

# タンデトロン加速器質量分析計による $^{14}\text{C}$ 年代測定

名古屋大学・年代測定資料研究センター 中村俊夫

〒464-01 名古屋市千種区不老町

Tel:052-789-2578

Fax:052-789-3095

E-mail:g44466a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp

## 1. はじめに

タンデトロン加速器質量分析計は、学内共同利用機器として1981-1982年に渡って名古屋大学アイソトープ総合センターに設置された[1]。1976-1977年に米国およびカナダの共同研究で、重イオン加速器を用いた天然レベルの極微量核種あるいは長寿命放射性核種の新しい定量法が開発されたが、この分析計はその原理に基づいて米国のGeneral Ionex社で作製された世界の第2号機である[1]。

従来、天然の長寿命放射性核種は、これらの核種が放射壊変する際に放出される放射線( $\alpha$ 線,  $\beta$ 線,  $\gamma$ 線)を、宇宙線の遮蔽や電気雑音の低減によりできるだけバックグラウンド計数を低くした低レベル放射能測定システムを用いて計数する事により、定量が行なわれてきた。長寿命放射性核種は、名称どおり半減期が長く、従って放射壊変の頻度が低い。タンデトロン分析計の主要な測定対象である放射性炭素( $^{14}\text{C}$ )は、半減期が5730年と、長寿命核種としては寿命の短い部類に属する。

天然の $^{14}\text{C}$ は大気上層部で二次宇宙線である中性子と窒素との相互作用で造られる。 $^{14}\text{C}$ は、直ちにまず $^{14}\text{CO}$ に酸化され、次第に酸化されて $^{14}\text{CO}_2$ として、炭素安定同位体の二酸化炭素( $^{12}\text{CO}_2$ ,  $^{13}\text{CO}_2$ )と混合して大気中に存在し、さらに光合成などを介して有機化合物に合成されるなど、種々の化合物となって生物圏や水圏を循環する。大気中の $^{14}\text{C}$ 濃度はほぼ平衡状態にあるが、その濃度は炭素安定同位体 $^{12}\text{C}$ に対する比で表わすと $1.2 \times 10^{-12}$  ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比)と極めて低い。従って、1 mgの現代の炭素には $6 \times 10^7$ 個もの $^{14}\text{C}$ が含まれているが、計算上、これらの $^{14}\text{C}$ のうち1時間に放射壊変する個数は約0.8個にすぎない。そこで、放射線検出法では炭素試料の量や測定時間を増やして $^{14}\text{C}$ の計数を多くし、計数誤差を小さくする。加速器質量分析法のアイデアの素晴らしい点は、 $^{14}\text{C}$ の放射壊変を待つのではなく、この $6 \times 10^7$ 個(/1 mgC)もある $^{14}\text{C}$ を積極的に、直接計数しようとする事である。すなわち、重イオン源での負イオン形成における元素選別性、タンデム加速器の

表1 加速器質量分析法で測定対象となる主な天然放射性同位体とその応用

核種	半減期	生成機構	応用
$^3\text{H}$	12.26年	$^{14}\text{N}(n, t)^3\text{H}$ , N, Oの破砕反応	地下水の年齢と流動追跡, トレーサーとして医学利用
$^7\text{Be}$	53.3日	N, Oの破砕反応	成層圏-対流圏大気の混合
$^{10}\text{Be}$	$1.5 \times 10^6$ 年	N, Oの破砕反応	海洋堆積物や氷床の年代測定, 岩石表面照射年代測定, 宇宙線強度変動, 地球磁場強度変動, 太陽活動の変動, 火山帯のマグマの起源
$^{14}\text{C}$	5730年	$^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$	各種年代測定, 隕石の落下年代測定, トレーサーとして環境中の炭素循環の解析 や医学利用
$^{26}\text{Al}$	$7.1 \times 10^5$ 年	Fe, Arの破砕反応, Al, Siとの核反応	岩石表面照射年代測定, トレーサーとして医学利用
$^{32}\text{Si}$	101~172年	Arの破砕反応	地下水の年齢
$^{36}\text{Cl}$	$3.0 \times 10^5$ 年	$^{36}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ , $^{36}\text{Ar}(n, p)^{36}\text{Cl}$ , Arの破砕反応	隕石の落下年代, 地下水の年齢, 岩石表面照射年代測定, 太陽活動の変動, トレーサーとして大気循環の解析
$^{41}\text{Ca}$	$1.0 \times 10^5$ 年	$^{40}\text{Ca}(n, \gamma)^{41}\text{Ca}$	骨などの年代測定, トレーサーとして医学利用
$^{53}\text{Mn}$	$3.7 \times 10^5$ 年	Feとの核反応 ( $^{56}\text{Fe}(p, \alpha)^{53}\text{Mn}$ , etc)	年代測定, 宇宙線強度変動
$^{129}\text{I}$	$1.57 \times 10^7$ 年	$^{129}\text{Xe}(n, p)^{129}\text{I}$ , $^{238}\text{U}$ の自発核分裂	年代測定, 火山活動の歴史, 宇宙線強度変動, トレーサーとして地下水の流動追跡

分子イオン除去能力，重イオン検出器の核種識別能力などを組み合わせて， $^{14}\text{C}$ 核種自身を直接計数するのである。加速器質量分析法は，表1に示すように， $^{14}\text{C}$ に限らず，様々な核種の測定・応用研究に利用されている。

放射線計測による $^{14}\text{C}$ 測定法は，米国の W.F. Libbyにより1950年頃に開発されて以来，現在でも活発に利用され幾多の輝かしい成果を挙げている[2]。 $^{14}\text{C}$ 測定において，加速器質量分析法を放射線計測法と比較すると次の様な長所短所があげられる。

- 長所：①分析計に直接用いる炭素の量は0.1-1 mgと従来の1/1000以下ですむ。  
このためほとんど非破壊的な測定と考えるべく，測定対象となる試料の種類が拡大されるし，試料の調製も比較的簡単になる。
- ②測定時間は1試料あたり3-5時間と短い。
- ③ $^{14}\text{C}$ 検出のバックグラウンド計数が極めて少ないため，測定可能な年代の上限が大きい。
- 短所：④取り扱う試料の量が少ないため，現代の炭素による汚染がないように特に注意が必要である。
- ⑤装置が複雑で保守に手間がかかる。
- ⑥加速器質量分析計は大変高価である。

種々の研究へのタンデトロン分析計の利用においては，以上の様な加速器質量分析法の際だった特徴を活かすためにも，従来の放射線計測法では測定が困難であった試料を優先的に測定する事が合意されている。また， $^{14}\text{C}$ 年代測定法の原理的問題や試料調製法の検討などにも利用が期待されている[3-6]。

1990年6月には，タンデトロン加速器質量分析計施設と古川総合研究資料館が結びついて名古屋大学年代測定資料研究センターが発足した。文字どおり，タンデトロン分析計を用いて年代測定を行い，また測定資料の管理・保存・展示が行われる。

名古屋大学のタンデトロン分析計と同じ設計で製作された兄弟装置は，現在，米国，英国，仏国，カナダ，日本と全世界で5台が導入された。さらに，タンデトロン分析計が開発されて以来既に14年経過した現在では，諸性能・安定性・信頼性が古い分析計に比べて格段に向上した第2世代機が世界で2台（アメリカ・ウッズホール海洋研究所，オランダ・グローニンゲン大学）で稼働している。

