

令和元年6月15日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2018

課題番号：15K13396

研究課題名(和文)次世代"原子核"時計のキーマテリアルTh-229mの大量製造と検出

研究課題名(英文)Production and determination of Th-229m, a key material for the next generation atomic-nuclear clock

研究代表者

菊永 英寿(Kikunaga, Hidetoshi)

東北大学・電子光理学研究センター・准教授

研究者番号：00435645

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：質量数229のトリウム原子核(Th-229g)には、これまで知られている中で最も低い励起エネルギーを持った準安定状態(Th-229m)が存在する。この励起エネルギーは7-8 eVの真空紫外光に相当し、この間の遷移が高精度の"原子核"時計として利用できる可能性を持っている。しかしながら、これまでTh-229gからTh-229mへと直接励起したという確からしい報告は無い。そこで本研究では電子線を用いたTh-229gの直接励起を目指した大電流電子線照射装置を開発し、その性能を確かめた。また、電子線照射のための標的作成法の検討や、標的となるTh-229gをU-233から精製することも合わせて行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究には、これまで1994年に数 eVの励起エネルギーを持つ特異な原子核であることが知られて以来、誰も成功していないTh-229mの直接崩壊信号の観測を目指すという基礎科学的な意義がある。また、本研究で行われたTh-229電子線励起の試みはTh-229gのレーザー励起法の開発など次のステップに進む上での基礎データとなるため、次世代"原子核"時計を開発する上での重要な一歩となる。また、本研究の過程でU-233から分離され研究に使えるように整備されたTh-229試料は、娘核種に核医学分野で注目されるAc-225など有用RIを含むため、本研究以外にも利用されつつある。

研究成果の概要(英文)：Thorium nucleus with a mass number of 229 (Th-229g) have a metastable state (Th-229m) with the lowest excitation energy known to date. This excitation energy is to be 7-8 eV, vacuum ultraviolet light. The transition between Th-229m and Th-229g has a potential for a high-precision "atomic nuclear" clock. However, there are no reports on direct excitation from Th-229g to Th-229m. In this study, we developed a high current electron irradiation apparatus for direct excitation of Th-229g and evaluated its performance. In addition, we also investigated a target preparation to withstand high current electron beam and prepared Th-229g material from U-233.

研究分野：核化学

キーワード：核異性体 原子核励起 トリウム 放射化学 核化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

質量数 229 のトリウム (Th-229) にはこれまで知られている核種の中で最も低い励起エネルギーを持った準安定状態 (Th-229m) が存在する。そのエネルギーは 7.8 eV [1]と報告されており、他の原子核の励起エネルギー (~ 数 keV) と比べても 1000 分の 1 程度と桁で低くなっている。このエネルギーは 163 nm の真空紫外光に相当し、外殻軌道電子とのみ相互作用できるエネルギー領域である。そのため、化学形により Th-229m の半減期が大きく変化する[2]、Th-229 の基底状態 (Th-229g) と Th-229m で外殻電子の状態が変化する[3]などの特異な現象が予測されている。このような性質を持っている Th-229m は核化学、原子物理、核物理などの基礎科学だけでなく、高精度の“原子核時計”に関心を持つ計測学や分光学等の幅広い分野の研究者の注目を集めている。

そのような興味深い核種であるにもかかわらず、Th-229m からの崩壊信号を直接確認したという確からしい報告は無い。励起エネルギーや半減期等の基本的な情報でさえ間接的な手法で取得しているにすぎない[4]。これまで我々は Th-229m の壊変に注目し、その半減期を中心とした崩壊特性について研究してきた[5]。一連の結果として Th-229m の半減期は 2 h 以下になり得ることを示したが、Th-229m 由来の線は検出できなかった。また、申請者らのこれまでの手法ではこれ以上短い半減期での検出は困難である。

