

氏名・（本籍）	きし 岸	もと 本	もく 睦	よし 義
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理第	631	号	
学位授与年月日	昭和55年2月27日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
最終学歴	昭和34年3月	静岡大学文理学部卒業		
学位論文題目	電磁的同位体分離法の化学分析およびイオン注入への 応用に関する研究			
論文審査委員	(主査)			
	教授	塩川孝信	教授	武居文彦
			教授	鈴木信男
			助教授	吉原賢二

論 文 目 次

- 第1章 序 論
- 第2章 電磁的同位体分離器の特性および同位体分離法に関する研究
- 第3章 アトラス CH 4 型質量分析計による鉄同位体比の測定
- 第4章 同位体分離器による塩化インジウムおよび塩化スズ断片イオンの生成と分離の研究
- 第5章 ^{115}In 加速イオンを用いるイオン注入法によるインジウム・フタロシアニンの生成の研究
- 第6章 フタロシアニン錯体の質量分析とその含水塩の証明に関する研究
- 第7章 同位体分離器によるイオン注入に伴なう固体表面発光に関する研究：可視部スペクトル
を中心として
- 第8章 総 括

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

同位体を完全に分離することは電磁的方法によらなければ非常に困難である。天然に存在する非放射性的同位体は、この電磁的方法によって最初に発見されたものである。

電磁的同位体分離法は質量分析計によって代表される計測的利用と同位体分離器として利用されるイオン・ビームの製造という二つの流れがある。イオン源から安定した強いイオン電流を得ることは両者に共通して最も重要な研究課題となるものである。また同位体分離器の応用的研究は最近は多くの分野にかかわるものとして注目されているが、まだ十分にその研究方法あるいは手段などが開発されたものであるとはいえない。

本研究は同位体分離器の化学的応用として天然安定同位体の分離濃縮およびイオン注入法によって放射性核種で標識された錯体の合成について検討をおこなうこととした。また、その結果をより深く理解するために電磁的同位体分離法によってイオンの断片化の様相を明らかにし、さらにイオン注入にともなう発光現象などを調べたものである。

第 2 章 電磁的同位体分離器の特性および同位体分離法に関する研究

まず同位体分離器の概略について述べた。次に装置の作動特性をアルゴン・ガスを用いて調べ、その結果にもとづいてマグネシウムおよび鉄の同位体を分離濃縮した。

同位体分離器の主要部分は真空槽内に設置されたイオン源、イオン加速系および捕集器および偏向電磁石とから構成される。

装置の作動条件はアルゴンのガス流量、カソード・フィラメント電流、アーク電圧、イオン源電磁石励磁電流、イオン加速電圧、第二電極電圧および炉温度などのイオン源条件を変化させたときのイオン量の変化を調べて検討した。

鉄の同位体分離にさいしては塩化第一鉄の蒸気中にアルゴン・ガスを添加することによって金属鉄イオンの組成が増大することがわかった。

これら一連の研究によって同位体濃縮における問題点およびイオン・ビーム製造装置としての可能性などが明らかになった。

第 3 章 アトラス CH₄ 型質量分析計による鉄同位体比の測定

第 2 章で分離した濃縮鉄同位体中の同位体組成を精度よく分析する方法について研究をおこなった。測定はアトラス CH₄ 型質量分析計を使用し、ダブル・フィラメントを用いる表面電離法でおこなった。

検討の結果、試料フィラメントには鉄に対して担体元素としてトリウムを鉄の $\frac{1}{4}$ モルの割合

で加えた混合酸化物を塗布することによって十分に強い安定したFe⁺イオンを得ることができた。担体元素としてこの他にストロンチウム、ランタンおよびウランについても検討をおこなったがトリウムが最も優れていた。1回に使用する鉄の量は100μgで十分であることがわかった。

以上の検討によってイオン化ケースなどの相違による測定値の変化あるいは同位体分別効果はみられないことがわかった。また測定精度として0.3～0.4%が得られ、満足すべき結果となった。

