3A01 アルファ線核医学治療に向けたアスタチン乾式分離法の条件検討

（[1]阪大放射線機構, [2]阪大院理, [3]阪大院医, [4]阪大 RI セ）○豊嶋 厚史[1], 張 子見[2], 神田 晃充[2], 池田 卓海[2], 市村 聡一朗[2], 大江 一弘[3], 永田 光知郎[1,4], 吉村 崇[1,4], 篠原 厚[1,2]

【緒言】近年、α線放出核種を用いた核医学治療が世界的に注目を浴びている。α線は物質中の飛程が短く、線エネルギー付与が大きいため、腫瘍に標識薬剤を集積させることによって効率的ながん治療が可能になると期待されている。大阪大学では、医理核連携事業として「アルファ線核医学治療開発プロジェクト」を進めており、現在 ^{211}At に着目し臨床試験に向けて加速器製造、分離精製、薬剤開発、動物実験を行っている。本プロジェクトでは様々な薬剤開発や動物実験を並行して行っており、分離精製後に供給する ^{211}At 溶液には pH に偏りがなく酸化剤など特定の試薬を含まない事が要求される。そこで本研究では、文献[1]を参考に ^{211}At の乾式分離装置を開発し、用いるガスの混合比などを変化させて少量の蒸留水での溶解が可能となる分離条件を検討したので報告する。

【実験】大阪大学核物理研究センターの K140 AVF サイクロトロンを用い、^{209}Bi(α, 2n)^{211}At 反応により ^{211}At (半減期 7. 2 時間)を製造した。10 μm の Al 箔に 10 - 30 mg/cm^2 の Bi を蒸着し、標的を製作した。標的上で 27.3 MeV のαビームを数時間照射した。ビーム電流は約 1 particle μA であった。開発した乾式分離装置の概要図を Fig.1 に示す。閉鎖系内において、照射した Bi 標的を石英管内で 840ºC まで加熱し、揮発した ^{211}At を流速 20 mL/min のキャリアガス流によって氷冷テフロンチューブまで搬送した。また、揮発した ^{211}At の沈着を防ぐため、管状炉と冷却トラップの間はヒーターを用いて 120ºC に加熱した。CdZnTe 検出器を用いて冷却トラップ中の ^{211}At の捕集量をモニターしつつ、30-45 分間捕集を行った。冷却トラップを取り除いた後、シリンジポンプを用いて 100 μL の蒸留水をトラップに流速 0.20 mL/min で流し、^{211}At を溶解した。キャリアガス条件として、ヘリウム並びにヘリウムと酸素の混合ガス(比率 1:1, 3:1)を用いた。また、系内に含まれる水分量を変化させ、露点計で測定した。

【結果】本研究で調べた範囲内では、ガス組成によって ^{211}At の収率が異なっていた。ヘリウムならびに 1:1 ヘリウム/酸素混合ガスでは、収率が 50-60%と低かった。一方、比率 3:1 のヘリウム/酸素混合ガスでは、水分量によって ^{211}At の収率が変化し、最大で 80-90%であった。管状炉内の ^{211}At 残留量はいずれの条件においてもほぼ無視できるほどであり、揮発した ^{211}At の化学形が酸素や水分量によって変化したためだと推測される。詳細は討論会で報告する。

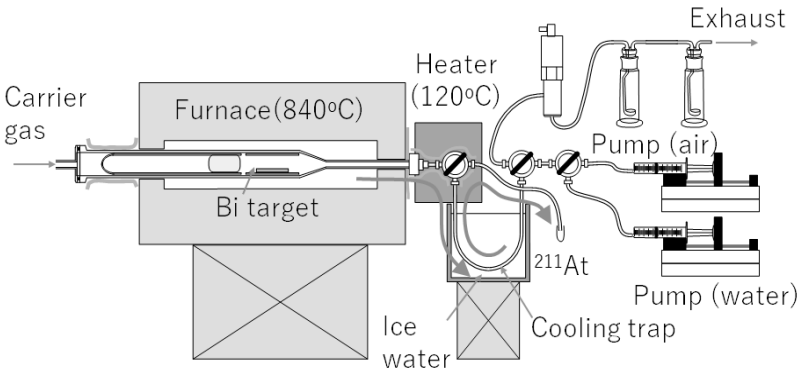

Fig. 1. Schematic view of developed dry-distillation apparatus of ^{211}At.

【参考文献】

[1] Nagatsu *et al.*, Appl. Radiat. Isot., **94**, 363-371 (2014).

Development of dry-distillation method of ^{211}At for targeted alpha therapy

TOYOSHIMA, A., ZHANG, Z., KANDA, A., IKEDA, T., ICHIMURA, S., OOE, K., NAGATA K., YOSHIMURA, T., SHINOHARA, A.

3A02 乾式分離法により得た ^{211}At 溶液中での化学種の時間変化

（阪大院理[1], 阪大放射線機構[2], 阪大 RI セ[3], 阪大院医[4]）
○池田卓海[1]，豊嶋厚史[2]，神田晃充[1]，市村聡一朗[1]，張子見[1]，吉村崇[1,3]，永田光知郎[1,3]，大江一弘[4]，篠原厚[1,2]

【緒言】 ^{211}At はがん治療に利用可能なα線核種として注目されている。現在本研究グループでは乾式分離法により ^{211}At を水溶液として精製分離し核医学実験に供しているが、この水溶液中の At の化学的情報は不明な点が多く実用化への一つの課題となっている。本研究では溶媒抽出や薄層クロマトグラフィーにて、At 水溶液の化学的情報や乾式分離後の経過時間に対する溶液中の成分の割合の変化に関して、At 水溶液を定性的に調べた。

【実験】 大阪大学核物理研究センターの AVF サイクロトロンを用い、^{209}Bi(α,2*n*)^{211}At 反応によって ^{211}At を製造した。蒸着法によって 10-50 mg/cm^2 の Bi 金属を 10 μm の厚さの Al 箔に蒸着し、Bi 標的を作製した。0.5-1 pμA の 30 MeV αビームを 30 分～4 時間照射して ^{211}At を製造した。乾式分離では、石英管の中に照射した Bi 標的を入れ、He ガスと O_2 ガスを流して 850℃で約 30 分間加熱し、トラップチューブに揮発した At を集めた。その後、蒸留水を 250 μL/min の速さでチューブ内に流し、100-300 μL の At 試料溶液を得た。

溶媒抽出実験では、有機相をヘキサン、水相を乾式分離後の At 水溶液を添加した 1.0 M $HClO_4$ とした。有機相と水相を 700 μL ずつ 2 分～2 時間振とうし、遠心分離を 30 秒行った後に 350 μL ずつ分取して ^{211}At の X 線をγカウンターで計測し、分配比 *D* を求めた。

薄層クロマトグラフィーでは、分離後の At 水溶液を TLC（固定相：シリカゲル）にスポットし、約 10 分間メタノールまたはアセトニトリル混合溶媒で展開した。その後イメージングプレートにて測定・解析し、各 R_f 値に対応する At の分布を調べた。溶媒抽出後の有機相と水相に含まれる At に関しても同様の操作を行った。

またそれぞれの実験にて乾式分離後の H_2O 中での経過時間に応じてばらつきがあったため、経過時間を 2 分～数時間で変化させ D 値や TLC のピークの変化を調べた。

【結果・考察】 抽出実験について、At 溶液中にはヘキサンに抽出される成分が存在し、中性の分子の存在が示唆された。また薄層クロマトグラフィーについて、R_f 値が 0、0.5、0.9 付近の大きく分けて三つの成分が存在し、そのうち R_f 値が 0 付近の成分は陽イオン、0.5 付近の成分は中性の分子、0.9 付近の成分は陰イオンと推測された。