2. 研究の目的

これまでの研究では U-233 の α 壊変により Th-229m を製造してきた。U-233 は半減期 1.6×10^5 年の α 放射性核種であり、それ自体が強い α 放射能を持っている。これを実験試料とした場合、多量の U-233 が作るバックグラウンドの中から Th-229m のシグナルを検出しなければならない。我々は U-233 によらない Th-229m 製造法として電子線やレーザーを用いた Th-229 の直接励起の可能性を模索している。本課題では、Th-229 の電子遷移による核励起 (Nuclear Excitation by Electron Transition, NEET) により Th-229m を製造し、それを検出することを目指す。そのために次の 3 点を実施したので報告する。(1) 電子加速器の電子銃の技術を利用した大電流電子線照射装置を作成して、その電流特性等の基礎データを取得した。(2) 研究対象となる Th-229 を調製した。Th-229 は市販されておらず、国内にも研究に使用できる Th-229 は 1 mg も存在しない。そのため、長年化学操作されていない U-233 を入手して、化学分離することで Th-229 試料を入手した。(3) 電子線照射ターゲットの開発を行った。今回は擬 4 族元素であるトリウムの模擬試料として 4 族元素のジルコニウムを用いてターゲット製造時の化学収率を求めた。また、酸化亜鉛の電子線照射ターゲットを作成して、大電流電子線照射装置で実際に電子線照射を行った。

3. 研究の方法

(1) 大電流電子線照射装置の開発

作成した大電流電子線照射装置を図 1 に示す。ガラス製チャンバーの中に、直径 1.78 mm の六硼化ランタンカソード (KIMBALL PHYSICS 社) とモリブデン製アノードが約 0.5 mm の距離に設置され、その間で電子照射を行う。チャンバー全体はターボポンプ (大阪真空機器製作所) 及びイオンポンプ (キャノンアネルバ社) で真空に保たれている。チャンバーの両端にはそれぞれ、カソード加熱用電源 (菊水電子工業社) と電極間に印加する引出電源 (菊水電子工業社) を接続するコネクタを設置した。引出電源とチャンバーの間には電流計が備え付けられており、照射電流が測定できる。また、電子線照射部から放出される光を観測できるように、フッ化マグネシウム製のビューポート (TSL 社) が設置されている。

装置試験は清浄なモリブデン製アノードを使用して行った。カソード加熱用電源は定電流モード、引出電源は定電圧モードで動作させた。カソード加熱用電源の電流値 (加熱電流) を 6 A, 7 A, 8 A に設定した状態で、引出電圧を 0-120 V まで変化させてアノードに照射される電流を測定した。また、電子線照射の安定性を確かめるために、加熱電流を 8 A、引出電圧を 100 V に設定したときのビーム電流の経時変化も調べた。

(2) Th-229 試料の分離精製

Th-229 は原子力研究開発機構が保有している 20 年以上取り扱っていない U-233 試料 (約 750 mg) から分離を行った。通常 U-233 試料には不純物として U-232 が ppm レベルで含まれてい

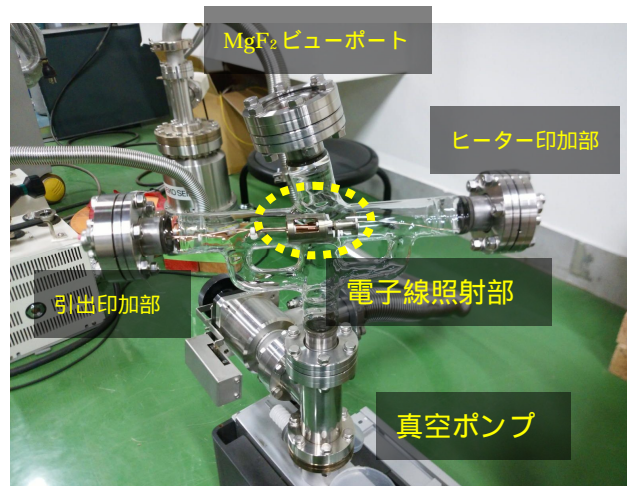


図 1. 大電流電子線照射装置外観

るため、試料中には U-233 及び U-232, Th-229, Th-228 ($T_{1/2} = 1.9 \text{ y}$) が共存する。ウランからトリウムを化学分離し、短寿命の Th-228 を壊変させておくことで、より高い放射性核種純度の Th-229 を研究に利用することが可能となる。本研究ではまず、その基本情報として重要な U-232/U-233 同位体比を測定するため、U-233 試料の一部を分取・精製して α スペクトロメトリーによりその比を求めた。