本稿では，既に旧式ではあるが，名古屋大学に設置されているタンデトロン分析計を用いた $^{14}\text{C}$ 測定について，その原理を紹介する。

## 2. タンデトロン加速器質量分析計による $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比の測定

タンデトロン加速器質量分析計の原理図を図1に，全体図を図2に示す。タンデトロン分析計では，炭素試料中の $^{14}\text{C}$ の存在量と $^{13}\text{C}$ の存在量との比（ $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比）が次の様にして測定される。セシウムスパッタ負イオン源（図2のsample: HICO NEX 844）には，炭素含有物質から調製された固体状の炭素ターゲットが同時に28個まで取り付けられ，これらの試料について連続して $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比の測定を行なうこ

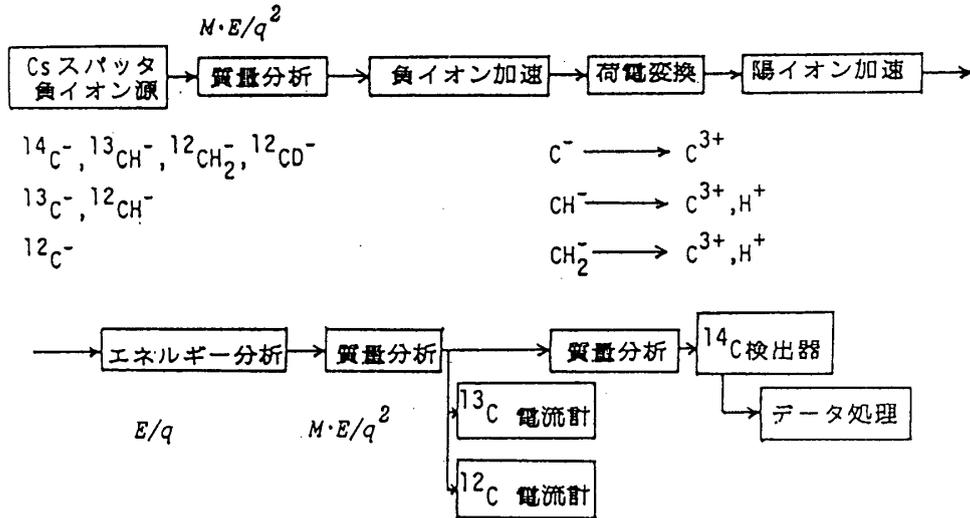


図1  $^{14}\text{C}$ 測定用タンデロン加速器質量分析計の構成

$E$ ,  $M$ ,  $q$ はそれぞれイオンの運動エネルギー、質量および電荷を表す。

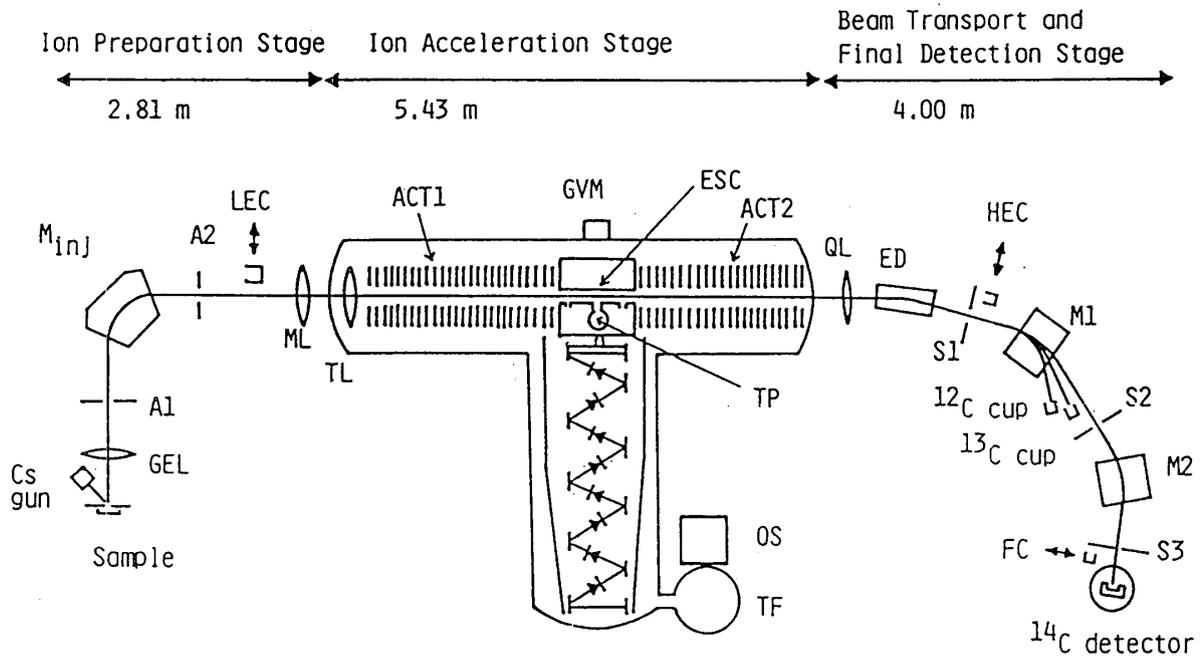


図2.  $^{14}\text{C}$ 測定用タンデロン加速器質量分析計の全体図

A1, A2, S1, S2, S3: ビームスリット, GEL, ML, TL, QL: 静電レンズ系,  
 LEC, HEC,  $^{12}\text{C}$  cup,  $^{13}\text{C}$  cup, FC: 電流計測用ファラディカップ,  
 Cs gun: セシウムスパッタ負イオン源,  $M_{inj}$ , M1, M2: 質量分析用電磁石,  
 ACT1, ACT2: 加速管, GVM: 発電型高電圧計, ESC: 荷電変換カナル,  
 TP: 荷電変換ガス(アルゴン)のトラップ用ターボ分子ポンプ,  
 OS: 高電圧発生用の高周波交流電源の発振器, TF: 高周波交流電源の  
 ステップアップトランス, ED: 静電型15度デフレクター。

とが可能である。炭素の負イオン ( $^{12}\text{C}^-$ ,  $^{13}\text{C}^-$ ,  $^{14}\text{C}^-$  など) は、ターゲットの表面を 37 keV の運動エネルギー (以後、簡単にエネルギーと略称する) を持つセシウム陽イオン (Cs gun) で照射する事により形成され (付録 1), 入射部電磁石 ( $M_{inj}$ ) により 90 度曲げられ加速器に導入される。この分析電磁石の磁場強度は質量数 14 にセットされ、 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比の測定中は一定に保たれる。すなわち、 $^{13}\text{C}$  の定量は、磁場の強度を変える代わりに、約 2 kV の電圧を一時的に付加して  $^{13}\text{C}^-$  イオンを加速し (付録 2), 電磁石の中央軌道を通り過ぎる事により行なわれる。 $^{14}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  の測定の切り替えは、この電圧の制御によって 1 秒以内に行なわれる。負イオンの電流は、必要に応じて、ビームラインに出し入れ可能なファラディカップ (LEC) を用いて測定される。現在のところ  $^{13}\text{C}$  の定量は行なわれていない。

加速器に導入された負イオンは、加速器初段部 (ACT1) で加速されたあと、荷電変換チャンネル (ESC) を通過する際にアルゴン (Ar) ガスとの衝突により核外電子の一部をはぎ取られて陽イオンに変換され (付録 3), 加速器後段部 (ACT2) でさらに加速される (付録 4)。

