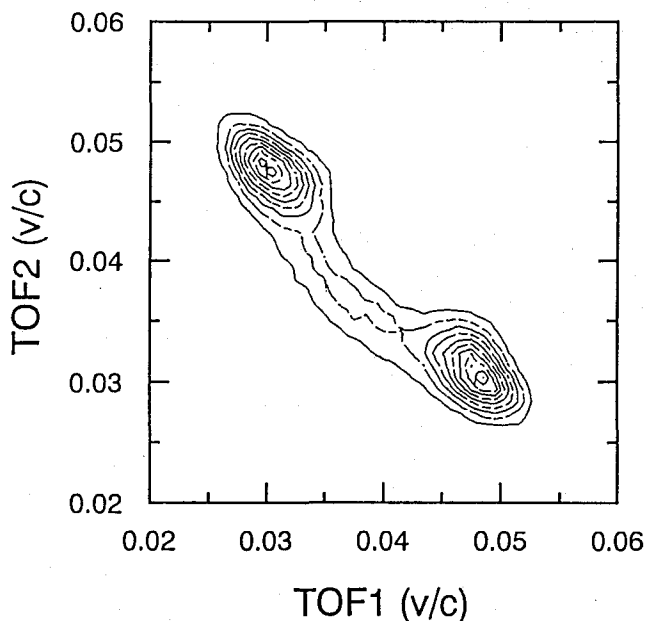


Fig.1. Contour diagram of velocity-velocity distribution for the fission in the  $p + {}^{232}\text{Th}$  at  $E_p = 15.7$  MeV.

#### References

1. T.Ohtsuki et al., *Phys.Rev.* , 66, 17 (1991).
2. 谷川他, 第 39 回放射化学討論会 1A02(1995).

Fission of  $p + {}^{232}\text{Th}$  system II - Neutron emission from fission fragments.

Ichiro NISHINAKA, Yuichiro NAGAME, Kazuaki TSUKADA, Yasuji OURA,  
Shin-ichi ICHIKAWA, Hiroshi IKEZOE, *Japan Atomic Energy Research Institute*,  
Hiromichi NAKAHARA, Keisuke SUEKI, Zhao Yuliang, *Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University*,  
Hisaki KUDO, *Faculty of Science, Niigata University*,  
Yasunori HAMAJIMA, *Faculty of Science, Kanazawa University*,  
Tsutomu OHTSUKI, *Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University*,  
Masashi TANIKAWA, *School of Science, The University of Tokyo*,  
Kouichi TAKAMIYA, *Faculty of Science, Osaka University*,  
Y.H.Chung, *Faculty of Science, Hallym University*.

Neutron multiplicity as a function of fragment mass was measured for the  $p + {}^{232}\text{Th}$  fission at  $E_p = 13.2, 14.3$  and  $15.7$  MeV by using a double-TOF technique. In this report, we will discuss the relationship between neutron multiplicity as a function of the fission fragment mass and TKE distribution, and its incident beam energy dependence.

(都立大理) ○趙宇亮、末木啓介、中原弘道

(東大理) 谷川勝至、

(原研) 永目諭一郎、西中一郎、塚田和明

## 1 はじめに

反応系の持つ角運動量が原子核分裂の過程に与える影響は未だに明らかになっていないが、この影響の及ぶものとしては大別すると以下の3点が考えられる。

(1) 核分裂障壁とそれにもなう中性子放出と核分裂との競争過程。

(2) 分裂する原子核の変形エネルギーと変形過程。

(3) 複合核の脱励起の様式(分裂や中性子放出を除く),例えば、荷電粒子の放出など

本研究では特に第2の影響を調べることを目的とした。

これまでに角運動量の影響についての研究として報告されているのはpreactinide核であるが[1]、アクチノイド標的核とアクチノイド複合核に関する報告文献は非常に少ない[2]。このことの主たる要因として、同じアクチノイドの複合核を異なる反応系から生成させることが困難であることが挙げられる。しかし、一般には、角運動量の差が大きくなるような反応条件では入射粒子の種類やエネルギーによっては、複雑な核反応チャンネルが開かれるためpreactinide核であれ、actinide核であれ、いずれの場合でも単純に同じ複合核の結果として比較することは出来なくなってしまう難しさが生じる。

## 2 実験

7Liに誘起された<sup>232</sup>Thの反応と陽子誘起による<sup>238</sup>Uの反応の実験は東京大学原子核研究所SFサイクロトロンと日本原子力研究所タンデム加速器で放射化学的方法を用いて行なった。実験の励起エネルギー及び複合核の持つ平均角運動量(L)をTable 1にまとめた。

Table 1. Excitation energies and corresponding mean angular momentum in the reaction systems of <sup>7</sup>Li+<sup>232</sup>Th and p+<sup>238</sup>U.

	Ex(MeV)	30.0	33.5	35.0	36.8	40.0	43.2	45.0	46.1			
<sup>7</sup> Li+ <sup>232</sup> Th	(L)	6.7	8.0	9.6	11.3	13.9	16.1	17.3	17.9			
	Ex(MeV)	28.6	30.0	31.5	32.4	33.5	34.7	36.0	37.0	38.0	39.0	40.0
p+ <sup>238</sup> U	(L)	4.7	5.0	5.2	5.4	5.6	5.8	6.0	6.2	6.3	6.4	6.6

## 3 結果と討論

実験結果として、Fig.1にはいくつかの典型的な対称質量分裂の生成物の収率( $Y_s$ )と非対称質量分裂生成物の収率( $Y_a$ )との比をプロットした。 $Y_s(A_i)/Y_a(A_j)$ の値の複合核励起エネルギー依存性は両反応系で異なる。また、質量収率曲線のvalleyとpeakの比 (Fig.2) 及び非対称質量収率曲線のFWHM (Fig.3) なども顕著な差異が存在することを示している。<sup>7</sup>Li+<sup>232</sup>Th反応のcoulomb barrier以下のデータを除けば、両反応系で起きた核分裂の質量分割結果に差異が存在することが分かる。講演では以上の実験結果にもとづいて、陽子、<sup>7</sup>Li誘起反応それぞれにおける複合核過程以外の反応の影響を考慮しながら、角運動量が核分裂の質量分割にどのような影響を与えるかを検討する。

## References

- [1] 例として、M.Tanikawa et.al., 第38回放射化学討論会(1994, 静岡)1A12.  
G.G. Chubaryan, et. al., Phys. At. Nucl., 56, 286(1993)
- [2] G.P. Ford et.al., Bull. Am. Phys. Sco. 6, 376(1964)



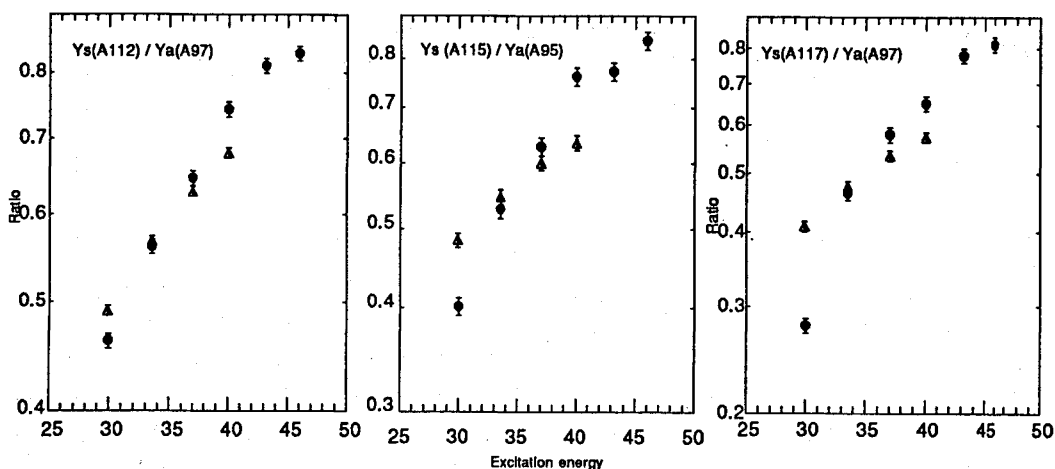


Fig.1 Measured fission yield  $Y_s(A_i)$  of some symmetric products to  $Y_a(A_j)$  of some asymmetric products produced from reaction systems of  ${}^7\text{Li}+{}^{232}\text{Th}$  (indicated by full dots) and  $p+{}^{238}\text{U}$  (indicated by triangles), respectively.

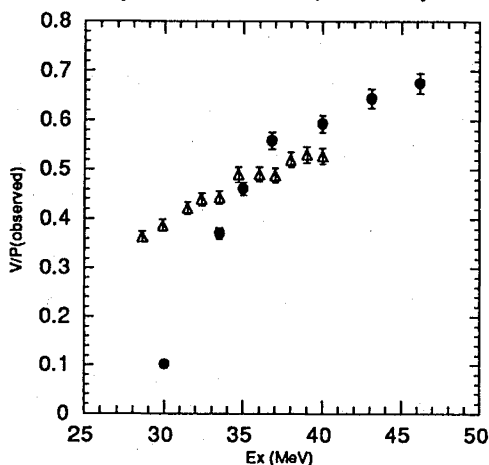


Fig.2 Measured valley to peak ratio of mass yield curves, symbol indication as the same as in Fig.1.

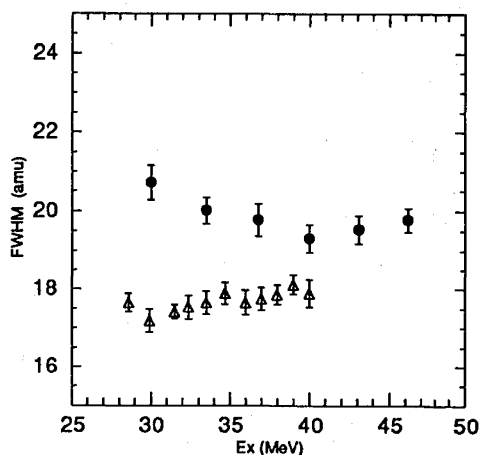


Fig.3 FWHM of mass yield curves, symbol indication as the same as in Fig.1.

### DIFFERENCE OF MASS DIVISION PHENOMENA IN FISSION INDUCED BY ${}^7\text{Li}+{}^{232}\text{Th}$ AND $p+{}^{238}\text{U}$ REACTIONS

Yuliang ZHAO, Keisuke SUEKI, Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metro. Univ.  
 Masashi TANIKAWA, School of Science, Univ. of Tokyo.  
 Yuichiro NAGAME, Ichiro NISHINAKA, Kazuaki TSUKADA, Japan Atom. Ener. Resear. Inst.

The effects of angular momentum on mass division of nuclear fission processes has been radiochemically studied upon the reaction systems of  ${}^7\text{Li}+{}^{232}\text{Th}$  and  $p+{}^{238}\text{U}$  which are expected to form the same compound nucleus of  ${}^{239}\text{Np}$  at the excitation energy range of 30 to 46 MeV. The obvious difference in the characteristics of mass yield curves, such as the peak-to-valley ratio and FWHM, were observed between the two reaction systems. The effects of angular momentum on mass division phenomena in fission are conjectured after estimating the contributions of non-compound-like reactions following by fission.

# 1A05

## $^{235}\text{U}$ の熱中性子誘起核分裂のTOF測定

(阪大理) ○高宮幸一、井上貴和、横山明彦、高橋成人、斎藤直、  
馬場宏  
(京大炉) 中込良廣

### [はじめに]

我々はこれまで $^{233}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ の熱中性子誘起核分裂について、二重エネルギー法による測定を行い、アクチノイド核種の低エネルギー核分裂についての考察を行ってきた。この結果アクチノイド核種の低エネルギー核分裂について、核分裂片の運動エネルギー分布などに陽子の偶奇効果などの微細構造が存在していることが確認され、核分裂にいくつかのモードが存在するとした、Bro-saら<sup>1)</sup>のマルチモード核分裂機構については否定的な結果が得られた。今回この微細構造についてさらに詳細にわたる考察を行うために、我々は $^{235}\text{U}$ の熱中性子誘起核分裂事象について時間応答特性にすぐれた有機薄膜シンチレーターを用いたTOF測定を行った。

### [実験]

実験は京都大学原子炉実験所スーパーミラー中性子導管設備を用いて行い、厚さ約 $13\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の $^{235}\text{U}$ ターゲットに約 $6 \times 10^7\ \text{n cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$ の強度の熱中性子を照射することにより、約16,000イベントの核分裂事象のTOF測定を行った。測定はスタート検出器に有機薄膜シンチレーター (NE102) を用い、ストップ検出器にシリコン表面障壁型検出器を用いた二重速度二重エネルギー法 (2V2E法) で行った。この実験系での時間分解能は約400 ps であることは以前の発表<sup>2)</sup>で報告した。

### [結果]

この方法による測定では、即発中性子放出の前後での核分裂片の質量及び運動エネルギーの測定ができるので、即発中性子数を間接的に測定することが可能である。この結果得られた各質量毎の平均即発中性子数の分布をFig. 1に示す。Fig. 1に白丸で示したのはTerrell<sup>3)</sup>の中性子の直接測定で得られた測定値であり、今回の実験で得られた値は主要部分で良い一致を示しており、高い精度での測定ができたことが分かる。

### [考察]

我々は前回と同様核分裂片の運動エネルギー分布の微細構造についても考察を行ったが、前回同様、運動エネルギー分布の軽核分裂片領域で偶数電荷を持つ核分裂片の質量位置で核分裂片が高い運動エネルギーを持っていることが確認され、陽子の偶奇効果が低励起核分裂片に影響を及ぼしていることが分かった。更に今回は即発中性子数が核分裂片の励起エネルギーを表わす良い指標になることに注目して、放出された即発中性子数毎に測定された物理量の考察を行った。Fig. 2は全即発中性子数毎の質量分布を表わしている。その結果全即発中性子数が4個から6個と多い、つまり励起エネルギーが高い領域では質量分布はなだらかな分布になるが、全即発中性子数が2個から3個と少なく核分裂片の励起エネルギーが小さくなってくると、偶数電荷の核分裂片の収量が奇数電荷を持つ核分裂片の収量より大きくなる。さらに中性子数が少なくなる低励起の領域では偶数質量の核分裂片の収量が奇数電荷のそれより大きくなることがわかった。このことは励起エネルギーの小さい核分裂では陽子や中性子の偶奇効果が顕著に現われ、高励起になるにつれてその効果が失われていくことを示している。

この結果から即発中性子数がscission時の核分裂片の変形度と、また微細構造が核分

裂片の内部励起エネルギーと関連づけて考えられる。つまり $^{235}\text{U}$ の熱中性子誘起核分裂において、特に核分裂片の変形度の小さい時には内部励起エネルギーが小さく、陽子及び中性子の偶奇効果が顕著に現れることがわかった。

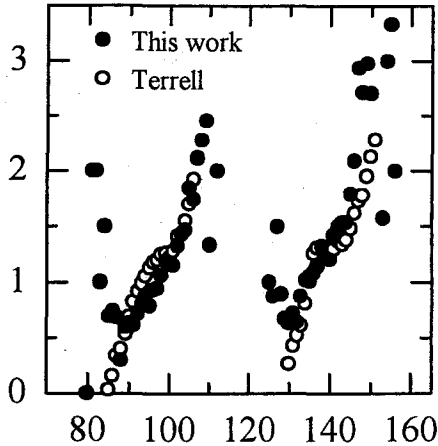


Fig.1 Neutron multiplicity for  $^{235}\text{U}(n_{\text{th}}, f)$ .

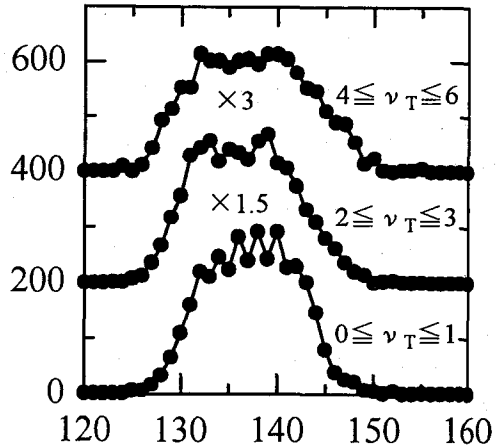


Fig.2 The primary fragment mass distributions separated according to bins of total prompt neutrons.

### References

- 1) U. Brosa, S. Grossmann and R. Müller, Phys. Rep. **197** (1990) 167.
- 2) 高宮ら, 第38回放射化学討論会講演予稿集(静岡) 3A05(1994).
- 3) J. Terrel, Phys. Rev. **127** (1962) 880.

### TOF Measurement for Thermal-Neutron-Induced Fission of $^{235}\text{U}$

Koichi TAKAMIYA, Takakazu INOUE, Akihiko YOKOYAMA, Naruto TAKAHASHI,  
Tadashi SAITO, Hiroshi BABA  
Faculty of Science, Osaka University  
Yoshihiro NAKAGOME

Kyoto University Research Reactor Institute

Fragments from the thermal neutron induced fission of  $^{235}\text{U}$  were measured by a double-velocity and double-energy method using plastic thin film scintillators and silicon surface barrier detectors. We collected about 16,000 fission events during about 110 hours in the measurement. We obtained the primary and secondary mass distributions, fragment kinetic energies and neutron multiplicity. We separated the fragment mass distribution according to appropriate bins of the number of prompt neutrons. We found both proton and neutron even-odd effects in the low excitation-energy events, while only the proton even-odd effect was found in the high excitation-energy events.

(阪大理) ○井上貴和・高宮幸一・横山明彦・高橋成人・斎藤 直・馬場 宏

### [緒言]

我々は、アクチノイド核種の自発核分裂及び熱中性子誘起核分裂のような低エネルギー核分裂のマルチモード機構を検証するために、これまで<sup>233</sup>U, <sup>235</sup>U, および <sup>239</sup>Pu の熱中性子誘起核分裂や<sup>252</sup>Cf の自発核分裂を二重エネルギー法を用いて測定を行ってきた。そして、より分解能の高いデータを得るために有機薄膜シンチレーター (TFD) を用いた TOF 装置を開発し<sup>1)</sup>、二重速度測定を行なった<sup>2)</sup>。今回、Start detector に TFD, Stop detector にシリコン表面障壁型検出器 (SSB) を用いた二重速度二重エネルギー法を用いた測定を<sup>252</sup>Cf 自発核分裂について行い、さらに Stop detector の片側に位置感应型シリコン表面障壁型検出器 (PSD) を用いた測定を行った。これにより測定システムの精度を調べるとともに、即発中性子と分裂片の相関について考察を行った。

### [実験]

線源は<sup>252</sup>Cf を Ni フォイルに電着したものを用い、<sup>252</sup>Cf 線源から生成した一対の核分裂片の運動エネルギー、Start, Stop detector 間の飛行時間差を測定した。また、PSD を用いた実験においては、核分裂片運動エネルギーとともに分裂片の入射位置を測定した。測定したデータから核分裂片毎の核分裂片質量、運動エネルギー、即発中性子数、そして核分裂時の核分裂片の角度相関を得た。

### [結果と考察]

測定された運動エネルギー分布の軽核領域に、陽子の偶奇効果の存在が確認できたが、これは測定分解能の精度を表す。Figure 1 の黒丸に示される即発中性子分布は、白丸によって示される Terrell の直接測定による値<sup>3)</sup>と良い一致を見せている。核分裂片から放出される即発中性子は、その励起エネルギーを表すよい尺度として用いられている。即発中性子数毎の質量分布について検討した。その結果、全即発中性子数の少ない、すなわち核の励起エネルギーの低い状態においては陽子の偶奇効果がより顕著に示されていることがわかった。PSD を用いて測定した、核分裂片の角度相関を 180°からのずれとして Figure 2 に示した。中性子の放出が等方的という仮定で計算した Monte Carlo Simulation による分布が、0.6 度付近にピークを持つ構造になっているのに対し、より広いひろがりを持つ分布になっている。このことから、中性子放出の角度異方性や中性子放出時の分裂片の加速状態などの影響について検討する。

### References

1. 高宮ら, 第 38 回放射化学討論会講演予稿集 (静岡) 3A05 (1994).
2. 箱田ら, 第 38 回放射化学討論会講演予稿集 (静岡) 2A04 (1994).
3. J.Terrell, Phys. Rev. **127** (1962) 880.

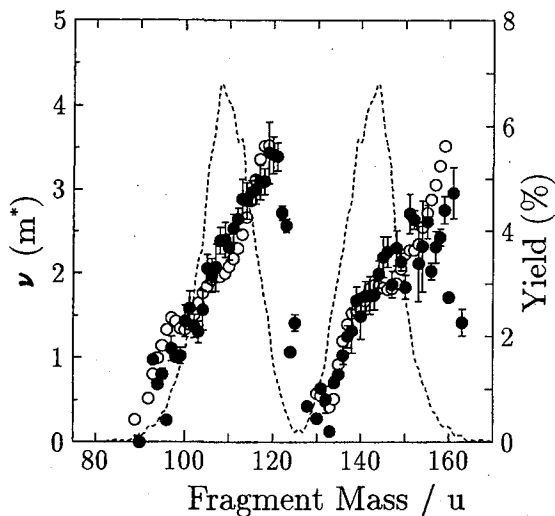


Figure 1: The prompt neutron number as a function of the primary fragment mass. The dashed line indicates the primary mass yield, open circles indicate the data of Terrell, and closed circles indicate the data of this work.

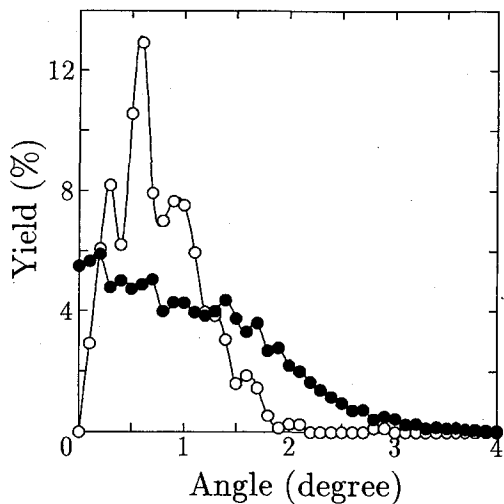


Figure 2: The fragment angular distribution. Open circles indicate the theoretical value of Monte Carlo Simulation, while closed circles indicates the data of this work.

## THE STUDIES ON SPONTANEOUS FISSION OF $^{252}\text{CF}$ BY A TOF MESEARMENT

Takakazu INOUE, Koichi TAKAMIYA, Akihiko YOKOYAMA, Naruto TAKAHASHI,  
Tadashi SAITO, and Hiroshi BABA  
Faculty of Science, Osaka University

We have studied on the spontaneous and the thermal-neutron-induced fissions of actinide nuclei by the double-energy method. To make fine structure clearer, we carried out an experiment using thin films of plastic scintillator (TFD) and silicon surface barrier detectors (SSB). We also used a position sensitive silicon surface barrier detector (PSD) in order to measure the fragments angular distribution. We confirmed existence of the proton odd-even effect in the kinetic energy distribution. The number of prompt neutrons is utilized as a good measure of the excitation energy of compound nuclei. The distribution of the prompt neutron number is in good agreement with the direct measurement data by Terrel. Angular correlation data were compared with the calculated correlation by Monte Carlo Simulation. The present observations seems to the effect of the prompt neutron angular anisotropy.

(阪大理) ○馬場 宏・杜 明進・高橋成人・横山明彦・斎藤 直

[目的] アクチニドの重イオン誘起核分裂は入射エネルギーの増加と共に複雑な様相を呈し、様々な異なる反応機構の混在が認められる。特に入射エネルギーが高くなると、高い軌道角運動量を伴う入射波に対しては核分裂障壁の低下の影響が現われ、ついには核分裂障壁が消滅した状態で起こる fast fission が問題になる。fast fission については Ngô ら<sup>1)</sup>によって論じられたが、サドル点を経由する通常の核分裂との間で明確な差異を与えるような観測は困難である。本講演では、 $^{238}\text{U}$  の  $^{12}\text{C}$  誘起核分裂生成物の放射化学的測定により、fast fission の様相を調べることを目的とする。

[実験]  $^{238}\text{U}$  ターゲットは  $5.8\mu\text{m}$  の Al 箔上への劣化ウランの電着により作成した。ターゲットの厚みは約  $1\text{mg}/\text{cm}^2$  の程度であった。照射は大阪大学核物理研究センター A V F サイクロトロン の I コース気送管照射装置で行った。入射エネルギーはターゲット位置で 110, 130 及び 140 MeV の 3 点を選んだ。照射は長寿命核種用に 2 時間、短寿命核種に 20 分行った後、非破壊でくり返し  $\gamma$  線スペクトロメトリーにかけ、BOB コードを主体とする解析プログラムにより生成核種の同定定量を行った。又、別に照射したターゲットについて希土類元素とヨウ素を化学分離したのち、それぞれ  $\gamma$  線スペクトロメトリーにより核種の同定定量を行った。以上の手法により観測された各核種毎に求めた照射終了時の値について照射中の growth-decay に対する補正を加え、最終的に独立収率および部分集積収率を求めた。

[結果] 162 種の核分裂生成核種について独立収率又は部分集積収率が得られた。それらのうち、3 種以上の同重体について収率が求められた mass chain について電荷分散を決定した。そのような mass chain は 110 MeV で 1 種、130 MeV で 8 種、140 MeV に対して 10 種得られたが、いずれの場合も質量数 132 及び 134 は単一ではなく 2 種の電荷分散の重ね合わせになっていることが結論された。ここで観測された付加的な電荷分散は、核分裂片の角度相関その他のデータから  $^{12}\text{C}$  からの  $\alpha$  が部分的に融合した不完全融合核分裂によるものであり、重翼のダブルマジック周辺において両者の電荷分布が異なるものであることが明らかにされた。質量数 132 と 134 を除く他の mass chain について得られた電荷分散の幅を質量数  $A$  に対してプロットした図を第 1 図に示す。第 1 図から、電荷分散の幅は極端に非対称性の大きい分割を除けば一定と見なすことができ、その平均値は以前に低いエネルギー域で求めた値と一致することがわかる。除外した大きな非対称分割においては、有意の差を持って大きな分散になっていると結論される。

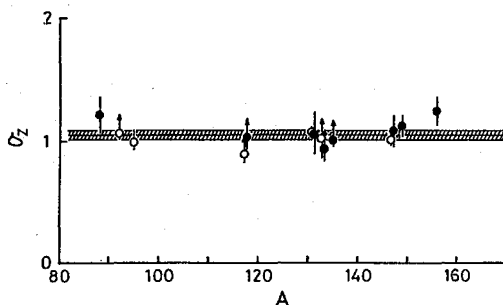


Fig.1. Charge dispersion width plotted versus  $A$ . ○: 130 MeV, ●: 140 MeV.

次に、こうして求めた電荷分散及び電荷分布を基に各質量毎の全鎖列収率を求めてプロットした。130MeVのデータを第2図に示す。主たる成分として完全融合核分裂と不完全融合核分裂からの生成物の分布が見られるが、特徴的なのは前者が頂上の非常に平坦な幅の広い質量分布曲線になっている点で、これは今回の3つのエネルギー点において共通に認められる。質量分布曲線が通常考えられているような単一のガウス曲線ではなくむしろ近接する2つのガウス曲線の重ね合わせとしてより良く再現されることが90MeV以下の入射エネルギーの場合に指摘<sup>2)</sup>されていたが、今回の結果は2つのガウス曲線の重ね合わせと見なすよりはむしろ台形に近い単一の分布曲線と考えるべきであることを示しているように見える。

<sup>250</sup>Cfにおいて核分裂障壁が0になる角運動量  $l_{Bf}$  は  $60\hbar$  であり<sup>3)</sup>、 $l_{max} = l_{Bf}$  になる励起エネルギーはおおよそ110MeVである。したがって今回のエネルギー領域のうち130及び140MeVの場合 fast fission の寄与があることになり110MeVでも僅かの寄与があると考えられる。第2図中に入射エネルギー89MeVの相対質量分布を破線で、110MeVのそれを一点鎖線で示してある。以上の結果をもとに fast fission の影響について考察を加える。

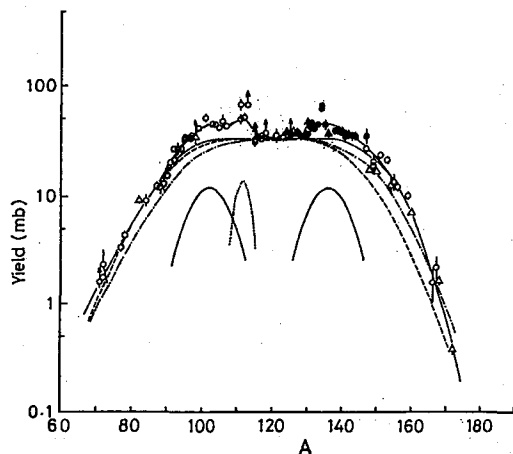


Fig.2. Mass yield distribution at 130-MeV incident energy. Circles represent the total chain yields evaluated from cumulative yields while triangle give those from independent yields. Full lines are the distributions of complete-fusion and incomplete-fusion fission at 130 MeV. Dashed and dot-dashed lines represent complete-fusion-fission distributions at 89 MeV and 110 MeV, respectively.

## References

- 1) C. Grégoire *et al.*, Nucl. Phys. **A361** (1981) 443.
- 2) M.-C. Duh *et al.*, Nucl. Phys. **A550** (1992) 281.
- 3) A. J. Sierk, Phys. Rev. **C33** (1986) 2039.

## FAST FISSION OBSERVED IN THE (<sup>238</sup>U + <sup>12</sup>C) REACTION SYSTEM

Hiroshi BABA, Ming-Chin DUH, Naruto TAKAHASHI, Akihiko YOKOYAMA,  
Tadashi SAITO,

Faculty of Science, Osaka University

Fission of <sup>238</sup>U induced by <sup>12</sup>C with incident energies of 110, 130 and 140 MeV was radiochemically studied to investigate the feature of fast fission. The effect of fast fission was observed in the charge dispersion and the fragment mass-yield distribution by carefully identifying major contributions from complete- and incomplete-fusion fission.

中重核領域における $\pi$ 放出光核反応収率の標的核質量依存性  
 (金沢大理・原研<sup>1</sup>・東大核研<sup>2</sup>・追手門大経<sup>3</sup>・名古屋大理<sup>4</sup>)  
 ○羽場宏光・松村 宏・吉田幸市・宮本ユタカ・坂本 浩  
 ・大浦泰嗣<sup>1</sup>・柴田誠一<sup>2</sup>・藤原一郎<sup>3</sup>・古川路明<sup>4</sup>

【序】光子と原子核の相互作用は、光子エネルギーにより共鳴的に起こる。エネルギーが140MeVを越えると光子は核内核子を(3,3)共鳴で励起し、 $\Delta$ アイソバーを生じる。これは直ちに $\pi$ 中間子と核子に壊変する( $\gamma+p \rightarrow \Delta^+ \rightarrow \pi^++n$ ,  $\gamma+p \rightarrow \Delta^+ \rightarrow \pi^0+p$ ,  $\gamma+n \rightarrow \Delta^0 \rightarrow \pi^-+p$ ,  $\gamma+n \rightarrow \Delta^0 \rightarrow \pi^0+n$ )。荷電 $\pi$ 中間子と核子は核内カスケード蒸発過程を引き起こし、その結果様々な残留核が生成する。この残留核を調べることで、核内核子の情報を引き出すことが期待できる。我々のグループは以前より、 $\pi$ 放出光核反応のうち( $\gamma, \pi^-xn$ )と( $\gamma, \pi^+$ )の生成収率 $Y(E_0)$ を、エネルギー( $E_0=30\sim 1200\text{MeV}$ )及び標的核質量 $A_t$ ( ${}^7\text{Li}\sim {}^{209}\text{Bi}$ )の関数として調べてきた。x=0つまり中性子放出を伴わない( $\gamma, \pi^-$ )と( $\gamma, \pi^+$ )の場合、 $A_t=30\sim 200$ では、ともに $Y(E_0)$ は $A_t$ に依存せず( $\gamma, \pi^-$ )/( $\gamma, \pi^+$ )収率比は約6であること、また、 $x\geq 1$ つまり中性子放出を伴う( $\gamma, \pi^-xn$ )( $x=1\sim 9$ )の場合、 $Y(E_0)$ はx及び $A_t$ に強く依存し、 $A_t$ の増加とともに急速に増加し、 $A_t\geq 150$ でほぼ一定になることを見出した<sup>[1]</sup>。しかし、後者の中性子放出を伴う反応の $Y(E_0)$ は、 $A_t < 127$ では、 ${}^{51}\text{V}$ ,  ${}^{59}\text{Co}$ での $x=2, 3$ ,  ${}^{89}\text{Y}$ での $x=1, 2, 3$ での値だけが頼りであった。

そこで、 $A_t < 127$ の領域での様子を明らかにするため、新たな標的核も加え、この領域でのデータ蓄積を続けてきた。本討論会では、 ${}^{56}\text{Fe}(\gamma, \pi^-n){}^{55}\text{Co}$ ,  ${}^{59}\text{Co}(\gamma, \pi^-xn){}^{59-x}\text{Ni}$ ( $x=2, 3$ ),  ${}^{63}\text{Cu}(\gamma, \pi^-n){}^{62}\text{Zn}$ ,  ${}^{75}\text{As}(\gamma, \pi^-xn){}^{75-x}\text{Se}$ ( $x=0, 2, 3, 4, 5$ ),  ${}^{89}\text{Y}(\gamma, \pi^-xn){}^{89-x}\text{Zr}$ ( $x=0\sim 5$ ),  ${}^{109}\text{Ag}(\gamma, \pi^-xn){}^{109-x}\text{Cd}$ ( $x=2, 4, 5$ ),  ${}^{115}\text{In}(\gamma, \pi^-n){}^{115-x}\text{Sn}$ ( $x=2, 4, 5$ )反応の収率測定結果を報告し、これまでの他の標的の結果と合わせて全体像を議論する。ここに記した標的のうちCo, Y, Ag, Inに関しては、それぞれ[2], [3], [4], [4]において実験の詳細は報告した。 ${}^{59}\text{Co}(\gamma, \pi^-xn){}^{59-x}\text{Ni}$ ( $x=2, 3$ )については、Co標的中に不純物として含まれるNiによって既報収率値が過剰評価されていることが明らかとなった。 ${}^{89}\text{Y}(\gamma, \pi^-xn){}^{89-x}\text{Zr}$ においては既報の $x=0\sim 3$ に加えて $x=4, 5$ が新たに測定された。Ag, Inに関しては測定値を蓄積した。Fe, Cu, Asは、今回新たに標的として加えた。因に、 $A_t > 127$ での他のいくつかの標的( ${}^{175}\text{Lu}$ ,  ${}^{138}\text{Ba}$ )の場合の再確認も行い、或いは継続中であり今回の議論の基に含める。

【実験】Fe, Cu, Agの金属板と加圧成型したCo, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の円盤をそれぞれビームモニターのAu板またはAl板と共に、東北大核理研300MeV電子LINAC及び東大核研1.3GeV電子シンクロトロンから得られる制動放射線照射した。照射後、Co, As, Y, Ag, In標的から目的核種を化学分離後、その他は非破壊で $\gamma$ 線スペクトロメトリーを行った。実験及び解析の詳細は前報のとおりである<sup>[5]</sup>。

【結果と考察】今回、99.99%のCoを用いて得られた ${}^{59}\text{Co}(\gamma, \pi^-xn){}^{59-x}\text{Ni}$ の収率値は、上限値ではあるが、 $E_0=800\text{MeV}$ で $x=2, 3$ についてそれぞれ14, 1.2 $\mu\text{b}/\text{eq. q.}$ となった。これは、99.0~99.9%Coによる既報の収率値 $57\pm 10$ ,  $21\pm 5\mu\text{b}/\text{eq. q.}$ に比べてかなり低く、さらに、 ${}^{59}\text{Co}$ より軽い ${}^{51}\text{V}$ の ${}^{51}\text{V}(\gamma, \pi^-xn){}^{51-x}\text{Cr}$ ( $x=2, 3$ )反応の対応する収率より低く、 $A_t$ の増加に対して $Y(E_0)$ がここで一旦減少するという結果となった。 $\pi^-$ の生成が $\gamma+n \rightarrow \Delta^0 \rightarrow \pi^-+p$ の素過程によることから、 $Y(E_0)$ は中性子数(N)に依存すると考えて良いが ${}^{59}\text{Co}$ の異常を説明することはできない。

ところで、入射光子が核内の中性子と陽子のどちらに吸収されるかは核内陽子数(P)及び中性子数(N)の両方に依存するはずである。そのように考えて、 $Y(E_0)$ を核内中性子数と陽子数の比(N/Z)に対してプロットしてみた(Fig. 1;  $E_0=800\text{MeV}$ の例)ところ $A_t=59$ での逆転は消えた。黒印は、今回得られた収率である。放出中性子数の等しいものを同じ記号で示し実線で内外挿した。ここで注目すべき点は、 ${}^{51}\text{V}$ と ${}^{59}\text{Co}$ の位置の逆転解消は、 ${}^{59}\text{Co}$ の $N/Z=1.185$ の値が ${}^{51}\text{V}$ の1.217よりも小さいことによる。従って、( $\gamma, \pi^-xn$ )収率をN/Zの関数として表すと、これまでに得られた実験値は、Fig. 1に見られるようにスムーズな曲線で近似される。収率は、 $x=1\sim 9$ までほぼ規則的に同じような傾向を示す。つまり、放出中性子数x毎にみるとあ



るN/Zのところで反応は急激に立ち上がり、やがて一定値を示す(但し、 $E_0=250$  MeVではさらに大きいN/Zで減少する)。曲線が立ち上がり始めるN/Zはxが増えるほど大きくなっていき、収率が一定になるN/Zもxが増えるに従い大きくなっていく。この傾向を定量的にみるため、各xについて図中の曲線が $1\mu\text{b}/\text{eq. q.}$ を超えるN/Zのところを反応の起こりはじめとして考えてみると、そのN/Zは $x(=1\sim 7)$ に関して直線関係がある。但し、 $x=0$ ではこの関係値より高いN/Z、 $x=9$ ではより低いN/Zで反応ははじまる。

結論として、 $(\gamma, \pi^-xn)$ 反応収率は $A_z$ またはNに比べてN/Zによりスムーズに依存しているようである。これは、 $(\gamma, \pi^-xn)$ 反応収率が単に素過程から考えて中性子数だけに依存するのではなく、光吸収の段階で、 $(\gamma, \pi^-xnpy)$ 、 $(\gamma, \pi^+xnpy)$ 、 $(\gamma, \pi^0xnpy)$ の3つの反応の競合が核内中性子と陽子の存在比と分布に強く依存することが示唆される。放射化学的には、後者二つの過程と $(\gamma, xnpy)$ を互いに区別できないが、その中で $(\gamma, \pi^+)$ のみは測定できる。この $(\gamma, \pi^+)$ と $(\gamma, \pi^-)$ の収率比(6)とN/Z依存性は今回の結論と矛盾しない。

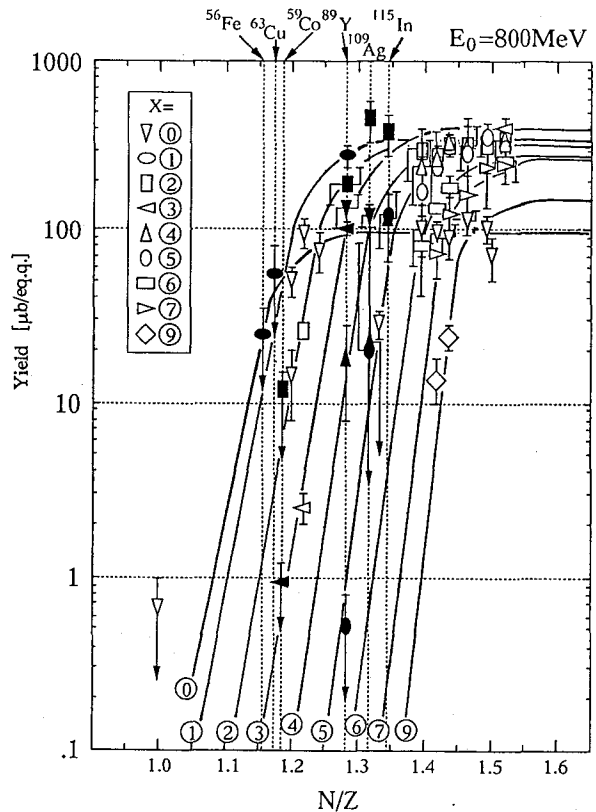


Fig.1 The  $(\gamma, \pi^-xn)$  reaction yields at  $E_0=800$ MeV as a function of N/Z.

