メスbauer研究用スズ同位体の分離*

荒谷 美智†, 佐野 博 敏
お茶の水女子大学理学部化学教室

1967年7月4日 受理

^{119m}Sn の 23.8 keV γ 線によるメスbauer効果研究のため, Sn の同位体分離をおこない, メスbauer線源を調製した。線源用の出発物質としての ^{118}Sn と吸収体用の ^{119}Sn が同位体電磁分離器により固体の SnCl_2 を用いて高収率で分離された。 ^{119m}Sn は $^{118}\text{Sn}(n, \gamma)^{119m}\text{Sn}$ の反応により原子炉内で $^{118}\text{SnO}_2$ を中性子照射して得られた。23.8 keV γ 線には Sn の KX 線がかさなっているが, これを Pd ハックでとりのぞいたものを線源として用い, $^{119m}\text{SnO}_2$ — $^{119}\text{SnO}_2$ によるメスbauerアスペクトルを測定した。線巾が小さく, かつ無反跳分率が大きい理想的な線源を得るための二, 三の条件について考察した。

1. ま え が き

スズのメスbauer効果研究に関連して, スズの同位体分離と γ 線源の調製をおこなった。

メスbauer効果における濃縮同位体使用の意義は2つある。第1は吸収体として用いることで, これはすでに多くおこなわれている。第2は γ 線源用 RI 製造のさい, 照射試料として用いることである。自然存在比による通常の同位体的混合試料では, 放射化により, 目的とする核種以外のものが生じ, 純粋な γ 線源は得られない。スズのメスbauer効果では, 線源として ^{119m}Sn , 吸収体として ^{119}Sn が用いられ, ^{119m}Sn は $^{118}\text{Sn}(n, \gamma)^{119m}\text{Sn}$ の反応でつくられる。したがって, メスbauer効果研究用としては, ^{118}Sn と ^{119}Sn に着目して同位体分離をおこなえばよい。

2. スズの同位体分離

スズの同位体分離は東京大学原子核研究所同位体電磁分離器によりおこなった*。同位体電磁分離器では, 1) イオンの生成, 2) イオンの加速, 3) イオンビームの弁別, 4) イオンの捕集の各段階を経て分離同位体を得られるが, これらはそれぞれイオン源, 加速系, 磁場, 捕集系でおこなわれる¹⁾。

2-1 イオン源物質の決定

Sn^+ イオンの生成には, スズ単体のイオン化がもっとものぞましい。しかし, スズ単体の蒸気圧はイオン源の使用温度範囲内できわめて小さい。この場合考える手段は揮発性のスズ化合物, たとえば SnX_n の蒸気をイオン化する方法である(X: ハロゲン)。

イオン源物質の条件は, 使用温度範囲内 ($\sim 600^\circ\text{C}$) で $\sim 10^{-3}$ mmHg 以上の蒸気圧をもつことである。さらにのぞましいことは室温付近の温度で $\sim$ mmHg 程

度の蒸気圧をもつことで, この場合はイオン源を加熱する必要がなく, 蒸気そのものを直接外部から導入し, 可変リークの操作でプラズマの条件をきめることができる。これらを考慮すると適当なスズ化合物として SnCl_4 と SnCl_2 があげられる。これらをイオン源物質として用い, 実際の実験と同じ条件で質量スペクトルをとった結果, SnCl_4 はサイドバンドの種類が多く, しかも, Sn^+ イオンに対する各サイドバンドの相対量が大きく, 有効イオン生成率のわるい物質であることがわかった²⁾。このため実際の実験はすべて SnCl_2 を用いておこなった。Table 1 の f_{IV} および f_{II} は SnCl_4

Table 1 Effective ion production coefficients of stannic and stannous chlorides

f_{IV}	f_{II}	$f_{\text{II}}/f_{\text{IV}}$
0.43	0.78	1.80

および SnCl_2 の有効イオン生成率を示し, それぞれつぎの式で定義される。

$$f_{\text{IV}} = \frac{\sum_{112}^{124} [\text{Sn}^+]}{\sum_{112}^{124} [\text{Sn}^+] + \sum_{112}^{124} \sum_{n=1}^4 [\text{SnCl}_n^+] + \Sigma} \quad (1)$$

$$f_{\text{II}} = \frac{\sum_{112}^{124} [\text{Sn}^+]}{\sum_{112}^{124} [\text{Sn}^+] + \sum_{112}^{124} \sum_{n=1}^2 [\text{SnCl}_n^+] + \Sigma} \quad (2)$$

