

修士学位論文

題名：高速中性子の核反跳効果を利用した放射性ストロンチウム
フラレン合成に関する研究

指導教授 久富木 志郎 准教授

平成 28年 2月 17 日 提出

首都大学東京大学院

理工学研究科 分子物質化学 専攻

学修番号 14880332

氏名 宮下 由香

学位論文要旨 (修士 (理学))

論文著者名 宮下 由香

論文題名：高速中性子の核反跳効果を利用した放射性
ストロンチウムフラレン合成に関する研究

【背景】

金属内包フラレン (EMF) は、化学的・構造的な特徴からドラッグデリバリーシステムなどの医療応用が期待されている分子である。特に放射性金属内包フラレン (放射性 EMF) は、放射性同位体を罹患部へ安全に運ぶことができるため、様々な疾病の診断や治療などへの応用が期待される^[1]。しかし、医療応用を目指す際には、生体内へ投与する量を減らすため高い比放射能を持つことが求められると共に、現状、低い EMF 生成率の向上が不可欠である。そのため、高比放射能を持つ EMF の効率的な生成法の開発が必要となる。

放射性 EMF の生成法としてこれまで用いられてきた手法としては、例えば非放射性的の EMF の熱中性子照射による内包金属の放射化があげられる^[2]。しかしこの方法では、比較的容易に放射性 EMF が得られる一方で、放射化される金属元素はごく一部であり、放射性 EMF のみを分離・濃縮することは不可能であるため、比放射能は低いものしか得ることができない。また、他の生成法として放射性金属を含む炭素棒を電極としたアーク放電法が挙げられるが、この手法では比放射能の高い放射性 EMF を得られる一方で、その生成率は約 0.1% と非常に低いという欠点がある^[3,4]。

そこで第三の放射性 EMF の生成法として近年、核反応における標的核の核反跳効果を利用して既存の空フラレンに放射性金属元素を注入する方法が注目されている^[5]。この方法では核反応により生成した放射性金属原子のみがフラレンに内包されるため高い比放射能を持った生成物が得られる。また、フラレンケージの種類や内包金属の選択肢が多いという利点もある。これまで様々な核反応による反跳効果が利用されてきたが、例えば核反応の入射粒子としてプロトンなどの荷電粒子を用いた際にはクーロン相互作用によるフラレン分子の損傷によりその生成率が減少することが知られている。一方で、電荷を持たない高速中性子を用いた際には、フラレン分子の損傷については中性子がフラレンを構成する炭素原子に直接衝突した場合のみを考慮すればよく、生成率向上が期待できる。

本研究では、高速中性子照射による (n, 2n) 反応の核反跳効果を利用して放射性ストロンチウム内包フラレンの生成を試みた。また、この手法において生成率を左右する条件を検討することで、生成率向上を目指した。

【実験】

EMF 生成に用いる Sr 塩の粒径や密度の違いによる生成率を比較するため、本研究では Sr(NO₃)₂、SrC₂O₄、SrCO₃ の三種類を実験に用いた。日本原子力研究開発機構の核融合中性子源 (FNS) にて、DT 反応で生じる 14 MeV の高速中性子を各 Sr 塩と C₆₀ の混合物に照射し、CS₂、アニリン、HCl_{aq} の順で抽出を行った。それぞれの溶液から放出される ⁸⁵Sr 由来の γ 線

(514 keV)を Ge 半導体検出器で測定し、アニリン溶液中の ^{85}Sr の割合を $^{85}\text{Sr}@\text{C}_{60}$ の生成率として評価した。アニリン中に ^{85}Sr が直接抽出されないことを確認するため、各 Sr 塩のみについても同様の照射および抽出実験を行った。また、各 Sr 塩の性状については走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観測した。

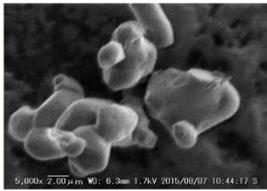
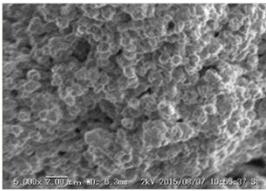
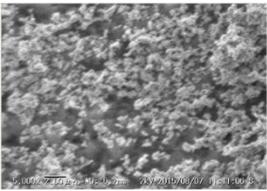
【結果・考察】

一般的に C_{60} を含む空のフラーレンは CS_2 に抽出されるが、 $\text{Sr}@\text{C}_{60}$ は CS_2 には溶解せずアニリンによく抽出されることが知られている^[6]。今回、Sr 塩のみ照射実験を行った場合にはアニリン溶液中に観測された ^{85}Sr の放射能は検出限界以下であった。一方で、 C_{60} との混合物を照射した場合には ^{85}Sr の放射能が観測されたことから、アニリン溶液中に観測された放射能は $^{85}\text{Sr}@\text{C}_{60}$ によるものであると考えられる。

表 1 は、TRIM コード^[7,8]からシミュレートされた ^{85}Sr の各塩中での平均飛程、SEM により観測された粒径、放射能測定による生成率の結果をそれぞれまとめて示している。ここで、平均飛程は“入射粒子の半分が止まる距離”として定義し、Sr 塩の密度の逆数に比例する。粒径が大きい $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を用いた場合には生成率が小さく、 SrCO_3 のような粒径が小さい塩を用いた際に生成率が大きい傾向がうかがえる。この理由は、核反跳を受けた原子は物質中にてエネルギーを失いながら進んでいき適切なエネルギーとなったところでフラーレンに挿入されるが、粒径が大きい塩を用いた場合には大部分の ^{85}Sr が Sr 塩の結晶内部から放出されないため生成率が小さくなったと考えられる。

以上の結果から、 $^{85}\text{Sr}@\text{C}_{60}$ の生成率は用いる Sr 塩の粒径により影響されることが明らかとなり、粒径が小さい塩を用いた際に $^{85}\text{Sr}@\text{C}_{60}$ の生成率が上昇することが示唆された。今回の実験では、 SrCO_3 を用いた場合に最大でアーク放電法の 70 倍に相当する約 7% の生成率となった。このことから、本手法は、非常に効率的な放射性 EMF の生成法であることが分かった。

表 1 各 Sr 塩を用いた際の ^{85}Sr の平均飛程、Sr 塩の粒径、および $^{85}\text{Sr}@\text{C}_{60}$ 生成率

	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	SrC_2O_4	SrCO_3
飛程	170 nm	240 nm	140 nm
粒径	 2-8 μm	 1 μm	 0.5 μm
生成率	約 0.1%	約 0.9%	約 7%

【参考文献】

- [1] D. Michael *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5131 (2007). [2] T. P. Thrash *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **308**, 329 (1998). [3] K. Akiyama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 181 (2001). [4] K. Sueki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 140 (1999). [5] T. Ohtsuki *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **112**, 2834 (2000). [6] Y. Kubozono *et al.*, *Chem. Lett.*, **25**, 453(1996). [7] J. P. Biersack and L. Haggmark, *Nucl. Instr. and Meth.*, **174**, 257(1980). [8] "The Stopping and Range of Ions in Matter", 2-6, Pergamon Press, 1977-1985.

目次

第一章	序論	4
1-1	フラーレンの発見	4
1-2	内包フラーレンとその応用	5
1-2-1	内包フラーレンの発見と例	
1-2-2	C ₆₀ 内包型の金属内包フラーレン	
1-3	放射性金属内包フラーレンとその応用	10
1-4	放射性金属内包フラーレンの合成法	11
1-4-1	放射性金属を含む炭素棒を用いたアーク放電による生成	
1-4-2	既成の金属内包フラーレンの内部金属の放射化	
1-4-3	反跳効果による放射性金属の挿入	
1-5	目的	16
1-5-1	内包核種の選択	
1-5-2	本研究の目的	
第二章	原理	17
2-1	中性子による核反応と反跳効果	17
2-2	反跳効果を利用した挿入	19
2-3	Ge半導体検出器	21
2-3-1	Ge半導体検出器の原理	
2-3-2	Ge半導体検出器による測定放射能決定	
2-4	FNSにおける高速中性子の照射	25
第三章	反跳効果を利用したストロンチウム フラーレンの合成	28
3-1	目的	28
3-2	反応断面積の決定	28
3-2-1	原理	
3-2-2	実験操作	
3-2-3	核反応断面積の決定	

3-2-4	励起関数と考察	
3-3	抽出方法の検討	32
3-3-1	実験操作	
3-3-2	実験結果	
3-3-3	考察	
3-4	ケージの種類による生成率の検討	36
3-4-1	実験操作	
3-4-2	実験結果	
3-4-3	考察	
3-5	まとめ	37

第四章 Sr 内包フラーレンの生成率向上 39

4-1	背景	39
4-2	予備実験 ($^{85}\text{Sr}@C_{60}$ 生成確認および体積補正值の決定)	40
4-2-1	目的	
4-2-2	実験操作	
4-2-3	フィルター補正值の算出	
4-2-4	Sr 塩のアニリンに対する溶解性	
4-2-5	Sr 塩の C_{60}/CS_2 溶液による抽出	
4-3	Sr 塩の種類による生成率の比較	44
4-3-1	目的	
4-3-2	実験手順	
4-3-3	TRIM シミュレーションによる平均飛程の見積もり	
4-3-4	SEM による粒径観測	
4-3-5	放射能測定による $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率決定	
4-3-6	考察	
4-4	Sr 塩とフラーレンの混合比による生成率の比較	51
4-4-1	目的	
4-4-2	実験操作	
4-4-3	SEM による性状観測	
4-4-4	放射能測定による生成率決定	
4-4-5	考察	
4-5	再現性実験	55
4-5-1	目的	
4-5-2	実験操作	

4-5-3	結果	
4-5-4	考察	
4-6	まとめ	60

第五章 生成物の同定 **62**

5-1	背景	62
5-2	実験操作	63
5-2-1	安定同位体を用いた Sr@C ₆₀ の生成と HPLC 溶出挙動の調査	
5-2-2	HPLC 展開による Sr@C ₆₀ 溶出位置の確認	
5-3	結果・考察	65
5-3-1	安定同位体を用いた Sr 内包フラーレンの HPLC クロマトグラム及び LDI-MS	
5-3-2	⁸⁵ Sr@C ₆₀ の生成	
5-3-3	⁸⁵ Sr@C ₆₀ の HPLC 展開およびγ線測定	

総括 **72**

参考文献 **73**

謝辞 **77**

第一章 序論

1-1 フラーレンの発見

1985年、Kroto と Smalley らにより、フラーレン C_{60} が初めて発見された。彼らは、レーザー蒸発クラスター分子線・飛行時間質量分析装置を用いて実験室で炭素クラスターの生成を目指した際、質量スペクトル上で C_{60} に帰属される分子量 720 の非常に強いシグナルを観察した。そして、 C_{60} はいわゆるサッカーボール型の切頭二十面体構造を持ち、点群 I_h に属する非常に高い対称性を有していると仮説を立てた^[1]。この仮説が実証されたのはさらに5年後であった。

1990年、Krätschmer と Huffman らは、ヘリウム雰囲気中におけるグラファイトの抵抗加熱というレーザー蒸発法と比較して簡便な方法により C_{60} の大量合成に成功した^[2]。この歴史的発見により、世界中で C_{60} の研究が活発に行われるようになり、様々な方法によりサッカーボール型構造の実験的証拠が示された^[3, 4, 5]。その中で最も直接的な証明は、Hawkins により、 C_{60} オスミウム誘導体の単結晶 X 線構造解析によって行われた^[5]。この結果から、オスミウムの置換基が付いている炭素原子以外は、全て六員環と五員環のサッカーボール型構造を持っていることが分かった。

一般に、五員環と六員環からなる三次元の閉じた球状炭素分子を「フラーレン」と定義する。 C_{60} の他に、 C_{70} やさらに大きなサイズの高次フラーレンが Kroto と Smalley らによる最初の実験で観測されている。現在までに生成、単離されているフラーレンは、“二つ以上の五員環が隣接することはない”という孤立五員環則 (isolated pentagon rule: IPR) を満たしている。しかし、後述する金属内包フラーレンでは、IPR を破る多くのフラーレンも生成、単離されている。

C₆₀をはじめとするフラーレンは、一般に、無極性溶媒（トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、四塩化炭素など）に可溶であり、極性溶媒（水、アルコール、アセトニトリルなど）に不溶性または難溶性を示す。このように、C₆₀の溶解度は溶媒により大きく変化する。フラーレンの抽出溶媒で最も一般的な溶媒は、二硫化炭素とトルエンである。特に、二硫化炭素は様々なサイズのフラーレンに対して大きな溶解度を持つ。トルエンは、フラーレンの分離法である液体クロマトグラフィーの移動相としても用いられる。図 1-1 に、様々なサイズのフラーレンのトルエン溶液を示した。

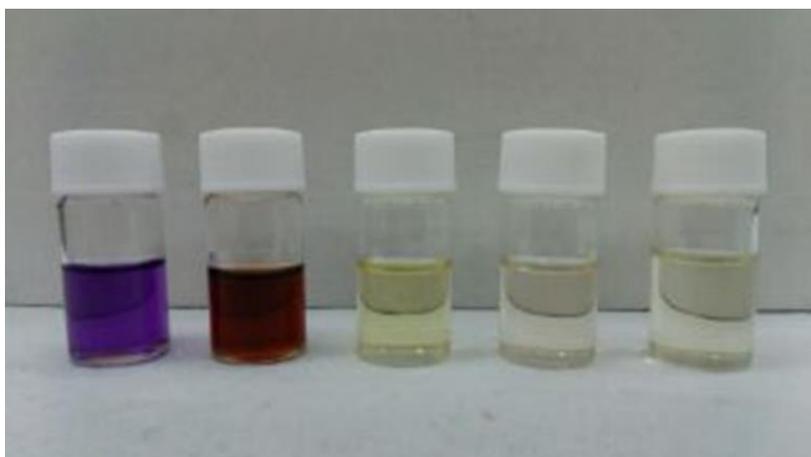


図 1-1 空フラーレン (C₆₀、C₇₀、C₇₄、C₇₈、C₈₄) のトルエン溶液

1-2 内包フラーレンとその応用

1-2-1 内包フラーレンの発見と例

C₆₀の内部には、直径 0.4 nm 程度の球状の真空空間が存在する。この空間に金属原子を内包することが可能であると考えられた。Smalley のグループは、グラファイト棒の表面に塩化ランタンをコートした試料を用いて、レーザー蒸発クラスター分子線・質量分析の実験を行った^[6]。得られた質量スペクトルには、一

連の LaC_{2n} ($44 \leq 2n \leq 80$) に由来するシグナルが現れ、特に LaC_{60} が強く観測された。この結果から、Smalley らは、 C_{60} 分子がサッカーボール型をしておりそこに 1 個の La 原子が内包していると考えた。しかし、La 原子が C_{60} の外側にある可能性（外接構造）があり、金属内包フラーレンの存在の決定的な証拠にはならなかった。

金属原子のフラーレンへの内包性を示す決定的な証拠は、1993 年、名古屋大学と三重大学の研究グループにより精製・単離した Y@C_{82} のシンクロトロン X 線構造解析により示された^[7]。最大エントロピー法で得られた Y@C_{82} の全電子密度分布は、炭素ケージ付近に Y 原子由来の高い電子密度を観測し、Y 原子が C_{82} ケージに内包していることを示している（図 1-2）。また、Y 原子は C_{82} ケージの中心でなくケージの近傍に存在していることが示され、その理由としては Y 原子から C_{82} ケージへ 3 個の電子が移動しており Y^{3+} と C_{82}^{3-} の間に強い相互作用が働くためであると考えられる。この結果は、永瀬らにより *ab initio* 理論計算から得られた構造（図 1-3）とよく一致している^[8]。

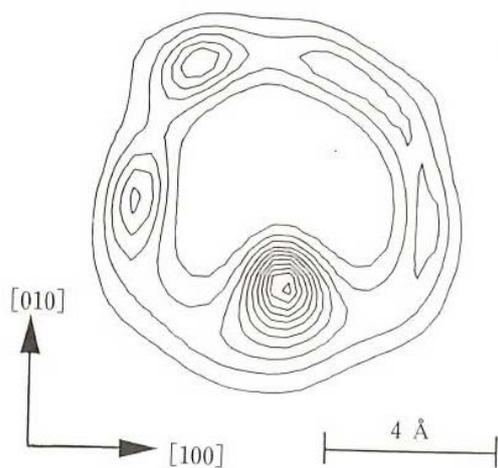


図 1-2 最大エントロピー法で得られた Y@C_{82} の全電子密度分布

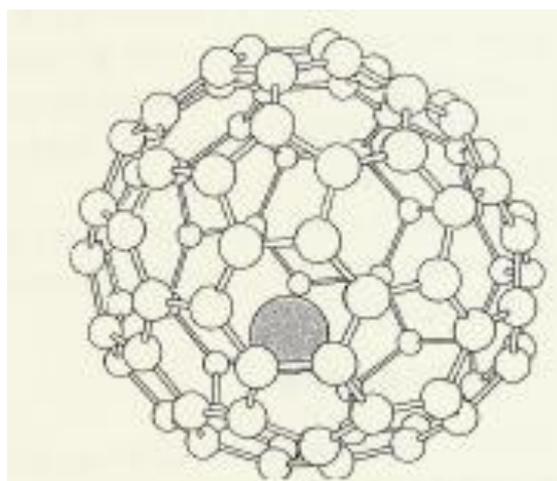


図 1-3 *ab initio* 理論計算から得られた Y@C_{82} の構造

また、1991年に Smalley らによって、金属内包フラーレンの表記法として@記号が採用された^[9]。例えば、La 原子を内包した C₈₂ フラーレンは La@C₈₂ と表記された。一方で、La 原子が内包されているか外接しているかわからない場合には LaC₈₂、外接している場合には La(C₈₂)と書かれる。内包構造を示す@記号は現在一般的に使われており、本論文中でも採用する。

これまでに、フラーレンの内部に様々な原子や分子が内包されることが確認されている。主に、2-4 族の金属元素やランタノイド金属元素が内包されたフラーレンの生成と単離が多く報告された。また、Sc₂@C₈₄ のような複数の原子が内包されたフラーレン^[10]、金属カーバイドや金属窒化物などのクラスターを内包した Sc₂C₂@C₈₄^[11]や(Sc₃N)@C₈₀^[12]、希ガスを内包したフラーレンも報告されている。

1-2-2 C₆₀ 内包型の金属内包フラーレン

現在までの金属内包フラーレンの研究の多くは、M@C₈₂ (M: 金属原子) や Sc₂@C₈₄ などの高次フラーレンに内包されたものであった。一方、La@C₆₀ などの C₆₀ 内包型の金属フラーレンは、高温レーザー蒸発法やアーク放電法で生成したススの質量分析では観測されたものの一般的な溶媒による抽出が困難であることから、研究が多くなされてこなかった。

1993年、Smalley らは、Ca が C₆₀ に内包することを報告した^[13]。CaO/グラファイト (原子比 0.3%) の混合ロッドの高温レーザー蒸発法で生成したススを二硫化炭素 (CS₂) 溶媒で抽出した試料の質量スペクトルには、C₆₀⁺と C₇₀⁺の他に、CaC₆₀⁺に起因する強いシグナルが観測された。しかしながら、ランタノイド系列で主に観測されていた C₈₂ に内包されたフラーレン (Ca@C₈₂⁺) や複数の金属原子が内包されたフラーレンについてはほとんど観測されなかった。また、彼らは、Ca@C₆₀ はトルエン、CS₂、ピリジンに可溶であると報告している。