U-233 原液の約 1/10000 を分取し、9 M HCl 系に調製した。その U-233 溶液を陰イオン交換樹脂カラム (Muromac 1x8, 100-200 mesh, 1 mL) に通し、U-233 を着点して娘核種を 9 M HCl で洗い流した。U-233 は 0.5 M HCl でカラムから溶離し、Sm 10 mg、アンモニア水を加えて、水酸化サマリウム共沈法

で α 線源に調整した。 α スペクトロメトリーは、ORTEC SOLOIST スペクトロメーター、および 4096 ch の波高分析器を用いて行った。

続いて 750 mg の U-233 試料から Th-229 原液を調製した。化学分離スキームを図 2 に示す。得られた Th-229 原液の一部を分取して α 線源を調製し、 α スペクトロメトリーによりトリウム同位体比および Th-229 量を求めた。

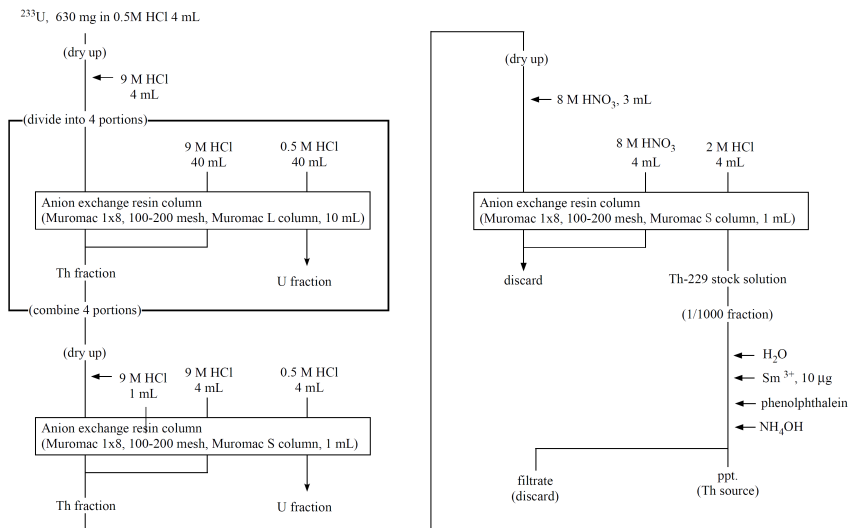


図 2. Th-229 化学分離スキーム

(3) 照射標的の作成と模擬試料の照射試験

照射標的については分子電着法により酸化物として作成した。今回作成したターゲット電着セルを図 3 に示す。ステンレス製ベースに Mo 製アノードを設置して、上から PTFE セルを固定する構造になっている。

まず、擬 4 族元素であるトリウムと似た挙動を示す 4 族元素ジルコニウムを用いて、電着効率の測定を行った。電子線照射実験で使用予定の Th-229 量は 1 μg (約 7 kBq) であるため、ジルコニウムもその量を用いた。また、電着効率測定時には Mo 製アノードの代わりに 10 μm 厚の Mo 箔を用いた。電着効率を求めるために東北大学 AVF サイクロトロンで炭酸ストロンチウムを照射することで製造した Zr-89 放射性トレーサーを用いた。

セルに 2-プロパノール 3 mL および 1 μg のジルコニウムが含まれた希硝酸溶液 1 μL 、

Zr-89 希硝酸溶液 1-2 μL を加え、よく攪拌した。白金線を陽極に、SUS ベースを陰極にし、高圧電源 (松定プレジジョン社) で定電圧 800 V を印加して電着を行った。30 分後に印加を停止して、溶液を除き電着面を風乾した。電着効率は電着前後の溶液を一部分取し、スペクトロメトリーにより求めた。