ここで $\sum_{112}^{124} [\text{Sn}^+]$ は Sn のすべての同位体について1価イオンによるイオン電流を加えたものである。分母の第2項はそれぞれサイドバンドによる全イオン電流, Σ は2価イオン, そのほかの分解生成物のイオンなどのイオン電流の総和を示す。

* 東京大学原子核研究所低エネルギー部共同利用による。

† 現在, 理化学研究所, 埼玉県北足立郡大和町

SnCl_2 は $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を無水酢酸で脱水し、五酸化リンで乾燥したエーテルで洗い、真空中に長時間放置した粉末状のものを用いた。二水塩をそのまま用いても短時間イオン電流は得られたが、オキシ塩化物と考えられる物質に変化し、長時間連続運転のイオン源物質としては不適當であった。

2.2 イオン源

イオン源の主要部分はプラズマをつくる放電箱である。固体のイオン源物質では、さらに加熱装置のついた蒸発箱が必要である。Fig. 1 にイオン源の構造を図

Fig. 1 Ion Source.

式的に示した。蒸発箱で発生した蒸気は放電箱へ導かれ、フィラメントから出た電子によりイオン化される。イオン源は磁場のなかにおかれていて、電子の走行距離が長くなっている。電子の通路に沿ってプラズマが発生したのち、イオン源部全体をアースから絶縁し、加速電圧に相当する正電圧（～30 kV）をかけてイオン流をひき出す。

2.3 イオンの捕集

30 kV 程度の加速電圧でイオン源からひき出された一価イオンは磁場で弁別されて捕集系に達する。捕集

系は、弁別されたビームのうち不要なものを遮断して必要なものだけ通すスリット系と、目的のビームを捕集する捕集箱、およびそれらの冷却系から成っている。

2.3.1 スリット系

一般に M_1 および M_2 の質量数をもつ2つのビームの分散はつぎのようにあたえられる。

$$D = \frac{R \times (M_1 - M_2)}{\frac{1}{2}(M_1 + M_2)} \quad (3)$$

ここで R は偏向半径で900mmである。したがって、 ^{118}Sn と ^{119}Sn の分散は7.6mmとなる。ビームの偏向角が 60° なのでビームと焦点面のなす角は 30° である。このため問題の2つのビームは焦点面上で約1.5cmはなれている (Fig. 2)。したがって、この位置に2つのスリットをもうけ、ほかのビームは遮断する。なお、 ^{118}Sn と ^{117}Sn の分散は7.7mm、 ^{119}Sn と ^{120}Sn では7.5mmであるが、 ^{117}Sn については、ビーム強度が ^{118}Sn より小さく、汚染（同位体的にみて）の可能性はすくないのに対して、 ^{120}Sn のビーム強度は ^{119}Sn より大きく、汚染の可能性があり、とくに ^{120}Sn のビーム位置にはグラファイトのような有効表面積の大きい固体をビームトラップとしてとりつけることが必要である (Fig. 3* の中央部)。スリット系および冷却管は銅製でいずれもアースに接続する。

Fig. 2 Dispersion of beams.

Fig. 3 Slit system.

* 両端は ^{112}Sn および ^{124}Sn 用スリットである。

Fig. 4 Collector box.

2・3・2 捕集箱

スリットの後方に置いてイオンビームを捕集する容器が捕集箱である (Fig. 4)。材質は銅で、同位体の汚染を考慮して品質をえらんだ。スリット系同様アースに接続する。箱の各側面はそれぞれことなった役割をもち、厚さが異なっている。奥の面にビームが 90° であたるように設計してあるが、この面ではビームの中和と運動量の交換がおこなわれる。すなわち、ビームは原子となつてはねかえるだけで蓄積されない。はねかえるのみでなく、材質の原子もたたきだすのでこの面はいちじるしく損傷を受け、一種のエッチング面を呈する。したがってこの面がもっとも厚く 5 mm である。両側面および上下の面は、捕集面で、ここにスズが金属状に析出する。なお両側面は冷却され、イオンの衝撃面の温度が上昇するのをふせいでいる。 ^{118}Sn と ^{119}Sn の場合には分散を考慮して、たがいに接する側面にはとくにうすいもの (0.5 mm) を用いたが、ほかの側面には 3 mm のものを用いた。

捕集量は、捕集箱に積算電流計を接続して測定した。捕集の 1 例をあげると、9 日間連続運転で、捕集量は ^{118}Sn と ^{119}Sn の合計で 47.59 mAh であった。これは、 ^{118}Sn 156.6 mg と ^{119}Sn 55.6 mg に相当する。イオン電流は平均 0.5 mA、最高 0.8 mA であった。