[1]大浦ほか, 第36,37,38回放射化学討論会, [2]S.R.Sarkar, Ph.D.thesis, Kanazawa Univ. (1991)., [3]棚瀬ほか, 第31回放射化学討論会, [4]羽場ほか, 第38回放射化学討論会, [5] K.Sakamoto et al., Nucl.Phys.A501(1989)693., K.Sakamoto et al., Phys.Rev.C42(1990) 1545., Y.Oura et al., Radiochim.Acta.68(1995)27., Y.Oura, Ph.D.thesis, Kanazawa Univ. (1995).

#### SYSTEMATICS OF PHOTOPION REACTION ON MEDIUM AND HEAVY NUCLEI

Hiromitsu HABA, Hiroshi MATSUMURA, Kouichi YOSHIDA, Yutaka MIYAMOTO, and Koh SAKAMOTO, Faculty of Science, and Graduate School of Natural Science, Kanazawa University.  
Yasuji OURA, Japan Atomic Energy Research Institute.  
Seiichi SHIBATA, Institute of Nuclear Study, University of Tokyo.  
Ichirou FUJIWARA, School of Economics, Otemongakuin University.  
Michiaki FURUKAWA, Faculty of Science, Nagoya University.

Radiochemical yield measurements are reported for photopion reactions of  $^{56}\text{Fe}(\gamma, \pi^-n)^{55}\text{Co}$ ,  $^{59}\text{Co}(\gamma, \pi^-xn)^{59-x}\text{Ni}$  ( $x=2,3$ ),  $^{63}\text{Cu}(\gamma, \pi^-n)^{62}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}(\gamma, \pi^-xn)^{75-x}\text{Se}$  ( $x=0,2,3,4,5$ ),  $^{89}\text{Y}(\gamma, \pi^-xn)^{89-x}\text{Zr}$  ( $x=0\sim 5$ ),  $^{109}\text{Ag}(\gamma, \pi^-xn)^{109-x}\text{Cd}$  ( $x=2,4,5$ ), and  $^{115}\text{In}(\gamma, \pi^-n)^{115-x}\text{Sn}$  ( $x=2,4,5$ ) at bremsstrahlung end-point energies ( $E_0$ ) of 30-1200 MeV. And the measured yields obtained in the present and previous works are discussed in terms of (N/Z), instead of (N), and (A), for each of number of emitted neutrons(x).

(原研・名大工\*) 長 明彦・浅井雅人\*・小泉光生・関根俊明・市川進一・小島康明\*・山本 洋\*・河出 清\*

はじめに

質量数130近傍の中性子欠損核種は核変形の遷移領域として興味深く、実験と理論的研究が盛んに進められている。演者らは、原研東海タンデム加速器に接続したオンライン同位体分離器(ISOL)を用いて、La核の崩壊によるBa核の低励起状態を調べて来た。また、原研高崎のAVFサイクロトロンに接続したISOLによって、Pr核の崩壊によるCe核の構造を調べ、その最初の結果として、<sup>127</sup>Prの崩壊について一昨年の本討論会で報告した<sup>1,2)</sup>。ここでは同じ核種に関するその後の解析、及び<sup>125</sup>Prと<sup>126</sup>Prの崩壊の実験について報告する。なお、結果の一部は文献<sup>3)</sup>に記述した。

実験

AVFサイクロトロンで195 MeVに加速した<sup>36</sup>Ar<sup>8+</sup>イオンビームを<sup>92</sup>Mo (<sup>125</sup>Pr, <sup>126</sup>Pr生成) または<sup>94</sup>Mo (<sup>127</sup>Pr生成) 濃縮ターゲットに照射し、核融合-粒子蒸発反応の生成物をISOLで分離し、核分光学的測定を行った。イオン源には表面電離型を用い、<sup>125</sup>Prと<sup>127</sup>Prについては単体イオンPr<sup>+</sup>と酸化物イオンPrO<sup>+</sup>を取り出し、<sup>126</sup>Prについては単体イオンのみ取り出した。HPGe検出器、LEPS、プラスチックシンチレーション検出器を用い、γ線シングルス、γ-γ同時計数及びβ-γ同時計数測定を行った。

結果

測定結果から、図1,2,3に示したように崩壊図を組み立てた。<sup>127</sup>Prについては、Gizonらの最近の報告<sup>4)</sup>から1/2<sup>+</sup>バンドを組み入れた。<sup>125</sup>Ceと<sup>127</sup>Ceの準位のスピンのパリティはインビーム実験の結果によっており、スピンのパリティの記載の無い準位はβ崩壊によってみいだされたものである。

<sup>126</sup>Ceのγバンド (2<sup>+</sup><sub>2</sub>, 3<sup>+</sup><sub>1</sub>, 4<sup>+</sup><sub>2</sub>準位) は本研究で見い出された。γバンドのエネルギー準位の振る舞いは、Pudduら<sup>5)</sup>による相互作用するボソン模型2 (IBM-2)の予言と

$$T_{1/2} = 3.14(22)s \beta^+ / EC \sqrt{\frac{126}{59}Pr_{67}}$$

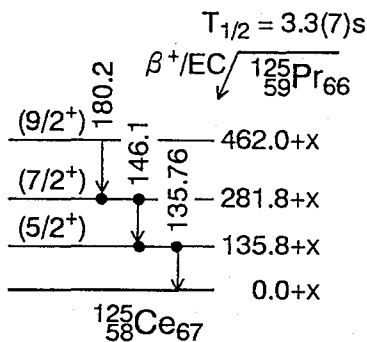


Fig. 1 The proposed decay scheme of <sup>126</sup>Pr

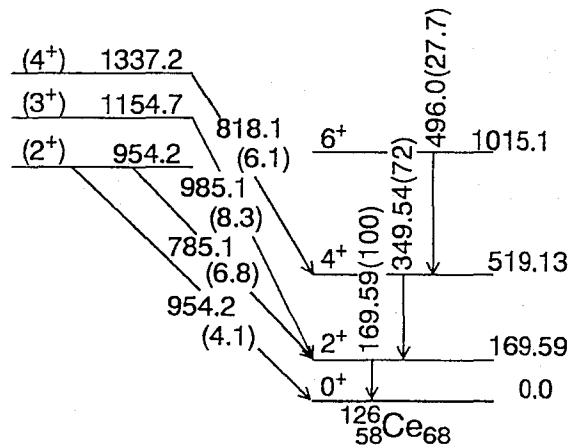


Fig.2 The proposed decay scheme of <sup>126</sup>Pr

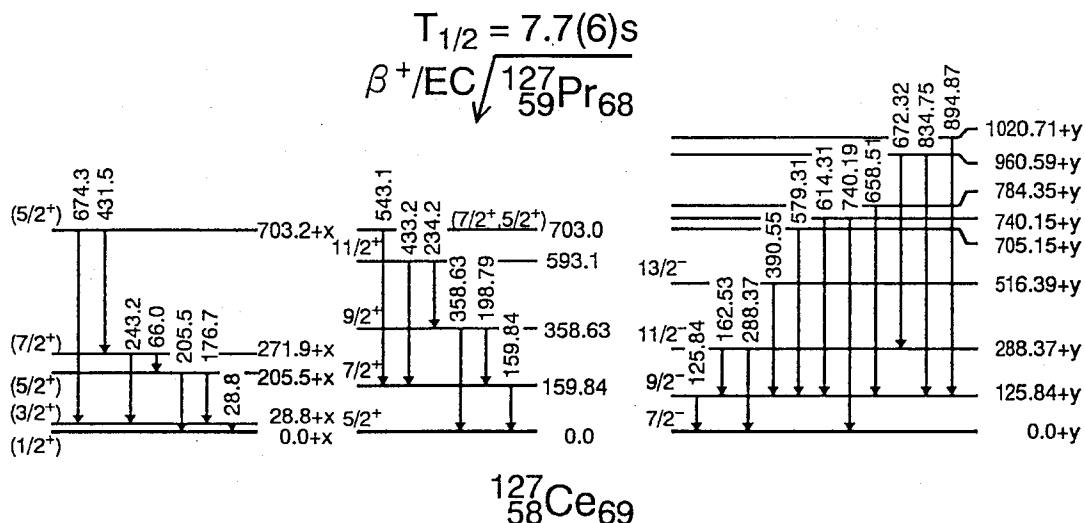


Fig. 3 The decay scheme of  $^{127}\text{Pr}$  proposed by considering the results reported by Gizon *et al.*<sup>4)</sup>

良く一致することが分かった。即ち、 $2^+_2$ 準位は中性子数 $N$ を減らして行くと、 $N=74-70$ で最も低くなり、 $^{126}\text{Ce}(N=68)$ で明確に上昇する。このことは、 $\text{Ce}$ 核が $N=74-70$ では $\gamma$ 変形に対してソフトであるが、 $^{126}\text{Ce}$ では軸対称変形核の性質を強めることを意味している。また、 $2^+_2$ 準位から基底状態と $2^+_1$ 準位への分岐比も理論値と良く一致した。 $^{126}\text{Ce}$ の準位構造は同中性子体の $^{124}\text{Ba}$ より、むしろ $^{122}\text{Ba}$ に似ている。これは、 $^{126}\text{Ce}$ と $^{122}\text{Ba}$ が中性子ボソンと陽子ボソンの対称性に関する $F$ スピンの多重項であることを示唆している。

一方、奇質量数核 $^{125}\text{Ce}$ と $^{127}\text{Ce}$ のこれまでに明らかになった低励起準位は、周辺の $\text{Ce}$ 核や $\text{Ba}$ 核のそれとともにシステムテックに変化していることが分かった。 $N$ が67以上の $\text{Ce}, \text{Ba}$ 核の低励起準位は、Nilsson軌道 $1/2^+[411]$ ,  $5/2^+[402]$  and  $7/2^-[523]$ からなると考えられる。

- 1) 関根俊明、他、第37回放射化学討論会講演要旨集、p.52 (1993)
- 2) T. Sekine, *et al.*, *Z. Phys.*, **A349**, 143 (1994).
- 3) A. Osa, *et al.*, *Nucl. Phys.* **A588**, 185c (1995).
- 4) A. Gizon, *et al.*, *Z. Phys.*, **A351**, 361 (1995).
- 5) G. Puddu, O. Scholten and T. Otsuka, *Nucl. Phys.*, **A348**, 109 (1980).

#### Low-Lying States of Ce Nuclei Fed by the Decay of $^{125}, ^{126}, ^{127}\text{Pr}$

Akihiko OSA, Masato ASAI\*, Mitsuo KOIZUMI, Toshiaki SEKINE, Shin-ichi ICHIKAWA, Yasuaki KOJIMA\*, Hiroshi YAMAMOTO\* and Kiyoshi KAWADE\*

Department of Radioisotopes, Japan Atomic Energy Research Institute, and \* School of Engineering, Nagoya University

Low-lying states of Ce nuclei near mid-shell were discussed from the decay spectroscopy of  $^{125}, ^{126}, ^{127}\text{Pr}$ . The Pr nuclei were produced with the  $^{92}\text{Mo}$  and  $^{94}\text{Mo}$  enriched targets bombarded by a 5.4-MeV/u  $^{36}\text{Ar}$  beam, and mass-separated with the TIARA-ISOL. From the  $\gamma$ -ray spectroscopic measurements, the decay schemes of these nuclides were proposed. For  $^{126}\text{Ce}$ , the  $\gamma$  band was newly identified. It is found that the level energies of the  $\gamma$  band change systematically, as expected from the prediction of the interacting boson model 2. For  $^{125}\text{Ce}$  and  $^{127}\text{Ce}$ , the Nilsson orbitals of neutron of  $1/2^+[411]$ ,  $5/2^+[402]$  and  $7/2^-[523]$  are assigned to their low-lying states.

(原研、名大工\*)

○塚田和明, 浅井雅人\*, 市川進一, 長明彦, 小島康明\*, 永目諭一郎, 篠原伸夫, 飯村秀紀, 西中一朗, 初川雄一, 柴田理尋\*, 山本洋\*, 河出清\*

【はじめに】

中性子過剰希土類核種は、<sup>252</sup>Cfの自発核分裂<sup>1)</sup>、<sup>235</sup>Uの熱中性子核分裂<sup>2,3)</sup>および重イオン多核子移行反応<sup>4)</sup>などにより生成され、そのβ壊変にともなうβおよびX/γ線を測定することで同定されてきた。特に図1に示すように中・重希土類核種の生成には、主に重イオン多核子移行反応が用いられてきた。

アクチノイドの荷電粒子誘起核分裂では、<sup>235</sup>Uの熱中性子核分裂に比べ質量数160~170領域の生成量の増加が期待できる。我々は、<sup>238</sup>Uや<sup>244</sup>Puの荷電粒子誘起核分裂で生成する質量数160~170領域の中性子過剰希土類核種の崩壊の研究を進めるために、ガスジェット搬送装置と結合したISOLの開発を進めてきた。今回その成果として、<sup>238</sup>Uの陽子誘起核分裂で生成する新核種<sup>166</sup>Tbを同定したので報告する。

【実験方法】

原研タンデム加速器照射コースに<sup>238</sup>Uターゲットを4枚(16 mg/cm<sup>2</sup>)配置したガスジェット用反応槽を設置し、16 MeVの陽子を約1 μAで照射した。生成した核分裂片をNaCl粒子を含んだAr気流(ガスジェット)と共にイオン源へ搬送し、表面電離型イオン源(~2400K)でイオン化し、質量分離した後、マイラテープ上に捕集した。一定時間捕集後、試料を測定位置に移動し、プラスチックシンチレータとGe半導体検出器で、時間情報も加えて、βおよびX/γ線のシングル測定およびβ-γ、γ-γ同時計数測定を行った。

【結果及び考察】

質量数166および182を分離し<sup>166</sup>Tbの探索を行った。質量数166では、酸化した<sup>150</sup>Ce及び<sup>150</sup>La(M<sup>16</sup>O<sup>+</sup>)からのγ線及びその娘核種のX線が強く見られたが、Tbを質量数182の酸化物イオン(<sup>166</sup>Tb<sup>16</sup>O<sup>+</sup>)で分離することにより、これら核種の影響を取り除くことができた。図2に質量数182フラクションのβ線と同時計数されたγ線スペクトルを、表1にγ線シングルおよびγ-γ同時計数測定から新たに確認したγ線を示す。これらγ線エネルギーはKaertsら<sup>5)</sup>が<sup>165</sup>Dy(n, γ)反応を用いて求めた<sup>166</sup>Dyのレベル間の遷移に一致した。上記のことより、これらγ線が<sup>166</sup>Tbに起因するものと結論した。βおよびX/γ線の減衰は時間分割したスペクトルや時間情報を入れたリストデータから求めた。図3にβ線の減衰曲線を示す。β線およびDyのX線の減衰はほぼ等しく、<sup>166</sup>Tbの半減期は21±6秒と決定した。

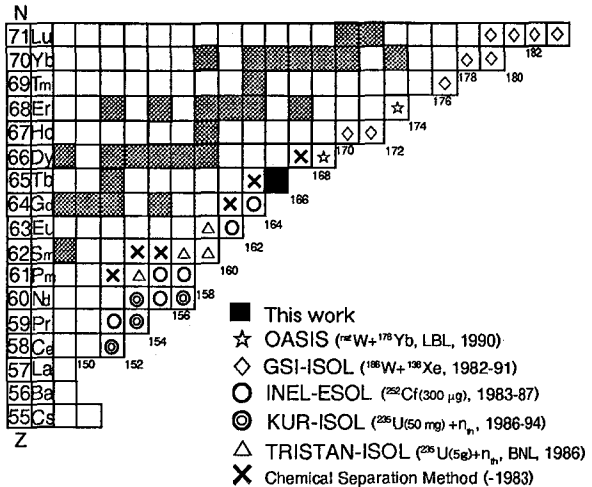


Fig. 1. A section of the chart of the nuclides showing the experimentally identified new isotopes.

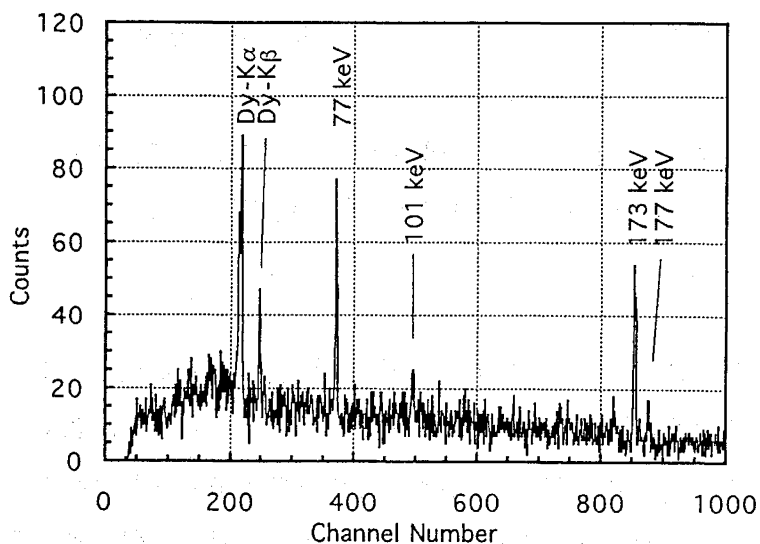


Fig. 2. The  $\beta$ -gated X/ $\gamma$ -ray spectrum observed for the mass-182 fraction.

Table 1.  $\gamma$ -ray energies following the decay of  $^{166}\text{Tb}$ .

$\gamma$ -ray energy (keV)	
76.58	6
101.29	11
172.75	11
177.13	21
238.2	5
780.5	3
851.8	3
857.0	3

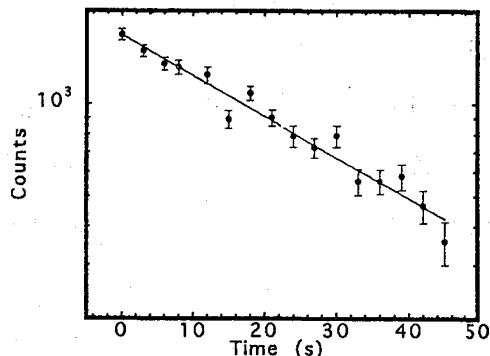


Fig. 3. Decay curve of the  $\beta$ -ray following the decay of  $^{166}\text{Tb}$ .

#### 【参考文献】

- 1) R. C. Greenwood et al., Phys. Rev. C35, 1965 (1987).
- 2) H. Mach et al., Phys. Rev. Lett. 56, 1547 (1986).
- 3) Y. Kawase et al., Nucl. Instr. Meth. B26, 341 (1987).
- 4) K. Becker et al., Nucl. Phys. A522, 557 (1991).
- 5) E. Kaerts et al., Nucl. Phys. A514 (1990) 173.

Identification of a new isotope  $^{166}\text{Tb}$

Kazuaki TSUKADA<sup>1</sup>, Masato ASAI<sup>2</sup>, Shin-ichi ICHIKAWA<sup>1</sup>, Akihiko OSA<sup>1</sup>, Yasuaki KOJIMA<sup>3</sup>, Yuichiro NAGAME<sup>1</sup>, Nobuo SHINOHARA<sup>1</sup>, Hideki IIMURA<sup>1</sup>, Ichiro NISHINAKA<sup>1</sup>, Yuichi HATSUKAWA<sup>1</sup>, Michihiro SHIBATA<sup>3</sup>, Hiroshi YAMAMOTO<sup>3</sup> and Kiyoshi KAWADE<sup>3</sup>

Department of Radioisotopes, Japan Atomic Energy Research Institute<sup>1</sup>, Department of Nuclear Engineering, Nagoya University<sup>2</sup> and Department of Energy Engineering and Science, Nagoya University<sup>3</sup>.

The new terbium isotope  $^{166}\text{Tb}$  produced in the proton-induced fission of  $^{238}\text{U}$  has been identified with the gas-jet coupled JAERI-ISOL. The half-life was determined to be  $21 \pm 6$  s.

## 1A11

 $^{238}\text{U}(^{7,6}\text{Li}, \text{xn})^{245,244-x}\text{Am}$  反応系の研究

(原研) ○初川雄一, 畑健太郎, 塚田和明, 篠原伸夫, 大浦泰嗣,  
永目諭一郎, 西中一郎, 市川進一

## [緒言]

我々はウランターゲットのリチウムビーム照射による中性子欠損アメリカシウム同位体の未知核種の探索を行っている。1)  $^6\text{Li}$ ビームはアクチニド領域において中性子欠損同位体の研究への応用が期待されるが, その反応機構の研究は限られておりリチウム反応によってできる未知核種の生成条件や生成量の見積りの信頼性は低い。そこで本研究では $^{238}\text{U}(^7\text{Li}, \text{xn})$ および $^{238}\text{U}(^6\text{Li}, \text{xn})$ 反応の励起関数を実験的に求めこれらの系統性から未知核種の生成断面積の見積りを行う。

## [実験]

$^{238}\text{U}$ ターゲット (純度99.98%) はイソプロピルアルコール溶液により高純度アルミ箔 (厚さ7  $\mu\text{m}$ ) 上に1.0から1.2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ の厚さに電着することにより作製した。照射は原研タンデムで $^7\text{Li}$ ,  $^6\text{Li}$ を44 MeVまたは46 MeVに加速し, 作製したターゲットを2から5枚のスタックにして行なわれた。ビームカレントは平均約100 pAで, スタック中にエネルギー減衰用のアルミ箔を入れる事によりビームのエネルギーを約45から30 MeVに調整して照射した。ビームのスタック中でのエネルギー減衰の計算にはOSCAR code<sup>2)</sup>を用いた。照射したターゲットは濃塩酸で溶解した後, 化学収率のトレーサーとして $^{243}\text{Am}$ あるいは $^{241}\text{Am}$ を添加し, 塩酸-アルコール系陰イオン交換分離法および硝酸-アルコール系陰イオン交換分離法を用いた迅速化学分離法<sup>3)</sup>により核分裂生成核種などの副生成物からアメリカシウムフラクシオンを分離した。分離精製した試料はタンタル箔上に蒸発乾固させて $\alpha$ 線,  $\gamma$ 線測定を行った。 $^{242\text{m}}\text{Am}$ ,  $^{241}\text{Am}$ は $\alpha$ 線により,  $^{240}\text{Am}$ ,  $^{239}\text{Am}$ は $\gamma$ 線により定量し反応断面積を得た。

## [結果と考察]

得られた $^{238}\text{U}(^7\text{Li}, \text{xn})^{245-x}\text{Am}$ および $^{238}\text{U}(^6\text{Li}, \text{xn})^{244-x}\text{Am}$ 反応の励起関数をFig.1

に示す。  $^{238}\text{U}(^7\text{Li}, xn)^{245-x}\text{Am}$ 反応における  $x=3$ チャンネルでは $^{242\text{m}}\text{Am}$ のみが測定可能であるため $^{242\text{m}}\text{Am}$ のみの反応断面積を示した。この実験値を再現するように統計モデル計算プログラムALICE code<sup>4)</sup>のパラメータを調節し実験値を再現するように試みた。得られたパラメータを用いて $^{235}\text{U}(^6\text{Li}, 5n)^{236}\text{Am}$ 反応による未知核種 $^{236}\text{Am}$ の生成断面積の見積りを行うとともに $^{237}\text{Np}(^6\text{Li}, 6n)^{237}\text{Cm}$ や $^{239}\text{Pu}(^6\text{Li}, 4n)^{241}\text{Bk}$ などの未知核種の生成断面積の推定を行った。

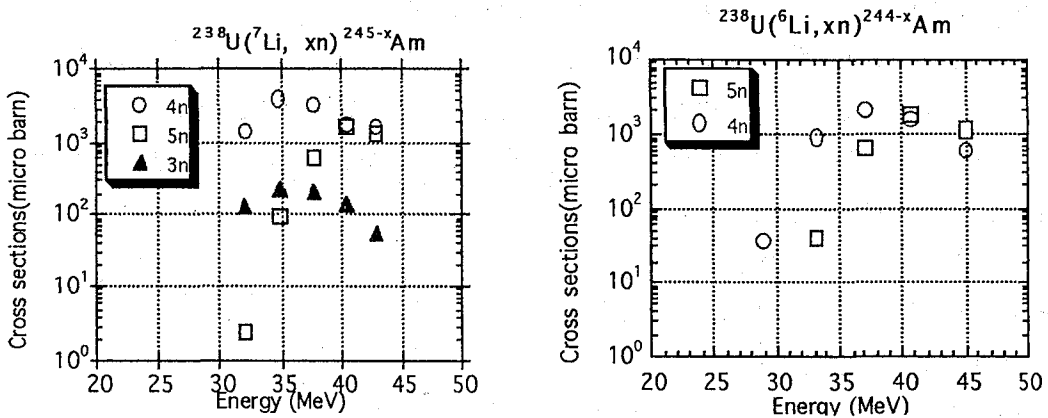


Fig.1. Excitation functions for Am isotopes produced in bombardments of  $^{238}\text{U}$  with  $^7\text{Li}$  (left) and  $^{238}\text{U}$  with  $^6\text{Li}$ (right).

## References

- 1) 初川ら, 第38回放射化学討論会講演要旨集 (静岡) (1994) P31.
- 2) K. Hata and H. Baba, JAERI-M 88-184(1988).
- 3) S. Usuda, J. Radioanal. Nucl. Chem. , 111(2), 477 (1987).
- 4) M. Blann and H. K. Vonach, Phys. Rev. C28 1475 (1983).

## Study of the excitation functions of $^{238}\text{U}(^7,^6\text{Li}, xn)^{245,244-x}\text{Am}$ reactions

Yuichi HATSUKAWA, Kentaro HATA, Kazuaki TSUKADA, Nobuo SHINOHARA, Yasuji OURA, Yuichiro NAGAME, Ichiro NISHINAKA, Shin-ichi ICHIKAWA, Department of Radioisotopes, Japan Atomic Energy Research Institute

As part of our study of searching new isotopes in the actinide region, uranium targets were irradiated with a lithium beam at the JAERI tandem. Unknown isotope,  $^{236}\text{Am}$  is expected to be found by bombardments of uranium targets with the lithium beam. To obtain the synthesis conditions of neutron deficient actinide isotopes, excitation functions of  $^{238}\text{U}(^7\text{Li}, xn)^{245-x}\text{Am}$  and  $^{238}\text{U}(^6\text{Li}, xn)^{244-x}\text{Am}$  reactions were measured. The results were compared with the calculation of the ALICE code.

(原研)○大浦泰嗣, 塚田和明, 西中一朗, 初川雄一, 篠原伸夫,  
市川進一, 畑健太郎, 永目諭一郎

**序** 中性子欠損アクチノイド核種は主たる壊変様式が軌道電子捕獲(EC)のため放射線測定の大困難さから未発見の核種が多数残されている。また, あるアクチノイド核種には delayed fission という特異な壊変過程が存在する。この過程は $\beta$ 壊変やEC壊変により娘核種の励起状態に壊変し, その後核分裂を起こす様式である。

Amの中性子欠損核種にはEC-delayed fissionにより壊変する核種が多く, 未知核種 $^{236}\text{Am}$ も同様と考えられる。この $^{236}\text{Am}$ は主としてECにより半減期31.2分で壊変すると予想されている<sup>1)</sup>。昨年は $^{235}\text{U}(^6\text{Li}, 5n)$ 反応による生成を試み, Amをイオン交換法により化学分離後,  $^{236}\text{Am}$ から直接放出される $\alpha$ 線及びX線の測定を行った。有為な結果は得られず, その半減期は20分以下であると推察された<sup>2)</sup>。今回は同様な反応で生成を行った後, Amを溶媒抽出法によりPuフラクションから迅速化学分離し, 娘核種である $^{236}\text{Pu}(T_{1/2}=2.85\text{ y})$ の生成に伴う $\alpha$ 線を検出する間接的な同定を試みた(Fig.1 参照)。

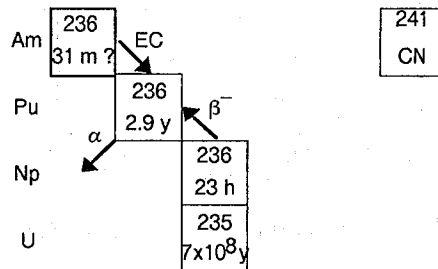


Fig.1. A section of the chart of nuclides. CN: compound nucleus.

**実験** ウランターゲットは同位体純度89.8%の $^{235}\text{U}$ をAl箔(厚さ10  $\mu\text{m}$ )上に電着して作成し, 約 $2.5\text{ mg}^{235}\text{U}/\text{cm}^2$ のターゲットを2枚重ねて使用した。照射は原研タンデム加速器から46 MeVに加速された $^6\text{Li}$ ビームで60分間行った。ビーム電流は約40 - 65 pAであった。

照射後ただちにウランターゲットからAmをFig.2に示した溶媒抽出法で化学分離した。その際, 化学収率トレーサーとして $^{243}\text{Am}$ , Puとの分離確認のため $^{242}\text{Pu}$ を加えた。分離時間は約10分で, 化学収率は60 - 90%であった。またPuの水層(aq.2)への混入率は約0.5%以下であった。

このaq.2に化学収率トレーサーとして $^{239}\text{Pu}$ と $^{241}\text{Am}$ を加え, 約1ヶ月後PuとAmを陰イオン交換分離した。また, 有機層中のPuも定量した。PuとAmはTa板に電着後, 表面障壁型半導体検出器による $\alpha$ 線スペクトロメトリーを行った。Puの化学収率は5~10%で



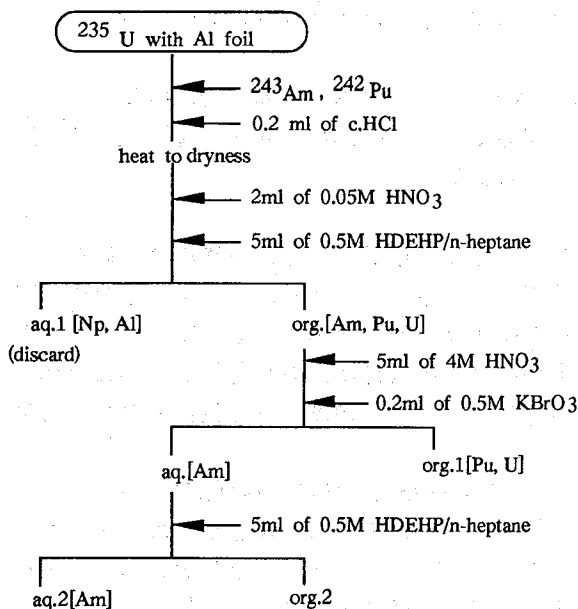


Fig.2. Chemical separation procedure for Am.

あった。

**結果** 照射は4回(Run1~4)行い、半減期を推定するために照射終了時からAmを溶媒抽出するまでの経過時間Tを各Runでかえた。すべてのRunにおいて約3週間の測定で $^{236}\text{Pu}$ と同じエネルギーを持つ $\alpha$ 線が数カウント検出された。また、有機層(org.1+org.2)中の $^{236}\text{Pu}$ 量は経過時間Tとともに増加していた(0.07 - 0.22Bq)。これは、 $^{236}\text{Am}$ の壊変により経過時間Tのあいだに $^{236}\text{Pu}$ が蓄積したものと考えられるが、まだ有機層に混入した $^{236}\text{Am}$ 自身や $^{236}\text{Np}$ からの寄与の見積もりが十

分ではない。検出器のバックグラウンドの測定や、aq.2からのPuの化学収率が向上するようにさらに実験を継続中であり、講演ではこの結果についても報告する。

#### 参考文献

- (1) T.Tachibana et al., *Prog. Theor. Phys.*, 84, 641(1990).
- (2) 初川他, 第38回放射化学討論会講演予稿集, p.31, (1994).

#### SEARCH FOR $^{236}\text{Am}$ (2).

Yasuji OURA, Kazuaki TSUKADA, Ichiro NISHINAKA, Yuichi HATSUKAWA,  
Nobuo SHINOHARA, Shin-ichi ICHIKAWA, Kentaro HATA, and Yuichiro NAGAME.  
*Department of Radioisotopes, Japan Atomic Energy Research Institute.*

Search for an unknown nucleus  $^{236}\text{Am}$  produced via the  $^{235}\text{U}(^6\text{Li}, 5n)$  reaction was carried out by observing  $\alpha$ -rays from  $^{236}\text{Pu}$  which is a daughter nucleus of  $^{236}\text{Am}$ . Further experiments are going to be performed to get a reliable evidence for the existence of  $^{236}\text{Am}$ . This result will be discussed.