再加速された陽イオンは、静電型偏向電極 (ED) でエネルギーおよび電荷 ( $E/q$ ) の分析を受け (付録 5), S1 スリットにより +3 価のイオンのみが選別される。さらに、電磁石 (M1) で質量 ( $ME/q^2$ ) の分析を受け (付録 2),  $^{13}\text{C}^{3+}$  イオンは、電磁石の中央軌道より内側に片寄って設置された (同じエネルギーを持つとき、 $^{13}\text{C}^{3+}$  は  $^{14}\text{C}^{3+}$  より軽いので強く曲げられる) ファラディカップ ( $^{13}\text{C}$  cup) を用いて電流として計測される。一方、 $^{14}\text{C}^{3+}$  は分析電磁石の中央軌道を通って検出器に導入される (付録 6)。この際、 $^{14}\text{C}^{3+}$  イオンは、再度質量分析され (M2), マイラーの薄膜 (2.54  $\mu\text{m}$  厚) を通過する事により原子番号の 2 乗に比例してエネルギーを吸収される (付録 7)。その後、これらのイオンは、重イオン検出器 ( $^{14}\text{C}$  detector, シリコン表面障壁型検出器) を用いてエネルギーが測定され、イオンの原子番号が識別される事により、 $^{14}\text{C}^{3+}$  とバックグラウンドイオン (同重核である  $^{14}\text{N}^{3+}$ , あるいは  $^{13}\text{C}^{3+}$  や  $^{12}\text{C}^{3+}$  など) とに区別され、 $^{14}\text{C}^{3+}$  のみが計数される (付録 7)。

以上の説明でタンデム加速器質量分析計の構成を概観した。この分析計の設計に際しては次の点が特に配慮されている。

- (a) 負イオン源を用いることにより  $^{14}\text{C}$  の同重核種である  $^{14}\text{N}$  を除去する。
- (b) タンデム加速器を用いて、質量数 14 の分子である  $^{12}\text{CH}_2$ ,  $^{12}\text{CD}$ ,  $^{13}\text{CH}$  のイオン (セシウムイオン源では、これらの分子イオンは  $^{14}\text{C}^-$  に対し  $10^8$  倍も多く造られる) を除去する。
- (c) 重イオン検出器を用いて  $^{14}\text{C}^{3+}$  をバックグラウンドイオンから識別する。

タンデム型加速器を用いる事で、これらの工夫が従来の質量分析計に取り入れられたことによって始めて、環境中のごく低濃度の  $^{14}\text{C}$  (現代の炭素の  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比は約  $1.2 \times 10^{-12}$  である) が測定可能になったのである。これらの技術に関する詳細については文献 [7, 8] を参照されたい。

タンデム分析計では、ターゲット中の炭素に含まれる  $^{14}\text{C}$  の量は 1 秒あたりの計数率 (cps), また  $^{13}\text{C}$  の量は平均電流 (nA) として測定される。 $^{14}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  の測定が、分析計の状態がほぼ同じという条件で行なわれるように、 $^{14}\text{C}$  は 50 秒間、

$^{13}\text{C}$ は5秒間の測定時間で互いに切り替えられ、この交互測定が約15分間繰り返され、 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比(cps/nA)が求められる。試料の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比は、この比が既知の $^{14}\text{C}$ 年代測定用標準体を用いて相対値として測定される。すなわち、標準体と未知試料とについて、 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比が約15分間毎に交互に測定され、それらの比

$$R = (^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{sample}} / (^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{standard}} \quad (1)$$

が算出される。この場合についても、試料と標準体の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比が分析計の状態がほぼ同じ条件で測定されるように、両者の測定は短時間で互いに切り替えられた方がよい(実際には、約15分毎に切り替えられる)。ルーテインの測定では、1つの試料について約2~4時間かけて(1)式で定義されるRが5~8回繰り返して測定され、平均値 $\langle R \rangle$ および誤差が決定される(図3)。タンデトロン分析計では、 $^{14}\text{C}$ 測定用の標準体として、NBS-SRM-4990蔘酸、NBS-RM-49蔘酸、あるいは木曾ひのきの1840-1860年の年輪(化石燃料の燃焼による大気中の $^{14}\text{C}$ 濃度の希釈や原水爆実験起源の $^{14}\text{C}$ の影響がない[1])から調製された木炭などが用いられている。試料の $^{14}\text{C}$ 濃度は、"Modern standard"の $^{14}\text{C}$ 濃度(NBS-SRM-4990蔘酸の $^{14}\text{C}$ 濃度の0.95倍)に対する比で表わす事と国際的に約束されている。

### 3. $^{14}\text{C}$ 年代

一般に、閉鎖系にある放射性元素の初期濃度  $n_0$ 、現在の濃度  $n$  および半減期  $T_{1/2}$  が既知であれば、放射性元素の濃度が  $n_0$  から  $n$  へと減少するに要した時間  $T$  は

$$T = T_{1/2} \times [ \ln(n/n_0) / \ln 0.5 ] \quad (2)$$

で与えられる。 $^{14}\text{C}$ 年代測定では、上述のようにして測定された $^{14}\text{C}$ 濃度  $\langle R \rangle$  が式(2)の  $n/n_0$  に対応する事になる。

$^{14}\text{C}$ 年代値は、 $^{14}\text{C}$ 年代測定のための標準濃度(NBS-SRM-4990蔘酸の $^{14}\text{C}$ 濃度の0.95倍)が対応すると定められた年代であるA.D.1950年から、昔へ遡って数えた年数として、"y BP"を付けて表わされる。すなわち、試料の $^{14}\text{C}$ 濃度が"modern standard"の $^{14}\text{C}$ 濃度に等しいとき、試料の $^{14}\text{C}$ 年代は0 y BP(= A.D. 1950)となる。また、 $^{14}\text{C}$ の半減期として現在最も信頼されている値は  $5730 \pm 40$ 年であるが、 $^{14}\text{C}$ 年代値を算出するにあたっては、 $^{14}\text{C}$ 年代測定法の創始者であるW.F. Libbyが用いた半減期の値  $5568 \pm 30$ 年(あるいは5570年)を用いることが国際的な慣例となっている。タンデトロン分析計による $^{14}\text{C}$ 年代測定では半減期5570年を用いている。 $^{14}\text{C}$ 年代値の算出の詳細については、文献[6]を参照されたい。