一方で、久保園らは、Smalley らの実験を再現したが、Ca@C₆₀ は室温下で酸素除去したピリジンによって抽出されることを報告している^[14]。室温でのピリジン抽出物の質量分析スペクトルにおいて、空のフラーレンのほかに Ca@C₆₀ と Ca@C₇₀ のピークが観測されている (図 1-4)。また彼らは、Ca@C₆₀ および Sr@C₆₀ がアニリンによって抽出されることを報告した (図 1-5)^[15]。しかし、その論文中においては、Ca@C₆₀ と Sr@C₆₀ はトルエン、CS₂、ベンゼンにより抽出されていない。その後、Y@C₆₀、Ba@C₆₀、La@C₆₀、Ce@C₆₀、Pr@C₆₀、Nd@C₆₀、Gd@C₆₀ など多くの M@C₆₀ 型フラーレンがアニリンでよく抽出されることを明らかにしている^[16]。

また、高温レーザー蒸発法やアーク放電法以外の方法を用いた C₆₀ 内包型の金属フラーレンの生成の試みも行われた。代表的な方法は、C₆₀ などのフラーレンと金属原子の衝突を利用したイオンインプランテーション法である。Anderson らは、気相中で Li⁺および Na⁺イオンと C₆₀ を衝突させることにより、それぞれ (Li@C₆₀)⁺と(Na@C₆₀)⁺が生成することを報告している^[17]。(Li@C₆₀)⁺と(Na@C₆₀)⁺は、衝突エネルギーがそれぞれ 6 eV と 20 eV 以上の場合に生成する。この方法が基となり、笠間らは、イオン源としてイオンプラズマを用いフラーレンの昇華蒸着を連続的に堆積させるプラズマシャワー法を開発し、Li@C₆₀ の大量合成に成功した^[18]。この大量合成を機に名古屋大学の澤、篠原らによって Li@C₆₀ の単結晶 X 線構造解析が行われた^[19]。C₆₀ の球状の電子雲に囲まれた内部、フラーレンの殻の中心から約 1.3 Å ずれたところに Li 原子が存在していることが示された (図 1-6)。これにより、C₆₀ に内包された金属の存在が明らかになった。

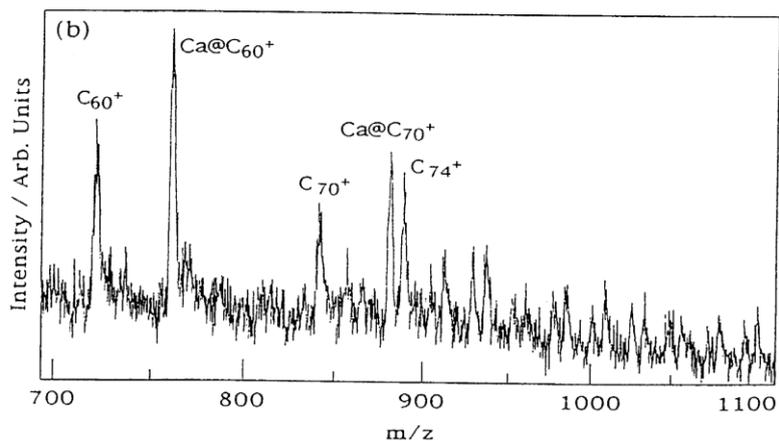


図 1-4 ピリジン抽出溶液中の $Ca@C_{60}$ と $Ca@C_{70}$ の存在を示すレーザー脱離質量スペクトル

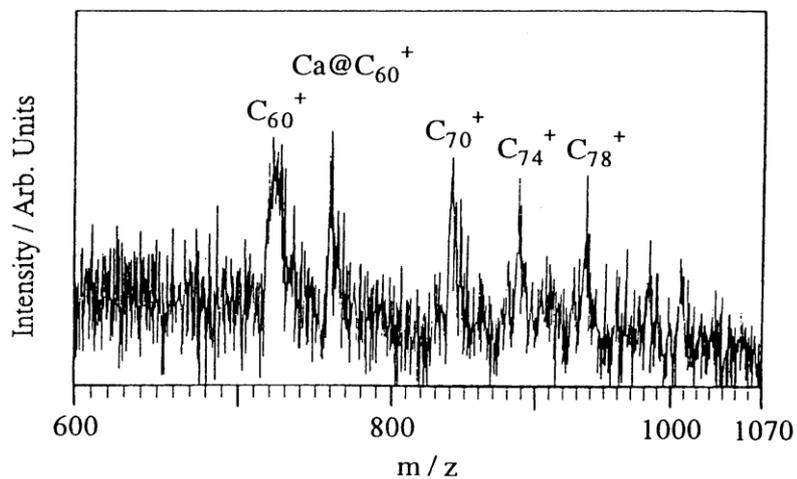


図 1-5 アニリン抽出溶液中の $Ca@C_{60}$ の存在を示すレーザー脱離質量スペクトル

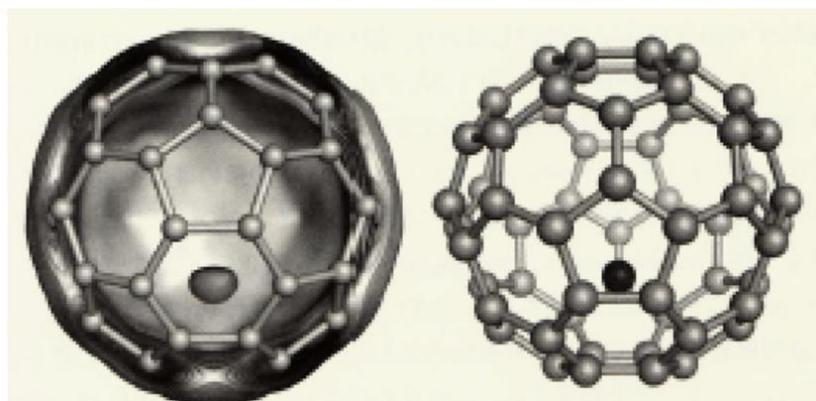


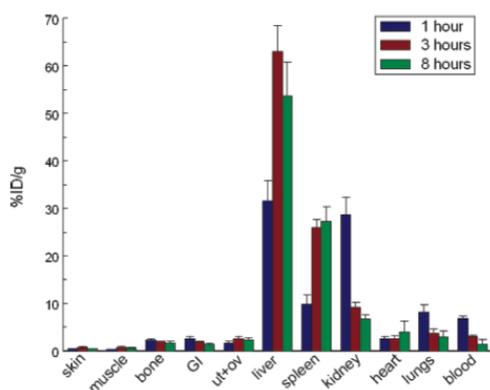
図 1-6 $Li@C_{60}$ の単結晶 X 線構造解析に基づく分子構造

1-3 放射性金属内包フラーレンとその応用

一連の金属内包フラーレン研究の中で放射化分析による金属内包フラーレンの確認も行われている。菊地らは、 Gd@C_{82} に中性子を照射することにより、 $^{159}\text{Gd@C}_{82}$ と $^{161}\text{Tb@C}_{82}$ を生成し、これらの放射性元素の C_{82} ケージ内での壊変を観測した^[20]。その結果、内部の放射性金属の β 壊変によっても、 C_{82} ケージは安定に存在することが分かった。このことから、放射性の金属原子を内包した金属内包フラーレンは、放射性同位体を利用して特定の物質の移動や分布を調べる放射性トレーサーとして用いることが可能であると指摘された。

東京都立大学のグループは、実際に放射性の $^{140}\text{La@C}_{82}$ を生成しラットの臓器に注入し、 ^{140}La から放出される γ 線を観測することにより生体内での生理活性と分布を測定した^[21]。その結果、 La@C_{82} は特に肝臓と血液中に多く存在することが分かった。これらの結果は、放射性同位体標識された金属内包フラーレンの生体内でのトレーサーとしての有用性を示すものとなった。

例えば、放射性金属内包フラーレンは、放射性物質を結合させた抗体を体内に注入することによって腫瘍細胞を認識し殺傷するがん治療の一つである放射免疫治療 (RIT) への応用が期待される。Diener らは、反跳効果を用いて生成した $^{212}\text{Pb@C}_{60}$ をマウスに注射し、 ^{212}Pb が放出する γ 線を測定することでその生体分布を研究した^[22]。従来の RIT はポリアミノカルボキシレートがキレート剤として用いられていたが、 ^{212}Pb が生体内で解離することによる骨髄毒性が指摘されていた。そこで、 ^{212}Pb の親核種 ^{224}Ra の α 壊変の反跳によって ^{212}Pb を C_{60} に内包し、 ^{212}Bi から放出される α 粒子を RIT に利用する試みがなされた。その結果、 $^{212}\text{Pb@C}_{60}$ の放射能は肝臓と脾臓に多く観測され、骨への蓄積はごく微量であった (図 1-7)。



tissue	percent injected dose per gram of tissue, % ID/g		
	1 h	3 h	8 h
liver	31.6 ± 4.3	63.1 ± 5.5	53.7 ± 7.1
spleen	9.9 ± 1.9	25.9 ± 1.7	27.2 ± 3.2
kidney	28.7 ± 3.7	9.2 ± 1.0	6.8 ± 0.9
lungs	5.2 ± 1.5	3.8 ± 0.9	2.9 ± 1.3
blood	6.9 ± 0.5	3.1 ± 0.2	1.4 ± 1.0
heart	2.5 ± 0.6	2.6 ± 0.6	4.0 ± 2.3
uterus + ovaries	1.7 ± 0.3	2.6 ± 0.5	2.3 ± 0.5
stomach + intestines	2.5 ± 0.6	1.9 ± 0.2	1.3 ± 0.3
bone	2.3 ± 0.3	2.0 ± 0.1	1.7 ± 0.3
muscle	0.4 ± 0.1	0.8 ± 0.2	0.6 ± 0.1
skin	0.5 ± 0.1	0.7 ± 0.2	0.5 ± 0.1

図 1-7 ^{125}I のマウス中での生体分布

このように、放射性金属内包フラーレンはがんなどの治療への応用が期待されている。また、体内に投与した γ 線放出核種からの γ 線や陽電子放出核種による消滅 γ 線を検出しその分布を断層画像として得る SPECT（単一光子放射断層撮影）や PET（陽電子放射断層撮影）など、放射性同位体を利用した病気の診断への応用も可能であると考えられる。しかし、放射性金属内包フラーレンの生成率は非常に低いことから、その応用研究は進んでいない。また、放射性金属内包フラーレンの医療への応用を目指す際には、体内へ投与する量を減らすため、比放射能の高い生成物を用いる必要がある。そのため、高い比放射能を持った放射性金属内包フラーレンの効率的な生成法の開発が必要となる。なお、比放射能は以下の式で定義され、単位としては Bq/kg などを用いる。

$$\text{比放射能} = \frac{\text{放射性核種の放射能}}{\text{放射性核種及びそれと同位体の関係にある非放射性核種の合計質量}} \dots\dots\dots \text{(式 1-1)}$$

1-4 放射性金属内包フラーレンの合成法

1-4-1 放射性金属を含む炭素棒を用いたアーク放電による生成

現在行われている最も一般的な金属内包フラーレンの生成法の一つとして、金属原子を含んだ炭素棒のアーク放電法があげられる^[23]。この方法を利用し、多孔質炭素棒に放射性金属の溶液を添加した後、焼成することで得た放射性金属含有炭素棒をアーク放電することで、放射性金属内包フラーレンを得られる。

図 1-8 にアーク放電を利用したフラーレン生成装置の例を示す。直流アーク放電の場合、陽極側の炭素棒を蒸発させる。蒸発した炭素の約半分は気相で凝縮し、チェンバーの内壁にススとなって付着する。このスス中に C₆₀ などのフラーレンおよび金属内包フラーレンが含まれている。金属内包フラーレンの生成効率（用いたグラファイト中のフラーレンの割合）は、炭素棒の作成条件や金属と炭素の混合比に大きく左右される。

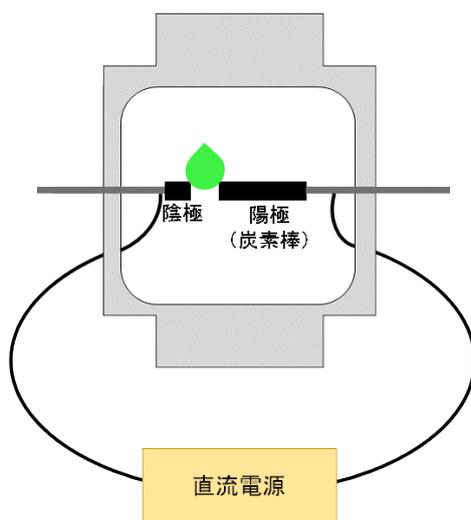


図 1-8 アーク放電法の概略

しかし、本手法で放射性金属内包フラーレンを生成する場合、放射性のススが生成してしまう。フラーレンを回収する際にそれらのススによる汚染が懸念され、実験者が被曝する可能性があるという問題点に加え、空フラーレンや目的外の金属フラーレン種も同時に生成してしまい、目的とする金属内包フラーレンの分離・精製に多くの手間がかかるという問題もある。また、本手法での放射性金属内包フラーレンの生成率は約 0.1%と非常に低いことも課題である

[24]。(ここで、生成率は、用いた全放射性核種に対するフラーレンに内包されたその核種の割合と定義する。)

1-4-2 既成の金属内包フラーレンに対する内包金属の放射化

金属内包フラーレンに熱中性子を照射することで、(n, γ)反応により内部の金属原子を放射化させることができる。菊地らは、Gd@C₈₂に中性子を照射することにより、放射性金属内包フラーレン ¹⁵⁹Gd@C₈₂ と ¹⁶¹Tb@C₈₂ を生成した[20]。

Thrash らは、¹⁶⁵Ho 内包フラーレンに中性子（熱中性子および高速中性子）を照射した際の生成物の予想とその結果を示した[25]。図 1-9 には、その起こりうる結果の予想を示した。¹⁶⁵Ho@C₈₂ に中性子を照射することで、内部の Ho が ¹⁶⁵Ho(n, γ)¹⁶⁶Ho 反応を起こし、¹⁶⁶Ho@C₈₂ が生成すると考えられる。しかし、照射した中性子によるフラーレンケージの損傷や、核反応の際の反跳による Ho の放出も同時に起こる可能性がある。実際、フラーレンケージ内にとどまった ¹⁶⁶Ho の割合は、8 時間の照射では 8% 程度、20 時間の照射では 1% にも満たなかった。照射前の ¹⁶⁵Ho@C₈₂ の生成効率も低いことから、放射性金属内包フラーレンの生成法としては非常に効率が悪いと言える。

また、¹⁶⁵Ho@C₈₂ に中性子を照射した際に放射化され生成した ¹⁶⁶Ho の割合の最大値を求めると次のようになる。ここで、 N : 生成する放射性核種の個数、 n : 標的核の個数、 f : 入射粒子の線束、 σ : 反応断面積、 λ : 壊変定数を示しており、 $f=5\times 10^{13}(\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ 、 $\sigma=60\times 10^{24}(\text{cm}^{-2})$ 、 $\lambda: 7.3\times 10^{-6}(\text{s}^{-1})$ と仮定した。

$$\begin{aligned}\frac{N}{n} &= \frac{fn}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}) \\ &= \frac{(5\times 10^{13})\times(60\times 10^{24})}{(7.3\times 10^{-6})}\end{aligned}$$

$$=4.1 \times 10^{-4}$$

つまり、中性子を照射した際に放射化され ^{165}Ho が生成した割合は長時間照射を行った場合でも最大で 0.041%に過ぎず、ほとんどの $^{165}\text{Ho}@C_{82}$ は放射化されずに残ってしまう。

このように、この方法では放射化されていない金属内包フラーレンも残ってしまい、このような試料から放射性金属内包フラーレンのみを化学的に分離・濃縮することは原理的に不可能であるため、放射性化合物としての比放射能は低いものしか得られない。放射性金属内包フラーレンの医療への応用を目指す際には比放射能が高いことが重要であることから、この方法は適していないと考えられる。

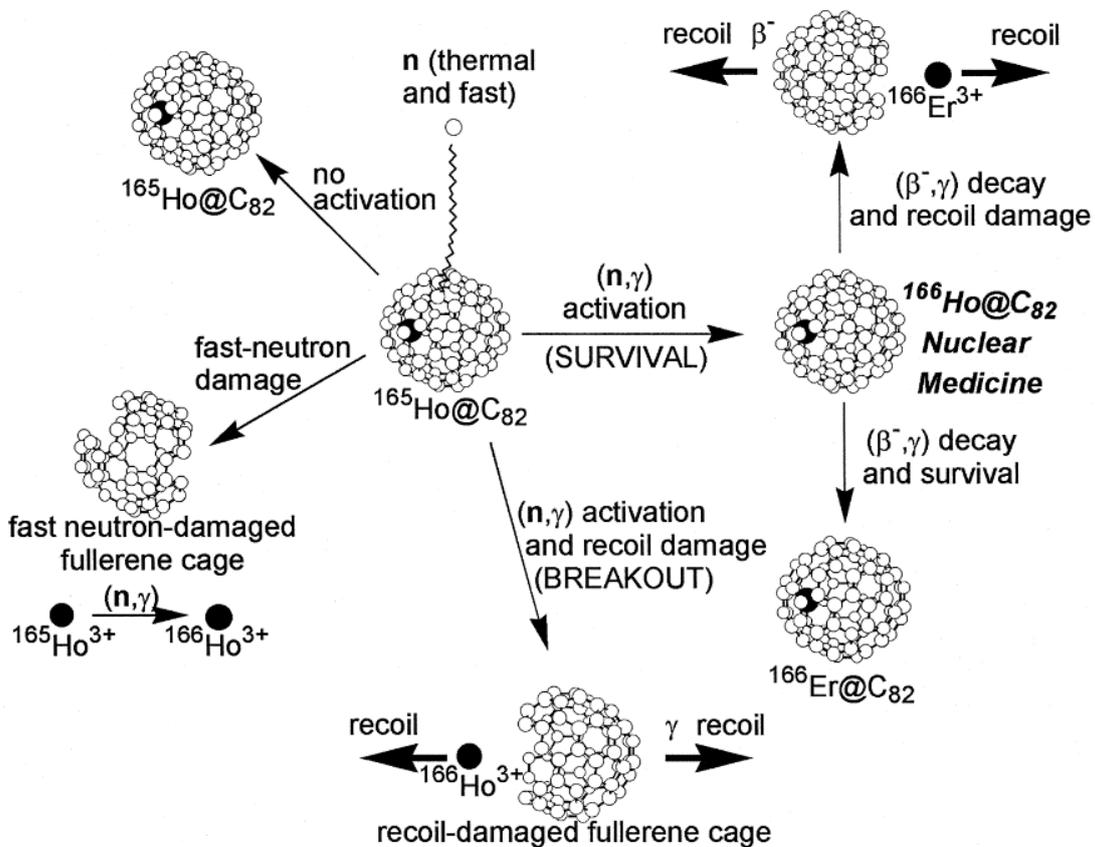


図 1-9 $^{165}\text{Ho}@C_{82}$ に中性子を照射した際の生成物の予想

1-4-3 反跳効果による放射性金属の挿入

近年、放射性金属内包フラーレンを生成する第三の方法として、核反応の反跳効果を利用して空のフラーレンケージに放射化された金属を直接挿入する方法が注目されている。この方法では、核反応の際に入射粒子の衝突や複合核からの中性子放出によって加速された反跳原子をフラーレンに衝突させ、六員環の中心からフラーレン内部に挿入させる。本手法での放射性金属内包フラーレンの生成の詳しい原理は、2-2 節で述べる。