(名大理<sup>1</sup>, 阪大理<sup>2</sup>, 愛知医大<sup>3</sup>, 理研<sup>4</sup>)○篠原 厚<sup>1</sup>, 桐生繁利<sup>1</sup>,  
向 和彦<sup>2</sup>, 室山俊浩<sup>1</sup>, 倉知淳史<sup>1</sup>, 小島貞男<sup>3</sup>, 斎藤 直<sup>2</sup>, 横山明彦<sup>2</sup>,  
大久保嘉高<sup>4</sup>, 古川路明<sup>1</sup>, 安部文敏<sup>4</sup>

【はじめに】 重核の重イオン誘起核反応では、種々の核反応に加え多様な核分裂が起こる。その核分裂の性質や他の反応との競合過程は、反応時におけるエネルギー分散や時間情報、及び運動量・角運動量移行などのついて有用な情報を含んでいる。特に、中間エネルギー領域においては、核分裂は主に不完全核融合や核破砕反応の残留核が fissioning nucleus と考えられ、その核分裂過程を調べることは、この領域の反応機構の変化を研究する上で重要である。

我々はこれまで、Auと<sup>14</sup>N及び<sup>40</sup>Arの中間エネルギー領域における核反応生成物を、いわゆる thick target-thick catcher 法により調べ、反跳飛程分布や質量分布のエネルギー依存性から核破砕反応との競合過程を議論してきた。<sup>1)</sup> さらに最近、核分裂起源の生成物の同定や核分裂自身の性質、及び競合過程をより詳しく調べるために、同様の系の反跳生成物の角度分布を測定している。前回の討論会でその結果を報告したが<sup>2)</sup>、今回、さらに実験系を増やしたので、新たな結果を報告するとともに、中間エネルギー領域における核分裂のビーム依存性を議論する。

【実験】 照射実験は理化学研究所リングサイクロトロンE3bビームラインで行った。落送球照射用チェンバー内に、マイラ箔製キャッチャーを内面に貼った円筒状の亚克力製チェンバーを設置し、角度分布測定を行った。<sup>2)</sup> ターゲットはスパッタリングにより作成した約300 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>厚の金箔で、ビーム軸に対し27.3°に置いた。照射実験は前回報告分 [<sup>40</sup>Ar(38MeV/u, 95MeV/u), <sup>14</sup>N(135MeV/u)]に加え、同様の条件で<sup>14</sup>N-70MeV/uと35MeV/uビームについて行った。反跳された生成物の角度分布は、キャッチャー箔をビーム軸について同心円状に、散乱角方向に8分割して、非破壊 $\gamma$ 線測定により求めた。

【結果と考察】 データはまだ現在解析中の物もあるが、主な $\gamma$ 線について解析した結果、25~50核種について角度分布のデータが得られた。<sup>14</sup>N(135MeV/u)と<sup>40</sup>Ar(95MeV/u)の核分裂片部分と思われる核種の角度分布の例をFig.1に示す。次に、同じ系でこれまでにthick target-thick catcher 法で得られている平均投射運動量移行量( $P_{\parallel}$ )を使って実験室系-重心系(Moving frame)への変換をおこない、核分裂生成物の90°対称性やそのズレのビーム依存性を調べた。Fig.2に Fissioning nucleus を単一と仮定し、<sup>14</sup>N(135MeV/u)については Moving frame の運動量を $P_{MF}=1.3\text{GeV}/c$ 、<sup>40</sup>Ar(95MeV/u)については $P_{MF}=1.6\text{GeV}/c$ とした場合の変換結果の例を示す。この結果はまだまだ解析(特に Moving frame への変換)に検討の余地がある予備的なものであるが、ある程度90°対称性がみられる。今後、解析法をより検討し、全系について分布を得た上で、角度分布のビーム依存性を考察したい。

[Reference]

- 1) 倉知ら, 第37回放射化学討論会, 1A12 (1993).
- 2) 篠原ら, 第38回放射化学討論会, 2P02 (1994).

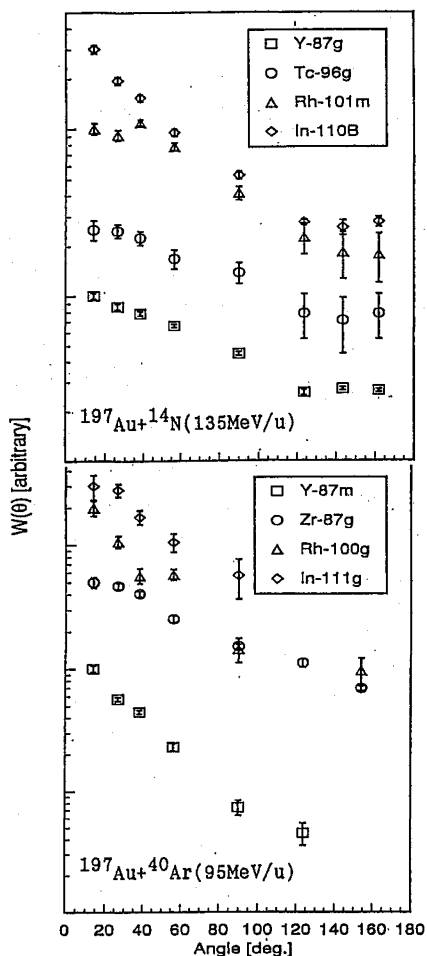


Fig. 1. Angular distributions of some recoil products in the fission region.

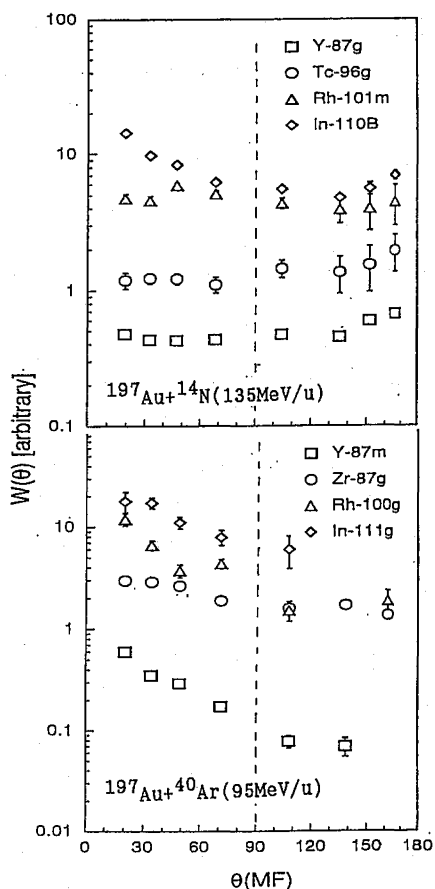


Fig. 2. Moving-frame angular distributions transformed on the basis of the momentum transfer deduced from the mean recoil ranges.

#### ANGULAR DISTRIBUTION OF FISSION FRAGMENTS IN THE HEAVY-ION REACTION OF GOULD IN THE INTERMEDIATE ENERGY RANGE

Atsushi SHINOHARA<sup>1</sup>, Shigetoshi KIRYU<sup>1</sup>, Kazuhiko MUKAI<sup>2</sup>, Toshiharu MUROYAMA<sup>1</sup>, Junji KURACHI<sup>1</sup>, Sadao KOJIMA<sup>3</sup>, Tadashi SAITO<sup>2</sup>, Akihiko YOKOYAMA<sup>2</sup>, Yoshitaka OHKUBO<sup>4</sup>, Michiaki FURUKAWA<sup>1</sup>, and Fumitoshi AMBE<sup>4</sup>

Fac. of Science, Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Fac. of Science, Osaka Univ.<sup>2</sup>, Rad. Res. Center, Aichi Medical Univ.<sup>3</sup>, and RIKEN<sup>4</sup>

Angular distributions of the recoil products were measured for the  $^{197}\text{Au}+^{14}\text{N}(35,70,135\text{MeV/u})$  and  $^{197}\text{Au}+^{40}\text{Ar}(38,95\text{MeV/u})$  reaction systems by means of a radiochemical method. The moving-frame angular distributions were obtained for the fission product region by using the mean linear momentum transfer. The fission process in the intermediate-energy range will be discussed from the beam-energy dependency for the angular distribution.

(東大核研<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>、東大RIセ<sup>3</sup>、東北大工<sup>4</sup>)○柴田誠一<sup>1</sup>、柴田徳思<sup>1</sup>、今村峯雄<sup>1</sup>、上菟義朋<sup>2</sup>、野川憲夫<sup>3</sup>、  
馬場 護<sup>4</sup>、岩崎 信<sup>4</sup>、松山成男<sup>4</sup>

【はじめに】 中性子放射化断面積の重要性は基礎科学ばかりでなく、加速器施設等における放射線安全管理の面からも近年ますます増大している。我々は東京大学原子核研究所のFMサイクロトロン解体の際に、残留放射性核種のうち $^{55}\text{Fe}$ 、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{63}\text{Ni}$ の測定を行った[1]。その結果、 $^{63}\text{Cu}(n, p)$ 反応により生成する $^{63}\text{Ni}$ は特に速中性子スペクトルの評価に有効であることがわかった。しかし、 $^{63}\text{Ni}$ は半減期100年で、しかも低エネルギー $\beta$ 線(最大エネルギー 66 keV)のみを放出する核種であることから、測定が $\gamma$ 線放出核に比べて困難なため、スペクトル評価に基礎データとして不可欠な $^{63}\text{Cu}(n, p)^{63}\text{Ni}$ 反応断面積の測定もこれまでほとんどなされていないのが現状である。そこで、我々は $^{63}\text{Ni}$ による速中性子スペクトルの定量的評価法を確立するために、 $E_n < 15\text{MeV}$ の領域での励起関数の測定実験を開始した。この結果は広島、長崎の原爆の速中性子スペクトルの評価にも適用する予定である[2]。

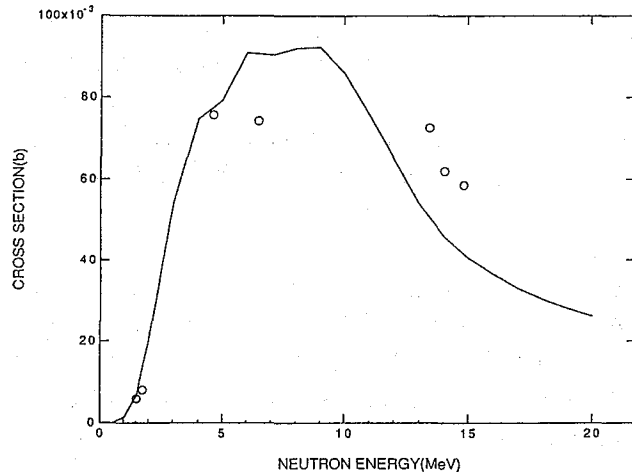
【実験】 照射実験は東北大学工学部の高速中性子実験室のダイナミトロンからの陽子・重陽子ビームを、チタンに吸蔵した重水素・三重水素ターゲットに照射して生成した中性子を用いて行った。(中性子エネルギー $\sim 15\text{MeV}$ では $T(d, n)$ 反応、 $\sim 6.5\text{MeV}$ では $D(d, n)$ 、 $\sim 1.5\text{MeV}$ では $T(p, n)$ を用いた。)銅ターゲットは1cm角で厚さ1mmのものを3枚重ね、中性子ビームに対し0、60-90、120-150度の三方向に置いて照射した。中性子強度は $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$ 反応によりモニターした。照射時間は総中性子量が $\sim 10^{12}\text{n/cm}^2$ になるように調整した。照射後、銅ターゲットをニッケルキャリアーを加えて硝酸に溶解し、陰イオン交換、溶媒抽出によりニッケルを化学分離した。 $\beta$ 線の測定は東京大学アイソトープ総合センターの液体シンチレーションカウンターにより行った。

【結果・考察】 これまでに得られた予備的結果を計算値(JENDL-3)[3]とともにFig.1に示す。図から、励起関数の形は計算値とほぼ同様の傾向を示すが、我々の結果は高エネルギー側へシフトしていることがわかる。一方、昨年の核データの国際会議で報告された $^{63}\text{Cu}(n, p)$ の断面積の結果[4]は、我々の結果とほぼ一致している。そこで、データの信頼性をチェックするために、中性子エネルギー $\sim 5\text{MeV}$ での照射を再度行った。今回用いたターゲットは、銅の中空の球(内径6cmで厚さ3mm)をビーム軸に対し、0度( $E_n \sim 5\text{MeV}$ )から150度( $\sim 1.8\text{MeV}$ )まで15度おきに分割したものである。この方法により中性子エネルギー $\sim 1.8\text{MeV}$ から $\sim 5\text{MeV}$ まで連続的に断面積を求めることができる。照射後の化学分離、 $^{63}\text{Ni}$ の測定はほぼ終了し、現在フラックスモニターとして用いたニッケル中の $^{58}\text{Co}$ の測定を行っている。討論会では、この結果を含めて $^{63}\text{Cu}(n, p)^{63}\text{Ni}$ 反応の励起関数について報告する。

また、この実験とのクロスチェックのために $^{252}\text{Cf}$ の自発核分裂中性子を銅ターゲットに照射し、生成した $^{63}\text{Ni}$ の測定も行った。この核分裂中性子に対して得られた平均の断面積の結果も合わせて報告する。

Fig. 1. Preliminary result of the excitation function for the  $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ .

(○): this work;  
 (—): JENDL-3.



#### References

- [1] S. Shibata et al., INS Ann. Rep. (1993) p101.
- [2] T. Shibata et al., J. Phys. Soc. Jpn., **63** (1991) 3546.
- [3] K. Shibata et al., "Japanese Evaluated Nucl. Data Library, Version-3, (JENDLE-3)," JAERI 1319 (1990).
- [4] C. Tsabaris et al., Proc. of Int. Conf. on Nucl. Data for Sci. and Tech. (1994) p282.

#### MEASUREMENT OF THE EXCITATION FUNCTION FOR THE $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$

Seiichi SHIBATA, Tokushi SHIBATA, Mineo IMAMURA, Institute for Nuclear Study, University of Tokyo

Yoshitomo UWAMINO, Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Norio NOGAWA, Radioisotope Centre, University of Tokyo

Mamoru BABA, Shin IWASAKI, Shigeo MATSUYAMA, Faculty of Engineering, Tohoku University

The importance of neutron activation cross sections is of rapid increase from the view point of radiation safety as well as basic science. In the disassembling of the INS FM cyclotron, we measured the residual radioactivities of  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$  and  $^{63}\text{Ni}$  induced by secondary neutrons in the accelerator materials. Among these nuclides, the  $^{63}\text{Ni}$  produced by  $^{63}\text{Cu}(n,p)$  reaction provides a unique method to estimate fast neutron spectrum. We have, therefore, started to determine the excitation function for the  $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$ . Irradiations were performed at the Fast Neutron Laboratory (FNL) of Tohoku University using the neutrons produced by the T(d,n) reaction at  $E_n \sim 15$  MeV, D(d,n) at  $\sim 6.5$  MeV and T(p,n) at  $\sim 1.5$  MeV. The nickel was chemically separated by anion-exchange and solvent extraction. The  $^{63}\text{Ni}$  was measured by liquid scintillation method. The data analysis is now underway. The obtained result will be applied to estimate the neutron-energy spectra from the atomic bombs at Hiroshima and Nagasaki.

# 1A15

## K, Ca(p,x)<sup>36</sup>Cl反応断面積の測定

—過去40万年の太陽宇宙線の強度とエネルギースペクトル—

(東大核研、UC Berkeley<sup>1</sup>、LANL<sup>2</sup>)

○今村峯雄、柴田誠一、西泉邦彦<sup>1</sup>、Robert Reedy<sup>2</sup>

### 1. はじめに

太陽フレア粒子(太陽宇宙線)として知られる高エネルギー荷電粒子は太陽活動の活発化とともに増加し、その長期的な変動については大きな関心が持たれてきた。この太陽宇宙線の90%以上を占める陽子と月表面物質との核反応によって生ずる長半減期核種を測定することによって、粒子束・スペクトルの時間変動についての情報が得られている<sup>1)</sup>。<sup>36</sup>Cl(3.1x10<sup>5</sup>y)はその寿命に相当する過去約40万年の積分の粒子束・スペクトルを与える。Nishiizumi et al.<sup>2)</sup>は月岩石表面における<sup>36</sup>Clの深度分布を初めて測定したが、岩石の主ターゲット元素であるカルシウム・カリウムからの<sup>36</sup>Cl生成断面積の測定データが得られていなかったために、計算からの推定断面積に基づいて粒子束・スペクトルを計算した。この推定断面積に基づくたとえば<sup>26</sup>Al(7.2x10<sup>5</sup>y)で得られる過去100万年の陽子強度とは非常に異なることになる。そこで陽子によるカルシウム・カリウムからの<sup>36</sup>Cl(3.1x10<sup>5</sup>y)の生成断面積の測定を行ないその解釈を明確にするため表記の実験を行った。

### 2. 実験

スタック状にしたnat.KNO<sub>3</sub>、nat.CaCO<sub>3</sub>、<sup>39</sup>KNO<sub>3</sub>、<sup>40</sup>CaCO<sub>3</sub>ターゲット(計4種類)を各々35、40MeV陽子(0.1μA)でそれぞれ10分間照射した。照射は核研SFサイクロトロン2A-1ボンバードコースで行った。各ターゲットは15mmφベレット状で厚みは30-50mg/cm<sup>2</sup>。アルミニウム板または箔の間にはさむことによって陽子を減速し、15-40MeVの照射エネルギーを得た。照射試料は希硝酸に溶解し約3mgのCl carrierを加えAgClとして沈殿させた。生成した<sup>36</sup>Cl(10<sup>6</sup>-10<sup>9</sup>atoms)の測定はLawrence Livermore National Lab.の加速器質量分析システムで<sup>36</sup>Cl/Cl比を測定することにより求めた。

陽子照射におけるビーム量は電流の積分値を測定し、<sup>27</sup>Al(p,x)<sup>22</sup>Naモニター反応によってチェックした。電流モニター用のAl箔(100μm x 2)はターゲット・スタックの中央にセットし、照射後<sup>22</sup>Naの511keV消滅γ線および1275keVγ線をGe検出器で測定して、<sup>22</sup>Na生成の絶対値に基づいてビーム強度を算定した。<sup>27</sup>Al(p,x)<sup>22</sup>Na反応断面積の絶対値はSteyn et al.(1990)を採用した<sup>3)</sup>。電流値からのビーム強度とAlモニターから得たビーム強度は35MeV照射ではいずれも誤差(3%)の範囲内で一致したが、40MeV照射ではAlモニターからの値が6%systematicに大きい傾向を示した。データの解析には電流値とAlモニター両者の平均値を用いた。

### 3. 結果および考察

Ca(p,x)<sup>36</sup>ClおよびK(p,x)<sup>36</sup>Clの測定結果をFig.1とFig.2に示す。natural targetについてはelemental cross sectionで示している。nat.Ca(p,x)<sup>36</sup>Clについては最近スイスのPaul Sherrer Institutのグループが46MeV以上のエネルギーにおける結果を出している所以他们の測定値も一部示した。両者をつなげて比較するとPSIグループのデータは46MeVのデータが高過ぎることを示唆する。彼らは、厚いスタック状ターゲットを用いて照射しているので二次中性子の影響が現れた可能性が高い。

本研究でのK(p,x)<sup>36</sup>Cl測定においては<sup>39</sup>K(n,α)<sup>36</sup>Cl反応による二次中性子の影響が見られた。15MeVの試料では<sup>36</sup>Clはblank level(0.8x10<sup>-14</sup>)よりかなり高い値(4x10<sup>-13</sup>)を示した。<sup>39</sup>K(n,α)<sup>36</sup>Cl反応はしきいエネルギーが低く6-8MeVに160mbという断面積の極大を持つので、スタック中で生成した特に低エネルギー二次中性子が寄与したものと思われる。結果には二次中性子の寄与を、100%の誤差を付けて補正した値を示した。

関連する主な反応は、 $^{40}\text{Ca}(p,^3\text{He}2p)$ 、 $^{40}\text{Ca}(p,4pn)$ 、 $^{42}\text{Ca}(p,^3\alpha 2pn)$ 、 $^{43}\text{Ca}(p,2\alpha)$ 、 $^{44}\text{Ca}(p,2\alpha n)$ 、 $^{39}\text{K}(p,3pn)$ 、 $^{41}\text{K}(p,\alpha pn)$ であり、その-Q値は、各々27.54、35.26、26.79、6.43、17.56、26.93、16.52 MeVである。Fig.1、2からはある程度それぞれの反応の寄与が読み取れる。

序論で述べたように、太陽フレア粒子と月表面物質との核反応によってさまざまな核種が生成される。 $^{36}\text{Cl}$ はおもにK、Caをターゲットとして生成する。フレア粒子のエネルギースペクトルは

$$dJ/dR = J_0 \exp(-R/R_0)$$

$$R = pc/ze = (E^2 + 2m_0c^2 \cdot E)^{1/2}$$

で近似することができる。フレア粒子は表面に等方的に入射するとして、深さ方向に対するenergy lossによるスペクトル変化を見積り、核反応断面積のデータを用いて生成 $^{36}\text{Cl}$ の深さ分布を計算できる。月岩石の $^{36}\text{Cl}$ 測定データ<sup>2,5)</sup>との比較から、逆にエネルギースペクトルを推定できる。その結果過去40万年間における太陽フレアスペクトルは、スペクトルパラメーター $R_0$ を指標としてして75MV、また10MeV以上の粒子束強度として80 - 100 $\text{p/cm}^2/\text{s}(4\pi)$ が得られた。これは $^{26}\text{Al}(7.2 \times 10^5 \text{y})$ で得られる過去100万年のスペクトルとほぼ同じ結果である。

参考文献 (1) Reedy,R.C. et al., Ann. Rev. Nucl.Part. Sci.33(1983)505. (2) Nishiizumi,K. et al.,Lunar Planet. Sci.XXII (1991)979. (3) Steyn, G.F. et al., Appl. Radiat. Isot. 41(1990)315. (4) Shiekell,Th. et al., PSI Annual Report (1994).(5) Nishiizumi,K. et al.,Lunar Planet. Sci.XXVI(1991)1055.

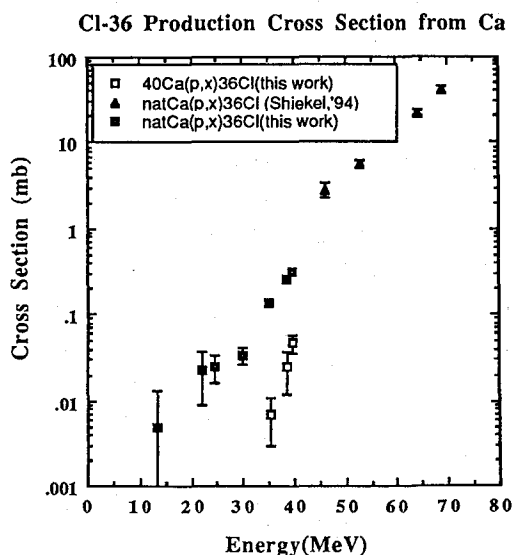


Fig.1 Experimental cross sections for the  $\text{Ca}(n,x)^{36}\text{Cl}$  reaction

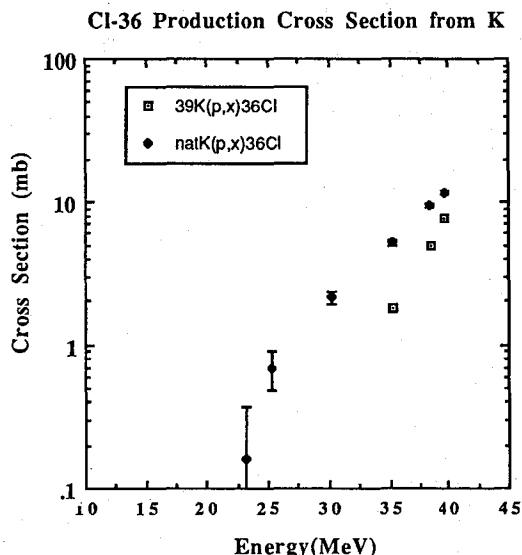


Fig.2 Experimental cross sections for the  $\text{K}(n,x)^{36}\text{Cl}$  reaction

### MEASUREMENTS OF THE $^{36}\text{Cl}$ PRODUCTION CROSS SECTIONS FROM K, Ca -IMPLICATION TO THE SOLAR-COSMIC-RAY INTENSITY IN THE PAST 400 Ky -

Mineo IMAMURA, Sei-ichi SHIBATA, Kunihiko NISHIIZUMI<sup>1</sup>, Robert REEDY<sup>2</sup>

Inst.for Nuclear Study, Univ. of Tokyo; UC Berkeley<sup>1</sup>; Los Alamos National Laboratory<sup>2</sup>

Production cross sections have been measured for the  $\text{nat.K}(p,x)^{36}\text{Cl}$ ,  $^{39}\text{K}(p,x)^{36}\text{Cl}$ ,  $\text{nat.Ca}(p,x)^{36}\text{Cl}$  and  $^{40}\text{Ca}(p,x)^{36}\text{Cl}$  reactions below 40 MeV. Implications to the past solar-cosmic-ray intensity are discussed by comparison of calculated and observed depth profiles of  $^{36}\text{Cl}$  in the lunar surface rocks

## [序 論]

生体微量元素は、様々な病態を反映する指標となり、ある種の疾患においては、診断の大きな情報源となっている。マルチトレーサー法は生体微量元素の研究に極めて有益であり、すでに内外の専門学会においてその有益性の高い評価を受けた。我々は、様々な疾患モデル動物を使用して、その代謝過程や微量元素間の相互作用などを生理学的、生化学的手法によって解明してきた。本報では、正常<sup>1)</sup>、Zn欠乏症<sup>1-2)</sup>、糖尿病<sup>3)</sup>などのモデル動物における微量元素の挙動とその生理学的、生化学的役割について概説する。さらに、生体に応用するマルチトレーサー法の研究における今後の展開やその限界、問題点などについても議論する。

## [実 験]

各種のモデル動物を作成し、これらに化学分離して調製したマルチトレーサー溶液を投与し、一定日後に各種臓器を摘出した。この後、試料の $\gamma$ 線スペクトルを測定した。また、代謝実験の結果から、特徴的挙動を示す元素の生理生化学的性質を検討するため、電気生理学的、生化学的測定を行った。

## [結果および考察]

(1) 亜鉛欠乏症ラットにおける各種元素の生体内挙動<sup>1-2)</sup>

金をターゲットとして製造したマルチトレーサー溶液のうち、本実験により定量できた核種は22元素であった(Be, Sc, V, Mn, Co, Zn, As, Rb, Sr, Y, Ce, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu, Hf, W, Re, Ir, Pt)。本実験の中で注目すべき結果は、亜鉛欠乏症ラットのPtとIrの挙動である。亜鉛欠乏症ラットにおいては、骨格筋、皮膚、血しょうなどの臓器におけるIrの取り込みが正常ラットより2-3倍に増加し、これに対してPtは、ほとんど取り込みが変化しなかった。この結果は、血しょうの生化学実験の結果をあわせて考えると、PtとIrの結合する蛋白質が異なっており、Irの結合する蛋白質は、Znの欠乏によって、その結合活性が上昇することが示唆された。また、Irはメタロチオネインの誘導能がPtに比較して約15倍程度大きいことがわかった。一方、希土類元素は個々の臓器に特有の分布を示し、肝臓、腎臓などの臓器ではCaのイオン半径に近い軽希土類元素のCe, Euなどの元素の取り込みが大きく、イオン半径の増大に依存した取り込み量の増加が見られた。しかし、重希土類元素であるY, Tm, Yb, Luなどの取り込みは、イオン半径依存性が見られず、取り込み量も小さいことがわかった。肝臓培養細胞の電気生理学および生化学実験の結果とあわせて考えるとL型CaチャネルはLa, Ce, Euイオンを容易に通過させることができ、重希土類はほとんど通過できず、また、細胞内で軽希土類元素はCa-ATPaseに対する結合能が大きく、このタンパク質を介して小胞体に蓄積することがわかった。一方、骨における希土類元素の取り込みは、重希土類元素の取り込みが大きく、軽希土類元素の取り込みが小さかった。骨では、共有結合性の大きい重希土類のほうが、吸着しやすいことを示唆した。

(2) 糖尿病モデルマウスにおける希土類元素の生体内動態<sup>3)</sup>

高血糖状態におけるマウス体内の希土類元素の挙動を調べ、糖尿病における微量元



素の挙動から考察した恒常性の変化について調べた。投与後3時間の糖尿病マウスは、血中に投与したすべての元素が検出され、肝臓においては、Ceの取り込みが極めて大きく、Eu, Gdなどの軽希土類の蓄積が顕著である。それに対してYとYb, Luなどの重希土類元素の取り込みは、ほとんど同じ値で、Ceの1/5、EuとGdの1/3であった。正常マウスの場合、糖尿病マウスと類似の挙動であるが、取り込み量は全体的に約1/2程度であった。この結果は、糖尿病マウスの血清トリグリセライド量が正常マウスより高く、肝臓切片の病理学的観察から脂肪肝であることを併せて考えると、脂肪組織への蓄積の増大が原因と考えられる。これに対して糖尿病マウスの腎臓は各々の元素の取り込みに元素特異性はなく、ほとんど同じ取り込みであった。しかし、正常マウスの腎臓では、肝臓と同様に軽希土類と重希土類の取り込みの違いが顕著に見られた。これらの結果から、糖尿病モデルマウスにおいては、脂肪組織が正常マウスに比較して多く、その結果軽希土類の元素の蓄積性が肝臓、筋肉などで増大し、腎糸球体におけるイオン選択性低下が見られることがわかった。

### (3) 生物応用のマルチトレーサーの意義と限界

マルチトレーサー法は、多元素同時解析ゆえ、情報量の多さは特記すべきものであり、最小限の動物個体数で再現性の高い実験結果を完全同一条件で同時に得られるという、画期的手法であることは言うまでもない。しかしながら、このマルチトレーサー法の適応により得られる情報は、余りにも多く、ともすればデータの羅列、タレ流し状態、単なる”宝の持腐れ”ともなりかねない。すなわち、研究担当者の生物学的素養にかなり依存し、本法のみではなく、生化学的、生理学的研究の裏打ちが不可欠であることは言うまでもない。分析手段としてのマルチトレーサー法が確立された今、もはや分析手段の詳細にこだわる時を終わり、今後、本法をもって生物無機化学分野に大きい寄与をしなければならない。これによってのみマルチトレーサー法の生物分野における存在意義が証明され、生物無機化学の将来に有益な生理学的および生化学的な基礎データを与えることは間違いない。

### [文 献]

- 1) Shuichi ENOMOTO et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., in press.
- 2) Shuichi ENOMOTO et al., in preparation.
- 3) Shuichi ENOMOTO et al., submitted to J. Bioinorganic Chem.

## Physiological and Biochemical Investigations of Biotrace Elements in Various Disease Model Animals

Shuichi ENOMOTO, Bin LIU, Haruka MAEDA, Shizuko AMBE, and Fumitoshi AMBE

The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Biotrace elements can be an index reflecting various kinds of diseases. In certain diseases, some elements become a reliable source of information for diagnosis. The multitracer technique, a tracer technique developed by us, can be used to analyze metabolism and behavior of different elements in the living bodies simultaneously. We proved that this method is a powerful tool to obtain information on the behavior of biotrace elements. In this article, we describe the usefulness of the multitracer technique in the studies of trace elements in living bodies and discuss its application to metabolic physiology in zinc deficiency and diabetes model animals.

# 1B02 医学・生物学へのマルチトレーサの利用：重金属とセレンの生体内相互作用について

(金沢大・医技短, 理研<sup>1</sup>) ○天野良平・大石茂雄・井表美樹・角永敦史・吉田幸世・榎本秀一<sup>1</sup>・安部文敏<sup>1</sup>

## 【緒言】

「重金属の解毒作用におけるセレンの役割」という課題を、マクロ量の金属およびセレンを投与したマウスとRIマルチトレーサを利用して研究している。重金属とセレンの生体内相互作用について分子レベルでの理解を目的としている。本報告では、<sup>109</sup>Cd RIトレーサ（微量Cd-carrierを含む）と理研開発RIマルチトレーサ（no-carrier-added）を単独あるいは混合して使用し、亜セレン酸イオン投与マウスにおける各トレーサの生体内挙動を検討した。マクロ量のセレンのCdに及ぼす作用、および両元素のマルチトレーサへの影響について検討した。

## 【材料と方法】

1. 投与用マルチトレーサ溶液の調製：既に報告したように<sup>1</sup>、理研リングサイクロトロンで重イオン照射した銀ターゲットを、金沢大学RI総合センターで分離し調製した。銀ターゲットを硝酸に溶解したのち、塩酸を滴下し塩化銀沈殿を生成させ、沈殿ろ過し、ろ液にマルチトレーサを得た。投与用溶液にするため硝酸と塩酸を十分に除去したのち、生理食塩水を加えマルチトレーサをよく溶解し調製した。ターゲットの溶解から投与用マルチトレーサ溶液を得るまでの所要時間は約3時間であった。時間経過とともに利用できる核種は少なくなるが照射後60日程度でもトレーサ実験を行うことができる。本実験では照射後50日経過していたが、<sup>7</sup>Be, <sup>46</sup>Sc, <sup>54</sup>Mn, <sup>59</sup>Fe, <sup>57</sup>Co, <sup>58</sup>Co, <sup>65</sup>Zn, <sup>75</sup>Se, <sup>83</sup>Rb, <sup>88</sup>Y, <sup>88</sup>Zrの10元素のトレーサを利用できた。

2. マクロ量Se溶液、および<sup>109</sup>Cd RIトレーサ溶液：投与用マクロ量Se溶液は、和光純薬試薬一級の亜セレン酸ナトリウムNa<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>とNaClにより生理学的に等張であるような、Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>濃度で0.43mg/mlの溶液を調製した。使用した<sup>109</sup>Cd RIトレーサは、DuPont社製の塩化物形をした<sup>109</sup>Cdであり、比放射能が125MBq/mgであり微量であるがCdを含んでいる。使用に際しては、常に安定Cdの量（一匹あたりの投与量は0.74μgCd）を考慮した。

3. マウスへの投与実験：マウスはddY系の体重19-23gの雄のマウスを使用した。

(1) 9匹のマウスを使用し、3群3匹ずつ分け実験した。すなわちMT群(マルチトレーサ溶液を腹腔内投与した群)、MT+Cd群(マルチトレーサと<sup>109</sup>Cdトレーサの混合溶液を腹腔内投与した群)およびSe+MT+Cd群(マクロ量Se溶液0.2ml/匹を腹腔内投与し、1時間後マルチトレーサと<sup>109</sup>Cdトレーサの混合溶液0.2ml/匹を腹腔内投与した群)の3群のマウスを投与48時間後に解剖し、血液、心筋、肝臓、腎臓、骨格筋への取込率（各組織の単位重量あたりに取り込まれる放射能の、投与放射能に対する百分率）を求め比較評価を行った。マクロ量のSeが及ぼすCdの挙動への、あるいはマルチトレーサの挙動への影響についての実験的知見を得た。

(2) 肝臓、腎臓の細胞分画の可溶性分画について、ゲルろ過によるクロマトグラフィーを適用し、Se、Cdおよびマルチトレーサのchemical speciationの実験的な知見を得ようとした。

## 【結果および考察】

肝臓、腎臓における各種トレーサの取込率について、結果をFig.1(a)および(b)に示した。マルチトレーサ技術により、各種トレーサは同時に追跡されることになるため、個体差・試料差

などでこれまで比較が困難であった点が議論できるようになった。具体的に次のことが明らかになった。(1) MT群での取込率は既に報告した正常マウスのマルチトレーサ取込実験の結果<sup>1)</sup>とよく一致している。(2) 3群を比較するとCdの腎臓中での挙動に顕著な違いが示され、他のトレーサの挙動には有為な差がなかった。生体内で微量のSeとCdが相互作用していることが示唆される。ただしSeの取込率はSe+MT+Cd群において希釈効果により減少していた。(3) 微量の担体Cdが投与された群では、肝臓でのZnの取込率が高くなるようである。別報<sup>2)</sup>で述べたCd(本報では極めて微量であるが)によるメタロチオネインの生成の影響と考えられる。

「カドミウムの毒性軽減におけるセレンの働き」の知見を得るようさらに検討中である。

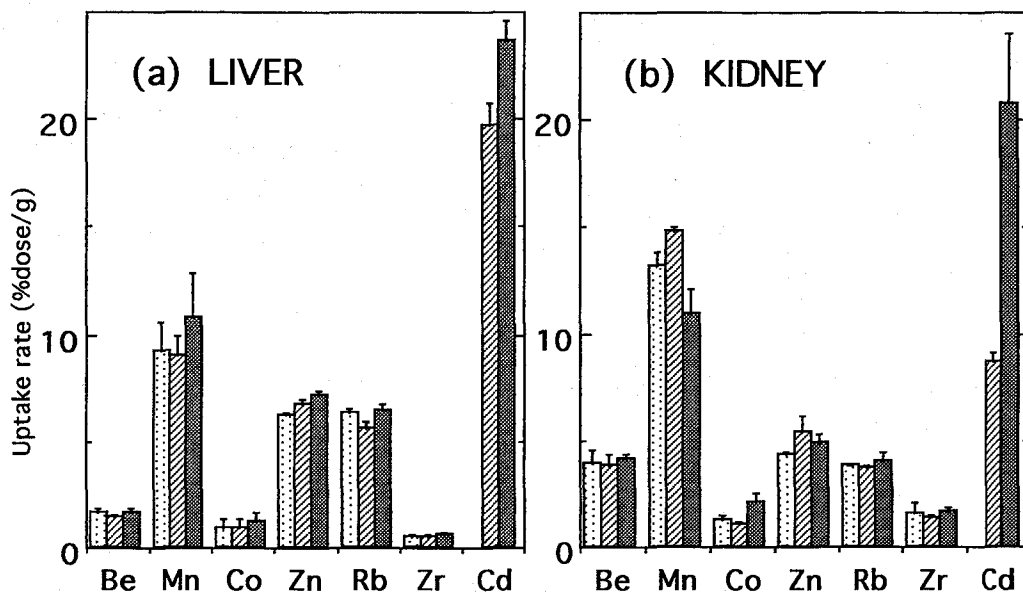


Fig. 1. Tissue uptake rates of Be, Mn, Co, Zn, Rb, Zr and Cd in liver(a) and kidney(b) of three different treated mice.