また乾式分離後の経過時間に関して、抽出実験では経過時間が短いほど分配比が高くなった。さらに TLC では経過時間が長い、特に 20 時間以上経過の条件にて R_f 値 0 付近の陽イオンと考えられるピークが増加した。これらの結果から、経時的に乾式分離後の At 水溶液中で陽イオンの割合が増加したことが推測された。詳細は討論会にて発表する。

THE DIFFERENCE OF ^{211}At SPECIES OBTAINED BY DRY DISTILLATION DEPENDS ON THE ELAPSED TIME AFTER SEPARATION

Ikeda. T, Toyoshima. A, Kanda. A, Ichimura. S, Zhang. Z, Yoshimura. T, Nagata. K, OOE. K, Shinohara. A

3A03 アルファ線核医学治療に向けた At-211 標識アミノ酸誘導体の検討

（[1]阪大院理, [2]阪大放射線機構）○張 子見[1],兼田 加珠子[1], 豊嶋 厚史[2], 深瀬 浩一[1], 篠原 厚[1,2]

【緒言】

近年、アルファ線核医学治療が注目されている。この治療法では、短飛程で高線エネルギー付与のα線放出核種を、癌組織に集積させることで、正常組織へのダメージを抑えつつ癌組織を破壊できると期待される。At-211 ($T_{1/2}$ = 7.2 h) はアルファ線核医学治療への応用が期待される核種の一つである。At-211 はハロゲン族であり、従来のハロゲン付加反応を応用して、幅広い基質への付加が期待できる。大阪大学ではアミノ酸誘導体であるα-メチルチロシン (AMT) へ ^{211}At を付加した ^{211}At-AAMT の開発を行っている。^{211}At-AAMT は、^{18}F-FAMT のアナログ化合物である。^{18}F-FAMT は悪性腫瘍に高発現している大型中性アミノ酸トランスポーターである LAT1 に特異性があり、PET プローブとして開発が進んでいる[1]。^{211}At-AAMT にも LAT1 特異性があることが期待でき、多種のがん種に対する分子標的治療薬になりうる。このたび、^{211}At-AAMT を合成・精製し、細胞実験で LAT1 特異性を確かめ、さらに担癌マウスへ投与して抗腫瘍効果を評価した。

【実験･結果】

（合成・精製）大阪大学核物理研究センターの K140 AVF サイクロトロンを用い、^{209}Bi(α, 2n)^{211}At 反応より ^{211}At を製造した。乾式分離装置によって At-211 を Bi 金属ターゲットから蒸留分離し､最終的に水溶液として得た。^{211}At-AAMT は､AMT への水銀化反応によって One-step で合成した[2]。クルード溶液には無機イオンが多種含まれるため、陽イオン-陰イオン交換カラムによってアミノ酸である ^{211}At-AAMT を精製し、最終的に 0.2% 酢酸溶液として得た。酢酸溶液中では酸化による ^{211}At の解離が観測されたので、還元剤であるアスコルビン酸ナトリウムを加え、酸化反応を抑えて ^{211}At-AAMT を安定化した。

（細胞実験）LAT1 特異性を確かめるため、LAT1 が高発現しているヒトすい臓がん細胞 PANC-1 を使って細胞実験を行った。対象実験として、コントロール群･^{211}At-AAMT 投与群、LAT1 阻害薬 BCH 投与群・AMT 過剰投与群で、それぞれ細胞生存率を比較した。その結果、^{211}At-AAMT 投与群は細胞生存率が顕著に低く、^{211}At-AAMT の LAT1 特異性ならびがん細胞殺傷能力を確認できた。

（動物実験）PANC-1 担癌マウスに ^{211}At-AAMT を 0.4 MBq/mouse 投与した。50 日間飼育し、体重と腫瘍サイズを測定した。その結果、コントロール群の腫瘍サイズが増加し続けたのに対して、^{211}At-AAMT 投与群は体重が顕著に変化せず、腫瘍サイズも変化しなかった。このことから、^{211}At-AAMT がマウスに重大な副作用を与えることなく、腫瘍の成長を抑制する効果があることが確認できた。

【参考文献】

[1]金井好克, Drug Delivery System **27**, 342-349 (2012).
[2] G. W. Visser *et al.*, J. Label. Compd. Radiopharm. **17**, 657-665 (1980).

Evaluation of At-211-labeled amino-acid derivative for targeted alpha therapy
ZHANG, Z., KANEDA, K., TOYOSHIMA, A., FUKASE, K., SHINOHARA, A.

3A04 核医学用 ^{211}At 生成の効率化に向けたカメラ型アルファ線イメージング研究

（[1] 原子力機構, [2] 量研）○瀬川　麻里子 [1], 西中　一朗 [2], 前田　亮 [1], 藤　暢輔 [1]

【緒言】低い線量でも高い治療効果が期待されるα放射性同位体 ^{211}At（半減期 $T_{1/2}$= 7.2 時間）の利用に高い注目が集まっており、^{211}At を大量かつ安定的に生成する手法の開発が急務となっている。現在、^{211}At の生成手法開発に係る基礎研究では、α放射性同位体の化学分析の一つである薄膜クロマトグラフィ等を用いた ^{211}At 試料の分析により実験の成否を判断し、生成手法開発にフィードバックしている。半減期の短い ^{211}At に対し、数分～数十分という短時間で定量評価が出来れば ^{211}At 生成手法及びその開発研究の効率化に貢献できる。そこで、本研究では ^{211}At から放出される低線量のα線を短時間で定量可能な技術の開発を目的とし、α線シンチレータ、マクロレンズ、浜松フォトニクス社製 CCD カメラ、制御用コンピュータで構成される高解像度撮像システムを構築した。本発表では、原子力機構で生成した低放射能の ^{211}At を用いてこの撮像システムの線形性及び定量性を評価した結果を示す。

【実験】実験は日本原子力研究開発機構タンデム加速器施設ホット化学室にて実施した。試料は、タンデム加速器にて製造し乾式化学分離法にて化学分離された ^{211}At を用いた。放射能にして 56～672 Bq の ^{211}At を 12 点シリカゲルに滴下し、画像の輝度値を検量する試料（検量用 ^{211}At 試料）を用意した。この検量用 ^{211}At 試料をα線シンチレータで覆い、シンチレータからの発光をカメラで撮像し得られた 2 次元画像の解析を行った。

【結果】検量用 ^{211}At 試料の可視化画像を図 1 に示す。画像は、カメラの暗電流に起因するバックグラウンドを差し引いている。図中において相対的に明るい個所は、異なる放射能強度の ^{211}At を滴下した 12 点の領域である。図 2 に、図 1 の輝度値と放射能の関係及びフィッティング結果（検量線）を示す。なお、フィッティングには一次関数を用いた。検量線は 150 Bq 以上の領域において、約 5%の不確かさで画像の輝度値と一致した。以上から本撮像システムは、放射能に対し線形性を有し、放射能 150 Bq 以上の領域において約 5%の不確かさでその放射能を評価可能であることが分かった。