1995 年、Braun らは C_{60} に対してアルゴン雰囲気下で中性子照射することで、 $^{40}\text{Ar}(n, \gamma)^{41}\text{Ar}$ 反応で反跳された ^{41}Ar が C_{60} に内包されることを報告した^[26]。また、1996 年には大槻らによって、 ^7Be を $^7\text{Li}(p, n)^7\text{Be}$ 反応および $^{12}\text{C}(\gamma, \alpha n)^7\text{Be}$ の反跳効果によって C_{60} に挿入した $^7\text{Be}@C_{60}$ の生成が報告されている^[27]。その後、本手法を用いた放射性金属内包フラーレンの生成が数多く行われている。

この方法では、放射化された金属のみが空のフラーレンケージに内包されるため、比放射能が高い生成物を得ることができ、医療応用を目指す際には非常に有用な方法であると考えられる。また、用いるフラーレンケージを任意に選択できるため、目的としている放射性金属内包フラーレンを得られるといった利点も挙げられる。

しかし、入射粒子としてプロトンなどの荷電粒子などを用いた場合には、クーロン相互作用によりフラーレン分子が損傷してしまい、生成率の低下を引き起こすと考えられる。一方で、電荷を持たない高速中性子を用いた場合には、それらの損傷を減らすことができ、生成率向上が見込まれる。そのため本研究では、核反応に用いる中性子源として DT 反応によって生じる 14 MeV の高速中性子を用いることにした。

1-5 目的

1-5-1 内包核種を選択

本研究で放射性金属内包フラーレンを生成するにあたり、まず、内包核種を検討した。私は、以下の理由からフラーレンへの内包核種として ^{85}Sr を選択した。

1. II 価の金属原子は様々なフラーレン種に内包される。
⇒ケージとする空フラーレンの選択肢が増す。
2. $\text{M}@\text{C}_{60}$ ($\text{M}=\text{II}$ 価の金属)は一般的なフラーレンの良溶媒とされる CS_2 などに抽出されず、アニリンにのみよく抽出される^[15]。
⇒生成物を、アニリンにより容易に単離することができる。
3. 生成する ^{85}Sr は 514 keV のほぼ単一の γ 線(96.1%)を放出する。
⇒単一光子放射断層撮影 (SPECT) やガンマカメラなどの核医学への応用も期待される。

1-5-2 本研究の目的

本研究では、入射粒子としてこれまで報告のなかった高速中性子を用いて、核反応の反跳効果を利用した放射性ストロンチウム内包フラーレンの生成を試みた。また、Sr 塩の種類、Sr 塩とフラーレンの混合比を変化させることで、生成率向上の条件を検討した。

さらに、安定同位体を用いて Sr 内包フラーレンを生成し、核反跳により生成した $^{85}\text{Sr}@\text{C}_{60}$ の液体高速クロマトグラフィー (HPLC) の挙動と比較することで、 ^{85}Sr 内包フラーレンの生成を確かめた。

第二章 原理

2-1 中性子による核反応と反跳効果^[28]

核反応の一般式は以下のように表わされる。



ここで、**X**：標的核、**a**：入射粒子、**Y**：生成核、**b**：放出粒子である。

中性子が標的核に衝突して相互作用をするときには、反応の前後で全粒子の運動エネルギーが保存される弾性散乱と保存されない非弾性散乱が起こる。中性子は電荷を持たないため、原子核との間にクーロン障壁ができず原子核に容易に近づくことができる。ある程度の距離（ 10^{-13} cm 程度）まで原子核に近づくと、大きな核力が働いて中性子が原子核に捕獲され、複合核を作る。通常、複合核は励起され、ごく短時間で余分なエネルギーが放出される。この複合核を経ておこる核反応は、中性子のエネルギーによって種類や起こりやすさが異なる。中性子のエネルギーによる反応の特徴を表 2-1 にまとめた。

表 2-1 中性子のエネルギーによる反応の特徴

中性子の種類	中性子エネルギー	主な反応
遅い中性子 (slow neutron)	$0 < E < 0.5 \text{ MeV}$	
熱中性子	$E \sim 0.025 \text{ eV}$	(n, γ)
熱外中性子	$\sim 0.4 \text{ eV} < E$	(n, γ)
共鳴中性子	$1 \text{ eV} < E < 1 \text{ keV}$	(n, γ)
中速中性子	$1 \text{ keV} < E < 500 \text{ keV}$	(n, n)
速中性子 (fast neutron)	$0.5 \text{ MeV} < E < 10 \text{ MeV}$	(n, n), (n, n'), (n, p), (n, α)
高速中性子	$10 \text{ MeV} < E$	(n, n'), (n, p), (n, α), (n, 2n)

中性子のエネルギーが低い領域では主に(n, γ)反応が起こる。このような中性子を熱中性子と呼ぶ。中性子のエネルギーが 1 keV を超えると弾性散乱が主とな

り、0.5 MeV を超えると非弾性散乱も同程度起こるようになる。陽子や α 粒子が放出される反応では数 MeV のしきい値を持つが、速中性子ではこれを乗り越えることができ、(n, p)や(n, α)反応も起きる。さらに中性子のエネルギーが 10 MeV を超えると(n, 2n)反応のような二つ以上の粒子を放出する核反応がおこる。

弾性散乱の場合、核反応においてエネルギーを持った入射粒子が標的核と衝突する際、運動量が保存され、このエネルギーにより標的核が加速される。このような効果を反跳効果といい、生成核が受けたエネルギーを反跳エネルギーという。

今回は、ストロンチウム中に同位体存在度 9.86% で存在する ^{86}Sr を標的核として 14 MeV の高速中性子を照射した際に起こる(n, 2n)反応の反跳効果を利用した。以下に、生成核 ^{85}Sr が受ける最大反跳エネルギーの概算方法を示す。

[^{85}Sr の反跳エネルギーの算出]

今回、(n, 2n)反応を、

- ①高速中性子が衝突し、 ^{87}Sr が生成する
- ② ^{87}Sr から 2 つの中性子が放出し、 ^{85}Sr となる

の二段階の反応であるとし、(n, 2n)反応の反跳エネルギーを見積もった。

① ^{86}Sr に中性子が衝突し捕獲した際に受ける原子核のエネルギー

ここで、衝突する中性子のエネルギー $E_n=14.4(\text{MeV})$ 、質量 $m= 1.01$ 、速度 v 、衝突された標的核のエネルギー E_r 、質量 $M= 85.9$ 、速度 V と仮定する。

運動エネルギー保存則から、 $mv=(M+m)V$ (式 1-2)

$E_n=\frac{1}{2}mv^2$ より、 $v^2=\frac{2E_n}{m}$ (式 1-3)

二式より、 $V^2=\frac{2mE_n}{(M+m)^2}$

したがって、

$$\begin{aligned}
E_r &= \frac{1}{2}(M+m)V^2 \\
&= (M+m) \times \frac{2mE_n}{(M+m)^2} \\
&= \frac{m}{(M+m)} E_n \\
&= \frac{1.0087}{(85.909+1.0087)} \times 14.4 \text{ (MeV)} \\
&= \mathbf{167 \text{ (keV)}}
\end{aligned}$$

②⁸⁷Sr から 2 つの中性子が放出し、⁸⁵Sr となる時に受けるエネルギー

二つの中性子はそれぞれ 4π方向に放出されるので、この中性子放出における反跳エネルギーの平均値は 0 であると仮定する。

以上の仮定から、生成した ⁸⁵Sr の受ける平均反跳エネルギーは、**167 keV** であると見積もった。

2-2 反跳効果を利用した挿入

核反応により反跳を受けた生成核は、反跳エネルギー分だけ加速され、フラーレン分子に適切なエネルギーで衝突するとケージの内部に挿入される。反跳を用いた挿入の概略図を図 2-2 に示した。

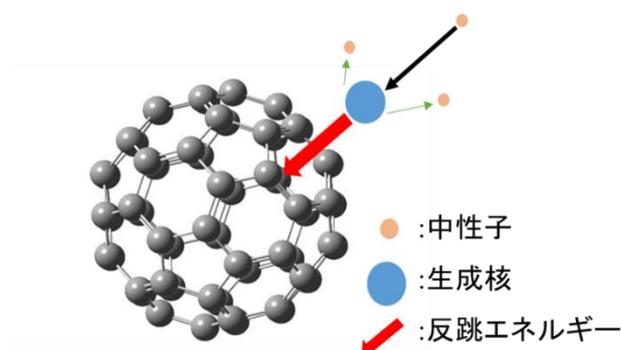


図 2-2 中性子による反跳を用いた生成法の概略図

大槻らは、核反跳を用いた ${}^7\text{Be}@C_{60}$ の生成を報告すると共に、直接挿入過程の可能性を示唆するため *ab initio* 分子動力学シミュレーションを行った^[27]。その結果、反跳エネルギーを持った ${}^7\text{Be}$ サンプル中でフラーレンを壊しながら運動エネルギーを失っていき、およそ 100 keV 程度までエネルギーを失うとフラーレンの六員環を通りケージ内に挿入されることが示された (図 2-3)。

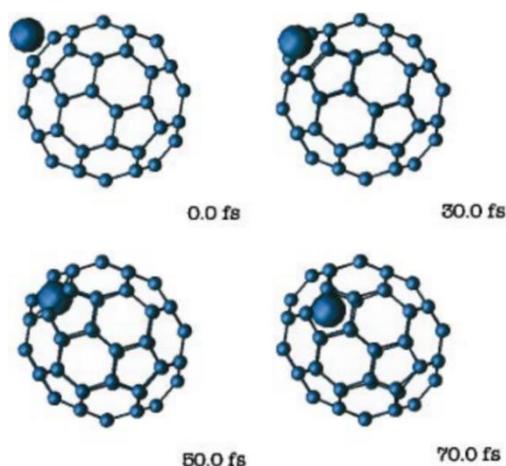


図 2-3 5 keV の ${}^7\text{Be}^{2+}$ が C_{60} の六員環の中心に衝突する際のシミュレーション

反跳効果を利用した生成の際に生成率を左右すると考えられる要因の一つに、入射粒子による C_{60} への影響がある。大槻らは、 C_{60} の粉末に最大エネルギー 30 MeV の制動放射線を照射し生成物を調べた^[29]。その結果、高エネルギーの γ 線によるイオン化の後、 C_{60} の二量体や三量体などの多量体が比較的多く生成することが示唆された。放射性金属を内包した C_{60} の生成を目的とした際には、これらの C_{60} 多量体の生成は、目的物の生成を妨げる可能性がある。

一方で、Lebedev らは、原子炉中性子を照射した際の C_{60} の放射線耐性を調査した^[30]。固体状の C_{60} は原子炉中性子により、 $C_{60}O$ や $C_{60}=C=C_{60}$ 、 $C_{60}-O-C_{60}$ など生成することを明らかにした。また、高速中性子のフルエンスが $\Phi = 10^{16} \text{ n/cm}^2$ 以下では C_{60} はほぼ安定であり、 $\Phi = 10^{17} \text{ n/cm}^2$ 以上では C_{60} の生存性は減少することが示された。実際に、 C_{60} に原子炉中性子を 4.6 時間 (フルエンス $\Phi = 9.7 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$) 照射した際の C_{60} の生存率は、93.6%であった。

2-3 Ge 半導体検出器

2-3-1 Ge 半導体検出器の原理

半導体検出器とは半導体を利用した放射線検出器であり、その動作原理は気体の電離箱とほぼ同じである。気体電離箱では、放射線によるイオン化で生じた気体分子正イオンと電子を、電極に外部から電圧をかけて生じさせた電場中で移動させ、外部回路に生じた電流値を測定している。一方で半導体検出器は、キャリアのないゲルマニウムやケイ素などの半導体結晶中で電子と正孔を発生させ、そのイオン対を高電圧印加した電極に集めることで電流値を測定する。

図 2-4 には、検出原理を表した。

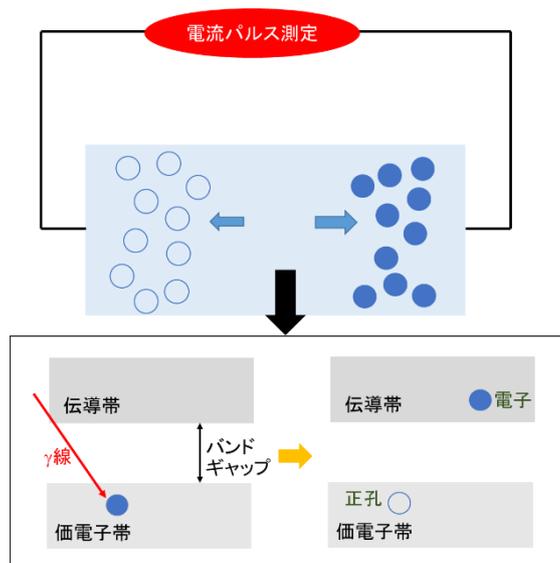


図 2-4 Ge 半導体検出器の検出原理

半導体検出器では、入射する放射線の個数だけでなくエネルギーを測定することもできる。例えば、ゲルマニウムを半導体として用いた場合、一对の電子正孔対が生じる時のエネルギーは 2.98 eV であり、気体分子をイオン化するのに必要なエネルギーの約 $1/10$ である。つまり、同じエネルギーの放射線で、気体電離箱と比べて約 10 倍のイオン対が生成されるため、より正確な放射線のエネ

ルギーが測定可能となる。加えて、このような固体検出器は気体に比べて非常に高密度であるため γ 線を高感度に測定することができる。このように、半導体結晶としてゲルマニウムを使用する利点は、 γ 線などエネルギーの大きい光子を高感度かつ高エネルギー分解能で測定できる点である。

γ 線のエネルギーは単一エネルギーであり、その値は放射壊変を起こす核種によって固有の値を持つ。 γ 線のエネルギーを測定しエネルギーごとの強度分布を調べることを γ 線スペクトロメトリという。ゲルマニウム半導体検出器は γ 線のエネルギーを高分解能で測定できることから、 γ 線スペクトロメトリに最適な検出器と言える。

Ge半導体検出器を用いた γ 線測定装置の構成を図2-5に示した。ゲルマニウム半導体は、使用する際に液体窒素で冷却する必要がある。これは、ゲルマニウムのバンドギャップが小さいため、常温でも熱エネルギーによりバンドギャップを超えてしまう電子があり、ノイズとして検出されてしまうためである。Ge半導体検出器に γ 線が入射すると、電子対が生じ、印加された高電圧によってパルス電流として検出される。前置増幅器によりパルス電圧に変換・増幅した後、主増幅器で増幅し、マルチチャンネルアナライザ（MCA）において波高分析が行われる。MCAに蓄えられたデータは、コンピューターなど外部の記憶装置に転送される。

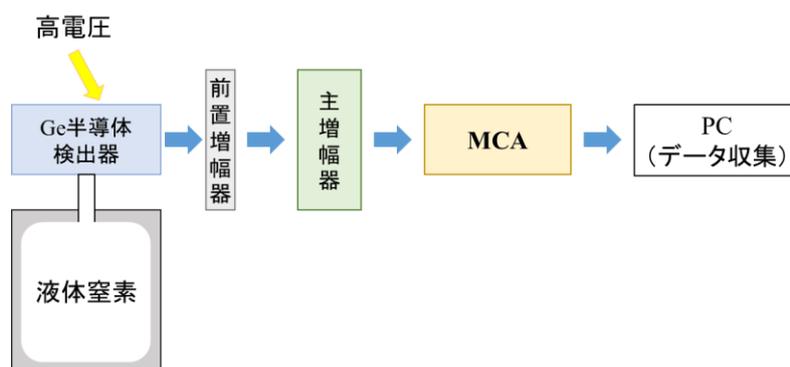


図2-5 Ge半導体検出器を用いた γ 線測定装置の構成

2-3-2 Ge 半導体検出器による測定放射能決定

Ge 半導体検出器によって測定された γ 線スペクトルの例を図 2-6 に示す。スペクトルの横軸は Ge 半導体検出器に入射した γ 線のエネルギー、縦軸は γ 線のカウント数を示している。1 秒間あたりのカウント数を計数率と定義し、その値から測定している放射性物質の放射能を求めることができる。

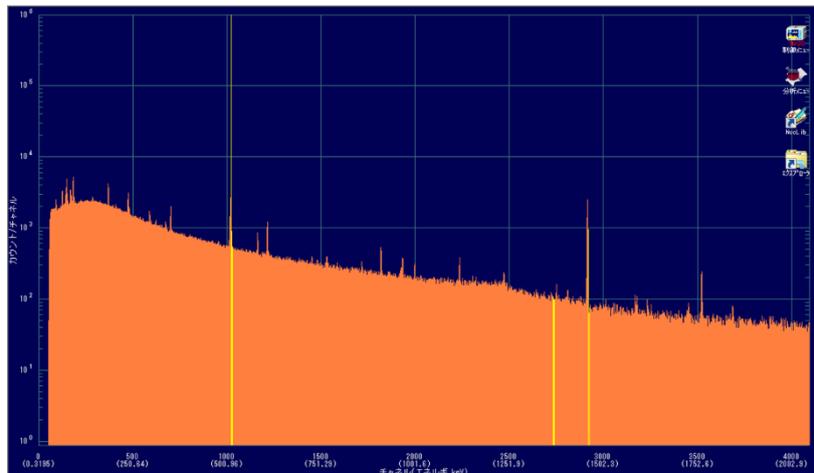


図 2-6 Ge 半導体検出器により測定された γ 線スペクトル

計数率から放射能を導出する過程において①エネルギー校正と②計数効率校正の 2 種類の校正が必要となる。

①エネルギー校正は、検出された γ 線のエネルギーを正確に求めるために必要であり、既知の放射性核種を測定することで校正可能である。測定したチャンネルとエネルギーは、一次関数で表される。

②計数効率校正は、放射性核種からの γ 線を正確に定量するために必要である。測定試料から γ 線は 4π 方向に放出されるため、Ge 半導体検出器ではそのすべてを検出することはできない。試料から放出された γ 線のうち Ge 半導体検出器の有感部に到達した γ 線の割合を幾何効率といい、Ge 半導体検出器や試料の形状、Ge 半導体検出器と試料の距離等に依存する。また、 γ 線は非常に透過率が高いため、Ge 半導体検出器に入った γ 線も一定の割合しか検出されず、その割合は γ 線のエネルギーに大きく依存する。そのため、試料の形状や距離、 γ 線のエネルギー

一により実際に検出される γ 線の割合（計数効率）を調べておく必要がある。

今回は、計数効率の中でもエネルギーによる割合を示す検出効率校正曲線を作成し、以後の放射能決定に用いた。既知の放射能を持つ標準線源から求めた計数効率校正曲線を図 2-7 に示した。ただし、図 2-7 に示す計数効率曲線は、検出器遮蔽体内に設置された棚段スロット 1（検出器からの距離 0.8 cm）で測定したものであり、以後の試料は全て同段で測定したものである。