□: MT group; ▨: MT+Cd group; ■: Se+MT+Cd group.

【参考】 1). 日本化学会第69春季年会, 3B239, 立命館大学(京都), 1995, 2). 第7回金属の関与する生体関連反応シンポジウム, 2-12, 静岡大学(浜松), 1995; 4th COMTOX symposium on Toxicology and Clinical Chemistry of Metals, Vancouver(Canada), 10-13 July 1995

#### UTILIZATION OF A RADIOACTIVE MULTITRACER IN MEDICINE AND BIOLOGY: ON THE *IN-VIVO* INTERACTION BETWEEN HEAVY METALS AND SELENIUM

Ryohei AMANO<sup>1</sup>, Shigeo OISHI<sup>1</sup>, Miki IHYOU<sup>1</sup>, Atsushi KAKUNAGA<sup>1</sup>, Satiyo YOSHIDA<sup>1</sup>, Shuichi ENOMOTO<sup>2</sup>, Fumitoshi AMBE<sup>2</sup>, <sup>1</sup>School of Allied Medical Sciences, Kanazawa University, and <sup>2</sup>The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Biodistribution of some trace elements and their *in-vivo* interactions in normal and Se-loaded mice were studied using a radioactive multitracer, which was developed at RIKEN, and <sup>109</sup>Cd radioisotope tracer. Uptake behaviors of these elements in liver and kidney were examined and compared with each other. Uptake rate of Cd in kidney of Se-loaded mice was much larger than that of normal mice. We discuss here the protective effect of selenium against Cd toxicity.

## 医学・生物学へのマルチトレーサの利用： 銅代謝異常LECラットにおける意義

(金沢大・医技短, 理研<sup>1</sup>) ○大石茂雄・天野良平・石本勝巳・  
成瀬美帆・安東 醇・榎本秀一・安部文敏<sup>1</sup>

### 【はじめに】

多数の元素の化学的・生物学的挙動を極微量で同一条件下同時追跡できる理研開発RIマルチトレーサは医学・生物学の研究のために有望なプローブである。我々はその可能性を追求している。本報では、銅を肝臓に異常に集積し、その代謝に異常をきたし、加齢とともに肝炎さらに肝癌が自然発症するという運命を持つLEC (Long-Evans Cinnamon) 系ラットに、マルチトレーサ法を適用した。特に肝炎発症 (通常4月齢) 前のLECラットにマルチトレーサを投与し、その組織取り込み率を検討した。マルチトレーサというプローブで肝炎発症前のLECラット中で起こっているかもしれない生物学的異常を捉えることを目標にしている。

### 【材料と方法】

1. 投与用マルチトレーサ溶液：前報<sup>1</sup>)と同様に、理研リングサイクロトロンで重イオン照射した銀ターゲットより放射化学分離調製した。本実験は照射後2週間程度経過していたので、トレーサとして追跡できうるものは、Sc, V, Mn, Co, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Ru, Rhの13元素のトレーサであった。

2. ラットへの投与実験：LECラットは日本チャールズ・リバーより購入し、金沢大学医学部動物実験施設により通常食にて1週間飼育した。投与実験において週齢の異なる3群のLECラットを使用した。各々は5週齢 (体重75~85g) 5匹、8週齢 (体重160~170g) 5匹、11週齢 (210~225g) 5匹であった。実験の手順は上で調製した投与用マルチトレーサ溶液をラットの右腹腔に注入し、48時間後に解剖、血清、胸筋、胸腺、肺、心筋、脾臓、膵臓、腎、肝臓、脳の試料をえ、生重量を計測した。次にこれらを凍結乾燥することで放射能計測用試料とした。計測は、 $\gamma$ 線スペクトルをGe半導体検出器を用いて測定した。

3. データの処理と評価の方法：週齢毎に体重の異なるラットを比較するために次のようなデータ処理と評価を行った。

(1)組織へのトレーサ取り込みの評価は、各組織の単位重量あたりに取り込まれる放射能の、投与放射能に対する百分率で求め、これを取り込み率 (%Dose/g)として表現する。前報<sup>1</sup>)も同様の方法によっている。

(2)各組織へのトレーサ取り込みを比較評価する場合、臓器の大きさが週齢により著しく異なるため、その補正を行う必要がある。本実験では(1)で求めた取り込み率に係数 (体重/150g) を乗じて、ラット体重150gに補正した取り込み率を求めた。

### 【結果と考察】

本報では、各組織へのマルチトレーサの取り込み率の結果について述べる。ここでは最も興味あると思われる肝臓の結果を例に示す。はじめに<sup>83</sup>Rbの取り込み率に注目する。Rb<sup>+</sup>はアルカリ金属イオンで生体内でK<sup>+</sup>に類似の挙動をとることが予想され、週齢に

よる差異は最も起こりにくいと考えられることから、これを基準に各元素の挙動を知ることは意義あることと考えられる。Fig.1にその結果を示した。誤差の範囲において5、8、11週齢の $^{83}\text{Rb}$ の挙動を一定と考えることができる。

次に肝臓における各種トレーサの取り込み挙動においてFig.2で示す。マルチトレーサの中に混在するRbとSc, V, Zn, Seのトレーサの取り込み率の比で示した。マルチトレーサ実験においては、これらトレーサは同時追跡されているため、これまで比較が困難であった点が議論できるようになった。(1)V, Seは週齢によらずほぼ一定の傾向であった。(2)Znは5週齢から8週齢で増加するものの、その後はほぼ一定であった。(3)Scは週齢を追うごとに減少し、11週齢では5週齢に比して有意に減少した。

他の組織の取り込み率についても肝臓と同様の議論をする。さらに今後肝臓の細胞分画や可溶性画分について、ゲルろ過によるクロマトグラフィーを適用し、週齢ごとの取り込み差異の背景を明らかにしたい。

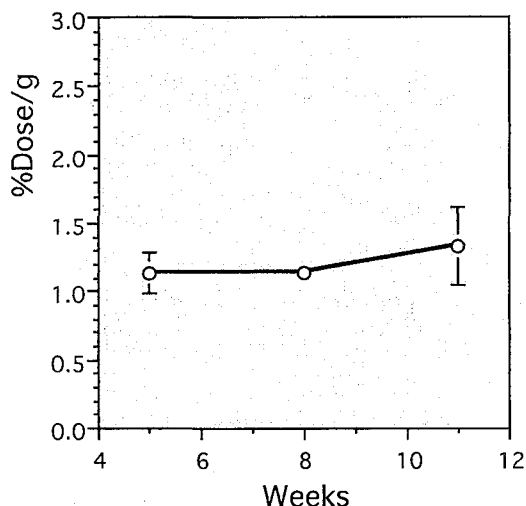


Fig.1 Liver uptake rates of  $^{83}\text{Rb}$  in LEC rats

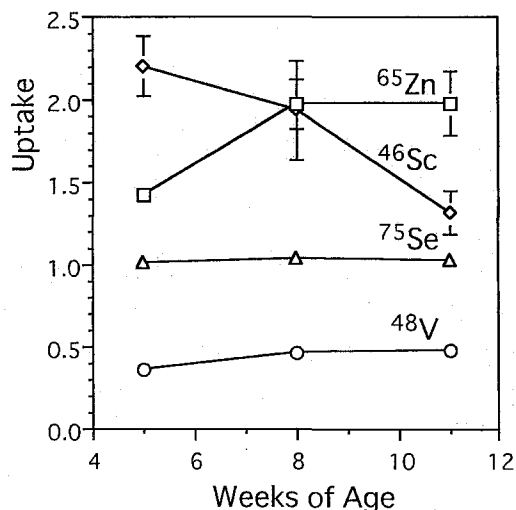


Fig.2 Liver uptake behavior in LEC rats

【参考】 1)本講演予稿集1B02

UTILIZATION OF A RADIOACTIVE MULTITRACER IN MEDICINE AND BIOLOGY: SIGNIFICANCE OF ITS APPLICATION TO LEC RAT EXPERIMENT

Shigeo OISHI<sup>1</sup>, Ryohei AMANO<sup>1</sup>, Katsumi ISHIMOTO<sup>1</sup>, Miho NARUSE<sup>1</sup>, Atsushi ANDO<sup>1</sup>, Shuichi ENOMOTO<sup>2</sup>, Fumitoshi AMBE<sup>2</sup>, <sup>1</sup>School of Allied Medical Professions, Kanazawa University, and <sup>2</sup>The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Biodistribution of trace Sc, V, Mn, Co, Zn, Se, Rb, Y, Zr, Ru, Rh elements in LEC rats were studied using a radioactive multitracer, which was developed at RIKEN. We are searching for some unusual trace element metabolism in the LEC rats before the jaundice development.

Uptake behaviors of these elements in serum, pectrales, thymus, lung, cardiac muscle, spleen, pancreas, kidney, liver and brain were examined and compared in terms of age-dependence.

## 【緒言】

ビタミンDは、クル病、骨粗鬆症、腎不全の治療に用いられる、小腸及び骨を主要な標的器官とするカルシウム代謝ホルモンである。小腸に対する作用は、カルシウム吸収の促進と絨毛の長さを伸長させ、骨に対しては、破骨細胞の形成及び、活性化を促す骨吸収促進作用がある。このカルシウムの骨吸収促進作用は骨芽細胞を介して発現される。

生体内のカルシウムはPTH（副甲状腺ホルモン）が主に制御しているが、ビタミンD、女性ホルモンであるエストロゲンの作用も同時に必要である。また男性ホルモンであるアンドロゲンも骨の成長に影響し、骨端の成熟を促進する。さらにこのホルモンは、破骨細胞形成を抑制し、間接的にカルシウムの骨吸収を抑制すると考えられている。

生体内のカルシウム吸収を調節するビタミンD、PTH、エストロゲンの関係は活発に研究されている。しかし、ビタミンDの及ぼすカルシウム以外の生体内微量元素の代謝への影響についてはほとんど知見がない。そこで理研リングサイクロトロンにより製造されるマルチトレーサーを用いてビタミンD過剰ラットの各種微量元素の体内動態を多元素同時解析により調べた。本報告では、ビタミンDの及ぼす各種元素の挙動の変化及び、カルシウム類似の元素における骨への影響について検討する。

## 【実験】

理研リングサイクロトロンで加速した重イオンビーム（135 MeV/nucleon）をGeターゲット及びAuターゲットに照射して得られる無担体、無塩のマルチトレーサーを生理食塩水に溶かし、投与溶液とした。Auターゲットから得られるマルチトレーサーは、希土類元素とそれ以外の元素とに分離したのち投与溶液とした。7週令のウイスター系の正常ラット及びビタミンD過剰ラット（オス）に、0.1mlずつ尾静脈内投与した。ビタミンD過剰ラットは、ビタミンD（アルファカルシドール）を1日に0.5ml（0.25 $\mu$ g）ずつ1週間（6週令時）経口投与し続けたラットを用いた。マルチトレーサー投与後、12時間ごとの尿を採取した。希土類元素のマルチトレーサーを投与したラット群は3日後、それ以外の元素のマルチトレーサーを投与したラット群は4日後に解剖し、各ラットの臓器を摘出しGe半導体検出器で $\gamma$ 線測定した。各元素の同定は、エネルギー及び半減期解析により行った。

## 【結果および考察】

Geターゲットより得られるマルチトレーサーからは、Be、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Ga、Asが定量できた。また、Auターゲットのマルチトレーサーにより定量できる元素は、Be、Ca、Cr、Mn、Co、Zn、As、Rb、Sr、Ba、Ir、Pt、Y、Ce、Eu、Gd、Ybであった。測定した各ラット間の個体差はほとんど見られなかった。

ビタミンD過剰ラットは血清カルシウム濃度の上昇及び血清アルカリフォスファターゼの低下によりビタミンD過剰であることが確認された。

まず尿中排泄において、ビタミンD過剰ラットの尿からはカルシウムが検出された。通常Caは、遠位尿細管より再吸収されるため、尿より排泄されない。しかしビタミンD過剰ラットは、血中Ca濃度が高く、その濃度を下げるために腎臓より再吸収されずに、尿よりCaが排泄されたと考えられる。Mn、Fe、Znは、ビタミンD過剰でも正常ラットと変わらず尿中よりほとんど排出されなかった。Be、Scは正常ラットに比べ、ビタミンD過剰ラットでは尿中排泄がかなり減少していた。Asでは、正常ラットの尿中排泄に対し、ビタミンD過剰ラットのそれは約10%増加していた。

Be、Scの全脳、腸、腎臓、肝臓、脾臓、精巣への取り込みの分布を図に示す。Be及びScは尿中排泄は共に減少していたが、BeはビタミンD過剰ラットにおける取り込みは、正常ラットと比べてみると、全ての臓器で減少していた。一方、Scはほとんどの臓器でビタミンD過剰ラットの方が取り込みが増加しており、体内蓄積が増していた。V及びGaは、腸、腎臓、肝臓で増加していた。Crは腸、腎臓、精巣では増加しており、肝臓では減少していた。Mn及びFeは、腸で増加していた。Coは肝臓で減少していた。Znは、腸、腎臓及び精巣で増加しており、一方、肝臓で減少していた。Asは腸、腎臓、肝臓及び脾臓において減少していた。

骨において、ビタミンD過剰ラットでも正常ラットと同様にアルカリ土類金属であるCa、Sr、Baは他の元素に比べて取り込みが多い。この三元素は、正常ラットに比べ、ビタミンD過剰ラットにおいて取り込みが減少していた。希土類元素はカルシウムに挙動が似ていると言われているように、Ca同様、ビタミンD過剰ラットにおいて取り込みが減少していた。

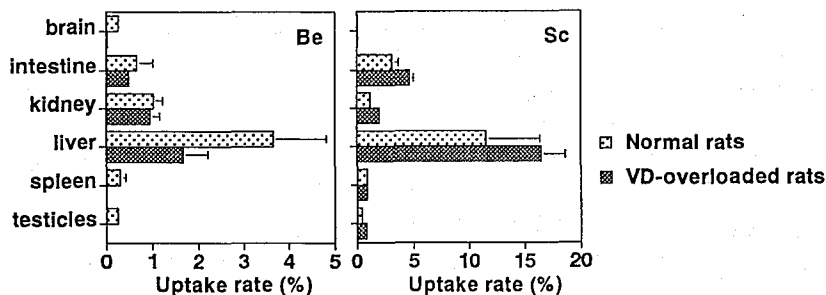


Fig 1. Distributions of Beryllium and Scandium in various organs

#### DISTRIBUTION OF TRACE ELEMENTS IN VITAMIN D OVERLOADED RATS USING THE MULTITRACER TECHNIQUE

Rieko Hirunuma, Kazutoyo Endo, Shuichi Enomoto\*, Makoto Yanaga†, Bin Liu\*, Shizuko Ambe\* and Fumitoshi Ambe\*, Showa College of Pharmaceutical Sciences, The Jikei University School of Medicine†, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)\*

It is well-known that Vitamin D (VD), used for therapy of rickets, osteoporosis and renal failure, affects the metabolism of Ca and P. However, the effects of VD on the metabolism of various trace elements have scarcely been studied. In the present study, effects of VD on behavior of various elements in rats were examined by the multitracer technique, which can be used to determine the behavior of various elements under the same experimental conditions.

マルチトレーサー法のL E Cラット(肝疾患モデルラット)への応用(その1)  
 (慈恵医大<sup>1</sup>・都立大理<sup>2</sup>・理研<sup>3</sup>・昭和薬大<sup>4</sup>) ○矢永誠人<sup>1</sup>・遠藤理枝子<sup>2</sup>・  
 榎本秀一<sup>3</sup>・蛭沼利江子<sup>4</sup>・劉 斌<sup>3</sup>・遠藤和豊<sup>4</sup>・安部静子<sup>3</sup>・  
 戸澤満智子<sup>1</sup>・中原弘道<sup>2</sup>・安部文敏<sup>3</sup>

### 《緒言》

近年、我々は、マルチトレーサー法を動物(ラット)における各種微量元素の生体内挙動の同時解析に応用することを試みてきている。本研究では、マルチトレーサー法をL E C (Long-Evans Cinnamon)ラットに応用し、諸元素の体内挙動を同時に追跡することとした。このL E Cラットは肝炎・肝癌高発ラットであり、その肝炎発生の過程はヒト肝癌の発生過程と極めて類似していることが知られている。これまで、この肝炎発生の原因として銅の代謝異常があげられていたが、最近になって鉄の代謝異常も見つかり、これも原因の可能性があると指摘された。本研究では、急性肝炎発症前後の13週令のL E Cラットについて、金属を中心とした諸元素の代謝過程をマルチトレーサー法により同一個体を用いて同時に追跡することとした。

### 《実験》

理研リングサイクロトロンで重イオン照射した銀ターゲットを化学処理し、マルチトレーサー生理食塩水溶液を調製した。この溶液を13週令のL E Cラット(オス)および対照の正常ラットとして同週令のSDラットの尾静脈内に投与し、一定時間毎にその排泄物を採取し、投与2日後に主な臓器の摘出を行った。各排泄物および臓器についてGe検出器によりγ線の測定を行い、各試料中の核種の同定、定量を行った。

### 《結果》

L E CおよびSDラットの肝臓について、いくつかの元素についての取り込み率をFig. 1に示した。L E Cラットでは、Sc、Mn、Fe、Znの肝臓への取り込み率がSDラットに比べて大きいことが認められた。このうち、MnおよびZnについて、各臓器への湿重量あたりの取り込み率をそれぞれFig. 2および3に示した。本研究で用いた2種類のラットは同週令ではあるが、L E Cラットが195~270 g、またSDラットが470~560 gと、平均して約2倍の体重差があり、Mn、Znとも、体の小さいL E Cラットの方がどの臓器についても湿重量あたりの取り込み率は大きくなっていったが、Mnについては肝臓で、また、Znについては肝臓、腎臓および脾臓で体重差以上の取り込み率の差が見られた。松田らによるPIXE分析法を用いてのL E Cラットの肝臓の分析結果によると、CuやFe以外にZnも

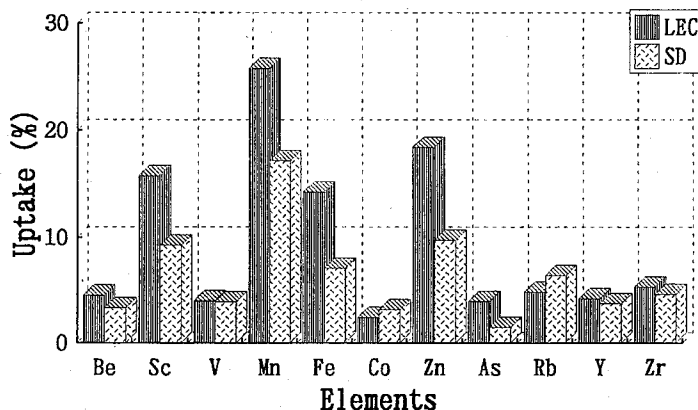


Fig. 1 The percentage distribution of various elements in liver.



SDラットに比較して濃度が高いことが認められ<sup>1)</sup>、本研究の結果はこれと一致するものと思われる。しかしながら、Mnに関しては、本トレーサー実験とは異なり、PIXE分析ではLECラットの方が濃度が高いという結果は得られてはいない。

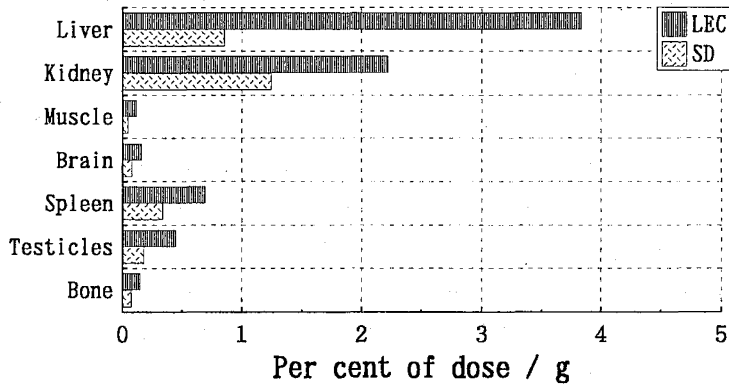


Fig.2 Distribution of Mn in various organs and tissues.

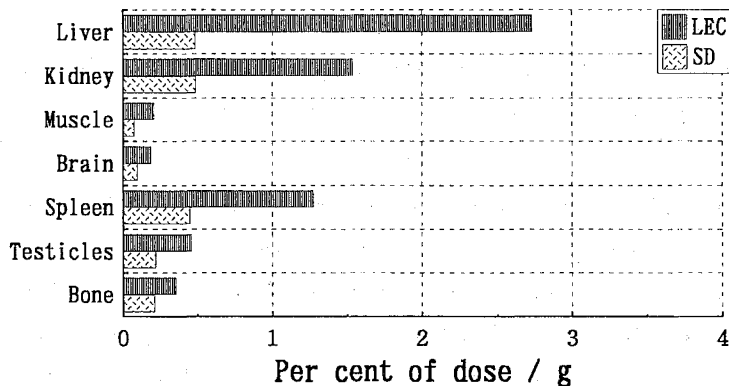


Fig.3 Distribution of Zn in various organs and tissues.

1) 松田 他、NMCC共同利用研究成果報文集、1, 94(1993).

Application of the multitracer technique for a study on distribution of trace elements in LEC rats

Makoto YANAGA<sup>1</sup>, Rieko ENDO<sup>2</sup>, Shuichi ENOMOTO<sup>3</sup>, Rieko HIRUNUMA<sup>4</sup>, Bin LIU<sup>3</sup>, Kazutoyo ENDO<sup>4</sup>, Shizuko AMBE<sup>3</sup>, Machiko TOZAWA<sup>1</sup>, Hiromichi NAKAHARA<sup>2</sup> and Fumitoshi AMBE<sup>3</sup>

1 Department of Chemistry, The Jikei University School of Medicine

2 Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

3 The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

4 Faculty of Pharmacology, Showa College of Pharmaceutical Sciences

Uptake and distribution of trace elements in LEC rats were studied using the multitracer technique. The uptakes of Sc, Mn, Fe, Zn in liver of LEC rats were found to be larger than those of SD(normal) rats.

# 1B06 Biodistribution Study of Antibodies Labeled with Multitracer in Mice

(RIKEN) Bin LIU, Shuichi ENOMOTO, Shizuko AMBE and Fumitoshi AMBE

## INTRODUCTION

In the field of radiopharmaceutical science, radioactive metal ions chelated to small molecules, peptides, or proteins such as monoclonal antibodies have been used clinically for diagnosis of cancers and for basic studies on functions of various organs. In the selection of suitable isotopes for radiopharmaceutical uses, we usually label a compound with different isotopes one by one and compare their *in vitro* and *in vivo* behavior, which involves tedious work. Moreover, slight changes of conditions are inevitable in these separate experiments. In the multitracer technique developed at RIKEN, a large number of radioisotopes produced by high-energy heavy-ion irradiation of a metal target are simultaneously used as tracers. This is a great advantage for biological, pharmaceutical and medical studies. With the multitracer technique, we can obtain much information at one time and under strictly identical experimental conditions.

In this work, labeling of antibodies, immunoglobulin G (IgG) with a multitracer was investigated and the metabolism of the labeled antibodies was studied.

## EXPERIMENTAL

A carrier- and salt-free multitracer solution in  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  hydrochloric acid was prepared. Diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) was conjugated to IgG by the cyclic dianhydride method. After the multitracer solution was added to the IgG-DTPA solution, IgG-DTPA-multitracer was separated from free multitracer ions by means of a molecular-cut filter. To determine the *in vitro* stability of incorporated isotopes, the labeled IgG preparations were dialyzed against saline and  $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  EDTA solutions and the radioactivity remaining in the dialysis bags was measured with a HpGe detector. As a control, the same labeling procedure was performed with another IgG solution without conjugation with DTPA. In animal experiments, the antibodies labeled with multitracer were injected intraperitoneally into mice. The mice were sacrificed at 3hr, 24hr and 48hr after injection. Different organs were dissected, weighed, and counted with HpGe detectors. The biodistribution data were computed as percentage of injected dose (ID) per gram of organs.

## RESULTS AND DISCUSSION

It was found that the stability constant of the metal DTPA complex was a main factor in determining the labeling efficiency. Labeling efficiency of the metal ions in the multitracer solution increased with the stability constant of the DTPA complex. For the control sample without DTPA, the amounts of radioisotopes combined with IgG were lower than the detection limit. No obvious loss of the radioisotopes from the labeled IgG-DTPA was detected during

48h of dialysis in saline and EDTA solutions. This indicates that once metal ions combine with IgG-DTPA, the chelates are stable under the conditions studied.

The *in vivo* properties of multitracer-labeled IgG show that the stability constant of the DTPA-metal complex is only one of the factors that affect the biodistribution of radioisotopes. The property of the metal ion is also very important. Fig.1 shows the biodistribution of 10 radiotracers which were labeled on IgG. The metabolism rate of rare earth elements which can form very stable complexes with DTPA such as Y, Eu, Gd and Yb was slow in blood, which is a metabolic characteristic of macro molecular IgG. Although the stability constants of Zr and Hf DTPA complexes are also very high, they did not show high stability *in vivo*. These two elements kept dissociating from the antibodies in blood and accumulated in bones. The rare earth elements showed similar behavior to each other. However, it seems that the *in vivo* stability of Ce was less than that of Y, Eu, Gd and Yb. Here maybe the nature of the DTPA complex plays an important role. From Fig.1, we can also see that the accumulation targets of the broken-down radioisotopes were different. Dissociated Ce had a high accumulation in liver, while Zr and Hf accumulated largely in bones. By the multitracer technique, we can get much information about the metabolism of the labeled antibodies. This also shows the advantage of the multitracer technique in the study of radiopharmaceuticals.

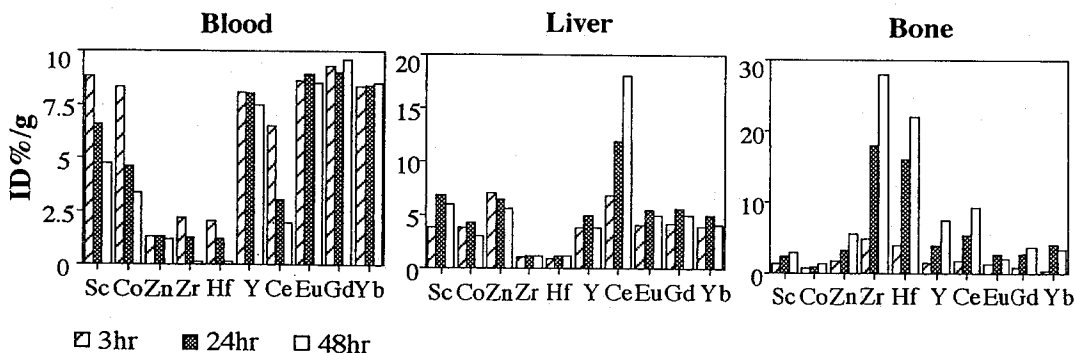


Fig.1 Distribution of multitracer labeled IgG in some organs

### Biodistribution Study of Antibodies Labeled with Multitracer in Mice

Bin LIU, Shuichi ENOMOTO, Shizuko AMBE and Fumitoshi AMBE

The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Labeling of antibodies, immunoglobulin G (IgG), with a multitracer was investigated. Antibodies were coupled to diethylenetriaminepentaacetic-acid (DTPA) cyclic dianhydride and subsequently labeled with the multitracer. The biodistribution of the multitracer-labeled antibodies in mice was studied and the metabolic mechanism was also discussed.

マルチトレーサーを用いた赤血球膜における  
K, Rb, Csの輸送速度の測定(北里大獣医・理研) ○伊藤伸彦・梶山巖・岩月晶・伊藤麻由  
安部静子、榎本秀一、安部文敏

【はじめに】ルビジウム(Rb)やセシウム(Cs)は、カリウム(K)と物理化学的に近い性質を持っていることと、地球上の他の環境より比較的高濃度でKと相関して生体組織中に存在することによって、多くの研究者に着目されてきた微量元素である。現時点では Rb や Cs は必須元素ではないと考えられているが、腎障害や悪性腫瘍などをもつヒトや動物の体内の濃度が変動することが知られており、疾病と微量元素の関連からも興味を持たれている。しかし、Rb や Cs が疾病に関連して変動する理由を明らかにするには、体内の微量元素を分析するだけでは限界がある。このためマルチトレーサー法を用いて細胞膜における K, Rb および Cs の輸送について研究した。

【方法】赤血球試料は、ラット(Wistar)から採血し利用した。マルチトレーサーは、理研のリングサイクロトロンで重イオン( $^{14}\text{N}$ )を核子あたり最高 135MeV/Nucleon で金のターゲットに照射し生成した。これからアルカリ元素類を抽出し、比較的半減期の長い K-43, Rb-83, Rb-84, Cs-129 を測定の対象とした。測定は、高純度 Ge 半導体検出器と MCA を用いて行った。実験は、動物の血漿中のカリウム濃度を参考にし、低カリウム濃度(3mM)、正常カリウム濃度(4mM)、高カリウム濃度(6mM)となるように K を添加したリン酸緩衝液(PBS)に 0.3  $\mu\text{M}$ ~7mM の Rb 濃度、または 7nM~7mM の Cs 濃度となるように調整した溶液にマルチトレーサーを加えて行った。赤血球試料にマルチトレーサー溶液を加え 38°C で1時間インキュベーションし、あらかじめウアバインを加えた溶液と加えない溶液の赤血球中に取り込まれた放射能の差から計算した取り込み速度を能動輸送速度とし、ウアバインを加えた溶液の赤血球への取り込み速度を受動輸送速度とした。

【結果および考察】K の受動輸送と Rb の関係を Fig.1 に、同じく K の能動輸送と Rb の関係を Fig.2 に示す。Fig.3 と Fig.4 には、K の取り込みと Cs の関係を示す。また、Fig.5 と Fig.6 には、それぞれ溶液中の K 濃度を一定(4mM)とし Rb 濃度を変化させたときの K と Rb の受動輸送速度と、能動輸送速度を示す。

成績の大要は以下の通りである。

K 能動輸送の速度は、受動輸送速度の 3~4 倍であった。K の受動輸送速度は溶液中の K 濃度の変化と正の相関を持ち、その曲線は指数関数に回帰された。K の受動輸送速度は溶液中の Rb 濃度の影響を受けて低下したが、能動輸送と比べると受ける影響は少なかった。K の能動輸送速度は、溶液の K 濃度がラットの正常血漿 K 濃度と考えられる 4mM の時に高くなり、低 K 血漿状態と思われる 3mM や高 K 血漿状態と思われる 6mM ではそれより低かった。K の能動輸送速度は溶液中の Rb 濃度の影響を受けて大きく低下した。Cs が K の受動輸送や能動輸送に与える影響は Rb のそれと近似していたが、受ける影響の程度は小さかった。Rb の赤血球内への流入速度は、受動輸送と能動輸送ともに溶液中の Rb 濃度に依存して増加し、べき級数に回帰された。能動輸送速度は受動輸送速度の 3~4 倍であった。溶液の K 濃度が 4mM の場合、溶液の Rb 濃度が 4mM の時(溶液中の K と Rb の原子数が等しい)には、Rb の輸送速度は K のそれと比較すると、受動輸送では約 5.2 倍であり能動輸送では約 3.5 倍であった。溶液の K 濃度が血漿の正常濃度以上では、溶液中の K と Rb の原子数が等しい場合には、Rb の方が K より高い

効率が細胞内に取り込まれることが分かった。しかし、CsはRbに近似した動態を示すが、細胞膜における輸送速度はKやRbよりかなり低かった。

Rbは部分的にKの代用となりうることは知られていたが、条件によってはKより効率よく細胞内に取り込まれることは大変興味深い現象である。

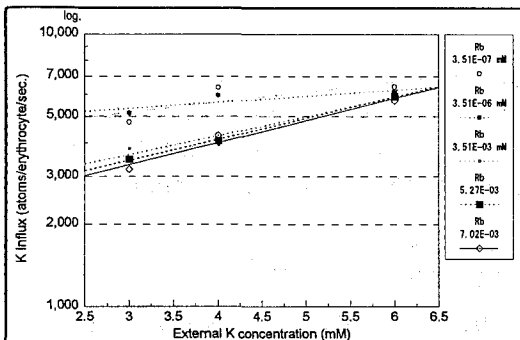


Fig. 1 The effect of rubidium concentration on the passive transport of potassium in erythrocyte.

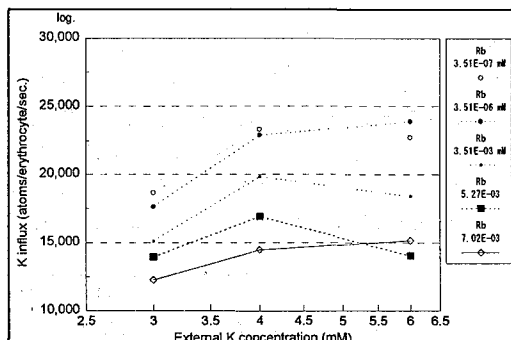


Fig. 2 The effect of rubidium concentration on the active transport of potassium in erythrocyte.

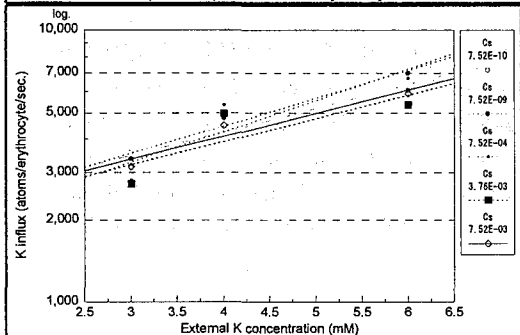


Fig. 3 The effect of cesium concentration on the passive transport of potassium in erythrocyte.

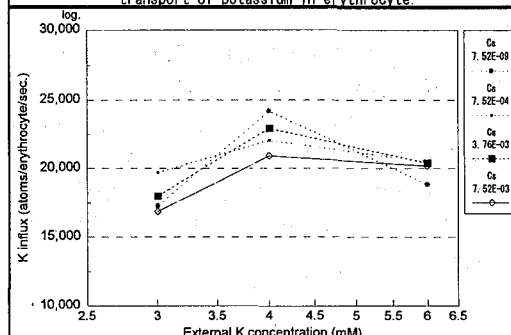


Fig. 4 The effect of cesium concentration on the active transport of potassium in erythrocyte.

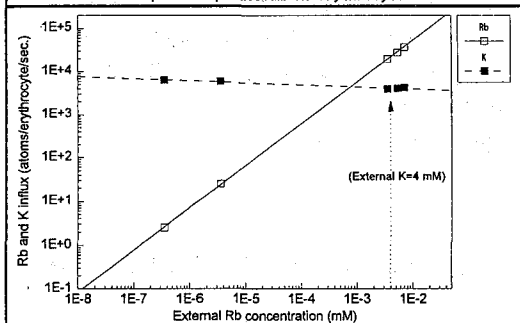


Fig. 5 Passive transport of potassium and rubidium in erythrocyte

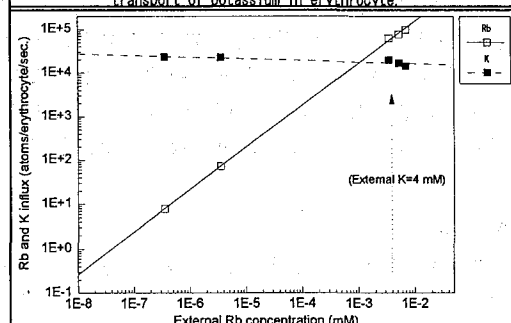


Fig. 6 Active transport of potassium and rubidium in erythrocyte

## MEASUREMENT OF POTASSIUM, RUBIDIUM AND CESIUM INFLUX RATE INTO ERYTHROCYTE USING MULTITRACER TECHNIQUE

Nobuhiko ITO, Iwao KUNUGIYAMA, Akira IWATSUKI and Mayu ITO: Kitasato University School of Veterinary Medicine and Animal Sciences  
Shizuko AMBE, Shuichi ENOMOTO and Fumitoshi AMBE: The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

The passive and active transport rates of K, Rb and Cs in rat erythrocytes membrane were measured using the multitracer technique. The passive and active transport rates of cesium were lower than potassium. However, the passive and active transport rates of rubidium were higher than potassium when external molecular concentration of potassium and rubidium were the same.