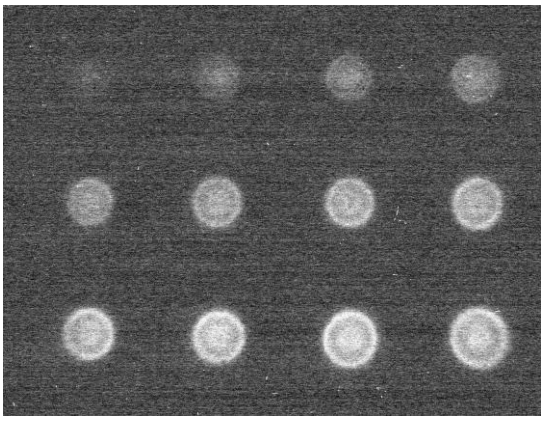

図 1　検量用 ^{211}At 試料の 2 次元可視化画像

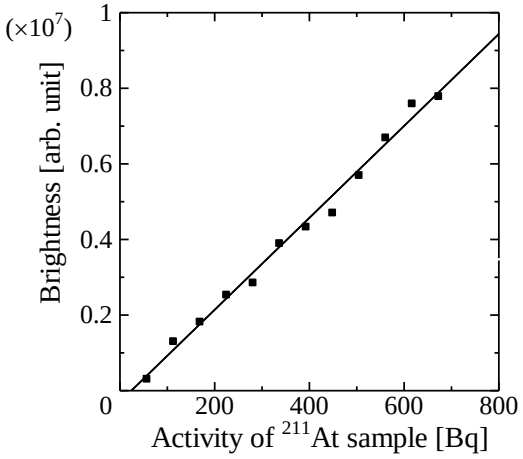

図 2　^{211}At 放射能と図 1 における輝度値の関係

Developments of quantitative imaging system for alpha-emitting radioisotope ^{211}At
SEGAWA, M., NISHINAKA, I., MAEDA, M., TOH, Y.

3A05 乾式蒸留法で調製した溶液中でのアスタチンの化学形

（[1] 量研東海, [2] 千葉大院薬）○西中 一朗[1], 橋本 和幸[1], 鈴木 博元[2]

【緒言】核医学分野で、α核種 ^{211}At を用いた標的アイソトープ治療は、新しい癌治療法として注目されている。アスタチンは同族のヨウ素と少し異なる化学的性質により、複数の化学形をとると推測される。また、乾式蒸留法で調製されたトレーサーを用いた薬剤合成では、低い化学収率や、不安定な再現性などの問題点が指摘されている。このような問題の理解のためにも、アスタチンの化学形を知ることは重要である。本研究では、加速器で $^{208\text{-}211}$At を製造し、乾式蒸留法で調製した溶液中でのアスタチンの化学形を薄層クロマトグラフィー（TLC）で調べた。

【実験】放射性アスタチンとヨウ素を、JAEA タンデム加速器を用い、核反応 ^{nat}Pb(^{7}Li,xn)$^{208\text{-}211}$At と ^{nat}Sn(^{7}Li,xn)$^{120\text{-}123}$I によって製造した。製造した放射性アスタチン、ヨウ素は、窒素ガスを充填した試験管内で 650℃の電気炉で 20 分間加熱し、融解した標的の金属鉛、金属スズ薄膜から乾式蒸留法によって分離した。試験管から標的を取り出した後、試験管内壁に付着した放射性アスタチンまたはヨウ素を 1.8 mL の水またはエタノールで洗浄、抽出し、トレーサー溶液を調製した。放射性アスタチン水溶液については、酸化剤（3×10^{-2} M KIO_4）と 2 種類の還元剤（5×10^{-4} M Na_2SO_3、ヒドラジン水和物）を添加、処理した溶液を作成した。それぞれの溶液から 2-5 μL を分取し、シリカゲル TLC 板に滴下、乾燥後、エタノール／水（1:1）溶液で 8 cm、TLC 展開した。展開後、TLC 板を乾燥し、イメージングプレートで約 12 時間撮像した。撮像したイメージ像から、R_f 値と相対強度を決定した。対照実験として、中性溶液中で安定なヨウ素の無機陰イオン化学種（I^-、IO_3^-、IO_4^-）について、NaI、$NaIO_3$、$NaIO_4$ 水溶液を同様に TLC 展開し、発色反応によって着色し、これら化学種の R_f 値をもとめた。

【結果、考察】ヨウ素の無機陰イオンを TLC 分析した R_f 値は、0.87 (I^-)、0.78(IO_3^-)、0.00(IO_4^-)であった。この R_f 値との比較から、放射性ヨウ素は、ほぼ単一の化学形 I^-であることが分かった（図１左）。一方、放射性アスタチンは、３つの化学形で存在することが、明らかになった（図１右）。これらの化学形は、それぞれの R_f 値から、At^-(R_f=0.78-0.82)、AtO_3^-(0.66-0.69)、AtO_4^-(0.00)と同定できた。くわえて酸化剤、還元剤で処理した溶液での化学種の放射能相対強度は、この化学種同定を支持する変化を示した。乾式蒸留法で調製した放射性アスタチンは、酸化数(-I, V, VII)の大きく異なる化学形 At^- : At(-I)、AtO_3^- : At(V)、AtO_4^- : At(VII)で存在する。このことは、ｆ電子をもつアスタチンが、同族のヨウ素に比べて、より電気的陽性であることに起因する。酸化数の大きい化学形 AtO_3^-、AtO_4^-が存在することが、薬剤合成での低い化学収率や不安定な再現性の一因であったと推測する。

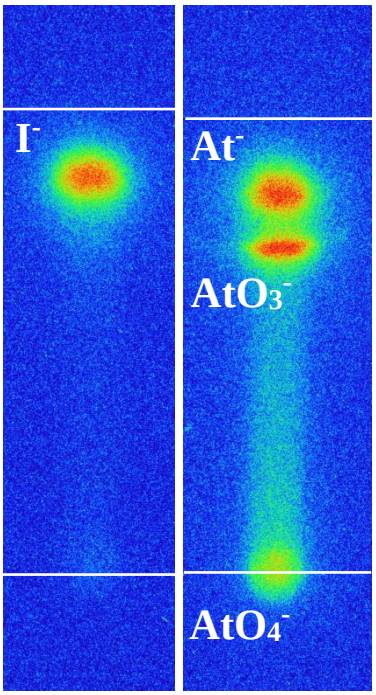

図１　エタノール溶液の TLC 展開像

Astatine chemical species in solutions prepared by dry distillation
NISHINAKA, I., HASHINOTO, K., SUZUKI, H.

3A06 理研における At-211 の製造頒布

（[1]理研仁科セ, [2]日本アイソトープ協会）○佐藤 望[1], 羽場 宏光[1], 横北 卓也[1], Ghosh Kaustab[1], Wang Yang[1], 小森 有希子[1], 森 大輝[1], 高橋 和也[1], 木村 俊夫[2], 松本 幹雄[2]

【緒言】^{211}At（半減期 7.2 時間）は、近年 RI 内用療法での利用が大いに期待されている α 放出核種である。^{211}At は短寿命であり、また、その製造には国内に数か所しかない大型の加速器が必要である。このため、^{211}At による RI 内容療法を実現するためには、国内の各加速器施設がネットワークを形成し、利用者に安定に ^{211}At を供給する体制を構築する必要がある。我々の研究グループでは、2015 年度より、理研 AVF サイクロトロンを用いた ^{211}At の製造技術開発を進めてきた。本発表では、理研における ^{211}At 製造法と頒布の現状について報告する。