次に (1) で作成した大電流電子線照射装置を用いた照射試験を行った。照射試験ではジルコニウムと同様な方法で亜鉛を Mo 製アノードに電着した。電着した亜鉛は 170 度のホットプレート上で 10 分加熱することで酸化亜鉛 (ZnO) の照射ターゲットとした。また、電子線照射部から放出される光を観測するため、 MgF_2 ビューポートにマルチチャンネル分光器 (浜松フォトンクス社) を設置した。カソード加熱用電源は定電流モード、引出電源は定電圧モードで動作させた。加熱電流を 0-7 A に設定した状態で、引出電圧を 0-200 V まで変化させてアノードに照射される電流を測定した。また、装置全体を暗幕で遮光した状態で 300-800 nm 領域の分光測定も同時に行った。

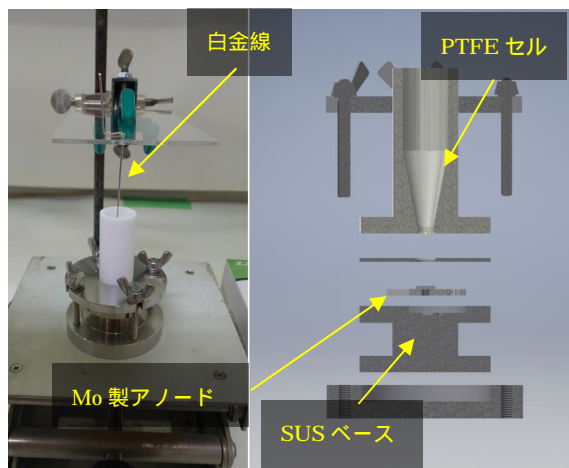


図 3. ターゲット電着セル

4. 研究成果

(1) 大電流電子線照射装置の開発

加熱電流を 6 A, 7 A, 8 A に固定した状態での電流値を図 4 に示す。加熱電流を上げるほど、

また引出電圧を上げるほどビーム電流値は増加していく。ただし、8 A、120 Vでのイオンポンプ電流（真空値に相関）は6 A、120 Vでのそれよりも6倍程度多くなっており、何かしらのガス放出が起きている。そのため、加熱電流は8 A以下で実験を行った。

続いて、加熱電流および引出電圧を8 A、100 Vに固定したときの電流の経時変化を図5に示す。最初のビーム電流値は15 mA程度であるが、時間が経つにつれて電流値が増えていく。これはビーム電流が増えるとともにカソードの温度が上昇し、正のフィードバックがかかっていると考えられる。ビーム電流値が50 mAを超えた程度で平衡状態となりビーム量の上昇が緩やかになっている。このテストでは2時間以上のビーム照射を問題無く行うことができた。また、一連のビームテスト後にMo製アノードを目視したところ、照射部分に縞模様が見られるが表面が荒れている様子はなかった。照射後のアノードの様子を図6に示す。