## 1. はじめに

高分子材料、酸化物などの絶縁材料中に注入された陽電子は電子一つと結合してポジトロニウム (Ps,  $e^+e^-$ ) を作ることが出来る。形成された Ps は物質中に空孔があればそこに入り込む。陽電子のスピンと電子のスピンが同じ向きで結合した Ps (o-Ps) の消滅速度  $\lambda_p$  は、空孔の壁を構成する電子群が陽電子と重なる確率に比例する (pick-off 消滅)。空孔を半径  $R$  (nm) の球形井戸型ポテンシャルで近似した簡単なモデルでは、pick-off 消滅速度  $\lambda_p (=1/\tau_3)$  は次式で表される。

$$\lambda_p = 2 \left[ 1 - \frac{R}{R+0.166} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R+0.166}\right) \right] \text{ ns}^{-1}$$

一方、o-Ps 形成の割合 ( $I_3$ ) は物質の性質や状態によって異なり、まだよく分かっていない部分である。例えば高分子材料中では、 $I_3$  は「自由空間の数密度」に比例するとする場合もあるが、必ずしも一般的ではない。

o-Ps 寿命によってナノメータ空孔を測定することは、物質中の分子の存在状態、輸送現象、反応などを知ることと密接に関係している。塩谷は、マトリクスとしての perfluoro-c-hexane (PFCH), perfluoromethyl-c-hexane (PFMCH) などに炭化水素化合物を溶かして固化し、ガンマ線を照射して溶質のカチオンラジカルを電子スピン共鳴で測定して構造解析を行っている。その中で、溶質カチオンラジカルに対してマトリクスが供与するスペースの大きさは PFMC の方が PFMCH よりも大きいと推定される結果を得た。これはマトリクス分子の大きさから考えると逆である。そこで、マトリクスの空孔状態を o-Ps で測定することにした。

## 2. 実験

PFMC, PFMCH を陽電子源 ( $^{22}\text{Na}$ ) の入ったガラス管に入れ、脱気の後封入して低温クライオスタットにセットした。試料温度を室温付近から 40K まで 10度間隔で降温させその後は逆に昇温させて、各温度で一定時間陽電子寿命測定を行った。PFMC は室温で固体であるので昇華法によって試料ガラス管に移し取ったが、その時の状態は微粉末が綿のように集まった低密度の状態であった。

PFCH, PFMCH の他に、n-hexane, c-hexane などと同じように測定して比較した。

## 3. 結果と検討

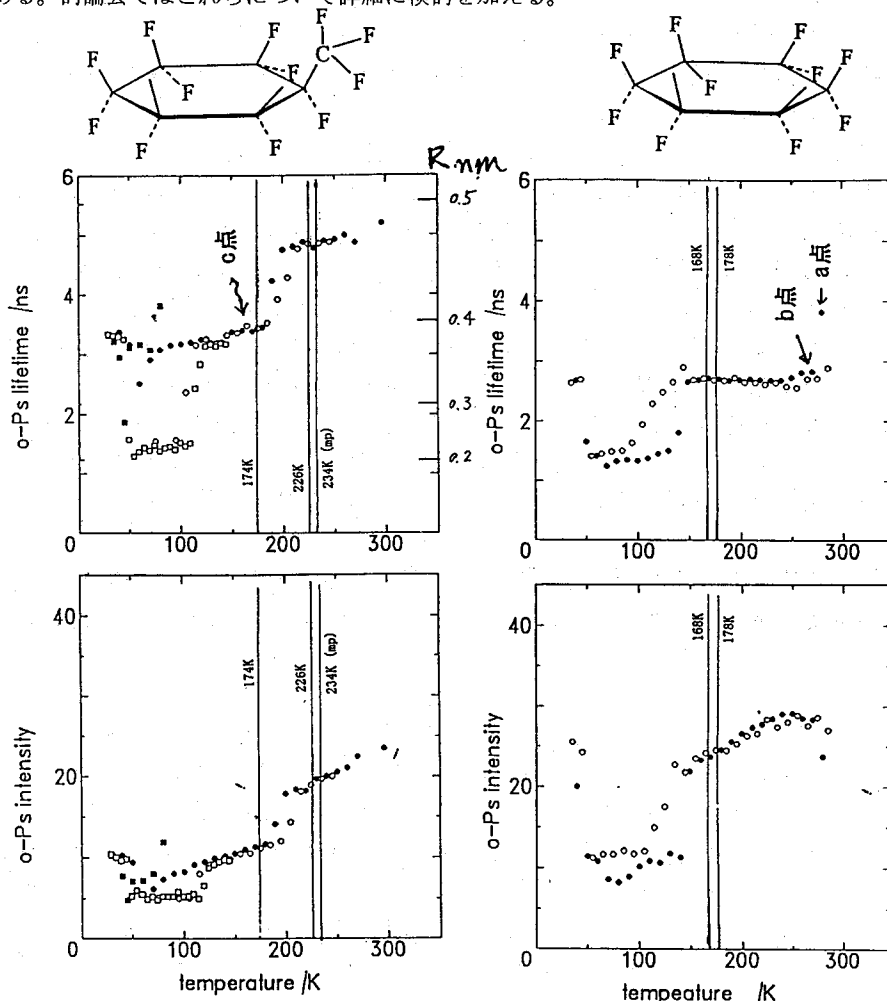
PFCH と PFMCH の結果をそれぞれ図1、2に示す。黒丸が降温方向、白丸が昇温方向での測定である。結果の特徴は

1. PFCH の最初の測定値 a 点 ( $\tau_3=3.8\text{ns}$ ,  $I_3=0.24$ ) が b 点 ( $\tau_3=2.8\text{ns}$ ,  $I_3=0.28$ ) へと大きく変化しているのは、粉末状固体の凝集状態が変化して大きな結晶へと凝固していく過程に対応している。1点を測定するのに、温度設定に要する時間を含めて約8時間かかっているのに、凝集状態の変化の主な部分は8時間以内に終了していることが分かるが、更に稠密な状態に向かって緩慢に緩和している様子が 2-3 点にわたってみられる。
2. PFCH, PFMCH について結晶学的、分光学的に知られている相転移点を図に書き加えてあるが、o-Ps データが示す転移とは一致していない。PFMCH では融点 (234K) さえも観測にかかっていない。
3. o-Ps パラメータが示す相転移にはヒステリシスがある。
4. 低温で  $\tau_3$ ,  $I_3$  ともに小さくなる。これは密度が高くなったことに対応している。
5. 40K 付近以下の温度で  $\tau_3$ ,  $I_3$  が高温側での値と同じくらいに戻る。

6. PFCH と PFMCH の  $\tau_3$  の比較から、PFCH 中の空孔は PFMCH よりも小さいことが分かる。

最後の特徴は分子サイズを考えると妥当であるが、電子スピン共鳴からの推定とは逆である。考察の結果我々は、電子スピン共鳴の実験では試料を急冷によって固化し実験は短時間で終了するので、PFCHでは図1のa点に相当する状態、PFMCHでは図2のc点の状態に相当する状態になっていたものと推定するに至った。そして今後この電子スピン共鳴の実験をプログラムする時には図1, 2の結果を参考にすることになった。試料の空間状態が関与する現象を取り扱う場合には、ポジトロニウムのデータをこのように援用することは有用と思われる。

測定結果から空孔構造は結構複雑なようである。特に上記第2の特徴はポジトロニウムで何を見ているのかについて理解を深めるためにも重要かもしれない。また第5の特徴はこれまで知られていなかった新しい発見である。討論会ではこれらについて詳細に検討を加える。



Yasuo ITO (RCNST, Univ. of Tokyo) and Masaru SHIOTANI (Faculty of Engineering, Hiroshima Univ.)

Positronium parameters  $\tau_3$  and  $I_3$  were measured for perfluorocyclohexane and perfluoromethylcyclohexane at temperatures from RT to 40K. The results indicate that the spaces seen by o-Ps is normally larger in PFMCH than in PFCH, but detailed picture of the space structure appears complicated. The transitions seen by o-Ps is not the same as has been measured by crystallographic and spectroscopic methods. Furthermore a new peculiar transition has been observed at very low temperature, where both  $\tau_3$  and  $I_3$  become larger.

(高エネ研、総研大\*、東大原総センター\*\*) ○鈴木健訓、沖雄一、  
沼尻正晴、三浦太一、近藤健次郎、大島永康\*、伊藤泰男\*\*

### 【はじめに】

これまで、各種エポキシ樹脂の特性と陽電子消滅(PA)との相関について報告してきた。昨年度は、ビスフェノールAジシアネート(Bisphenol A Dicyanate、以下BADCyと略す)の硬化過程を陽電子消滅法によって解析した結果を報告した。この樹脂は室温でモノマーの粉末状態にある。図1に示すように、電気陰性度の大きい-CN基を両端に持っているため、ポジトロニウム(Ps)生成の過程で、陽電子消滅は-CN基の影響を受けることが予想される。この影響は、陽電子消滅の寿命スペクトルを解析した際に、長寿命成分の強度( $I_3$ )に現れ、 $I_3$ は2~3%と非常に小さい。

一般的には、Psの長寿命成分は高分子間に存在する空孔に関係し、寿命( $\tau_3$ )はその大きさを与え、 $I_3$ はその数に対応するといわれている。モノマーの粉末状態の試料には多くの空孔が存在し、単に空孔の数による説明に従えば、 $I_3$ はかなり大きくなると予想される。しかし、BADCyの硬化過程における陽電子消滅は、このような単純な説明では $I_3$ が抑制されていることは説明できないこと、また、BADCy中におけるPs生成は多くの要因を受けていることを示している。高分子における陽電子消滅では、多くの要因がPs生成に関与し、解釈が単純にはいかないのが現状である。最近、高分子の特性と陽電子消滅との相関を整理する目的で、多種多様な高分子材料を用い、異なった条件下で陽電子消滅の実験が数多く行われており、高分子中における陽電子消滅の素過程が明らかになることが期待される。

陽電子消滅は高分子材料の持つ化学構造、幾何学的構造、状態等の影響を受ける。特に相変化に対して敏感に反応し、融点、ガラス転移点や多くの相転移点を測定することができる。昨年報告したBADCyの硬化過程ではこのような転移について説明した。本討論会では、熱力学的測定と陽電子消滅の結果がどのように対応しているかについて報告する。

### 【実験】

BADCyの融点は79°Cであり、室温では粉末である。硬化温度をいくらの温度に設定するかで反応の早さを制御できる。陽電子消滅の測定では一時間毎にデータを収集するため反応を緩やかに進行させる必要があり硬化温度を何度にするかは重要である。反応速度を調べるため、BADCyの重合反応は発熱反応であることを利用して、試料の温度を変化させた時の反応熱の測定をDSC(示差走査熱量計)を用いて行った。これまで120°Cの硬化温度で測定してきたが、DSCでは120、150、200°Cの3種類の温度で測定した。陽電子消滅の実験を行うために、BADCyの粉末試料を内径10mmφの試験管に入れ、粉末の中心に約1MBq(30μCi)の $^{22}\text{Na}$ 線源をカプトンフィルムで密封したものを設置した。この試験管を熱浴の中に入れ、熱浴の温度を制御し、試料の温度をモニターしながら、硬化過程の陽電子消滅を行った。

### 【結果と考察】

室温から徐々に温度を上げ、120°Cで約40時間保持、さらに220°Cに上げ、最終的に280°C



まで温度を上げた場合の、陽電子消滅(PA)とDSCの測定の結果を図2、3に示す。120°Cで硬化させた場合、PAの結果は大幅に変化しているが、DSCの結果ではそれ程大きな変化は見られない。ゲル化時間は反応の急激な変化に対応する時間と考え、DSC及びPAの結果から、120°Cに硬化を開始してから約20時間後にゲル化時間に達していることが分かる。DSCの面積は発熱量に対応しており、重合反応の量を与える。120°Cの温度で硬化したサンプルの温度を上昇すると、DSCとPAの結果は再び重合反応が進んだことを示しており、DSCでは発熱量の増加、PAでは $\tau_3$ と $I_3$ の増加と減少が見られる。PAの結果を理解するには、熱力学的方法等他の測定による結果と対応させる必要がある。

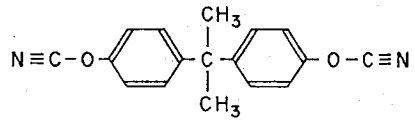


Fig.1 Bisphenol-A Dicyanate

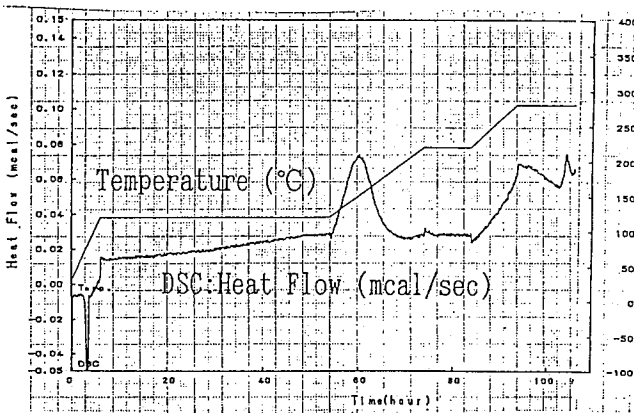


Fig.2 DSC results

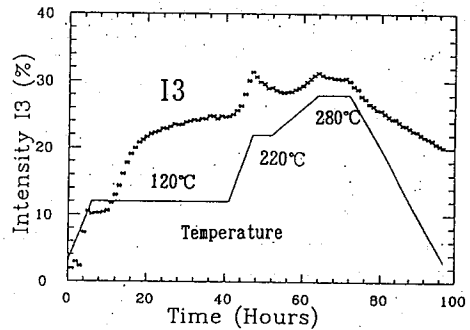


Fig.3 Positron Annihilation results

## POSITRON ANNIHILATION AND POLYMERIZATION OF EPOXY RESINS (II)

Takenori SUZUKI, Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Taichi MIURA, Kenjiro KONDO,  
National Laboratory for High Energy Physics,  
\*Nagayasu Oshima, The Graduate University for Advanced Studies,  
\*\*Yasuo ITO, RCNST, The Univ. of Tokyo

A positron annihilation lifetime (PAL) technique is a useful method to study polymerization process. PAL is sensitive to the change of phase and/or state and was applied to the polymerization of Bisphenol-A Dicyanate (BADCy) (Fig.1), in which the change of state (powder, liquid, and solid) and phase transition (glass to rubber) were observed. It is necessary to compare results of PAL with other methods, e.g. DSC or TMA. In this study the polymerization was followed by DSC, whose results were compared with PAL. The polymerization is an exocermic reaction and hence the reaction rate can be measured by the rate of heat release using DSC. Melting point of BADCy is 79°C: DSC shows the large decrease; lifetimes and intensities of the long-lived component increase. Although from DSC, it is difficult to study the detail of structure changes during the polymerization process, PAL is probing the nano-meter scale of polymer structures and hence, the development of polymer structures can be studied.

## 1B10

陽電子消滅によるポリスチレンの低温における温度特性の研究  
(総研大、高エネ研\*、東大原総センター\*\*) ○大島永康、鈴木健訓\*、  
沖雄一\*、沼尻正晴\*、三浦太一\*、近藤健次郎\*、伊藤泰男\*\*

### 1. はじめに

陽電子は、実験室で簡単に制御できる唯一の反粒子であり、電子との相互作用によって消滅するという特徴を持っている。これは陽電子消滅法として確立されており、工学、理学、医学等多くの分野で利用されている。最近では、高分子材料に陽電子消滅法が積極的に応用されており、材料解析の手法として重要な役割を果たしているとともに、陽電子消滅の基礎過程を研究する上で興味ある実験が行われている。

線源から得られる陽電子( $e^+$ )は高いエネルギーを持っており、このような $e^+$ を高分子材料中に入射すると、ピコ秒という短い時間で減速し、熱化した後、周囲の電子と相互作用をして消滅するか或いは電子と結合してポジトロニウム (Ps) を形成する。高分子の自由空間に捕捉されたPsは数ナノ秒 (ns) 程度の長い寿命を持つようになり、周囲の高分子構造や化学構造の影響を受けて消滅する。

これまで、ポリプロピレン(PP)やポリエチレン(PE)中におけるPsの低温における研究を行ってきたが、本研究会ではポリスチレンの低温における温度特性について報告する。

### 2. 実験方法

分子量の異なるポリスチレン (MW=45k、170k、280k)を購入し、高温真空中 ( $\sim 300^\circ\text{C}$ )で融解して板状の試料( $10 \times 10 \times 2 \text{mm}^3$ )を作成した。これらの試料の熱力学的特性はDSC (示差走査熱量計)を用いて測定した。陽電子消滅の実験では、上記試料の間に陽電子線源 (約1MBqの $^{22}\text{Na}$ 線源をカプトンフォイルで密封したもの)を挟み、線源から放出される1.28MeV $\gamma$ 線をスタート信号とし、0.511MeV消滅 $\gamma$ 線をストップ信号とした。温度制御では、極低温冷却装置を用いて約1時間で70Kの低温に冷却し、その後この温度で保持し、長寿命成分の強度の増加を観測しながら、増加が止まり一定になった時点で5Kステップで試料の温度を室温まで上昇させた。試料温度を5K上昇させた場合、上昇開始から10分間後に陽電子消滅の測定を開始した。試料によって増加の停止するまでに要する時間は異なり、ポリスチレンの場合、約130時間を要した。

### 3. 結果および考察

高分子中の陽電子寿命スペクトル(PAL)は一般的に3成分に分解される。その長寿命成分 ( $I_3$ ,  $\tau_3$ )と短寿命成分 ( $I_1$ ,  $\tau_1$ )はPs生成に起因している。特に $\tau_3$ は高分子構造の隙間にできた量子論的空孔の大きさに対応しており、ゼオライトのような試料から寿命と空孔の大きさの関係式が求められている。しかし、 $I_3$ は多くの要因 (化学構造、高分子構造、温度等)により変化し、単純に空孔の数に対応しているわけではなく、高分子中の陽電子消滅の解釈を複雑にしている。

極低温における $I_3$ の変化について、これまで幾例かの実験があり、高分子構造の分岐構造や局所構造の運動に関係していると説明がなされている。もし、 $I_3$ が空孔の数に関係するのであれば、温度一定の状態では $I_3$ の変化は起こらないと予想される。しかし、PPやPEの

ような高分子材料においては、100Kのような低温に冷却すると、約20時間の時定数で $I_3$ が増加すること、また、フェニル基を持つ高分子（ポリスタチレン）では、この増加は100時間以上かかることが示されている[1]。

これまで、誘電緩和の研究が多くの高分子についてなされており、メチル基の回転運動や高分子鎖の局所運動等は、低周波数では100K~200Kの間で開始することが求められている[2]。高分子を低温にし十分冷却した後、徐々に温度を上昇する過程で、凍結した分岐や局所構造が、動きうる温度になったとき、 $I_3$ に変化が起こればPs生成がその温度に対応する構造の動きの影響を受けたと考えることができる。同時に、温度を低温に下げたときの $I_3$ の増加はこのような構造の停止によって起こったことが推定できる。ポリスタチレンは炭素直鎖結合にフェニル基が分岐としてついている構造と考えることができ、この試料からフェニル基の熱運動が開始する温度を求めることができる。

図にポリスタチレン(MW=170K)の試料における陽電子消滅の時間変化を示す。各時間領域の測定の温度条件は、①0~44h:300K、②45~174h:70K、③175~228h:5K/h、④229~242h:300K、のようになっている。①の領域では $I_3$ は39%から34%に減少しているのが観測される。これは陽電子線源が材料に影響を与えたことによる。②の領域では時間とともに $I_3$ の増加が見られ、冷却開始から130時間後には約14%増加した。この $I_3$ の増加を確認した後、温度を70Kから5K/hで上昇させた時の温度と $I_3$ との関係(③の領域)から、100K付近で $I_3$ が減少していることが分かる。詳細については討論会で説明する。

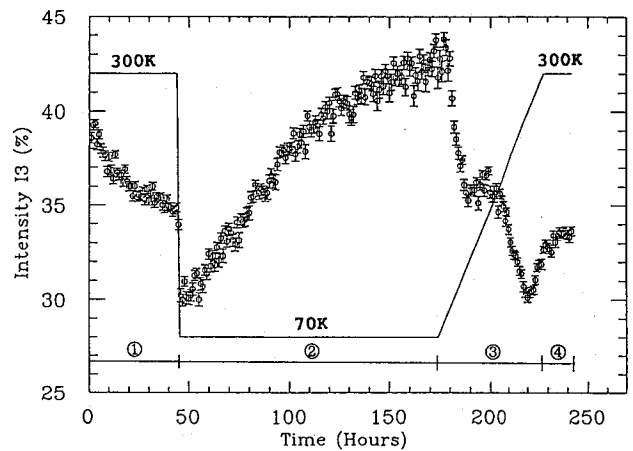


図 ポリスタチレンの試料温度と $I_3$

文献[1]T.Suzuki et al., JOURNAL DE PHYSIQUE C4 vol.3, p283 ('93)

[2]和田八三久、高分子の固体物性、培風館(1971)

### Characteristics Polystyrene at Low temperature Studied by Positron Annihilation

Nagayasu Oshima, The Graduate University for Advanced Studies,

\* Takenori SUZUKI, Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Taichi MIURA, Kenjiro KONDO,  
National Laboratory for High Energy Physics,

\*\*Yasuo ITO, RCNST, The Univ. of Tokyo

A positron annihilation lifetime (PAL) technique was applied to study the relaxational behavior of polymer structures. Polystyrene was cooled in a hour at 70K and the increase in an intensity of the long-lived component was observed. This is considered to be due to the thermal relaxation of phenyl groups. In the heating process, the relaxational temperature was determined.

(理研<sup>A</sup>, 電通大<sup>B</sup>, 京大原子炉<sup>C</sup>) ○ 大久保嘉高<sup>A</sup>, 安部静子<sup>A</sup>,  
 岡田卓也<sup>A</sup>, 中村仁<sup>A</sup>, 安部文敏<sup>A,C</sup>, 浅井吉蔵<sup>B</sup>, 米田淳郎<sup>B</sup>,  
 柳田保雄<sup>B</sup>, 川瀬洋一<sup>C</sup>, 上原進一<sup>C</sup>

1. はじめに 時間微分型ガンマ線摂動角相関 (TDPAC) は 1ppb 程度の極微量のプロープ核について、メスバウアー分光と同じく、その核位置での超微細場 (磁場, 電場勾配等) を測定し、磁性, プロープ原子の電子状態, プロープ核のまわりの局所的な構造などの情報を与えてくれる非常に有用な手段である [1, 2]。

本研究は、新しい磁性体として興味ある分子磁性体  $\{N\text{Bu}_4[M(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{ox})_3]\}_{3\infty}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ni}$ ) [3] に原子炉で製造した  $^{117}\text{Cd}$  (半減期 2.4 h) あるいは  $^{111}\text{mCd}$  (半減期 48.6 m) を導入し、壊変して生成する  $^{117}\text{In}$  あるいは  $^{111}\text{Cd}$  の TDPAC 測定により分子の構造, プロープ原子の電子状態, そして磁性について情報を得ることを目的として行った。図 1 に文献 3 から引用した分子磁性体の推定 3 次元構造を示す。M = Fe と Ni の分子磁性体はそれぞれ 43 K, 28K 以下でフェリ磁性体である。

2. 実験 京大原子炉実験所で濃縮安定同位体  $^{116}\text{CdO}$ ,  $^{110}\text{CdO}$  を熱中性子照射して、それぞれ  $^{117}\text{Cd}$ ,  $^{111\text{m}}\text{Cd}$  を製造した。各々の放射性同位体を含む酸化物を 6M 塩酸に溶解し蒸発乾固した後、シュウ酸鉄カリウム, 臭化テトラ(n-ブチル)アンモニウム, 硫酸鉄あるいは硫酸ニッケルと混合し、生成した沈殿物  $\{N\text{Bu}_4[M(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{ox})_3]\}_{3\infty}$  ( $M = \text{Fe}$  あるいは  $\text{Ni}$ ) を吸引ろ過によって分離した。ただし、M に対して Cd を約 2 mol% 含む。また、硫酸鉄あるいは硫酸ニッケルのかわりに塩化カドミウムを加え、 $M = \text{Cd}$  の化合物を調製した。さらに、上記の放射性同位体を含む酸化カドミウムを塩酸に溶解し蒸発乾固した後、酢酸カドミウム, シュウ酸アンモニウムと混合し、Cdox の沈殿物を得た。 $\{N\text{Bu}_4[M(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{ox})_3]\}_{3\infty}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cd}$ ) については 4 K と室温を含めて数点の温度で、Cdox については室温でのみ TDPAC 測定を行った。

3. 結果  $\{N\text{Bu}_4[\text{Fe}(\text{II})_{0.98}\text{Cd}(\text{II})_{0.02}\text{Fe}(\text{III})(\text{ox})_3]\}_{3\infty}$  に対する磁化の温度依存性から、試料は Cd を約 2 mol% 含むが磁氣的転移温度に変化がないことを確認した。しかし、図 2 に示す 4 K での  $\{N\text{Bu}_4[\text{Ni}(\text{II})_{0.98}\text{Cd}(\text{II})_{0.02}\text{Fe}(\text{III})(\text{ox})_3]\}_{3\infty}$  中の  $^{117}\text{In}$ -TDPAC スペクトルに見られるように、振動数成分が主に 1 つしかなく、4 K で 2 種の分子磁性体中のプロープ核位置ではっきりとした超微細磁場は観測されなかった。図 2 に見られる摂動は電場勾配によるものである。測定温度範囲で電場勾配の温度変化はほとんどない。M = Fe と Ni の分子磁性体について観測された電場勾配はシュウ酸カドミウム Cdox についてのそれよりそれぞれ約 1.4 倍, 2.8 倍で、M = Ni の分子磁性体での電場勾配は約  $1.0 \times 10^{22} \text{ V/m}^2$  とかなり大きい。

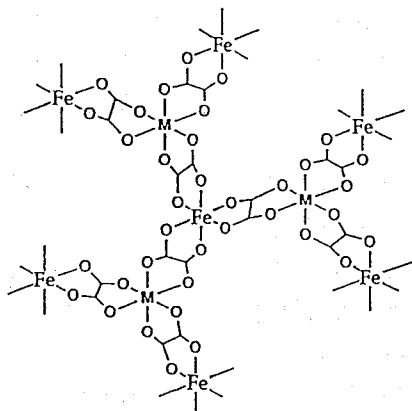


Fig. 1. Possible three-dimensional network structure of  $\{\text{NBu}_4[\text{M}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{ox})_3]\}_{3\infty}$  (cited from Ref. 3).

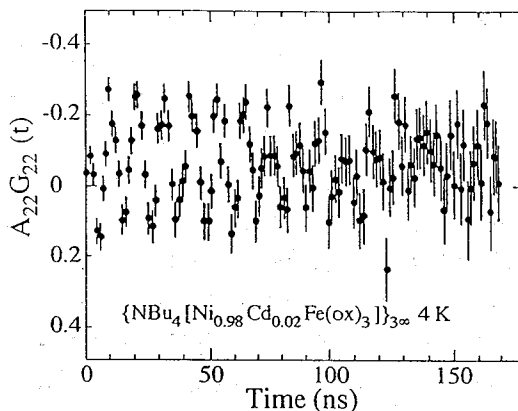


Fig. 2. TDPAC spectrum of  $^{117}\text{In}$  in  $\{\text{NBu}_4[\text{Ni}(\text{II})_{0.98}\text{Cd}(\text{II})_{0.02}\text{Fe}(\text{III})(\text{ox})_3]\}_{3\infty}$  at 4 K.

## References

- [1] Y. Ohkubo, Y. Kobayashi, K. Asai, T. Okada, and F. Ambe, *Phys. Rev. B* **47**, 11954 (1993).
- [2] Y. Ohkubo, Y. Kobayashi, K. Harasawa, S. Ambe, T. Okada, F. Ambe, K. Asai, and S. Shibata, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10629 (1995).
- [3] H. Tamaki, M. Mitsumi, K. Nakamura, N. Matsumoto, S. Kida, H. Okawa, and S. Iijima, *Chem. Lett.*, 1975 (1992).

## TDPAC STUDIES ON METAL-COMPLEX FERRIMAGNETS

Yoshitaka OHKUBO,<sup>1</sup> Shizuko AMBE,<sup>1</sup> Takuya OKADA,<sup>1</sup> Jin NAKAMURA,<sup>1</sup>  
 Fumitoshi AMBE,<sup>1,3</sup> Kichizo ASAI,<sup>2</sup> Atsuro YONEDA,<sup>2</sup> Yasuo YANAGIDA,<sup>2</sup>  
 Yoichi KAWASE,<sup>3</sup> and Shin-ichi UEHARA<sup>3</sup>

The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN),<sup>1</sup>

The University of Electro-Communications,<sup>2</sup>

Research Reactor Institute, Kyoto University<sup>3</sup>

Hyperfine interactions of  $^{117}\text{In}$  arising from  $^{117}\text{Cd}$  and of  $^{111}\text{Cd}$  arising from  $^{111\text{m}}\text{Cd}$  in  $\{\text{NBu}_4[\text{M}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{ox})_3]\}_{3\infty}$  ( $\text{NBu}_4^+$  = Tetra(n-butyl)ammonium Ion,  $\text{ox}^{2-}$  = Oxalate Ion,  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cd}$ ) and in cadmium oxalate were studied with TDPAC. Large electric field gradients were observed in  $\{\text{NBu}_4[\text{M}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{ox})_3]\}_{3\infty}$  compared to that in cadmium oxalate.

# 1B12

BaRu<sub>2/3</sub>M<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub> (M=Ca, Cd, Sr)における<sup>117</sup>In(←<sup>117</sup>Cd) γ線摂動角相関  
 (電通大・理研<sup>1</sup>・京大原子炉<sup>2</sup>) 柳田保雄・中村仁<sup>1</sup>・大久保嘉高<sup>1</sup>・  
 岡田卓也<sup>1</sup>・安部静子<sup>1</sup>・川瀬洋一<sup>2</sup>・上原進一<sup>2</sup>・浅井吉蔵・安部文敏<sup>1</sup>

(1) はじめに 時間微分型γ線摂動角相関(TDPAC)は固体中における超微細相互作用の研究に有用な手法であることが知られている。しかしながら、物性、化学の研究に適用されてきた核種は限られてきた。そこで、われわれはこれまであまり注目をされていなかった、<sup>117</sup>Cdの娘核である<sup>117</sup>Inを用いて、幾つかの磁性体中のTDPACを測定してきた<sup>1)</sup>。今回は、六方晶系チタン酸バリウム型酸化物BaRu<sub>2/3</sub>M<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub> (M=Ca,Cd,Sr) (図1)のM位置における電場勾配とマクロな結晶の歪みとの相関について報告を行った。今回はさらに多くの温度でのTDPAC、粉末X線回折の測定を行った。得られた結果とその考察を報告する。

(2) 実験 (a) <sup>117</sup>Cdの製造 親核である<sup>117</sup>Cdは98%濃縮の<sup>116</sup>CdOを京都大学原子炉実験所の原子炉(KUR)を用いて約 $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の中性子束を25分間照射することによって得られた。得られた放射性<sup>117</sup>Cdの量は約0.5MBqであった。

(b) 試料の調製 照射したCdOがM位置の3%占めるようにBaCO<sub>3</sub>、RuO<sub>2</sub>、そして試料に応じてCaCO<sub>3</sub>、CdO、SrCO<sub>3</sub>を当量に混合し、プレス後、酸素気流中で1100℃で1時間30分焼成した。これを一旦炉から取り出し粉碎混合後プレスし、再び同じ条件で1時間再焼成し、得られた試料を約0.2MBq小分けして、アルミニウムのホルダーにつめて測定に供した。(c) 測定 TDPACの測定には4台のフッ化バリウムシンチレーションカウンターを用いて90keV、345keVのカスケードγ線を検出し、同時に計測した8個のデータを用いて解析を行った。

(3) 結果と考察 いずれも電場勾配のみに起因する一成分のスペクトルが得られた(図2)。これを解析することによって求められた四重極相互作用による周波数を図3に示す。いずれの化合物についても明らかな温度変化が観測され、その値は温度が下がるにつれて著しい増加がみられた。この変化は粉末X線回折から求められた格子パラメータ(図4)とはっきりとした相関を示した。電場勾配の大きさは結晶中の局所的な歪みが原因であり、絶対値の急激な増加は結晶の構造相転移と対応していると考えられる。TDPACの結果から六方晶から単斜晶への相転移はM=Ca、Cd、Srでそれぞれ4Kと77Kの間、300K、600K付近で起こっていると思われる。相転移の温度、及び最低温度での四重極相互作用周波数の絶対値の大きさは、イオン半径の順番と一致していない。これは結晶の歪みが

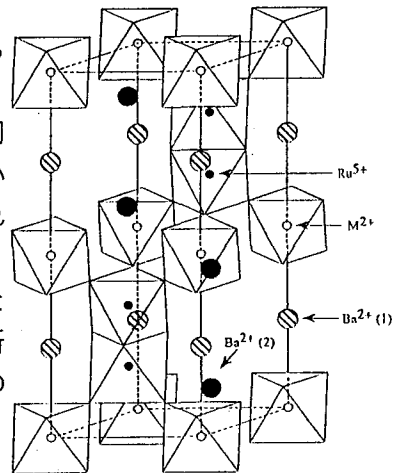


Fig. 1. Crystal structure of BaRu<sub>2/3</sub>M<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>.

結晶中のイオンの電子分極率と関係があることを示唆するものと考えられる。

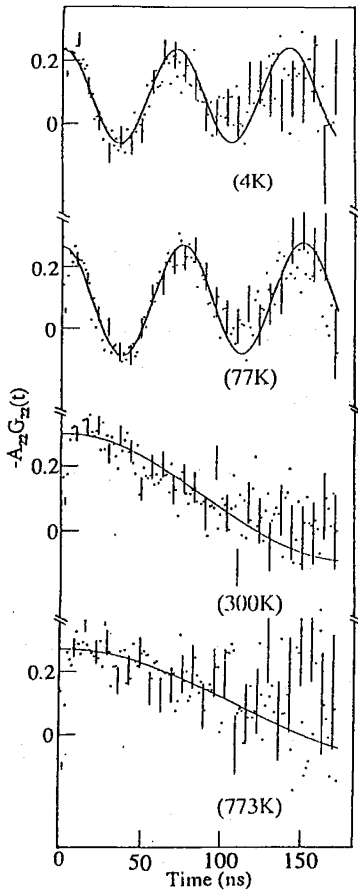


Fig. 2. TDPAC spectra of  $\text{BaRu}_{2/3}\text{Cd}_{1/3}\text{O}_3$ .

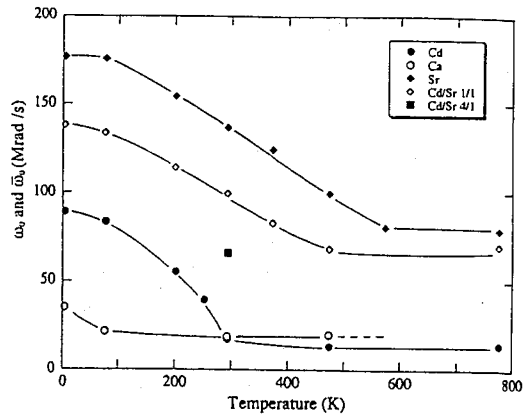


Fig. 3. The temperature dependences of hyperfine quadrupole frequency for  $\text{BaRu}_{2/3}\text{M}_{1/3}\text{O}_3$ .

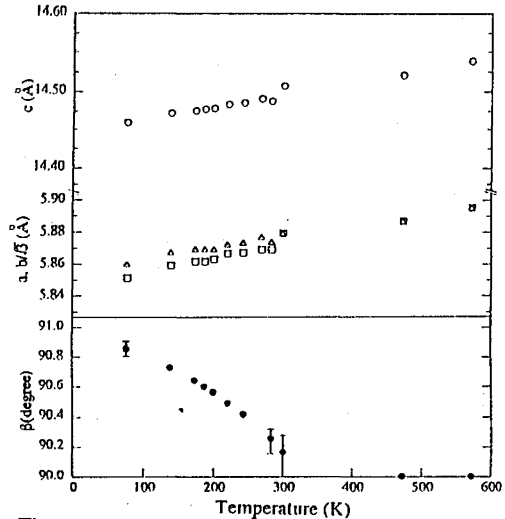


Fig. 4. The temperature dependences of lattice parameters for  $\text{BaRu}_{2/3}\text{Cd}_{1/3}\text{O}_3$ .

#### Reference

1. 柳田ら、第38回放射化学討論会予稿集、2A08 (1994)。

#### TIME - DIFFERENTIAL PERTURBED - ANGULAR - CORRELATION OF $^{117}\text{In}$ ( $\leftarrow^{117}\text{Cd}$ ) $\gamma$ -RAYS IN $\text{BaRu}_{2/3}\text{M}_{1/3}\text{O}_3$ (M=Ca, Cd, Sr).

Yasuo YANAGIDA, Jin NAKAMURA<sup>1</sup>, Yoshitaka OHKUBO<sup>1</sup>, Takuya OKADA<sup>1</sup>, Shizuko AMBE<sup>1</sup>, Yoichi KAWASE<sup>2</sup>, Shin-ichi UEHARA<sup>2</sup>, Kichizo ASAI, and Fumitoshi AMBE<sup>1</sup>.