【実験】AVF サイクロトロンで 29 MeV に加速した α 粒子（最大 30 μA）を ^{209}Bi 金属標的に照射し、^{209}Bi(α,2*n*)^{211}At 反応によって ^{211}At を製造した。ビームエネルギーは、静電型ピックアップ[1]を用いて飛行時間測定法により決定した。^{209}Bi 標的（約 20 mg/cm^2 厚）は、厚さ 1 mm の Al または Cu 板上に真空蒸着法で作成した。標的をビーム軸に対して 15° に傾けて設置し、照射中、^{209}Bi 側を循環ヘリウム（30 L/min）、Al（Cu）板側を循環水（1.5 L/min）によって冷却した。さらに、電磁石を用いてビーム軸を回転させ（直径約 3 mm、2 Hz）、^{209}Bi 標的への熱負荷を軽減させた。照射後、^{209}Bi 標的を Al 板ごと銅ボートに乗せて（Cu 板の場合は直接）石英管（内径 30 mm×長さ 180 mm）内に置き、酸素を流しながら（20 mL/min）電気炉で 850℃に昇温した。^{209}Bi 標的から昇華した ^{211}At を、石英管（内径 2 mm×長さ 130 mm）を通して低温トラップへ搬送した。トラップには、らせん状に結束した PFA 管（内径 1 mm×長さ 1 m）をエタノールとドライアイスの混合液で−76℃に冷却したものを用いた。^{211}At の捕集後、トラップを室温まで昇温し、管内を純水やメタノール等で洗浄して ^{211}At を回収した。^{211}At の放射能は、Ge 検出器を用いた γ 線スペクトロメトリーによって評価した。

【結果】本研究で得られた ^{211}At の生成収率を α ビームエネルギーの関数として図 1 に示す。生成収率は、IAEA の評価値[2]に良く一致した。また、最大 30 μA のビーム強度まで定量的に ^{211}At を製造できることを確認した。メタノール 0.2 mL による ^{211}At 回収効率は約 80%であった。製造した ^{211}At は、共同研究や短寿命 RI プラットフォーム事業[3]などにより、現在約 10 の研究グループに頒布され、薬剤開発に向けた標識実験や動物実験に利用されている。

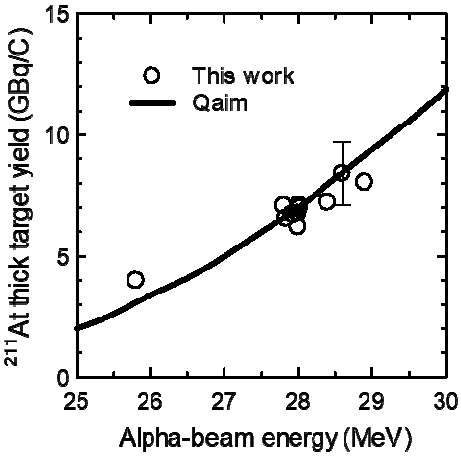

図 1. α ビームエネルギーに対する ^{211}At の生成収率.

[1] 渡邉環ほか, Proceedings of the 12th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, Tsuruga, Japan, 1198 (2015).
[2] S.M. Qaim *et al.* (eds.), IAEA Technical Report Series No. 473, IAEA, Vienna, Austria (2011).
[3] 中野貴志ほか, 放射化学 **34**, 44 (2016).

Production and distribution of At-211 at RIKEN

SATO, N., HABA, H., YOKOKITA, T., GHOSH, K., WANG, Y., KOMORI, Y., MORI, D., TAKAHASHI, K., KIMURA, T., MATSUMOTO, M.

3A07 加速器中性子を利用した Mo-99 の合成研究

([1]原子力機構、[2]量研機構、[3]千代田テクノル、[4]東北大 CYRIC)
○塚田和明[1,2]、永井泰樹[2]、橋本和幸[2]、川端方子[2,3]、湊太志[1]、佐伯秀也[3]
本石章司[3]、渡辺智[2]、伊藤正俊[4]

【はじめに】 ^{99}Mo（半減期 66 時間）の娘核種 ^{99m}Tc（同 6 時間）は、最も重用されている医療用放射性同位元素（RI）であり、世界中で年間 3000 万件、国内でも年間 70～90 万件の診断が行われている。現在、国内で供給される ^{99}Mo は、全量輸入に頼っており、製造する研究用原子炉の老朽化や、海外からの航空機輸入に関わる供給の安定性や減衰による非効率性の問題など、国内供給の可能性について議論されてきた。このような医療用 RI の安定供給を目指し、特に国内での製造の可能性について、我々は重陽子を炭素標的に照射し生成する高速中性子を利用して合成すること[1]を試みてきた。また、本手法で生成された医療利用可能な RI の分離方法の開発や、標識テスト、動物実験などを行っている。これまでの成果から、既存の加速器技術で製造可能な電流量mA レベルのサイクロトロン加速器の建設と、高速中性子照射が実現する 100g を超える大量の照射試料の利用で、国内需要に対して商業ベースに載せられるような供給を行う事が可能であると考えている。本講演では、100g の Mo 試料を実際に照射して生成量及び副生成物の評価を行い、PHITS コード等を利用した計算結果と比較することで、国内需要に対する供給の可能性を評価したので報告する。

【実験】 実験は東北大学CYRICおよび量研機構高崎量子応用研究所 AVF サイクロトロンにおいて、加速した 40 MeV 重陽子をグラファイトターゲットに照射し、C(d,*n*)反応で高速中性子を発生させ、ターゲット前方の空気中にペレット状の酸化モリブデンを配置し照射を行った。冷却後、照射試料を取り出し、試料のγ線を測定することによって生成核種を同定・定量した。照射は、濃縮 ^{100}Mo を用いた副生成物等を含む様々な生成核種生成量の測定実験と、100g の天然 Mo を利用した大量ターゲットを用いた際の生成量の確認を行い (Fig. 1)、双方の実験結果と、PHITS コードによる生成量予測を比較した[2]。

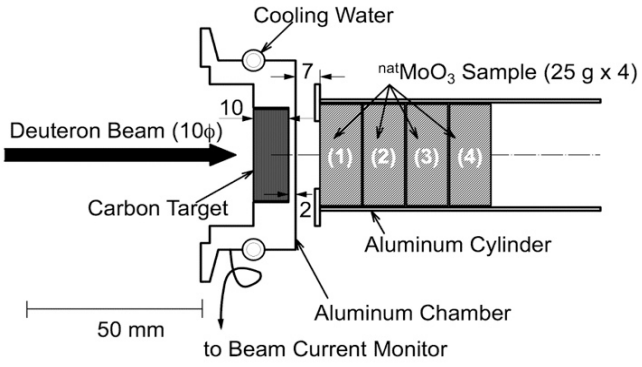

Fig. 1 Schematic view of the experimental setup at the $^{nat}MoO_3$ sample position.

【結果と考察】 ^{99}Mo をはじめとする様々な生成物の定量を行った。PHITS コード等を利用した計算結果と比較し、国内需要に対する供給の可能性を評価した結果、40 MeV, 2 mA の重陽子ビームが発生可能な加速器の設置と、同加速器によって 100g の $^{100}MoO_3$ 試料を 24 時間照射することで、照射終了時において 0.66 TBq の ^{99}Mo が生成可能であり、仮に既存の ^{18}F（FDG）と同様な供給体制の構築が可能であれば、より半減期が長い ^{99m}Tc では国内需要の 50%の供給が可能になることを見出した。

【参考文献】 1）放射性モリブデンの製造方法及び装置　登録番号：特許第 5522563 号
2）K. Tsukada et al., J. Phys. Soc. Jpn. 87, 043201 (2018)

Measurement and Estimation of the ^{99}Mo Production Yield by the Acceleration Neutron
TSUKADA, K., NAGAI, Y., HASHIMOTO, K., KAWABATA, M., MINATO, F., SAEKI, H., MOTOISHI, S., WATANABE, S., ITO, M.