### 4. 試料調製

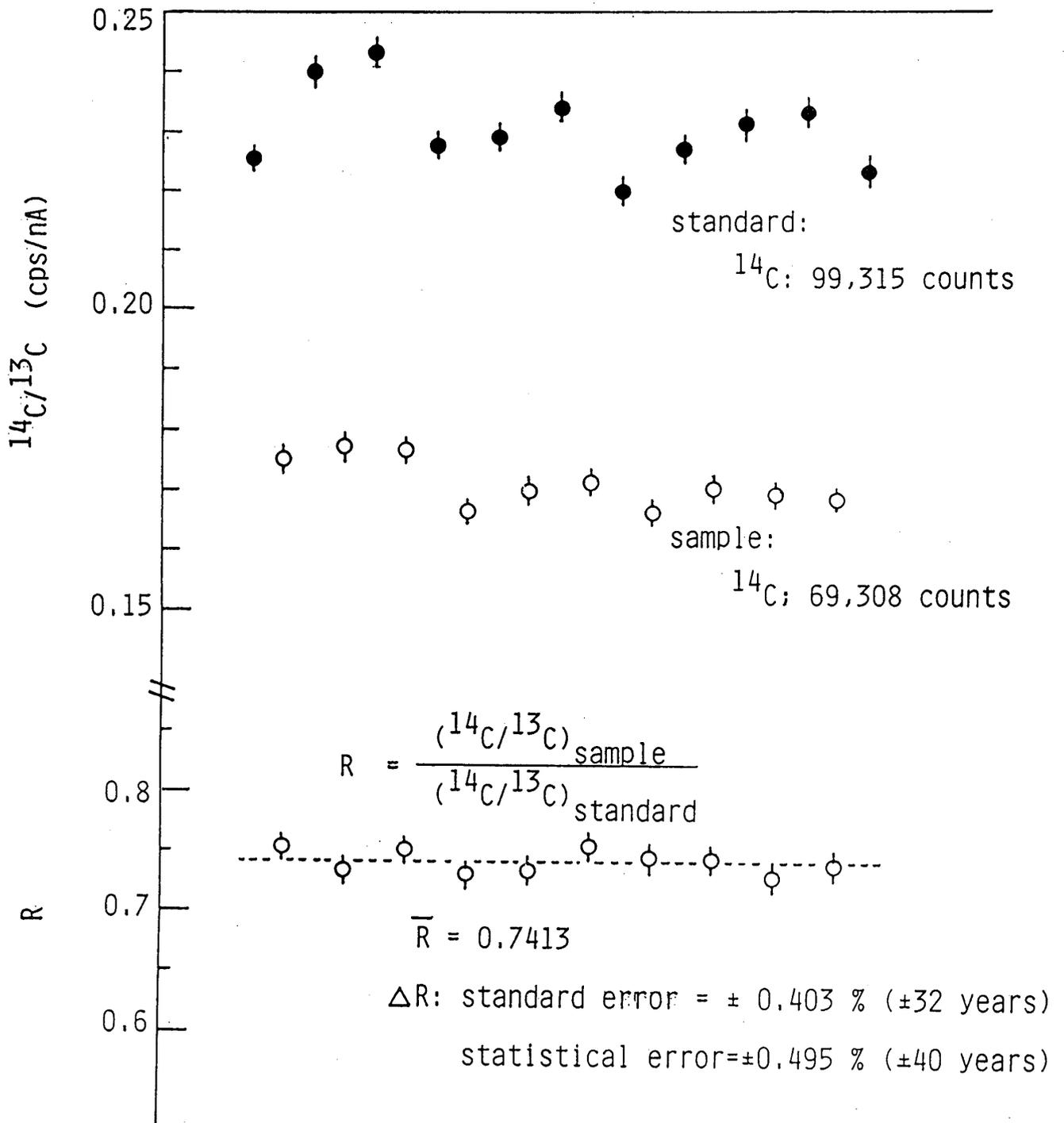


図 3. タンデトロン加速器質量分析法による  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比の測定例  
 未知試料および標準体から抽出した炭素 II についてグラファイト化処理  
 を施し、それらを約 12 時間かけて交互に測定して  $^{14}\text{C}$  計数を増やし、統  
 計誤差を  $\pm 0.5\%$  と極力小さくした。

$^{14}\text{C}$ 濃度あるいは $^{14}\text{C}$ 年代の測定者にとって、測定の対象とされる試料は、できるだけ採集されたままの状態で使用できる事が望ましい。しかし、試料中の組織に炭素が固定されたのち長年月に渡って自然環境下に置かれていた場合には、試料が本来持っていた炭素に新たに別の炭素が後から付加されたり、炭素の置換が行なわれたりしている可能性がある。従って、採集された試料のどの炭素成分が測定されるべきかは非常に重要な問題となる。また、実用上の見地からも、測定精度の向上や分析計の効率良い利用のためには、採集された試料から純粋な炭素が抽出される試料調製操作が不可欠である。加速器質量分析計を用いると極少量の炭素で年代測定が出来るため、通常は、1~20 mgの純粋な固体状炭素が調製される。さらに、分析計で用いられているイオン源に合わせて、炭素試料は固体状ターゲットに調製される。試料調製方法の概略を図4に示す。

現在、木片、木炭、炭化物、泥炭、土壌有機物、貝殻、サンゴ、有孔虫化石、骨化石中のコラーゲンなどの試料の処理が可能である。調製された固体状のアモルファス炭素は、150 meshの銀粉末とモル比ではほぼ1:1の割合で混合され、手動の圧縮装置を用いてペレット状(3 mm $\phi$  x 約2 mm厚)のC-Agターゲットに整形される。また、有機物の燃焼、貝殻の酸分解や加熱分解で得た二酸化炭素を、鉄粉を触媒にして水素還元して鉄粉表面にグラファイトを作成する方法も利用されている。試料調製法の詳細については文献[3, 7, 9]を参照されたい。

## 5. タンデトロン加速器質量分析計の性能

タンデトロン分析計を用いた $^{14}\text{C}$ 測定の経験によれば、現代の環境試料や年代が比較的新しい試料(数千年前まで)については、約1 mgの炭素から作成したグラファイト・ターゲットを用いて、約3時間の測定で、 $^{14}\text{C}$ 濃度を相対誤差にして約 $\pm 1\%$ ( $^{14}\text{C}$ 年代値の誤差にして $\pm 80$ 年)の精度で求める事が出来る[3]。一方、もっと古い試料では、 $^{14}\text{C}$ の総計数の減少に伴って統計精度が悪くなる。

$^{14}\text{C}$ 測定の再現性を調べるために、同一の試料(現代の炭素試料)を用いて、 $^{14}\text{C}$ 濃度の測定が独立に14回繰り返して行なわれた。その結果、 $^{14}\text{C}$ 濃度の平均値は予想値に良く一致した。また、 $^{14}\text{C}$ 濃度の測定値の再現性から、独立な1回の測定で得られる $^{14}\text{C}$ 濃度値の正確度(accuracy)は $\pm 1.34\%$ と推定された[7]。

加速器質量分析計の $^{14}\text{C}$ バックグラウンドは、天然の鉱物から切り出された、本来 $^{14}\text{C}$ を全く含まないはずのグラファイト(推定年代2億年)を用いて、約65000 y BPの年代値に相当することが示されている。従って、木片、木炭などの炭化物については5~6万年前までの年代測定が可能である。

## 6. 問題点と将来

タンデトロン分析計は学内共同利用機器として、研究・教育に利用されている。理学部、農学部、工学部、文学部、情報文化学部、人間情報学研究科、大気水圏科学研究所、アイソトープ総合センターなどの学内諸研究機関の研究者による研