Dept. Appl. Phys. and Chem., Univ. Electro-Communications,

The Inst. Phys. Chem. Res (RIKEN)<sup>1</sup>, Res. Reactor Inst., Kyoto Univ.<sup>2</sup>

Time-differential perturbed angular correlation (TDPAC) of  $^{117}\text{In}$  ( $\leftarrow^{117}\text{Cd}$ )  $\gamma$ -rays has been studied in  $\text{BaRu}_{2/3}\text{M}_{1/3}\text{O}_3$  (M=Ca, Cd, Sr). For each compound, the quadrupole interaction frequency  $\omega_0$  markedly increases due to at the phase transition from hexagonal to monoclinic symmetry. The transition temperature,  $T_0$ , are between 4 and 77K for M=Ca, about 300K for Cd, and about 600K for Sr. The order of  $T_0$  is not that of the ionic radii of M ions, implying that the electronic polarizability of M ions affects the phase transition.

# 1B13

## スピネル酸化物の $^{61}\text{Ni}$ メスバウアー分光

(理研、日立映像研<sup>A</sup>、金材研<sup>B</sup>) 小林義男、岡田卓也、野呂良彦<sup>A</sup>、  
北沢英明<sup>B</sup>、安部文敏

### 【序】

$^{61}\text{Ni}$ メスバウアー分光測定の実験条件には、線源の調製・メスバウアー $\gamma$ 線のエネルギー・天然存在比等の厳しい制限がある。しかし、Niは3d遷移金属の中で $^{57}\text{Fe}$ 以外の唯一の磁気モーメントを持つメスバウアー核種であり、磁性材料の研究にメスバウアー分光法を用いることは大変重要で興味深い。

関沢らはNiを含む数種のスピネル型磁性酸化物のメスバウアー分光実験から、八面体位置(B-site)を占めるNiの超微細磁場の大きさ( $|H_{\text{hf}}|$ )は約100 kOe程度であるのに対し、四面体位置(A-site)では非常に大きい値(450 kOe、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ )をもつことを報告した<sup>1)</sup>。その後、他の研究グループによっても、これらの超微細磁場について研究<sup>2-5)</sup>が行なわれたが、未だに大きな超微細磁場の原因は解明されていない。今回、四種類のスピネル型クロム酸化物( $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ )のA-siteの金属イオンを $\text{Ni}^{2+}$ で置換した試料についてメスバウアースペクトルを測定したところ、これまでにない巨大な超微細磁場を観測した。この実験結果から、A-siteにおけるNiの巨大な超微細磁場の原因について、結晶歪みと $\text{Ni}^{2+}$ の電子状態から考察、議論する。

### 【実験】

$^{61}\text{Ni}$ メスバウアー分光に用いた線源 $^{61}\text{Cu}(T_{1/2}=3.5\text{ h})$ は、理研AVFサイクロトロンにおいて常磁性Ni-V(84:16)合金板に $\alpha$ 粒子( $E=25\text{ MeV}$ )を照射し、 $^{58}\text{Ni}(\alpha, p)^{61}\text{Cu}$ と $^{58}\text{Ni}(\alpha, n)^{61}\text{Zn}-(\text{EC}, \beta^+) \rightarrow ^{61}\text{Cu}$ により得た<sup>1)</sup>。測定は、線源および吸収体共に液体ヘリウム温度に冷却、保持して行った。測定試料には、正スピネル型クロム酸化物中のA-siteの一部を $^{61}\text{Ni}$ で置換した $M_{0.9}^{61}\text{Ni}_{0.1}\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ )の四種類の試料を用いた。

### 【結果と考察】

4.2 Kで得られた $^{61}\text{Ni}$ メスバウアースペクトルをFig. 1に示す。すべてのスペクトルで超微細磁場による分裂した吸収線が観測され、それぞれのスペクトルを一成分の $|H_{\text{hf}}|$ に起因すると考えて解析した。Co-クロマイトでは $|H_{\text{hf}}|=600\text{ kOe}$ 、Cu-クロマイトでは $|H_{\text{hf}}|=830\text{ kOe}$ となり、非常に大きな超微細磁場を示した。特に、830 kOeという値はこれまでに報告されたことのない著しく巨大なものであった。

原子核には大きく分けて以下の三つの原因による超微細磁場が作用している。

- ①フェルミ接触項 (Fermi contact term)
- ②電子の軌道角運動量 $L$ による磁場
- ③原子核の外にある電子スピンスからくる磁気双極子による磁場

第①項のフェルミ接触項は、site依存性がないほぼ一定の値で、Freeman & Watsonの計算では $\text{Ni}^{2+}$ として約-280 kOe程度と見積られている。第②項の軌道角運動量 $L$ による磁場は、軌道角運動量が完全に消失するときには当然ゼロとなるが、完全に消失しない場合には大きな値をとることが期待される。その際、この項は $L$ に比例し、スピンスと $L$ は同じ方向を向いているので正の磁場を与えることになる。したがって、実験で得られた大きな $|H_{\text{hf}}|$ は、軌道角運動量からの寄与が原因であると示唆された。

結晶歪み $c/a$ と $^{61}\text{Ni}$ メスバウアースペクトルから得た $|H_{\text{hf}}|$ との関係を、Fig. 2に示す。観測された $|H_{\text{hf}}|$ と $c/a$ には、明らかに右下がりの関係が見られた。四面体位置の $\text{Ni}^{2+}$ イオンの電子配置( $d^8$ )においては、Jahn-Teller効果により縮重した電子軌道の基底状態が分裂する。Cu-クロマイトのように $c/a < 1$ の $\text{Ni}^{2+}$ イオンでは、基底状態が $L_z = \pm 1$  ( $|T_1, 1\rangle, |T_1, -1\rangle$ )と二重縮退している。スピン軌道相互作用は、励起状態 $L_z = 0$ が混ざることによって軌道角運動量の期待値を小さくする。すなわち、歪みの大きな結晶ではより大きな



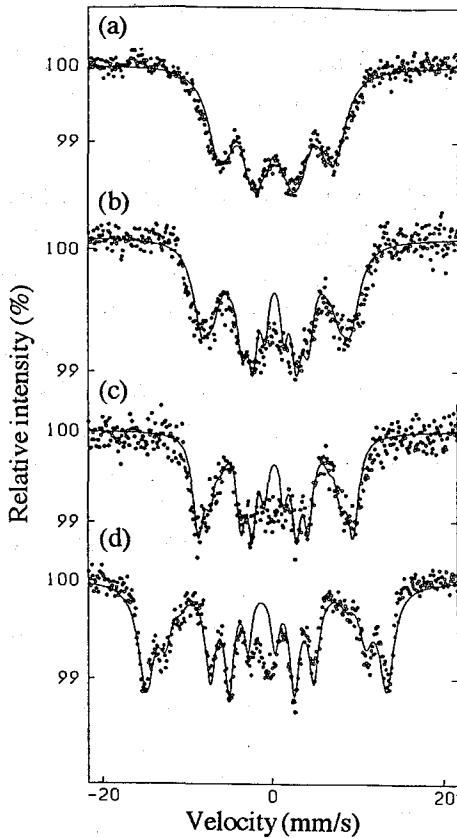


Fig. 1.  $^{61}\text{Ni}$  Mössbauer spectra of (a)  $\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Cr}_2\text{O}_4$ , (b)  $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Cr}_2\text{O}_4$ , (c)  $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Cr}_2\text{O}_4$ , and (d)  $\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Cr}_2\text{O}_4$  measured at 5 K.

References:

- 1) H. Sekizawa, T. Okada, S. Okamoto, and F. Ambe: *J. de Physique*, **32**, C1-326 (1971).
- 2) J. Göring: *Z. Naturforsch.*, A26, 1929 (1971).
- 3) J. C. Love and F. E. Obenshain: *AIP Conf. Proc.*, **18**, 513, (1973).
- 4) J. Göring, W. Wurtinger, and R. Link: *J. Appl. Phys.*, **49**, 269 (1978).
- 5) P. Gütlich, H. Rummel, and H. Spiering: *J. de Physique*, **41**, C1-185 (1980).

$^{61}\text{Ni}$  Mössbauer spectroscopy of Ni oxides with spinel structure

(RIKEN, Hitachi Multimedia System R&DA, National Res. Inst. for Metals<sup>B</sup>)

Y. Kobayashi, T. Okada, Y. Noro<sup>A</sup>, H. Kitazawa<sup>B</sup>, and F. Ambe.

$^{61}\text{Ni}$  Mössbauer measurements were applied to samples of the spinel-type chromites. Very large magnetic hyperfine fields were observed for these samples; especially  $|H_{\text{hf}}|$  in  $\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Cr}_2\text{O}_4$  was determined to be 800 kOe that is the largest among the values for  $\text{Ni}^{2+}$  ions reported so far.

The origin of the large  $|H_{\text{hf}}|$  can be interpreted on the basis of the orbital angular momentum in the doubly degenerate ground state of  $\text{Ni}^{2+}$  ion.

$|H_{\text{hf}}|$ が得られることが解かった。一方、Ni-クロマイトのように  $c/a > 1$  では、基底状態は  $L_z = 0$  である。スピン軌道相互作用は、この基底状態に対して励起状態  $L_z = \pm 1$  を混合するため、基底状態が軌道角運動量を少し持つこととなる。結晶の歪みは、基底状態と励起状態のエネルギー差を拡大し、軌道角運動量を抑制する方向に働く。これは、 $c/a > 1$  の場合と逆の作用をすることになる。以上のことから、 $|H_{\text{hf}}|$  の  $c/a$  依存性を理解することができた。さらに、 $M = \text{Mn, Co}$  についても考察を加える。

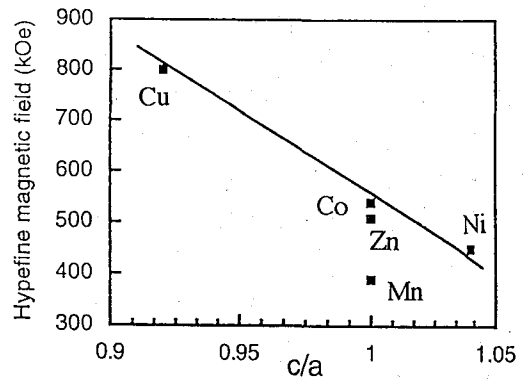


Fig. 2.  $c/a$  dependence of  $|H_{\text{hf}}|$  of  $\text{Ni}^{2+}$  ions in the A-site of the spinels.

序 金属アセチルアセトン錯体中の正ミュオンは、中心金属が不完全に満たされた d 軌道や f 軌道を持つときには (仮に B 型の錯体と呼ぶ) すべて反磁性ミュオン (ミュオンが不対電子と超微細相互作用をしていない) の  $\mu$ SR スペクトルを与える (反磁性ミュオンの収率 ( $P_D$ ) = 1.0) のに対して、満たされた電子殻をもつ錯体 (A 型) では、どれも  $P_D$  は約 0.2 で、残りのミュオンはミュオニウムやミュオニウムラジカルなどの常磁性ミュオン種として観測される。我々はスピノクロスオーバー錯体を用いた研究から、A 型の錯体は本来のミュオンの化学種の分布を反映しているが、B 型の錯体ではミュオンとカップリングしている電子のスピンの錯体の不対電子との相互作用で非常に速く緩和しミュオンスピンの追従できないために  $\mu$ SR スペクトル上では常磁性ミュオン種が、反磁性ミュオンとして観測される可能性を示した。しかし、 $\text{Co}(\text{acac})_3$  は B 型に属して  $P_D = 1.0$  だが反磁性の錯体であり上述のようには解釈できず、金属アセチルアセトン錯体中のミュオンのとる化学形について統一的な説明はできていない。今回主に  $P_D$  に注目して金属アセチルアセトン錯体についていくつかの実験をおこなったので報告する。

常時性ミュオン種がみかけ上反磁性ミュオンのスペクトルを与えることへの錯体の常磁性の影響を調べるために A 型の  $\text{Al}(\text{acac})_3$  と B 型の  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  の混晶系での  $\mu$ SR 実験を行い、比較のために機械的混合物についても実験した。また低温では、常時性のミュオン種が室温よりも安定に存在すると考えられるので、neat な  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  について 5.5K から 293K での  $\mu$ SR 測定を行った。この温度範囲で  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  は常磁性を示す。さらに  $\text{Co}(\text{acac})_3$  の大きな  $P_D$  の起源に関して、 $\text{Al}(\text{acac})_3$  と  $\text{Co}(\text{acac})_3$  の混晶についても実験を行った。

実験 錯体の合成は通常の方法によった。混晶は適当量の錯体をベンゼンに溶解し、液量の 4 倍程度の石油エーテルを一度に加えることにより急速に沈澱させて作った。 $\mu$ SR 実験は高エネルギー物理学研究所内の東大中間子研究センターの  $\mu$ 1E ポートと  $\pi$ A ポートを使用し、横磁場回転と零磁場、縦磁場緩和スペクトルを測定した。

結果と考察  $(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})(\text{acac})_3$  図 1 に Fe - Al 系での横磁場回転スペクトルからもとめた  $P_D$  の  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  の割合に対する依存性を示した。予想される通り混合物では neat な  $\text{Al}(\text{acac})_3$  と  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  の  $P_D$  を結ぶ直線上に乗っていて、ミュオンは  $\text{Al}(\text{acac})_3$  結晶と  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  結晶の混合物を別々に観測している。これに対して混晶系では  $P_D$  は混合物のものより上側にあり、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$  の混合比以上に  $P_D$  が大きくなっている。これは常磁性ミュオン種は、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$  に完全に囲まれていなくても反磁性ミュオンとして観測され、バルクの常磁性によってみかけ上まったく異なったミュオン種に見えることを示している。なお  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  が  $\text{Al}(\text{acac})_3$  に比べて熱エネルギー程度のミュオンに対して大きな阻止能をもちミュオンが  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  の近傍に停止しやすいう可能性も考えられるが、 $\text{Fe}(\text{acac})_3 = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  であり 43 個の原子からなる分子の阻止能が中心金属一個の違いで観測可能なほど変化するとは考えにくい。

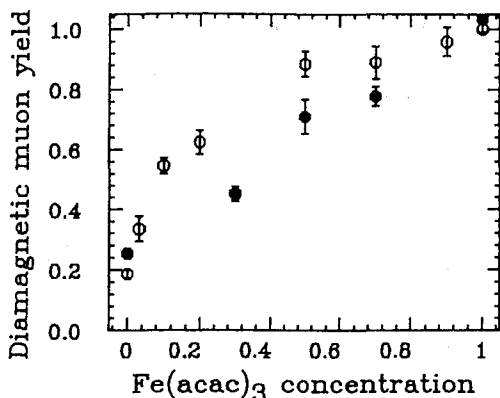


Fig. 1. Diamagnetic muon yield in Al(acac)<sub>3</sub> - Fe(acac)<sub>3</sub> system. ○;solid solution, ●;mechanical mixture

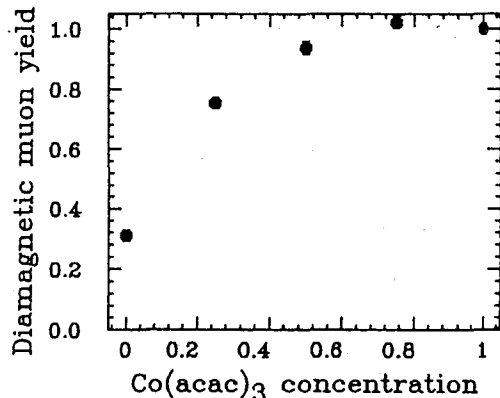


Fig. 2. Diamagnetic muon yield in Al(acac)<sub>3</sub> - Co(acac)<sub>3</sub> system.

Fe(acac)<sub>3</sub> 横磁場回転スペクトルから  $P_D$  は温度が低下するとともに減少し、5.5K では  $0.77 \pm 0.03$  となったが、298K で  $0.27 \mu s^{-1}$  だったミュオンスピン緩和速度が 5.5K では  $0.61 \mu s^{-1}$  になり緩和速度が速いために横磁場回転スペクトルから初期振幅を出すのはやや困難であり、はっきり温度依存性があるとは言いきれない。ミュオンスピン零磁場緩和速度も低温では増大し、また縦磁場をかけるとさらに速くなることからミュオンスピンはそれとカップリングしている不対電子のスピン緩和には追従できないが、バルクの常磁性によって緩和しているといえる。

(Co<sub>x</sub>,Al<sub>1-x</sub>)(acac)<sub>3</sub> この系でも Co(acac)<sub>3</sub> によって  $P_D$  が大きくなる傾向が見られる(図2)。序でも述べたように Co(acac)<sub>3</sub> は Fe(acac)<sub>3</sub> と異なり反磁性なので Fe-Al 系のような解釈はできない。ミュオンが入射することによって放射線効果で錯体中に常磁性化学種が生成し、それをミュオン自身が観測している可能性も考えられるが、ミュオンスピン零磁場緩和スペクトルからはミュオンは、反磁性の環境にあると考えるのが妥当である。Co(acac)<sub>3</sub> についてはさらに検討が必要である。

#### CHEMICAL FORM OF DIAMAGNETIC MUON IN METAL ACETYLACETONATES

M. Kenya KUBO, Toshiyuki ANEGAWA, Hideaki KAGETSU, Noriko SHIOYASU, Takeshi TOMINAGA, Kusuo NISHIYAMA\*, Kanetada NAGAMINE\*

Department of Chemistry and \*Meson Science Laboratory,  
School of Science, University of Tokyo

In order to elucidate the apparent full diamagnetic muon yield in transition metal acetylacetonates, we carried out a series of  $\mu$ SR experiments on metal acetylacetonates.  $P_D$  of solid solutions of Fe(acac)<sub>3</sub> and Al(acac)<sub>3</sub>, and the temperature dependence of  $\mu$ SR spectra of Fe(acac)<sub>3</sub> gave evidences supporting the theory that paramagnetic muon species could give a diamagnetic-muon-like  $\mu$ SR signal in paramagnetic environment. In (Co<sub>x</sub>,Al<sub>1-x</sub>)(acac)<sub>3</sub> system was observed another  $P_D$  enhancement effect of Co(acac)<sub>3</sub>.

# 1B15

## 理研インビームメスバウアー分光装置の開発

(理研、静岡理工大<sup>A</sup>) ○小林義男、吉田豊<sup>A</sup>、H. Häßlein<sup>A</sup>、行平憲一<sup>A</sup>、  
早川一生<sup>A</sup>、渡邊康、吉田敦、中村隆司、石原正泰、稲辺尚人、  
加瀬昌之、後藤彰、矢野安重、安部文敏

### 【はじめに】

クーロン励起や( $d, p$ )反応、プロジェクトイルフラグメンテーション等で生成する短寿命核ビームを用いるインビームメスバウアー分光装置を新規に設計・製作し、理研加速器施設(RARF)に設置した<sup>1)</sup>。この装置は、高エネルギー重イオン照射により励起された短寿命の「メスバウアー励起核<sup>57</sup>Fe」を固体試料中に生成し、その直後数百ナノ秒の時間窓でメスバウアースペクトルを観測するものである<sup>2)</sup>。

インビームメスバウアー分光法(IBMS)の第一の特徴としては、注入するプローブ濃度が極めて低いということが挙げられる。通常の<sup>57</sup>Coインプラネーション実験では約 $10^{15}$ atoms/cm<sup>2</sup>程度必要とされるのに対して、IBMSでは、<sup>57</sup>Fe濃度 $10^{11}$ atoms/cm<sup>2</sup>で十分測定が可能となる。したがって、プローブ間の相互作用(クラスターの形成等)もなく、溶解度による試料選択の制限を受けない。「孤立した」励起状態にあるプローブ原子<sup>57</sup>Feの状態に関するマイクロな情報を得ることができる。さらに、格子位置または格子間位置に<sup>57</sup>Fe原子を直接打ち込むことができ、温度や測定時間窓を変えることによって、ジャンプ過程・格子振動・再結合等の動的挙動に関して原子レベルで議論することが可能である。

本講演では、実験装置を紹介し、( $d, p$ )反応による純鉄中の照射誘起自己拡散の予備実験結果と今後の展開について述べる。

### 【インビーム・メスバウアー分光装置について】

クーロン励起の場合、150 MeVのArパルスビーム(パルス間隔 100~400 ns)を<sup>57</sup>Fe foilのターゲットに照射し、14.4 keVの励起状態に上げ、同時に反跳エネルギーを利用して<sup>57</sup>Fe原子を試料に注入する。数ピコ秒で<sup>57</sup>Fe原子は静止し、これから放出されるメスバウアー $\gamma$ 線を真空容器の外に置かれたメスバウアー・ドライバーに固定した自作の平行平板アバランチ検出器(PPAC)で計数する。適当なfast timing計測系でシグナルを処理し、時間窓を設定して、ArパルスビームOFF間のみスペクトル測定を行う。

装置の概略図をFig. 1に示す。インビーム測定を行うためには、測定装置の遠隔操作が不可欠である。測定装置は加速器ビームラインに置き、それを計測室から遠隔操作が可能のように設計した。測定装置は排気装置(ターボポンプ+イオンゲッターポンプ)、真空計、ゲートバルブ、試料温度制御用Liq. Heフロー型クライオスタット(10~450 K)、試料導入装置、<sup>57</sup>Feターゲット導入装置、4セクタースリット、ファラデーカップ等から成る。これらは、RS-232Cを介して計測制御システムソフト「LabVIEW」(National Instruments社)によりパーソナルコンピュータ(PC、Windows)から制御できる。シグナルは、PPACとfast timing計測システムを通してPCに取り込まれ、同様に「LabVIEW」画面上に表示される。

高バックグラウンド下での14.4 keVメスバウアー $\gamma$ 線の測定には、内部転換電子を計測するPPACを使用した。メスバウアー共鳴吸収体には、<sup>57</sup>Feを95%富化したステンレススチール箔(5 $\mu$ m厚)を用いた。アーケ溶解後圧延した自作のステンレススチール箔を一方の電極とし、片方の極板には炭素薄膜を用いたものを製作し、カウンターガスとしてイソブタンガス(25 mbar)を充填して使用した。<sup>57</sup>Co/Rh線源を用いてこのPPACの性能を調べたところ、半値幅0.32 mm/sでピークのカウント数がバックグラウンドのおよそ1.2倍以上あるシングレットが測定できた。

<sup>56</sup>Fe( $d, p$ )<sup>57</sup>Fe反応( $E_d=8$  MeV)による純鉄中の照射誘起自己拡散の予備実験で得られたメスバウアースペクトルを、Fig. 2に示す。測定試料は、多結晶Fe箔(20  $\mu$ m厚)と単結晶(1mm厚)を用いた。今回の測定で

は、計測制御システムの動作確認とPPACの性能試験を第一義に考えていた。しかし、得られた結果からPPACも含めたこのインビーム・メスbauer分光システムは現時点で十分満足いくものであり、今後の実験計画推進の基礎を完成したことが明らかとなった。

#### 【今後の展開】

- ① Ar, Ne, Xe, Krガス固体中のFe原子によるインビーム・メスbauerスペクトルの測定により、希ガス固体中での孤立Fe原子の電子状態や振動状態を系統的に調べる。
- ② グラファイトなどの二次元層状構造を有する試料について、面間または面内で起こる原子の動的挙動を追跡する。
- ③  $^{56}\text{Fe}(d, p)^{57}\text{Fe}$ 反応 ( $E_d=8\text{ MeV}$ )による純鉄中の照射誘起拡散の研究を行う。
- ④  $^{59}\text{Co}$ を加速した時のプロジェクトイルフラグメンテーションで生成する $^{57}\text{Mn}$ ビームを利用して、オンラインで $^{57}\text{Mn}$ を線源とする $^{57}\text{Fe}$ メスbauer効果の測定を行う。

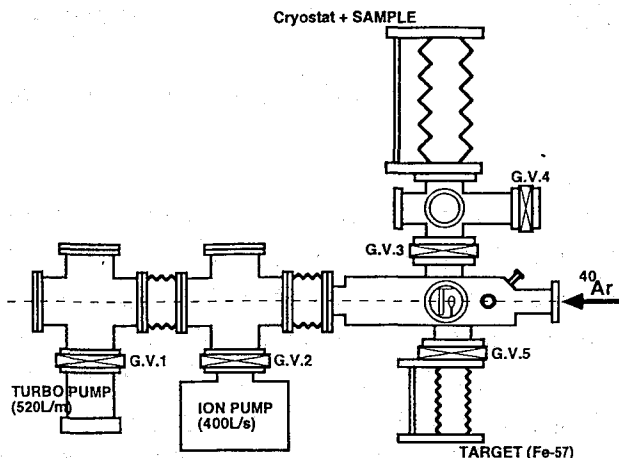


Fig. 1. The in-beam Mössbauer set-up located at Riken Accelerator Research Facility.

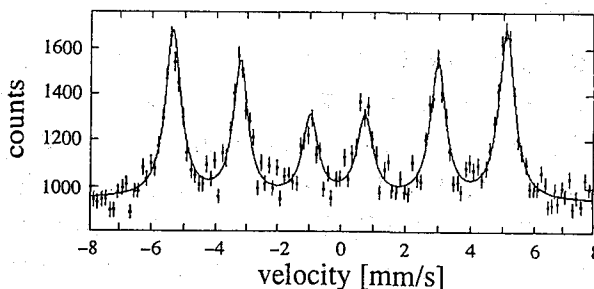


Fig. 2. Mössbauer spectrum of  $^{57}\text{Fe}$  produced by the reaction of  $^{56}\text{Fe}(d, p)^{57}\text{Fe}$  in Fe foil.

#### References:

- 1) Y. Yoshida, Y. Kobayashi, K. Yukihiro, K. Hayakawa, H. Häblein, S. Nasu, and F. Ambe, *RIKEN Accel. Prog. Rep.*, **28**, 102 (1994).
- 2) インビームメスbauer分光に関しては、M. Menningen, R. Sielemann, G. Vogl, Y. Yoshida, K. Bonde-Nielsen, and G. Weyer, *Europhys. Lett.*, **3**, 927 (1987). Y. Yoshida, M. Menningen, R. Sielemann, G. Vogl, G. Weyer, and K. Schröder, *Phys., Rev., Lett.*, **61**, 195 (1988). R. Sielemann and Y. Yoshida, *Hyp. Int.*, **68**, 119 (1991). B. Keck, R. Sielemann, and Y. Yoshida, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 4178 (1993). など

#### Development of In-beam Mössbauer Spectroscopy at RARF

(RIKEN, Shizuoka Institute of Science and Technology<sup>A</sup>) Y. Kobayashi, Y. Yoshida<sup>A</sup>, H. Häblein<sup>A</sup>, K. Yukihiro<sup>A</sup>, K. Hayakawa<sup>A</sup>, Y. Watanabe, A. Yoshida, T. Nakamura, M. Ishihara, N. Inabe, M. Kase, A. Goto, Y. Yano, and F. Ambe.

The in-beam experiments with short-lived nuclei beams obtained by Coulomb excitation and other nuclear reactions provide unique information on the dynamic properties of single Fe atoms implanted into solid state materials. A new set-up for the in-beam Mössbauer spectroscopy has been completed and installed at RARF. The new experimental system, preliminary results and the experimental plans in future will be discussed.

(阪大理) O 高橋成人、民谷由紀子、馬場 宏

## 1. 緒言

よく知られているように、ハロゲンの化学的性質は互いによく似ており非常によい系統性が見られる。我々はこれまでに放射性ヨウ素を用いて広範囲の濃度領域について溶媒抽出機構を調べた<sup>1)</sup>。その結果ヨウ素の濃度が  $10^{-4} \sim 10^{-6}$  mol/l の領域で分配比 D が大きく変化することが観測された。このことはすでに Good ら<sup>2)</sup>によって見いだされていたが、ヨウ素が関与する既知の平衡反応からは説明することができなかった。一方、このようなトレーサーレベルでの化学的挙動がマクロでのそれと異なるならば、超ウラン元素のように核反応によって高々数個の原子しか得られない場合、その化学的性質は正しいものだろうか。このようなことからトレーサーレベルからマクロレベルまでの化学的挙動を調べることは大変興味がある。

## 2. 実験

溶媒抽出の実験にトレーサーとして  $^{131}\text{I}$  と  $^{210}\text{At}$  を用いた。ヨウ素は日本アイソトープ協会より購入した。アスタチンは阪大核物理研究センターの AVF サイクロトロンにて  $^{209}\text{Bi}(\alpha, 3n)^{210}\text{At}$  反応で製造した。NaOH に溶かした  $^{131}\text{I}^-$  に各種濃度の  $\text{I}^-$  キャリアーを加えた後、 $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}_2$  を加えヨウ素を酸化した。一定時間酸化した後  $\text{CS}_2$  を加えよく振った。水相と有機相に分離後それぞれ一定量を分取し NaI(Tl) 検出器で  $\gamma$  線測定を行った。アスタチンは Bi ターゲットを  $\text{HNO}_3$  に溶解した後  $\text{CS}_2$  へ抽出した。このアスタチンの一定量に各種濃度の  $\text{I}_2$  キャリアーを加え  $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}_2$  と振り、水相、有機相を分離した。またこれとは別に、 $0.1\text{mol/l}$  NaOH に溶かした At に各種濃度の  $\text{I}^-$  キャリアーを加え、 $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}_2$  で酸化後  $\text{CS}_2$  と振った。これらの水相、有機相の一定量について NaI(Tl) で  $\gamma$  線測定を行い、それぞれの相の At を定量した。

## 2. 結果と考察

得られた分配比 D の値を  $^{131}\text{I}$  と  $^{210}\text{At}$  についてそれぞれ Fig.1 と Fig.2 に示す。 $^{131}\text{I}$  について D の値は大きく変化しているのがわかる。一方、 $^{210}\text{At}$  についても  $^{131}\text{I}$  程ではないが、ヨウ素と同じ濃度領域で変化しているのがわかる。またアスタチンについては溶媒抽出の際に NaOH を加えなかったデータを Fig.2 に黒丸で示した。これらのデータは  $10^{-11}$  mol/l から  $10^{-2}$  mol/l の範囲でほぼ一定の値となった。

ヨウ素の溶媒抽出機構については、これまでに次のような機構で説明づけられた。<sup>1)</sup>

(1)  $^{131}\text{I}$  は NaOH 溶液中でラジオコロイドを形成していると考えられる。

(2) このラジオコロイドはキャリアーを加え酸化することにより、 $I^*I$ と $I^*R$ の二種類の化学種が生じ、これらが $CS_2$ へ抽出される。

(3) 反応速度論的計算より求めたDの値は実験データをよく再現した。Fig.1の実線は計算値を表している。

さらにアスタチンについてもヨウ素と同様に速度論的考察を行った結果をFig.2に実線で示す。ヨウ素同様に実験値をよく再現している。

一方、NaOHを使用しないで溶媒抽出を行うと、Fig.2の黒丸で示したようにほぼ一定の値をとる。また点線はこれらの平均値を表している。このことはアスタチンが初期状態においてラジオコロイドを形成せず、すべてのアスタチンがヨウ素キャリアーと反応して $At^*I$ を形成することによると思われる。

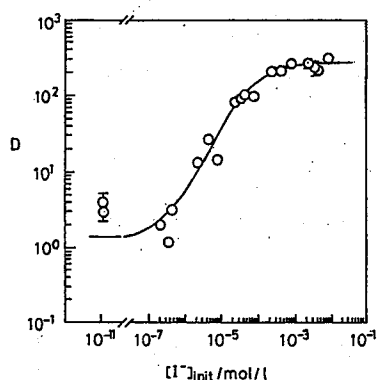


Fig.1. Distribution ratios of  $^{131}I$ .

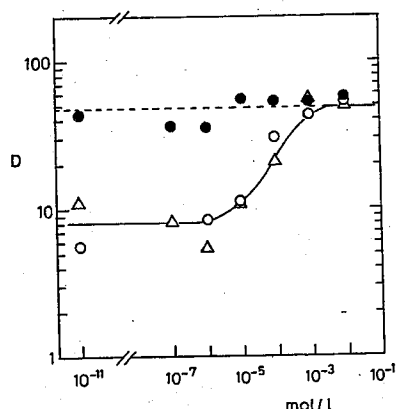


Fig.2. Distribution ratios of  $^{210}At$ .

#### References

- 1) N. Takahashi, D. Yano, Y. Tamiya, H. Baba, J. Radioanal. Chem. Letters 200 (1995) 417.
- 2) M. L. Good, R. R. Edwards, J. Inorg. Nucl. Chem. 2 (1956) 196.

#### SOLVENT EXTRACTION BEHAVIOR OF RADIOHALOGENS

Naruto TAKAHASHI, Yukiko TAMIYA, Hiroshi BABA

Faculty of Science, Osaka University

Solvent extraction behavior of radioiodine and astatine was investigated. Iodine and astatine were extracted into  $CS_2$  from acidic solution over a wide range of iodine concentration. The distribution ratios were obtained by measuring the  $\gamma$ -rays from iodine-131 and astatine-210. The ratios drastically changed at about  $10^{-5}$  mol/l. The behaviors were well explained by the reaction kinetical analysis of radiohalogens.

(NTT境界研) ○重松俊男

## 1. はじめに

不足当量分離は、担体に比べて化学量論的に少い量の反応試薬を加え目的元素の一部を化学分離する。したがって、過剰試薬による抽出に比べ、抽出化学種に関する知見が多く得られと予測される。その検討をモリブデンの不足当量抽出を通して行った。

モリブデンは、oxine<sup>1)</sup>、cupferron<sup>2)</sup>あるいは $\alpha$ -benzoinoxime<sup>3)</sup>などのキレート試薬、tri-n-octylamine (以下、TNOAと略す)<sup>4)</sup>のイオン会合試薬を用いて不足当量分離される。また、Tetraphenylarsonium chloride (以下、TPA·Clと略す)のchloroform溶液では、テクネチウムのみが選択的に分離できるところからレニウムを担体とするモリブデンの不足当量抽出が報告されている<sup>5)</sup>。抽出化学種については、キレート試薬とイオン会合試薬により抽出される化学種が異なると考えられるが、oxine錯体の化学種 ( $\text{MoO}_2\text{Ox}_2$ )<sup>1)</sup>が報告されているのみである。

ここでは、<sup>99</sup>Moのトレーサ溶液を使用し、キレート系の不足当量試薬として oxineおよびcupferronを、イオン会合試薬として TPA·Clおよび TNOAを用い、モリブデンの不足当量抽出について検討を進めた。その結果、得られた2, 3の知見を報告する。

## 2. 実験

<sup>99</sup>Moトレーサ溶液の調製：<sup>99</sup>Moトレーサは、試薬特級のモリブデン酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) の0.85gを精秤後、ポリエチレンシームに3重封入し、JRR-2あるいはJRR-3 ( $\phi_{t,h} \sim 5 \times 10^{13} \text{ n s}^{-1}$ ) で5~20分照射した。その後、蒸留水に溶解し任意の濃度に希釈し使用した。

有機試薬：Oxine、cupferronは試薬特級を、DDDC、TNOAは試薬1級を、TPA·Clはドータイト試薬を使用し、また、有機溶媒は試薬特級を使用した。

放射能計測：<sup>99</sup>Mo ( $T_{1/2}=66.02\text{h}$ ) の放射能は、井戸型Ge検出器を用いて計測し、739.5keVおよび777.9keVの光電ピークより、また、<sup>99m</sup>Tc (6.02h) の放射能は140keVの光電ピークより算出した。

## 3. 結果および考察

## 3. 1 抽出溶媒の選択

モリブデンの分配比より、oxine錯体に対する有機溶媒として chloroform または 1,2-dichloroethane、cupferron錯体では benzene, toluene, 1,2-dichloroethane, chloroformおよびmethyl-isobutylketoneが選択される。TPA会合体では 1,2-dichloroethane、TNOA会合体では tolueneあるいは benzeneが有効である。また、TPA·Clはモリブデンの抽出に向かない<sup>6-7)</sup>と考えられているが、これはモリブデンのTPA会合体が chloroformに対し分配比が低いためであり、分配比の高い1,2-dichloroethaneを用いることによりモリブデンを選択的に抽出できることを明らかにした。以後の実験では、oxine錯体については chloroformを、cupferron錯体については tolueneあるいはchloroformを、また、TPA会合体



には1, 2-di-chloroethane、TNOA会合体にはtolueneを使用した。

### 3. 2 不足当量抽出のpH域

塩酸性溶液あるいはKCl/HCl緩衝溶液などを使用し、不足一定量のモリブデンが抽出される範囲を明らかにした。得られた結果をTable1に示す。

Table1 Effect of pH on the substoichiometric extraction of molybdenum

Range for substoichiometric extraction	
Mo-Oxine	pH0.6 ----- pH5.2
Mo-Cupferron	-- pH2.1
Mo-TPA·Cl	8.4N-6N HCl pH1.6 -- pH2.8 pH3.0 - pH5.3
Mo-TNOA	pH1.9 -- pH2.9

### 3. 3 化合物組成に関する考察

これまで得られている結果はまだ不十分であり、抽出されたモリブデン濃度と使用した試薬濃度から抽出化学種の組成を判断することは難しい。ただし、TPAの会合体では、Table1に示された3つの抽出域で、TPA·Clに対するモリブデンの化学量論比が(1~3)と大きく変化した。抽出化学種が同一とは考え難く、今後、詳細を検討して詰めていく必要はあるが、不足当量抽出により溶存化学種を推定できる可能性があることを示唆するものと判断された。

#### 参考文献

- 1) J. Stary et al. : Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 103, 2) N. K. Baisya et al. : ibid., 50 (1970) 209
- 3) R. A. Nadkarni et al. : Talanta, 16 (1969) 116, 4) Yu. V. Yakovlev et al. : Z. Anal. Chem., 31 (1976) 1215, 5) W. Zmijewska: J. Radioanal. Chem., 58 (1980) 367, 6) N. Souka et al. : ibid., 26 (1975) 271, 7) 石森他: JAERI-1047.