3B01

Photoactivity of glass samples characterized by Mössbauer spectroscopy

○ ALI Ahmed [1], NOMURA Kiyoshi [1], AKIYAMA Kazuhiko [1], KUZMANN Ernő [2], HOMONNAY Zoltán [2], KUBUKI Shiro [1]

([1] *Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*, [2] *Faculty of Science, Eötvös Loránd University*)

1. Introduction ; Only few countries all over the world can deal with house garbage in a proper way and possess municipal household combustion plants. These facilities insure the maximum environmental standards. Slag from municipal household combustion plants acts an environmental problem. Almost all slag is used in road constructing and concrete. Photocatalytic activity is one of the wonderful phenomena for using light in acceleration of some reactions and has many applications in water splitting and decomposition of organic contaminations. Slag compositions contain iron oxide, which is one of the candidate materials for photocatalysis by visible light and can be characterized by Mossbauer spectroscopy.

2. Experimental Method ; Our slag glass samples were prepared by a melt quenching method. The slag samples are original slag and Fe_2O_3 added. The samples were abbreviated as *x*F(100-*x*)WS, where WS refers to waste slag and F refers to the iron oxide added in the samples (x=10,30 and 50%). The compositions of original slag were determined by ICP-OES. The original slag contains 11% of Fe_2O_3. The prepared slag glass samples were heated at 800°C for 100min. The structure analysis was done by using XRD and Mossbauer spectroscopy. The degradation test of methylene blue dye was used for estimation of photocatalytic activity.

3. Results and discussions; XRD indicate the amorphous structure and crystalline structure before and after heat treatment, respectively. Mossbauer parameters measured at room temperature indicate the presence of iron^{3+} after heat treatment as shown in Table 1. Mossbauer spectra of 50% Fe_2O_3 + Slag showed magnetic components in addition to the paramagnetic components.

Table I Mossbauer parameters of Slag + iron oxides (%) before and after heating

Sample	A (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	LW	H (T)
Slag+ 10% before	100	0.108	0.508	0.280	…….
Slag+ 10% after	100	0.346	1.06	0.631	…….
Slag+ 30% before	100	0.397	0.890	0.989	…….
Slag+ 30% after	100	0.315	0.817	0.709	…….
Slag+ 50% before	27	0.161	1.21	0.814	…….
	73	0.356	- 0.06	0.897	47.9
Slag+ 50% after	36.8	0.30	1.137	0.957	
	63.2	0.368	- 0.192	0.423	50.93

The photoactivity measurements showed the first order rate constant, $K=3x10^{-3}min^{-1}$, for our photocatalytic material, while the first order rate constant increased to $17x10^{-3}min^{-1}$ after adding hydrogen peroxide. This is the first results for using Slag from municipal house hold combustion plants as a photocatalytic material. These results are promising for decomposing organic compound in waste water by using slag as by-product materials which maximize the economical and environmental benefits of recycling.

3B02 酸化亜鉛の n 型電気伝導性に寄与する格子欠陥とそのメカニズム

（[1] 金沢大院自然, [2] 金沢大理工）○清水　弘通 [1], 佐藤　渉 [1,2]

【緒言】 酸化亜鉛（ZnO）は機能性デバイスへの応用が期待されている半導体物質である。未ドープの ZnO が既に *n* 型伝導性を示すことは広く知られており、ZnO の製造や加工などの様々な処理において形成された格子欠陥によって電荷キャリアが付与されていると考えられる。ZnO 中では、主に格子間亜鉛（Zn_i）と酸素空孔（V_O）がドナーとして、亜鉛空孔（V_{Zn}）がアクセプターとして寄与する。それぞれの欠陥濃度の差分が試料内の電荷キャリア密度として示されるにもかかわらず、実際にこれらの格子欠陥の相関に関する知見は少ない。そこで、本研究では、熱処理という単純なプロセスにおいて形成される格子欠陥とそれらの電気伝導性への寄与を調べることを目的とし、様々な条件で熱処理を施した ZnO 単結晶に形成される欠陥の状態を観察するために、陽電子消滅寿命分光測定[1]と電気伝導度測定を行った。

【実験】 水熱合成法によって生成された ZnO 単結晶に施す熱処理の条件として、焼成温度、焼成時間および焼成中の気相の種類を検討した（Fig. 1）。各処理後、逐次室温で陽電子消滅寿命分光測定と電気伝導度測定を行った。

【結果】 Fig. 1 に本研究で得られた各測定結果の一部を示す。左から順に処理しており、横軸は試料に施した処理条件、左縦軸は陽電子寿命、右縦軸が電気伝導率を示している。1,473 K、空気中、1 時間での処理後、ZnO 単結晶中の陽電子寿命に変化は見られなかったが、電気伝導率はおよそ 1 桁向上した。焼成時間を 12 時間に延長すると、やはり陽電子寿命に変化は現れないが、電気伝導率はさらに向上した。続いて、酸素中で熱処理したところ、陽電子寿命は連続的に増加したが、電気伝導率はほとんど変化しなかった。この陽電子寿命の増加は熱処理で形成された Zn_i-V_{Zn} フレンケル対の V_{Zn} での陽電子消滅の割合が増加したことに起因する。電気伝導率に変化が見られないのは Zn_i が V_{Zn} によって電荷補償されていることが原因であると考えられる。本発表では、酸素が豊富な雰囲気において熱処理された試料から得られた結果を踏まえ、熱処理によって ZnO 中に形成された格子欠陥による新たな電荷キャリアの発生メカニズムを提案する。

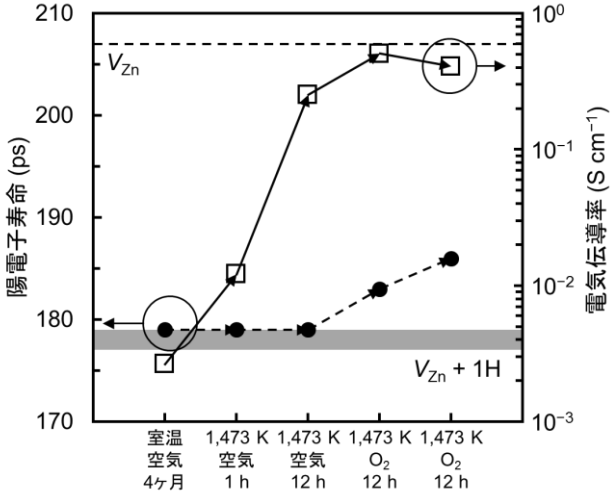

Fig. 1　各処理で得られた陽電子寿命（左軸、丸）および電気伝導率（右軸、四角）を示す。塗りつぶしと破線はそれぞれ V_{Zn} + H および V_{Zn} での陽電子寿命の理論値を示している[2]。

[1] H. Shimizu, W. Sato, M. Mihara, T. Fujisawa, M. Fukuda, K. Matsuta, Appl. Rad. Isot. **140**, 224 (2018).
[2] G. Brauer, W. Anwand, D. Grambole, J. Grenzer, W. Skorupa, J. Čížek, J. Kuriplach, I. Procházka, C. C. Ling, C. K. So, D. Schulz, D. Klimm, Phys. Rev. B **79**, 115212 (2009).

Defects formed in ZnO and their contribution to electroconductivity
SHIMIZU, H., SATO, W.