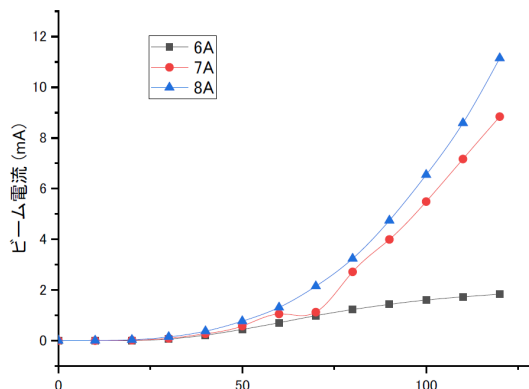


図 4. 各条件でのビーム電流値

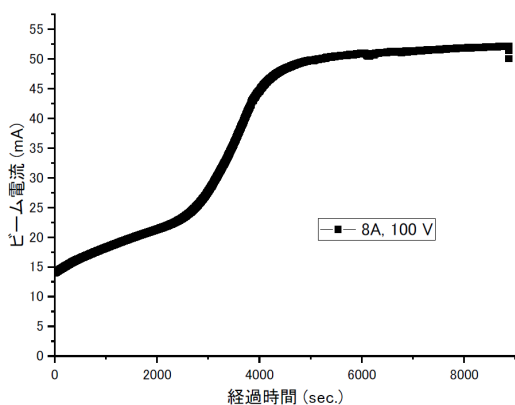


図 5. ビーム電流の時間変化



図 6. 照射実験後の Mo 製アノード

(2) Th-229 試料の分離精製

U-233 試料の一部を分取・精製して得られた α スペクトルを図7に示す。U-233 と U-232 のピークは良く分かれており、半値幅は U-233 の 4824 keV で約 20 keV であった。U-233 および U-232 由来の α イベント領域を、それぞれ 4585 keV-4874 keV、5081 keV-5370 keV とすると、ほぼ 100% の α イベントがこの領域に含まれていることになる。U-233 と U-232 の α 計数効率が同じであり、それぞれの原子数が測定中に減少しないと仮定すると、原子数比 N_{232}/N_{233} は 0.226 ± 0.002 ppm (暫定値) と求められた。今回輸送した U-233 試料は U-232 の含有量が比較的に少なく、質の良い Th-229 試料が得られるものである。

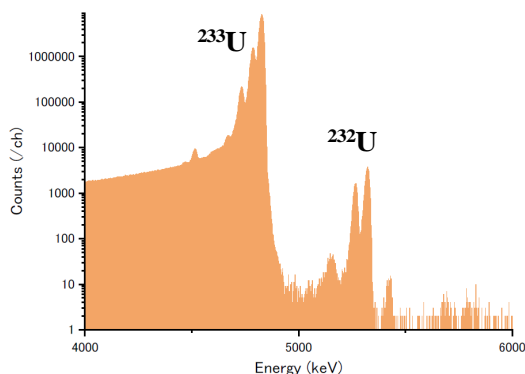


図 7. $^{232}\text{U}/^{233}\text{U}$ 線源の スペクトル

分離精製後の Th-229 原液を分取して作成した α 線源スペクトルの例を図8に示す。Th-229 および Th-228、化学分離後に成長した Th-229 および Th-228 の娘核種である Ac-225 および Ra-224 由来のピークが確認できる。Th-229 および Th-228 のピークは明確に分かれており、それぞれのピーク面積から求めた Th-228/Th-229 放射能比は 0.21、Th-228/Th-229 原子数比は 5.1×10^{-5} であった。これは上記 U-233 試料から Th-229 を約 23 年成長させたときの比に一致する。 α スペクトロメトリーより、得られた原液中に含まれる Th-229 量は約 340 kBq (約 47 μg) と求められた。本研究で得られた Th-229 は

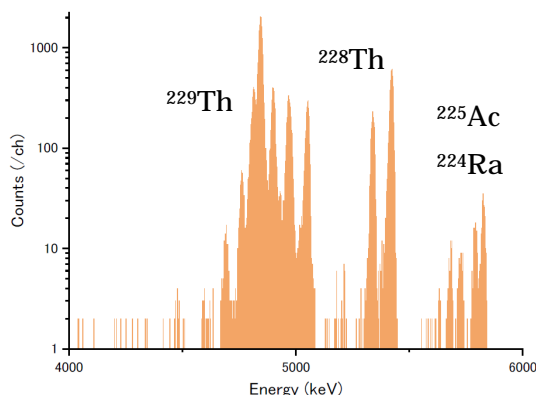


図 8. Th-229 原液の スペクトル

Th-228 含有量が少なく、Th-229 励起実験に問題無く使用できる。また、Th-229 量が多いほど Th-229 励起実験での統計が良くなるため、今後も U-233 を入手して随時 Th-229 の増量を行う予定である。