#### SUBSTOICHIOMETRIC EXTRACTION OF MOLYBDENUM WITH VARIOUS ORGANIC REAGENTS

Toshio SHIGEMATSU

NTT Interdisciplinary Laboratories

Conditions for the substoichiometric extraction of molybdenum have been examined by using oxine, cupferron and DDDC (chelating agents), and TPACl and TNOA (ionic association). It was clear that molybdenum reacted with substoichiometric amount of TPACl and its compound can be extracted into 1,2-dichloroethane. The pH ranges for the substoichiometric extraction of molybdenum were illustrated in Table 1. The reaction ratio of TPA<sup>+</sup> to molybdenum varied from 1 to 3 corresponding to the pH ranges.

(金沢大理, 富士通研\*) ○中西 孝, 廣瀬 満, 福田裕幸\*

### 【はじめに】

シリコン半導体製造の窒化ケイ素エッチング工程でリン酸が使用されている。ところが、リン酸の原料であるリン鉱石にはウラン濃度の高いものが多く、リン酸にはウラン系列の放射性核種が含まれている可能性がある。高純度リン酸の場合でも、リン鉱石から気相経由で精製されたリンを用いてリン酸が合成されているので、リン酸中にはRn-222の娘核種で半減期が比較的長いPb-210(半減期 22.3年)とPo-210(半減期 138日)が含まれる可能性がある。Po-210(以下Poと略記)は $\alpha$ 放射性核種であり、またシリコンウェハのリン酸処理中にPoイオンがケイ素(単体)によって還元されてシリコンウェハに析出する可能性がある。析出したPoの $\alpha$ 線が半導体メモリーのソフトエラーの原因になるのではないかと危惧されている。リン酸中のPoによるシリコン半導体の汚染の実態を把握し汚染を抑制するためには、リン酸中のPo濃度を定量する必要があるが、リン酸中のPo定量法は十分には確立されていない。

そこで本研究では、可能な限り簡便にリン酸中のPoを微量まで確度・精度よく定量できる方法を検討した。さらにその検討過程で、市販されている高純度リン酸中のPo濃度レベルを調べ、またリン酸中にはPoの親核種が含まれているのか否かなどについても検討した。

### 【実験】

リン酸試料中のPo濃度を定量するために複雑な化学操作を行うと、その操作中にも大気や器具や試薬からのPo汚染が生ずるおそれがある。そこで、電着法によってほとんど直接的にリン酸からのPoの分離と $\alpha$ 計数線源の調製を同時に行ってしまう方法の可能性について検討してみた。この電着法は基本的には科学技術庁のプルトニウム分析法等に準じたものであるが、本研究では以下の手順の中のいくつかの条件と電着収率の関係を調べた。

ビーカーにリン酸試料5mlを採り、標定済みのPo-209(半減期 102年)トレーサー溶液の既知量を添加してからアルカリ水溶液でpHを2に調整して電着溶液とし、白金線を陽極に、直径2.5cmのステンレス板を陰極(電着板、有効電着面積 3.1 cm<sup>2</sup>)兼底板にしたテフロン製の電着セル(容量約 25 ml)に電着溶液を移し、直流電流を通電した。陽極と陰極の間隔は約5 mmとした。通電終了後、電着板を希アンモニア水で洗浄してから乾燥し、計数効率(30%前後)既知の $\alpha$ 線スペクトロメータで測定(数日間)した。なお、使用する器具や電着板などはすべて使用直前までHNO<sub>3</sub>洗浄液に浸しておき、蒸留水で洗浄して使用した。

### 【結果と考察】

Po濃度が比較的高いリン酸試料にトレーサーを添加し、室温での放置時間を数分間~4日間の範囲で変化させながら電着されたPo-210とPo-209の放射能比の変化を追跡した結果、数分間の放置時間のものと4日間の放置時間のものとで差がなく、リン酸中でのポロ

ニウムの同位体交換は速やかであることが分かった。

リン酸を電着液にするときのpH調整用のアルカリ溶液としてNaOH水溶液を用いると、pH2の電着溶液の粘性が低くなり、高い電着収率が得られることが分かった。リン酸試料5 mlに対してトレーサー溶液(3M HCl溶液)を1 ml添加した場合、48% NaOH水溶液約4 mlと蒸留水約11 mlを添加すればpH2の電着溶液約20 mlが得られる。

電着時の電流密度と通電時間による電着収率の変化を検討した結果、電着板表面での電流密度が0.16 A/cm<sup>2</sup>程度以上のとき、3時間の通電でほぼ100%の電着収率が得られた。

メーカー及び純度規格の異なる種々の高純度リン酸及び電子工業用リン酸14試料についてPo濃度を定量した結果、0.01~1.51 mBq/mlの範囲であった。5 mlのリン酸試料からほぼ100%の収率でPoを電着し、計数効率30%の低バックグランドα線スペクトロメーターで10日間測定したときの定量限界のPo濃度は約0.01 mBq/mlである。なお、上記の定量においては、同一試料について少なくとも3回ずつ定量を繰り返した。その結果、α線計数の統計誤差の範囲で定量値が再現されていることが確認された。

同一メーカーの同一純度規格のリン酸であってもPo濃度が2桁程度も異なることがあり、リン酸へのPoの混入経路は単純ではないことがうかがえる。

Po濃度が比較的高いことが判明した同一のリン酸について、間隔を置きながら約6月間にわたってPo濃度の定量を繰り返した結果、Po濃度に有意な経時変化がみられず、リン酸中のPoは長半減期の親核種(少なくともPb-210)とほぼ放射平衡にある場合があることが分かった。

リン酸試料から電着分離されたPoの放射能の経時変化を約1年間にわたって追跡した結果、いつの時点においてもPo-209(トレーサー)とPo-210以外のα放射能は検出されず、またPo-210/Po-209放射能比も変化しなかったので、Poとともにその親核種のPb-210(β<sup>-</sup>放射体)も電着されることが分かった。さらに、娘諸核種と放射平衡にあるU-232をリン酸試料に添加して、どのような核種が電着されるかを検討した結果、Pb-212の電着が確認された。pH2としたリン酸からはPo同位体とPb同位体のみが電着され、この電着は計数線源調製のみならず鉛とポロニウムの属分離操作でもあることが分かった。

#### DETERMINATION OF PO-210 IN PHOSPHORIC ACID

Takashi NAKANISHI and Mitsuru HIROSE  
Faculty of Science, Kanazawa University

Hiroyuki FUKUDA  
Fujitsu Laboratories Ltd.

A method has been developed for the determination of Po-210 in phosphoric acid. For the determination, Po-209 was used as a yield tracer. The method consists of (1) pH adjustment of 5 ml of phosphoric acid (i.e. preparation of electrolytic solution), (2) electrodepositional separation of Po on a stainless-steel disc (i.e. preparation of counting source) and (3) alpha-ray spectrometry. By the developed method, more than 95% of Po isotopes, together with Pb isotopes, were separated on a stainless-steel disc from many naturally occurring alpha-emitters in the electrolyte. The minimum detectable activity of Po-210 in 5 ml of phosphoric acid was about 50 μBq by counting alpha activity for 10 days under a counting efficiency of 30%.

(新潟大理)○田村啓子・古越靖武・登坂容子・工藤久昭・橋本哲夫

### 【はじめに】

重アクチニド元素及び超アクチニド元素はほとんど全て短寿命核種であり、扱える量も少なく、その化学的性質はあまり研究されていない。これらの元素の化学的性質の研究には、気相反応を用いた熱クロマトグラフ法が有望視されている。そこで、その基礎的実験として、気相化学反応を研究することを目的とした。

アクチニド元素はランタニド元素にその化学的性質が類似していることが予想されるため、本研究ではランタニド元素を用いて実験を行った。これまで、我々の研究室では<sup>252</sup>Cf自発核分裂生成物と錯形成試薬であるdipivaloylmethane(dpm)との反応により生成されるdpm錯体を用いた熱クロマトグラフ法の研究が行われてきた。その際、これらの元素がdpmと気相中で迅速に化学反応を起こし錯形成が進行するかどうかは、確かめられていなかった。そこで、核反応生成物をHe-jetで輸送する確立された方法にもとづいて、気相におけるランタニド元素と錯形成試薬との反応性を調べるために、ガスクロマトグラフ-質量分析器を用い、研究を行ってきた<sup>1)</sup>。今回は、その反応性についてさらに検討したので報告する。

### 【実験】

気相反応の研究に用いた装置をFig.1に示す。この装置は、dpm蒸気発生部、反応室、反応生成物を検出するための質量分析器で構成されている。dpm蒸気発生部では、キャリアーガスであるHeガスの流量を2つの流量計を用いて調節することにより、dpmの蒸気量を調節できるようにした。反応室をガスクロマトグラフオープン内に設け、反応室の温度制御ができるようにした。この反応室はガラス製であり、中にガラスフィルターが取り付けられている。

試料として用いたランタニド元素は、質量スペクトルが解析しやすいように、存在比の大きな安定同位体が1種類のみLaとした。

合成したLa(dpm)<sub>3</sub>を用いて、質量スペクトルにおけるLa(dpm)<sub>3</sub>の分子イオンピークが観測しやすい条件、特に分解生成物ピークが小さくなる条件を検討し、その条件をもとに、気相反応の実験を行った。LaCl<sub>3</sub>を反応室のガラスフィルターに付着させ、反応室に導入されたdpm蒸気との置換基交換反応により、La(dpm)<sub>3</sub>が生成されるかどうかを検討した。

### 【結果と考察】

合成したLa(dpm)<sub>3</sub>錯体を用いて、種々の条件下で質量スペクトルにおける分子イオンピーク観測のための最適条件を検討し、この条件下で置換基交換反応の実験を行った。

核反応生成物をKClエアロゾルで輸送する方法が確立されているため、 $\text{LaCl}_3$ を用いて、錯形成試薬であるdpmとの反応性を検討した。本研究では、これまで反応室内に設けたヒーターで $\text{LaCl}_3$ を気化させ、ガスクロマトグラフキャピラリーからのdpm蒸気との置換基交換反応の実験を行ってきた。この気相化学反応を行ったときの質量スペクトルをFig.2に示す。Fig.2において、 $\text{La}(\text{dpm})_3$ 錯体の分子イオンピークがわずかであるが、観測されたことから、気相化学反応が起こっていると確認できた。

そこで、ガラスフィルターに $\text{LaCl}_3$ を付着させ、Gas-jet との組み合わせを考慮して実験を行っている。現在、気相化学反応が効率良く起こる条件を検討中であり、気相化学反応におけるランタニド元素の化学的挙動、熱クロマトグラフ法への適応に関して報告する。

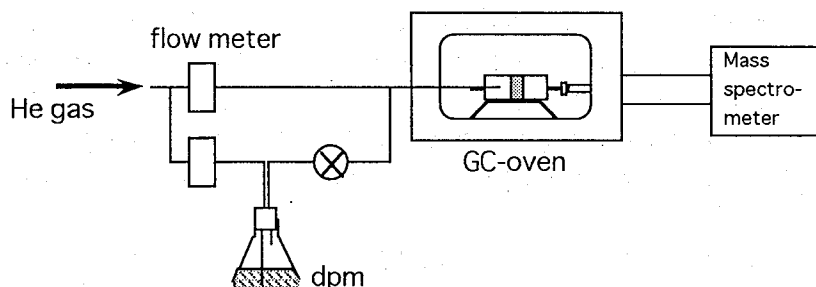


Fig.1.Schematic diagram of the experimental apparatus for gas phase reaction

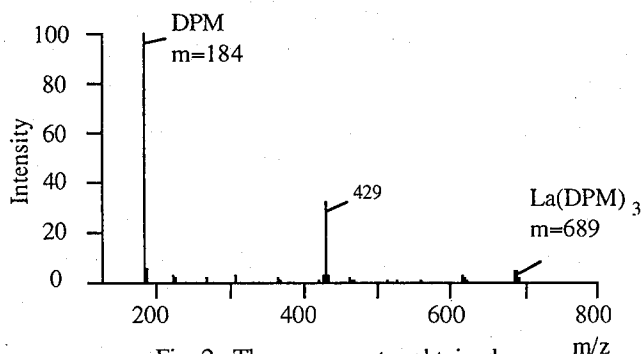


Fig. 2. The mass spectra obtained for the gas phase reaction

#### 参考文献

- 1)田村ら 第38回放射化学討論会 3A11 (1994)

GAS PHASE CHEMICAL REACTION OF  $\text{La}(\text{dpm})_3$  II  
Keiko TAMURA, Yasutake FURUKOSHI, Yohko TOSAKA, Hisaaki KUDO and  
Tetsuo HASHIMOTO, Faculty of Science, Niigata University

For the investigation of chemical properties of heavy and trans actinides, a gas phase rapid chemistry was studied. As a preliminary experiment, the gas phase reaction of lanthanum chloride and dipivaloylmethane were investigated by use of a the gas chromatograph-mass spectrometer.

(立教大原研) ○松浦辰男・林 脩平・戸村健児・原沢 進

〔はじめに〕

われわれは、TRIGA型原子炉の一次冷却水中に窒素ガスを細かい泡として吹き込み、炉心部で生じて水中に溶け込んでいるFP起源の希ガスである $^{89}\text{Kr}$ (半減期3.18分)および $^{135}\text{Xe}$ (半減期14.1分)を効率的に追い出し、気体中に生じたそれぞれの娘核種である $^{89}\text{Rb}$ (半減期15.2分)および $^{137}\text{Cs}$ (半減期32.2分)を捕集しその放射能を感度よく検出することにより、炉の燃料の監視をルーチン的に行い、その値に異常が発見された場合はその位置を迅速に見出す方法を開発する方法の研究に取り組んでいる。今回はおもに、これまでに報告したように窒素ガスを空気とともにダストサンプラーで吸引して濾紙上の放射能を測定する方法で、①炉タンク内に窒素ガス気泡を送り込むとき、同じ深さで半径方向の位置を中心部からタンク壁にずらしたときの効果、②炉の一次冷却ポンプを停止したときの効果、③気泡の吐出口の深さの効果に関する理論的考察、その他について報告する。

〔結果と考察〕

(1) 気泡の吐出口を同じ深さ(270cm)にして、水平方向の位置を中心部のとき(center)とタンク壁から約20cmの位置にしたとき(side)とについて比較したデータを表1に示す。炉壁に近づけたときのほうが明らかに少し中心部より検出率が高い。これは、炉タンク内で対流が起こっており、同じ深さで気泡が生じて、気泡の浮き上がってくる間に、側面に近いときと中心部とではタンク内の水の流れが側面では気泡の上がる方向と逆方向で中心では同じ方向であるために、水と接触している時間が側面のほうが長くなるためであると考えられる。実際に気泡が浮き上がってくる時間を実測してみると中心部で $29.0 \pm 1.3$  m/sec、炉壁部で $26.0 \pm 0.4$  m/secで、これから計算した気泡の滞留時間の比 $1.11 \pm 0.05$ は表の放射能の比R(side/center)の1.08, 1.11の値とよく合っている。

Table 1. Dependence of detected activity on the position of the gas exit in the water ("Side" is ca 20 cm from the tank wall. The flow rate is 0.5 l/min.)

Position Condition	Nuclide	Center*	Side*	Ratio (Side/Center)
Forced Flow	$^{89}\text{Rb}$	$9.18 \pm 0.70$ (1)	$9.81 \pm 0.68$ (1)	$1.07 \pm 0.11$
	$^{137}\text{Cs}$	$10.10 \pm 0.54$ (1)	$12.01 \pm 0.66$ (1)	$1.19 \pm 0.09$
	Ratio(Rb/ Cs)	$0.91 \pm 0.08_5$	$0.82 \pm 0.07_3$	
Convective Flow	$^{89}\text{Rb}$	$25.99 \pm 1.45$ (2.83)	$28.08 \pm 1.76$ (2.86)	$1.08 \pm 0.09$
	$^{137}\text{Cs}$	$18.80 \pm 1.16$ (1.86)	$20.90 \pm 1.27$ (1.74)	$1.11 \pm 0.10$
	Ratio(Rb/ Cs)	$1.38 \pm 0.11$	$1.34 \pm 0.12$	

(2) 炉の一次冷却系ポンプを動かしているとき(forced flow)と、止めているとき(convective flow)とを比較した結果を表1および図1に示す。冷却系が停止すると、運転し

ているときに比べて、放射能の絶対値が高くなると同時に $^{89}\text{Rb}/^{138}\text{Cs}$ の比が逆転する。前者のことは、熱交換器系が加わることによる希釈の効果として考えられる。しかし炉タンクと熱交換器系との水量（それぞれ約20トン、約2トン）から考えると、ポンプを止めたときの場合の放射能の絶対値の増加が少し大きすぎ、この理由がまだよくわからない。 $^{89}\text{Rb}/^{138}\text{Cs}$ の比が逆転することは、両者の半減期から理解できる。

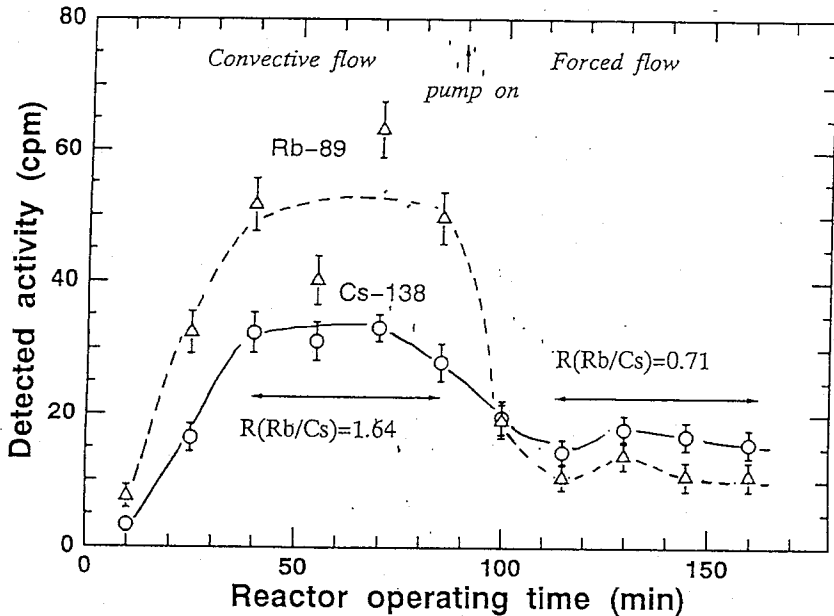


Fig. 1. Dependence of detected activity on whether the primary cooling pump is on (forced flow) or off (convective flow) (The abscissa shows the time from start of reactor.)

(3) 放射能の検出効率と窒素ガスの吐出口の深さの関係について、理論的に考察を行った。結論として、気泡により水から抽出される稀ガスの総量を $Q$ 、深さを $D$ とすると、

$$Q = \text{Const} \left[ (1 + D/1033)^2 - (1 + D/1033)^{5/3} \right]$$

で表される。これと実験値を比較してみると、定性的には傾向が合う。

#### STUDIES ON FUEL FAILURE DETECTION BY MEASURING THE DAUGHTER RADIONUCLIDES OF F.P.-ORIGINATING RARE GASES CONTAINED IN A COOLANT WATER. III.

Tatsuo MATSUURA, Shu A. HAYASHI, Kenji TOMURA, and Susumu HARASAWA  
Institute for Atomic Energy, Rikkyo University, Yokosuka, 240-01.

Studies have been made for developing a sensitive fuel-monitoring device by measuring  $^{89}\text{Rb}$  and  $^{138}\text{Cs}$ , the daughters of FP-originating rare gases, which are effectively purged by passing nitrogen gas bubbles into a reactor coolant water. In this report, the following factors influencing the extraction efficiency of rare gases were considered: (1) effect of the radial position of introducing gas bubbles at the same depth in the reactor tank, (2) the effect of whether the primary cooling pump is on or off, and (3) effect of depth of the exit (theoretical consideration).

# 機器中性子放射化分析法による 環境標準試料ヒジキの多元素定量

(武蔵工大・原研) ○鈴木章悟・岡田往子・平井昭司

## 1. はじめに

環境標準試料は環境試料の正確な分析を行う上で大変重要である。国立環境研究所(NIES)では約15年前より各種の環境標準試料の調製を行い、保証値を定めている。昨年、14番目の環境標準試料としてヒ素化合物をはじめ他の元素の全量に関する保証値を定めるべく「ヒジキ」試料が作製された。本研究ではこの環境標準試料ヒジキを機器中性子放射化分析法(INAA)により、57元素を精度よく定量する方法を検討したので報告する。 $\gamma$ 線測定においては通常の $\gamma$ 線スペクトロメトリの他にアンチコンプトン計測法も併用した。

## 2. 実験

標準試料ヒジキは200～500mgまで10種類を秤量し、洗浄したポリエチレン袋に二重封入し、照射用試料とした。照射は、生成核種の半減期により短時間および長時間の2種類の条件で立教大学原子炉(TRIGA-II型)で行った。短時間照射は、気送管(熱中性子束密度 $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )で10秒間行った。照射後、外側のポリエチレン袋を交換し、1～3分間冷却後、同軸型Ge検出器と4096チャンネル波高分析器からなる通常の $\gamma$ 線スペクトロメトリを用いて、半減期が数分から数時間の核種に注目して5～21分間 $\gamma$ 線測定を行った。長時間照射は、中央実験管(熱中性子束密度 $3.7 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )で6時間行った。5～20日間冷却後、 $\gamma$ 線スペクトロメトリ(GAMA-Vシステム)を用いて、半減期が数10時間から数日の核種に注目して3～50時間測定した。さらに同一試料を21～63日間冷却後、再び半減期が数10日以上核種に注目して40～240時間測定した。また、長時間照射試料は同軸型Ge検出器と井戸型NaI(Tl)検出器を用いた反同時測定法による $\gamma$ 線スペクトロメトリでも $\gamma$ 線測定を行った。

得られた $\gamma$ 線スペクトルの解析は $\gamma$ 線スペクトル解析プログラム(GAMA98)を用いて、パソコンで行った。定量は比較標準試料との比較法で行った。求められた分析値は、Zr, Mo, Te, Ceを定量する核種に対する $^{235}\text{U}$ 核分裂反応による妨害について補正を行う必要があった。また、 $\gamma$ 線スペクトロメトリによる $\gamma$ 線測定時の高計数率による $\gamma$ 線ピーク面積の減少についても補正を行った。

## 3. 結果

Fig. 1に57元素の分析結果を示す。図中に定量下限値も示す。K, Cl, Sの濃度は15%であり、Kの定量下限値は460ppmであった。Siなどは定量できず、定量下限値のみ示す。 $^{82}\text{Br}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ などによるコンプトンバックグラウンドが反同時測定では通常の $\gamma$ 線スペクトロメトリに比べて約1/7に減少するため、25元素については反同時測定の方が検出し易くなった。Asは $63 \pm 1 \text{ ppm}$ であった。Irは定量できなかったが、定量下限値は35pptで最小となった。ヒジキ標準試料中の元素濃度は、NIES No. 9 ホンダワラ標準試料<sup>1)</sup>と比べて、ほぼ同程度であったが、AgとTbは約1/20と低濃度になった。

文献 1) 鈴木章悟, 斉藤妃代, 平井昭司: 分析化学, 33, 596 (1984).



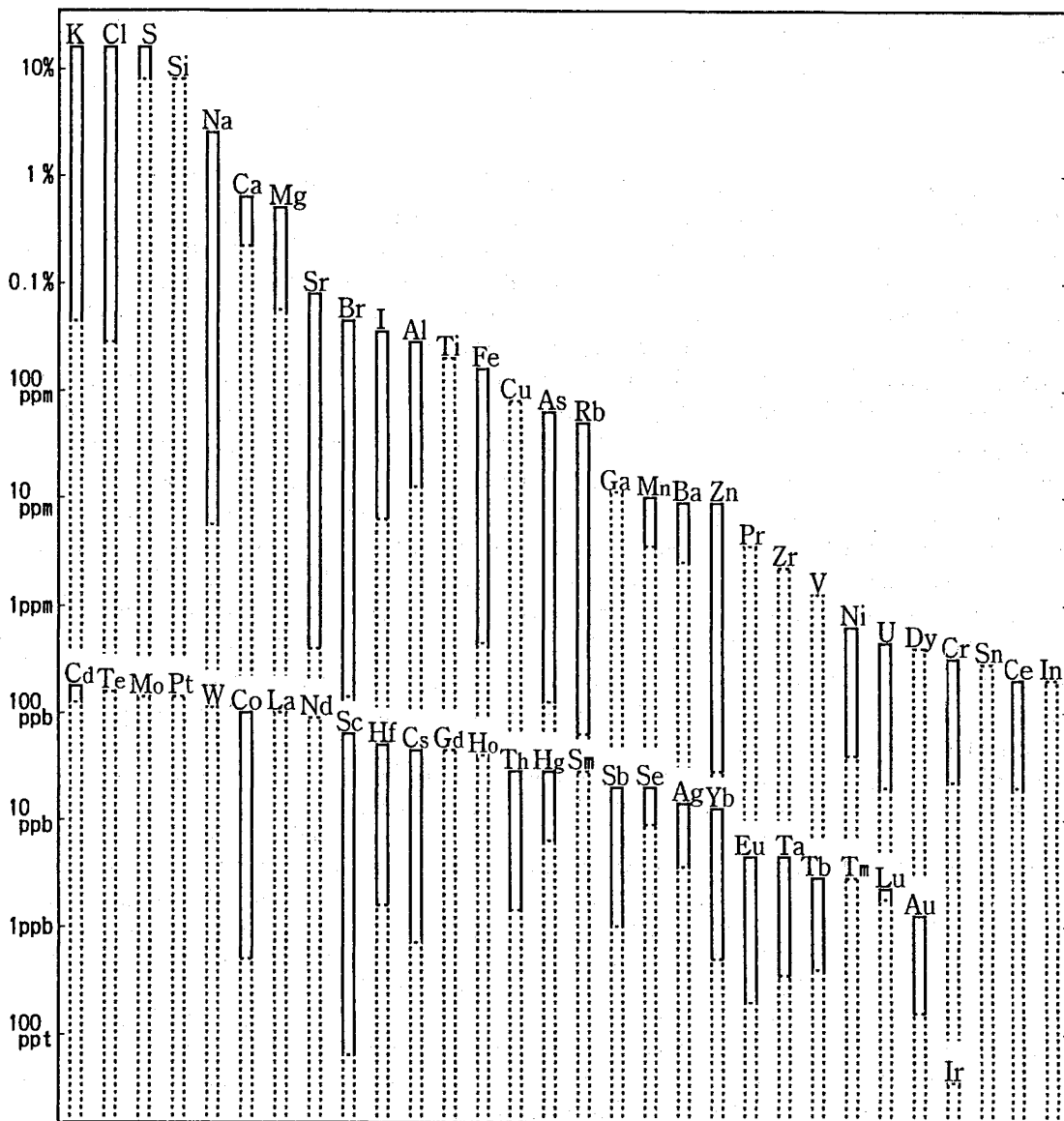


Fig.1 Concentration of elements in "Hiziki" reference material  
Dotted line : lower limit of determination

### Determination of Multielements in Environmental Reference Material "Hiziki" by Instrumental Neutron Activation Analysis

Shogo SUZUKI, Yukiko OKADA and Shoji HIRAI

Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology

Multielements in "Hiziki" reference material (NIES No.14) prepared by the National Institute for Environmental Studies were determined by instrumental neutron activation analysis (INAA).

The samples (ca. 200–500 mg) were irradiated for 10 sec and 6 h. The irradiated samples were measured by a conventional  $\gamma$ -ray spectrometry and an anti-coincidence  $\gamma$ -ray spectrometry. Concentration of 37 elements were determined by these methods.

**Introduction** : The amounts of various trace elements presented in foodstuffs is gaining increased interest and their levels have been measured extensively in individual food articles and integrated human diets<sup>1-3</sup>. Food spices are extensively used in cooking and some of these are also used in pharmacy and perfumery. In the present work concentrations of essential and toxic elements have been measured by instrumental neutron and photon activation analyses (INAA and PAA) in 32 samples of 18 spices of different origins (Table 1).

**Experimental** : The neutron irradiations were carried out at the TC-pneumatic site of the Kyoto University Research Reactor (KUR). Pre-weighed samples (100-150mg) were sealed in polyethylene vials of 5mm inner diameter × 1cm in height along with certified reference materials Bowen's Kale, NBS-SRM-1573 Tomato leaves and NIES No.7 Tea leaves. About 16-19 vials were packed in one irradiation capsule and irradiated for 1-2 minutes for short-lived radionuclides. To correct for the flux variations among the vials in the capsule, a piece of stainless wire was taped to each of the vials. The photon irradiations were carried out at the electron LINAC of Kyoto University. Pellets of samples and standards were stacked in quartz tubes together with Au beam monitors inserted in between the pellets. Irradiations were carried out in a water-cooled target holder for 2 hours. Along with the  $\gamma$ -peak identification, decay curves of all the radionuclides under investigation were followed. The reliability of our method was checked by analyzing selfconsistency of the certified reference materials.

**Results and Discussion** : The concentrations were determined on dry weight basis and the values will be presented in the symposium. Some of the findings are as follows. Cardamon, cloves, laurus nobilis, cumin, cinnamon and ginger are rich in Mn (in decreasing order). Almost same spices from India are also rich in Mn with the exception of cumin which contains relatively low contents of Mn. Mg contents in cumin, caraway, coriander and myristica fragrans are in range of 1000-3000ppm. Mg concentration in Indian caraway and cloves is around 3000ppm. Al could only be determined in cloves, caraway and cinnamon from India and the concentration range was found to be 116-191ppm. Cl contents are appreciable in almost all the spices. With the exception of cinnamon, black pepper and myristica fragrans, K contents are >1% in the rest of the spices, in spices from India cinnamon, seasme and mustard contain relatively low contents of K. Na contents are relatively high in onion, garlic, cumin and cloves. Employing photon activation analysis Ca and Sr concentrations were determined via  $^{44}\text{Ca} (\gamma, p)$   $^{43}\text{K}$  and  $^{88}\text{Sr} (\gamma, n)$   $^{87}\text{Sr}$  reactions, respectively. Caraway, cumin and coriander are rich in Ca as well as Sr compared to the rest of the spices. The comparison of present data with the reported data on Pakistani spices<sup>4,5</sup> shows that onion, garlic, red pepper, black pepper, coriander, caraway and cumin have the similar trend with respect to Mn, K, Na and Cl. Mn in Pakistani cinnamon, cloves and turmeric is exceptionally high. Distributions of other elements such as Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Cs, La, Ce, Eu, Hg and some characteristics of spices will be presented and discussed with respect to the species, origin and the base-line values of certain trace elements in some very commonly consumed food spices. The results show that food spices are appreciable sources of trace element intake. These data also prove to be helpful to monitor the degree of future contamination of ecological environment.

## Reference :

1. S.J.Yeh, P.Y.Chen, C.N.Ke, S.T.Hsu and S.Tanaka, Anal. Chim. Acta, 87, 119-124 (1976).
2. I.H.Qureshi, A.Mannan, J.H.Zaidi, M.Arif and N.Khalid, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 38, 565-577 (1990).
3. J.H.Zaidi, I.H.Qureshi, M.Arif and I.Fatima, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 60, 15-22 (1995).
4. I.H.Qureshi, J.H.Zaidi, M.Arif and I.Fatima, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 43, 25-31 (1990).
5. J.H.Zaidi, I.H.Qureshi, M.Arif and I.Fatima, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 48, 33-40 (1992).

Table 1 Sample list of commly consumed food spices

English name	Japanese name	origin	part
raw Ginger	ショウガ	Japan (高知)	root
Zingiber officinale (dried ginger)	乾燥ショウガ	China	
Ginger powder	粉末ショウガ	India	
raw Garlic	生ニンニク	Japan (青森)	fruit (bulb)
Allium sativum (dried garlic)	乾燥ニンニク	China	
Garlic powder	粉末ニンニク	India	
Allium cepa (dried onion)	乾燥タマネギ	China	fruit (bulb)
Onion powder	粉末タマネギ	India	
Cuminum cyminum (Cumin)	クミン	India	seed
Cumin	クミン	India	
Carum carvi (Caraway)	キャラウェイ	Holland	seed
Caraway	キャラウェイ	India	
Elettaria cardamomum	カルダモン	India	seed
Cardamom	カルダモン	India	
Eugenia caryophyllata (Clove)	クローブ	Tanzania	bud
Clove	クローブ	India	
Cinnamomum cassia (Cinamon)	シナモン	China	bark
Cinamon	シナモン	India	
Piper nigrum (black pepper)	黒コショウ	Malaysia	seed
Black pepper	黒コショウ	India	
Capsicum annum (red pepper)	赤唐辛子	China	fruit
Chilly powder	赤唐辛子粉末	India	
Curcuma longa (Turmeric)	ターメリック	India	stem
Turmeric powder	粉末ターメリック	India	
Coriandrum sativum	コリアンダー	Morocco	seed
Corriander	コリアンダー	India	
Laurus nobilis	ローレル	Turkey	leaves
Myristica fragrans	ナツメグ	Indonesia	seed
Pimenta officinalis	オールスパイス	Jamaica	seed
Mustard	マスタード	India	seed
Seasme	白胡麻	India	seed
Fenugreek	ころは	India	seed

Note: These samples were provided by Dr. V.G.Dedgaonkar of Poona Univ. and Dr. Y.Osaki of the Central Inst. of S&B Food Co. Ltd. for which the authors like to express appreciation.

Trace Element Analysis of Commonly Consumed Food Spices by Neutron Activation Analysis

J.H.Zaidi, Yutaka MIYAMOTO, Koh SAKAMOTO

Faculty of Science, Kanazawa University

(東大理<sup>1</sup>・理研<sup>2</sup>) ○尾崎卓郎<sup>1</sup>・榎本秀一<sup>2</sup>・葉袋佳孝<sup>1</sup>・安部静子<sup>2</sup>・  
安部文敏<sup>2</sup>・富永 健<sup>1</sup>

### 1. 緒言

放射化分析は植物試料中の鉄、亜鉛などの微量必須元素の定量に有効な手法の一つである。我々は、シダ植物中の微量元素の定量にこの手法を用いてきた。シダ植物は植物系統学上、進化の遅れたものとみなされる傾向にあり、生化学的な研究の対象として取り扱われることが被子植物などに比べて少ない。しかし、シダ植物は現代においても世界中の広い地域に生育し、その分化、多様化は活発に続いている。本研究ではシダ植物中の微量元素を定量し、微量元素の取り込みや必須性についての情報を得ることを目的とした。シダ植物の種類や系統との関係を明らかにすることも試みた。

### 2. 実験

東京大学理学部附属小石川植物園で採取した約80種類のシダ植物 (Table.1) を実験に用いた。蒸留水、超純水で数回ずつ洗浄して付着物を取り除いた後、室温で乾燥した。植物体を葉肉、中軸などの部位に分け、100-150mgをポリエチレンの小袋中に密封して放射化分析に供した。標準試料には、JB-1及びJG-1 (それぞれ約70mg) を用いた。また、分析値の妥当性を確かめるために、数種類の希土類元素については標準溶液をろ紙上に滴下、乾燥して分析標準とした。立教原研で4日間熱中性子照射し、1週間後および2週間後にガンマ線スペクトルをゲルマニウム半導体検出器で測定した。カルシウム、スカンジウム、鉄、コバルト、亜鉛、ルビジウム、セシウム、バリウム、ランタン、セリウム、サマリウム、ユウロピウム、イッテルビウム、ルテチウムの14元素については全試料について定量することが出来た。また、約10の試料についてはハフニウム、テルビウムなどの元素も定量することが出来た。

### 3. 結果と考察

放射化分析で定量された元素の多くは葉肉部分で中軸部分より高い濃度を示した。これはほとんどの試料についてみとめられた。しかし、ルビジウム、セシウムに関しては、むしろ中軸部分で葉肉部分よりも高い濃度を示すものがみられた。また、他の試料についても中軸部分と葉肉部分との濃度差は比較的小さかった。これらの元素は土壌から植物体内に容易に取り込まれることを示している。コバルトについても約10試料について同様の傾向がみとめられた。これは、コバルトが細胞膜透過性のある比較的小さい配位子と錯体を形成することにより体内での易動度が高くなったためと考えられる。

葉肉部分の濃度についてみると、スカンジウム、クロム、鉄、コバルトの間には高い相関関係が全ての試料を通してみとめられた。植物体中の各元素の濃度をその植物の生育していた土壌中の各元素の濃度で割った値を濃縮率と定義すると、これらの元素の濃縮率はいずれも小さい値を示した。これらの元素については、それぞれが類似の機構で

Table1. Groups and number of kinds of fern samples for analysis.