2・4 捕集箱からの同位体回収

捕集箱中の同位体は各側面の内側表面に金属状に析出するが、衝撃面に近く大量に析出する場所では、析出部分だけがもとの表面から薄膜状にはく離する。しかしこれら表面の薄層または薄膜はいずれも目的とする同位体と捕集箱物質との特定の混合物 (金属間化合物など) であり、また形状的には強くカールしているため同位体薄膜として用いることはできない。したがってこれらを溶解して大量の銅やその他の共存物質から分離・精製して化学的回収をおこなった。それぞれ SnO_2 の形で、質量数 118 の箱から 164.7 mg、119

の箱から 63.8 mg をえた。金属としての収率は ^{118}Sn で 83.8%, ^{119}Sn で 90.4% であった。これらの濃縮同位体の同位体組成と分離係数を Table 2 および Table 3 に示した。電磁分離では、着目した同位体についての分離係数がきわめて大きいことが特徴である。ほかの分離法では一般に分離係数は 1 に非常に近い値をもっているが、電磁分離した ^{118}Sn で 3.46 および ^{119}Sn で 8.18 の値が得られた。

Table 2 Separation factors of Sn isotopes in electromagnetically concentrated ^{118}Sn

Nuclide	Isotopic abundance (R)	Isotopic composition (R')	Separation factor (R'/R)
^{112}Sn	0.95	—	—
^{114}Sn	0.65	—	—
^{115}Sn	0.34	—	—
^{116}Sn	14.24	1.83	0.13
^{117}Sn	7.57	3.26	0.43
^{118}Sn	24.01	83.0	3.46
^{119}Sn	8.58	4.28	0.50
^{120}Sn	32.97	7.63	0.23
^{122}Sn	4.71	≤ 0.5	≤ 0.1
^{124}Sn	5.98	≤ 0.5	≤ 0.1

Table 3 Separation factors of Sn isotopes in electromagnetically concentrated ^{119}Sn

Nuclide	Isotopic abundance (R)	Isotopic composition (R')	Separation factor (R'/R)
^{112}Sn	0.95	—	—
^{114}Sn	0.65	—	—
^{115}Sn	0.34	—	—
^{116}Sn	14.24	1.32	0.09
^{117}Sn	7.57	1.96	0.26
^{118}Sn	24.01	10.50	0.44
^{119}Sn	8.58	70.20	8.18
^{120}Sn	32.97	15.00	0.45
^{122}Sn	4.71	≤ 0.5	≤ 0.1
^{124}Sn	5.98	≤ 0.5	≤ 0.1

3. $^{119\text{m}}\text{Sn}$ の製造

線源として用いられる $^{119\text{m}}\text{Sn}$ は $^{115}\text{Sn}(n, \gamma)^{119\text{m}}\text{Sn}$ の核反応によりつくられる。中性子照射は、日本原子力研究所 JRR-2 によりおこなった。 $^{118}\text{SnO}_2$ 試料は石英管に封入し、垂直実験孔 (No. 4) で 130 時間照射をおこなった。全中性子束は 4×10^{13} である。

照射試料の γ 線スペクトルを測定すると Fig. 5 の曲

A: no Pd D: 90 μ Pd
 B: 30 μ Pd E: 120 μ Pd
 C: 60 μ Pd Arrow marks: γ -rays

Fig. 5 Absorption of Sn KX-rays with Pd foil.

線Aのような単一線スペクトルが得られた。SnではKX線が 24.1 keV であり、これが共鳴 γ 線 (メスバウアー線) の 23.8 keV に重なって観測されたものである。したがって、KX線をカットして 23.8 keV のみを取り出すことが必要で、これは Pd の吸収端を用いておこなった。Fig. 5 の矢印の位置が 23.8 keV であるが、60 μ の Pd で KX 線はほぼカットされることが示されている。

4. SnO_2 のメスバウアースペクトル³⁾

上述のように得られる 23.8 keV γ 線を用いて測定した SnO_2 のメスバウアースペクトルを Fig. 6 に示

Fig. 6 Mössbauer spectrum of SnO_2 (Source: $^{119\text{m}}\text{SnO}_2$).