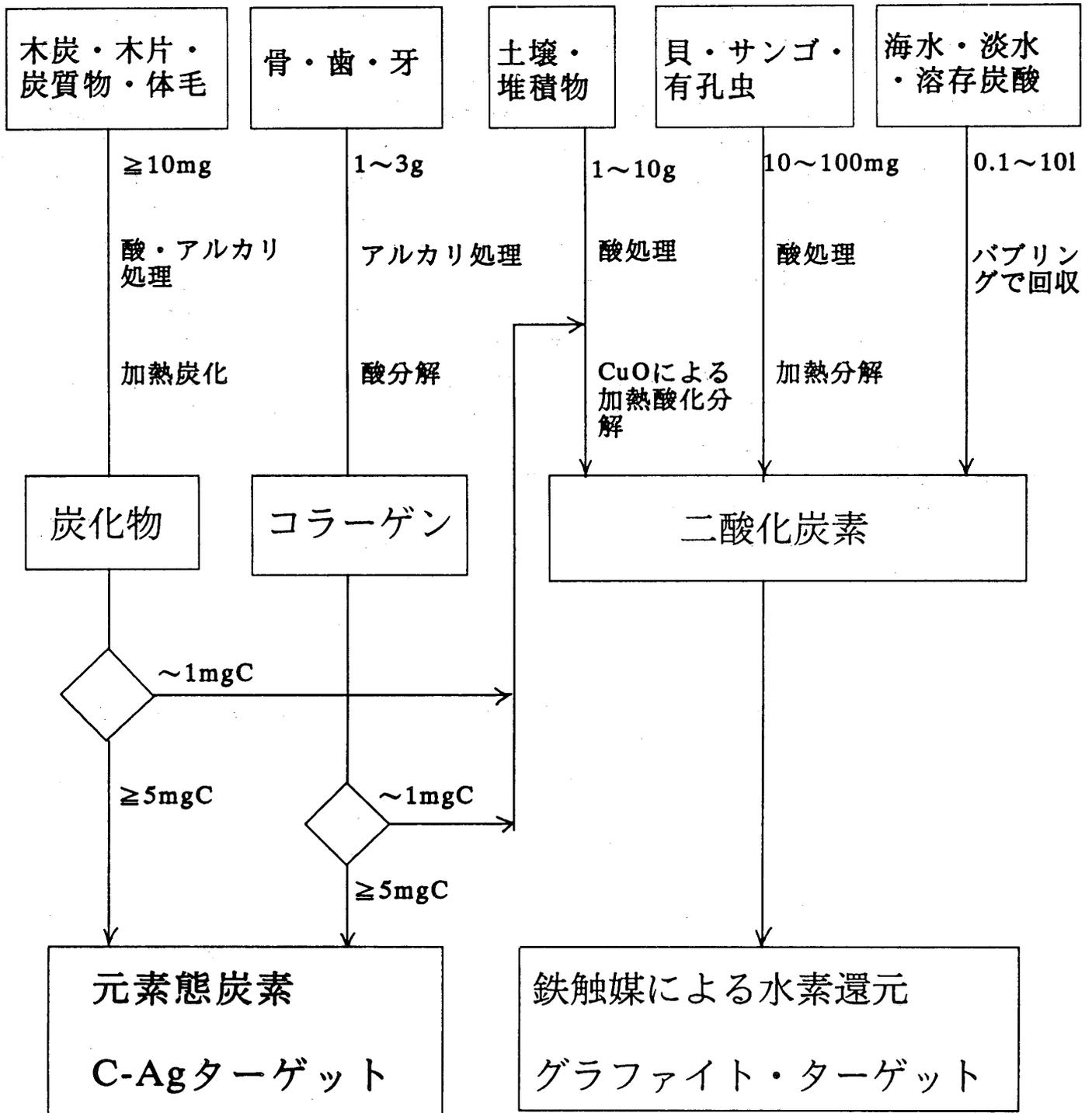


図4 試料調製の概略図

究利用や、(日本で共同利用に供されている唯一の加速器質量分析計であることから)学内研究者を介して他大学の研究者からの測定依頼など[1, 3-6]があり、年間600-700個の試料をこなしている。定期的な保守期間以外は極めて効率良く稼働している。

しかしながら、約8年間あまり共同利用が進められるに及んで、同分析計の性能のレベルアップがさらに要請されている。例えば、

- ①極微量(1 mg以下)の炭素試料による $^{14}\text{C}$ 測定、
- ② $^{14}\text{C}$ 測定の精度の向上、
- ③測定可能な年代の上限の拡大、
- ④一日当りの測定試料数の増加、
- ⑤分析計の操作の自動化、

などが挙げられる。共同利用を効率よく進めながらこれらの改良を如何に行なうかに付いて、利用者および加速器運転経験者のアイデアや意見を基に検討を進めて行く必要がある。

また、関係諸機関の協力を得て、旧機種の特ダクトロン分析計を改良し諸性能が大幅にアップした第2世代機の導入計画が着々と進められている。

#### 文献

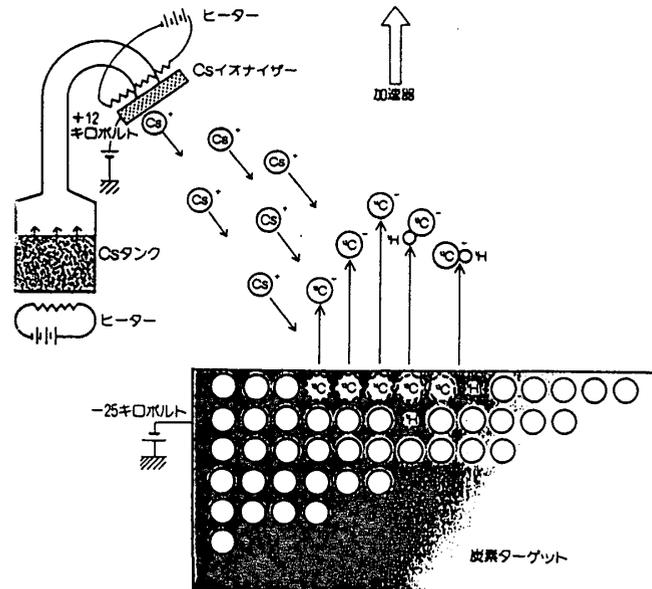
- 1 名古屋大学アイソトープ総合センター(編), 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(I) (1988) pp.95.
- 2 学習院大, 理化学研究所(中止), 日本アイソトープ協会(中止), 東北大, 東京大(AMS法も), 名古屋大(AMS法も), 金沢大, 京都産業大, 広島大, 地質調査所, 国際日本文化研究センター, 島根大, 八戸工業大, など
- 3 名古屋大学年代測定資料研究センター(編), 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(II) (1991) pp.122.
- 4 名古屋大学年代測定資料研究センター(編), 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(III) (1992) pp.162.
- 5 名古屋大学年代測定資料研究センター(編), 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(IV) (1993) pp.224.
- 6 名古屋大学年代測定資料研究センター(編), 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(V) (1994) pp.268.
- 7 中村・中井, 地質学論集, 29 (1988) 83-106.
- 8 T. Nakamura, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 1716-1723.
- 9 H. Kitagawa, et al., Radiocarbon, 35(1) (1992) 244-249.

## 付録1 セシウムスパッタ負イオン源の作動原理

### 1. 炭素の負イオン生成の概要

炭素を含む天然試料から化学操作によって作られた水素還元-鉄触媒-グラファイトをアルミニウム製のターゲットホルダーに入れ、イオン源にセットする。図Ap.1-1に示すように、イオン源では、純粋なセシウム (Cs) を100~150°Cに加熱して蒸発させ、それを、約1000°Cに加熱したタングステン膜を通過させて、表面電離法によりセシウムの陽イオンを作る。このセシウム陽イオンを静電場で加速し静電レンズで収束し、グラファイトターゲットに当てると、炭素原子の負イオンや炭素と水素が結合した分子の負イオンなどがターゲット表面から飛び出す。これらの負イオンを静電場で加速し、静電レンズで収束させて加速器へ導く。