3B03

不純物 Ga をドープした四酸化三鉄中の（^{111}In→）^{111}Cd 核スピン緩和

（[1] 金沢大院自然, [2] 金沢大理工）○杉本 友亮 [1], 竹中 聡汰 [1], 藤沢 照功 [1], 佐藤 渉 [1,2]

【緒言】四酸化三鉄（Fe_3O_4）はフェリ磁性（キュリー温度 T_C = 858 K）や高い電気伝導率を示すことにより、スピントロニクスなどの工業的な分野への応用が期待されている。本研究室の先行研究では、Fe_3O_4 中に In をドープした際に T_C 以上において In の熱活性によるサイト移動が観測され、巨大磁気抵抗効果で見られるような磁気転移に伴って電荷輸送が生じる可能性を示唆する興味深い結果が得られた[1,2]。そこで In と同族元素でよりイオン半径が小さい Ga イオンを Fe_3O_4 にドープすれば In よりも高い可動性が期待され、熱活性による不純物 Ga の動的挙動をより顕著に観測できると考えられる。本研究では Ga の動的挙動の有無ならびに、その運動と磁気転移との関連性を明らかにすることを目的とし、(^{111}In→) ^{111}Cd をプローブ核として用いた摂動角相関(PAC)測定を行い、核スピン緩和を通して Ga イオンの動的挙動を観察した。

【実験】

Ga_2O_3 (Wako, 99.99%)を、原子数比で Fe : Ga = 99.5 : 0.5 となるように粉末の Fe_3O_4 (Aldrich, 99.99%)と混合し、錠剤成型後、酸素の排気を徹底するために Ar ガス置換をしながら石英管に真空封入し、1073 K で 3 時間焼成した。その後、試料に ^{111}In 塩酸溶液を滴下し、同様に真空中 1073 K で焼成し、得られた試料に対して室温から 1073 K までの温度範囲で PAC 測定を行った。

【結果と考察】

Fig.1 には各測定温度で測定した 0.5 at.% Ga-doped Fe_3O_4 の PAC スペクトルを示す。これらのスペクトルに対して、T_C 以下の温度ではプローブ核に内部磁場が作用した静的摂動を仮定した解析を行った。また T_C 以上の温度では、核スピン緩和が観測されたため、指数関数的に減衰する動的摂動成分に加えて、電場勾配による静的摂動成分を仮定して解析を行った。

その結果、(^{111}In→)^{111}Cd プローブのみをドープした先行研究[1]では観測されていない、指数関数的な緩和が本スペクトル中に現れた。これは Ga の動的挙動による影響を反映しているものと考えられる。本発表では、それぞれの超微細相互作用パラメータと不純物 Ga の関係について考察する予定である。

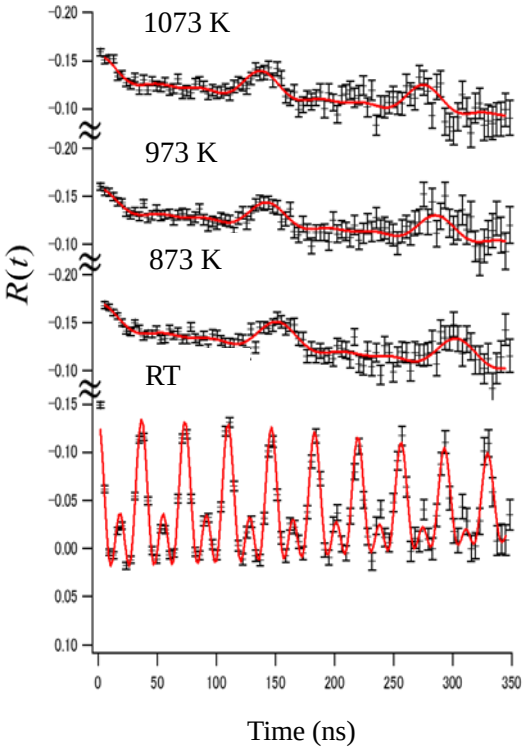

Fig.1 各測定温度における 0.5 at. % Ga-doped Fe_3O_4 中 (^{111}In→)^{111}Cd の PAC スペクトル

[1] W. Sato, T. Ida, S. Komatsuda, T. Fujisawa, S. Takenaka, and Y. Ohkubo, *J. Appl. Phys.* **120**, 145104 (2016)

[2] 藤沢照功, 金沢大学自然科学研究科修士論文 (2016)

Nuclear spin relaxation of (^{111}In→)^{111}Cd in Ga-doped Fe_3O_4

SUGIMOTO, T., TAKENAKA, S., FUJISAWA, T., SATO, W.

3B04 混合原子価三核鉄錯体における電子ホッピング速度を決める因子のメスバウアー分光法による検討

（大同大[3]、東レリサーチセンター[2]、東邦大[3]）○酒井陽一[1]、中本忠宏[2]、小木曽 了[1]、高山 努[1]、川﨑武志[3]、北澤孝史[3]、高橋 正[3]

【緒言】混合原子価三核鉄(Fe^{3+},Fe^{3+},Fe^{2+})錯体の原子価揺動を ^{57}Fe メスバウアー分光法などにより研究してきた[1~4]。$Fe_3O(C_6F_5COO)_6(C_5H_5N)_3$ 粉末を有機化合物 S の蒸気にさらすと、種々の S を結晶溶媒分子として取り込ませた結晶溶媒和物 $Fe_3O(C_6F_5COO)_6(C_5H_5N)_3{\cdot}S$ を調製できることを、これまでに見出している[3]。今回は、何種類かの $Fe_3O(C_6F_5COO)_6(C_5H_5N)_3{\cdot}S$ のメスバウアーデータを、電子ホッピングモデルを当てはめて解析した。電子ホッピング速度が S の化学的性質と、どう関連するかについて検討した。

【方法】　これまでに報告した $Fe_3O(C_6F_5COO)_6(C_5H_5N)_3{\cdot}S$（S は、ジクロロメタン、ベンゼン、トルエン、ピリジンなど）のメスバウアーデータを用いた。測定されたメスバウアー線形を、市販のソフトウエア MossWinn 4 Pre.のフィットモデル#9（electron hopping relaxation）を用いて解析した。これは、Nowik と Wickman[5]の提唱による緩和モデルに基づいている。解析によって、三核鉄の間で起こる電子ホッピングの速度を求めた。

【結果と考察】　種々の温度で測定された $Fe_3O(C_6F_5COO)_6(C_5H_5N)_3{\cdot}S$ のメスバウアースペクトルの解析によって得られた電子ホッピング速度を、温度に対してプロットしたのが図 1 である。解析においては、Fe^{3+}/Fe^{2+}の強度比は 2:1 に、また、メスバウアー吸収の線幅は 0.26mm/s に固定した。

図 1 から、S がベンゼンであるとき電子ホッピン速度が非常に大きくなることがわかる。$Fe_3O(C_6F_5COO)_6(C_5H_5N)_3{\cdot}S$ 結晶の X 線回折測定から、S 分子は $Fe_3O(C_6F_5COO)_6(C_5H_5N)_3$ がつくる分子間の空隙チャンネルに取り込まれることが、これまでの研究でわかっている。三核錯体とベンゼンとのホストーゲスト相互作用、あるいはゲストであるベンゼンのチャンネル内での分子回転が、三核鉄における電子ポッピクングを加速すると考えられる。

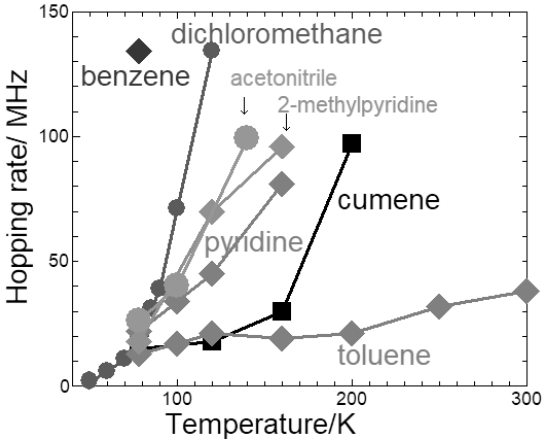

図 1　電子ホッピング速度の温度依存性
図中の有機化合物名は $Fe_3O(C_6F_5COO)_6(C_5H_5N)_3{\cdot}S$ の S を表す。

1) Y. Sakai et al., ***Hyperfine Interactions***, Vol.*205*, **2012**, 1.
2) R. Ogiso et al., ***Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences,*** Vol.13, **2013**, N1.
3) S. Onaka et al., ***Dalton Transactions***, Vol.43,**2014**, 6711.
4) Y. Sakai et al., ***Bulletin of the Chemical Society of Japan*** ,Vol.90 ,**2017**, 237
5) L. Nowik and H. H. Wickman, ***Physical Review Letters*** Vol.17. **1966**, 949

Mössbauer Spectroscopic Study on the Chemical Factors Controlling the Electron Hopping Rate in Mixed-valence Trinuclear Iron Complexes
SAKAI, Y., NAKAMOTO, T., OGISO, R., TAKAYAMA, T., KAWASAKI, T., KITAZAWA, T., TAKAHASHI, M..