す。線源と吸収体の化学形が同じであるためこのスペクトルの共鳴極大の位置は、線源と吸収体の相対速度ゼロを示している。相対速度をあたえる装置は定速回転円板方式で、モーターの回転速度は 10rpm である。相対速度目盛はモーターの回転速度、回転半径、円板と γ 線のなす角から計算したものである。線源としては $^{119\text{m}}\text{Sn}$ を直径 8mm でかたく圧縮したものをセロテープで封入して使用した。吸収体の厚さは ^{118}Sn に換算して 10 mg/cm² である。

5. 考 察

以上の実験結果について検討してみると、同位体分離、RI 製造、メスバウアースペクトル測定の各段階でそれぞれ基本的な問題があり、また解決されうる実際上の問題も多いことがわかる。

5.1 同位体分離

分離同位体を吸収体として用いる場合は g オーダーは必要であり、すくなくとも 1/10 g オーダーはたやすく使えるような状況がのぞましい。このためには Sn^{+} のイオン電流が大量にとりだせるような適当なイオン源物質が見出されればよい。 SnCl_4 よりも、室温で固体である SnCl_2 のほうがイオン源物質として有効であるという結果は示唆的である。 $f_{\text{II}}/f_{\text{IV}}$ は実験的には 1.80 という値が得られているが、 Sn-Cl という結合がきれる断面積が Sn-Cl_2 のそれに等しいと仮定して計算すると 0.6 になる。このことは SnCl_2 のイオン化断面積が SnCl_4 のそれにくらべて大きいことを示している。これは、 SnCl_2 が直線状分子でイオン結合性の化合物であるのに対して SnCl_4 が正四面体の構造をもつ共有結合性の化合物であることを考慮すると合理的な結果である。これらの結果からいえることは、イオン源物質としてはイオン結合性の化合物がよく、室温で固体であることは、蒸気圧さえ一定の条件をみたしていれば少しも不利でないということである。また原子価は 1 に近いほうがよいということが推定される。

つぎは分離された濃縮同位体の同位体組成であるが、分離係数そのものは、電磁分離という方法の分離能力を示すものと考えられるので、ほかの同位体がどのくらい混入しているかという尺度として汚染係数というものを定義する。 ^{118}Sn 濃縮同位体では放射化と関連してほかの同位体による汚染が問題になるが、各同位体の分離係数を ^{118}Sn の分離係数で割ったものを汚染係数とする。

線源用の ^{118}Sn 濃縮同位体では ^{119}Sn の汚染係数が 0.14 で、自然存在比のもの (4.28) にくらべればはるかに

Table 4 Data for activation of the concentrated ^{118}Sn

Nuclide	Contamination factor	Half life	Activation cross section (barn)
^{112}Sn	—	112 d	1.3 ± 0.3
^{114}Sn	—		
^{115}Sn	—		
^{116}Sn	0.04	14.0 d	$6 \pm 2 \text{ mb}$
^{117}Sn	0.12		
^{118}Sn	1.00	$\sim 250 \text{ d}$	$10 \pm 6 \text{ mb}$
^{119}Sn	0.14		
^{120}Sn	0.07	$> 400 \text{ d}$ 27.5 h	$1 \pm 1 \text{ mb}$ 0.14 ± 0.03
^{122}Sn	≤ 0.03	$39.5 \text{ m} (\beta^-)$ $136 \text{ d} (\beta^-)$	0.16 ± 0.04 $1.0 \pm 0.5 \text{ mb}$
^{124}Sn	≤ 0.02	$9.5 \text{ m} (\beta^-)$ $9.4 \text{ d} (\beta^-)$	0.2 ± 0.1 $4 \pm 2 \text{ mb}$

よくなっているが、できれば1/100のオーダーであることがのぞましい。Table 4 からわかるように、両端に近いものほど汚染係数は小さくなるが、となり合っているものについては値をひとけた小さくすることは容易ではない。この解決には種々の手段が考えられるが、もっとも決定的なことはイオン電流を大きくして、スリット幅を分散にくらべて小さくすることである。したがって適当なイオン源物質を見出すことは濃縮同位体の量ばかりでなく質の向上のためにも有意義である。

5.2 RI 製造

今回の ^{118}Sn 濃縮同位体については、JRR-2の運転状況とのタイミングもあって130時間の中性子照射をおこなったが、この時間はメスbauer線源調製の目的には短いと思われる。Table 4 に示したように放射化のさい問題となるのは ^{120}Sn であるが、汚染係数はきわめて小さく、放射化断面積も ^{118}Sn にくらべてひとけた小さい。したがって、今回の分離試料を用いた放射化は γ 線の純度については目標を達したが(単一ピーク)、強度についてはやや不十分であった(0.2 mCi)。