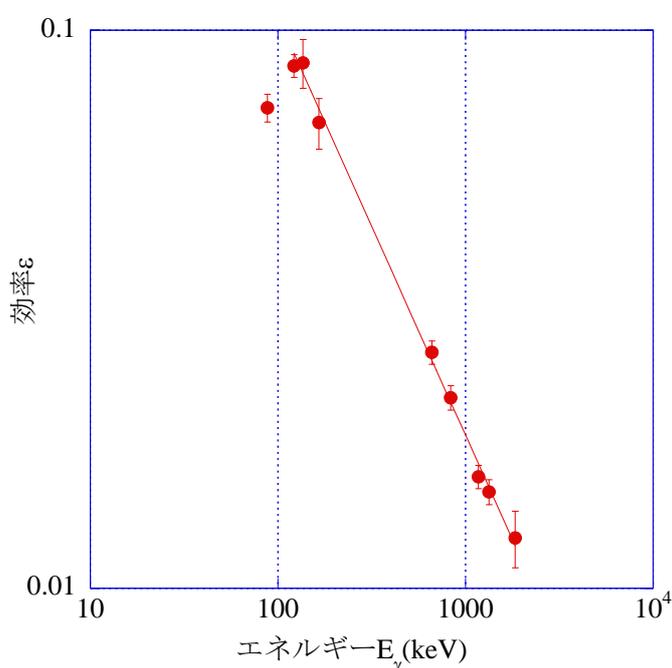


図 2-7 計数効率校正曲線

図 2-7 から求めた、514 keV を含む高エネルギー側（約 160 keV 以上）での効率計算の直線の式は、

$$\text{Log}(\epsilon) = -0.7487[\text{log}(E_\gamma)] + 0.521 \quad (\text{式 2-1})$$

であった。この式より、 ^{85}Sr の 514 keV での計数効率は、**0.031** であると求められた。

ここで求めた計数効率を基に、Ge 半導体検出器で観測された 514 keV の γ 線の計数率を放射能に変換する。計数率 C と放射能 A は以下の関係式で表される。

$$A = \frac{C}{I_\gamma \epsilon} \quad (\text{式 2-2})$$

但し、 ϵ は検出器特有の検出効率であり、今回 514 keV における検出効率は 0.031 である。 I_γ は注目する γ 線の放出割合であり、 ^{85}Sr の放出する γ 線の放出割合は 0.961(96.1%)である。

この値を式 2-2 に代入すると、

$$\begin{aligned} A &= \frac{C}{0.961 \times 0.031} \\ &= 33.5C \quad (\text{式 2-3}) \end{aligned}$$

が得られる。

また、 γ 線測定において誤差についても気をつけなくてはならない点である。放射線は、放射性核種の放射壊変に伴って放出されるが、その放射性核種がいつ壊変するかを予測するのは困難である。そのため、測定の回ごとに必ずばらつきが生まれる。この誤差は計数誤差であり、長時間測定することによって小さくすることができるが完全になくすことはできない。本論文中的計数率や割合の誤差はこの計数誤差を表わしている。

2-4 FNS における高速中性子の照射^[31]

本研究での高速中性子の照射は、すべて日本原子力研究開発機構にある核融合中性子源 (FNS) にて行った。

核融合中性子源 FNS(Fusion Neutronics Source)は、コッククロフトウォルトン型の 400 keV 加速器で重陽子を加速し、ビームライン先端に取り付けたトリチウムターゲットに当てることにより、DT 反応で 14 MeV 中性子を発生させる装置である。FNS は、現在世界中で稼働している加速器型 DT 中性子源として最大級の中性子発生率を得ている。



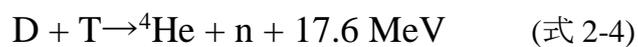
図 2-8 FNS 加速器本体写真



図 2-9 FNS 照射部の様子

以下に、FNS 加速器本体 (図 2-8) と照射部の様子 (図 2-9) の写真を示した。

図 2-10 には、DT 反応の概略図を示した。DT 反応は、核融合反応の中で最も反応を起こしやすく、重水素 (D) と三重水素 (T、トリチウム) を用いた反応であり以下の式で表される。



生成した ${}^4\text{He}$ および中性子 n が受けたエネルギーはそれぞれ、3.5 MeV および

14.1 MeV である。

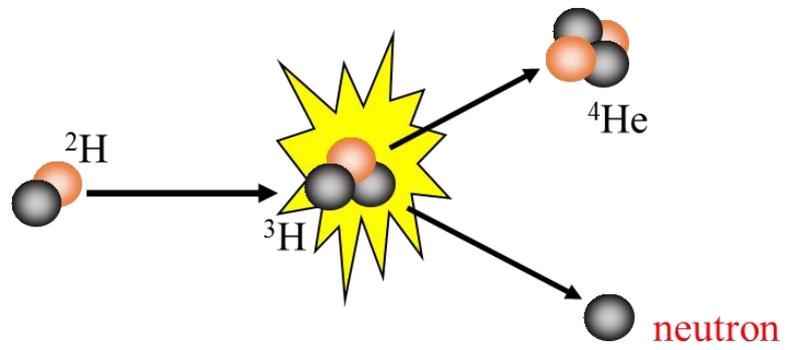


図 2-10 DT 反応の概略図

第三章 反跳効果を利用したストロンチウム フラレンの生成

3-1 目的

本章ではまず、高速中性子による核反跳を用いた放射性ストロンチウム内包フラレンを生成するにあたり、その基本的データ収集を目的として、(n, 2n)反応の核反応断面積の導出や抽出実験手順の確認を行った。また、フラレンケースとして、空フラレンとして一般的な C₆₀、および高次フラレンとしては最も生成量の多い C₈₄ を用いてストロンチウム内包フラレンを生成することで、フラレンケースの種類における生成率の差を調査した。

3-2 反応断面積の決定

3-2-1 原理^[28]

今回用いる核反応、 $^{86}\text{Sr}(n, 2n)^{85}\text{Sr}$ 反応の反応断面積を調べるため、3種類のサンプルを準備し、反応断面積の導出を行った。

反応断面積とは、核反応の起こりやすさを定量的に表した数値で、一般的に σ で表される。いま、標的核の密度 d (cm⁻³) である体積 v (cm³) の物質に粒子が当たり、核反応が起こるとする。単位時間あたりに核反応で生じた生成核の個数を N とすると、 N は標的核の個数 n ($=dv$) と入射粒子の個数 f にそれぞれ独立に比例する。その積 fn と N を結ぶ比例定数として反応断面積 σ が定義される。このことは、以下の式であらわされる。

$$N = \sigma f n = \sigma f d v \quad (\text{式 3-1})$$

ここで、 f は線束を示しており、ビームに垂直な単位面積を単位時間に通過する入射粒子の個数である。核反応によって放射性物質が生成する時、生成した核種は半減期に応じて壊変をしていくため、全体の生成速度は以下のように表される。

(放射性核種の生成速度) = (放射性核種が核反応で生成する速度)

− (放射性核種が放射壊変で壊変する速度)

つまり、

$$\frac{dN}{dt} = f n \sigma - \lambda N \quad (\text{式 3-2})$$

となる。 n は厳密には時間の関数であるが、核反応の起こる確率が小さい場合、実質変化しないものとして考えられる。 n を定数として積分をすると、次の式を得る。

$$N = \frac{f \sigma n}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{式 3-3})$$

定義により、 λN は放射能の強さ A (つまり単位時間当たりの壊変数) に等しいので、

$$A = f \sigma n (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{式 3-4})$$

つまり、反応断面積 σ は、

$$\sigma = \frac{A}{f n (1 - e^{-\lambda t})} \quad (\text{式 3-5})$$

と表すことができる。

反応断面積は、標的核の実際の断面積ではなく、反応の起こる確率を表している。また、 σ は定数ではなく、入射粒子のエネルギーによって変わる値であり、単位としては 10^{-24} cm^2 を基準とする barn が用いられる。

本研究では、3種類のサンプルを準備し、それらの反応断面積の平均を求めた。

3-2-2 実験操作

Sr 塩やフラーレンの試料を包むため、大きさ 2×4 cm の高純度アルミ箔 (99+%, Nilaco Corp.) を用意した。フラーレンは、La 含有炭素棒のアーキ放電後、トリクロロベンゼンで抽出した溶液を化学的酸化法^[32]で分離した空フラーレン混合物を用いた。Sr 塩は、試薬の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を用いた。

照射サンプルとして、以下の手順で 3 種類のサンプルを作成した。

- A) 上記高純度アルミ箔を二等分する線を引き、片方の中心から直径 1 cm のくぼみを作り、皿状に加工した。 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 9.7 mg をくぼみに乗せ、空フラーレン(9.8 mg)の CS_2 溶液をこの Sr 塩上に少しずつ滴下した。 CS_2 を乾固させ、空フラーレンが Sr 塩中に均一に浸透したことを確認した後、くぼみ部分に蓋をするようにアルミ箔を半分に折り、端を折りたたむことで試料を包んだ。その後、PE 袋に密閉し、照射試料 1-A とした。
- B) 試料 1-A と同様に高純度アルミ箔にくぼみを作り、空フラーレン(7.3 mg)の CS_2 溶液を少しずつ滴下した。 CS_2 を乾固させた後、その上に $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 10.4 mg をのせ、空フラーレンと $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ とが積層した形になっていることを確認し、試料 1-A と同様に、アルミ箔を半分に折り、端を折りたたむことで試料を包んだ。その後、PE 袋に密閉し、照射試料 1-B とした。
- C) 上記 2 試料と同様に高純度アルミ箔にくぼみを作り、そこへ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 10.6 mg を加え、アルミ箔を半分に折り、端を折りたたむことで試料を包んだ。その後、PE 袋に密閉し、照射試料 1-C とした。

以上 3 種類の試料を照射サンプルとして、高速中性子の照射を行った。

高速中性子の照射は、日本原子力研究開発機構にある核融合中性子源 (FNS) にて、DT 反応で発生する 14 MeV の高速中性子を用いた。照射時間は 5.25 h、中性子の線束は 1.5×10^{10} 個 $\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。照射後、1 週間放置し、核反応の副

生成物による放射能を減衰させた。

それぞれの試料を、アクリル板の中心にメンディングテープで固定し、検出器遮蔽体内に設置された棚段スロット 1（検出器からの距離 0.8 cm）に挿入し Ge 半導体検出器によって、 ^{85}Sr が放出する 514 keV の γ 線を観測した。観測された計数率から、(式 2-3) および (式 3-5) に基づき、3 つのサンプルにおける $^{86}\text{Sr}(n, 2n)^{85}\text{Sr}$ 反応の反応断面積を決定した。

3-2-3 核反応断面積の決定

放射能測定の結果と反応断面積を以下の表に示す。

表 3-1 本実験における $^{86}\text{Sr}(n, 2n)^{85}\text{Sr}$ 反応の反応断面積

サンプル	1-A	1-B	1-C
N : ^{86}Sr の個数	2.72×10^{18}	2.83×10^{18}	2.97×10^{18}
F : 線束 ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	1.50×10^{10}		
A : 放射能 (Bq)	44.4 ± 0.9	50.5 ± 0.9	44.4 ± 1.4
σ : 反応断面積 (cm^2)	$(4.64 \pm 0.09) \times 10^{-25}$	$(5.07 \pm 0.09) \times 10^{-25}$	$(4.24 \pm 0.13) \times 10^{-25}$
σ : 反応断面積 (barn)	0.464 ± 0.009	0.507 ± 0.009	0.424 ± 0.013

これらの結果から、今回の 14 MeV における $^{86}\text{Sr}(n, 2n)^{85}\text{Sr}$ 反応の核反応断面積は、 0.46 ± 0.04 barn であると見積もられた。

3-2-3 励起関数と考察

ある一つの核反応の反応断面積を入射エネルギーの関数として表わしたものを励起関数という。核反応は、入射粒子のエネルギーが大きくなり、クーロン障壁より小さいエネルギーのしきい値を超えると反応が始まる。やがてクーロン障壁を越え断面積も増加してゆくが、あるところで最大値をとり、やがて減少に転ずる。これは、高いエネルギーにおいてより起こりやすい核反応との競合になっているためである。

図 3-1 には $^{86}\text{Sr}(n, 2n)^{85}\text{Sr}$ 反応の励起関数を示した^[33]。この励起関数から読み取れる入射粒子 14 MeV での反応断面積は約 0.65 barn であった。今回の照射実験で求めた反応断面積は約 0.46 barn であったが、この値は文献値を下回っていた。この理由としては、トリチウムターゲットや試料を包むのに用いた高純度アルミ箔などの照射サンプルまでの障害物によって中性子のエネルギーが失われたためと考えられる。

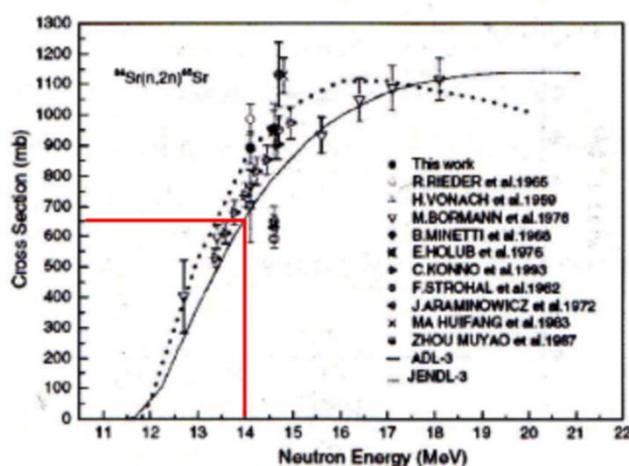


図 3-1 $^{86}\text{Sr}(n, 2n)^{85}\text{Sr}$ 反応の励起関数^[33]

3-3 抽出方法の検討

3-3-1 実験操作

3-1 で用いたサンプル 1-A、1-B を用い、Sr 内包フラーレンの抽出方法の検討を行った。空フラーレン、 ^{85}Sr 内包フラーレン、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の抽出には、それぞれの溶解を踏まえて溶媒として CS_2 、アニリン、水を用いることとした。

まず、照射サンプルのアルミ箔を開き、その試料をアルミ箔ごと 20 mL バイアル (a) に入れた。その中に CS_2 1 mL を加え、十分に洗浄した後、孔径 0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液を別の 20 mL バイアル (“ CS_2 ”) に移し

た。この操作を抽出液から C_{60} の色が消え、十分抽出されたと判断できるまで 6 回繰り返し、抽出後の CS_2 溶液は 6 mL とした。その後、20 mL バイアル (a) およびフィルターに存在する CS_2 を十分に乾燥させた。次に、20 mL バイアル (a) に水 1 mL を加えアルミ箔上の $Sr(NO_3)_2$ を十分に洗浄し、先ほどのフィルターを用いてろ過をした。これを 6 回繰り返し、20 mL バイアル (“水”) 中のろ液は 6 ml となった。同様の手順でアニリンを用いて抽出を行い、20 mL バイアル (“アニリン”) 中のアニリン溶液を 6 mL とした。残りのアルミ箔を、20 mL バイアル (“アルミ溶液”) 中で塩酸により溶解し、6 mL の溶液とした。それぞれの溶液について、Ge 半導体検出器を用いて、 ^{85}Sr の放射能測定を行った。

測定後、アニリン溶液中から観測された ^{85}Sr がどのような状態であるかを確認するため、硝酸による液液抽出を行った。アニリン溶液に HNO_3 水溶液を 3 mL 加え、よく攪拌し上相 (硝酸相) を分取した。下相のアニリン相に再度 HNO_3 水溶液を 3 mL 加えよく攪拌し、同様に硝酸相を分けとり 6 mL とした。硝酸相、アニリン相の放射能を Ge 半導体検出器で測定した。

3-1 で用いたサンプル 1-C については、幾何効率補正 (体積補正) 決定のためアルミ箔ごと塩酸で溶解し、20 mL バイアル中で 6 mL に定容した。

3-3-2 実験結果

まず、20 mL バイアルに 6 mL の溶液を入れた際の幾何効率補正計数を決定した。サンプル 1-C を照射後そのまま測ったもの (以後、直接測定) とアルミ箔ごと 6 mL の塩酸溶液にしたもの (以後、20 mL バイアル) の放射能を比較し、直接測定の放射能を基準とした時の 20 mL バイアルの放射能を計算し、幾何効率補正の参考値とした。20 mL バイアルの放射能は、直接測定と同じ測定時刻なるように時間補正を行った。

以下にそれぞれの放射能測定の計数率を示す (表 3-2)。

表 3-2 サンプル 1-C の放射能測定の結果と体積補正值

		直接測定	20 mL バイアル
計数率 (cps)	測定時	1.21 ± 0.04	0.758 ± 0.008
	時間補正後	1.21 ± 0.04	0.775 ± 0.009
体積補正值		1	0.64

以上の結果から、直接測定の放射能に対する 20 mL バイアルの放射能は、**0.64** であることが示された。この値を、以後の計数率の幾何効率補正の値として用いる。

次に、サンプル 1-A、1-B を抽出した際のそれぞれの溶液から観測された放射能を表 3-3 に示した。ここで、フィルターに残った ⁸⁵Sr は少量であるとみなし無視した。なお、それぞれの計数率は、体積補正、時間補正後の値である。

表 3-3 サンプル 1-A、1-B における各抽出溶液とフィルター上の ⁸⁵Sr の計数率と割合

	1-A		1-B	
	計数率(cps)	割合(%)	計数率(cps)	割合(%)
CS ₂	<0.000837		<0.000813	
水	1.39 ± 0.01	98.7 ± 1.1	1.32 ± 0.03	99.5 ± 2.7
アニリン	0.00691 ± 0.00042	0.490 ± 0.029	0.00443 ± 0.00054	0.334 ± 0.041
アルミ溶液	0.0118 ± 0.0006	0.842 ± 0.046	0.00230 ± 0.00034	0.173 ± 0.026
計	1.41 ± 0.01	100	1.33 ± 0.03	100

アニリン溶液中からわずかな放射能が確認された。このアニリン溶液における ⁸⁵Sr の状態として、以下の 2 つが考えられる。

- ① アニリンに抽出された ⁸⁵Sr@C₆₀
- ② アニリン抽出の際に流出したフィルターに残った水分に含まれていた ⁸⁵Sr イオン

硝酸中に ⁸⁵Sr が抽出されれば、後者であると考えられる。アニリン抽出物を硝酸で液液抽出した結果を表 3-4 に示した。

表 3-4 硝酸で液液抽出した時の硝酸相とアニリン相の ^{85}Sr の計数率

	計数率(cps)	
	1-A	1-B
硝酸相	0.00576 \pm 0.00100	0.00199 \pm 0.00055
アニリン相	< 0.000408	< 0.000686

表から見てわかるとおり、アニリン抽出物中の ^{85}Sr はほとんどが硝酸に抽出され、アニリン相にはほとんど残らなかった。このことから、アニリン溶液に存在していた放射能は、フィルター中に残った水に含まれる ^{85}Sr イオンであったことが確認された。

3-3-3 考察

この結果を踏まえ、以後の実験の抽出方法の再検討を行った。

水による抽出操作を先に行うとメンブレンフィルター内のすみに ^{85}Sr イオンが溶解している水が残ってしまい、それがアニリン中に混入してしまう可能性が高くなることから、抽出の順番を、 CS_2 、アニリン、水の順で行うことにした。