科	分析に供した種数	科	分析に供した種数	科	分析に供した種数
<i>Psilotaceae</i> マツバラ科	1	<i>Asplenium</i> チャセンシダ科	9	<i>Dennstaedtiaceae</i> コバノイシカグマ科	1
<i>Equisetaceae</i> トクサ科	1	<i>Dicksoniaceae</i> タカワラビ科	1	<i>Pteridaceae</i> イノモトソウ科	2
<i>Selaginellaceae</i> イワヒバ科	2	<i>Parkeriaceae</i> ホウライシダ科	4	<i>Marsileaceae</i> デンジソウ科	1
<i>Marattiaceae</i> リュビнтаイ科	1	<i>Blechnaceae</i> シシガシラ科	1	<i>Isoetaceae</i> ミズニラ科	1
<i>Plagiogyriaceae</i> キジノオシダ科	3	<i>Lindsaeaceae</i> ホングウシダ科	1	<i>Thelypteris</i> ヒメシダ科	5
<i>Shizaeaceae</i> フサシダ科	1	<i>Oleandraceae</i> ツルシダ科	1	<i>Woodsiaceae</i> イワデンダ科	8
<i>Polypodiaceae</i> ウラボシ科	6	<i>Gleicheniaceae</i> ウラシロ科	1	<i>Hymenophyllaceae</i> コケシノブ科	1
<i>Dryopteridaceae</i> オシダ科	25	<i>Osmundaceae</i> ゼンマイ科	1	<i>Cyatheaceae</i> ヘゴ科	2

根から体内に移行するが、土壌から容易に取り込まれるわけではないと考えられる。

希土類元素に関しては、多様化が進んでいるとされる種類（オシダ科オシダ属・イノデ属、イワデンダ科ヘラシダ属、チャセンシダ科チャセンシダ属）で濃縮が顕著であり、1を超える濃縮率を示すものもみられた。希土類元素の生体に対する有用な効果はいずれの動植物についても確認されていない。しかし、これらのシダ植物中では希土類元素の濃縮率は異常に高く、多様化の促進などに希土類元素が特異的に作用している可能性も考えられる。また、これらのシダ植物ではハフニウム含有量も高い場合が多く、土壌からの元素の取り込みの機構にキレート錯体の生成が関わっていることも推定される。

#### Activation analysis study on distribution of trace elements in ferns

Takuo OZAKI<sup>1</sup>, Shuichi ENOMOTO<sup>2</sup>, Yoshitaka MINAI<sup>1</sup>, Shizuko AMBE<sup>2</sup>, Fumitoshi AMBE<sup>2</sup>, Takeshi TOMINAGA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, School of Science, University of Tokyo

<sup>2</sup>Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

About 80 kinds of fern samples have been analyzed by means of instrumental neutron activation analysis to determine 14 trace elements. The concentrations of those elements may be related to botanical taxonomy or phylogeny of the ferns. The analytical results on the remarkable accumulation of rare earth elements in the diversifying ferns could be a clue to elucidate the physiological roles of those elements.

## 1C09

### P I X E および中性子放射化分析法によるラット臓器中の微量元素の定量 (その1)

(慈恵医大<sup>1</sup>・昭和薬大<sup>2</sup>・理研<sup>3</sup>・RI協会<sup>4</sup>) ○矢永誠人<sup>1</sup>・山本理恵<sup>2</sup>・  
榎本秀一<sup>3</sup>・ニツ川章二<sup>4</sup>・蛭沼利江子<sup>2</sup>・遠藤和豊<sup>2</sup>・戸澤満智子<sup>1</sup>・  
安部文敏<sup>3</sup>

#### 《緒言》

近年、生体内の微量元素の役割が注目されてきているが、今回、我々は、亜鉛欠乏状態にあるラットおよび正常なラットの各臓器中の微量元素について、P I X E法および中性子放射化分析法により定量を行うことにより、必須微量元素の一つである亜鉛が欠乏した状態における各種微量元素の生体内挙動と微量元素間の相互作用について検討した。

#### 《実験》

##### ・供試動物および分析試料

妊娠14日のウィスター系ラットを購入し、亜鉛欠乏餌および超純水を用いて飼育し、出産、授乳を行わせ、離乳後は子ラットを独立に同条件にて飼育することにより、亜鉛欠乏状態にある供試動物を得た。この亜鉛欠乏ラットおよび正常ラットの各臓器を摘出し、乾燥器(インフラレッドドライΣ8100型)にて乾燥し、分析試料とした。

##### ・P I X E法による分析

照射ターゲットの調製は、湿式灰化法によった<sup>1)</sup>。すなわち、上記の乾燥試料約25mgを精秤し、テフロン製の小容器にとり、これに0.5mlの精密分析用硝酸を加え、105°Cで2時間加水分解した。これを冷却後、試料に対して約1 mg/gとなるように内部標準としてIn水溶液を添加し、その1滴をあらかじめMylar film(500 μm)製ホルダーに貼り付けたポリプロピレンフィルム(4 μm)上に滴下し、真空デシケーター中で乾燥させたものをターゲットとした。各試料ごとに2連づつのターゲットを調製した。

各ターゲットについて日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンターにおいて小型サイクロトロンにより陽子照射を行った。発生したX線は、2台のSi(Li)検出器(検出器1は300 μmのマイラーを吸収体としてとりつけたもの、および検出器2はコリメーターをとりつけたもの)により検出した。得られたスペクトルは、解析プログラムS A P I Xを用いて解析を行った<sup>2)</sup>。

##### ・中性子放射化分析

乾燥試料約100mgを精秤し、ポリエチレン袋に二重に封入したものを照射試料とし、標準試料(NIST Bovine Liver)とともに立教大学原子力研究所のTRIGA-II型原子炉において、1分、1時間および24時間の熱中性子照射を行い、非破壊にてGe検出器によりγ線の測定を行った。

#### 《結果》

NIST Bovine LiverについてP I X E法により分析を行った結果をTable 1に示した。この中で、P、K、Mn、Fe、Cu、ZnおよびRbはNISTの保証値とよく一致しており、これらの元素については実試料についても信頼性が高いものと思われる。正常ラットおよび亜鉛欠乏ラットの肝臓中の上記の元素についての分析結果の一部をTable 2に示した。正常ラットと亜鉛欠乏ラットでは、同週令であっても体重および臓器の大きさには大きな差があり、肝臓では、Znの濃度には大きな差は認められなかったが、亜鉛欠乏ラットの肝臓中のFeの濃度は正常ラットのものの約3倍であった。

Table 1 Concentration of trace elements in NIST Bovine Liver determined by PIXE analysis ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )

Element	No. 1	No. 2	NIST value
Mg	1076 $\pm$ 127	667 $\pm$ 108	600 $\pm$ 15
P	(1.03 $\pm$ 0.12)%	(1.00 $\pm$ 0.13)%	(1.11 $\pm$ 0.04)%
S	(0.62 $\pm$ 0.07)%	(0.60 $\pm$ 0.08)%	(0.78 $\pm$ 0.01)%
Cl	(0.01 $\pm$ 0.01)%	(0.02 $\pm$ 0.01)%	(0.28 $\pm$ 0.01)%
K	(1.00 $\pm$ 0.12)%	(1.00 $\pm$ 0.13)%	(0.996 $\pm$ 0.007)%
Ca	195 $\pm$ 22	193 $\pm$ 27	120 $\pm$ 7
Mn	9.0 $\pm$ 2.1	8.7 $\pm$ 2.5	9.9 $\pm$ 0.8
Fe	185 $\pm$ 21	180 $\pm$ 23	194 $\pm$ 20
Cu	160 $\pm$ 18	159 $\pm$ 21	158 $\pm$ 7
Zn	120 $\pm$ 14	118 $\pm$ 15	123 $\pm$ 8
Br	10.7 $\pm$ 1.5	4.3 $\pm$ 0.9	9
Rb	10.3 $\pm$ 1.8	12.7 $\pm$ 2.2	12.5 $\pm$ 0.1

Table 2 Concentration of trace elements in liver of normal and zinc deficient rats determined by PIXE analysis ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )

Elements	Normal 1	Normal 2	Zn-def. 1	Zn-def. 2
Mn	12.9 $\pm$ 3.3	9.4 $\pm$ 1.8	6.9 $\pm$ 2.0	8.5 $\pm$ 2.7
Fe	312 $\pm$ 38	268 $\pm$ 24	974 $\pm$ 113	986 $\pm$ 136
Cu	15.8 $\pm$ 2.0	12.8 $\pm$ 1.2	18.6 $\pm$ 2.3	21.5 $\pm$ 3.0
Zn	122 $\pm$ 15	113 $\pm$ 10	88 $\pm$ 10	92 $\pm$ 13
Rb	47.4 $\pm$ 7.8	37.1 $\pm$ 4.6	15.7 $\pm$ 2.3	19.7 $\pm$ 2.8

- 1) 松田 他、NMCC共同利用研究成果報文集、1, 82(1993).
- 2) K. Sera et al., Int. J. of PIXE, 2, 325(1992).

Determination of trace elements in organs of rats by PIXE and neutron activation analyses

Makoto YANAGA<sup>1</sup>, Rie YAMAMOTO<sup>2</sup>, Shuichi ENOMOTO<sup>3</sup>, Syoji FUTATSUGAWA<sup>4</sup>, Rieko HIRUNUMA<sup>2</sup>, Kazutoyo ENDO<sup>2</sup>, Machiko TOZAWA<sup>1</sup> and Fumitoshi AMBE<sup>3</sup>

1 Department of Chemistry, The Jikei University School of Medicine

2 Faculty of Pharmacology, Showa College of Pharmaceutical Sciences

3 The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

4 Nishina Memorial Cyclotron Center, Japan Radioisotope Association

Trace elements in organs of normal and zinc deficient rats were determined by PIXE and instrumental neutron activation analyses. Concentration of Fe in liver of zinc deficient rats was about three times as much as that of normal ones.

## 神経難病とミネラル偏食高齢ラットにおける 中枢神経組織と骨の放射化分析

(和歌山県立医科大学神経病研究部<sup>1</sup>, 検査診断学<sup>2</sup>, 京都大学原子炉実験所<sup>3</sup>)

○安井 昌之<sup>1</sup>, 大田 喜一郎<sup>2</sup>, 笹島 和久<sup>3</sup>

### 【はじめに】

生体内金属過剰疾患とその原因金属としてこれまでに、水俣病：Hg、イタイイタイ病：Cd、透析脳症：Al、ヘモクロマトーシス：Fe、Wilson病：Cu、パーキンソンニズム：Mn、等が知られている。筋萎縮性側索硬化症（ALS）、パーキンソンニズム痴呆症候群（PD）の多発地である紀伊半島、グアムにおける疫学的環境分析により河川、土壌、飲料水中の低Ca・Mgと高Alが指摘され、Ca代謝異常を反映する所見として手指骨の皮質幅の低下が報告されている。Alは神経毒性を有する金属で、CNSにAlが沈着すると神経変性を惹起してくると推定されている。しかしAlの吸収動態はほとんど不明で、血中のAlの動態が必ずしもCNSおよび骨のAl沈着を説明できない。

ラット及びサルを低Ca・Mg、高Al食で飼育すると、骨からCaやMgが遊離する一方、軟部組織、ことに中枢神経組織（CNS）にCaやAlが沈着し、CNS変性の誘因となる可能性を報告した。今回、高齢ラットを用いて低Ca・Mg+高Al食で飼育し、併せて骨でのCa、Mgの保持作用を有するbifemelane (Bif) を投与し、CNSと骨でのミネラル動態を検討すると共に、生体内金属過剰疾患や神経難病の病因の一端を知るために、KURに於いて中枢神経組織（CNS）を放射化分析法でCu、Ca、Al、Mn、Zn、Feを測定した。

### 【対象と方法】

(I) : Wistarラット雄を標準食で3カ月間飼育後 (A) ラット標準食、(B) 低Ca・Mg+高Al食、で90日間飼育。また標準食で18カ月間飼育した後、(C) ラット標準食、(D) 低Ca・Mg+高Al食、(E) ラット標準食+Bif (10mg/kg B.W.)、(F) 低Ca・Mg+高Al食+Bif (10mg/kg B.W.)、でそれぞれ90日間飼育し、各群の前頭葉と腰椎骨のMg、Ca、Al量を比較した。

(II) : 症例は、肝脳疾患5例（Wilson病3例、及び肝脳疾患特殊型：Portal systemic encephalopathy：PSE2例）、ALS6例（平均年齢62歳）、パーキンソン病4例（平均年齢74歳）、パーキンソンニズム痴呆4例（平均年齢67歳）、コントロールにCNS病変の無い5例（平均年齢70歳）を無作為に選び、CNS中の各微量金属を分析した。試料を、次のCNS解剖学的26部位から取り出し、測定部位とし、それらを次の各グループに分類した部位群：A) 灰白質群(9部位)；B) 白質群(7部位)；C) 基底核群(6部位)；D) 脳幹群(3部位)；E) 脊髄(1部位)、につて検討した。また可能な限り肝、腎、心、脾も測定した。各部位から湿重量で100-200mgを採取し、105°C で恒重量に達するまで乾固し、乾燥重量を得た。NAAによる測定は、Cu、Ca、Al、Mnは2分間、Zn、Feは60分間、それぞれKURで5MW、中性子照射を行い、放出されたガンマ線をGe検出器で測定した。

### 【結果】

#### (I) : ミネラル偏食ラット

(1) 動脈硬化変化：A群の標準食群で高齢の影響により病理学的に動脈硬化所見がみられたが、Bifを投与されたE群でその抑制が認められた。またF群でも同様の傾向がみられ、Bif



により血管内膜の線維性肥厚が改善された。(2) 偏食群でのMg量は前頭葉では変化せず、骨で著明な低値を示した。偏食群のCa量は前頭葉で高値を示したが、Bif投与群では変化しなかった。腰椎骨Ca量は高齢群間で有意差は認められなかった。Al量は前頭葉、腰椎骨ともに偏食群で高値を示したが、Bif投与群で標準食群に比し変化を認めなかった。

#### (II)：神経難病

(1)．肝脳疾患 (Wilson病、PSE)：CNSの各解剖学的部位でのCu含有量はPSEに比べWilson病では約20 - 30倍の高含有量を示し、CNS全体のCu平均含有量は、Wilson病は $262.9 \pm 28.9 \mu\text{g/g}$ 、PSEで $22.6 \pm 4.7 \mu\text{g/g}$ 、コントロールは $25.9 \pm 12.0 \mu\text{g/g}$ で、Wilson病は有意に高値であった ( $p < 0.01$ )。かつWilson病の責任病巣である基底核群のCu量は、その他の部位に比較して差はなく、Wilson病の灰白質、白質ともにびまん性に高含有量を認めた。つまりWilson病の神経病理学的変化とCu含有量とは一致しなかった ( $p < 0.01$ )。またWilson病のCNSにおいてCuとMnの間に正の相関を認めた。Wilson病の肝Cu含有量は、PSEやコントロールに比べCNS同様、有意に高値であった ( $p < 0.01$ )。

(2)．筋萎縮性側索硬化症 (ALS)：CaのCNS26部位全体の平均含有量は、正常対照群 $608 \pm 8 \mu\text{g/g}$ に対し、ALS $782 \pm 34 \mu\text{g/g}$ で、Caの高値を認めた ( $p < 0.05$ )。しかし各部位群ごとにCa量を検討すると灰白質、基底核、脳幹部、脊髄で有意差を示さなかった。

Al平均含有量は、コントロールCNS26部位で $23.1 \pm 0.4 \mu\text{g/g}$ に対し、ALSの2例において $136.5 \pm 21.7 \mu\text{g/g}$ と $88.3 \pm 10.6 \mu\text{g/g}$ で著明な高値を認め、かつ灰白質、白質についても同様に高値を示した (各 $p < 0.01$ )。

(3)．パーキンソン病：パーキンソン病の責任病巣に関係する基底核の各部位、視床、脳幹、小脳におけるCa含有量はコントロールとの間で有意差を認めなかったが、パーキンソン病とコントロールの全26部位およびCNS各部位群のAl含有量は、パーキンソン病の全脳および灰白質群と基底核群は対照に比較して有意に高値を示した ( $p < 0.01$ )。また肝、腎、脾においてもAlの高値を認めた ( $p < 0.05$ )。

(4)．パーキンソンニズム痴呆 (PD)：前頭葉および後頭葉の灰白質と白質について、PDのZn含有量は前頭葉灰白質でコントロールより低値で、Fe量は前頭葉灰白質並びに白質で高値を認めた ( $p < 0.05$ )。

### Neutron Activation Analysis in the Central Nervous System Tissues of Neurological Diseases and Aged Rats Maintained on Minerally Unbalanced Diets

Masayuki YASUI, Kiichiro OTA and Kazuhisa SASAJIMA

*Division of Neurological Diseases and Department of Laboratory Med., Wakayama Medical College, Wakayama 640; Research Reactor Institute, Kyoto University, Osaka 590-04*

In this animal study, the deposition and metal-metal interaction of both Al and Mn in the CNS, visceral organs and bones of aged rats fed unbalanced mineral diets were analyzed using neutron activation analysis in KUR. On the other hand, concentrations of Cu, Ca, Al and Mn for 26 anatomical regions of the CNS were measured by NAA in three cases of Wilson's disease, two of portal systemic encephalopathy, six pathologically verified cases of ALS, four of Parkinson's disease and five neurologically normal controls. Also Zn and Fe concentrations were measured by NAA for frontal and occipital lobes of parkinsonism-dementia.

## 1 はじめに

LSIの高集積化、微細化に伴い、シリコン基板表面の $10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>以下の極微量元素の汚染が問題となり、LSIプロセスにおける汚染評価のための原子吸光分析法、全反射蛍光X線分析法等の開発が進められている。このため、このような極微量領域における分析法の信頼性の評価が必要となっている。一方、中性子放射化分析法は高感度で、極微量の元素を正確に定量することができるため、著者らは、シリコン基板直接接合技術等を開発し、シリコン基板表面の鉄等の定量を行ってきた<sup>1, 2)</sup>。本研究では、著者らの開発したシリコン基板表面分析法を基準分析法として、 $10^{10} \sim 10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup>台の鉄について、原子吸光分析法、全反射蛍光X線分析法のクロスチェックを行った。その結果について報告する。

## 2 実験

### 2. 1 クロスチェック用標準試料

中性子放射化分析での鉄の検出感度および定量値の信頼性を向上させるため、<sup>58</sup>Fe濃縮試料を用い、以下の操作でクロスチェック用標準試料を作製した。すなわち、市販のCZ-p型シリコン基板(100)を硫酸/過酸化水素水及び希フッ化水素酸で洗浄し汚染を除去した後、既知量の<sup>58</sup>Feを含む洗浄液(アンモニア水/過酸化水素水)中で80°C、10分間、洗浄することにより、<sup>58</sup>Feで汚染させた。中性子放射化分析には、このシリコン基板の鏡面同士を密着させ、窒素雰囲気中で数時間加熱し接合させたものを使用した。一方、原子吸光分析、全反射蛍光X線分析には、上記の操作で汚染させたシリコン基板をそのまま使用した。なお、<sup>58</sup>Fe濃縮試料には金属鉄(93.13 atom %)を使用した。

### 2. 2 定量操作

- 1) 中性子放射化分析： 接合したシリコン基板を15×60mm程度に切断したものを複数組、石英ガラス製試料容器に入れた。これを比較標準(鉄箔)とともに、石英ガラス容器に封入し、中性子照射用試料とした。日本原子力研究所原子炉JRR-3Mを用い、数時間～50時間、中性子照射を行った。文献2の操作で試料を処理した後、井戸型Ge検出器を用い、放射能を計測した。ここでは<sup>58</sup>Feで汚染させたシリコン基板を定量するため、比較標準の鉄箔には、<sup>58</sup>Fe濃縮試料を比較標準とした中性子放射化分析により、<sup>58</sup>Fe濃度を定量したものを使用した。
- 2) 原子吸光分析： フッ化水素酸蒸気でシリコン基板表面の自然酸化膜を分解後、希フッ化水素酸で表面を走査して鉄を回収し、日立偏光ゼーマン原子吸光分析装置180-80で定量した。
- 3) 全反射蛍光X線分析： テクノSTREX-610Sで基板表面の鉄を定量した。

## 3 結果と考察

### 3. 1 定量操作の検討

中性子放射化分析、原子吸光分析、全反射蛍光X線分析では定量に使用するクロスチェ

ック用標準試料およびこれの測定部位が異なる。このため、これら試料間での鉄の汚染量および鉄の面内分布を調べる必要がある。そこで、 $^{59}\text{Fe}$ で汚染させたシリコン基板を前述の操作で作製し、これの $^{59}\text{Fe}$ の分布をイメージングプレートで測定した。鉄の表面濃度が $10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>台においては、鉄は外周部約10mmを除けば面内にほぼ均一に分布していること、また同一容器内で同時に作製した試料では鉄の汚染量に差が無いことが明かとなり、上記の操作で $^{58}\text{Fe}$ を汚染させたシリコン基板がクロスチェック用標準試料として使用できることがわかった。また、今回の放射化条件での鉄の検出限界は $10^8$  atoms/cm<sup>2</sup>であり、 $^{58}\text{Fe}$ 濃縮試料を用いた中性子放射化分析が $10^9$  atoms/cm<sup>2</sup>台までのクロスチェックの基準分析法として使用できることもわかった。

### 3. 2 クロスチェック

図に、中性子放射化分析(NAA)で得られた鉄濃度に対して原子吸光分析(AAS)および全反射蛍光X線分析(TXRF)で得られた鉄濃度をプロットした結果を示す。中性子放射化分析の濃度と原子吸光分析、全反射蛍光X線分析の濃度は直線関係にある。 $10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>台においては原子吸光分析、全反射蛍光X線分析の濃度は中性子放射化分析の濃度より高めとなるが、図に示した濃度範囲においては直線の傾きはほぼ45°であった。以上の結果から、シリコン基板表面の $10^{10} \sim 10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup>台の鉄の定量において原子吸光分析、全反射蛍光X線分析ともに信頼性が高いことが明かとなった。

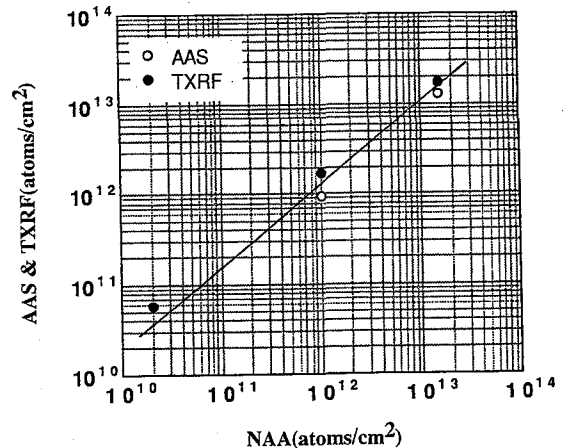


Fig. Cross check of Fe concentration on Si wafer surface

文献：1) 重松, 米沢, 加藤：第55回分析化学討論会講演要旨集（1994）。

2) 加藤, 重松, 米沢, 大録：第38回放射化学討論会講演要旨集（1994）。

## STANDARDIZATION OF METHODS FOR ANALYZING ULTRA-TRACE ELEMENTS ON SILICON WAFER SURFACES BY USING NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Masaaki KATOH, Hiroki YONEZAWA, Norikuni YABUMOTO, Yasuo KUNII<sup>1</sup>, Tadashi OHROKU<sup>2</sup>, and Makiko TANAKA<sup>2</sup>

NTT Interdisciplinary Research Laboratories, <sup>1</sup>NTT LSI Laboratories,

<sup>2</sup>NTT Advanced Technology Corp.

Neutron activation analysis is used to standardize the atomic absorption analysis and the total reflection X-ray fluorescence analysis of ultra-trace iron on silicon wafers. The accuracy of neutron activation analysis was improved by using the silicon wafer direct-bonding technique for preparing neutron activation and  $^{58}\text{Fe}$  isotope samples. The two analytical methods are standardized for the determination of  $10^{10} - 10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup> of iron on silicon wafer surfaces by using neutron activation analysis.

(都立大理<sup>1</sup>、東大原総セ<sup>2</sup>、原研<sup>3</sup>、慶大文<sup>4</sup>)○佐藤渉<sup>1</sup>、末木啓介<sup>1</sup>、中原弘道<sup>1</sup>、  
澤幡弘文<sup>2</sup>、米沢伸四郎<sup>3</sup>、富沢威<sup>4</sup>

&lt;はじめに&gt;

即発 $\gamma$ 線による元素分析法は、従来の機器中性子放射化分析 (INAA) では検出困難な元素 (H, B, N, Si, Ca, Cd, Gd 等) の定量が可能であり、INAAとは相補的な関係にある。また、原子炉から導かれる中性子ガイドビームによって照射が行われるため、試料の大きさや形状に自由度があり、原子炉内では照射不可能な貴重な大型試料への応用も可能である。本研究では、大型試料に特有の入射中性子の吸収や散乱及び放射 $\gamma$ 線の試料内での吸収の影響を相殺するため内部標準法を採用し、これらの影響が予想される大型試料中の主成分元素を非破壊で定量することを試みた。

&lt;実験&gt;

照射用の試料としてまず、土器や岩石試料中の主成分を構成していると考えられる9種類の元素の単体及び化合物 (Mg, Al, Mn, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) をSiO<sub>2</sub>をマトリックスとして混合し、粉末の既知試料を調製した後、これを約200mgずつ3枚のFEPフィルムに封入した。また、大型試料として縦横およそ15cm四方の土器の模造品を用意し、分析用試料とした。

照射には日本原子力研究所の3号改造炉JRR-3Mに設置された即発 $\gamma$ 線分析装置を用い、既知試料は熱及び冷中性子ビームで5000~7000秒、また、模擬土器試料は試料の厚みによる影響を調べるため4カ所を熱中性子ビームで5000~7000秒照射し、各 $\gamma$ 線のスペクトルを得た。

&lt;結果及び考察&gt;

本研究では元素分析を行うにあたり、試料中に一様に存在し、中性子捕獲に対して放出確率の高い $\gamma$ 線を多く有するSiを内部標準元素に選んだ。目的とする元素 (x) からの $\gamma$ 線によるフォトピーク面積を $A^x$ 、Siからのそれを $A^y$ とすると、これらは次の式で表すことができる。

$$\frac{A^x}{A^y} = \frac{n^x \cdot \sigma^x(E_n^0) \cdot b^x(E_\gamma^x) \cdot \int \left[ \int \Phi(E_n, \vec{r}) \cdot R^x(E_n, E_n^0) dE_n \right] \cdot \eta(E_\gamma^x, \vec{r}) d\vec{r}}{n^y \cdot \sigma^y(E_n^0) \cdot b^y(E_\gamma^y) \cdot \int \left[ \int \Phi(E_n, \vec{r}) \cdot R^y(E_n, E_n^0) dE_n \right] \cdot \eta(E_\gamma^y, \vec{r}) d\vec{r}}$$

$n$ : 原子数  $\sigma$ : 中性子捕獲断面積  $b$ :  $\gamma$ 線放出確率  $\Phi$ : 中性子束

$R$ :  $\sigma(E_n)/\sigma(E_n^0)$   $\eta$ :  $\gamma$ 線検出効率  $E_\gamma$ :  $\gamma$ 線のエネルギー

$E_n$ : 中性子のエネルギー  $E_n^0$ : 中性子の参照エネルギー

$\vec{r}$ : 試料中の中性子捕獲反応の起こる位置

上式に厳密に従うような簡便な定量法を考えるのは困難である。本研究ではまず、中性子の吸収や散乱及び $\gamma$ 線の吸収の影響が無視できる程小さな標準試料を作成し、こ

の試料について、上式の  $\eta$  の項を除く右辺第2項以下を  $\sigma^x \cdot b^x / \sigma^y \cdot b^y$  と定義して熱及び冷中性子のそれぞれの照射においてこの比を求めた (Table1)。大きな試料では中性子の散乱や吸収のために位置によって中性子のエネルギー分布が変化するが、 $(\sigma \cdot b)$  の比は上式に近似的に適用できると仮定した。また、大型試料では検出効率  $\eta(E_\gamma)$  の比は中性子捕獲反応の起こる空間分布によって決まるので、試料の形状や中性子の吸収や散乱に強く依存する。本研究では内部標準元素の  $\gamma$  線を用いて相対的な検出効率曲線を照射位置毎に求めた。この手法を模擬土器の分析に用いて各主成分元素の酸化物の含有量を  $\text{SiO}_2$  との比で求め、蛍光X線分析による結果と比較した (Table 2)。表中の各金属酸化物の含有量については主成分元素で試料組成の100%を占めるという近似で算出した。両分析法の比較から、Naのように感度の低い元素を除くと、本法によって大型試料中の主成分元素を非破壊で定量できることがわかった。

Table 1.  $\sigma^x b^x / \sigma^y b^y$  Values from the Known Sample

Element (x)	$\gamma$ -Ray Energy (keV)	Thermal	Cold
		Neutron	Neutron
Mn	314.40	39.92 ± 1.47	43.25 ± 3.98
K	770.27	30.68 ± 0.83	32.73 ± 1.20
Na	870.06	3.37 ± 0.29	4.20 ± 0.11
Ti	1381.48	247.5 ± 10.9	259.4 ± 2.48
Fe	1725.06	6.46 ± 0.24	6.42 ± 0.05
Al	1779D*	7.72 ± 0.48	8.73 ± 0.41
Ca	1942.00	11.81 ± 0.59	11.70 ± 0.16
Mg	2828.10	0.520 ± 0.074	0.689 ± 0.048

\* : As for Al, the decay  $\gamma$ -ray was selected due to the 100% emission probability per neutron capture and the short half life of 2.24 minutes.

Table 2. The Data by Two Different Analyses on the Earthenware

Compounds	Relative Contents ( / $\text{SiO}_2$ )		Contents	
	PGAA	FXR <sup>a</sup>	PGAA	FXR <sup>a</sup>
MnO	0.0018 ± 0.0003	0.0014	0.12 ± 0.02	0.09
K <sub>2</sub> O	0.0258 ± 0.0006	0.0234	1.68 ± 0.03	1.52
Na <sub>2</sub> O	0.0228 ± 0.0023	0.0114	1.48 ± 0.14	0.74
TiO <sub>2</sub>	0.0096 ± 0.0001	0.0126	0.62 ± 0.01	0.82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.112 ± 0.005	0.107	7.28 ± 0.27	6.92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.331 ± 0.005	0.325	21.50 ± 0.21	21.11
CaO	0.0118 ± 0.0009	0.0109	0.77 ± 0.05	0.71
MgO	0.0109 ± 0.0006	0.0136	0.72 ± 0.04	0.88

a: Fluorescent X-ray Analysis by Mitsubishi Material

## Non-destructive Determination of the Major Elements within a Large Sample by Prompt Gamma-Ray Neutron Activation Analysis (PGAA)

<sup>1</sup>Wataru SATO, <sup>1</sup>Keisuke SUEKI, <sup>1</sup>Hikomichi NAKAHARA, <sup>2</sup>Hirofumi SAWAHATA,

<sup>3</sup>Chushiro YONEZAWA, <sup>4</sup>Takeshi TOMIZAWA

<sup>1</sup>Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

<sup>2</sup>Research Center for Nuclear Science and Technology, University of Tokyo

<sup>3</sup>Japan Atomic Energy Research Institute

<sup>4</sup>Faculty of Literature, Keio University

Internal Standard Method is introduced to determine the major elements within large samples by PGAA. This method successfully overcame the problems to be solved such as the absorption and scattering of incident neutrons and the absorption of emitted gamma-rays, the cause of which is the thickness of samples. We applied this method to analyze an earthen vessel and compared the data with those obtained by fluorescent X-ray analysis on the same sample. The results showed fairly good agreements between them, and internal standard method was consequently found to be applicable to large samples.

(慶大文、原研東海\*<sup>1</sup>、東大理\*<sup>2</sup>)

○富沢 威、米沢仲四郎\*<sup>1</sup>、葉袋佳孝\*<sup>2</sup>、富永 健\*<sup>2</sup>

## 1. はじめに

原子炉中性子即発ガンマ線分析の応用研究の一例として、ガラス玉の主成分、および微量元素の定量を行った。ガラスの化学組成は、原材料や産地の推察、並びに製造技術の変遷の歴史などを解明する際の手掛かりの1つであり、考古学上重要である文化の伝播や交易などについての知見を与える。考古遺物の分析では、試料が貴重であることや形状が器種や用途の違いを示すことなどから、試料を破壊しない分析法が望まれている。即発ガンマ線分析は、非破壊で多元素を同時定量できることから、分析に供しうる試料の量に制限が加えられる場合の多い文化財試料の分析には適した手法であると言える。この点に着目して、本報では、即発ガンマ線分析法を用いて、わが国の弥生時代や古墳時代および江戸時代の遺跡で出土したガラス玉の非破壊分析を行った。

## 2. 実験

### (1) 分析試料

主にわが国の遺跡で出土したガラス玉の分析を行った。京野遺跡（弥生時代後期～古墳時代初頭、広島県山県郡千代田町）や立石古墳群（6世紀末、広島県山県郡千代田町）、石ノ形古墳（古墳時代、静岡県袋井市）で出土したガラス玉や管玉、勾玉の分析を行った。ガラスの色は、紺色、緑色、青色と多様である。試料重量は、およそ400～1000mg程度である。

### (2) 即発ガンマ線分析

中性子ビームを試料に照射し、発生する即発ガンマ線を分析した。試料はFEPフィルム（25μm厚）に封入し、テフロン製の紐でテフロン製の試料箱に保持した。空気からの即発ガンマ線を抑えるために、試料箱をHeガスで充填しながら中性子を照射した。中性子の照射は、日本原子力研究所東海研究所のJRR-3Mの冷中性子ガイドビーム（冷中性子束： $1.1 \times 10^8 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ）と熱中性子ガイドビーム（熱中性子束： $1.4 \times 10^7 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ）を用いた。即発ガンマ線スペクトルの測定は、高エネルギーγ線に対して検出効率が高いGe-BGO ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ ) 検出器を用いた同時及び反同時モードと、Ge検出器を用いたシングルモードで同時計測した。γ線スペクトルの測定は、3000～50000秒間行った。

### 3. 結果と考察

即発ガンマ線分析の定量法について検討した。標準岩石試料を用いて検量線を作成して定量値を算出した。同一のガラス試料について行った機器中性子放射化分析の定量値と即発ガンマ線分析との結果は、概して良い一致を示している。こうしたことから、即発ガンマ線分析による非破壊分析がこの方法で可能であると考えた。表1に、即発ガンマ線分析法で求めたガラスの定量値を示す。分析値は、従来の手法で求めた定量値と類似している。着色剤であるCuやNa、Kなどのアルカリ成分には、明白な相違が認められた。

即発ガンマ線分析は機器中性子放射化分析に比べて定量可能な元素の数は少ないが、機器中性子放射化分析では分析が容易でないBなどについて感度よく分析できる特徴を持っていることや、ガラスの組成を支配するNa、K、Ca、Si、Pbなどを非破壊分析できることなどから、試料を破壊できないガラスや陶磁器などの考古遺物の分析にはきわめて有効な手法となると言えるだろう。

Table 1 Analytical results

Sample	Color	SiO <sub>2</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O(%)	K <sub>2</sub> O(%)	CaO(%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Cu(ppm)
Curved bead	Green	48	5.1	1.8	3.9	4.4	0.14	4200
Tubular bead	Blue	31	3.2	n.d.	2.9	0.12	0.87	2100
Bead	Blue	63	18	1.9	6.0	2.6	1.2	2700
Bead	Blue	41	n.d.	9.3	1.4	0.77	n.d.	390
Bead	Blue	68	3.3	16	3.2	2.0	0.15	6500

n.d.: not detected

#### REACTOR NEUTRON INDUCED PROMPT GAMMA-RAY ANALYSIS OF ANCIENT GLASSES

Takeshi TOMIZAWA, Faculty of Literature, Keio University

Chushiro YONEZAWA, Japan Atomic Energy Research Institute

Yoshitaka MINAI, and Takeshi TOMINAGA, School of Science, the University of Tokyo

Concentrations of several elements determined by PGA were compared with the concentrations obtained by INAA. The analytical results obtained by either methods were in good agreement with each other. Elemental composition of the ancient glass beads determined by PGA and INAA varied largely with the age of manufacturing and the location of the ruin, indicating history and provenance of the source materials used for manufacturing of the glass beads.