図Ap.1-1 セシウムスパッタ負イオン源の作動原理



### 2. 負イオン生成の機構

Csスパッタ負イオン源による負イオン生成のプロセスは次のように説明されている。

- 1) ターゲット表面をCs<sup>+</sup>がたたくと同時に、表面にCsの薄い層が形成される。
- 2) Csの仕事関数 (Φ) が1.81 eVと小さく、ターゲットの表面の仕事関数はCs層の形成とともに低下する。
- 3) スパッターされた原子はこの表面を通過してターゲットから飛び出す、その際に、スパッター原子と表面との電子のやりとりがある。
- 4) この電子のやりとりの過程で生成される中性原子に対する負イオンの割合 $\alpha_-$ は、次式で近似される。

$$\alpha_- = (w_n/w_0) \exp[(A-\Phi)/kT_p] \text{------(Ap.1-1)}$$

ここで、A: 原子の電子親和力

$w_n, w_0$ : それぞれ負イオンおよび中性原子の可能な状態数

$T_p$ : 温度の次元を持つパラメータ

k: ボルツマン定数

である。

- 5) (Ap.1-1)式によれば、電子親和力が大きい原子、分子は負イオンの収率が高い。

ちなみに、炭素の電子親和力は1.27 eVと大きく負イオンの収率は高いが、<sup>14</sup>Cの同重体 (isobar) である窒素 (<sup>14</sup>N) は電子親和力は負になっており、窒素の負イオンは形成されない。

付録2 磁場による質量分析の原理

1. パラメータ

入射粒子の電荷 :  $qe$  ( $e$ : 素電荷)

入射粒子の質量 :  $m$

入射粒子の速さ :  $v$

入射粒子のエネルギー :  $E = (1/2)mv^2$

磁場の強さ :  $B$

入射粒子が円運動する曲率半径 :  $r$

2. 計算

求心力 :  $F = qevB$

円運動の遠心力 :  $mv^2/r$

力の釣り合いから  $mv^2/r = qevB$  -----(Ap.2-1)

$E = (1/2)mv^2$  -----(Ap.2-2)

(Ap.2-1), (Ap.2-2)から $v$ を消去する。

$mE/(qe)^2 = (rB)^2/2$  -----(Ap.2-3)

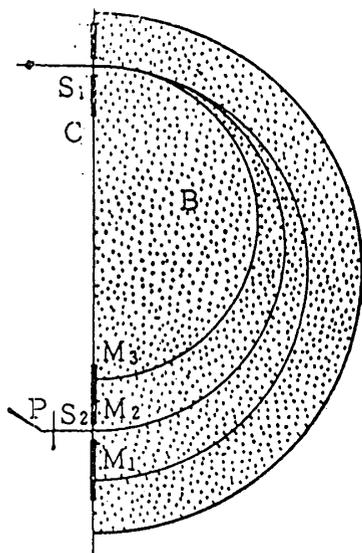
入射方向とスリットで $r$ を固定し、磁場強度を固定すると、

$mE/(qe)^2 = \text{const.}$  -----(Ap.2-4)

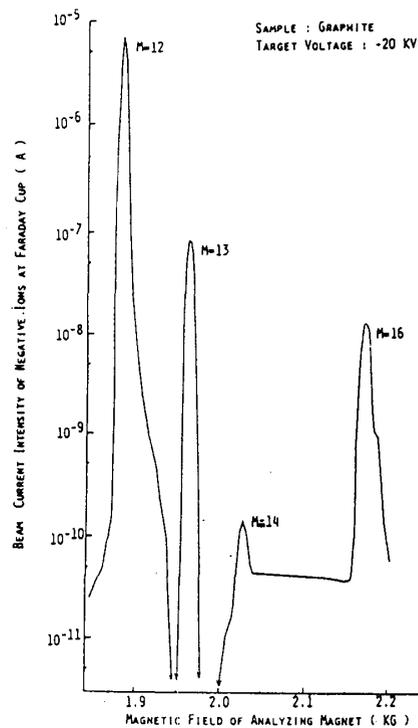
の入射粒子を選別できる。

3. イオンの選別

式(Ap.2-3)より、質量数が設定とは異なるイオンを選別するには、エネルギーを固定して磁場を変えてもよいが、磁場を固定してエネルギーを変えてもよい。



図Ap.2-1 磁場による質量分析の原理



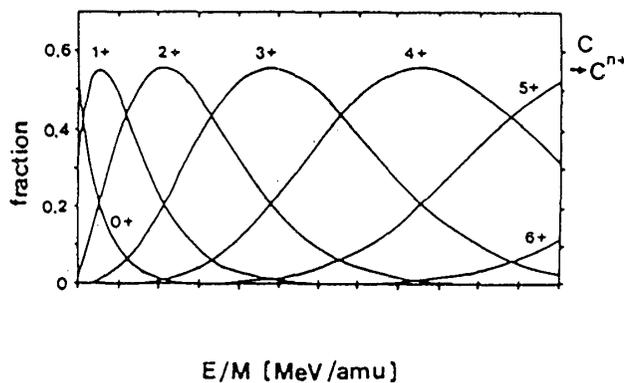
図Ap.2-2 Csスパッタ負イオン源でグラファイトターゲットから出力される負イオンの質量スペクトル。M=14AMUのピークは分子イオンによる。

付録3 タンデム加速器の中央ターミナルにおける荷電変換

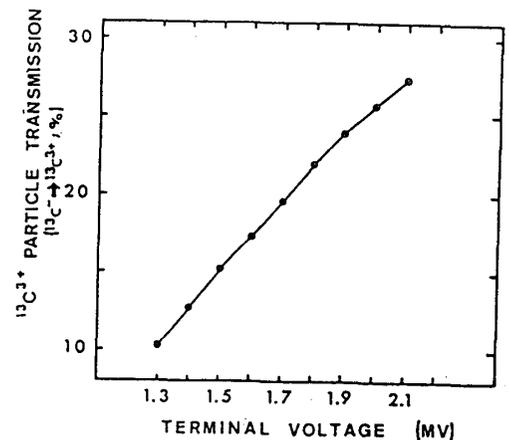
タンデム型の加速器では、付録4の図Ap.4-1に示されるように、2つの加速管が中央ターミナルによって結合されている。中央ターミナルにプラスの高電圧が付加され、2本の加速管の片端はアースされている。この構造では、全段加速管で負イオンが、後段加速管では陽イオンが加速される。このため、まず負イオンが全段加速器に導入され加速されたあと、中央ターミナルの荷電変換チャンネルで負イオンから陽イオンに変換される。

この電荷変換は、負イオンをアルゴンガス（タンデトロン加速器質量分析計ではアルゴンガスによる荷電変換を採用している）や炭素薄膜に衝突させ、この衝突の過程で入射イオンから軌道電子をはぎ取る。衝突による電子のはぎとりは確率過程であり、イオンの電荷分布はアルゴンガスや薄膜の厚さ、入射負イオンの速度および原子番号に依存する。図Ap.3-1に、荷電変換チャンネルへ入射するイオンのE/M（ここでEは運動エネルギー、Mはイオンの質量数）に対する電荷分布を示す。

タンデトロン加速器質量分析計で、加速電圧を変えていった場合において、アルゴンガスを調整して $^{13}\text{C}^{3+}$ イオンが最大になる比率を調べた。その結果を図Ap.3-2に示す。通常の加速器運転では加速電圧1.8 MVで使用しているため、 $^{13}\text{C}$ から $^{13}\text{C}^{3+}$ を得る割合は22~24%である。



図Ap.3-1 ガスによるイオンの平衡電荷分布



図Ap.3-2  $^{13}\text{C}^{3+}$ の収率と加速電圧（ターミナル電圧）

付録4 タンデム加速器によるイオン加速の原理

1. パラメータ

- V : 中央ターミナル電圧
- $L_1$  : 初段加速管の全長
- $L_2$  : 後段加速管の全長
- q : イオンの電荷数
- e : 素電荷

2. 計算

初段加速管の電場強度 ( $E_f$ ) は、

$$E_f = -V/L_1 \text{ -----(Ap.4-1)}$$

であり、イオン源で形成された1価の負イオン ( $-e$ ) が入射すると、入射点から中央ターミナルの方向に向かって力 ( $F$ ) を受ける.