図 3-2 に、以後の実験の抽出スキームを示す。

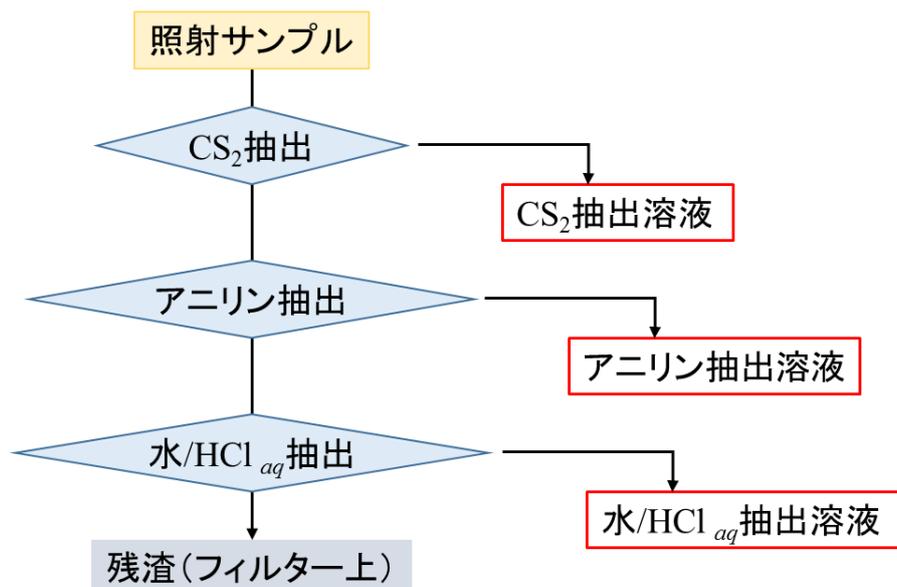


図 3-2 新しい抽出スキーム

3-4 ケージの種類による生成率の検討

3-4-1 実験操作

実験に用いるフラーレンケージの種類によって、 ^{85}Sr 内包フラーレンの生成率に違いがみられるかを調べるため、フラーレンケージとして C_{60} と C_{84} を用いた比較を行った。照射サンプルは、以下の手順で2種類作成した。

PE バイアルを適当な大きさに切断し、エタノールで洗浄した。このバイアルに $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ とフラーレン (C_{60} 及び C_{84}) の CS_2 溶液を入れ、 CS_2 を乾固させることで $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ とフラーレンの混合物を得た。PE バイアルにふたをし、PE 袋に密閉した。それぞれの試料 (照射試料 2-A および 2-B) における $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ とフラーレンの重量は以下のとおりである (表 3-5)。

表 3-5 照射試料 2-A、2-B 中の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ とフラーレンの重量

	フラーレン	重さ (mg)	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の重さ (mg)
2-A	C_{60}	9.8	10.5
2-B	C_{84}	9.6	8.9

高速中性子の照射は、日本原子力研究開発機構にある核融合中性子源 (FNS) にて、DT 反応で発生する 14 MeV の高速中性子を用いた。照射時間は 6.51 h、中性子の線束は 7.2×10^{10} 個 $\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。

照射試料を PE バイアルごと 20 mL バイアルに入れ、図 3-2 の手順で抽出を行った。それぞれの溶液とフィルター上の残渣について、Ge 半導体検出器を用いて、 ^{85}Sr の放射能測定を行った。

3-4-2 実験結果

サンプル 2-A、2-B に対して抽出したそれぞれの溶液から観測された放射能を

表3-6に示した。ここでもフィルターに残った ^{85}Sr は少量であるとして無視した。それぞれの計数率は、体積補正、時間補正後の値である（以後同様）。しかし、PE バイアルのみ仕様形状が異なるため、割合は参考値である。

表 3-6 サンプル 1-A、1-B における各抽出溶液とフィルター上の ^{85}Sr の計数率と割合

	B-1		B-2	
	計数率(cps)	割合(%)	計数率(cps)	割合(%)
CS ₂	< 0.000846		< 0.000684	
アニリン	0.00348 ± 0.00057	0.0969 ± 0.0160	0.00388 ± 0.00044	0.0967 ± 0.0111
水	3.57 ± 0.08	99.3 ± 3.2	4.00 ± 0.05	99.7 ± 1.6
PE バイアル	0.0205 ± 0.033	0.571 ± 0.092	0.0101 ± 0.0012	0.251 ± 0.030
計	3.59 ± 0.08		4.01 ± 0.05	

3-4-3 考察

以上の結果から、空フラレンとして C₆₀ と C₈₄ を用いた場合でも、アニリンに抽出された ^{85}Sr の割合に大きな差は見られなかったことから、生成した ^{85}Sr フラレン量に有意な差はないと考えられる。以後の実験では空フラレンとして最も一般的な C₆₀ を用いる。また、M@C₆₀ (M: II 価の金属) は CS₂ などの空フラレンを溶解する溶媒には抽出されずアニリンのみに抽出されることから、生成した $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の分離にも適していると考えられる。

3-5 まとめ

本章での実験の結果を以下にまとめた。

- 今回の 14 MeV における $^{86}\text{Sr}(n, 2n)^{85}\text{Sr}$ 反応の核反応断面積は、 0.465 ± 0.041 barn であると見積もられた。

- 照射サンプルの抽出手順として、CS₂、アニリン、水の順に行うことが適していると考えられる。
- 生成された⁸⁵Sr由来と考えられるアニリン抽出物中の⁸⁵Srの割合は、⁸⁶Sr(n, 2n)⁸⁵Sr反応により生成した全⁸⁵Srのうちの0.1%未満であった。
- 反跳効果による生成では、アニリンに抽出される⁸⁵Srの割合は、フラーレンケージの種類が異なっても、大きな差がないことが明らかとなった。

第四章 Sr 内包フラーレンの生成率向上

4-1 背景

第 3 章では、放射性ストロンチウム内包フラーレンの生成にあたり、抽出などの実験手順の検討や空フラーレン種を選択を行った。本章では、それらの結果を踏まえ、 $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成を試み、その生成率向上を目指した。また、 $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ 生成の確認をするため、Sr のみを照射し同様の抽出実験と C_{60}/CS_2 溶液による抽出を行った (4-2 節)。

前章での実験において、 $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ 由来と考えられるアニリン抽出溶液からの ^{85}Sr の割合は、約 0.97% であった。アニリン溶液中から観測された ^{85}Sr が全て $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ であると仮定すると、 $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率が低い最も単純な理由として挙げられるのは、 ^{85}Sr が C_{60} と衝突しないことである。反跳を受けた ^{85}Sr は、Sr 塩結晶から放出された後フラーレンなどを壊しながら運動エネルギーを失っていき、適したエネルギーになった際にフラーレンの六員環を通してケージ内に挿入されると考えられる。そこで私は、生成率を向上させるため、以下の 2 つの条件を検討した。

(a) Sr 塩の結晶から放出される ^{85}Sr の割合

(b) 結晶から放出された ^{85}Sr が C_{60} に衝突する割合

それぞれについて生成率との因果関係を調査するため、(a) 用いる Sr 塩の密度と粒径 (4-3 節) と (b) フラーレンと Sr 塩の混合比 (4-4 節) を変化させ実験を行い、生成率を比較検討した。

4-2 予備実験 ($^{85}\text{Sr}@C_{60}$ 生成確認および幾何効率補正值の決定)

4-2-1 目的

本節は、本手法により $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ が生成したことを確認することを目的として、Sr 塩のみ照射を行う予備実験を行った。

放射線照射によって生成する Sr 化合物がアニリンに抽出されてしまう可能性を考慮し、Sr 塩のみを照射し同様の抽出実験を行うことで、 ^{85}Sr がアニリンに抽出されるか否かを確認した。

また、Sr 塩と C_{60} を混合することによって、上記と同様の Sr 化合物が C_{60} と結合する可能性があると考え、Sr 塩のみ照射した試料に C_{60} の CS_2 溶液を作用させて抽出実験を行った。

さらに、フィルター残渣中の ^{85}Sr が放出する放射能を定容可能にするため、幾何効率補正值の算出も行った。

4-2-2 実験操作

PE バイアルを適当な大きさに切断し、エタノールで洗浄した。各 Sr 塩を秤量しこの PE バイアルに入れ、PE 袋に封入したものを照射試料 3-Aa、3-Ba、3-Bb、3-Ca、3-Cb とした。各サンプルの Sr 塩およびその重量は表 4-1 に示した。

高速中性子の照射は、これまでと同様に日本原子力研究開発機構の核融合中性子源 (FNS) にて、DT 反応で発生する 14 MeV の高速中性子を用いた。

抽出は、以下の 2 種類の手順で行った。

(a) Sr 塩がアニリンに直接抽出されるかどうかを確認するため、図 3-2 に示す手順で抽出実験を行った。なお、サンプル 3-B、3-C については、 SrC_2O_4 (一水和物：以下同様)、 SrCO_3 は水に溶解しないため、0.5 M HCl 水溶液 (HCl_{aq}) を

用いた。

(b) C₆₀ 約 10 mg を CS₂ 3 mL に溶解し、この溶液を用いて抽出を行った。その後、さらに純 CS₂ 3 mL を用いて抽出を行った。CS₂ を乾燥させ、(a)と同様にアニリンと HCl_{aq} による抽出を行った。

表 4-1 各サンプルの Sr 塩とその重量

サンプル	Sr 塩	重量 (mg)
3-Aa	Sr(NO ₃) ₂	10.2
3-Ba	SrC ₂ O ₄	10.3
3-Bb		10.1
3-Ca	SrCO ₃	8.1
3-Cb		7.8

また、以下の手順でフィルター補正值の算出を行った。実験の概略図は、図 4-1 に示す。SrC₂O₄ が溶解している 3-Bb の HCl 溶液の放射能を再測定した（溶液①）。その後、NaOH_{aq} を加えることで SrC₂O₄ の沈殿を生成させた。さらに、sat-H₂C₂O_{4aq} を新たに沈殿が生じなくなるまで加えた。その溶液をパスツールピペットを用いて沈殿ごとメンブレンフィルターに移してろ過をし、沈殿を全てフィルター上に移した。空のバイアルとシリンジ、パスツールピペットを HCl_{aq} で洗浄し、新たな 20 mL バイアルに移し 6 mL とした（“洗浄液”）。それぞれの溶液及びフィルターから放出される ⁸⁵Sr の放射能を Ge 半導体検出器で測定した。

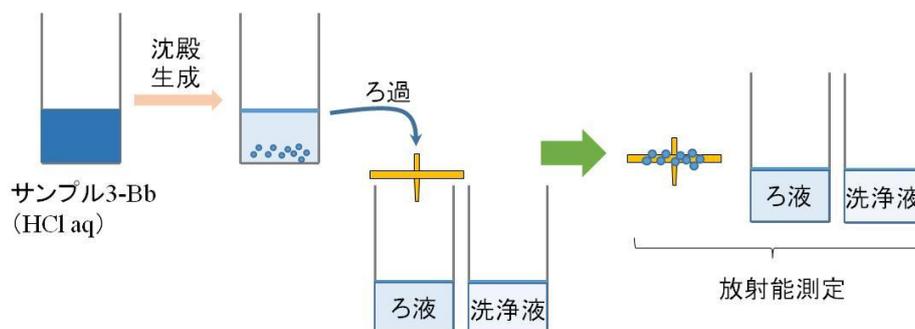


図 4-1 フィルター体積補正実験概要図

4-2-3 フィルター補正值の算出

フィルターにおける幾何効率補正を行うため、元の溶液（溶液①）、ろ液、洗浄液、フィルターに存在する ^{85}Sr の計数率を、表 4-2 にまとめて示した。ただし、それぞれの計数率は溶液①を基準として時間補正を行った後の値である。

表 4-2 溶液①、ろ液、洗浄液、フィルターに存在する ^{85}Sr の計数率

	形状	計数率 (cps)	(20 mL バイアルに おける計数率)
溶液①	20 mL バイアル	0.224	0.224
ろ液	20 mL バイアル	0.0143	0.0668
洗浄液	20 mL バイアル	0.0525	
フィルター	フィルター	0.168	(0.224-0.0668=) 0.157

フィルター上にある ^{85}Sr の量は溶液①の計数率とろ液および洗浄液の計数率の差から見積もることができ、これを実測したフィルターの計数値と比較することによって幾何効率補正值を見積もることが可能である。

実際に 20 mL バイアル中に観測された計数率の差 0.157 cps は、フィルターの実測値 0.168 cps と等しいはずであるので、フィルターと 20 mL バイアルの計数率の比 **1.07** が 20 mL バイアルに 6 mL 溶液が入った状態とフィルター上に分散した状態の幾何効率補正值となる。

この結果と、3-2 節で求めた直接測定に対する 20 mL バイアルの計数率の値から、以後の計数率は表 4-3 に示す幾何効率補正を行い、直接測定した際の計数率として算出する。

表 4-3 幾何効率補正

直接測定	20 mL バイアル	フィルター
1	0.64	0.68

4-2-4 Sr 塩のアニリンに対する溶解性

3-Aa、3-Ba、3-Ca について抽出実験を行った結果を、表 4-4 に示す。

表 4-4 各抽出溶液とフィルター上の ⁸⁵Sr の計数率と割合

	3-Aa		3-Ba	
	計数率(cps)	割合(%)	計数率(cps)	割合 (%)
CS ₂	< 0.000666	0	< 0.000717	0
Aniline	< 0.000870	0	< 0.000843	0
H ₂ O	0.331 ± 0.09	99.3 ± 3.7	2.67 ± 0.02	90.1 ± 1.0
Filter	0.00249 ± 0.00063	0.748 ± 0.190	0.293 ± 0.004	9.92 ± 0.16
Total	0.333 ± 0.009	100	2.96 ± 0.02	100

	3-Ca	
	計数率(cps)	割合 (%)
CS ₂	< 0.000644	0
Aniline	< 0.000632	0
H ₂ O	1.55 ± 0.03	92.5 ± 2.1
Filter	0.126 ± 0.001	7.52 ± 0.14
Total	1.68 ± 0.03	100

表からわかるとおり、Sr 塩のみ照射し同様の抽出実験を行った結果、CS₂ 溶液同様アニリン抽出溶液における ⁸⁵Sr の放射能は検出限界以下であった。この結果から、照射を行った Sr 塩からアニリンに抽出される成分はないことが確認された。

4-2-5 Sr 塩の C₆₀/CS₂ 溶液による抽出

次に、3-Bb、3-Cb に対して C₆₀/CS₂ 溶液、アニリン、HCl_{aq} の順で抽出を行った際の、各抽出溶液およびフィルター上から観測された ⁸⁵Sr の計数率とその割合を表 4-5 に示した。

表 4-5 各抽出溶液とフィルター上の ⁸⁵Sr の計数率と割合

	3-Bb		3-Cb	
	計数率(cps)	割合(%)	計数率(cps)	割合 (%)
C ₆₀ /CS ₂	< 0.000673	0	< 0.000710	0
Aniline	< 0.000815	0	< 0.000425	0
H ₂ O	0.881 ± 0.023	94.4 ± 3.3	1.01 ± 0.01	93.0 ± 1.6
Filter	0.0517 ± 0.0018	5.54 ± 0.23	0.075 ± 0.0029	6.95 ± 0.28
Total	0.933 ± 0.023	100	1.09 ± 0.01	100

どちらのサンプルについても、アニリン溶液中から ⁸⁵Sr の放射能は観測されなかった。この結果から、⁸⁵Sr は、C₆₀ と混合しただけでは有機溶媒へ可溶となるような C₆₀ との化合物を形成しないことが示された。

4-3 Sr 塩の種類による生成率の比較

4-3-1 目的

本節では、Sr 塩として Sr(NO₃)₂、SrC₂O₄、SrCO₃ の三種類を用いることで、Sr 塩の密度や粒径が ⁸⁵Sr@C₆₀ の生成率へどの様な影響を与えるかを調べることを目的として、TRIM シミュレーションや SEM を用い考察を行った。

4-3-2 実験手順

PE バイアルは適当な大きさに切断し、エタノールで洗浄した。C₆₀ は予め秤量し、十分な量の CS₂ に溶解した。Sr 塩はメノウ乳鉢でよく粉砕し、SEM にて性状の観測を行った。

メノウ乳鉢に、秤量した Sr 塩を入れ、乳鉢内でよく砕き、C₆₀ の CS₂ 溶液を少量ずつ滴下し、よく混合しながら CS₂ を完全に蒸発させた。この操作を、C₆₀ を全量加え終わるまで繰り返し、C₆₀ と Sr 塩の混合粉体を得た (図 4-2)。これを秤量し PE バイアルに入れ、PE 袋に封入し、照射試料 4-A、4-B、4-C とした。各サンプルの Sr 塩とその重量は表 4-6 に示した。



図 4-2 Sr 塩と C₆₀ の混合物

高速中性子の照射は、日本原子力研究開発機構にある核融合中性子源 (FNS) にて、DT 反応で発生する 14 MeV の高速中性子を用いた。表 4-6 にそれぞれのサンプルの照射を行った際の中性子線束を示している。

抽出は、図 3-2 と同様の手順で行った。4-B、4-C については、水の代わりに HCl_{aq} を用いた。それぞれの抽出溶液およびフィルター残渣中に存在する ⁸⁵Sr の放射能を Ge 半導体検出器で測定した。

表 4-6 各サンプルの Sr 塩とその重量、C₆₀ 重量、および照射した中性子の線束

サンプル	Sr 塩	重量 (mg)	C ₆₀ 重量 (mg)	中性子線束 (n·cm ⁻¹ ·s ⁻¹)
4-A	Sr(NO ₃) ₂	9.8	10.5	1.50×10 ¹⁰
4-B	SrC ₂ O ₄	10.1	10.3	1.32×10 ¹¹
4-C	SrCO ₃	7.7	10.1	

4-3-3 TRIM シミュレーションによる平均飛程の見積もり

核反応により生成した ⁸⁵Sr は、反跳を受けて加速する。反跳エネルギーを得た ⁸⁵Sr は、Sr 結晶やフラーレンなどの物質中を進みながら徐々にエネルギーを失っていき、やがて停止する。その様な過程の中で、結晶内の深部で生成された ⁸⁵Sr は、結晶中で停止してしまい結晶から出てこないものも存在すると考えられる。

そこで、反跳された ⁸⁵Sr の Sr 塩中での平均飛程を見積もるため、TRIM (the Transport of Ions in Matter) コード^[34,35]によるシミュレーションを行った。本論文の中で、平均飛程は“入射粒子の半分が止まる距離”として定義する。

TRIM コードは、イオン照射をシミュレートするプログラム群 **SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter)** に含まれるコードの一つであり、物質中のイオン輸送を計算するのに用いられる。入射イオンのエネルギーや質量、物質の密度や化学組成から、入射粒子がどの程度の距離まで進むことができるか見積もることができる。計算はモンテカルロ法によって行なわれる。

反跳をされた ⁸⁵Sr が Sr(NO₃)₂、SrC₂O₄、SrCO₃ の結晶中でそれぞれどの程度進むか TRIM コードを用いて計算を行い、その平均飛程を見積もった。入射粒子は、2-1 節で計算した 322 keV のエネルギーを持った ⁸⁵Sr (amu=85) とした。

図 4-3 は、結晶の深度に対しそこを透過できる ^{85}Sr の割合を示している。この図から透過できる粒子の割合が 50%になる距離を見積もったところ ^{85}Sr の平均飛程は、それぞれ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ と SrCO_3 で約 90 nm、 SrC_2O_4 で約 130 nm であった。

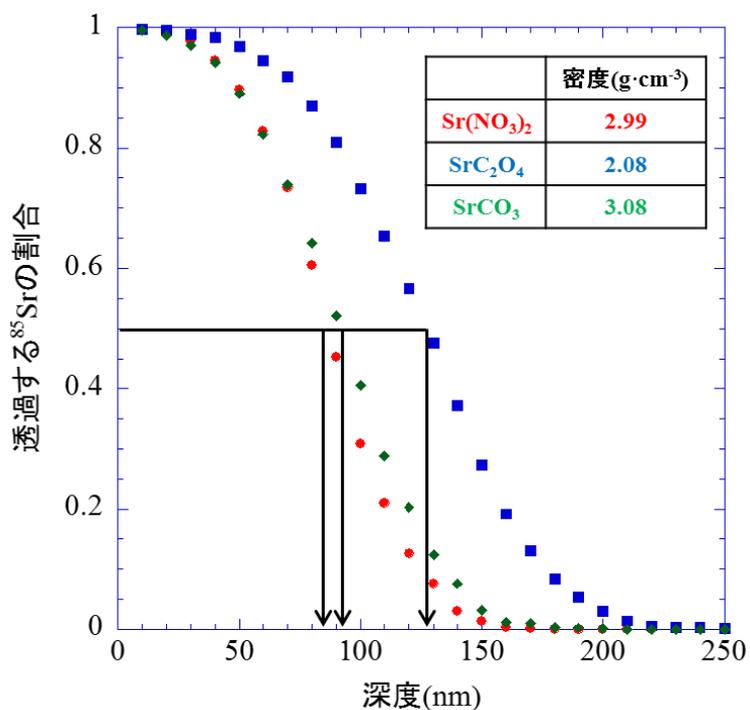


図 4-3 それぞれの結晶中の深度とそこを透過できる ^{85}Sr の割合

4-3-4 SEM による粒径観測

粒径を見積もるため、各 Sr 塩に対して SEM を用いて性状を確認した。図 4-4、4-5、4-6 はそれぞれ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 SrC_2O_4 、 SrCO_3 の SEM 画像を示している。