3B05 Nb ドープ $SrTiO_3$ ペロブスカイト酸化物の ^{57}Fe メスバウアースペクトルの解析

(1 首都大学東京・理, 2 明治大学・理工) ○野村貴美 [1,2], 久冨木志郎 [1], 山川修平 [2]、笠利実希 [2]、水沼丈也 [2], 小池裕也 [2]

【緒言】ペロブスカイト酸化物は、半導体特性、強磁性，強誘電性，超伝導など多様な物性の制御が元素置換により可能になるために次世代の機能デバイスの候補材料になっている。ペロブスカイト酸化物 $SrTiO_3$(STO)は、バンドギャプ 3.2eV、比誘電率 300 と大きい物質で、Nb^{5+} をドープすると半導体特性が向上することが知られている。これに磁性 Fe イオンをドープすることにより、室温希薄磁性半導体および可視領域における光触媒機能の向上が期待される。数%の Fe と Nb をドープした STO を錯体合成・熱分解により作製し、今回、これらの磁気特性を明らかにする目的で、そのナノ構造の状態を ^{57}Fe 核プローブから解析した結果を報告する。

【実験】 $SrCO_3$、$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ 、$^{57}FeCl_3$ のクエン酸溶液およびエチレングリコールを所定の割合で調合し、撹拌・加熱してゲル化した後 500°C で 2 時間酸化分解した。その後、試料を粉砕し、1000°C で 4 時間焼成した。合成した試料は X 線回折装置 (Rigaku RINT-2000:XRD)、試料振動型磁力計（理研電子製:VSM)、^{57}Fe のメスバウアー分光により解析を行った。

【結果】 熱分解した試料は均一な $Sr(Ti_{0.95-x}Fe_xNb_{0.05})O_3$ ペロブスカイト酸化物になることを XRD から確かめた。VSM による磁気特性では、濃度が高いと常磁性を示し、濃度が低いと強磁性ヒステリシスが認められた。また XRD の Williamson-Hall プロットから、結晶の歪みが大きいと強磁性ヒステリシスが認められる傾向を示した。Mössbauer スペクトルを図 1 に示した。Fe の濃度が 4%のときの VSM では磁気ヒステリシスは認められず、その Mössbauer スペクトルは 2 組の常磁性ダブレットとして解析した。その他の Mössbauer スペクトルは常磁性ダブレットの他に Blume-Tjon による磁気緩和スペクトルとして解析した。低温 7K のメスバウアースペクトルには、温度依存によるアイソマーシフトの増加(2 次ドップラーシフト)以外に変化が認められなかった。ドープした Fe 濃度が希薄になるほどブロードな磁気緩和スペクトルが強く現れ、析出による鉄クラスターによる磁性ではないことを示している。このように希薄磁性は、従来の強磁性とは異なる特徴を示している。

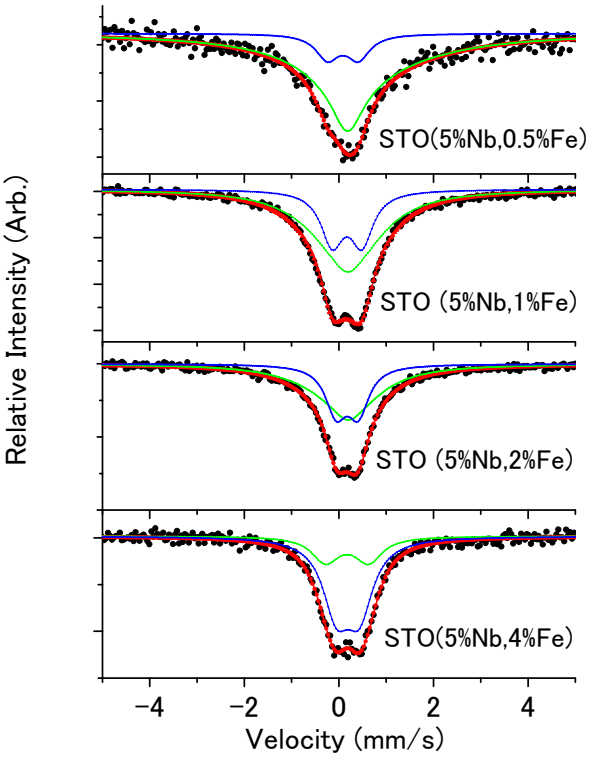

Fig. 1 Mössbauer spectra of $Sr(Ti_{0.95-x}Fe_xNb_{0.05})O_3$ (x=0.005, 0.01, 0.02, and 0.04)

^{57}Fe Mössbauer Analysis of Nb doped $SrTiO_3$ Perovskite Oxides

NOMURA, K.[1,2], KUBUKI, S.[1], YAMAKAWA, S.[2], KASARI, M.[2], IZUNUMA, T[2], KOIKE, Y.[2]
([1] Tokyo Metropolitan University, and [2] Meiji University)

3B06 水素化アルミニウムリチウム固体に注入された ^{57}Mn 核のインビーム・メスバウアースペクトル

([1] 東理大院理, [2] 電通大, [3]ICU, [4] 阪大理, [5] 金沢大理, [6] 北陸大, [7] 理研, [8] 放医研)

○佐藤 祐貴子[1], 山田 康洋[1], 小林 義男[2・7], 久保 謙哉[3], 三原 基嗣[4], 佐藤 渉[5], 宮﨑 淳[6], 長友 傑[7], 安藤 貴俊[2], 高濱 矩子[2], 染 佳梨子[2], 佐藤 方実[2], 佐藤 眞二[8], 北川 敦志[8]

【緒言】 ^{57}Mn インビーム・メスバウアー分光法は ^{57}Mn 核の核壊変で生じた ^{57}Fe 原子の第一励起準位から放出されるガンマ線をオンラインで計測する手法であり、固体中の希薄なプローブ核の電子状態や反応生成物についての知見を得ることができる。近年、高圧下で水素化鉄 FeH_2 が見出されるなど、鉄と水素の反応が着目されている。我々はこれまで水素化リチウム LiH に ^{57}Mn を打ち込み、Li 置換位置の Fe が 6 配位の水素化物を作ることを報告した[1]。一方、水素化リチウムアルミニウム($LiAlH_4$)は還元剤として広く用いられており、Li^+と AlH_4^- から構成されるイオン結晶[2]であるため、4 配位の水素化物の生成が期待される。本研究では $LiAlH_4$ に ^{57}Mn 核を注入して、核壊変で生じた Fe 原子のメスバウアースペクトルを観測し、Fe 原子の振る舞いを考察したので報告する。