$$F = -e E_f \text{ -----(Ap.4-2)}$$

初段加速管を通過した後、負イオンが得る運動エネルギー ( $E_1$ ) は、

$$E_1 = F L_1 = (-e E_f) L_1 \text{ -----(Ap.4-3)}$$

$$= e V \text{ -----(Ap.4-4)}$$

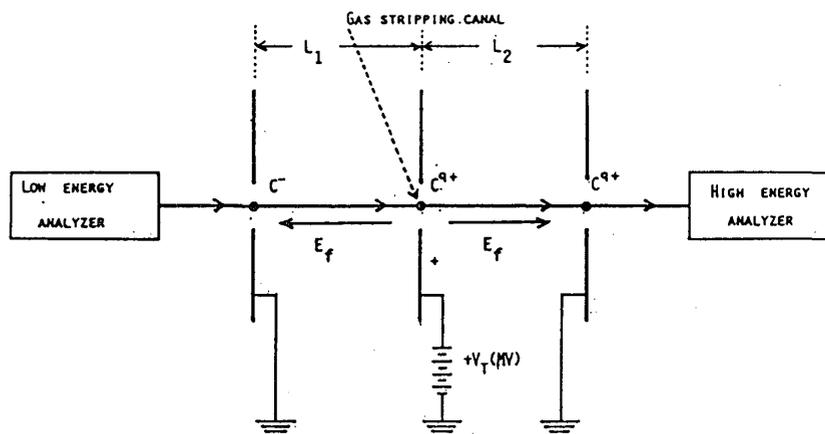
この後、付録3に示すように、負イオンは中央ターミナルにおいて、希薄なアルゴンガスにぶつかって、軌道電子を失い陽イオンに変わる. 陽イオンの電荷を $+qe$ とすると、後段加速管でも(Ap.4-1)~(Ap.4-4)式と同様にして、陽イオンが得る運動エネルギー ( $E_2$ ) は

$$E_2 = +q e V \text{ -----(Ap.4-5)}$$

となる. 従って、タンデム加速器で加速される $+q e$ の陽イオンの全運動エネルギー ( $E$ ) は

$$E = E_1 + E_2 = (1+q) e V \text{ -----(Ap.4-6)}$$

と得られる.



図Ap.4-1 タンデム加速器によるイオン加速の原理

付録5 静電偏向電極の働き

1. パラメータ

E: 入射粒子のエネルギー  $(= (1/2) m v^2)$

v: 入射粒子の速さ

m: 入射粒子の質量

d: 電極間の距離

l: 電極の長さ

$V_d$ : 電極間の電圧

S: 入射粒子の偏向距離

2. 計算

電極を横切る時間  $t$  は  $t = l/v$  -----(Ap.5-1)

入射粒子が電極から受ける力  $F$  は  $F = q e V_d / d$  -----(Ap.5-2)

$$= m \alpha \text{ -----(Ap.5-3)}$$

入射方向に対して直角に加速度  $\alpha$  があるとき、時間  $t$  の間にその方向に進む距離  $S$  は

$$S = (1/2) \alpha t^2 = (1/2) (F/m) (l/v)^2 \text{ -----(Ap.5-4)}$$

$$= (1/2) (q e / m) (V_d / d) (l/v)^2 \text{ -----(Ap.5-5)}$$

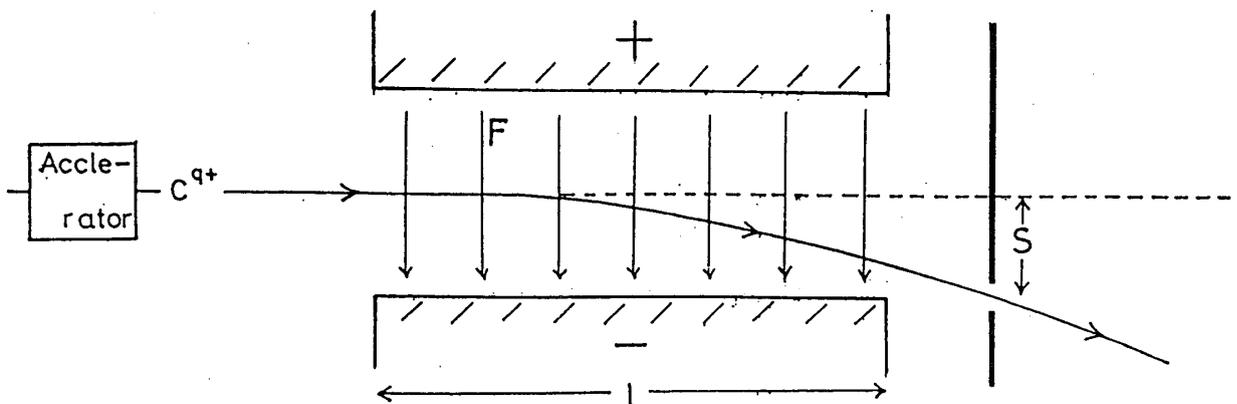
整理すると

$$(E / q e) = (1/2) (m v^2 / q e) = (1/4) (V_d / d) (l^2 / S) \text{ -----(Ap.5-6)}$$

従って、一定の形状の電極で、電圧を決めると、

$$(E / q e) = \text{const.} \text{ -----(Ap.5-7)}$$

のイオン粒子を選ぶことができる。



図Ap.5-1 静電偏向電極の働き

付録6 バックグラウンドイオンから $^{14}\text{C}^{3+}$ イオンを選別する原理

$^{14}\text{C}^{3+}$ イオンは、静電偏向電極および電磁石を用いて、バックグラウンドイオンの中から図Ap.6-1に示されるように選別される。

図Ap.6-1では、ターミナル電圧 (V) を1.0 (MV)とする。イオンの質量はAMU(atomic mass unit)で表示する。静電偏向電極 (付録5) により

$$E/qe = (1+3) e V/3e = 1.33 \text{ ----- (Ap.6-1)}$$

の条件を満足する+3価のイオンのみが選別される (図Ap.6-1の縦線)。ここで、 $^{13}\text{C}^{3+}$ の運動エネルギー(E) および電荷(q)は、