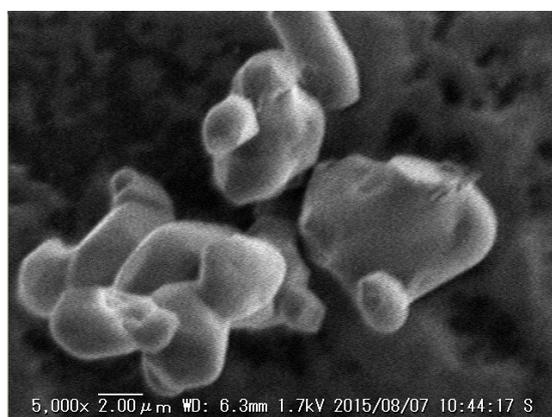


図 4-4 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の SEM 画像

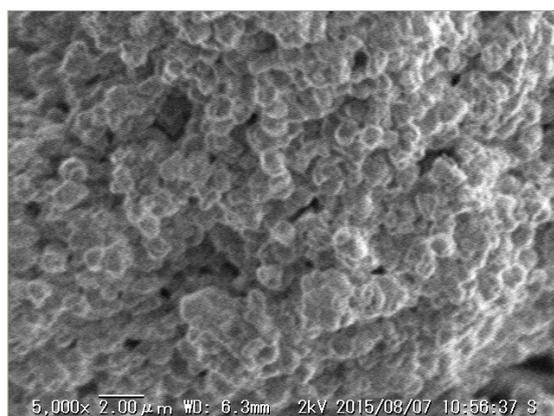


図 4-5 SrC₂O₄ の SEM 画像

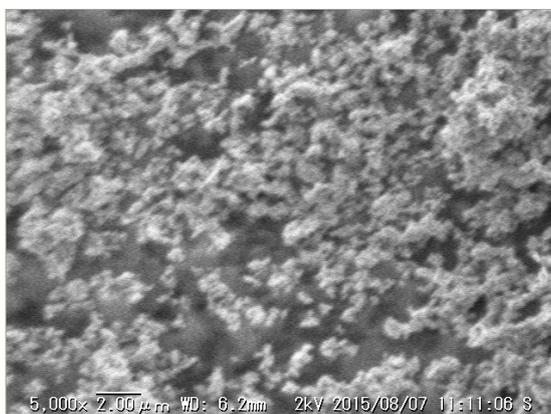


図 4-6 SrCO₃ の SEM 画像

これら SEM 画像から見積もったそれぞれの Sr 塩の粒径は、Sr(NO₃)₂ で 2-8 μm、SrC₂O₄ で約 1 μm、SrCO₃ で約 0.5 μm であった。

TRIM シミュレーションの結果と比較してみると、例えば Sr(NO₃)₂ を用いた場合には、⁸⁵Sr の平均飛程が約 90 nm であるにもかかわらず粒径が 2-8 μm であることから、ほとんどの ⁸⁵Sr は核反跳を受けても Sr(NO₃)₂ 結晶から放出されず ⁸⁵Sr@C₆₀ 生成に関与できないと考えられる。一方で、SrCO₃ を用いた場合には、平均飛程は 90 nm と小さいが粒径も 0.5 μm であることから、結晶から放出される ⁸⁵Sr の割合は Sr(NO₃)₂ と比べて多いことが予測できる。

4-3-5 放射能測定による $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率決定

照射した 4-A、4-B、4-C について抽出実験を行った結果を、表 4-7 に示した。

表 4-7 各抽出溶液とフィルター上の ^{85}Sr の計数率と割合

	4-A		4-B	
	計数率(cps)	割合(%)	計数率(cps)	割合 (%)
CS_2	< 0.000846	0	< 0.000773	0
アニリン	0.00348 ± 0.00057	0.0969 ± 0.0160	0.0366 ± 0.0006	0.882 ± 0.016
水/ HCl_{aq}	3.56 ± 0.08	99.3 ± 3.2	3.63 ± 0.03	87.6 ± 1.0
フィルター	0.0217 ± 0.0014	0.605 ± 0.042	0.477 ± 0.004	11.5 ± 0.1
計	3.59 ± 0.08	100	4.15 ± 0.03	100

	4-C	
	計数率(cps)	割合(%)
CS_2	< 0.000797	0
アニリン	0.163 ± 0.001	6.83 ± 0.07
水/ HCl_{aq}	2.04 ± 0.03	85.3 ± 3.2
フィルター	0.186 ± 0.003	7.77 ± 0.14
計	2.39 ± 0.03	100

4-2 節において、Sr 塩のみ照射した場合にはアニリン溶液中から ^{85}Sr の放射能が観測されなかった一方で、 C_{60} との混合物を照射した場合には、アニリン溶液中から ^{85}Sr の放射能を観測した。このことから、アニリン抽出溶液から観測された ^{85}Sr は $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ であることが強く示唆された。

この結果を踏まえ、以後、 $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率を以下のように定義する。

$$^{85}\text{Sr}@C_{60} \text{ の生成率} = \frac{\text{アニリンから観測された}^{85}\text{Srの放射能}}{\text{生成した全}^{85}\text{Srの放射能}} \quad (\text{式 4-1})$$

放射能測定の結果から見積もられた、それぞれの Sr 塩を用いた時の $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率は、表 4-8 に示した。

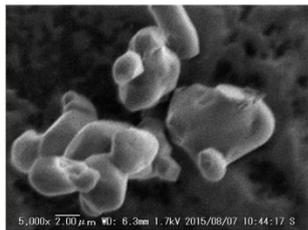
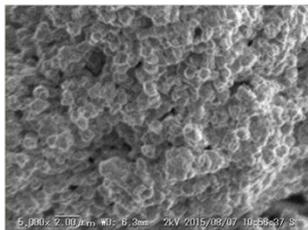
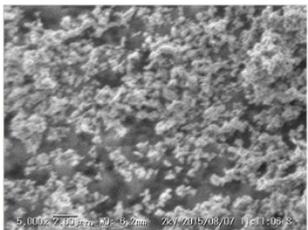
表 4-8 それぞれの Sr 塩を用いた時の $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率

用いた Sr 塩	$^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	約 0.1%
SrC_2O_4	約 0.9%
SrCO_3	約 7%

4-3-6 考察

TRIM シミュレーションによる平均飛程の見積もり、SEM による粒径観測、放射能測定による生成率決定の結果を表 4-9 にまとめて示した。

表 4-9 各 Sr を用いた際の ^{85}Sr の飛程、Sr 塩の粒径、 $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率

	硝酸塩	シュウ酸塩	炭酸塩
飛程	90 nm	130 nm	90 nm
粒径	 2-8 μm	 1 μm	 0.5 μm
生成率	約 0.1%	約 0.9%	約 7%

粒径が大きい $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を用いた場合には生成率が小さい一方で、 SrCO_3 のような粒径が小さい塩を用いた際に生成率が大きかった。この理由としては、以下のことが考えられる。核反跳された原子は物質中でエネルギーを失いながら進んでいき適切なエネルギーとなったところでフラーレンに挿入される。 $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ が生成するためには、 ^{85}Sr が Sr 塩結晶の表面から飛び出し C_{60} と衝突しなくてはならないため、結晶から放出される ^{85}Sr の割合が生成率に關与する。しかし、粒径が大きい塩を用いた場合には大部分の ^{85}Sr が Sr 塩の結晶内部で阻止されるため $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率が小さくなると考えられる。

以上の結果から、本手法における $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率は用いるストロンチウム塩の粒径に大きく左右されることが明らかとなり、粒径が小さい Sr 塩を用いた際に生成率が向上することが示唆された。

今回、炭酸塩を用いた場合の生成率は最大の約 7% となりこの値は従来のアーケ放電法での生成率の約 70 倍であった。このことから、本手法は粒径が小さい塩を用いることで、非常に効率的な放射性金属内包フラーレンの生成法になりうることを示された。

4-4 Sr 塩とフラーレンの混合比による生成率の比較

4-4-1 目的

前節では、Sr 塩の結晶から放出される ^{85}Sr の割合に注目し、用いる Sr 塩の密度や粒径による生成率の違いを調査した。本節では、結晶から放出された ^{85}Sr が C_{60} に衝突する割合に注目し、Sr 塩と混合する C_{60} の割合を変化させ、生成率との因果関係を調査する。様々な割合で Sr 塩と C_{60} を混合し同様の抽出実験を行うことで、それぞれの生成率を決定した。またそれぞれの割合の混合物について SEM を用いた性状観測を行い考察した。

4-4-2 実験操作

PE バイアルは適当な大きさに切断し、エタノールで洗浄した。 C_{60} は予め秤量し、十分な量の CS_2 に溶解した。

メノウ乳鉢に、秤量した SrC_2O_4 を入れ、乳鉢内でよく砕いた。 C_{60} の CS_2 溶液を少量ずつ滴下し、よく混合しながら CS_2 を完全に蒸発させた。この操作を、 C_{60}

を全量加えるまで繰り返し、 C_{60} と SrC_2O_4 の混合粉体を得た。これを秤量し PE バイアルに入れ、封入した。PE 袋に密閉し、照射試料 5-A、5-B、5-C、5-D とした。各サンプルの SrC_2O_4 と C_{60} の重量およびモル比は、表 4-10 に示した。また、それぞれのサンプルについて、SEM を用いて性状を観測した。

表 4-10 各サンプルの SrC_2O_4 と C_{60} の重量およびモル比

	SrC_2O_4 (mg)	C_{60} (mg)	おおよそのモル比 $SrC_2O_4:C_{60}$
5-A	9.9	111.6	1 : 3
5-B	10.1	37.9	1 : 1
5-C	10.1	10.4	4 : 1
5-D	10.3	3.8	10 : 1

高速中性子の照射は、日本原子力研究開発機構にある核融合中性子源 (FNS) にて、DT 反応で発生する 14 MeV の高速中性子を用いた。照射時間は 6 h、中性子の線束は 3.46×10^9 個 \cdot $cm^{-1} \cdot s^{-1}$ であった。

抽出は、図 3-2 に示した手順で行った。ただし、 SrC_2O_4 を溶解するため、水の代わりに HCl_{aq} を用いた。それぞれの抽出溶液およびフィルター残渣中に存在する ^{85}Sr の放射能を Ge 半導体検出器で測定した。

4-4-3 SEM による性状観測

図 4-7、4-8、4-9、4-10 はそれぞれ照射前の 5-A、5-B、5-C、5-D の SEM 画像を示している。

それぞれの SEM 画像中に見られる丸い粒子状のものが SrC_2O_4 、針状のものが C_{60} の結晶^[36]である。 C_{60} の割合が多くなるにつれ、 SrC_2O_4 の周りに存在する C_{60} が増えていることが分かる。



図 4-7 サンプル 5-A(モル比 1 : 3)の SEM 画像

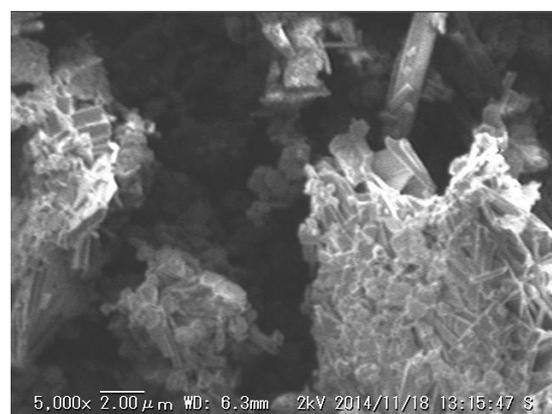


図 4-8 サンプル 5-B(モル比 1 : 1)の SEM 画像

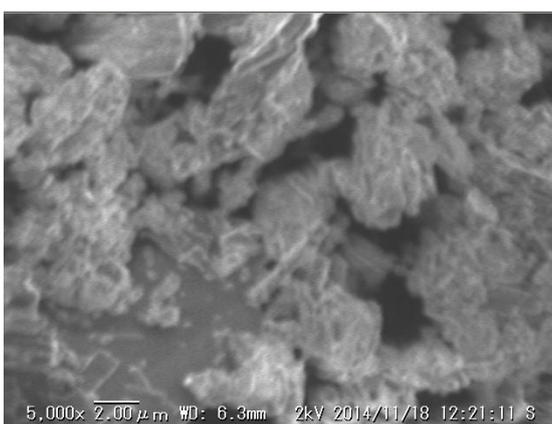


図 4-9 サンプル 5-C(モル比 4 : 1)の SEM 画像



図 4-10 サンプル 5-D(モル比 10 : 1)の SEM 画像

4-4-4 放射能測定による生成率決定

サンプル 5-A、5-B、5-C、5-D について抽出実験を行った結果を、表 4-11 に示す。

表 4-11 各抽出溶液とフィルター上の ^{85}Sr の計数率と割合

	5-A (モル比 1 : 3)		5-B (モル比 1 : 1)	
	計数率(cps)	割合(%)	計数率(cps)	割合 (%)
CS ₂	0.00417 ± 0.00087	0.138 ± 0.029	< 0.000897	0
アニリン	0.0248 ± 0.0010	0.820 ± 0.338	0.0165 ± 0.0009	0.558 ± 0.031
HCl _{aq}	2.58 ± 0.04	85.2 ± 1.7	2.51 ± 0.01	85.0 ± 0.6
フィルター	0.418 ± 0.011	13.8 ± 0.4	0.428 ± 0.003	14.5 ± 0.1
計	3.03 ± 0.04	100	2.95 ± 0.01	100

	5-C (モル比 4 : 1)		5-D (モル比 10 : 1)	
	計数率(cps)	割合(%)	計数率(cps)	割合 (%)
CS ₂	0.00238 ± 0.00075	0.135 ± 0.043	0.00166 ± 0.00038	0.0726 ± 0.017
アニリン	0.00471 ± 0.00076	0.267 ± 0.043	0.00647 ± 0.00061	0.284 ± 0.027
HCl _{aq}	1.08 ± 0.01	61.3 ± 0.7	1.35 ± 0.01	59.2 ± 0.7
フィルター	0.676 ± 0.007	38.3 ± 0.5	0.922 ± 0.005	40.4 ± 0.3
計	1.76 ± 0.01	100	2.28 ± 0.01	100

(式 4-1) に従ってそれぞれのサンプルでの $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率を算出すると、表 4-12 に示したようになった。

表 4-12 それぞれの Sr 塩を用いた時の $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率

SrC ₂ O ₄ : C ₆₀ モル比	$^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率
1 : 3	約 0.82%
1 : 1	約 0.56%
4 : 1	約 0.27%
10 : 1	約 0.28%

4-4-5 考察

それぞれのモル比における SEM 画像、生成率を比較してみると、サンプル中の C₆₀ の量が多くなるにしたがって生成率が上昇する傾向がみられた。この理由は、Sr 塩の周りの C₆₀ が多ければ Sr 塩の結晶から放出された ^{85}Sr が C₆₀ と衝突する可能性が増え、 ^{85}Sr が適切なエネルギーとなった際に C₆₀ に組み込まれる確率が上がるためである。

しかし、前章で用いた 4-B と今回の 5-C における結果を比較してみると、共に同じ Sr 塩で同程度の混合割合をしているにもかかわらず、 $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率は異なってしまった。その原因として、中性子線束などの照射条件の違い等が影響していると考えられる。

4-5 再現性実験

4-5-1 目的

4-4 節において、同程度の混合割合にもかかわらず、ビームタイムによって

$^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率が大きく異なることが示唆された。そこで本章では、ビームタイムが異なることによってどの程度生成率に差が生じるかを検討するため、同一サンプルを準備し、再現性を確認した。また、照射するサンプルの重量を増やすことで一度の照射実験で得られる $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の量も増えることを期待し、混合割合が等しい試料をスケールアップして照射を行い、生成率を比較した。

4-5-2 実験操作

同一のビームタイムにおける生成率の差を検討するため、同時に作成した試料を複数個照射し、抽出実験を 4-3 節や 4-4 節と同様の手順で行った。用いた Sr 塩の種類とその重量、 C_{60} の重量、それぞれのサンプルに照射した高速中性子の線束を表 4-13 に示した。

表 4-13 それぞれのサンプルの重量と高速中性子の線束

サンプル	Sr 塩	重量 (mg)	C_{60} 重量 (mg)	中性子線束 (個 \cdot cm $^{-1}$ \cdot s $^{-1}$)
6-Aa	SrC ₂ O ₄	10.3	10.3	8.85 \times 10 ¹⁰
6-Ab		10.3	10.3	
6-Ba	SrC ₂ O ₄	10.3	10.1	8.49 \times 10 ¹⁰
6-Bb		9.9	10.0	
6-Bc		10.5	10.2	
6-Ca	SrC ₂ O ₄	10.1	37.3	8.49 \times 10 ¹⁰
6-Cb		10.1	37.7	
6-Cc		10.0	37.9	
6-Da	SrCO ₃	7.8	10.4	8.85 \times 10 ¹⁰
6-Db		7.6	10.1	

なお、6-A、6-B については、同等のモル比、重量の試料を異なるビームタイムで照射したものである。

また、同一ビームタイムにおいて、同程度の混合割合であるサンプルの重量の違いによる生成率への影響を調べるため、同一混合割合で重量の異なるサンプル（サンプル 7-A : SrCO₃ 約 10 mg, C₆₀ 約 10 mg、サンプル 7-B : SrCO₃ 約 40 mg, C₆₀ 約 40 mg）を準備し、同様の照射及び抽出実験を行った。高速中性子の照射時間は 5.5 h、線束は 8.02×10¹⁰ 個・cm⁻¹・s⁻¹であった。それぞれのサンプルにおける SrCO₃ と C₆₀ の重量を表 4-14 に示した。

表 4-14 各サンプルの Sr 塩および C₆₀ の重量

サンプル	SrCO ₃ 重量(mg)	C ₆₀ 重量(mg)
7-Aa	10.4	9.9
7-Ab	10.3	9.8
7-Ac	10.9	10.4
7-Ba	40.5	39.6
7-Bb	41.3	40.5

4-5-3 結果

次の表は、それぞれのサンプルの ⁸⁵Sr@C₆₀ 生成率と中性子の線束をまとめたものである。また、これまでに照射・抽出実験を行ったサンプルについても ⁸⁵Sr@C₆₀ の生成率と線束も併せて示した。各表は、以下のサンプルについてまとめている。ただし、ここでの誤差は標準偏差を表している。

- 表 4-15 ①SrC₂O₄ と C₆₀ の混合物（モル比 4 : 1）
- 表 4-16 ②SrC₂O₄ と C₆₀ の混合物（モル比 1 : 1）
- 表 4-17 ③SrCO₃ と C₆₀ の混合物