第4章 同位体分離器による塩化インジウムおよび塩化スズ断片イオンの生成と分離の研究

この章では第5章および第7章で使用する塩化インジウム断片イオンをターゲット上に適切に照射できる条件およびシリコンに金属スズ・イオンを注入する条件等について検討をおこなった。あわせて塩化物断片イオン・ビーム中のイオンの組成を測定した結果と質量分析計の結果とを比較して、同位体分離器のイオン源のアーキ・プラズマ中における塩化物イオンの断片化の過程についても考察をおこなった。

本研究の結果およびこれ迄に分離した同位体の分離条件などを総合することによってイオン源から目的とするイオンを得るための一般的基準をみいだすことができた。またアーキ・プラズマ中における塩化物の断片化については、まず親イオンから塩素原子が脱離し、次に塩素分子が脱離する過程を考えることによって測定結果が合理的に説明できた。

第5章 ¹¹¹In 加速イオンを用いるイオン注入法によるインジウム・フタロシアニンの生成の研究

イオン・ビームの化学的利用として、放射性インジウム (¹¹¹In) を使用してイオン注入法によるインジウム・フタロシアニンの合成を試みた。

この錯体のフタロシアニン骨格は平面構造をもち、その中心に各種の金属を配位してイオン性結合から共有性結合まで多様な錯体をつくり、化学的に興味ある物質である。特にインジウム・フタロシアニンは従来放射性カドミウム・フタロシアニンからの壊変生成物としてリガンド欠乏種の存在が推定されているが、その証明のためにはイオン注入法は一つの有力な手段である。また放射性インジウム ¹¹¹In は半減期が2.8日と適当な長さをもちイオン注入核種としても適しているものである。

放射性インジウムおよび同塩化インジウムの各イオンを注入したところ、いずれの場合にもインジウム・フタロシアニンが合成されることがわかった。

In⁺イオン注入時の反応は下式のように推定できる。



ここでMはH₂あるいはCuであり、Pcはフタロシアニン骨格を表わす。この結果はさらに第6章で裏付けられた。

塩化インジウム・イオンを注入した場合も、この分子イオンは最初の衝突で、原子にまで分解するとして(1)の過程が主要な部分をしめると考えるのが適当である。これは第7章で裏付けることができた。

第6章 フタロシアニン錯体の質量分析とその含水塩の証明に関する研究

フタロシアニン錯体が電子衝撃に対してどのような挙動を示すかを調べることは、イオン注入時の反応と関連して興味がある。第6章では無金属、銅およびインジウム・フタロシアニン錯体に電子を衝撃したときの断片化の過程について研究をおこなった。とくに無金属フタロシアニンについては炉温度との関連で詳しく調べた。

無金属フタロシアニンは最初フタロニトリルが脱離したイオンが多量出現し、炉温度上昇とともに、これからONが脱離したイオンあるいは半分に解裂した分子イオンあるいは2価イオンが出現することがわかった。銅フタロシアニンは電子衝撃に対しても非常に安定なことがわかった。塩化インジウムの場合は(InPc)⁺イオンのスペクトルが十分な強さで観測され、(1)式の推測が成立することを支持する結果となった。

また親イオンとして塩化インジウム・フタロシアニンの従来文献にない一水塩が検出され、これは真空下で熱に対しても電子衝撃に対しても十分に安定に存在することが明らかになった。この存在は元素分析および赤外吸収曲線を測定することによっても証明された。

第7章 同位体分離器によるイオン注入に伴う固体表面発光に関する研究

無金属フタロシアニン、黒鉛、アルミニウム、銅および表面酸化した鉄をターゲットにして塩化インジウムからの断片イオンを衝撃させて、そのとき発光する光を主として可視光の領域において調べた。

観測される発光スペクトル中には、衝撃した塩化物の断片イオンからはインジウムの原子線およびターゲットからはターゲット原子およびそのイオンの線が出現することが明らかになった。この事実は第5章の結果を裏付けるものである。