5.3 メスbauer線源

^{57}Co 線源の場合とことなっており、一般に核異性体遷移のみの場合(たとえば $^{119\text{m}}\text{Sn} \rightarrow ^{119}\text{Sn}$)は線源と吸収体が同一核種であるため、無担体線源というものは完全分離同位体を用いないかぎり原理的にあり得ない。

$^{119\text{m}}\text{Sn}$ の壊変によって蓄積されるもののほかに、はじめから混入している ^{119}Sn がある。線源中に存在している共鳴原子は吸収体中に存在している共鳴原子同様

に、その数および γ 線の無反跳分率を通してメスbauerアースペクトルの線幅に関連していると考えられる。

Γ をスペクトルの線幅(半値幅)、 Γ_{nat} を自然幅⁶⁾、 σ を共鳴同位体による共鳴 γ 線の吸収断面積⁵⁾、 n を吸収体中の共鳴同位体の単位面積にある数、 f を吸収体中での γ の無反跳分率とすると、無限にうすい線源で、共鳴同位体を線源中にまったくふくまない場合は、

$$\Gamma = \Gamma_{\text{nat}}(2 + 0.27\sigma nf) \quad (4)$$

と書けるが⁴⁾、これは理想的な場合で実際には線源中にいくらかの共鳴同位体をふくむ。したがって、線幅は f ばかりでなく線源の無反跳分率 f 、線源の同位体組成、または $^{119\text{m}}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ に影響され、さらに $^{119\text{m}}\text{Sn}$ および ^{119}Sn の線源中での分布状態にも関連してくる。

線源としては無反跳分率の大きいものがよいから、有効厚みを減少させるためには濃縮同位体を用いて ^{119}Sn の濃度をほとんどゼロとすることにより(4)式の条件で観測することに意義がある。

とくに SnO_2 のように、 Sn のまわりのOが正八面体の位置からずれていて、分解されない核四極子分裂をもち、見かけの線幅が大きく観測されるもの⁵⁾⁶⁾にとっては意義があると考えられる。なお、ここでは線源として SnO_2 を用いたが、もっとも理想に近い線源として BaSnO_3 の報告があることを付記しておく⁷⁾⁸⁾。

最後に、同位体分離にさいしていろいろとお世話になった東京大学原子核研究所千田勝久氏、岩田克彦氏、金子条太郎教授に厚くお礼申し上げ、本研究にご支援いただいたお茶の水女子大学立花太郎教授に謝意を表す。

文 献

- 1) 東京大学原子核研究所同位体分離器共同利用報告各年度版
- 2) 荒谷美智, 佐野博敏: 第4回理工学における同位元素研究発表会要旨集, p.10 (1967)
- 3) 佐野博敏, 荒谷美智: 第4回理工学における同位元素研究発表会要旨集, p.113 (1967)
- 4) D. A. O'Connor: *Nucl. Instr. and Meth.*, **21**, 318 (1963)
- 5) H. A. Stöckler, H. Sano and R. H. Herber: *J. Chem. Phys.*, **45**, 1182 (1966)
- 6) H. A. Stöckler and H. Sano: *Nucl. Instr. and Meth.*, **44**, 103 (1966)
- 7) G. Lang: *Nucl. Instr. and Meth.*, **24**, 425 (1963)
- 8) H. Sano and R. H. Herber: *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, (in press)

Abstract**Separation of Tin Isotopes for Mössbauer Study**

Michi ARATANI and Hirotoshi SANO

Department of Chemistry

Faculty of Science, Ochanomizu University

Isotope separation of ^{118}Sn and ^{119}Sn was performed and $^{119\text{m}}\text{Sn}$ γ -ray source was prepared for the Mössbauer study concerning 23.8 keV first excited state of ^{119}Sn nucleus.

^{118}Sn as the starting material for γ -ray source and ^{119}Sn for absorber were simultaneously separated by means of electromagnetic isotope separator with using solid SnCl_2 at high efficiency in effective ion (Sn^+) production.

$^{119\text{m}}\text{Sn}$ was produced by the nuclear reaction $^{118}\text{Sn} (n, \gamma) ^{119\text{m}}\text{Sn}$. $^{118}\text{SnO}_2$ was irradiated with neutrons in a reactor.

The 23.8 keV γ -rays are superposed with Sn KX-rays, but they are absorbed with 60 μ thick Pd foil. Using the X-ray-eliminated γ -rays, the Mössbauer spectrum was observed on the set of $^{119\text{m}}\text{SnO}_2$ source and $^{119}\text{SnO}_2$ absorber.

Isotopic composition in the source, distribution of the radiating atoms in the source and the crystal structure of source compound are important factors.