表 4-15 に示したサンプルの場合には、同じビームタイムではほぼ同程度の $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率となっている。しかし、ビームタイムが異なる場合には生成率は大幅に変わってしまい、ビームタイム間での再現性は得られず、線束との相関も確認できなかった。その中でも、Sr 塩として SrC_2O_4 を用いた際の生成率（モル比 4 : 1）は、おおよそ $0.9\pm 0.3\%$ であると見積もられた。

表 4-15 $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率と照射した線束（サンプル①）

サンプル	$^{85}\text{Sr}@C_{60}$ 生成率 (%)	中性子線束 (個 $\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	同一ビームタイム間 での生成率の平均
4-B	0.882%	1.32×10^{11}	
5-C	0.267%	3.46×10^9	
6-Aa	0.756%	8.85×10^{10}	$0.736\pm 0.020\%$
6-Ab	0.716%		
6-Ba	1.20%	8.49×10^{10}	$1.31\pm 0.08\%$
6-Bb	1.40%		
6-Bc	1.34%		
生成率の平均	$0.937\pm 0.347\%$	相対標準偏差	39.5%

表 4-16 に示したサンプルの場合にも、同じビームタイム下ではほぼ同程度の $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率となった。しかし、表 4-10 に示したサンプルと同様にビームタイムが異なる場合には生成率は大幅に変わってしまい、ビームタイム間での再現性は得られなかった。Sr 塩として SrC_2O_4 を用いた際の生成率（モル比 1 : 1）は、おおよそ $1.4\pm 0.5\%$ であると見積もられた。この値は、モル比 4 : 1 の場合と比べ明らかに大きい値であり、Sr 塩と C_{60} の混合比による生成率の差は改めて検証できた。

表 4-16 $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率と照射した線束 (サンプル②)

サンプル	$^{85}\text{Sr}@C_{60}$ 生成率 (%)	中性子線束 (個 \cdot cm $^{-1}$ \cdot s $^{-1}$)	同一ビームタイム間 での生成率の平均
5-B	0.558%	3.46×10^9	
6-Ca	1.84%	8.49×10^{10}	$1.65 \pm 0.14\%$
6-Cb	1.52%		
6-Cc	1.60%		
生成率の平均	1.38\pm0.49%	相対標準偏差	35.4%

表 4-17 に示した通り、Sr 塩として SrCO_3 を用いた場合には、 $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率は約 $6.9 \pm 0.6\%$ と非常に大きい値とを示し、同一ビームタイムにおいて照射した場合だけでなく、ビームタイムが異なっても同等の生成率を示している。

表 4-17 $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率と照射した線束 (サンプル③)

サンプル	$^{85}\text{Sr}@C_{60}$ 生成率 (%)	中性子線束 (個 \cdot cm $^{-1}$ \cdot s $^{-1}$)	同一ビームタイム間 での生成率の平均
4-C	6.83%	1.32×10^{11}	
6-Da	6.24%	8.85×10^{10}	$6.96 \pm 0.72\%$
6-Db	7.68%		
生成率の平均	6.91 \pm 0.59%	相対標準偏差	8.55%

また、表 4-18 には、サンプル 7-A、7-B における、 $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率、すなわち生成した全 ^{85}Sr に対するアニリン中の ^{85}Sr の割合を示している。今回の照射では、以前の照射とほぼ同じ重量を用いた 7-A について生成率が $1.09 \pm 0.36\%$ と低く、さらに重量を増やしたサンプル 7-B では生成率は $0.575 \pm 0.180\%$ と非常に小さい値となった。ビームタイムに応じて生成率が変化することは、表 4-15、4-16、4-17 の結果から明らかとなっている。しかし、スケールアップした際に生成率が低くなることに関しては、今後更なる再現実験と考察が必要である。

表 4-18 サンプル 7-A、7-B における $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率

サンプル	$^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率 (%)	同一重量試料での生成率の平均
7-Aa	1.36%	1.09 ± 0.36%
7-Ab	1.31%	
7-Ac	0.576%	
7-Ba	0.395%	0.575 ± 0.180%
7-Bb	0.754%	

4-5-4 考察

SrC_2O_4 を用いた場合、同じビームタイムで同一組成のサンプルを照射した場合、同一組成のサンプルを違うビームタイムの下で照射した場合では、生成率は大きく変わってしまい、再現性は見られなかった。しかし、Sr 塩の種類や混合比による生成率の違いについてはどのビームタイムにおいても見られた傾向が同じであったことから、サンプル条件と生成率の関係においておおよその傾向を再現することができた。一方で、ビームタイムと混合割合が同じであるにもかかわらずサンプルの重量が異なる場合には、同等の生成率を再現できないことが示唆された。

4-6 まとめ

- 本手法におけるアニリン抽出溶液中の ^{85}Sr は $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ に由来すると考えられる。

- Sr@C₆₀の生成率は、Sr塩の粒径に大きく左右された。
- 粒径の小さいSr塩を用いた際に生成率は大幅に向上した。
- Sr塩に対するC₆₀の割合が大きくなるにつれ⁸⁵Sr@C₆₀の生成率が上昇する傾向がみられた。
- ビームタイムが異なると同一組成のサンプルでも同等の生成率は得られなかったが、サンプル条件と生成率の関係におけるおおよその傾向は再現することができた。

第五章 Sr 内包フラーレン生成の確認

5-1 背景

前章では、アニリンから抽出された ^{85}Sr は $^{85}\text{Sr}@\text{C}_{60}$ に由来するものであるのみなし、生成した全 ^{85}Sr に対するアニリン溶液中の ^{85}Sr の割合を $^{85}\text{Sr}@\text{C}_{60}$ の生成率として定義した。その背景として、Sr 塩のみに高速中性子を照射した場合にはアニリン溶液中から ^{85}Sr の放射能が観測されなかった一方で、Sr 塩と C_{60} の混合物に照射した場合にはアニリン溶液中から ^{85}Sr の放射能が観測されたという実験結果がある。しかし、より確実に $^{85}\text{Sr}@\text{C}_{60}$ の生成を裏付けることは重要である。

今回生成した $^{85}\text{Sr}@\text{C}_{60}$ の量は放射能から見積もると 10^{-17} mol 程度と非常に少ないため、直接マススペクトルを測定することはできない。そこでまず、安定な $\text{Sr}@\text{C}_{60}$ をアーク放電により生成し、HPLC とレーザー脱離イオン化質量分析により $\text{Sr}@\text{C}_{60}$ の溶出挙動を調べた。その後、 ^{85}Sr の放射能が確認されたアニリン抽出溶液を HPLC により分離・分画した。それぞれの分画中の ^{85}Sr の放射能を測定し、先の結果と比較することで、 $^{85}\text{Sr}@\text{C}_{60}$ の生成が確認できると考えた。

5-2 実験操作

5-2-1 安定同位体を用いた Sr@C₆₀ の生成と溶出挙動の調査

5-2-1-1 Sr 含有炭素棒の作製

フェノール樹脂 4.3 g を 20 mL バイアルに入れ、エチレングリコール 4.3 g、エタノール 4.3 g を加えて超音波で 1 h かけて溶解した。グラファイト粉末 10 g を 50 mL バイアルに量りとり、SrCO₃ 0.369 g を加えてよく混合した。これを乳鉢で均一になるまでさらによく混合し、先ほどのフェノール樹脂の溶液を少しずつ加え、押しつぶすように混ぜた。これを 2 バッチ分用意し、計 3 本の炭素棒を作製した。その後、ロッド成型機により直径 10 mm の棒状に成形し、100 °C で 1 h、150 °C で一晩乾燥させた。

乾燥した炭素棒を真空下にて 150 °C で 15 分、400 °C で 5 分、600 °C で 30 分、800 °C で 15 分、1000 °C で 1 h かけて仮焼きをした。これを冷ました後、フェノール樹脂 4.3 g をアセトン 70 mL に溶解したものに一晩浸した。この炭素棒を 120 °C で 30 分乾燥させ、真空下にて 150 °C で 15 分、500 °C で 30 分、1000 °C で 1 時間かけて焼結した。焼結後の炭素棒は大気中水分の吸収を防ぐため 150 °C の乾燥機中で保存した。

5-2-1-2 アーク放電によるススの生成とアニリンによる抽出

5-2-1 で製作した炭素棒を陽極とし、He 雰囲気、53 kPa、直流電流 80 A にてアーク放電を行い、空フラーレンと Sr 内包フラーレンを含むススを得た。そのススを o-ジクロロベンゼンで 8 h 還流を行い、C₆₀ や C₇₀ などの空フラーレンと Sr@C₈₂ など一部の金属内包フラーレンを取り除いた。残ったススを吸引ろ過し、CS₂ を加えさらにろ過することで、ススに残存した o-ジクロロベンゼンと CS₂

を除去した。乾燥したススを 50 mL バイアルに入れ、アニリンを加えて氷浴 (0-5 °C) 中で 2 時間超音波による抽出を行った。遠心分離にて残ったススを沈降させ、上澄みをろ過することでアニリン抽出溶液を得た。

5-2-1-3 アニリン抽出溶液の HPLC 展開

5-2-1-2 で得たアニリン抽出溶液に対して、HPLC 展開(カラム: Buckyclutcher I、移動相: アニリン、流速: 0.75 mL/min) を行い、オートサンプラーを用いて 1 分ごとに分画した。それぞれの分画について、LDI-MS(測定範囲:0~2000 m/z、Positive mode)測定を行った。HPLC およびマススペクトルの結果から、Sr@C₆₀ の溶出時間を決定した。

5-2-2 HPLC 展開による ⁸⁵Sr@C₆₀ 溶出位置の確認

5-2-2-1 ⁸⁵Sr@C₆₀ の生成

4 章と同様の手順で、照射実験を行った。Sr 塩としては、4 章で最も効率的に ⁸⁵Sr@C₆₀ が得られた SrCO₃ を用いた。今回用いたサンプル 8 の重量は SrCO₃ 10.3 mg、C₆₀ 10.2 mg であり、高速中性子の照射時間は 4.8 h、線束は 8.03×10¹⁰ 個・cm⁻¹・s⁻¹であった。4 章同様、CS₂、アニリン、HCl_{aq} の順で抽出を行い、⁸⁵Sr@C₆₀ の生成率を決定した。

5-2-2-2 アニリン抽出溶液の HPLC 展開とγ線測定

5-2-2-1 で得たアニリン抽出溶液の一部を、HPLC 展開(カラム: Buckyclutcher I、移動相: アニリン、流速: 0.75 mL/min) し、溶出成分をオートサンプラーによって 1 分ごとに分画した。サンプルは、1 mL ずつ 2 回打ち込みを行い、保持時間の同じ分画は一つの測定サンプルとしてまとめた。

5-3 結果・考察

5-3-1 安定同位体を用いた Sr 内包フラーレンの HPLC クロマトグラム及び LDI-MS

アーク放電により生成した Sr 内包フラーレンのアニリン抽出溶液の HPLC クロマトグラムを図 5-1 に示した。この HPLC クロマトグラムから、ピークが立ちあがるフラクション 9、14、及び C₆₀ 由来のピークであるフラクション 17、18、19 について LDI-MS を測定した。

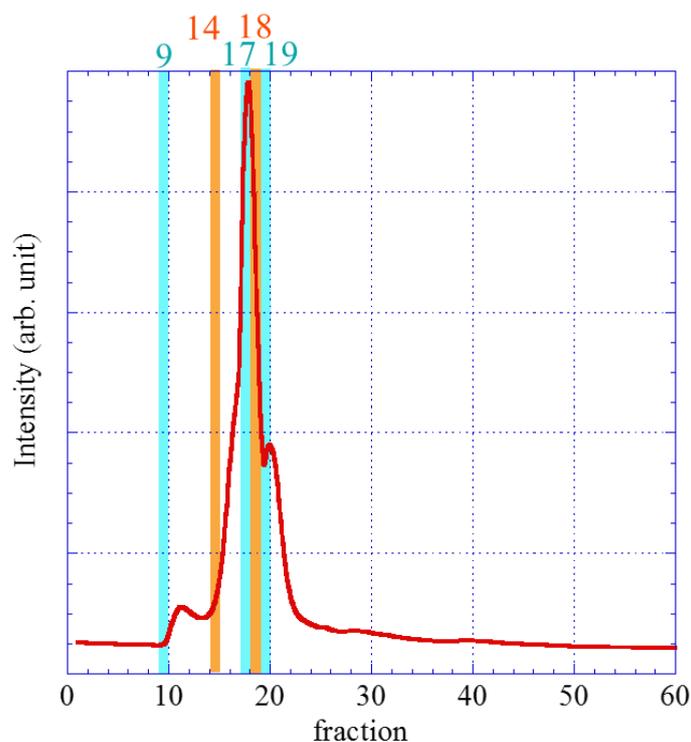


図 5-1 Sr 内包フラーレンのアニリン抽出溶液の HPLC クロマトグラム

まず、HPLC 展開前のアニリン抽出溶液について行った LDI-MS 測定の結果を図 5-2 に示した。また、図 5-3 には、注目する Sr@C₆₀ の分子量付近について拡大したものを、本実験において注目している Sr@C₆₀ の同位体分布と併せて示した。

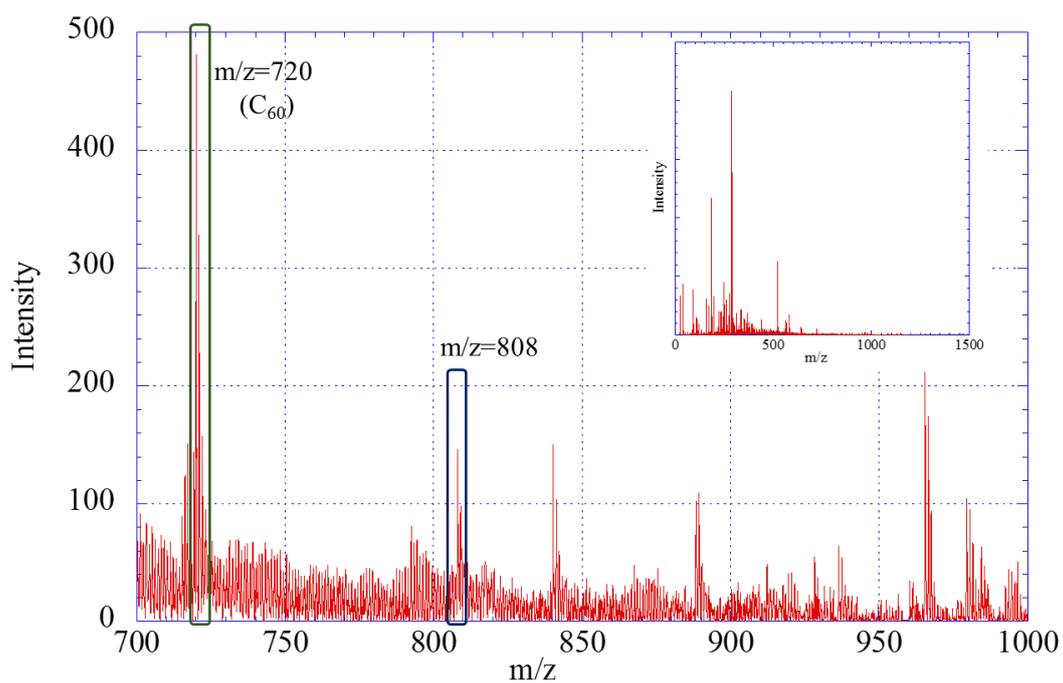


図 5-2 HPLC 展開前のアニリン抽出溶液の質量スペクトル

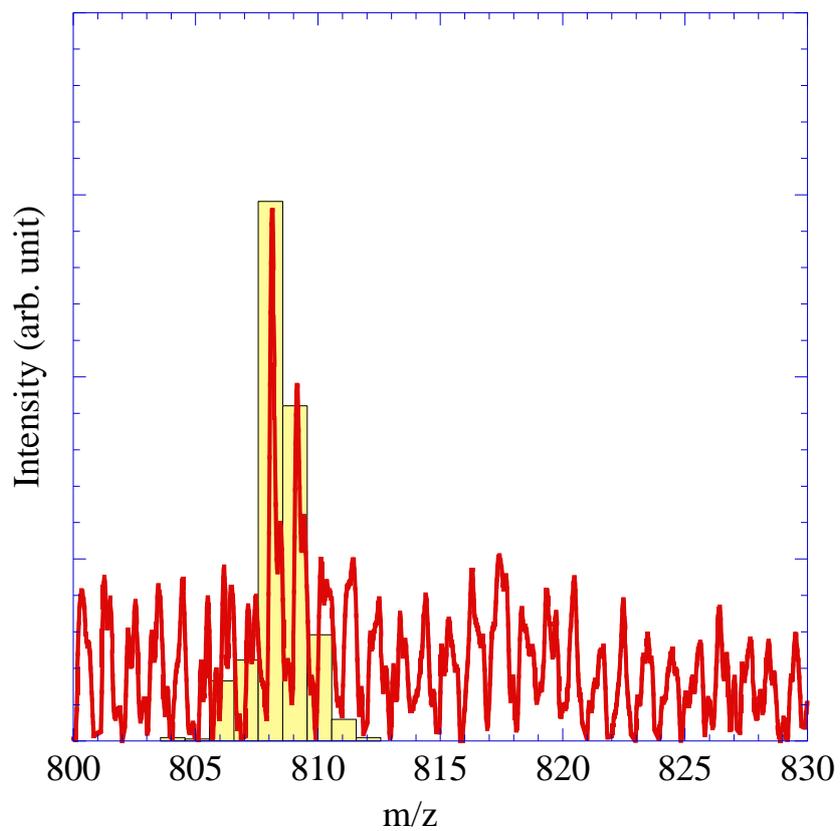


図 5-3 $m/z=808$ 付近の質量スペクトルと $Sr@C_{60}$ の同位体分布 (黄色棒グラフ)

図 5-2 から、Sr@C₆₀に相当する m/z=808 付近にピークが存在することが分かり、そのピークが Sr@C₆₀の同位体分布とほぼ一致していることが確認された(図 5-3)。これらの結果から、アーク放電法により Sr@C₆₀が生成し、アニリンに抽出されることが確認された。

次に、図 5-4 に、フラクション 9、14、17、18、19 の LDI-MS 測定の結果を示した。C₆₀はフラクション 14 から溶出している一方、Sr@C₆₀についてはフラクション 17 から溶出し C₆₀とのピーク強度比はフラクション 18 が最も大きいことが明らかとなった。