【実験】 実験は、放医研重イオン加速器施設 HIMAC で行った。^{57}Mn ビームは、一次ビーム ^{58}Fe と生成標的 Be 金属との核破砕反応により得た。^{57}Mn を最適化後、適当な厚さの金属板を通過させて減速し、^{57}Mn の注入エネルギーを核子あたり 20~30 MeV とした。試料は $LiAlH_4$ 粉末を圧縮成型したものを用い、温度を 17 K、35 K、70 K、135 K、200 K、300 K に保持してプローブ核を注入した。試料を取り囲むように配置したプラスチックシンチレータでβ線を検出して、メスバウアーγ線は並行平板電子なだれ型検出器 PPAC で計測し、β–γ反同時計数を行いスペクトルの S/N 比を向上させた。汎関数に B3LYP、Li, Al, H の基底関数に TZVP、Fe の基底関数に CP(PPP)を用いて密度汎関数法 DFT 計算(ORCA 3.0.3)を行った。

【結果及び考察】 $LiAlH_4$ に注入した ^{57}Mn のメスバウアースペクトル(17 K)には二組のダブレットがみられた(Fig. 1)。Fe^{3+}は Al^{3+}と化学的性質が似ているため、強度の大きい成分 **A**(δ = −0.22 mm/s, ΔE_Q = 0.65 mm/s)は Al 置換位置の Fe と考えらえる。このメスバウアーパラメーターは、Al 置換位置を仮定した Fe の DFT 計算の結果とよく一致した。また、強度の小さい成分 **B**(δ = −1.5 mm/s, ΔE_Q = 1.1 mm/s)は Li 置換位置あるいは格子欠陥による成分と考えられる。試料温度を上昇させると成分 **B** は減少し、Fe 原子は Al 置換位置に優先的に存在することが示された。メスバウアースペクトル強度の温度依存性からデバイ温度を見積もったところ 170 K となり、$LiAlH_4$ のデバイ温度の文献値(約 800 K)[3]よりも小さく、^{57}Fe 原子が格子中に弱く結合していることが示された。

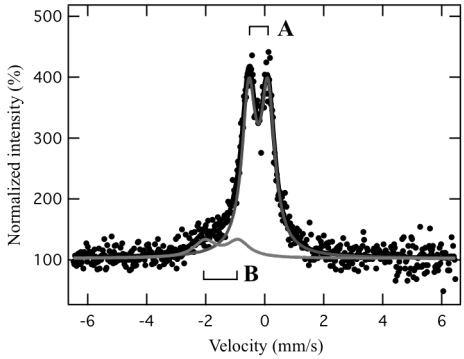

Fig. 1. Mössbauer emission spectra of ^{57}Fe(←^{57}Mn) in $LiAlH_4$ measured at 17 K.

[1] T. Nagatomo, et al., Hyp. Int., 205, (2012), 125-128.

[2] J.S.Pizey, "Lithium Aluminium Hydride", Horwood-Wiley (1977)

[3] B.Bonnetot, et al., J. Chem. Thermodynamics, 11, (1979), 1197-1202

In-beam Mössbauer spectroscopy of ^{57}Mn implanted into $LiAlH_4$

SATO, Y., YAMADA, Y., KOBAYASHI, Y., KUBO, K., MIHARA, M., SATO, W., MIYAZAKI, J., NAGATOMO, T., ANDO, T., TAKAHAMA, N., SOME, K., SATO, M., SATO, S., KITAGAWA, A.

3B07 緑泥石中の鉄の化学状態に関するメスバウアー分光研究

(1 金沢大院自然, 2 福岡大理, 3 金沢大理工)○濱坂　佳武 1, 川田　知 2, 佐藤　渉 1,3

【序論】粘土鉱物は、金属イオンとケイ酸が連結してできたシートが積層した構造をもつ。このシートの間隙には水分子や金属イオン、有機化合物が取り込まれることが知られており、これを応用して湿度調整材やイオン交換性材料、触媒などの機能性材料として利用されている[1]。本研究において研究対象としている緑泥石は、地殻中に比較的豊富に存在している粘土鉱物であり、その化学式は一般的に$(Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_8(OH)_{10}$と表される。格子中の Mg と Al の位置に Fe^{2+}や Fe^{3+}が置換することが知られているが、その化学状態についての報告例は少ない。Fe は Mg や Al と異なり、緑泥石が生成されたときの環境によって価数が変わりうるため、その化学状態を調べることは、地球化学的視点からも重要である。そこで本研究では緑泥石中の Fe の化学状態の解明のため、^{57}Fe メスバウアー分光法により Fe の超微細場の情報を取得した。

【実験】異なる Fe^{2+}/Fe^{3+}比をもつ 2 種類の緑泥石標準試料(a：滋賀県産、b：長崎県産)について ^{57}Fe メスバウアー分光測定を行い、スペクトルの温度依存性を 6 K ~ 室温の間で調べた。線源は ^{57}Co/Rh を使用し、横軸の較正には αFe の室温スペクトルを使用した。また、試料中に含まれる鉱物の同定を行うために粉末 X 線回折(XRD)測定を行い、超常磁性の確認のために粒度分布測定を行った。

【結果】XRD 測定では、緑泥石の他に Fe を含まないケイ酸塩由来のピークのみが確認された。従って得られたメスバウアースペクトルには緑泥石中に含まれる鉄の化学状態のみが反映されていると考えられる。Fig.1 は(a)滋賀県産緑泥石、(b)長崎県産緑泥石の室温、6 K におけるメスバウアースペクトルである。スペクトルについてそれぞれダブレット 2 成分によるフィッティングを試みた。緑泥石(a)については、240 K 以下で磁気分裂成分の存在が確認されたが、緑泥石(b)では観測されなかったため、産地によって成分が異なっていることが判明した。本発表では、結果を両試料の粒度分布を踏まえて議論する。

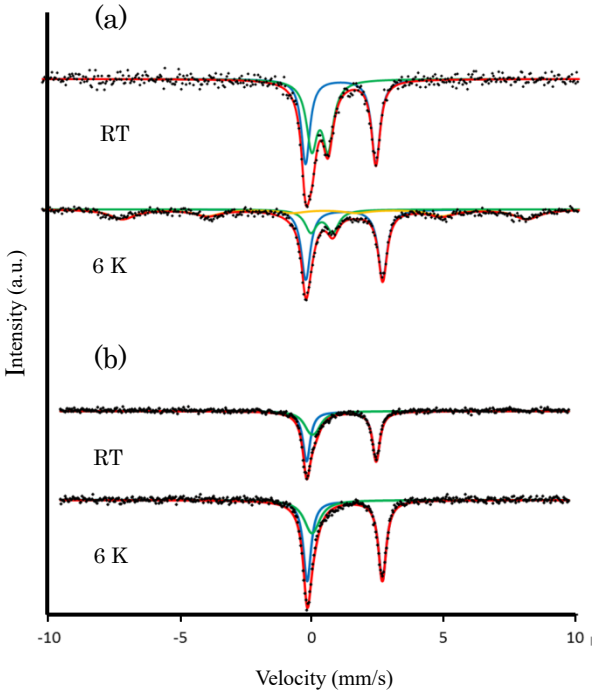

Fig.1 各測定温度における(a)滋賀県産緑泥石 (b)長崎県産緑泥石の ^{57}Fe メスバウアースペクトル

[1] 佐藤努, 粘土科学 **41**, 26-33 (2001)

Mössbauer Spectroscopic Study on the Chemical States of Iron in Chlorite
HAMASAKA, Y., KAWATA, S., SATO, W.