ターゲットにCl⁺、In⁺、InCl⁺およびInCl₂⁺の各イオンを衝撃したいずれの場合にも発光スペクトルはよく似た分布を示し、入射イオンの化学的状態にはほとんど無関係であることがわかった。さらに発光スペクトル中には各ターゲットに共通した波長領域においてベース・ラインの顕著な上昇がみられた。これはアーク発光やスパーク発光のさいにはみられない現象である。無金属フタロシアニンからの発光スペクトルは黒鉛からのものとよく似た分布を示すが、インジウムのスペクトル強度に比べてCHバンド・スペクトルの強度が相対的に低い傾向を示した。

この研究によって、イオン衝撃中の表面変化を連続的に観測できるなど多くの応用的用途の可能性が明らかになった。

第 8 章 総 括

1. 同位体分離器を使用して濃縮同位体を実際に製造した。またイオン・ビーム製造装置としての機能を明らかにした。
2. 質量分析計を使用して鉄の同位体組成を精度よく測定する方法を確立した。
3. 同位体分離器を使用して塩化インジウムの断片イオンを適切にターゲット上に照射できる条件について検討をおこなった。
4. 上の条件を使用して、イオン注入法によって放射性インジウムで標識したインジウム・フタロシアニンの合成をおこなった。
5. 質量分析計を使用してインジウム・フタロシアニンの電子衝撃をおこなった。質量スペクトルには $(\text{InPc})^+$ の存在を示すピークがみとめられた。
6. 同位体分離器を使用して無金属フタロシアニンに塩化インジウムの分子イオンを衝撃したときの発光を調べ、塩化インジウム分子イオン注入のときの反応機構を推定した。

本研究によって同位体分離器を使用するイオン注入による合成の過程について多くの知見が得られた。また電磁的同位体分離法による化学的研究の種種の問題点を明らかにすることができた。

論文審査の結果の要旨

岸本睦義提出の論文は先ず装置の作動条件としてアルゴンのガス流量，カソード・フィラメント電流，アーク電圧，イオン源電磁石励起電流，イオン加速電圧，第二電極電圧および炉温度などのイオン源条件を変化させたときのイオン量の変化を詳細に検討して同位体濃縮における問題点およびイオン・ビーム製造装置としての可能性などを明らかにした。

これに基づいて濃縮鉄同位体中の同位体組成を精度よく（0.3～0.4%）分析することを可能にした。ついでこの同位体分離器による塩化インジウムおよび塩化スズ断片イオン生成の過程を研究し，親イオンから先ず塩素原子が脱離し次に塩素イオンが脱離する過程を明らかにした。

この装置をイオン・ビーム製造装置として利用し，放射性インジウム（¹¹³In）のイオン注入法により，インジウム・フタロシアニン新化合物の合成を試みておる。特にインジウム・フタロシアニンは従来放射性カドミウム・フタロシアニンからの壊変生成物としてリガンド欠乏の化学種の存在が推定されているので，その証明のため，このイオン注入法を用い検討した。これにより各種のインジウム・フタロシアニン化合物を合成し，従来推定に止まっていたリガンド欠乏種の存在を証明した。同時に質量分析によりインジウム・フタロシアニンについて従来全く文献にならぬ一水塩の存在を明らかにした。これは電子衝撃に対しても十分安定で真空・熱に対しても安定であることを見出した。この事実は元素分析，および赤外吸収曲線の結果からも裏付けられた。

更にイオン注入に伴う固体表面の発光について研究を進展させ，入射イオンの化学状態にはこのスペクトルは無関係で表面変化により大きく左右されることを明らかにし，今後表面変化を連続的に観測するための応用などへ明るい見通しを示している。以上岸本睦義提出の論文はこの分野の研究の発展に寄与し，本人が自立して研究を行う十分な能力ありと認め，本論文を理学博士の論文として合格と認める。