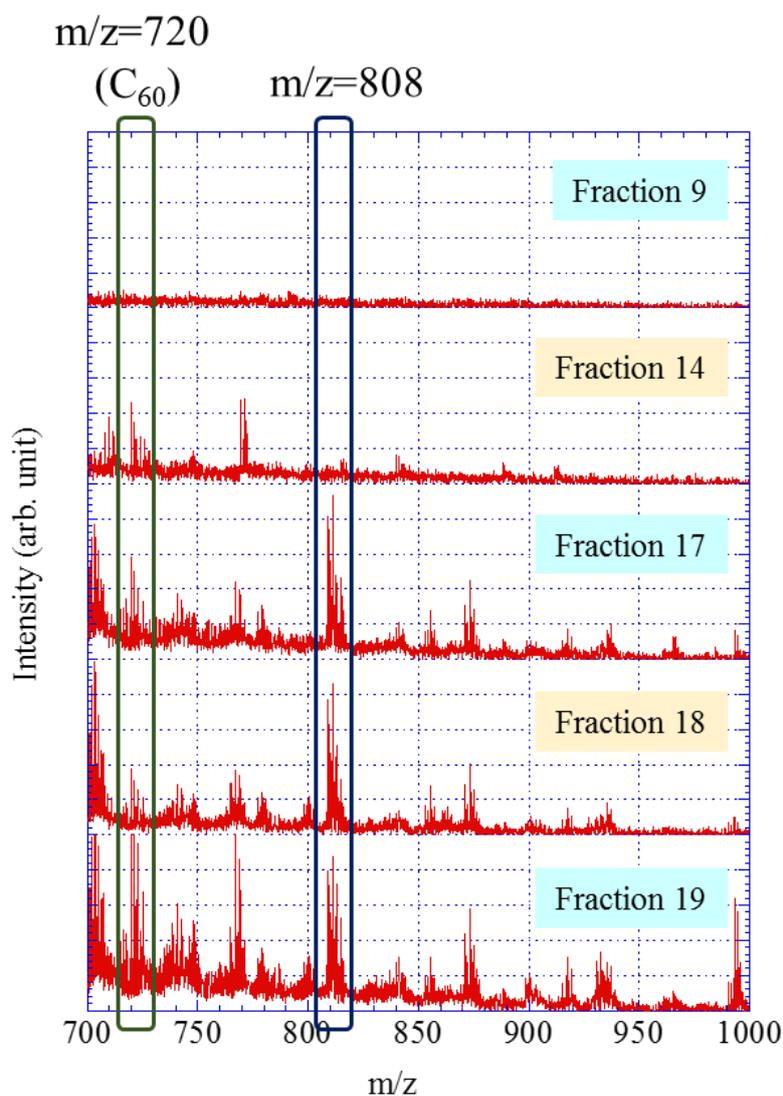


図 5-4 各フラクションの質量スペクトル

以上の結果から、照射実験で得られたアニリン抽出溶液の HPLC 分画について、Sr@C₆₀ が確認されたフラクション 17~19 付近に ⁸⁵Sr の放射能が確認されれば、より確実に ⁸⁵Sr@C₆₀ の生成が裏付けできることになる。

5-3-2 ⁸⁵Sr@C₆₀ の生成

表 5-2 は、サンプル 8 について、各抽出溶液中の ⁸⁵Sr の計数率およびその割合を示している。アニリン溶液中の ⁸⁵Sr の割合から、サンプル 8-a における ⁸⁵Sr@C₆₀ の生成率は、**1.15%**であった。

表 5-2 アニリン溶液中の ⁸⁵Sr の計数率および、⁸⁵Sr@C₆₀ の生成率

	8-a	
	計数率(cps)	割合(%)
CS ₂	0.0307 ± 0.0020	0.237 ± 0.016
アニリン	0.149 ± 0.002	1.15 ± 0.02
HCl _{aq}	11.9 ± 0.1	92.1 ± 1.1
フィルター	0.878 ± 0.013	6.77 ± 0.11
計	13.0 ± 0.1	100

5-3-3 ⁸⁵Sr@C₆₀ の HPLC 展開およびγ線測定

照射実験により得られたアニリン抽出溶液の HPLC クロマトグラムを図 5-5 に示した。HPLC 展開はサンプルを 1 mL ずつ 2 回に分けて行ったが、得られたクロマトグラムはほぼ同一であった。

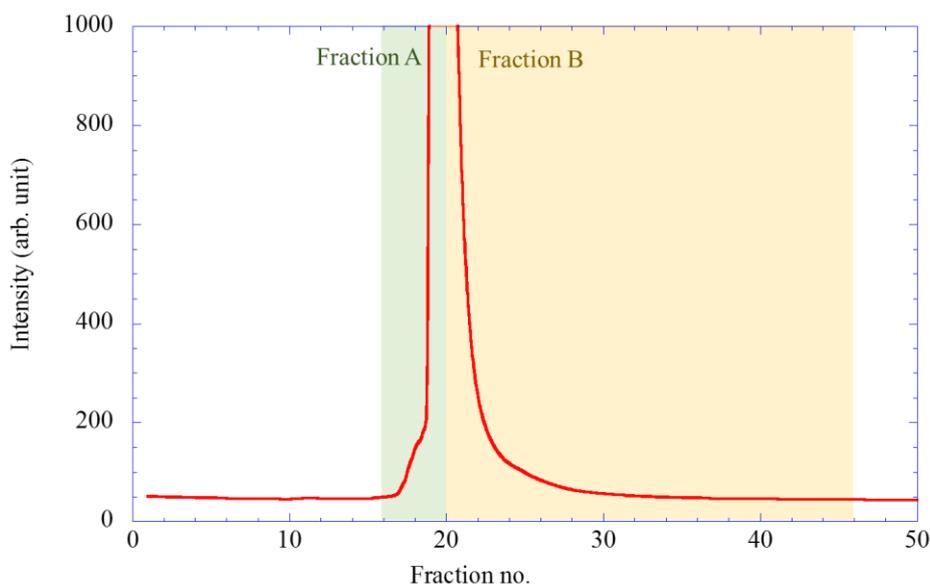


図 5-5 アニリン抽出溶液（照射サンプル）の HPLC クロマトグラム

まず、分画したフラクション 18 のみについて Ge 半導体検出器を用いて ^{85}Sr が放出する 514 keV の γ 線を測定した。しかし、スペクトル分析の結果、フラクション 18 における ^{85}Sr の放射能は検出限界以下であった。この原因として、HPLC 展開では 1 分分画した場合、目的とする $^{85}\text{Sr}@\text{C}_{60}$ がいくつかの分画に分散してしまうため、検出に必要な放射能が得られなかったと考えられる。

そこで図 5-4 の質量スペクトル及び図 5-5 のクロマトグラムの結果を基に、フラクション 16-19 をまとめたもの（フラクション A）、フラクション 20-45 の分画をまとめた後エバポレーションによりフラクション A と同体積にしたもの（フラクション B）について Ge 半導体検出器を用いてそれぞれのフラクションから放出される ^{85}Sr の γ 線を測定した。

図 5-6 および図 5-7 にはフラクション A およびフラクション B について Ge 半導体検出器で測定した ^{85}Sr の γ 線スペクトルを示した。比較のため、バックグラウンド測定の結果も併せて示した。

また、それぞれのスペクトルのピークの面積を計算した結果を表 5-3 に示した。

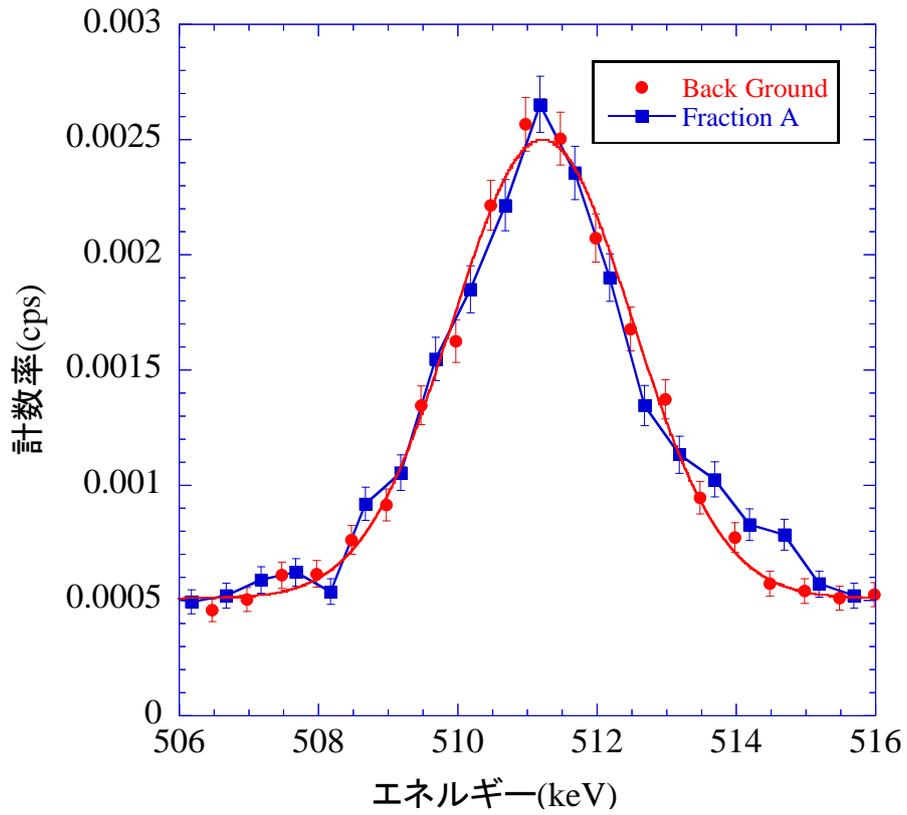


図 5-6 フラクシオン A 及びバックグラウンド測定の γ 線スペクトル

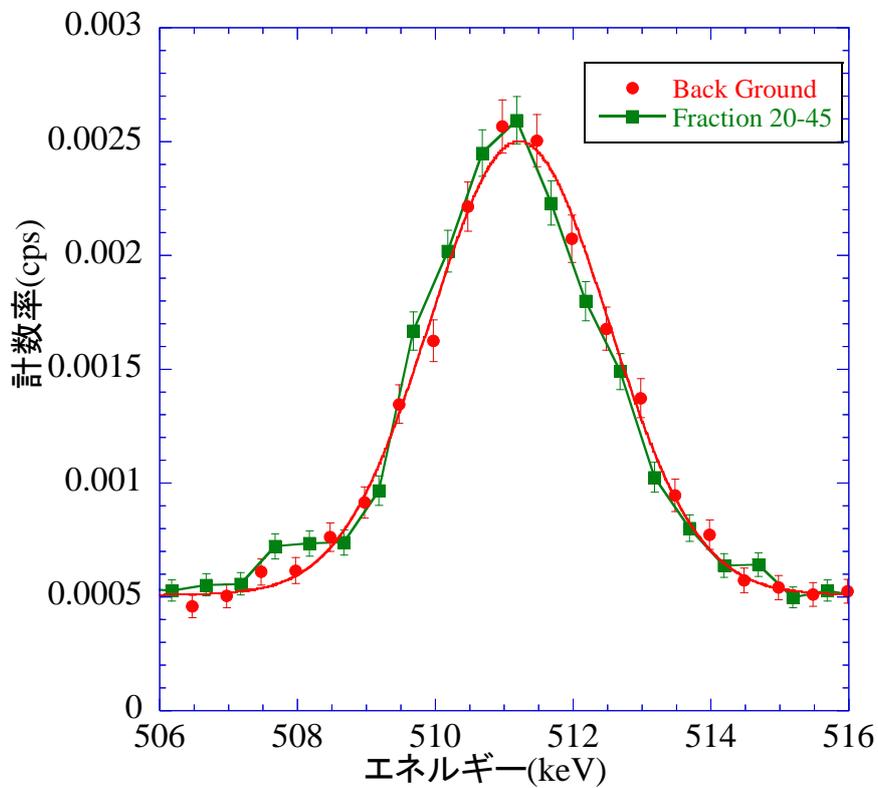


図 5-7 フラクシオン B 及びバックグラウンド測定の γ 線スペクトル

表 5-3 ピーク面積 (計数率)

	ピーク面積 (計数率)	514 keV における 正味の計数率
バックグラウンド	0.01831 ± 0.00031 cps	
フラクシオン A	0.01845 ± 0.00032 cps	0.00014 ± 0.00044 cps
フラクシオン B	0.01838 ± 0.00027 cps	0.00006 ± 0.00041 cps

表 5-3 より、フラクシオン A、フラクシオン B とともに、バックグラウンドと比較してピーク面積 (計数率) が大きいことがわかる。その大きさはフラクシオン A のほうがフラクシオン B と比べて大きかったことからフラクシオン A 中の ^{85}Sr の存在、すなわち $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成が示唆されるが、誤差の範囲では一致しており、有意な差を見出せなかった。

しかし γ 線スペクトルの形状に注目してみると、フラクシオン A では、511 keV の消滅 γ 線ピーク中に ^{85}Sr が放出する γ 線のエネルギー 514 keV に小さな肩が見られたことから、 ^{85}Sr の存在を確認することができた (図 5-6)。図 5-4 の質量スペクトルの結果と合わせて考えると、これは $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ 由来であると考えられる。一方で、フラクシオン B では、 ^{85}Sr が放出する γ 線のエネルギー 514 keV における放射能の有意な差を確認することができなかった (図 5-7)。

これらの結果より、 $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ が溶出するフラクシオン 16-19 付近において、 ^{85}Sr の存在が確認できた一方で、それ以降のフラクシオンにおいては ^{85}Sr の存在は確認できなかったことから、照射実験におけるアニリン抽出溶液中の ^{85}Sr は $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ 由来であることが明らかとなり、本手法において $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ が生成されたことが強く示唆された。

総括

本研究では、高い比放射能をもった放射性金属内包フラーレンの効率的な生成法の開発を最終的な目標とし、フラーレンの受ける損傷が少ないと考えられる高速中性子を核反応の入射粒子として核反跳効果による $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成に取り組み、その生成率の向上を目指した。

Sr 塩と C_{60} の混合物に高速中性子を照射することで、目的としている $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ が生成したことが強く示唆された。さらに、用いる Sr 塩や混同比を変化させることにより、生成率の向上を目指した結果、 C_{60} の割合が増加するにしたがって $^{85}\text{Sr}@C_{60}$ の生成率が上昇する傾向がみられた。また、粒径が小さい Sr 塩を用いた場合に生成率が向上することが明らかとなり、本研究での生成率は最大で約 7% となった。この値は、従来のアーク放電法の約 70 倍であり、大幅な生成率向上を達成した。一方で、再現性の検証は課題として残った。今後、より粒径の小さいナノ粒子等を金属塩として用いることで、更なる生成率向上を期待できるだろう。

参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smally, *Nature*, **318**, 162(1985).
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman. *Nature*, **347**, 354(1990).
- [3] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman. *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 377(1988).
- [4] R. Taylor, J. P. Hare, A. Abdul-Sada and H. W. Kroto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1423(1990).
- [5] J. M. Hawkins, A. L. Meyer, A. Timothy, S. Loren and F. J. Hollander, *Science*, **252**, 312(1991).
- [6] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel and R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7779(1985).
- [7] M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno, and H. Shinohara, *Nature*, **377**, 46(1995).
- [8] S. Nagase, and K. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 57(1993).
- [9] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley., *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564(1991).
- [10] H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, M. Ohkohchi and Y. Ando, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3571(1992).
- [11] C. R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Tanaka, M. Sakata and H. Shinohara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 397(2001).

- [12] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maitra, A. J. Fisher, A. L. Balch, and H. C. Dorn, *nature*, **401**, 55(1991).
- [13] L. S. Wang, J. M. Alford, Y. Chai, M. Diener, J. Zhang, S. M. McClure, T. Guo, G. E. Scuseria, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **207**, 354(1993).
- [14] Y. Kubozono, T. Ohta, T. Hayashibara, H. Maeda, H. Ishida, S. Kashino, K. Oshima, H. Yamazaki, S. Ukita, and T. Sogabe, *Chem. Lett.*, **457**(1995).
- [15] Y. Kubozono, T. Noto, T. Ohta, H. Maeda, S. Kashino, S. Emura, S. Ukita, and T. Sogabe, *Chem. Lett.*, **25**, 453(1996).
- [16] Y. Kubozono, H. Maeda, Y. Takabayashi, K. Hiraoka, T. Nakai, S. Kashino, S. Emura, S. Utaka, and T. Sogabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6998(1996).
- [17] Z. Wan, J. F. Christian, and S. L. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 1352(1992).
- [18] 岡田洋史, 柴田昌紀, 横尾邦義, 溝渕裕三, 表研次, 笠間泰彦, 国際公開番号 WO2007/123208.
- [19] S. Aoyagi, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, M. Takata, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Okda, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote, Y. Kasama, S. Ishikawa, T. komuro, and H. Tobita, *Nature Chem.*, **2**, 678(2010).
- [20] K. Kikuchi, K. Kobayashi, K. Sueki, S. Suzuki, H. Nakahara, Y. Achiba, K. Tomura, and M. Katada, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9775(1994).
- [21] K. Kobayashi, M. Kuwano, K. Sueki, K. Kikuchi, Y. Achiba, H. Nakahara, N. Kananishi, and M. Watanabe, K. Tomura, *J. Radioanal. Nuc. Chem.*, **192**, 81(1995).
- [22] M. D. Diener, J. M. Alford, S. J. Kennel, and Sead Mirzadeh, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5131(2007).

- [23] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8634(1990).
- [24] K. Sueki, K. Kikuchi, K. Akiyama, T. Sawa, M. Katada, S. Ambe, F. Ambe, H. Nakahara, *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 140(1999).
- [25] T. P. Thrash, D. W. Cagle, J. M. Alford, K. Wright, G. J. Ehrhardt, S. Mirzadeh, L. J. Wilson, *Chem. Phys. Lett.*, **308**, 329(1999).
- [26] T. Braun, H. Rausch, *Chem. Phys. Lett.*, **237**, 443(1995).
- [27] T. Ohtsuki, K. Masumoto, K. Ohno, Y. Maruyama, Y. Kawazoe, K. Sueki, K. Kikuchi, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3522(1996).
- [28] 海老原充, 現代放射化学, 化学同人 (2012).
- [29] T. Ohtsuki, K. Masumoto, T. Tanaka, K. Komatsu, *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 661(1999).
- [30] V. T. Lebedev, Yu. S. Grushko, V. P. Sedov, V. A. Shilin, V. S. Kozlov, s. P. Orlov, P. A. Sushkov, S. G. Kolesnik, A. A. Azhogina, *Phys. Solid State*, **56**, 178(2014).
- [31] 今野力, 核データニュース, 日本原子力研究開発機構, NO.93 (2009) p.33
- [32] K. Akiyama, T. Hamano, Y. Nakanishi, Erina Takeuchi, S. Noda, Z. Wang, S. Kubuki, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9762 (2012).
- [33] Yu Hongwei, "Experimental Activities in China" (2007).
- [34] J. P. Biersack and L. Hagmark, *Nucl. Instr. and Meth.*, **174**, 257(1980).
- [35] "*The Stopping and Range of Ions in Matter*", 2-6, Pergamon Press, 1977-1985.

- [36] M. Fleming, B. Hessen, T. Siegrist, A.R. Kortan, P. Marsh, R. Tycko, G. Dabbagh, and R.C. Haddon, "Crystalline fullerenes. In Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters", Am. Chem. Soc. Symp. Ser. V. 481(1992), pp. 25-39.

謝辞

本研究を行うにあたり、素晴らしい研究環境の提供をはじめ、三年間の研究生活において様々な助言、ご指導をしてくださった秋山和彦助教に深く感謝いたします。また、ゼミ等での数々の助言や生活面のご指導をして下さった久富木志郎准教授にも厚く御礼申し上げます。

高速中性子の照射や実験のアドバイスをして下さいました日本原子力研究開発機構の初川雄一博士、アーク放電の装置を快く貸して下さるだけでなく研究に関する貴重なお話等でお世話になった物性物理化学研究室の兒玉健准教授、レーザー脱離イオン化質量分析の際にお世話になった環境・地球化学研究室の藤野竜也准教授に心より感謝いたします。また、本論文の審査を快く引き受けて下さった宇宙化学研究室の大浦泰嗣准教授、有機化学研究室の佐藤総一准教授にもこの場をお借りして御礼申し上げます。

同位体化学研究室の学生の皆様や先輩方には研究のアドバイスや日常生活の様々な面で支えていただき、みなさまのおかげで楽しく研究室生活を送ることができました。深く感謝しております。

最後に、私の学生生活を支え続けてくれた家族、友人達に深い感謝の意を表し、本修士論文の結びと致します。