(3) 照射標的の作成と模擬試料の照射試験

今回作成したセルの電着直径は 4.5 mm 程度であり目視では均一に電着されていた。Zr-89 の放射能測定により Mo 箔への電着効率を求めたところ 1 回の電着操作あたり 70-90% であった。希硝酸溶液を用いた分子電着で得られるターゲットは酸化物(焼成後)である。今回の結果より、アノードに酸化物ターゲットを作成する方法は確立できたと考えられる。Th-229m の寿命は化学状態により変化するため、様々な化学形で照射ターゲットを作成できれば実験の幅は広がる。フッ化物形の電着ターゲット作成も試みたが収率が安定しない。これについては今後の課題である。



図 9. ZnO 電着アノード

大電流電子線照射装置を用いた照射試験は ZnO を電着した Mo 製アノードを用いて行った。ZnO を電着したアノードを図 9 に示す。中心の突起は直径 6 mm であり、ZnO は Mo 箔に電着されたジルコニウムと同様に 4.5 mm で電着されている。これをチャンバーに設置した状態で電子線照射、分光実験を行った。

引出電圧を印加せずに、加熱電流を 0 A から 7.0 A まで変化させたときのスペクトルを図 10 に示す。今回設計した照射装置はアノードとカソードを近づけているため、カソードの黒体放射が強く観測されている。照射部分から放出される光子スペクトルを観測する際はカソードからの光子を遮蔽する必要がある。加熱電流を 5.5 A 以上で引出電圧を 0 V, 50 V, 100 V, 150 V, 200 V と変化させた際、50 V の時の照射電流が最も多く電圧が上がるにつれ照射電流が減少する現象が見られた。これは加熱電流および照射電流が増えるにつれアノード物質からガスが放出され局所的に真空が悪化するために起こったと考えられる。今後はチャンバーの設計及びターゲット作成法に対する改良を行い、Th-229 励起実験に繋げる予定である。

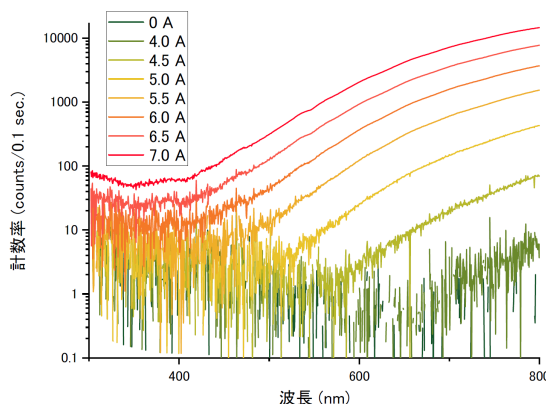


図 10. 照射点の光子スペクトル

< 引用文献 >

- [1] B. R. Beck et al., Phys. Rev. Lett. 98, 142501 (2007); B. R. Beck et al., LLNL-PROC-415170 (2009)
- [2] E. V. Tkalya et al., Phys. Rev. C 61, 064308 (2000)
- [3] E. Peik and C. Tamm, Europhys. Lett. 61, 181 (2003)
- [4] 菊永, 放射化学, 30, 1 (2014)
- [5] H. Kikunaga et al., Radiochim. Acta, 93, 507 (2005); H. Kikunaga et al., Phys. Rev. C 80, 034315 (2009)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

笠松良崇, 菊永英寿, ^{229m}Th と ^{235m}U の核壊変の化学状態依存性, RADIOISOTOPES, 査読有, Vol. 67, 2018, 471-482

[学会発表] (計 1 件)

菊永英寿, U-233 線源の利用, 2019 重元素核化学ワークショップ, 2019

6. 研究組織

(1) 連携研究者

連携研究者氏名: 南部 健一

ローマ字氏名: (NANBU, kenichi)

所属研究機関名：東北大学

部局名：電子光理学研究センター

職名：技術専門職員

研究者番号（8桁）：00422072

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。