$$q = +3 \text{ ----- (Ap.6-2)}$$

$$E = (1+q) e V = (1+3) e V \text{ ----- (Ap.6-3)}$$

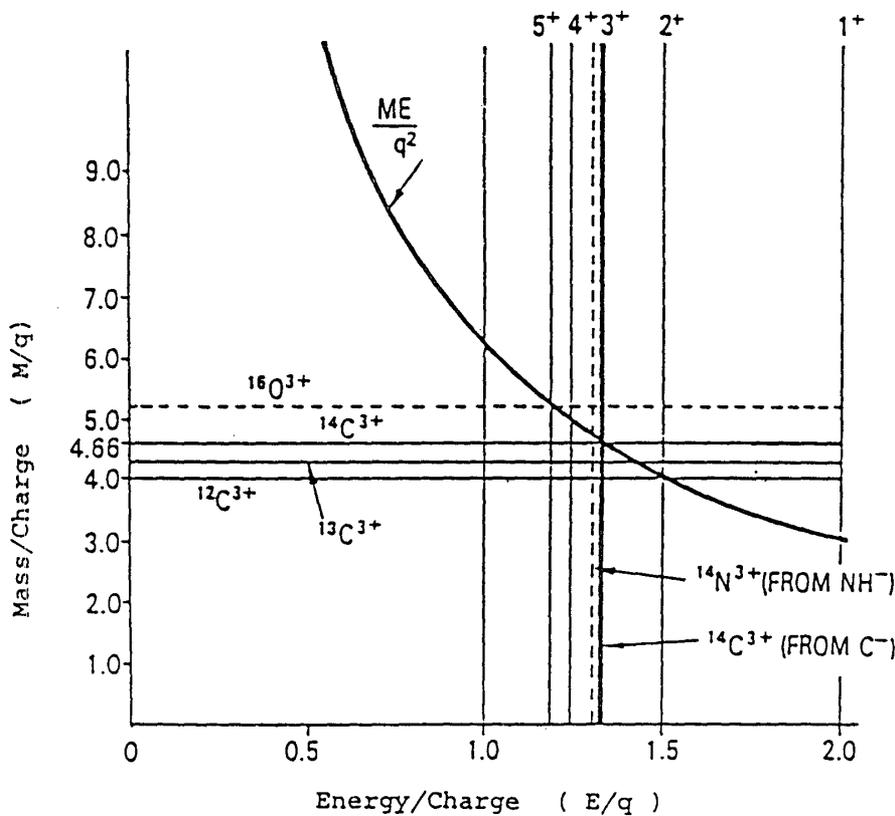
である。

また、電磁石 (付録2) により、

$$m E / (q e)^2 = 14 \times 4 / 9 = 6.22 \text{ (AMU} \cdot \text{MeV} / e^2) \text{ ----- (Ap.6-4)}$$

の条件を満足するイオンのみが選別される (図Ap.6-1の双曲線)。

こうして、式(Ap.6-1)および(Ap.6-4)の条件を満たすイオンとして $^{14}\text{C}^{3+}$ イオンのみが選別されるはずであるが、実際には付録7で示されるように $^{12}\text{C}^{3+}$ ,  $^{13}\text{C}^{3+}$ ,  $^{14}\text{N}^{3+}$ ,  $^{16}\text{O}^{3+}$  (?) などが混ざって重イオン検出器へ入射する。そこで、重イオン検出器で $^{14}\text{C}^{3+}$ が識別され計数される。



図Ap.6-1  $^{14}\text{C}^{3+}$ イオン選別の原理図

付録7 重イオン検出器による $^{14}\text{C}^{3+}$ の選別

質量数14の $^{12}\text{CH}_2$ や $^{13}\text{CH}$ などの分子イオンは $^{14}\text{C}$ と共に加速器に入射する。これらの分子イオンは、タンデム加速器の荷電変換の際に分解され、 $^{12}\text{C}$ や $^{13}\text{C}$ の一部は $^{12}\text{C}^{3+}$ や $^{13}\text{C}^{3+}$ になる。 $^{12}\text{C}^{3+}$ や $^{13}\text{C}^{3+}$ は、付録6に示したように、後段部の静電偏向電極 ( $E/q = \text{一定}$ ) や電磁石 ( $mE/q^2 = \text{一定}$ ) により $^{14}\text{C}^{3+}$ とは分離される。しかし、少数の $^{12}\text{C}$ や $^{13}\text{C}$ が、分解能の限られたエネルギー及び質量についてのフィルターを通過して、 $^{14}\text{C}$ に混入することは避けられない。また、分析装置の真空ラインにわずかに残存する窒素分子が炭素イオンとの衝突により陽イオン化したり、 $^{14}\text{NH}^-$ に起源を持つ $^{14}\text{N}^{3+}$ が形成されて $^{14}\text{C}^{3+}$ に混入する恐れもある。これらのバックグラウンドイオンを除去し $^{14}\text{C}^{3+}$ のみを選別し計数するために、マイラー薄膜と重イオン検出器を用いる。

マイラー薄膜に入射するイオンのエネルギー損失率は

$$-dE/dx \propto Z^2/v^2 \text{ -----(Ap.7-1)}$$

ここで、

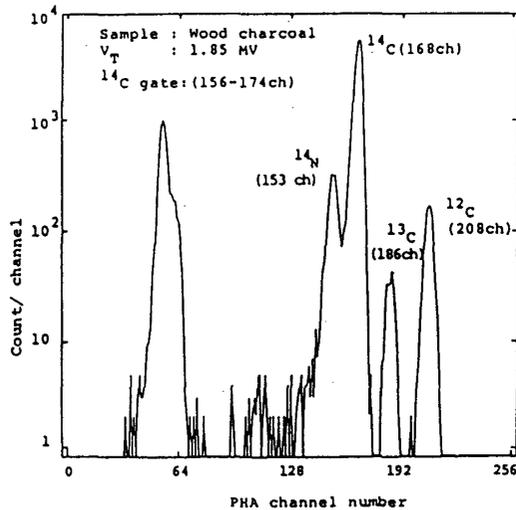
E: 入射イオンの運動エネルギー

v: 入射イオンの速度

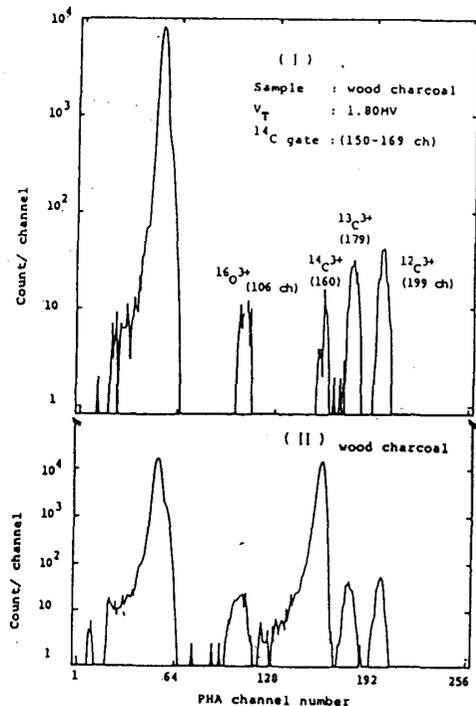
Z: 入射イオンの原子番号

である。同じ質量数を持つ $^{14}\text{C}^{3+}$ と $^{14}\text{N}^{3+}$ は、エネルギー及び質量についてのフィルターを通過してきたもので、同じエネルギーを持つが、マイラー膜を通過する場合のエネルギー損失が36:49の比率で異なるため、検出器に入射する時には $^{14}\text{N}^{3+}$ は $^{14}\text{C}^{3+}$ に比べてエネルギーが低い。

実際、図Ap.7-1に示すように $^{14}\text{N}^{3+}$ と $^{14}\text{C}^{3+}$ は分離されている。また、 $^{12}\text{C}^{3+}$ と $^{13}\text{C}^{3+}$ は、 $^{14}\text{C}^{3+}$ を通すように調整されたエネルギーおよび質量のフィルターを通過して来るため、それらのエネルギーは $^{14}\text{C}^{3+}$ に比べてやや大きくなっている (図Ap.7-1, Ap.7-2)。



図Ap.7-1 検出器に達するイオンのエネルギースペクトル。分析計の保守の直後に測定したもので、真空ラインの残留窒素ガス起源と思われる $^{14}\text{N}^{3+}$ の寄与がはっきりわかる。



図Ap.7-2 検出器に達するイオンのエネルギースペクトル。(I)は48900年と測定された炭化木、(II)は現代の炭化木に対して得られた結果を示す。分析計の保守後数日間経過しており $^{14}\text{N}^{3+}$ の寄与は見られない